

トリプル四重極型LC/MS/MSを用いた 油脂中の3-MCPD脂肪酸ジエステルの分析

Analysis of 3-MCPD Fatty Acid Diesters in Palm Oil Using Triple Quadrupole LC/MS/MS [LCMS-8030]

3-MCPD (3-monochloropropane-1,2-diol) は、脱脂大豆や小麦グルテンなどの植物性たん白を塩酸で加水分解した醤油などの調味料を製造する際に生成する副産物です。FAO/WHO合同食品添加物専門家会議 (JECFA) によるリスク評価では、3-MCPDに遺伝毒性発がん性は認められないとされましたが、動物試験では長期間大量に摂取した場合に腎臓に悪影響が生じるとされています。日本の醤油生産量の85%を占める「本醸造方式の醤油」には製法の違いにより3-MCPDが含まれないことが確認されています。一般的な食生活より摂取する量が健康上問題のない量であることから、日本では規制の対象にはなっていません。しかし、食品中への混入を製造法の改善でできる限り低くする対策が進められています。

最近では、精製食用油を含む多くの食品中に3-MCPD脂肪酸エステルの存在が報告されました。3-MCPD脂肪酸エステルの毒性についてはまだ解明されておられません。各種研究を進める上で、3-MCPD脂肪酸エステルの分析が重要

となっています。3-MCPD脂肪酸エステルの分析は、フェニルボロン酸で誘導体化後、GC/MSで分析する手法 (DGF Standard methods 2009, Section C-Fats) が知られていますが、誘導体化なしに直接分析が可能なLC/MS/MSでの分析が注目されています。3-MCPD脂肪酸エステルは、天然の植物性油脂に多く存在し、特にパーム油の含有量が多いのが特徴です。今回は、LC/MS/MSによるパーム油中の定量分析をご紹介します。3-MCPDジパルミチン酸エステルと3-MCPDジオレイン酸エステルの合成品を標準品として使用しました。エレクトロスプレーイオン化法 (ESI法) では3-MCPDジ脂肪酸エステルは酢酸アンモニウムを含む移動相使用の条件下で NH_4^+ が付加したイオンが検出されます。そのイオンをプリカーサイオンとして得られたMS/MSスペクトルをFig. 1に示します。上段から、コリジョンエネルギー (CE) 10, 30, 40 Vです。各々1つの脂肪酸が脱離したものがプロダクトイオンとして検出されています。Fig. 2には合成品 (1 $\mu\text{g}/\text{L}$) のMRMクロマトグラムを示しました。

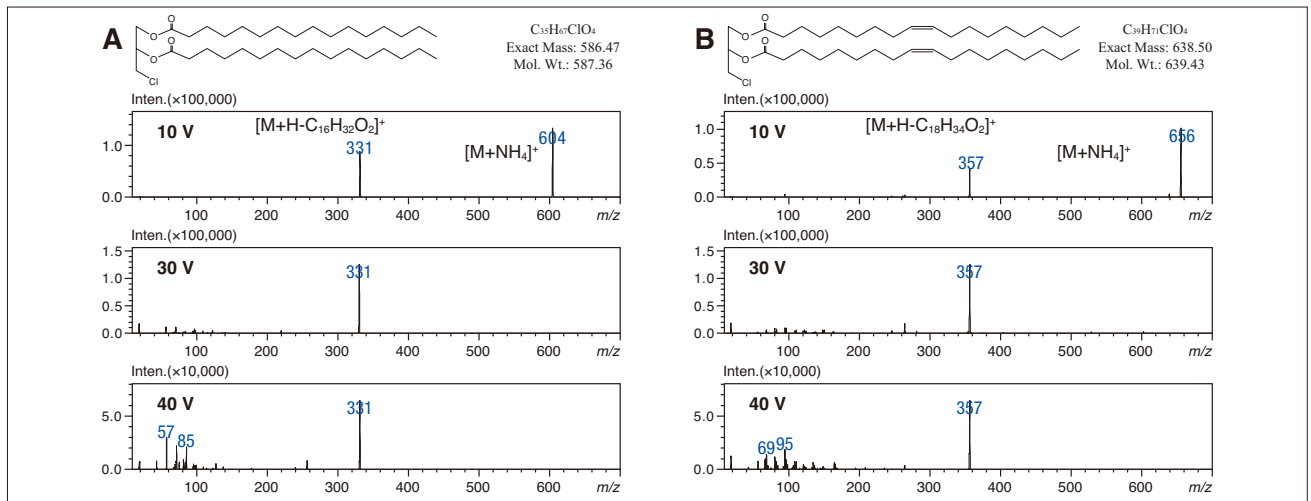


Fig. 1 合成品のMS/MSスペクトル (A: 3-MCPDジパルミチン酸エステル, B: 3-MCPDジオレイン酸エステル)
MS/MS Spectra of the Synthetic (A: 3-MCPD Di-palmitoyl ester, B: 3-MCPD Di-oleoyl ester)

