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

図-1 試料油の紫外線吸収スペクトル

ールを約 5 倍量添加し、常法のように処理してエステルを収得する。その酸価 1.6 である。以上の試料油について *n*-ヘキサン溶液における紫外線吸収スペクトルを図-1に示す。

2.2 試 薬

実験に用いた試薬類の一部は、前報²⁾と同様にして処理調製したものを使用し、新たに用いた酢酸、ホウ酸および塩化ナトリウムなどは試薬特級品である。

2.3 陰イオン交換樹脂

Amberlite IRA-401 を減圧下 60°C に乾燥し、30~60 メッシュの粒度範囲のものを採用した。実験に当たっては、この乾燥樹脂の所定量をイオン交換樹脂精製水で膨潤させた後、イオン交換筒に装てんして常法のように 2 *N* カセイソーダ水溶液で処理し、十分水洗した後、装置 A はメタノール 10 cc (温度 35~36°C、流速 1.1~1.2 cc/min)、ベンゼン-メタノール (7:5) 混合溶媒 20 cc (温度 35~36°C、流速 1.5~1.6 cc/min) の順に処理し、装置 B はメタノール 60 cc (35~36°C、1.5~1.7 cc/min)、

図-3 イオン交換筒B

図-2 イオン交換筒A

ベンゼン-メタノール (7:5) 混合溶媒 100 cc (35~36°C、2~2.3 cc/min) の順に洗浄処理して実験に供する。

3 実験 装 置

装置 A, B: 図-2~3 に示す。

上記の装置 A はエステル化油の処理、装置 B は原油の処理に使用した。

4 実験および考察

4.1 原油からオリザノールの濃縮

本実験は樹脂に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を得るために種々の方法を試みた。すなわち装置 B を 2.3 のように処理調製した後試料原油 20~21 g をベンゼン-メタノール (7:5) 混合溶媒 50 cc に溶解した溶液を 35~36°C において所定時間に通過させ、さらに溶媒で樹脂層を洗浄し、洗液は流出液と合して溶媒を留去し、得られた精製油の酸価および 315 mμ の吸光係数を測定して、樹脂に吸着された脂肪酸 (オレイン酸として) よりオリザノール量を算出した。これらの結果を表-1 に示す。以後の実験における表中

表-1

樹脂 No.	吸 着 条 件			処 理 油			樹脂吸着部	
	原 油 (g)	時間 (min)	洗浄溶媒 (cc) ^a	油 量 (g)	酸価	315mμ ^a <i>E</i> _{1cm} ^{1%}	脂肪酸 (g) ^b	オリザ ノール (g) ^c
1	21.0043	38	BM 100 B 60	16.2068	0.27	0.49	4.3575	0.4083
2	21.0386	55	BM 30 BM'100	16.2297	0.21	0.53	4.3695	0.4077
3	20.9814	39	BM 50 B 100	16.1828	0.17	0.43	4.3069	0.4115
4	21.2129	38	BM 40 B 100	16.3522	0.14	0.39	4.4114	0.4183
5	21.1752	37	BM 40 B 100	16.3274	0.19	0.40	4.3995	0.4169
6	21.0604	50	BM''100	16.3221	0.45	1.72 ^d	4.3543	0.3372
7	20.8570	50	BM 50 M 100	16.0791	0.16	0.38	4.3358	0.4120
8	21.1415	45	BM 100 M 40 M'' 100	16.3013	0.19	0.40	4.3926	0.4163
9	21.1362	48	BM 100	16.3013	0.18	0.53	4.3922	0.4157
10	20.9842	46	BM 100	16.1942	0.40	0.32	4.3429	0.4186

- 注) a) BM: ベンゼン-メタノール (7:5), B: ベンゼン, M: メタノール, BM': ベンゼン-メタノール (50:1), BM'': ベンゼン-メタノール (50:50), M': 70% メタノール, M'': 80% メタノール。以上の溶媒でそれぞれの樹脂を洗浄 (上段の溶媒から下段の順) した後直ちに脱着用に供する。
b) 脂肪酸をオレイン酸として次式による。原油 (g) × 原油 A.V./2 (%) - 処理油 A.V./2 (%)
c) オリザノール以外にフェルラ酸エステルが存在すると考えられるが、これらをすべてオリザノールとして次式によって求めた。原油 (g) × 原油の 315 mμ の $E_{1cm}^{1\%}$ / 純オリザノールの 315 mμ $E_{1cm}^{1\%}$ 358.9 (%) - 処理油の 315 mμ $E_{1cm}^{1\%}$ / 純オリザノールの 315 mμ $E_{1cm}^{1\%}$ 358.9 (%)
d) 調製後の樹脂をしばらく放置しておいたのでその一部が炭酸型に変化しオリザノールの吸着効果を減退したものと考えられる。

