

Application News

No. C110

LC/MS
Liquid Chromatography Mass Spectrometry

直接イオン化法 DART の応用 (その3) LCMS-2020 を用いた米ぬか中の脂質類の迅速分析

Application of Direct Analysis in Real Time (Part 3)
Rapid Analysis of Triglycerides and Fatty Acids in Rice Bran Using LCMS-2020

直接イオン化法である DART (Direct Analysis in Real Time) は、試料を直接イオン化することができる方法です。既報 C109 で、前処理なしに食品中の脂質を迅速分析した例をご紹介しました。

今回は、前処理が非常に煩雑であることが知られている米ぬか中の脂質の分析例をご紹介します。米ぬかには、約 18 ~ 20 % の油が含まれており、「こめ油」として利用されています。こめ油は、多価不飽和脂肪酸であるリノレン酸が少ないため、酸化に対して安定な油という特徴があります。こめ油は、栄養価が高いことで知られている米ぬかの胚芽部分に多く含まれていますが、抽出にはヘキサンなどの有機溶媒を必要とし、時間もかかります。そこで、DART を用い、溶媒抽出など前処理なしに米ぬかを直接かざして脂質の分析を検討しました。

K. Matsumoto

■米ぬかの分析条件

Analytical Conditions of Rice Bran

測定には、主に Table 1 に示した既知の脂肪酸を含む米ぬかを使用しました。



Fig. 1 測定に使用した米ぬか
Rice Bran Sample

Table 1 分析に使用した米ぬかの主な脂肪酸組成
Fatty Acids Composition of Rice Bran Sample

ミスチン酸	0.3 %
リノレン酸	1.1 %
パルミチン酸	17 %
リノール酸	33.4 %
オレイン酸	44 %
ステアリン酸	1.7 %

DART のイオン源として DART-SVP (イオンセンス社, MA, USA), 質量分析装置としてシングル四重極型質量分析計 LCMS-2020 を用いました。LCMS-2020 は最速 15000 u/sec の超高速スキャン、さらに 15 msec の超高速極性切り替え機能を搭載しており、一秒間にポジティブ、ネガティブ両極性で m/z 50-1500 の領域を複数回スキャンすることができます。この機能を用いることで、トリグリセリド (ポジティブイオンにて検出) と脂肪酸 (ネガティブイオンにて検出) の両方のスペクトルを同時に検出することができました。

Table 2 分析条件
Analytical Conditions

DART Heater Temperature	: 200, 300, 400 °C
Scan Type	: m/z 50 – 1500 (Positive / Negative)
Neburizing Gas Flow	: 1.5 L/min.
Drying Gas Flow	: 5.0 L/min.
DL Temperature	: 250 °C
Block Heater Temperature	: 400 °C

■米ぬか中の脂質の分析

Analysis of Triglycerides and Fatty Acids in Rice Bran

米ぬかのマスペクトルを示します (Fig. 2)。DART ヒーター加熱温度 200 °C では、ネガティブのマスペクトルでリノール酸など脂肪酸由来のピークが確認できました。 m/z 170 ~ 320 の拡大図を Fig. 3 に示します。オレイン酸, リノール酸, 次にパルミチン酸由来のピークが目立って検出されています。 m/z 269 に糖由来のピークも見られます。

