報 文

羊毛ロウに関する研究(第5報)

羊毛ロウのケン化価, ヨウ素価の測定および従来の測定の誤差の原因について

宮 川 高 明*・大 森 昭 三*

Studies on Wool Grease V

Measurements of Saponification value and Iodine Value of Wool Grease,
and Origin of the Disagreement of these Measurements.

Takaharu Miyakawa and Shōzō Omori

緒 言

従来から羊毛ロウ(一般的には羊毛脂と呼ばれている)がその組成からは“ロウ”と呼ぶのが適当と考える)を取扱った実験において, そのケン化価やヨウ素価を測定するに当つて, 通常の油脂実験法に従つて行ふとその測定値が一定せず, 何らかの改良法を用いねばならないことが述べられてきた。

たとえばケン化価の測定に当つて, 古く Herbig¹⁾ は普通のロウ類の常法に従つて高沸点溶剤の添加を, Hilditch²⁾ は Na—エチラートの使用を, G. Hannover³⁾, 上野⁴⁾, 両氏は共にケン化時間の延長を行えばよいことを提案している。一方ヨウ素価の測定に当つては, 前述の Hannover はヨウ素価の絶対値の決定は困難であり, 使用するハロゲン溶液の濃度の大小, 反応時間の長短, さらに用いる溶剤の種類によつてもその値の異なることを述べ, Hilditch²⁾ もウイス試薬についてこの現象を認め, Normann⁵⁾ はカウフマン法, ウイス法, ブロム溶液法について比較し, いずれの場合にもこの現象が起り光線の照射によつても著しく値が違つてくることを指摘し, また最近 Punnett Rebarber⁶⁾ はハヌス法についても同様の事実の起ることを報告している。そのヨウ素価の一致しない原因については未だ充分に明らかではなく, わずかに Hannover はこの問題にふれて, 羊毛ロウ中に芳香族, あるいはハイドロアロマチックの化合物が存在し, これが置換または環の開裂によつて普通のハロゲンの附加とは別種の反応を起し, そのために条件に影響されると推定しているに過ぎない。著者等は研究を進めてゆくに当つて, これらの化学特徴を一応確実に測定すること, またこれらの誤差の原因をつきとめることが必要であつたので, ケン化価の測定を行い, さらに数

種の条件の下にケン化し, 通常のケン化法では一部加水分解し難いものが存在することをみとめ, 従来のケン化価の値の不一致はこの部分のケン化状態が条件により異なるためであることを確めた。さらにこの難ケン化部分を形成しているものはほとんど脂肪酸ではなく, 樹脂酸もしくはその酸化酸であることを明らかにした。一方ヨウ素価の測定に当つてはトール油およびコレステリン等のヨウ素価に比較的好結果を示す臭化ピリジン法⁷⁾を羊毛ロウに用いてその不飽和性をいろいろの条件下で同じ試料について検討したところ, 従来の諸研究と同一の現象を呈した。さらにその原因を調べるために各成分について検討した結果, イソコレステリンと仮称されているトリテルペンアルコール(後述)が測定の条件によつてそのヨウ素価が大きく変化することを認め, これが羊毛ロウのヨウ素価の測定値に不一致を与える要因をなすことを明らかにした。これ等の実験について報告する。

実験および考察

〔I〕 ケン化について

(1) ケン化価の測定

使用した試料 豪州産羊毛の石ケン洗浄液からドラバ

ル遠心機によつて分離した淡黄褐色軟膏状固体
上昇融点 37°C 酸価 1.7 ケン化価* 107
ヨウ素価* 28~29 ヒドロキシル価 20.5

測定法 従来のケン化価測定法と全く同じ。試料 1~2 g を 100 cc 三角フラスコにとり, 還流冷却器(長いガラス管を用いる)をつけ, 0.5 N, 1 N アルコール性カセイカリ液, 1 N ナトリウムアルコラートの 25 cc を加え一定時間湯浴中に微沸後, フェノールフタレン, チモールフタレン, 終点の判別困難のものは溶剤でうすめて滴定した。これによるケン化価は表—1の通りである。

