

水素キャリアガス専用 Hydrolnert イオン源を用いた GC/MS によるエッセンシャルオイル中の香気成分のマスマスペクトルの検討

著者

杉立 久仁代

服部 直美

野原 健太

藤田 孝

大塚 剛史

中村 貞夫

アジレント・テクノロジー
株式会社

要旨

エッセンシャルオイルはテルペン系の化合物を多く含み、従来から用いられているイオン源を水素キャリアガスで使用した場合、特定の化合物にマスマスペクトルの変化が観測されることがあります。そこで、変化しやすい化合物の特徴および生成機構などを検討しました。化合物の中では第 3 級アルコールの脱水反応が示唆される変化が多く観測されました。他にもアルデヒドやエポキシド、エステルなどの含酸素化合物でマスマスペクトルの変化が認められました。これらの化合物は水素キャリアガス専用の Hydrolnert イオン源を使用することで、ヘリウムキャリアガス使用時と同等のマスマスペクトルが得られました。

はじめに

香気成分の分析には GC/MS を用いることが多く、ヘリウムをキャリアガスとして分析することが一般的です。しかしながら、近年のヘリウム供給不足の問題だけでなく、脱炭素化への取り組みとしても、水素をキャリアガスとする需要が高まっています。香気成分の分析はノンターゲット分析（網羅的分析）を行うことが多いため、保持指標（RI）やマススペクトルの一致が重要な同定要素となります。

このアプリケーションノートでは、従来のイオン源を用いた時に、マススペクトルの変化を起こしやすい化合物の特徴を考察した結果を報告します。

分析条件

市販のエッセンシャルオイル 13 種類（バラ、ひのき、ネロリ、ペパーミント、レモングラス、レモン、イランイラン、パルマローザ、ゼラニウム、クラリセージなど）を用い、水素キャリアガスで測定を行いました。イオン源には従来イオン源と HydroInert イオン源の両方を用いました。

装置	: Intuvo 9000GC-5977B GC/MS
カラム	: DB-HeavyWAX (p/n 122-7162-INT) 長さ 30 m, 内径 0.25 mm, 膜厚 0.25 μ m
注入モード	: スプリット (200:1)
注入口温度	: 250 $^{\circ}$ C
ガードチップ温度	: オープントラック
バス温度	: 250 $^{\circ}$ C
注入ロライナ	: ウルトライナート, シングルテーパ低圧力損失, シングルテーパ, ウール入り (p/n 5190-2295)
注入量	: 0.2 μ L
カラム流量	: 1.0 mL/min
オープン温度	: 80 $^{\circ}$ C (0 min) - 10 $^{\circ}$ C /min - 280 $^{\circ}$ C (10 min)
トランスファーライン温度	: 300 $^{\circ}$ C
イオン源温度	: 300 $^{\circ}$ C

解析方法

エッセンシャルオイルの解析には、デコンボリューションによるピーク検出とライブラリ検索が可能な Agilent MassHunter Unknowns Analysis を用いました。ライブラリは NIST20 を用いました。アジレントアプリケーションノート 5994-5751JAJP¹⁾ の結果により、水素キャリアガスを用いても RI の利用が可能であることが確認できたため、上位でヒットした化合物について *n*-アルカンによる RI を計算した後、AromaOffice²D を用いて化合物の絞り込みを行いました。AromaOffice²D による香気成分の解析のワークフローを図 1 に、化合物の同定方法を図 2 に示しました。



