報 文

低融点硬化油に関する研究 (第5報)^{注1)}

水素添加豚脂, 豚油及びそれらのエステル基交換油脂の性質

島村馬次郎*・吉永 晴雄*・鈴木 吉次**・松本 太郎***

* 日本油脂(株) 王子工場(東京都北区豊島 4-17-28)

** 日産ガードラ触媒(株) 春日部研究所(埼玉県春日部市牛島上川原 573)

*** 日本大学理工学部(東京都千代田区神田駿河台 1-8)

Studies on Lower Melting Hydrogenated Oils. V.

Properties of Hydrogenated Lard, Hydrogenated Lard Oil and
Their Ester Interchanged Oils

Umajiro SHIMAMURA, Haruo YOSHINAGA, Kichiji SUZUKI, and Taro MATSUMOTO

* Oji Factory, Nippon Oils & Fats Co., Ltd.
(4-17-28, Toshima, Kita-ku, Tokyo)** Research Laboratory, Nissan Girdler Catalyst Co., Ltd.
(573, Ushijima-Kamikawahara, Kasukabe-shi, Saitama)*** College of Science & Technology, Nihon University
(1-8, Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo)

1. Lard, lard oil and their selectively hydrogenated oil (IV 57~58) with Ni and Cu-Cr-Manganese oxide (KW) catalysts were interesterified. Reactivities and properties of those interesterified oils were studied.
2. Melting points, trans acid contents and SFC of hydrogenated lard and lard oil with KW catalyst were lower than those of the hardened with Ni catalyst.
3. Melting points of interesterified oils of lard, lard oil, hydrogenated lard and hydrogenated lard oil were higher than those of their base oils. And also interesterified oils had wider plastic range than their base oils except lard oil.
4. In cooling tests, solidified latent heat was observed in interesterified oils of hydrogenated lard and lard oil, but such phenomena scarcely occurred in interesterified lard and lard oils.
5. Fatty acids bonded at 2-position of triglycerides were examined. Molar percentage of C_{16} fatty acid bonded at 2-position was 82~83% in lard and 74% in lard oil. Additionally, such percentage of C_{18} and $C_{18:1}$ in lard oil were higher than those in lard. Ester exchange reactions were not observed in hydrogenation of lard and lard oil with Ni and KW catalysts.

1 緒 言

脂肪油を選択的に水素添加し, その機械的耐性, 臭味, 酸化安定性等を向上させる検討はマーガリン, ショートニング等の可塑性油脂加工面からは古からの重要課題で, 特に, 低い温度下で優れたちょう度適性を示し, 臭味, 酸化安定性等の高い低融点硬化油の加工は強く望まれてきた。

著者らは先に多不飽和脂肪酸を比較的多く含む各種魚鯨油, 鶏油, 豚油等の従来より検討の少ない動物性油脂

を用い, 主として, ニッケル, 銅-クロム-マンガン酸化物系触媒(KW触媒)などを使用し, 水素添加反応の関与した可塑性油脂の低温度下での物性, 組成, 反応の選択性等に関した検討結果を前報までに報告した^{1)~4)}。

本報は近年, 国内での生産供給量も多く, またそのグリセリド構造の特異性⁵⁾とともに栄養上その消化吸収特性等の面からもとみに注目されてきている豚脂⁶⁾, 豚油^{7), 8)}を用い, 水素添加, 分子内グリセリド交換反応(以下インター反応)等の検討を行い低融点可塑性油脂として二, 三の知見を得たのでその検討結果を報告する。

注1) 前報: 油化学, 28, 388 (1979)

Table-1 Analytical data of lard and lard oil.

	AV	mp (°C)	Y+10R (5 1/4 in)	USM (%)	SV	IV	BN
Lard (A-1)	0.2	31.5	18	0.11	196	65.7	73.2
Lard oil (B-2)	0.3	23.8	20	0.12	195.4	70.2	—

Table-2 Fatty acid composition of lard and lard oil.

