報 文

米ヌカ内における油脂分の酸価調節に関する研究(第6報)

酸価上昇反応における油脂分の性状変化

木 村 午 朗*

Studies on the Regulation of Acid Value of Fatty Matter in Rice Bran. VI.

On the Properties of Fatty Matter in the Reaction of Acid Value Increase

Gorō KIMURA

Abstract

Treating a large quantity of different kinds of rice bran in large tubes of thin steel plate, an examination was made on the effect of lipase on the hydrolytic velocity of fatty matter, on the variation of oil content and on its transformation due to the lapse of reaction time by measuring different kinds of constants and by fractional distillation. Of the fatty acids that constitute rice bran oil, an investigation was conducted to determine which fatty acid was selectively hydrolyzed.

As a result it was found that the diameter of steel tubes and the location showed no difference on effect as was in the case of our fundamental research. As reaction time lasts longer free fatty acid content increases, but the amount of unsaponifiable matter, iodine value and peroxide value remain at almost definite values, and only a small amount of hydroxy acid is produced. When free fatty acid content is 75%, acetyl value becomes 45~50, but when free fatty acid content is more or less than 75%, acetyl value decreases. It is presumed from this tendency of increase and decrease of acetyl value that the hydrolytic mechanism of fatty matter by lipase comes about by stepwise. In the case of the first step of reaction, an experimental formula exists between free fatty acid content and specific gravity or refractive index. In the case of the latter step of reaction wherein free fatty acid decreases after increasing once, however, no experimental formula exists. This comes from the formation of ethyl ester. As a result of analysis, by distillation under reduced pressure, the composition of the fatty matter after 140 hours' reaction time, the presence of ethyl ester was confirmed. It is considered that from the carbohydrate that co-exists in rice bran, ethanol is formed by alcohol fermentation, which in turn, produces ethyl ester by the synthetic action of lipase. No ethyl ester existed, however, in a sample oil after 70~80 hours' reaction. The oil content decreases initially about 0.1~0.2% but after that there is a tendency of a slight increase. Of the fatty acids that constitute rice bran oil, those that are to be subjected to selective hydrolysis by lipase are palmitic, oleic and linolic acids in order.

緒 言

米ヌカ内におけるリパーゼの油脂分解作用の検討を多量の米ヌカを処理して行なった。予備実験として、基礎研究におけるガラス試験管を大型の鉄製反応管に代え、両者の加水分解反応を比較し、反応管の材質、シメンシヨンおよび管内における位置の差異が分解速度に及ぼす

影響を検討し、既報の基礎実験結果の再現性を認めた。さらにリパーゼの分解作用による油脂分の性状変化を検討し、米ヌカ内にて油脂分を遊離脂肪酸に急速分解させる場合は、特異な脂肪酸の性状変化を認めなかったが、ある特定条件下では遊離酸含量がいったん増加後、減少することがあり、この場合エチルエステルの生成を確認した。なおいずれの原料ヌカの場合も含油量はわずかながら増加の傾向を示し米ヌカ油組成脂肪酸のうち、選択的加水分解を受けるのはパルミチン酸であり、つぎにオレイン酸、リノール酸の順であることがわかった。

* 東洋高圧工業株式会社中央研究所(横浜市戸塚区公田町)
Central Research Laboratory Tōyō Kōatsu Industries, Inc.

予 備 実 験

I. ガラス試験管と鉄製反応管との比較

この両者に試料米ヌカとして無フルイと 20 メッシュ通過の 2 種を用い、含水量は 12.5% と 20.5%, 見掛け比重は 0.68 と 0.79 に充テンし、37.5°C にて遊離脂肪酸含量の増加を検討した。鉄製反応管は一端を封じた内径 30, 44, 80 mm, 各長さ 400 mm の軟鋼管を用い、従来の基礎研究に用いたガラス試験管と比較した。この結果を表-1, 2 に示した。

すなわち、フルイ分けした米ヌカ粒径の小さいほど、また含水量 20.6%, 見掛け比重 0.79 とそれぞれ大きい方が分解速度が速く、既報の基礎研究結果の再現性を確認した。両反応管にて同種の米ヌカを同一条件で実験した場合、分解速度はまったく一致し、鉄管使用の悪影響は認められなかった。また見掛け比重同一の場合、管径の大きいほどわずかながらリパーゼの分解速度が速かった。

