総 説

米 ヌ カ の 利 用 工 業 (I)

ヌ カ 油 の 利 用 工 業

木 村 午 朗*・稲 葉 弥 之 助**

Review on the Industrial Utilization of Rice Bran. I.

Industry Utilizing Rice Bran Oil

Gorō KIMURA and Yanosuke INABA

1 ま え が き

米の全世界の年間生産量は 2~2 億 2 千万 t である。わが国は年産 1 千 3 百万 t 内外で、これから米ヌカは 8~9% 生ずるので、米ヌカを生産量は 110 万 t 内外である。ヌカ油に関する研究報告はわが国およびアメリカから多数発表されている。その他の成分については鈴木梅太郎博士が米ヌカからビタミン B₁ を発見し、貴重な報告を発表しているが、一般には断片的にとりあげられた程度であり、本格的なものはごくわずかである。著者らは特に米ヌカがわが国およびアジアの特産資源であることに注目し、これを原料とする研究開発を進め、新規の化学工業の確立実現に努力しているのである。

現在、米ヌカの利用は油脂原料、飼料が主体である。脱脂ヌカの約 90% が配合飼料に利用され、国民の肉食化の傾向とともにその需要増加が期待できる。したがってヌカ油の有効利用法が確立されるならば、米ヌカ利用工業は繁栄するという意見がある。しかし油脂化学工業界の現況は自由化に伴いアメリカの安価な油脂製品の輸入および石油化学製品との競合などにより、苦難期を迎えている。この事実はヌカ油に限らず、原料の大部分を海外から輸入しているわが国の油脂工業界特に植物油全般に適合することである。今後、安定な製油工業を確立するためには合理化による量産体勢とともに油脂の高度利用の開発、油脂以外の成分たるタンパク質、炭水化物その他の成分の有効利用化をはかることが必要になると考えられる。本稿においては著者らの研究についても具体的に記述する予定であったが、営利会社の立場上、現時点ではノウハウに関連するデータの発表は困難である。特許確立したもの、工業化している分野は可能な範囲内で記述したが、前記の事由で不十分な分野もかなり

ある。この点ご了解願いたい。第 1 編はヌカ油に関する多くの文献を紹介し資料的に記載し、第 2 編は脱脂ヌカの利用としてフィチン、イノシトール、タンパク質および炭水化物について組成、性状、製法および用途について言及する。

2 ヌカ油工業の現況

わが国の米ヌカの発生量および用途別を表-1 に示す。しかし原料生ヌカの集荷限界量は 18 万 t、ヌカ油量は 2 万 8 千 t が限界であろうといわれていた。その理由は生ヌカの集荷が困難であること、およびヌカ油中に遊離酸含量が多く、暗緑色ないし暗褐色に着色し、ロウ分、ゴム質含量が多いなど種々の点で他種の植物油より粗悪な性状を有することによるのである。しかしその後、適切なる研究および業界の努力により、ヌカ原油の食用油化の技術が向上し、脂肪酸の工業的用途が開拓され、一方生ヌカよりも脱脂ヌカの貯蔵性がすぐれ、栄養的に価値の高いことが認識され、今日ではヌカ油工業は採算的には脱脂ヌカが主製品で、ヌカ油は副産物のようになってきた。わが国のヌカ油の生産量は表-2 に示すように昭和 33 年ころから急速に増加を示し、今日では純国産資源による植物油中、最大となってきた。生産量の約 40% が食用油、残りが工業用に利用されている。

年 度	昭和34年	昭和35年
産 米 量	千 t 12,199	千 t 12,617
生ヌカ発生量	1,027	1,042
漬 物 用	72	74
肥 料 用	51	51
搾 油 用	176	223
飼 料 用	728	694

注) * 農林省の資料より

海外のヌカ油工業については不明の点が多いが、アメリカの生産量は 2 万 t⁽¹⁾ で全量食用油に使用し、オリーブ油に劣らぬ高級サラダ油として賞賛されている。ビルマ、インド、パキスタン、タイ、インドネシアなどもヌカ油の生産に乗り出し、将来の活潑化が予想される。参考までに表-3 に世界主要国の米の生産量を示した。

* 東洋高圧工業株式会社中央研究所 (横浜市戸塚区公田町)
Central Research Laboratory, Toyō Kōatsu Industries, Inc.

** 東洋高圧工業株式会社 (東京都中央区日本橋)
Toyō Kōatsu Industries, Inc.

表-2 最近のヌカ油の生産量および使用別
(単位 t)

昭和 年 度	原 料 米ヌカ量	ヌ カ 油 生 産 量	ヌカ油使用別	
			工 業 用	食 用 油
31	75,901	12,996		
32	110,534	20,392		
33	152,710	26,655	22,302	4,434
34	202,684	35,612	26,123	9,489
35	227,329	38,669	24,748	13,921
36	258,824	44,000	25,520	18,480
37	294,118	50,000	29,000	21,000
(計画)				

表-3 1956年世界主要国の米(玄米あるいはモミ)生産高*

国 名	生産量 (単位千 t)	国 名	生産量 (単位千 t)
イ タ リ ヤ	648	韓 国	2,506
ア メ リ カ	2,243	マ レ ー	786
ブ ラ ジ ル	4,076	パ キ ス タ ン	13,718
ビ ル マ	6,464	フィリッピン	3,346
中 国 (本 土)	82,480	タ イ	8,318
イ ン ド	42,890	エ ジ プ ト	1,573
カンボジャ, ラ }	5,492	マダガスカル	955
オス, ベトナム }		そ の 他	15,036
インドネシア	11,389	世 界 総 計 (ソ連を除く)	215,000
日 本	13,080		

注) * 国際食糧農業機関調べ: 毎日年鑑 1959 年 p. 555

3 米ヌカ脂肪酸, 不ケン化物の成分および ビタミン類

3.1 米ヌカの成分

生ヌカおよび脱脂ヌカ成分の分析例を表-4 に示す。

3.2 米ヌカ脂肪酸の成分

文献による脂肪酸組成を表-5 に示す。

長い間, ヌカ油中にはリノレン酸は存在しないものとされていたが, Mitchel¹⁸⁾ がエーテル不溶性臭化物としてその存在を推定し, その後, Dollear¹⁴⁾ らが分光学的

表-4 生ヌカ, 脱脂ヌカの成分 (wt%)

	水 分	粗油脂	粗タン パク質	粗繊維	灰 分	可 溶 性 無窒素物
生 ヌ カ	11~13	18~21	14~16	8~10	9~12	33~36
脱脂ヌカ	11~12	0.5~1.5	16~18	9~11	13~15	44~37

にアメリカ産ヌカ油中にリノレン酸 0.8~1.0% の存在を確認し, 土屋¹⁹⁾ らも同様に本邦産ヌカ油中にその存在を認めた。

3.3 不ケン化物の成分とその利用

ヌカ油の不ケン化物は多種類のものの混合物で, これらの中には適当な分離法が確立されるならば医薬品またはその原料になりうる貴重な物質を含有している。確認成分名とその測定者を表-6 に示す。

ビタミン E のトコフェロールは, アメリカ産ヌカ油中に 0.091~0.101% (Fischer³⁵⁾), インド産は 0.09~0.1% (Verma³⁶⁾), スペイン産は 0.18% (Cierva⁴⁰⁾), 本邦産には 0.15~0.25% (小森³⁹⁾) 含有している。このトコフェロールの製法について上野³⁷⁾, 桜井³⁸⁾, 小森³⁹⁾ らが分子蒸留およびクロマトグラフ法の濃縮法により検討した。特記すべきことは土屋がオリザノールを発見したことである。本品は *n*-ヘプタン中紫外線吸収で 231, 291, 315 m μ 付近に吸収極大を持ち動物に対し栄養その他の効果を有する物質の総称としている。この化学構造は土屋ら⁴¹⁾ によると フェルラ 酸とトリテルペンアルコールのエステルからなり, その主要部は $C_{40}H_{80}O_4$ で, $C_{41}H_{80}O_4$ のものまた異性体からなることを認めた。家畜飼料強化剤, ビタミン A などの酸化防止, 食品の栄養強化, 生長促進, 疲労回復, 更年期障害治療剤などとして興味のある物質である。オリザノールの構造については土屋らのほかに清水, 太田⁴²⁾ らも報告している。製法については土屋らの多数の報告および特許がある。井上⁴⁴⁾ も報告している。

