

GC-TOFMSとAI構造解析によるスペアミント精油の香気成分解析

関連製品：質量分析計(MS)

はじめに

スペアミントは、シソ科ハッカ属の植物である。古くからハーブの1つとして知られており、甘く爽やかな香りがする。料理やハーブティー、デザートなどに生の葉がよく用いられており、歯磨き粉やチューイングガムのフレーバーとしても多用されている。スペアミントの香りにはアロマテラピー効果があるので、疲れた心身に活力を与え気分をリフレッシュさせたい時、頭をすっきりとさせたい時などに、おすすめの香りである。

本MSTipsでは、スペアミント精油の香気成分について、ガスクロマトグラフ-飛行時間質量分析法(GC-TOFMS)での分析結果を紹介する。精油は、植物の花、葉、種子などから抽出した天然の素材なので、NISTデータベース未登録物質が含まれていることが予想されるため、AI構造解析が可能なJMS-T2000GCとmsFineAnalysis AIを分析に用いた。

実験

サンプルには、市販のスペアミント精油をヘキサン溶液で1/2に希釈し用いた。GC-MS測定にはJMS-T2000GC AccuTOF™ GC-Alpha（日本電子製）を用いた(Figure 1)。MSのイオン源にはEI/FI/FD共用イオン源を使用し、イオン化法はEI法およびソフトイオン化法としてFI法を用いた。得られたデータはmsFineAnalysis AI（日本電子製）にて解析した。その他、詳細な測定条件はTable1に示す。



Figure 1 JMS-T2000GC AccuTOF™ GC-Alpha

Table 1 Measurement conditions

GC conditions	
Gas Chromatograph	8890 GC (Agilent Technologies)
Column	HP-1MS (Agilent Technologies) 30m x 0.32mm, 0.25μm
Inlet	250 °C, Split 50:1
Oven temperature	40°C(1min) - 15°C/min - 250°C(1min)
Carrier flow	He, 1.5mL/min
MS conditions	
Spectrometer	JMS-T2000GC (JEOL Ltd.)
Ion source	EI/FI combination
Ionization	EI(70eV, 250 °C), FI
Mass range	m/z 33-800
Analysis software	msFineAnalysis AI

測定結果

Figure 2に、スペアミント精油のTICクロマトグラムを示す。高さ閾値0.015%以上として37成分が検出された。メイン成分として甘く爽やかな香りのするCarvoneが検出され、甘酸っぱく爽やかな香りのLimoneneが次いで強く検出された。

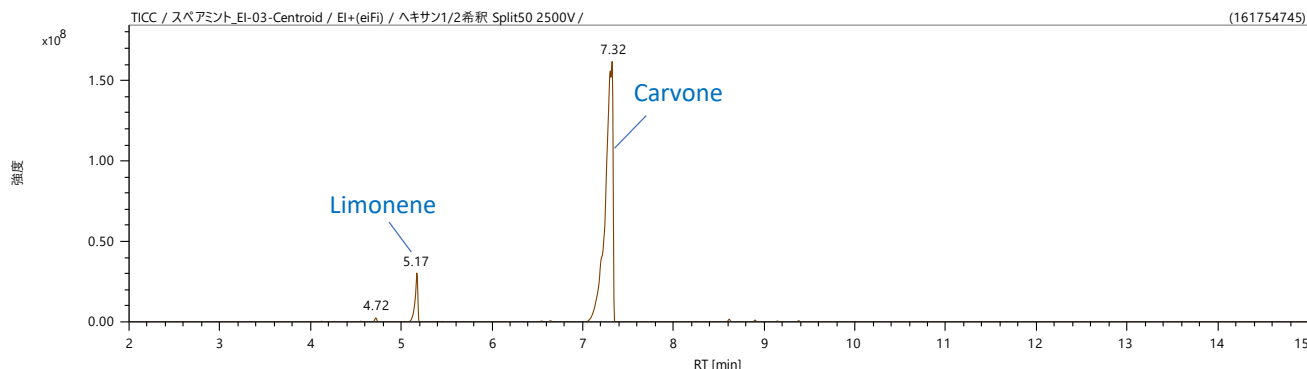


Figure 2 TIC chromatograms of spearmint essential oil

この資料に掲載した商品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸出管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは当社までお問い合わせください。

Table 2に、スペアミント精油から検出された37の香気成分の統合解析結果一覧を示す。確認された37成分のうち6成分はNISTデータベース未登録であったがAI構造解析により化合物名と構造式を導出することができた。また、Figure 3に、2番目に強く確認されたLimonene付近を拡大したTICCを示す。デコンボリューションピーク検出により、低強度の成分でも共溶出成分として識別され検出された。この共溶出成分ID010も、NISTライブラリーデータベースに未登録の未知物質であったが、以下に示したようにAI構造解析機能により構造式候補を算出することができた。