表-1 ガラス試験管と軟鋼鉄管との比較^{*1}

管の種類	ガラス試験管 (内径 20 mm)				軟鋼鉄管 (内径 20 mm)			
	フルイの種類		20メッシュ通過		フルイ		20メッシュ通過	
含水量 %	12.4	20.4	12.6	20.4	20.4	12.6	20.4	20.4
反応時間(hr)	FFA %							
0	66.5	66.5	69.6	69.6	66.5	69.6	69.6	69.6
23	72.8	78.3	77.0	80.8	78.2	78.1	80.9	80.9
47	75.4	83.6	79.8	84.9	83.6	80.1	85.8	85.8
66	78.3	88.0	82.3	89.5	87.4	82.8	89.7	89.7

^{*1} 見掛け比重 0.68 に充テンした。

表-2 軟鋼鉄管の内径の影響^{*2}

鉄管内径 (mm)	80		44		30	
見掛け比重	0.79	0.68	0.79	0.68	0.79	0.68
反応時間 (hr)	FFA %					
0	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6
17	51.2	50.9	51.0	49.8	50.7	49.6
42	67.5	66.5	67.3	65.8	67.2	65.3
66	76.2	75.8	76.2	75.7	75.7	75.2

^{*2} 各試料の含水量は 20.6% である。

II. 大型鉄管内の分解作用

本実験に用いた装置は、1/4 HP かきまぜ器付きの鉄製水ソウ (100 cm ϕ $\times$ 100 cm) に、上下フタ付きの円筒型鉄管 (25 cm ϕ $\times$ 130 cm $\times$ 0.5 mm) を 3 本とり付け、水ソウ内面に防腐塗料を塗布したものである。水ソウの加熱はガスと電気を併用し、自動温度調節器を付した。この鉄管 1 本には米ヌカ約 30 kg が入る。水ソウはあらかじめ所要温度 37.5°C に調節しておく。別に米ヌカを鉄板上に薄く広げ、かきまぜながらこれに所要量の水を散布し、さらによくかきまぜ混合した後、これを反応鉄管中に装入し、コン棒でつきながら充テンする。その後、

上フタ (ガス逃散の小穴付き) をとり付けて所要時間放置する。米ヌカ充テン層が 37.5°C となるに要した時間は 20~30 min である。

このような大型鉄管内において分解反応が充テン層の位置により影響されるか否かを検討するため、試料米ヌカとして俵入れ無フルイのままのものに水分 10 wt% を添加し、かきまぜ混合しこれを見掛け比重 0.69 に充テンした。その結果は表-3 に示すとおりで各時間とも米ヌカ層の位置による差異はほとんど認められなかった。

表-3 大型鉄管内の位置別、分解作用差異の有無

位 置 別	上部の端	上部の中心	下部の端	下部の中心
反応時間 (hr)	FFA %			
0	73.8	73.8	73.8	73.8
24	82.5	82.5	83.0	83.4
44	84.8	85.3	85.2	85.3
48	86.6	87.2	86.9	87.6

実 験

前記の大型鉄管に各試料米ヌカを 20 kg, 見掛け比重 0.69 に充テンし、37.5°C にてリパーゼの分解反応による油脂分の酸価上昇反応を行なった。

試料の作製

玄米の産地は北海道石狩産である。札幌市中の数カ所の精米所より搗精直後の米ヌカを購入し、室内自然放置により油脂分の酸価上昇したもの 3 種を用いた。フルイ分けはすべて 28 メッシュのフルイを用いた。

1) 高酸価ヌカ (水分 12.5%, 含油量 18.9%, この遊離脂肪酸含量 80.2%) を残留 15.6% と通過 84.4% にフルイ分けし、このフルイ通過と無フルイのままの米ヌカからつぎの 3 種の試料を作製した。

1-a): フルイ分け通過の米ヌカに水分 10 wt% を添加し、かきまぜ混合し含水量 20.4% にしたもの。

1-b): フルイ分け通過のままの米ヌカ, 含水量 12.5%。

1-c): 無フルイのままの米ヌカ, 含水量 12.5%。

2) 中酸価ヌカ (水分 12.5%, 含油量 18.7%, この遊離脂肪酸含量 37.7%) を残留 19.0% と通過 81.0% にフルイ分け、これよりつぎの 3 種の試料を作製した。

2-a): フルイ分け残留

2-b): フルイ分け通過

2-c): 無フルイのまま

3) 低酸価ヌカ (水分 12.5%, 含油量 18.8%, この遊離脂肪酸含量 9.1%) を残留 21.0% と通過 79.0% にフルイ分けし、これよりつぎの 3 種の試料を作製した。

