

サーマルデソープション-GC-TOFMSによる木材中のテルペン類分析

関連製品: 質量分析計(MS)

はじめに

テルペンはイソプレン単位(C₅)からなる有機化合物である。イソプレン単位数によってモノテルペン(C₁₀)、セスキテルペン(C₁₅)、ジテルペン(C₂₀)などと呼ばれる。カルボニル基やヒドロキシル基などの官能基を持つ誘導体はテルペノイドと呼ばれ、その一部には誘導過程の付加や脱離により炭素数が5の倍数でないものも存在する。これらテルペン類は非常に多くの種類が存在し、その用途も工業製品の原料、食品品、化粧品、医薬品など多岐にわたる。またテルペンは植物の香り成分としても知られており、特に針葉樹中に多く存在する。本MSTipsではスギとヒノキの木材中のテルペン類をサーマルデソープション(TD)-GC-TOFMSを用いて分析したので紹介する。

実験

サンプルには市販のスギとヒノキの乾燥木材を用いた。それぞれ30mgをTDサンプルチューブに封入して120°Cで1時間加熱し、揮発成分を抽出した。Table 1にTD-GC-MSの測定条件を示す。

Table 1 Measurement conditions

TD conditions		GC conditions	
Thermal Desorption	TD-100xr (Markes International Ltd)	Gas Chromatograph	8890 GC (Agilent Technologies)
Sample tube type	Empty	Column	ZB-5MSi (Phenomenex) 30m x 0.25mm, 0.25μm
Tube desorption	120°C(60min), 20mL/min, Splitless	Oven Temperature	40°C(2min)-10°C/min -300°C(10min)
Focusing trap type	General purpose Hydrophobic (T2)	Carrier flow	He, 2.0mL/min
Trap cooling	0 °C	MS conditions	
Trap desorption	280°C(2min), 100mL/min, Split50:1	Spectrometer	JMS-T2000GC (JEOL Ltd.)
		Ion source	El/FI combination
		Ionization	El(70eV), FI
		Ion source temperature	250 °C (El)
		Mass range	<i>m/z</i> 10-800

測定結果

Figure 1にスギとヒノキのTICクロマトグラムを示す。スギからはセスキテルペン類とジテルペン類が同程度検出され、ヒノキからは主としてセスキテルペン類が検出された。

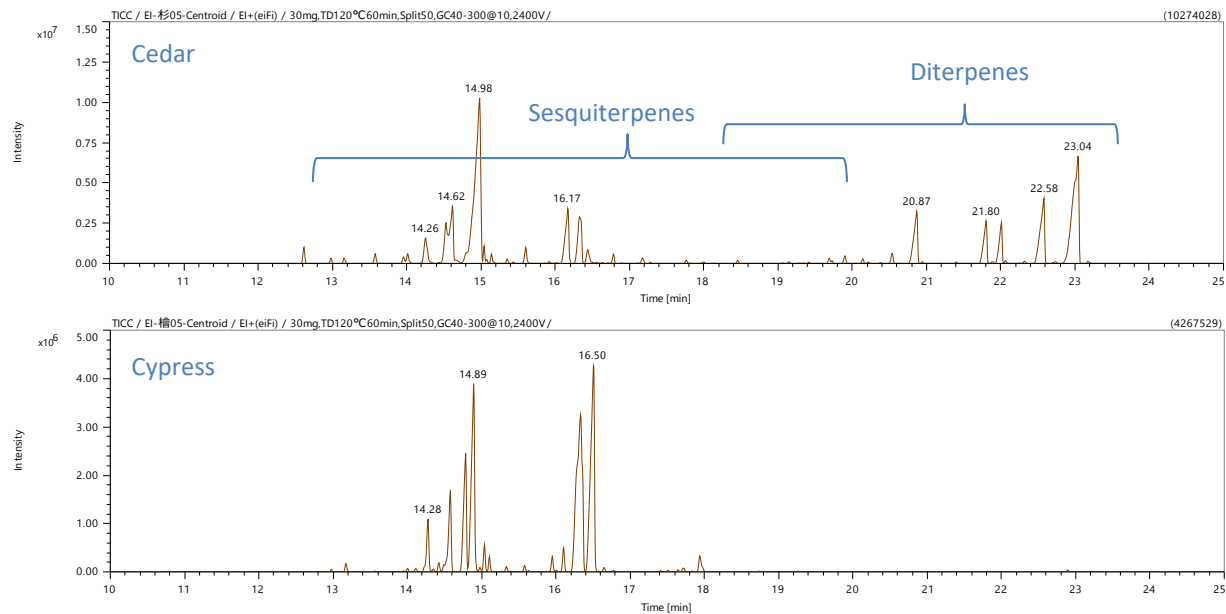


Figure 1 TIC chromatograms

Figure 2にmsFineAnalysis AIの差異分析結果を示す (12:00-17:00を拡大)。ID017-19はいずれも組成式 $C_{15}H_{26}O$ のセスキテルペノイドであるが、ID017 エピ-クブネールはスギから強く検出、ID018 τ -ムウロールは両者で同程度検出、ID019 α -カジノールはヒノキから強く検出された。これらの成分は構造が類似していることからマススペクトルも類似しているが、msFineAnalysis AIではリテンションインデックス(RI)解析によりこれらを正しく選択することが可能である。

