ヌカ油利用の研究 (第8報)

ヌカおよび原油の酸価上昇限界

竹 下 安 日 児*

Utilization of Rice Bran Oil. VIII.

The Upper Limit of Natural Hydrolysis of Rice Bran Oil and
the Influence of Hydrolysis in Rice Bran Cell to
Extraction of Oil by Solvent

Yasuhiko TAKESHITA

Abstract

The upper limit of acid value of rice bran oil, after naturally stored as rice bran and as the oil for 1 to 2 years, has been discussed statistically. The average properties of rice bran sample were 12.6% in moisture and 18.9% in oil content.

From the above result, natural hydrolysis will not be suitable to prepare crude fatty acid for distillation because of low degree in the hydrolysis. There was about 2% decrease of fatty material in the rice bran when naturally hydrolysed. The higher acid value of oil in the rice bran showed a decreased remaining oil content in the extracted flakes, indicating the influence of natural hydrolysis. Also, the acid value of remained oil in the extracted flakes was lower than that of raw rice bran. From these results, it is presumable that the fatty acid is solvent-extracted easier than the glycerides and esters.

1 緒 言

ヌカ油は原料ヌカの細胞内でリパーゼにより自然に著しく加水分解されること¹⁾が知られているが、第一に原料ヌカの状態として、つぎに製油後の原油として工業的な規模で 1~2 年の長期間保存した際の油分の酸価上昇の限界についてはこれまで研究されていない。著者は実際例の統計的考察から加水分解反応の限界を確かめ分解を放任して人工的な油脂分解の工程を経ないで脂肪酸とすることが適当であるか、あるいはまた逆に油分の分解を防いで食用油原料の低酸価の原油を得ることといずれが望ましいかの比較資料を得た。つぎにヌカ中の油分の自然分解がヌカの含油率を変化する状況、溶剤抽出による製油の収率および製品の品位に及ぼす影響などについて、工場の実例から結論を求め製油の基礎資料とした。ヌカ油が自然分解して酸価上昇を来すのはつぎの四つの場合に分類される。

- ヌカ細胞内の油分の酸価上昇—(原料ヌカ保存中)
- 製油後のヌカ原油の酸価上昇—(ヌカ原油保存中)
- 製油工程中の油分の酸価上昇—(ヌカ乾燥, ミセラ蒸留中)
- 精製油の酸価上昇—(精製工程中または保存中)

このうち c および d は a および b に比し小さいことは日高²⁾の報告があるが、b は岩井³⁾によれば 15 例につき最大 29.8, 最小 6.99, 平均 18.5 の上昇が長期保存中試料の水分および含有するヌカの微粉などにより起こったものと結論された。川口⁴⁾, 土屋⁵⁾, Loeb⁶⁾ および木村⁷⁾によれば酸価上昇が上記 a~b の四つの場合の中で a が最も大きいので、今回は a と b について酸価の上昇限界などを検討した。

2 実験および考察

2.1 酸価の上昇限界

2.1.1 ヌカ細胞内の油分の酸価上昇

工場におけるヌカ、脱脂ヌカおよび原油の分析結果を 1947 年冬~1949 年の連続 25 カ月にわたり総括してつぎに記載する結果を得た。すなわちヌカ中の油分の酸価を、製油直後の原油の状態で測定した 607 例につき、各生産月別の最大, 最小および平均値について示せば 図-1 のようで、その酸価の区分および分布は 表-1 に示すようであった。

試料とした原料ヌカは 40 例について水分最大 15%, 最小 11.3%, 平均 12.6%, 油分平均 18.9% の値を示し、一般に長期保存のヌカは水分が少ない傾向を示した。

