揚げ油のアワ立ちに関する研究 (第3報)

加熱トリリノレインの化学的性質

太田 静行・向井 明・山本 巖

味の素株式会社食品研究室 (東京都中央区宝町1の7)

Foaming Tendencies of Frying Oils. III.

Chemical Characters of Thermally Oxydized Trilinolein

Shizuyuki ŌTA, Akira MUKAI and Iwao YAMAMOTO

Food Research Laboratories, Ajinomoto Co. Inc.

(7, 1-chome, Takara-cho, Chuou-ku, Tokyo)

Abstract

Using synthesized trilinolein, the relations between the foaming tendency after heated and the chemical characteristics were studied. Trilinolein after heated for 5 and 9 hr. at 200°C, showed slight and severe foaming tendencies respectively. From trilinolein heated for 5 and 9 hrs., monomeric, dimeric and secondary product fractions of fatty acids were separated, and chemical, infrared and thin-layer chromatographic analyses were carried out there of. The number of functional groups in their mean molecular weight were also calculated.

From these results, it was concluded that the substances formed by heating are different in both quantity and nature by the lapse of heating time.

1 緒 言

前報¹⁾に大豆油を加熱したときの化学的変化とアワ立ちとの関係を調べた結果、大豆油の持続的なアワ立ちにはグリセリドのダイマー程度の重合物に水酸基を主とした極性基が蓄積したものおよびこれよりもさらに極性の強い二次酸化生成物を含有するグリセリドが原因することを推定したが、大豆油は比較的複雑な脂肪酸組成であるため、加熱大豆油脂脂肪酸のダイマー部、二次生成物部の成分分析に当たって、その解析がきわめて困難であった。

本報では、成分的に解析がやり易いと思われる単純グリセリドで、実用上種々の植物油を代表するトリリノレインを基質として、加熱による成分的な変化とアワ立ちとの関係を調べ、また、加熱トリリノレインの脂肪酸ダイマー部および二次生成物部の検索を行なった結果について報告する。

2 実験方法

2.1 トリリノレインの調製

サフラワー油をメタノール中でカセイカリによりケン化し、つぎに酸性にして脂肪酸とした後、減圧下(約 2 mmHg)で分別蒸留を行ない、180~200°C の留分を集めた。このサフラワー油脂脂肪酸 1.6 kg から H. Keppeler²⁾, A.R. Johnson ら³⁾の方法により、尿素付加法を用いてリノール酸部を得、この部を窒素気流下、2.5

mmHg で、減圧蒸留して 186~190°C の主留分 483 g を得た。この精製リノール酸部の収率はサフラワー油脂脂肪酸に対し 30% である。精製リノール酸部のヨウ素価 182.9 (理論値 181.0)、中和価 198.4 (理論値 200.2) 中和価から算出した分子量 283.5 (理論値 280.3) である。

精製リノール酸からのトリリノレインの合成は D.H. Wheeler ら³⁾の方法によって行なった。すなわち、新しく蒸留後、無水リン酸を入れた真空デシケーター中に乾燥したグリセリン 52 g (0.55 モル) および上記精製リノール酸 483 g (1.73 モル) に触媒としてパラトルエンスルホン酸 5 g を加え、窒素通気下、アスピレーター減圧下で混合しながら 125°C で 6 hr 加熱した。放冷後、内容を *n*-ヘキサン 1 l に溶解し、70% エタノール 7 部で洗う。この際過剰のリノール酸を除去するために第 1 回目の洗液には 2.6 g カセイカリを溶解しておく。水洗、脱水後、溶媒を留去し、得られたトリリノレインを分子蒸留により分留した。用いた分子蒸留装置はコンソリデイテッド、エレクトロダイナミックス社製 CMF 5 型で、5.0~5.2 μHg で 167~169°C に留出する主留分 351 g を集めた。トリリノレインの収率は 70% であった。こうして得られたトリリノレインの諸特徴を表-2 中に示した。

2.2 トリリノレインの加熱

トリリノレイン 30 g を内径 5 cm の 100 cc ビーカーにとり、アスベスト金網上でガスバーナーにより 200°C

に加熱した。前報⁴⁾の場合と同様の方法により、30 min ごとにそのアワ立ちの状況を観察した。この結果を表-1 に示した。

表-1 加熱トリリノレインのアワ立ち性

加熱時間 (hr)	解ホウ時間 (sec)	消ホウ時間 (sec)
0~4.5	0	0
5	0	12
6	1	110
7	3	140
8	7	181
9	14	196