Peak list *Details are shown in Table2

Overlaid chromatograms (blue : cedar, red : cypress)

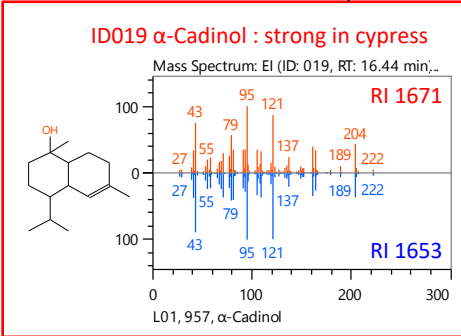
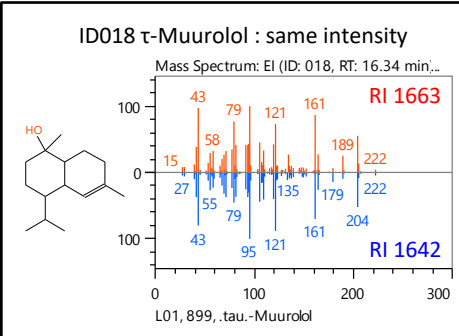
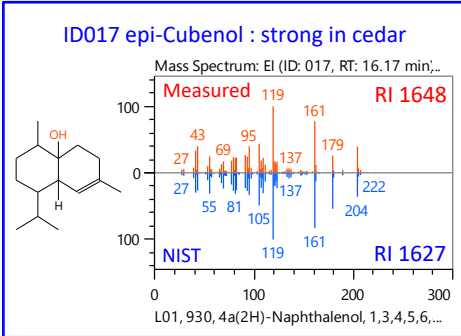


Figure 2 Difference analysis result using msFineAnalysis AI

Table2にピークリストを示す。32成分中2成分(ID021, ID025)はNISTライブラリー未登録物質であったが、AI構造解析により構造式を導出することができた。

Table 2 Peak list of msFineAnalysis AI
(blue : Strong in Cedar, red : Strong in Cypress, White : Same intensity)

