



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	脂肪アルコール誘導体の毛細管カラムガスクロマトグラフィー
Author(s)	金庭, 正樹; KANENIWA, Masaki; 板橋, 豊 他
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 37(1), 73-79
Issue Date	1986-02
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/23907
Type	departmental bulletin paper
File Information	37(1)_P73-79.pdf



脂肪アルコール誘導体の毛細管カラムガスクロマトグラフィー

金庭 正樹*・板橋 豊*・高木 徹*

Open-Tubular Gas Chromatography of
Fatty Alcohol Derivatives

Masaki KANENIWA*, Yutaka ITABASHI*
and Toru TAKAGI*

Abstract

High resolution-gas chromatography (GC) of acetates and trimethylsilyl (TMS) ethers of fatty alcohol derived from the fatty acid methyl esters of sea urchin lipids was carried out on a wall-coated open-tubular (WCOT) glass column coated with cyanosiloxane, SP-2300.

Effective separations of positional isomers of monounsaturated, methylene-interrupted and nonmethylene-interrupted polyunsaturated fatty alcohols were obtained, though the peak resolution was a little lower than that for the corresponding methyl esters.

The GC for acetates and TMS ethers respectively showed about 50 and 80 peaks under similar conditions. These results show that the acetates are more effective derivatives in obtaining high resolution gas chromatograms.

Acetates and TMS ethers of fatty alcohols were analyzed by three different column temperatures. The TMS ethers can be analyzed at a lower temperature than the acetates, and they are useful for analysis of long-chain polyunsaturated fatty alcohols derived from marine sources.

緒 言

脂肪酸メチルのガスクロマトグラフィー (GC) において、ガラス中空カラム (WCOT) GC は著しく高いカラム効率を示し、通常の充填カラム GC では分離できない成分を容易に分離することが可能である。この WCOT GC は、海産動植物油などの多数の同族体・異性体から構成されている脂肪酸混合物の分離分析法としてすぐれている。今までに海産動植物油脂肪酸に関する多くの研究にこの WCOT GC が用いられてきた^{1)~8)}。また脂肪アルコールについては Ackman らがイルカのワックスエステル中の脂肪アルコールの組成をこの手法を用いて明らかにしている⁹⁾。最近、高木らはマッコウクジラ、オレンジラッフィーなどのワックスエステル中に高度不飽和アルコールが存在することを報告している¹⁰⁾。海産不飽和ワックスエステルは現在、化粧品などの原料として広く利用されており、その物性や化学的性質が研究されている。またワックスエステルを構成する脂肪酸および脂肪アルコールの組成を明らかにすることは重要であり、脂肪酸に関しては先に述べた WCOT GC が現在最も有効な分析手段として用いられている⁴⁾。そこで本研究では脂肪

*北海道大学水産学部魚油化学講座 (Laboratory of Marine Lipid Chemistry, Faculty of Fisheries, Hokkaido University)

アルコールについても脂肪酸と同様の分析が WCOT GC によって可能であるか否かを検討した。本研究では、比較的構成成分の多いウニの脂肪酸メチルエステルより合成した脂肪アルコールからアセテート、トリメチルシリル (TMS) エーテルの二種の誘導体をそれぞれ調製し WCOT GC 分析における誘導体の違いやカラム温度の違いなどによる分離の差を比較した。

実験方法

脂肪酸メチルエステルの調製 函館近郊の海岸で採集されたキタムラサキウニ (*Strongylocentrotus nudus*) の殻内容物 (生殖腺, 消化管, 体腔液など) から Bligh and Dyer 法¹¹⁾ により抽出した脂質を実験に用いた。全脂質より 10% 塩化アセチルメタノール溶液を用いて脂肪酸メチルエステルを調製した。メチルエステルは薄層クロマトグラフィー (TLC) (展開溶媒; n-ヘキサン: エーテル=85:15 v/v) により精製した。

