

### 高速 GC/TOFMS によるウィスキーの比較

アルコール飲料の品質管理において、発酵と蒸留処理の過程で起こりうる変化を発見するのに重要視されるのは、異なる製品の比較分析です。

蒸留原酒（例、ウィスキー）のラクトンの熟成と保存による化学物質の形成は完成品の最終的な香りと味わいを決める重要な因子となります。

このアプリケーション ノートでは、Pegasus III 飛行時間型 GC/MS を用いた簡単かつ高速な GCMS アプリケーションを説明します。自動ピーク検出、デコンボリューション、比較機能との組み合わせにより、Pegasus は強力な品質管理お助け装置にもなっています。

標準的な設定条件に比べ、高速 GC は、ナロウボアの短いカラムを用いて、時間短縮を図る設定条件をしているため、分析所要時間は 11 分です。

#### 結果

市販されている 5 つのシングル モルト スコッチ ウィスキーとコニャックを測定し、データ処理及び比較を行いました。

- Whisky (10 years, 40 vol %)
- Whisky (10 years, 43 vol %)
- Whisky (43 vol %)
- Whisky (22 years, 43 vol %)
- Whisky (60 vol %)
- Cognac (40 vol %)

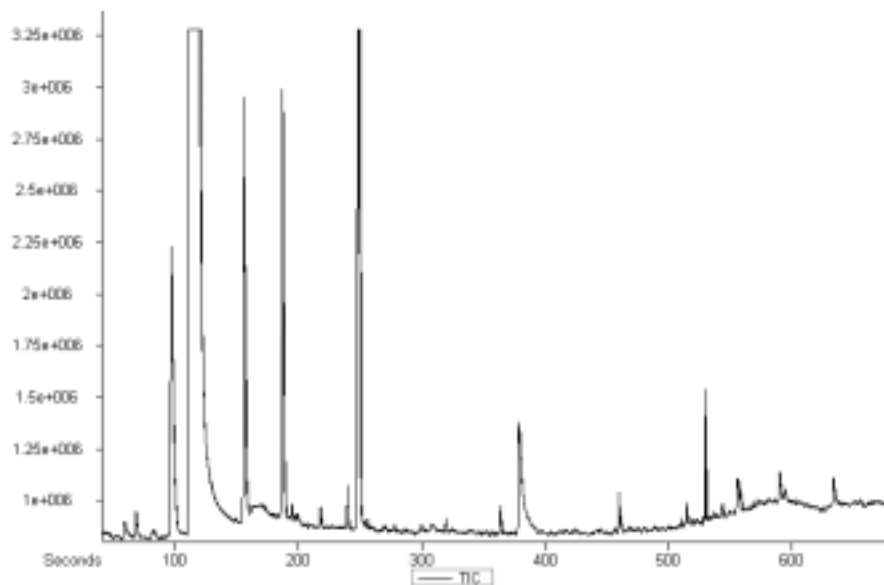


図1 ウィスキー試料1の拡大TICクロマトグラム

クロマトグラム上のいくつかの物質は同時に溶出しています。Pegasusのデコンボリューションソフトウェアは重なり合った化合物のスペクトルを分離することができ、それにより図2に示されるような妨害のないスペクトルを出すことができます。