3-a): フルイ分け残留

3-b): フルイ分け通過

3-c): 無フルイのまま

各反応時間経過後、反応鉄管の下部より各試料 0.5~1 kg 採取し、100~105°C の電気乾燥器内にて乾燥後、大

型ソックスレー抽出器によりベンゼンを用いて抽出し、抽出液は水洗後、無水ボウ硝により乾燥し、ベンゼンを留去し、残余のベンゼンを減圧下に除去して油脂分を得た。常法により酸価、ケン化価、遊離脂肪酸含量（酸価/ケン価×100）、ヨウ素価、ロダン価、アセチル価、過酸化値、不ケン化物量、比重、屈折率を測定し、各反応時間による油脂分の性状変化を調べた。所要の試料油についてはつぎの操作により、遊離脂肪酸分を分別後または分別せずに真空蒸留法により脂肪酸成分を測定した。

遊離脂肪酸の分別法

試料油 10~30 g を精ヒョウし、100 cc の石油エーテルを用いて内容 500 cc の分液漏斗に移し、これを振りまぜて均一に溶解する。フェノルフタレインを指示薬として 1 N アルコールカリ液で滴定中和した後、蒸留水 100 cc を添加して激しく振りまぜる。グリセリドおよび不ケン化物を石油エーテルに移した後、水層を抜く。この石油エーテル層をさらに 2 回水洗し、残存セッケン分を除去する。水層には石油エーテル 20 cc を添加して十分振りまぜた後、静置分離する。この操作をさらに 2 回繰り返す。このようにして得た水層および洗水は合わせて希塩酸で分解した後、石油エーテルにて抽出し、水洗後、無水ボウ硝にて乾燥し、溶剤を湯浴上に留去し、最後にコン跡の石油エーテルを減圧下に除去し、残分を遊離脂肪酸分とする。

実験結果とその考察

I. 加水分解反応における油脂分の性状変化

表-4 試料 1-a) の場合

高酸価ヌカ、フルイ通過、含水量 20.4%

反応時間 (hr)	含油量 (%)	FFA (%)	$k \times 10^{-3}$	I.V.*3	Ac. V.*4	P.O. V.*5	U.S. M.*6 (%)	d_4^{30} *7	n_D^{30} *8
0	18.9	80.8	—	107.8	37.5	1.9	6.2	0.9042	1.4676
20	18.9	85.2	13.0	108.5	30.2	—	—	0.9032	1.4672
50	19.0	88.4	10.1	109.0	28.6	—	—	0.9025	1.4668
73	19.1	90.2	9.2	109.2	24.6	2.1	6.2	0.9020	1.4666
97	19.2	90.6	7.4	109.0	25.6	—	—	0.9016	1.4664
120	19.4	90.2	—	108.0	24.4	2.2	6.0	0.9012	1.4662
142	19.3	87.7	—	105.4	24.6	—	—	0.9006	1.4660
166	19.4	84.1	—	104.7	24.1	2.4	5.9	0.8998	1.4657
194	19.5	78.2	—	103.7	25.0	2.6	5.8	0.8988	1.4653

表-5 試料 1-b) の場合

高酸価ヌカ、フルイ通過、含水量 12.5%

反応時間 (hr)	含油量 (%)	FFA (%)	$k \times 10^{-3}$	I.V.	Ac. V.	P.O. V.	U.S. M. (%)	d_4^{30}	n_D^{30}
0	18.9	80.8	—	107.8	37.5	1.9	6.2	0.9042	1.4676
20	18.9	83.3	6.9	108.0	31.3	—	—	0.9036	1.4674
50	18.9	85.1	5.1	107.5	28.3	1.8	6.0	0.9031	1.4672
73	19.1	87.1	5.5	108.2	27.8	—	—	0.9028	1.4671
93	19.1	88.9	5.6	108.4	25.8	2.0	5.8	0.9025	1.4669
120	19.0	88.3	—	106.5	24.3	—	—	0.9023	1.4668
142	19.2	87.8	—	107.0	25.0	2.2	6.0	0.9020	1.4667
166	19.3	86.6	—	107.3	24.6	—	—	0.9016	1.4665
194	19.3	86.2	—	—	24.1	2.5	6.1	0.9012	1.4663

表-6 試料 1-c) の場合

高酸価ヌカ、無フルイのまま、含水量 12.5%

反応時間 (hr)	含油量 (%)	FFA (%)	$k \times 10^{-3}$	I.V.	Ac. V.	P.O. V.	U.S. M.	d_4^{30}	n_D^{30}
0	—	79.0	—	107.0	37.5	—	—	0.9044	1.4678
20	—	81.3	5.8	107.0	32.7	1.8	5.9	0.9040	1.4675
50	—	83.6	5.0	106.5	28.8	—	—	0.9034	1.4673
73	—	85.5	5.0	107.5	27.4	1.9	5.9	0.9031	1.4672
97	—	86.3	4.5	107.8	26.3	—	—	0.9027	1.4671
120	—	85.6	—	109.2	27.0	2.1	5.9	0.9026	1.4670
142	—	85.9	—	108.3	25.5	—	—	0.9023	1.4669
166	—	85.0	—	107.0	25.6	2.3	5.8	0.9020	1.4667
194	—	84.4	—	—	25.1	—	—	0.9016	1.4665

