(1) 脂肪族アルコールのポリオキシエチレン誘導体について：エチレンオキシド付加モル数が増加するに従い，W.N. は直線的に増加するが，次第に直線からはずれ，極大を経て減少する。またエチレンオキシド付加モル数が100以上で，W.N. は 11~12 に収斂する傾向がみられる。

(2) CP_aE_b について：

(a) CP_a を親油基と考えると，エチレンオキシド付加モル数の増加に伴う W.N. の増大の関係は，他の非イオン界面活性剤とほとんど同様である。

(b) エチレンオキシド付加モル数の増加に対し，W.N. が直線的に増大する部分を $W.N. = A + Bn$ で表わすと， A (CP_a の W.N.) の値は $P_0 > P_1 > P_2 > P_4 > P_8$ の順に減少し， B の値については $P_1 > P_0 = P_2 > P_4 > P_8$ の関係が得られた。

(c) W.N. によって試料の水に対する溶解性を明確に分類することができた。

(3) エチレンオキシドを付加する前の原料の W.N. について，飽和直鎖脂肪族アルコールの炭素数が 16 から 18 に 2 増したときの W.N. の変化と， CP_a が CP_0 から CP_8 まで炭素数にして 24 増したときの W.N. の変化がほぼ等価であることが認められた。

文 献

- 1) H.L. Greenwald, G.L. Brown, M.N. Fineman, *Anal. Chem.*, **28**, 1693 (1956)
- 2) 飯野, 本誌, **10**, 547 (1961)
- 3) 田川, 飯野, 大庭, 本誌, **10**, 749 (1961)
- 4) 田川, 飯野, 大庭, 本誌, **10**, 696 (1961)
- 5) 田川, 飯野, 大庭, 本誌, **10**, 744 (1961)
- 6) W.C. Griffin, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **1**, 311 (1949); **5**, 249 (1954)

油脂の選択的水素添加および触媒に関する研究 (第 3 報)

選択的水素添加をした硬化油の安定性の比較

前 橋 和 友*・矢 野 元 一*

Studies on Selective Hydrogenation of Fatty Oils and Catalysts. III.

Stability Comparison of selectively Hydrogenated Fatty Oils

Kazutomo MAEBASHI and Motokazu YANO

Abstract

In order to prepare samples for stability tests, hydrogenated fatty oils were treated with boiling diluted sulfuric acid solution then followed by washing, alkaline refining, activated earth bleaching, and deodorizing. Such refining was found to be satisfactory for the purpose of eliminating copper and other pro-oxidant metals. A routine test for evaluating stability was proposed, comprising of exposing refined and deodorized specimens under direct sun light or artificial ultra violet light and determining the order of their stability by organoleptic evaluation on the slightly reverted specimens. From the results of the experiments, it was found that hydrogenated tallow, lard, finback whale oil developed reversion flavor when their peroxide value were still well under 5 m. eq./kg. Also an evaluation was made on stability of five hydrogenated finback whale oil having almost the same iodine number (68-69) prepared with Adkins, Cu-Cr (9:1), Cu-Al (3:2), Cu-Ni (9:1) and KW type catalysts.

1 ま え が き

選択的水素添加をした硬化油が安定化されるであろうことは想像できるけれども，どのように安定化されるかを比較することはきわめてむずかしいことである。安定

性比較試験法としては，A.O.M. 試験¹⁾，シャルオープン試験²⁾，検圧計法³⁾，ポンプテスト⁴⁾などが特に知られている。ところが，加工食用油脂製品を取り扱う場合にいわゆる「もどり臭」と表現される問題は，このような酸化促進による試験方法の結果とはおよそ縁遠いようなごく初期の変敗の程度であって，特に魚，鯨油の硬化油，牛油，豚油などの動物性油脂についての著者らの経験で

* 旭電化工業株式会社 (東京都荒川区尾久町 9 丁目 2850)
Asahi Electro Chemical Co., Ltd.