(%)

	C ₁₄	C ₁₆	C _{18:1}	C ₁₇	C _{17:1}	C ₁₈	C _{18:1}	C _{18:2}	C _{18:3}	C ₂₀	C _{20:1}	C _{20:2}
A-1	1.7	26.8	2.3	0.2	0.3	13.7	43.6	9.5	0.7	Tr.	0.9	0.3
B-1	2.0	24.3	3.6	0.4	0.4	9.3	47.3	10.8	0.6	—	0.9	0.4

2 実 験

2.1 供試油

市販の肉豚脂を原料とし、前報で鶏油に検討したと同様に、原油を窒素ガス気流下、70°C で濃リン酸を 0.2 wt % 添加して 10 min 処理し、きょう雑成分を分離した後、常法で脱酸脱色し豚脂供試油 (A-1) とした。豚脂は同精製豚脂の一部を Hermann らに従い⁹⁾ 28°C で 5d テムパリングし高融点油脂部を分別除去して得た低融点部を再精製し供試原料 (B-1) とした。その性状は Table-1 及び 2 に示した。

2.2 触媒、反応装置

水素添加反応に用いたニッケル触媒は日産ガードラ触媒 (株) の G-95, KW 触媒は G-89 を使用した。反応装置は内容量、5 l の外部加熱方式によるステンレス製オートクレーブを使用した。インター反応は精製処理油、1 kg を用い、N₂ ガス気流下、90°C で 60 min 脱水後、75°C に冷却してから、0.15 wt % のナトリウムメトキシドを加え、20 min 反応させてから活性白土処理し、水洗脱色処理した。反応装置は Going に従った¹⁰⁾。

2.3 実験方法

Fig.-1 Apparatus for determining cooling curves.

KW 触媒による水素添成反応は前報の予備検討から⁴⁾ 豚脂、豚油と

も、各 3 kg を用い、触媒量、2 wt %; 反応温度、200°C; 反応圧、1 kg/cm²; 水素流量、400~500 ml/min; かくはん速度、300~350 rpm を設定した。反応油の検討は経時的に採取した水素添加油のヨウ素価がほとんど変化の認められなくなる 57~58 を目安に反応をとめ触媒除去後、常法精製処理し試料油とした。

ニッケル触媒による反応は前報¹⁾ に準じ触媒量、0.1 wt %; 反応温度、190~195°C; 反応圧、0 kg/cm²; 水素流量、400~500 ml/min; かくはん速度、200 rpm で行い。反応の終点は KW 触媒によった反応と同じように、ヨウ素価 57~58 でとめ常法で精製し試料油とした。

2.4 分析

反応油の SFC 測定は Praxis model SFC-900 を使用し、Madison に準じて行った¹¹⁾。冷却曲線の測定は試料油 12 g を用い、Fig.-1 に示した測定装置を使用し、60~65°C で融解した試料油は 40°C までかくはん下に冷却し、以後、Quimby らに準じて試験した¹²⁾。グリセリド分析は臼井らの方法で行い¹³⁾、ちょう度測定は既報によった¹⁾。

3 結果と考察

3.1 水素添加豚脂、豚油の性状

ニッケル触媒による水素添加豚脂、(A-2) と豚油 (B-2) 及び KW 触媒により反応させた豚油 (B-2A) の

Table-3 properties of hydrogenated lard and lard oil.

Hydrogenated samples	IV	mp (°C)	trans Acid (%)	SFC (°C)					
				10	15	20	25	30	35
L-NiHO (A-2)	57.4	37.7	16.2	35.9	30.9	26.9	20.1	10.8	5.4
LL-NiHO (B-2)	57.8	32.7	24.2	38.9	32.0	24.6	17.3	8.7	2.3
LL-KwHO (B-2A)	57.7	29.0	17.3	29.9	22.2	16.8	7.8	4.1	0.8

L-NiHO; lard is hydrogenated with Ni catalyst for 40 min.

LL-NiHO; lard oil is hydrogenated with Ni catalyst for 60 min.

