報 文

魚油の乾燥性とその改善に関する研究 (第2報)

II. 柔魚油の組成

丸 茂 秀 雄*・富 山 新 一*

Drying Property of Fish Oil and its Improvement. II

Composition of Cuttle Fish Oil

(On the Presence of Mono-and Di-Glycerides)

Hideo Marumo, Shin-ichi Tomiyama

1. 緒 言

乾性油の乾燥機構は熱重合と関連して論議されている。乾性油は乾燥では固体を、熱重合ではゲルを生成するが、いずれも分子の結合生長の現象であると云い得る。この場合の分子間の結合は、主として二重結合によつて行われるが、乾燥では酸素を含んだ形で、熱重合では直接に二重結合の炭素同志が結合してそれぞれ固体あるいはゲルになるとされている。

Bradley¹⁾の“Functionality”では Mono-functional のものはそれら自身では高分子のものを作り得ないが、two-functional のものは重合体を作り得ても生成物が一次元の分子であるため、Valence は弱く secondary であり、fusible で比較的可溶性のものが多いとされる。Functionality 3 以上のものは空間のすべての方向に分子生長を行うのでその給体の Valence は強くかつ強固な Cross-linked Structure へと生長する。例えばリノール酸エステルの Functionality はトリグリセリド3、ジグリセリド2、モノグリセリド1、メチルエステル1でありトリグリセリドのみが強固な三次元構造を形成し得る。モノ、ジグリセリドは遊離の水酸基をもつ故、トリグリセリドを形成する可能性がありジグリセリドの場合には二分子が脱水結合を行つて三次元構造をとり得る重合体へと生長することも可能である。

筆者は第1報²⁾で飽和酸を除去した柔魚油の乾燥性を試験して飽和酸含有以外の不完全乾燥性の因子が存在することを知った。熱重合によつてこの介在因子が破壊されるのは単なる二重結合による重合、揮発性物質の逸散のためではなくて重合以外の熱による化学変化による旨を推察した。

上記の乾燥理論から第1報の内容を考察すると、上記の介在因子はモノ、ジグリセリドである可能性が強い故本報ではこれらの点を中心に飽和酸含量の異なる柔魚油の組成を検討した。

2. 柔魚油の組成

工業的に得られる魚原油は酸価が比較的高いものが多い。柔魚油では酸価が50を越えるものもある。加水分解によつて遊離脂肪酸とそれに附随してモノ、ジグリセリドが生成するが、前者はアルカリ精製によつて簡単に除去されるにもかかわらず、後者はあくまで魚油中に残留する。このことは比較的不ケン化物含量の低い柔魚油ではアルカリ精製油のアセチル価(10~40)で示される。

昭和26年10月に北海道函館附近で煮取法によつて採油された酸価12.0の柔魚油をアルカリ精製、白土脱色を行つて次の性状の精製油を得た。

曇点 $^{\circ}\text{C}$: 2.0, 酸価: 1.15, ヨウ素価: 182.6, アセチル価: 12.2, 不ケン化物%: 2.26, 脂肪酸中和価: 190.2, 固体酸 wt%: 19.50, 同ヨウ素価: 12.4, 飽和酸 wt%: 16.78

この精製油の分子蒸留(5×10^{-3} mmHg)の結果を表—1に示す。分子蒸留においては不ケン化物の留出は少く殆んどが残油に残存した。(No.6-5の不ケン化物%4.08)それ故留分のアセチル価は殆んどモノ、ジグリセリドによるものと認められる。精製油の脂肪酸中和価から脂肪酸基がすべてモノ、ジグリセリドとなつた場合のアセチル価(ケン化価)を計算すると次の通りである。

モノグリセリド 302.6 (135.9)

ジグリセリド 88.6 (156.6)

各部についても同様の計算を行つて計算値を表—1に示した。表—1の各部の組成を以上から推定すると、No.6-1, 6-2, 6-3は殆んどモノ、ジグリセリドよりなり、No.6-4, 6-5は殆んどトリグリセリドよりなつていと認められる。厳密にモノ-とジグリセリドの含有

* ライオン油脂株式会社研究部(東京都江戸川区平井町3の2397)

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

量を推定することはできないが、合計して、この柔魚精製油がモノ、ジグリセリドを含んでいることは確かで、その含有量も 13% 程度と推察される。

3. 低温エステル基交換における部分的メタノリシス

外山, 土屋両氏³⁾は室温におけるオリブ油の部分的メタノリシスでは原試料よりアセチル価の高い生成油を得、メチルエステルと共にモノ、ジグリセリドが生成することを報告した。柔魚油の低温エステル基交換をナトリウムメチレートとメタノール溶液を触媒として行つて

