報 文

直鎖飽和脂肪酸の熱重量減少挙動

牛草 寿昭*・丸山 武紀・新谷 勲

財団法人 日本食品油脂検査協会

(〒103 東京都中央区日本橋浜町 3-27-8)

Weight Loss Behavior of Straight-Chain Saturated Fatty Acids

Toshiaki USHIKUSA, Takenori MARUYAMA, and Isao NIIYA

Japan Institute of Oils & Fats, Other Foods Inspection, Foundation

(3-27-8, Nihonbashi-Hamacho, Chuo-ku, Tokyo, 〒103)

Weight loss and characterization of straight chain saturated fatty acids (even-numbered fatty acids : 8 kinds, odd-numbered fatty acids : 7 kinds) were studied by dynamic programmed thermogravimetry (TG), derivative thermogravimetry (DTG) and differential scanning calorimetry (DSC).

1) Initial weight losses and weight loss curves of straight chain fatty acids under air and under nitrogen shifted only to the higher-temperature side with increase in carbon number. Weight loss patterns were simple and essentially the same to each other. The DSC curve of each fatty acid under air differed markedly from that under nitrogen. The curves of fatty acids under nitrogen shifted to the endothermic side. Under air, the DSC curves of fatty acids ranging from heptanoic to tridecanoic acids, also shifted to the endothermic side. However, the curves of fatty acids having carbon numbers exceeding that of tetradecanoic acid shifted to the exothermic side.

2) GLC analysis of volatile and residual substances at the temperature corresponding to 25 % weight loss on TG indicated to the weight loss of fatty acid until to possibly be due primarily to evaporation of the fatty acid. However, the residual rate after the peak temperature of DTG increased with carbon number, this being particularly evident in the case of exposure to the air flow. Weight loss in the air flow is thus shown to be accompanied by decomposition.

3) The peak temperature of DTG curve was closely correlated to fatty acid boiling point. However, the regression line in the air flow was situated on the lower-temperature side than that in the case of the nitrogen flow, due to accompanying decomposition.

1 諸 言

脂肪酸は脂肪酸塩として紀元前から利用され、今日でもなお重要な工業材料の一つであり、その特性については詳細に研究されている^{1),2)}。その中で、高温状態における研究は、不飽和脂肪酸に関するものであり、飽和脂肪酸については熱分解による生成物について報告³⁾されているに過ぎない。また、脂肪酸を加熱した場合、蒸発、酸化、熱分解、熱重合などが連続して起きるため、これらの分解機構を知るためには、いろいろな分析方法を組み合わねばならない。

本研究では、飽和脂肪酸について熱分析計を用いて熱

重量減少挙動を測定し、その諸現象を化学分析と対応させながら解析した結果、いくつかの知見を得たので報告する。

2 実 験

2.1 試 料

脂肪酸は偶数酸としてオクタン酸 (C_8)、デカン酸 (C_{10})、ドデカン酸 (C_{12})、テトラデカン酸 (C_{14})、ヘキサデカン酸 (C_{16})、オクタデカン酸 (C_{18})、イコサン酸 (C_{20}) 及びドコサン酸 (C_{22}) の 8 種類、奇数酸にはヘプタン酸 (C_7)、ノナン酸 (C_9)、ウンデカン酸 (C_{11})、トリデカン酸 (C_{13})、ペンタデカン酸 (C_{15})、ヘプタデカン酸 (C_{17}) 及びノナデカン酸 (C_{19}) の 7 種類、計 15 種類を

* 連絡者

用いた。これらはいずれも Sigma 社製で純度はガスクロマトグラフィー (GLC) による測定ではいずれも 98 % 以上であった。

2.2 装置

装置は、理学電機 (株) 製の Thermoflex-8100 型で、熱重量測定 (TG)、微分熱重量測定 (DTG) 及び示差走査熱量測定 (DSC) を同時に行った。感度は TG : 20 mg (フルスケール), DTG : 0.2, DSC : 8 mcal/s である。雰囲気ガスには、空気及び窒素ガスを用い、これらの相違についても検討した。

2.3 測定条件の検討

C₁₈を用いて試料量 (4, 8, 12, 16, 20 mg), 昇温速度 (3, 5, 8, 10°C/min) 及び流量 (0, 25, 50, 75, 100 mL/min) が TG 曲線に及ぼす影響について検討した。