LL-KwHO; lard oil is hydrogenated with Kw. catalyst for 240 min.

Table-4 Fatty acid composition of hydrogenated oils.

(%)

	C ₁₄	C ₁₆	C _{16:1}	C ₁₇	C _{17:1}	C ₁₈	C _{18:1}	C _{18:2}	C _{18:3}	C ₂₀	C _{20:1}
A-2	1.6	26.7	2.1	0.2	0.3	13.4	52.8	1.7	0	Tr.	1.2
B-2	1.9	24.2	3.4	0.4	0.3	10.9	57.1	0.4	0	Tr.	1.4
B-2 A	1.8	24.1	3.5	0.4	0.3	9.6	57.5	1.4	Tr.	Tr.	1.4

Table-5 Relation of mp and SFC of randomly rearranged oils of lard oil and hydrogenated lard oils.

	mp (°C)	SFC (°C)					
		10	15	20	25	30	35
B-1	23.8	11.1	10	5.3	2.4	0	—
B-3	28.0	11.2	8.8	5.8	4.8	2.6	—
B-4	37.5	33.6	27.2	21.7	17.8	12.4	8.8
B-4 A	36.8	22.9	18.6	14.4	11.7	7.2	—

B-3, B-4, B-4 A are obtained by interesterification of **B-1, B-2** and **B-2 A** respectively.

Fig-2 SFC of randomly rearranged oils (**A-3, A-4**) of lard (**A-1**) and hydrogenated lards (**A-2**). **Fig-3** Micropenetration of randomly rearranged oils of lard and hydrogenated lards. **Fig-4** Micropenetration value of randomly rearranged oils (**B-3, B-4, B-4A**) of lard oil and hydrogenated lard oils (**B-2, B-2A**).

各性状は **Table-3, 4** に示したが、水素添加油の **IV** が 57.5 前後の水素添加油で比べると、(**B-2 A**) の mp は最も低く (**B-2**) に対比し約 3.7°C 低い融点を示した。また (**B-2 A**) はトランス酸の生成も少なく **Table-2, 4** から明白なように飽和脂肪酸の生成はほとんど認められず SFC 値は各測定温度内で最も低い値を示した。しかし、リノール酸量は幾分高い残存を認めた。

Fig-2 は豚脂及び Ni 触媒を用いた水素添加豚脂とをそれぞれインター反応させた各処理油の SFC 関係図を示したが、各試料油は基油に比べインター反応により 25°C 以下の低温度下で SFC の低下を示し、特に (**A-1**) は (**A-2**) より顕著な低下を示した。

Table-5 は豚油及び水素添加油のインター反応油についての試験結果を示したもので、各試料油はインター処理後、共通して mp を上昇する結果を示した。特に、KW 触媒で水素添加した (**B-2 A**) を処理した (**B-4 A**) は 7.8°C の上昇を示した。また各反応油は水素添加処理のない (**B-1**) をインター処理した (**B-3**) に比べ、水素添加油をインター

処理した (**B-4**), (**B-4 A**) の方が可塑性脂の適性ちょうど度値として知られるちょうど度幅を拡大する傾向が SFC 値から推論される。

Fig-3, 4 は豚脂、豚油及びその各水素添加油をインター反応した試料油のちょうど度変化をマイクロペネトレーション価で示したがインター反応油は未処理油に比べ軟質化の傾向が目立ち、特に **Fig-4** に示した豚脂は **Table-3, 5** に示した検討結果同様に KW 触媒によった (**B-4A**) は (**B-4**) より柔らかい性状を示した。

3.6 冷却曲線

冷却曲線の測定は豚脂、豚油を用いた予備実験の検討結果から、豚脂は **Fig-5** に示したように、冷却試験の測定時間が 30 min 付近に潜熱発生を認めた 20°C を設定温度とした。豚油については、固化潜熱の発生が豚脂に比べ遅くて低いため **Fig-7** は測定温度を 15°C に設定した試験結果で示した。

Fig. 5 Cooling curves of lard.

