報 文

ヌカ油利用の研究(第7報)

圧搾法と溶剤抽出法との比較

竹下 安日 児*・庄 司 三 好**

Utilization of Rice Bran Oil. VII.

Comparison of Oil Producing by Expression and Solvent Extraction

Yasuhiko TAKESHITA and Miyoshi SHOJI

Abstract

Authors discussed the mechanism of oil separation from the tissue of rice bran by comparing the expression and the solvent extraction method, from differences in their properties of extracted and remained oils.

Assuming here that the main components of rice bran oil are free fatty acids, glycerides and wax esters, the wax esters are firstly separated and the free fatty acids follow in the expression method. Whereas, there are reverse selective tendency in the solvent extraction. However, industrial data shows that the differences and elevation in the acid value of crude oil by both methods are small.

It is generally said that the extracted crude rice bran oil is more difficult for refining than the expressed oil, but, authors found the reverse case when extraction temperature was controlled and extraction was processed by separating steps.

1 緒 言

ヌカ油の製油は圧搾と溶剤抽出の両法があることは、一般植物油脂の場合と変わらないが、一般に圧搾法はエキスペラーを含むにもかかわらず、ヌカは原料としての性質から、エキスペラーによる搾油は現在なお成功していない。すなわち玉締め、ケージプレスおよび丸板締めがそのおもなものである。溶剤抽出はバッチ方式またはバッテリー方式がほとんど全部で、特にバッチ式の普及に特殊性を示している。またまれに他の油脂原料と同じく連続抽出方式が用いられるが今後待つところが多い。圧搾法では原油の歩留は原料ヌカに対し、12~13%で労力も多くかかり、多量生産には適しないのに対し、抽出法では、原油歩留は17%以上、残油1%以下であり、多量生産に適している。これらの両方式の優劣は Bailey¹⁾の一般論に合致するが、製品油カスが粒状で適宜の油分を含むため、抽出カスより飼料価値が大きく、製油ロットが小さいため低酸価の原油を区分して採取しやすいなどの利点があるので、一部ケージプレスによる圧搾製油も行なわれている。著者はここで両方式の製油による製品ヌカ油の性状を比較するとともに、油が原料組織から

分離する機構を比較検討した。

油脂原料中の油分が少数の種類の成分グリセリドだけからなる場合は、採油方式による油の性状の差はほとんど考慮の余地が無く、これに対しヌカ油は遊離脂肪酸、グリセリドならびに他の油脂に比べてきわめて多量の不ケン化物などの複雑な成分からなり、採油法の差により製品原油の性状に明らかな差異が生じる。

著者は従来かえりみられなかったこの現象について論じ、これを実験的に検討し、ついで溶剤抽出の温度条件と採油区分を段階的にすることにより、ヌカ油の品質を改良することができること、そして従来圧搾油が抽出油より品質がすぐれているとみられたのに対し、抽出法によっても圧搾法による以上によい品質の油が得られることを発見した。

2 実 験 の 部

この実験の内容はつぎの三つからなる。

第1は、同一ロットのヌカに、つぎに述べるような各種の製油法を試み、この結果得られたヌカ原油の性状を比較した。

- a) 工業的圧搾機により搾油した原油
- b) aの圧搾カスの油分を溶剤抽出した油
- c) 原料を直接溶剤抽出により全量抽出した油
- d) 圧搾の場合と同程度の収率に溶剤抽出した油

* 東京油脂(株)江戸川工場(江戸川区長島町 5704)
Tokyo Oils & Fats Co. Ltd. Edogawa Fac.

** (元)小松川製油(株)(江戸川区東小松川)
(Formerly) Komatsugawa Oil Mill.

- e) d の抽出カス中の残油を溶剤抽出（加温して2回）した油

これを図示すれば 図-1 のとおりである。

図-1 圧搾と溶剤抽出との実験区分

第2には圧搾法製油の圧搾時間中、初期の油と後期の油との性状の変化を同一試料の全抽出油と圧搾残油と比較し、ついで第3には溶剤抽出の前処理乾燥およびセウ処理中に生じる酸価の変化を調べた。

2.1 試 料

実験第1および第2とも市販の製油原料としてのヌカをそのまま用いた。すなわち東京都内の精米所の生産した国内産米のヌカで、水分13.5~14.0%、油分19.0~19.8%、油分の酸価60~85.5、粒度840~590 μ であった。

実験第1の試料は実験第2の試料とロットを異にしたが、実験の上に考慮を要する性状の差は認められなかった。トウモロコシ胚芽の試料は本研究第4報²⁾のものと同一であった。

