

## 【はじめに】

アプリケーションシート No.Q001ではイオン付着イオン化質量分析法 (IAMS)のSCAN分析により植物油脂の各種成分を分子イオンスペクトルとして検出できる例を示しました。ここでは植物油脂中の含有成分の詳細分析の例としてグリシドール脂肪酸エステル類の微量成分の定量を行った例を報告します。



油脂中に微量含まれるグリシドール脂肪酸が何かしらの工程を経てグリシドール(発がん性物質)になるのでは？との見解からグリシドール脂肪酸エステル類の定量に注目が集まっています。

## 【試料】

標準試料及びサンプル調製

グリシドール脂肪酸エステル類標準試薬 (和光純薬工業)

各種をトルエンに溶解し混合試料を調製 (4μg/ml)

標準試薬 化合物名	質量数 M+	検出質量数 m/z=[M+Li]+
グリシドールパルミチン酸エステル	312	319
グリシドールリノレン酸エステル	334	341
グリシドールリノール酸エステル	336	343
グリシドールオレイン酸エステル	338	345

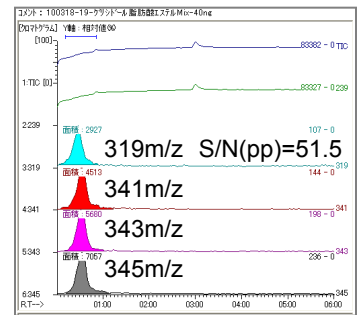


図1 グリシドール脂肪酸エステル混合標準 (各10ng×4種)のマスクロマトグラム

## 【測定条件】

装置: IA-Lab (キヤノンアネルバ(株)製, QMS型)

方法:トルエン希釈した試料を試料皿へ採取し、直接導入プローブにより IA-Labに導入し昇温測定を行う。

DIP昇温: 30°C→[128°C/min]→115°C→[4°C/min]→140°C(5min) TAG・DAGの揮発を抑える温度設定

イオン源温度: 210°C

イオン化室温度: 240°C

SIM選択イオン(m/z): 319、341、343、345、239、317

実試料導入量: 植物油脂 1.0mg相当 ※ジアシルグリセロール油については植物油脂 0.05mg相当

## 【結果】

植物油脂について、4種のグリシドール脂肪酸エステル類の定量を行いました。なお、測定は油脂からのマトリックス成分(TAG・DAG等)の影響を避けるために、標準添加法を用いています。

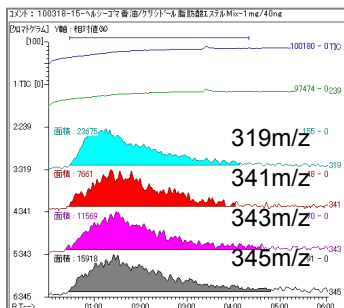


図2 グリシドール脂肪酸エステル(各 10ng×4種)添加ゴマ油のマスクロマトグラムと S/N比の比較

S/N (pp)	各10ng (10ppm)	各5ng (5ppm)	各1ng (1ppm)
319m/z	11.7	4.8	2.8
341m/z	13.0	9.3	2.5
343m/z	9.0	6.2	2.7
345m/z	7.8	6.0	2.1

グリシドール脂肪酸エステル類のシグナルはマトリックスの影響を受け、マスクロマトグラムのピークがブロードとなるためS/Nは大きく低下しました(図1、2)。S/N=10程度を定量下限とした場合、1mg中に含まれるグリシドール脂肪酸エステル類の定量下限値は10~5ppm、検出下限は4~3ppm程度(S/N=3)となりました。各種植物油脂の定量結果は表1にまとめており、ここで測定結果が定量下限以下となったものについては参考値を( )内に記載しています。

表1 植物油脂の定量結果

— : 定量下限以下  
( ) : 参考値

定量値(ppm)	オリーブ油	胡麻油	菜種油	ぶどう種子油	大豆油	アルガン油	DAG油
グリシドールパルミチン酸エステル	151	—(3)	—(1)	—(3)	—(4)	17	20
グリシドールリノレン酸エステル	—(1)	—(0)	—(1)	—(1)	—(1)	—(1)	26
グリシドールリノール酸エステル	—(3)	—(1)	—(2)	7	5	—(2)	99
グリシドールオレイン酸エステル	15	—(2)	—(2)	18	39	13	50

## 【考察】

オリーブ、アルガン油ではグリシドールパルミチン酸エステル(319m/z)が高濃度に検出されました。この原因の一つとしては317m/zに観察される未知成分の同位体分布に起因します(図3)。未知成分が炭化水素と仮定した場合、318m/z(20%)、319m/z(2%)に同位体が存在することを考慮すると319m/zの約40%は317m/zの同位体影響を受けていると考えられます。このように、他成分からの同位体影響の有無については、SCAN分析で確認する必要があります。

またグリシドールオレイン酸エステルの濃度は全体的に高く検出されており、特に大豆油では油脂の構成脂肪酸組成からグリシドールリノール酸エステルよりもグリシドールオレイン酸エステルが数倍も高くなる事は考え難いところがあります。また、この場合には同位体分布の影響を受けるような成分も観察されていません。検出ピークの形状から同質量の成分が重なって検出されている可能性も考えられます。現在の装置性能では同質量による影響の程度を判断する事は出来ず、これを改善するには質量分析装置の質量分解能を少なくとも数万以上に高めることや、MS/MS化を行なうことが必要となります。

IA-Labを用いてグリシドール脂肪酸エステル類を定量する際には、上記のように同位体や同質量成分による影響を完全に避けることは困難で、測定データの扱いには十分に留意する必要があります。

## 【その他特記事項】

今回の結果はソフトイオン化質量分析技術をスクリーニング分析に適用する際には、どの測定対象成分においても同様に起こりうる現象です。黒判定やグレー判定となったものについては、全て再分析(詳細分析)を行なうことになるため、実用性の観点から測定対象とする試料性状や測定対象成分に応じて、どの程度のスクリーニング精度を達成することが可能で、それはユーザーニーズに合致するものであるかどうかの検証が重要となります。

また、グリシドール脂肪酸エステル類のように測定対象成分がマトリックスとなる油脂に起因するもので、その含有比率が油脂の種類(TAGやDAGの組成)に依存するものである場合には、まず油脂種を同定し、妨害の影響の無いグリシドール脂肪酸エステル類の濃度(例えば、オリーブ油の場合には、オレイン酸/リノール酸/リノレン酸)から他の共雑物の影響を受けているグリシドール脂肪酸エステル類の濃度(例えば、オリーブ油の場合には、パルミチン酸)を類推することで共雑物の影響を軽減し、識別精度を高めることができると考えられます。

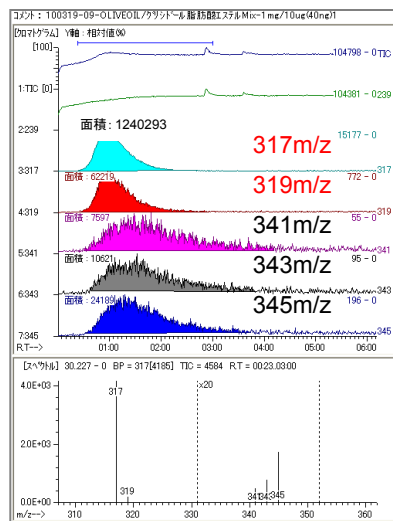


図3 グリシドール脂肪酸(各10ng×4)添加オリーブ油のマスクロマトグラムとマススペクトル