表-1 において、この条件では、加熱 5 hr でアワ立ちが持続性となり、以後著しいアワ立ち性を示すことがわかる。したがって、上記とまったく同様の条件で 5 hr および 9 hr トリリノレインを加熱

し、アワ立ちがわずかに持続性となる油および著しいアワ立ちを示す油の試料とした。これらの試料油について、前報⁴⁾と同じ方法により、カーボニル価、水酸基価、エポキシ価、酸価の測定を行ない、また A.O.C.S. のアルカリ異性化法によってリノール酸残存量、常法により共役ジエン酸、共役トリエン酸量を測定した。なお、リノール酸残存量はガスクロマトグラフィーによっても測定した。ガスクロマトグラフィーの装置は柳本製作所製 GCG 500 型で、水素炎イオン化検知器を備えている。カラムは銅製内径 4 mm 長さ 2 m、ポリエチレングリコール・サクシネートを 30% の重量比で C-22 耐火レンガに混合して固定相としたものを使用した。カラム温度は 170°C、水素ガスの流速 60 ml/min、窒素ガスの流速 40 ml/min である。

またグリセリドのケン化後の脂肪酸モノマー、ダイマー、二次生成物部の定量を前報⁴⁾と同様に行なった。これらの結果を表-2 に示した。

トリリノレインは加熱により著しく着色する。5 およ

表-2 加熱トリリノレインの諸特徴

試料加熱時間 (hr)	0	5	9
ヨウ素価	174.5	166.9	161.7
カルボニル価 (meq/kg)	203	205	249
水酸基価 (%)	0.0	0.87	0.83
エポキシ価 (%)	0.0	0.02	0.29
酸価	0.92	11.29	10.31
脂肪酸モノマー (%)	97.14	89.48	84.69
" ダイマー (%)	0.67	3.48	7.39
" 二次生成物部 (%)	2.17	7.04	7.92
共役ジエン %	0.92	3.16	4.74
共役トリエン %	0.10	0.28	0.30
アワ立ち 30 sec後 (mm)	0	18	22
60 sec後 (mm)	0	1	4
粘度 25°C, c.s.	44.2	75.5	123.4
リノール酸含量 %	アルカリ異性化法	95.6	85.0
	ガスクロマト法	100.0	87.4
		78.1	51.4

び 9 hr 加熱したトリリノレインについて、日立製作所製自記分光光度計により、可視部の吸収スペクトルを測定した結果を図-1 に示した。なお、このトリリノレインの鉄含量を試料灰化後 o-フェナントロリンを用いる比色法で測定した結果は 0.2 ppm 以下であったので、この着色は鉄の存在によるものではないと思われる。

図-1 加熱トリリノレインの可視部吸収スペクトル

2.3 加熱トリリノレイン脂肪酸のモノマー部、ダイマー部、二次生成物部の分析

2.3.1 各部の分離 加熱トリリノレイン脂肪酸のモノマー部、ダイマー部、二次生成物部の分析試料としての分離は前報⁴⁾で用いた C.D. Evans ら⁵⁾の方法を 6 倍の規模で行なった。すなわち、試料をケン化して脂肪酸とし、マリンクロット社製シリカゲル 300 g に固定相として、20% メタノール-ベンゼン 240 ml を加えたものを内径 6 cm のカラムにつめて、溶出剤として 2%-メタノール-ベンゼン 2.4 l、エーテル 1 l を用いてカラムクロマトグラフィーを行なう。溶出する色層によってモノマー部、ダイマー部を、またエーテル溶出部から二次生

表-3 5,9 hr 加熱トリリノレインの脂肪酸、モノマー部、ダイマー部、二次生成物部の特徴と溶解性

特 数	5 hr 加熱トリリノレイン			9 hr 加熱トリリノレイン		
	モノマー	ダイマー	二次生成物	モノマー	ダイマー	二次生成物
ヨウ素価	173.4	86.7	66.5	168.3	86.8	64.2
カルボニル価 (meq/kg)	253	1270	1179	308	1370	1018
水酸基価 (%)	0.15	2.27	2.83	0.25	2.22	2.84
エポキシ価 (%)	0.03	0.71	0.96	0.04	0.33	1.25
中和価 (KOH mg/g)	181.9	172.9	208.2	114.4	119.9	183.8
平均分子量	350	730	870	350	740	920
ベンゼンに対する溶解性	溶	溶	難溶	溶	溶	難溶