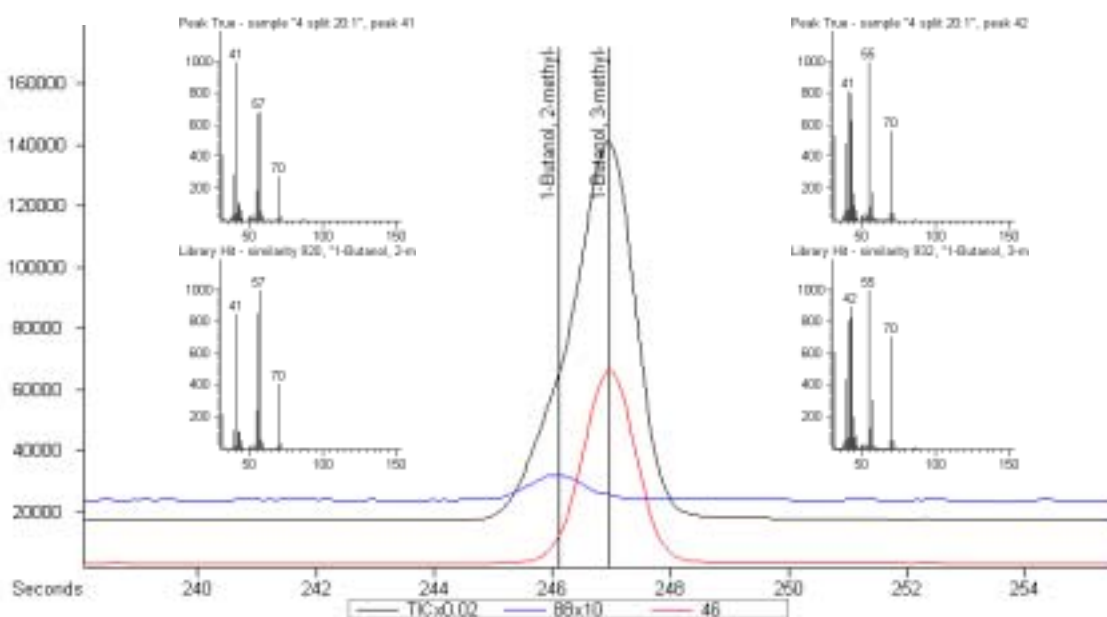


図2 同時に溶出する2化合物のTICクロマトグラムと特徴的な質量クロマトグラム、そしてデコンボリューションされた質量スペクトル

エタノール ピークのテール内に、他の成分が溶出していることが分かりました。自動ピーク検出とデコンボリューションは、また、図3と4に表示されている化合物を検出し、同定します。