は、植物油と様相が異なっており、ごく低い過酸化値を示す状態のうちに独特の「もどり臭」を発生する。食品として特に考慮しなければならない点は、いかに立派な分析数値を提示しても好まれないものは失格することで、この観点からは官能試験が重大な判定の意義を持つてくる。

また食用油脂製品の多くは店頭に並べられる機会の多いものであるから、光線の影響⁵⁾は無視するわけにいかない。その場合に光線が人工光線のときもあろうし、太陽光線のときもあるはずである。他方、温度についての条件も製品の保管が悪くて 40~50°C になる場合もあろうし、加熱されて 100°C 以上になる場合も考えなくてはならない。これらのことを考慮して、著者らは脱臭した油脂製品を太陽光線および紫外線ランプの光線にあてて「もどり」を促進したもの、ならびに 99~100°C に長時間加熱して「もどり」を促進したものについて感覚試験で順位を判定し、それらを総合して安定性の程度を比較している。その結果はあくまでの比較であって絶対的な判断を示さないが、比較試験の対象として、標準になるものを入れれば、それに比較してどのように安定化されるかの指針が得られることになる。

この方法は簡単で時間的にはたとえば A.O.M. 試験で 100 hr をこえるほど安定化された油脂でも 2 日ほどの日光の照射でほとんど傾向がわかるためスクリーニング試験として有用なものと思われる。

2 試料の調製および安定性比較試験方法

微量な金属が油脂の安定性に非常な悪影響のあることは古くから知られている⁶⁾。したがって実験室的に試作したもの、あるいは工場より受け入れた硬化油はすべてまず 1% の希硫酸で煮沸して、金属セッケンを分解除去したのち、十分に湯洗淨した。つぎにわずかに酸価が上昇するからアルカリ脱酸を行ない、さらに湯洗淨ののち脱水して、1% の活性白土で 115~120°C で 10min 処理ののち、セライトをろ過助材として減圧ろ過により白土を除去した。その場合に使用する受器および以後の操作に用いたすべての器具は重クロム酸カリウム、濃硫酸の混液に浸セキしたのち、蒸留水で洗淨した。脱臭操作はレトルトのような脱臭フラスコを特別につくり、接続部分はすべて共通すり合わせとして、油脂はフラスコに入れたり出したりする以外は接続部に触れないようにして、油脂の中にそう入したものは蒸気吹き込みのキャピラリーと温度計の先端のみとした。特に高沸点のものが留出しても器壁がつかないために油脂の方に還流する現象を避けるため、脱臭フラスコの上部は赤外線ランプを用いて加熱した。脱臭条件は 5 mmHg 以下の減圧で 200~230°C, 2 hr を標準とした。脱臭処理を終了したのち送風機で風を送ってフラスコを急速に 80°C 程度に冷却し

たのち、水蒸気吹き込みを中止して減圧を破り、酸化防止剤 BHA (butylated hydroxy anisol) およびクエン酸のそれぞれ 5% プロピレングリコール溶液をピペットで正確に所要量脱臭油に加え、再び減圧下に窒素ガスを通じながらわずかに加熱し、プロピレングリコールを留出させて BHA とクエン酸の分散をはかった。添加した量は BHA 2/10⁵, クエン酸 1/10⁵ である。窒素ガスを通じつつ冷却して 40°C 付近になってから減圧を破り、脱臭油を清潔な容器に移した。

光線に対する安定性試験としては、長さ 4 cm, 幅 1.5 cm のタンザク形に切った定性口紙に 0.5 g の試料油を含浸させて、50 ml のすり合わせセン付きの広口ビン中に立てかけ、これに太陽光線を直射するか、セロファン紙で口を覆い、紫外線健康ランプの直下 50 cm のところで照射した。別に試料油を広口ビンに 8 分目入れて太陽光線に直射したものをつくり、これは臭い変化とともに味の変化試験に供した。

