

수소 운반 가스 및 Agilent HydroInert 소스를 사용한 조미료 및 향료 GC/MS 분석



저자

Luca Godina
Agilent Technologies, Inc.

개요

조미료와 향료는 일반적으로 다양한 소비재에서 향과 맛을 내기 위해 사용되는 복잡한 균질 혼합물입니다. 이러한 성분은 천연 또는 인공 성분일 수 있으며 식품과 식품이 아닌 제품 모두에서 발견될 수 있습니다. 유사한 구조와 화학적 특성을 가진 최대 수백 개의 구성 요소로 이루어져 있습니다. 일반적으로 가스 크로마토그래피/질량 분석기(GC/MS)와 같은 고효율 기술이 조미료 및 향료(F&F) 분석에 사용됩니다.

헬륨 가스 공급에 대한 지속적인 문제로 인해 전 세계 실험실에서는 크로마토그래피 결과의 품질을 유지하면서 다른 운반 가스를 사용하여 헬륨 의존도를 줄이기 위해 노력하고 있습니다. 따라서 수소는 가용성이 높고 수소 발생 장치를 사용하여 생산할 수 있기 때문에 GC/MS에서 선호되는 운반 가스가 되고 있습니다. 또한 수소는 크로마토그래피 속도와 분리능 측면에서 잠재적인 이점을 제공하기 때문에 GC 응용 분야에서 헬륨을 대체할 수 있는 최고의 대안입니다. 그러나 수소는 헬륨과 같은 비활성 가스가 아니므로 질량 분석기 전자 이온화(EI) 소스에서 바람직하지 않은 화학 반응을 일으킬 수 있습니다. 이러한 반응은 질량 스펙트럼의 이온 비율 교란, 스펙트럼 부정확도, 낮은 라이브러리 매칭 스코어, 피크 테일링 및 일부 분석물질에 대한 비선형 검량으로 이어질 수 있습니다. 따라서 GC/MS 및 GC/MS/MS를 위한 새로운 EI 이온화원이 개발되었으며 운반 가스로 수소를 함께 사용하도록 최적화되었습니다. 새로운 소스인 Agilent HydroInert 소스는 여기서 평가한 시스템에서 F&F 혼합물 분석에 사용되었습니다.

소개

F&F 혼합물의 식별은 일반적으로 크로마토그래피 데이터와 질량 스펙트럼의 조합을 통해 GC/MS로 수행됩니다. 따라서 관심 화합물을 식별하려면 라이브러리와 적절히 일치하는 좋은 품질의 스펙트럼이 매우 중요합니다. 라이브러리 스펙트럼은 헬륨을 운반 가스로 사용하여 가장 일반적으로 수집합니다. 따라서 수소를 운반 가스로 사용하면 원하지 않는 소스 내 화학 반응에 취약한 화합물에 대해 매치가 크게 영향을 받을 수 있습니다.

HydroInert 소스는 Agilent extractor 소스 설계를 기반으로 하는 새로운 소스입니다. 수소를 운반 가스로 사용할 때 선택되는 소스로, Extractor 소스에서 관찰되는 성능을 구현할 수 있습니다. HydroInert 소스의 장점은 스펙트럼 왜곡 최소화, 감도 향상, 우수한 고비점 피크 모양 등입니다.

실험

화학물질 및 시약

다양한 화합물이 함유된 화학 혼합물, 오렌지 에센셜 오일, 레몬 에센셜 오일은 SACMAR S.R.L, Via Keplero 7, 20019 Settimo Milanese (MI), Italy에서 제공합니다.

기기 및 분석법

수소 운반 가스 사용과의 차이점을 인식하는 것이 중요합니다. Agilent EI GC/MS 기기의 운반 가스를 헬륨에서 수소로 전환하는 안내서⁵에는 헬륨에서 수소 운반 가스로 분석법을 전환하는 방법에 대한 자세한 지침이 제공됩니다. 이 사용자 안내서는 수소 운반 가스로 성공적으로 전환하는 데 필요한 수소 안전에 대한 고려 사항과 절차를 간략하게 설명합니다.

Agilent 8890 GC 시스템에는 다음이 포함되어 있습니다.

