報 文

直鎖不飽和脂肪酸の熱重量分析

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)

Thermogravimetric Analysis of Straight-Chain Unsaturated Fatty Acids

Toshiaki USHIKUSA, Takenori MARUYAMA, and Isao NIHYA

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

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

Weight loss behaviors of straight-chain unsaturated fatty acids [8 kinds of monoenoic : *cis*-(*c*-) and *trans*-(*t*-) 9-hexadecenoic ($C_{16:1}$), 9-octadecenoic ($C_{18:1}$), 11-icosenoic ($C_{20:1}$), and 13-docosenoic ($C_{22:1}$) acids ; and all *cis*-11,14-icosadienoic ($C_{20:2}$), 8,11,14-icosatrienoic ($C_{20:3}$), and 5,8,11,14,17-icosapentaenoic ($C_{20:5}$) acids] and their characteristics were studied by thermogravimetry (TG), derivative thermogravimetry (DTG), and differential scanning calorimetry (DSC).

1) The TG curve for monoenoic acids in a nitrogen flow showed a simple weight loss pattern. In an air flow, the weight loss pattern in the temperature range from initial to 50% weight loss was essentially the same as that in the nitrogen flow. Following 50% weight loss, the pattern was more complicated than that in the nitrogen flow. The initial temperature of weight loss on TG and first peak on DTG curve in air and nitrogen shifted to the higher-temperature side with increase in carbon number.

2) On the TG curve for polyunsaturated fatty acids in the air flow, a weight gain due to oxidation was observed at 120°C. It was significant, indicating that oxidative sensitivity could be calculated as the rate of weight gain. The weight loss pattern after initiation became more slowly with increase in the numbers of double bonds. On the TG curve in the nitrogen flow, the rate of weight loss with rise in temperature after 50% weight loss decreased with increase in the numbers of double bonds.

3) Volatile and residual substances at 25% weight loss of unsaturated fatty acids were analyzed by gas chromatography (GLC). In the nitrogen flow, the proportion of original fatty acid in the volatile and residual substances was above 57%. The proportion of original fatty acid in the air flow clearly decreased with increase in unsaturation. Icosapentaenoic acid in the volatile substances was about 18%, while none could be detected in the residual substances.

1 緒 言

脂肪酸は直鎖の飽和、不飽和及び分枝の飽和、不飽和脂肪酸の他に、ヒドロキシ酸などが存在する。その中で、直鎖の飽和脂肪酸の加熱に伴う重量減少は空気、窒素いずれの雰囲気中でも単純な挙動であることを報告した¹⁾。不飽和脂肪酸は室温でも自動酸化され、加熱することにより熱酸化される。Yamazaki²⁾らはこの加熱酸化にともなう発熱現象を利用して不飽和脂肪酸メチルエステルを高圧示差熱分析で測定し、不飽和度と発熱側へシフトした温度とが相関することを報告した。さらに加熱を継続すると不飽和脂肪酸は酸化重合や熱重合によ

連絡者：牛草寿昭

り環状重合物や、ダイマー、トリマー酸を生成し、その後これらの分解が始まる。このように不飽和脂肪酸を加熱酸化した場合の変化はきわめて複雑である。そこで本研究では、不飽和脂肪酸の室温から高温領域に至るまでの熱重量減少挙動を調べ、不飽和度及び幾何異性体の異なる脂肪酸の減量過程について検討した。その結果若干の知見を得たので報告する。

2 実 験

2.1 試 料

不飽和脂肪酸はモノエン酸には、9-ヘキサデセン酸 ($C_{16:1}$)、9-オクタデセン酸 ($C_{18:1}$)、11-イコセン酸 ($C_{20:1}$) 及び 13-ドコセン酸 ($C_{22:1}$) の4種類で、そ

のシス (*c*-) 及びトランス酸 (*t*-) を用いた。多価不飽和脂肪酸には, 11,14-イコサジエン酸 ($C_{20:2}$), 8,11,14-イコサトリエン酸 ($C_{20:3}$) 及び 5,8,11,14,17-イコサペンタエン酸 ($C_{20:5}$) のシス酸を用いた。これらの脂肪酸はいずれも Sigma 社製で GLC による測定では 97% 以上の純度であった。