また加熱に対する安定性試験としては、内径 3 cm の清潔な大型の試験管に試料油を 8 分目に満し、沸騰している湯浴につけて空中から異物が落下して試料油の中に混入しないように気をつけて加熱した。湯浴にはアルマイトのナベを用いた。

いずれの試験においても毎時間ごとに臭いをかいで、少しでも「もどり臭」を感じたものから記録し、試料の半数以上に「もどり臭」を感じるようになってから、感覚試験に供した。

3 試料調製過程の金属含有量の変化

油脂の過酸化値形成に対する金属の影響について、最も効果の大きいものは銅、マンガンの類であって、銅、ニッケル、クロムがこれにつぎ、亜鉛、アルミニウム、鉛、スズは影響の少ない方である⁶⁾。KW 型触媒は銅、クロム、マンガンよりなる触媒であるから、油脂に対して影響力の大きい金属といわれるものはすべて含んでいることになる。銅は 0.2 ppm 以下、マンガンは 0.7 ppm 以下で影響があるから、たとえ触媒の微量が製品に混入しても製品の品質がそこなわれることになる。そこで、上述のような試料の調製工程で試料油の金属含有量がどのように低下するかをあらかじめ知っておく必要がある。

3.1 分析方法

最も困難な問題は油脂を灰化することである。しかも対象が油脂に微量に含有されるのであれば、灰化する手段から導入される不純物の影響の方が無視できなくなるであろう。灰化手段として入手しうる試薬の純度の程度と操作の複雑さを考慮して、もっと簡単な方法で灰化することを考えた。

定量用口紙 (東洋濾紙 No. 5 C) を短辺 2.5 cm, 長辺

10 cm の直角三角形に切り、短辺を中心として硬く巻き、長辺の方を下にして十分清潔な磁製の蒸発皿の中に立て、これを灯心として試料油を入れて点火する。金属の粉末など他の異物が蒸発皿の中に落下混入しないように十分注意する。できるだけ小さい火で静かに燃焼し、つぎに 600~700°C の電気炉に入れて 3 hr 完全に灰化するまで放置したのち、冷却して試料とする。電気炉内でも異物の落下混入がないように細心の注意を払う。50 g の試料油の燃焼には約 25 hr を要した。つぎに分析方法について詳述する。

灰化を終わった蒸発皿に H_2SO_4 (1:1) 3 ml および 10% NaClO_3 1 ml を加え、硫酸白煙まで加熱する。つぎに蒸留水で 100 ml のビーカーに検体を洗いだし、全量を約 15 ml としてこれに 10% NaNO_2 2 ml を加え 5 min 煮沸する。 NH_4OH (1:1) を加えて中和し、 $\text{N-H}_2\text{SO}_4$ 1 ml を加えて冷却する。冷却後 5% 塩酸ヒドラジン溶液 1 ml を加え分液漏斗に移し、ビーカーを蒸留水で洗浄して洗液も合わせて全量を 20 ml とする。これに 25 ppm の dithizone- CCl_4 溶液を 10 ml 加え、約 1 min 振とうして Cu^{++} を CCl_4 へ移行させ静置して CCl_4 層を分別する。 CCl_4 の層をすり合わせセンのついたエルレンマイヤーフラスコに移し、再び dithizone- CCl_4 溶液 10 ml で抽出を行なう。両方の dithizone- CCl_4 液を合わせて、光電光度計で 610 m μ , 520 m μ の吸収を測定して、Cu の量をあらかじめ作った検量線から求める⁷⁾。