Fig. 6 Cooling curves of randomly rearranged lard and hydro-generated lards.

Fig. 7 Cooling curves of randomly rearranged lard oil-hydro-generated lard oils.

Fig. 6 は (A-1), (A-2) とその各インター反応油の試験結果を示したもので、(A-4) は (A-1), (A-2) に比べ潜熱発生は速やかで、また、その温度も 2~3°C 高いところに認めたが (A-3) からは認められなかった。また、測定途上に試料油の一部に固化による半濁化現象も見られたがその発生は潜熱発生の認められた測定温度より約 1°C 程度高温の領域より発生する傾向が認めら

れ、特に Fig. 6 の (A-4)、Fig. 7 の (B-4), (B-2) のように潜熱発生を比較的顕著に示した試料から観察された。

Fig. 7 は (B-1), (B-2), (B-2 A) とその各インター反応油との関係を検討した試験結果で豚油及びそのインター反応油の (B-1), (B-3) からは潜熱発生が認められなかったが各水素添加油からは認められ、特に (B-2) は (B-2 A) より高温での発生を示した。

3.7 グリセリド組成の検討

Table 6 は豚脂とその水素添加油及びそれら各インター反応油をすい臓リパーゼにより 40°C で 120 min 加水分解後、抽出液は水洗、乾燥した後、TLC, GLC で処理した測定結果を各脂肪酸の mol % で示した。表の試験結果からも明白なように (A-1), (A-2) の基油 (TG) と加水分解後のモノグリセリド (M

Table 6 Fatty acids composition of modified lard samples and their 2-monoglycerides. (%)

FA \ mol %	A-1		A-2		A-3		A-4	
	Lard		L-NiHO		L-IN		L-NiHO-IN	
	TG	MG	TG	MG	TG	MG	TG	MG
C ₁₄	2.0	3.1	1.9	2.7	2.0	2.2	1.9	2.0
C ₁₆	28.5	70.3	28.4	70.7	28.5	33.1	28.4	37.8
C _{16:1}	2.4	4.3	2.2	4.4	2.4	2.7	2.2	3.0
C ₁₈	13.2	4.1	12.9	3.6	13.2	14.0	12.9	10.7
C _{18:1}	42.2	12.7	51.3	15.9	42.2	39.6	51.3	44.3
C _{18:2}	9.3	4.5	1.6	2.0	9.3	7.2	1.6	1.2
Others	2.4	1.0	1.7	0.7	2.4	1.2	1.7	1.0

Table 7 Fatty acids composition of modified lard oil samples and their 2-monoglycerides. (%)

	B-1		B-2		B-2 A		B-3		B-4		B-4 A	
	LO		LO-NiHO		LO-KwHO		LO-IN		LO-NiHO-IN		LO-KwHO-IN	
	TG	MG	TG	MG	TG	MG	TG	MG	TG	MG	TG	MG
C ₁₄	2.4	5.9	2.3	5.6	2.1	5.2	2.4	2.8	2.3	2.1	2.1	2.0
C ₁₆	25.8	57.3	25.7	57.1	25.6	56.7	25.8	29.0	25.7	28.8	25.6	28.2
C _{16:1}	3.9	5.9	3.6	5.3	3.7	5.5	3.9	3.9	3.6	3.6	3.7	3.6
C ₁₈	8.9	4.6	10.5	5.6	9.3	5.0	8.9	10.0	10.5	10.8	9.3	9.6
C _{18:1}	45.8	20.8	55.4	25.1	55.8	25.4	45.8	51.6	55.4	52.5	55.8	53.9
C _{18:2}	10.5	4.3	0.4	0.3	1.4	1.0	10.5	1.1	0.4	0.4	1.4	1.3
Others	2.7	1.2	2.1	1.0	2.1	1.2	2.7	1.6	2.1	1.8	2.1	1.4

Table-8 Proportions of fatty acids at 2-position in lard, lard oil, their hydrogenated oils and their ester interchanged oils.

