報 文

エステル交換・精製ラード中のナトリウム
メトキシド触媒関連化合物の分析

山 崎 恵・佐野春樹・堤 忠一・高 木 徹*

農林省食品総合研究所 (東京都江東区塩浜 1-4-12)

* 北海道大学水産学部水産化学科 (函館市港町 3-1-1)

Analysis of Compounds Related on a Sodium Methoxide
Catalyst in Interesterified and Refined Oils

Megumi YAMAZAKI, Haruki SANO, Chūichi TSUTSUMI and Tōru TAKAGI*

National Food Research Institute, Ministry of Agriculture and
Forestry (1-4-12, Shiohamacho, Kōtōku, Tokyo)

* Faculty of Fisheries, Hokkaido University (3-1-1 Minato-cho, Hakodate)

Lards were interesterified with sodium methoxide (s.m) as a catalyst. Methanol from s.m was analyzed in deodorized oil after final refining of interesterified oil by gas chromatography. As the peak of methanol has not been found, it is less than 1 ppm if present. Also, sodium compounds remained in interesterified and refined lards were analyzed by atomic absorption. The degree of oxidation was found to have influence on them. That is, the higher oxidative degree, the more sodium remained. In the steam distillate from deodorization, methyl esters were identified by GC-Mass spectrometry. It shows the conversion of s.m to the methyl esters in the process.

1 緒 言

エステル交換反応は、エステルに反応させる物質により (1) アルコール：アルコールシス、(2) 酸：アシドリシス、(3) エステル：エステル置換反応の三種に分類される^{1),2)}。さらに、(3) においては、油脂のエステル交換反応の際、(i) 無差別型エステル置換反応と、(ii) 飽和脂肪酸グリセリド、不飽和脂肪酸グリセリドのみに片寄せする指向型エステル置換反応に分けられる。食用油脂工業ではエステルとしての油脂 (トリグリセリド) とそして他の脂肪酸構成からなる油脂を反応物質として反応させ油脂中の脂肪酸分子を分子内及び分子間で相互に交換させ融点、かたさ等の物理的性質を変化させることを行っている。無差別型エステル交換を行った油脂 (ラードが主) を原料としてマーガリンやショートニングを加工するとちょう (稠) 度幅、クリーミング性、保型性及び展延性が改良され、この油脂を使用した菓子、パンはその品質が向上することが知られている^{3),4)}。

エステル基の交換は、触媒を使用することなしに高温 (230~260°C) 加熱によっても可能であるが、長時間 (24 h) を要することや遊離脂肪酸が増大することから

通常、触媒を使用し低温下、短時間 (30 min 位) で反応を終了させている。触媒として数種利用されているが、無差別型エステル交換反応では、一般にナトリウムメトキシドが使用されている^{4)~7)}。(日本では食品衛生法により許可されていない)。

ナトリウムメトキシドは水により加水分解し、水酸化ナトリウムとメタノールを生じ、さらに二成分は油脂と反応しセッケン及び脂肪酸のメチルエステルを生成する。食用油脂工業では、反応終了後、水洗、脱色及び脱臭の各精製工程によりナトリウムメトキシドを除去しているがその残留の有無を調べた報告はない。著者らはナトリウムメトキシド使用によるエステル交換油脂を調製し、ナトリウムメトキシドの加水分解物の残留の有無を調べた。ナトリウム化合物については油脂の酸化度の影響についても検討したのでここに報告する。

2 実験と結果

2-1 試料

ラード：精製ラード (試料 No. 1)

酸化ラード：上記ラードを 60°C オープンで酸化して得た (試料 No. 2~5)。その特性値は Table-1 のとお

Table-1 Properties of sample oils (Lard).

Sample oil (number)	Property		
	POV ^a	CV ^b	IV ^c
1	0	7.9	71.9
2	4.4	12.4	71.7
3	16.1	18.1	71.5
4	28.8	23.7	71.4
5	40.9	33.6	71.0

a. Peroxide value, b. Carbonyl value, c. Iodine value

りである。

2.2 ナトリウムメトキシド

触媒としてのナトリウムメトキシドは鉄興社製を用いた。45.1 mg をひょう取し水 100 ml で溶解後、N/100 塩酸で滴定した結果、ナトリウムメトキシド水溶液 10 ml 中の水酸化ナトリウム量は 28.16 mg に相当した(純度84.3%)。次に GLC (2・5) により分析したところ標準用メタノールと同保持時間にピークを確認した。