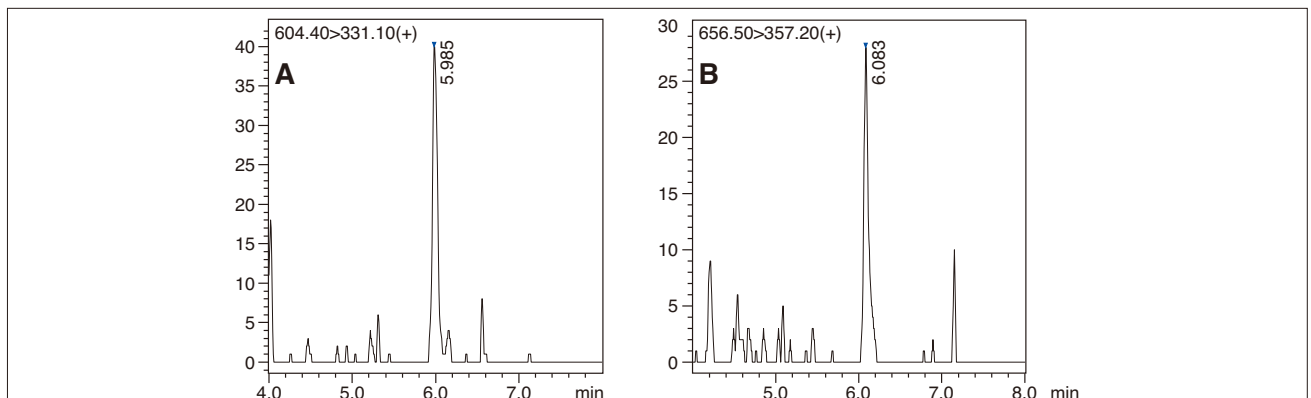


Fig. 2 合成品のMRMクロマトグラム (1 $\mu\text{g}/\text{L}$, A: 3-MCPDジパルミチン酸エステル, B: 3-MCPDジオレイン酸エステル)
MRM Chromatograms of the Synthetic (1 $\mu\text{g}/\text{L}$, A: 3-MCPD Di-palmitoyl ester, B: 3-MCPD Di-oleoyl ester)

次に、3-MCPDジパルミチン酸エステルと3-MCPDジオレイン酸エステルの検量線をFig. 3AとFig. 3Bに示します。1～1000 µg/Lと広範囲において寄与率0.999以上の良好な直線性でした。3-MCPDジパルミチン酸エステルと3-MCPD

ジオレイン酸エステルの6回繰り返し再現性は、1 µg/Lの時、面積値%RSDが15.47と19.64, 10 µg/Lの時、6.54, 9.32でした。

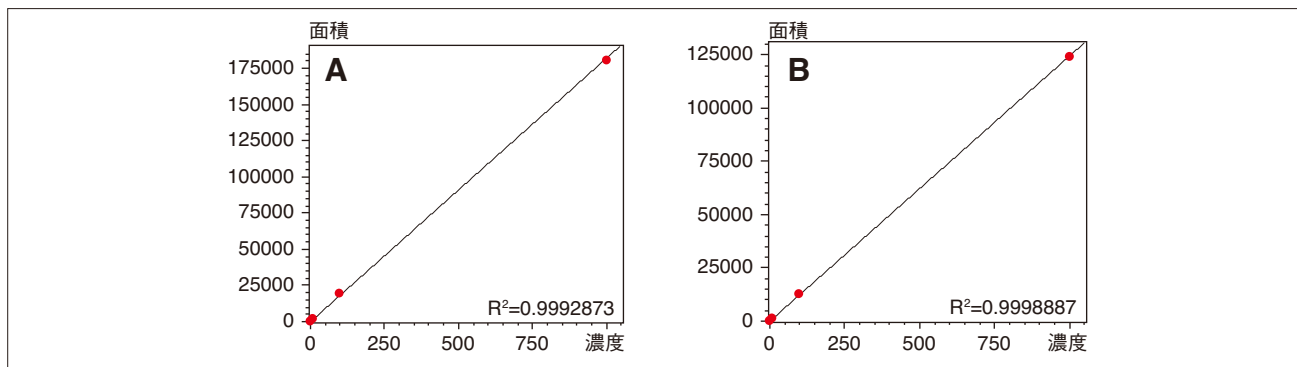


Fig. 3 検量線 (1-1000 µg/L, n=6)
Calibration Curves (1-1000 µg/L, n=6)

