

水素キャリアガスを用いたシングル四重極型 GC/MS による 2-/3-MCPD 脂肪酸エステル およびグリシドール脂肪酸エステルの分析

著者

風間 春奈

野原 健太

中村 貞夫

アジレント・テクノロジー
株式会社

要旨

持続的に使用できる GC・GC/MS のキャリアガスとして水素への関心が高まっています。ヘリウムと異なり水素には製造方法が複数あり、安定した入手が望めます。また、これまでヘリウムで行っていた分析が水素で代替可能と分かれば、キャリアガスの選択肢が増え、分析法としての堅牢性が向上します。そこで、Agilent 8890 GC/5977B MSD システムにおいて水素キャリアガスを用い、食用油脂中の 2-/3-モノクロロ-1,2-プロパンジオール脂肪酸エステル (2/3-MCPD-Es) およびグリシドール脂肪酸エステル (G-Es) の分析法を検討しました。その結果得られた分析メソッドを標準試料とオリーブオイル・米油に適用したところ、いずれの化合物においても定量値の相対標準偏差 (RSD) は 2% 以内 (n = 6) で良好な再現性が示されました。

はじめに

近年、ヘリウムの価格高騰や供給安定性への懸念から、キャリアガスの代替を目指す取り組みが多くみられます。代替候補のひとつである水素はさまざまな資源から製造できるため継続的に入手しやすく、サステナブルなラボ運営においてより適当なキャリアガスと考えられます。さらに、もうひとつの候補である窒素に比べ、クロマトグラフィーの速度・分離能の面で優れた特性を示し、MSでは感度面でも有利です。一方、水素は活性を持つため質量分析計の電子イオン化 (EI) イオン源内で試料化合物と化学反応を起こす可能性があります。一部の化合物において、ヘリウムキャリアガスを用いた場合と比較しマススペクトルのイオン強度比が異なったとの報告があります¹⁾。また、ピークのテーリングや検量線の非線形性が現れることもあります。したがって、新たなキャリアガスを用いる際には改めて適切な分析条件の設定が必要です。そこで今回、水素キャリアガスを用いた GC/MS による 2-/3-MCPD-Es および G-Es の分析法について検討しました。本アプリケーションノートでは、検討により確立したメソッドを標準試料とオリーブオイル・米油に適用した結果を報告します。

実験方法

前処理

試料は市販のオリーブオイルと米油を用いました。前処理は基準油脂分析試験法 2.4.14-2016 (酵素法) 記載の手順に従って行いました。なお、試験法には濃縮操作がありますが、今回は行いませんでした。

分析条件

表 1 に装置条件、表 2 に分析対象化合物のモニターイオン、表 3 に SIM 条件を示しました。G-Es の誘導体化合物 3-MBPD-PBA の定量イオンは試験法では m/z 147 とされていますが、今回は干渉の可能性がより少ない m/z 240 としました。

表 1. 分析条件

装置	
ガスクロマトグラフ	Agilent 8890
オートサンプラ	Agilent 7693A ALS
質量分析計	Agilent 5977B
条件	
カラム	DB-5ms Ultra Inert, 20 m x 0.18 mm I.D. x 0.36 μ m (P/N: 121-5523UI)
注入力	4 μ L
注入口	スプリット/スプリットレス
ライナー	Splitless, single taper, wool, Ultra Inert liner (P/N: 5190-2293)
注入モード	パルスドスプリットレス (パルス圧 20 psi, 1 min, パージ流量 60 mL/min, 1 min)
ガスセーブ	オン (注入後 4 min, 15 mL/min)
注入口温度	250 °C
シリンジ洗浄	A: アセトン B: ヘキサン (注入前: B 8 μ L x 2, 注入後: A 8 μ L x 2, B 8 μ L x 2)
サンプル洗浄	2 μ L x 2
オープン温度プログラム	90 °C (1 min) - 30 °C/min - 180 °C (0 min) - 5 °C/min - 195 °C (0 min) - 30 °C/min - 300 °C (10 min)
キャリアガス	水素
キャリアガス流速	0.8 mL/min (流速一定)
トランスファーライン温度	280 °C
イオン源	エクストラクタ EI イオン源 (エクストラクタレンズ径 6 mm)
イオン化モード	EI
イオン源温度	280 °C
四重極温度	150 °C
測定モード	SIM
チューニング	高感度チューニング (etune)