2.3 エステル基交換油脂の調製

試料油脂 300 g を 1 l のなす型フラスコに入れ、乾燥窒素を吹き込み減圧下 (2 mmHg), 110°C に加熱し脱水を行った (30 min)。次に、ナトリウムメトキシドの濃度が 0.2% になるように添加し乾燥窒素を吹き込んだ状態で 80°C, 30 min 加熱し反応を終了させた。エステル交換油脂を 1 l の分液漏斗に移し、これに水 300 ml を加え振とう後静置し下層の水層を除去した。洗液が中性となったところで水洗を終了した (水洗処理)。水洗処理油脂を 1 l の三角フラスコに加え、さらに活性白土を添加 (油脂に対し 1%) し、乾燥窒素を吹き込み 110°C, 20 min 加熱した後、白土吸着物質を汜別し脱色油脂を得た (脱色処理)。脱臭は、1 l なす型フラスコに脱色油脂を加えた後、真空度 2 mmHg のもとに水蒸気を導入し、240°C, 1 h の水蒸気蒸留により行った。蒸留による留去物質はドライアイス-アセトンで冷却した捕集びんに捕集した。

2.4 エステル交換油脂の固体脂指数 (SFI)

エステル交換油脂の SFI は、日本油化学協会制定基準油脂分析試験法⁹⁾に従って測定した。その結果は Fig.-1 に示した。

2.5 エステル交換油脂中のメタノールの分析

エステル交換油脂中のメタノールの分析は、プレカラム法⁹⁾ GLC を採用した。プレカラムとして試料気化室への充てん物は、ガラスビーズを用いたところ感度低下を招いたことから、ガラスウールのみを詰めた。カラムは Porapak Q 100~120 mesh (2 m×3 mm. id) を使用し、カラム温度は 5°C/min (50~170°C) の昇温分析を行った。

試料油脂 5 g を 10 ml 容量フラスコにとり、ペンタ

Fig.-1 Dilatometric curves of lard and interesterified lards.

ンで溶解した。また内部標準物質としてエタノールを用いた。油脂ペンタン溶液 0.5 μ l をガスクロマトグラフに注入し分析した。GLC によるメタノールの標準曲線は Fig.-2 に、メタノール分析のガスクロマトグラムは

Fig.-2 Calibration curve of methanol.

Fig.-3 に示した (ppm はペンタン溶液中における濃度を表す)。エステル交換油脂として精製最終の脱臭処理を経た脱臭油についての分析結果は、Fig.-3 に見られるようにメタノールのピークを検出することができなかった (検出限界 1 ppm)。

2.6 エステル交換油脂中のナトリウム化合物の測定¹⁰⁾

100 ml 三角フラスコに試料油脂 10 g をひょう取し、これに四塩化炭素 20 ml を加え溶解した。100 ml の分液漏斗にこの液を移し 1% 塩酸 10 ml を加え振とう器 (Iwaki-KM-Shaker) で 5 min 振とう後、遠沈管に液

1. Standard solution

2. Deodorized oil-pentane solution

Fig. 3 Gas chromatograms of methanol.

を移し遠心分離を行った (1,500~2,000 rpm)。ついで 1% 塩酸の上澄み液中のナトリウムを原子吸光度計 (パーキンエルマー 303 型) により 5890 Å の波長で測定した。エステル交換前の油脂中のナトリウムの測定値を盲検値とした。結果は Table 2 のとおりである。酸化度の低い No. 1 (POV 0), No. 2 (POV 4.4) は脱色処理により除去されたが, 酸化度の高い No. 4 (POV 28.8), No. 5 (POV 40.9) では脱臭処理後もいくらか残留を認めた。

Table 2 Na found at various stages of refining in interesterified lards.

	Sample oil (number)				
	1	2	3	4	5
	Na (ppm)	Na (ppm)	Na (ppm)	Na (ppm)	Na (ppm)
Oil washed with water	8.97	10.39	51.95	100.45	50.00
Decolorized oil	0	0	0.12	0.51	3.68
Deodorized oil	0	0	0	0.31	2.85

2.7 脱臭処理における留去物の GC-MS

脱臭処理 (水蒸気蒸留) により得た留去物をエーテルで溶解し, GLC 分析を行い 2 本のピークを観察した。(Fig. 4)。島津 LKB-9000 ガスクロマトグラフ-質量分析計を使用して Fig. 4 の 2 本のピークについて質量スペクトル (GLC カラム; Silar 5 CP (2m) 170°C, イ

Fig. 4 Gas chromatogram of the distillate.

Fig. 5 a Mass spectrum of Fig. 4, peak 1.

Fig. 5 b Mass spectrum of Fig. 4, peak 2.

