

シアノプロピル系カラムによる 脂肪酸メチルエステルの分離挙動

Separation Behavior of FAMES Using Capillary Columns
with a Cyanopropyl Liquid Phase

植物油は融点が高い不飽和脂肪酸が多く含まれており、常温では液体です。マーガリン、ショートニング等を製造する際、この不飽和の部分に水素を添加して飽和脂肪酸に変化（硬化）させ融点を上げています。この硬化過程で、身体には好ましくないとされるトランス体の脂肪酸が生成されるため、脂肪酸の異性体組成の分析が重要となってきています。

脂肪酸メチルエステルのガスクロマトグラフィーでの異性体の分離、特にcis体とtrans体の分離にはシアノプロピル系の強極性キャピラリカラムが用いられます。今回BPX-90とRtx-2560の二種のカラムを用いC18脂肪酸異性体の分離挙動の検討を行ないましたのでご紹介します。

Y.Nagai S.Shibamoto

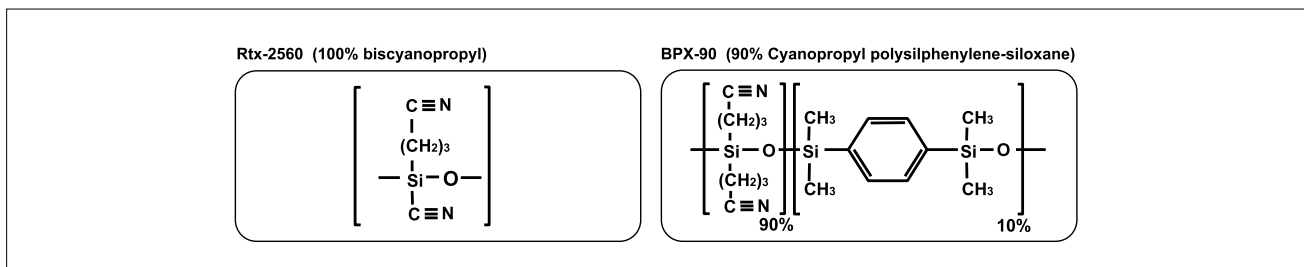


Fig.1 液相の構造
Structure of the Liquid Phase

C18 異性体の分離

Separation of C18 Isomers

脂肪酸メチルエステル炭素数18の異性体分離において、90%シアノプロピルポリシルフェニレンシロキサン液相（BPX-90 Fig.2）と100%ビスシアノプロピルポリシロキサン液相（Rtx-2560 Fig.3）のカラムではC18二重結合1ヶ

所、と2ヶ所の異性体分離に大きな差異は見られませんでした。二重結合3ヶ所の異性体で大きく分離が異なりました。クロマトグラム上のC18異性体略号はTable 2をご参照ください。

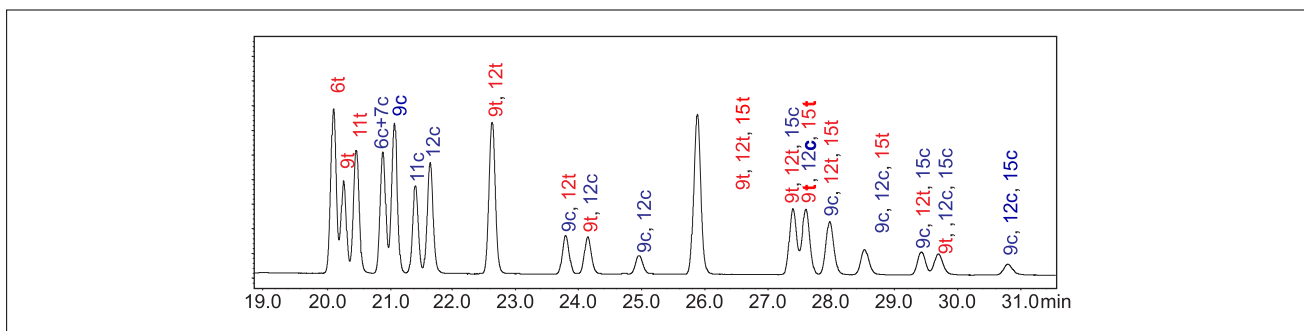


Fig.2 BPX-90 (100m)でのクロマトグラム
Chromatogram Obtained Using BPX-90 (100m)