- 분할/비분할 주입구
- Agilent Ultra Inert Low Pressure Drop 라이너(제품 번호 5190-2295)
- Agilent J&W DB-WAXetr, 30m × 250µm × 0.25µm(제품 번호 122-7332)

Agilent 5977B GC/MSD에는 다음이 포함되어 있습니다.

- HydroInert 소스(5977 GC/MSD용 제품 번호 G7078-67930)
- Extractor 렌즈, 9mm(HydroInert 소스 표준)

표 1. GC/MS 분석법

| Agilent 8890 GC 시스템 | | | |
|----------------------|--|-----------|----------|
| 오븐 | °C/분 | 온도 유지(°C) | 유지 시간(분) |
| | | 45 | 4 |
| | 8 | 220 | 12 |
| | 8 | 230 | 4 |
| 분석 시간: 43.125분 | | | |
| 주입구(분할/비분할) | | | |
| 라이너 | Ultra Inert 압력 강하가 낮은 라이너(품번 5190-2295) | | |
| 온도 | 210°C | | |
| 모드 | 분할 | | |
| 분할비 | 25:1 | | |
| 컬럼 | | | |
| 컬럼 | J&W DB-WAXetr, 30m × 250µm × 0.25µm(품번 122-7332) | | |
| 모드 | 일정 유속 | | |
| 컬럼 유속 설정 | 1.4mL/분 | | |
| Agilent 5977B GC/MSD | | | |
| 소스 | HydroInert | | |
| 수집 모드 | 스캔 | | |
| 툰 | E툰 | | |
| 게인 계수 | 1 | | |
| 낮은 질량 | 40 | | |
| 높은 질량 | 250 | | |
| A/D 시료 | 4 | | |
| 임계값 | 150 | | |
| 소스 온도 | 280°C | | |
| 사중극자 온도 | 150°C | | |

결과 및 토의

피크 모양

수소는 가스 크로마토그래피에 가장 적합한 대체 운반 가스로, 최적의 선속도로 작동할 때 가장 높은 분리능을 제공합니다. 그러나 MS 검출기와 함께 사용하면 뚜렷한 피크 테일링과 스펙트럼 변화가 발생하여 스펙트럼 매칭을 기반으로 한 식별이 어려워지고 정량에 영향을 미칠 수 있습니다. 그림 1은 Hydrolnert 소스가 장착된 표준 extractor 소스(A)와 3mm extractor 렌즈(B)로 획득한 서로 다른 화학적 특성을 가진 F&F 화합물 혼합물의 크로마토그램을 보여줍니다. 모든 화합물, 특히 나중에 용리된 화합물의 피크 모양은 Hydrolnert 소스를 사용할 때 크게 개선됩니다. 예를 들어 말톨에 해당하는 TIC 피크는 그림 2A에 나와 있습니다. Hydrolnert 소스(녹색 상단)를 사용하면 테일링이 크게 줄어듭니다. 그림 2B는 상단의 말톨의 복잡한 스펙트럼과 하단의 미러 플롯으로서의 라이브러리 스펙트럼의 우수한 라이브러리 매칭을 보여줍니다. 헬륨을 운반 가스로 사용하는 기존 분석법은 82분 동안 지속되었다는 점에 주목할 필요가 있습니다. 이 분석법을 수소에 적용하면 크로마토그래피 분리능을 유지하면서 분석 시간을 41분으로 두 배나 단축할 수 있습니다.

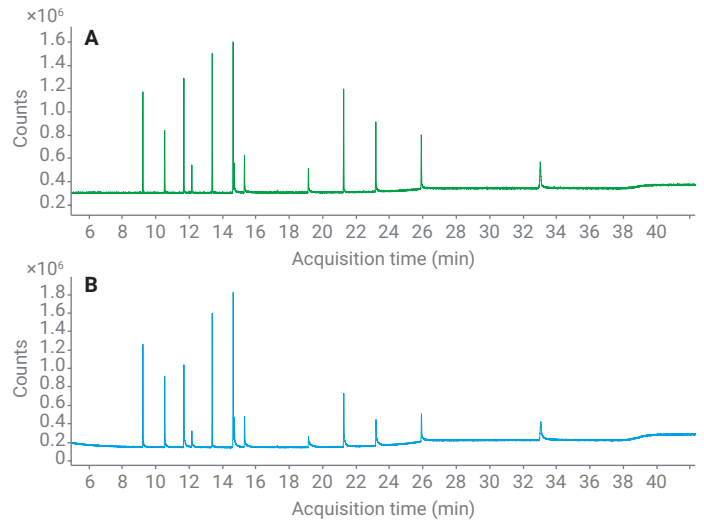


그림 1. 수소 운반 가스를 사용하는 표준 extractor 소스(3mm)(B)와 비교했을 때 눈에 띄게 개선된 Agilent Hydrolnert 소스(A)를 사용한 F&F 혼합물의 피크 모양