Cu を除去した残りの水溶液を 100 ml のビーカーに移し、 NH_4OH (1:1) 5 ml と $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 1 g を加えて、15 min 煮沸する。この操作によって Cr^{+++} は CrO_4^{--} まで酸化される。Mn は $\text{MnO}(\text{OH})_2$ となって沈殿するから、これをロ別する。ロ液を微酸性にして 30 min 煮沸し、 NH_4OH (1:1) で中和して H_2SO_4 (1:5) または 6.6 N のものを 1.5 ml とジフェニルカルバチド 0.25% アセトン水 (1:1) 溶液 1 ml を加え、蒸留水で全量を 50 ml としたのち光電光度計で 535 m μ の吸収を測定し、あらかじめ作った検量線から Cr の量を求める⁸⁾。

前記の沈殿物について、 H_2SO_4 (1:5) 5 ml, 1% NaNO_2 1 ml を同時にロ紙上に滴下して溶解し、水でよくロ紙を洗浄する。ロ液に H_3PO_4 1 ml, $\text{N}/10$ AgNO_3 0.5 ml, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 1 g を加え 5 min 煮沸して MnO_4^- を発色させ、蒸留水で 50 ml に希釈後、光電光度計により 520 m μ の吸収を測定し検量線から Mn の量を求めた⁹⁾。

試薬はすべて特級試薬を使用した。分析方法の検討を $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を使用して既知量と分析値との対比を繰り返したところ、いずれもほとんどよく一致した。微量分析方法としては信頼できる

ものと思われる。1 例を 表-1 に示す。

表-1

条 件	銅 (γ)	クロム (γ)	マンガン (γ)
1 { 既 知 検 出	2.0 2.2	25.0 25.2	100 102
2 { 既 知 検 出	20.0 22.2	50.0 52.5	25.0 25.2

3.2 油脂中の金属含有量の検討

前述のようにして油脂を灰化する場合に使用する口紙へあらかじめ金属塩溶液をしみ込ませておき、これを十分乾燥してから灯心にして、A.O.M. 35 hr 以上の試験結果を得た精製オリーブ油を 10 g 燃焼したのち、金属量を検出した。他方ラウリン酸の銅、クロム、マンガンのセッケンを複分解法により作成して、ベンゼン溶液としてその一定量に含有される銅、クロム、マンガンの量をあらかじめ測定してから、上述の油 20 g にベンゼン溶液を加えて 80°C に加熱しベンゼンを蒸発除去して既知量の金属セッケンを油に加えた。表-2 のうち金属塩溶液添加の検出量は 3 回試験の平均値を示す。この場合は灯心の火が大きすぎたことにより、クロム、マンガンの一部を損失したものと思われる。十分注意して火を小さくすれば金属セッケンの場合のようにほとんど回収できるが、それでもわずかにクロムは損失されている。

表-2

条 件	銅 (γ)	クロム (γ)	マンガン (γ)
金属塩溶液 既 知 検 出	10.0 11.9	30.0 24.7	60.0 54.0
金属セッケン 既 知 検 出 1. 検 出 2. 検 出 3. 検 出 平均 試 料 油 検 出	18.3 18.3 19.5 16.5 18.1 —	63.2 55.7 56.7 61.8 58.5 —	17.6 17.9 17.9 17.9 17.9 —

つぎに試料の調製工程でどのように金属の量が低下するか検討すると、表-3 のようになった。すなわち、マンガンは精製の工程でほとんど認められなくなるが、銅とクロムは残っている。銅、クロムともに著しく含有量の低下するのは希硫酸洗浄のところである。

表-3

処 理 工 程	燃焼した油脂量(g)	検 出 量 (γ)			検 出 量 (ppm に換算)		
		Cu	Cr	Mn	Cu	Cr	Mn
触 媒 ロ 過 後	50	12.4	94.6	13.2	2.5	1.9	0.26
希 硫 酸 洗 浄 後	80	8.6	24.0	—	0.11	0.3	—
アルカリ白土処理後	80	5.0	7.6	—	0.06	0.1	—
脱 臭 後	80	4.0	7.6	—	0.05	0.1	—

