報 文

ラウリン型ハードバターに関する研究 (第 4 報)

加熱により生ずる揮発性物質の分離と確認

河 田 司・山 崎 ま す 子

花王石鹸株式会社食油食品研究所 (東京都墨田区文花 2-1-3)

The Study of Lauric Hard Butter. IV.
Identification of Volatile By-products for Frying

Tsukasa KAWADA and Masuko YAMAZAKI

Edible Oil and Fat Research Laboratories Kao Soap Co. Ltd (1-3, 2-chome, Bunka, Sumida-ku, Tokyo)

Non-acidic volatile decomposition products from hydrogenated coconut oil used for deep fat frying were studied.

The oil developed distinctive coconut-like flavor by heating for frying. Volatile products were separated from the oil by vacuum steam distillation and further refined by molecular distillation. Distilled products were separated into four fractions by TLC. Each fraction was identified by IR, GC and MS.

They were *n*-alkanes with carbon numbers 10 to 17, *n*-alkanals and 2-alkanones C₅ to C₁₃ and γ -lactones C₅ to C₁₃.

Among those, compounds with odd number of carbon atoms had higher peak in gaschromatogram for alkane and carbonyl compounds, and compounds with even number of carbon atoms had higher peak for γ -lactone.

Mechanisms for formation of these compounds were discussed.

1 緒 言

ラウリン型ハードバターは、フライ油としては、ナッツ類のフライなど限られた用途にしか使用されていないが、スナック食品の流行とともに、酸化安定性のよい淡白なフライ油が求められるようになり、ラウリン系油脂を原料にしたフライ油が注目されている。大豆油、トウモロコシ油などの不飽和度の高い植物油のフライ時の酸化生成物については多くの報告^{2)~4)}があるが、飽和酸を主体としたラウリン型油脂についての報告は少ない。Crossley⁵⁾, Franzke⁶⁾らはトリカブリンを加熱して、おもな酸化生成物として、2-アルカノン、アルカナールを確認している。

一方、ラウリン系油脂でフライした場合は、大豆油、トウモロコシ油などでフライした場合のように、油くささより、むしろ甘い感じの、いわゆるココナッツ臭がする場合が多く、酸化分解生成物も、これまで多く報告されている大豆油などと違った特徴のあることが予想され

る。

この実験の目的は、飽和脂肪酸を主体としたラウリン系油脂のフライ中の酸化生成物を分析することにより、そのフライ特性と、飽和グリセリドの高温における自動酸化の反応を知ることである。

2 実験と結果

2.1 フライイング

サーモスタットを備えたアルミニウム製の自動天ぷらなべ (直径約 24 cm, 容量 1.2 l) に、硬化、脱臭したヤシ油 (酸価 0.03, ヨウ素価 0.5) を入れ、180°C に保つとともに、8 hr に 1 回の割で、水を含ませた脱脂綿⁷⁾ 50 g をフライした。フライにより減った油脂はそのたびに補充した。フライ時以外は、ふたをしたまま 180°C に保った。

フライ中の酸価、カルボニル価の変化を Fig.-1 に示した。カルボニル価は Henick の方法¹¹⁾により測定した。ともに大豆油の場合に比較して、すみやかに上昇し

Fig.-1 Increasing of acid value and carbonyl value for frying.

ている。

2.2 揮発性物質の分離と確認

80 hr 加熱した試料油脂をクライゼンフラスコに移し、180°C、2 mmHg のもと、水蒸気を吹き込みつつ、60 min 脱臭して、流出する揮発性物質を、ドライアイスで冷却したトラップに捕集した。この揮発性物質をエチルエーテルに溶かし、5%炭酸カリウム水溶液で抽出して、酸性物質を除いた。ついで、この揮発性物質を、Chang ら⁷⁾の考案した分子蒸留用フラスコに移し、0.05 mmHg、130°C で分子蒸留を行なって、留出物を捕集した。加熱した試料油脂 1 kg より、約 2 g の非酸性の揮発性物質を得た。この揮発性物質の TLC の結果を Fig.-2 に示した。TLC はシリカゲルにワコーゲル B-5 を用い、展開溶剤として、石油エーテル、エチルエーテル、ギ酸 (65 : 35 : 1) を用いた。非酸性揮発性物質は TLC により 5 個のフラクションに分かれ、そのうち 4 個の R_f は、炭化水素、アルカナール、2-アルカノン、 γ -ラクト

Fig.-2 TLC of non-acidic volatile products.