表-7 試料 2-a) の場合

中酸価ヌカ、フルイ残留、含水量 20.4%

反応時間 (hr)	含油量 (%)	FFA (%)	$k \times 10^{-3}$	I.V.	Ac. V.	P.O. V.	U.S. M. (%)	d_4^{30}	n_D^{30}
0	—	35.6	—	107.0	20.3	1.7	6.0	0.9144	1.4715
20	—	45.8	8.6	109.0	28.2	—	—	0.9126	1.4780
50	—	56.7	8.0	108.5	32.2	1.9	6.0	0.9100	1.4699
73	—	63.2	7.7	110.3	38.8	—	—	0.9084	1.4694
94	—	67.5	7.3	109.3	43.2	2.2	6.1	0.9075	1.4691
120	—	71.7	6.9	109.8	48.3	—	—	0.9067	1.4687
143	—	74.1	6.4	—	53.2	2.2	6.2	0.9063	1.4685

表-8 試料 2-b) の場合

中酸価ヌカ、フルイ通過、含水量 20.4%

反応時間 (hr)	含油量 (%)	FFA (%)	$k \times 10^{-3}$	I.V.	Ac. V.	P.O. V.	U.S. M. (%)	d_4^{30}	n_D^{30}
0	18.7	38.9	—	108.3	23.8	1.7	5.9	0.9135	1.4712
20	18.5	51.8	11.9	108.0	30.3	—	—	0.9106	1.4702
50	18.7	66.9	12.2	109.0	36.7	1.9	5.9	0.9075	1.4692
73	18.9	75.0	12.2	108.3	47.2	—	—	0.9063	1.4684
94	19.0	80.1	11.9	110.0	43.2	2.1	6.0	0.9056	1.4680
120	19.0	84.0	11.2	109.1	38.7	—	—	0.9046	1.4677
143	19.0	86.5	10.6	110.2	32.3	2.1	5.8	0.9040	1.4674

表-9 試料 2-c) の場合

中酸価ヌカ、無フルイのまま、含水量 20.4%

反応時間 (hr)	含油量 (%)	FFA (%)	$k \times 10^{-3}$	I.V.	Ac. V.	P.O. V.	U.S. M. (%)	d_4^{30}	n_D^{30}
0	18.1	37.7	—	108.0	23.7	1.7	5.9	0.9140	1.4713
20	18.0	47.8	8.8	108.0	28.1	—	—	0.9121	1.4706
50	18.1	59.3	8.5	109.2	32.1	1.8	5.8	0.9095	1.4697
73	18.2	66.2	8.4	108.8	43.2	—	—	0.9080	1.4692
94	18.3	71.0	8.2	110.0	43.1	2.0	6.0	0.9071	1.4687
120	18.3	75.2	7.7	109.0	43.4	—	—	0.9062	1.4684
143	18.4	77.8	7.3	110.0	—	2.1	6.1	0.9056	1.4682

表-10 試料 3-a) の場合

低酸価ヌカ、フルイ残留、含水量 20.4%

反応時間 (hr)	含油量 (%)	FFA (%)	$k \times 10^{-3}$	I.V.	Ac. V.	P.O. V.	U.S. M.	d_4^{30}	n_D^{30}
0	—	8.6	—	106.5	19.0	1.5	6.2	0.9199	1.4736
24	—	27.0	9.4	106.8	22.0	—	—	0.9167	1.4723
48	—	42.6	9.7	107.8	24.6	1.7	5.9	0.9142	1.4712
67	—	50.8	9.3	108.0	27.0	—	—	0.9122	1.4704
90	—	58.8	8.9	109.1	38.2	1.8	6.0	0.9103	1.4697
120	—	67.5	8.6	107.0	44.7	—	—	0.9080	1.4690
145	—	71.4	8.0	106.5	42.0	2.1	5.9	0.9070	1.4686
170	—	76.3	8.0	107.4	32.0	—	—	0.9062	1.4683

表-11 試料 3-b) の場合
低酸価ヌカ, フルイ通過, 含水量 20.4%

反応時間 (hr)	含油量 (%)	FFA (%)	$k \times 10^{-3}$	I.V.	Ac. V.	P.O. V.	U.S. M. (%)	d_4^{30}	n_D^{30}
0	18.8	9.6	—	106.5	19.6	1.6	5.7	0.9197	1.4734
24	18.6	32.4	12.1	107.3	24.2	—	—	0.9154	1.4720
48	18.8	48.4	11.7	109.0	28.9	1.7	5.8	0.9126	1.4707
67	19.0	58.2	11.5	108.0	36.8	—	—	0.9105	1.4699
90	19.1	66.3	11.0	108.5	46.2	2.0	6.0	0.9083	1.4692
120	19.1	74.0	10.4	108.0	49.4	—	—	0.9065	1.4686
145	19.2	79.4	10.2	108.3	41.4	2.3	6.0	0.9055	1.4682
170	19.2	83.0	9.9	109.0	37.4	—	5.8	0.9046	1.4679