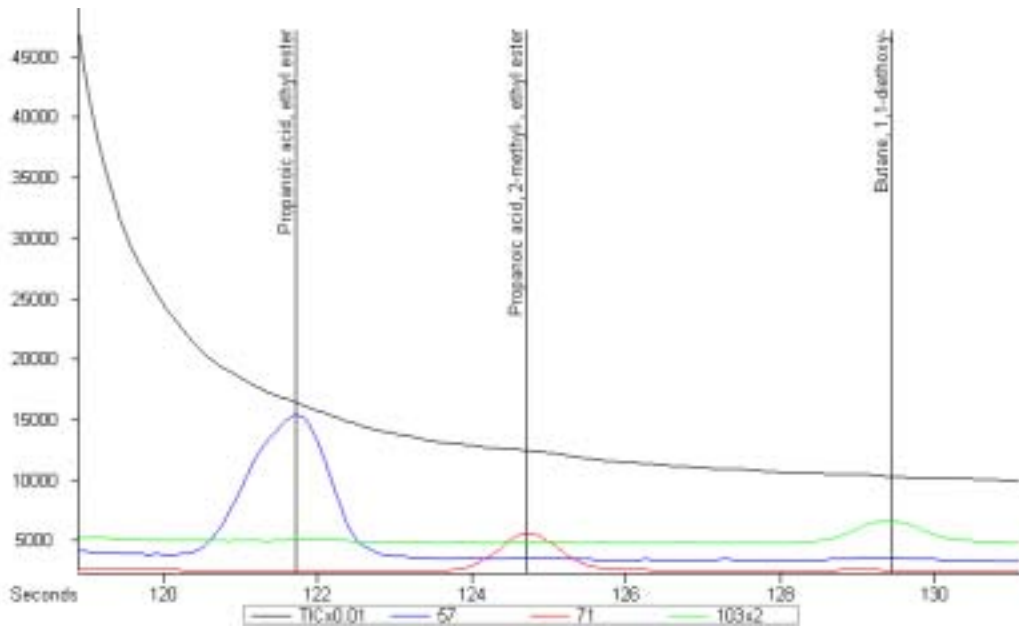


図 3 エタノールのテーリング部から検出された 3 つの成分。TIC は元のサイズの 1%が表示されています。

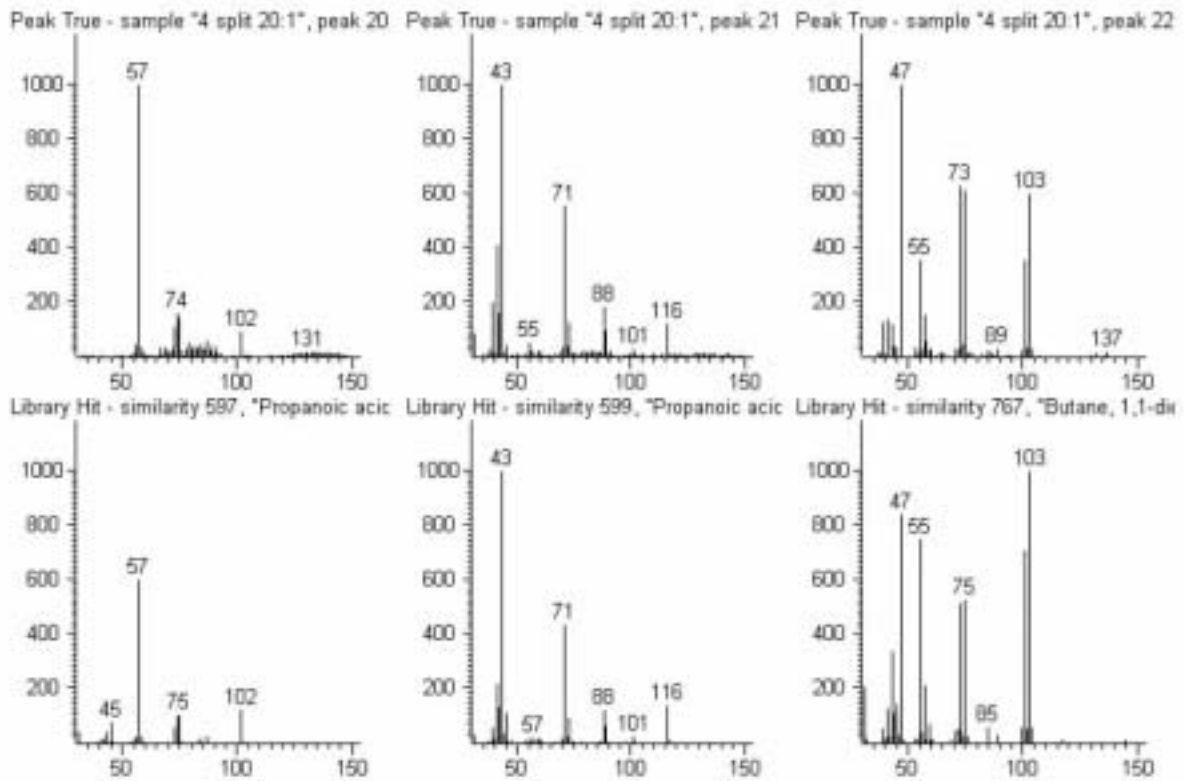


図 4 エタノールのテーリング部にある成分のスペクトルとライブラリによる同定結果

## 試料比較

ウイスキー試料 1 は素朴で、泥臭い香りです。Pegasus ソフトウェアの自動ピーク検出機能を使って検出すると、S/N 比が 30 以上の化合物が 100 以上ありました。64 の化合物が選択され、他のウイスキー試料と自動的に比較を行うリファレンス リスト (参照表) となりました。