次のFig. 4では、パーム油分析の例をご紹介します。パーム油は169.9 mg を秤量し、ヘキサン1 mL に溶解後、アセトンで100倍に希釈したものを分析に供しました (588.6倍希釈)。この希釈した溶液中には約10 µg/Lの3-MCPDジパルミチン酸エステルと3-MCPDジオレイン酸エステルが検出されました (Fig. 4AとB)。パーム油中には、それぞれ約

6 mg/Lの濃度で3-MCPDジパルミチン酸エステルと3-MCPDジオレイン酸エステルが含まれている計算となります。このようにトリプル四重極型質量分析計では油脂に含まれる3-MCPD脂肪酸エステルを希釈するのみの簡単な処理で検出することができます。

M. Kobayashi

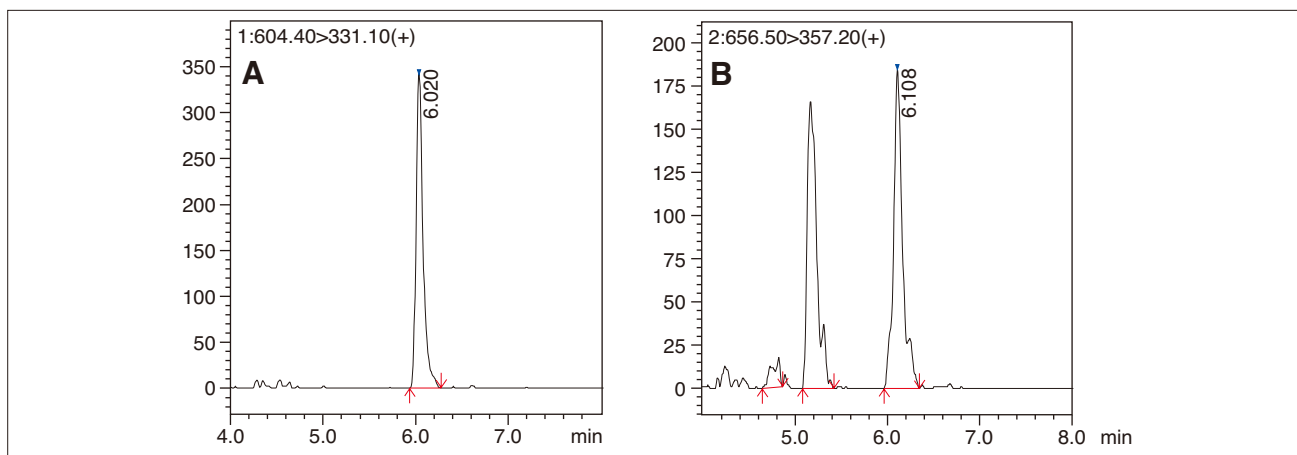


Fig. 4 パーム油中の3-MCPD脂肪酸ジエステルのMRMクロマトグラム (A:3-MCPDジパルミチン酸エステル, B: 3-MCPDジオレイン酸エステル)
MRM Chromatograms of 3-MCPD Fatty Acid Diesters in Palm Oil (A: 3-MCPD Di-palmitoyl ester, B: 3-MCPD Di-oleoyl ester)

Table 1 分析条件
Analytical Conditions

Column	: Shim-pack XR-ODSII (75 mmL. × 2.0 mmI.D., 2.2 µm)	Column Temperature	: 40 °C
Mobile Phase A	: Methanol with 3 mmol/L Ammonium Acetate / Acetonitrile = 9 / 1	Nebulizing Gas Flow	: 1.5 L/min
Mobile Phase B	: Acetone / Methanol with 3 mmol/L Ammonium Acetate / Acetonitrile = 8 / 1 / 1	Block Heater Temperature	: 400 °C
Time Program	: 0 %B (0-2.5 min) → 65 %B (7.5 min) → 100 %B (7.51-10 min) → 0 %B (10.01-15 min)	Drying Gas Flow	: 20 L/min
Flow Rate	: 0.4 mL/min		
Injection Volume	: 2 µL		
Probe Voltage	: 4.5 kV (ESI-Positive mode)		
DL Temperature	: 300 °C		
DL / Q-array Voltage	: Using default values		

初版発行：2011年11月

 島津製作所 分析計測事業部
応用技術部

島津コールセンター

☎0120-131691
TEL: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。