

亜臨界水による植物性油脂の加水分解（酸化金属による脂肪酸の固化について）

その他（別言語等）のタイトル	Hydrolysis of vegetable oil and fat with using the subcritical water (Solidification of fatty acids with a metallic oxide)
著者	河合 秀樹
雑誌名	寒地技術論文・報告集
巻	26
ページ	176-179
発行年	2010
URL	http://hdl.handle.net/10258/1602

亜臨界水による植物性油脂の加水分解（酸化金属による脂肪酸の固化について）

その他（別言語等）のタイトル	Hydrolysis of vegetable oil and fat with using the subcritical water (Solidification of fatty acids with a metallic oxide)
著者	河合 秀樹
雑誌名	寒地技術論文・報告集
巻	26
ページ	176-179
発行年	2010
URL	http://hdl.handle.net/10258/1602

亜臨界水による植物性油脂の加水分解 (酸化金属による脂肪酸の固化について)

Hydrolysis of vegetable oil and fat with using the subcritical water
(Solidification of fatty acids with a metallic oxide)

河合秀樹¹

Hideki KAWAI¹

¹室蘭工業大学大学院工学研究科

¹Muroran Institute of Technology Graduate School of Engineering

1. 研究背景

亜臨界水を用いた加水分解法は様々な分野でよく知られており^{(1)~(3)}, その中でも動・植物油脂から脂肪酸を抽出する方法は特に注目される。脂肪酸は食品・医薬品の原料のみならず, 寒冷地のエネルギー確保の観点からも重要で, 例えばバイオマスや廃油から BDF(Bio Diesel Fuel)を抽出する方法は現在も数多く研究されている⁽⁴⁾。また寒冷地で養殖されるホタテなどの魚介類は, その肝臓部(ウロ)に重金属が含まれるため処理に注意を要する。これまで重金属を取り出す様々な技術が提案されているが, いずれも装置内に付着するホタテの油脂成分に悩まされ, 当初の性能が得られないなどの問題に直面している。超・亜臨界水などの高温高压技術(水熱技術)は, このような動・植物油脂の加水分解反応に優れることから, 水産廃棄物のリサイクル化(家畜肥料や堆肥化)に対しても処理を助ける技術として期待されている^{(5)~(6)}。今後, 水熱技術は触媒技術などと組み合わせられ, 更なる展開が期待される分野である。これまでも中圧オートクレーブ方式による油脂の分解など, 油脂工業界を中心に様々な生産技術が確立されている。このように, 従来から工業界においてはノウハウが多く蓄積されているものの, 一方でこの分野は特許性が強く物性データの公表はあまり多くなされていない。今後共有されるべき基本データの蓄積は高温・高压水への応用展開に伴って益々重要になると思われる。

本報告では, 亜臨界水中に酸化金属を添加した場合の植物性油脂(菜種油)の加水分解反応について, 得られた固形物を中心に成分を同定分析した。酸化金属類の添加はオートクレーブ法でも使用例が確認されるが, 詳細についてはあまり見当たらない。これら固形物は基本的に脂肪酸

金属塩(金属石鹸)の可能性が高いと考えられる。すなわち, 油脂から一貫して脂肪酸金属塩が得られることになり, 従来の湿式複分解法や直接沈殿法を経ずに低コストで金属石鹸を生産できる可能性がある。しかし, 酸化金属の違いによって本熱処理プロセスを経た物性はかなり異なる様相を呈しており, 今後更なる検討を要する。また, 熱処理プロセスも簡略化されることから, そのメリットも大きい。熱処理に伴う脂肪酸のトランス型光学異性体への熱変性も否定できない。例えば, チンク油として知られる酸化亜鉛油脂は消炎効果があるため重要な医薬品であり, 今後油脂から脂肪酸へと高質化することも期待されるが, 人体への有害物質として疑問視されているトランス型を大量生産する懸念を残した状態で, 優れた生産技術が確立されても, 食品・医薬品はおろか, 化粧品等への応用展開にも極めて大きな支障を来す恐れがある。

そこで, ここでは得られた固形物において, トランス型への熱変性の可能性を分析できる技術を確立するため, その代表的なモデルとしてオレイン酸由来の脂肪酸の同定を中心に, クロマトグラフ分析を行った。



(a) 反応管



(b) 電気炉

Fig.1 実験装置

2. 実験装置および実験条件・方法

亜臨界水による水熱反応には、それぞれ図 1-(a), (b) に示す反応管 (密閉容器) および電気炉を用いる。亜臨界水は、反応管にイオン交換水を注入し、電気炉で昇温させることによって作製される。反応管の内径は ϕ 8mm, 長さ 150mm, 内容積は 8.25cm³ である。両端を密閉することで高圧力に耐えられる構造になっている。この反応管を電気炉 (アサヒ理化製作所製) に入れ、亜臨界領域まで昇温させる。得られた溶液については液体クロマトグラフィー (SHIMADZU 製: SPO-10Avp および CTO-10Asvp) とガスクロマトグラフィー (SHIMADZU 製: GC8A) を用いて分析する。

