報 文

イオン交換樹脂による油脂の精製 (第9報)

ヌカ油の脱色について

井 上 博*・野 口 達 夫*

Purification of Oils and Fats by Ion-Exchange Resins. IX.

Decolourization of Rice Bran Oil

Hiroshi INOUE and Tatsuo NOGUCHI

Abstract

The decolourization of the rice bran oil dissolved in organic solvents by mean of the ion exchange resins was investigated. The results were as follows:

(1) This method was not effective for the decolourization of the crude rice bran oil, but it was very effective for the rice bran oil which had already been treated with H_3PO_4 and H_2SO_4 etc.

(2) In decolourization of the rice bran oil after treating with acids, the anion exchange resin (Amberlite IRA-401 OH form) was more effective than the cation exchange resin (Amberlite IR-120 H form).

(3) Using both the anion and cation exchange resins at a run was much effective for the decolourization of the rice bran oil, whereby the anion exchange resin is to be used prior to the cation exchange resin.

1 緒 言

ヌカ油の脱色に関する研究は比較的多いが、著者らの知る範囲では酸性白土を併用する酸処理法^{1)~5)}が一般に利用されているようである。

イオン交換樹脂が脱色を目的として工業的に利用されていることは周知しているが、これが油脂の脱色に試みられたという報告に接する機会を持たない。著者らは、イオン交換樹脂による油脂の脱色を検討した結果、油脂の中でも特に脱色が困難とされているヌカ油も、これをあらかじめ酸処理した後、有機溶媒に溶解し、この溶液を強塩基性イオン交換樹脂で処理することによって顕著な脱色効果をあげうることを認めた。

2 試 料

2・1 油脂 室温で脱ロウしたヌカ原油 (酸価 30)

表-1

試 料	油 量 (g)	酸の種類	酸の濃度 (%)	酸の添加 量 (cc)	処理温度 (°C)	処理時間 (min)
A	100	硫 酸	1.0	6.0	90~95	30
B	"	シュウ酸	0.1	5.0	"	"
C	"	リン 酸	85.0	0.58	70~80	15
D	200	硫 酸	95.0	1.5	41~43	"
E	"	"	"	0.75	43~46	"

* 北海道立工業試験場 (札幌市琴似町)

Industrial Research Institute Hokkaido

を 表-1 に示す条件において種々の酸を徐々に加えてかきまぜながら処理した後、さらに蒸留水を加えてかきまぜ、湯浴上で加熱して油層と水層を分離する。この洗浄操作を3回繰り返して得られる油層は、これをエーテルに溶解して再び水洗し、脱水後エーテルを留去して、それぞれの酸処理油を得る。以上の処理油について色相を測定した結果を 表-2 に示す。なお酸処理については土屋ら²⁾ および山田ら⁵⁾ の方法を参考にした。

表-2

試 料	透 過 率 (%)							
	372	420	460	517	532	562	575	655 m μ
原 油	38.7	51.3	72.7	0.2	0.7	10.3	10.3	10.3
A	41.1	52.9	73.7	0.2	0.9	12.2	12.2	12.2
B	40.5	52.3	72.6	0.1	0.7	12.4	12.6	12.6
C	47.6	56.5	73.8	"	1.7	23.3	23.3	23.3
D	55.3	60.6	54.8	0	3.8	39.9	39.9	39.8
E	53.4	59.8	73.4	0	3.6	34.3	34.3	34.4

注) 光電比色計は平間式 II B 型 (セル 2.5 mm) による。以下の実験も同様。

2・2 試薬 実験に用いた試薬類は、いずれも化学用一級品とし、有機溶媒は粒状カセイカリを加えて蒸留後使用する。

2・3 イオン交換樹脂 陰イオン交換樹脂: アンバーライト IRA-401 (Cl) 約 2 g (乾燥重量) を常法により OH 型に調製した後、30 cc のメタノールで樹脂層の水を置換し、さらにこの実験に用いる溶媒 30 cc で洗浄して使用する。陽イオン交換樹脂: アンバーライト