脂肪アルコールの調製 脂肪アルコールは, Walton and Kolattukudy の方法¹²⁾ に従い, 水素化リチウムアルミニウム (LiAlH_4) を用いて, 脂肪酸メチルエステルを還元することにより調製した。脂肪酸メチルエステル約 50 mg を 50 ml 共栓付三角フラスコに取り, 乾燥エーテル 20 ml, LiAlH_4 120 mg を加え, マグネチックスターラーを用いて 3 時間かくはんした。反応後, 水飽和エーテルおよび水を水素の泡が出なくなるまで加え, さらに 10% H_2SO_4 を加えて水酸化アルミニウムの沈殿を溶解させた。エーテルを用いて反応生成物を抽出し, TLC (展開溶媒; n-ヘキサン: エーテル=85:15 v/v) により精製して脂肪アルコールを得た。

脂肪アルコールアセテートの調製¹⁰⁾ 脂肪アルコール約 10 mg をスクリュウキャップ付遠沈管にとり, 無水酢酸-ピリジン (1:1 v/v) を 3 ml 加え, 密栓し, 80~90°C で 1 時間加熱した。反応後水を加え n-ヘキサンで脂質を抽出し, TLC (展開溶媒; n-ヘキサン: エーテル=85:15 v/v) により精製し, 脂肪アルコールアセテートを得た。

脂肪アルコール TMS エーテルの調製¹³⁾ 脂肪アルコール約 10 mg をスクリュウキャップ付遠沈管にとり, 無水ピリジン 1 ml, ヘキサメチルジシラゼン 0.3 ml, トリメチルクロロシラン 0.1 ml を加え密栓し, 室温で 1 時間放置して脂肪アルコール TMS エーテルを調製した。

WCOT GC 分析 脂肪酸メチルエステル, 脂肪アルコールアセテート, 脂肪アルコール TMS エーテルの各誘導体は, n-ヘキサンで希釈して 10% w/v 溶液とし, その 1 μl を WCOT GC 分析に用いた。WCOT GC 分析は, 装置: 島津製 GC-6AM (水素炎イオン化検出器), カラム: ガラス中空カラム, 50 m \times 0.28 mm ϕ , SP-2300 (Supelco Inc., Bellefonte, PA), キャリアガス: 水素を用いて行った。カラム温度はそれぞれ脂肪酸メチルエステル: 190°C, 脂肪アルコールアセテート: 180°C, 190°C, 200°C, 脂肪アルコール TMS エーテル: 165°C, 170°C, 190°C に, また注入口, 検出器温度はすべて 230°C に設定した。各ピークの保持時間およびピーク面積はクロマトバック C-R2AX (島津) を用いて測定した。各ピーク成分はさきに分析された試料との比較, 相対保持時間の比較, 同族体炭素数と保持時間の直線関係の利用, 脂肪アルコールの原料である脂肪酸メチルエステルの組成との比較などにより同定した。

結果および考察

異性体の分離 各誘導体の相対保持時間 (RRT), ECL 値, 組成を Table 1 に示す。本研究で WCOT GC 分析によって得られたピーク数は, 脂肪酸メチルエステル (FAME) 88, 脂肪アルコールアセテート (アセテート) 70~79, 脂肪アルコール TMS エーテル (TMS) 47~49 である。アルコールの誘導体と, FAME のピーク数を比較すると, アセテートでは 10~20 本のピークが, また

Table 2. Separation factors and ΔECL of positional isomers of monoenoic components on glass WCOT SP 2300 column.*