2.4 熱分解生成物の検索

TG 測定で、脂肪酸の重量が約 25 % 減少するまでの揮発性物質とその残留物質について検索した。TG 試料ホルダー部保護管 (石英製) のガス出口部分を氷冷却 (4°C) でおおい揮発性物質をそこに凝固させた。TG 曲線で 25 % 減量した時点で測定を中止し、保護管を取り外し、内部をエチルエーテルで洗浄して揮発性物質を得た。揮発性物質はエーテルを留去後その重量を測定した。残留物質は測定中止後直ちにプラチナパンを炉から取り出して、エチルエーテルで洗浄して得た。揮発性物質及び残留物質はシリカゲル薄層クロマトグラフィー (展開溶媒、クロロホルム : アセトン, 96 : 4) で展開した。脂肪酸画分はジアゾメタンでメチルエステル化し、ガスクロマトグラフィー (GLC) でその組成を測定した。GLC 条件はカラム : Shinchrom E-71 (島津製作所), 温度 : 90→250°C (4°C/min) である。

3 結果及び考察

3.1 減量温度に及ぼす測定条件の影響

C₁₈を用いて TG 曲線の減量開始温度及び 75 % 減量温度に与える試料量, 昇温速度及び雰囲気ガス流量 (空気) の影響を検討した。その結果を Fig.-1 に示した。

試料量が 4 mg から 20 mg まで増加することにより、減量開始温度及び 75 % 減量温度は高温側に移行した。しかし、試料量が 20 mg 以上になると 275°C 付近で急激に重量が減少し、DSC 曲線にもシャープな発熱ピークが見られた。この現象は、温度に対する再現性が悪く、さらに試料量が 4 から 16 mg までは観察されなかったことから、試料量が 20 mg 以上になると昇温中における蒸発量が多くなりそれが自然発火し、一時的に燃焼するものと思われる。

昇温速度が速くなると、各減量温度は高温側に移行した。また、昇温速度が 8°C/min 以上になると試料量 20 mg 以上の場合と同様に 275°C 付近で急激な重量の減少と発熱が見られた。この現象は試料量に影響されないで起きたことから、昇温速度が速くなると電気炉と試料とで温度差が生じ、試料温度が 275°C に達した時点では電気炉はそれよりも高温になっているため自然発火し、一時的に燃焼するものと思われる。

ガス流量の増加は逆に各減量温度を低温側に移行させたが、50 mL/min 以上になるとほぼ一定になった。しかし、100 mL/min になると減量が開始するまでの TG 曲線の基線が不安定になった。

以上の結果から測定条件が変わるとその重量減少挙動に大きく影響を及ぼすことがわかった。このため、測定は基線が不安定になったり、異常な重量減少がおきないように、また試料量は化学分析に支障をきたさず、さらにプラチナパンからあふれないように 16±1 mg とした。昇温速度及び流量は TG 曲線が安定な 5°C/min 及び 50±10 mL/min とした。

3.2 飽和脂肪酸の熱重量測定とその解析

Fig.-2 に飽和脂肪酸の一例として C₁₈ の窒素ガス及

Fig.-1 Effect of operating conditions on initial and 75 % weight loss.

Fig.-2 TG, DTG and DSC curves of octadecanoic acid in air and nitrogen flows.

び空気雰囲気中における TG, DTG 及び DSC 曲線を示した。窒素雰囲気中での重量の減少は、169°C から始まり、終了温度は 322°C であった。DSC 曲線は 190°C 付近から明らかに吸熱側へシフトし、重量の減少が終了するとともに速やかにベースラインに復帰した。

空気雰囲気中では 166°C から重量の減少が始まり、260°C 付近までは重量の減少が急激であり、530°C で終了した。DSC 曲線では吸熱側へのシフトは見られず、融解後から徐々に発熱側へシフトし、270 及び 310°C 付近に急激な発熱が認められた。このような重量減少と共に DSC 曲線が発熱側へシフトする現象は熱分解に由来するものである^{4),5)}。このため、空気雰囲気中の重量減少は窒素雰囲気中よりも複雑になる。

C₁₈ 以外の脂肪酸の窒素雰囲気中における TG 曲線は C₁₈ に類似したパターンで減量開始、25 %、50 %、75 % 及び終了温度や DTG 曲線のピーク温度が脂肪酸の炭素数の増加に応じて高温側に移行した。また、DSC 曲線から測定した吸熱部分の単位重量当たりの面積は、炭素数が増えるにつれて次第に小さくなる傾向がみられた。

