EN 15779 – 藻油および水産油由来のバイオディーゼルに含まれるポリ不飽和 FAME のガスクロマトグラフィー分析

アプリケーションノート

燃料

著者

James D. McCurry, Ph.D.
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Rd
Wilmington, DE
19808

概要

メソッド EN 15779 を用いた GC により、藻油バイオディーゼルに含まれる一般的な 4 種類のポリ不飽和脂肪酸メチルエステル (PUFA FAME) を分析する方法を紹介します。メソッドに記載された手順に従って、Agilent 7890A GC システムを設定し、キャリブレーションをおこないました。メソッドで規定された条件に従って、藻油由来の B100 ディーゼル 2 サンプルを、それぞれ 2 回ずつ前処理し、分析しました。各サンプルにおいて、4 種類の PUFA FAME をクロマトグラフィーにより分離および定量しました。算出した分析精度は、EN 15779 の規定を上回りました。

はじめに

現在のところ、世界で備蓄されているほとんどのバイオディーゼルは、植物油や動物脂肪からつくられています。これらの原料は安価で便利ですが、食糧資源と競合することになります。最近では、食糧と競合しない植物から採取した、非食糧原料のトリグリセリドを見つけるための研究がおこなわれています。有望な原料としては、バイオリアクター内で培養した藻類が挙げられます。こうした藻類の成長速度と油収量は、ともに陸生穀物を上回ります。藻油や水産油で問題となるのが、高濃度のポリ不飽和脂肪酸 (PUFA) です。バイオディーゼル燃料に変換したあとの PUFA FAME は、酸化安定性が低くなり、自己重合の速度が高くなります。こうした特性は、PUFA FAME 含有量が多い場合には、エンジンの汚染、燃料ラインやフィルターのつまりにつながる可能性があります。

Agilent Technologies

藻油バイオディーゼルの品質を確保するために、欧州標準化機構 (CEN) は、これらのバイオディーゼルに含まれる 4 種類の主要 PUFA FAME (表 1) の存在量を測定するための GC メソッドを開発しました。このメソッドは EN 15779 として示されています [1]。このアプリケーションノートでは、このメソッドを用いて、藻油由来の B100 バイオディーゼルを分析する場合の Agilent 7890A GC システムの構成と性能を紹介します。

表 1. メソッド EN 15779 を用いて測定した不飽和 FAME

CAS 番号	化合物	略号
2566-89-4	エイコサテトラエン酸メチル	C20:4 (n-6)
2734-47-6	エイコサペンタエン酸メチル	C20:5 (n-3)
108698-02-8	ドコサペンタエン酸メチル	C22:5 (n-3)
28061-46-3	ドコサヘキサエン酸メチル	C22:6 (n-3)

実験手法

EN 15779 メソッドに従って、Agilent 7890A GC を設定し、機器条件を設定しました。詳細を表 2 および 3 に示しています。n-ヘプタン中トリコサン酸メチル (C23:0) の 1.0 mg/mL 溶液を作成し、内部標準として使用しました。1.0 mg/mL の内部標準 (C23:0) を含む n-ヘプタンを用いて、4 種類の PUFA FAME (表 1) の 0.1 mg/mL 溶液を作成しました。この標準溶液を用いて、各 PUFA FAME および C23:0 内部標準のリテンションタイムを決定しました。分析用のサンプルとして、藻油 B100 バイオディーゼルの 2 サンプルを入手しました。各サンプルの前処理にあたっては、100 mg を計量して 2 mL オートサンプラバイアルに入れ、C23:0 内部標準溶液 1.0 mL を添加して混合しました。2 つのサンプルを 2 回ずつ前処理および分析し、分析の再現性を測定しました。

表 2. EN 15779 の 7890A GC 構成

標準 Agilent 7890A GC システムハードウェア	
Agilent 7890A シリーズ GC (G3440A)	
オプション 112	100 psi スプリット/スプリットレス注入口、EPC コントロール
オプション 211	キャピラリ FID、EPC コントロール
Agilent 7693 オートインジェクタ (G4513A)	
123-7032	DB-Wax カラム、30 m x 0.32 mm id x 0.25 µm

表 3. EN 15779 メソッドの機器条件

カラムオーブン条件	
初期オーブン温度	150 °C、1 分間
オーブン昇温 1	15 °C/min で 200 °C まで
オーブン昇温 2	2 °C/min で 250 °C まで
注入口およびサンプリング条件	
カラム流速	水素、1 mL/min コンスタントフロー
注入口温度	220 °C
注入口モード	スプリット、スプリット比 50:1
注入量	1 µL
水素炎イオン化検出器条件	
検出器温度	250 °C

結果と考察

図 1 に、EN 15779 GC 条件で得られた PUFA FAME 参照標準分析のクロマトグラムを示しています。各ピークのリテンションタイムをクロマトグラム上に記載しています。これらのリテンションタイムを用いて、バイオディーゼルサンプル中の 4 種類の PUFA FAME を同定しました。