表-4 5.9 hr 加熱トリリノレイン脂肪酸のモノマー部、ダイマー部、二次生成物部の平均分子量当たりの官能基数

項 目	5 hr 加熱トリリノレイン			9 hr 加熱トリリノレイン		
	モノマー	ダイマー	二次生成物	モノマー	ダイマー	二次生成物
二重結合	2.4	2.5	2.3	2.3	2.5	2.3
カルボニル基	0.1	0.9	1.0	0.1	1.0	0.9
水酸基	0	1.0	1.4	0.1	1.0	1.5
エポキシ基	0	0.3	0.5	0	0.2	0.7
カルボキシル基	1.1	2.2	3.2	0.7	1.6	3.0

成物部を分離し、各部を無水硫酸ナトリウムで脱水後、溶媒を窒素気流下減圧蒸留で除去し、ついで減圧恒温器中で 70°C で 2 hr 加熱してさらに溶媒を除去した。

2.3.2 各部の諸特数の測定 5 および 9 hr 加熱したトリリノレインから分離した脂肪酸モノマー部、ダイマー部、二次生成物部について、ヨウ素価、カルボニル

価、水酸基価、エポキシ価、中和価などの諸特数を上記と同様の方法で測定した。また平均分子量を Mechrolab 社製 vapor pressure osmometer Model 301 A を使用し、溶媒にベンゼンを用いて測定した。これらの測定結果を表-3 に示した。また表-3 から算出した各部の平均分子量当たりの官能基数を表-4 に示した。

2.3.3 各部の赤外線分光分析 加熱トリリノレイン脂肪酸モノマー部、ダイマー部および二次生成物部の赤外線分光分析には Perkin Elmer 社製 237 型赤外線分光光度計を使用した。本器は分光部に回折格子を用いている。測定には試料を食塩間にはさんで、または食塩面に薄層となるように塗付けて行なった。また試料はすべてその 2 g をあらかじめ *N*-メタノール性塩酸 30 mL と窒素通気下に 3 hr 加熱してメチルエステルとしてから測定に供した。

5 hr 加熱トリリノレインから分離したモノマー部、ダイマー部、二次生成物部の赤外線吸収スペクトルを図-2 にまた 9 hr 加熱トリリノレインの各部のそれを図-3 に示した。

2.3.4 加熱トリリノレイン各部の薄層クロマトグラフィー 5 および 9 hr 加熱したトリリノレイン脂肪酸から分離したモノマー部、ダイマー部、二次生成物部を赤外線分光分析の場合と同様にメチルエステルとしてから薄層クロマトグラフィーで分析した。Merck 社製の薄層クロマトグラフィー用シリカゲル G を Desaga 社製アプリーケーターを用いてガラス板上に 0.5 mm の薄層とし、30 min 風乾後 120°C の乾燥器中で 1 hr 乾燥して活性化して使用した。溶媒には *n*-ヘキサン-エチルエーテル 7:3 混合液を使用し、原点から 10 cm 展開した。展開所要時間は約 30 min であった。展開後風乾して溶媒を除去してから、ヨード蒸気中に 10 min 放置してスポットを発色させた。モノマー部、ダイマー部、二次生成物部の各エステルと 5 および 9 hr 加熱したトリリノレインの薄層クロマトグラムをそれぞれ図-4 および図-5 に示した。また、図-4 には後に記す 5 および 9 hr 加熱トリリノレイン脂肪酸の各ダイマー部をヨウ化水素酸で還元した後、1 *N*-メタノール性塩酸でメチルエ