以下の表がリファレンス リストです。

Peak #	Name	R.T. (s)
1	Acetaldehyde	68.779
2	Propanal, 2-methyl-	81.712
3	Acetone	82.245
4	Formic acid, ethyl ester	83.645
5	Methane, diethoxy-	89.845
6	Ethyl Acetate	97.379
7	Ethane, 1,1-diethoxy-	99.245
8	Propanoic acid, 2-methyl-, ethyl ester	125.91
9	Butane, 1,1-diethoxy-	130.31
10	Acetic acid, 2-methylpropyl ester	143.91
11	Butanoic acid, ethyl ester	154.71
12	1-Propanol	156.51
13	Ethyl 2,3-epoxybutyrate	162.98
14	α-Pinene	186.31
15	1-Propanol, 2-methyl-	187.51
16	1-Butanol, 3-methyl-, acetate	195.31
17	1-Butanol	218.25
18	2-Propanol, 1-methoxy-	239.98
19	Methanesulfonyl chloride	241.51
20	Active Amyl alcohol	248.45
21	Isoamyl alcohol	249.51
22	Hexanoic acid, ethyl ester	256.18
23	Diethoxymethyl acetate	269.31
24	Heptanol	271.25
25	Pyrazine, methyl-	280.58
26	2-Butanone, 3-hydroxy-	292.45
27	2-Propanone, 1-hydroxy-	299.85
28	Acetaldehyde, hydroxy-	307.71
29	Propanoic acid, 2-hydroxy-, ethyl ester, (S)-	319.71
30	1-Hexanol	324.51
31	Acetic acid, hydroxy-, ethyl ester	357.78
32	Octanoic acid, ethyl ester	363.98
33	Acetic acid	378.45
34	Furfural	379.78
35	Acetylfuran	401.05
36	Dimethyl Sulfoxide	439.85
37	Propanoic acid, 2-methyl-	441.31
38	Decanoic acid, ethyl ester	459.85
39	Butanoic acid	466.91
40	2-Furanmethanol	467.98
41	Butanedioic acid, diethyl ester	472.85
42	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-	500.51
43	Acetic acid, 2-phenylethyl ester	510.51
44	Pentadecanoic acid, ethyl ester	514.65
45	Hexanoic acid	521.98
46	Phenylethyl Alcohol	529.51

Peak #	Name	R.T. (s)
47	cis-3-Methyl-4-octanolide (Whisky-lactone)	538.65
48	Phenol, 2-methyl-	542.91
49	Phenol	543.65
50	Methyl 2-furoate	547.11
51	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	548.71
52	Butanedioic acid, hydroxy-, diethyl ester, (n)-	549.25
53	Phenol, 2-ethyl-	553.18
54	Phenol, 2,4-dimethyl-	554.91
55	Octanoic Acid	555.51
56	Guaiol	558.65
57	Phenanthrene, 9-dodecyltetradecahydro-	559.98
58	Phenol, 4-ethyl-	570.05
59	n-Decanoic acid	589.78
60	Glycerin	594.25
61	2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-	633.38
62	Dodecanoic acid	633.91
63	Cedar aldehyde	634.51
64	Vanillin	655.65

リファレンスリストにあるすべての化合物の濃度は、仮の値として 100%に規定されています。リストにある成分の結果を使用して、成分ごとに一点校正で計算され、他の試料はそのリストと対照し、定量されます。

個々の結果のいくつかは以下に示されるとおりです。表 2 は完成した比較結果です。

メチルピラジンは図 5 (紫) に見られるように試料 1 から検出されました。他の試料にはあるとしても極少量しかありませんでした。試料 3 (黒) のみシグナルが設定した閾値を超えるシグナルノイズ比でした。相対濃度は 25%と算出されました。