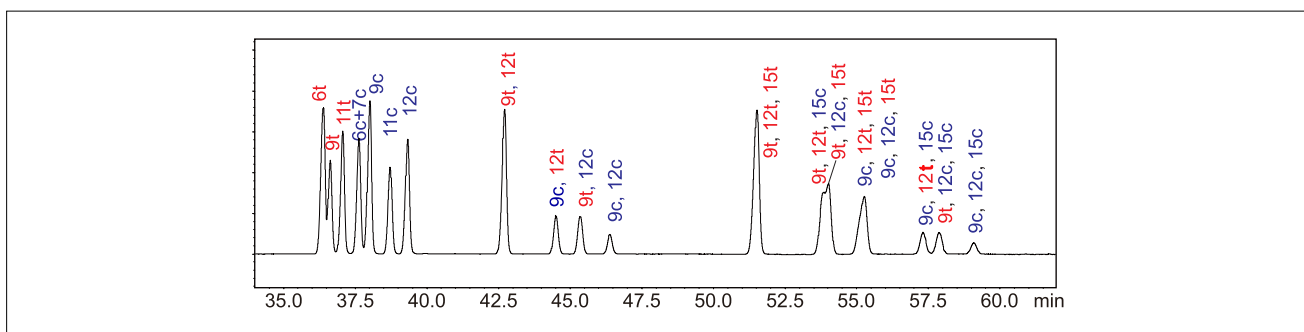


Fig.3 Rtx-2560 (100m)でのクロマトグラム
Chromatogram Obtained Using Rtx-2560 (100m)

Table 1 分析条件例
Analytical Conditions

Instrument	: GC-2010
Column	: BPX-90 100 m or 160 m × 0.25 mm I.D. df=0.25 μm RT-2560 100 m × 0.25 mm I.D. df=0.20 μm
Column Temp.	: 170 °C
Carrier Gas	: He 20 cm/sec
Injection Port	: 280 °C
Injection Method	: Split
Split Ratio	: 1:30
Detector	: 280 °C FID-2010
H ₂	: 40 mL/min
Air	: 400 mL/min

Table 2 C18 異性体略号
C18 Isomers Abbreviation

C18 : 1	
6t	trans-6-Octadecenoic (Petroselaicid) (C18:1, trans-6)
7t	trans-7-Octadecenoic (C18:1, trans-7)
9t	trans-9-Octadecenoic (Elaidic) (C18:1, trans-9)
11t	trans-11-Octadecenoic (trans-Vaccenic) (C18:1, trans-11)
12t	trans-12-Octadecenoic (C18:1, trans-12)
13t	trans-13-Octadecenoic (C18:1, trans-13)
15t	trans-15-Octadecenoic (C18:1, trans-15)
6c	cis-6-Octadecenoic (Petroselinic) (C18:1, cis-6)
7c	cis-7-Octadecenoic (C18:1, cis-7)
9c	cis-9-Octadecenoic (Oleic) (C18:1, cis-9)
11c	cis-11-Octadecenoic (cis-Vaccenic) (C18:1, cis-11)
12c	cis-12-Octadecenoic (C18:1, cis-12)
C18 : 2	
9t,12t	trans-9,trans-12-Octadecadienoic
9c,12t	cis-9,trans-12-Octadecadienoic
9t,12c	trans-9,cis-12-Octadecadienoic
9c,12c	cis-9,cis-12-Octadecadienoic
C18 : 3	
9t,12t,15t	trans-9,trans-12,trans-15-Octadecatrienoic
9t,12t,15c	trans-9,trans-12,cis-15-Octadecatrienoic
9t,12c,15t	trans-9,cis-12,trans-15-Octadecatrienoic
9c,12t,15t	cis-9,trans-12,trans-15-Octadecatrienoic
9c,12c,15t	cis-9,cis-12,trans-15-Octadecatrienoic
9c,12t,15c	cis-9,trans-12,cis-15-Octadecatrienoic
9t,12c,15c	trans-9,cis-12,cis-15-Octadecatrienoic
9c,12c,15c	cis-9,cis-12,cis-15-Octadecatrienoic

相対炭素鎖長 (ECLs) による cis, trans 体の判別

Differentiating Method for cis and trans Isomers by ECLs

相対炭素鎖長 (Equivalent chain length relative to saturated, straight chain fatty acid methyl esters, ECLs) は、飽和脂肪酸を基準とした相対保持時間を表したものです。炭素数Nの飽和脂肪酸のリテンションタイムをN (例えばC18:0の溶出時間を18.0) として、相対的な溶出位置を表します。今回、カラム温度を変化させた時のECLsの変化をプロットすることでカラム温度依存性の比較を行ないました。Fig.4にC18:1異性体のECLs (相対