またこのヌカは 7 分づきで東京都内で生産されたものであるが、試験当時の集荷, 輸送の状況と製油工場の事

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

図-1 各月ごとのヌカの溶剤抽出直後の油の酸価測定
試料数と酸価の上限、下限および平均値

表-1 試験期間中のヌカ抽出油の酸価の分布

酸価の区分	<40	41~60	61~100	100<	合 計
酸価の分布(例)	18	89	197	303	607 例
酸価の分布(%)	3	15	32	50	100 %

情から新鮮な原料が先に処理され、古い原料ほど長く放任された都合もあり、30 kg 詰袋として10段に集積して2年以上の長期保存の原料が多数含まれていた。川口³⁾らの結果ではヌカは6か月以内で最高酸価に達するとされているから、酸価上昇限界を求めるためにこのヌカは適当であると認められる。

以上の数値の基礎となった個々の例の中から酸価 140

図-2 酸価 140 以上のヌカの試料数

以上のもの 112 例について分布を調べると 図-2 のようであった。すなわち工業的に生産されるヌカ油の酸価の上昇限界は 143~148 付近で最高 160 の例もあるが 150 を越えることはきわめてまれであるから、工場管理上からは 150 付近が酸価の上限とみなされる。

以上の数値を文献に現われたヌカ油の酸価の極度に高いものと比較すればつぎのようである。Loeb⁶⁾は缶の中に貯蔵したヌカについて酸価 180 以上、156 および 154 の各 1 例を記載しているが、これは実験室的に貯蔵した場合の酸価としては最高の文献値である。土屋⁸⁾は同じく実験室でガラスビンで保存した場合 165.1 (125 日貯蔵のヌカ)、156.3 (日数不明) をあげ、また取り扱ったヌカ油の酸価の例としては 167.8, 155.2, 152.8, 148.9 などの各 1 例を報じている。川口⁴⁾は半工業的に夏季 9 週間、俵で保存し、搾油機で一部の油を搾油して酸価 158 を得、稲葉⁵⁾のエーテル抽出油の酸価 165、ベンゼン抽出油の 171、堤⁹⁾のヌカ油の酸価 158、著者ら別報¹⁰⁾の実験室におけるヌカ油の一部抽出の酸価 163.0 などは統計的、工業的に求められたものとは異なるが、いずれも本研究における値より高い。しかし搾油の実際上の問題を考慮すれば自然分解の結果得られるヌカ油の酸価の上限はおおよそ 150 であるとみられる。

2・1・2 ヌカ原油を長期保存した場合の酸価上昇限界

つぎにヌカを製油して後長期間保存したもの、すなわち周囲の事情から製油当時から酸価の高い原油をさらに鉄ドラムに収容して1年以上経過したものについて原油の状態での酸価上昇限界を調べた。

この例は 岩井³⁾の報告からみても搾油後の酸価上昇の限界を工業的に求める試料として十分適当であると認められる。図-3 は 1950 年 6 月~12 月の間の著者の扱った 764 例中 462 例のヌカ原油の酸価 100 以上のものの酸価の大きさの分布を示す。

図-3 長期保存ヌカ原油の酸価 100 以上の例の分布

このヌカ原油は精製の目的で東北地方から九州地方までの範囲で油糧配給公団の指示で集荷された 181.5 kg 入ドラムを 1 ロットとするものであり、高酸価で食用精製も不可能のため集荷後の貯蔵期間だけでも 1 年以上にわたるものであった。図-3 の内容のうち酸価 140 以上

図-4 図-3 における酸価 140 以上の分布

の部分の詳細を示せば 図-4 のようであった。

この結果はヌカ原油の酸価上昇限界が前記 (2・1・1) ヌカの保存によるものとはほとんど変わらないことを示している。なおこの試験は酸価の最大値を求めるのが主目的であるため貯蔵以前の酸価は取り上げなかった。

2・1・3 酸価上昇限界についての考察

ヌカ油の油脂分解の工業的基準を高压分解 95%, トイッチェル分解 90% とみると, 以上のヌカ油の自然分解による分解率は酸価 150, ケン化価 185 として 81% に過ぎない。仮に脂肪酸蒸留の原料としても分解率の低いことは製品の収率だけでなく品質にも影響し, グリセリン回収の点からみてもヌカ油の自然分解を工業的に利用することは不利である。

