

Instrument: Pegasus® BTX

水素キャリアガスを用いた Pegasus BTX によるジンジャー精油の分析とグレード判別

LECO Corporation: Saint Joseph, Michigan USA

Key Words: Fast GC, Hydrogen, TOFMS, Flavor and Fragrance, Essential oil, Ginger oil, Quality control



Introduction

ジンジャー精油 (Ginger Essential Oil, ジンジャーEO) は、ショウガ (*Zingiber officinale*) の根茎から抽出され、その香り、薬理作用、料理への応用価値から長い歴史を持ちます。古代中国やインドに遡る利用史があり、多用途な応用と治療効果で珍重されてきました。

ジンジャーEO は、温かみのあるスパイシーな香りで知られ、アロマテラピーでは吐き気の緩和、消化促進、筋肉痛の軽減に用いられます。料理分野では特にアジア料理やインド料理に深みと複雑さを加えるために使用されます。また、抗炎症作用や抗酸化作用を持つことから、スキンケアにおいても健康な肌や髪の維持に役立つ成分として評価されています。

ジンジャーEO の化学組成は複雑で、ジングロール (gingerol)、ショウガオール (shogaol)、ジンギベレン (zingiberene) などの生理活性化合物を含みます。ガスクロマトグラフィー質量分析 (GC-MS) は、ジンジャーEO の品質や純度を評価するために一般的に用いられ、産業基準や規制要件を満たしているか確認する際に重要です。

精油のグレードを区別することは、香料、フレーバー、食品業界において非常に重要です。高品質の EO は純粋で改ざんされておらず、天然の特性を保つため精密な抽出方法で得られます。一方、低品質の EO は希釈や混入、精製度の低い抽出方法で得られることがあります。香り・味・治療効果が損なわれる可能性があります。そのため、香料業界では、精油の品質パラメータを迅速かつ確実に評価できる手法が求められます。

本アプリケーションノートでは、LECO 社の新型 Pegasus BTX GC-TOFMS を用い、従来のヘリウム (He) ベース法から、高速かつ信頼性の高い水素 (H₂) ベース法への変換を紹介します。本質量分析計は広いダイナミックレンジと低フェムトグラムレベルでの高感度を有し、豊富成分と微量成分を同時に検出可能です。また、ChromaTOF® Sync ソフトウェアを活用して、ジンジャーEO の異なるグレード間の差異を明確にし、それぞれのマーカー成分を特定しました。

Experimental

4種類のジンジャーEOグレードを分析しました。サンプルは注入前にヘキサン中で0.1% (v/v) に希釈しました。n-アルカン標準 (C7-C30) はヘキサン中で10 mg/Lに希釈し、線形保持指数 (RI) 計算のため、同一のクロマトグラフィー条件で分析しました。表1に、従来のヘリウム法および最適化された水素法で適用した機器条件を示します。

表1: HeおよびH₂ベース法での装置条件

GC	Agilent 8890	
注入口	1 μ L スプリット比 200:1 at 250 °C	
キャリアガス	He 1.4 mL/min	H ₂ 1.26 mL/min
カラム	Rxi-5Sil MS 30 m x 0.25 mm ID x 0.25 μ m f.	Rxi-5Sil MS 20 m x 0.18 mm ID x 0.18 μ m f
オーブン温度	50 °C (0.1分保持) → 8.5 °C/min で 280 °まで昇温 (5分保持)	50 °C (0.1分保持) → 20 °C/min で 280 °まで昇温 (5分保持)
ransfer Line	280 °C	280 °C
MS	LECO Pegasus BTX TOFMS	
イオン源	250 °C	
質量範囲	40 to 400 m/z	
取得速度	10 spectra/s	20 spectra/s

Results

ガスクロマトグラフィーにおけるキャリアガスとして水素 (H₂) が採用される主な理由の一つは、ヘリウム (He) に比べて線速度が高い場合の分析効率の良さにあります。H₂は粘度が低く拡散性が高いため、同等のクロマトグラフィー分離能を維持しつつ、分析時間の短縮が可能です。図1には、従来のHe法とH₂法に変換したクロマトグラムの比較を示します。

方法変換は [Application Note 203-821-651](#) で紹介されている Restek 社の EZGC Method Translator ツールを使用して行いました。ジンゲロール (Gingerol, CAS: 23513-14-6) の保持時間に基づくと、H₂キャリアガスを使用することで、従来のHe法と比べて分析時間を約60%短縮できました。

