魚油を表—1 と同様 10°C エステル基交換を行つて

曇点 °C	36.0	脂肪酸中和価	188.5
酸 価	5.82	固体酸 wt%	21.40
ヨウ素価	182.9	ヨウ素価	12.2
		飽和酸 wt%	18.47

の反応油を得て、実験試料とした。

表—6

フルフ ラル 比率	フルフラール抽出部				石油エーテル抽出部			
	収率	曇点	酸価	ヨウ 素価	収率	酸価	ヨウ 素価	ケン 比価
1 : 3	24.0	5.2	15.1	201.4	74.0	4.9	173.2	182.5
1 : 5	65.0	6.0	12.3	204.1	33.2	3.2	146.0	192.0
1 : 7	77.0	10.2	13.1	202.3	21.2	2.7	127.6	—
1 : 10	85.6	17.5	10.7	195.0	13.5	2.1	124.0	—

操作 反応油 100 g を同容の石油エーテルに溶解し、別々に反応油に対して 3, 5, 7, 10 倍量のフルフラールを加えて 2 l 分液ロウトにとり 18°C で 5 分置きに 6 回上下にふりまぜた。フルフラールは減圧蒸留により精製した沸点 64~65°C (25 mmHg), 屈折率 n_D^{20} 1.5254, 酸度 (氷酢酸として) 0.005% のものを使用した。

30分静置後、石油エーテル部とフルフラール部を分取する。減圧蒸留によつて溶剤を除いた残油は 5% の活性白土で 100°C に 20 分処理し口過した。この口過油のフルフラール残存量はアニリンアセテートによつて比色試験したが殆んどコン跡である。

結果 以上の実験結果を表—6 に示す。両抽出部の酸価の合計が常に反応油の酸価を上回る値を示しているが、この原因が活性白土処理における加水分解によるものかフルフラールによるのかは確認していないがフルフラール残存量は殆んど無い。

反応油での最適フルフラール比率 1 : 5 で原柔魚油の抽出を同様に行うとヨウ素価 194.3 のフルフラール抽出部が収率 18.6% で得られた。

以上からフルフラール抽出においては試料のグリセリド組成の影響が顕著であり、低温エステル基交換はフルフラール抽出における分別効果を著しく向上させることが認められる。なお抽出効果を増した場合、例えば連続

式向流抽出の際でも同様であると考えられる。

4. 要 約

低温エステル基交換を行つた柔魚油を溶剤分別法によつてグリセリド分離を実施した。

溶剤結晶法ではアセトンが最も効果的であり、分離条件並びに繰返し実施することにより、飽和酸を殆んど含まない脱ロウ油と、殆んど飽和グリセリドである結晶ステアリンを得るようなグリセリド分離が行われ得た。

触媒除去の操作は分離を反応条件の温度以下で実施すれば省略することができるが、この場合には、反応で副生する脂肪酸石ケンハステアリンに全量が移行し酸価の低い脱ロウ油が得られた。

低温エステル基交換は、フルフラール抽出法における分別効果を著しく向上させるが反応油中の遊離脂肪酸は主として脱ロウ油部に移行していた。

以上得られた溶剤結晶法における脱ロウ油、フルフラール抽出法による抽出部は前報¹⁾の口過法、遠心法における脱ロウ油と性状は同程度であるが収率は著しく高く分離操作も遙かに容易である。

本研究は終始専務取締役竹井俊郎氏の御激励、御鞭達の下に行われた。名古屋大学外山教授よりは御懇篤な御校閲を頂いた。研究課長高尾正保氏は貴重な御助言をされ、研究部中島昭氏は実験に協力された。終りに御指導御援助を賜つた各位に深く謝意を表わす (昭和 28 年 4 月 7 日受理)

文 献

- 1) D. L. Demmerle, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 126 (1947)
- 2) 山田貞吉, 工化 **37**, 437 (1934) E.L. Skau, W. N. Dopp, E.G. Burleigh, L.E. Bonowetz, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **27**, 556 (1950) R.E. Boucher, E.L. Skau, *ibid*, **28**, 483 (1951)
- 3) 丸茂秀雄, 富山新一, 本誌 Vol.2, No.6 **12** (1953)
- 4) 丸茂秀雄, 富山新一, 本誌 Vol.2, No.6 **15** (1953)
- 5) S.W. Glayer, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 228 (1948) *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **26**, 162 (1949) 最近では桜井俊男, 藤倉英夫, 大谷正美, 鈴木寿夫, 本誌 Vol.1 No 3. 5 (1952)

魚油の乾燥性と改善に関する研究 (第 1 報)

柔 魚 油 の 乾 燥 性

丸 茂 秀 雄*・富 山 新 一*

Drying Property of Fish Oil and its Improvement I.