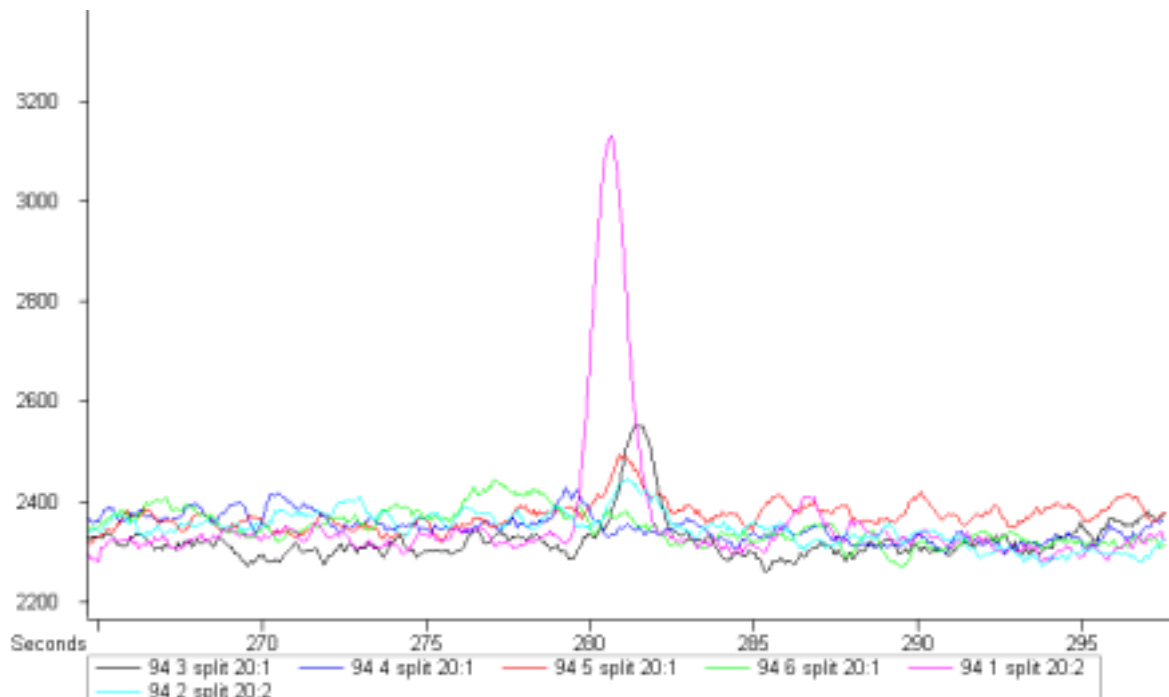


図 5 6 試料中のメチルピラジンの質量トレース 94

自動ピーク検出は、対象の試料化合物がリファレンス テーブルにあるかどうかを探すことに加え、リファレンスサンプルにはない成分をも検出しました。そのような未知化合物の一例を図 6 に示しました。ピラン誘導体はリファレンスにはないコニャック中で発見されました。標準 NIST ライブラリサーチを元に同定が行われました。

**表 2** 他のウィスキーとコニャック試料から得た比較結果。青で示しているフィールドは他の試料には存在しない泥臭さの原因となる試料 1 (フェノール) を示しています。赤で示しているフィールドはウィスキーとコニャックの主な違いを示しています。