炭素鎖長) のカラム温度依存性を示しました。近似直線の傾きは、Rtx-2560がcis体:0.0046 ~ 0.0054, trans体:0.0025 ~ 0.0033, BPX-90がcis体:0.0055 ~ 0.0063, trans体:0.0029 ~ 0.0038で、共にtransの方がcisよりも傾きが小さいことが分かります。異なるカラム温度での分析結果を用いてECLsの温度依存性を調べることで脂肪酸のcis体, trans体の判別が可能です。

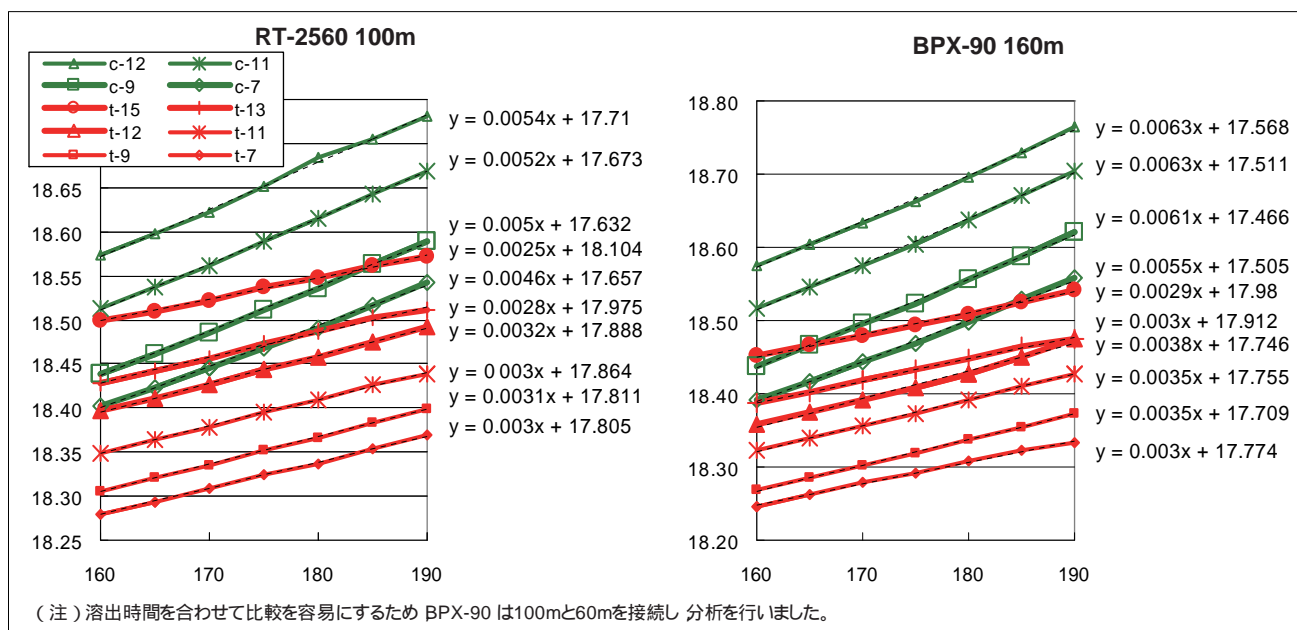


Fig.4 C18:1 異性体のECLs
ECLs of C18 : 1 Isomers

Fig.5にC18:2異性体のECLsのカラム温度依存性を示しました。近似直線の傾きは、Rtx-2560がcis,cis体:0.0108, cis,trans体:0.0083, 0.0085, trans,trans体:0.0056, BPX-90

がcis,cis体:0.0136, cis,trans体:0.0103, 0.0105, trans,trans体:0.0067で、共にtrans部が多いほど傾きが小さいことが分かります。