も同様の結果が得られる。例えば表-2 の柔魚油の 10°C エステル基交換を 0.7% ナトリウムメチレートを 28, 14, 8% メタノール溶液の形で 70 hr. 静置して行い表-3 の反応油を得た。(メチルエステル % は柔魚油 II のメチルエステルの n_D^{20} 1.4620 から計算)

表-2

柔魚油	曇点 °C	酸価	ヨウ素価	アセチル 価	不ケン 化 物 %	屈折率 n_D^{20}
I	2.0	0.86	184.2	12.8	1.95	—
II	-2.0	0.25	185.2	14.0	2.32	1.4828

表-1

(M.W. : 平均分子量)

No.	沸 点 ℃	収率 %	酸価	ヨウ 素価	ケン 化価	アセチ ル 価	総脂肪酸		グ リ セ ラ イ ド 計 算 値					
							中和価	M.W.	ト リ ー		ジ 一		モ ノ ー	
									M.W.	ケン 化価	M.W.	ケン 化価	M.W.	ケン 化価
6-1	～200	6.0	3.7	157.5	189.5	122.0	220.8	254.1	799.4	210.5	563.8	199.0	327.2	171.5
6-2	201～240	1.5	11.9	154.6	174.2	—	202.6	276.9	867.8	193.9	608.9	184.3	349.9	160.3
6-3	241～260	6.0	3.8	167.7	169.2	92.1	187.9	298.5	932.6	180.5	652.1	172.1	371.6	151.0
6-4	261～280	37.5	0.5	179.3	181.8	2.1	187.5	299.2	934.7	180.0	653.5	171.7	—	—
6-5	残 油	50.0	0.4	198.1	174.0	—	182.0	308.2	961.7	175.0	671.3	162.1	—	—

表-4

* 40°C

No.	留 分			残 油					
	収 率 %	屈折率 n_D^{20}	ヨウ素価	収 率 %	曇 点 °C	屈折率 n_D^{20}	ヨウ素価	アセチ ル 価	不ケン化物 %
8-1-W	16.2	1.4649	181.3	83.0	—	1.4884	196.3	32.3	2.26
8-1-S	11.4	1.4626	149.1	88.1	—	1.4823*	149.3	47.0	2.85
8-2	43.0	1.4641	180.4	56.2	36.0	1.4765*	169.6	66.9	4.02
8-3	68.7	1.4653	182.7	30.9	—	1.4866	173.9	40.0	8.05

表-5

No.	沸 点 °C	収 率 %	酸 価	ヨウ素価	ケン化価	総 脂 肪 酸		脂肪酸エステル計算値 ケン 化 価			
						中和価	M.W.	トリグリ セリド	ジグリセ リド	モノグリ セリド	メチルエ ステル
10-1	~200	12.0	4.2	185.2	181.6	188.8	297.2	181.7	172.8	151.6	180.3
10-2	201~240	7.3	9.8	184.5	169.2	198.6	282.5	190.3	181.0	157.4	189.2
10-3	241~260	9.0	3.0	159.2	166.8	187.8	298.7	180.4	171.0	150.9	179.4
10-4	261~280	14.8	1.4	180.2	174.2	186.4	301.0	179.1	170.8	150.0	178.1
10-5	281~300	22.3	0.7	192.6	180.2	186.9	300.2	179.5	171.2	—	—
10-6	残油	33.9	0.5	223.2	175.7	182.2	307.9	175.0	167.3	—	—

表-6

No.	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	8-1-W	8-1-W残油
発 煙 点 °C	110	110	110	180	180	200	110	200
加 熱 減 量 %	20.8	32.0	32.2	8.5	4.0	3.0	34.5	16.5

表—3

No.	柔魚油	触媒溶液 CH ₃ ONa %	曇点 °C	ヨウ素価	アセチル価	屈折率 n_D^{20}	メチルエステル%
8-1	I	28	36.5	184.0	35.2	—	—
8-2	II	14	32.0	178.9	41.6	1.4751	41.0
8-3	II	8	3.0	183.8	14.2	1.4704	66.0

反応油 No.8-1 は 25, 5°C で脱ロウを行つて脱ロウ油 No.8-1-W, 25°C ステアリン No.8-1-S, 5°C ステアリン No.8-1-SS を得た。ヨウ素価はそれぞれ 205.0 154.8, 176.0 である。No.8-1-W, 8-1-S, 8-2, 8-3 を 2 mmHg 減圧下, 油温 260°C 迄蒸留して表—4 の留分と残油とに分けた。No.8-2, 8-3 の触媒に使用したメタノール量は柔魚油 II のメタノリスの理論値の約 50, 80 % であり, 表—4 の留分もメチルエステルと認められるから, このメタノールによるメタノリシスは約 80 % 程度進行している。

