

トラップヘッドスペースおよび化学発光硫黄検出器を用いたビール中の揮発性硫黄成分の高感度分析 Highly Sensitive Analysis of Sulfur Compounds in Beer Using Trap Headspace and Sulfur Chemiluminescence Detector

中筋悠斗、橋本 紅良、武守佑典（株式会社島津製作所）

1. はじめに

ビール酵母の発酵過程で生成される揮発性硫黄化合物は、ビールをはじめ多くの食品の風味や品質に大きく関係するが、これらは微量のため、分析には濃縮などの前処理や高感度検出器が必要である。ガスクロマトグラフによる香気成分分析では、簡便な前処理と低沸点化合物の高感度化が可能なヘッドスペース法が頻りに用いられるが、低濃度成分の分析には濃縮が必要となる場合がある。しかし、濃縮を行うとサンプル中の夾雑成分も濃縮されるため、分析においては夾雑成分の分離も課題である。そこで、ヘッドスペースガスを繰り返しTenax TAにサンプルリングして濃縮した成分を熱脱着でカラムに導入するトラップ方式のヘッドスペースサンプリングと、硫黄成分を選択的かつ高感度に検出できる化学発光硫黄検出器（SCD）を組み合わせることで、ビール中の揮発性硫黄成分の高感度化を図り、同じ原料を使用し異なる酵母で試験醸造したビールサンプル2点を分析することによって、酵母の違いによって生成される揮発性硫黄成分の差異を分析した。

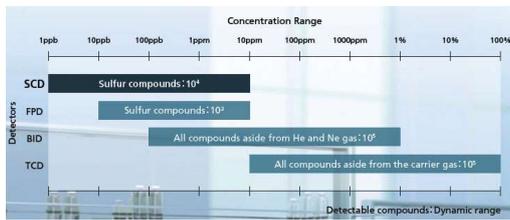


Fig.1 Type of GC detector and concentration of detectable components

2. サンプルおよび分析条件

サンプルには酵母のみを変更して試験醸造されたビール2種（酵母A、酵母B）を使用した。分析はバイアルにNaCl 3 gとサンプル 3 gを封入し、HS-20 NXのTrapモードによってバイアルのヘッドスペースガスを5回のマルチインジェクションで濃縮し、GCに導入した。分析条件の詳細を表1に示した。

Table1 System configuration and analytical conditions

<System>		HS-20 NX / Nexis GC-2030 / SCD-2030	
<HS>		<GC>	
Mode	Trap (Tenax TA)	Injection Mode	Split
Oven Temp.	80 °C	Split Ratio	5
Sample Line Temp.	100 °C	Carrier Gas	N ₂
Transfer Line Temp.	100 °C	Carrier Gas Control	Const. Linear velocity (45 cm/sec)
Trap Cooling Temp.	10 °C	Column	DB-1
Trap Heating Temp.	250 °C	Column	(60 m × 0.32 mm I.D., 5 μm)
Trap Waiting Temp.	25 °C	Oven Program	60 °C (3 min), 15 °C/min, 240 °C (20 min)
Multi Injection	5	<SCD>	
Vial Pressure	80 kPa	Interface Temp.	200 °C
Dry Purge Pressure	20 kPa	Electric Furnace Temp	850 °C
Vial Heating Time	35 min	Detector Gas	H ₂ 100 mL, N ₂ 10 mL, O ₂ 12 mL, O ₃ 25 mL
Vial Pressurization Time	1 min		
Pressure Equilibrating Time	0.1 min		
Loading Time	0.5 min		
Load Equilibrating Time	0.1 min		
Dry Purge Time	10 min		
Injection Time	10 min		
Needle Flush Time	45 min		



Fig. 2 HS-20 NX + Nexis™ GC-2030 + SCD-2030

3. Trapによるヘッドスペースガスの濃縮

HS-20 NXはLoopモードおよびTrapモードによる測定に対応している。各モードはヘッドスペースガスのサンプリング方式が異なり、Loopモードではヘッドスペースガスを一定量の計量管に捕集してGCに導入するのに対して、Trapモードではヘッドスペースガスをトラップ管で捕集した後、加熱脱着しGCに導入する手法である。Trapモードではトラップ管に吸着させる際に同一バイアルからマルチインジェクションすることによってヘッドスペースガスを濃縮することができるため高感度化が期待される。Trapモードによる分析の流れを図3に示した。

