報 文

油脂の水素添加中に起こる過酸化物の
分解とその生成物 (第 3 報)
重合物の検索 (その 2)

河 田 司・宇津木利明・鎌 田 文 子

花王石鹼株式会社食油食品研究所 (東京都墨田区文花 2-1-3)

Decomposition of Peroxides and Their Products during
Catalytic Hydrogenation of Oils. III.
Investigation of Polymerized Products (2)

Tsukasa KAWADA, Toshiaki UTSUGI and Fumiko KAMATA

Edible Oil and Fat Research Laboratories, Kao Soap Co., Ltd.

(1-3, 2-Chome, Bunka, Sumida-ku Tokyo)

In the previous paper of this series, authors reported that a part of peroxides in the original oil changed into polymers during the catalytic hydrogenation. In this paper these polymers were investigated as regards to their structure, mechanisms of formation and also to the effect on oxidative stability of the hydrogenated oils.

In the earlier stage of hydrogenation, the polymers contained compounds with four double bonds in a molecule and *trans-trans* conjugated double bond, and which were assumed as polymer having a dehydrodimer type structure.

The hydrogenation rate of the dimer was much less than normal glycerides, and even the case of dimer isolated from hydrogenated fat with I.V. 20 it showed I.V. of 75.

Hydrogenated fats contained much dimer had less oxidative stability, and this dimer probably becomes a precursor of some reverted flavor.

1 緒 言

油脂の水素添加中に、原料油中に存在した過酸化物が分解、重合して種々の物質を生じること、また重合生成物は非極性および水酸基をもった二量体が主体であることはすでに報告した^{1)~3)}。本報ではこの重合生成物の水素添加中の挙動、化学構造を推定するとともに、その硬化油の酸化安定性に及ぼす影響について検討した。

2 実 験 方 法

2.1 試料、水素添加および重合生成物の分離

市販の精製大豆油 (I.V. 132, P.O.V. 2.0) を前報と同様に処理して³⁾、過酸化価 230 とした試料油を、180~190°C、水素 3 atm、市販還元ニッケル触媒 (日揮化学 N-122) を油脂に対し、0.1% (ニッケルとして) の条

件で所定のヨウ素価に至るまで水素添加した。

この硬化油を常法によって脱臭後、メチルエステルとし、重合生成物を尿素非付加物 (NAF) として Firstone の方法⁴⁾ によって分取した。この NAF から前報と同様³⁾ にして TLC により、非極性の二量体を精製分取した。以下本報ではこの非極性区分について種々の検討を行った。

ヨウ素価 118 の硬化油より分取した重合生成物 (Table-1 の No. 1) は、さらに 12.5% の硝酸銀を吸着させたシリカゲル (ワコーゲル B-5) を用いた TLC により、Fig.-1 に示した 2 個の区分に分別した。この場合の TLC の展開溶媒には、クロロホルム：ベンゼン=8:2 を用いた。種々の硬化油より分取した非極性 NAF の分析結果を Table-1, Fig.-2, 3 に示した。ヨウ素価はハムス法により、分子量はベンゼンを溶媒として、日立

Table-1 NAF from hydrogenated soybean oil.

Sample No.	I.V. of hydrogenated soybean oil	NAF (total)		Non-polar NAF		
		Content (%)	I.V.	I.V.	S.V.	MW
1	118.2	5.5	110.4	128.3	191	593
2	82.0	5.2	92.1	118.5	191	595
3	70.5	5.8	85.5	105.6	190	594
4	20.2	5.2	53.4	75.5	192	597

A : NAF from hydrogenated oil with I.V. 118.

B : NAF from hydrogenated oil with I.V. 20.

Fig.-1 Fractionation of NAF by TLC using silicagel impregnated with AgNO_3 .

1 : NAF from hydrogenated oil with I.V. 118

2 : NAF from hydrogenated oil with I.V. 70

Fig.-2 Infrared spectra of NAF.

1 : A_2 on TLC of **Fig.-1**

2 : A_1 on TLC of **Fig.-1**

3 : NAF from hydrogenated oil with I.V. 20

Fig.-3 Ultraviolet spectra of NAF.

分子量測定装置により、また紫外線吸収スペクトルはエタノールを溶媒として測定した。

2.2 重合生成物の分解

Frankel らの方法⁵⁾により、ヨウ素酸を用いて解重合を試みたが、この操作により、非極性二量体の分子量、TLC の R_f 値は変わらずこの二量体の結合は炭素-炭素によるものと考えられる。

Kartha の方法⁶⁾により、過マンガン酸カリウムを用

いて酸化分解を行ない、生成した脂肪酸を分析した。すなわち、試料 1 g を 40 ml のアセトンに溶かし、氷酢酸 1 ml、過マンガン酸カリウム 9 g を加え酸化分解後、生成物をエチルエーテルで抽出した。このエチルエーテル溶液を 5% 炭酸カリウム水溶液で抽出し、硫酸で酸性として、酸性物質を抽出した。この酸性物質をジアゾメタンでメチルエステルとした後、シリカゲルを用いた TLC により、非極性脂肪酸エステル、二塩基酸エステル、その他の極性脂肪酸エステルの 3 区分に分別した。二塩基酸メチルエステルはさらに、GLC により、標準物質と保持時間を比較することにより同定した。同時に硬化大豆油のノルマルのメチルエステルについても参考のため酸化分解を行ない、おのおの結果を **Table-2** に示した。