2-1 亜臨界水条件

本実験では水熱温度をそれぞれ 150°C, 200°C, 250°C (亜臨界条件) に設定し、反応時間を 15 分~60 分とした。水の添加量は 1.0g で、植物油として未使用サラダ油 (日清食品製品) を 0.5g 添加した。メーカーによる脂肪酸含有割合は、オレイン酸 59wt%, リノール酸 20wt%, リノレン酸 11wt%, ステアリン酸 4.7wt%, その他である。金属酸化物には酸化亜鉛を使用し、添加量は油脂 0.5g に対して 0.1g とした。水の添加量と反応管内容積と温度から蒸気線図によって計算された内部圧力は 3.98MPa になる。

2-2 分析処理

亜臨界水熱処理によって得られた固形物の脂肪酸由来部を同定するため、アセトニトリル、メタノール、エタノール、の各溶媒への溶解状態を確認し液体クロマトグラフィー (HPLC) で分析した。HPLC の移動相には、アセトニトリルとリン酸水溶液混合体を用い、試料溶液濃度を 300ppm~2000ppm に調整して、移動相移動量 1.5ml/min で検出させた。カラムには ODS カラムを用い、カラム温度は 50°C とした。またトランス型脂肪酸由来部の同定にはガスクロを用いた。ただし、固形物をそのままガスクロ (GC) にかけることはできないため、メチルエステル化を試みた。



(a) 15min



(b) 30min



(c) 60min

Fig.2 得られた固形物
(亜臨界 250°C+酸化亜鉛 0.1g)

メチル化剤には水酸化トリメチルフェニルアンモニウムメタノール (PTAH) 溶液を用いた。試料溶液濃度は 300ppm~600ppm に調整し、インジェクション温度 250°C, カラム温度 150~250°C, 昇温速度 2°C/min である。標準試薬には、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、の各脂肪酸と、オレイン酸のトランス型脂肪酸 (エライジン酸) を用意し、それぞれをメチル化反応させて分析した。

3. 実験結果

Table1 Retention time with HPLC(min)	Solids			Primary standard substance		
	R1	R2	R3	Linolenic	Linoleic	Oleic
Acetonitrile	4.35	5.57	7.71	4.35	5.58	7.73
methanol	4.33	5.55	7.65	4.35	5.59	7.74
Ethanol	4.34	5.56	7.69	4.36	5.60	7.75

Table2 Retention time with GC(min)	Solids(Methylation)			Primary standard substance (Methylation)			
	R1	R2	R3	Linolenic	Linoleic	Oleic	T-Oleic
Acetonitrile	23.8	21.6	19.9	23.7	21.7	19.9	19.5

3-1 固形物の同定

熱処理温度 150°C~250°C全てにおいて、時間処理 15 分間で固形物が形成された (図 1)。熱変性(油脂のトランス化)についてはサンプル中で最もその傾向が懸念される 250°C×60min の試料を中心に分析した。ここで得られた固形物は脂肪酸金属塩の可能性が高いが、今回の同定ではそこまでには至らなかった。また、固形物を分離した後の液体からは、グリセリンが検出されることも GC による同定で確認された(表 3)。固形物は、熱処理の温度の上昇や処理時間の変化で、軟質状からより硬質状に変わるなどの変化が見られたが、その原因としてグリセリンとの相互作用などが考えられる。

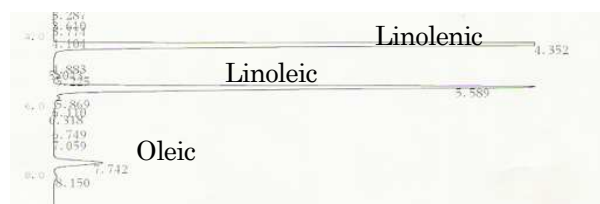
表 1 (左) には、本試料 (固形物) をそれぞれアセトニトリル、メタノール、エタノールの溶媒に溶解させて HPLC で分析した時のリテンションタイムを示した。また表 1 (右) には、リノレン酸、リノール酸、オレイン酸の標準試薬において、それぞれのリテンションタイムを測定した結果を示した。これより固形物に含まれるそれぞれのリテンションタイムが標準試薬のものと同様であることから、本試料は、これら 3つの脂肪酸に由来することが裏付けられる。Fig. 3-(a)では、メタノールに溶解させた脂肪酸標準試薬のピークタイムを示した。リノレン酸、リノール酸は鋭いピークが得られるものの、オレイン酸のピークは鈍く、元来の油脂量の割合に比べても検出量の感度は低い結果となった。また、オレイン酸のピークのみ低くなる傾向については、他の溶媒 (アセトニトリル、エタノール) でも同じであった。ところが、本試料 (固形物) をメタノールに溶解させたオレイン酸由来のピーク (Fig. 3-(b)) は、リノレン酸、リノール酸のピークと同様に高感度で現れることがわかった。その理由として、オレイン酸亜鉛と HPLC カラムとの相互作用が良好であることなどが考えられ、オレイン酸由来の同定がより高精度で可能であることが示唆される。