表-5 米ヌカ脂肪酸の成分および

測 定 者 別	辻 本 ¹⁾	星 ²⁾ , 北村 ³⁾	高 橋 ⁴⁾	上 野 ⁵⁾	畑 ⁶⁾	登 ⁷⁾	山 崎 ⁸⁾	金 ⁹⁾ *
脂肪酸別%	本邦産	本邦産	本邦産	本邦産	台湾産	仏印産	朝鮮産	本邦産
飽 和 酸	20	20				23.33		25
パルミチン酸	20	確 認	18.76~20.0	確 認	20~24.5	確 認	26	22.5
ステアリン酸			確 認	確 認	C ₁₈ 以上飽和酸	確 認	3	確 認
アラキン酸			3.50~4.35	確 認	2.2~2.8			0.5~0.75
ミリスチン酸			確 認	確 認			3	確 認
リグノセリン酸								
ベヘン酸			0.54~0.64	確 認				確 認
不 飽 和 酸	80	80				76.67		75
オレイン酸	45	確 認	42.57~47.22	確 認	38~43	45.57	42	57~58.5
リノール酸	35	確 認	30.00~34.83	確 認	34.2~35.4	31.10	26	16.5~17
リノレン酸								
不ケン化物	4.78		4.0		3.8~4.4	4.98		4.5

注) * 金, 野口のデータは米胚芽油の成分である。

表-6 ヌカ油不ケン化物の成分

不ケン化物成分	測 定 者
フィトステリン	Browne ²⁰⁾ , 辻本 ¹⁾ , Weinhagen ²¹⁾ , 高橋 ⁹⁾ , Jamieson ¹⁰⁾ ,
α, β, γ -シトステリン	Nabenhauer ²²⁾ , 金 ⁹⁾ , Burian ²³⁾ , 平井 ²⁴⁾ , 山崎 ²⁵⁾ ,
スチグマステリン ジヒドロシトステリン	Antoniani ²⁶⁾ , Nabenhauer ²²⁾ , Burian ²³⁾ , 平井 ²⁴⁾ , 金 ⁹⁾
エルゴステリン	鷺見 ²⁷⁾ , Miklós Jaky ²⁸⁾
メリシルアルコール	Jamieson ¹⁰⁾ , Nabenhauer ²²⁾ , Burian ²³⁾ , Antoniani ²⁶⁾ , 山崎 ²⁵⁾ , 金 ⁹⁾ , 土屋 ²⁹⁾ ,
セリルアルコール	山崎 ²⁵⁾ , 筒井 ¹¹²⁾
スクワレンおよびその同族体	Fitelson ³⁰⁾ , 土屋 ³¹⁾ , 加藤 ³²⁾
ナフタリン系炭化水素	O'Connor ³³⁾ , 瀬辺 ³⁴⁾
トコフェロール	Fischer ³⁵⁾ , Verma ³⁶⁾ , 上野 ³⁷⁾ , 桜井 ³⁸⁾ , 小森 ³⁹⁾ , J. de la Cierva ⁴⁰⁾
オリザノール	土屋 ⁴¹⁾ , 43)

3・4 ミヌカよりビタミン B 類の分離

ミヌカをイソプロパノールで抽出し、ビタミン B 類濃縮物を得ようとする製法が報告されている。

Colman 法⁴⁵⁾：ミヌカを約 3 倍量の 99% イソプロパノールで 2 回抽出し、残サをさらに 40% イソプロパノール水で数回抽出し、この両抽出液を減圧濃縮して比重 1.35 の液とする。この濃縮液中に原料ヌカ中のビタミン B₁ の 63% が含有される。

Meinke 法⁴⁶⁾：搗精直後の新鮮なミヌカを 91,95% のイソプロパノールを用いスクリュウ式連続抽出機⁴⁷⁾で抽出後、減圧濃縮し 15~20% の溶剤を含有したところで油層、シロップ層、固形層の 3 層に分離する。シロップ層を水で希釈し溶剤を蒸発させて濃縮しろ過する。この抽出結果を表-7 に示す。

不ケン化物含量 (wt%)

Jamieson ¹⁰⁾	Cruz ¹¹⁾	Lewis ¹²⁾	Balce ¹³⁾	Dollear ¹⁴⁾	(アメリカ産)		Feuge ¹⁵⁾	アメリカ ¹⁶⁾ 油化学会	Esciben ¹⁷⁾
アメリカ産	フィリッピン産	アメリカ産	フィリッピン産	(原油)	(精製油)	(精製油)	アメリカ産	日本産	ペール産
		15.64		17.1	17.3	17.1	17.6	17.5	17.29
12.3	16.9		17.3	ジエン 0.97 トリエン 0.0055 テトラエン 0.063	共 酸				14.2
1.8	2.6		1.8		1.26	1.01			2.59
0.5	0.5		0.7		0.029	0.004			
0.3	0.1		0.2		0.095	0.015			
0.4	0.9		0.7						0.5
									82.8
41.0	45.3	39.56	45.6	45.0	46.0	46.3	47.6	40.6	45.8
36.7	27.6	39.91	27.7	33.2	30.6	33.1	34.0	41.9	36.2
				0.80	1.06	0.84	0.8		0.8
4.6	4.0	4.89	4.0	3.9	5.0	2.7	2.7		4.21

表-7 ミヌカのイソプロパノールによる抽出結果

	A	B
イソプロパノール濃度	91%	95%
抽出温度	71°C	71°C
原料ヌカ中の含油量	17.3%	20.1%
脱脂ヌカ中の含油量	0.45%	1.2%
原料ヌカ 100 とする収量		
脱脂ヌカ	77.5	81.0
抽出油分	16.6	16.2
シロップ	10.6	4.0
(内 固 形 物)	(61%)	(64%)

シロップ収率の多い 91% イソプロパノールによるビタミン B 類の抽出率を表-8 に示す。

表-8 91%イソプロパノールによるビタミン B 類の抽出率

	ビタミン類含量 γ/g			ビタミン分布 wt%		
	原料ヌカ	脱脂ヌカ	シロップ	脱脂ヌカ	シロップ	損失
ビオチン	0.089	0.054	0.22	47.0	26.6	26.4
葉 酸	1.25	0.54	0.03	33.5	0.3	66.2
B ₂	2.2	2.3	4.03	81.0	20.0	-1.0
パントテン酸	18.3	6.09	113.0	25.8	67.9	6.3
B ₆	26.9	15.5	122.5	44.6	50.2	5.2
B ₁	30.5	11.9	105.3	30.3	38.0	31.7
ニコチン酸	263.0	168.0	619.0	49.5	25.9	24.6
イノシトール	8150.0	7150.0	310.0	68.0	0.4	31.6

損失率の大きいのはビタミン B 複合体の油溶性によるもので油層より回収およびシロップ中に溶解している糖分の除去により、高濃度ビタミンシロップが得られる。単に油分を抽出するにはヘキサン法がすぐれているが、ミヌカの有効利用法の一つとして油分とビタミン濃縮物を併産する本法は注目すべきと考える。

4 ミヌカ油の製油法

一般の植物油と同様に圧搾と溶剤抽出の 2 法がある。

ヌカはその性質からエキスペラーによる搾油は成功していない。圧搾法として玉締め、ケージプレスおよび丸板締めがおもなもので搾油カスの飼料価値を高めるためまた小設備での製油が可能なことから一部でケージプレスによる圧搾製油が行なわれている。大部分は溶剤抽出による製油法が実施されている。本法にはバッチ方式またはバッテリー式と連続方式があるが、わが国では半連続的なバッチ方式が普及している。アメリカでは Allis Chalmer Co. などの設計の向流連続抽出機⁵⁵⁾ が採用されている。わが国のヌカ油の連続抽出機には島本式、千代田化工式がある。溶剤はヘキサンがよく用いられている。このヘキサン抽出に関して、Graci⁴⁸⁾、Magne⁴⁹⁾ らがミセラの透明度と比重-油量-温度関係について報告している。そのほか、竹下⁵⁰⁾、水尾⁵¹⁾、島本⁵²⁾ らの報告がある。最近プロパン⁵³⁾、エタノール⁵⁴⁾ を用いる特許、報告がある。特に溶剤としてエタノールを用いると中性油の選択抽出が可能でヘキサンの 3/4 の経費ですむと Raghunatha⁵⁴⁾ が報告している。