本研究では、それぞれのサンプルをLoopモードおよびTrapモードの2つの方法で分析し、検出された成分の感度を比較した。

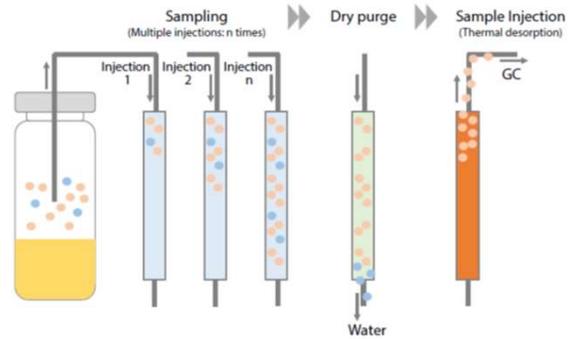


Fig. 3 Headspace Sampling in Trap Mode

4. LoopモードとTrapモードの比較

図4に各サンプルをTrapおよびLoopモードで測定した結果を示した。9-19 min付近の拡大図を見ると、TrapモードではLoopモードと比較して感度が大幅に向上しており、Loopモードでは検出されていなかったような成分もTrapモードによって多数検出されていることが確認された。

また、表2には主要なピーク（図3 A-J）のSN比を示した。今回の結果では、TrapモードではLoopモードと比較して6~20倍程度、感度が向上することが確認された。今回の分析の結果からは2種類の酵母による違いとして、S-Methylthioacetateの生成量が大きく異なることが確認された。（図5）この成分は酵母によって発酵中に生成される成分であり、ビールの香気に関与していることが報告されている。この結果から、S-Methylthioacetateが2種類のビールの香気の違いに大きく寄与している可能性が考えられた。

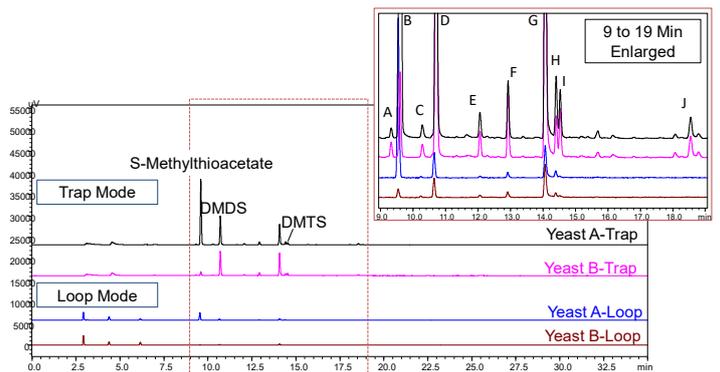


Fig. 4 Chromatograms of Trap Mode and Loop Mode Results for Each Beer

Table 2 S/N Ratio of Major Peaks (A-J) in Trap Mode and Loop Mode

Peak	Yeast A		Yeast B	
	Trap	Loop	Trap	Loop
A	13.6	N.D.	18.1	N.D.
B	1896.7	287.0	104.2	14.1
C	17.6	N.D.	15.5	N.D.
D	828.5	45.0	627.2	30.9
E	34.4	N.D.	30.7	N.D.
F	79.7	9.4	78.2	8.9
G	586.8	57.5	573.7	51.9
H	76.6	10.8	42.9	6.2
I	57.3	N.D.	52.0	N.D.
J	28.3	N.D.	24.8	N.D.

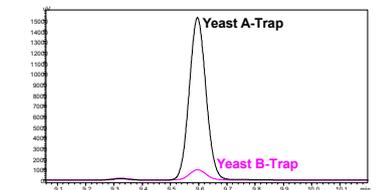


Fig. 5 Enlarged Chromatogram Showing S-Methylthioacetate

6. まとめ

本研究ではヘッドスペースサンプリングのTrapモードおよびSCD-2030を使用して、ビール中の硫黄成分分析のさらなる高感度化について検討した。

Trapモードで分析することによって、Loopモードと比較して6~20倍程度、感度が向上することが確認でき、Loopモードでは検出できなかった成分が多数検出される結果が得られた。

Trapモードによって酵母のみが異なる試験醸造ビール2種の比較を行った結果、酵母AからS-Methylthioacetateが特異的に多く検出されることが分かり、香気の違いに寄与すると思われる成分を同定することができた。

<参考文献>

1) Identification and Determination of S-Methyl Thioacetate in Beer, Nippon Nogeikagaku Kaishi, Vol. 54, No. 9, 1980