表-12 試料 3-c) の場合
低酸価ヌカ, 無フルイのまま, 含水量 20.4%

反応時間 (hr)	含油量 (%)	FFA (%)	$k \times 10^{-3}$	I.V.	Ac. V.	P.O. V.	U.S. M. (%)	d_4^{30}	n_D^{30}
0	18.5	9.1	—	106.2	19.2	1.6	6.0	0.9198	1.4735
24	18.4	30.1	10.9	107.0	23.3	—	—	0.9159	1.4722
48	18.4	45.0	10.5	108.3	28.7	—	6.0	0.9133	1.4709
67	18.5	54.2	10.2	107.5	35.4	—	—	0.9115	1.4702
90	18.6	62.2	9.8	109.2	43.4	1.9	5.8	0.9094	1.4695
120	18.7	70.6	9.4	108.0	48.8	—	—	0.9073	1.4688
145	18.7	75.7	9.1	107.0	42.0	2.2	6.0	0.9062	1.4684
170	18.8	79.7	8.8	108.1	35.8	—	5.5	0.9053	1.4681

注 *1 遊離脂肪酸含量 %, *2 反応速度定数 (hr^{-1}), *3 ヨウ素価, *4 アセチル価, *5 過酸化値, *6 不ケン化物量 %, *7 比重, *8 屈折率

高, 中, 低酸価の各試料ヌカについてその油脂分の反応時間ごとの各定数の測定結果は表-4~12 に示すとおりである。すなわち

1) 第4報¹⁾と同様に米ヌカ粒径の小さいほど, また含水量は 12.5% より 20.4% の方が油脂の分解速度が速い。低および中酸価ヌカはいずれも反応時間とともに遊離脂肪酸含量が急増し, リパーゼの分解作用が速くなる。これに対し高酸価ヌカの場合, 97 hr までは遊離脂肪酸含量を増加するが, それ以後逆にその量が減少する。特に試料米ヌカ 1-a) の場合この傾向が大きい。この原因は後述するようにエチルエステルの生成による。

2) 前報²⁾に従い, 未分解脂肪酸含量の減少率より反応速度定数を計算したが, 低, 中酸価ヌカの場合, 初期においてはほとんど一定値となり, この油脂分解反応は一次反応であることがわかる。しかし試料米ヌカ 1-a) の場合のみ異なっている。

3) ヨウ素価は各種試料とも, ほとんど一定であるが遊離脂肪酸含量の増加により, 3~4 程度の増加傾向を示す。試料米ヌカ 1-a) のみ 120 hr 以後逆に減少する。これはエチルエステルの生成によると考えられる。

4) アセチル価の変化は顕著である。アセチル価を示すものとしてはオキシ脂肪酸と, モノ, ジグリセリドとが考えられる。この値の大部分をオキシ脂肪酸によるものとすれば, 反応時間とともに増加すべきものと考えられるが, 本実験の場合このような傾向を示さない。過酸化値は僅少かつ一定値であり, 酸敗反応はほとんど生

起していないとみられることからオキシ脂肪酸の生成は微量と考えられる。

それゆえアセチル価はモノおよびジグリセリドに起因するものと考えられる。表-4~12 の結果から遊離脂肪酸含量とアセチル価の関係を図-1 に示したが, 遊離脂肪酸含量 70~75% のとき最高のアセチル価 (45~50) となり, これより遊離脂肪酸含量の多い場合あるいは少ない場合, いずれも次第にアセチル価を減少する。この傾向は明らかにモノ, ジグリセリドの生成および減少を示すものである。リパーゼの油脂分解反応は前記のように, 未分解脂肪酸 (グリセリド) の減少率から一次反応とみなされる。すなわち分解が一次反応で進行するならば部分的分解油中に相当する未変化部分により, アセチル価を示すことは当然である。このアセチル価の増減傾向から, リパーゼの油脂分解機構はつぎに示すように段階的分解反応によるものと考えられる。

図-1 遊離脂肪酸含量とアセチル価の関係

5) 不ケン化物量は 5.8~6.2% であり, 誤差範囲内の増減である。

6) 比重および屈折率は図-2, 3 に示すように両者はほとんど同一傾向である。低および中酸価ヌカの場合, 反応時間の経過とともにこれらの値の低下は, 遊離脂肪酸含量の増加と同一傾向である。高酸価ヌカの場合には 120 hr ごろから遊離脂肪酸の減少により, これらの低下は顕著となる。この傾向もエチルエステルの生成によるとすれば容易に説明できる。

