

学位論文題名

油脂類の加工に係わる分析ならびに

反応解析・制御に関する研究

学位論文内容の要旨

油脂は主にトリアシルグリセリンの混合物である。天然油脂は複雑な混合物であり、存在可能なトリアシルグリセリン分子種が全て分析されている例はない。天然油脂のトリアシルグリセリン組成を近似的に求める確率的手法(各種 random 構造)が、脂肪酸分布の分析方法の開発と共に提案されてきている。これらは必ずしも天然油脂の正確な組成を与えるものではないが、その概要を知る手掛かりとなり、原料油の評価手法のひとつとして有用である。また、ランダムエステル交換油は 1,2,3-random 構造で、1,3-位置選択的リパーゼによる 1,3-位置選択的エステル交換油は 1,3-random-2-random 構造でトリアシルグリセリン組成を求めることができ、今後、これらの系は組成と物性のより高度な関連付けがなされる可能性がある。加工油脂製品の最も主要な配合原料として使われている水素添加油は、水素添加反応系で生じるアシル基の二重結合の位置異性化、および、幾何異性化のため、非常に多くのアシルグリセリン分子種で構成されることになり、これにより多くの有用な機能が付与される。特に魚油の水素添加油は極めて多くのアシルグリセリン分子種で構成されている。魚油の水素添加油は他の水素添加油に比べ安定型(β 型)結晶への転移速度が極めて小さく、準安定型(β' 型)結晶で安定化する傾向がある。それゆえ、微細な結晶状態を保持し、これにより多くの有用な特性を示す。油脂の組成の複雑性はそれが有する物性、機能と密接に関連しており、油脂の複雑性の評価は極めて重要な課題と考えられる。

孤立 *trans* 異性体の定量は、希釈法による赤外スペクトル(IR)法で行なわれている。この方法は試料(トリアシルグリセリン)をメチルエステルに変換すること、メチルエステルの秤量、溶媒での希釈、固定セルへの注入等々の前操作が多いばかりではなく、溶剤には有害な二硫化炭素を使う必要があり、より簡易で環境衛生上支障のない方法が求められていた。そこで、2枚の NaCl 板状セルに試料を挟むという操作の後、直ちに IR を測定することができる液膜法による同異性体の定量の検討を行い、実用に供し得る手法を提示した。

共役ジエン酸の定量は一般に紫外線吸収スペクトル(UV)法で行われている。この方法は所定波長の UV スペクトルを測定するという簡易な方法である。しかし、この方法で得られた共役ジエン含量(C_2 (%))は物質収支上、整合性のないものであった。これは分析手法上の問題に起因していると想定し、ガスクロマトグラフィー(GC)法との対比で検討した。GC 法は既知組成物の分析値、および、改良 Rosenmund-Kuhnenn 法によるヨウ素価との対比で信頼し得る分析手法であることが確認できた。現行の公的 UV 法は、最大吸収を示す波長(λ_{\max})に於ける補正吸光係

数 k_2 を測定し、 $C_2(\%) = 0.91k_2$ で算出するというものである。これは実際の濃度に比べ明らかに低い値を与える。この計算式は、共役 *cis-trans* (以下 *ct*) と共役 *trans-trans* (以下 *tt*) の比吸光係数をそれぞれ 94、および、119 とし、かつ、ヨウ素処理の平衡組成比 ($ct:tt = 0.32:0.68$) を基準として設定したものである。本研究で求められた *ct* と *tt* の比吸光係数はそれぞれ 88、および、100 となり、*ct* と *tt* の比が $p:q$ の場合、 $C_2(\%) = (0.88p+q)^{-1}k_2$ と表せる。従って、上記平衡組成物を基準とすると、 $C_2(\%) = 1.04k_2$ となり、現行の公的方法とは明らかに異なる。これらの変更により UV 法にてより正しい分析値が得られるようになった。