%*	Lard				Lard oil					
	A-1	A-2	A-3	A-4	B-1	B-2	B-2 A	B-3	B-4	B-4 A
C ₁₆	82.2	83.0	38.7	44.4	74.0	74.1	73.8	37.5	37.4	36.7
C ₁₈	10.3	9.3	35.3	27.7	17.2	17.8	17.9	37.5	34.3	34.4
C _{18:1}	10.0	10.3	31.3	28.8	15.1	15.1	15.2	37.6	31.6	32.2

* $\frac{\text{Fatty acids mol \% in 2-monoglyceride}}{\text{Fatty acids mol \% in triglyceride} \times 3} \times 100$

G) との間に C₁₆, C₁₈, C_{18:1} 等の成分に大きな変化が認められたが (A-1) を水素添加した (A-2) との間には差異を示さなかった。また, (A-1), (A-2) に比べインター反応した (A-3), (A-4) の MG 分子内グリセリド交換反応に起因したと推察できる C₁₆ の低下, C₁₈, C_{18:1} の増加が認められ, (A-3), (A-4) を比べると (A-3) は C₁₆, C_{18:1} の低下が目立ち, C₁₈, C_{18:2} は (A-4) より多い傾向を示した。なお (A-3), (A-4) から特に, TG-MG の間で C₁₆, C_{18:1} の組成比に目だった差異を認められるが, その起因はインター処理の不完全によるものか, リパーゼによる加水分解処理, または処理後の測定操作の不備によるものか明白でない。Table-7 は豚油とその水素添加油及び各インター反応油の検討結果で, MG の組成を Table-6 の豚脂に比べてみると, 2 位置結合を示す C₁₆ は豚脂より低く C_{18:1} の多い傾向を示した。また (B-1) と (B-2), (B-2 A) との間に (B-1) は C_{18:2} が多く, C_{18:1} の少ない傾向を示したほか他成分には違いを示さなかった。

Table-8 は Table-6, 7 に示した TG, MG の測定結果からインター反応の進行度合いを評価するため基油の主要脂肪酸成分組成との関係値を示したが, 豚脂及び水素添加油中の C₁₆ は約 83% が 2 位置結合を示したのに対し豚油及びその水素添加油は約 74% で (A-1) に比べ低い結果を示した。また豚脂及び水素添加油中の

C_{18:1} C₁₈ は約 10% 前後の低い検討結果を示し豚油及び水素添加油はやや多い 15~18% の試験結果を示した。インター反応油の検討結果からは (A-4) を除き (A-3), (B-3), (B-4), (B-4 A) は分子内グリセリド交換反応が比較的良好に進行したものと推察された。

(昭和 56 年 9 月 4 日受理)

文 献

- 1) 島村馬次郎, 前川貞光, 鈴木吉次, 光永新二, 油化学, **13**, 255 (1964)
- 2) 島村馬次郎, 前川貞光, 光永新二, 油化学, **13**, 365 (1964)
- 3) 島村馬次郎, 吉永晴雄, 前川貞光, 鎌田恒夫, 油化学, **23**, 787 (1974)
- 4) 島村馬次郎, 吉永晴雄, 鎌田恒夫, 油化学, **28**, 388 (1979)
- 5) C.G. Youngs, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **36**, 664, (1959)
- 6) R.M. Tomorelli, *J. Nutr.*, **95**, 583 (1965)
- 7) 山本良郎, 土屋文安, 栄養と食糧, **28**, 431 (1975)
- 8) 山本良郎, 土屋文安, 栄養と食糧, **28**, 441 (1975)
- 9) C.L. Hermann, J.J. Mcglade, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **51**, 88 (1974)
- 10) L.H. Going, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **44**, 414 A (1967)
- 11) B.L. Madison, R.C. Hill, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **55**, 328 (1978)
- 12) O.T. Quimby, E.S. Lutton, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **30**, 186 (1953)
- 13) 臼井 浩, 桑山英夫, 長倉 稔, 油化学, **20**, 284 (1971)