ンのそれに一致した。

IR, GC などの試料とするために、厚さ 1 mm のシリカゲルプレートにより、揮発性物質約 0.4 g を線状にスポットして、展開し、Fig.-2 の 5 個のフラクションに分別した。各フラクションは必要に応じて再精製を行った。

すなわち、フラクション 1,2 (炭化水素区分、アルカナール区分) には IR の結果グリセリドが含まれていることが推定されたので、前者は常法により、不ケン化物として精製した。後者は 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンで、ヒトラゾンとして精製した後、4 N-硫酸とともに煮沸して精製した⁸⁾。フラクション 3,4 (ケトンおよび、ラクトン区分) は再 TLC により精製した。また、アルカナール、アルカノン区分は、一部をヒドラゾンとして、Franzke⁶⁾の方法により、TLC を行なって、相互にほとんど混合していないことを確かめた。

各フラクションの大体の収率は、非酸性揮発性成分のうち、フラクション 1 が 10%、2; 10%、3; 20%、4; 18% そのほか (主としてグリセリド) 36% であった。

精製した各フラクションの IR スペクトル、ガスクロマトグラムの結果を Fig.-3~6 に示した。

フラクション 1 の GC は、カラムに JXR シリコーン 3% を吸着させた Gas Chrom Q, 1 m×3 mm を用い、50°C~200°C を 10°C/min の割合で昇温させて測定した。炭素数 10~16 の既知の n -飽和炭化水素の R_t と比較した結果、この試料は Fig.-3 に示したように、

Fig.-3 IR spectrum and gaschromatogram of fraction-1 (hydrocarbon).

n-デカンから *n*-ヘプタデカンまでの *n*-飽和炭化水素であった。フラクション 2 は, Fig.-4 に示した IR, GC の結果より, 炭素数 5 から 13 までの *n*-アルカナールであることが確認された。GC はカラムに, PEG-6000, 20% を吸着させたセライトの 1 m×3 mm を用い 150°C で

Fig.-4 IR spectrum and gaschromatogram of fraction-2 (alkanal).

Fig.-5 IR spectrum and gaschromatogram of fraction-3 (2-alkanone).

Fig.-6 IR spectrum and gaschromatogram of fraction-4 (γ-lactone).

測定し, 標準物質の R_t と比較した。フラクション 3 は IR より 2-アルカノンであることがわかった。すなわち 2-アルカノンの 7.39 μ における吸収が, 3-アルカノン, 4-アルカノンでは, やや短波長シフトし, 吸収も弱くなる⁹⁾が, この試料の場合はそれがみられない。

標準物質のガスクロマトグラムと比較して, 炭素数 5 から 13 までの 2-アルカノンであった。GC はフラクション 2 と同じ条件で行なった。

フラクション 4 は IR の結果から γ -ラクトンであることが推定され, GC の各ピークの質量スペクトル (日立製 RMU-67 による) の結果からそれが確認される。

Fig.-7 に示したように, m/e 85 は $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CO}^+$ であり, m/e 55 は $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^+$ でこれらは γ -ラクトンの特徴である。GC, MS の結果からこのフラクションは, 炭素数 5 から 13 までの γ -ラクトンであった。GC は, カラムにフラクション 1 の場合と同じものを用い, 温度 50°C から 200°C, 10°C/min の昇温速度で測定した。

3 考 察

以上確認された物質のうち, 炭化水素はヘプタデカンが最も炭素数が多く, 奇数炭素のものが偶数炭素のものに比較して多い点から脂肪酸の脱炭酸ガスにより生じたものと推定される。