図 1. AromaOffice²D による香気成分解析のワークフロー

コンポーネント		アロマサーチ			一致率	Factor	CAS No	分子式	基準ピーク		
RT	RI	RI-Ave	RI-Diff					m/z	面積		
9.218	1591	3946481	7	1584	7	98		1632-73-1	C10H18O	81.05	678603
9.835	1601	14361915	28	1579	22	99		76-49-3	C12H20O2	95.05	2372220
16.01	14441491	1	1586	15	98			5655-61-8	C12H20O2	95.05	2372220
16.01	14441491	1	1598	3	97			125-12-2	C12H20O2	95.05	2372220
16.09	1608	57842545	39	1589	19	97		33880-83-0	C15H24	93.04	4670628
9.457	1612	16811228	91	1601	11	91		562-74-3	C10H18O	71.04	2649820
9.457	1612	16832605	1	1564	48	79		15537-55-0	C10H18O	71.04	2649820
9.595	1624	8263398	86	1597	27	99		87-44-5	C15H24	69.05	571910
9.821	1643	27634	4	1681	38	55		1189-09-9	C11H18O2	69.05	7814
10.104	1668	1633051	24	1661	7	93		150-84-5	C12H22O2	81.05	193836
10.120	1669	192556	2							92.04	53927
10.435	1696	28217318	3							93.04	3224731
10.491	1701	25250117	127							59.05	3569205
10.619	1712	57753716	8	1699	28	89		80-28-2	C12H20O2	93.04	5924064
10.955	1742	126160392	20	1724	18	97		31903-22-9	C15H24	105.04	18439745
11.014	1747	25392622	28	1719	28	91		17066-67-0	C15H24	105.04	1707884
11.014	1747	24714394	30	1746	1	83		502-61-4	C15H24	107.06	1710972
11.163	1760	6255770	58	1766	6	96		106-22-9	C10H20O	69.05	845702
11.349	1777	287297683	1	1769	8	97		523-47-7	C15H24	161.11	27528889

コンポーネントの RI とアロマサーチの RI-Ave の差 (RI-Diff) が小さい方を同定成分と決定 (この例ではマススペクトルのヒット率も Terpinen-4-ol の方が高い)

同じ RT で複数の化合物がヒット

コンポーネントの RI (n-アルカンの測定結果より、AromaOffice の中で RT から計算された RI の値) アロマサーチの RI-Ave は文献値の平均 RI

図 2. AromaOffice²D による化合物の同定方法

結果

従来のイオン源を用いて水素キャリアガスで測定をすると、マススペクトルの変化によりライブラリサーチの一致率が悪くなる化合物が多く観測されました。AromaOffice²D で同定された香り成分のうち、HydroInert イオン源を用いた時に NIST サーチでの一致率が 90% 以上あった成分を選定し、従来のイオン源でのヒット率と比較しました。図 3 に示すように、従来のイオン源を用いた場合には、HydroInert イオン源では一致率が 90% 以上であった香り成分のうち、およそ 20~40% の化合物の一致率が 60% 未満と低くなりました。

従来のイオン源を用いた時にマススペクトルが顕著に変化した化合物には、リナロール、ゲラニオール、テルピネン-4-オールなどのモノテルペンアルコール、ピサポロールなどのセスキテルペンアルコール、ネラールなどのアルデヒド、リモネンオキサイド等のエポキシド構造を持つものなどが挙げられました。テルペンアルコールのうち特に第 3 級アルコールはマススペクトル変化が大きく、それらのマススペクトル上の水酸基を持つイオンの消失などから脱水によるマススペクトル変化が示唆されました。

マススペクトルの変化の大きかったテルペンアルコールの例としてペパーミント中のテルピネン-4-オールの構造式と各イオン源/キャリアガスでのマススペクトルの比較を図 4 に示しました。従来イオン源で水素キャリアガスを用いた場合には、テルピネン-4-オールは脱水した構造の α -テルピネンが高い一致率でヒットしました。

その他、レモンガラス中のリナロール、レモン中のネラールおよびリモネンオキサイドの例をそれぞれ図 5~7 に示しました。

一方、HydroInert イオン源では水素キャリアガスにおけるマススペクトル変化はほぼ観測されず、これらの反応がイオン源内部で生じており、HydroInert イオン源により抑制されたと考えられました。