表—4 No.8-2 の残油を 3 倍容のアセトンに溶解し 8 °C に 3 日間静置して析出する結晶 (収量 23.8%) をこしわけた。その性状はヨウ素価 86.6, アセチル価 86.9, 不ケン化物 % 4.81, 融点 °C 52.0, 脂肪酸融点 °C 41.0, 脂肪酸中和価 204.8 である。この結晶をアセトンで再結晶を繰返えすとヨウ素価 15.0, アセチル価 112.4, 融点 63~63.5 °C となり, この結晶 1.8246g をケン化して中和価 210.8, 融点 54~56 °C の脂肪酸 1,3896 g (76.2%) と融点 135~7°C の不ケン化物 0.1313 g (7.2%) を得た。脂肪酸はパルミチン酸と認められたが不ケン化物は確認できなかった。おそらくコレステリンであろう。コレステリンが遊離で存在したとしてもその収率を考えるとこれに基づくとアセチル価は低いから再結晶で得られたものは確かに, モノ, ジパルミチンを含んでいる。(モノ, ジパルミチンのアセチル価はそれぞれ 270.8, 91.9) 以上から低温エステル基交換柔魚油のアセチル価の上昇は不ケン化物の遊離水酸基によるよりはむしろモノ, ジグリセリドに基づくと解釈するのが妥当である。なお No.8-3 のように触媒に多量のメタノールを用いるとグリセリド間のエステル基交換は進行する余地がなくなる。ミネラルターベン懸濁触媒の反応油は原油に比較してアセチル価が 2~10 だけ高く減圧蒸留に附しても留分は得られない。

4. 飽和酸を除去した柔魚油の組成

10°C で柔魚油を 0.4% ナトリウムメチレート (30% メタノール溶液) でエステル基交換した曇点 35.0°C の反応油を表—3 No.8-1 と同様に脱ロウして次の試料を得た。

曇点 °C	-1.0	脂肪酸中和価	186.8
酸価	1.02	固体酸 wt %	4.61

ヨウ素価	209.5	固体酸ヨウ素価	12.6
ケン化価	177.2	飽和酸 wt %	3.96
アセチル価	30.8	不ケン化物%	1.98

試料の組成を表—1 と同様に検討するため分子蒸留に附した結果を表—5 に示す。(3×10⁻² mmHg) 不ケン化物 % 及びアセチル価は次の通りである。

No.10	-2	-3	-4	-5	-6
アセチル価	136.1	122.2	36.8	—	—
不ケン化物%	—	—	1.55	2.89	3.26

試料の不ケン化物は殆んど No.10-5, -6 に含まれているから, No.10-2, -3, -4 のアセチル価は不ケン化物の遊離水酸基によるよりはむしろモノ, ジグリセリドに基づいていると認められる。以上の結果から No.10-1 は殆んどメチルエステル, (n_D^{20} 1.4651), No.10-2, -3 はモノ, ジグリセリド, No.10-4 はジ, トリグリセリド, No.10-5, -6 は殆んどトリグリセリドよりなるものと考えられる。それ故この試料はメチルエステル 12%, モノ, ジグリセリド 23% 程度を含んでいる。乾燥試験ではトリグリセリドのみよりなると思われる No-5, -6 は完全に 1 ヶ月後も硬化乾燥を行うがそれ以外は甚しく粘着性を示した。

5. 柔魚油の加熱減量

第 1 報表—1 の試料及び表—4 の No.8-1-W 並びにその減圧蒸留による残油について加熱減量を測定した。試料油 100 g を 500 cc ビーカーにとり 300°C まで 30 分を要して昇温し, 同温度に 1 時間静置して重量差を求めた結果を表—6 に示す。

柔魚油ではメタノール溶液触媒を用いた反応油を試料とする場合の加熱減量は著しく高く, メチルエステルを殆んど含まない場合にはアセチル価の高い程大きくなっている。(No.1-4 アセチル価 18.0) それ故加熱減量はメチルエステル部の留去並びにモノ, ジグリセリドの熱による化学変化に基づくと認められる。後者の場合には熱分解, 加水分解, エステル化, エステル基交換, 脱水等の反応が考えられる。No.1-6 のアマニ油はアセチル価 7.6 にして加熱減量は最低である。

表—7

	酸価	ヨウ素価	ケン化価	アセチル価
アマニ油	0.4	178.0	194.4	8.0
メチルエステル	16.1	176.4	—	—
モノグリセリド	0.6	135.6	129.6	241.6

表—9

オリブ油 %	5	10	15	20	25
(F ₁ 不飽和酸 %)	(19)	(24)	(28)	(32)	(36)
1 ヶ月 30°C	(++)	(++)	(++)	(-)(+)	(-)
後塗膜 100°C	infus.	infus.	infus.	fusibl.	fusibl.