Table 2 List of integrated analysis results of spearmint essential oil components

クロマトグラム/スペクトル情報					統合解析結果								
ID	RT [min]	RI [iu]	高さ [%]	IM m/z	化合物名	Lib.	類似度 / AIスコア	組成式	DBE	m/z (計算)	質量誤差 [mDa]	同位体 マッチング	EIフラグメ ントカバー 率
001	3.65	887	0.02	128.11939	Furan, 2,5-diethyltetrahydro-	mainlib	823	C8 H16 O	1.0	128.11957	-0.18	0.92	100
002	3.94	914	0.03	136.12440	5,5-Dimethyl-1-vinylbicyclo[2.1.1]hexane	mainlib	865	C10 H16	3.0	136.12465	-0.25	0.93	100
003	4.12	931	0.26	136.12439	α -Pinene	mainlib	928	C10 H16	3.0	136.12465	-0.27	0.98	100
004	4.51	967	0.03	136.12426	1-methyl-5-(2-methylpropyl)cyclopenta-1,3-diene	AI	833	C10 H16	3.0	136.12465	-0.39	0.99	75
005	4.55	970	0.25	136.12445	β -Pinene	mainlib	920	C10 H16	3.0	136.12465	-0.20	0.98	100
006	4.72	986	1.63	136.12465	β -Myrcene	mainlib	806	C10 H16	3.0	136.12465	0.00	0.72	88
007	4.83	996	0.02	136.12422	Bicyclo[3.1.0]hexane, 4-methylene-1-(1-methylethyl)-	mainlib	731	C10 H16	3.0	136.12465	-0.44	0.98	100
008	4.99	1011	0.08	136.12399	(+)-4-Carene	mainlib	909	C10 H16	3.0	136.12465	-0.66	0.97	100
009	5.03	1015	0.03	134.10854	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	mainlib	874	C10 H14	4.0	134.10900	-0.46	0.99	100
010	5.13	1024	0.36	154.13503	3-ethyl-4-methylhept-3-en-2-one	AI	830	C10 H18 O	2.0	154.13522	-0.18	0.90	90
011	5.17	1028	18.99	136.12463	Limonene	mainlib	931	C10 H16	3.0	136.12465	-0.02	0.36	100
012	5.30	1040	0.02	136.12411	β -Ocimene	mainlib	835	C10 H16	3.0	136.12465	-0.55	0.96	100
013	5.41	1051	0.17	136.12447	γ -Terpinene	mainlib	880	C10 H16	3.0	136.12465	-0.18	0.94	100
014	5.45	1055	0.17	154.13487	7-Oxabicyclo[2.2.1]heptane, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	mainlib	772	C10 H18 O	2.0	154.13522	-0.35	0.98	100
015	5.71	1080	0.05	136.12413	Cyclohexene, 3-methyl-6-(1-methylethylidene)-	mainlib	856	C10 H16	3.0	136.12465	-0.52	0.99	100
016	5.74	1083	0.03	168.11387	(2R)-6-oxo-2-prop-2-enylheptanal	AI	792	C10 H16 O2	3.0	168.11448	-0.61	0.75	93
017	6.03	1111	0.11	172.14573	3-Octanol, acetate	mainlib	915	C10 H20 O2	1.0	172.14578	-0.05	0.96	100
018	6.24	1132	0.08	154.13508	Cyclohexanone, 5-methyl-2-(1-methylethyl)-, (2R-cis)-	mainlib	840	C10 H18 O	2.0	154.13522	-0.13	0.93	100
019	6.34	1142	0.02	154.13484	Cyclohexanone, 5-methyl-2-(1-methylethyl)-, trans-	mainlib	748	C10 H18 O	2.0	154.13522	-0.38	0.99	100
020	6.54	1162	0.32	154.13495	3-Cyclohexen-1-ol, 4-methyl-1-(1-methylethyl)-, (R)-	mainlib	851	C10 H18 O	2.0	154.13522	-0.27	0.81	100
021	6.64	1172	0.43	152.11957	(+)-Dihydrocarvone	mainlib	886	C10 H16 O	3.0	152.11957	0.00	0.71	100
022	6.92	1200	0.05	154.13478	Cyclohexanol, 2-methyl-5-(1-methylethenyl)-, [1S-(1a,2b,5a)]-	mainlib	754	C10 H18 O	2.0	154.13522	-0.44	0.96	100
023	7.30	1241	100.00	152.11158	(-)-Carvone	mainlib	906	C10 H14 O	4.0	150.10392	-1.00	0.67	90
024	7.44	1256	0.03	166.09856	Carvone oxide	mainlib	782	C10 H14 O2	4.0	166.09883	-0.27	0.55	100
025	7.74	1288	0.02	194.16600	2-tert-butyl-3,4-dimethyl-5-propan-2-ylfuran	AI	776	C13 H22 O	3.0	194.16652	-0.51	0.72	100
026	7.96	1312	0.19	196.14593	Dihydro carveol acetate	mainlib	896	C12 H20 O2	3.0	196.14578	0.15	0.88	100
027	8.24	1344	0.22	194.12967	2-Cyclohexen-1-ol, 2-methyl-5-(1-methylethenyl)-, acetate, cis-	mainlib	904	C12 H18 O2	4.0	194.13013	-0.46	0.92	100
028	8.46	1368	0.14	164.11951	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-2-(2-pentenyl)-, (2Z)-	mainlib	880	C11 H16 O	4.0	164.11957	-0.06	0.76	100
029	8.62	1386	1.13	204.18671	(-)- β -Bourbonene	mainlib	889	C15 H24	4.0	204.18725	-0.54	0.90	100
030	8.90	1419	0.74	204.18654	Caryophyllene	mainlib	919	C15 H24	4.0	204.18725	-0.71	0.91	95
031	8.96	1427	0.04	204.18648	heptan-4-yl-1,2-dimethylbenzene	AI	827	C15 H24	4.0	204.18725	-0.77	0.81	100
032	9.08	1441	0.03	204.18640	cyclopropallindene	AI	857	C15 H24	4.0	204.18725	-0.85	0.93	100
033	9.14	1449	0.38	204.18671	cis- β -Farnesene	mainlib	937	C15 H24	4.0	204.18725	-0.54	0.90	100
034	9.26	1463	0.04	204.18656	Germacrene D	mainlib	711	C15 H24	4.0	204.18725	-0.69	0.97	100
035	9.38	1477	0.50	204.18649	Germacrene D	mainlib	887	C15 H24	4.0	204.18725	-0.76	0.85	100
036	9.68	1514	0.03	204.18637	Naphthalene, 1,2,3,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-, (1S-cis)-1H-Cycloprop[e]azulen-4-ol, decahydro-1,1,4,7-tetramethyl-, [1aR-1a α ,4 β ,4a β ,7a β ,7b β]-	mainlib	823	C15 H24	4.0	204.18725	-0.89	0.93	100
037	10.21	1581	0.10	222.19707		mainlib	828	C15 H26 O	3.0	222.19782	-0.75	0.99	100