IR-120(Na) の約 5 g(乾燥重量)を常法により H 型となし、その後は陰イオン交換樹脂と同様の処理によった。

3 装 置

内径 15 mm, 高さ 200 mm のガラス管の下方に活センをとりつけ、管は外套を付して恒温水を循環し、所定の温度を保持するようにした。

4 実験および考察

4.1 酸処理の条件による影響 おのおの酸処理油の所定量を 18 cc の *n*-ヘキサンに溶解し、この溶液を

表-3

実験 No.	樹脂量 (g)	油 量 (g)	時 間 (min)
1	2.0187	6.2737	96
2	2.1138	6.0475	95
3	2.1529	6.1999	92
4	2.0906	6.9120	90

45~46°C で 表-3 に示す条件において陰イオン交換樹脂の充テン層を通過させる。試料通過後の樹脂層は *n*-ヘキサン 30 cc で洗浄し、両液は合して溶媒

を留去し、源圧下に乾燥する。このようにして得られた脱色油について色相を測定し、その結果を 表-4 に示す。

表-4 によれば、硫酸処理油 (No. 4) は著しく脱色され、リン酸処理油がこれにつぎ、シュウ酸処理油はかなり劣る (1% シュウ酸溶液を 5% 添加処理して得られた試料についても、ほぼ同様の結果が得られた) ことが認められる。しかし硫酸処理油についても No. 1 と No. 4 の結果が著しく異なるように、酸処理の条件によってはさらに脱色効果を増大しうるものと考えられる。したがって上述した試料の調製条件の結果だけをもって脱色効果の優劣は決めにくいが、本実験では一応の傾向を知るにとどめた。

表-4

実験 No.	脱色油 (g)	透 過 率 (%)							
		372	420	460	517	532	562	575	655 m μ
1	—	53.8	68.7	85.6	2.2	3.2	18.9	19.1	19.1
2	4.8546	55.6	70.4	86.3	2.6	3.9	21.1	21.1	21.1
3	4.9606	77.1	87.5	94.8	6.8	20.3	43.2	43.0	43.1
4	4.7830	89.2	91.5	94.2	6.9	35.3	78.1	78.2	78.2

注) 表-3, 4 の実験 No. は試料 A~D に対応する。

4.2 処理温度の影響 4.1 の実験結果から、硫酸処理油 (試料 D) が最もよく脱色されたので本実験からはこの油について脱色条件を検討することにした。すなわち、試料の所定量を *n*-ヘキサン 18 cc に溶解し、この溶液を 表-5 に示す条件下に陰イオン交換樹脂の充テ

表-5

実験 No.	樹脂量 (g)	油 量 (g)	温 度 (°C)	時 間 (min)
5	2.3331	6.0231	31~3	58
6	2.1667	5.8687	20~2	60
7	2.3150	5.8621	45~6	64

表-6

実験 No.	脱色油 (g)	透 過 率 (%)							
		372	420	460	517	532	562	575	655 m μ
5	4.8549	85.6	88.5	92.3	3.6	26.5	72.1	72.2	72.2
6	4.7200	84.8	88.2	93.2	2.3	22.6	69.4	69.5	69.6
7	4.7085	89.8	92.4	95.7	5.2	31.3	77.3	77.4	77.3

注) 実験 No. は前表のそれに対応する。以後の実験においても同様。

ン層を通過させ、以後は実験 4.1 と同様に処理して脱色油を収得し、色相を測定した。その結果を 表-6 に示す。

表-6 によれば、温度の上昇とともに脱色効果を増すことが認められる。しかし樹脂の可用温度には限界もあることであり、さらに高温における実験は行なわなかった。

4.3 処理時間の影響

溶媒として *n*-ヘキサン 18 cc を用い、表-7 に示す条件において陰イオン交換樹脂で処理した後、前実験同様にして得られる脱色油について色相を測定し、その結果を 表-8 に示す。

