エステル交換反応とその食用油脂 工業への利用

松 井 宣 也

花王石鹸株式会社東京研究所（東京都墨田区文花 2-1-3）

Interesterification and its Applications to Food Fat Industries

Nobuya MATSUI

Kao Soap Co. Ltd. Tokyo Laboratories
(2-1-3 Bunka, Sumida-ku, Tokyo)

1 はじめに

米国におけるラードのショートニングへの使用統計によると、図-1 に示すように¹⁾、1954 年度を底として、1955年度より急上昇し、以後はこれ以前の約2 倍量に達して、ほぼ定着していることがわかる。この急激な変化は、ラードのエステル交換反応による改質技術の開発と普及によるものである。

図-1 米国におけるラードのショートニングへの使用量

もともとショートニングは、ラードの物理的性質が、ベーカリー用に適していることから、それに近い加工油脂として、ラード及びラード以外の植物硬化油や動物脂の配合によって開発されたが、この加工油脂の方が、次第にラードの消費量を圧迫し、ラードは過剰となり、価格は低下した。その理由は、のちに述べるように、ラードのグリセリド組成に起因する結晶性の欠点²⁾が、加工油脂の改良進歩した特性におくれをとったためである。この欠点をエステル交換反応によって改良し、その加工費が、価格安の状況に充分吸収できるようになったため

に、図-1 のような急変がおきたものである。

食用油脂加工におけるエステル交換反応は、このように 1950 年代に、まず米国においてラードを対象として実用化時代に入ったが、その後、原料利用域の拡大と製品特性の改良の必要性にともなって、多様な応用が開発されている。その対象は、液状の植物油単体では少なく、主にこれらの部分水素添加油、やし油、パーム油等の比較的固体脂の多い油脂及び、これらの配合油が多い。

日本における原料事情は、マーガリン、ショートニング等の加工油脂の分野では、海産系硬化油の利用が進んでいるので、ラードの国産生産量が増加した現在でも、米国と一律に考えることはできない。しかし、最近マレーシアを中心とするパーム油の増産にともなって、わが国における消費量が、この 10 年間で約 4~5 倍量に達し、昭和 53 年度では、141,704 t に達している³⁾。

したがって、パーム油利用の面では、ラード改質とはまたちがった目的で、例えば、油脂に対する栄養上の要求より各種の油脂を配合してエステル交換する等この反応を利用する途は広いであろう。

油脂におけるエステル交換反応 (interesterification) には、油脂と脂肪酸との反応のアシドリシス (acidolysis)、アルコールとの反応のアルコリシス (alcoholysis)、油脂間のエステル交換反応の 3 種がある。このうちアシドリシスは食用油脂における応用が少なく、アルコリシスは、モノグリセリド、ソルビタン脂肪酸エステル、シヨ糖脂肪酸エステル等の食品用乳化剤の合成に用いられている。本稿ではこれらにふれず、食用油脂加工にみられる油脂におけるエステル交換反応について述べることにする。

エステル交換反応のよび方は、英語において、ester

inter change, transesterification 等ともよび、さらに区分して、分子内の場合には、Intramolecular Rearrangement、分子間の場合には、Intermolecular Rearrangement ともいう。rearrangement のところを、ester ester interchange, ester interchange などとしている報文もみられる。

エステル交換反応は、食用油脂の加工において、油脂の物理的性質を変化させる手段として、1950 年代以後次第に重要な方法となって来ている。食用油脂加工における油脂の物理的性状を変化させる手段としては、この外に各種油脂の配合、特定油脂の分別による、目的物性に近い区分の分取、不飽和の水素添加による、融点、硬度等の調節等が代表的であり、固体脂における結晶化工程も最終製品の物理的性質を支配する。エステル交換反応の原理の発見は古く、特許もすでに 1930 年代にみられるが、すでに述べたように、実用化され、注目をあびはじめたのは、水素添加に比べると新しいといえる。エステル交換反応についての解説、総説は多く、成書の外に、Braun (1960), Going (1967), 桜井, 村川 (1970), Hustedt (1976), Sreenivasan (1978) 等があり、これらにその時点までの歴史、工業的な現況、反応の詳細について詳しく述べられている。

2 エステル交換反応と油脂のグリセリド組成及びその物理的性質

食用油脂の品質特性は、種々の面をもっており、まず風味のよいこと、劣化に対する安定性の高いこと、使用の際に、その目的に応じて、使いやすいこと、さらに最近では、栄養的な問題が極めて重要となり、この点の改善のための工夫と多岐にわたっている。エステル交換反応は、これらいずれの面についても直接間接に関与するが、最も重要なのは、使用目的に適応する油脂の物理的性質の改良に用いられていることである。油脂の物理的性質は、構成脂肪酸の長さ、その不飽和度及びそれらのグリセリド結合の位置によってきまる。融点を例にとると、その安定型において、トリカプリン, 31.5~32.0°C; トリミリスチン, 55.5°C; トリステアリン, 73.1°C; トリオレイン, 5.5°C 等であり、グリセリド組成による差の 1 例として、オレオ, ジステアリンにおいては、1-オレオ-2,3ジステアリン, 38.5°C, 2-オレオ-1,3ジステアリン, 44.0~44.5°C 等のちがいがあ^{(12),(13)}。