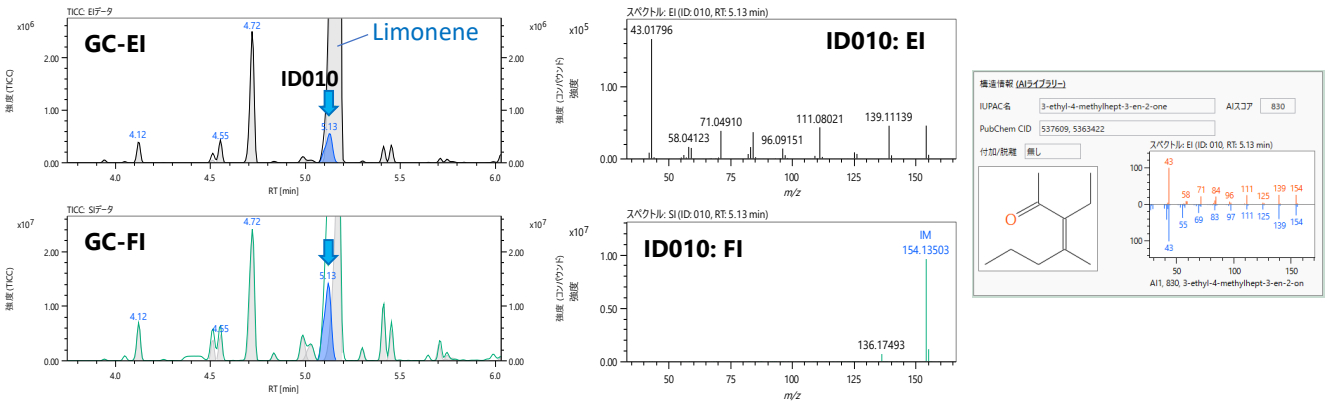


Figure 3 TIC chromatograms (left), mass spectrum (center), AI structural analysis results summary (right) of spearmint essential oil components

まとめ

JMS-T20000GCを用いたGC-TOFMSとmsFineAnalysis AIにより、スペアミント精油中の香気成分解析を行った。msFineAnalysis AIのデコンボリューションピーク検出により共溶出成分も見逃さず検出できた。また、検出された成分にはNISTデータベース未登録物質もあったがAI構造解析により化合物名と構造式を導出することができた。本装置と本ソフトウェアがGC-MSによる天然由来サンプルの香気成分中の未知物質解析に有効であることが確認できた。