の樹脂 No. は 表-1 に示した樹脂 No. に対応するものとする。

4・1・1 抽出試剤の影響 表-2 に示す条件下に抽出処理を行ない、抽出液は洗浄液と合して溶媒を留去し、残留物は抽出試剤に塩化ナトリウムを使用した場合にのみ塩酸で処理した後、それぞれエーテルに溶解し、水洗脱水後エーテルを留去する。得られた抽出物について所定の性状を調査し 表-3 にまとめた。

表-2

樹脂 No.	抽出剤		処 理 条 件		
	溶 媒 ^e (cc)	試 剤 ^f (cc)	温 度 (°C)	流 速 (cc/min)	洗浄溶媒 ^e (cc)
1	B-95	S-5	35~36	1.5~1.7	B-60
2	BM'-247.5	S-2.5	"	1.8~2.0	"
3	B-237.5	S-2.4	"	1.5~1.7	—
4	B-81.5	S-2.5	"	"	B-60
5	B-47.5	"	"	"	"
6	BM''-100	BO-3 ^g	"	1.0~1.2	BM''-50
7	M-117.5	H-2.5	20~21	1.5~1.7	B-50
8	M''-100	N-3 ^g	35~36	"	M-50
8'	BM-70	H-2.1	"	1.4~1.6	BM-50
9	BM-97.5	H-2.5	"	1.5~1.7	BM-60

注) e) 溶媒記号は 表-1 に同じ。

f) S: 酢酸, BO: ホウ酸, N: 塩化ナトリウム, H: 濃塩酸

g) 8' 樹脂 No. 8 について処理した後、さらに所定の抽出剤で再処理した。

表-3

樹脂 No.	抽出量 (g)	抽出率 (%) ^b	315 mμ の $E_{1cm}^{1\%}$	オリザノール (%)	オリザノール収率 (%) ⁱ
1	4.5146	94.1	30.54	8.51	94.1
2	2.4399	50.7	53.30	14.85	88.9
3	0.3980	8.3	42.24	11.76	11.4
4	0.7816	16.1	82.50	22.98	42.9
5	1.0459	21.6	88.49	24.65	61.8
6	1.0739	22.6	102.88	28.66	91.2
7	4.6151	96.6	25.95	7.23	82.0
8	4.1714	86.2	12.77	3.56	35.7
8'	0.2991	4.9	243.16	67.75	48.6
9	5.1125	105.7	27.60	7.69	94.6

注) b) 抽出量/(原油量-処理油量)×100

i) (抽出量×オリザノール%/吸着オリザノール)×100

以上の結果によれば、抽出剤に酢酸溶液を用いたときは酢酸の濃度が高いほど一般に抽出率およびオリザノールの収率も良好であり、溶媒については No. 2 および No. 3 との比較において明らかなように少量のメタノールの存在が抽出効果を著しく増大する。ホウ酸溶液による抽出においては抽出率はそれほど顕著ではないが試料中のオリザノールに対して約 14 倍に濃縮されたオリザノールがきわめて収率よく得られることが認められる。

塩化ナトリウム溶液においては脂肪酸が優先的に抽出される傾向が認められたので No. 8 の抽出後、さらに塩酸溶液で再抽出したところ著しく品位の高いオリザノールが収率よく得られた。この塩化ナトリウム溶液の選択性については今後検討の機会を持ちたい。つぎに塩酸溶液による抽出においてはオリザノールの濃度は低いとその収率においてはすぐれていることが認められた。

4・1・2 ベンゼン-メタノール-塩酸系における抽出過程 本実験においては、実験 4・1・1 において最も抽出効果の良好であったベンゼン-メタノール-塩酸系における抽出過程を精査した。すなわち、ベンゼン-メタノール (7:5) 混合溶媒 117.5 cc、塩酸 2.5 cc の抽出剤を温度 20°C、流速 1.5 cc~1.7 cc/min の条件下に樹脂層 (表-1 の No. 10) を通過させる。抽出液は 8 区分に分割採取して、それぞれ溶媒を留去し、残留物は前実験と同様に処理して抽出物を得る。得られたおのおの 8 区分の抽出物について所定の性状を調査し、表-4 に示す。

表-4

区 分	抽出物 (g)	315 mμ の $E_{1cm}^{1\%}$	オリザノール (%)	オリザノール (g)
a	0.1670	169.42	47.20	0.0788
b	0.5204	66.28	18.46	0.0960
c	0.6981	33.16	9.23	0.0644
d	0.9085	16.50	4.59	0.0417
e	0.7611	10.35	2.89	0.0220
f *	0.5210	12.72	3.54	0.0184
g	0.7692	12.97	3.61	0.0277
h	0.0941	8.27	2.30	0.0021