2.2 装 置

装置は理学電機(株)製の Thermoflex-8100 型で, 熱重量曲線 (TG 曲線), 微分熱重量曲線 (DTG 曲線) 及び示差走差熱量曲線 (DSC 曲線) を同時に測定した。測定条件及び雰囲気ガスは前報¹⁾と同様である。

2.3 熱分解生成物の検索

TG 曲線で不飽和脂肪酸の重量が 25 % 減量する温度までの揮発性及び残留物質を前報¹⁾と同様に分取して, TLC 及び GLC で分析した。

3 結果及び考察

3.1 幾何異性体の影響

c - $C_{18:1}$ 及び t - $C_{18:1}$ の窒素雰囲気中の TG, DTG 及び DSC 曲線を Fig.-1 に示した。 c - $C_{18:1}$ の TG 曲線では重量の減少は 160°C から始まり, 500°C で終了した。DTG 曲線は約 275°C にピークを示し, この温度付近で重量が急激に減少していることを表している。また 280 から 360°C にかけて TG 及び DTG 曲線に小さな重量変化がいくつか表れた。DSC 曲線では 180°C から徐々に吸熱側へのシフトが始まり, 280°C で急激に元のベースラインに復帰し, その後わずかに発熱側にシフトした。

t - $C_{18:1}$ は TG, DTG 及び DSC 曲線のいずれも c - $C_{18:1}$ と類似したパターンであった。 c -及び t - $C_{18:1}$ で観察された 275°C における急激な重量減少はその温度付近では吸熱を伴うため, 蒸発によるものと推定される。

空気雰囲気中の c -及び t - $C_{18:1}$ の TG, DTG 及び DSC 曲線を Fig.-2 に示した。 c - $C_{18:1}$ の重量の減少は 151°C から始まり, 533°C で終了した。減少挙動は減量開始から約 260°C 付近までは温度の上昇とともに窒素雰囲気中と同様にスムーズに進むが, 260°C より高温になると複雑になり, 急激な減少とゆるやかな減少とを繰り返しながら減少し続けた。DSC 曲線では約 100°C から発熱側へのシフトが始まり, 300°C 以上になると発熱ピークを断続的に示した。

t - $C_{18:1}$ の TG, DTG 及び DSC 曲線は c - $C_{18:1}$ とほぼ類似したパターンであった。しかし, DTG 曲線について見るとそのピーク頂点温度は c - $C_{18:1}$ が t - $C_{18:1}$ よりも約 5°C 高い。この温度差は, 窒素雰囲気中では顕著に表れなかったことから, 雰囲気ガスに用いた空気に起因するものと考えられる。すなわち, t - $C_{18:1}$ は, c - $C_{18:1}$ よりも昇温過程において酸化重合しにくい³⁾ので, 酸

Fig.-1 TG, DTG and DSC curves of *c*- and *t*- $C_{18:1}$ in nitrogen flow.

Fig.-2 TG, DTG and DSC curves of *c*- and *t*- $C_{18:1}$ in air flow.

化重合物の生成がシス体よりも少ないと考えられる。その結果, シス体に比較して重量の減少が速やかになるものであろう。また DSC 曲線が常に発熱側へシフトしたことは, 燃焼及び分解による減量のためである。

3.2 不飽和度の影響

Fig.-3 及び Fig.-4 は c - $C_{20:1}$, c - $C_{20:2}$, c - $C_{20:3}$ 及び c - $C_{20:5}$ の窒素及び空気雰囲気中における TG 及び DTG 曲線, 並びに Table-1 は DTG 曲線の最初のピーク温度とその温度までの減量率である。窒素雰囲気中 (Fig.-3) で見ると c - $C_{20:1}$ の重量の減少は 170°C から始まり, 490°C で終了した。重量の減少は昇温に伴いスムーズに進んだ。そのパターンは c - $C_{18:1}$ に類似していた。減量開始温度は不飽和度が高くなるにつれて順次低くなり, $C_{20:5}$ では 120°C から始まった。窒素雰囲気中では DTG 曲線のピーク温度は $C_{20:2}$ 以上ではあまり差がみられない。しかし, その減量率は Table-1 のように不飽和度の増加と共に少なくなり, 減少

