

## GC/MSによる脂肪酸の二重結合位置の決定

Determination of Double Bond Positions for Fatty Acid by GCMS

GC/MSの分析では試料を誘導体化する場合がありますが、誘導体化する目的はGCの分析を容易にすることと、マススペクトルの解析を容易にすることです。

今回は脂肪酸を用い、二重結合の位置を決定する

ために誘導体化を行った例を紹介します。

用いた脂肪酸はいずれも炭素数18で、二重結合のないステアリン酸、二重結合が1つあるオレイン酸、2つあるリノール酸です。

### メチルエステル誘導体 Methyl Ester Derivative

脂肪酸のGCおよびGC/MS分析には通常、メチルエステル化を行います。この誘導体によるクロマトグラムをFig.1に示します。Fig.2にFig.1のピーク1（リノール酸）、Fig.3にピーク2（オレイン酸）、Fig.4にピーク3（ステアリン酸）メチルエステルのマススペクトルを示します。

このマススペクトルから、分子イオンピーク（M<sup>+</sup>）により、分子量、二重結合の有無、および二重結合の個数は簡単にわかりますが、目的である二重結合の位置は全くわかりません。

### 分析条件 Analytical Conditions

Column	: CBP-1 25m×0.2mmφ
Column Temp.	: 180°C→280°C
Column Program Temp.	: 5°C/min
Ion Source Temp.	: 250°C
Injection Temp.	: 300°C
Ionization Energy	: 70eV
Split Ratio	: 80 : 1