* 大阪工業技術試験所(大阪市大淀区大仁西二丁目)
The Osaka Industrial Research Institute

* (ケン化価, ヨウ素価はこれから述べる一定条件に従つて決定したものである)

すなわち通常のケン化価測定に用いる 0.5 N alc. KOH では 8 hr たつても未だ上限値に到達しないことがわかる。約 1 N alc. KOH を用いて 4 hr 以後はほとんど同一の値を示しケン化すべき最終の点に到達していると考えられる。

最も激しいと考えられるケン化法のナトリウムアルコラートを用いても最終平衡値に達するのにやはり 4 hr 必要とする。1 N alc. NaOH を用いて 5 hr で 107.2 を示す。上述の反応条件では試料の羊毛ロウに対するアルカリの使用量は相当に過剰であり、約 8.5 倍のアルカリが用いられている。1 N alc. KOH を用いて 5 hr 反応させ、アルカリの過剰率を変化させた結果は表—2 の通りになる。

表—1 ケン化価の測定

反応試薬		alc. KOH			Na-ethyl.**
規定度 N		0.500	0.9748	1.3421	1.1112
浴 温 °C		85	85	100*	85
試 料 g		1	2	2	2
反 応 時 間 hr	1		72.2		104.1
	2		89.6		105.1
	3	58.7	105.6		105.1
	4		106.2		106.5
	5	99.1	106.8		
	6		106.5	106.8	
	7		106.7		
	8	104.3			
	12		106.9	106.9	107.8

* 100~120°C 石油ベンジンを添加したもの

** 滴定のときアルコールを加え、チモールフタレン使用

表—2 アルカリ過剰率の影響

1.3421 N alc. KOH 25 ml. 5 hr.

KOH/W.G.*	1	2	3	5	6.3
ケン 化 価	84.2	96.0	102.4	103.8	104.3
KOH/W.G.	8	cf. 2 (11 hr.)			
ケン 化 価	106.7	106.6			

* W.G. (Wool Grease) すなわち羊毛ロウの平均分子量 695 とする

表—2 によれば、過剰率が 6 以下であれば約 1 N の alc. KOH を用いても 5 hr では上限値には達し得ず、時間を長く与えれば反応は終点に達し得ることが認められる。ナトリウムアルコラートの結果と 1 N の場合との結果からアルカリによつて到達するケン化価が本試料においては 106~107 であり、1 N 酒精カリ液で 8 倍

以上の過剰率を用いて少くとも 5 hr 反応させねば一定の最終値に達し得ないことが明らかであり、羊毛ロウのケン化価測定には少くともこの条件が必要である。

あえてナトリウムエチラート、あるいは高温を用いる必要はない。

(2) 難ケン化性物質の存在の確認

前述のケン化価の測定によると本実験に用いた試料のケン化価は 106~107 の値が正しいと考えることができるが、つぎに述べる二、三の条件で行つた場合、一応平衡値に達して理論値までのケン化がほとんど進行しない。すなわち羊毛ロウ 100 g を還流冷却器を附けた容器にとり、5 N 水酸化ナトリウム水溶液 330 cc を加え、120°C でかきまぜながらケン化を行い、一定時間ごとに試料をとり、うすい硫酸で酸性化し、メチルオレンジ中性まで水洗、エーテル中脱水芒硝で乾燥、溶剤留去して得た各時間ごとの試料の酸価を測定すると表—3 の結果が得られた。

表—3 5 N 水酸化ナトリウム水溶液によるケン化

時 間 hr	1	2	3	4	5
酸 価	32.5	58.4	77.0	86.3	90.4
時 間 hr	6	8	10	11	12
酸 価	92.9	92.1	92.4	91.8	89.3

つぎに内容 10 l のオートクレイプ (かきまぜ式) を用いて羊毛ロウ 1.5 kg を 1.5 N 水酸化ナトリウム水溶液 (水酸化ナトリウム 180 g) にて温度 130~140°C、2.5~3.5 気圧で反応させ、上記の場合と同様に生成物を一定時間ごとにノズルから噴出させ、これを酸性化、水洗乾燥した試料の酸価を表—4 に示す。