しにくくなることを示している。減量挙動は、その残存率が50%以下になると、不飽和度の違いによる相違が顕著になった。すなわち、不飽和度が高くなるにつれて、昇温に伴う減少率が小さくなった。

空気雰囲気中 (Fig.-4) では、 $c\text{-C}_{20:2}$ の重量減少挙動は、 $c\text{-C}_{18:1}$ の空気雰囲気中におけるそれと類似

Fig.-3 TG and DTG curves of $C_{20:1}$, $C_{20:2}$, $C_{20:3}$ and $C_{20:5}$ in nitrogen flow.

Fig.-4 TG and DTG curves of $C_{20:1}$, $C_{20:2}$, $C_{20:3}$ and $C_{20:5}$ in air flow.

したパターンである。しかし、多価不飽和脂肪酸では、TGの測定開始直後から重量の増加が始まり、その後、減少過程へ移行した。重量増加の開始温度は $c\text{-C}_{20:3}$ では80°C、また $c\text{-C}_{20:5}$ では50°Cで、不飽和度が高くなるにつれて低い温度から始まる傾向を示した。重量の増加率も $c\text{-C}_{20:2}$ では1.3%、 $c\text{-C}_{20:3}$ 及び $c\text{-C}_{20:5}$ ではそれぞれ2.0及び3.8%で不飽和度が高くなるほど増加率も高くなり、酸化されやすさの度合いを空気雰囲気中のTGにおいて重量の増加が始まる温度及び重量の増加率として計測できることを見いだした。以上の事は、これらのパラメーターが酸化の指標となることを示唆する。しかし、もっとも増加率の高くなる温度と不飽和度の違いによる差異は見られなかった。200から300°Cにかけての重量変化は、不飽和度が高くなるにつれて小さくなる事が認められた。従って、DTG曲線のピークは、不飽和度の高いもののほど小さかった。減量開始後、280°C以上になると、不飽和度が高くなるにつれてTG曲線はゆるやかになった。50%減量時における温度は $c\text{-C}_{20:3}$ が350°C、 $c\text{-C}_{20:5}$ が420°Cであった。

400から450°CにかけてのDTG曲線のピークは先とは逆に不飽和度の高いもののほど大きくなった。以上のように、不飽和脂肪酸の減量挙動は、その不飽和度と対応する関係があると考えられる。

Table-1に示した空気雰囲気中のDTG曲線のピーク温度は不飽和度の増加と共に低くなり、低い温度で重量変化が起きやすいことを示すが、その減量率は少なくなる。

3.3 鎖長による影響

脂肪酸の分子鎖長と減量開始温度との関係をモノエン酸を用いて検討した。Fig.-5は $C_{16:1}$ 、 $C_{18:1}$ 、 $C_{20:1}$ 、 $C_{22:1}$ のシス及びトランス酸についてプロットした結果である。減量開始温度は、シス及びトランス酸のいずれも分子鎖長が長くなるにつれて直線的に上昇した。また各脂肪酸ともシス及びトランス酸間で差異はないと考えられる。雰囲気ガスによって、減量開始温度は異なり、飽和脂肪酸¹⁾の場合と同様に空気雰囲気中の方が10°C

Table-1 The temperature and weight reduction rate at first peak on DTG curve for $C_{20:1}$, $C_{20:2}$, $C_{20:3}$ and $C_{20:5}$.

Fatty acids	In air flow		In nitrogen flow	
	DTG peak temp. (°C)	Weight reduction rate (%)	DTG peak temp. (°C)	Weight reduction rate (%)
$C_{20:1}$	268	47.1	289	81.9
$C_{20:2}$	238	39.5	253	74.5
$C_{20:3}$	230	22.7	261	70.5
$C_{20:5}$	220	10.7	255	50.4

Fig.-5 Plots of temperature of initial weight loss vs. carbon number for *cis*- and *trans*-monounsaturated fatty acids.