いずれにせよ、銅、クロム、マンガンともに問題になるほど多量に含有されるものではないことが判明した。

4 試料調製の再現性

南氷洋ナガス鯨油のアルカリ脱酸白土処理を行なった同一ロットの精製油を試験硬化ソウとフラスコ装置の二つの水素添加手段に分け、これをすべて前述の調製方法によって処理し安定性を比較した。水素添加は2%のKW型触媒を使用し、 $200 \pm 2.5^\circ\text{C}$ 、4 hrの標準水素添加条件によった。この場合ガラスフラスコによって硬化したものは、酸化防止剤、クエン酸の無添加のもの（記号0）、クエン酸のみ添加のもの（記号1）と、両方添加したもの（記号2）とを用意した。表-4 はそれぞれの硬化油の分析値を示す。試験硬化ソウにはわずかにニッケル触媒が残ったもののようであった。以下分析値はすべて文献¹⁰⁾に記載の方法による。

表-4

記号	相 違 点	第 1 回 目			第 2 回 目		
		I.V.	mp	P.O.V.	I.V.	mp	P.O.V.
T	試験硬化ソウ	71.6	26.0	0.13	65.0	26.5	0.04
G	フラスコ装置	70.4	24.1	0.83	67.9	25.0	0.44
S	標準硬化油	73.3	33.4	0.12	73.3	33.4	0.46

加熱変敗の試験を行なうに、第1回目は5.5 hr、第2回目はいずれも6 hrの加熱試料について変敗の程度の順位判定を行なった。6名のパネルメンバーによって各人が最も悪いものを5とし最も良いものを1として1～5の数値をつけ、これを集計してt検定を行なった¹¹⁾。

表-5

条 件	判 定				
	悪 い				良 い
第1回	G ₀S	0.05	T.....G ₁G ₂		
(P.O.V.)	2.62	1.78	1.32	1.45	1.30
第2回	S.....G ₀	0.05	T.....G ₂G ₁		
(P.O.V.)	2.72	2.49	1.35	1.78	1.81
第2回再実験	S.....G ₀	0.05	T.....G ₂G ₁	0.01	

注)有意差なし、・0.05 ・0.01 はそれぞれ5%、1%危険率で有意差ありと判定されたものを示す。

第2回目の試料について繰り返し再調製を行ない、パネルメンバーとしてさらに6名を増して12名によって判定を行なった。試験の結果は表-5 のようになった。

結果よりKW型触媒による硬化油はクエン酸およびBHAの添加なしで、 8°C 以上も融点の高い硬化油とあまり安定性でそんな色のないことが判明した。その場合にクエン酸とBHAの添加によって、かなり安定性が增大するが、その順位は試験硬化ソウ、ガラスフラスコの順によりくなり、特にクエン酸、BHAの無添加のものまたは標準品とこれらが安定性で異なることは示されている。クエン酸、BHA単独について、安定性に及ぼす効果は判然としなが、クエン酸のみでも効果あることは興味ある点である。いずれにせよ、試料についての調製の再現性はよいようである。

5 牛脂の安定性比較試験

牛脂、豚脂、グリース類は食用、非食用の区別を問わず、特有の「もどり臭」を生じないように精製することはかなりむずかしいものである。ところが、銅-クロム触媒で水素添加するときわめて安定化される¹²⁾。KW型触媒による安定化された牛脂の安定性の比較試験はつぎのようである。

水素添加はKW型触媒2%を使用し、 $200 \pm 2.5^\circ\text{C}$ で4 hr行なわれた。ナガス鯨油の硬化油はニッケル触媒で大規模な装置で製造されたものである。いずれの硬化油も前述のように処理して試料を得た。牛脂および豚脂をそのまま脱臭までは同じように処理して、脱臭の温度条件のみ $240 \sim 250^\circ\text{C}$ 、3 hrとしてわずかに高度不飽和酸の重合を起こさせるようにはかったものを高温脱臭品とした。各試料の状況は表-6 のようであり、安定性比較前の試料の過酸化価はいずれも0.5以下であった。