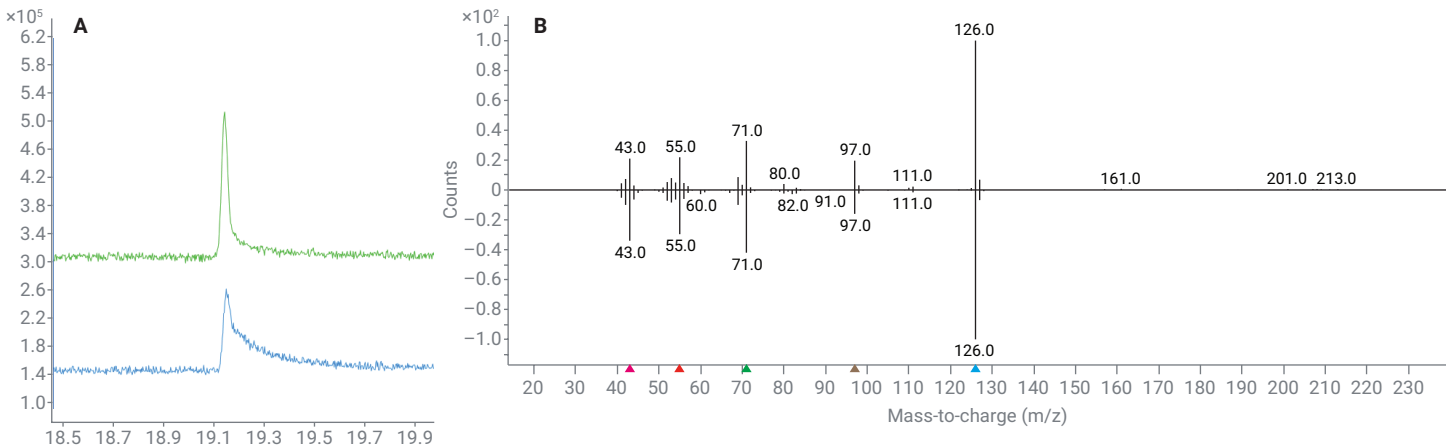


그림 2. 수소 운반 가스(A)로 획득한 표준 소스(3mm, 하단)와 비교한 Agilent Hydrolnert 소스(9mm, 상단)를 사용한 말톨 피크 모양. Agilent Hydrolnert 소스로 획득한 말톨의 Deconvoluted 질량 스펙트럼과 우수한 라이브러리 매칭을 보여주는 레퍼런스 라이브러리 스펙트럼의 미러 플롯(B)

라이브러리 매칭

MS에서 운반 가스로 수소를 사용하면 일부 화합물의 스펙트럼에 큰 영향을 미쳐 라이브러리 매치 스코어에 부정적인 영향을 줄 수 있습니다. 표 2는 그림 1의 크로마토그램에 표시된 혼합물의 수소 운반 가스와 F&F 화합물에 대해 관찰된 라이브러리 매치 스코어를 요약했습니다. 스펙트럼 deconvolution을 통해 혼합물에 존재하는 13가지 화합물을 식별하기 위해 Agilent MassHunter Unknowns Analysis 소프트웨어를 사용했습니다. Wiley Mass Spectra of Flavors and Fragrances of Natural and Synthetic Compounds 라이브러리는 스펙트럼 매칭을 기반으로 화합물을 식별하는 데 사용되었습니다.