空気雰囲気中における C₁₈ 以外の脂肪酸の TG 曲線でも減量開始から終了までの減量曲線や DTG 曲線のピーク温度は窒素雰囲気中と同様に炭素数の増加にしたがい高温側に移行する。しかし、DTG 曲線のピーク温度よりも高温側での重量減少は、炭素数の増加にしたがって次第にゆるやかになった。また、DSC 曲線の吸熱部分の面積も炭素数の増加にともない、窒素雰囲気中よりさらに小さくなる。発熱側へのシフトは C₁₀ 以上では炭素数の増加にしたがって大きくなるが、C₁₄ 以上になると吸熱側へのシフトがみられなくなる。

脂肪酸の重量減少に伴う諸現象を明確にするため、

a : Original octadecanoic acid
b : Fatty acids fractionated from volatile substance
c : Fatty acids fractionated from residual substance

Fig.-3 The chromatogram of GLC for original octadecanoic acid and fatty acids fractionated from volatile and residual substances at 25 % weight loss on TG.

TG 曲線の重量が 25 % 減少した温度までの揮発性物質及び残留物質を TLC 及び GLC で分析した。捕集した揮発性物質の総重量は窒素雰囲気中ではいずれの脂肪酸も測定開始時の 23 % 以上であり、空気雰囲気中でも C₇~C₁₃ では 24~22 % であった。従って、揮発物質のほぼ全量が捕集されたことになる。しかし、空気雰囲気中での C₁₄~C₂₂ の捕集量は、21~16 % であった。これは脂肪酸の分解により生成した炭素鎖の短い分解物⁶⁾が捕集されなかったためであろう。

空気雰囲気中における揮発性物質の TLC は、いずれも脂肪酸に相当するスポットのみが確認された。C₁₈ の GLC (Fig.-3, b) による揮発性物質の組成は元の脂肪酸が主成分で 83.6 % であった。また、元の脂肪酸よりも炭素鎖の短いものが 12.6 % 検出された。C₁₈ 以外の脂肪酸では、炭素数の減少にしたがって元の脂肪酸の含有率は増加し、C₁₅ 以下になると 95 % 以上に達する。一方、炭素数が増えると元の脂肪酸の含有率が減少し、C₂₂ では 73.6 % 存在するにすぎなかった。一方、窒素雰囲気中の揮発性物質の TLC は脂肪酸に相当するスポットのみであり、GLC による測定では元の脂肪酸だけであった。

空気雰囲気中の残留物質はいずれの脂肪酸の場合も

エーテルに可溶であり、TLC では脂肪酸のスポットのみであった。 C_{18} の残留物質の GLC (Fig.-3, c) では、その脂肪酸組成は元の脂肪酸が 83.5 % で、揮発性物質中の割合とほぼ等しい。しかし、主成分以外の脂肪酸は揮発性物質中の場合とは異なり、元の脂肪酸より炭素数の大きいものが 10.7 % 含まれていた。この現象は炭素数の増加にともない顕著になり、 C_{22} では元の脂肪酸が 75 % に減少し、炭素数 28 以上に相当する脂肪酸が 14.8 % 検出された。窒素雰囲気中では、いずれの脂肪酸の場合も残留物質は揮発性物質と同様に元の脂肪酸のみであり、これらの重量減少は蒸発によるものであることを示した。

さらに 25 % 減量後の減少機構を検討するため、DTG ピーク温度以降の残存率を TG 曲線から読み取り、それを炭素数に対してプロットし Fig.-4 に示した。いずれの雰囲気中에서도炭素数の増加に伴い残存率は増加する。同一脂肪酸の残存率を両雰囲気中で比較すると、 C_{10} 以下ではその差が小さい。しかし、炭素数が増加するにしたがって差が大きくなる。揮発性及び残留物質中の TLC 及び GLC 分析結果から、窒素雰囲気中の重量減少は蒸発によるものであるため、窒素雰囲気中と空気雰囲気中の残存率の差は蒸発以外の反応が起きていることを示唆している。空気雰囲気中では残留物質の GLC による脂肪酸の分析から脱水縮合反応²⁾により、高分子量の物質が生成し、さらにその量は炭素数の増加にともない多く

Fig.-4 Plots of the weight residue at peak temperature of DTG curve versus carbon number of saturated fatty acids.

