ノ ー ト

ヌカ油のエステル交換反応

須賀 恭一・渡辺 昭次・潘 子白

千葉大学工学部工業化学科 (千葉市弥生町)

Interesterification of Rice Oil

Kyōichi SUGA, Shōji WATANABE and Tsu Pai PAN

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Chiba University (Yayoi-cho, Chiba-shi)

Rice oil (cloud point 0.5°C) was interesterified by the action of a small amount of sodium methoxide ($0.1\text{--}0.5\%$), and it was winterized to give an oil having a low cloud point (-6°C).

ヌカ油は米ヌカから溶剤抽出法または圧搾法によって採取され、一般の植物油と同様にアルカリ精製、脱ロウ、脱色、脱臭などの諸工程を経て精製され、食用油、セッケン原料、そのほか種々の用途に用いられる。しかし、ヌカ油はほかの植物油と比較して多量の遊離脂肪酸と多くの不純物を含むために精製が困難でかつ透明性のよい良質油の収量が比較的に少ないことが知られている。

ヌカ油の脂肪酸組成は飽和脂肪酸約 30%, 不飽和脂肪酸約 70% であるが、ナトリウムメチラートのような触媒によってグリセリド相互間のエステル交換反応を行なって脂肪酸を再配列させてからウインタリングを実施すれば、融点が高い油と透明性のすぐれた油との分離が容易になって良質油の収量が増加すると考え以下の実験を行なった。

ヌカ油に触媒としてナトリウムメチラートを加え種々の温度でかきまぜ一定時間ごとに試料を取り出し、試料油の曇り点を測定して、エステル交換反応の程度を調べた。その結果 Table-1 に示すように反応温度 $60\sim 80^{\circ}\text{C}$ では原試料に対して曇り点が 5°C ほど高くなり、高融点のグリセリドの生成していることを認めた。ついでエステル交換反応を行なった油をウインタリングして、高融

点物質を除いて得た脱ロウ油の曇り点を測定して Table-2 に示す結果を得た。Table-2 のようにエステル交換反応を実施しつつウインタリングして得たものは曇り点が $-6^{\circ}\text{C}\sim -6.5^{\circ}\text{C}$ であり、エステル交換を行なわないうインタリングした油の -4.0°C より低く、透明性のややすぐれた油が得られることを認めた。このことは原試料とエステル交換反応をした試料の脂肪酸組成を調べても確かめられた。すなわち両者をアセトンに溶解し

Table-2 Cloud point of winterized rice oil.

No.	Sodium methylete (%)	Reaction temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Cloud point ($^{\circ}\text{C}$)
1	0	—	0.5^{*1}
2	0	—	-4.0^{*2}
3	0.1	50	-6.0
4	0.1	80	-6.0
5	0.2	50	-6.0
6	0.2	80	-6.0
7	0.4	50	-6.0
8	0.4	80	-7.0
9	0.5	50	-6.0
10	0.5	80	-7.0

*1 Original rice oil. *2 Winterized original rice oil.

Table-1 Change of cloud point with reaction time in rice oil with sodium methylete (0.5%) as a catalyst.

No.	Reaction temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Cloud point ($^{\circ}\text{C}$)							
		Time (hr)							
		0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
1	22~23	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	1.0	1.0	1.5
2	35~40	1.2	1.2	1.5	2.3	2.6	3.0	3.0	3.0
3	61~63	2.0	2.5	3.0	3.0	5.0	5.0	5.0	6.0
4	79~82	4	4.5	4.5	4.5	4.5	5.0	5.0	6.0

The cloud point of original rice oil was 0.5°C .

Table-3 Fatty acid composition of original rice oil and interesterified rice oil.

		Gas-chromatographic analysis	
		Saturated fatty acid (%)	Unsaturated fatty acid (%)
Original rice oil	Liquified oil 80%	17.8	82.2
	Solidified oil 20%	25.8	74.2
Interesterified rice oil	Liquified oil 78%	15.0	85.0
	Solidified oil 22%	38.0	62.0

Original and interesterified rice oil were fractionally crystallized from acetone at -20°C .