표 2. 표준 소스(표준 3mm 렌즈 장착)와 수소 운반 가스를 사용하는 Agilent HydroInert 소스 간의 매치 스코어 비교. 녹색으로 강조 표시된 값은 HydroInert 소스가 제공하는 더 나은 결과 값입니다.

| 머무름 시간 | 화합물 명칭 | 매치 계수 표준 소스 | 매치 계수 HydroInert 소스 |
|--------|--------------------------|-------------|---------------------|
| 9.23 | Hex-(3Z)-enyl acetate | 93.73 | 96.20 |
| 10.54 | Hex-(3Z)-enol | 96.88 | 96.68 |
| 11.69 | Menthone | 89.04 | 95.46 |
| 12.17 | Isomenthone | 83.65 | 96.06 |
| 13.38 | Menthyl acetate | 88.59 | 96.77 |
| 14.64 | Menthol | 90.89 | 97.70 |
| 14.71 | Butyric acid | 96.84 | 95.34 |
| 15.32 | Butyric acid (2-methyl-) | 96.08 | 94.26 |
| 19.15 | Maltol | 87.52 | 89.90 |
| 21.26 | Decalactone (gamma-) | 86.81 | 96.65 |
| 23.19 | Sulfurol | 90.25 | 97.15 |
| 25.91 | Vanillin | 93.98 | 95.91 |
| 33.04 | Raspberry ketone | 90.60 | 94.21 |

전반적으로 HydroInert 소스가 훨씬 더 나은 매치 스코어를 제공합니다. 수소와 바람직하지 않은 상호작용을 하지 않는 나머지 화합물의 경우 라이브러리 매치 스코어가 비슷합니다.

실제 시료 분석: 오렌지 및 레몬 에센셜 오일

오렌지와 레몬 에센셜 오일은 수소를 운반 가스로 사용하는 표준 혼합물과 동일한 조건에서 분석했습니다(크로마토그램은 그림 3에 나타나 있음). Unknowns Analysis는 화합물 식별에 사용되었습니다(표 3). Unknowns Analysis 데이터 처리 분석법은 화합물 식별 임계값으로 최소 매치 스코어를 75로 설정했습니다. 이러한 이유로 라이브러리 매치 스코어가 낮은 화합물은 식별된 구성 요소와 함께 표에 나타내지 않았습니다.

Unknowns Analysis 결과 오렌지 에센셜 오일은 42가지, 레몬 오일은 54가지의 화합물이 발견되었습니다. 식별된 화합물의 대부분은 수소를 운반 가스로 사용할 때 80 이상의 매치 스코어를 보였습니다(표 3).

그림 4는 낮은 농도에서 geranial dimethyl acetal의 우수한 피크 모양과 라이브러리 매치 스코어 88.2의 우수한 스펙트럼 매치를 보여줍니다.

