

SMCI 法を用いた不飽和脂肪酸メチルエステル の二重結合位置解析

脂肪酸は食品から生体まで、幅広い領域で測定されている化合物です。メチルエステル化することで不活性化され、揮発性に富み、クロマトグラム上で高い分離能を有するガスクロマトグラフを用いた分析が適しています。しかしながら、不飽和脂肪酸メチルエステルの二重結合位置解析においては、質量分析計を用いても困難であり、研究が限定的でした。

そこで、アセトニトリルを用いた化学イオン化法による解析手法が開発され¹⁾、位置解析の可能性が拡大しました。溶媒媒介化学イオン化 (SMCI) 法は有機溶媒を用いたソフトイオン化法であり、上述の二重結合位置解析法に必要なアセトニトリルの装置への導入を可能にしました。

本稿では、この SMCI 法を用いた不飽和脂肪酸メチルエステルの分析結果を報告します。詳細な内容および実試料の分析に関しては、テクニカルレポート C146-0396、C146-0397 を参照ください。

R. Kitano

■ 試料と分析条件

Methyl oleate、Methyl linoleate、Methyl linolenate の混合標準溶液を 50 ng/mL となるように調製しました。SMCI 法を用いて、表 1 の条件で測定しました。

表 1 使用装置と分析条件

使用装置	
GCMS	: GCMS-TQ™ 8040 NX
オートサンブラ	: AOC-20i+s
カラム	: BPX-70 (L: 25 m, df: 0.25 μm, ID: 0.22 mm)
インサートライナー	: Split-less Deactivated Liner w/Low Wool
GC 条件	
気化室温度	: 250 °C
注入量	: 1 μL
注入モード	: スプリットレス
キャリアガス制御	: 線速度 (46.2 cm/sec)
カラムオープン温度	: 80 °C → (15 °C/min) → 170 °C (4 min) → (7 °C/min) → 240 °C (10 min)
MS 条件	
インターフェース温度	: 240 °C
イオン源温度	: 230 °C
イオン化法	: SMCI (アセトニトリル)
測定モード	: スキャン、プロダクトイオンスキャン (CE = 6 V)
イベント時間	: 0.5 秒

■ スキャンマススペクトル

従来の CI 法では主にプロトンが付加した分子量由来のピーク [M+1] が確認されますが、アセトニトリルを用いた SMCI 法ではアセトニトリルが相互作用して生じた反応イオンが付加したピーク [M+54] が確認されます。この反応イオンは二重結合に選択的に付加するものであり、図 1 のように不飽和脂肪酸メチルエステルのマススペクトルで確認することができます。二重結合の位置解析を行う際は、この [M+54] のイオンに対してプロダクトイオンスキャン分析を行います。