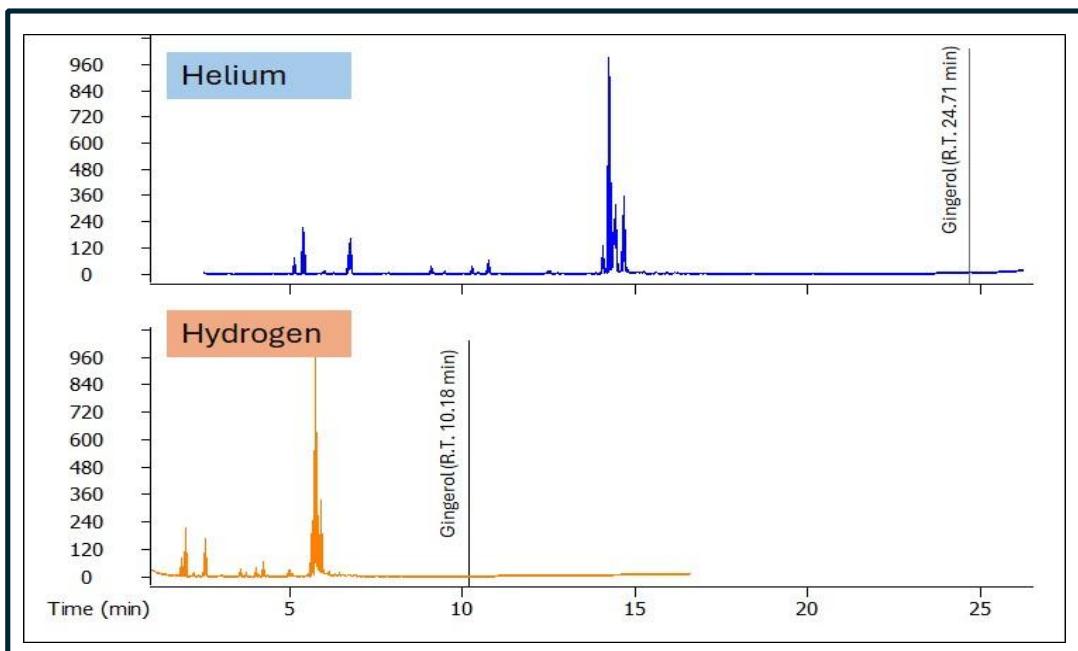


図1. 従来のHe最適化GC-MS法(青)とH₂変換法(オレンジ)の比較

図2では、H₂キャリアガスに切り替えてクロマトグラフィー分離能が維持され、場合によっては向上することを示しています。上部（薄灰色）はボルニルアセテート（Bornyl acetate, CAS: 76-49-3）とウンデカン-2-オン（Undecan-2-one, CAS: 112-12-9）の分離、下部（濃青色）は(E)- β -ファルネセン（ β -Farnesene, CAS: 18794-84-8）とセスキサビネン（Sesquisabinene, CAS: 58319-04-3）の分離を示しており、いずれも H₂法が He 法よりも優れた分離性能を示しました。