Drying Property of Cuttle Fish Oil

Hideo Marumo. Shin-ichi Tomiyama

* ライオン油脂株式会社研究部 (東京都江戸川区平井三丁目)

Lion Fat & Oil Co., Ltd., Research Department

1. 緒 言

魚油の乾燥性とその改善に関する研究は筆者が魚油特

に柔魚油の有効利用について良質の乾性油の製造を目的として行つたものである。

魚油は除去され難い比較的多量の飽和酸を含む故、その乾燥性が不完全であり、良質の乾性油を得るには飽和酸を除去する手段が効果的であると云われてきた。

筆者は前報告^{1) 2) 3)}で、これらの点にふれエステル基交換、脱ロウの操作によって飽和酸含量の低い魚油を分離する事ができた。

その得られた試料について乾燥性を試験した結果、確かに乾燥性は出発原料の魚油に比較して改善されているが、なお充分ではない事を認めた。即ち、魚油の乾燥性の欠点は飽和酸含有のみに原因があるのではなくて、それ以外の因子が介在する事を知った。本報では上記方法で調製した飽和酸含量の異なる柔魚油の乾燥性を塗膜乾燥、重合速度、重合油の塗膜乾燥の面で検討した結果についてのべる。

2. 実験試料

昭和 26 年 10 月、北海道函館附近で工業的に煮取法によつて採取された酸価 13.0 の柔魚油をアルカリ精製白土脱色を行つて表一 No. 1-5 の精製油を得た。

この試料について、前報告²⁾と同じ操作によつてエステル基交換、脱ロウを行つて飽和酸を除去した試料 No. 1-1~1-4 を得た。エステル基交換は 10°C で、No. 1-1 1-2, 1-3 は 30% メタノール溶液、No. 1-4 は 3 倍容ミネラルターベン懸濁の形で 0.4% (No. 1-2 のみ 0.6%) のナトリウムメチレートに触媒として使用し、脱ロウは吸引口過によつた。表一中の No. 1-1, 1-2 の屈折率、粘度の差は上記触媒量の差が原因である。

3. 塗膜乾燥

表一の試料にそのまま又は乾燥剤として樹脂酸鉛-樹脂酸コバルトを Pb 0.3%, Co 0.03 % となるように加えて同量の亜鉛華と捏和し、白色ペイントを調製して硝子板に塗布し、乾燥性を試験した。以後註を附さない限り乾燥試験は上記の乾燥剤存在の下に行う。試験結果を表二に示す。

柔魚油は飽和酸含量が 10 wt% 以上の場合には硬化乾燥を行わないが 10 wt% 以下では一旦は完全に硬化乾燥を行う。しかし、この硬化乾燥塗膜も 1 ヶ月後は何れも粘着性を示し 100°C では明かに“fusible”⁴⁾である。

亜麻仁油は 1 ヶ月後も完全に硬化乾燥を示し 100°C では“infusible”である。

4. 重合速度

表一の試料について Cannegieter⁵⁾の方法で重合曲線及び重合速度恒数 k を求めた。窒素気中、7 mmHg 減圧下、300°C で試料を熱重合し重合油粘度の時間的变化を求め、粘度の対数 $\log_{10}$ を時間に対して図示して図一を得た。

重合速度恒数 k は重合時間 t_2, t_1 (Min) の重合油粘度が V_2, V_1 (Poises) であると

$$k = (\log_{10} V_2 - \log_{10} V_1) / (t_2 - t_1)$$

で求められる。

図一の重合曲線は 0.5~10 Poises の範囲では直線となるが、10~30 Poises では No. 1-3, 1-6 以外は直線が彎曲し粘度の時間的变化率が小である。この度合は飽和酸含量の高い程大である。

表二

No.	試料油のみ			乾燥剤添加		
	30°C-hrs		100°C -Min.	30°C-hrs.		
	指触	硬化	硬化	指触	硬化	1 ヶ月後
1-1	92	粘着	粘着	20	粘着	粘着 fusible
1-2	72	150	260	16	26	少粘着 fusible
1-3	62	120	120	15	20	微粘着 fusible
1-4				10	20	微粘着 fusible
1-5	粘着	粘着	粘着	粘着	粘着	粘着 fusible
1-6	96	150	160	10	24	硬化 infusible