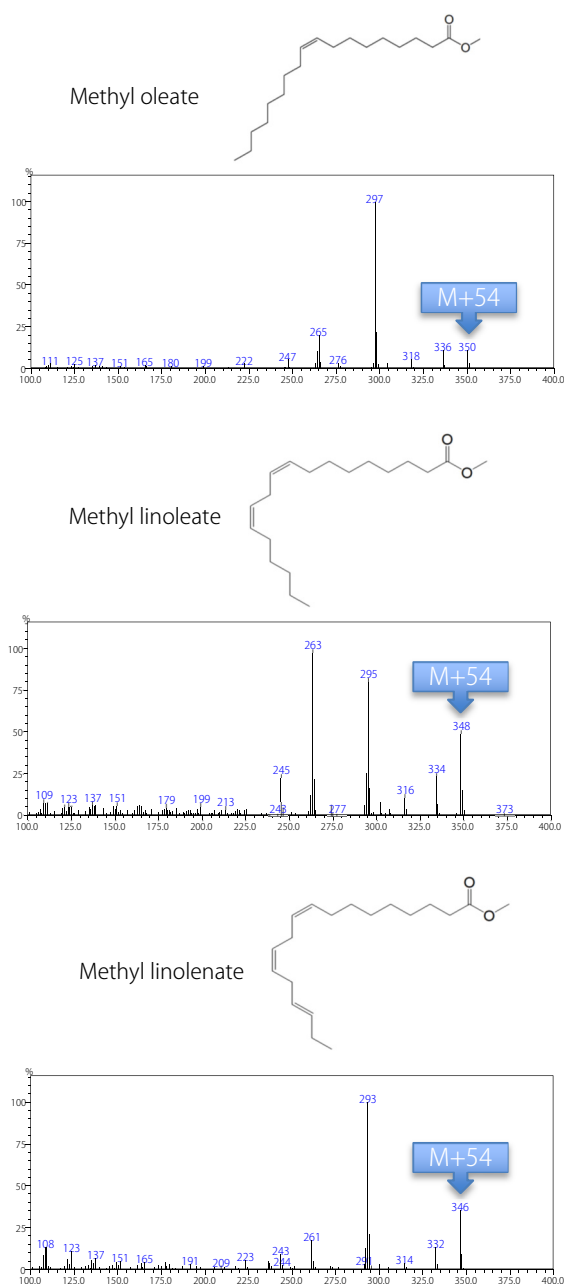


図 1 SMCI スキャンマススペクトル

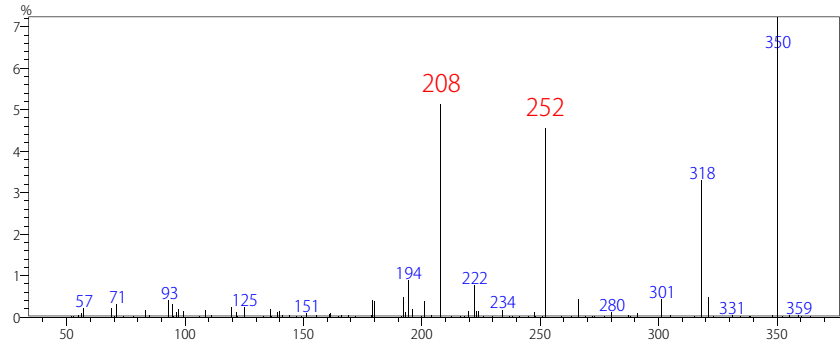
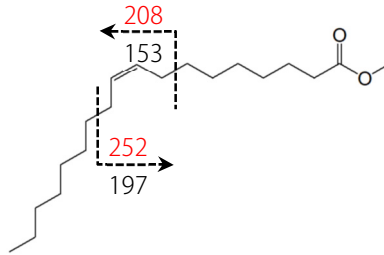
■ プロダクトイオンキャンマススペクトル

図 1 で確認された[M+54]をプリカーサーイオンとして、プロダクトイオンキャンを行った結果を図 2 に示します。それぞれの不飽和脂肪酸メチルエステルにおいて特徴的な 2 イオンが確認でき、これらの値から二重結合位置に帰着させることが出来ます。アセトニトリル由来の反応イオンが二重結合部に付加し、CID による開裂が該当箇所で行われます。反応イオンは 2 方向から付加するため、2 つの特徴的なイオン

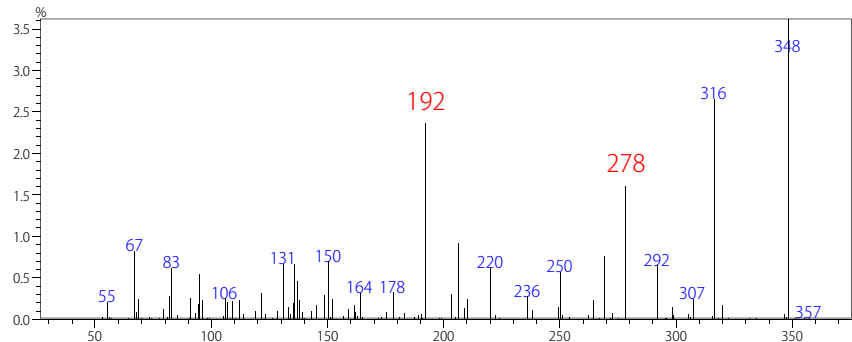
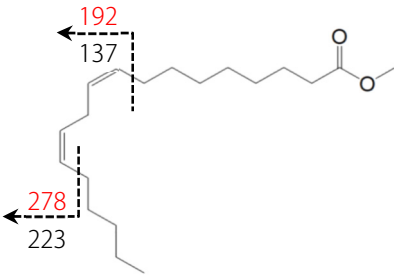
が確認できます。マススペクトル内の赤字で示しているピークが該当します。

1 価と 2 価の不飽和脂肪酸メチルエステルでは、二重結合箇所を挟むようなイオンが確認できます。3 価で二重結合がメチレン基を挟むように配位している場合、二重結合間で開裂が生じます。これらの様に、二重結合数とそれらの配位置に応じた特定のイオンが確認できます。

Methyl oleate



Methyl linoleate



Methyl linolenate

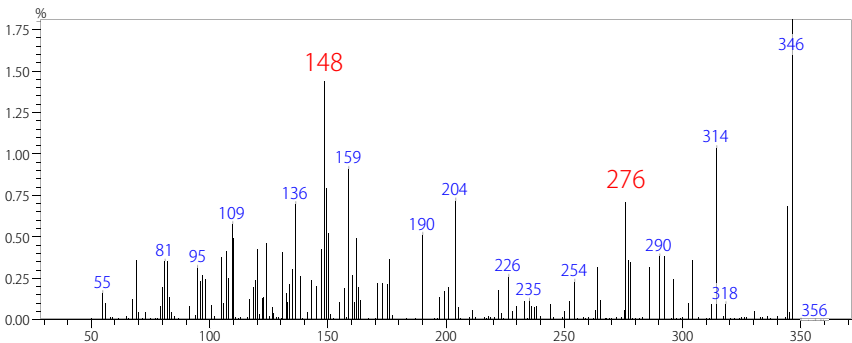
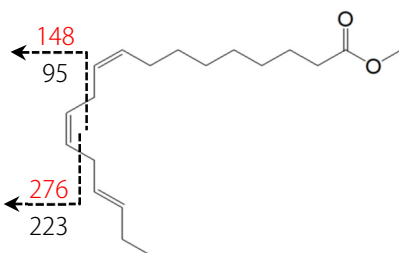


図 2 SMCI プロダクトイオンキャンマススペクトル
(構造式に示す赤字 (上部数値) は反応イオンが付加している値、黒字 (下部数値) は構造上の値です。)

■ まとめ

SMCI 法を用いることで、分子量の確認だけでなく、これまで特別な誘導体化等が必要であり、分析・解析が困難であった不飽和脂肪酸メチルエステルの二重結合位置の特定が可能になります。標準試料の無い化合物にも適用でき、未知化合物の構造解析に有用です。

<参考文献>

- 1) Van Pelt, C.K. and J.T. Brenna, *Acetonitrile chemical ionization tandem mass spectrometry to locate double bonds in polyunsaturated fatty acid methyl esters*. *Anal Chem*, 1999. **71**(10): p. 1981-9.

GCMS-TQ は、株式会社 島津製作所の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行：2020年3月

島津コールセンター ☎0120-131691
(075) 813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。
改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。