図-2 5 hr 加熱トリリノレインの各フラクションの赤外線吸収スペクトル

図-3 9 hr 加熱トリリノレインの各フラクションの赤外線吸収スペクトル

ステルとしたものを同じプレートで薄層クロマトグラフィーした結果も示した。

溶媒 *n*-ヘキサン：エーテル＝7：3，層の厚さ 0.5 mm，発色ヨード蒸気。
 1. 9 hr 加熱トリリノレインのダイマーをヨウ化水素で還元しメチルエステルとしたもの
 2. 5 hr 加熱トリリノレインのダイマーをヨウ化水素で還元し，メチルエステルとしたもの
 3. 9 hr 加熱トリリノレインの二次生成物部のメチルエステル
 4. 5 hr 加熱トリリノレインの二次生成物部のメチルエステル
 5. 9 hr 加熱トリリノレインのダイマー部のメチルエステル
 6. 5 hr 加熱トリリノレインのダイマー部のメチルエステル
 7. 9 hr 加熱トリリノレインのモノマー部のメチルエステル
 8. 5 hr 加熱トリリノレインのモノマー部のメチルエステル
 スポットの呈色度付号 s：strong m：medium w：weak
 図-4 トリリノレインのモノマー部，ダイマー部，二次生成物部メチルエステルの薄層クロマトグラム

図-5 加熱トリリノレインの薄層クロマトグラム

3.4 ダイマー部のヨウ化水素酸による還元

5 および 9 hr 加熱したトリリノレインから分離した脂肪酸ダイマー部を E.N. Frankel ら⁹⁾の方法に従って

還元した。試料のダイマー部約 0.3 g を純度 57%以上のヨウ化水素酸 10 ml とともに油浴中で 2 hr 還流し，放冷後蒸留水約 15 ml を加えてからエーテル 10 ml で抽出する。抽出液を亜硫酸ナトリウム液で数回洗った後水洗する。減圧下でエーテルを除去後，亜鉛末 2 g と氷酢酸 20 ml を加えて 2 hr 油浴中で還流して結合したヨウ素を除去する。このときに溶液は著しく脱色する。亜鉛をロ別してから，蒸留水 20 ml を加え，エーテルで抽出する。抽出液を無水硫酸ソーダで脱水後エーテルを減圧下で留去し，1 *N*-メタノール性塩酸 10 ml を加えて窒素気流下 3 hr 還流してメチルエステルとする。エステル化したものは蒸留水を加えてからエーテル抽出し，水洗，脱水，減圧下エーテルを留去する。このようにして得たダイマー部ヨウ化水素酸処理物の平均分子量は上記の場合と同様に測定した結果 770 であった。またこの処理物の赤外線吸収スペクトルを図-2，3 に示した。またそれらの薄層クロマトグラフィーを行なった結果を図-4 に併記した。

3 実験結果の考察

3.1 トリリノレインの加熱による変化について

トリリノレインの加熱による変化の中で最も目立った点は市販植物油の場合に比して著しく着色することであった。鉄，銅などの金属を含有する油は加熱により着色することが知られているが，ここに用いたトリリノレインの鉄含量は 0.2 ppm 以下であるから，この場合の着色は鉄の影響ではないと思われる。加熱トリリノレインの可視部吸収曲線(図-1)は特定のピークを有しない。

トリリノレインの加熱による諸特数の変化は表-2 にみられるように，一般の植物油の場合と同様の傾向である。脂肪酸モノマー部は加熱時間の増加とともに減少し，ダイマー部，二次生成物部は増加する。リノール酸残存量はアルカリ異性化法，モノマー部の定量，ガスクロマトグラフィーによる定量法，いずれの結果も加熱により減少することを示しているが，この3方法による結果は加熱 5 hr の試料では比較的よく一致している。加熱 9 hr の試料ではリノール酸含量がガスクロマトグラフィー法による結果が最も低く，ほかの二法ではそれよりも高く出ている。ほかの二法ではリノール酸が多少酸化された物質もリノール酸として計算されるためと思われるが，このことは図-4 のモノマー部の薄層クロマトグラフィーの結果および表-3 の特数値からも推定される。

3.2 加熱トリリノレイン脂肪酸モノマー部，ダイマー部，二次生成物部と加熱時間の関係について

5 hr および 9 hr 加熱したトリリノレインからの脂肪酸をカラムクロマトグラフィーで分離したモノマー部，ダイマー部，二次生成物部については表-3 の各部の諸