それ故 k の値としては粘度範囲 0.5~10, 10~30, 0.5~30 Poises をとり k_1, k_2, K を求めた。

表三に示すように飽和酸 16.21 wt% の No. 1-5 の

表一

No.	エステル基 交換 曇点 °C	曇点 °C	屈折率 n_D^{20}	粘度 40°C Poises	酸 価	ヨウ素価	固 体 酸		飽 和 酸 wt%
							wt%	ヨウ素価	
1-1	20.0	-2.0	1.4779	0.099	1.5	189.2	11.87	14.0	10.01
1-2	27.0	-1.0	1.4772	0.082	1.2	192.0	10.75	12.8	9.21
1-3	35.0	-1.0	1.4790	0.206	0.8	208.3	5.57	15.3	4.62
1-4	28.0	-2.0	1.4813	0.213	1.0	201.2	7.42	16.2	6.07
1-5	柔 魚 油	-2.0	1.4801	0.126	0.3	180.6	18.63	11.6	16.21
1-6	亜麻仁油	-5.0	1.4780	0.125	0.5	182.0	8.67	21.5	6.58

k の値は何れの場合も最低である。10.01 wt% の No. 1-1 の k の値は No. 1-5 に比べて僅かしか向上されないが、9.21 wt% の No. 1-2 では K は亜麻仁油 No. 1-6 と同値であり k_1 は寧ろ優る。しかし k_2 の値は若干低い。これは重合初期では高度不飽和酸の影響が大きく重合が進むにつれて飽和酸の影響がより顕著にあらわれるためと考えられる。飽和酸含量 4.62 wt% の No. 1-3 の k の値はすべての範囲で No. 1-6 に勝る。

表—3

No.	$k \times 10^3$		
	k_1	k_2	K
1-1	1.40	5.86	3.80
1-2	1.93	11.19	6.18
1-3	2.79	20.52	9.89
1-5	1.29	4.73	3.26
1-6	1.57	15.39	6.18

図—1

以上から柔魚油の飽和酸を除去して亜麻仁油と同等以上の重合速度をもたせるには飽和酸 9 wt% 以下とすればよい事が推察される。

5. 重合油の塗膜乾燥

図—1 の 300°C 重合油の試料 30 部に亜鉛華 30 部、炭酸カルシウム 30 部、ホワイトスピリット 10 部、液状ドライヤ 3 部（樹脂酸塩として Co, Mn 共に対油 0.02%）を加えて捏和し、硝子板に塗布して乾燥試験を行った。

表—4 に示すように飽和酸 10 wt% 以上の No. 1-1, 1-6 の重合油は 1 ヶ月後も粘着性を残すが飽和酸 9.2 wt% の No. 1-2 の 12 hrs. 重合油は 1 ヶ月後も硬化乾燥の状態を保っている。No. 1-3 の 3 hrs 重合油も同様である。実際に No. 1-3 の重合油の乾燥速度は亜麻仁油の重合油に劣るものではない故重合油としての用途、例えば電気絶縁用、塗料用、印刷インキ用のワニス等には有効に使用され得ると考えられる。これは既に工業的にも実施されている事実である。

以上のように飽和酸 10 wt% 以下の柔魚油は 300°C 熱重合によつて粘着性を示す因子が破壊乃至は除去されて完全に硬化乾燥を行うようになる。この効果は熱重合

表—4

No.	300°C hrs.	ヨウ素価	粘 度 40°C Poises	屈折率 n_D^{30}	乾 燥 試 験 30°C-hrs.		
					指 触	硬 化	1 ヶ月後
1-1	6	118.5	18.2	1.4912	349	粘着	粘着
	12	101.0	49.3	1.4937	256	粘着	粘着
1-2	6	126.8	30.0	1.4939	282	粘着	粘着
	12	113.1	62.8	1.4946	349	704	硬化
1-3	3	111.5	25.0	1.4965	80	150	硬化
1-5	6	112.1	15.0	1.4893	326	粘着	粘着
	12	104.5	35.0	1.4926	256	粘着	粘着
1-6	6	115.1	17.0	1.4862	80	133	硬化

表—5

No.	試 料	D.T.B.P. %	°C-hrs.	ヨウ素価	比 重 d_{30}^{30}	粘 度 40°C Poises	乾 燥 試 験 30°C-hrs.		
							指 触	硬 化	1 ヶ月後
5-1	No. 1-3	—	150—5	207.2	0.9162	0.204	14	20	微粘着
5-2		0.2	95—5	200.6	0.9192	0.715	6	18	微粘着
5-3		0.2	150—5	200.2	0.9193	0.775	6	18	微粘着
5-4		2.0	95—5	200.1	0.9190	0.728	6	18	微粘着
5-5		0.2	175—2	184.2	0.9321	1.925	4	16	殆硬化
5-6	No. 1-3	—	—	196.2	0.9281	0.410	18	24	微粘着
5-7	残 油	0.2	130—6	195.0	0.9284	0.453	6	18	微粘着
5-8		2.0	175—2	176.2	0.9358	2.581	4	16	殆硬化