	Isomer	FAME 190°C		Acetate 180°C		Acetate 190°C		Acetate 200°C		TMS 165°C		TMS 170°C		TMS 190°C	
		fs**	ΔECL **	fs	ΔECL	fs	ΔECL	fs	ΔECL	fs	ΔECL	fs	ΔECL	fs	ΔECL
18:1	n-15/n-11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	n-13/n-9	1.052	0.16	1.023	0.07	1.023	0.07	1.023	0.07	1.000	0.00	1.000	0.00	1.000	0.00
	n-11/n-9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	n-9/n-7	1.025	0.08	1.028	0.09	1.026	0.08	1.023	0.07	1.030	0.08	1.028	0.08	1.023	0.07
	n-7/n-5	1.034	0.11	1.033	0.09	1.032	0.09	1.030	0.10	1.035	0.08	1.035	0.09	1.030	0.09
20:1	n-15/n-11	1.024	0.07	1.000	0.00	1.000	0.00	1.000	0.00	1.000	0.00	1.000	0.00	1.000	0.00
	n-13/n-9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	n-11/n-9	1.025	0.08	1.019	0.05	1.020	0.06	1.020	0.07	1.000	0.00	1.000	0.00	1.000	0.00
	n-9/n-7	1.025	0.07	1.023	0.07	1.022	0.07	1.021	0.07	1.021	0.05	1.021	0.06	1.019	0.06
	n-7/n-5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
22:1	n-15/n-11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	n-13/n-9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	n-11/n-9	1.029	0.10	1.033	0.10	1.029	0.08	1.000	0.00	1.035	0.09	1.036	0.11	1.026	0.08
	n-9/n-7	1.019	0.05	1.026	0.07	1.022	0.08	1.031	0.10	1.028	0.08	1.026	0.07	1.023	0.07
	n-7/n-5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

* Calculated from the relative retention times and equivalent chain lengths in Table 1.

** fs: Separation factor. ΔECL : Difference of equivalent chain lengths of isomer.

Table 1. Identification of fatty acid methyl esters and fatty alcohol derivatives.

