

JMS-S3000 Application Data

JMS-S3000 “SpiralTOF” TOF-TOF オプションを用いた
酸化トリオレインの解析例

食用油として用いられるオリーブ油、サラダ油などの植物性油は、長時間空気中にさらされることで酸化されることが知られている。植物性油の主成分は、脂質の中でも不飽和脂肪酸を有する不飽和トリアシルグリセロールであるので、酸化は不飽和脂肪酸の二重結合部位で生じると予想される。

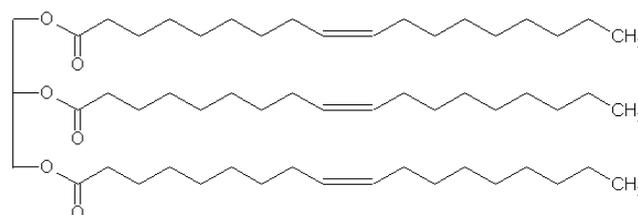


Figure.1. Structure of triolein

すでに、3つの脂肪酸部位がすべてオレイン酸であるトリオレイン (Figure.1) の解析例は MSTips No.182 で示している。今回はこのトリオレインを試料とし、熱酸化されたときの構造を JMS-S3000 SpiralTOF を用いたプロダクトイオン測定により確認した。なお、短時間で熱酸化させるため、トリオレインをバイアルに入れ、160°Cで60分間加熱し、これを試料とした。

Spiral モードでの測定の結果、Figure.2 に示すように m/z 907.7724 のイオンのほかに、 m/z 923.7679、 m/z 939.7635、 m/z 955.7594 のイオンが検出された (PEG1000 を外部標準として使用)。これらのイオンに対して組成推定の結果、3ppm 以内の質量誤差で m/z 907.7724 は未酸化体トリオレインの $[M+Na]^+$ 、 m/z 923.7679 は $[M+O+Na]^+$ 、 m/z 939.7635 は $[M+2O+Na]^+$ 、 m/z 955.7594 は $[M+3O+Na]^+$ と推定された。

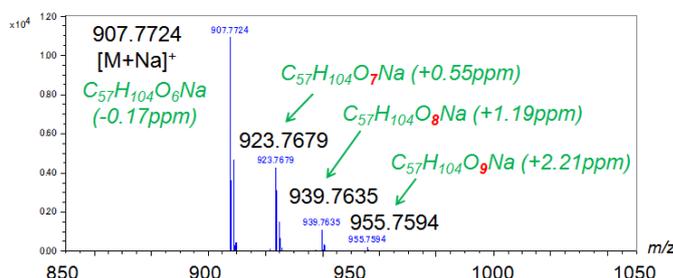


Figure.2. Mass spectrum of triolein after heating at 160C, 60min.

次に TOF-TOF モードにより得られた $[M+Na]^+$ と $[M+O+Na]^+$ のプロダクトイオンスペクトルを相互に比較した (Figure.3)。いずれの場合もグリセリンに付加した Na 近傍に電荷が固定されるためにチャージリモートフラグメンテーション (CRF) が起こり、A、B、J2、G イオン [1] が検出されている。 $[M+O+Na]^+$ のプロダクトイオンスペクトル上に見られる A、B、J2、G イオンは、 $[M+Na]^+$ のプロダクトイオンスペクトル上に見られるそれぞれのイオンに比べ、16u シフトしている事が見出された。さらに、 m/z 680~920 の領域のプロダクトイオン (Figure.4) を解析することにより、いずれかのオレイン酸の二重結合が酸化されていることは確認できた。16 u シフトした J2 と G が両方とも検出されているため、すべてのオレイン酸部の二重結合が酸化されるという結果であった (Figure.5)。

以上のように、酸化した不飽和トリアシルグリセロールの分析に TOF/TOF オプションを用いることで、高エネルギー衝突解離 (HE-CID) でしばしば見られるチャージリモートフラグメンテーション由来のピークが明確に観