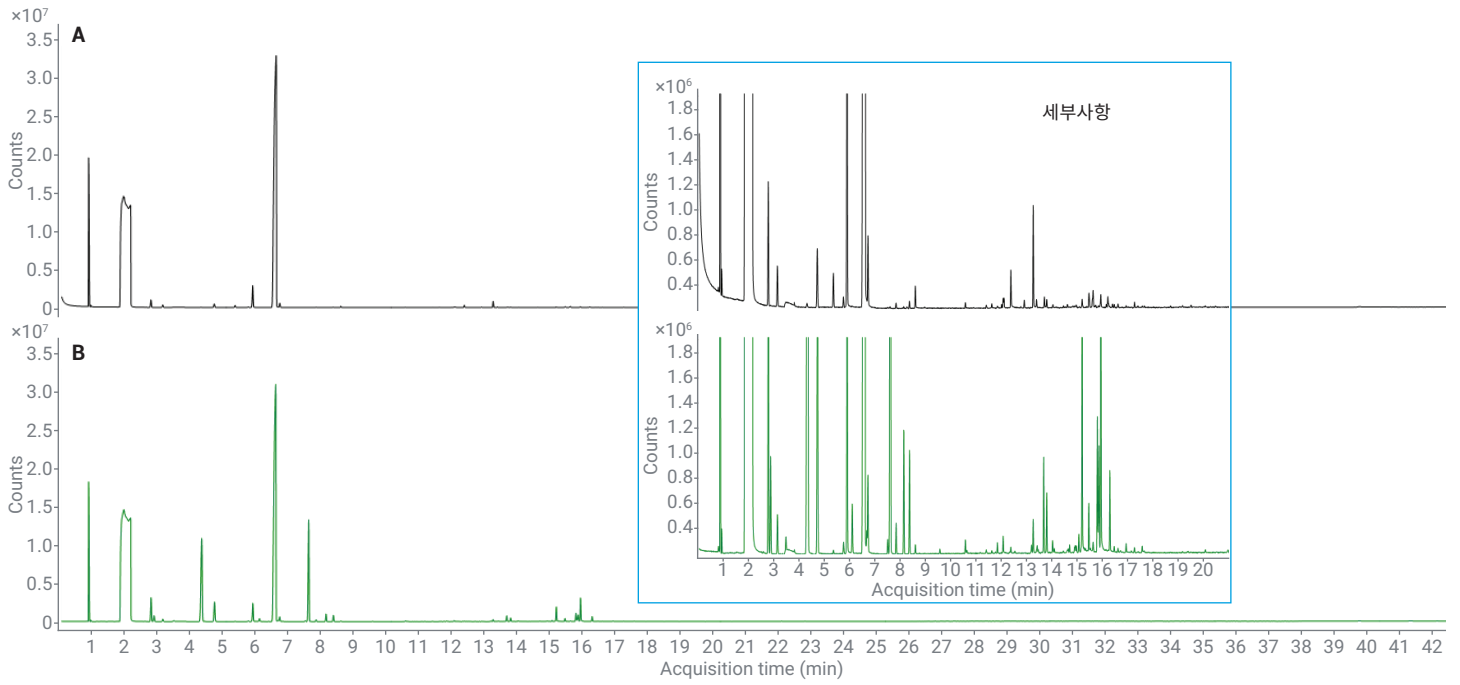


그림 3. 실제 에센셜 오일 시료의 총 이온 크로마토그램. 오렌지(A)와 레몬 에센셜 오일(B)을 Agilent HydroInert 소스를 사용하여 수소 운반 가스로 분석했습니다.

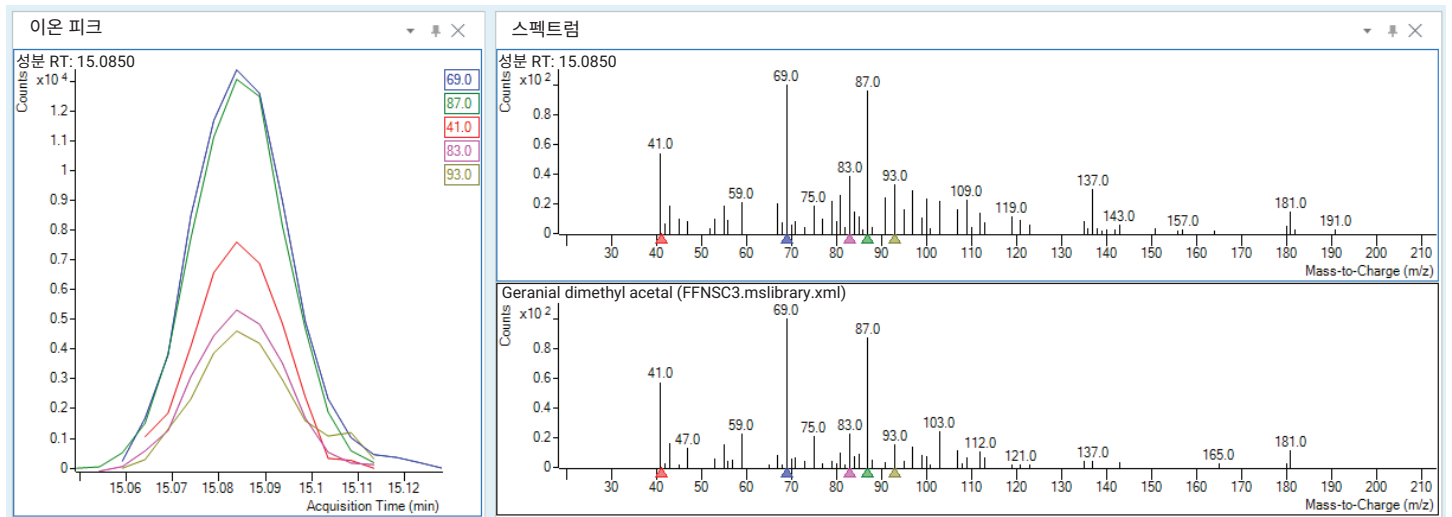


그림 4. 레몬 에센셜 오일에서 검출된 geranyl dimethyl acetal의 피크 모양, deconvoluted 질량 스펙트럼(오른쪽 상단) 및 라이브러리 스펙트럼(오른쪽 하단).

