トール油に関する研究(第1報)

本邦産トール油の性状および脂肪酸成分

松 本 太 郎* 平 井 長 一 郎*

Tall Oils I.

Properties and Fatty acid components of some Japanese Tall Oil.

Taro Matsumoto and Choichiro Hirai

トール油はクラフトパルプ製造の際木材中にある脂肪性物質がアルカリ液による木材蒸解作業によつてソーダ塩として分離されるもので、脂肪酸、樹脂酸および不ケン化物からなっているがその組成についての研究も種々あるが文献によつて二、三を掲げると表—1の如くで、脂肪酸、樹脂酸および不ケン化物の割合もまちまちである。また含まれる脂肪酸の組成も文献によつて二、三をあげると表—2の如くでオレイン酸、リノール酸を主成分とするもの、オレイン酸、リノレイン酸を多く含むもの、リノール酸を80%近く含むもの等あり、また含有される脂肪酸もこれらの外ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、リグノセリン酸、カルナウバ酸等の飽和酸やパルミトオレイン酸、トールオレイン酸、エルミン酸、リシノレイン酸等不飽和酸、水酸化酸の存在も発表されている。

表—1 トール油の組成

研究者	脂肪酸 %	樹脂酸 %	不ケン化物 %
Wallach ²⁾	18	58	24
"	50	35	15
Anderson 等 ³⁾	36~45	38~46	9~23
Rupmpel ⁴⁾	45~60	30~45	7~12
著者等*	40	48	12

表—2 トール油中の脂肪酸組成

研究者	飽和酸 %	オレイン酸 %	リノール酸 %	リノレイン酸 %	原料産地
Anderson等 ³⁾	6~8	41~48	52~45 (13~9)	なし	アメリカ
Nisen ⁵⁾	なし	22.7	71.3	6.0	ドイツ
Alford ⁶⁾	なし	43.6	19.9	36.5	アメリカ(?)
Sandström等 ⁷⁾	4.8	41.3	47.6	6.3	スエーデン
著者等*	5.6	56~58	36~38 (13~14)	なし	日本

() 内は共ヤク酸(%), *今回測定のもの。

*日本大学工学部工業化学教室(東京都千代田区神田駿河台) Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Nihon University

以上の如くトール油の組成は研究者によつて種々異つた値が発表されているが、これは使用木材の種類、生育地域および条件¹⁾や蒸解作業の条件によつても異つてくるが、我国においても近年クラフトパルプの生産は著しく増加しトール油もまた相当量副産されているが、これについての研究はほとんど発表されていない。よつて著者等はまず本邦の一製紙工場にて副産されたトール油についてその性状および脂肪酸成分を検討した。

実験およびその結果

本研究に使用したトール油は大昭和製紙株式会社(静岡県)において赤松を原料としたソーダ塩で入手したものでこれを希塩酸にて分解しキョウ雑物を別して試料とした。

試料は常温にて結晶を多量に含んだ赤褐色粘稠な液状で特有の臭気をもっておりその性状はつぎの如くである。

d_4^{30} 1.0020, n_D^{30} 1.4808, $[\alpha]_D^{20} = -2.3$ (3.0% クロロ

図—1

表 — 3 トール油メチルの分留

留 分	留 出 温 度 °C/6 mmHg	収 量 %	n_D^{20}	d_4^{20}	酸 価	エステル価	不ケン化物 %	樹脂酸%*	脂肪酸メチル %**
1	~ 160	1.9	1.4796	0.9205	7.2	94.8	46.8	4.2	49.0
2	160 ~ 178	3.2	1.4713	0.9092	8.8	134.5	24.2	5.0	70.8
3	178 ~ 190	5.4	1.4678	0.9095	10.2	175.8	0.9	5.7	93.4
4	190 ~ 200	7.1	1.4663	0.9038	12.6	169.0	0.4	7.2	92.4
5	200 ~ 210	5.0	1.4679	0.9063	15.1	166.1	0.1	8.6	91.3
6	210 ~ 215	8.5	1.4693	0.9112	19.5	160.3	0.2	11.1	88.7
7	215 ~ 220	7.8	1.4672	0.9308	32.6	141.9	0.4	18.5	81.1
8	220 ~ 230	5.2	1.4463	0.9747	61.3	86.4	14.4	34.6	51.2
残留物		56.1	—	—	123.6	16.4	16.8	72.9	10.3

* 樹脂酸の酸価 176.5 として酸価より算出 ** 樹脂酸および不ケン化物の残を脂肪酸メチルとして算出

ホルム溶液), 中和価 186.0, エステル価 2.4, ヨウ素価 124.4 (Wijs 法), 不ケン化物 12.0%

このトール油をケン化して不ケン化物をエーテル抽出して除去し, 脂肪酸, 樹脂酸は硫酸触媒 (1.5%) でメチルエステル化してエステル化しにくい樹脂酸を水酸化ナトリウム液で分離する。得られる脂肪酸および樹脂酸の性状はつぎの如くである。