触媒毒の量 ρ と反応速度定数 k の関係については、Maxted の式 $k = k_0(1 - \alpha\rho)$ がよく知られている。ただし、 k_0 は被毒作用のない場合の反応速度定数で触媒量 A に比例する ($k_0 = \gamma A$ 、 γ は比例定数)。 α は毒性係数である。この式は ρ に対して A が比較的多い系に対してのみ有効である。触媒は高価であり、化学工場の現場では必要最低限の触媒を用いるのが常であり、 ρ に対して A が比較的少ない範囲で行なわれている。このような現場の系には Maxted の式は全く適用できず、著者は触媒毒による触媒の不活性化が単なる活性点の減少と見做し得る場合にどのような関数になるか検討し、次式を導いた。

$$k = \frac{\gamma}{2} \left(A - A_p - \frac{1}{K} \right) + \sqrt{\frac{\gamma^2}{4} \left(A - A_p - \frac{1}{K} \right)^2 + \frac{\gamma^2 A}{K}}$$

ただし、 K は触媒と触媒毒との吸着平衡定数、 $A_p = \alpha\rho A$ である。この式は $A \rightarrow \infty$ のとき、 $k = \gamma(A - A_p)$ となり、Maxted の式と一致することが示され、Maxted の式の一般化されたものであることが明らかにされた。化学工場の接触反応系には何らかの形で触媒毒が含まれている場合が多く、導かれた式は反応速度の制御等に有用である。

オレイルオレートを含むワックスエステルをパラジウム・カーボン触媒で水素添加したところ、酸価の異常に高い反応混合物を得た。長鎖脂肪酸と長鎖一価アルコールのエステルの水素添加で酸価が上昇することは知られておらず、この反応の詳細について検討した。反応混合物の分析により、アルコキシル基の炭素-酸素(C-O)結合の水素化分解反応が起こっていること、さらに、アルコキシル基に二重結合がある場合にのみ生起していることが判明した。一般的に知られている C-O 結合の水素化分解は、 $\alpha\beta$ -、あるいは、 $\beta\gamma$ -不飽和酸素化合物のそれである。また、この反応系の触媒金属の活性序列は、 $Pd \gg Rh > Pt > Ru \sim Ni$ となり、二重結合の位置異性化能と全く同じ序列が得られ、二重結合の位置異性化と密接に関係していることが判明した。さらに、この水素化分解の反応速度は水素大過剰の条件下で基質の一次に比例することが示された。これらの結果より、この反応はアルコキシル基の二重結合が半水素化状態機構で $\alpha\beta$ -、あるいは、 $\beta\gamma$ -位置まで移動し、さらに求核置換 (S_N2) 機構にて水素化分解されるとう複合過程で進むものと推察された。

ニッケルアセチルアセトナート ($Ni(acac)_2$)、および、トリエチルアルミニウム (Et_3Al) から成る Ziegler 型均一系触媒による綿実油の低温水素添加について検討した。綿実油に対する溶媒 (n -ヘキサン) 量の設定、予備還元操作の導入、 $Ni(acac)_2:Et_3Al$ の mol 比の調整等々の反応条件の工夫により、 $-20^\circ C$ という低温でも比較的速やかに水素添加反応を進め得ることができた。低温条件下、溶媒中で油脂を水素添加することにより、水素添加反応と晶析を同時に進める、いわゆる水素添加反応晶析を行うことができた。この水素添加反応晶析では 2-飽和トリ

アシルグリセリン(S₂U)のような即融性の良好なトリアシルグリセリンを結晶として蓄積することを意図したが、-20℃のような低温での反応晶析でも得られた結晶部には口溶けの悪い高融点の三飽和トリアシルグリセリン(S₃)が含まれていた。水素添加反応晶析のみで即融性の良好な油脂を得ることは極めて困難と思われ、この結晶部に含まれる S₃を通常のアセトン溶剤分別により除去した。低温条件下の水素添加反応晶析で得た結晶部を通常のアセトン溶剤分別で分別するという組み合わせ工程により、ハードバターに相当する即融性の良好な油脂を高収率で得ることができた。

以上

学位論文審査の要旨

主査	教授	吉原照彦
副査	教授	田原哲士
副査	教授	松田従三
副査	助教授	氏平増之(北海道大学大学院工学研究科)

学位論文題名

油脂類の加工に係わる分析ならびに 反応解析・制御に関する研究

本論文は 111 頁からなる和文論文であり、図 29 と表 25 を含む。別に、参考論文 6 編が添えられている。

天然油脂は主に多くのトリアシルグリセリン分子種から成る複雑な混合物である。加工油脂製品の最も主要な配合原料である水素添加油は、水素添加反応で二重結合の位置・幾何異性化が生じるため、さらに多くのアシルグリセリン分子種で構成される混合物である。特に、魚油の水素添加油は極めて複雑である。魚油の水素添加油は安定型結晶への転移速度が極めて小さく、準安定型結晶で安定化する傾向があり、それゆえ、微細な結晶状態を保持し、これにより多くの有用な機能特性を示す。油脂の組成の複雑性はそれが有する物性、機能と密接に関連しており、その複雑性の評価は重要な課題と考えられた。