表-7

実験 No.	樹脂量 (g)	油 量 (g)	温 度 (°C)	時 間 (min)
8	2.3150	5.8621	45~6	64
9	2.1153	6.2451	"	20
10	2.2211	6.2537	"	32

表-8

実験 No.	脱色油 (g)	透 過 率 (%)							
		372	420	460	517	532	562	575	655 m μ
8	4.7085	89.8	92.4	95.7	5.2	31.3	77.3	77.4	77.3
9	5.0089	88.1	90.9	94.8	3.9	27.2	74.1	74.0	74.1
10	5.0341	86.7	89.3	93.0	4.2	28.3	78.8	78.8	78.8

表-8 により No. 9 と No. 10 の透過率は、低波長側と高波長側において逆転する傾向を示したが、比較的脱色されにくい高波長域の透過率からみて No. 10 が有効であると思われる。また、No. 8 および No. 10 の比較において、低波長側においては前者がやや有効であり、高波長側では両者にほとんど差が認められない。これらの結果から処理時間 30 min 以上においては著しい影響はないものと思われる (S.V. として約 4)。

4.4 試料濃度の影響

表-9 に示す条件において試料濃度を変えた場合の影響を検討した。試料通過後の処理法は、これまでの実験と同様である。得られた脱色油の色相は 表-10 のとおりである。

表-10 の結果から、濃度の高い No. 11 (約 40%) より濃度の低い No. 12 (約 15%) が高波長側の透過率が

表-9

実験 No.	樹脂量 (g)	油 量 (g)	<i>n</i> -ヘキサン (cc)	温 度 (°C)	時 間 (min)
11	2.1827	6.1748	9	45~6	36
12	2.1807	6.0540	36	"	95

表-10

実験 No.	脱色油 (g)	透 過 率 (%)							
		372	420	460	517	532	562	575	655 m μ
11	4.9850	86.2	89.2	93.7	2.9	24.7	72.1	71.9	72
12	4.8445	87.2	89.4	92.6	6.2	33.3	76.3	76.3	76.3

らみて、やや効果がある。また 表-8 の No. 8 (約 25%) を例にとり、No. 12 と比較すると全波長域について透過率に著しい差は認められないが、No. 8 がやや有効であることが認められる。したがって 25% くらいの濃度が適当と思われる。

4.5 処理油量の影響 単位樹脂に対して処理しうる油量を検討するため 表-11 の条件において処理し、前実験同様にして得られる脱色油について色相を測定し、その結果を 表-12 に示した。

表-11

実験 No.	樹脂量 (g)	油 量 (g)	n-ヘキサン (cc)	温 度 (°C)	時 間 (min)
13	2.1739	8.1558*	24	45~6	96
14	2.3925	8.1162	"	"	105
15	2.1108	11.5359	32	"	118
16	2.2305	8.1920	24**	"	95

注) * 原油を用いた。**ベンゼン-メタノール(1.4:1)混合溶媒を用いた。

表-12

実験 No.	脱色油 (g)	透 過 率 (%)							
		372	420	460	517	532	562	575	655 m μ
13	6.5875	53.1	67.5	85.1	1.4	2.5	18.3	18.3	18.3
14	6.4919	89.4	92.1	95.1	5.2	31.7	77.5	77.6	77.6
15	9.2963	88.0	90.9	94.7	3.5	27.7	74.3	74.4	74.3
16	6.7850	82.3	86.8	93.1	1.1	18.5	65.1	65.2	65.2

