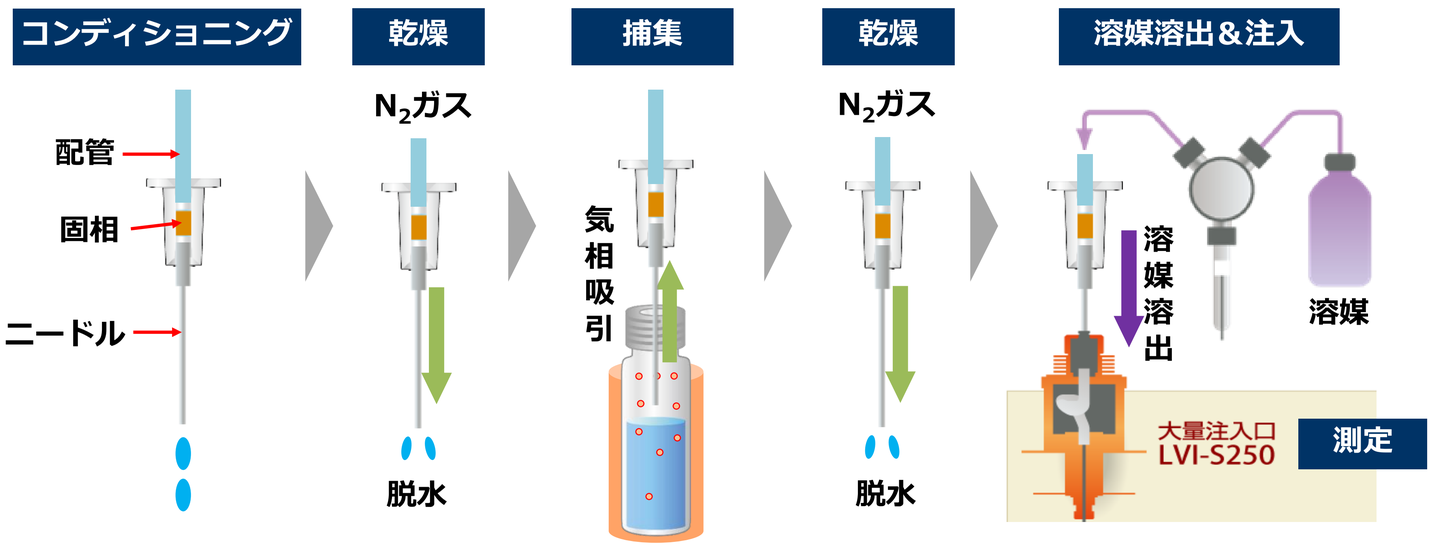
オンラインSPE-GC/MSシステムを使用した固相捕集-溶媒溶出法による揮発性成分分析

○新川翔也, 浅井智紀, 佐々野僚一（株式会社アイスティサイエンス）

1. オンラインSPE-GC/MSシステムによる固相捕集-溶媒溶出法*1



気相の揮発性成分を固相に捕集し、その溶出液を全量GCに導入する手法

表1. 揮発性成分分析手法の比較

比較項目	溶媒抽出	減圧蒸留(SAFE)	固相捕集-加熱脱着	固相捕集-溶媒溶出
網羅性	○	○	△	△
自動化	△	×	○	○
熱分解	○	○	△	○
感度	△	○	○	○
誘導体化	△	△	×	○

固相捕集-溶媒溶出法は他手法と比較して多くの利点を持つ

2. 実験方法

前処理フロー

20 mLガラスバイアル
- 試料 5 mL
- 塩化ナトリウム 2 g

ボルテックスで混合

前処理装置にセット

- 加温：50℃, 3 min
- バイアル気相 20 mL（吸引速度：30mL/min）
- コンディショニング：ヘキサン
- 乾燥：窒素ガス
- Flash-SPE BEP（SDVB*2系ポリマー）
- 乾燥：窒素ガス
- 溶出：ヘキサン（内部標準としてC20含有）
- 全量注入（スパイラルインサート）
- 測定：GC-MS