比重および屈折率と遊離脂肪酸含量 (高酸価ヌカ 120 hr 以上のものを除外) の関係は図-4, 5 に示すように直線関係があり, (1) および (2) の実験式が成立する。

$$\text{比重 } d_4^{30} \text{ と米ヌカ油の遊離脂肪酸含量との間には} \\ 0.9224 - d_a = 0.000218 \times a \quad (1)$$

$$\text{屈折率 } n_D^{30} \text{ と米ヌカ油の遊離脂肪酸含量との間には} \\ 1.4744 - n_D = 0.00008 \times a \quad (2)$$

ただし a : 米ヌカ油の FFA % ($\text{A.V.}/\text{S.V.} \times 100$)

d_a : 米ヌカ油の FFA $a\%$ のときの比重 d_4^{30}

n_a : 米ヌカ油の FFA $a\%$ のときの屈折率 n_D^{30}

図-2 比重と反応時間との関係

図-3 屈折率と反応時間との関係 (記号は図-2 と同じ)

図-4 比重と遊離脂肪酸含量との関係

図-5 屈折率と遊離脂肪酸含量との関係

7) 含油量は当初の反応時間 20 hr 前後のとき 0.1~0.2% 程度減少するが、それ以後は含油量はわずかながら増加の傾向を示す (一般に得られた油分中の遊離脂肪酸含量が増加すれば含油量は減少すべきである)。分解遊離したグリセリンがそのままの形で米ヌカ中に存在するか、否かを前記の表-8 および 表-11 の反応時間 50 hr 以上経過後の処理米ヌカおよびベンゼン抽出油分について測定した。すなわちこれらのそれぞれを 10 倍量の熱水を用いてかきまぜ抽出し、抽出口液を濃縮後、ヒ素法および重クロム酸塩法によりグリセリンの定量分析を行なったが、グリセリンはまったく存在しなかった。したがって分解遊離したグリセリンは米ヌカ中で酵素またはある種の微生物により消費あるいは変質したものかまたはある種の物質と結合し、不溶生物質に変化したためと考えられる。

また各反応時間の経過による米ヌカ中の可溶性無窒素物量 (炭水化物量に相当) $[\div 100 - \{\text{含水量 (それぞれを 12.5\% に換算)} + \text{灰分} + \text{粗油脂分} + \text{粗タンパク質分} + \text{粗各分}\}]$ の変化の実測例を 表-13 に示すように 0~73 hr 繊維分まではほとんど一定であるが、94 hr 以上経過後はいくぶん減少し、アルコール発酵などによる炭水化物の変質が考えられる。これらのことから含油量が増加を

表-13 反応時間による米ヌカ中の可溶性無窒素物量の変化*

反応時間 (hr)	可溶性無窒素物量 (炭水化物量) (%)
0	34.5
20	34.5
50	34.4
73	34.1
94	32.6
120	32.3
143	31.8

注 * 前記表-8, 試料 2-b) の場合: 中酸価ヌカ, フルイ通過のもの

示すのは、米ヌカ中の炭水化物の減量による見掛け上の増加、そのほかグリセリン以外にある種の糖類と結合し、従来の方法では収得困難な脂肪酸分もリパーゼにより遊離しその結果、含油量が増加することが考えられる。この詳細は不明である。

II. 減圧蒸留法による脂肪酸分の性状の検討

つぎの 2 種の試料油につき、いったん遊離脂肪酸含量が増加した後、逆に減少する原因を検討した。

試料油 A：試料米ヌカ 1-a) (高酸価ヌカ フルイ分け通過、含水量 20.4%) 反応時間 73 hr にてその油脂分の遊離脂肪酸含量 90.2% のもの。

試料油 B：同一の米ヌカ、反応時間 194 hr にてその油脂分の遊離脂肪酸含量 78.2% に減少したもの。

各試料油 100 g を容量 200 cc のフラスコにとり、精留塔付き蒸留器を用い、減圧度 2 mmHg にて窒素ガスを通じながら第 1 回の真空蒸留を行ない、完全に脂肪酸

表-14 試料油 A の蒸留試験
第 1 回の蒸留試験

	試料油	留出油	残油
収率 (%)	—	82.0(83.2)*1	18.0 (差)
A.V.	166.3	198.4	10.6
S.V.	186.8	200.1	128.4
I.V.	109.2	112.2	—
n_D^{30}	1.4666	1.4593	—
FFA (%)	90.2	—	—