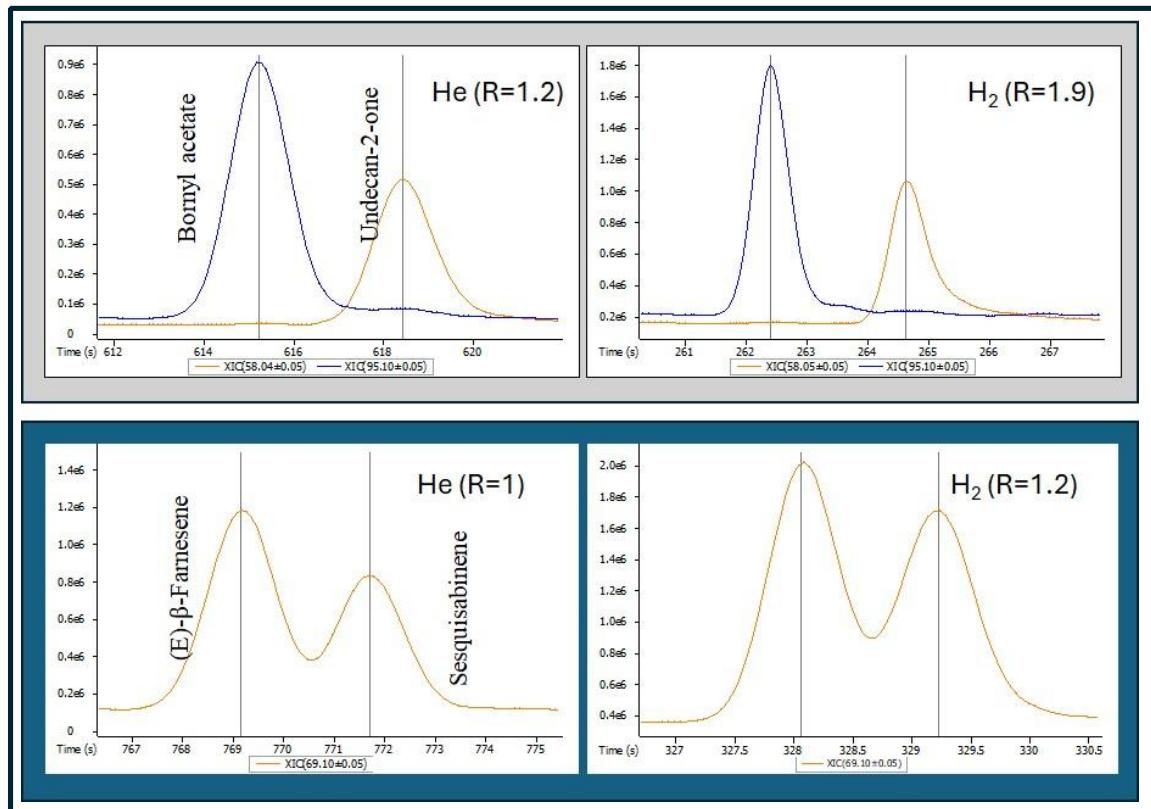


図2. He法とH₂法によるGCのクロマトグラフィー分離能比較

表2では、HeおよびH₂キャリアガス使用時のTOFMSのスペクトル品質の比較を示します。代表的な化合物を選び、NIST MS ライブライアリを用いて類似度スコアを比較しました。従来、H₂キャリアガス下ではイオン源内での化学反応によりスペクトルが歪み、He 使用時より類似度が低下することがありました。しかし本研究では、両キャリアガスでほぼ同等のライブラリスコアを得られ、どちらでも信頼性の高い同定が可能であることを示しています。

表2. He法とH₂法の質量スペクトル品質比較。

Name	CAS	Similarity He	Δ RI He	Similarity H ₂	Δ RI H ₂
α -Pinene	80-56-8	935	1	940	3
Camphene	79-92-5	948	0	926	0
Geraniol	106-24-1	937	0	871	5
Geranal	141-27-5	928	3	805	2
Copaene	3856-25-5	848	7	920	5
β -Elemene	515-13-9	913	8	896	2
Curcumene <AR>	644-30-4	932	5	919	0
α -Zingiberene	495-60-3	908	6	868	2
β -Bisabolene	495-61-4	952	4	938	1
β -Sesquiphellandrene	20307-83-9	921	6	885	3
Average		922	4	897	2.3

図3は、ジンゲロールの質量分離スペクトルをHeおよびH₂キャリアガス下で比較したものです。NISTライブラリの参照スペクトルと比較しても、明らかな違いは観察されません。これはLECOのStayClean®イオン源の特殊なオープン設計により、H₂キャリアガス下でもイオン化が影響を受けないためです。詳細は [Application Note 203-821-569](#) を参照してください。

