

〔経常研究B〕

SBSE 法を用いた清酒に関するオフフレーバーの定量法の検討

西村友里

1 目的

清酒のオフフレーバーには閾値が ppt~ppb 単位である微量成分が多いため、これまで県内酒造会社からオフフレーバーの分析の依頼はあったものの、既存のガスクロマトグラフ質量分析装置 (GC-MS) では対応できなかった。令和元年に導入された高機能ガスクロマトグラフ質量分析装置で分析可能な Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) 法は微量成分も濃縮することで測定することができる。SBSE 法でのオフフレーバー分析について酒類総合研究所が発表しているため、その方法を参考にセンターの高機能ガスクロマトグラフ質量分析装置ではどの程度分析が可能か検証し、今後オフフレーバー分析の依頼があった際に対応可能なメソッドを確立することを目的とした。

2 実験方法

本研究で測定したオフフレーバーは、ジメチルトリスルフィド (DMTS)、4-ビニルグアイアコール (4-VG)、2,4,6-トリクロロアニソール (TCA) の3種類である。DMTS、4-VG および TCA の SBSE を用いた分析方法は酒類総合研究所から発表されている方法を参考にし、DMTS および 4-VG は内部標準法で、TCA は標準添加法で測定した^(1, 2, 3)。試料 10 ml にポリジメチルシロキサン (PDMS) をコーティングした攪拌子 (GERSTEL 社製 Twister) を 60 分間・800 rpm で攪拌し、吸着させた。DMTS、4-VG については、試料に対して 20% の塩化ナトリウムを添加して吸着を行った。吸着後、GERSTEL 社製 TDU (加熱脱着) システム付き GC-MS (Agilent 社製 5977B) を用い、表 1 に示す条件で測定を行った。今回はそれぞれ標準液を DMTS は 0.1、0.25、0.5、1 ppb、4-VG は 10、25、50、100 ppb、TCA は 1、2、5、10 ppt となるように調整し、検量線の作成とそれぞれの濃度について繰り返し試験を行った。

表 1 GC/MS 分析条件

使用機器	Agilent 5977B GC/MSD システム、 GERSTEL MPS robotic pro
カラム	DB-WAX (30 m × 0.25 mm i.d. 0.25 μm film)
キャリアガス	ヘリウム、1.0 ml/min
オープン温度	40 °C(3 min)→10 °C/min→240 °C(7 min)
イオン源温度	230 °C
モード	SIM

3 結果と考察

すべてのオフフレーバーにおいて日を変えて3回測定を行ったが、表2の通り $R^2 \geq 0.99$ となり良好な検量線であることが確認された。TCA は他の2種類と比べて Twitter の吸着部である PDMS との相性が良いため、 $R^2 \geq 0.999$ となったと考えられる。

表2 検量線の決定係数

	DMTS	4-VG	TCA
1回目	0.9992	0.9986	1
2回目	0.9967	0.9953	0.9999
3回目	0.9953	0.9977	0.9997

また、繰り返し試験の結果について、濃度が低い順に標準液 1~4 として標準液ごとの相対標準偏差 (RSD) を表3に示す。今回は RSD10%以内を目指しており、4-VG、TCA においてはすべての濃度で RSD が 10%以内となった。一方で、DMTS においては 0.25~1 ppb では 5%前後であったが、0.1 ppb のみ 11%となった。原因として、この濃度が定量下限に近いことが考えられる。

表3 繰り返し試験で得られた RSD (%)

	DMTS	4-VG	TCA
標準液 1	11	8.5	2.4
標準液 2	4.5	7.7	2.0
標準液 3	5.1	5.3	1.0
標準液 4	4.6	7.3	1.7

4 結論

本研究で測定を行った DMTS、4-VG および TCA すべてで定量可能であることおよび定量の精度を確認することができた。今回のメソッドおよびデータを活用して、今後オフフレーバー分析の依頼に対応していく。

参考文献

- 1) 磯谷敦子,宇都宮仁,神田涼子,岩田博,中野成美,J. Brew. Soc. Japan.Vol.101, No.2, p.125-431 (2006)
- 2) 磯谷敦子,神田涼子,飯塚幸子,藤井力,J. Brew. Soc. Japan.Vol.111, No.7, p.483-492 (2016)
- 3) 岩田博,神田涼子,遠藤路子,藤田晃子,磯谷敦子,J. Brew. Soc. Japan.Vol.104, No.10, p.777-786 (2009)
(問合せ先 西村友里)