표 3. 스펙트럼 deconvolution을 기반으로 한 Agilent MassHunter Unknowns Analysis를 사용하여 실제 에센셜 오일 시료에서 식별된 화합물.

| 오렌지 | | |
|-------|------------------------------|-------|
| RT | 화합물 명칭 | 매치 계수 |
| 2.82 | Pinene (alpha-) | 98.32 |
| 3.18 | Toluene | 96.24 |
| 4.35 | Sabinene | 84.38 |
| 4.35 | Pinene (beta-) | 78.25 |
| 4.76 | Phellandrene (beta-) | 97.67 |
| 5.39 | Carene (delta-3-) | 97.39 |
| 5.79 | Phellandrene (alpha-) | 91.58 |
| 5.93 | Myrcene | 97.81 |
| 6.65 | Limonene | 97.73 |
| 6.76 | Terpinene (gamma-) | 94.82 |
| 7.87 | Ocimene ((E)-, beta-) | 83.73 |
| 8.40 | Terpinene (alpha-) | 88.37 |
| 8.63 | Octanal (n-) | 97.39 |
| 10.60 | Nonanal (n-) | 93.09 |
| 11.43 | Pinene oxide (alpha-) | 77.89 |
| 12.04 | Acetate (octyl-) | 90.95 |
| 12.10 | Citronellal | 90.73 |
| 12.13 | Cubebene (alpha-) | 81.72 |
| 12.40 | Decanal (n-) | 97.00 |
| 12.93 | Muurolo-4(14),5-diene (cis-) | 85.46 |
| 13.28 | Linalyl anthranilate | 95.74 |
| 13.42 | Octanol (n-) | 93.27 |
| 13.73 | Copaene (beta-) | 90.26 |
| 13.82 | Caryophyllene (E-) | 92.36 |
| 14.06 | Phytol acetate | 77.26 |
| 15.22 | Neral | 85.76 |
| 15.48 | Terpineol (alpha-) | 90.36 |
| 15.62 | Dodecanal (n-) | 87.12 |
| 15.95 | Geranial | 88.76 |
| 16.23 | Cadinene (delta-) | 91.30 |
| 16.42 | Hexanol (2-ethyl-) | 78.15 |
| 16.49 | Citronellyl formate | 84.67 |
| 22.20 | Sinensal (beta-) | 84.11 |
| 23.33 | Sinensal (alpha-) | 75.25 |

| Lemon | | |
|-------|-------------------------------------|-------|
| RT | 화합물 명칭 | 매치 계수 |
| 2.82 | Pinene (alpha-) | 98.34 |
| 2.92 | Thujene (alpha-) | 98.36 |
| 3.18 | Toluene | 97.33 |
| 3.52 | 2,2-Dimethyl-5-methylene norbornane | 97.24 |
| 4.37 | Pinene (beta-) | 97.75 |
| 4.76 | Sabinene | 98.12 |
| 5.40 | Carene (delta-3-) | 84.34 |
| 5.80 | Phellandrene (alpha-) | 89.98 |
| 5.94 | Myrcene | 97.76 |
| 6.14 | Terpinene (alpha-) | 97.07 |
| 6.63 | Limonene | 97.86 |
| 6.71 | Eucalyptol | 86.44 |
| 6.76 | Terpinene (gamma-) | 93.51 |
| 7.54 | Ocimene ((Z)-, beta-) | 93.28 |
| 7.64 | 3-Methylapopinene | 96.25 |
| 7.87 | Ocimene ((E)-, beta-) | 97.71 |
| 8.17 | Cymene (para-) | 98.16 |
| 8.40 | Terpinolene | 97.28 |
| 8.63 | Octanal (n-) | 94.84 |
| 9.60 | Hept-5-en-2-one (6-methyl-) | 91.48 |
| 10.60 | Nonanal (n-) | 95.38 |
| 11.43 | Limonene oxide (cis-) | 80.38 |
| 11.87 | Sabinene hydrate (trans-) | 91.53 |
| 12.10 | Citronellal | 94.30 |
| 12.40 | Decanal (n-) | 93.57 |
| 13.22 | Menth-2-en-1-ol (cis-, para-) | 80.72 |
| 13.28 | Linalyl anthranilate | 95.21 |
| 13.44 | Bergamotene (alpha-, trans-) | 86.10 |
| 13.70 | Bergamotene (alpha-, cis-) | 95.58 |
| 13.82 | Caryophyllene ((E)-) | 94.34 |
| 14.05 | Terpinen-4-ol | 86.16 |
| 14.12 | Farnesene ((E)-, beta-) | 80.23 |
| 14.72 | Citral diethyl acetal | 82.06 |
| 14.94 | Citronellyl acetate | 88.08 |
| 14.99 | Farnesene ((Z)-, beta-) | 78.05 |
| 15.09 | Geranial dimethyl acetal | 88.24 |
| 15.21 | Neral | 91.56 |
| 15.48 | Terpineol (alpha-) | 95.76 |
| 15.82 | Bisabolene (beta-) | 93.58 |
| 15.88 | cis-Geranyl acetate | 95.30 |
| 15.95 | Geranial | 93.83 |
| 16.31 | Lavandulyl acetate | 94.83 |
| 16.95 | Nerol | 87.28 |
| 17.59 | Geraniol | 79.31 |
| 22.10 | Bisabolol (epi-alpha-) | 78.09 |