PKNO* COMPONENT	Column Temp Time**	wt %	FAME*		Alc. Ac.*						Alc. TMS*					
			190°C		180°C		190°C		200°C		165°C		170°C		190°C	
			101.13	ECL*	210.19	ECL	132.07	ECL	79.86	ECL	129.27	ECL	95.03	ECL	41.36	ECL
1	12:0	0.03	0.142	12.00	0.124	12.00	0.139	12.00	0.170	12.00	0.102	12.00	0.108	12.00	0.134	12.00
2	iso-13:0	0.01	0.168	12.51	0.149	12.51	0.165	12.50	0.193	12.47	0.118	12.40	0.125	12.39	0.157	12.46
3	13:0	0.03	0.196	13.00	0.176	13.00	0.193	13.00	0.210	13.00	0.150	13.00	0.156	13.00	0.188	13.00
4	iso-14:0	0.02	0.233	13.52	0.212	13.50	0.230	13.51	0.248	13.41	0.176	13.41	0.185	13.44	0.226	13.53
5	14:0	7.84	0.275	14.00	0.253	14.00	0.272	14.00	0.290	14.00	0.222	14.00	0.230	14.00	0.265	14.00
6		0.17	0.297	14.24	0.282	14.31	0.304	14.33	0.324	14.36	0.248	14.29	0.258	14.30		
7		0.03	0.311	14.39	0.289	14.38	0.313	14.41								
8	iso-15:0	0.44	0.324	14.52	0.301	14.49	0.322	14.50	0.343	14.53	0.260	14.41	0.269	14.42	0.312	14.49
9	anteiso-15:0	0.05	0.342	14.68	0.320	14.66	0.340	14.66	0.358	14.67						
10		0.03	0.349	14.74												
11	15:0	0.39	0.377	15.00	0.355	15.00	0.375	15.00	0.394	15.00	0.321	15.00	0.330	15.00	0.369	15.00
12		0.01	0.408	15.21	0.399	15.28	0.421	15.31	0.443	15.33						
13		0.02	0.432	15.38	0.410	15.36	0.432	15.38								
14	iso-16:0	0.29	0.449	15.51	0.426	15.47	0.446	15.47	0.464	15.48	0.382	15.39				
15	anteiso-16:0	0.03	0.475	15.68	0.452	15.63	0.471	15.64	0.491	15.66						
16	16:0	16.20	0.529	16.00	0.515	16.00	0.532	16.00	0.547	16.00	0.484	16.00	0.490	16.00	0.523	16.00
17		0.26	0.562	16.19	0.556	16.23	0.577	16.26	0.598	16.30						
18	16:1 (n-11)	0.15	0.573	16.25												
19	16:1 (n-9)	0.23	0.585	16.32	0.566	16.28	0.588	16.31								
20	16:1 (n-7)	1.96	0.602	16.41	0.582	16.37	0.602	16.39	0.622	16.43	0.534	16.27	0.544	16.28	0.588	16.36
21	iso-17:0	1.86	0.623	16.51	0.603	16.47	0.622	16.50	0.641	16.53	0.554	16.37	0.564	16.39	0.607	16.46
22	anteiso-17:0	0.01	0.653	16.66	0.636	16.64	0.652	16.64	0.666	16.65						
23		0.35	0.697	16.87	0.679	16.83	0.701	16.88								
24	17:0	0.33	0.722	17.00	0.708	17.00	0.720	17.00	0.732	17.00	0.683	17.00	0.689	17.00	0.716	17.00
25		0.15	0.741	17.06	0.720	17.01	0.741	17.05	0.760	17.09						
26		0.02	0.776	17.21	0.753	17.15	0.774	17.19	0.781	17.18						
27		0.04	0.820	17.38	0.770	17.23	0.794	17.28								
28		0.10	0.832	17.42	0.812	17.38	0.833	17.42	0.855	17.48						
29	iso-18:0	0.91	0.860	17.52	0.844	17.49	0.864	17.54	0.883	17.59						
30		1.50	0.917	17.73	0.910	17.72	0.934	17.78	0.955	17.84	0.822	17.46	0.838	17.50	0.898	17.67
31		0.08	0.979	17.94												
32	18:0	2.04	1.000	18.00	1.000	18.00	1.000	18.00	1.000	18.00	1.000	18.00	1.000	18.00	1.000	18.00
33	18:1 5	0.86	1.065	18.19	1.091	18.26	1.096	18.29	1.098	18.31						
34	18:1 (n-9)	1.38	1.120	18.35	1.116	18.33	1.121	18.36	1.123	18.38	1.091	18.24	1.097	18.25	1.108	18.31
35	18:1 (n-7)	2.78	1.148	18.43	1.147	18.42	1.150	18.44	1.149	18.45	1.124	18.32	1.128	18.33	1.134	18.38
36	18:1 (n-5)	0.32	1.187	18.54	1.185	18.51	1.187	18.53	1.183	18.55	1.163	18.40	1.167	18.42	1.168	18.47
37		0.09	1.224	18.63	1.254	18.68	1.261	18.73	1.263	18.77						
38		0.02	1.258	18.72												
39	18:2 (n-9)	0.92	1.301	18.82	1.300	18.79	1.304	18.83	1.301	18.86	1.255	18.61	1.264	18.65	1.274	18.74
40	18:2 (n-6)	1.06	1.333	18.90	1.333	18.87	1.335	18.90	1.331	18.94	1.287	18.68	1.293	18.70	1.299	18.81
41	19:0	0.12	1.378	19.00	1.392	19.00	1.373	19.00							1.380	19.00
42		0.19	1.388	19.02	1.409	19.03	1.408	19.06	1.399	19.11						
43	18:3 (n-6)	0.64	1.479	19.22	1.515	19.25	1.503	19.27	1.481	19.29	1.419	18.94	1.431	18.99	1.440	19.12

