ウィイス法によるヨウ素価測定について

菊野 進一・村瀬 行信・丸 銭 詔 司・岡 本 実

旭電化工業株式会社 食品油脂研究所（東京都荒川区東尾久 7-1）

On the Determination of Iodine Value by the Wijs' Method

Shin-ichi KIKUNO, Yukinobu MURASE, Shouji MARUZENI and Minoru OKAMOTO

Food, Oil & Fat Laboratories, Asahi Denka Co., Ltd.

(7-1 Higashiogu, Arakawa-ku, Tokyo)

The processors of oil and fat are in need of a quick determination method of iodine value of oils and fats especially in case of checking the degree of unsaturation of them in the hydrogenation process. Hoffman and Green²⁾ modified the Wijs' method¹⁾ by employing mercuric acetate as catalyst and made it possible to determine the iodine value of a sample in ten minutes or so. Mercuric acetate, however, cannot be employed now because the reaction solution is hard to meet the regulation of water pollution and its disposal has become difficult.

Authors have investigated other methods of quick determination of iodine value especially for the oils in the hydrogenation process and have found after all the Wijs' method could be appropriate by only shortening the reaction time to three minutes for the oils of the iodine value less than about 100. This quick Wijs' method gives almost equivalent value of Hoffman's although it tends to give less value than that of the Wijs' method.

1 緒 言

ヨウ素価は一般にウィイス法¹⁾によって測定される。ウィイス法とは、反応試薬として一塩化ヨウ素・氷酢酸溶液（ウィイス液）を用い、反応時間 30 min あるいは 60 min とした方法である。Hoffman ら²⁾は触媒として酢酸第二水銀を用い、反応時間を 3 min に短縮するという迅速法を開発した。この Hoffman 迅速法は、水素添加反応で、所定のヨウ素価の硬化油を得る工程において特に有用であった。しかし、排水規制により、この酢酸第二水銀を含む反応液の廃棄が非常に困難となり、事実上、この迅速法による測定は不可能となった。そのため、著者らは、他の二、三の迅速法についていくつか検討を進めてきたが、結局、ウィイス法の反応時間を単に 3 min 程度に短縮する方法で支障なく、ヨウ素価が測定できることを見いだした。ここに、その検討結果および測定に際しての留意点などについて報告する。

2 実験および結果

2.1 実 験

方法、器具、試薬は日本油化学協会編「基準油脂分析法Ⅱ、D. 5 ヨウ素価」の項によった。油脂とウィイス液中の一塩化ヨウ素との反応条件は、特に示さないかぎ

り、反応温度 25℃、ウィイス液中のヨウ素／塩素比 1.0、ウィイス液過剰率 60% とした。ここで、ウィイス液過剰率とは、試料に要した 1/10 *N*-チオ硫酸ナトリウム水溶液量を空試験に要した 1/10 *N*-チオ硫酸ナトリウム水溶液量で割った値の百分率である。

2.2 反応時間

魚漂白油、魚硬化油、大豆油、パーム油について反応時間とヨウ素価の関係を求めた。結果を Fig.-1 に示した。魚漂白油 (I.V. 138.7) は 60 min、大豆油 (I.V. 125.5) は 30 min、魚硬化油 (I.V. 81.0) は 30 min、パーム油 (I.V. 51.8) は 10 min で各一定値に達した。反応時間 3 min の反応率 $[(IV_3/IV_{60}) \times 100]$ は魚漂白油 95.9%、魚硬化油 97.7%、大豆油 99.3%、パーム油 99.2% であった。低ヨウ素価ほど反応率は高くなり、I.V. 50 ではほとんど差がなかった。

2.3 反応温度

ウィイス液は 15℃ 以下で氷結し均一な溶液として存在しなくなるので、反応温度 15、25、30℃ について測定した。結果を Table-1 に示した。反応時間 60 min で、魚漂白油 (I.V. 138.7)、大豆油 (I.V. 127.5) では、15℃と 25、30℃ とのヨウ素価の差は約 1 であった。魚硬化油 (I.V. 81.2) では差 1 以下、パーム油 (I.V. 51.7) では差はなかった。反応時間 3 min の値で

Fig.-1 Relation between iodine value and reaction time.

も、ほぼ同様の傾向で、反応率の差が認められた。

2.4 触媒の効果

2.5% 酢酸第二水銀・氷酢酸溶液を添加・反応時間 3 min とする方法 (Hoffman 迅速法) と触媒無添加・反応

時間 3 min とする方法によって、種々の油脂についてヨウ素価を測定し比較した。結果を **Table-2** に示した。触媒を添加した場合の魚漂白油の値は、触媒無添加の場合より反応率は大きくなったが、触媒の効果は顕著ではなかった。さらに低ヨウ素価の油脂では効果はなかった。

2.5 ウィイス液中のヨウ素／塩素量比の効果

塩素過剰率の反応速度への影響を見るため、 $I/Cl = 0.8, 1.0, 1.2$ のウィイス液を調製し、魚漂白油、魚硬化油、大豆油、パームについてヨウ素価を測定した。結果を **Table-3** に示した。魚漂白油、大豆油について、 $I/Cl = 0.8$ の場合の値が、わずかに高い値を示した。魚硬化油、パーム油では値に差はなかった。