5 食用油の製法

ヌカ油は原料ヌカの貯蔵中にリパーゼ作用⁵⁶⁾ により油脂分の酸価が上昇し、遊離脂肪酸含量が増加する。このリパーゼ作用を停止すべく薬品処理⁵⁷⁾、加熱処理⁵⁸⁾ の方法が提案されているが、それぞれに問題があり、実施されていない。ヌカ油は遊離酸を含有するばかりか暗緑色ないし暗カッ色に着色し、ロウ分およびゴム質の含量が多いなど他種の植物油に比較し、食用油を得ることは困難である。この点、アメリカのように大規模の精米工場と製油工場が直結し、搗精直後の米ヌカを製油する場合に酸価 5~10 程度の低酸価油となり、この精製法は比較的容易である。わが国のように精米工場が小規模かつ分散している現況下では低酸価油といっても酸価 20~40 が通常であり、これらの粗悪な原油の精製技術を確立したわが国の技術者の功績は大きい。アメリカで

表-9 精製植物油の性状比較

分析結果 (wt%)	ヌカ油	落花生油	綿実油
飽和酸	17.6	20.0	24.0
オレイン酸	47.6	50.0	24.6
リノール酸	34.0	30.0	54.0
リノレン酸	0.8	0	0
I.V.	102.3	95.0	109.2
U.S.M.	2.7	0.5	0.5
熱的性質 (°C)			
発煙点	213	229	218
引火点	324	329	323
発火点	352	360	362
曇り点	1	4.5	3.5
凝固点	-8	1	-2

はヌカ油は冬化処理し高級サラダ油として好評であり、最近血液中の脱コレステリン作用のあることが認められ、PR材料となっているようである。わが国でも揚げもの油、サラダ油、マヨネーズなどの料理油に使用されている。ヌカ油は特に抗酸

化性⁶⁰⁾ があって酸敗を起こしにくく、品質の保存性が大きい特徴を有している。精製植物油の性状比較は表-9 に示すように脂肪酸成分、ヨウ素価は綿実油、落花生油と類似し、曇り点、凝固点が低い。これはグリセリドの脂肪酸が平均分布し、分布法則に従っているためと考えられる。

5.1 脱色法

ヌカ油の色素は葉緑素および類似色素とこれらの酸化物によるものとされ、Reddi¹⁵⁾ ら、O'Connor³³⁾ らは葉緑素の含量を測定し、同時に各種の色素の存在を認めた。土屋⁶¹⁾ らは緑色素としてクロロフィルが主成分で、橙黄色素は水酸基を有するカロチノイドおよび酸化分解生成物からなることを認めた。ヌカ油の着色は色素以外に搾油の前処理条件および容器から副生する金屬セッケン⁶²⁾ の混入により濃色になる。脱色法については表-10 に示すように多数の方法が発表されているが、これらの内、広く採用されているのは土屋⁶³⁾ らの研究開発した酸性、活性白土にシュウ酸または硫酸を添加して行なう脱色法である。

表-10 ヌカ油の脱色法

脱色法	研究者
酸性、活性白土+硫酸、シュウ酸、その他の酸	土屋 ⁶³⁾ 、外山 ⁶⁴⁾ 、山田 ⁶⁵⁾ 、山北 ⁶⁶⁾ 、中村 ⁶⁷⁾ 、田中 ⁶⁸⁾ 、山崎 ⁷⁴⁾ 、
酸性白土または活性白土単身	上野 ⁶⁹⁾ 、Reddi ¹⁵⁾ 、木之村 ⁷⁴⁾ 、Martinenghi ⁷⁰⁾
活性炭	上野 ⁷²⁾ 、新井 ⁷⁸⁾ 、
過酸化水素	野島 ⁷⁵⁾ 、川合 ⁷⁶⁾ 、小山 ⁷⁷⁾ 、土屋 ⁷⁸⁾ 、外山 ⁶⁴⁾ 、
V ₂ O ₅ 触媒+空気+硫酸	上野 ⁷⁹⁾ 、桜井 ⁸⁰⁾
過酸化ナトリウム	高田 ⁸¹⁾ 、
オゾン	佐久間 ⁸²⁾ 、
塩素系酸化剤	川上 ⁸³⁾ 、
金属粉末+無機酸	高野 ⁸⁴⁾ 、持田 ⁸⁵⁾ 、
活性鉄	土屋 ⁶³⁾ 、
硫化水素	高野 ⁸⁶⁾ 、

5.2 脱酸精製法

ヌカ油中の遊離脂肪酸の除去法にはつぎの諸法がある。

5.2.1 アルカリ脱酸法 通常の条件下では 12~26 °Bé のカセイソーダ溶液を用い、酸価 40 以下を原料として使用する。40 以上はフーツ中に包含される中性油の損失が大きいので食用油の原料には不利である。中性油とフーツの分離は加温下にシャープレスまたはドラバル型遠心分離機を用いる。カセイソーダ以外のアルカリとして炭酸ナトリウム⁸⁷⁾、過酸化ナトリウム⁸⁷⁾ を用い、さらに食塩、種々の有機溶剤⁸⁸⁾、リン酸またはアンモニアイオン⁸⁹⁾、エタノールアミン、エチルアミン⁹⁰⁾ などの存在下で

アルカリ脱酸を行なうとフーツ中に包含されて生ずる中性油の精製減量を少なくすることができるといわれる。

5・2・2 減圧 または水蒸気蒸留による脱酸法 8~20 mm Hg 程度の減圧下にて過熱水蒸気蒸留により遊離酸を留出させる方法⁹¹⁾あるいは 10^{-2} mmHg 程度かそれ以上の高度真空下蒸留により脱酸する方法⁹²⁾などにより、淡色の脂肪酸と変質少ない中性油が得られる。中島ら⁹³⁾は高真空塔内にヌカ油を反覆雨下循環させる方式の蒸留装置を設計した。そのほかヌカ油をリン酸⁹⁴⁾、シュウ酸⁹⁵⁾処理した後、減圧蒸留し脱酸する方法がある。

5・2・3 エステル化による脱酸法 グリセリンで遊離酸をエステル化する方法は現在グリセリンが高価なため工業化されていないが、将来石油化学製品として安価に供給可能となれば一考を要する方法である。無水酢酸ナトリウム、無水硫酸ナトリウム⁹⁶⁾、セチルアルコールナフタリンスルホン酸ナトリウム⁹⁷⁾、ナトリウムメチラート⁹⁸⁾、そのほか⁹⁹⁾の触媒の存在下に 2~25 mmHg の減圧下で 200°C 前後に加熱して米ヌカ高酸価油からモノジトリグリセリドを生成させる方法が報告されている。一価アルコールとして、メタノール、エタノールなどを用い、無機酸¹⁰⁰⁾、金属粉末+無機酸¹⁰¹⁾、活性白土と無水塩+硫酸¹⁰²⁾などの触媒の存在下でエステルを減圧蒸留により留出し、釜残に中性油を得る方法がある。そのほかアルコールでないが、米ヌカ高酸価油にヤシ油を加えウムエステルングを行ない、低級ヤシ脂肪酸を留出し中性油を得る方法¹⁰³⁾がある。

5・2・4 溶剤で遊離酸を抽出する方法 アルカリ脱酸法のようにフーツに包含される中性油の損失が少なく、精製中性油が高収率で得られる。溶剤として濃度 70~95% のメタノール、エタノールを使用し、回分、向流法による遊離酸抽出の報告¹⁰⁴⁾および特許¹⁰⁵⁾は多数提出されている。

そのほか、尿素付加物の生成による脱酸法¹⁰⁶⁾、イオン交換樹脂による脱酸法⁴⁴⁾がある。

5・3 脱ロウ法およびロウ分の利用

脱ロウ法には袋口過法、減圧または加圧口過法、遠心分離法、溶剤脱ロウ法などが考えられる。小規模では袋口過法、遠心分離法が実施されていたが、いずれも目づまりしやすく、良法とはいえない。得られたロウ油はロウ成分以外に多量の油脂分を含有している。最近では溶剤脱ロウ法が広く行なわれている。