日光照射2日後に口紙に含浸したものの「もどり臭」および広口ビンに入れた試料について風味の変化を調べた順位の7人による判定結果は表-7 のようになった。記号にhを付したものはKW型触媒による硬化品である。

表-6

記号	原 料 油 脂	水 素 添 加 前						水 素 添 加 後					
		I.V.	mp	ミクロ針入度	色調 (ロビボン ド 5'/4")			I.V.	mp	ミクロ針入度	色調 (ロビボン ド 5'/4")		
					Y	R	B				Y	R	B
L _a	豚 脂 a ロット	71.0	35.7	90	3.0	0.4	—	51.8	41.9	40	0.9	0.2	—
L _b	豚 脂 b ロット	62.1	30.5	147	4.8	0.7	—	54.8	34.5	106	3.4	0.5	—
C	チヨイソホワイトグリース	59.1	37.1	213	30.0	2.0	—	53.6	36.8	175	16.7	2.0	—
T _a	牛 脂 a ロット	44.9	43.4	55	30.0	3.0	—	42.8	43.3	46	22.0	3.0	—
T _b	牛 脂 b ロット	46.5	43.5	69	40.0	6.0	—	43.2	44.2	45	14.0	3.0	—
W	ナ ガ ス 鯨 油	—	—	—	—	—	—	62.5	39.9	30	12.0	1.0	0.1

注) ミクロ針入度は 1/10 mm 単位、 25°C の測定値を示す。

表-7

条 件	判 定	
	悪 い	良 い
牛脂類の比較 <div> <div>もどり臭</div> <div>風味変化</div> </div>	W.....T _a . C _h . T _{ah}T _{bh} 0.05 0.01	
	W.....T _a . C _h . T _{bh}T _{ah} 0.05 0.05	
豚脂類の比較 <div> <div>もどり臭</div> <div>風味変化</div> </div>	W.....L _a . L _{ah}L _{bh} 0.01	
	W.....L _a . L _{ah}L _{bh} 0.05	

注)有意差なし, .05 .01 はそれぞれ危険率 5%, 1% で有意差ありと判定されたもの。

また同じロットの牛脂について KW 型触媒 2%, 1.5%, 0.5%, 0.25% でそれぞれ 4hr 水素添加したもののについて安定性比較を行なってみた。試料は 表-8 のとおりである。

表-8

記号	条 件	I.V.	mp	色調 (ロビボン ド 5/4*)			ミクロ 針入度
				Y	R	B	
一	原 料 牛 脂	47.4	44.1	23.9	2.0	—	44
T ₁	2% 触媒使用	44.9	44.1	5.1	1.0	0.3	36
T ₂	1.5% "	44.9	45.6	11.1	2.0	0.7	36
T ₃	0.5% "	46.3	44.4	17.0	2.8	0.9	36
T ₄	0.25% "	46.9	45.4	18.2	2.0	0.1	36
W	ナガス鯨油硬化油	62.5	40.0	12.4	1.0	0.1	23

註) ミクロ針入度は 1/10 mm 単位, 25°C の測定値を示す。

これらについて、表-9 のような安定性の比較試験結果を得た。わずかのヨウ素価の相違によって安定性が相違していることは明りょうである。これは単に高度不飽和脂肪酸の消滅による安定性の増加と考える程度をこえているものと思われ、他の原因に由来するのではないかと推察する。

表-9

条 件	判 定	
	悪 い	良 い
紫外線 9 hr (口紙)	W . T ₄ . T ₃ . T ₂T ₁ 0.01 0.01 0.01	
日 光 2 日間 (口紙)	W . T ₄T ₃T ₂ . T ₁ 0.01 0.05 0.01	
日 光 2 日間 (風味の変化)	W . T ₄T ₃ . T ₂ . T ₁ 0.05 0.05 0.01 0.01	