注 *1 試料油の酸価から完全留出したときの計算値
(以下同じ)

留出油の再蒸留試験

試料採取量 60 g

No.	減圧度 (mmHg)	留出温度 (°C)	A.V.	収率 (g)
I	2	~182	217.0	10.8
II	2	182~185	210.5	3.0
III	2	185~190	204.3	3.6
IV	2	190~200	198.0	2.2
V	2	200~210	200.1	20.2
VI	2	210~	199.2	16.2
残	—	—	—	4.0(差)

留分 I の再蒸留試験

No.	減圧度 (mmHg)	留出温度 (°C)	A.V.	S.V.	I.V.	収率 (g)
1)	2	~175	217.5	218.0	0	1.0
2)	2	175~178	217.4	217.5	0.1	1.0
3)	2	178~179	218.0	218.6	0.2	2.5
4)	2	179~180	218.2	218.0	—	3.0
5)	2	180~184	216.2	215.0	—	0.5
6)	2	184~188	210.0	211.0	—	0.5
7)	2	188~	206.0	206.7	128.4	0.4
残	—	—	—	—	—	1.1(差)

表-15 試料油 B の蒸留試験
第 1 回の蒸留試験

	試料油	留出油	残油
収率 %	—	82.9(70.5)*1	17.1 (差)
A.V.	141.5	149.8	17.2
S.V.	181.2	196.2	119.2
I.V.	103.7	106.5	—
n_D^{30}	1.4653	1.4564	—
FFA (%)	78.2	76.2	—

留出油の再蒸留試験

試料採取量 70 g					
No.	減圧度 (mmHg)	留出温度 (°C)	A.V.	S.V.	収率 (g)
I	2	~175	10.2	183.5	20.2
II	2	175~180	28.5	193.4	3.5
III	2	180~190	190.2	202.2	8.8
IV	2	190~200	198.2	204.2	12.3
V	2	200~210	199.2	201.2	12.4
VI	2	210~	198.0	200.1	6.7
残	—	—	—	—	6.1 (差)

留分 I の再蒸留試験

No.	減圧度 (mmHg)	留出温度 (°C)	A.V.	S.V.	I.V.	n_D^{50}	収率 (g)
1)	2	~158	0	198.0	0.1	1.4280	2.5
2)	2	158~160	0.1	196.2	0.4	1.4270	1.8
3)	2	160~165	0.5	182.3	20.4	—	2.8
4)	2	165~170	1.1	183.1	83.2	1.4301	3.3
5)	2	170~175	2.4	182.0	132.0	1.4372	2.3
6)	2	175~180	7.4	182.2	—	—	1.2
残	—	—	—	—	—	—	1.1(差)

分を留出させるため最後に油浴温度は高温に上昇させて留出油を得た。この留出油を再蒸留し、さらにこの留分 I を再蒸留した。これらの蒸留試験結果を 表-14, 15 に示した。

試料油 A の第 1 回蒸留試験およびこの留出油の再蒸留試験、さらにこの留分 I の再蒸留試験からみて、留出油の酸価、ケン化価はほとんど一致し、脂肪酸のみの成分と判定できる。留分 I の再蒸留による留分 1) および 2) は酸価 (217.5) とケン化価 (218.0) が一致し、融点 61~62°C であり、混融試験よりパルミチン酸と認められる。この結果より試料油 A 中にはエチルエステルは混在しないことがわかった。

試料油 B の第 1 回蒸留試験により得られた留出油の収率は試料油の酸価からの計算値 70.5% に対し、実際には 89.2% であった。酸価 149.9, ケン化価 196.2 から計算すると、この留分中には遊離脂肪酸 76.2%。エステル 23.8% 存在することになる。再蒸留試験の結果はいずれも、一価アルコールのエステルの存在が推定できる。特に留分 I の再蒸留留分 1) および 2) はパルミチン酸エチルエステルのケン化価の計算値、文献値の屈折率とまったく一致している。これをエタノールカリ液でケン化後硫酸分解し、95% から再結晶し、この融点および酸価の測定結果は 表-16 に示すようにパルミチン酸と認定できる。これらの結果より試料油 B 中にはエチルエステルの存在を確認した。適量の水分、温度、時間により米ヌカ中のデンプンがアルコール発酵してエタノールを生成し、リパーゼ (この場合エステラーゼと称すべきか) あるいはその他の酵素の合成作用により、遊離脂肪酸のエチルエステルを生成したものと考えられる。