2.6 測定値のバラツキ

触媒添加・反応時間 3 min と触媒無添加・反応時間 3 min とする方法の測定値のバラツキを **Table-3** に示した。変動係数は二迅速法とも 0.37~0.53% (触媒無添加), 0.35~0.56% (触媒添加) であった。

3 考 察

ウィイス法で測定されるヨウ素価の反応時間は、ヨウ素価 100 以上で 60min, 100 未満は 30 min と定められている。しかし、本実験からわかるように、必要とされ

Table-1 Influence of reaction temperature on the iodine value.

Reaction temperature	Bleached fish oil		Hydrogenated fish oil		Soybean oil		Palm oil	
	3 min	60 min	3 min	60 min	3 min	60 min	3 min	60 min
15°C	133.4	137.7	79.5	80.5	123.9	126.4	51.5	51.8
25°C	133.0	138.7	79.3	81.2	126.6	127.5	51.3	51.7
30°C	135.2	139.0	79.8	81.7	126.2	127.2	51.7	51.9

Table-2 Influence of the catalyst on the iodine value.

Oil	Reaction time			Oil	Reaction time		
	3 min	3min and Cat.*	60 min		3 min	3min and Cat.*	60 min
Bleached fish oil	132.1	136.8	138.2	Lard-2	71.7	71.6	—
Soybean oil	126.1	126.6	127.5	Hydrogenated fish oil-1	69.9	68.8	70.2
Beef Tallow	49.3	50.6	50.6	Hydrogenated fish oil-2	52.6	52.6	53.2
Hog grease	59.8	60.5	60.4	Hydrogenated beef tallow	—	1.31	1.53
Lard-1	65.9	66.1	—				

* 10 ml of 2.5% mercuric acetate-glacial acetic acid solution is added as catalyst.

Table-3 Influence of iodine/chroline ratio in the Wijs' solution.

Iodine/Chlorine ratio	Bleached fish oil		Hydrogenated fish oil		Soybean oil		Palm oil	
	3 min	60 min	3 min	60 min	3 min	60 min	3 min	60 min
0.8	134.5	139.2	78.0	81.0	126.2	128.2	51.9	52.2
1.0	133.0	138.7	79.3	81.2	126.6	127.5	51.3	51.7
1.2	132.7	138.8	79.6	80.5	125.6	126.5	51.4	52.0

Table-4 Accuracy of iodine value in use of the catalyst and no catalyst.

	Use the catalyst			Use no catalyst		
	I.V.*	Standard deviation	Coefficient of variation(%)	I.V.*	Standard deviation	Coefficient of variation(%)
Bleached fish oil	136.4	0.48	0.35	132.7	0.55	0.41
Soybean oil	126.9	0.46	0.36	126.6	0.53	0.42
Hydrogenated fish oil	80.9	0.30	0.37	79.4	0.42	0.53
Palm oil	51.9	0.29	0.56	51.4	0.19	0.37

* Average values of five measurements.

る反応時間は、ヨウ素価の低い油脂ほど短く、大豆油で 30 min パーム油では 10 min であった。したがって反応時間 3 min の反応率についても、ヨウ素価の低い油脂ほど大きく反応時間 60 min に近い値が得られる。

前述したように、ヨウ素価 80 以上の油脂では、反応温度 15°C と 25, 30°C との値で差があり、反応速度の観点から、30°C を選ぶのが有利である。

Hoffman ら¹⁾による酢酸第二水銀の効果の検討は、大豆油 (I.V. 131.0), ヨウ素価 222 の脂肪酸などの比較的高いヨウ素価を示す油脂類を対象に行われ、その効果を認めた。一方、本実験では、ヨウ素価 120 以下の油脂に対する酢酸第二水銀触媒の効果は顕著でなく、反応時間 60 min のときに得られるヨウ素価の 97% 以上の値を示すことがわかった。

I/Cl 比については、上野らの報告²⁾があり、ヨウ素に

対して塩素過大のときには、塩素過少・等量の場合に比べて高いヨウ素価を与えるという。本実験では、I/Cl = 0.8~1.2 を用いて問題はない。

以上述べたように、酢酸第二水銀を用いない一塩化ヨウ素・氷酢酸溶液によるヨウ素価の測定は、ヨウ素価 100 以下の油脂に対して、反応温度 25°C 以上、反応時間 3 min で行うことができる。このとき得られるヨウ素価は反応時間 60 min のときのヨウ素価の 97% 以上の数値になる。
(昭和50年3月17日受理)

文 献

- 1) 日本油化学協会編「基準油脂分析試験法」
- 2) H.D. Hoffman, C.E. Green, *Oil and Soap*, **16**, 236 (1939)
- 3) 上野誠一, 岡村善策共著「油脂試験法」, 丸善 (1948) p. 155