表-12 により、低波長側における透過率については No. 14 および No. 15 はほとんど変わらないが高波長側においては No. 15 のそれが低下する。また、No. 14 の結果を 表-8 の No. 8 に示した 6 g 処理の場合に比較すると透過率はほとんど一致する。したがって、以上の結果から単位樹脂当たり約 4 倍の油量処理までは影響がないものと考えられる。この処理油量の限界は樹脂の交換容量と被吸着物質(遊離脂肪酸および不ケン化物など)の量的関係によっても変化するものと考えられる。すなわち、色素の吸着機構がイオン交換吸着でないとしても、共存する遊離脂肪酸がイオン交換吸着によるものと考えられる⁹⁾ から、樹脂の活性基が遊離脂肪酸によって飽和されると、色素が吸着されるスペースはかなり減少するものと考えられる。このように考えると、処理油量の限界は、遊離脂肪酸が共存する場合、樹脂の交換容量に対して当量以下の遊離脂肪酸を含む油量であることが推察される。No. 15 の透過率の低下は、この実験に用いた油量中の遊離脂肪酸が樹脂の交換容量とほぼ当量存在するためと考えられる。また、No. 16 のように溶媒

表-13

実験 No.	樹脂量 (g)	油 量 (g)	溶 媒 (cc)	温 度 (°C)	時 間 (min)
17	C-5.1892	8.2580	24	45~6	78
17'	A-2.2325	8.1594	"	"	88
18	A-2.2338	8.1858	"	"	85
18'	C-5.1892	7.4435	20	"	67

注) 溶媒は n-ヘキサン。A→陰イオン交換樹脂。C→陽イオン交換樹脂。

表-14

実験 No.	脱色油 (g)	透 過 率 (%)							
		372	420	460	517	532	562	572	655 m μ
17	8.1592	76.7	82.5	89.2	0.2	12.0	54.7	54.8	54.9
17'	—	88.5	85.8	89.2	4.4	28.6	72.5	72.8	72.6
18	7.4435	90.3	92.9	95.8	7.3	35.4	79.8	80.0	79.9
18'	6.5288	93.3	95.3	97.5	8.1	40.5	82.3	82.5	82.5
19	—	96.9	97.8	98.9	8.9	54.1	90.8	54.3	90.7

注) No. 19 は市販食用米油。

としてベンゼン-メタノール混合溶媒を用いると、脱色効果がかなり減退した。No. 13 のように原油そのままではほとんど効果がない。

4.6 陽イオン交換樹脂の併用効果 本実験においては陰イオンおよび陽イオン交換樹脂の併用効果を 表-13 に示す条件下に検討した。操作については、たとえば一方の樹脂層を通して、これまでの実験と同様にして得られる脱色油について色相を測定した後、これを再び n-ヘキサンに溶解して他方の樹脂層を通し、以後同様に処理する。このようにして得られたおのおのの脱色油について色相を測定し 表-14 にまとめた。

表-14 により、陰イオン交換樹脂単独による脱色効果 (No. 18) は陽イオン交換樹脂単独によるそれ (No. 17) よりも顕著である。また、両樹脂を併用した場合においては、陰イオン交換樹脂処理を先に行なう (No. 18→No. 18') 方が有効であり、陽イオン交換樹脂処理を先に行なった (No. 17→No. 17') 場合は、陰イオン交換樹脂単独による処理 (No. 18) よりも効果が減退する。これは、陽イオン交換樹脂処理の過程において、本来陰イオン交換樹脂に吸着されるべき色素が一部変化したものと考えられる。

4.7 イオン交換樹脂の粒度による影響 イオン交換樹脂に対する色素の吸着機構は物理的吸着によるものと考えられるから、樹脂の粒度が脱色に対して重要な因子となる。したがって本実験においては、粒度の異なる陰イオン交換樹脂について 表-15 に示す条件において、試料 E を用いて脱色効果を検討した。前実験同様に処理して得られる脱色油について色相を測定し、その結果を 表-16 に示す。

表-16 により、No. 20 および No. 21 の比較において、イオン交換樹脂の粒度の小なる後者に、効果は認め

表-15

実験 No.	樹脂量 (g)	樹脂の種 類と型	油 量 (g)	n_D^{20} サン (cc)	温 度 (°C)	時 間 (min)
20	2.1508	A-OH	7.9322	24	44~6	85
20'	" "	"	6.1924	18	45~6	58
20"	5.1890	C-H	"	"	"	35
21	2.0380**	A-OH	8.3605	24	"	75