図 8 には、従来のイオン源でマススペクトルの変化のあった化合物をグループ別にまとめました。

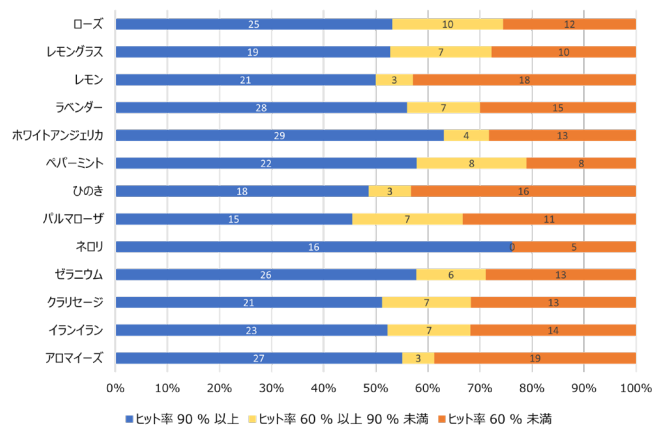


図 3. HydroInert イオン源 (H₂) でマススペクトルの一致率が 90% 以上だった香り成分の従来イオン源 (H₂) でのヒット率分布



従来のイオン源では、水酸基を持つ m/z 71 や 111 が消失していることから脱水により α-Terpinene に変化したと推測されます。

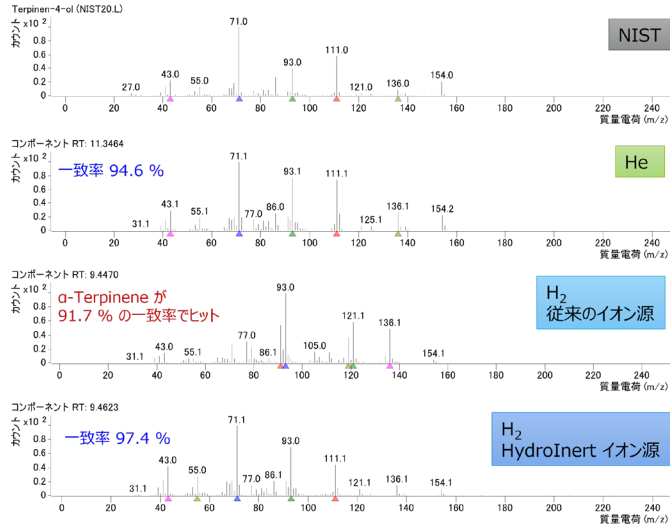
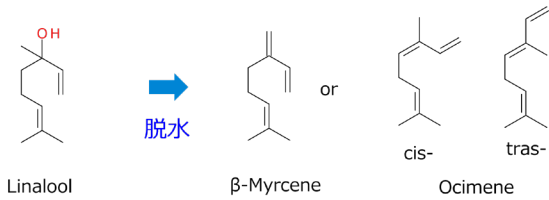


図 4. ペパーミント中の Terpinene-4-ol



従来のイオン源では、水酸基を持つ m/z 71 や 93 が消失していることから脱水したことが推測されます。Linalool は β-Myrcene や β-Ocimene へ変化することが報告されています²⁾³⁾。

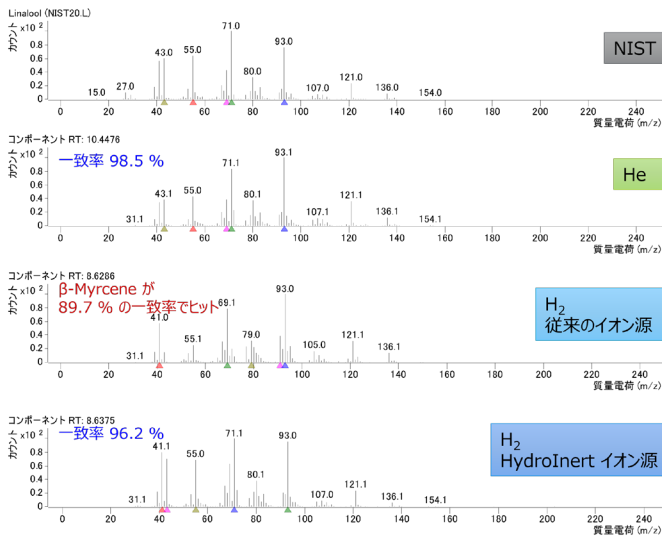
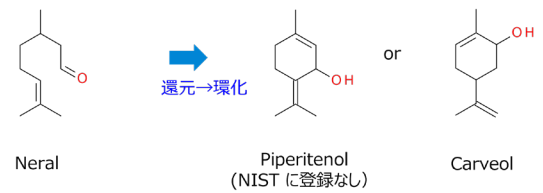


