

# 高圧対応装置 Dionex IC システムと カラムスイッチング法を用いた食品分析アプリケーション

## キーワード

無機イオン、有機酸、食品分析、カラムスイッチング、4  $\mu\text{m}$  イオン交換体、HPICシステム

## はじめに

食品中の有機酸は、酸味や旨みなどを構成する重要な成分です。また、酸味料、pH調整剤などの食品添加物としても使用されるため、有機酸の分析は品質管理、食品の研究開発などに広く用いられています。中でもリンゴ酸とコハク酸は味・酸味を決める重要な有機酸です。

弱酸である有機酸は、水溶液中で一部がイオンに解離します。このため、有機酸をイオンクロマトグラフで分析する場合、イオン交換分離またはイオン排除分離で分析を行うことができます。イオン排除分離ではリンゴ酸とコハク酸を分離できますが、他の無機イオン成分はほとんど測定できません。一方で、イオン交換分離は無機陰イオンと有機酸を一斉分析できますが、リンゴ酸とコハク酸を分離できるカラムは多くありません。今回、リンゴ酸とコハク酸を分離しながら無機陰イオンと多数の有機酸を多成分一斉分析する方法を検討しました。

検討にはThermo Scientific™ Dionex™ ICS-5000+HPICシステム（高圧対応イオンクロマトグラフ）を使用しました。

## 分離特性が異なるカラム

無機イオンと有機酸を多成分一斉分析できるカラムの候補としてThermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ AS11-HCを用いました。ただし、このカラムではリンゴ酸とコハク酸を分離できません（図1）。溶離液に有機溶媒を添加することで分離はできますがベースラインノイズが大きくなり、ノイズ軽減のために再生液の流量を数倍量に上げる必要があります。

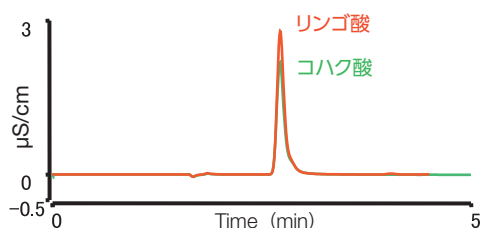


図1. AS11-HCを用いたリンゴ酸とコハク酸の分析

通常条件下でリンゴ酸とコハク酸を分離できるカラムとしてThermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ AS19-4 $\mu\text{m}$  (4 $\times$ 150 mm) があります（図2）。このカラムは粒子径が4  $\mu\text{m}$ のイオン交換体を使用しているため、カラム長さが150 mmと標準カラムの2/3の長さでも分離能を維持できますが、フッ化物イオン付近の分離が不十分です。そこでこれら分離特性の異なる2種類のカラムを組み合わせ、フッ化物イオン付近の有機酸、無機陰イオン、リンゴ酸とコハク酸を含めて一斉分析する方法としてカラムスイッチング法を使用しました。

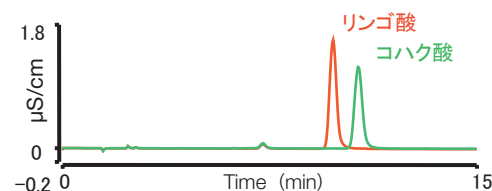


図2. Dionex IonPacAS19-4 $\mu\text{m}$  (4 $\times$ 150 mm) を用いたリンゴ酸とコハク酸の分析

## カラムスイッチングの配管

図3にカラムスイッチングの配管概略図を示します。Dionex IonPac AS11-HCの後ろに高圧バルブを設置することで、Dionex IonPac AS19-4 $\mu\text{m}$  (4 $\times$ 150 mm) を通過するラインAと通過しないラインBを切り替えることができます。つまり、Dionex IonPac AS11-HCで分離できないリンゴ酸とコハク酸の部分（保持時間25.5～26.5分）をDionex IonPac AS19-4 $\mu\text{m}$  (4 $\times$ 150 mm) を通過するラインAに切り替えて、この2成分を分離してから検出します。

このように、分離特性が異なる2種類のカラムを組み合わせるカラムスイッチング法によりそれぞれのカラムが得意とする分離の部分を活かします。

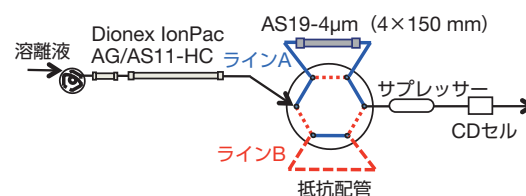


図3. カラムスイッチングの配管概略図

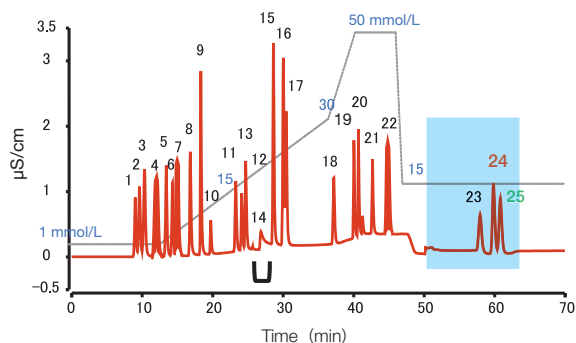
### 分析条件

装置: Dionex ICS-5000<sup>+</sup> HPICシステム  
(後継機はThermo Scientific™ Dionex™ ICS-6000 HPIC システム)  
溶離液流量: 1.2 mL/min  
カラム温度: 30 °C  
試料注入量: 10 μL  
検出器: 電気伝導度検出器 (サブレッサー使用)  
溶離液条件: 1 ~ 50 mmol/L KOH (溶離液ジェネレーター使用)