注)有意差なし, .05, .01 はそれぞれ危険率 5%, 1% で有意差ありと判定されたもの。

6 銅系触媒による硬化油の安定性の比較

先報¹³⁾において銅系触媒 5 種の 硬化油 の 比較 を した が、その安定性を上述のような試験方法で比較した。この場合「もどり臭」を生じたものかいずれも似ていて順

位の判定がむずかしいため、上述のように全部の順位を 1 人が判定するやり方を避けて、Scheffe の双対実験の方法によった^{14), 15)}。本試験では結果の採点について、良いものを +1 点、悪いものを -1 点、どちらともいえないものを 0 点とした。口紙に含浸した試料を 1 日間直射日光にあてて、夕刻にいたり「もどり臭」を発したので密センをして冷蔵庫に保存し、20 名のパネルメンバーによって判定した。広口ビン中に保存したものは 2 日間の照射で全部変敗臭を発したが、その過酸化物価はいずれも 4 ミリ当量/kg 前後のきわめて低い値を示している。それらの結果を 表-10, 11, 12 に示す。

表-10

触 媒	I.V.	P.O.V.	mp
		(m equiv.)	(°C)
KW 型	69.2	0.326	25.7
Adkins	66.7	0.172	26.0
Cu-Cr	69.2	0.188	24.8
Cu-Al	69.6	0.089	24.1
Cu-Ni	68.3	0.139	30.1

表-11

主効果 (シ好度) α		主効果間の有意差検定	
良 ↑	α Adkins = 0.36	↑	q _{0.05} = 3.98
	α Cu-Al = 0.16	0.52*	Y _{0.05} = 0.482
	α Cu-Cr = 0.10	↑	q _{0.01} = 4.82
	α Cu-Ni = -0.16	0.62**	Y _{0.01} = 0.588
悪 ↓	α Kw 型 = -0.46	0.56*	

要 因	S.S.	d.f.	m.s.	F ₀	F _{0.05}	F _{0.01}
α 主効果 (シ好度)	20.62	4	5.15	6.86**	2.53	3.65
E 誤 差	59.8	80	0.748			

表-12

照射日数	KW型	Adkins	Cu-Cr	Cu-Al	Cu-Ni
照 射 前	0.326	0.122	0.188	0.089	0.139
2 日 目	4.72	4.34	3.70	4.70	3.66
3 日 目	5.28	4.88	4.00	5.16	4.64

注) 過酸化物価ミリ当量/kg

各試料について、加熱安定性の試験を行ない、香味の変化、過酸化物価、クライス定性試験¹⁶⁾の変化を追跡し

表 13

加熱時間、項目	KW型	Adkins	Cu-Cr	Cu-Al	Cu-Ni
2 hr 臭 気	±	±	±	±	±
臭 気	+	±	±	±	±
5 hr { クライス	±	—	—	—	—
P.O.V. (ME)	0.866	0.823	0.531	0.518	0.509
7 hr { 臭 気	++	+	+?	±	±
クライス	++	±	—	—	±
10 hr { 臭 気	++	+	+	+	++
クライス	++	+	++	++	±?
P.O.V. (ME)	1.18	0.945	1.24	1.32	0.622
A.O.M. (hr)	32 ¹ / ₄	36 ¹ / ₂	37.0	39 ² / ₃	33 ¹ / ₄
P.O.V.	2.41	1.75	2.18	1.89	5.31

て比較を行なうと、表-13の結果を得た。A.O.M. 試験においても過酸化価のきわめて低いときに「もどり臭」を生じ、植物油で20ミリ当量程度でA.O.M. 時間を示すものに比べると、それ以前に著しい発臭がある。

両方の実験結果を対比するとかならずしも1項目の試験結果が他の項目の試験結果の順位と一致しない。しかしながら、銅-クロム、銅-アルミニウム、Adkins 触媒による硬化油の3者の間においては安定性に大きい相違はないようで、KW 型触媒によるものはいくぶん劣り、銅-ニッケル触媒によるものは両者の中間に位するようであった。