オン化電圧 70 eV, イオン源温度 250°C) を測定した。その結果は Fig. 5 a, 5 b に示す。

Fig. 5 a は Fig. 4 のピーク 1 の質量スペクトルを示し, 特徴的なイオンピークとして分子イオン $M^+ m/e$

270, $R-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-OCH_3$ のエステルカルボニル基に対する α 分解により生成した $R-C\equiv O^+$, すなわち m/e 239, カルボニル基に対する β 分解物 $H_2C=\overset{\text{OH}^+}{C}-OCH_3$ の m/e 74

や $[(CH_2)_nCOOCH_3]^+$ に相当する m/e 73, 87, 101, 115, 129, 143, 157, 171, 185, 199, 213, 227 が観察され, パルミチン酸メチルであることがわかった。また, Fig. 5 b は Fig. 4 のピーク 2 の質量スペクトルを示し, その特徴的なイオンピークは, 分子イオン $M^+ m/e$ 296, m/e 264 (M-32), m/e 222 (M-74), m/e 180 (M-116)

等が観察され、二重結合をもつオレイン酸メチル¹¹⁾の質量スペクトルと類似のものであった。

3 考 察

触媒としてナトリウムメトキシドを使用してラードのエステル交換を行った後、ナトリウムメトキシドの分解及び反応生成物の残留の有無を調べた。GLC により最終精製処理、すなわち脱臭処理後のエステル交換油脂中のメタノールの残留の有無を調べたがピークは認められなかった。また各精製処理別の油脂中のナトリウム化合物の存在を確認するため原子吸光光度法によりナトリウムを定量した。その結果、酸化度の低い油脂では脱色処理によりナトリウムが認められず、酸化度の高い油脂では脱臭処理後においてもいくらかの残留を認めた。脱臭処理の際に得た捕集物質につきガスクロマトグラフ質量分析計によって分析した結果はラードの主要脂肪酸であるパルミチン酸及びオレイン酸のメチルエステルを同定した。

Going²⁾ は油脂のエステル交換反応において触媒としたナトリウムメトキシドは加水分解を受けメタノール及び水酸化ナトリウムを生じ、さらに油脂と反応しセッケン及び脂肪酸のメチルエステルを生成すると指摘している。エステル交換反応後のナトリウムメトキシドは精製の第一段階である水洗処理において加水分解を受けメタノールと水酸化ナトリウムとなり水溶性の両成分はこの段階でほとんど除去され、またセッケンは著者らの上記の結果、すなわち脱色処理によりナトリウムが大幅に減少した事実によりこの処理により除去されているものと思われる。脂肪酸のメチルエステルは精製の最終段階である脱臭処理により除去されていることを 2・7 の結果は示している。もしもナトリウムメトキシドの加水分解で生じたメタノールが水洗処理において完全に除去され

なかったとしても脱臭処理時に、高沸点のパルミチン酸メチル (bp 168.4°C/5 mmHg), オレイン酸メチル (bp 212~213°C/15 mmHg) が留去されることから前二者よりも沸点の低いメタノール (bp 64.5°C) も留去されるであろう。

一方、油脂の酸化度が高くなった場合、脱臭処理後もナトリウム化合物が若干量残留したことは、親和性の関係か、または新たな反応が生じた結果により招来したものであるかは今回検討しなかった。

なお本報は昭和 51 年度油化学研究発表会(東京)で一部発表した。

(昭和 52 年 7 月 20 日受理)

文 献

- 1) M.W. Formo., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **31**, 548 (1954)
- 2) L.H. Going, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **44**, 414A (1967)
- 3) 中岡直砥, 光永新二, 島田哲夫, 岡田忠興, 特許公報, 昭 35-2885
- 4) 中沢君敏, 島田哲夫, 岡田忠興, 油化学, **6** (3), 156 (1957)
- 5) L.H. Wiedermann, T.J. Weiss, G.A. Jacobson, K.F. Mattil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **38**, 389 (1961)
- 6) T.J. Weiss, G.A. Jacobson, L.H. Wiedermann, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **38**, 396 (1961)
- 7) 張 堅二, 山内邦男, 津郷友吉, 日本食品工業, **16** (10), 446 (1969)
- 8) 日本油化学協会制定, 基準油脂分析試験法, 2.4.19.2-71
- 9) H. Sano, M. Yamazaki, *Agr. Biol. Chem.*, **40** (12), 2485 (1976)
- 10) 農林水産技術会議事務局, 食品分析研究会報告書, 昭和 49 年 6 月
- 11) G.R. Waller, "Biochemical applications of mass spectrometry" edited by G. Odham and E. Stenhagen, Chapter 8. (1972) Wiley-Interscience, New York