表—4 加圧下水酸化ナトリウム水溶液によるケン化

時 間 hr	0	1	3	5	7
酸 価	6.1	44.3	64.2	84.5	85.2
時 間 hr	9	11	14	17	20
酸 価	85.4	87.9	88.4	90.4	90.1

また同様の反応容器を用い、1.5 kg の羊毛ロウを酸化カルシウム (純度 90%) 133 g を使用して 2.6 N 懸濁液にて 130~140°C、2.5~3.5 気圧にて反応、12 hr 後の試料の酸価を測定すると 86 の値を示しており、この三者の加水分解率はケン化価を 107 とすると約 85% 前後となる。

ここで留意しなければならないのは羊毛ロウ脂肪酸の酸および加熱に対する挙動である。この詳細については別に報告するつもりであるが、脂肪酸中にはきわめてラクトン、またはラクチド化し易い物質が含まれ、この一部にすでに桑田、石井両氏⁹⁾によつてラノパルミン酸が

見出されているのであるが、このような物質の存在のため、羊毛ロウ脂肪酸はその収得の方法によつて、得られた脂肪酸の酸価(中和価)とケン化価が著しく異なるということである。

たとえば前述の酸化カルシウムでケン化し、注意してできるかぎり穏やかな条件で酸性化して得られた試料の酸価は 86 を示すが、本試料を 1 N 塩酸と 3 hr 湯浴上で加熱すると酸価は 75 に減じ、明らかに一部の酸性基の消失が認められる。従つて留意して取扱つたとは云えその酸価からただちに分解率を求めることには多少の危険を伴う。従つて前述の三つの方法によるケン化の終点の酸価が約 90 に終っているのは、一応分解された酸性基の一部の消失によるものか、または実際の未反応部分の残存によるかは明らかでない。

これに対し、この酸化カルシウムケン化試料を乾燥後、アセトンにてソックスレを用いて抽出 16 hr、その抽出物を 0.5 N, 1 N 酒精 KOH、および 1 N Na-エチラートでケン化価を測定するとつぎの価を与える。

試料(g)	アルカリ液	使用量(cc)	時間(hr)	ケン化価
0.8302	0.5 N alc. KOH	20	0.5	13.4
1.0688	1.1 N alc. KOH	10	4	33.1
0.6037	1.0 N Na-エチラート	10	1	33.2

すなわち前二者はアルカリ消費量の約10倍、後者は約17倍の過剰のアルカリでケン化しているが、通常のケン化価測定 0.5 N の時には 13.4、比較的強い条件のケン化では 33 という値が得られ、アルカリの強さの差によつてケン化価を異にする難ケン化部の存在が認められた。しかも羊毛ロウ中の脂肪酸部と不ケン化物部の重量比が大体 1:1 であることを考え合はせると、抽出物についてのケン化価は羊毛ロウに換算すると約 16~17 となり、前述のケン化の終点の酸価約 90 と加えると、大体 107 の値となり、羊毛ロウのケン化価とよく一致する。つまり先に述べた三つの方法によるケン化の終点と考えられる加水分解物の酸価約 90 は一旦加水分解された酸性基が二次的に消失したことによる見掛けの減少ではなくてやはり比較的ケン化の困難な未分解部分の残存によるものが明らかとなり、羊毛ロウのケン化価測定のと看、ごく普通に用いられるケン化価測定用の反応試薬で定量的な結果が得られないのはこの難ケン化部の存在によるものと推察される。

(3) 難ケン化物の性状

第2節で述べた酸化カルシウムを用いてケン化した試料を乾燥後、アセトンにて抽出、その抽出物は高級アルコール、未ケン化物およびその他の不ケン化物の混合物であるが、このものはケン化価 33 の赤褐色軟膏状物質である。本物質 119 g を 40 g の KOH を溶解した約 1.8 N の酒精溶液と共に湯浴上に 18 hr 煮沸、還流さ