General					Component Analysis		Total Result									
ID	RT [min]	RI [iu]	Class	Log2(B/A)	Compound Name	CAS# / PubChem CID	Lib.	Similarity / AI Score	Lib. RI [iu]	ARI [iu]	Formula	DBE	Calculated m/z	Mass Error [mDa]	Isotope Matching	EI Fragment Coverage
001	12.62	1357	A Only	< -4	α -Cubebene	17699-14-8	mainlib	896	1351	6	C15 H24	4.0	204.18725	0.92	0.93	100
002	12.98	1385	A > B	-2.60	Copaene	3856-25-5	mainlib	913	1376	9	C15 H24	4.0	204.18725	1.01	0.96	100
003	13.16	1398	A Only	< -4	(1R,2S,6S,7S,8S)-8-Isopropyl-1-methyl-3-methylenetricyclo[4.4.0.0.2,7]decane-rel-	18252-44-3	mainlib	898	1432	34	C15 H24	4.0	204.18725	0.81	0.90	100
004	13.58	1431	A Only	< -4	Caryophyllene	87-44-5	mainlib	944	1419	12	C15 H24	4.0	204.18725	0.85	0.81	95
005	13.96	1461	A Only	< -4	(1S,4S,4aS)-1-Isopropyl-4,7-dimethyl-1,2,3,4,4a,5-hexahydronaphthalene	267665-20-3	mainlib	904	1458	3	C15 H24	4.0	204.18725	0.93	0.75	100
006	14.01	1465	A > B	-3.02	Humulene	6753-98-6	mainlib	871	1454	11	C15 H24	4.0	204.18725	0.94	0.79	100
007	14.26	1485	A = B	-1.11	Cadina-1(6),4-diene,t rans-	20085-11-4	mainlib	930	1474	11	C15 H24	4.0	204.18725	1.02	0.96	100
008	14.52	1506	A Only	< -4	(3R,3aR,3bR,4S,7R,7aR)-4-Isopropyl-3,7-dimethyloctahydro-1H-cyclopenta[1,3]cyclopropa[1,2]benzen-3-ol	38230-60-3	mainlib	781	1493	13	C15 H26 O	3.0	222.19782	1.06	0.74	100
009	14.62	1514	A = B	-1.09	α -Murolene	10208-80-7	mainlib	914	1499	15	C15 H24	4.0	204.18725	0.88	0.97	100
010	14.83	1532	B Only	> 4	Naphthalene, 1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-7-methyl-4-methylene-1-(1-methylethyl)-, (1 α ,4 α B,8 α A)-	39029-41-9	mainlib	874	1513	19	C15 H24	4.0	204.18725	0.38	0.98	100
011	14.98	1545	A > B	-2.46	Amorphene,delta-	189165-79-5	mainlib	821	1512	33	C15 H24	4.0	204.18725	0.93	0.99	100
012	15.08	1554	B Only	> 4	Naphthalene, 1,2,4a,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-, (1S-[1 α ,4 α B,8 α A)]-	24406-05-1	mainlib	912	1538	16	C15 H24	4.0	204.18725	0.46	0.93	100
013	15.14	1559	A = B	-0.72	α -Calacorene	21391-99-1	mainlib	898	1542	17	C15 H20	6.0	200.15595	0.94	0.90	100
014	15.36	1577	A = B	-1.34	4-Isopropyl-6-methyl-1-methylene-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene	50277-34-4	mainlib	937	1563	14	C15 H20	6.0	200.15595	0.91	0.85	100
015	15.60	1597	A > B	-2.99	(5S,6R,7S,10R)-7-Isopropyl-2,10-dimethylspiro[4.5]dec-1-en-6-ol	72203-99-7	mainlib	852	1586	11	C15 H26 O	3.0	222.19782	0.78	0.86	100
016	15.96	1629	B Only	> 4	4a(2H)-Naphthalenol, 1,3,4,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-, (1S,4S,4aS,8aR)-	73365-77-2	mainlib	861	1614	15	C15 H26 O	3.0	222.19782	0.49	0.95	100
017	16.17	1648	A > B	-3.57	4a(2H)-Naphthalenol, 1,3,4,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-, (1S,4R,4aS,8aR)-	19912-67-5	mainlib	930	1627	21	C15 H26 O	3.0	222.19782	0.76	0.99	100
018	16.34	1663	A = B	0.56	τ -tau-Murolol	19912-62-0	mainlib	899	1642	20	C15 H26 O	3.0	222.19782	0.44	0.99	100
019	16.44	1671	A < B	-2.80	α -Cadinol	481-34-6	mainlib	957	1653	25	C15 H26 O	3.0	222.19782	0.50	0.94	100
020	16.78	1702	A Only	< -4	(1R,7S,E)-7-Isopropyl-4,10-dimethylenecyclodec-5-enol	81968-62-9	mainlib	795	1690	12	C15 H24 O	4.0	202.18217	0.93	0.88	100
* 021	17.18	1739	A Only	< -4	3,5,8a-trimethyl-6,9-dihydrobenzo[f][1]benzofuran-4-one	792_162897448	AI	832	-	-	C15 H16 O2	8.0	228.11448	0.47	0.78	95
022	17.76	1793	A = B	-1.15	Khusinol acetate	78405-34-2	mainlib	728	1825	32	C17 H26 O2	5.0	-	-	-	100
023	17.96	1813	B Only	> 4	Tau-Cadinol acetate	149197-48-8	mainlib	867	1805	8	C17 H28 O2	4.0	264.20838	0.40	0.88	100
024	19.69	1985	A Only	< -4	Phenanthrene, 7-ethenyl-1,2,3,4,4a,4b,5,6,7,9,10,10a-dodecahydro-1,1,4a,7-tetramethyl-, [4aS-(4aa,4ab,7b,10aB)]-	1686-56-2	mainlib	882	1960	25	C20 H32	5.0	272.24985	0.70	0.88	100
* 025	19.90	2008	A Only	< -4	(2-acetyloxy-4,4,8-trimethyl-9-tricyclo[6.3.1.01,5]dodecanyl) acetate	419_163050904	AI	781	-	-	C19 H30 O4	5.0	322.21386	0.64	0.78	100
026	20.14	2033	A Only	< -4	(4aS,10aS)-7-Isopropyl-1,1,4a-trimethyl-1,2,3,4,4a,5,6,9,10,10a-decahydrophenanthrene	41577-36-0	mainlib	893	2036	3	C20 H32	5.0	272.24985	1.19	0.92	100
027	20.54	2076	A Only	< -4	Phenanthrene, 1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-1,1,4a-trimethyl-7-(1-methylethyl)-, (4aS-trans)-	19407-28-4	mainlib	922	2054	22	C20 H30	6.0	270.23420	0.96	0.92	100
028	20.87	2112	A Only	< -4	(4aS,4bR,10aS)-7-Isopropyl-1,1,4a-trimethyl-1,2,3,4,4a,4b,5,6,10,10a-decahydrophenanthrene	35241-40-8	mainlib	933	2080	32	C20 H32	5.0	272.24985	1.07	0.86	100
029	21.80	2217	A Only	< -4	(1R,4aR,4bS,7R,10aR)-1,4a,7-Trimethyl-7-vinyl-1,2,3,4,4a,4b,5,6,7,9,10,10a-decahydrophenanthrene-1-carbaldehyde	3855-14-9	mainlib	931	2185	32	C20 H30 O	6.0	286.22912	0.60	0.98	100
030	22.00	2241	A Only	< -4	Phyllocladanol	27898-42-6	mainlib	869	2210	31	C20 H34 O	4.0	290.26042	0.79	0.89	100
031	22.57	2308	A Only	< -4	((1R,4aR,4bS,7R,10aR)-1,4a,7-Trimethyl-7-vinyl-1,2,3,4,4a,4b,5,6,7,9,10,10a-decahydrophenanthren-1-yl)methanol	24563-84-6	mainlib	857	2270	38	C20 H32 O	5.0	288.24477	0.76	1.00	100
032	23.03	2364	A Only	< -4	Ferruginol, cis-	-	mainlib	862	2370	6	C20 H30 O	6.0	286.22912	1.20	0.99	100