われわれが使用する食用油脂の原料においては、植物油脂、動物油脂をとわず、そのグリセリド構造は、それぞれ特異的であり、その脂肪酸分布については、古くから研究がなされて来た。またその分布の法則性については、ランダム分布、均等分布、部分ランダム分布、制限ランダム分布、改変制限ランダム分布と諸説が提案されて来たが、Youngs⁽¹⁴⁾ の改変制限ランダム分布説⁽¹⁴⁾を境

にして、考え方は整理され、さらに津田の逐次配列分布説によってすべてが総括された^{(15)~(18)}。

グリセリドにおけるランダム分布とは、脂肪酸組成を a, b, c, とするとき、これらを無作為に 3 こ選んでエステルを構成することであり、これらの mol% がわかっているならば、グリセリドの組成は確率の法則にしたがって算出できる。すなわち a, b, c の脂肪酸の mol% をそれぞれ, A, B, C とするとき、グリセリド aaa の組み合わせ, aab, abc 等は次のようになる。

$$\% \text{aaa} = A^3/1000$$

$$\% \text{aab} = 3A^2B/1000$$

$$\% \text{abc} = 6ABC/1000$$

したがって、エステル交換反応において、均一な系が平衡に達したとき、脂肪酸構成がわかっているならば、その際のグリセリドの種類と組成比率は計算できる。

図-2⁽⁹⁾ は、以後の説明に便利なのであてておくが、これには、トリオレインとトリステアリンの等量混合物をエステル交換したときに生成する新トリグリセリドが右に示されている。

図-2 トリステアリンとトリオレインの再配列 (rearrangement)

この図で注目すべき点は、出発混合物の透明融点が 66°C であり、終点の平衡になった各種のトリグリセリド混合物のそれが、49°C に低下していることである。この反応は触媒として、金属ナトリウムと金属カリウム混合物あるいは、ナトリウムメトキシドが使われており、均一状態で右へすすみ、6 種のトリグリセリドが生成して平衡になる方向の反応を、無作為エステル交換反応 (random rearrangement あるいは random interesterification) という。これに対して、右より左へすすむ反応は、反応操作として、右の均一系を触媒存在下に次第に冷却し、S₂ のように融点のたかいトリグリセリドをまず析出させる。するとこれ以外の均一相におけるグリセ

リド混合物は平衡を保つべく無作為化されてさらに S_3 を析出する。このようにして次第に温度を低下させながら S_3 を析出させると遂には、 S_3 50%, O_3 50% の混合物にもどる。このようなエステル交換反応の方法を、指向性エステル交換反応 (directed rearrangement あるいは, directed interesterification) という。いうまでもなく、この反応のどの点でとめて、触媒を不法性化してもよく、中間でとめた際の油脂混合物の融点は、 $49^{\circ}\text{C} \sim 66^{\circ}\text{C}$ の間のどこかに位置することになる。

以下では random rearrangement をランダムエステル交換, directed rearrangement をディレクテッドエステル交換と略称する。

天然油脂をエステル交換すると、物理的性質の変化の大きいものと、ほとんど変化のないものがある。融点を指標にして、各種の油脂のエステル交換反応前後の比較をした表を次にあげる⁹⁾。

表-1 エステル交換反応による各種油脂の融点変化

	反応前 ($^{\circ}\text{C}$)	反応後 ($^{\circ}\text{C}$)	差
大豆油	-7	5.5	+12.5
綿実油	10.5	34.0	+23.5
やし油	26.0	28.2	+ 2.2
パーム油	39.8	47.0	+ 7.2
ラード	43.0	43.0	0
牛脂	46.2	44.6	- 1.6
コクム脂	42.7	63.3	+20.6

注 文献 4) p. 960 の表の一部引用

一般に融点が上昇しているが、上昇率は、さまざまであり、変化しないもの、かえって下がるものもある。しかし、ラード、牛脂の場合でも、他の例においては種類によって、上昇するもの、変わらないものもみられる。融点のみでは内容の変化がすべて表現されていないにしても、反応終点の脂肪酸分布はランダム化されているこ

表-2 各種油脂のエステル交換反応前後の固体脂指数の変化

温度 ($^{\circ}\text{C}$)	反 応 前			反 応 後		
	10	20	35	10	20	35
カカオ脂	84.4	80	0	52.0	46	35.5
パーム油	54	32	7.5	52.5	39	21.5
パーム核油	—	38.2	8.0	—	27.2	1.0
硬化パーム核油	74.5	67.0	15.4	65	49.7	1.4
ラード	26.7	19.8	2.5	24.8	11.8	4.8
牛脂	58.0	51.6	26.7	57.1	50.0	26.7
60%パーム油+40%やし油	30.0	9.0	4.7	33.2	13.1	0.6
50%パーム油+50%やし油	33.2	7.5	2.8	34.4	12.0	0
40%パーム油+60%やし油	37.0	6.1	2.4	35.5	10.7	0
20%パームステアリン+80%軽度硬化植物油	24.4	20.8	12.3	21.2	12.2	1.5