せた後溶剤(アルコール)を半量(約 270 cc)留去し、これを塩化カルシウム無水物 160 g の 2 N 水溶液中によくかきまぜながら加え、反応温度 60°C で約 3 hr かきまぜつづける。反応後エタノールを留去、分離する水層をデカンテーションして除き、アセトン 500 cc で 2 回溶解かつデカンテーションし、残留物をさらにソックスレを用いアセトンにて 18 hr 抽出、帯褐色粉末 38 g が不溶物として残留する。これをエーテル中に懸濁して 3 N 塩酸にて室温で酸性化、完全にエーテル層へ溶解して透明になつてから水洗、メチルオレンジで中性にしてからエーテル層を脱水芒硝にて乾燥、エーテル留去して減圧下に乾燥、黒褐色樹脂状のもろい固体 10 g を得た。

この物質は 68°C にて軟化し、この温度では曳糸性が強い。酸価: 120, ケン化価: 本物質約 0.1 g を精秤し 1 N alc. KOH 20 cc を加え 4 hr 湯浴中に還流冷却器を付けて微沸させ、ケン化終了後メスフラスコ中へ入れ 94% エタノールでうすめて、100 cc とし、この 20 cc をピペットにてとり 0.1 N 塩酸で滴定したケン化価は測定の度毎に大きく変化し、273~460 と一致しない。

(勿論不溶性物質は存在しないし、チモールフタレンの終点は明瞭に判別し得る)

ヨウ素価: 臭化ピリジン法により 0.08 N ハロゲン溶液を用い四塩化炭素中で過剰率をかえて 20°C で測定すると、ヨウ素価測定の項に示すようにこれも変化して一定値を与えない(反応時間 10 分にて 36~42)

リーベルマンストルヒ反応: 赤褐色に呈色

アルカリ、アムモニア水溶液に極めて易溶 酢酸、エタノール、アセトン、エーテルに易溶 石油エーテルに不溶(以上すべて室温)

本物質 5.3 g をアセトン 21 g に溶解、シクロヘキシルアミン 2 g をアセトン 10 g に溶解した溶液を氷冷しながら加えると 5~7°C に温度が上昇し、ゴム状物質を析出する¹²⁾。(それぞれの溶液はこの温度で沈殿を生じない)一夜放置、溶液をデカンテーションして分離、アセトン洗浄 10 回 沈殿を飽和ホウ酸液で分解、エーテル抽出、水洗、脱水芒硝にて脱水、エーテル留去して酸性物質 1.02 g を得た。

これらの諸反応はここに得られた難ケン化物の収得に先立つて比較的容易にケン化されうる部分から得られる脂肪酸について行くと全く異なつた反応を示す。

これらの諸反応の相違からも本物質は羊毛ロウの大部分を構成する脂肪酸とは異なる酸性物質であることが認められた。ここに得た試料はもちろん単一成分であるとは考えられず、幾種かの物質の混合物であろうと思われるがこれらについてなお今後のくわしい検討が必要であるが以上の定性反応から恐らくこの物質は樹脂酸、もしくはそれ等の酸化物であろうと推測される。本酸性物質が羊毛ロウ中にあつてどのような状態で存在するかについて

も明らかでないが、本酸性物質が羊毛ロウ中の難ケン化部を構成し、ケン化価測定にあたって測定値不一致の一因をなすことが推測された。

なお前記物質が加熱その他の実験操作中の二次生成物でないことはつぎの事実からも認められる。すなわち不ケン化物中最も変化し易いと期待されるイソコレステリンを 1N 酒精カリと 4 hr 湯浴上に還流加熱しても酸性物質は得られず、また前記石灰ケン化して得られた不ケン化物と、酒精カリによつて完全にケン化して得られる不ケン化物中のコレステリン含有量にその差が認められないにも拘わらず酒精カリケン化によつて得られる酸性物質中に上記樹脂状酸性物質の混在が認められ、コレステリンの二次変化ではないことが明らかである。

