

シングル四重極LC-MSによる植物油の簡易的脂肪酸組成分析

朝野 夏世、○服部 考成、斎藤 良弘、柴山 泰子、小林 まなみ（島津製作所）

1. はじめに

食用油脂の主要成分であるトリアシルグリセロール (TAG) は、3分子の脂肪酸とグリセロールから構成され、油脂の種類により、その脂肪酸の種類や含有率が異なる。近年、健康志向の高まりもあり、オメガ3系の脂肪酸であるα-リノレン酸を多く含むアマニ油やえごま油、オメガ9系の脂肪酸であるオレイン酸を多く含むオリーブオイルなどが注目されている。一般的に、植物油の脂肪酸組成はガスクロマトグラフ (GC) で分析されるが、加水分解やメチルエステル化等の前処理が必要であり、更にカラム分離に時間を要するため、より簡便で迅速な分析法が望まれる。本研究では、植物油の脂肪酸組成を簡便に分析するために、分離カラムを用いないフローインジェクションによるサンプル導入とシングル四重極LC-MSを用いたFIA-MSでの分析を検討した。

2. サンプル・前処理

市販の植物油8種類（アマニ油、えごま油、大豆油、グレープシードオイル、オリーブオイル、菜種油、ひまわり油、ココナッツオイル）をサンプルとした。各サンプルは2-プロパノールで100倍に希釈した。希釈の際、10 ppmになるようにDHA（内部標準物質）を添加した。

3. 分析条件

FIA-MSでの分析のために、超高速液体クロマトグラフ Nexera™ XRとシングル四重極質量分析計LCMS™-2050を組み合わせたシステムを用いた。分析条件を表1に示す。また、本法との比較のために、Brevis™ GC-2050を用い、GC-FIDによる分析を行った。分析条件を表2に示す。

表1 分析条件 (FIA-MS)

[Flow injection conditions]

Flow Rate : 0.1 mL/min (0 min) → 0.05 mL/min (0.1 min)
→ 0.1 mL/min (0.65 min) → 1 mL/min (1 min)
Mobile Phases : Methanol
Injection Volume : 3 μL

[MS conditions]

Ionization : ESI/APCI (DUIS), Negative mode
Mode : Scan (*m/z* 50-2000)
Interface Voltage : -3.0 kV
Nebulizing Gas Flow : 2.0 L/min
Drying Gas Flow : 5.0 L/min
Heating Gas Flow : 7.0 L/min
Desolvation Temp. : 500°C
DL Temp. : 250°C



表2 分析条件 (GC-FID)

Column : SH-2560 (100 m × 0.25 mm I.D., 0.20 μm)
Column Temp. : 100°C (4 min) - 3°C/min - 240°C (15 min)
Carrier Gas : He
Carrier Gas Control : Constant Column Flow (1.0 mL/min)
Injection Volume : 1.0 μL
Injection Temp. : 250°C
Split Ratio : 1:200
Detector : Flame Ionization Detector (FID)
Detector Temp. : 250°C



本法との比較のために、AOAC Official Method 996.06を参考に各植物油を前処理し、GC-FIDで分析した。アマニ油を分析した際に得られたクロマトグラムを図2に示す。

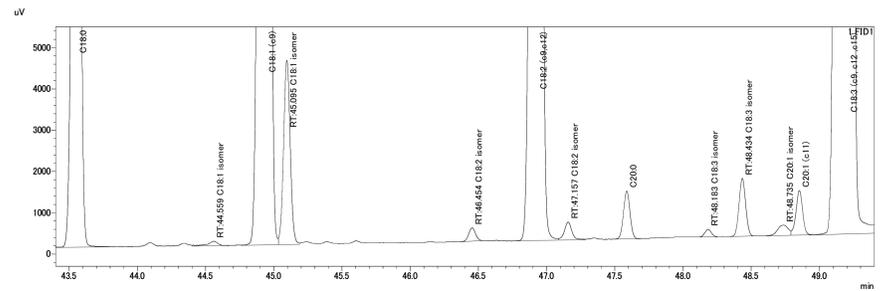


図2 アマニ油のクロマトグラム (GC-FID)