Name	Whisky 2	Whisky 3	Whisky 4	Whisky 5	Cognac
Acetaldehyde	197.4%	293.4%	93.8%	222.6%	123.3%
Propanal, 2-methyl-	233.5%	207.6%	46.1%	231.6%	329.1%
Acetone	100.0%	145.7%	56.5%	198.4%	82.3%
Formic acid, ethyl ester	197.7%	249.8%	137.0%	354.5%	234.3%
Methane, diethoxy-	110.6%	462.6%	186.0%	107.3%	289.7%
Ethyl Acetate	232.9%	223.5%	130.3%	324.0%	112.6%
Ethane, 1,1-diethoxy-	230.1%	360.9%	189.9%	654.8%	128.0%
Propanoic acid, 2-methyl-, ethyl ester	177.7%	337.7%	117.7%	236.7%	125.9%
Butane, 1,1-diethoxy-	324.3%	274.1%	76.5%	843.7%	352.6%
Acetic acid, 2-methylpropyl ester	189.4%	115.9%	66.1%	421.3%	78.1%
Butanoic acid, ethyl ester	206.2%	198.6%	69.7%	287.4%	75.8%
1-Propanol	195.8%	154.7%	52.0%	179.1%	57.6%
Ethyl 2,3-epoxybutyrate	114.4%	not found	127.5%	not found	70.4%
á-Pinene	38.4%	383.1%	73.5%	62.4%	23.9%
1-Propanol, 2-methyl-	143.4%	181.9%	83.9%	228.2%	200.6%
1-Butanol, 3-methyl-, acetate	228.6%	76.1%	44.2%	367.3%	29.1%
1-Butanol	172.6%	135.6%	20.2%	175.3%	26.4%
2-Propanol, 1-methoxy-	139.8%	161.5%	123.4%	221.8%	93.0%
Methanesulfonyl chloride	144.5%	122.2%	31.0%	131.1%	138.3%
Active Amyl alcohol	143.9%	158.9%	50.7%	200.1%	140.5%
Isoamyl alcohol	150.2%	162.4%	55.9%	189.2%	170.2%
Hexanoic acid, ethyl ester	216.8%	344.5%	94.0%	251.3%	94.9%
Diethoxymethyl acetate	123.4%	239.0%	101.5%	159.1%	123.9%
Heptanol	162.2%	197.5%	60.8%	202.5%	31.8%
Pyrazine, methyl-	not found	25.3%	not found	not found	not found
2-Butanone, 3-hydroxy-	249.7%	149.5%	97.5%	415.7%	108.8%
2-Propanone, 1-hydroxy-	139.0%	66.4%	not found	40.1%	381.6%
Acetaldehyde, hydroxy-	165.4%	18.1%	11.5%	55.9%	2039.0%
Propanoic acid, 2-hydroxy-, ethyl ester, (S)-	603.8%	633.3%	56.7%	2245.3%	939.0%
1-Hexanol	173.6%	212.2%	56.2%	213.5%	545.5%
Acetic acid, hydroxy-, ethyl ester	88.7%	132.5%	21.4%	69.8%	73.4%
Octanoic acid, ethyl ester	201.5%	366.2%	108.3%	297.2%	68.0%
Acetic acid	19.9%	71.1%	78.7%	401.1%	142.6%
Furfural	294.5%	236.7%	62.1%	388.4%	191.9%
Acetylfuran	101.7%	129.6%	21.9%	240.7%	54.6%
Propanoic acid, 2-methyl-	216.9%	453.8%	302.1%	394.8%	93.6%
Dimethyl Sulfoxide	222.3%	not found	not found	20.6%	not found
Decanoic acid, ethyl ester	268.3%	354.1%	117.1%	543.6%	34.1%
Butanoic acid	149.5%	not found	not found	323.9%	not found
2-Furanmethanol	215.6%	106.5%	40.3%	265.2%	1813.3%
Butanedioic acid, diethyl ester	276.4%	522.0%	57.9%	1214.2%	216.9%
2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-	220.1%	127.0%	38.3%	120.8%	841.9%
Acetic acid, 2-phenylethyl ester	212.4%	61.2%	11.2%	356.6%	5.5%
Pentadecanoic acid, ethyl ester	358.5%	382.7%	153.0%	1138.8%	30.2%

Name	Whisky 2	Whisky 3	Whisky 4	Whisky 5	Cognac
Hexanoic acid	174.7%	184.6%	31.9%	211.3%	58.3%
Phenylethyl Alcohol	138.9%	181.7%	38.7%	265.4%	33.5%
cis-3-Methyl-4-octanolide (Whisky-lactone)	77.6%	151.4%	12.7%	63.7%	not found
Phenol, 2-methyl-	not found	10.9%	3.9%	not found	not found
Phenol	not found	14.5%	5.9%	not found	not found
Methyl 2-furoate	not found	83.7%	not found	not found	631.0%
Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	25.1%	not found	not found	not found	not found
Butanedioic acid, hydroxy-, diethyl ester, (n)-	118.9%	390.2%	75.6%	193.9%	118.6%
Phenol, 2-ethyl-	not found	not found	27.1%	not found	not found
Octanoic Acid	1.9%	not found	not found	not found	not found
Phenol, 2,4-dimethyl-	6.7%	not found	not found	4.7%	not found
Guaiol	98.3%	433.8%	93.3%	105.2%	not found
Phenanthrene, 9-dodecyltetradecahydro-	88.4%	308.4%	75.8%	108.5%	67.3%
Phenol, 4-ethyl-	not found	10.8%	not found	19.3%	not found
n-Decanoic acid	186.0%	103.8%	12.4%	185.2%	20.8%
Glycerin	589.8%	1646.8%	237.7%	992.4%	146.3%
Dodecanoic acid	218.3%	46.9%	8.7%	50.8%	not found
2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-	98.1%	25.2%	not found	not found	1313.8%
Cedar aldehyd	88.5%	198.3%	82.0%	408.5%	180.3%
Vanillin	79.9%	111.3%	21.8%	147.8%	96.8%