결론

조미료 및 향료 분석에서는 제품의 품질을 보장하기 위해 관심 화합물을 정확하게 스펙트럼으로 식별하는 것이 중요합니다. 헬륨 가용성이 낮아짐에 따라 수소가 GC/MS에서 새로운 운반 가스로 선택되고 있습니다. 수소는 항상 GC에 가장 적합한 캐리어 가스로 인식되어 왔지만, 헬륨으로 큐레이션된 스펙트럼 데이터베이스에 대한 왜곡된 라이브러리 매칭을 포함하여 MS 검출에 몇 가지 제한이 있을 수 있습니다.

Agilent HydroInert 소스는 헬륨의 지속 가능한 대안인 수소 운반 가스를 사용할 수 있으며, 기존 티 소스와 비교할 때 수소 운반 가스로 GC/MS 성능을 향상시킵니다.

이 연구는 수소를 운반 기체로 사용할 때 관찰되는 스펙트럼 이상을 HydroInert 소스를 사용하여 극복했음을 보여줍니다. 결과는 일부 화합물의 스펙트럼 매치가 (10% 초과) 개선됨을 보여줍니다. 크로마토그래피 피크 모양의 현저한 개선은 모든 화합물에서 관찰되었으며, 특히 늦게 용리된 화합물에서 두드러지게 나타났습니다.

참고 문헌

1. Rubiolo, P. *et al.* Gas Chromatography in the Analysis of Flavors and Fragrances. *In Practical Gas Chromatography*; Springer Berlin Heidelberg, **2014**; pp 717–743.
2. Flavor and fragrances market worldwide - Statistics & Facts. Dominique Petrucci, May 19, **2022**. <https://www.statista.com/topics/6300/flavor-and-fragrances-market-worldwide/#topicOverview>
3. Quimby, B. D; Andrianova, A. A. Volatile Organic Compounds Analysis in Drinking Water with Headspace GC/MSD Using Hydrogen Carrier Gas and HydroInert Source. *애질런트 테크놀로지스 기술 개요*, 발행 번호 5994-4963EN, **2022**.
4. Agilent Inert Plus GC/MS 시스템과 HydroInert 소스. *애질런트 테크놀로지스 기술 개요*, 발행 번호 5994-4889KO, **2022**.
5. Agilent EI GC/MS Instrument Helium to Hydrogen Carrier Gas Conversion. *애질런트 테크놀로지스 기술 개요*, 발행 번호 5994-2312EN, **2022**.

www.agilent.com

DE26854744

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2023
2023년 5월 23일 한국에서 발행
5994-6015KO

한국애질런트테크놀로지스(주)
대한민국 서울특별시 서초구 강남대로 369,
A+ 에셋타워 9층, 06621
전화: 82-80-004-5090 (고객지원센터)
팩스: 82-2-3452-2451
이메일: korea-inquiry_lsca@agilent.com