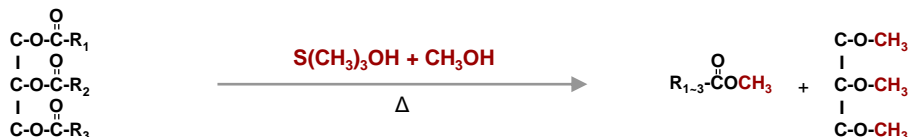


水酸化トリメチルスルホニウムを用いる脂肪酸の 反応熱分解分析における留意点

【背景】 油脂の構成脂肪酸分析の公定法では、三フッ化ホウ素 (BF₃) を用いる方法が示されているが、操作の煩雑さとBF₃の毒性の高さから、より簡便で安全性の高い分析手法の開発が望まれている。その一つとして、Py-GC/MSシステムを用いた反応熱分解法は有望であるが、ここでよく用いられる水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) は、複数の不飽和結合を有する多不飽和脂肪酸の異性化が問題となることが指摘されている。これに対し石田らは、水酸化トリメチルスルホニウム (TMSH) を使用することにより、異性化が抑えられることを報告している¹⁾。しかし、試薬の添加量によっては、依然として異性化が起きることが確認されたため、本報ではTMSHの最適な添加量について検討した結果を報告する²⁾。

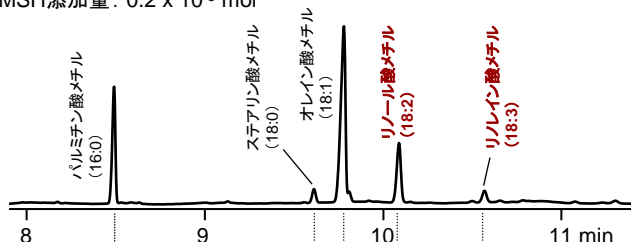
【方法】 測定試料には大豆油を用い、この10 μgを試料カップに採取後、TMSHのメタノール溶液(0.01~0.2 M)を2~4 μL添加して、測定に供した。熱分解温度は、80%程度の回収率が安定して得られた350 °Cを選択した。試料カップには、エコカップL (内径4 mm、高さ8 mm)を用いた。

【結果】 大豆油などの油脂は、トリグリセライドの脂肪酸エステルを主成分として構成されるが、TMSHを用いた反応熱分解により、スキーム1に示すようにエステル交換反応を経て、各脂肪酸のメチル化誘導体が得られる。TMSHの異なる添加量において得られた、大豆油のピログラムを図1に示す。各種の脂肪酸メチルエステルが観測されるが、a.のピログラムに対し、b.では18:2および18:3のピーク面積比が小さく、さらにb.では18:2が異性化して生成したと考えられる異性体が観測され、TMSHの添加量の増加により多不飽和脂肪酸の異性化が起きることが確認された。そこで、最適な添加量を検討するために、添加量の各脂肪酸のピーク面積値への影響を調べた結果を図2に示す。異性化が問題とならない16:0のピーク面積は、添加量が増加するに連れ、反応効率が向上するためピーク面積値が増加した。一方、条件によっては異性化が起きる18:2および18:3は、TMSHの添加量が試料量に対して約10倍の化学当量に相当する0.2 × 10⁻⁶ molの場合に極大値を示し、添加量がそれよりも多い場合にはピーク面積値が減少し、異性化による生成物の増加が観測された。この結果から、最適なTMSH添加量を油脂成分の10倍化学当量として、大豆油を構成する脂肪酸組成の分析を行い、BF₃を用いたオフラインでのメチル誘導体化により得た結果と比較したところ、全ての脂肪酸成分の構成比率について良く一致した結果が得られた。



スキーム1 TMSHを用いた油脂を構成する脂肪酸のメチル化誘導体

a. TMSH添加量: 0.2 × 10⁻⁶ mol



b. TMSH添加量: 1.0 × 10⁻⁶ mol

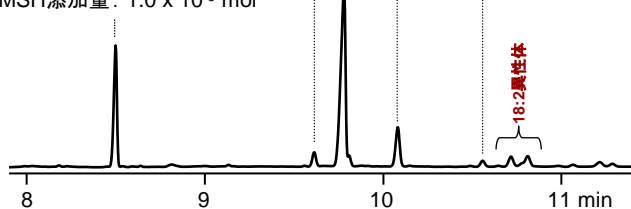


図1 各TMSH添加量における大豆油のピログラム

熱分解温度: 350 °C, GCオープン温度: 40 - 240 °C (20 °C/min, 3 min)
分離カラム: Ultra ALLOY-CW (ポリエチレングリコール) (L=30 m, i.d.=0.25 mm, df=0.25 μm)
キャリアーガス流量: 1 mL/min: He, スプリット比: 1/50, 試料量: 10 μg

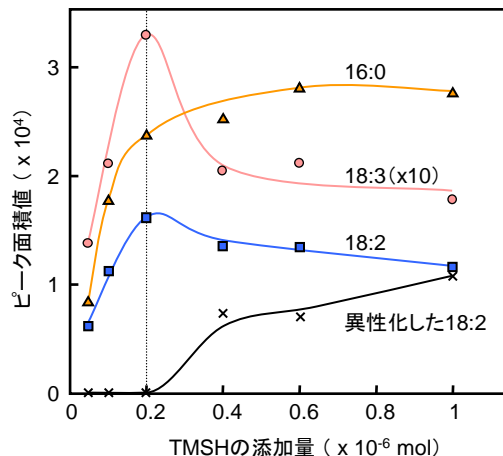


図2 TMSH添加量と各脂肪酸成分のピーク面積値の関係

- 1) Y. Ishida et al. J. Anal. Appl. Pyrolysis 49 (1999) 267-276
- 2) 穂坂ら, 日本分析化学会第58年会(2009), F1027

Keywords : 油脂, 脂肪酸, 反応熱分解, TMSH

使用製品 : 多機能パイロライザー, Vent-free GC/MSアダプター, UA-CW

応用分野 : 食品関連

関連テクニカルノート : PYA2-018, PYA2-022

お問い合わせは、FAXまたはウェブサイトの問い合わせフォームをご利用ください。

研究開発・製造 **フロンティア・ラボ株式会社**
Tel: 024-935-5100 Fax: 024-935-5102
http://www.frontier-lab.com/