注) 処理後の樹脂層はベンゼン-メタノール (7:5) 混合溶媒 100 cc で洗浄し、区分 h に合して処理する。

* 蒸留中に突沸ロストした。

表-4 の結果により、オリザノールは前半においてその大部分が抽出される。したがって、抽出剤をある段階において分割採取することによってかなり純度の高いオリザノールを収得することができる。抽出物 a~h の総量からも明らかなように、本実験においては吸着物質 (表-1 の No. 10) の大部分が抽出されたものと考えられる。

4・2 エステルよりオリザノールの濃縮

本実験は主としてオリザノールだけを樹脂に吸着させ、しかるのち、この樹脂から純度の高いオリザノールを抽出する方法である。原油中の遊離脂肪酸をあらかじめエステル化しておくことによって、その樹脂吸着を不能にすることは、すでに明らかであるが^{1), 2)}、本実験においては、できるだけ遊離脂肪酸含量の少ないメチルエステルについて以下の実験を試みた。すなわち、試料エステル 24.7973 g、ベンゼン-メタノール (7:5) 混合溶媒 38 cc の混合溶液を 37~38°C、処理時間 140 min 要して樹脂層 (装置 A) を通過させ、さらに 30 cc の上記混合溶媒で洗浄する。洗液は処理溶液と合して溶媒を

図-4 処理エステルおよび抽出物の紫外線吸収スペクトル

留去し、23.4958 g の処理油を得た。一方、樹脂は上記混合溶媒 25 cc に塩酸 0.4 cc を加え、この混合液を 37～38℃、65 min 要して通過処理し、さらに混合溶媒 30 cc で樹脂層を洗浄する。洗液は抽出液と合して溶媒を留去し、残留物はエーテルに溶解して水洗、脱水後エーテルを留去して 0.4883 g の抽出物を得た。以上によって得られた処理油および抽出物について *n*-ヘキサン溶液における紫外線吸収スペクトルを測定した。その結果を 図-4 に掲げた。

以上の結果により、処理エステルの 315 mμ における吸光係数 ($E_{1\text{cm}}^{1\%}$ 1.03) から明らかなように、試料中の約 86% のオリザノールが吸着されていることがわかる。また抽出部についてみれば 315 mμ の吸光係数 $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ 260.80 が得られ、約 72% のオリザノールを含有している。これらの結果からオリザノールの収率を概算すると、吸着オリザノールに対して約 93% が得られる。本法はエステル化率によって、得られるオリザノールの純度がどのようにでも変化しうることは明らかであって、遊離脂肪酸が少ないほどオリザノールの純度は高くなる。したがって本法によって得られる抽出物を再エステル化して樹脂処理を行ない、上記同様に樹脂より抽出すればきわめて純度の高いオリザノールが得られることは明らかである。なお、以上のオリザノール濃縮法については特許申請中である。

5 総 括

スカ油中のオリザノール（厳密にはフェルラ酸エステル）を分離濃縮する方法について検討し、つぎのような結果が得られた。

1) 陰イオン交換樹脂に吸着された樹脂酸とオリザノールを抽出する場合、抽出剤によって、それぞれ特徴はあるが、ベンゼン-メタノール-塩酸系による抽出において、最高の抽出率およびオリザノール収率が得られる。ただしオリザノール以外にフェルラ酸エステルが存在すると考えられるが、これらをすべてオリザノールとして求めた。

2) スカ油中の遊離脂肪酸をあらかじめメチルエステルとした後、樹脂処理を行ない、ベンゼン-メタノール-塩酸系によって抽出を行なえば約 70% 純度を有するオリザノールが全吸着オリザノールに対して約 93% の収率で得られる。本法によって得られるオリザノールの純度は試料のエステル化率によって左右される。

終わりに本研究に対して終始ご懇切なご指導とご鞭撻とをいただいた當場長 緑川林造博士 ならびに試料をご恵与くださった北光製油KK、辻野喜郎氏に厚くお礼申し上げます。

(昭和 36 年 2 月 27 日受理)

文 献

- 1) 井上, 野口, 本誌, **10**, 670(1961)
- 2) 井上, 野口, 本誌, 投稿中**10**, 675(1961)
- 3) 土屋, 大久保, 東工試, **53**, 222 (1958)
- 4) 土屋, 大久保, 間室, 同誌, **53**, 305 (1958)
- 5) 土屋, 大久保, 遠藤, 特許公告, 昭 32-6395