内部標準物質に対する検出された脂肪酸のピーク強度比を用い、それぞれの植物油における脂肪酸組成を算出した。図3で示すように、本法で得られた脂肪酸組成とGC-FIDで得られた脂肪酸組成は、概ね近い値となった。

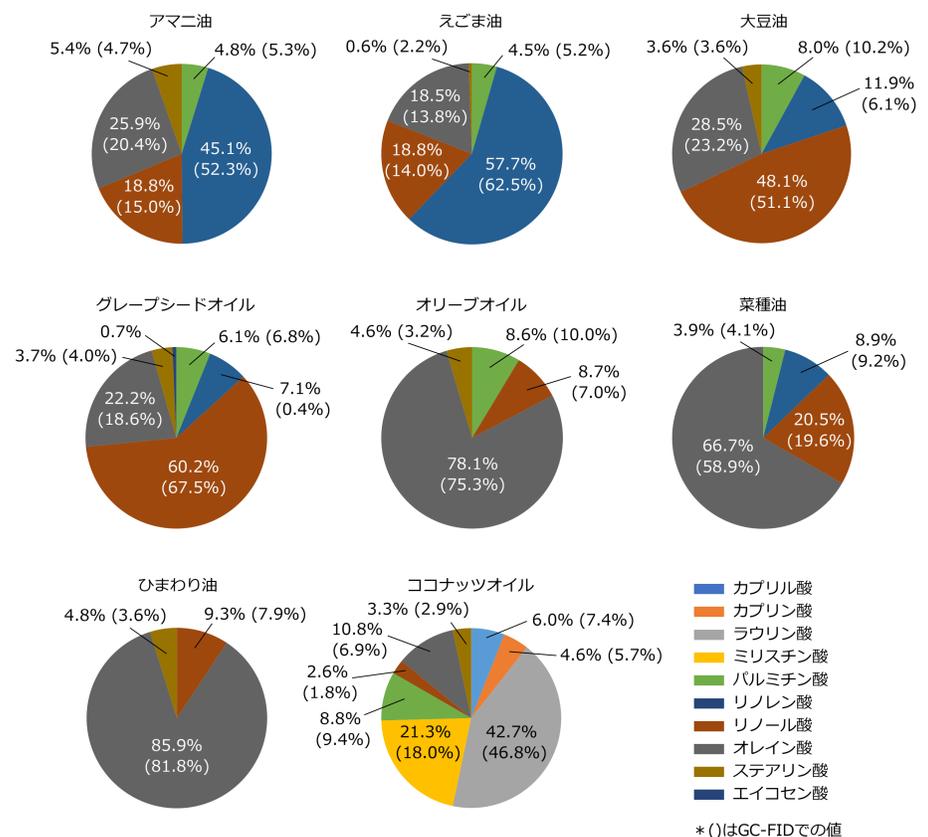


図3 各植物油中の脂肪酸組成

4. 結果

8種類のサンプルをFIA-MSで分析した結果、118のスペクトルピークが検出された。得られたマススペクトルを図1に示す。アマニ油やえごま油からはリノレン酸と考えられる*m/z* 277.1のピークが、大豆油やグレープシードオイルからはリノール酸と考えられる*m/z* 279.1のピークが、オリーブオイルや菜種油、ひまわり油からはオレイン酸と考えられる*m/z* 281.2のピークが顕著に検出された。ココナッツオイルのマススペクトルは他の植物油のマススペクトルと傾向が大きく異なり、中鎖脂肪酸であるカプリル酸と考えられる*m/z* 143.1のピークやラウリン酸と考えられる*m/z* 199.1のピークなどが検出された。