44		0.06	1.525	19.32															
45		0.08	1.553	19.37	1.564	19.35	1.550	19.37	1.529	19.39									
46		0.10	1.578	19.42	1.586	19.39	1.577	19.42	1.550	19.44									
47	18:3 (n-3)	1.95	1.641	19.55	1.646	19.50	1.642	19.55	1.625	19.60	1.582	19.24	1.590	19.27	1.579	19.40			
48		0.01	1.691	19.64	1.715	19.63	1.707	19.67	1.684	19.71									
49		0.04	1.753	19.76	1.749	19.69	1.749	19.75	1.728	19.80									
50	18:4 (n-3)	3.94	1.824	19.88	1.826	19.81	1.827	19.88	1.805	19.94	1.753	19.52	1.765	19.56	1.752	19.72			
51	20:0	0.62	1.898	20.00	1.939	20.00	1.896	20.00	1.837	20.00	2.098	20.00	2.072	20.00	1.921	20.00			
52	20:1 5	3.97	2.023	20.20	2.122	20.27	2.088	20.30	2.025	20.32	2.289	20.24	2.276	20.27	2.131	20.32			
53	20:1 (n-11)	1.32	2.071	20.27															
54	20:1 (n-9)	2.73	2.122	20.35	2.162	20.32	2.129	20.36	2.065	20.39									
55	20:1 (n-7)	1.02	2.174	20.42	2.211	20.39	2.176	20.43	2.108	20.46	2.337	20.29	2.324	20.33	2.171	20.38			
56	20:2 5, 11	4.73	2.269	20.56	2.362	20.58	2.339	20.66	2.270	20.70	2.493	20.47	2.492	20.53	2.354	20.63			
57	20:2 5, 13	1.64	2.303	20.60	2.397	20.63	2.379	20.71	2.307	20.76	2.522	20.50	2.522	20.57					
58	20:2 (n-9)	0.89	2.378	20.71							2.658	20.63	2.652	20.71	2.479	20.78			
59		0.10	2.455	20.81	2.482	20.73	2.455	20.81	2.378	20.86									
60	20:3 (n-9)				2.550	20.81	2.521	20.89	2.435	20.93									
61	20:2 (n-6)	2.35	2.531	20.90	2.634	20.91	2.616	21.01	2.535	21.07	2.754	20.73	2.759	20.83	2.605	20.94			
62	20:3 5, 11, 14	0.24	2.682	21.08	2.774	21.06													
63	20:3 (n-6)	0.88	2.784	21.20	2.808	21.10	2.791	21.21	2.696	21.28	2.893	20.86	2.898	20.97	2.721	21.07			
64		0.90	2.905	21.33	2.956	21.25	2.905	21.34	2.773	21.37									
65	20:4 (n-6)	6.91	2.980	21.41	3.094	21.38	3.087	21.52	2.978	21.61	3.218	21.16	3.240	21.29	3.032	21.41			
66	20:3 (n-3)	1.57	3.095	21.53	3.129	21.42					3.260	21.19			2.916	21.29			
67		0.06	3.159	21.60															
68	20:4 5, 11, 14, 17	0.19	3.295	21.73	3.307	21.58	3.286	21.73	3.151	21.79									
69	20:4 (n-3)	1.55	3.416	21.84	3.437	21.70	3.421	21.85	3.279	21.93	3.536	21.40	3.549	21.55	3.291	21.65			
70		0.03	3.488	21.91	3.617	21.85	3.591	22.00	3.444	22.09									
71	20:5 (n-3)	11.47	3.663	22.06	3.800	22.00	3.789	22.17	3.624	22.26	3.956	21.71	3.982	21.89	3.681	22.00			
72	22:1 (n-11)	0.18	3.868	22.22	3.946	22.11	3.873	22.24	4.459	22.03	4.459	22.03	4.431	22.19	3.914	22.18			
73	22:1 (n-9)	1.79	3.981	22.32	4.077	22.21	3.986	22.32	3.750	22.38	4.615	22.12	4.589	22.30	4.014	22.26			
74	22:1 (n-7)	0.10	4.057	22.37	4.181	22.28	4.075	22.40	3.868	22.48	4.743	22.20	4.710	22.37	4.107	22.33			
75		0.09	4.189	22.47															
76	22:2 7, 13	0.31	4.322	22.58	4.400	22.43	4.322	22.58	4.081	22.66	4.867	22.27	4.858	22.46	4.314	22.49			
77	22:2 7, 15	1.12	4.412	22.64	4.497	22.50	4.416	22.65	4.164	22.72	4.976	22.33	4.970	22.52	4.397	22.54			
78		0.04	4.722	22.85	4.819	22.71	4.704	22.84	4.405	22.91	5.298	22.50	5.292	22.68	4.668	22.73			
79		0.08	4.853	22.94	4.956	22.79	4.866	22.95	4.574	23.03	5.399	22.55	5.411	22.77	4.788	22.81			
80		0.07	4.990	23.00			4.982	23.03	4.710	23.13					4.911	22.86			
81		0.08	5.120	23.10			5.107	23.10	4.821	23.21			5.775	22.96	5.039	22.96			
82		0.12	5.422	23.28	5.615	23.16	5.409	23.29	5.016	23.34					5.289	23.11			
83	22:4 (n-6)	0.33	5.671	23.42	5.814	23.26	5.682	23.44	5.334	23.55	6.245	22.94	6.263	23.20	5.510	23.24			
84		0.13	5.778	23.48	5.939	23.33	5.754	23.48			6.346	22.98							
85	22:5 (n-6)	0.07	5.988	23.59	6.194	23.45	6.058	23.64	5.683	23.75	6.549	23.07	6.503	23.30	5.631	23.30			
86		0.12	6.347	23.78	6.523	23.60	6.323	23.78	5.886	23.88	7.066	23.27	6.672	23.38	5.904	23.45			
87		0.04	6.696	23.94			6.653	23.94	6.079	23.98	7.365	23.38	7.051	23.53	6.123	23.56			
88	22:5 (n-3)	0.40	6.941	24.05	7.182	23.89	6.945	24.07	6.468	24.19	7.653	23.49	7.644	23.77	6.664	23.82			
89	22:6 (n-3)	1.09	7.338	24.23	7.688	24.10	7.434	24.28	6.923	24.41	8.185	23.67	8.189	23.97	7.164	24.04			