Figure 3にID025の構造解析結果を示す。テルペノイドのひとつクロパンジオールジアセタートを上位候補(6位/643候補)として導出することができた。

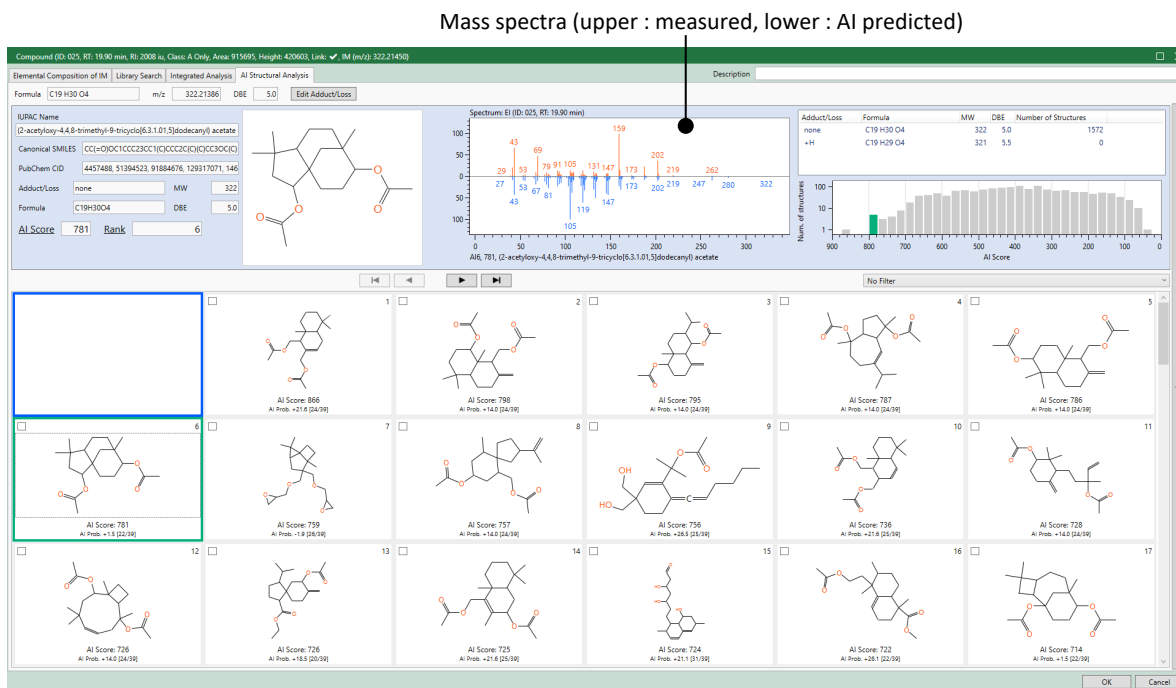


Figure 3 AI structure analysis result of peak ID025

まとめ

TD-GC-TOFMSとmsFineAnalysis AIにより木材中のテルペン類の分析を行った。テルペン類の分析は複雑であるが、msFineAnalysis AIの差異分析、リテンションインデックス解析、AI構造解析により良好な結果を得ることができた。