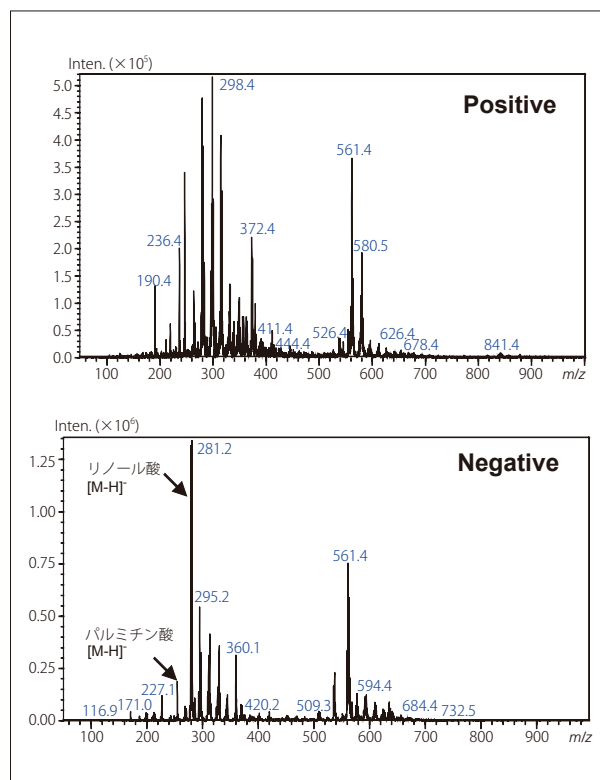


Fig. 2 米ぬかの MS スペクトル (加熱温度 200 °C)
Mass Spectra for Rice Bran; DART heater temperature 200 °C

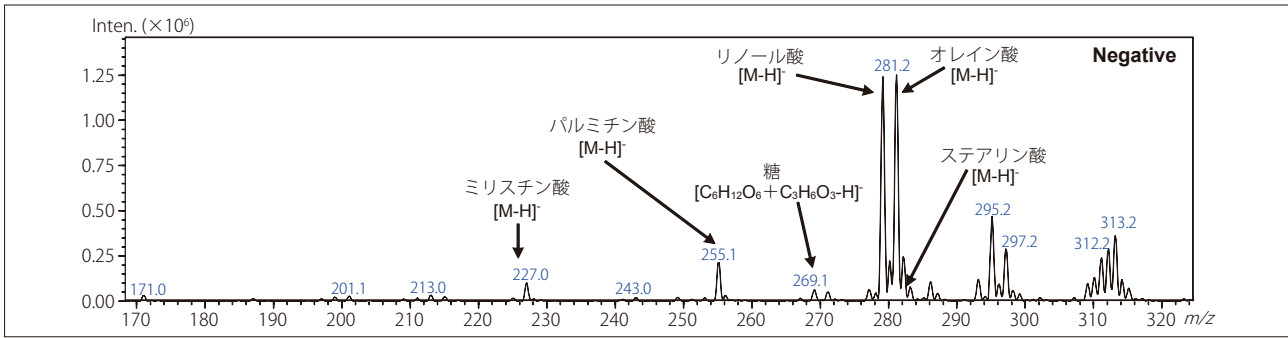


Fig. 3 米ぬかの MS スペクトル (加熱温度 200 °C)
Mass Spectrum for Rice Bran; DART heater temperature 200 °C

加熱温度 400 °C の MS スペクトルを Fig. 4 に示します。ポジティブの MS スペクトルでは、加熱温度 200 °C では見られなかったジグリセリドなど脂質由来のピークが見られます (図中のトリグリセリドの脂肪酸は組み合わせのみ表示)。ポジティブの m/z 540 ~ 650, 800 ~ 920 を拡大したものを示します。オレイン酸, リノール酸を含むジグリセリド, トリグリセリドが見られます。Fig. 3 のネガティブイオンで検出されている脂肪酸のシグナル強度比と相関があることが分かりました。