と、原料油脂に比べて、それぞれ、かなりの変化があることが認められている。さらに 表-2 は、各種の油脂及びその混合物について、指標に固体脂指数を用いて、エステル交換反応を行った前後の結果を示したものである¹¹⁾。

パーム油、ラード、牛脂等の変化は比較的少ないが、パーム核油、やし油等のラウリン酸を含む油脂及びその配合油は、反応後、固体脂変化の傾斜が大きくなり、これは、のちにハードバター製造の応用例にみられ、特に変化の著しいのはカカオ脂であり、やし油系とは異なり、反応前の物性は反応後まったく変わって、温度変化による固体脂変化の比較的少ないワックス状の油脂となる。融点については、はじめ 34.4°C のカカオ脂が、エステル交換後、 52.1°C に上昇した例もある。表-3 は⁸⁾、エステル交換反応によってこのような激しい物理的性質の変化を示すカカオ脂について、そのグリセリド組成の変化を、飽和-不飽和に要約して示したものである。

表-3 エステル交換反応によるカカオ脂のトリグリセリド変化 (%)

	天 然	ランダムエステル交換後
三 飽 和 (S_3)	2.2	23.9
二 飽 和 (S_2U)	84.6	43.8
一 飽 和 (SU_2)	11.1	26.8
三 不 飽 和 (U_3)	0.5	5.5
未 確 認	1.6	—

3 エステル交換反応の実際

3.1 触媒

油脂は、無触媒でも 250°C 前後においてはすでに部分的にエステル交換しはじめるが、その速度は遅く、油脂自体がすでに分解や重合をひきおこすので、エステル交換反応の触媒は、反応温度を低下し、速度を早めるために、すでに数多くの研究がある。Desnuelle と Naudet¹²⁾ は、ナトリウムメトキシド、同エトキシド、スズ、亜鉛が有効であり、炭酸ナトリウム、ベンゼンスルホン酸はやや効果が劣ることを報告している。また Bailey¹³⁾ は水酸化スズ (II) が他の重金属より有効とし、Hawley ら^{20), 28)} は、ナトリウム-カリウム合金が、K の比率が約 70 ~ 80% の範囲では 0°C においても液状で、油中に分散しやすい有効な触媒であることを認めている。表-4 は、各種のエステル交換反応触媒の使用範囲、使用温度、使用条件をまとめたものである。

この表のうち、使用量が少なく、比較的低温で働き、かつ、反応時間の短いものを選ぶと、ナトリウム-カリウム合金や、ナトリウムメトキシド、エトキシド等である。

またわが国の食品衛生法では、加工に用いる諸原料も限定されており、現在使用可能な触媒は、ナトリウムメ

表-4 各種のエステル交換反応触媒

触 媒	使用範囲%/ 油脂	反応温度 (°C)	時間, 条件	文献
Metal salts Acetates, Carbonates, Chlorides, Nitrates, Oxides of Sn, Zn, Fe Co and Pb	0.1~2	120~260	0.5~6 h 減圧下	21
Alkali hydroxides NaOH, KOH, LiOH	0.5 to 2	250	1.5 h 減圧下	22, 23
Alkali hydroxide + Glycerol	0.05 to 0.1 0.1 to 0.2	60~160	30~45 min 減圧下	24
Metal soaps Sodium stearate Glyceride Li Al Stearate Na Ti Stearate	0.5 to 1 0.2	250 250	1 h 減圧下 1 h 減圧下	4, 23, 25 26
Alkali metals Na, K, Na/K alloy	0.1~1	25~270	3~120 min	27, 28, 29
Metal alkylates Sodium methylate, ethylate, t-butylate, etc.	0.2~2	50~120	5~120 min	30, 31, 32
Metal hydrides Sodium hydride	0.2~2	170	3~120 min	33
Metal amide Sodium amide	0.1~1.2	80~120	10~60 min	34

トキシドと水酸化ナトリウムのみである。この 2 種が、食品製造用添加物として許可されており、使用標準として、最終製品の完成前に中和または除去されねばならない。

表-4 の触媒中、上記 2 種とナトリウム-カリウム合金が特徴があるので説明する。

価額の点では、水酸化ナトリウムが最もやすく、次いでナトリウムメトキシドであり、ナトリウム-カリウム合金はもっとも高価である。

取り扱い、水酸化ナトリウムは水溶液としてグリセリドを加えて用いるので、比較的安全であり、容易である。使用量は表からもわかるように、油脂の酸価が低ければ、少なくてすむ。しかしこの触媒の欠点は、脱水-反応の 2 段階が必要であり、まず、触媒を添加後、60°C において減圧で脱水しなければならず、そののち 140~160°C に昇温させて反応をすすめる。グリセリンは反応の進行に必要であり、触媒の使用量を低めている。

