食用油の水素添加に関する研究(第2報)

水素添加綿実油のグリセリド組成

石原 健二*・太田 昌男**・渡辺 寿**・外山 修之*

* 東洋大学工学部応用化学科(埼玉県川越市鯨井中野台 2100)

** 日清製油株式会社 研究所(横浜市神奈川区千苅町 1-3)

Studies on the Hydrogenation of Edible Oils. II. Glyceride Composition of Hydrogenated Cottonseed Oils

Kenji ISHIHARA*, Yoshio ŌTA**, Hisashi WATANABE**
and Yoshiyuki TOYAMA*

* Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Toyo University
(2100, Nakanodai, Kujirai, Kawagoe-shi, Saitama-ken)

** Research Laboratory, The Nisshin Oil Mills, Ltd.
(1-3, Chiwaka-chō, Kanagawa-ku, Yokohama)

In a continuation of the studies of this series, two hydrogenation runs of a cottonseed oil (I.V. 109.8) were conducted with a commercial nickel catalyst under different conditions, one under selective (0.2% catalyst, 180°C, 1.0 kg/cm², 200 rpm) and the other under non-selective (0.1% catalyst, 150°C, 3.0 kg/cm², 500 rpm) conditions. The hydrogenation was continued until the iodine value has fallen into 50 approx. Five samples of hydrogenated oils were taken at different stages of hydrogenation, the iodine values of the corresponding samples being approximately same for both runs. Each sample was analyzed with respect to softening point, S.F.I., trans-isomer (%) and fatty acid composition. Each of hydrogenated samples and the original cottonseed oil was separated by argentation-TLC into 5 to 8 fractions. From the yield and fatty acid composition of each fraction, the proportions of ten glyceride types, i.e., G-000, G-001, G-011, G-002, G-111, G-012, G-112, G-022, G-122 and G-222 were calculated. Further, each sample was subjected to permanganate-periodate oxidation, and the resulting azelao-glycerides, as their methyl esters, were analyzed by GLC.

Results of the experiments indicate that monoene-rich glycerides are predominantly formed in the selective hydrogenation, whereas relatively large amounts of fully saturated glycerides are formed in the non-selective hydrogenation. The slope of S.F.I.-curves for non-selectively hydrogenated samples is generally more gentle than that for selectively hydrogenated samples. The GLC-chart of the methyl esters of azelao-glycerides from the original cottonseed oil is well defined, but the charts from hydrogenated samples, especially those from selectively hydrogenated samples, show many unknown peaks besides those corresponding to known azelao-glyceride esters, presumably due to double bond migration during hydrogenation. As in the case with olive oil reported in the preceding paper of this series, it is postulated also in the case of cottonseed oil that in the selective hydrogenation the more unsaturated glyceride molecules are hydrogenated in preference to the less unsaturated glyceride molecules, whereas in the non-selective hydrogenation the double bonds remaining in the glyceride molecules once adsorbed on the catalyst surface are likely to be hydrogenated in some preference to the unsaturated fatty acid groups of other glyceride molecules.

1 緒 言

前報¹⁾においてモノエン酸を主成分とするオリブ油を

原料とし、選択的および非選択的に水添し、それらのグリセリド組成、軟化点および S.F.I. との関連について述べ、水添油の性状を検討するのに、脂肪酸組成のほか

にグリセリド組成を知ることが重要であると述べた。

本報では引き続きジェン酸の多い綿実油を選択的および非選択的に水添し、それらのグリセリド組成をもとめ、軟化点、S.F.I. との関連について調べた。

またグリセリド中の各アシル基が二重結合数に関係なく、飽和不飽和かを知るだけにとどめるならば、過マンガン酸カリウム酸化により生成するアゼラオグリセリドを分析することによって、グリセリド組成を知ることが可能である^{2)~4)}。高橋⁵⁾はパルミチン酸とエライジン酸からなる 6 種のトリグリセリドを調製し、それらを過マンガン酸カリウム酸化して得られたアゼラオグリセリドを薄層クロマトグラフィーで処理し、グリセリド中のメチルエステル基数 (0~3) によって完全に分離できると述べた。著者らは水添綿実油および綿実油を過マンガン酸カリウム酸化によって調製したアゼラオグリセリドについて、ガスクロマトグラフィーによる検討を行なった。

2 実験と結果

2.1 水添および水添油の性状

水添はあらかじめ綿実油 2 kg に市販ニッケル触媒を混合したものを、内容量 4 l の電磁かきまぜ式オートクレーブに仕込み、減圧にしながら加熱し、反応温度に達してから水素ガスを連続的に導入して行なった。水添条件は選択的および非選択的なものとして、つぎに示す条件によった。

	選択的条件	非選択的条件
水 素 圧 (kg/cm ²)	1.0	3.0
温 度 (°C)	180	150
かきまぜ速度 (rpm)	200	500
触 媒 量 (%)	0.2	0.1

水添油の試料は経時的にオートクレーブから採取した。原料に用いた綿実油および水添綿実油の性状を

Table-1 に示した。

水添条件による S.F.I. の違いを比較するため、Table-1 に示した水添綿実油のうち、S-3 および N-3 の S.F.I. 曲線を Fig.-1 に示した。