〔II〕 ヨウ素価の測定について

(1) 羊毛ロウのヨウ素価

緒言ですでに述べたように羊毛ロウのヨウ素価がその測定時の試薬の濃度、過剰率、反応時間、光線の有無等によつて変化し、一定の値を得ることが困難であつた。その実験条件について明確に述べた例は少いが、代表的な Normann の報告をかんたんに表に示すと表—5 のようになる。溶剤による変化では in CHCl_3 > in CCl_4 となる。著者等は二臭化硫酸ピリジンをハロゲン試薬として用い、同一羊毛ロウのヨウ素価を試薬濃度 0.05 N~0.1 N, 理論ヨウ素価に対する過剰率(計算量に対する倍率) 100~600%, 反応時間 5分~5 hr, 温度 0°C または 20°C, 全部暗所に放置して行つた。溶剤はクロロホルムと四塩化炭素による相違は表—5 と同じ傾向がみられたので本稿記載のものはすべて四塩化炭素を用いた。

表—5 羊毛ロウのヨウ素価^{5) 6)}

	CHCl_3		CCl_4		時間 hr
カウフマン法	52.0	52.6	29.9	31.6	
ウイス法	47.7	43.0	34.4	34.0	0.5
			54.9		1
ブロム溶液法			19.0		0.5
			26.0		2
			34.3		3
ハヌス法 ⁶⁾	試薬濃度強		33.8		
	" 稍弱		29.4		
	" 弱		28.3		

測定法は一般のヨウ素価測定法と同じ。

試料はケン化価の測定の時の試料と同じである。

試薬の調製は常法に従い、濃硫酸 10 g を氷酢酸 20 cc に溶解し、これにピリジン 8 g を氷冷しながら加える。一方ブロム 8 g を氷酢酸 20 cc に溶解し、これを先のピリジン溶液に滴下する。これをさらに氷酢酸でうすめ

て、使用する濃度にする。この試薬を毎回 25 cc 宛使用する。

約 160 の測定を同一試料について行つたが、後に記すようにある一つの条件下に行つた一群の測定値は比較的よく一致し、また条件を連続的に変えた一連の測定値の間には何か規則的なものが認められるが、時をかえて行つた各群相互の間では同一条件でも値は異なり、その間の関連性は全く認められず、ヨウ素価は条件によりかなり広い範囲に分散する。二、三の結果を表—6 に示す。

表—6 (イ) 同一条件で行う時の誤差(再現性)

試薬濃度	ハイポブランク cc	試料 g	過剰率	ヨウ素価
0.079 N	20.52	0.5005	170%	28.6
	20.45	0.5003	"	28.4
	20.50	0.5005	"	28.3
	20.50	0.5007	"	28.8
平均				28.5

反応時間 15分, 温度 20°C, 暗所, 誤差 $\pm 1\%$

表—6 (ロ) 過剰率*の影響

濃度 \ 過剰率%	100	150	160	180	200	230
0.034 N	23.7			25.3		26.1
0.060 N		28.9	29.2	29.8	30.4	
0.096 N	25.0				34.3	
濃度 \ 過剰率%	250	270	320	340	520	580
0.034 N		30.0		31.0		34.0
0.060 N	33.0		33.2		34.6	
0.096 N			37.6		43.6	

反応時間 15分, 温度 20°C

表—6 (ハ) 反応時間による変化 温度 0°C

濃度	過剰率%	5分	15分	30分	60分	180分
0.052 N	170		21.6		20.3	22.2
	200		20.5	22.1	21.2	
0.077 N	150	27.0	27.0	27.3	29.8	
	170	28.6	28.2	29.5	29.3	
0.083 N	150	25.4	25.4	27.4	26.9	
	200	29.5	29.7	28.0	33.3	

* 過剰率は羊毛ロウのヨウ素価(予想値)を 29 とし、これに必要なブロム量を用いたときを 100% とし、過剰率の数値の 1 の位は四捨五入した。

これらの結果および本報には記載しなかつたが約 160 程度の測定値から、ヨウ素価は試薬濃度の増加、反応時

間の延長, 過剰率の増加と共に増大することは明らかである*。

これらの測定値について統計的取扱いをすれば, 試薬の濃度は 20°C にて 0.05~0.08 N, 0°C にて 0.06~0.08 N, 過剰率は 20°C にて 150~180 %, 0°C にて 160~180 %, 反応時間は 20°C にて 15分, 0°C にて 15分~1時間という条件の下に暗所で反応させると, 大体ヨウ素価が 28~30 となる。上記の条件の制約から見ても臭化ピリジン法もヨウ素価測定の良い法ではあり得ず, また 28~30 の値も真の二重結合の表現であるか否か相当の疑問が残される。

