

Application News

No. B80

MALDI-TOF 質量分析法

卓上型 MALDI-TOF MS による 食用油劣化成分の簡便・迅速な検出

マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析計 (MALDI-TOF MS) は、低分子から高分子に至るまで、広い範囲のサンプルの分子量情報を簡便・迅速に得られるという特長を持っています。この MALDI-TOF MS は、研究開発を行う研究室において、或いは品質管理の現場において、合成品や天然物の分子量確認等に広く用いられています。さらには、MALDI-TOF MS が広い質量範囲の複数の成分を一価のイオン (1 成分 = 1 ピーク) として検出できるという特徴を活かして、食品や生体試料の性状変化をプロファイリングする試みも行われつつあります。

ここでは、卓上型の MALDI-TOF MS を使って、食用油の加熱により生じた劣化成分の簡便・迅速な検出を行った例を紹介いたします。

K. Shima

■ 卓上型 MALDI-TOF MS MALDI-8020

MALDI-8020 は最小クラスのコンパクトさ、設置面積を誇るリニア型の MALDI-TOF MS ですが、そのリニア測定モード (正イオン) の性能は、一般的な MALDI-TOF MS の同モードの性能と同等です。200 Hz の固体レーザーと、測定部分の真空度を保ったままサンプルプレートの交換を可能にする機構 (ロードロックチャンバー) の採用により、迅速な測定が行えます。

■ 材料と方法

市販のオリーブ油を 180℃ で 8 時間加熱したものを、加熱により劣化した食用油のモデル試料として用意しました。加熱あるいは非加熱のオリーブ油 (1 mg/mL、90%ヘキサン/10%ジエチルエーテル溶液) を等量のマトリックス溶液、カチオン化剤と共に、MALDI 測定用ステンレスプレート上に滴下して乾燥させました。

マトリックスは 2, 5-ジヒドロキシ安息香酸 (DHB、10 mg/mL) をメタノールに溶解させたもの、カチオン化剤はヨウ化ナトリウム (1 mg/mL) をテトラヒドロフランに溶解させたものを用いました。測定は卓上型 MALDI-TOF MS (MALDI-8020 (図 1)) を用いて行いました。

また、食用油の劣化成分をより多く検出するために、カラムクロマトグラフ用のシリカゲル 60 (粒径 42~105 μm) を用いて加熱食用油の簡易分画を行いました。90%ヘキサン/10%ジエチルエーテル溶液により非極性画分、100%ジエチルエーテルにより極性画分を回収し、MALDI-TOF MS による測定を行いました。

■ 結果

未分画の加熱/非加熱食用油のマススペクトルを図 2 に示します。加熱/非加熱ともに m/z 900 前後 (m/z 881、905、907 等) にトリアシルグリセロール (TAG) 由来のナトリウムイオン付加分子が検出されました。加熱食用油のマススペクトル中には、TAG の酸化により生じた m/z 923、939 (図 2 矢印) のピークが新たに検出されました。



図 1 卓上型 MALDI-TOF MS MALDI-8020

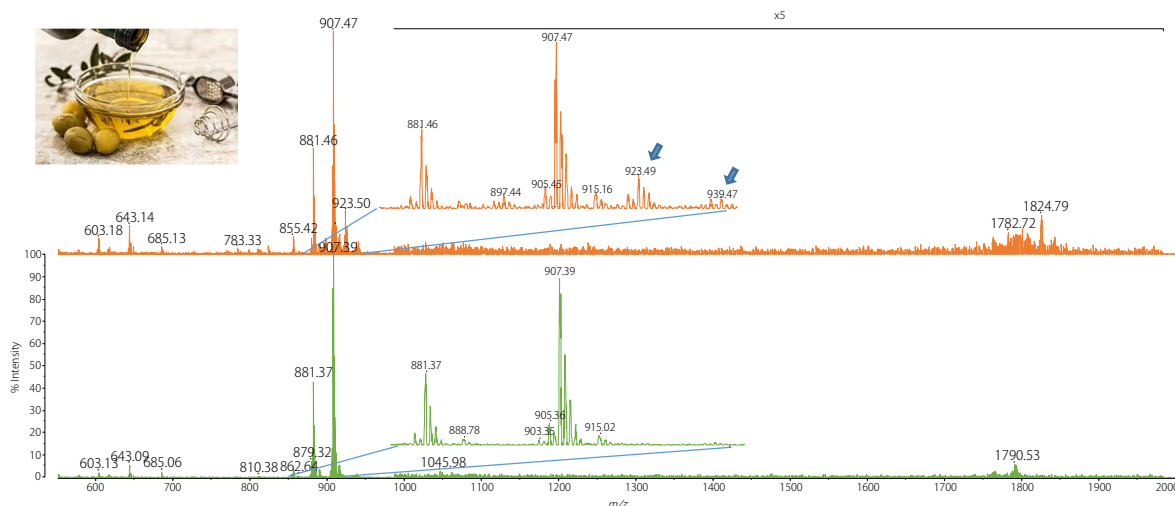


図 2 オリーブ油のマススペクトル
上：加熱品、下：非加熱品

図3に、加熱したオリーブオイルの極性画分のマスペクトルを示します。検出された主なピークの由来となる成分を参考文献に基づいて推定した結果を表1に示しました。加熱したオリーブオイルでは、TAGの酸化物に加え、 m/z 783, 797, 823にはTAGの切断 (β -scission) により生じた断片、 m/z 1800付近にはTAGが架橋により二量体化しさらに酸化された成分が検出されていると推定されます。図3に、主な劣化成分の推定構造の例を示します。このように、簡易分画を行うことにより、加熱により生じた食用油の劣化成分をより多く検出することができました。なお、観測された各ピーク中には、表1で示した以外にも、構成脂肪酸や酸化位置の異なる複数の成分が含まれていると考えられます。