2.2 水添綿実油のグリセリド組成

水添綿実油のグリセリド組成は薄層クロマトグラフィーで分離し、その収率および脂肪酸組成より計算して得た。

薄層クロマトグラフィーは固定相として、シリカゲル G に 27.6% 硝酸銀を含浸させたものを、20×20 cm のガラスプレートに 0.5 mm 厚に塗布し、110°C で 1 hr 活性化したものを用いた。試料はクロロホルム溶液としてプロットし、展開溶媒はクロロホルム-メチルアルコール混合溶液で、メチルアルコールの量を 0.2~1.8% に適宜加えて使用した。展開後 2,7-ジクロロフルオレセインを噴霧し、紫外線照射下に、分離した 5~8 層の各フラクションをかき取った。これにエーテル-メチルアルコール (10:1) 溶液 5 ml と内部標準物質として、ペンタデカン酸メチルを加え、ガラスろ過器でこしわけ、さらに 5 ml ずつ、3 回抽出した。得られた試料はメチルエステルとしたのち、脂肪酸組成をガスクロマトグラフィーにより測定した。

硝酸銀含浸薄層クロマトグラフィーによって、トリグ

Fig.-1 S.F.I. curves of hydrogenated cottonseed oils.

Table-1 Properties of cottonseed oil and hydrogenated cottonseed oils.

		I.V.	S.P. (°C)	<i>trans</i> -Isomer (%)	Fatty acid composition (%)					
					C ₁₄	C ₁₆	C _{16:1}	C ₁₈	C _{18:1}	C _{18:2}
Cottonseed oil		109.8	—	—	1.3	25.9	0.7	2.4	19.4	50.3
cottonseed oils	S-1	95.4	—	8.7	1.1	25.4	0.9	3.3	33.9	35.4
	S-2	80.1	25.7	21.4	1.0	26.1	0.7	3.1	51.3	17.8
	S-3	71.0	30.6	28.6	1.0	26.6	0.7	3.5	59.8	8.4
	S-4	58.8	38.8	32.1	1.1	26.6	0.5	10.9	58.9	1.9
	S-5	52.8	42.9	31.4	1.1	25.4	0.6	16.9	54.6	1.4
Hydrogenated	N-1	96.4	—	5.9	0.8	25.0	0.8	4.8	30.0	38.5
	N-2	79.8	30.7	15.7	1.1	25.1	0.5	9.2	40.8	23.4
	N-3	73.2	35.5	21.8	1.0	25.0	0.6	11.6	43.2	18.5
	N-4	58.8	44.2	25.8	1.1	26.1	0.4	18.8	47.2	6.5
	N-5	49.4	48.0	28.1	1.0	25.2	0.5	23.8	45.2	4.3

S and N represent selective and non-selective conditions respectively.

Table-2 Glyceride composition of cottonseed oil and hydrogenated cottonseed oils.

Component glyceride	Cottonseed oil	Hydrogenated cottonseed oils									
		S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	N-1	N-2	N-3	N-4	N-5
G-000	—	—	1.1	0.6	3.5	4.9	—	2.8	4.1	9.3	10.6
G-001	7.7	14.2	14.2	16.6	25.4	30.7	11.3	16.6	18.4	27.1	30.2
G-011	7.8	8.6	29.4	37.5	41.6	48.6	8.9	21.4	22.6	23.5	27.8
G-002	12.5	12.2	7.5	5.7	8.8	3.6	12.9	8.0	5.9	7.7	11.8
G-111	1.9	6.3	11.5	20.9	21.2	12.2	7.1	7.6	11.1	9.8	15.5
G-012	16.5	21.0	16.4	10.9	—	—	23.5	18.3	20.1	18.5	3.8
G-112	4.3	7.6	12.2	7.2	—	—	5.2	7.8	6.9	4.1	—
G-022	20.6	13.9	5.0	0.6	—	—	16.3	9.7	7.9	—	—
G-122	12.7	14.9	2.1	—	—	—	10.2	7.6	2.8	—	—
G-222	15.6	0.5	—	—	—	—	4.6	—	—	—	—

リセリドは二重結合の総数にしたがって、およそ幾何異性体によって分離されるが、トリグリセリドを各アシル基中の二重結合の数を並べて、アシル基の位置に関係なく G-012 のように表わすと、その順序は G-000, G-001, G-011, G-002, G-111, G-012, G-022, G-122, G-222 であるといわれている^{6),7)}。また同一フラクションには二重結合数が等しいか、または大変近いものが集まっていると仮定できることから、それぞれのフラクションについてその収率と脂肪酸組成からグリセリド組成を計算した。その結果を **Table-2** に示した。

**2.3 アゼラ
オグリセリドの
調製とガスクロ
マトグラフィー**
水添綿実油を過マンガン酸カリウムで酸化してアゼラオグリセリドを調製しそのガスクロマトグラムを得た。

試料油約 50 mg を 200 ml 共センフラスコにとり、第三ブタノール 10 ml を加えて溶解し、過ヨウ素酸ナトリウム 21 g に 0.1 M の過マンガン酸カリウム溶液 25 ml を加えたのち水で 1 l に薄めて調製した酸化溶

Operating conditions :
Gas chromatograph, Hitachi 063 (FID)
Column, SE-30 2% on Anakrome ABS
60~80 mesh 3 φ×1 m
Column temp., 260~340°C 5°C/min
Detector temp., 350°C
Injector temp., 400°C
Carrier gas N₂ 60 ml/min

Fig.-2 Gas chromatograms of azelao-glycerides of cottonseed oil and hydrogenated cottonseed oils.