* FAME: Fatty acid methyl esters. Alc. Ac: Fatty alcohol acetates. Alc. TMS: Fatty alcohol trimethylsilyl ethers. PKNO: Peak NO. RRT: Relative retention time to 18:

0. ECL: Equivalent chain length.

** Time: Retention time of last peak [22:6 (n-3)].

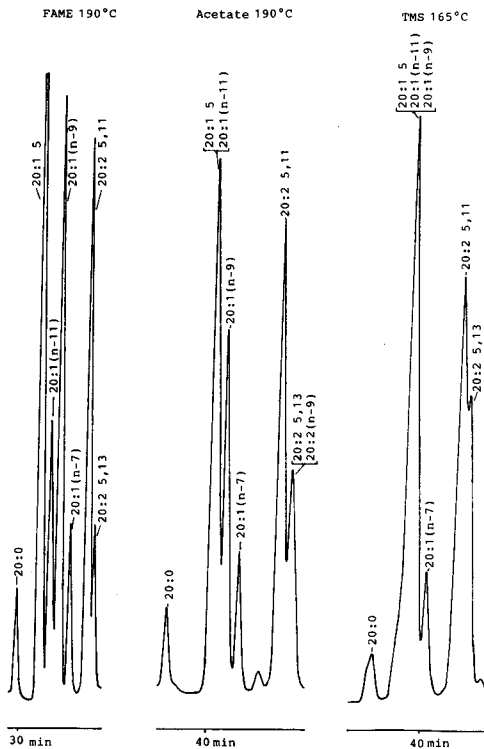


Fig. 1. Parts of gas chromatogram of fatty acid methyl esters and fatty alcohol derivatives on glass WCOT SP 2300 column. 20: 0-20: 2 5, 13 region.