2 つの藻油バイオディーゼルサンプルの GC 分析結果を図 2 に示しています。2 つのサンプルの FAME プロフィールはきわめて類似していますが、サンプル 1 では PUFA FAME 濃度が高くなっています。EN 15779 メソッドで公開されている各 PUFA FAME の理論上のレスポンスファクターを用いて、PUFA FAME を定量しました。各サンプルに添加した C23:0 FAME 内部標準の検出器レスポンスを用いて、これらのレスポンスファクターを補正しました。この手順により、最終結果の精度が向上します。各 PUFA FAME の重量パーセントを計算し、各 FAME を合計してサンプル中に含まれる総 PUFA FAME 量を算出しました。表 4 に、2 つの藻油バイオディーゼルサンプルの 2 回の分析結果を示しています。

2 回分析の再現性 (r) を計算し、各サンプルの分析精度を測定しました。再現性の定義は、1 人の操作者が短期間で (通常は同日内) 同じ機器を用いて分析した、2 回のサンプル分析結果の差異としました。EN 15779 メソッドの再現性の規定値は、総 PUFA FAME の分析結果のみについて測定したものです。表 4 は、Agilent 7890A GC システムを用いた場合、いずれのサンプルについても、この規定値をクリアしていることを示しています。

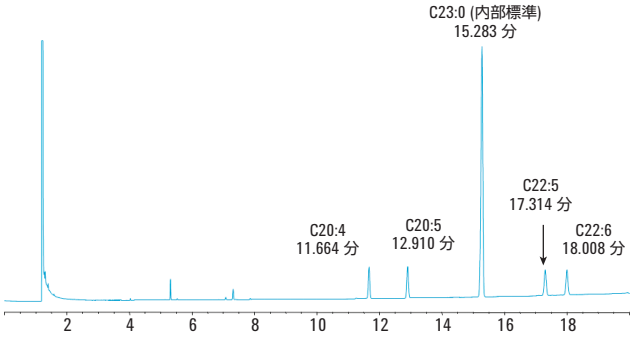


図 1. 4 種類の PUFA FAME、内部標準トリコサン酸メチル (C23:0) を含む標準サンプルのクロマトグラムとリテンションタイム

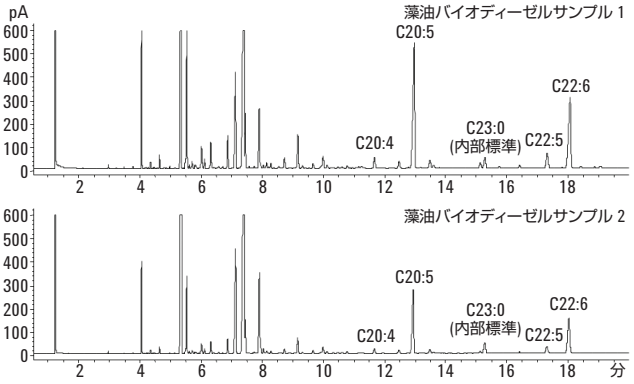


図 2. これらのクロマトグラムは、2 種類の藻油由来のバイオディーゼルサンプルに含まれる PUFA FAME の分析結果を示しています

表 4. バイオディーゼルサンプル分析の再現性

分析	C20:4 wt%	C20:5 wt%	C22:4 wt%	C22:6 wt%	総 PUFA
藻油バイオディーゼルサンプル 1					
1	0.39	5.96	0.72	4.01	11.08
2	0.39	5.98	0.72	4.02	11.11
			測定した再現性 (r)		0.03
			EN 15779 規定値 (r)		0.07
藻油バイオディーゼルサンプル 2					
1	0.17	2.65	0.32	1.79	4.93
2	0.18	2.67	0.32	1.81	4.98
			測定した再現性 (r)		0.05
			EN 15779 規定値 (r)		0.07

各藻油バイオディーゼルサンプルの 2 回分析において、優れた精度が得られています。各サンプルで測定した再現性 (r) は、EN 15779 メソッドの規定値をクリアしています。

結論

Agilent 7890A GC システムで EN 15779 メソッド を用いれば、藻油や水産油由来のバイオディーゼルに含まれる PUFA FAME を簡単に分析できます。Agilent Chemstation が搭載する標準ツールを用いれば、メソッドのプロトコルに従って PUFA FAME 含有量をキャリブレーションし、レポートを作成できます。7890A GC システムを用いた 2 種類の藻油バイオディーゼルサンプルの分析精度は、EN 15779 メソッドの要件を満たしています。

参考文献

1. “EN15779 Petroleum products and fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines – Determination of polyunsaturated fatty acid methyl esters (PUFA) by gas chromatography”; European Committee for Standardization: Management Centre, Avenue Matrix 17, B-1000 Brussels, 2009.

詳細情報

これらのデータは一般的な結果を示しています。アジレント製品とサービスの詳細については、アジレントのウェブサイト www.agilent.com/chem/jp をご覧ください。

www.agilent.com/chem/jp

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。

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。著作権法で許されている場合を除き、書面による事前の許可なく、本文書を複製、翻案、翻訳することは禁じられています。

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc., 2011
Printed in Japan
August 24, 2011
5990-8875JAJP



Agilent Technologies