図 5. レモンガラス中の Linalool



従来のイオン源では、Carveol がヒットしていることから、アルデヒドがアルコールに還元した後、環化したと考えられます。

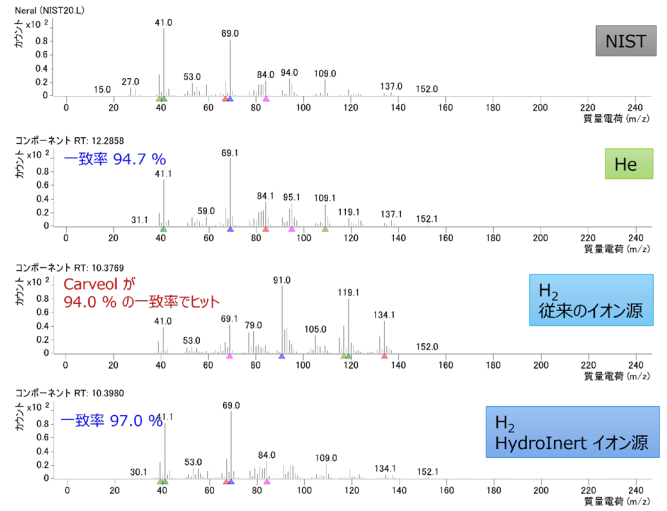
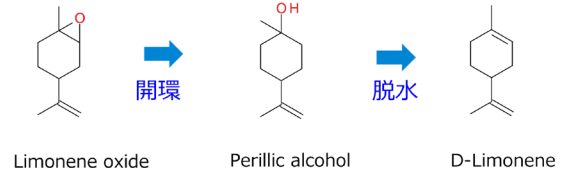


図 6. レモン中の Neral



従来のイオン源では、Perillic acid がヒットしていることから、エポキシドが開環したと考えられます。開環後は脱水反応も起こる可能性があり、その場合はさらに Limonene へ変化します。