ナトリウムメトキシドは白色の微粉末で、食品添加物としての規格によれば、純度 95% 以上としている。吸湿性なので、保存には防湿が必要である。なおヒ素は、ナトリウムメトキシド、0.0002% 以下、水酸化ナトリウム、0.0005% 以下、重金属は、それぞれ、0.002% 以下、0.003% 以下の規格になっている。

ナトリウムメトキシドは、キシレンやトルエン中に分散させると使用に便利であるが、溶剤がやはり食品添加物でない、食用油脂処理の場合には用いることができない。

ない。現在わが国では使用できないが、Na/K 合金は、ディレクテッドエステル交換のような低温で反応させなければならない場合に適している。しかし、高価なことから、取り扱いに危険がともなっており、使用の際に、このための装置が必要であること等の欠点をもつ。

他の触媒についての説明は省略する。

3・2 反応

原料油脂は、触媒を有効にはたかせるために、触媒毒となるものを極力少なくしておかなければならない。触媒毒としては、水、遊離脂肪酸があり、さらに過酸化化物もよくない。これらが、触媒をどの程度消費するか、表-5 にこれを示す¹¹⁾。もしも、水分が 0.01% 以下、遊離脂

表-5 触媒毒による触媒の不活性化

触 媒 毒 種 類 ・ 量	不活性化した触媒 (lb)/ 1000 lb 油脂		
	ナトリウム メトキシド	ナトリウム トキシド	水酸化ナ トリウム
水 0.01%	0.13	0.3	—
遊離脂肪酸 AV=0.1	0.04	0.1	0.07
過酸化化物価 POV=1.0	0.023	0.054	0.04
不活性化された触媒総量	0.193	0.454	0.11

肪酸が 0.05% 以下で、過酸化化物が極めて少なければ、ナトリウムメトキシドなどの場合には、0.1% で充分エステル交換反応はすすむ¹⁰⁾。したがって、原料油脂はよく精製して酸価をひくくし、乾燥し理想的には窒素ふんい気において反応をすすめるべきである。触媒量の多いことは、それだけでもコスト高になるのみならず、0.1% 触媒量をふやすと、中性油 1% ロスするといわれている。

例えば、触媒としてナトリウムメトキシドを、60~80°C の油脂に添加すると、はじめは白く懸濁しているが、これががっ色に変わり、エステル交換反応が始まったことになる。この変化は、トリグリセリドと触媒との複合物が生成し、真の触媒ができたことを示している。

エステル交換反応の機構は、まず Weiss³²⁾ らによって考察されているが、ラードとナトリウムメトキシドの反応物の赤外吸収を調べたところ、約 6.4 μm において、明りょうなピークを認めた。これは、反応を水で停

図-3 エノール型イオンの形成

止させて分離したフーツにも認められ、この吸収がケト-エノールの吸収に相当するところから、図-3 のようなエノール型イオンの形成を想定した。これが触媒として働くとして、反応の経路を提出している。

しかし、6.4 μm においては、セッケンから生成するイオン化したカルボキシラートによっても吸収がおこるので、上記の解釈は注意すべきである。他の一つの説は、図-4 に示したが、Coenen³⁶⁾ によって提出されたものである。これは、アルコキシラートイオンが、極性化したエステルカルボキシルに付加して中間体のジグリセリナート (III) をつくり、これが他のグリセリドに反応して、脂肪酸をひきぬいて新しいグリセリドを生成しかつジグリセリナートを再生するというものである。この考え方の方が、最近のエステルに関する諸説からみると支持されやすいと考えられる。しかし二説ともに、さらに厳密な実験的支持が必要のようである。

図-4 エステル交換反応の機構

エステル交換反応の速度は、表-4 にみられるように、触媒の種類、使用量、反応温度によってかなり異なる。条件によってはナトリウムメトキシド、アルカリ金属の場合は、3 min, 5 min という短時間で充分のようである。図-4 はラードを 0.175% の水酸化ナトリウムによって、ランダムエステル交換したものであり、相対的に反応温度がたかいが、反応の経過をすることができるので掲げた³⁾。比較の指標は、21°C における固体脂指数であり、未処理ラードの固体脂指数は約 20 に近く、反応して平衡になれば約 9 程度のものになる。

反応温度が 180°C であれば約 10 min, 160°C であれば約 15 min で平衡に達している。通常はかっ色に変わってから、おおむね 40 min から 1 h の範囲で充分である。

反応速度を促進させる方法として、ジメチルスルホキシドを、触媒活性化溶剤として用いるの特許がある^{37), 38)}。これによると、ディレクテッドエステル交換の場合に、このもの 1 % を使用することにより、低温の反応速度を速くすることができて、-10°C において、ひまわり油