III. 遊離脂肪酸の組成

表-16

	A. V.	mp (°C)
第1回再結晶	218.3	61~62
2 "	218.7	61.5~62
3 "	218.7	61.5~62

米ヌカ内の油脂分をリパーゼの作用で加水分解する場合、米ヌカ油組成脂肪酸のうち、いずれの脂肪酸が選択的に分解されるかを検討した。高、中、低酸価のフルイ分け通過の米ヌカから所要の試料油を得た。これより、前記の方法にて遊離脂肪酸を分別後、ヨウ素価およびロダン価を測定して脂肪酸の組成を決定した。

この結果は表-17に示すように、試料油中の遊離脂肪酸含量の比較的少量のときは、リノール酸に比し、固体酸、オレイン酸含量がやや(1~2%程度)多い。試料油中の遊離脂肪酸含量が増加するに従い、固体酸、オレイン酸含量は次第に減少し、逆にリノール酸含量が増加する。この固体酸の主成分はパルミチン酸である。各米ヌカ油全脂肪酸中の各脂肪酸の含有率から計算すると、最も選択的に加水分解されやすいのはパルミチン酸であり、つぎにオレイン酸、リノール酸の順になる。

表-17 分解による遊離脂肪酸の組成変化

試料米ヌカの 種類と含水量 (%)	3-b)* ¹ 20.4		2-b)* ² 20.4			1-b)* ³ 12.5	
反応時間 (hr)	24	67	0	50	94	0	73
油中の FFA (%)	32.4	58.2	38.9	66.9	80.1	80.8	87.1
遊離酸の成分	含有率 (%)						
固体酸	22.9	21.8	22.4	21.4	20.7	20.8	20.5
オレイン酸	45.1	44.0	44.6	43.8	42.8	43.0	42.5
リノール酸	32.0	34.2	33.3	34.8	36.5	36.2	37.0

注 *¹ 低酸価ヌカ, *² 中酸価ヌカ, *³ 高酸価ヌカの各フルイ分け通過のもの。

結 論

1) 既報の基礎研究におけるガラス試験管の代わりに大型の鉄製反応管を用い、各種の米ヌカを多量処理しリパーゼの分解速度に及ぼす諸因子の影響、反応時間の経過による含油量およびその性状変化、また米ヌカ組成脂肪酸のうち、脂肪酸の種類による加水分解されやすさを検討した。

2) ガラス試験管内と大型の鉄製反応管内の加水分解反応を比較した結果、鉄製反応管のジメンションおよび

管内位置による影響がまったくないことを認めた。

3) 多量の米ヌカを処理した場合でも、その粒径の小さいほど、また含水量は12.5%より20.6%が油脂の分解速度が速く、高酸価ヌカより低および中酸価ヌカの場合、リパーゼの分解速度が速く、かつ初期反応は一次反応に従い、既報の基礎研究で得た結果の再現性を認めた。しかし高酸価ヌカの場合、一度遊離脂肪酸含量を増加後、120 hr 以後その量の減少を認めた。

4) 油脂分のヨウ素価、過酸化価はほとんど一定値であり、酸敗反応の生起していないことが認められた。

5) アセチル価の増減傾向から、リパーゼの油脂分解機構は段階的分解反応によることが考えられる。

6) 比重および屈折率は同一傾向の変化を示し、遊離脂肪酸含量との間には直線関係があり、これに対する実験式を提示した。しかしこの式は遊離脂肪酸含量が120 hr 以後その量を減少した場合には適用しない。

7) 含油量は遊離脂肪酸含量の増加する当初は0.1~0.2%程度減少するのみであり、それ以後はわずかながら増加の傾向を示す。これはグリセリド以外にある種の炭水化合物と結合している脂肪酸分がリパーゼにより分解遊離するためと考えられる。

8) 高酸価ヌカの場合、反応時間80 hr までの油脂分中にはエチルエステルは存在しないが、それ以後、遊離脂肪酸含量の減少したのものにはエチルエステルの存在を確認した。これは米ヌカ中に共存するデンプンがエタノール発酵し、生成したエタノールと遊離脂肪酸がリパーゼ(この場合エステラーゼと呼称すべきか)あるいはその他の酵素の合成作用によりエチルエステルを生成したものである(詳細は後報³⁾参照)。

9) 米ヌカ油組成脂肪酸のうち、リパーゼにより選択的に加水分解を受けるのはパルミチン酸であり、つぎにオレイン酸、リノール酸の順である。

本研究は北大応用化学学科にて行なったものであり、終始御懇切な御指導を賜わった稲葉弥之助教授(現東庄中央研究所長)に深甚なる謝意を表す。日化会第5年会(1952年4月)にて口答発表した。本研究費の一部は文部省科学研究費および北販連よりの援助によった。謝意を表す。

(昭和33年11月12日受理)

文 献

- 1) 木村, 本誌, **9**, 365 (1960)
- 2) 木村, 本誌, **9**, 154 (1960)
- 3) 木村, 本誌, 投稿中