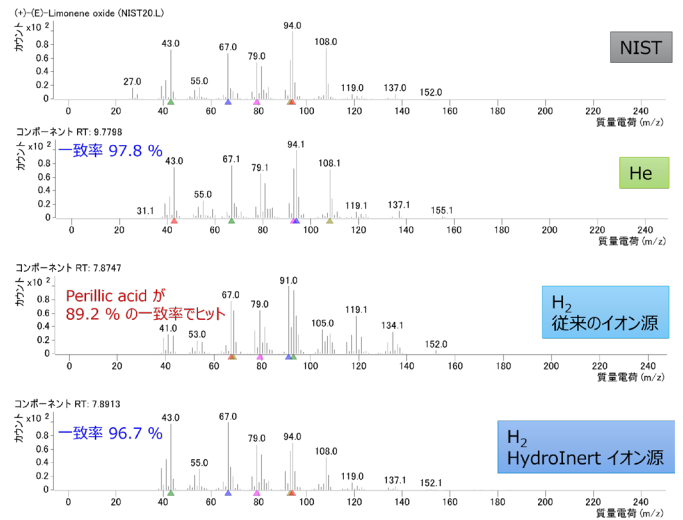
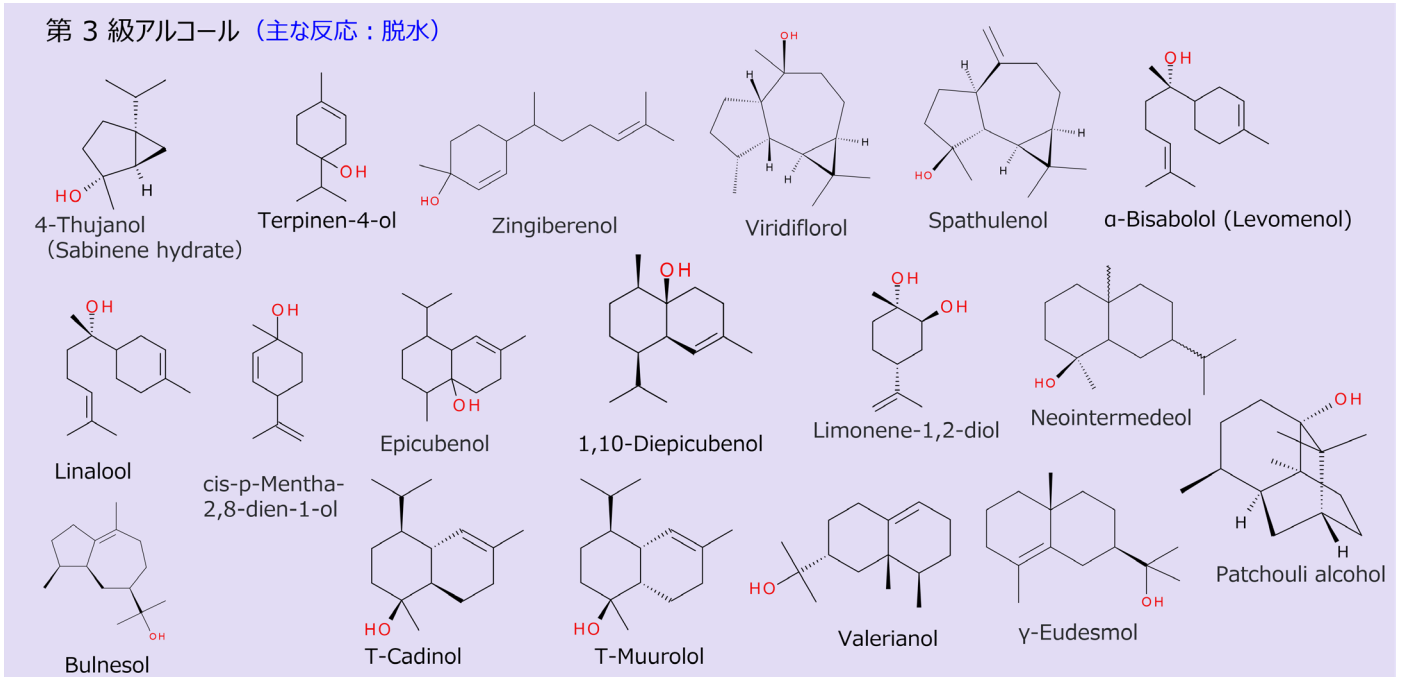
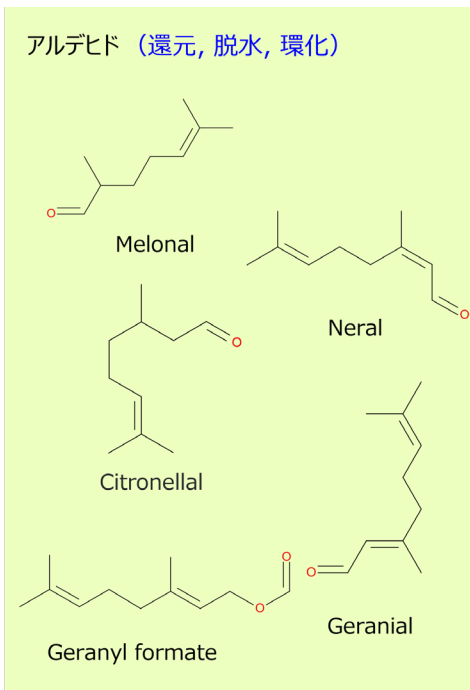


図 7. レモン中の Limonene oxide

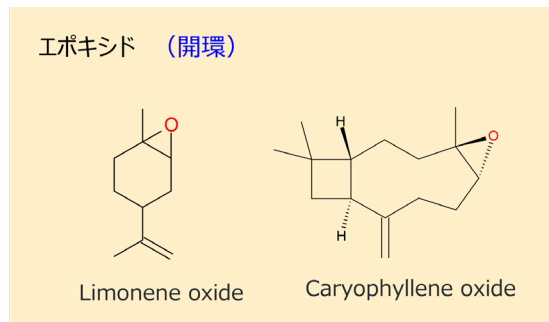
第 3 級アルコール (主な反応: 脱水)