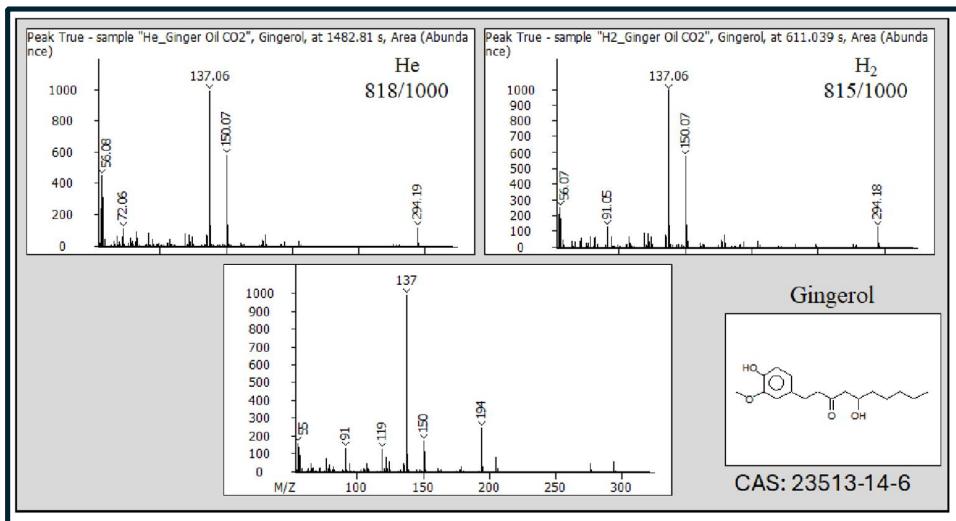


図3. ヘリウムと水素キャリアガスそれぞれを用いた場合でのEI-MSフラグメンテーション例

精油のグレードは、最終的な香料製品の品質、一貫性、安全性に大きく影響するため、産業上非常に重要です。本研究では、ChromaTOF Sync ソフトウェアを用いて4種類のジンジャーEOグレードの識別マーカーを簡便に特定しました。ChromaTOF Sync は高品質 TOFMS データを対象に、自動ピーク検出とデコンボリューションを行い、サンプルセット内のピーク情報をまとめるデータ処理ツールです。

図4では、主成分分析(PCA)スコアプロットによるサンプルのクラスタリング結果(上部)と、差異を示すヒートマップ(下部)を示しています。ヒートマップにより、サンプル間の違いを迅速に把握することが可能となります。

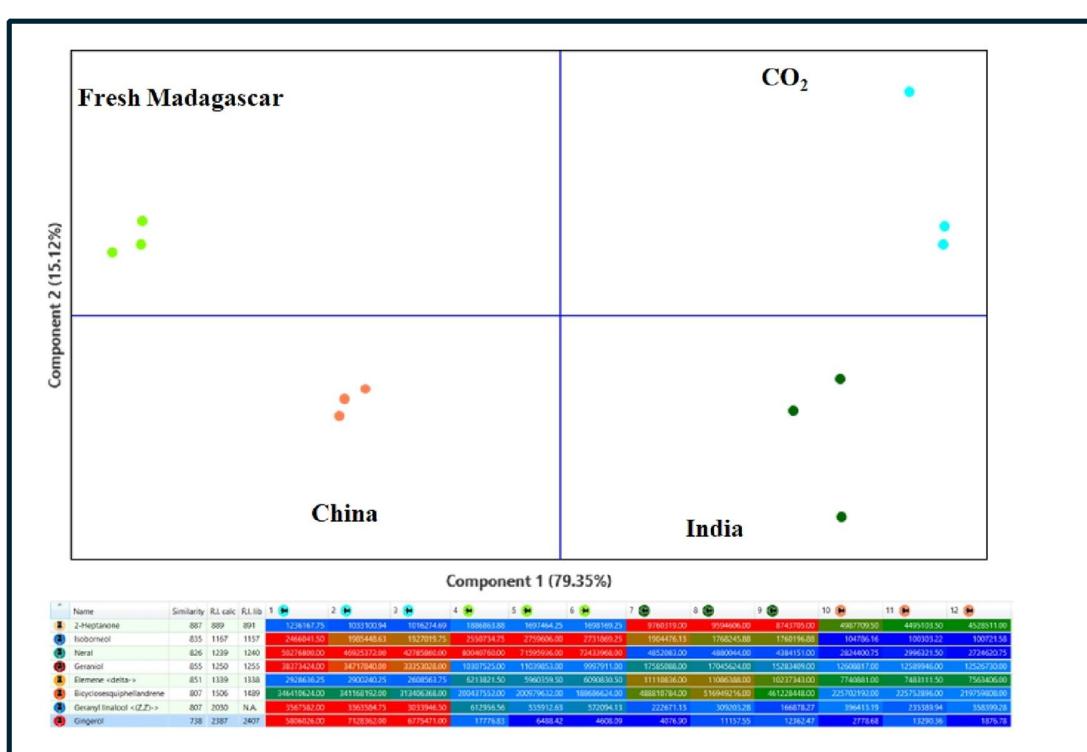


図4. PCAスコアプロット(上)および差異成分を示すヒートマップ(下)。

図5 (a-c). グレード間で差異を示す成分の例を、質量スペクトル情報および香気特性とともに示しています。デコンボリューションされた質量スペクトルを ChromaTOF Sync で NIST MS ライブライ検索し、保持指数 (RI) 計算とフィルタリングを行うことで同定しました。ChromaTOF Sync はデータレビューが容易で、EO 組成の解析やグレード判別に有用です。また、元データへのリンクは保持されるため、統合方法やヒット割当などのパラメータを遡って変更することも可能です。