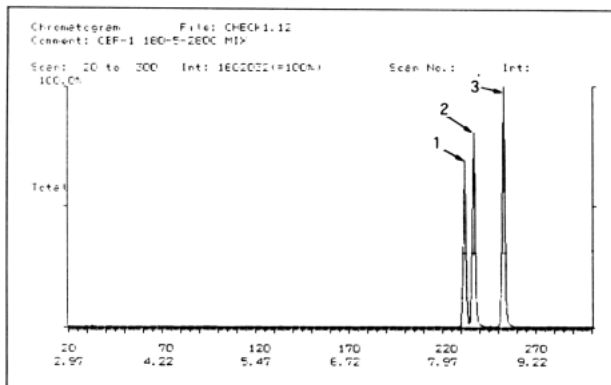


Fig.1 クロマトグラム  
Chromatogram

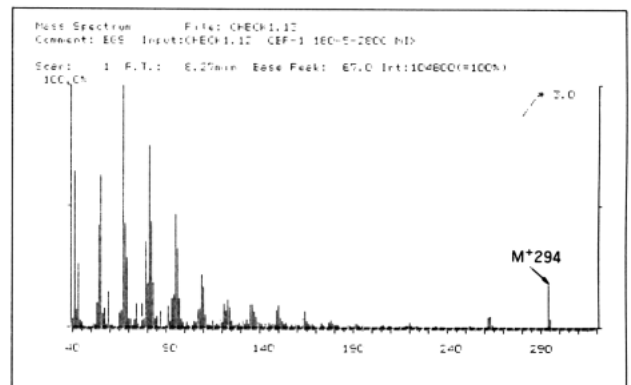


Fig.2 ピーク①のマススペクトル  
Mass Spectrum of Peak①

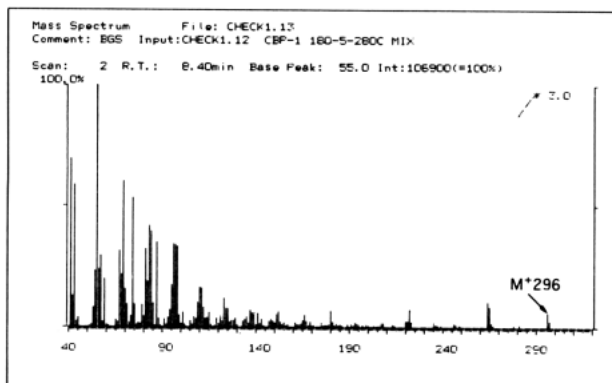


Fig.3 ピーク②のマススペクトル  
Mass Spectrum of Peak②

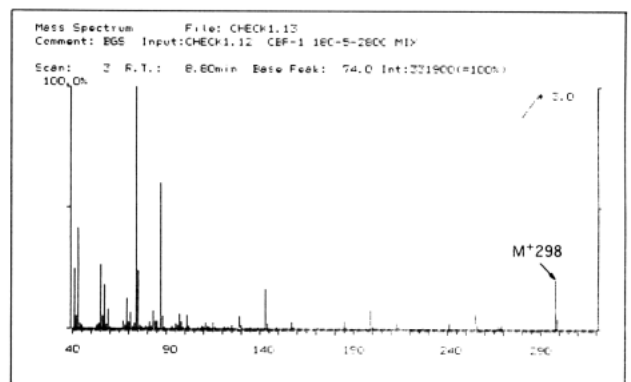


Fig.4 ピーク③のマススペクトル  
Mass Spectrum of Peak③

## ピロリジド誘導体

## Pyrrolidine Derivative

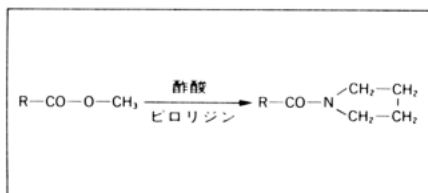
二重結合の位置を決定するために脂肪酸メチルエステルをピロリジンでピロリジド誘導体に変える方法を紹介します。この反応は脂肪酸メチルエステルを酢酸で酸性にし、ピロリジンを加えて、100 で約15分間加熱すると、下式のような反応が生じピロリジド誘導体ができます。

Fig.5にピロリジド誘導体のクロマトグラム、Fig.6にFig.5のピーク（リノール酸）、Fig.7にピーク（オレイン酸）、Fig.8にピーク（ステアリン酸）ピロリジド誘導体のマススペクトルを示します。

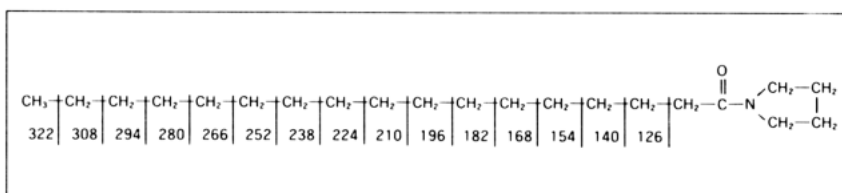
ピロリジド誘導体脂肪酸のマススペクトルでは分子イオンピーク、およびC-C結合が切れたフラグメントイオンピークが現われます。たとえばステアリン酸ではFig.8に示すように分子イオンピークm/z337と、C-C結合が切れたイオンであるm/z126、140、154、168、182、196、210、224、238、252、266、280、294、308、322が現われます。ステアリン酸には二重結合がないため、各フラグメントイオンの質量差はCH<sub>2</sub><sup>+</sup>である14マスユニットご

とになっています。オレイン酸では二重結合が1つあるため、分子量は335となります。Fig.7に示すように分子イオンピークm/z335が検出されています。フラグメントイオンは、m/z126、140、154、168、182、196、208、222、236、250、264、278、292、306、320で196と208の差は12マスユニット、それ以外は14マスユニットごととなっています。つまり、この196と208の間に二重結合が存在することを意味しています。このことは、9位に二重結合があることを示しています。リノール酸では二重結合が2つあり、分子量は333となります。Fig.6に示すように分子イオンピークはm/z333、フラグメントイオンはm/z126、140、154、168、182、196、208、222、236、250、262、276、290、304、318で196と208、250と262の間が12マスユニットとなっています。この間に二重結合があり、このリノール酸では9位、12位に二重結合があります。