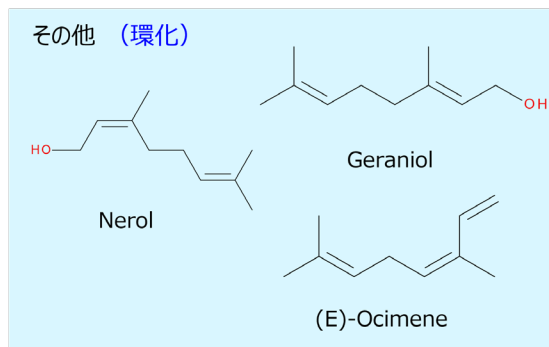
アルデヒド (還元, 脱水, 環化)



エポキシド (開環)



その他 (環化)



エステル (加水分解, 脱水, 環化)

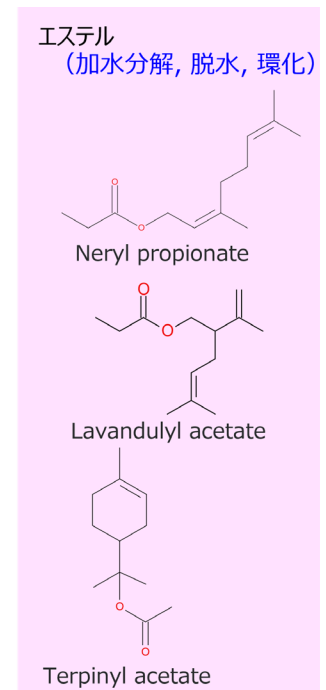


図 8. 従来のイオン源 (H₂) でマスマスペクトル変化の大きかった化合物

まとめ

GC/MS において、キャリアガスをヘリウムから水素に変更したときのマススペクトルの変化について検討した結果、従来のイオン源では、一部の化合物の変化が観測されました。エッセンシャルオイル中に多く含まれるテルペンアルコールにおいて、特に第3級アルコールでマススペクトルの変化が大きい傾向を示しました。他にアルデヒドやエポキシド、エステルなどの含酸素化合物でマススペクトル変化が確認されました。また、ここでは示しませんが、エッセンシャルオイル中の他の共存成分の量や濃度によってマススペクトルの変化の程度が少しずつ異なる化合物も認められました。

これらの化合物は、HydroInert イオン源を用いることで従来のヘリウムキャリアと同等のマススペクトルが得られ、水素キャリアでの GC/MS 定性分析における HydroInert イオン源の有効性が示されました。

参考

- 1) アジレントアプリケーションノート 5994-5751JAJP, 水素キャリアガス専用 HydroInert イオン源を用いた GC/MS による異臭データベースの評価
- 2) E. Jakab et al., Thermo-oxidative decomposition of lime, bergamot and cardamom essential oils, J. Analytical and Applied Pyrolysis 134 (2018) 552-561
- 3) Hui-Ting Chang et al., Thermal Degradation of Linalool-Chemotype Cinnamomum osmophloeum Leaf Essential Oil and Its Stabilization by Microencapsulation with β -Cyclodextrin, Molecules 2021, 26, 409

本アプリケーションノートは、2022 年第 66 回香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会で発表した内容です。

※水素ガスの取り扱いについて

水素ガスは酸素との混合により引火爆発を起こしやすいガスです。水素ガスは水素ガス供給源、ガスを導入する分析機器および途中配管を含めた使用環境、機器操作等に、使用者の責任において細心の注意の上で取り扱う必要があります。

各 GC に関するより詳細な情報は、下記の技術概要をご確認ください。

技術概要：Agilent 8860 GC システムにおける水素の安全性
(資料番号 5994-5419JAJP)

[Agilent 8860 GC システムにおける水素の安全性](https://chem-agilent.com) (chem-agilent.com)

技術概要：Agilent 8890 GC システムにおける水素の安全性
(資料番号 5994-5413JAJP)

[Agilent 8890 GC システムにおける水素の安全性](https://chem-agilent.com) (chem-agilent.com)

技術概要：Agilent Intuvo 9000GC システムにおける水素の安全性
(資料番号 5994-5412JAJP)

[Agilent Intuvo 9000 GC システムにおける水素の安全性](https://chem-agilent.com) (chem-agilent.com)

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンター

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

DE45285114

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2023

Printed in Japan, February 1, 2023

5994-5818JAJP