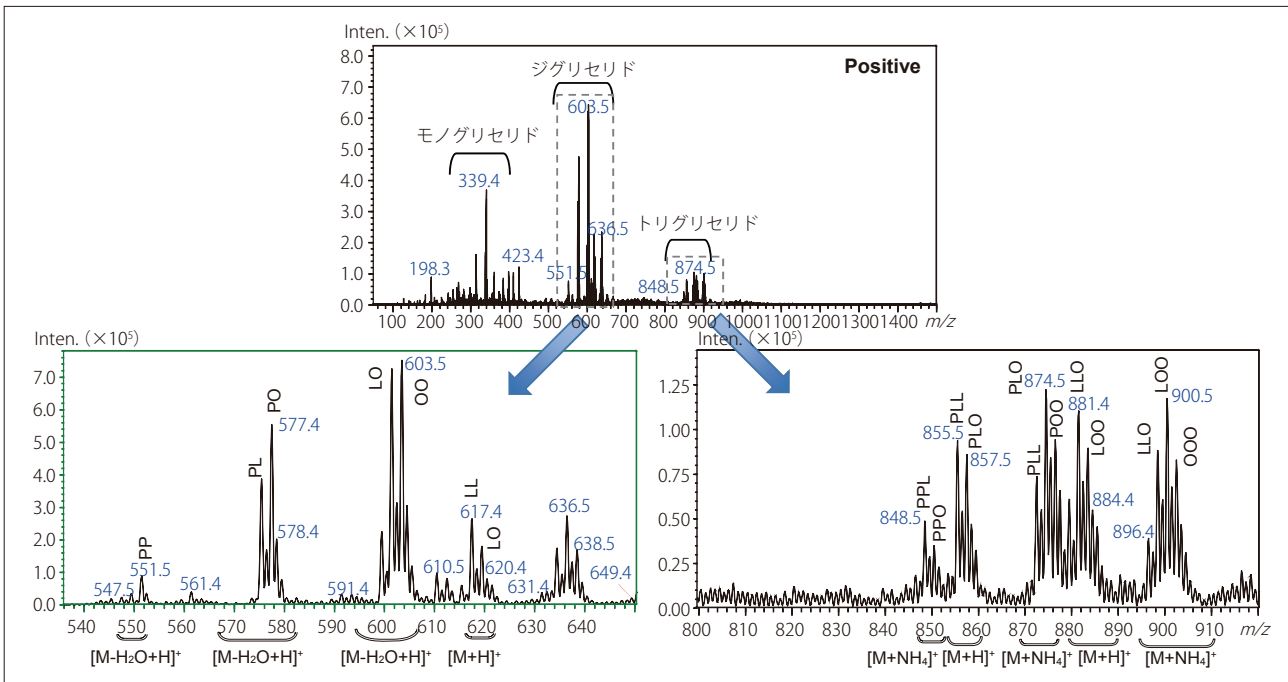


Fig. 4 米ぬかの MS スペクトル (加熱温度 400 °C)
Mass Spectra for Rice Bran; DART heater temperature 400 °C

脂肪酸, 糖, 脂質の最適な加熱温度と再現性を検討するために, 3 種の加熱温度で 3 回の繰り返し測定を行いました。リノール酸, 単糖, トリグリセリド (LOO) 由来の抽出クロマトグラムを Fig. 5 に示します。脂肪酸は 200 ~ 300 °C の低めの温度で, 糖, トリグリセリドは 400 °C 以上の高い温度で良好に検出できることが確認できました。また, シグナル強度について再現性も得られました。

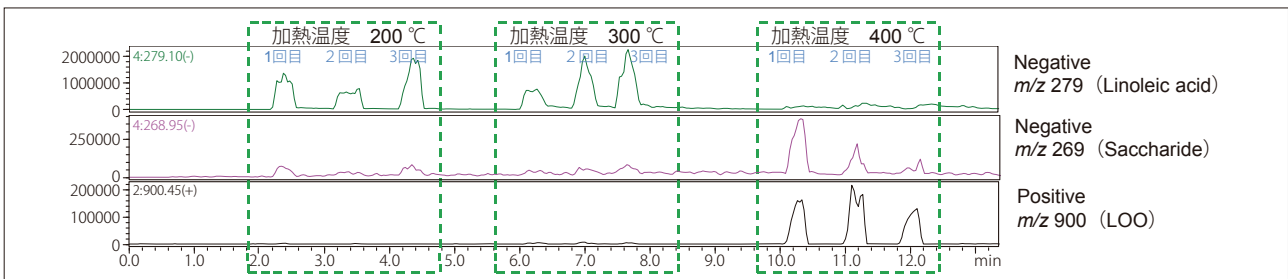


Fig. 5 抽出クロマトグラム (加熱温度 200-400 °C)
Extracted ion chromatograms of Rice Bran; DART heater temperature 200 - 400 °C

公益財団法人 日本食品油脂検査協会 和田 俊先生 (国立大学法人 東京海洋大学 名誉教授) に, 米ぬかサンプルのご提供, データの解析にご協力いただきました。

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: 2015年7月

島津コールセンター ☎ 0120-131691
(075)813-1691