表 2. 各化合物のモニターイオン

	定量イオン (m/z)	参照イオン (m/z)
3-MCPD-PBA	147	196
2-MCPD-PBA	196	198
3-MBPD-PBA	240	147

表 3. SIM 条件

グループ	時間 (min)	モニターイオン (m/z)	ドウェルタイム (msec)
1	2	147, 196, 198	100
		150, 201, 203	5
2	5.4	147, 240	150
		150, 245	5

結果と考察

標準試料の測定

試験法に従い、2.5、10、25、50、100、175、250、400 ppb (回収率 100 % と仮定した場合の検液中最終濃度) の計 8 点で内部標準法により検量線を作成しました (図 1)。2-/3-MCPD-Es・G-Es の誘導体化合物である 2-/3-MCPD-PBA・3-MBPD-PBA のいずれにおいても決定係数 (R²) 0.999 以上で、非常に良好な直線性が示されました。上記の濃度範囲のうち最低値である 2.5 ppb 検液の SIM クロマトグラムを図 2 に示しました。ヘリウムキャリアガスをを用いた場合とほぼ同程度の感度が得られると分かりました。また、2.5 ppb 検液の同一サンプルを繰り返し測定し、再現性を評価しました (表 4、n = 6)。低濃度をより正確に定量するため、ここでは検量線の濃度範囲を 2.5–175 ppb の計 6 点としました。各化合物の定量値の RSD は 5 % 以下で、非常に良好な繰り返し再現性が得られました。なお、ヘリウムキャリアガスをを用いた場合と比べ、各化合物のマススペクトルパターン (図 3) に変化はありませんでした。

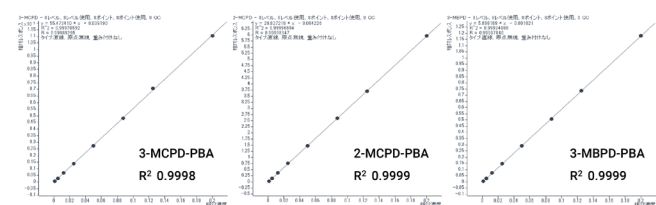


図 1. 検量線

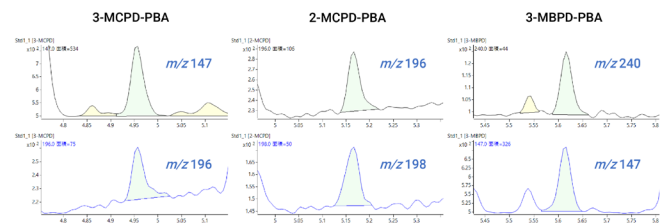


図 2. 2.5 ppb 検液の SIM クロマトグラム

表 4. 2.5 ppb 検液の定量値による再現性評価 (n = 6)

#	3-MCPD-PBA (ppb)	2-MCPD-PBA (ppb)	3-MBPD-PBA (ppb)
1	2.19	2.23	2.43
2	2.35	2.49	2.36
3	2.22	2.2	2.37
4	2.2	2.49	2.25
5	2.35	2.34	2.38
6	2.2	2.32	2.29
平均	2.25	2.35	2.35
SD	0.07	0.11	0.06
RSD (%)	3.09	4.82	2.54

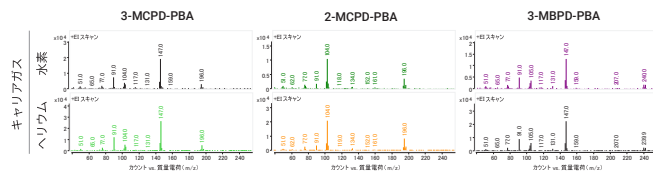


図 3. 各化合物のマススペクトル (400 ppb 検液)