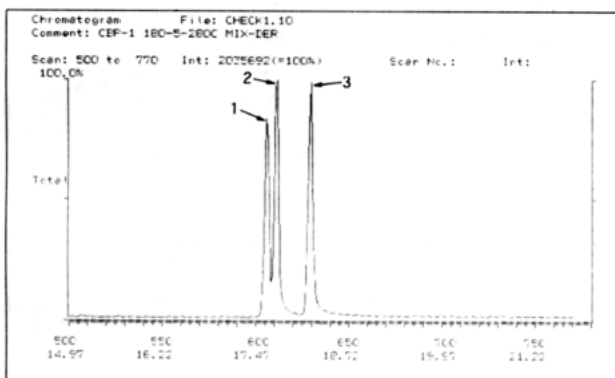
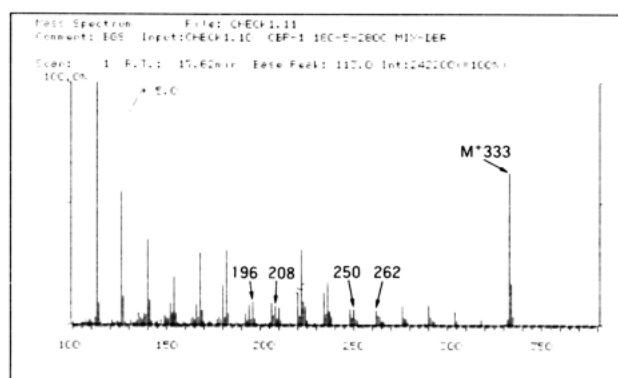
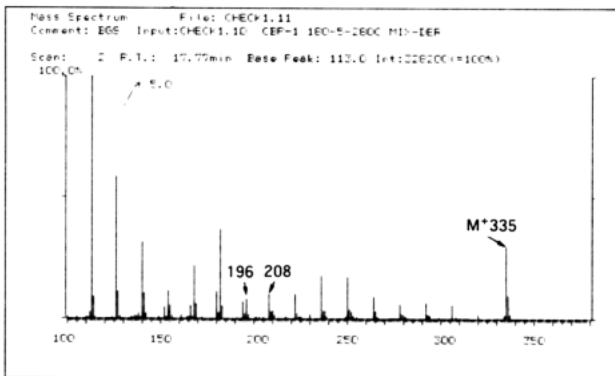
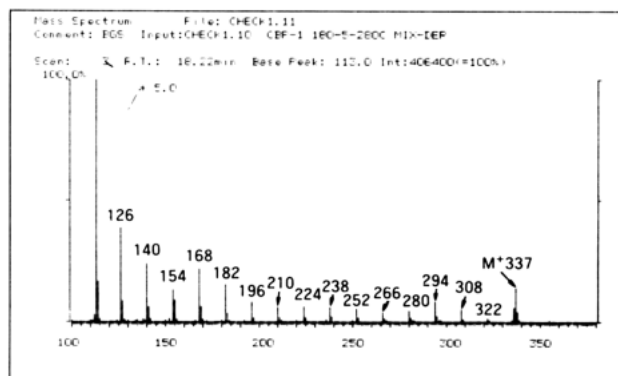
このように脂肪酸の二重結合の位置決定は、ピロリジド誘導体にすることで簡単に見いだすことができます。



反応式



構造式

Fig.5 クロマトグラム  
ChromatogramFig.6 ピーク①のマススペクトル  
Mass Spectrum of Peak ①Fig.7 ピーク②のマススペクトル  
Mass Spectrum of Peak ②Fig.8 ピーク③のマススペクトル  
Mass Spectrum of Peak ③

島津製作所

分析機器事業部  
応用技術部

島津分析コールセンター

●東京 ☎(03) 3219-1691  
●京都 ☎(075) 813-1691SHIMADZU CORPORATION  
INTERNATIONAL MARKETING DIVISION3, Kanda-Nishikicho 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8448, Japan  
Phone : (03) 3219-5641 FAX : (03) 3219-5710  
Cable Add. : SHIMADZU TOKYO