5・3・1 袋口過法⁵¹⁾ 袋の布地はテンジクモメンが最良で袋の大きさは長さ 1 m、径 13 cm が標準で 5~10°C 以下の低温室内で自然口過分離する方法であるが、作業能率が低く、本法によるロウ油中のロウ成分含量は約 20% である。

5・3・2 減圧または加圧口過法 減圧¹⁰⁷⁾または加圧口過機¹⁰⁸⁾で口過時間の敏速化をはからんとする方法で

あるが、ロ布が目づまりしやすい。本法によるロウ油中のロウ成分含量は約 25~30% である。

5・3・3 遠心分離法¹⁰⁹⁾ 川上、佐藤らによりドラパル型遠心分離機による運転試験の報告があるが、ロウ分の連続排出装置を備えた構造の改良が必要である¹⁰⁹⁾。

Streynski はヌカ油を 60°C で加水、かきまぜ混合した後、冷却しつぎに 27°C で数時間かきまぜて第 1 回の遠心分離機にかけて大部分のロウ分を得、この分離ロウを 94°C の加温下で、第 2 回の遠心分離する方法で特許¹⁰⁹⁾を得た。

5・3・4 溶剤脱ロウ法 ヌカ油およびロウ油をメタノール、エタノール、イソプロパノール、ヘキサン、ベンゼンおよびアセトンなどの各種の有機溶剤と加温、冷却により米ヌカロウ分を分別しようとする試みは多数の人により報告および特許が提出されている。ロウ分はヌカ油の有効利用法の一つになると考えられるのでこの要点を列記する。川合¹¹⁰⁾らは各種の溶剤で検討の結果、米ヌカロウ油に対しエタノール+ベンゼン、メタノール+トリクロルエチレンの混合溶剤が良好で、酸価 60 以上の高酸価油にはメタノール+ベンゼン (2:1) が最適とした。Cousin, Feuge¹¹¹⁾らはヌカ原油のタンク沈降物に少量の水を加え 71°C で水和後、イソプロパノールで抽出し、沈降物に対し収率 8.3~13.7%、ヨウ素価 11~17、油脂分 2.1~7.3%、融点 75.3~79.9°C のロウを得た。御園生¹¹²⁾らは詳細に研究し、ヌカロウ油からロウ分を採取するには *n*-ヘキサン、ベンゼンは溶解力過大、アセトン、メタノール、エタノールは溶解力不足でイソプロパノールが最適とし、ロウ油を 3 倍量のイソプロパノールと 50°C に加熱し可溶部と不溶部に分ける。可溶部を 25°C に冷却すると軟ロウが析出する。不溶部は 6 倍量のイソプロパノールと加熱し 70°C に保持し、この不溶部からゴム質、リン脂質を得、可溶部から硬いロウ分、ケン化価 71.3、ヨウ素価 9.8、酸価 0.7、融点 79.1~80.3°C の性状のものを得た。筒井¹¹³⁾は酸価 48 のヌカ油を 90~93% のエタノール 3 倍量で 2 回抽出し、ヌカロウ分の成分を分離した。① 加熱時および冷時の可溶部はパルミチン酸を主成分とするグリセリド。② 熱時可溶で冷時不溶部はセロチン酸、パルミチン酸のメリシルアルコールエステル。③ 熱時不溶部は主成分オクタコサノールで少量のトリアセタノールを含有すると報告している。つぎに米国農務省南部研究所の Pominski, Graci^{114)~116)}らがヘキサンを使用し、米ヌカから油とロウ分を同時採取する方法を開発した。この方法は原料ヌカを水蒸気¹¹⁷⁾で加熱処理後、つぎの二つの方法で分離する。① ヘキサンで 5°C で油分を抽出後、つぎに 65°C の熱時にヘキサンで抽出し、このミセラを 5°C に冷却し沈降するヌカロウ分を遠心分離機で分別する。② 65°C の熱時にヘキサンで油分とロウ分を同時抽

出後、温水洗浄し、つぎにミセラを5°Cに冷却し析出ロウ分を遠心分離機で分けてヘキサンで洗浄精製する方法でヘキサン溶液から油分を採取する。本法による融点75.3~79.9°Cのロウ分の収率は原料ヌカの0.22~0.31%、油に対し1.29~1.82%である。Martinenghi¹⁰⁹⁾はヌカ油を1/4量のヘキサンと加熱後、-1~-2°Cに冷却し0~5°Cにてロウ分を遠心分離している。そのほか疎水性、親水性の混合溶剤¹¹⁸⁾、ベンゼン¹¹⁹⁾、アセトン¹²⁰⁾、イソプロパノール¹²¹⁾、そのほかC₃~C₈アルコール¹²²⁾使用による特許が発表になっている。

5・3・5 ヌカロウの精製法 前記の袋口過法、減圧または加圧口過法、遠心分離機法によるヌカロウ油中には油脂分、ゴム質、リン脂質などを含有しているのでこれを精製し高融点の良質ロウを得るべく種々の試みがある。脱色法としてヌカロウ油およびロウ分の場合には活性炭白土に無機酸添加の方法では脱色が困難であり、ヌカロウ油には活性炭、過酸化水素、高融点ロウには硫酸水素の存在下で過酸化水素あるいは無水クロム酸で漂白する方法¹²³⁾が報告されている。ロウ油からの硬化ロウおよび高融点ロウの製法にはつぎの諸法が提案されている。酸化ニッケル、酸化銅¹²⁴⁾、クロム酸銅、バリウム¹²⁵⁾などの触媒の存在下に水添して硬化ロウを得る方法、ロウ油中の油分の分離法としてロウ油そのままあるいは水添後加水分解して脂肪酸を高真空中で蒸留する方法¹²⁶⁾または溶剤抽出する方法。アルカリセッケン¹²⁷⁾あるいは液安でアミド化¹²⁸⁾してこれを水洗除去し、残留物に融点80°C以上の高融点ロウを得る方法。また硬化ロウ油にステアリン酸、セチルアルコールを添加加熱してウムエステルングを行なう方法¹²⁹⁾などがある。

5・3・6 ロウの用途 良質の米ヌカロウはその性状がカルナバロウに類似し、艶出し剤、靴ズミ、カーボン紙、電線被覆、塗装ワックス、食品および野菜の包み紙などの用途がある。1954年のアメリカの植物ロウの輸入量は9,000 t/年でこのうちカルナバロウは6,800 t/年(平均単価742円/kg)である。前記南部研究所のヘキサンによる米ヌカのロウ-油分同時採取法の原価計算¹¹⁶⁾によると米ヌカ100 t/日処理工場が250日操業の場合、米ヌカロウ単価440円/kgとすると79,000千円、ロウ単価600円/kgのとき158,000千円の利益をあげると報告している。

6 ヌカ油および脂肪酸の工業的利用

ヌカ油脂肪酸組成は表-5に示すようにパルミチン酸、オレイン酸、リノール酸が主体であり、特に不飽和酸含量が多い。工業的利用として種々の用途が考えられる。アメリカではプラスチック方面の利用には牛脂オレイン酸、トール油などが使用されている。ヌカ油脂肪酸も組成上、この方面の利用法を開発すべきと考えられる

のでこの点について少し詳細に記述する。

6・1 工業用オレイン酸、ステアリン酸の製法

パルミチン酸、オレイン酸は尿素付加物を作りやすく、リノール酸は作りにくい。この性質を利用し尿素付加物による米ヌカ脂肪酸の分離について桜井¹³⁰⁾は詳細に検討した。この結果、パルミチン酸と不飽和酸を蒸留により分離し、不飽和酸をベンゼンに溶解し、これに5倍量の55%尿素水を加え、25°Cで1hrかきまぜた後尿素付加物を形成させるとオレイン酸53部(I.V. 93)とリノール酸45部(I.V. 167)の分離に成功した。溶媒にリグロインを使用した特許¹³¹⁾もある。そのほか、ヌカ油および脂肪酸の選択部分水添¹³²⁾によりまた蒸留脂肪酸¹³³⁾からの工業用オレイン酸の製法および性状の報告が発表になっている。ヌカ油をラネーニッケル¹³⁴⁾、酸化ニッケル-銅ケイソウ土触媒¹³⁵⁾の存在下で水添する硬化油¹³⁴⁾および工業用ステアリン酸の製法がある。後者についてはヌカ油に少量のアルカリ水を加え、酸化ニッケル、ラネーニッケル¹³⁶⁾あるいは酸化ニッケル-銅触媒¹³⁷⁾の存在下、20~30 kg/cm²の水素圧で硬化と加水分解を同時に行ない工業用ステアリン酸を製造する方法である。同様にヌカ油のアルカリフーツにカセイソーダを加えてセッケン¹³⁸⁾とし、さらに炭酸ナトリウム水を加えラネーニッケルの存在下で水添する特許がある。