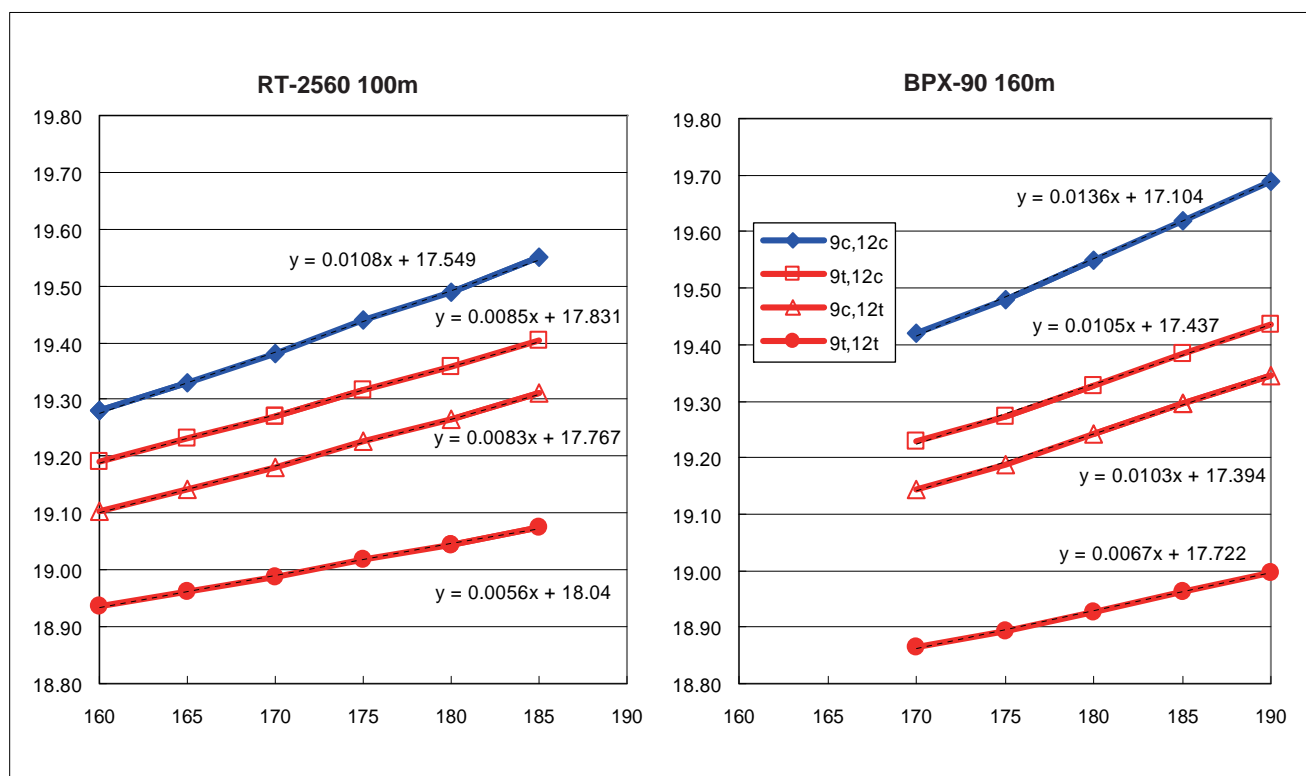


Fig.5 C18:2 異性体のECLs
ECLs of C18 : 2 Isomers

Fig.6 にC18:3異性体のECLsのカラム温度依存性を示しました。近似直線の傾きは、Rtx-2560がcis×3体:0.017, cis×2,trans×1体:0.0128~0.0144, cis×1,trans×2体:0.0107~0.0109, trans×3体:0.0073, BPX-90がcis×3体:0.0217,

cis×2,trans×1体:0.0169~0.0181, cis×1,trans×2体:0.0131~0.0135, trans×3体:0.009で、2重結合3箇所の異性体でもtrans部が多いほど傾きが小さいことが分かります。