1. 油脂類の孤立 *trans* 異性体の定量は、一般に希釈法による赤外スペクトル(IR)法で行なわれている。この方法は試料の調製および測定操作が多いばかりではなく、有害な二硫化炭素を使う必要があり、より簡易で環境衛生上支障のない方法が求められていた。そこで、2枚のNaCl板状セルに試料を挟むという操作の後、直ちにIRを測定し得る液膜法について検討した。Lambert-Beerの法則を基に *trans* 構造の吸収をエステル吸収と対比させる手法で定量を試みた。この手法は充分実用に供し得ることが確認され、特に水素添加油に含まれる *trans* 異性体の定量の簡易化、迅速化に寄与した。

共役ジエン酸の定量は一般に紫外線スペクトル(UV)法で行われている。この方法は最大吸収を示す波長での補正吸光係数 k_2 を測定し、 $C_2(\%) = 0.91k_2$ で算出するというものであるが、その値は明らかに低い。これは、共役 *cis-trans* (以下 *ct*) と共役 *trans-trans* (以下 *tt*) の比吸光係数をそれぞれ 94、119 とし、かつ、ヨウ素処理の平衡組成比($ct:tt=32:68$)を基準として設定されたことに起因する。本研究で求められた *ct* と *tt* の比吸光係数はそれぞれ 88、100 となり、上記平衡組成物を基準とすると、 $C_2(\%) = 1.04k_2$ となる。これらの変更により共役ジエン酸のより正しい分析値が得られるようになり、共役ジエン酸に係わる種々の試験データの整合性を高めた。

2. 触媒毒量 ρ と反応速度定数 k の関係については Maxted の式がよく知られているが、この式は ρ に対して触媒量 A が比較的多い系に対してのみ成立するものである。触媒は高価である故、

化学工場では必要最低限の触媒を用いるのが常であり、 ρ に対して A が比較的少ない範囲で行なわれているため Maxted の式は適用できない。本研究では、触媒と触媒毒との吸着平衡反応の定量的な解析により、 k と A 、 ρ との、より一般化された関係式を導くことに成功した。これは Maxted の式をも包含するものであった。この関係式は触媒毒を含む系の反応速度の要因解析を容易にし、かつ、工場での反応の速度制御や生産管理等に有効に適用し得るものである。

オレイルオレアートをパラジウム-カーボン触媒で水素添加したところ、酸価の異常に高い反応混合物を得た。当該反応系で酸価が上昇することは一般に知られておらず、この反応の詳細について検討したところ、アルコキシル基に二重結合がある場合にのみアルコキシル基の炭素-酸素結合の水素化分解反応が起こっていること、さらに、この水素化分解の触媒活性序列が $\text{Pd} \gg \text{Rh} > \text{Pt} > \text{Ru} \sim \text{Ni}$ となり、二重結合の位置異性化のそれと全く同一となることが判明した。また、この水素化分解速度は水素大過剰の条件下で基質の一次に比例することも示された。これらの結果より、この反応はアルコキシル基の二重結合が $\alpha\beta$ -、あるいは、 $\beta\gamma$ -位置まで移動し、求核置換(S_N2)機構にて水素化分解されるものと推察された。

3. Ziegler 型均一系触媒による綿実油の水素添加条件を種々調整し -20°C という低温でも速やかに反応を進め得ることを見出し、世界で始めて水素添加反応と晶析を同時に進める、いわゆる水素添加反応晶析を可能にした。水素添加反応晶析で得た結晶部を通常のアセトン溶剤分別で分別することにより、ハードバターに相当する即融性（常温で硬く体温近傍の温度で急激に融解する性質）の良好な油脂を高収率で得ることができた。

本研究では油脂の分析、加工プロセスの解析と制御、水素添加反応晶析について基礎的・応用的解析を行っている。これらは、水素添加油の製造において重要なものであり、その成果は高く評価出来る。よって審査員一同は丸銭詔司が博士(農学)の学位を受けるのに十分な資格を有するものと認めた。