Table-4 Change of cloud point in a mixture of rice oil and soybean oil subjected to interesterification at 80°C during 4 hr with sodium methylate (0.5%) as a catalyst.

No.	Rice oil part	Soybean oil part	Cloud point (°C)
1	10	0	- 6.0
2	9	1	- 8.0
3	8	2	- 9.0
4	7	3	-10.0
5	6	4	-11.0
6	5	5	-12.0

て -20°C に冷却して液体脂と固体脂に分別し、それぞれをメチルエステルに変えたのちガスクロマトグラフでそれらの脂肪酸組成を分析したところ **Table-3** に示すように、エステル交換反応を実施した油は固体脂の方に飽和脂肪酸の含量が、液体脂の方に不飽和脂肪酸の含量が原料油に比べてやや増加していることを認めた。

つぎに原料油と透明性の良い大豆油を種々の割合で混合して試料油とし、前述のようにナトリウムメチラートを触媒として 80°C に 4 hr かきまぜてエステル交換反応を実施し、ついでウインタリングして得た脱ロウ油の曇り点を測定して **Table-4** に示すような結果を得た。このように 30% 以上の大豆油を混合した油はエステル交換反応によって、透明性のすぐれた油が得られることを認めた。

以上の実験結果からヌカ油のみでまたはヌカ油と他の透明性のよい油の混合物をエステル交換反応を行ないついでウインタリングすることによって、原試料より透明性のすぐれた油が得られることを知った。

実 験

原試料ヌカ油 全国農村工業協同組合連合会製のヌカ油（脱酸後脱ロウしたもの）を原試料とした。

エステル交換反応 原試料油を所定の温度に保ち、ナトリウムメチラートを加えかきまぜた。反応終了後少量の酢酸を加えて反応を停止させ、湯でよく洗浄したのち減圧下 100°C に加熱して水分、溶剤などを除去した。さらに試料は 5°C に保った冷蔵庫中に一週間放置してウインタリングを行ない、袋口過して脱ロウヌカ油を得た。

曇り点の測定 試料を凝固点試験の場合と同様な方法で冷却し、油の温度が 1°C 下がるごとに試験管を取り出し試料が不透明になったときの温度を曇り点とした¹⁾。

ガスクロマトグラフ 原試料およびエステル交換した試料 50 g を 250 ml のアセトンに溶解し、-20°C に 10 hr 冷却した。析出した白色結晶を分離して固体脂とし、アセトン溶液から得た油を液体脂とした。それぞれ 2 g をとって 100 ml のアルコールカリ液（33% KOH 6 ml + アルコール 94 ml）でケン化したのち水を加え、水層を石油エーテルで抽出した。水層を希硫酸で酸性としエーテルで抽出し、エーテル抽出物の脂肪酸を常法によってメチルエステルにしてガスクロマトグラフ分析し **Table-3** に示す結果を得た。ガスクロマトグラフの測定条件：カラム，Diethylene glycol succinate + Celite 545 (20%)，3 m × 6 mm；温度，210°C；キャリアガス，He 流速 60 ml/min；装置 コタキ GU-12 形。

終わりにのぞみ試料を提供され 種々御便宜を 与えられた全農工連平田正信部長に感謝します。

（昭和 42 年 4 月 1 日受理）

文 献

- 1) 日本油化学協会，油脂化学便覧，p. 246（昭和 33 年）丸善

統 計

昭和 41 年界面活性剤イオン別生産実績
単位：t

イ オ ン 別	数 量
陰イオン { 陰イオン (除合成洗剤)	31,282
{ 合 成 洗 剤	418,894
{ 小 計	450,176
陽 イ オ ン	12,652
非 イ オ ン	74,877
両 性 イ オ ン	1,576
そ の 他 助 剤	22,762
計	562,043

（界面活性剤等統計資料）（野中正夫）

昭和 41 年マーガリン等生産実績
（単位：t）

品 目	数 量
マ ー ガ リ ン { 家 庭 用	33,133
{ 業 務 用	40,206
{ 計	73,339
シ ョ ー ト ニ ン グ	68,422
ラ ー ド { 純 製	29,262
{ 調 製	43,935
{ 計	73,197
合 計	214,958

（日本油脂工業年報）（野中正夫）