6・2 不飽和高級アルコールの製法

ヌカ油、脂肪酸および一価アルコールエステルを原料として反応温度300~330°C、水素圧100~200 kg/cm²、各種の触媒の存在下における不飽和高級アルコールの製法については多数の報告および特許が提出されている。触媒として亜鉛末¹³⁹⁾、酸化亜鉛¹⁴⁰⁾その他の金属酸化物の二元触媒が用いられているが、これらのうち満足な結果を得ているのは小森¹⁴⁰⁾らはFr-Cr-O、岩井¹⁴¹⁾はFe-Zn-O、小橋¹⁴²⁾らはFe-Zn-O(7:3)、Zn-Al-O(9:1)の触媒であると報告している。

6・3 米ヌカ脂肪酸アミド、アミン、ビニルエステルその他の付加物

喜多¹⁴³⁾らは米ヌカ脂肪酸に触媒として酢酸水銀、硫酸、重合防止剤として少量のアピチン酸銅塩を加え、酢酸ビニルと30~50°Cに反応させて米ヌカ脂肪酸のビニルエステルを得た。これに過酸化物触媒を加え100°Cに加熱し粘性のポリマーを得た。蒸留脂肪酸を常圧下で180~185°Cにてアンモニアガスと反応させると米ヌカ脂肪酸のアミド¹⁴⁴⁾を得る。前記のように米ヌカ蒸留脂肪酸から得た工業用ステアリン酸、オレイン酸のアミドは表-11に示すように、アメリカ市場製品アミド¹⁴⁵⁾とほぼ近似の組成になると考えられる。

この脂肪酸アミドは繊維の撈水剤、軟化剤、印刷インキ、顔料保護剤、発泡防止剤の用途がある。また蒸留脂肪酸をシリカゲル単体あるいはV, Mo, リン酸を吸着

表-11 アメリカ市場製品の脂肪酸アミドの組成 (wt%)

	ステアリン酸 アミド	オレイン酸 アミド
ラウリン酸アミド	2.8	0.9
ミリスチン酸アミド	3.8	1.4
パルミチン酸アミド	42.5	10.1
ステアリン酸アミド	42.0	9.6
オレイン酸アミド	3.8	74.6
各混合脂肪酸	5.1	4.0

させたもの、テトラリン酸などを触媒として用い 300～500°C の高温下にアンモニアと反応させるとニトリルを得る。さらにこれをアンモニアの存在下に高圧水添すると脂肪酸アミン¹⁴⁷⁾ が得られる。これは繊維の撈水剤、軟化剤のほかにはボイラー、石油採掘管、潤滑油の防食剤、気化器ジェットを閉塞する重油泥サイの生成防止、微粉子沈降澄清剤などの工業用途がある。

中西¹⁴⁸⁾ らは、米ヌカリノール酸をカセイソーダ水と 250°C に加熱しジエン酸含量の多いように異性化し、乾燥性大なる油分を得た。このソルビット、ペンタエリトリットのエステルは耐水、耐酸性の大きい塗料油になると報告している。土屋¹³²⁾ らもヌカ油の異性化について研究した。児玉¹⁴⁹⁾ らはヌカ油 その他の油脂を Co-Tn-ケイソウ土触媒の存在下に一酸化炭素、水素と反応させグリセリドを分解せずに二重結合部をメチロール化し、ポマード程度の粘性を有する白色生成物を得た。滋野¹⁵⁰⁾ らは米ヌカ不飽和酸と無水マレイン酸を炭酸ガス気流中に加熱した後、メチル化し高真空蒸留により黄色液体のマレイン化オレイン酸トリメチルエステルを得これを水添したものはポリビニル可塑剤として DOP に匹敵すると報告した。

6.4 二塩基酸、ジニトリル、ジアミンの製法とそのポリマー

アメリカでは食用に向かないあるいは廃棄されている油脂を原料としてプラスチック原料を生産することが Emery Industries Co. を中心として開発されている。すなわち不飽和酸の部分重合およびオゾン酸化切断の二つのプロセスである。ヌカ油も組成上これらの開発が適当と考えられる。

6.4.1 アゼラリン酸の製法 米ヌカ不飽和酸を原料として大塚、高田¹⁵¹⁾ らは硝酸酸化により、和泉¹⁵²⁾、東圧研究陣はオゾン酸化によりその製法を検討した。現在世界で工業化されているアゼラリン酸の製法はオゾン、クロム酸の酸化切断法である。東圧は米ヌカ不飽和酸、Emery 社は牛脂オレイン酸を原料として使用している。オゾンは空気液化装置よりの酸素を用い無声放電により、オゾンを濃度 1～2% で製造しそのまま直接吸収塔へ送り、溶剤ペラルゴン酸に溶解した原料酸と向流接触させ、オゾンを完全に吸収反応させる。この反応温

度を 45°C 以下に保持し、このオゾニドを分解反応器 80～90°C で加熱分解してアルデヒドとし、これに酸素を吹き込んで酸化してアゼラリン酸、ペラルゴン酸、カプロン酸を生成する。生成酸は蒸留塔に送られ、減圧蒸留でカプロン酸、ペラルゴン酸を分離し、重質部は第 2 蒸留塔に送り留出部を採取する。採取した酸は 90～95°C の熱水で抽出し、抽出部より水を除去してアゼラリン酸の白色固形製品を得る。つぎにクロム酸酸化法¹⁵⁴⁾ は無水クロム酸が高価であるが反応後、下層の廃クロム液の分離が比較的容易であり、これを電解酸化により 40～75% の CrO₃ を再生してオレイン酸を酸化する。

6.4.2 アゼロニトリルの製法 Organic Synthesis¹⁵⁵⁾

に記載の方法は触媒として 14～20 メッシュのシリカゲルを用い、500°C の気相反応によりアゼラリン酸 0.53 mol に対し、アンモニア 16 mol を通じ収率 63～68%、三輪¹⁵⁶⁾ らは触媒としてシリカゲルに V, Mo, リン酸などを吸着させ、反応温度 350°C で収率 80～90% で得た。Monsanto 法¹⁵⁷⁾ はテトラリン酸を触媒として 270°C で収率 78% で得た。

6.4.3 ノナメチレンジアミンの製法 アゼロニトリルを Ra-Ni, Ra-Co を触媒として溶剤およびアンモニアの存在下に 100～130 kg/cm² の加圧下、80～130°C で水添すると収率 85～93% で得られる。

6.4.4 二量体酸¹⁶⁴⁾ オレイン酸、リノール酸を原料とし、水蒸気加熱下に粘土 (Crystalline Clay) を触媒として重合させ、淡カッ色、粘ちょうな多塩基酸を作る方法で主製品は二量体 75～77%、三量体 22%、単量体 1～3% のものが多い。

6.5 合成繊維

6.5.1 ユリロン¹⁵⁸⁾ 東圧が開発したノナメチレンポリ尿素 $[-(\text{CH}_2)_9\text{NHCONH-}]_n$ 繊維の商品名である。図-1 に示す工程により、ヌカ油の不飽和脂肪酸から合成したノナメチレンジアミンの精製品と尿素との加熱反応によりアンモニアを発生し、最終的にはアミン交換反応によりポリマーを生成する。ユリロンポリマーの融点は 235～240°C で溶融状態で比較的安定で容易に紡糸できる。ユリロン繊維の性質は比重 1.07、強度 4.5～5.5 g/d、ヤング率 400～600 kg/cm² である。