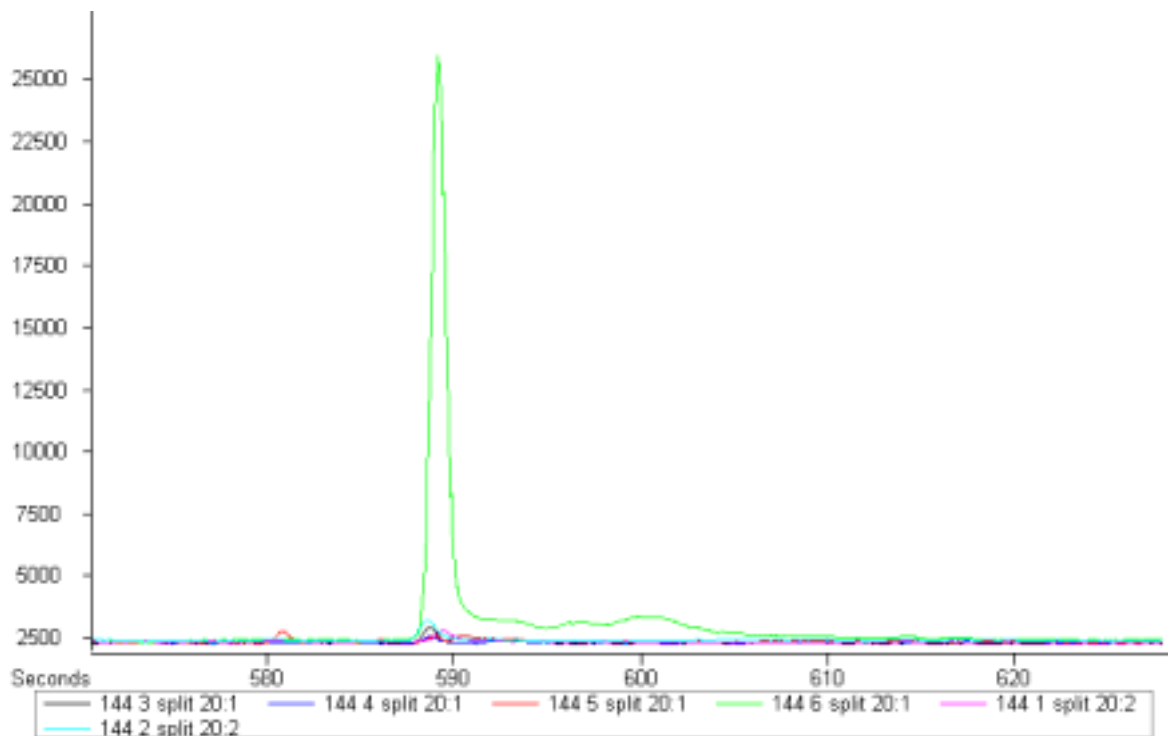


図6 コニャック試料中の未知化合物のライブラリによる同定と、マスクロマトグラム (質量144)

## 結論

このアプリケーションで示しましたように、Pegasus は複雑なマトリックス試料の高速かつ高感度な測定を行うのに最適です。データ処理ソフトウェアは既知物質を検索するのと同じように（成分がベースラインに埋もれているときでさえ）重なりあったスペクトルを分離した後で、完全なスペクトルを比較することで対象化合物を検出し同定します。適切なライブラリによる同定は、バックグラウンドを除去したスペクトルを用いて行うことも可能です。より速い取り込みと注入量を増すことで、更なる分析の高速化、および感度の向上を簡単に達成できます。

このアプリケーションでは、異なる試料のはっきりとした特徴のある情報を作成する可能性だけでなく、製造過程における有効な品質管理を実現する可能性についても提案しています。

LECOジャパン合同会社  
〒105-0014 東京都港区芝2-13-4  
住友不動産芝ビル4号館  
TEL : 03-6891-5800 FAX:03-6891-5801



LECO Corporation • 3000 Lakeview Ave. • St. Joseph, MI 49085-2396  
Phone: 800-292-6141 • Fax: 269-982-8977 • [info@leco.com](mailto:info@leco.com) • [www.leco.com](http://www.leco.com)  
ISO-9001:2000 • No. FM 24045