なることを示した。このため、長鎖脂肪酸においては DTG のピーク温度以降の TG 曲線は次第にゆるやかに、さらに複雑になるのであろう。

以上の結果から空気雰囲気中에서도 C_{10} 以下の短鎖脂肪酸の重量減少は蒸発によるものである。しかし、 C_{11} 以上の脂肪酸では 25 % 減量温度付近でも蒸発に加えて分解物の揮散により重量が減少する事を示した。さらに高温になると脱水縮合反応が生じていることもわかった。特に、DTG 曲線のピーク温度より高温領域での TG 曲線のゆるやかな減量パターンは、蒸発よりむしろ脂肪酸より生成した高分子物質の熱分解に伴うものであると判断すべきであろう。

3.3 熱重量減少挙動と直鎖飽和脂肪酸の鎖長

Fig.-5 は減量開始及び 75 % 減量温度を脂肪酸の炭素数に対してプロットしたものである。 $C_7 \sim C_{18}$ までの減量開始温度は、いずれの雰囲気中에서도直線的に上昇する。しかし、 C_{18} 以上では炭素数差に対する温度差が小さくなる。また、 C_{14} 以上の脂肪酸は、空気雰囲気中の減量開始温度が窒素中より低い。これは空気雰囲気中では脂肪酸の分解が蒸発よりも低い温度で始まるためと考える。

一方、75 % 減量温度は、 $C_7 \sim C_{16}$ までは減量開始温度と同様に炭素数の増加にともない、ほぼ直線的に上昇する。しかし、 C_{17} からは炭素数差に対する温度差が小さくなる。その傾向は窒素雰囲気中で顕著であり、 C_{20} 及び C_{22} は窒素雰囲気中よりも、空気中の方が高温

Fig.-5 Plots of the temperature of initial and 75 % weight loss versus the carbon number for saturated fatty acids.

Fig.-6 Plots of peak temperature of DTG curve versus boiling point for saturated fatty acids.

度であった。これは、空気の下では加熱によって重合物が生成するため、75 % 減量温度に達するまでの温度が高くなったものと考えられる。

次に脂肪酸の減量挙動と沸点との関係について検討した。蒸発は沸点以下の温度でもわずからず始まっているが、沸点に達すると激しくなるので重量の減少が著しくなるはずである。TG 曲線では重量減少が広い温度範囲にわたるため、沸点と一致する特性が求められなかった。しかし、窒素気流中の C₈~C₁₈ まで、また空気中では C₈~C₁₃ までの DSC 曲線は脂肪酸の蒸発による吸熱ピークが観察され、その温度領域に DTG 曲線もピークを示した。そこで、DTG 曲線のピーク温度と文献値の沸点⁶⁾との関係を Fig.-6 に示した。いずれの雰囲気中においても、DTG 曲線から得たピーク温度は文献値の沸点よりも約 70°C 低い。これは測定条件の違い、特に試料量が少ないため、真の沸点に達する前に大部分が

蒸発するためと考える。しかし、これらの間には高い相関（空気中 $r=0.993$, 窒素気流中 $r=0.996$ ）が見られ、TG ではごく少量の試料量により沸点を容易に知る事ができることがわかった。

このように熱分析から得たデータを解析することにより、脂肪酸の沸点のみならず、酸化、熱分解、脱水縮合反応、熱重合などに関する情報を入手することが可能である。油脂においては重量減少の諸現象が、酸価、ヨウ素価、けん化価、粘度などの化学的、物理的特徴値と対応するため^{7), 8)}、熱分析データを積み重ねれば従来の分析法では得られなかった性状が明らかにできるものと考ええる。

終わりに本研究に当たり、適切な助言を頂きました（財）日本食品油脂検査協会理事、兼松 弘博士に深謝致します。

〔平成 3 年（1991 年）1 月 30 日受理〕

文 献

- 1) 日本油化学協会編, “油化学便覧” 丸善 (1990) p. 513
- 2) 稲葉恵一, 平野二郎 “新版, 脂肪酸化学” 幸書房 (1981) p. 130
- 3) H. Thaler, W. Saumweber, *Fette, Seifen, Anstrichm.*, **63**, 945 (1961)
- 4) 牛草寿昭, 丸山武紀, 新谷 勲, 松本太郎, 油化学, **36**, 332 (1987)
- 5) 牛草寿昭, 丸山武紀, 新谷 勲, 松本太郎, 油化学, **36**, 584 (1987)
- 6) 日本油化学協会編, “油化学便覧” 丸善 (1990) p. 223, 372, 235
- 7) 牛草寿昭, 丸山武紀, 新谷 勲, 松本太郎, 油化学, **37**, 514 (1988)
- 8) H. Lamparczyk, M. Wesolowski, *Thermochimica Acta*, **155**, 327 (1989)