6.5.2 9-ナイロン 6.6 ナイロンなどのポリアミドが合成繊維としてすぐれた性能を有することを Carothers が発見したのは 9-アミノノナン酸¹⁵⁹⁾ のポリマーが最初であり、Du Pont 社の研究者は当初 9-アミノノナン酸をセバシン酸から合成した。9-ナイロンは図-2 に示す方式により日本オゾンの研究陣により、マッコウ鯨油およびヌカ油のオレイン酸を原料として研究され

図-1 スカ油よりユリロン製造工程

た。オレイン酸オゾンドを空気または酸素酸化せずに酸性亜硫酸ナトリウムなどの還元剤を加えて分解するとアゼライン酸セミアルデヒドを得る。これにヒドロキシルアミンを加えてオキシムとするかまたはアンモニアを付加後、これを水添して9-アミノノナン酸とする。これをいったんエステル化した後、蒸留精製し、つぎに減圧で加蒸すると容易に脱アルコールし9-ナイロンが生成する。この比重は1.067, 融点195~197°C, 溶融し不活性ガスの加圧下に紡糸した繊維の強度は4.5~5.5 g/dである。

6.5.3 ナイロン

1.9¹⁶²⁾ アゼロニトリルとホルマリンより1.9ナイロンが得られる。実際にはアゼロニトリルとトリオキサンを98% 硝酸に溶かし、5°C に保ちながら濃硫酸を加え、冷却

図-2 オレイン酸より9-ナイロンの製造工程

しつつかきまぜると粘ちょうとなる。さらに26~28°Cで3.5 hr 反応させると融点240~242°Cの1.9ナイロンを得る。アミド結合の窒素原子間をメチレン基で橋かけするような橋かけ反応、ヘキサヒドロトリアジンのような三官能基を生成し、生成ポリマーは三次元を起こすので注意が必要である。Monsanto Chemical Co. が開発研究したが工業化はしていない。

6.5.4 ナイロン 6.9¹⁶³⁾

ヘキサメチレンジアミンのメタノール溶液とアゼライン酸のメタノール水溶液を加え、析出する白色のナイロン塩を当初密閉器内で加熱反応後、減圧下250~260°Cで反応するとポリマーを得る。融点226°C, 比重1.10である。

6.6 アゼライン酸, ペラルゴン酸, 二量体酸の用途¹⁶⁴⁾

アゼライン酸の用途は2-エチルヘキサノールのエス

テルとして高分子可塑剤および航空機用の合成潤滑油が主である。そのほか、不飽和ポリエステルに柔軟性および強靱性を与える添加剤としてポリアミド、ウレタンゴム、アミドワックスの原料として用いられる。最近の文献¹⁶⁴⁾にはアゼライン酸ジオクチルを塩ビに加えるとフィルム of drape 特性が向上し、かわいた感じが出、低温特性もよくなる。この塩ビ低温用透明フィルムの典型的配合は塩ビ樹脂 100 部、アゼライン酸ジオクチル 18 部、DOP 20 部、エポキシエステル 6 部、Ba, Cd 安定剤 1.5 部からなるものであるといわれる。アメリカにおける最大用途になるのはジェットエンジン用の潤滑油で 1957~1958 年に 140 t/年 (アゼライン酸換算 54 t) から 1965 年には 3,350 t/年 (アゼライン酸換算 1,360 t) と潤滑油市場に占める率は 3% から 45% にのびると予定されている。

ペラルゴン酸の用途は黄変性のない焼付用アルキド樹脂、PVC 安定剤、航空機用合成潤滑剤、低粘コロイド化性洗剤、浮遊選鉱剤である。ペラルゴン酸アルキド樹脂は自動車用および金属容器用の表面被覆剤として有望であり、またペラルゴン酸のバリウム、カドミウム塩は PVC の優秀な安定剤となる。

二量体酸の用途はポリウレタン (ポリエステル) ホーム、アルキド樹脂、種々のポリアミド樹脂が最大の潜在用途である。すなわち二量体酸とエチレンジアミン (トリアミン~ポリアミン) とのポリアミド樹脂は塗料、接着剤、印刷インキ、コーティングなどの用途があり、また二量体酸とジエチレングリコールとのポリエステルをトリレンジイソシアナートで重合したウレタンホームはスポンジゴムに性能近く、広い範囲で密度を変動でき、酸化に安定で接着性良好といわれる。二量体酸は今後、DDT の溶解度速進剤、殺虫剤の乳化剤、石油製品の防食剤、低温用グリースなどの用途が期待できる。

6・7 ヌカ油のその他の利用法

ヌカ油を農薬用乳化剤¹⁶⁵⁾、工作用¹⁶⁶⁾、ブレーキ油¹⁶⁷⁾、グリースおよび切削油基剤¹⁶⁸⁾、重合油¹⁶⁹⁾、水酸化油¹⁷⁰⁾、高熱焼入油¹⁷¹⁾、豆乳用消ホウ剤¹⁷²⁾などに加工する製法特許および報告が発表になっている。

従来から昭和 36 年春ころまでに発表のヌカ油に関する文献を集め、表題に基づいて利用面を重点的に記載したものであるが見落した文献もあるかと考える。この点をお詫び申し上げたい。米ヌカ脂肪酸それ自身および還元によって得られるアルコールはアルキル硫酸塩、アルキルアミド硫酸塩、アルキルエステルスルホン酸塩、エチレンオキシド縮合物などとして界面活性剤およびアルキド樹脂の変性用そのほかに使用されているが、これらの適当な発表文献がみつからなかったため除外した。一部の文献調査に協力していただいた当所野田農学士に感謝の意を表する。

(昭和 37 年 11 月 12 日受理)

文 献

- 辻本, 工化, **12**, 297 (1909)
- 星, 工化, **11**, 223 (1908)
- 北村, 工化, **22**, 607 (1919)
- 高橋, 東化, **40**, 91 (1919)
- 上野, 工化, **40**, 431 (1937); 同誌, **44**, 687 (1941)
- 畑, 藤川, 台湾工研報, **2**, 1 (1940)
- 登, 工化, **46**, 15 (1943)
- 山崎, 広島文理大, **13**, 293 (1944)
- 金, 野口, 理研報, **12**, 271 (1918)
- G.S. Jamieson, *J. Oil & Fat Ind.*, **3**, 256 (1926)
- A.P. Cruz *et al.*, *Phillipine J. Sci.*, **48**, 13 (1932)
- H.P. Trevithick *et al.*, *Oil & Soap*, **13**, 232 (1936)
- S. Balce *et al.*, *Unio. Phill. Natl. App. Sci. Bull.*, **5**, 173 (1936); *C.A.*, **31**, 7275 (1937)
- K.S. Murti *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **25**, 211 (1948)
- P.B. Reddi *et al.*, *ibid.*, **25**, 206 (1948)
- アメリカ油化学委員会, *Oil & Soap*, **14**, 215 (1937)
- M.R. Escríben *et al.*, *Agronomia (Peru)*, **17**, No. 70, 139 (1952); *C.A.*, **47**, 10249
- H.S. Mitchel *et al.*, *Oil & Soap*, **14**, 215 (1937)
- 土屋, 金子, 東工試, **45** (8), 307 (1950)
- C.A. Browne, *J. Am. Chem. Soc.*, **25**, 948 (1903)
- A.B. Weinhagen, *Z. Physiol. Chem.*, **101**, 159 (1917); *ibid.*, **103**, 84 (1919)
- F.P. Nabenhauer *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 2972 (1926); *J. Biol. Chem.*, **71**, 389 (1927)
- Burian., *Monatsch.*, **86**, 407 (1913)
- 平井, *Act. Scholae, Med. Koto.*, **7**, 515 (1925)
- 山崎, 小川, 工化, **44**, 545 (1941)
- C. Antoniani, *Atti. Acad. Linci.*, **16**, 510 (1923); *C.A.*, **27**, 2960 (1933)
- 鷲見, 理研報, **8**, 228 (1929)
- Miklós Jaky, *Mezőgazdaság és Ipar*, **3**, No. 11/12 8 (1949); *C.A.*, **46**, 761
- 土屋, 日油技協誌, **1** (1), 1 (1948)
- J. Fitelson, *J. Assoc. Official Agr. Chem.*, **26**, 506 (1943); *C.A.*, **38**, 883 (1944)
- 土屋, 金子, 化学と工業, **4**, 144 (1951)
- 加藤, 日油技協誌, **2** (4), 34 (1949)
- R.T. O'Connor, F.G. Dollear *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **26**, 710 (1949)
- 瀬辺, 日化, **64**, 1405 (1943)
- G.S. Fischer, *Ind. Eng. Chem. Anal. ed.*, **17**, 224 (1945)
- J.P. Verna, *Indian Soap. J.*, **18**, 55 (1952); *C.A.*, **47**, 1951
- 上野, 太田, 横山, 松田, 工化, **38**, 476 (1935); 同誌 **39**, 209 (1939)
- 桜井, 日油技協誌, **2** (1), 42 (1949)
- 小森, 新杉, 辻本, 工化, **55** 466, 468 (1952)
- J. de la Cierva, *Span*, **226**, 484 (1956); *C.A.*, **51**, 3867 (1957)
- 土屋, 加藤, 遠藤, 大久保, 間室, 東工試, **51**, 359 (1956); **53**, 222, 225, 230 (1958)
- 清水, 太田, 角尾ら, *Pharm. Bull.*, **5**, 36, 40 (1957); **8**, 5, 9, 108 (1960)
- 土屋ら, 東工試, **53**, 222, 305 (1958), 特許公告, No. 5198, 6394, 6395 (昭 32); No. 1149, 3247 (昭 33); No. 4297, 5691, 8827, 9600 (昭 34); No. 16441 (昭 35)
- 井上ら, 本誌, **8**, 402 (1959); **9**, 142 (1960)
- H.B. Colman, *U.S.*, 2,369,775, *C.A.* **39**, 4726.
- W.W. Meinke *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*,