時間 (min)	濃度 (mmol/L)	バルブ切り替え (min)	図3のライン
-7 ~ 10	1	-7 ~ 25.5	B
10 ~ 22	1 ~ 15	25.5 ~ 26.5	A
22 ~ 35	15 ~ 30	26.5 ~ 50	B
35 ~ 39	30 ~ 50	50 ~ 70	A
39 ~ 45	50		
45 ~ 46	50 ~ 15		
46 ~ 70	15		

### 標準品のクロマトグラム

図4にカラムスイッチング法を用いた標準品のクロマトグラムを示します。25.5~26.5分の成分は一旦、Dionex IonPac AS19-4μm (4×150 mm) でトラップされます。50分で再度配管を切り替えることで、リンゴ酸とコハク酸が分離して検出されました(図4青枠部分)。



ピーク	(mg/L)	ピーク	(mg/L)
1. F <sup>-</sup>	1.5	14. CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-
2. 乳酸	10	15. SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10
3. 酢酸	10	16. シュウ酸	10
4. プロピオン酸	10	17. フマル酸	10
5. ぎ酸	5	18. PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	10
6. 酪酸	10	19. クエン酸	10
7. ピルビン酸	10	20. イソクエン酸	10
8. ガラクツロン酸	10	21. trans-アコニット酸	10
9. Cl <sup>-</sup>	5	22. ピロリン酸	10
10. NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	5	23. CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-
11. トリフルオロ酢酸	10	24. リンゴ酸	10
12. Br <sup>-</sup>	5	25. コハク酸	10
13. NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5		

図4. カラムスイッチング法を用いたクロマトグラム

研究用にもみ使用できます。診断用には使用いただけません。  
© 2015, 2021 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved.  
All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific and its subsidiaries unless otherwise specified.  
実際の価格は、弊社販売代理店までお問い合わせください。  
価格、製品の仕様、外観、記載内容は予告なしに変更する場合がありますのであらかじめご了承ください。  
標準販売条件はこちらをご覧ください。thermofisher.com/jp-tc IC040-B21110B

### サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

分析機器に関するお問い合わせはこちら

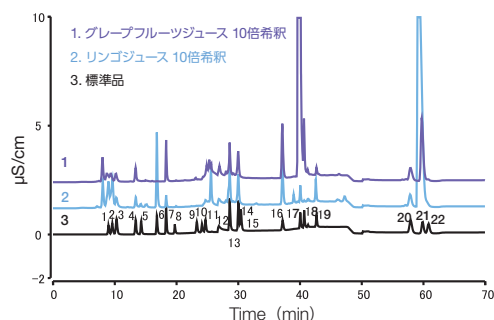
TEL: 0120-753-670 FAX: 0120-753-671  
Analyze.jp@thermofisher.com

facebook.com/ThermoFisherJapan @ThermoFisherJP

thermofisher.com

### フルーツジュースの分析例

図5にフルーツジュースの分析例を示します。2本のカラムを組み合わせることで、リンゴ酸とコハク酸を分離しながら、無機陰イオンと他の有機酸を一斉分析できました。



1. グレープフルーツジュース 10倍希釈 2. リンゴジュース 10倍希釈

ピーク	(mg/L)	ピーク	(mg/L)
1. F <sup>-</sup>	1.2	1. F <sup>-</sup>	3.7
2. 乳酸	5.5	2. 乳酸	9.6
3. 酢酸/グリコール酸	5.2	3. 酢酸/グリコール酸	4.8
4. ぎ酸	2.9	4. ぎ酸	2.0
7. Cl <sup>-</sup>	4.1	5. 酪酸	1.4
11. NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.4	6. ガラクツロン酸	22.4
13. SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5.5	7. Cl <sup>-</sup>	1.1
14. シュウ酸	6.1	11. NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.0
16. PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	30.9	13. SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	6.0
17. クエン酸	923	14. シュウ酸	7.0
18. イソクエン酸	22.3	16. PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	20.8
19. trans-アコニット酸	4.6	17. クエン酸	3.5
21. リンゴ酸	43.2	18. イソクエン酸	0.5
22. コハク酸	0.9	19. trans-アコニット酸	10.1
		21. リンゴ酸	282

3. 標準品

ピーク	(mg/L)	ピーク	(mg/L)
1. F <sup>-</sup>	0.75	12. CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-
2. 乳酸	5	13. SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5
3. 酢酸/グリコール酸	5	14. シュウ酸	5
4. ぎ酸	2.5	15. フマル酸	5
5. 酪酸	5	16. PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	5
6. ガラクツロン酸	5	17. クエン酸	5
7. Cl <sup>-</sup>	2.5	18. イソクエン酸	5
8. NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2.5	19. trans-アコニット酸	5
9. トリフルオロ酢酸	5	20. CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-
10. Br <sup>-</sup>	2.5	21. リンゴ酸	5
11. NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.5	22. コハク酸	5

図5. リンゴジュースとグレープフルーツジュースのクロマトグラム

### まとめ

今回検討したカラムスイッチング法で無機陰イオンと有機酸(リンゴ酸とコハク酸を含む)の多成分一斉分析ができました。この方法はカラムを2本連結するためシステム圧力が大きくなります。その圧力に対応するためには、高压対応イオンクロマトグラフと各消耗品デバイス(耐圧性能35.4 MPa)が必要です。また、バルブ切り替えのタイミングやカラムを変えることで、現在分離できていない成分も分離できる可能性があります。

代理店

ダイオテック東京株式会社

東京都台東区東上野6-2-1

DIO

TEL: 03-3842-4882

https://www.diotec.co.jp/

Mail: info@diotec.co.jp

thermo scientific