	収量%	n_D^{20}	$[\alpha]_D$	中和価	ヨウ素価
脂 肪 酸	45.5	1.4694	—	198.7	119.4
樹 脂 酸	54.5	—	-10	176.5	136.8

紫外外部吸収スペクトル トール油および分離した脂肪酸, 樹脂酸ならびに不ケン化物の紫外外部吸収をエタノール溶液で測定すると 図—1 の如き吸収曲線を示す。

トール油の比吸収係数は 241 m μ : 20.6, 235 m μ : 19.5 (以上極大), 248.5 m μ : 15.6 でアビエチン酸の吸収が表われている。

脂肪酸の吸収係数は 228 m μ 5.65 の極大で共ヤクジエン酸 (233 m μ) として計算するとその含有量は 4.9% となる。この共ヤクジエン酸は木材蒸解処理の際強アルカリの存在で 167°C に 2 時間保たれるのでその際異性化されたものかも知れない。

分離した樹脂酸の比吸収係数は 234 m μ : 40.3, 241 m μ : 43.3 (以上極大) 248.5 m μ : 31.3 でアビエチン酸の吸収の型を示しその量⁸⁾は 44.4% であるが, トール油の比吸収係数と分離した脂肪酸および不ケン化物の比吸収係数から残部である樹脂酸の比吸収係数を算出するとアビエチン酸の量は 31.1% (トール油に対し 14.9%) となる。分離した樹脂酸がアビエチン酸含有量大なる値を示すのはメチルエステルによる分離操作中に変化しやすい樹脂酸がアビエチン酸に異性化したと考えられる。

不ケン化物の比吸収係数は 234 m μ : 13.9, 243 m μ : 14.3, 250 m μ : 12.3 の極大を有す。

メチルエステルの減圧蒸留 トール油を硫酸触媒でメチルエステルとなした試料 205 g (酸価 108.6) をクラ

イゼンフラスコにて減圧蒸留すると 表—3 の如き結果を得る。

減圧蒸留の結果は 230°C までに全試料の約 44% 留出するが脂肪酸メチルが約 82% をしめ全脂肪酸メチルの 86% は留出される。留出温度の低い留分にはテルパンを主とした不ケン化物が多く含まれる。樹脂酸は留分のはじめより含まれるが留出温度が高くなるに従って多くなり蒸留残留物の主成分をなしている。留出量の多い 178~220°C 留分は不ケン化物, 樹脂酸の比較的少ない区分である (計算値収量 33.8%, 脂肪酸メチル 88.9%, 樹脂酸 10.8%, 不ケン化物 0.35%)。

脂肪酸の確認 不ケン化物をエーテル抽出除去してメチルエステル化によつて分離した脂肪酸 (中和価 198.7, ヨウ素価 119.4) は鉛塩エタノール法によつて固体酸と液体酸に分離するとつぎの如くである。

	収量%	n_D^{20}	中和価	ヨウ素価
固 体 酸	6.2	—	193.3	12.4
液 体 酸	93.8	1.4794	199.0	121.9

この固体酸のヨウ素価が液体酸の混在によるものとすれば飽和酸の量は全体の 5.6% となる。

つぎに脂肪酸をエチレングリコール-水酸化カリによつて 30 分加熱異性化して紫外外部吸収を測定すると比吸収係数は 229 m μ : 41.2 の極大を示し, 268 m μ 附近には吸収の極大を表わさない。229 m μ の吸収をリノール酸によるものとすればその量は 35.8% である。

表—4 トール油脂脂肪酸メチルの分留

留分	留出温度 °C/5 mmHg	収量 %	n_D^{20}	d_4^{20}	ケン化 価	ヨウ素 価
1	173~181	23.6	1.4525	0.8751	190.4	114.1
2	181~185	28.5	1.4549	0.8780	189.6	112.8
3	185~190	29.7	1.4554	0.8793	185.3	127.0
4	190~195	8.0	1.4579	0.8884	183.0	130.2
5	195~205	4.2	1.4651	0.8982	180.8	133.4
残留物		6.2	—	—	165.4	60.6

ついで前記同様の操作によつて得られた固体酸を含んだ脂肪酸メチル (n_D^{20} 1.4619, ケン化価 183.7, ヨウ素価 113.9, 酸価 1.1) 75 g をクライゼンフラスコにて減圧分留すると表—4 の如き結果を得る。