- 26, 532 (1949)
- 47) W.D. Harris, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **24**, 370 (1947); *Texas. Eng. Exp. Sta. Bull.*, No. 63 (1941)
- 48) A.V. Graci, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **29**, 71 (1952)
- 49) F.C. Magne, *ibid.*, **30**, 8 (1953)
- 50) 竹下, 本誌, **11**, 101 (1962)
- 51) 水尾, ミヌカの製油, 精製に関する実施研究 21 (1950)
- 52) 鈴木, 島本, 糧食, **120**, 389 (1936)
- 53) R. Miller, *U.S.*, 2,689,551
- 54) Y.K. Raghunatha., *Dechema Monograph.*, **28**, 123 (1956); *C.A.*, **51**, 13422 (1957)
- 55) A.L. James., *Chem. Eng.*, **57**, 123 (1950)
- 56) Browne, 前出 20); West, Cruz, *Phillipine J. Sci.*, **52**, 178 (1933); Dollear *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **26**, 738 (1949); 野口, *J. Sci. Agri. Soc. Japan.*, **24**, 115 (1921); 近藤, 大原農研報, **2**, 216 (1925); 土屋, 木之村, 日油技協誌, **1**, (4) (1948); **2**, (4) 30 (1949); 桜井, 同誌, **3**, (3.4) 201 (1950); **2** (4), 30 (1949); 岩井, 工化, **45**, 491 (1942); 木村, 本誌, **8**, 190, 383 (1959); 川合, 本誌, **3**, 203 (1954)
- 57) 川口, 農村工業, **12** (4), 23 (1948); 岡村, 特許, 181,048 (1949); 片山ら, 本誌, **2**, 156 (1953); 木村, 本誌, **9**, 154, 486 (1960)
- 58) 日高, 工化, **40**, 431 (1937); 深川ら, 理研報, **27**, 547 (1938); 辻野ら, 本誌, **2**, 139 (1953), 特許公告, 5935 (1951); B. Cassidy, *U.S.*, 2, 563, 798 (1951); Hounston *et al.*, *Cereal. Chem.*, **28**, 394 (1951); Cruz *et al*; Dollear *et al.*, 前出 56)
- 59) C.E. Swift *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **27**, 14 (1950)
- 60) 登, 工化, **46**, 646 (1943); 土屋, 日油技協誌, **1**, 10 (1948); 川合, 同誌, **4**, 36 (1951); R.O. Feuge *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **26**, 349 (1949); 上野, 工化, **40**, 431 (1937)
- 61) 土屋, 金子, 東工誌, **45**, 252 (1950)
- 62) 土屋, 大久保, 日油技協誌, **3**, 217 (1950); 竹下ら, 本誌, **11**, 165 (1962)
- 63) 土屋ら, 化工資, **14**, 98 (1941); 日油技協誌, **1**, 24 (1948); 特許, 129,313, 183,120, 183,551; 土屋, 大久保, 東工誌, **53**, 433 (1958)
- 64) 外山 (修), 外山 (高), 峰矢, 名古屋産研, **3**, 46 (1951)
- 65) 山田, 小松, 本誌, **5**, 296 (1956)
- 66) 山北, 化研報, **2**, 24 (1951)
- 67) 中村, 農産技研誌, **1**, 252 (1954)
- 68) 田中, 末次, 朝日, 栄養と食糧, **10**, 242, 243, 275 (1958)
- 69) 上野, 竹内, 工化, **42**, 79 (1939)
- 70) G.B. Martinenghi, *C.A.*, **48**, 14252 (1954)
- 71) 木之村, 本誌, **1**, 81 (1952)
- 72) 上野, 太田, 工化, **43**, 177 (1940)
- 73) 新井, 農産技研報, **6**, 54 (1959)
- 74) 山崎, 特許, 129,181
- 75) 野島ら, 特許公告, No. 3633 (昭 25)
- 76) 川合, 日油技協誌, **2**, 16, 30 (1949)
- 77) 小山, 特許公告, No. 2584 (昭 27)
- 78) 土屋, 大久保, 問室, 東工誌, 56 (1961)
- 79) 上野, 浅野, 工化, **48**, 76 (1945), 特許, 170,883
- 80) 桜井, 工化, **52**, 193 (1949); 日油技協誌, **2**, 25 (1949)
- 81) 原, 高田, 栄養研, **10**, 305 (1941)
- 82) 佐久間, 百瀬ら, 台湾高工報, **3**, 211 (1939)
- 83) 川上, 特許公告, No. 2727 (昭 26)
- 84) 高野, 山田, 特許公告, No. 4372 (昭 15)
- 85) 持田, 特許公告, No. 331, 3317 (昭 26)
- 86) 高野, 木村, 特許, 118,080
- 87) 上野, 太田, 工化, **43**, 177 (1940); **44**, 668 (1941); 桜井, 同誌, **52**, 247 (1949); 原, 高田, 前出 82) C.E. Swift, F.G. Dollear, 前出 59)
- 88) 松本, 東京工奨, **9**, 1 (1942); 野島ら, 特許公告, No. 1819 (昭 25); 橘, 酒徳, 特許公告, No. 2049 (昭 18); 谷口, 特許公告, No. 2798 (昭 27)
- 89) 三谷, 特許公告, No. 12935 (昭 35)
- 90) F.R. Cousins *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **32**, 561 (1955); *U.S.*, 2,844,613 (1957)
- 91) 上野, 工化, **43**, 179 (1940); 松本, 東京工奨, **9**, 15 (1942); G.B. Martinenghi, 前出 76)
- 92) 上野, 小森, 阿河, 工化, **52**, 90 (1949); 小原, 岡, 栄養と食糧, **3**, 138 (1951); 中島, 特許公告, No. 636 (昭 28)
- 93) 中島, 小管, 日油技協誌, **1**, 7 (1948); **2**, 30 (1949); 特許, 183,736
- 94) 井上, 市田ら, 特許公告, No. 3333 (昭 29)
- 95) 森井ら, 特許公告, No. 4785 (昭 29)
- 96) 上野, 工化, **43**, 178 (1940); 特許, 127,129
- 97) 松本, 東工奨, **9**, 15 (1942)
- 98) 外山, 工化, **54**, 188 (1951)
- 99) 桜井, 真空化学, **6**, 103 (1958); 特許公告, No. 6736 (昭 31); 鈴木, 曾根, 真空化学, **6**, 49 (1958); G.B. Martinenghi., *English Summary*, 199 (1955); *C.A.*, **50**, 9764 (1956)
- 100) 土屋, 農村工業, **12**, 4 (1947); 端, 日油技協誌, **1**, 46 (1948); 桜井, 工化, **54**, 557 (1951); 特許公告, No. 1630 (昭 27)
- 101) 高野, 山田, 特許公告, No. 4372 (昭 15)
- 102) 吉崎, 渡辺, 特許 164,054
- 103) 山崎, 特許, 165,225
- 104) 上野, 行森, 農化, **19**, 940 (1943); **20**, 30 (1944); 松本, 東工奨, **9**, 8 (1942); 外山 (修), 外山 (泰), 名古屋産研, **4**, 61 (1951); 川合ら, 工化, **55**, 125, 381 (1952); M. Jaky, *Mezogazda, ság és Ipar*, **3**, No. 11/12, 8 (1949); *C.A.* **46**, 761
- 105) 宗像, 鹿島ら, 特許公告, No. 2888 (昭 25); 佐川, 特許, 179,842 (1949); 小山, 特許公告, No. 3032, 7225, 7226 (昭 26); 住本, 特許公告, No. 4934 (昭 26); 藪田, 伊代ら, 特許公告 No. 7531 (昭 26)
- 106) 鶴田, 田村, 特許公告, No. 1292 (昭 27)
- 107) 西村, 村越, 日油技協誌, **1**, 7 (1948)
- 108) 山崎, 特許公告, No. 26 (昭 17)
- 109) 佐藤, 日油技協誌, **1**, 2 (1948); 川上, 同誌, **2**, 33 (1949); 川合ら, 同誌, **4**, 36 (1951); 戸川ら, 特許公告, No. 1228 (昭 26); G.J. Streynski, *U.S.*, 2,663, 717 (1953)
- 110) 川合, 浮谷, 工化, **54**, 735 (1951); **55**, 795 (1952)
- 111) F.R. Cousins, R.O. Feuge *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **30**, 9 (1953); *U.S.*, 2,802,844 (1957)
- 112) 御園生, 桑田ら, 本誌, **6**, 203 (1957)
- 113) 筒井, 九大生産研, **9**, 29 (1953)
- 114) J. Pominski, P.H. Eaves *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **31**, 451 (1954); *U.S.*, 2,727,914
- 115) A.V. Graci, C.G. Reuther *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **30**, 139 (1953)
- 116) J. Pominski, K.M. Decossas *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 2109 (1955)
- 117) *U.S.*, 2,727,914
- 118) 藤内, 特許公告, No. 26 (昭 17); 山際ら, 特許公告 No.