2.2 実 験 装 置

2.2.1 搾 油 機

ケージプレスは内径381 mm、作業圧力、低圧85 kg/cm²、高圧214 kg/cm²、原料1回仕込み量約37.5 kg、工場に現にヌカ製油に稼動中の機械を用いた。

2.2.2 溶剤抽出器

第4報²⁾に述べた試験用溶剤抽出器と同一のもので、底に金網を有する円筒と、これよりわずかに径の大きい外ソウとからなり、内筒中の抽出試料を外ソウ中の溶剤で抽出するもので、溶剤抽出だけの操作は工業用の抽出缶と大きい差がない状態で進められるのでこれを使用し

た。抽出に用いた溶剤はベンゼン7、石油ベンジン3の混合溶剤で沸点60~82°C、乾点105°C以下であった。

2.3 実 験 方 法

実験第1では工場現場での搾油前記aの実験から得た油カスと、搾油に使用したものと同一ロットの試料ヌカを採取し、試験用溶剤抽出器でいろいろな条件の抽出をした。すなわち搾油カスの抽出(b実験)、油分全量抽出(c実験)、つぎに段階的抽出法として油分の前半量抽出(d実験、抽出温度15°C)、d実験のカス中の残油の抽出(50°C抽出、e実験)、の各種実験から得られた油の性状を比較した(図-1)。

実験第2では工場現場の搾油機から流出する油の圧搾初期から後期の高压状態まで区分を七つとし、おまな区分の流出油の性状を比較した。

実験第3では、原料前処理工程としての乾燥およびミセウ蒸留中の油分の酸価の変化を対照試料トウモロコシについて調べた。最後の実験は実験室の規模で行なった。各実験とも試料として得られた油は酸価の差異を調べることを主としたが、そのほか色、状態、ケン化価および融点などについても比較した。

2.4 実 験 結 果

2.4.1 製油法と油の性状の関係

実験第1の製油法別による油の性状の差は表-1に示すとおりであった。

表-1 からつぎの結果を得た。

i 圧搾による採油率65%に相当する油(表-1実験番号a)は同一ロットの原料から全量溶剤抽出の採油率100%(最高の収量を100としての比率で表わした)の油に比べて酸価およびケン化価が低い傾向がみられる。そしてその差は本実験では酸価3.0、ケン化価4.0であった。

ii つぎに実験(a)の圧搾油とその残油を溶剤抽出した油(b)(採油率35%)とを比較すると前者が酸価6.0、ケン化価4.0だけ後者より低い値を示した。

表-1 ヌカ油の製油法と油の性状との関係

実験 番号	油 の 採 取 法 および採取区分	油 の 性 状						
		酸 価	ケン 化 価	色度 の 比	色 相 (ベンゼン溶 液として)	状 態	製 油 時 の 温度の条件	油 採 取 量 の 比 率 (%)
a	工 場 圧 搾	60.0	183.0	47	淡 黄 色	流 動 性 普 通	常 法 (50°C 以上)	65
b	aの搾油カスの 溶剤抽出	66.0	187.0	50	黄 カ ッ 色	同 上	加 温 (50°C)	35
c	油分全量抽出	63.0	187.0	77	赤 カ ッ 色	同 上	加 温 (50°C)	100
d	油分半量抽出	64.0	190.5	25	淡 黄 緑 色	特に流動性大	室 温 (15°C)	45
e	dの抽出カスの 残油抽出	60.0	181.5	71	赤 カ ッ 色		加 温 (50°C)	49
		57.0	171.0	—	赤 カ ッ 色		加 温 (50°C)	6
摘 要	色の濃度はデュボスク比色計で比較した「ヨミ」の逆比による相対濃度を示す							

iii (b) の油を全量抽出の油(c)と比較すると酸価が 3.0 だけ全量抽出の油が高い値を示した。

iv つぎに同一ロットの原料について 3 段の段階的溶剤抽出 (表-1 実験番号 d, e) の結果は採油率 45→49→6% (計 100%) に応じ酸価は 64→60→57 と下がり、ケン化価も 190.5→181.5→171 と下がり、最後の 6% の抽出物は前の二つの部分の油に比べて融点の高いカッ色のロウ状物質であった。

2・4・2 搾油の初期と後期の油の性状の差異

搾油機から出る油を低圧による搾り始めのものから高圧による搾り終わりまで 7 回に区分して試料を採り、この中から初期、中期および後期の 3 点を摘出し、これら三つの試料の相互と同一ロットのヌカからの全量抽出油および搾油カス中の残油とについて、油の一般性状を比べた結果は 表-2 のとおりであった。