が多量に存在することを報告している。そこで本研究では、ウニ FAME より合成された脂肪アルコールを用いて、NMI 構造を持つ脂肪アルコール誘導体の SP-2300 液相による WCOT GC 分析における分離を検討した。その結果、各誘導体とも 5, 11-, 5, 13-20: 2, 7, 13-, 7, 15-22: 2 の分離が確認されたが、アセテートでは、5, 13-20: 2 と 20: 2 (n-9) の分離が不完全であった。

分析条件 本研究での分析条件の検討は、カラム温度についてのみ行った。カラム温度は各誘導体とも 3 種類設定した。いずれの誘導体も本研究における最低カラム温度(アセテート: 180°C, TMS: 165°C)では、12: 0-20: 5 (n-3) の分離は良好であるが 20: 5 (n-3) 以降の成分は鋭いピークが得られず、インテグレーターにより検出されにくくなる傾向を示した。定温分析でこれを防ぐためには、検出器感度を上げたり、注入試料の濃度を上げるなどの方法が考えられるが、逆に分析中のノイズが多くなったり、カラムの劣化を早めるなどの問題点もある。本研究における最高カラム温度(アセテート: 200°C, TMS: 190°C)では、逆に 20: 5 (n-3) 以降の分離は良好でインテグレーターによる検出も十分に行われていたが、12: 0~20: 5 (n-3) のピークの中には重なってしまうものも多かった。

各誘導体の各カラム温度についての分析時間を Table 1 に示す。FAME, アセテート, TMS の 190°C における分析時間を比較すると、それぞれ FAME: 約 101 分, アセテート: 約 132 分, TMS: 約 41 分である。TMS はアセテートに比べ 1/3 以下の時間での分析が可能で、炭素数 22 以

TMS では半数近くのピークが他のピークと重なるなどして検出されていないことが判明した。

次に異性体の分離を検討するため、モノエンの異性体間での分離係数 (fs) を算出し、Table 2 に示した。SP-2300 カラムによる分析では、アセテートは FAME よりも誘導基に近い位置に二重結合を持つ成分の分離が劣り、5-20: 1 と 20: 1 (n-11) の良好な分離が得られなかった。TMS ではさらにこの傾向が強くなり、5-20: 1 と 20: 1 (n-11) の他に、20: 1 (n-11) と 20: 1 (n-9) および 5-18: 1 と 18: 1 (n-9) についても明瞭な分離が得られなかった (Fig. 1)。

ポリエンの分離では、各誘導体とも、18: 2 (n-9), 18: 2 (n-6), 18: 3 (n-6), 18: 3 (n-3), 18: 4 (n-3), 20: 3 (n-6), 20: 3 (n-3), 20: 4 (n-6), 20: 4 (n-3), 20: 5 (n-3), 22: 4 (n-6), 22: 5 (n-6), 22: 5 (n-3), 22: 6 (n-3) などの脂肪アルコールの分離が可能であったが、カラム温度の違いによりいくつかのピークが重なったり、また逆に FAME では分離不可能なピークが、アセテートでは明瞭に分離した成分 (20: 2 (n-6) と 20: 3 (n-9)) も見られた。

高木らは⁴⁾⁻⁶⁾、ウニ脂質脂肪酸中に nonmethylene-interrupted (NMI) ジエン酸

上の長鎖の高度不飽和アルコールの分析に有効な誘導体であると思われる。

流出パターンにおよぼす誘導体の影響 本研究では、FAME、アセテート、TMSとも SP-2300 WCOT カラムを用いて分析したが、誘導体の違いによる流出順序の差はピークが重なった成分を除いて特に認められなかった。