土屋⁹⁾は油分の酸価 139, 156 および 39 などのヌカを 1 年 5 カ月貯蔵して 88, 88 および 35 などに酸価が低下した実験例から, 酸価は極大値を経て低下することをあげ, その後 Loeb⁵⁾らは酸価 150 付近で飽和した例と, 逆に低下したものおよび 180 以上まで達した結果とを実験室的に得ている。

ヌカ油のヌカ細胞中または遊離の油の状態での自然分解の飽和はつぎの原因によって生じるとみられる。

- i 酵素リパーゼの作用停止
- ii 油脂加水分解反応条件に応じる化学平衡
- iii 遊離脂肪酸の減少, 遊離脂肪酸が分解または化合して酸以外の中性の物質たとえばエチルエステルのようなものになるなど, 結果的には遊離脂肪酸分が減少する反応速度が加水分解による脂肪酸の生成速度より大となる場合

このうち i は温度条件などにより異なるが結局 ii, iii と関連し, ii についてみると油脂加水分解は厳密には油

脂と水との反応による 2 次反応であるが, 水分の多少により 1 次反応とみることもでき, 接触作用をする水素イオンの濃度により反応速度は左右され, 反応にあずかる物質の量の関係により平衡が存在するはずである。しかし次節 2・2 に述べる酸価上昇によるヌカ中の油分減少からみると iii の推定も成り立つから, i~iii のいずれの酸価上昇を停止する条件も原因するものとみられる。

2・2 酸価上昇に伴うヌカ中の油分の減少

研究期間中製油したヌカのエーテル抽出油分, 水分, 抽出油の酸価ならびにこの原料ヌカに対応する脱脂ヌカ残油のエーテル抽出油分 およびその酸価について 表-2 の結果を得た。

表-2 生ヌカおよび脱脂ヌカ分析値

ロット No.	生 ヌ カ			脱 脂 ヌ カ	
	A.V.	油分 (%)	水分 (%)	A.V.	残油分 (%)
5	55~100 mean 73	19.8~19.2	13.5~15.0	—	1.8~2.8
6 a	67~137 mean 104	20.4	13.5	—	2.5
b	同上	16.2	—	—	1.8
7	119	18.4	13.9	—	0.8~5.2
8	106~160	18.4	13.3~13.5	—	0.74~0.76
9	141~152	17.4	10.5	—	0.67
10	95~149	19.5	11.0~14.0	—	0.44
11	87~146	18.7	13.0~14.5	—	0.5~1.6
12	65.5	19.2	14.5	—	1.23~1.7
13~14	55.0	19.6	13.0~10.6	—	0.7~1.2
15	53~148 mean 100	18.6	—	—	0.9~1.3
17	61.3	18.7	—	—	0.72~0.94
18	—	—	—	—	0.74~0.77
19 a	118	18.7	—	—	1.04
b	140~150	—	—	—	0.98
20 a	100<	18.6	—	—	0.6
b	124	18.1	—	—	1.55
c	108	18.8	12.5	—	1.2
d	133	18.0	12.1	80	0.51
e	114	18.2	12.0	—	0.76
f	114	19.6	12.0	94	1.2
g	129	18.0	12.2	63	0.79
h	99	18.2	12.1	65	0.88
i	99	17.7	12.5	65	0.84
j	108	18.1	11.5	70	0.98
22 a	80	17.2	12.0	66~74	1.21
b	106	18.3	10.9	51	0.64
c	92	18.3	12.0	72	0.91
d	126	18.6	11.3	63	0.91~0.61
e	106	18.8	13.0	62	0.75
f	75	19.3	12.3	81	1.3
g	82	19.3	12.0	74	1.6
h	122	19.2	12.9	61	1.7
i	115	18.9	12.2	86	2.0
j	113	19.1	13.4	67	1.6
k	112	18.5	12.3	65	1.2
l	107	18.0	12.8	53	0.83
m	131	18.2	11.3	80	1.0