(2) 羊毛ロウ成分のヨウ素価

測定条件による大きな変化の原因を追究するためにその成分のヨウ素価を測定した。羊毛ロウから著者の研究室で分離した脂肪酸, 高級アルコールとしてのカルナウビルアルコール, コレステリン, イソコレステリン, 前述の樹脂状物質について羊毛ロウのときと同様に行つた結果を表-7 に示す。いずれも約 0.08 N 20°C in CCl₄ である。

表-7 羊毛ロウ成分のヨウ素価

試料	過剰率%	10分	1hr	2hr	24hr
脂肪酸**	250	2.1	2.5		
	1000	2.7	2.7		
カルナウビルアルコール	1000	0.4	0.7		
コレステリン	250	62.1	62.8	64.9	
	1000	61.0	61.7	62.3	
イソコレステリン	250	104.6	122.1	130.7	185.9
	1000	192.8	209.8	228.0	305.0
樹脂状物	250	36.0			
	500	42.6			
	1000	41.7			

** 脂肪酸 A.V. 160, S.V. 181, m.p. 56.5°C

カルナウビルアルコール m.p. 68~69°C

コレステリン m.p. 144°C

$[\alpha]_D^{20}$ -39°

イソコレステリン m.p. 135~137°C

$[\alpha]_D^{15}$ +54.6°

この表から脂肪酸部, 脂肪族高級アルコール部, コレ

* 表に記載しなかつたが酢酸水銀添加の場合にも同傾向を示す。

ステリン等はその反応条件によつてほとんど変化せず, イソコレステリンが激しく変化することが認められた。イソコレステリンは正確にはラノステリンとアグノステリンの分子混合物¹⁰⁾であり, その構造は最近の研究¹¹⁾によつてほとんど明らかとなつたがその反応性については

ラノステロール

環内の二重結合は不活性であり, 側鎖中の二重結合は活性であると云われているがその他は未だ将来に残された問題で十分に明らかではない。とに角これが羊毛ロウ中にあつてそのヨウ素価を大きく変化させる一つの主要の要素であることは明らかである (羊毛ロウ中の含有量約 10%)

総 括

(1) 羊毛ロウのケン化価は 1N 酒精カリで 5hr 以上反応させれば一定値が得られる。

(2) 難ケン化性物質が存在しこれがケン化価の測定値を変化させる一因であり, この部分を形成するのは脂肪酸ではなく樹脂酸である。

(3) ヨウ素価は臭化ピリジン法でも条件によつて左右され絶対値の測定ができない。イソコレステリンがその主要原因をなす。(昭和29年3月8日受理)

文 献

- 1) Herbig, *Chem. Rev.*, **13**, 304(1906)
- 2) Hilditch, *J.S.C.I.*, **54**, 398T (1935)
- 3) G. Hannover, *Fette u. Seifen*, **43**, 221(1936)
- 4) 上野誠一, 化学実験学 天然物取扱法 III p.660
- 5) Normann, *Fette u. Seifen*, **46**, 273 (1939)
- 6) Punnett, Rebarber, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **29**, 414 (1952)
- 7) 例えば Pasternack, Burt, *Biochem. Z.*, **223**, 445 (1930)
M. Yasuda, *J. Biol. Chem.*, **94**, 401(1931-1932)
R. Rowe et al. *I. E. C. Anal. Ed.*, **16**, 371(1944)
- 8) 桑田, 石井, 工化, **39**, 672, 745 (昭11)
- 9) Truter, *J. Appl. Chem.*, **1**, 452 (1951)
ibid, *Suppl. Issue*, 81 (1951)
- 10) Windaus *Z. physiol. Chem.*, **190**, 55 (1930)
- 11) Curtis et al. *Nature*, **170**, 321 (1952)
Ruzicka et al. *Helv.*, **35**, 2073 (1952)
- 12) Sanderson, *J.A.C.S.*, **70**, 334, 339, 2079 (1948)