留分 1 より得られる脂肪酸を鉛塩エタノール法によつて分離すると固体酸は収量 2.4% で中和価 208.3, ヨウ素価 16.4 でこれを氷冷メタノールにて再結晶を繰返して融点 62°C, 中和価 216.6 のリン片状結晶 (0.1 g) を得る。これは純パルミチン酸と混融しても融点降下しない。液体酸はエーテル溶液で冷却下に臭素を滴下しても沈殿を生じないのでエーテルを減圧下に除去し石油エーテルを加えると白色沈殿を生ずる (収量 38%)。これをロ別して石油エーテルにて再結晶すると融点 113~114°C の光沢ある結晶を得る。これは純リノール酸四臭化物と混融しても融点降下しない。

留分 2 より得られる固体酸 (収量 1.8%) で再結晶で純パルミチン酸と混融しても融点降下しない融点 61°C のリン片状結晶 (50 mg) を得る。

留分 3 より得られる固体酸は収量 1.7%, 中和価 194.9 でこれを 95% エタノールにて再結晶を繰返して融点 68~69°C, 中和価 197.0 のリン片状結晶を得る。これは純ステアリン酸と混融しても融点降下しない。

留分 2 および 3 の液体酸は合してその一部をエーテル溶液にて冷却下に臭素を滴下しても沈殿を生じない。他の一部 (15 g) を石油エーテル溶液にて冷却下に臭素を滴下すると沈殿が得られ (収量 3.9 g) これをロ別してエーテル-石油エーテルにて再結晶すると融点 113~114°C の光沢ある結晶が得られ、純リノール酸四臭化物と混融しても融点降下しない。また他の一部をアセトン溶液にて亜硝酸ガスを作用して生成物 1.8 g を得、これを 80% エタノール, 含水アセトンにて再結晶して融点 42~43°C, 中和価 198.1, ヨウ素価 89.0 の結晶 (0.8 g) を得る。これは純エライジン酸と混融しても融点降下しない。

蒸留残留物は黒褐色固状でこれより得られる脂肪酸を 99% エタノール, 含水アセトンより再結晶を繰返して融点 82~83°C, 中和価 151.8 のリン片状結晶を得る。これは純リグノセリン酸と混融して融点降下しない。

以上の結果飽和酸としてパルミチン酸, ステアリン酸およびリグノセリン酸を, 不飽和酸としてオレイン酸およびリノール酸を確認した。

脂肪酸の組成を飽和酸, オレイン酸, リノール酸からなるものとすればその割合をヨウ素価より算出するとオレイン酸 56.6%, リノール酸 37.8 となる。

総括

大昭和製紙株式会社の赤松を原料としたトール油は脂肪酸 40%, 樹脂酸 48%, 不ケン化物 12% で脂肪酸はパルミチン酸, ステアリン酸, リグノセリン酸, オレイン酸およびリノール酸を確認し, 飽和酸 5.6%, オレイン酸 56.4~58.4%, リノール酸 36%~38% の組成と認められ共ヤク酸は 4.9% (リノール酸に対して 12.9~13.6%) 含まれる。樹脂酸の 31.1% はアビエチン酸で, 不ケン化物にはテルペン類と思われる揮発性成分を 15~20% 位含んでいるようである。

(昭和 29 年 8 月 31 日受理)

本研究の試料や御援助を得た大昭和製紙株式会社斎藤喜久蔵氏および脂肪酸の純品を頂いた工業試験所土屋知太郎氏に感謝する。(本会春季講演会講演 (一部) 昭和 29 年 4 月)

文 献

- 1) W. Asche, W. Sandermann, *Das Papier*, **7**, 6(1953)
- 2) J.A. Wallach, *Soap*, **13**, 31, 73(1937)
- 3) R.H. Anderson, D.H. Wheeler, *Oil & Soap*, **22**, 137(2945)
- 4) W. Rumpel, *Mitt. Chem. Forsch.-Inst. Ind. Osterreich.*, **3**, 47(1949); *C.A.*, **43**, 8676(1949)
- 5) H. Niesen, *Fette u. Seifen.*, **44**, 426(1937), **47**, 296(1940)
- 6) E.C. Alford, *Paint Varnish Production Mgr.*, **22**, 87, 90, 92(1942)
- 7) G. Sandström, M. Sandström, *Svensk Pappers-tidn.*, **47**, 381(1944); *C.A.*, **39**, 187(1945)
- 8) G.C. Harris, T.F. Sanderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3671(1948)

業界展望

ダイズ製油

中 村 三 男*

緒 言 昭和 26 年朝鮮動乱拡大化の予想に端を発する世界的な備蓄競争により多量の油脂原料を輸入した我

*豊年製油株式会社

国製油界はその後朝鮮休戦会談を反映する国際相場の急落により未曾有の大打撃を受け、以来約 2 ケ年近い苦難期を招来し、この間業界の自然淘汰が行われ実力ある業