装置での自動前処理（約15分）

GC-MS条件

注入口条件	
注入口	LVI-S250 (AiSTI Science)
注入条件	大量注入
注入口温度	70℃(0.25 min)-120℃/min-240℃(18 min)
スプリット比	100, 0.2 min-20, 0.5 min-Splitless, 2 min-100, 2 min-15
GC条件	
カラム	プレカラム 50 cm + VF-5ms, 0.25mm i.d. x 30m, df;0.25μm
制御モード	コンスタントフロー、1 mL/min
オーブン温度	60℃(2 min)-10℃/min-190℃-30℃/min-310℃(3 min)
MS条件	
インターフェース温度	260℃
イオン源温度	280℃
取得モード	Scan (*m/z* 41-350)

解析条件

解析ソフト1	COSMO(AiSTI Science)
解析ソフト2	MS-DIAL v4.9.221218
使用ライブラリ	Wiley Registry™ 12th Edition/NIST20 Mass Spectral Library

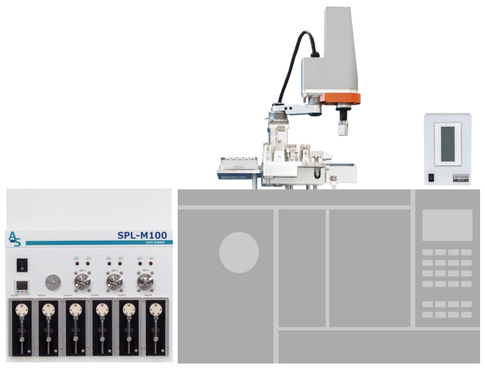
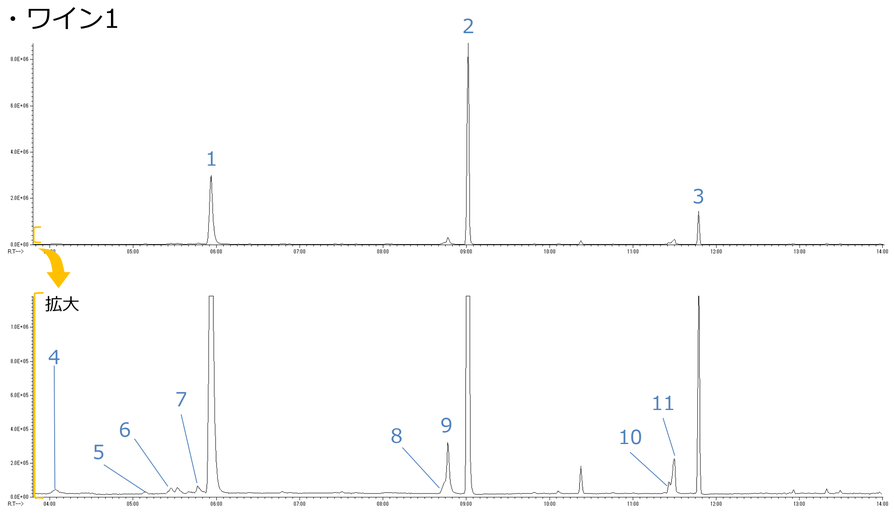