図-5 ラードのランダムエステル交換による固体脂指数の (21°C) 変化

やサフラワー油より、ちょう度の良好なマーガリンをつくっている。

また、ディレクテッドエステル交換は反応速度が遅いので、反応温度を上下させることにより、これを促進させる方法もある^{38), 39)}。

図-6 は、ラードをディレクテッドエステル交換した際にグリセリド組成が、反応温度の低下にしたがって変化する状態を示したものである⁴⁰⁾。

図-6 ラードのディレクテッドエステル交換における反応温度の経過によるグリセリド組成変化

工程管理のための反応終点の判定法としては、融点や固体脂指数の変化の測定が実用的である。この場合に、測定法自体の精度、所用時間、試料の量、操作の難易、エステル交換反応前後の差の大きさ等が問題である。あ

らかじめ反応系の反応前後の融点のちがいが、固体脂指数のちがいを調べておくことは当然必要であるが、いずれを用いるにしても、表-1、表-2 からわかるように、ラード、牛脂等は比較的差が少なく、判定しにくい。また固体脂指数の場合には、温度を一点に決めて測定すればよい。時間的に短くて有用とおわれるのは、最近紹介された固形油脂の滴点測定法⁴¹⁾、装置の価格がたかいが NMR による固体脂量の測定法^{42), 43)}である。

終点に達したのち、触媒を不活性化して、反応を終わるが、ナトリウムメトキシドや水酸化ナトリウム触媒の場合には、水を加えて反応系を洗浄し、触媒と一部生成したセッケンを除去すればよい。またリン酸を加えてアルカリを中和し、固体にして汙過する方法や、水と CO_2 を同時に加えて、アルカリを炭酸塩にして、中性油の加水分解を少しでも避けようとする方法もある。NaK 触媒の場合には、水と CO_2 を同時に加えて、触媒を不活性化している²⁰⁾。これらの操作によって水洗や汉過によって除かれない副生微量物質は、次の脱臭工程で除かれる。

3.3 装置

ランダムエステル交換反応の際のパッチ式装置を、図-7 に示す⁹⁾。

この装置は、かくはん機、加熱、冷却用のコイルを備えていて、減圧にでき、窒素吹き込みのパイプ

図-7 パッチ式エステル交換反応装置

が塔底にある。まず、油脂は加熱され、減圧のもとに窒素吹き込みを行いながら乾燥される。乾燥完了後、反応温度にまで冷され、触媒が吸引添加され、エステル交換が所要時間行われる。反応混合物は精製そうへ移されて、水を加え、触媒を不活性化して洗浄、除去する。脱触媒の方法については、すでに述べた。触媒としては、ナトリウムメトキシドが最もつかいやすい。

ラードを、ナトリウムメトキシドによって、ランダムエステル交換する際の連続装置の例を 図-8 に示す⁹⁾。精製された原料となるラードは、まず $150\sim 180^\circ\text{C}$ 、15

図-8 ナトリウムメトキシドを用いた場合のラードのランダムエステル交換連続装置

図-9 ラードのディレクテッドエステルの交換連続装置

mmHg abs の減圧下で乾燥される。これを約 50°C まで冷却して、サージタンクに入れる。この一部を触媒のスラリータンクにまわして、取り扱いやすい濃度の触媒と混合し、サージタンクから送られるラードへ、一定の比率で比例注入する。反応物の滞留時間は約 10min で、反応終了後、水を加え、ミキサーでよく混合して、触媒を不活性化し、生成するフーズを分離するために、遠心分離機へ送る。水酸化ナトリウムを用いる際は、触媒添加、加熱脱水の順序がちがうので、システムが異なる。しかし、反応終了後の工程は同じである。

ディレクテッドエステル交換の場合の簡単な原理はすでに述べた。図-9 はラードを Na/K 合金触媒で反応させる際の連続装置の 1 例である⁴⁴⁾。この工程によって、この反応の詳細を述べる。まず精製された原料ラードを予備加熱し、減圧下で乾燥する。これを所定の反応温度、約 50°C まで冷却し、これに 0.2% の Na/K に合金を添加しかくはんすれば、6min 以内にランダム化が終わる。この際のランダム化は完全に行わなければならない。次にこの反応混合物をアンモニア直膨によるフリーザーを通して約 21°C まで冷やす。ここで結晶核を晶出させ、次のピッカーボックスでかくはんして結晶の成長を促すと、結晶熱によって 28°C まで上昇する。次の

フリーザーで再び約 21℃ におとし、そののち結晶化そうに移して、注意深くかくはんしながら約 1.5h 保持し、この場合では、ショートニング用として三飽和グリセリドが約 14% になったところを終点とする。さらに水と CO₂ によって触媒を不活性化し、脱ガス、フーズ分離して水洗し、脱触媒する。この製品は、他の油脂の配合を必要とせず、良好なショートニングとなるが、その説明は応用の項目で行う。