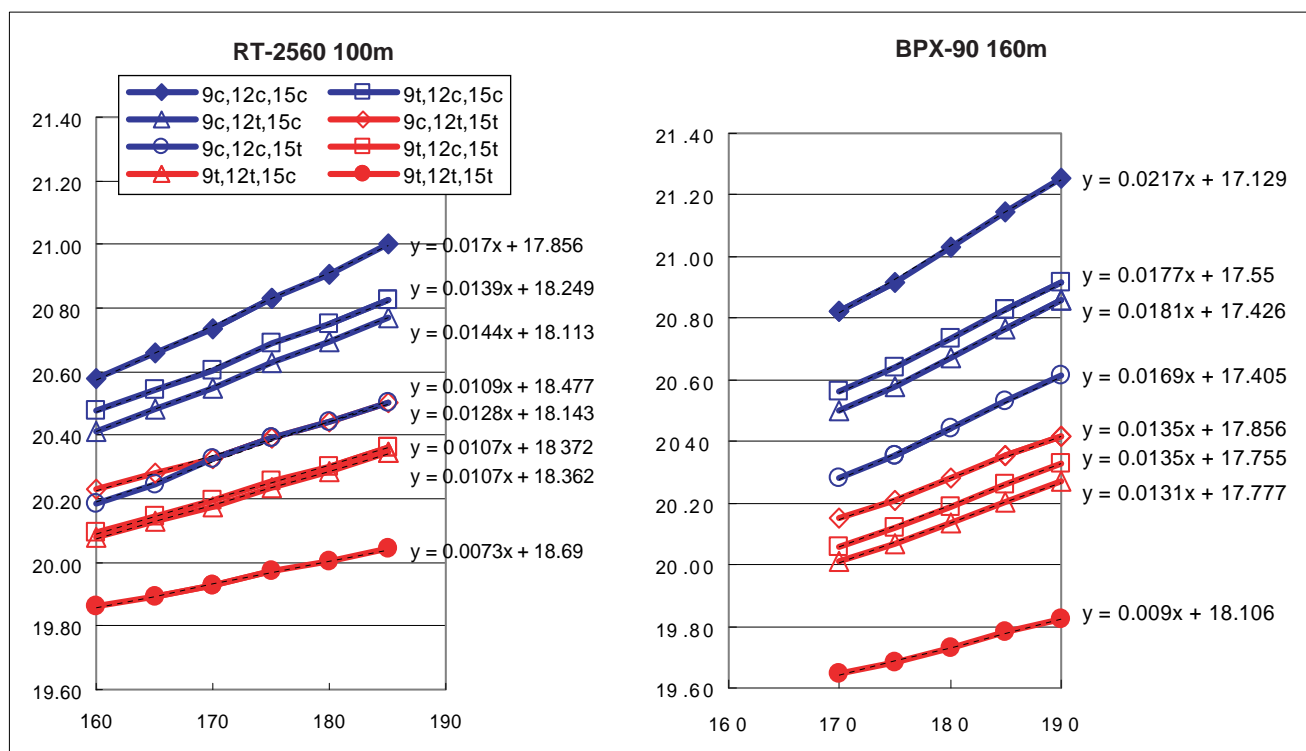


Fig.6 C18:3 異性体のECLs
ECLs of C18 : 3 Isomers

実試料（マーガリン）の分析

Analysis of Corn Margarine

Fig.7にマーガリンをメチルエステル化した実試料のRtx-2560での分析例を、Fig.8にBPX-90での分析例をそれぞれ示しました。いずれのカラムでも、カラム温度を高くすることでC18:1異性体間のcis,trans体間の分離は向上します。各ピークのECLsのカラム温度依存性をFig.4で示した標準品のグラフと重ね書きしたグラフをFig.9に示しました。近似直線の傾きは、実試料から得られるピークと標準品ピークのECLsの挙動は良く一致していることが確認でき、近似直線の傾きを調べることで実試料のピークにおいてもcis体とtrans体の判別が可能であることが確認されました。

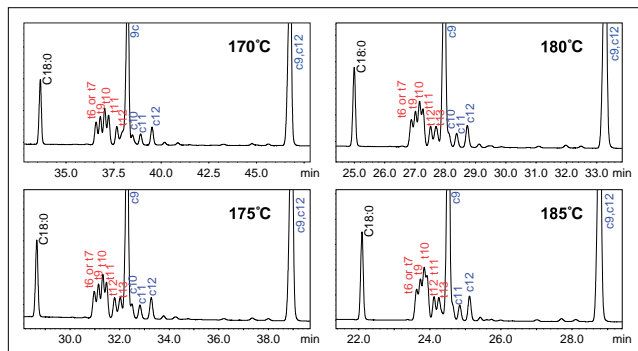


Fig.7 実試料のRtx-2560 (100m) でのクロマトグラム
Chromatogram of Corn Margarine Obtained Using Rtx-2560 (100m)

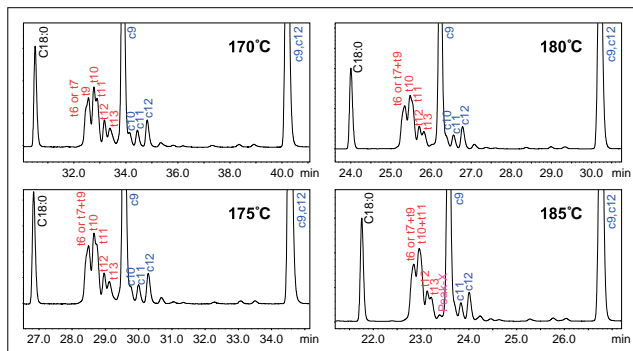


Fig.8 実試料のBPX-90 (160m) でのクロマトグラム
Chromatogram of Corn Margarine Obtained Using BPX-90 (160m)