図1. オンラインSPE-GC/MSシステム
SPL-M100（AiSTI Science）

3. 結果

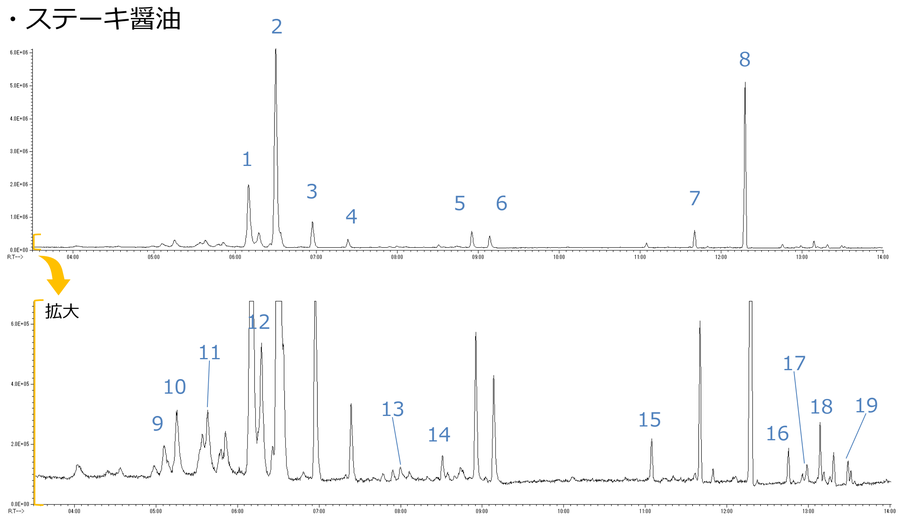
TICクロマトグラムおよび化合物推定結果

・ワイン1



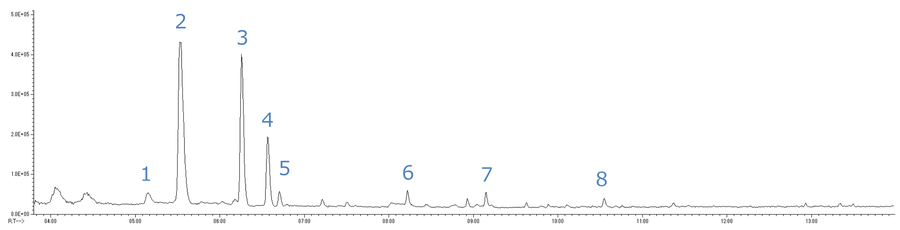
1. Caproic acid, ethyl ester
2. Caprylic acid, ethyl ester
3. Capric acid, ethyl ester
4. Acetate, isoamyl ester
5. 1,1-Diethoxy-3-methylbutane
6. Acetaldehyde ethyl amyl acetal
7. Caproic acid
8. Caprylic acid
9. Succinic acid, diethyl ester
10. Trimethyldihydro-naphthalene
11. Capric acid

・ステーキ醤油



1. delta-3-Carene
2. D-Limonene
3. gamma-Terpinene
4. Isoterpinene
5. Terpinen-4-ol
6. alpha-Terpineol
7. Copaene
8. Caryophyllene
9. Disulfide, methyl propenyl
10. Camphene
11. Trisulfide, dimethyl
12. alpha-Terpinene
13. Fenchol
14. Trisulfide, methyl propyl
15. delta-Elemene
16. Humulene
17. Curcumene
18. Zingiberene
19. Cadinene

・ポン酢



1. Butane, 1,1-diethoxy-3-methyl
2. Limetol
3. 1,4-Cineol
4. Eucalyptol
5. Ocimene quintoxide
6. 4-Terpineol acetate
7. alpha-Terpineol
8. Thymol