結論 本研究におけるアルコール誘導体の WCOT GC 分析では、分離が不完全なピークもいくつか存在した。しかし、本研究で用いた脂肪アルコールがウニ脂肪酸メチルエステルより合成されたものであり、天然の脂肪アルコールにこのような複雑な組成をもったものはまだ報告されていない。従って現段階での比較的単純な組成の天然の脂肪アルコールの組成分析に WCOT GC は非常に有効な手段であり、アセテート、TMS はいずれも脂肪アルコールの WCOT GC 分析用誘導体として適当であると考えられる。特にアセテートは FAME と同等の分離を示し、また TMS は炭素数 22 以上の長鎖の高度不飽和アルコールの分析に有効であった。

本研究ではアルコール誘導体の WCOT GC 分析において分離の不完全な成分もいくつか存在し、問題点として残された。今後その解決策として、SP-2300 以外の液相の使用や、昇温分析の導入などを検討する必要がある。

文 献

- 1) Ackman, R.G. and Hooper, S.N. (1973). Nonmethylene-interrupted fatty acids in lipids of shallow water marine invertebrates: A comparison of two molluscs (*Littorina littorea* and *Lunatia triseriata*) with the sand shrimp (*Crangon septemspinosus*). *Comp. Biochem. Physiol.*, **46B**, 153-165.
- 2) Ackman, R.G. and McLachlan, J. (1977). Fatty acids in some Nova Scotian marine seaweeds: A survey for octadecapentaenoic and other biochemically novel fatty acids. *Proc. N. S. Inst. Sci.*, **28**, 47-64.
- 3) Paradis, M. and Ackman, R.G. (1977). Potential for employing the distribution of anomalous nonmethylene-interrupted dienoic fatty acids in several marine invertebrates as part of food web studies. *Lipids* **12**, 170-176.
- 4) 板橋 豊・高木 徹 (1980). 海産動植物油脂脂肪酸のガラスキャピラリーガスクロマトグラフィ. *油化学*, **29**, 77-87.
- 5) Takagi, T., Eaton, C.A. and Ackman, R.G. (1980). Distribution of fatty acids in lipids of the common Atlantic Sea urchin *Strongylocentrotus droebachiensis*. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, **37**, 195-202.
- 6) 高木 徹・金庭正樹・板橋 豊 (1982). ウニ綱 5 種の脂肪酸、とくに Δ5 脂肪酸についての研究. *北大水産彙報*, **33** (4), 263-269.
- 7) Takagi, T., Hayashi, K. and Itabashi, Y. (1982). Toxic effect of free polyenoic acids: A fat-soluble marine toxin. *Bull. Fac. Fish. Hokkaido Univ.*, **33** (4), 255-262.
- 8) 高木 徹・青山倫也 (1984). アナアオサの脂肪酸組成: 抽出法の検討. *北大水産彙報*, **35** (1), 50-54.
- 9) Ackman, R.G., Eaton, C.A. and Litchfield C. (1971). Composition of wax esters, triglycerides and diacyl glyceryl ethers in the jaw and blubber fats of the Amazon River dolphin (*Inia geoffrensis*). *Lipids* **6**, 69-77.
- 10) Takagi, T., Itabashi, Y. and Aso, S. (1985). Fatty acids and fatty alcohols of wax esters in the orange roughy: Specific textures of minor polyunsaturated and branched chain components. *Lipids* **20**, 675-679.
- 11) Bligh, E.G. and Dyer, W.J. (1959). A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.*, **37**, 911-917.
- 12) Walton, T.J. and Kolattukudy, P.E. (1972). Determination of the structures of cutin monomers by a novel depolymerization procedure and combined gas chromatography and mass spectrometry. *Biochemistry* **11**, 1885-1897.
- 13) Christie, W.W. (1982). *Lipids Analysis*. 2nd ed, pp. 57. Pergamon Press, Oxford.