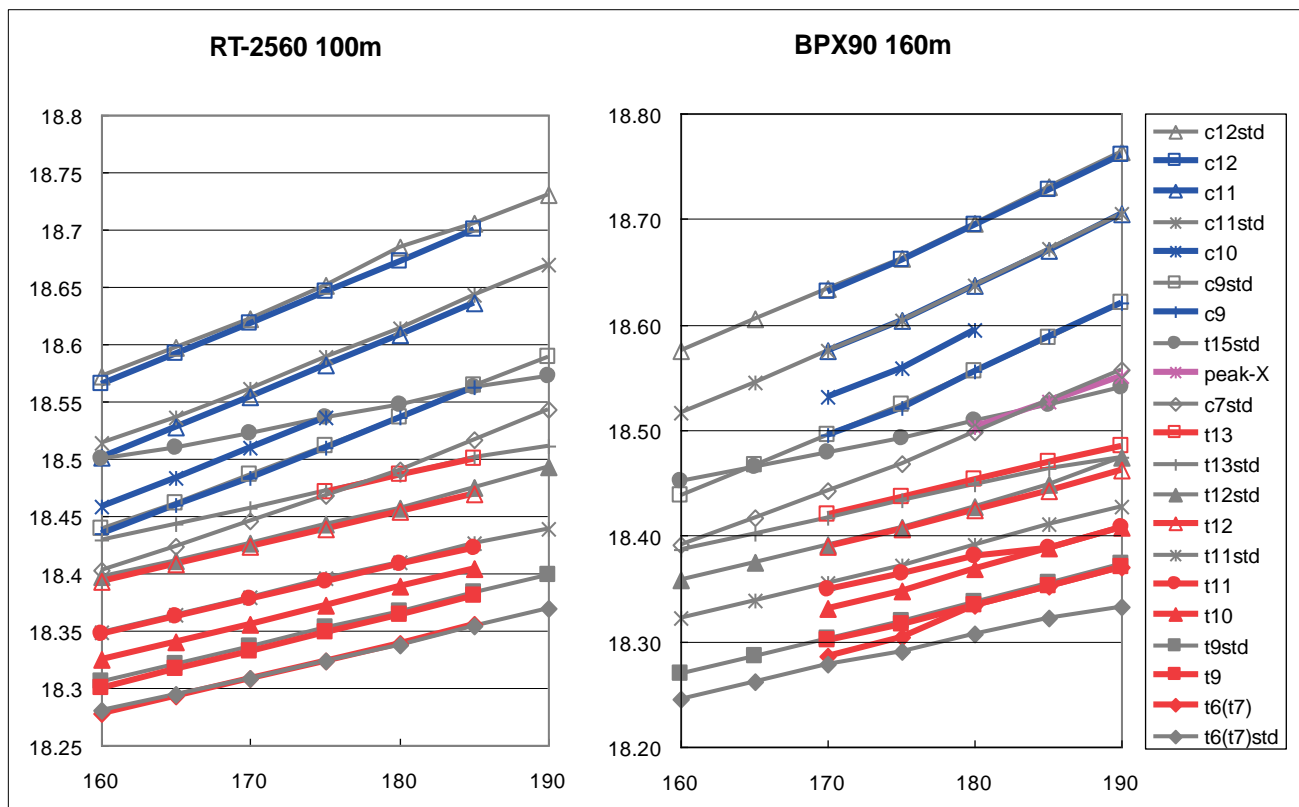


Fig.9 実試料のECLs
ECLs of Corn Margarine

脂肪酸のtrans体標準試料は一部しか市販されておらず、GCでのピークの定性は非常に困難といえます。BPX-90での180 以上での分析ではC18:1, trans-13の後ろにもう1本のピーク (peak-xと記載) がC18:1, cis-9のピークから分離されています。この未同定ピークもECLsの挙動からtrans体であると容易に推測することが可能です。

今回の検討で、各ピークのECLsのカラム温度依存性を比較することで標準試料が入手できない成分であってもcis体, trans体の判別が容易に行なえることが示されました。

島津製作所 分析計測事業部
応用技術部

島津分析コールセンター

初版発行：2009年7月
改訂版発行：2009年9月
● 0120-131691(携帯電話不可)
● 携帯電話専用番号(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。