特徴成分の比較

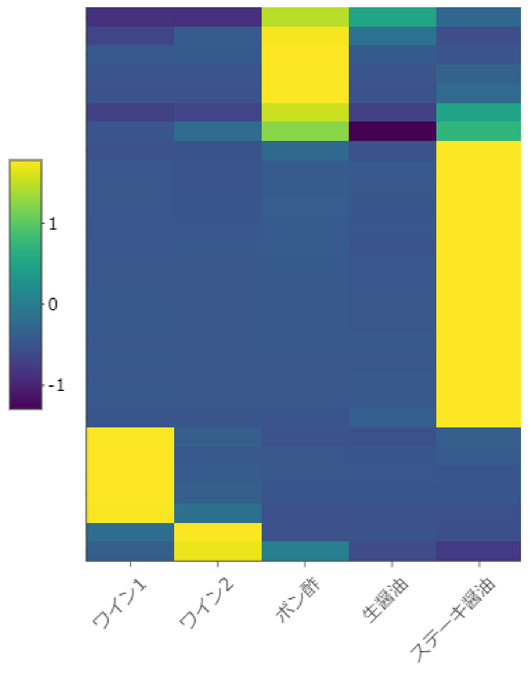


表2. 各サンプルにおける検出ピーク面積値

Compounds	ワイン1	ワイン2	ポン酢	生醤油	ステーキ醤油
Unknown_2	1,128	N.D.	47,799	29,193	12,684
D-Carvone	N.D.	N.D.	4,187	1,104	N.D.
Ocimene quintoxide	N.D.	N.D.	16,796	N.D.	N.D.
Thymol	N.D.	N.D.	22,965	N.D.	2,178
1,4-Cineole	N.D.	N.D.	150,622	N.D.	18,397
1,8-Cineole	N.D.	N.D.	31,720	N.D.	16,996
Fenchol	N.D.	N.D.	1,335	N.D.	1,153
Trisulfide, methyl propyl	N.D.	N.D.	1,126	N.D.	28,740
4-Terpinenyl acetate	N.D.	N.D.	8,144	N.D.	66,560
beta-Myrcene	N.D.	N.D.	1,327	N.D.	24,357
Camphene	N.D.	N.D.	3,553	N.D.	108,463
D-Limonene	N.D.	N.D.	25,720	N.D.	1,295,330
Terpinolene	N.D.	N.D.	1,615	N.D.	57,073
Disulfide, Methyl propenyl	N.D.	N.D.	1,414	N.D.	54,762
gamma-Terpinene	N.D.	N.D.	2,117	1,078	238,057
Benzene, 2-ethyl-1,4-dimethyl-	1,013	N.D.	1,154	N.D.	96,693
Caryophyllene	1,530	N.D.	1,424	N.D.	379,915
alpha-Pinene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	622,066
alpha-Copaene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	95,798
delta-Elemene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	35,130
alpha-Zingiberene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	71,109
Dimethyl trisulfide	N.D.	N.D.	N.D.	4,719	96,555
Trimethyldihydronaphthalene	9,870	1,307	N.D.	N.D.	1,231
Decanoic acid, ethyl ester	83,049	1,520	1,010	N.D.	2,234
Decanoic acid	22,862	1,734	1,449	1,437	1,286
Octanoic acid, ethyl ester	530,714	25,383	N.D.	1,953	2,059
Hexanoic acid, ethyl ester	485,121	82,353	2,904	4,236	2,993
Succinic acid, diethyl ester	36,202	229,660	5,794	5,664	2,518
Unknown_1	29,793	159,513	56,268	17,363	5,407

図2. ピーク面積値に対するヒートマップ図（左）

4. 考察

ワインについて、果実香を呈するエチルエステル類が高い強度で検出され、その前駆体である脂肪酸についても検出された。2つのワイン製品を比較したところエチルエステル類のピーク強度には異なる傾向が見られた（図2、表2）。

醤油ベース調味料3種については、原材料の違いによって特徴成分に違いが見られた。特に、ステーキ醤油からは原材料のたまねぎやにんにくに由来する硫黄化合物、香辛料に由来するテルペン類など多くの成分が検出された。一方で4-ヒドロキシ-2-エチル-5-メチル-3-フラノンに代表されるフラノン類や4-エチルグアヤコールなどのフェノール化合物などは未検出であった。これら成分は水酸基を持つことから親水性が高く、現在の溶出溶媒組成（ヘキサン）では固相に吸着されていたとしても溶出されずGCに導入されていないことが予想された。

今後の課題として、固相誘導体化による検出成分の拡大検討が挙げられる。トリメチルシリル化やメチル化によって水酸基などの親水性基を疎水性に変換し、溶出溶媒組成を変更することなく溶出可能な成分を拡大することが可能か検討する。

*1 本資料ではオンラインSPE-GC/MSシステムによる　固相捕集-溶媒溶出法を “固相捕集-溶媒溶出法”と省略表記します。
*2 SDVB: スチレン-ジビニルベンゼン

AiSTI SCIENCE