特殊な例として、油脂 60, *n*-ヘキサン 40% の溶液をエステル交換した報告がある⁴⁵⁾。油脂は mahuta, 触媒はナトリウムメトキシドを使っている。結果は無溶媒とかわからないが、反応時間が遅いという。

4 エステル交換反応の応用

ラードや各種の油脂配合油、最近ではパーム油利用の方法として、エステル交換反応の特許や報告はかなりあるが、ここでは、比較的最近報告されている代表的な例について、述べることにする。

4.1 ラードの利用

エステル交換反応がその力を最も発揮した分野は、ラードの改質である。既に述べたように、ラードのグリセリドは、その特徴として、 β 位にパルミチン酸の結合した 1 不飽和 2 飽和グリセリド (S₂U) は、ほとんど StPU (St: ステアリン酸, P: パルミテン酸) であり、あるラードにおいて 26% 含み、これがランダム化すると、S₂U としては 25% にかわるが、StPU とすると 3.4% に激減する。ラードがエステル交換しない場合に結晶の β 化による粗大化をおこして、固型脂としては使用しにくい製品になるのは、主として StPU の結晶性による。この改質により、その結晶を β -プライムにとめておくことは、ランダム化、ディレクトッドにおいても同様であり、表-6 にグリセリド組成の変化を示した^{8), 20)}。

表-6 ラードのエステル交換反応によるグリセリド変化

グリセリド%	天 然	ランダムエ ステル交換後	*ディレクトッド エステル交換後
S ₃	2	5	14
S ₂ U	26	24	15
SU ₂	54	44	32
U ₃	18	26	39

* ディレクトッドの場合は、S₃ の比率は、最低 5% (ランダムエステル交換後の場合と同じ)、最高はこの組成の S がすべてトリグリセリドになった比率との間において選ぶことができる。

このようにして、グリセリド組成の改質によって、ランダムエステル交換したラードは、他の極度硬化油を少量添加してそのちょう度を調節し、ディレクトッドエステル交換したものはそのまま、良好な塑性域をもつショートニングとして用いられる。さらに軽度の水素添加によって、安定性を向上することも可能であり、クラッカ

ー、クッキー用のショートニングとして使用できる。またクリーミング性も向上するので、ケーキ用にもよい。エステル交換したラードの酸化安定性を詳しく調べた報告がある^{4), 6)}。これには、エステル交換したものがよくなる場合と、わるくなる場合が詳細に調べられている。

4.2 パーム油の利用

パーム油の食用油脂としての利用は、マレーシアを中心とする増産によって増加しており、わが国の輸入量はすでに述べたように極めて多くなっている。パーム油はパルミチン酸が 50% 近い半固体脂であるが、エステル交換反応を単独で、あるいは他の油脂との組み合わせにおいて利用することが、この油脂の用途を広げることになる。図-10 は、パーム油をランダム及びディレクトッドエステル交換した場合の固体脂変化を示したものである¹¹⁾。ディレクトッドの場合に、すでに述べたように、

図-10 パーム油の固体脂の、ランダム及びディレクトッドエステルに交換した場合の変化

飽和トリグリセリドと、不飽和トリグリセリドが、両極に分かれるので、これを分別すると、液状部の曇り点が 2.7℃ のものが得られ、サラダ油のように使うことができる⁴⁷⁾。通常、エステル交換しないパーム油を 20℃ において分別すると、得られる液状部の曇り点は 5℃ である。

4.3 可塑性油脂

ショートニングやマーガリンのような可塑性油脂のちょう度は、各種の油脂の配合、水素添加、分別等によって、それぞれの目標に適合するようにつくられるが、すでに述べたように、エステル交換は、単なる配合ではなく、脂肪酸の位置までかえるので、ちょう度のみならず、その結晶性、応用特性、ひいては安定性等、種々の改良をはたすことができる。しかし、油脂の性質、配合油の種類や比率によって、のぞましくない場合もある⁴⁸⁾。