表—8

ア ニ マ 油 %	モ ノ グ リ %	メ ス テ ル %	乾 燥 状 態 30°C hr.						
			7	24	48	70	100	266	700
60	40	—	(—)	(—)	(—)	(—)	(—)	(—)	(—)
80	20	—	(—)	(—)	(—)	(—)	(—)	(++)	(++)
85	15	—	(—)	(+)	(+)	(++)			(++)
90	10	—	(—)	(—)	(+)	(++)			(++)
95	5	—	(+)	(+)	(++)				(++)
60	30	10	(—)	(—)	(—)	(—)	(—)	(—)	(+)
70	20	10	(—)	(—)	(—)	(—)	(—)	(++)	(++)
75	20	5	(—)	(—)	(+)	(+)	(++)		(++)
85	10	5	(—)	(+)	(+)	(++)			(++)
100	—	—	(+)	(+)	(++)				(++)

6. アマニ油の組成と乾燥性

メチルエステル、モノグリセリド含量 モノグリセリドはアマニ油にグリセリン 20%, カセイカリ 2% を加えて窒素気中、160°C に 1 時間グリセロリシスを行つて生成物をエーテル抽出することにより、メチルエステルはアマニ油にメタノール 100%, ナトリウムメチレート 1% を加えて 20°C で 2 時間メタノリシスを行つて調製した。性状を表—7 に示す。両者をアマニ油に配合して乾燥試験を行つた結果を表—8 に示す。

表中の記号は (—) 粘着, (+) 指触, (++) 硬化を示す。メチルエステルのみの場合はモノグリセリドの場合と全く同じである。以上からメチルエステル、モノグリセリドの単独または混合の配合総計が 25% を越える際にはこのアマニ油は硬化乾燥を行わなくなる。

5% 以下では殆んど影響はない。

F₁ 不飽和酸含量 乾性油の F₁ 不飽和酸含量がますます乾燥性、重合速度が不良となることは既に知られている⁴⁾。第 1 報表—1 中の No.1-6 アマニ油にオリブ油を加えて乾燥試験を行つて表—10 を得た。この アマニ油

は 20% 程度のオリブ油が配合されると硬化乾燥を行わなくなる。アマニ油の F₁ 不飽和酸を 15% として推定値を表—10 に示してみた。

7. 要 約

柔魚油及びエステル基交換、脱ロウによつて飽和酸を除去した脱ロウ油の組成を検討した。柔魚油にははじめからモノ、ジグリセリドが存在し、エステル基交換では更に増量しメチルエステルも生成するのを認めた。これらのトリグリセリド以外のエステルを含む試料の加熱減量は著しく高い。分子蒸留で得たメチルエステル、モノ、ジグリセリドを多く含む油部の乾燥性は甚だ不良であつた。

アマニ油の組成としてメチルエステル及びモノグリセリド含量、F₁ 不飽和酸含量の影響を試験したが、それぞれ 25%, 32% を越えると著しく乾燥性は不良となつた。以上から飽和酸を除去した柔魚油の乾燥性がなお不十分である原因を考察すると

- (1) F₁ 不飽和酸の影響を考慮する必要はあるが熱重合によつて改善されると思われぬ。
- (2) メチルエステルを殆んど含まない試料の乾燥性も不十分であり

この原因はモノ、ジグリセリドにある可能性が最も強い。

専務取締役竹井俊郎氏は終始、御鞭達を賜わり名古屋大学外山教授より御校閲を頂いた。研究課長高尾正保氏及び研究部中島昭氏は実験に助言、協力された。ここに深謝する次第である。

文 献

- 1) T.F. Bradley: *Ind. Eng. Chem.* **29**, 440(1937), **30**, 689 (1938)
- 2) 丸茂, 富山: 本誌 Vo.3. No.1.9 (1954)
- 3) 外山, 土屋: 東工試, **29**, No.2.27 (昭 9)
- 4) L.N. Anderson & J.B. Porter: *Ind. Eng. Chem.* **41**, 741 (1949)

魚油の乾燥性とその改善に関する研究 (第 3 報)

柔魚油の二塩基性酸処理

丸 茂 秀 雄*・富 山 新 一*

Drying Property of Fish Oil and its Improvement Ⅲ

Di-basic Acid Treatment 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町 3 の 2397(Lion Fat and Oil Co., Ltd., Research Departmet.

1. 緒 言

前報¹⁾²⁾までに飽和酸含量の異なる柔魚油の乾燥性及び組成について追求して飽和酸を除去した柔魚油は主と