注) A→陰イオン交換樹脂。C→陽イオン交換樹脂。

* No. 20 の樹脂を再生使用した。**乾燥 Cl 型樹脂 60 メッシュ以下 100 メッシュ以上のもの。これまでの実験に用いたものは、24 メッシュ以下 60 メッシュ以上である。No. 20'~20" は No. 20 において処理した試料を順次処理した。

表-16

実験 No.	脱色油 (g)	透 過 率 (%)							
		372	420	460	517	532	562	572	655 m μ
20	6.3188	89.0	92.0	95.8	3.2	30.3	76.7	76.8	76.7
20'	6.2924	93.9	96.0	98.3	6.8	40.5	83.9	84.0	84.0
20"	6.2533	95.1	97.0	99.0	8.1	46.0	85.8	85.9	86.0
21	6.7241	91.8	94.0	98.0	4.2	34.2	79.8	80.0	80.0

られたが、当初予想されたほどの効果は認められなかった。また、No. 20' および No. 20" のように、陰イオンおよび陽イオン交換樹脂による再処理は効果を増すが、高波長側における脱色効果は予期に反した。

5 総 括

イオン交換樹脂によるヌカ油の脱色を検討し、つぎのような結果が得られた。

1) 本法は、ヌカ原油に対してあまり効果はないが、リン酸、硫酸などで予備処理したヌカ油に対して、著しい効果がある。

2) 硫酸処理油のイオン交換樹脂による脱色において、i) 処理温度は高いほど有効であるが、樹脂の可用温度および溶剤の沸点などを考えて約 45°C で実施した。ii) 処理時間は 30 min 以上 (S.V. として約 4) 必要と考えられる。iii) 試料濃度は、むしろ濃い方が有効であり、本実験の範囲において約 25% が適当と考えられる。iv) 単位樹脂当たり処理する油量は、試料の酸価によって変化するものと考えられるが、本実験においては約 4 倍である。v) 陰イオン交換樹脂 (OH 型) は陽イオン交換樹脂 (H 型) よりも有効である。vi) 陰イオン交換樹脂と陽イオン交換樹脂を併用すると一層効果はあるが、陰イオン交換樹脂処理を先に行なうことが必要である。

イオン交換樹脂によるヌカ油の脱色については特許出願中である。

本研究に対し、ご懇篤なご指導とご鞭撻とをいただいた当場長緑川林造博士ならびに化学工業部長柳井弘博士に厚くお礼申し上げます。(昭和 36 年 11 月 22 日受理)

文 献

- 1) 土屋, 特許, 129,312
- 2) 土屋, 大久保, 東工試, **53**, 433 (1958)
- 3) 土屋, 秋山, 特許, 183,120
- 4) 土屋, 秋山, 金子, 特許, 183,551
- 5) 山田, 小松, 本誌, **5**, 36 (1956)
- 6) 井上, 本誌, **9**, 142 (1960)
- 7) 土屋, 大久保, 間室, 東工試, **56**, 69 (1961)

ヌカ油利用の研究(第9報)

ヌカ原油の精製

竹下安日児*・甲斐洋一郎*

Utilization of Rice Bran Oil. IX.
The Refining of Crude Rice Bran Oil

Yasuhiko TAKESHITA and Yōichirō KAI

Abstract

Authors got the next two results as a part of researches about the refining of rice bran oil having the speciality of high acidic and much content of moisture and impurities.

For the separation of moisture and impurities, the centrifuge process was superior than heating and settling process.

For optimum conditions of the centrifuge process, temperature was 80 to 90°C, rotation 1,400 rpm with 71 cm diameter at 1 ton per hour capacity, whereby moisture and impurities were

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