ラードをディレクトッドエステル交換によって、良質なショートニングにすることは既に述べた⁸⁾。

表-7 は、マーガリン用の油脂を検討するための配合とそれらのランダムエステル交換の結果を示したもので

表-7 マーガリンとしての各種油脂混合物及びそのエステル交換油の固体脂指数と脂肪酸組成

試料		固 体 脂 指 数							脂 肪 酸 組 成 (%)												L/S比 ^{**}
No.		10℃	15℃	20℃	25℃	30℃	35℃	40℃	8：0	10：0	12：0	14：0	16：0	18：0	18：1	18：2	18：3				
1	S42	55.0	54.5	53.5	49.5	41.0	27.5	13.0	—	—	—	Tr.	10.8	18.7	60.8	9.5	0.5	0.32			
2	ES42	41.5	37.5	28.0	20.5	12.5	5.0	0													
3	S36	45.0	43.0	39.0	30.0	20.0	8.0	0										0.41			
4	ES36	30.0	24.0	17.0	11.5	5.0	0.5	0	—	—	—	Tr.	11.1	12.3	66.9	9.7	Tr.				
5	12K+18S+70S42	36.5	34.0	31.0	23.0	5.5	0	0	0.7	0.7	5.8	1.8	10.5	14.2	47.4	17.4	1.5	0.52			
6	E(12K+18S+70S42)	24.0	19.0	14.5	9.5	5.0	0.5	0													
7	80ES42+20S	31.0	26.5	21.0	14.5	8.5	3.0	0	—	—	—	Tr.	10.8	15.8	52.9	18.7	1.5	0.70			
8	E(80S24+20S)	25.5	19.5	13.5	8.5	4.0	1.0	0													
9	80ES42+20S42	45.0	42.0	35.0	27.5	18.0	9.5	2.0	—	—	—	Tr.	10.8	18.7	60.8	9.5	0.5	0.32			
10	85ES36+15S	27.0	22.0	15.0	10.0	4.0	0	0	—	—	—	Tr.	11.0	11.0	60.2	16.5	1.1				
11	E(85S36+15S)	21.0	17.5	13.0	8.0	3.5	0	0	—	—	—	Tr.	11.0	11.0	60.2	16.5	1.1	0.75			
12	E(33S70+67S)	25.0	15.0	11.0	10.0	9.0	7.0	5.5	—		—	Tr.	11.0	32.1	14.3	37.5	5.0	0.87			

* S : 大豆油, K : やし油

S 36, S 42, S 70 : それぞれ融点 36, 42, 70℃ の大豆硬化油

E : エステル交換処理

例 : E(12K+18S+70S42) : やし油 12%, 大豆油 18%, 42° 大豆硬化油 70% 混合物のランダムエステル交換油

** L/S : リノール酸/飽和酸の比

あり, 検討の 1 つの要因に, L/S 比, すなわち, 必要脂肪酸であるリノール酸と, 飽和酸の比をあげている⁴⁹⁾。

略号の説明は図の下に加えてあるが, 使用した触媒はナトリウムメトキシドである。エステル交換前後の固体脂指数変化及びそれぞれの L/S 比に注目すると, 総合的には, 8 及び 11 の配合が, スティックマーガリン用のベースとして, 展延性, 食感ともに良好と評価されている。

また, 硬化油中のトランス異性体の栄養上の問題はなお議論の余地があるようであるが, ダイエット食品として“Zero trans”マーガリンが既に市場にみられる。このベースとして大豆油とその極度硬化油の配合油をナトリウムメトキシドによってランダムエステル交換することにより作る試みが報告されている⁵⁰⁾。これによると, 大豆油 80%, その極度硬化油 20% 配合のものが, 融点 47℃ だが展延性よく高度不飽和酸/飽和酸比 1.62, トランス異性体 1.6, ヨウ素価 109.4 であった。またこれに関する特許⁵¹⁾もあり, その他特に安定性のよいマーガリンの製造法がエステル交換によって作られている⁵²⁾。

4.4 ハードバター

上記の外に, カカオ脂の物性に類似したハードバターの製造の分野でも, エステル交換が極めて有用である。これについても, 極度硬化綿

実油とオリブ油のエステル交換油の分別による方法や^{52), 54)}, 綿実油のような長鎖グリセリドの硬化油とラウリン系油脂との配合油のエステル交換等^{8), 55), 56)}の特許や報告がある。ここでは, やし油, パーム核油単品の水素添加, エステル交換反応によっても, 単なる硬化油とは異なる物性を示すハードバターが得られるので, この固体脂指数の変化を 図-11 に示した⁵⁵⁾。硬化油をエステル交換すると, いずれも, 固体脂指数の温度に対する傾斜がするどくなる。この外, アセチン脂, モノグリセリドの製造もエステル交換によっているが, ここでは述

図-11 やし油, パーム核油のランダムエステル交換及び水素添加による固体脂指数変化

べないことにする。

5 おわりに

エステル交換処理した油脂が、天然油脂に対して、“tailor-made”とよばれているように、純合成ではないが、その使用目的に応じて、特別仕立ができる方法として、エステル交換は、今後も食用油脂改質手段として重要である。原料の価格によって、この方法の適用も左右される面もあるが、細部においては、なお研究の余地を残していると思われる。

(昭和54年7月3日受理)