における (1) 単なる二重結合による重合 (2) 重合以外の熱による化学変化 (3) 揮発性物質の逸散等によるものと考えられる。

それ故この間の事情を検討してみた。即ち表—1 の No. 1-3 について (2) の影響が少程度となるような比較的低温で触媒を使用して重合を行わせた。又 (3) の影響をなくするため No. 1-3 を窒素気中、7 mmHg 減圧下、油温 300°C まで加熱して約 13% の留出分を除き、この残油にも触媒を用いて重合を行つた。重合の触媒としては Di-tertiary-butyl-peroxide (D.T.B.P. Shell Chemicals Co. 製品、沸点 111°C 比重 d_4^{20} 0.800, 屈折率 n_D^{20} 1.389) を使用した。

重合は気密カミゼ装置、冷却室、温度計を附した 3 口フラスコに触媒と試料油をとり常圧でがきまぜる事によつて行つた。結果は表—5 の通りである。

No. 1-3 では D.T.B.P. 0.2% 以上、95°C 以上で重合が起り処理油の指触乾燥時間が短縮され一旦は硬化乾燥を行うが 1 ヶ月後では No. 5-5 を除いて粘着性を示し 100°C では “fusible” であつた。

揮発性物質を予め除去した No. 1-3 でもやはり同様であつた。

表—5 の No. 5-5 と表—4 の No. 1-3 の 3 hrs. 重合油を比較すると 1 ヶ月後では塗膜は No. 5-5 の方が劣つていた。(表—5 の乾燥試験は表—4 に同じ)

以上から 300°C 熱重合における乾燥性改善の効果は単なる重合並びに揮発性物質の逸散によるのではなく、むしろ熱による重合以外の化学変化にもとづく可能が大であると推察される。

6. 要 約

低温エステル基交換、脱ロウの操作によつて飽和酸含

量の異なる柔魚油を調製し、その乾燥性を塗膜乾燥、重合速度、重合油の塗膜乾燥の面で亜麻仁油と比較しながら検討した。

飽和酸 10 wt% 以上の柔魚油は塗膜乾燥において完全に硬化乾燥を行わず粘着性を示し重合速度も亜麻仁油に劣る結果を示した。

飽和酸 10 wt% 以下の柔魚油は一旦は確かに硬化乾燥を行うが時間経過と共に粘着性を呈す。しかしその重合速度は亜麻仁油と同等もしくはそれ以上である。

飽和酸 10 wt% 以下の柔魚油の上記の不完全乾燥性は 300°C 熱重合によつて充分に改良されるので、魚油の乾燥性の欠点には飽和酸含有のみが重大な影響を与えるのではなくそれ以外の 300°C 熱重合によつて破壊され易い因子が介在するものと考えられる。

この熱重合の改善効果は単なる二重結合による重合及び揮発性物質の逸散によるよりはむしろ重合以外の熱による化学変化に基づくものと思われる。

本研究は終始専務取締役竹井俊郎氏の御懇篤な御鞭達を得て行われた。名古屋大学外山教授より御校閲を賜わり、研究課長高尾正保氏よりは資源の方面の御助言を頂いた。研究部中島昭氏は実験に協力された。ここに深く謝意を表わす (昭和 28 年 4 月 7 日受理)

文 献

- 1) 丸茂, 富山, 本誌 投稿済
- 2) 丸茂, 富山, 本誌 投稿済
- 3) 丸茂, 富山, 本誌 投稿済
- 4) T.F. Bradley, *Ind. Eng. Chem.*, **29** 440, 579 (1937) **30**, 689 (1938)
- 5) D. Cannegieter, *Paint Oil Chem. Rev.*, **110** 1738 (1947)

食用油脂の乳化について

佐々木 林治郎*・小 山 進*

On the Emulsification of Edible Fats and Oils

Rinjiro Sasaki, Susumu Koyama

緒 言

人造バタの構造は脂肪の中に水が分散したエマルジョンの形になっていることが望ましい。故に人造バタの製

造に於ては水とエマルジョンを形成する性質の強い脂肪を原料とすることが適当である。然るに油脂は種類により水を乳化する性質に強弱がある。

例えば脂肪は不飽和脂肪酸の量に従つて乳化力が増減するという。ただしこの点について詳細な研究はなされていない。またオキシ酸によつても乳化力に差異を生ずる。故に原料油脂の種類を選ぶか又はこれに特殊の物質を加えて水の乳化を助けることが出来る。また乳化剤として卵黄, レシチンまたは不飽和脂肪酸等が有効である

* 東京大学農学部農芸化学科 (東京都文京区向ヶ岡彌生町)

Department Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture, Tokyo University

** 著者の創案になる方法である。