液 20~25 ml を加え、さらに 0.8% 炭酸カリウム溶液 2 ml および第三ブタノール 25 ml を加える。センをし、ときどき内容物を振りまぜながら、80°C で 3 hr 加熱する。この条件でトリアゼラインの生成量はほぼ一定になる。終了後水で冷却し、エチレングスを吹き込んで過マンガン酸カリウムの色を消し、アスピレーターで吸引しながら加熱して、第三ブタノールを除く。10% 硫酸溶液を加えて酸性にし、クロロホルムで抽出する。抽出物はジアゾメタンでメチルエステル化する。

綿実油および水添綿実油のアゼラオグリセリドのガスクロマトグラムを **Fig.-2** に示した。ピークの同定にはトリステアリン、トリパルミチンおよびトリオレインを酸化して得たトリアゼラインにより、そのほかは Young ら³⁾の結果より推察した。

3 考 察

本実験における水添条件によって得られた水添油の性状は **Table-1** に示した。同程度のヨウ素価の場合、非選択的水添は *trans*- 異性体は少ないが、飽和酸の生成量は多く、また前報¹⁾と違って軟化点が高い。二重結合の *trans*- 体と飽和酸の軟化点に与える影響は明らかに飽和酸の方が大であるためと思われるが、高融点グリセリドの生成によるものとも考えられる。

選択的および非選択的条件による水添油のうち、S-3 と N-3 の S.F.I. 曲線を **Fig.-1** に示した。曲線は 20°C 付近で交差しており、非選択的水添油は選択的水添油と比べて、20°C より低温では固体脂が少ないが、高温側では多く含有されていることを示している。選択的水添では中間融点のグリセリドが多く生成すると思われるのに対し、非選択的水添では比較的高融点のグリセリドが少量生成すると思われる。

いまグリセリド中の二重結合の総数が、6 から 0 に至るまでの水添経路を示すとつぎのようになる。

すなわち選択的水添では G-112, G-111, G-011 が多く生成され、非選択的水添では G-022, G-012, G-002 が多く生成すると思われるが、**Table-2** の結果はこの

*3) S and N represent selective and non-selective conditions respectively.

予想と一致している。

Tabl-2 で特徴的に興味あるのは、選択的水添の場合 G-122 は一度増加してから減少しており、非選択的水添は順次減少していることである。選択的水添では G-222 の二重結合が一つだけ水添されて、G-122 が生成することが多いが、非選択的水添では一つだけの水添にとどまらずグリセリド分子内の他の二重結合が続けて水添されやすいと考えられる。また選択的水添では非選択的水添に比べて不飽和度の高いグリセリドから順次水添されていく傾向がみられる。

各水添油に含まれる飽和酸量と三飽和脂肪酸グリセリド量の関係を **Fig.-3** に示した。非選択的水添の場合は飽和脂肪酸量に対し、三飽和脂肪酸グリセリドの生成量が多く、一度触媒表面上に接近したグリセリドは分子内の他の二重結合が続けて水添されやすいものと思われる。したがって水添度合が同じであれば、高融点のグリセリドを少量生成することになり、その結果 S.F.I. 曲線のコウ配がゆるくなると思われる。

過マンガン酸カリウム酸化により調製したアゼラオグリセリドのガスクロマトグラムは **Fig.-2** に示した。綿実油は比較的分離のよいクロマトグラムが得られたが、水添油は代表的なグリセリドの間に未知のピークがあ

Fig.-3 Tri-saturated fatty acid glyceride.

り、分離はよくない。選択的水添では未知のピークが多いが、これらのピークは水添によって生成した二重結合の位置異性体に基づくものと思われ、酸化によって生成した二塩基酸はアゼライン酸と炭素数が異なることに起因すると思われる。この方法で水添油のグリセリド組成を比較するのは困難と思われる。

(昭和 47 年 8 月 21 日受理)

文 献

- 1) 太田ら, 油化学, **22**, 198 (1973)
- 2) R.J. Vander Wal, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **42**, 754 (1965)
- 3) C.G. Youngs, M.R. Subbaram; *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **41**, 218 (1964)
- 4) A.R.S. Kartha, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **30**, 280 (1953)
- 5) 高橋, 油化学, **17**, 492 (1968)
- 6) F.D. Gunstone, F.B. Padley, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **42**, 957 (1965)
- 7) C.B. Barrett *et al.*, *Chem. Ind.*, **1962**, 1050