n	82	19.4	14.4	51	0.66
o	141	18.8	11.4	103	1.2
p	—	—	—	74	0.97
q	79	19.2	13.9	65	1.0
r	127	18.5	12.4	69	1.2
23	53	19.3	15.0	—	—
21c ~ 22q 平均	107	—	—	—	—
21p ~ 22r 平均	—	—	—	70.2	—
全平均	—	18.9	12.6	—	1.16

表-2 に表わされた生ヌカの油分と酸価との関係は図-5 のようであった。

図-5 ヌカの酸価上昇と油分の減少との関係

る理論値に比べるとまだ小さくない値である。長期保存による油分の減少は酸価上昇とともに遊離するグリセリンに起因するものや、油脂の酸化による難抽出物の生成、タンパク質その他との結合による油分の固定などが考えられる。

2.3 溶剤抽出に及ぼすヌカ細胞中の自然分解の影響

ヌカ細胞中の油の酸価の高低が製油の収率などに影響することを表-2の結果から検討した。

2.3.1 脱脂ヌカの残油分の多少と酸価

図-6 は原料ヌカの抽出直後の油の酸価とこのヌカから油をとった脱脂ヌカの残油分をエーテル抽出したものとの関係を示す。

この結果からは判然とした結論を出しにくい、傾向

この結果によれば自然放置でヌカの油分の酸価が限界まで上昇した場合の油分の減少はヌカに対し2%付近であった。試料のヌカは2.1におけるものと同一であるから、長期保存の条件に完全に合致していると認められる。

油分減少の値は土屋⁶⁾による実験室的規模の試験結果より小であるが、油脂加水分解にお

図-6 原料ヌカからの抽出油の酸価と溶剤抽出残油分との関係

脂肪酸を生じ抽出溶剤に対する溶解性を増すことなどからこの現象は説明される。また高酸価のヌカは原料中の油分が減少していることも、抽出の残油をへらす原因となりうる。これと逆に圧搾法の製油では原料酸価の上昇は残油増加の原因¹¹⁾となるといわれる。

2.3.2 生ヌカ油分の酸価と脱脂ヌカの残油分の酸価との比較

表-2 の生ヌカ油分の酸価と、製油工程からみてこれに対応する脱脂ヌカの残油分の酸価とをそれぞれ平均して比較すれば表-2 末項に記すよう、生ヌカ酸価 107 に対し残油のそれは 70.2 となり、残油はワックスに富むこと、および2.3.1 に述べた脂肪酸がグリセリドまたはロウエステルより抽出されやすいこと¹²⁾を示している。

3 総 括

ヌカおよびヌカ原油の長期保存による酸価の上昇限界は工業的規模で調べた結果いずれも 150 付近であった。処理したヌカの平均性状は水分 12.6%, 油分 18.9%, 油分の酸価 93 であった。この結果からヌカ油を自然分解によって蒸留脂肪酸原料とすることはエステル価が大きく、不適当であることを明らかにした。限界 150 までの酸価上昇によるヌカ中の油分減少はヌカに対し 2%程度で、グリセリンの分離による計算値よりやや大きい。また溶剤抽出ではヌカの酸価が上がると残油分がへり、生ヌカ中の油の酸価に比し脱脂ヌカ中の油の酸価は低いことから溶剤抽出の際脂肪酸がグリセリドとワックスに比し抽出されやすいことを推論した。

本研究の一部は油糧配給公団技術部から研究費を仰ぎ 1950 年

6月「米ヌカの製油精製に関する実地研究」として刊行した。
昭和26年4月日化会年会講演。発表を許可された一松社長に謝意を表す。

(昭和36年7月4日受理)