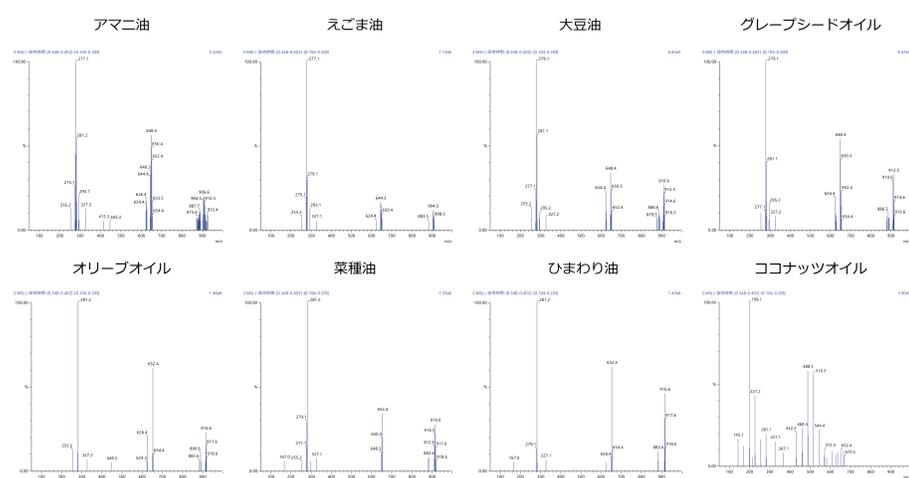


図1 8種類の植物油のマススペクトル

次に、内部標準物質に対する検出された脂肪酸のピーク強度比を用い、主成分分析を行った。図4にスコアプロットおよびローディングプロットを示す。各植物油は、オメガ3系脂肪酸であるα-リノレン酸を多く含むオメガ3系植物油、オメガ6系脂肪酸であるリノール酸を多く含むオメガ6系植物油、オメガ9系脂肪酸であるオレイン酸を多く含むオメガ9系植物油、ラウリン酸等の中鎖脂肪酸を多く含むココナッツオイルの4グループに分かれ、各植物油の構成脂肪酸を反映した結果となった。

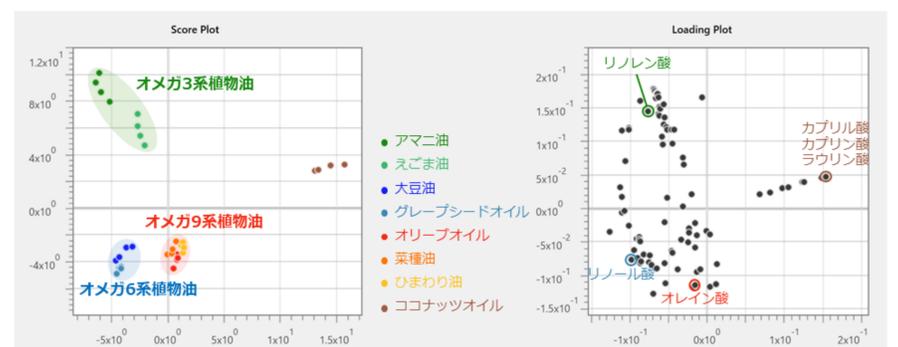


図4 主成分分析の結果

5. まとめ

フローインジェクションとシングル四重極LC-MSを用いたFIA-MSで、植物油の簡易的脂肪酸組成分析を検討した。本法による脂肪酸組成結果は、GC-FIDの結果と相関があることが示唆された。本法では、TAGを加水分解せず分析しているが、植物油中の遊離脂肪酸とともに、質量分析のイオン化時に分解されたTAG由来の脂肪酸も検出していると考えられる。TAGから全脂肪酸が分解されるとは考えにくいですが、本法は希釈だけの簡便な前処理で、分析時間も1分と迅速なため、大量サンプルのスクリーニングや品質鑑定・安全性確認が緊急に求められるような分析には特に有用であると考えられる。