2.3 酸化安定性試験

過酸化作物価 2.0 の大豆油からの硬化油と過酸化作物価 230 からの硬化油

(ともに I.V. 70.0) の酸化安定性を比較するため、A.O.M. 試験、オープン試験 (63°C) を行ない、おのの発生を官能的に調べるとともに過酸化作物価の変化を測定した (**Table-3**)。

Table-2 Composition of methyl ester of carboxylic acids produced from NAF by KMnO_4 oxidation.

Samples	Carboxylic acids			Dibasic acids						
	Mono- basic	Di- basic	Other polar acids (%)	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂
NAF-1	9	81	10	2.1	11.3	27.7	58.9	—	—	—
NAF-2	10	78	12	—	5.2	24.8	57.5	9.8	2.7	—
H.S.O.*	44	56	—	—	2.2	17.0	50.3	15.5	11.5	3.5

* Hydrogenated soybean oil with I.V. 70.

2.4 極度硬化油から有臭成分の分離

過酸化作物価 100 の大豆油をヨウ素価 1.0 に水素添加

し、常法によって脱臭後、フレーク状にして、常温に約 1 年間保存し、極度硬化油特有のもどり臭を発生した試料約 1 kg を 200°C、1 mmHg のもと水蒸気蒸留して、揮発性成分をドライアイスで冷却したトラップに捕集した。この揮発性成分をエチルエーテルに溶かし、10% 炭酸ナトリウム水溶液で抽出して酸性物質を除いた。もどり臭は非酸性区分にみられた。この非酸性区分を、0.05 mmHg、150°C で蒸留後、TLC により精製した。

同時に、過酸化値 230 の大豆油を水素添加して、ヨウ素価 20 とした試料から分離した NAF 20 g を 180°C で空気を通しながら酸化し、それに直結したトラップに揮発性物質を捕集した。この留分には、極度硬化油のもどり臭と同じにおいが認められた。この試料を極度硬化油からの揮発性成分と同様に精製した。両者の IR スペクトルは、Fig. 4 に示したようにほとんど一致した。

Fig. 4 Infrared spectra of the volatile compound from reverted wholly hydrogenated soybean oil and oxidative decomposition product from NAF.

3 結果と考察

3.1 重合生成物の構造の推定

この実験で分離された二量体は、Frankel らの方法⁵⁾では解重合されないことから、炭素-炭素結合によるものと推定される。不飽和脂肪酸エステルから、この結合様式による二量体には一般に、Diels-Alder 反応によるものと、デヒドロダイマー型のものが認められている⁷⁾。本実験の場合の二量体は、Fig. 2 に示したように水素添加の程度が少ない場合に共役二重結合を含むことから Diels-Alder 型のものでなく後者の型に属するものと考えられる。

Fig. 1 で分別された試料 A₁, A₂ は、ヨウ素価がそれぞれ、125, 165 であり、1 分子中二重結合を 3 個または 4 個もっていることがわかる。また、UV スペクトル、IR スペクトル (Fig. 2, 3) の結果から、*trans-trans* の共役二重結合をもっていることがわかる。

参考のために共役二重結合の量を求めてみると A₁ の場合は約 50% であった。水素添加の進んだ硬化油 (Table-1 の No. 3, 4) から分離された二量体の場合

は、紫外部の吸収も小さく、*trans* 吸収も *trans-trans* の共役の吸収である 10.16 μ から 10.3 μ に移行した。

また、Table-1 からこの二量体はノルマルのグリセリドに比較して水素添加されにくいことが推定される。すなわち、分離された二量体はそれに相当する硬化油よりヨウ素価がかなり高く、硬化油のヨウ素価が 20 の場合、Table-1 の No. 4 のように分離された二量体のヨウ素価は 75.5 であった。

デヒドロダイマーには次の二つの結合様式が考えられる。

(1) の式にしたがえば過マンガン酸カリウムで酸化分解した場合には、二塩基酸が主成分であり、(2) であればノルマルの一塩基酸と炭素数 18 以上の二塩基酸が主成分となる。この実験の場合は Table-2 に示したように、二塩基酸区分の収率が 80% 以上であったことから (1) の構造をもつものが支配的であると推定される。

Harrison らはジ第三ブチルペルオキシドを触媒として、リノール酸メチルから二重結合 4 個をもった二量体⁹⁾、またオレイン酸メチルから二重結合 2 個をもった二量体⁹⁾の生成を認めている。これらの生成機構として、ペルオキシドから生じたオキシフリーラジカルが、リノール酸の二重結合の炭素から脱水素して共役二重結合をもったラジカルが生成し、これが 2 分子重合して二量体を生成するものと推定されている⁷⁾。