文 献

- 1) Browne, *J. Am. Chem. Soc.*, **25**, 948 (1903)
- 2) 日高, 工化, **42**, 474 (1939)
- 3) 岩井, 工化, **45**, 491 (1942)
- 4) 川口, 農村工業, **12**(4), 23 (1948)
- 5) 土屋, 木之村, 日本油脂技術協会誌, **1**(4), 1 (1948)

- 6) J.R. Loeb *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **26**, 738 (1949)
- 7) 木村, 本誌, **8**, 383 (1959)
- 8) 稲葉, 木村, 日化会北海道地方大会講演 (1949年7月)
- 9) 堤, 日本油脂技術協会誌, **1**(3), 12 (1948)
- 10) 著者ら, “米ヌカの製油精製に関する実地研究”, p. 16, 52 (1950)
- 11) 庄司, 同上, p. 4
- 12) 著者ら, 本誌, **11**, 91 (1962)

イオン交換樹脂による油脂の精製 (第7報)

ヌカ油中のオリザノールの濃縮

井 上 博*・野 口 達 夫*

Purification of Oils and Fats by Ion-Exchange Resin. VII.

Concentration of Oryzanol in Rice Bran Oil

Hiroshi INOUE and Tatsuo NOGUCHI

Abstract

In as much as the oryzanol can be efficiently recovered from rice bran oil, two processes using an anion exchange resin were investigated. In the first process, oryzanol and free fatty acid adsorbed by resin were simultaneously desorbed with the mixture of benzene, methanol and hydrochloric acid (or acetic acid gracial, boric acid etc.) solution from which oryzanol was recovered with good result. In the second, oryzanol was separately adsorbed by the resin esterifying the free fatty acid and then oryzanol was desorbed and recovered with the same mixed solution. Both processes are recommended as practical.

1 緒 言

ヌカ油中に存在するオリザノールは、それと共存する遊離脂肪酸とともに強塩基性イオン交換樹脂によって、その大部分が吸着され、中性油より容易に分離しうることは、すでに著者らの実験において明らかにした^{1), 2)}。本実験は陰イオン交換樹脂によってオリザノールを製取することを目的とする。

従来オリザノールの製取法については土屋ら^{3), 4), 5)}によって詳細に検討されており、著者らの知見している範囲において、それらの方法を要約すると、米油およびトウモロコシ油などの脂肪酸またはそのアルカリ油サイ(滓)より得られる脂肪酸あるいはそのメチルエステルなどを減圧蒸留することによってオリザノールを濃縮する方法、さらに濃縮物を溶媒分別法あるいはクロマトグラフ法などで精製することを主体としているように考えられる。したがって高品位のオリザノールを得るためには、かなり複雑な操作が必要であり、必然的に収量の低

下はまぬがれないように考えられる。著者らのイオン交換樹脂法によれば、操作が容易であり、かつ高品位のオリザノールを収率よく得ることも容易であることが認められた。

本法においては、1) 吸着された脂肪酸とオリザノールを同時に抽出してオリザノール濃縮物を得る。2) ヌカ油を陰イオン交換樹脂で処理するに当たり、遊離脂肪酸をあらかじめ吸着されない形に変えておき、主としてオリザノールを吸着させ、しかるのち抽出する。3) 吸着された脂肪酸とオリザノールを選択的に抽出するなどの諸法に大別して考えられる。本実験においては1) および2)の方法について検討し、ほぼ満足しうる結果を得た。ここに合わせて報告する。なお3)の方法については稿を改めて報告する。

2 試 料

2.1 油 脂

原油：室温で脱ロウした酸価42のヌカ油を使用した。メチルエステル：上記の原油について、それに含まれている遊離脂肪酸に対して2%の濃塩酸を含むメタノ

* 北海道立工業試験場 (札幌市琴似町)
Industrial Research Institute, Hokkaido