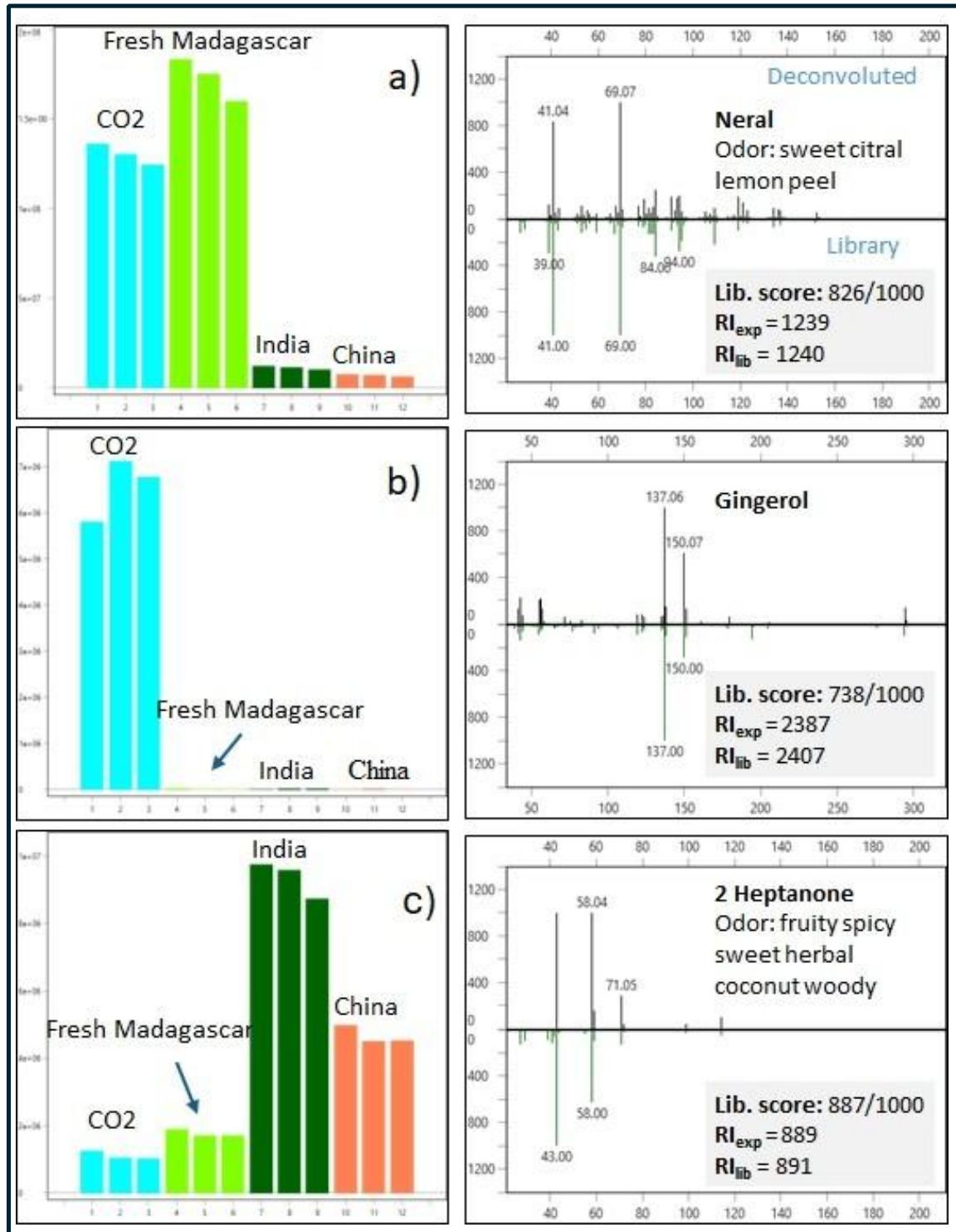


図5 (a-c). グレード別ジンジャーEOのマーカー成分例。質量スペクトル情報と香気特性を併記

Pegasus BTX による高感度かつ全質量範囲のノンターゲットデータは、微量成分であっても重要な差異成分の発見を可能にします。また、ChromaTOF ソフトウェアとデコンボリューションは、共溶出やマトリックス干渉から特徴成分を抽出する上で不可欠です。例えば、CO₂ 抽出のジンジャーEO グレードでは、微量の香気活性種 2 成分が存在することが判明しました（図 6）。