7 あ と が き

銅を主体にした触媒による水素添加油がどのように安定化されるかの検討を行なうため、まず特に安定性を劣化させる触媒金属を除く手段および除去されうる程度の検討を行ない、あわせて簡単な金属含有量の分析方法を提示した。これらの認識に基づいて、光線照射および加熱によってわずかに変化した試料油のもどりの程度を官能試験によって順位の判定を行ない、安定化の状況を比較した。牛脂、豚脂、鯨油についてKW 型触媒の硬化油がわずかのヨウ素価の相違またはヨウ素価の相違とはほとんど無関係に安定性が顕著に異なることが判明した。また植物油に比べて過酸化価のきわめて低い状態で「もどり臭」が発生する。その原因は高度不飽和酸の酸化分解とは判断しにくく、それ以外の物質の酸化に由来するものと推察する。

本実験の金属の分析方法については山形大学小林正美教授の御助言を得、官能検査については旭電化工業株式会社松井進作課長の熱心な御援助を受けました。本研究の発表を許可せられた旭電化工業株式会社とともに両氏に深謝致します。

(昭和 36 年 4 月 18 日受理)

文 献

- 1) A.E. King, H.L. Roschen, W.H. Irwin, *Oil & Soap*, **10**
- 2) N.T. Joyner, J.E. McIntire, *ibid.*, **15**, 184 (1938); **10**, 5 (1933); **22**, 101 (1945)
- 3) W.R. Johnston, C.N. Frey, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **13**, 479 (1941)
- 4) M. Gearhart *et al.*, *J. Am. Oil. Chemists' Soc.*, **34**, 427 (1957)
- 5) G.R. Greenbank, G.E. Holm, *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 1058 (1941)
- 6) A.E. King, H.L. Roschen, W.H. Irwin, *Oil & Soap*, **10**, 204-7 (1933)
- 7) E.B. Sandell, "Colorimetric Determination of Traces of Metals", p. 300-4, Interscience Publishers, Inc., New York (1950)
- 8) *ibid.*, p. 260-4
- 9) F.D. Snell, C.T. Snell, "Colorimetric Method of Analysis", p. 390-4, D. Van Nostrand Co., Inc. (1955)
- 10) 日本油化学協会編, "油脂化学便覧", 丸善 (1957)
- 11) J.K. Krum, *Food Eng.*, **27** (No. 7), 74-83 (1955)
- 12) 村田, 前橋, 特許公報, 昭 35-15231 (1960)
- 13) 前橋, 矢野, 本誌, 未発表
- 14) H.J. Scheffe, *J. Am. Sta. Asso.*, **47** (Sept.) 381-400 (1941)
- 15) 松井, 品質管理, 日科技連, **8** (No. 3), 142 「マーガリンの味見試験」(1957)
- 16) H. Kreis, *Chemiker Ztg.*, **26**, 897, 1014 (1902); **29** 1030 (1930); **28** 956 (1904)

両性界面活性剤の繊維工業への応用 (第4報)

両性界面活性剤処理合成繊維の引き抜き摩擦係数

永田 章*・根本嘉郎**・木村和三郎***

Applications of Ampholytic Surface Active Agents in Textile Industry. IV.

Measurement of the Drawing Friction Coefficient of Synthetic Fiber treated

with Ampholytic Surface Active Agents

Akira NAGATA, Yoshio NEMOTO and Wasaburō KIMURA

Abstract

It is observed that ampholytics are effective as antistatic agents and softeners, without effecting dyeing.

* 東海製油工業株式会社 (名古屋市東区山田東町) Tōkai Seiyū Kōgyō Co., Ltd

** 名古屋市工業研究所 (名古屋市熱田区六番町 3-24) Nagoya Municipal Industrial Research Institute

***名古屋大学工学部応用化学科 (名古屋市千種区不老町) Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University