■ まとめ

卓上型 MALDI-TOF MS MALDI-8020 を用いて、加熱により生じた食用油の劣化成分の検出を簡便・迅速に行えることが示されました。今回は脂質を測定対象としましたが、同様の分析は、タンパク質、糖鎖、合成物、生体試料などの多様な成分にも適用することが可能と考えられます。

卓上型のコンパクトさと分子プロファイリングに十分な性能を兼ね備えた MALDI-8020 は、多様な試料の性状変化を簡便・迅速に検出し得る製品として、今後の展開が期待されます。

表1 加熱オリーブオイル極性画分のマスペクトル中の主なピークの m/z から推定される成分の例^{1), 2)}

観測 m/z	推定される成分の例
643.1	ジアシルグリセロール(OO)* ¹
783.3	酸化 β -scission フラグメント: C _{54,4} - C ₁₀ H ₁₈ + O
797.2	酸化 β -scission フラグメント: C _{54,4} - C ₉ H ₁₆ + O
823.2	酸化 β -scission フラグメント: C _{54,4} - C ₇ H ₁₄ + O
881.4	TAG(POO)
905.3	TAG(LOO)
907.4	TAG(OOO)
923.4	Oxidized TAG(OOO)
937.4	2Oxidized TAG(LOO)
939.4	2Oxidized TAG(OOO)
953.3	3Oxidized TAG(LOO)
1796.4	2酸化 TAG 二量体: C ₅₄ - C ₅₂ ; n* ² = 5 + 2O
1798.4	2酸化 TAG 二量体: C ₅₄ - C ₅₂ ; n = 4 + 2O
1808.4	酸化 TAG 二量体: C ₅₄ - C ₅₄ ; n = 5 + O
1822.4	2酸化 TAG 二量体: C ₅₄ - C ₅₄ ; n = 6 + 2O
1824.4	2酸化 TAG 二量体: C ₅₄ - C ₅₄ ; n = 5 + 2O

*1 カッコ内 O=オレイン酸、L=リノール酸、P=パルミチン酸
*2 二量体中の二重結合の数

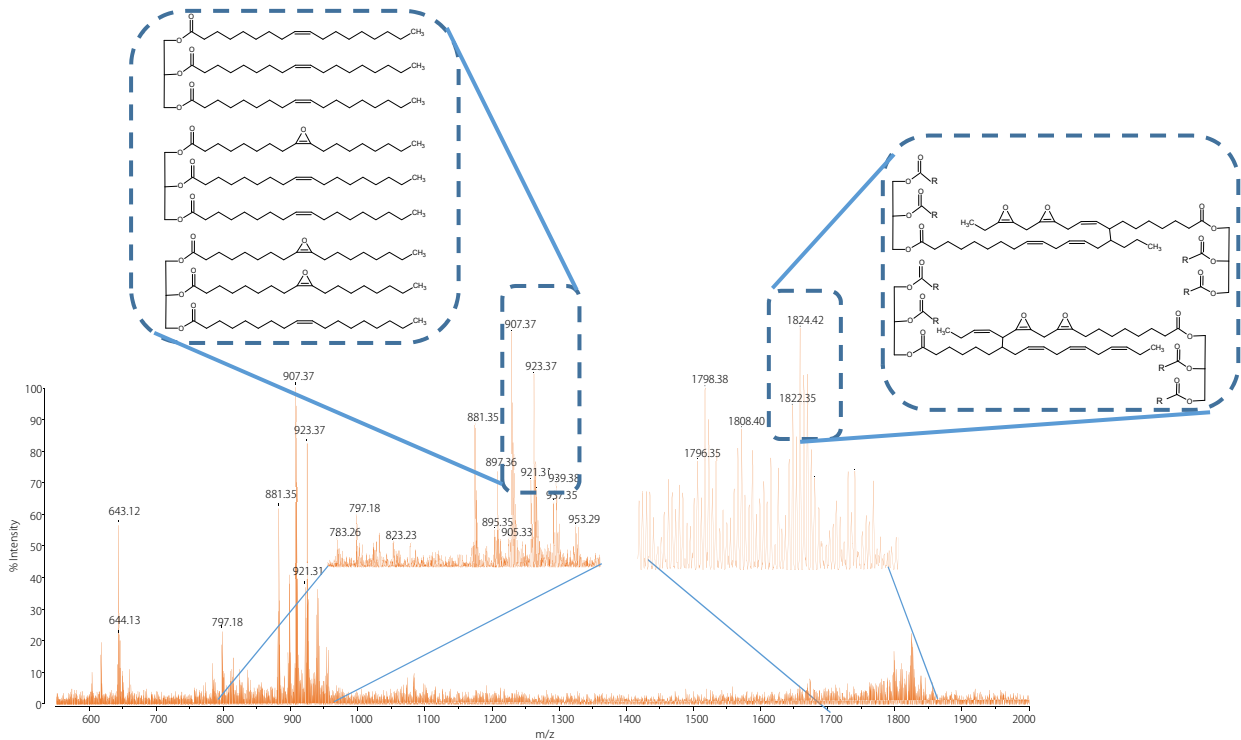


図3 加熱オリーブオイル極性画分のマスペクトル

<参考文献>

- 1) 大谷 肇, 山橋 友紀, 石田 康行, 2010. マトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析法による乾性油の硬化挙動解析. 第58回質量分析総合討論会
- 2) Picariello G, Paduano A, Sacchi R, Addeo F, 2009. Maldi-tof mass spectrometry profiling of polar and nonpolar fractions in heated vegetable oils. *J. Agric. Food Chem.*, 57 (12), pp. 5391-5400

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：2018年4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。