ゲルマクレン b (Germacrene b) とベータ-カラコレン (Beta-Calacorene) は共溶出しており、TIC 質量スペクトル（図 6a）ではライプラリマッチが困難ですが、デコンボリューションにより明瞭な質量スペクトルが得られ、両成分を高信頼度で同定できました（図 6b,c）。

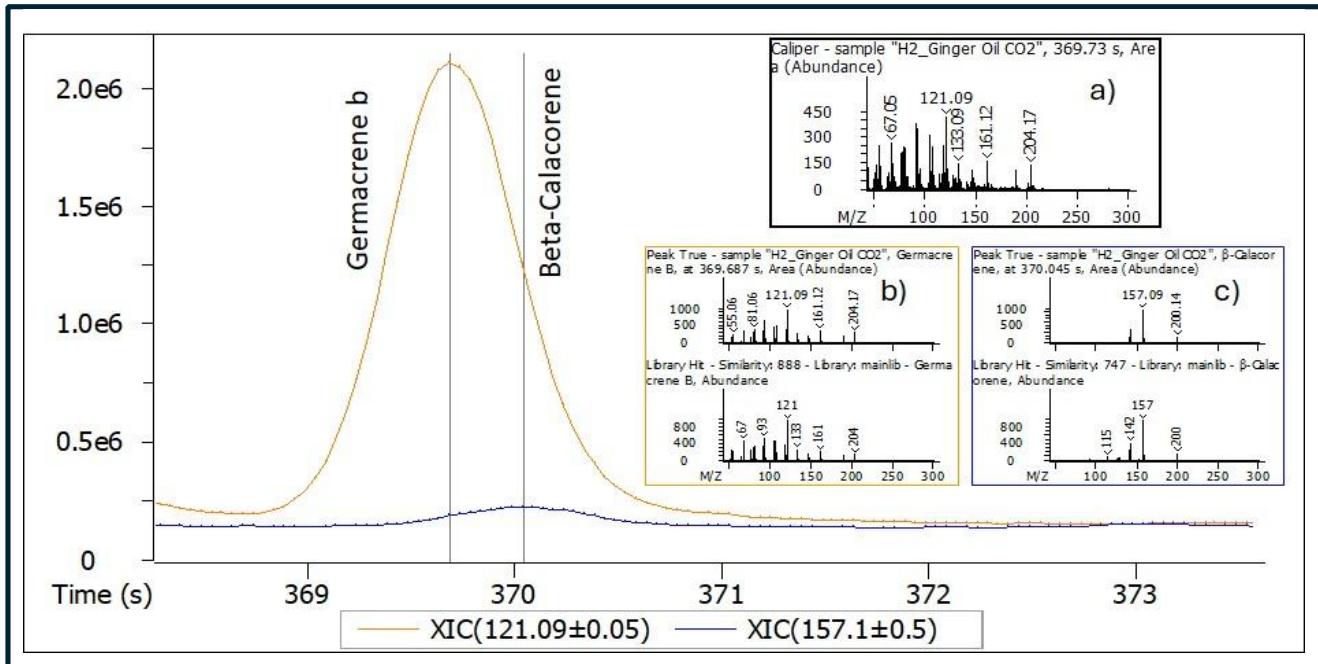


図 6. 共溶出する微量成分 2 つの検出、デコンボリューション、および同定。

Conclusions

本アプリケーションノートは、Pegasus BTX GC-TOFMS を用いた H₂キャリアガス下での精油高速分析における有効性を示しています。H₂使用によってクロマトグラフィー性能や質量スペクトル品質が損なわれることではなく、分析時間を 60% 短縮でき、日々のスループットが向上しました。また、ChromaTOF Sync はサンプルを起源や品質に基づき効果的にクラスタリングし、特徴成分の発見を支援しました。この情報により、原料選定や新規香料開発における判断精度が向上し、日常的なサンプル解析にも信頼性をもたらします。



LECO Corporation | 3000 Lakeview Avenue | St. Joseph, MI 49085 | Phone: 800-292-6141 | 269-985-5496

info@leco.com • www.leco.com | ISO-9001:2015 Certified | LECO is a registered trademark of LECO Corporation.

Pegasus, ChromaTOF are registered trademarks of LECO Corporation.