Fig.-6 Plots of the first peak temperature on DTG curve vs. carbon number for *cis*- and *trans*-monounsaturated fatty acids.

程度低かった。これは、空気雰囲気中では脂肪酸の分解が低い温度で始まり、減量しやすくなるためと考えられる。

DTG 曲線のピークは最大減量速度を表している。そこで、DTG 曲線のピーク温度を最大減量速度を示す温度としてモノエン酸の分子鎖長に対してプロットした。Fig.-6 はその結果である。いずれの雰囲気中에서도シス酸及びトランス酸の最大減量速度を示す温度は分子鎖長の増加とともに直線的に上昇した。窒素雰囲気中では、これらの直線の傾きはほぼ平行であった。空気雰囲気中ではトランス酸の傾きが小さい。従って、トランス酸の方が鎖長の影響をやや受け難いと考えられる。

3・4 揮発性物質及び残留物質

25 % 減量までに生成した揮発性物質及び残留物質について、 $c-C_{20:1}$ 、 $c-C_{20:2}$ 、 $c-C_{20:3}$ 及び $c-C_{20:5}$ を用いて検討した。Table-2 及び -3 はその結果である。本実験では酸化、重合の過程で生成するアルデヒド、ケトン、炭化水素などの揮発性物質^{4),5)}は捕集されない。これらの成分は、Table-2 の回収した揮発成分の差からわかるように、不飽和度が高くなるにつれて多くなった。このことは、25 % 減量時までには、不飽和脂肪酸の熱分解が多かれ少なかれ起きていることを示している。窒素雰囲気中では、Table-2 のように揮発性物質中の回収率は比較的良好だったが、不飽和度の増加で著しく低下した。その脂肪酸組成 (Table-3) は、元の脂肪酸が多く、 $c-C_{20:1}$ 、 $c-C_{20:2}$ 及び $c-C_{20:3}$ ではいずれも 84 % 以上であった。しかし、 $c-C_{20:5}$ では約 80 % で、低級脂肪酸が約 17 % 存在することを認めた。一方、残留物質は各脂肪酸ともエーテルへ 50 % 以上が溶解した (Table-2)。エーテル不溶性物質は、黄色のガム状を呈するので、明らかに重合物と考えられる。エーテル可溶性物質を TLC で分離したところ、 $c-C_{20:3}$ 及び $c-C_{20:5}$ は原点付近に微量のスポットを示した。この脂肪酸画分の GLC を行ったところ、 $c-C_{20:1}$ 、 $c-C_{20:2}$ は元の脂肪酸が約 92 % 以上残存していた。しかし、不飽和度が高くなると、元の脂肪酸の含有量は低下し、 $c-C_{20:5}$ では約 57 % であった。

空気雰囲気中の変化についてみると、揮発性物質は TLC において、 $c-C_{20:1}$ 、 $c-C_{20:2}$ 及び $c-C_{20:3}$ の脂肪酸以外のスポットは認められなかった。しかし、 $c-C_{20:5}$ では、原点近くにもスポットを示した。これら脂肪酸画分の脂肪酸組成を GLC で調べたところ、 $c-C_{20:1}$ 、 $c-C_{20:2}$ は元の脂肪酸の割合は約 83 及び 62 % であった。しかし、 $c-C_{20:3}$ 及び $c-C_{20:5}$ では元の脂肪酸が 50 % 以下に減少し、代わりに炭素数の少ない脂肪酸が多種類検出された。残留物質についてみると、エーテル不溶性物質の割合は、不飽和度が高くなるほど多くなる。 $c-C_{20:5}$ ではエーテル不溶性物質がそのほとんどを占めた。この物質の外観は黒褐色の硬い塊状であった。エーテル可溶性物質の TLC では $c-C_{20:1}$ 、 $c-C_{20:2}$ 及び $c-C_{20:3}$ では、いずれも原点近くにスポットを示し、重合物の存在が確認された。脂肪酸画分を分取して、GLC を行ったところ、 $c-C_{20:1}$ 及び $c-C_{20:2}$ では元の脂肪酸が約 76 及び 66 % であった。しかし、 $c-C_{20:3}$ では元の脂肪酸量が約 32 % に減少し、代わりに低級脂肪酸が約 42 %、高級脂肪酸も約 26 % 含まれていた。