測され、構造解析の一助になることが確認された。

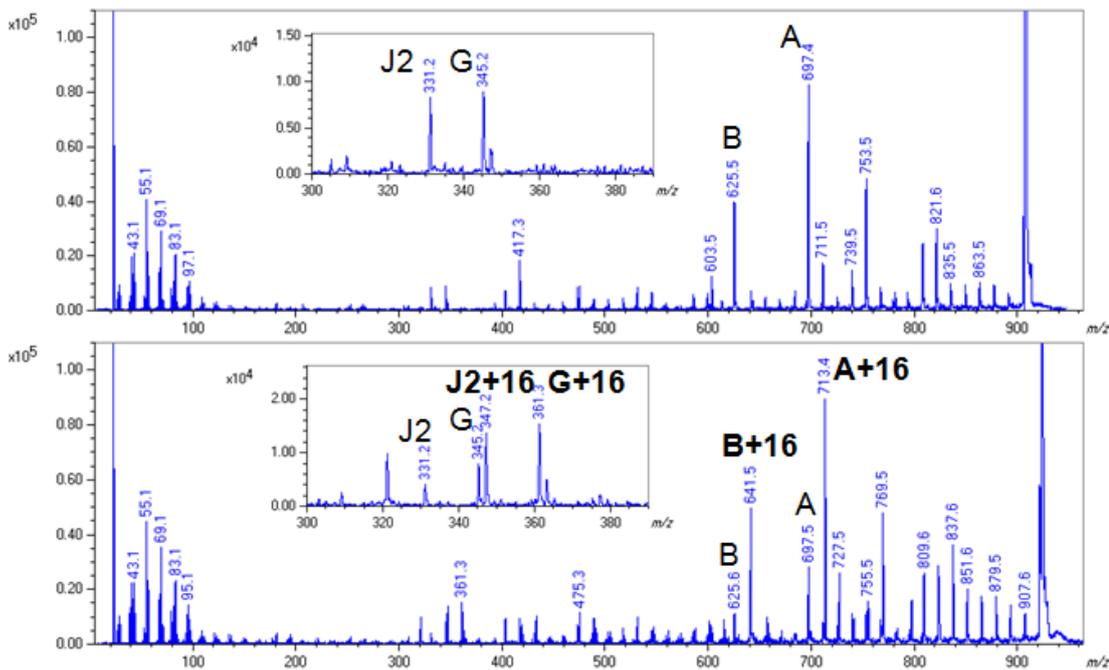


Figure 3. Product ion spectrum at m/z 907 (top) and m/z 923 (bottom)

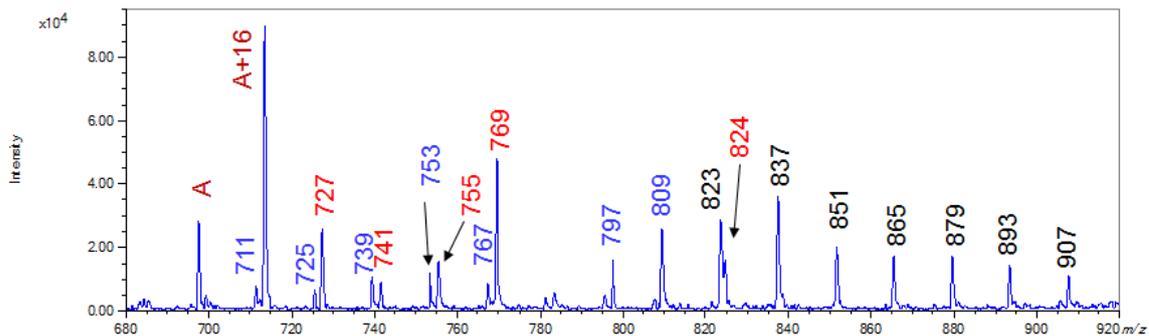


Figure.4. Product ion spectrum at m/z 923 (enlarged between m/z 680 and m/z 920).

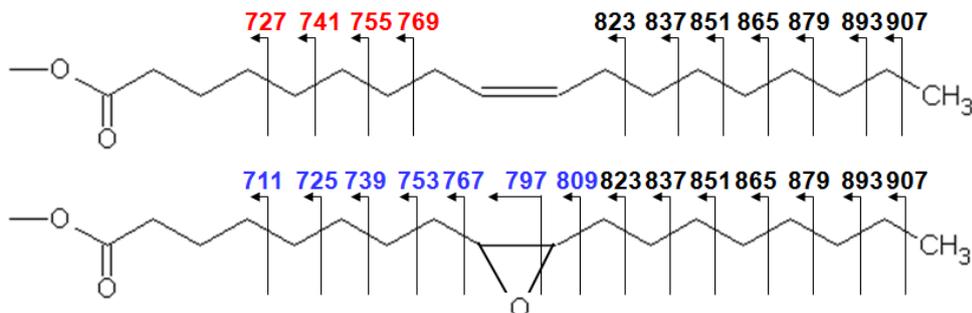


Figure.5. Assignment of product ions at m/z 923

[1] Cheng, C., Gross, M. L.; Pittenauer, E. Complete structural elucidation of triacylglycerols by tandem sector mass spectrometry. *Anal. Chem.* 1998, 70, 4417-4426