表-2 ヌカ搾油各段階の油の比較

油の性状	No. 油の類別	1	2	3	4	5
		No. 1 と同一ロットのヌカ圧搾製油				圧搾法油カスの残油 (溶剤抽出)
		前処理生ヌカより溶剤で全量抽出の油	搾油初期の油 (低圧の初期)	搾油中期の油 (高圧の初期)	搾油末期の油 (高圧の期末)	
ケン化価		185.8	183.0	184.3	180.5	187.0
酸 価		84.8	84.6	84.9	84.6	88.2

圧搾工程により区分した三つの試料油の性状の差は上表のとおり、酸価とケン化価に関する相互の差はほとんどみられなかった。また圧搾残油の抽出油および全量抽出油との比較値は 表-1 の結果が正しいことを示した。

2・4・3 製油の前処理の間の酸価の変化

抽出法の採油で前処理特に原料乾燥中の加水分解による酸価の上昇については予備実験で酸価上昇の認むべきものがないことを知ったが、ヌカに関する系統的数値を求めるに至らなかった。そこで 表-3 には参考として酸価上昇について類似の性質を持つ試料トウモロコシ胚芽に関する本研究第 4 報²⁾に関連して得られた実験値を示した。

表-3 加熱乾燥による原料トウモロコシ胚芽中の油分の酸価の変化

原料乾燥時間(hr)	0	1	2	3	4	5
No. 1 3hr 浸セキ抽出油の酸価	24.6	24.1	23.8	21.5	21.2	21.7
No. 2 25min 浸セキ抽出油の酸価	26.9	24.1	24.7	23.7	23.3	18.7
摘 要	原料乾燥温度は 105±2°C					

つぎにミセラ蒸留操作中に起こる酸価の変化につき上記と同様トウモロコシ胚芽油における値を参考のため示した。すなわち予備実験で酸価 91.2 の油分 14.5% を含むトウモロコシ胚芽ミセラをフラスコ中で 8 hr 沸騰

(還流冷却器付) に至るまで加熱した。回収した油分の酸価を測定して 95.4 を得たが加熱時間の短い油に比べ色の濃厚なことを知った。

ついで本実験を行なってつぎの結果を得た。

表-4 ミセラ処理中の油分の性状変化

ミセラの類別	色の濃度 比	油分の酸価	摘 要
8 hr 沸 騰	100	91.5 } 平均 91.6 91.6 }	最後に 150°C まで温度を上げ溶剤を除去した
対 照 試 験 (抽出したもの)	77	92.3 } 平均 92.6 92.9 }	

この結果は予備実験と比べると酸価の点では一致しなかったが、油の色調の劣化については共通の傾向を示した。

3 実験の考察

3・1 ヌカの組織から油の分離する機構

以上の実験結果からつぎの 2 項が明らかになった。

圧搾法では原油の酸価とケン化価に比べて残油の酸価とケン化価が高い。

抽出法では逆に酸価とケン化価の高い油が先に溶解抽出される。

この二つの現象について以下のように考察を試みた。工場圧搾油と圧搾カスの抽出油および原料からの全量抽出油とを比較すると、酸価の差とケン化価の差とが大差ないことから圧搾油はロウ分が選択的に溶解して出たものと推測される。圧搾の際の温度はロウ分の融点より高く、かつロウ分は種子を保護する本来の存在理由から種皮の表面近くに蓄積しているのが普通であるから、ロウは溶解してまず分離される。一方段階抽出では、初めの半量抽出の温度が 15°C で低いため、ロウ分は抽出溶剤に溶解しにくく抽出されなかったものと考えられる。

このほか、細胞組織の構造により各成分の溶出に選択性が現われるとも考えられるが、その機構は明らかでなく、現象論の域を出ない。

3・2 段階的溶剤抽出による油の品質向上

表-1 の実験番号 d, e における分別的な溶剤抽出すなわち段階的溶剤抽出の第 1 段 d の油の性状と、同表 c の全量抽出および a の工業的圧搾油とを比較すると、前者は色調がベンゼン溶液では淡黄緑色で相対的な色度は 25 であるが、圧搾油は淡黄色で 47、全量抽出油は赤カッ色で 77 の濃度比であった。さらにケン化価では、前者が最高で 190.5、圧搾油 183.0、全量抽出油 187.0、前者の残油は 181.5→171.0 となり最終残油は、高融点のロウエステルを多量に含むものとみられる。

d 実験のように、溶剤抽出法で段階的に抽出温度や採油率を変更すれば、前段の常温 (15°C) 採油率 45% 程度の抽出油は品質特に色調、ケン化価、流動性、ロウ含量などの点から、従来の圧搾油や全量抽出油に比べてきわめてすぐれた製品が得られることが明らかになった。

このような段階的抽出法は他の原料に一般に用いられる半向流式工業抽出には適用しにくい、ヌカのような粉体の抽出に適当な固定式抽出法ではそのままこれを適用することができる。そして脱色、脱ロウが難点とされたヌカ食用油の品質を容易に向上しうる。また段階抽出の最後の加温抽出では、高融点のロウを分別採取することもできる³⁾。