- 2424 (1951)
- 119) 橋田, 特許公告, No. 5339 (1951)
- 120) 山本, 日高, 特許公告, No. 2382 (昭 30)
- 121) 日高ら, 特許公告, No. 6526 (昭 31)
- 122) 小田切, 特許公告, No. 978 (昭 29)
- 123) 外山, 高木, 名古屋産研, **4**, 53 (1951); 石渡, 特許公告, No. 4533 (1951)
- 124) 上野, 工化, **43**, 431 (1940); **44**, 687 (1941); 特許公告 No. 4376 (昭 17); 桜井, 工化, **54**, 87 (1951)
- 125) 西村, 村越, 日油技協誌, **2**, 66 (1949)
- 126) 川上, 日油技協誌, **1**, 15 (1948); 特許公告, No. 1820, No. 1821 (昭 25)
- 127) 川合ら, 日油技協誌, **3**, 208 (1959); 大久保, 東工試, **53**, 334 (1958)
- 128) 森井, 井上ら, 特許公告, No. 5579 (1951)
- 129) 登, 特許公告, No. 2145 (昭 18)
- 130) 桜井, 工化, **55**, 16, 80, 501 (1952); **56**, 118 (1953); 本誌, **3**, 263 (1954), 特許公告, No. 6635 (昭 28), No. 977 (昭 29)
- 131) 今井, 特許公告, No. 979 (昭 29)
- 132) 上野, 麻生, 工化, **40**, 433, 629 (1937); 岡田, 特許公告, No. 8033 (昭 29); 横地, 土屋ら, 米々カ油技研, **1**, 31 (昭 28)
- 133) 土屋, 内藤, 日油技協誌, **2**, 13 (1949); **3**, 134 (1950)
- 134) 東, 井関, 特許公告, No. 2324 (昭 26)
- 135) 上野, 桜井, 工化, **53**, 43 (1950); 桜井, 同誌, **54**, 87 (1951); 上野, 特許公告, No. 8431 (昭 29); 特許, 141, 149
- 136) 堤, 吉島ら, 工化, **52**, 191 (1949); **54**, 235, 554 (1951)
- 137) 上野, 特許公告, No. 7227 (昭 26)
- 138) 土屋, 木之村, 本誌, **1**, 22 (昭 27)
- 139) 篠崎, 農化, **44**, 447 (1941)
- 140) 小森, 工化, **42**, 501 (1939); **43**, 910 (1940); 高橋, 日油技協誌, **2**, (4) 11; **2**, (5) 19 (1949)
- 141) 岩井, 日油技協誌, **2**, (6) 19 (1949)
- 142) 小橋, 早野, 飯島, 老沼ら, 工化, **54**, 145, 332, 581 (1951)
- 143) 山藤ら, 特許公告, No. 2831, 3634 (昭 25)
- 144) 喜田, 和田, 大阪工奨, **3**, 49 (1951)
- 145) 芳崎, 工化, **54**, 186 (1951)
- 146) *Chem. Product. Mar.*, 1958, p 93
- 147) *Chemische Rundschau. Apr.*, **1**, 1958, p 171
- 148) 中西, 塩見, 工化, **56**, 940, 942 (1953); 大阪工技誌季報, **6**, 65 (1955)
- 149) 児玉, 谷口ら, 工化, **57**, 395 (1954)
- 150) 滋野, 小森, 阪大工研, **6**, 179 (1956)
- 151) 大塚, 高田ら, 北大工研, **13**, 95 (1955)
- 152) 和泉, 名古屋工技誌, **8**, 45, 412 (1959)
- 153) Emery Industries Co., *Chem. Eng.*, **63**, June 138 (1955); **69**, Dec. 80 (1961); 特許公告, No. 4717 (昭 36)
- 154) Emery Industries Co., *U.S.*, 2,450,858; *Brit.*, 604, 281
- 155) A.C. Cope *et al.*, *Organic Synthesis*, **34**, p 4
- 156) 三輪, 上野ら, 特許公告, No. 5514 (昭 29)
- 157) Monsanto, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4439 (1950)
- 158) 稲葉, 木本, 別刷化学工業高分子化学工業, (2) 142 (1957); 稲葉, 木本, 木村, 化学と工業 **15**, 1247 (1962); 大塚, 化学工業, (4) 33 (1959)
- 159) E.K. Bolton, *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 53 (1942)
- 160) D.D. Coffman *et al.*, *J. Poly. Sci.*, **3**, 85 (1948)
- 161) 大槻, 高分子, **5**, 10 (1956); 有合化誌, **12**, 350 (1954); 舟橋, 有合化誌, **11**, 262 (1953); 特許 212,489, 230,930
- 162) D.T. Mowry, E.L. Ringwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4439 (1950); *Brit.*, 671,516
- 163) 桜田, 樋沢, 工化, **43**, 765 (1940)
- 164) *Chemical Products, Apr.*, p 167 (1962); *Chem. Week. Jan* 23, 1960, p 72
- 165) 石井, 大久保, 特許, 111,675
- 166) 田島, 山本, 特許公告, No. 663 (昭 18)
- 167) 小山, 特許公告, No. 2325 (昭 26); 行田ら, 特許公告, No. 1569 (昭 26)
- 168) 田島, 特許, 164,605, 157,352; 特許公告, No. 1680 (昭 28)
- 169) 登, 中島, 工化, **49**, 15 (1946); 小山, 特許公告, No. 3033 (1951)
- 170) 中村, 桑山, 日油技協誌, **1** (2), 33 (1948); **1** (4), 27 (1948); 今田, 同誌, **2** (4), 1 (1949); 一松ら, 特許公告, No. 3034 (昭 26); 小山, 特許公告, No. 4250 (昭 28)
- 171) 小山, 特許公告, No. 1842 (昭 29); No. 5389 (昭 29)
- 172) 長谷川, 特許公告, No. 184, 3735, 8676 (昭 31)