以上の結果から、窒素雰囲気中でも熱分解の一方で熱重合反応が起きており、生成した重合物が重量減少を抑制するために、TG 曲線が複雑になると考えられる。特

Table-2 The amount and the solubility of the volatile and residual substances at 25% weight loss of C₂₀:1, C₂₀:2, C₂₀:3 and C₂₀:5.

Fatty acid	Pyrolysis condition		Recoverd volatil substance (%)**	Solubility of residual substance into ether	
	Atomosphere	Temp. (°C)*		Fraction (%)***	
				solube	insoluble
C ₂₀ : 1	Air	249	12.7	62.0	13.6
C ₂₀ : 2		234	7.4	50.5	25.0
C ₂₀ : 3		236	4.5	11.2	65.7
C ₂₀ : 5		274	2.0	0.0	75.0
C ₂₀ : 1	N ₂	257	21.3	73.5	0.0
C ₂₀ : 2		254	17.2	70.1	5.0
C ₂₀ : 3		252	12.0	65.1	12.8
C ₂₀ : 5		232	5.2	53.5	22.1

* : Temperature at 25 % weight loss

** : Based on sample weight used

*** : Based on sample weight used

Table-3 Fatty acid compositions of fatty acid fraction obtained from the volatile and residual substances at 25% weight loss of C₂₀:1, C₂₀:2, C₂₀:3 and C₂₀:5.

Fatty acid	Atomosphere	Fatty acid composition (%)					
		Volatile substance			Residual substance		
		lower F.A	original F.A	higher F.A	lower F.A	original F.A	higher F.A
C ₂₀ :1	Air	6.3	83.2	10.5	3.5	75.8	20.7
C ₂₀ :2		25.8	62.2	12.2	14.0	65.7	20.3
C ₂₀ :3		31.6	49.8	18.6	42.3	31.7	26.0
C ₂₀ :5		62.5	18.4	19.5	—	—	—
C ₂₀ :1	N ₂	1.3	92.2	6.5	0.5	91.2	8.3
C ₂₀ :2		2.1	91.6	6.3	1.0	90.8	8.2
C ₂₀ :3		7.4	83.8	8.8	4.0	78.2	17.8
C ₂₀ :5		12.4	80.3	7.3	14.7	57.4	27.9

に、空気雰囲気中では、不飽和脂肪酸の酸化及び熱重合反応は低温領域からダイマー化やトリマー化が起きとされている^{6),7)}ように、酸化及び熱重合により生成する重合物は、不飽和度が高くなるにしたがって著しく増加する。

これらの事は、いずれも加熱したときの減量挙動に反映されることになるので、TG 及び DTG 曲線は、これらを総合的に検知したものと解される。従って、直鎖不飽和脂肪酸の熱的性質に対する幾何異性体、不飽和度及び鎖長の差異を検討する目的で、熱重量測定が有効であると考えられる。

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4年(1992年)1月29日受理]

文 献

- 1) 牛草寿昭, 丸山武紀, 新谷 勲, 油化学, 41, 18 (1992)
- 2) M. Yamazaki, A. Nagao, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 28, 59 (1980)
- 3) 池田展雄, 福住一雄, 油化学, 27, 21 (1978)
- 4) 勝木康隆, 松本 茂, 露木英男, 食衛誌, 28, 466 (1987)
- 5) 日本油化学協会編, “油脂化学便覧”, 丸善(1990) p.372
- 6) Lung-B in Han, W.W. Nawar, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 65, 1307 (1988)
- 7) E.N. Frankel, C.D. Evans, J.C. Cowan, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 37, 418 (1960)