この考案についてはPominski ら⁴⁾がこの原理に基づく製油法を発表し、その優秀性が再確認された。

また Reddi ら⁵⁾は *n*-ヘキサン 10°C の低温抽出で 90~95% の油を採りロウ分の少ない良質の油を得て、精製して食用とすることを研究した。

3・3 圧力と加圧時間による圧搾油の区分

一般に圧搾法では「1 番しぼり—3 番しぼり」という採油率を上げるための操作の反覆があるが、ここでは 1 番しぼりに相当する第 1 段階の搾油操作を圧力と時間から区分して、低圧初期—高圧後期までの間の試料流出油を 7 段階に区分した第 1, 4, 7 段の油の性状の比較を表-2 で行なった結果として、相互の差がほとんどみられない。

この原因は圧搾法で初期、後期の製品油の区別のあることは残油と比較して明りょうであることから、圧搾原料の部分、部分により性状の異なる流出油がケージから出るまでに混合して、性状の上での区別を失なったものとみられる。なお表-2 の全量抽出油 No. 1 および圧搾残油の抽出油 No. 5 の油の性状と、圧搾油 No. 2~4 までの油との比較は、前実験第 1 の結果を再確認した。

3・4 製油の前後処理の間の油の酸価の変化

実験第 3 は直接ヌカについての数字ではなかったが、原料トウモロコシ胚芽の 105°C, 5 hr に及ぶ長時間の乾燥により、原料組織中の油分の酸価の低下という予想しない結果を得た。これは第 4 報²⁾に述べた熱による油分の固定現象に原因するものとみられ、本来熱処理により原料中の油の酸価が上昇しないわけではないが、数字上では前記固定化の現象にも妨害されて大きく現われないものとみられる。

つぎに後処理としてのミセラ蒸留中の酸価の変化は、ミセラ中の水分含量の影響もあり、本実験の結果のように酸価が低下する例は一般でないとみられ、少量の水分の存在下では予備実験のように酸価は上昇するものと推定されるが、前処理を通じて工業的な操作法は温度、時間などの条件の上からも本実験のように苛酷なものではないから、この間の酸価上昇については特に考慮を要するほどではないと考えられる。

4 総 括

以上の実験ならびに考察からつぎの結論を得た。

1) 採油機構における選択性

圧搾法では製品の油に比べて残油の酸価およびケン化価が高く、溶剤抽出法では抽出を段階的に区分すると初期低温抽出のものほど、酸価およびケン化価の高い油が得られる。すなわちヌカ油の成分を遊離脂肪酸、グリセリドおよびロウエステルとみると、圧搾法ではロウエステルが、グリセリドや遊離酸より先に原料組織から分離し、抽出法では逆に遊離酸とグリセリドとが選択的に分離し、ロウエステルが最後に残りやすいものと推測される。工業的に圧搾法と抽出法とで原油の酸価に大きい差があるようにいわれるのは、採油機構上の原因よりむしろ抽出工場では原料取り扱いのロットが圧搾工場より大きいための高酸価原料の介在が主原因とみられる。

2) 段階的溶剤抽出によるヌカ油の品質向上

抽出原油は圧搾原油に比べ色度が濃厚で脱色精製が困難であるとされるが、著者は溶剤による抽出温度を低くし、油分を段階的に抽出することによって、初期低温抽出油として、圧搾原油以上に色調が良好でロウ分の少ない原油を得た。こうして得た原油はケン化価も高く、流動性が従来の全量抽出油に比べて大きい。また酸価はわずかに高い。この方法によれば食用油原料として精製しやすいヌカ原油が得られる。

3) 圧搾における初期、中期および後期の原油の性状

この差異は工場現場の実験ではほとんど認められない。この現象は搾油機の性質上各期の流出油が混同されるために起こる見掛け上のものであると考えられる。

この研究の発表に当たりご校閲を賜った土屋知太郎博士と発表を許可された一松社長とに厚くお礼申し上げます。なお本報の一部は 1949 年日化会、北海道地方大会で講演した。

(昭和 36 年 7 月 4 日受理)

文 献

- 1) A.E. Bailey, "Industrial Oil and Fat Products", p. 577 (1951)
- 2) 竹下ら, 本誌, 11, 5 (1962)
- 3) 竹下ら, "米ヌカの製油ならびに精製に関する実地研究", p. 30 (1950)
- 4) J. Pominski *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 31, 451 (1954); *Ind. Eng. Chem.*, 47, 2109 (1955)
- 5) P.B. Reddi *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 25, 206 (1948)