試料の測定

オリーブオイル・米油の測定結果を図 4 に示しました。いずれのモニタリーオンにおいても干渉ピークはありませんでした。また、同一サンプルを繰り返し測定し、再現性を評価しました (表 5、n = 6)。両試料において各化合物の定量値の RSD は 2 % 以下で、非常に良好な繰り返し再現性が示されました。

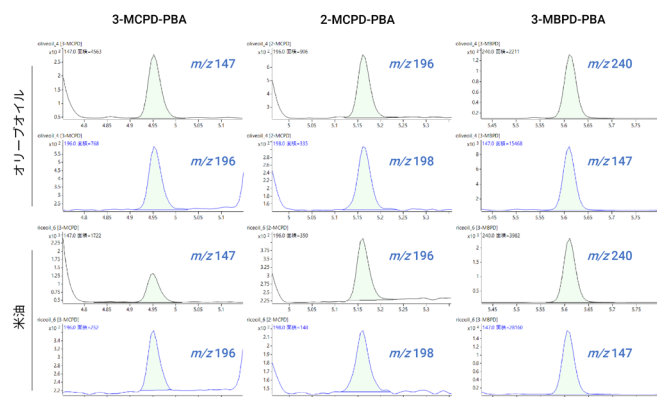


図 4. 試料の SIM クロマトグラム

表 5. 試料中対象化合物の定量値による再現性評価 (n = 6)

#	3-MCPD-PBA (mg/kg)		2-MCPD-PBA (mg/kg)		グリンドール (mg/kg)	
	Olive oil	Rice oil	Olive oil	Rice oil	Olive oil	Rice oil
1	0.446	0.157	0.411	0.153	0.924	1.563
2	0.428	0.153	0.422	0.152	0.919	1.57
3	0.431	0.154	0.418	0.154	0.936	1.571
4	0.442	0.154	0.418	0.158	0.933	1.569
5	0.426	0.153	0.409	0.154	0.928	1.576
6	0.426	0.154	0.41	0.158	0.932	1.568
平均	0.433	0.154	0.415	0.155	0.929	1.57
SD	0.008	0.001	0.005	0.002	0.006	0.004
RSD (%)	1.86	0.91	1.14	1.46	0.61	0.24

まとめ

水素キャリアガスを使用した GC/MS で食用油脂中 2-/3-MCPD-Es・G-Es の誘導体化物である 2-/3-MCPD-PBA・3-MBPD-PBA を分析し、ピーク形状・感度・直線性において良好な結果を得ました。したがって、代替キャリアガスとして水素を用いた場合にも GC/MS による 2-/3-MCPD-Es・G-Es 分析は可能と結論できました。

参考

- 1) 技術概要：HydroInert イオン源を組み合わせた Agilent イナートプラス GC/MS システムの概要 ([資料番号 5994-4889JAJP](#))

※水素ガスの取り扱いについて

水素ガスは酸素との混合により引火爆発を起こしやすいガスです。水素ガスは水素ガス供給源、ガスを導入する分析機器および途中配管を含めた使用環境、機器操作等に、使用者の責任において細心の注意の上で取り扱う必要があります。各 GC に関するより詳細な情報は、以下の技術概要をご確認ください。

技術概要：Agilent 8860 GC システムにおける水素の安全性 ([資料番号 5994-5419JAJP](#))

[Agilent 8860 GC システムにおける水素の安全性 \(chem-agilent.com\)](#)

技術概要：Agilent 8890 GC システムにおける水素の安全性 ([資料番号 5994-5413JAJP](#))

[Agilent 8890 GC システムにおける水素の安全性 \(chem-agilent.com\)](#)

技術概要：Agilent Intuvo 9000 GC システムにおける水素の安全性 ([資料番号 5994-5412JAJP](#))

[Agilent Intuvo 9000 GC システムにおける水素の安全性 \(chem-agilent.com\)](#)

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンター

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っていません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

DE03584732

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2023
Printed in Japan, June 9, 2023
5994-6589JAJP