すなわち

この実験の水素添加の場合も同様な反応が生じているものと考えられる。すなわち、ニッケル触媒の存在下、高温で過酸化値からオキシフリーラジカルを生成し、それが、リノール酸を脱水素して二量体を生成することが考えられる。

3.2 硬化油の酸化安定性に及ぼす影響

Merker ら¹⁰⁾は過酸化値 7 の大豆油を水素添加した硬化油と、あらかじめ脱臭してから水素添加した硬化油とを比較した結果、後者の方がもどり臭の発生が遅いことを報告している。この実験の場合は、過酸化値 2.0 の大豆油、過酸化値 230 の大豆油をそれぞれヨウ素価 70 にまで硬化した硬化油はその脂肪酸組成にほとんど差がないにもかかわらず (前者の場合が、パルミチン酸 12.0%, ステアリン酸 12.2%, オクタデセン酸 70.5%,

オクタデカジエン酸 5.7%, 後者が, パルミチン酸 12.0%, ステアリン酸 12.3%, オクタデセン酸 71.3%, オクタデカジエン酸 5.9%), 酸化安定性に大きな差がみられた。

Table-3 Changes of P.O.V. at 63°C.

Days in storage	Hydrogenated oil from soybean oil with P.O.V. 230. (meq/kg)	Hydrogenated oil from soybean oil with P.O.V. 2. (meq/kg)
10	6.0	4.0
20	12.0	8.0
30	17.0	10.0
45	46.0	22.3

すなわち A.O.M. 試験は, 前者が 210 hr, 後者が 65 hr であり, 63°C に保存した場合の過酸化物質の変化も後者の方が大きかった(**Table-3**)。63°C に保存した後者の場合, 保存 6 日目で, 軽微ではあるが生ぐさい (fishy) においが認められ, 50 日目ではペイントのような変敗臭が認められたが, 前者の場合はこの範囲では, 明らかにもどり臭は認められなかった。この酸化安定性における両者の顕著な差は, 重合生成物の差によるものと推定することができる。

極度硬化油は保存中によく知られているように特徴あるもどり臭を発生するが, 飽和脂肪酸の自動酸化生成物は, すでに報告したように, γ -ラクトン, 2-アルカノン, アルカナールなどが主体であり¹¹⁾, 大豆油, 綿実油などの極度硬化油のもどり臭とは明らかに違っている。

本報での結果では, ヨウ素価 20 に水素添加した硬化油から分離した NAF の自動酸化生成物は, 極度硬化油のもどり臭とほとんど同じであり, またその IR スペクトルはともに **Fig.-4** に示した吸収スペクトルであった。このことから, 極度硬化油のもどり臭は, 飽和脂肪酸グリセリドの自動酸化生成物によるものでなく, 微量に含まれていた重合物の自動酸化分解によって生じたものであると推定される。この物質は **Fig.-4** に示したように, 5.7, 5.9, 6.1 μ に特異な吸収をもち, 2 個以上のカルボニル基をもった化合物と推定されるが確認することはできなかった。(昭和 47 年 5 月 13 日受理)

文 献

- 1) T. Kawada, B. Mookherjee, S. Chang, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **43**, 237 (1967)
- 2) 河田, 油化学, **16**, 453 (1967)
- 3) 河田, 山崎, 油化学, **20**, 552 (1971)
- 4) D. Firstone, W. Horwitz, G. Shue, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **38**, 418 (1961)
- 5) E. Frankel *et al.*, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **37**, 419 (1960)
- 6) A. Kartha, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **30**, 280 (1953)
- 7) J. Cowan, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **39**, 534 (1962)
- 8) S. Harison, D. Wheeler, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 2379 (1956)
- 9) S. Harison, K. McCaleb, *U.S.* 2,731,481 (1956)
- 10) E. Merker, L. Brown, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **33**, 141 (1953)
- 11) 河田, 山崎, 油化学, **21**, 9 (1972)

アルキルベンゼン生産等調

(46 年 1 ~ 12 月)

月	生 産 (t)	出 荷		在 庫 (t)	平均出荷単価 (円/kg)
		数 量 (t)	金 額 (円)		
1 月	11,302	9,221	745,801	16,342	81
2 月	12,498	11,589	935,779	17,926	81
3 月	11,165	11,549	933,764	18,161	81
4 月	8,282	8,558	689,234	18,462	81
5 月	12,025	13,780	1,064,864	16,685	76
6 月	13,504	13,034	1,044,882	17,117	80
7 月	12,804	13,082	1,102,527	16,102	80
8 月	12,582	9,978	860,027	18,690	86
9 月	10,856	14,204	1,144,586	15,345	81
10 月	11,331	11,778	913,850	14,887	78
11 月	11,528	12,509	1,016,628	13,886	81
12 月	13,651	14,239	1,157,617	13,288	81
計	141,528	143,518	11,609,559	196,891	81
45 年月平均	10,620	12,338	968,818	16,572	80

(資料: 通産省化学工業統計調査室) (小野 成男)