3-2 トランス型脂肪酸由来の同定

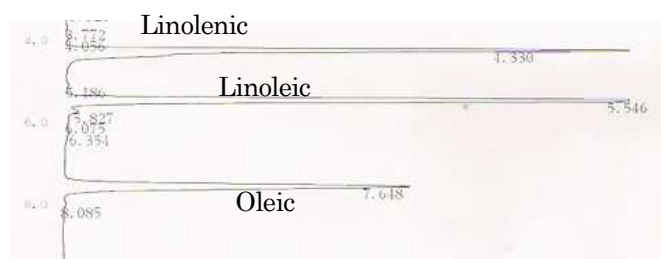
実験条件で述べたように、オレイン酸由来のトランス型脂肪酸の同定には GC を用いた。その結果は表 2(右) に示される。表中、Oleic はオレイン酸メチル標準試薬、T-Oleic はトランス型オレイン酸メチル標準試薬の結果で、オレイン酸メチルとそのトランス型については、それぞれリテンションタイム 19.9min, 19.5min で分離同定が可能であることが分かった。Fig. 4 に実際に測定されたピークタイムの結果を示す。

また、今回得られた固形物の組成についてもメチル化処理を施して GC にかけて分析を試みた。この結果を表 2 (左) に示す。これより、HPLC と同様、それぞれオレイン酸、リノール酸、リノレン酸由来の脂肪酸について同定された。すなわち、元来固形物は GC で処理できるかどうか懸念され

Table3 Retention time with GC(min)	Aqueous solution from solids	Glycerin standard substance
Acetonitrile	4.4	4.4



(a) Retention time of HPLC (Standard substance)



(b) Retention time of HPLC (Solid production)

Fig.3 固形物をメタノールに溶解させた場合の標準試薬と固形物のリテンションタイム(min)

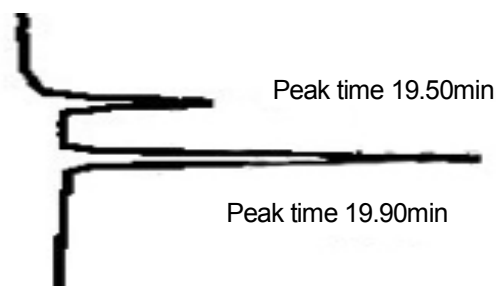


Fig.4 標準試薬におけるオレイン酸メチルとトランス型オレイン酸メチルのピークタイム

たが、標準試薬 (液体) と同様なメチル化処理が可能であること、そしてその結果、高精度に同定が可能であることが示された。結果は明白で、熱変性に関連するオレイン酸のトランス型については検出されなかった。トランス型オレイン酸は、通常のオレイン酸 (シス型) と異なって、常温で固化することが知られている。酸化金属を添加しない実験では、油脂の加水分解反応はほとんど無色透明で、水相と油相部に二相分離はするものの、固形物は析出しなかった。このことからオレイン酸由来のトランス型は析出されていないと推定される。ただし、トランス型がシス型に溶解する可能性も否定できない。また、リノール酸、リノレン酸については、トランス型も常温で液体のため、オレイン酸よりも精査が必要である。今後、同様の同定法

をこれらの脂肪酸についても発展させていきたい。

4. 結 言

亜臨界水が優位な特徴を有する加水分解反応を利用して油脂から脂肪酸を分離するプロセスにおいて、酸化金属を用いて固形物を生成させる現象に注目した。固形物は脂肪酸金属塩の可能性が高く、その利用価値は大きいと考えら

れるが、将来の食品・医薬品への展開を考慮すれば、熱によるトランス型脂肪酸系への移行は懸念事項であり、その分析技術の確立が重要と思われた。本報告では、オレイン酸のトランス型への熱変性の可能性を中心に分析した。

その結果、250℃×60分の亜臨界水処理において、得られた酸化亜鉛による固形物は油脂主成分の脂肪酸由来であること、また、オレイン酸に関しては、トランスへの熱変性は見られないことがHPLCおよびGCの分析で示唆された。

5. 参考文献

- 1) 佐古 猛 超臨界流体 アグネ承風社 2001年
- 2) 岡島いづみ, 山田和男, 菅田孟, 佐古猛, 化学工学会論文集, 28, pp.553-558(2002).
- 3) 佐古猛, 岡島いづみ, 菅田孟, 大竹勝人, 澤千代志, 友永文昭, 高分子論文集, 56, pp.24-30(1999).
- 4) 坂志朗, Jasco Report, 超臨界最新技術特集第3号, p.28(1999).
- 5) 佐古猛, 岡島いづみ, 農林水産技術研究ジャーナル, 27, pp.41-47(2004).
- 6) T.Minowa, F.Zhen and T.Ogi, Journal of Supercritical Fluids, 13, pp.253-259(1998).