文 献

- 1) L. H. Going, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **44**, 414 A (1967)
- 2) 大蔵省関税局統計
- 3) E. W. Eckey, “Vegetable Fats and Oils”, Reinhold Publishing Corp. (1954)
- 4) D. Swern, “Bailey’s Industrial Oil and Fat Products”, 3rd. ed., Interscience Publishers Inc., Division of John Wiley and Sons, (1964)
- 5) K. S. Markley, “Fatty Acids”, Interscience Publishers Inc., Division of John Wiley and Sons Inc., 2nd ed. (1961)
- 6) 津田 滋, “モノグリセリド” 榎書店 (1958)
- 7) W. Q. Braun, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **37**, 598 (1960)
- 8) L. H. Going, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **44**, 414 A (1967)
- 9) 桜井一男, 村川清人, 油化学, **19**, 46 (1970)
- 10) H. H. Hustedt, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **53**, 390 (1976)
- 11) B. Sreenivasan, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **55**, 796 (1978)
- 12) 日本油化学協会編, “油脂化学便覧”, 丸善 (1971)
- 13) A. E. Bailey, “Melting and Solidification of Fats” Interscience Publishers, Inc. (1950)
- 14) C. G. Youngs, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **36**, 664 (1959)
- 15) 津田 滋, 油化学, **11**, 408 (1962)
- 16) 津田 滋, 油化学, **17**, 26 (1968)
- 17) 津田 滋, 工業の進歩, **1968**, 132
- 18) 津田 滋, 油化学, **19**, 592 (1970)
- 19) P. Desnuelle, M. Naudet, *Bull. Soc. Chim.*, **13**, 94 (1946)
- 20) H. K. Hawley, G. W. Holman, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **33**, 29 (1956)
- 21) K. F. Mattil, F. A. Norris, *US Pat.* 2,625,478~82 (1953)
- 22) W. E. Dominick, D. Nelson, *US Pat.* 2,625,485 (1953)
- 23) G. W. Holman, T. B. Laycock, R. L. Willie, *US Pat.* 2,738,278 (1956)
- 24) J. Burger, C. W. Mott, P. Seiden, *US Pat.* 3,170,798 (1965)
- 25) G. Y. Brockaw, *Brit. Pat.* 791,165 (1958)
- 26) G. Y. Brockaw, *US Pat.* 2,879,281 (1959)
- 26) W. E. Dominick, D. Nelson, K. F. Mattil, *US Pat.* 2,625,484 (1953)
- 28) H. K. Hawley, R. D. Dobson, *US Pat.* 2,733,251 (1956)
- 29) G. W. Holman, L. H. Going, *US Pat.* 2,875,066 (1959)
- 30) E. W. Eckey, *Ind. and Eng. Chem.*, **40**, 1183 (1948)
- 31) R. J. Wanderwal, L. A. Van Akkeren, *US Pat.* 2,571,315 (1951)
- 32) K. F. Mattil, D. Nelson, *US Pat.* 2,625,483 (1953)
- 33) D. Nelson, K. F. Mattil, *US Pat.* 2,625,486 (1953)
- 34) D. Nelson, K. F. Mattil, *US Pat.* 2,625,487 (1953)
- 35) T. J. Weiss, G. A. Jacobson, L. H. Wiedermann, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **38**, 396 (1961)
- 36) J. W. E. Coenen, *Rev. Fr. Corps. Gras*, **21**, 403 (7), (1974)
- 37) B. Sreenivasan, *US Pat.* 3,748,348 (1973)
- 38) B. Sreenivasan, *US Pat.* 3,859,447 (1975)
- 39) V. H. R. Kattenborg, *Fette, Seifen, Anstrichm.*, **76**, 79 (1974)
- 40) D. G. Chovanov, M. R. Topalova, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **56**, 581 (1979)
- 41) 兼松 弘, 木下葉子, 新谷 勲, 今村正男, 松本太郎, 油化学, **27**, 454 (1978)
- 42) K. Van Putte, L. Vermaas, J. Van Den Enden, C. Den Hollander, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **52**, 179 (1975)
- 43) B. L. Madison, R. C. Hill, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **55**, 328 (1978)
- 44) G. W. Holman, L. H. Going, *US Pat.* 2,875,066~7 (1959)
- 45) M. M. Chakrakraborty, D. Bhattacharyya, *Fette, Seifen, Anstrichm.*, **70**, 932 (1968)
- 46) S. Zalewski, A. M. Gaddis, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **44**, 576 (1967)
- 47) A. Babin, *Oleagineux*, **29**, 375 (1974)
- 48) S. Salewski, F. A. Kummerow, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **45**, 87 (1968)
- 49) A. Yaron, B. Turzynski, C. Shumulinzon, A. Leotan, *Fette, Seifen, Anstrichm.*, **75**, 533 (1973)
- 50) G. R. List, E. A. Emken, W. F. Kwolek, T. D. Simpson, H. J. Dutton, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 408 (1977)
- 51) D. Melnick, C. M. Gooding, *US Pat.* 2,921,855 (1960)
- 52) P. Jeiden, *US Pat.* 3,353,964 (1967)
- 53) J. J. Spadaro, N. J. Lovegren, R. O. Feuge, E. C. Patton, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **38**, 461 (1961)
- 54) W. Landmann, N. J. Lovegren, R. O. Feuge, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **38**, 466 (1961)
- 55) C. M. Gooding, C. A. Cravens, *US Pat.* 3,085,882 (1963)
- 56) R. J. Bell, R. L. Campbell Jr., P. Gibson, J. F. Sims, *US Pat.* 3,396,037 (1968)
- 57) 太田昌男, 本間 隆, 渡辺 寿, 油化学, **21**, 265 (1972)