特数および表-4 の平均分子量からもわかるように 5 hr と 9 hr の加熱試料からのモノマー部, ダイマー部, 二次生成物部相互間の特数値と平均分子量当たりの官能基数は大体似ているが, 中和価などに相違がみられる。アウ立ちが激しくなるときには, 特にアウ立ちに関連するような特殊な物質が生成するのではなく, 極性物質が増加してしだいにアウ立ち性が変化してくるものと推定される。表-4 から平均分子量当たりの二重結合の数, カルボキシル基の数からみて, モノマー部はリノール酸およびカルボニル基や水酸基を含有するリノール酸酸化物からなるものと思われる。ダイマー部は二重結合が 2 個, カルボニル基 1 個, 水酸基 1 個, カルボキシル基 2 個の本質的にダイマーが主であって, さらにエポキシ基を持つ物質もあると思われる。二次生成物部は二重結合 2 個, カルボニル基 1 個, 水酸基 1 個, カルボキシル基 3 個のものが主であって, ほかに水酸基, エポキシ基 1 個を持つ化合物もあり, 平均分子量から推してトリマーであると思われる。遊離の酸としては, モノマー部, ダイマー部はベンゼンに可溶であるが, 二次生成物部は難溶性である。二次生成物部のメチルエステルはベンゼンに可溶である。

5, 9 hr 加熱したトリリノレインの各脂肪酸モノマー部, ダイマー部, 二次生成物部の薄層クロマトグラフィーの結果(図-4)からも各時間加熱したトリリノレインからのモノマー部, ダイマー部, 二次生成物部はおのの比較的類似した極性物質からなっていると考えられる。モノマー部のもっとも Rf 値の高い物質はリノール酸メチルであるがほかに少なくとも 6 種の物質が存在する。ダイマー部をヨウ化水素酸で還元した物質はほとんどがリノール酸メチル程度の極性の物質にまで還元されているが, なお還元されない物質が 4 種類程度存在する。この物質は還元されにくい点からみて, ケトン基を有する物質であると思われる。モノマー部に存在する物質も化学分析の結果などからみてケトン基を持つ物質であろうと思われる。ダイマー部と二次生成物部は薄層クロマトグラフィーでは完全には分離出来難いことが示されている。ダイマー部をヨウ化水素酸で処理した物質はもと

のダイマー部と分子量が近似していた点からみるとダイマー部は炭素-炭素結合によるダイマーであって, 酸素を介して結合したダイマーではない。

図-2~3 の 5 および 9 hr 加熱トリリノレイン脂肪酸モノマー, ダイマー, 二次生成物部の赤外線吸収曲線からも各時間加熱したトリリノレインからのモノマー部, ダイマー部, 二次生成物部は各々同じ種類の官能基を持つ物質であることがわかる。カルボニル基, エポキシ基による吸収はエステルカルボニル基やアルカンの吸収と重なるために識別できなかったが, $3,600\text{ cm}^{-1}$ から $3,500\text{ cm}^{-1}$ に至る水酸基による吸収は明かに判別しうる。図-2, 3 からモノマー部には水酸基が殆ど存在しないが, ダイマー部, 二次生成物部ではきわめて強い吸収がこの波長域にみられる。ダイマー部と二次生成物部の赤外線吸収曲線が共に同じ波長で同じ吸収を示していること, 前述の各部の分析結果などから考えると, ダイマー部と二次生成物部は類似した炭素骨格を持ち, また同じ官能基を持つ物質であって官能基数のみが相異なる物質である。

加熱トリリノレインの薄層クロマトグラフィーの結果(図-5)から, 各加熱によって生ずる変質物質は相互によく似た物質であるが, その濃度は各々相異なることがわかる。このクロマトグラムから多種類の酸化されたトリグリセリドが加熱により生ずることがわかるが, これらの酸化されたトリグリセリド中に脂肪酸モノマー部, ダイマー部, 二次生成物部がどのような割合で分布するかについては今後検討したい。

本報告は昭和 38 年 10 月, 第 2 回油化学討論会で発表した。

文 献

- 1) J.G. Keppler *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **35**, 308 (1959)
- 2) A.R. Johnson *et al.*, *ibid.*, **38**, 424 (1961)
- 3) D.H. Wheeler *et al.*, *J. Biol. Chem.*, **132**, 687 (1940)
- 4) 太田, 向井, 山本, 本誌, **12**, 36 (1963)
- 5) C.D. Evans *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **38**, 130 (1961)
- 6) E.N. Frankel *et al.*, *ibid.*, **37**, 419 (1960)

(昭和 38 年 12 月 18 日受理)