において No. 1~No. 4 はそれぞれ 3.6, 3.9, 4.4, 7.2 % の結果を得た。

以上の結果より Moderate selective と考えられる No. 2, No. 3 の条件の水添が同一 I.V. では最も軟かであつたが、同一コンシステンシーにおけるリノール酸含量は Bailey の説と異なり最少とならなかつた。なおこの結果は繰返しの実験によつても同様に認められた。

水添ナタネ油は一般にリノール酸含量が比較的少いので、以上のようにリノール酸は最少とはならなかつたが、最も軟かな結果を示した 150°C-30 lbs/in², 130°C-30 lbs/in² の条件がショートニング製造に適當であると考えられる。

総 括

1. ナタネ油の水添において水添条件 No. 1 (180°C-10 lbs/in²), No. 2 (150°C-30 lbs/in²), No. 3 (130°C-30 lbs/in²), No. 4 (110°C-60 lbs/in²) の相違により反応速度はそれぞれ 100, 71, 54 および 39 であつた。

2. 水添条件の相違による屈折率の差違は特に認められなかつたが、単に水添管理の簡便迅速な手段として使用することができる。

3. 上昇融点および Wiley 融点は同一 I.V. において一般の場合と同様に No. 1→No. 4 の順に上昇した。

4. 高温低圧 (No. 1) の水添が最もリノール酸減少の度合が大きく選択的で、低温高圧 (No. 4) の場合は逆に最も少く非選択的な結果を示した。

5. コンシステンシーの傾向については No. 4 の水添が最も広い Plastic range を示し No. 1 が最も狭い結果を示した。

6. Moderate selective な条件と思われる No. 2, No. 3 の水添が同一 I.V. で比較したとき 25°C において最も軟かであつたが、同一のコンシステンシーで比較

したときリノール酸は最少とならず No. 1→No. 4 の順に少い結果を示した。

以上の結果から見てナタネ油においても大体一般の場合と同様にマーガリンベースの水添には 180°C-10 lbs/in², ショートニングには 150°C-30 lbs/in² あるいは 130°C-30 lbs/in² の条件が適當と思われた。

終りに本研究の発表を許可された日本油脂株式会社社長大橋退治氏に深謝する。

(昭和 31 年 2 月 13 日受理)

文 献

- 1) N.H. Grace, A. Zuckerman, *Can. Chem. Process. Ind.*, **31**, 571-2 (1947); *Chem. Abst.*, 5529 c (1947)
- 2) Congress of the International Association of Seed Crushers, Scheveningen (1953), P.38, Report from Germany.
- 3) K.A. Williams, *Oils, Fats and Fatty Foods*, 3rd. ed., P. 290, J. r A. Churchill Ltd., London (1950)
- 4) A.E. Bailey, *Industrial Oil and Fat Products*, 2nd. ed., P. 243-254, Interscience, New York (1951)
- 5) H.P. Kaufmann, *Arch. Pharm. u. B.D. Pharm. Ges.*, **35**, 675 (1925)
- 6) A.E. Bailey, *Industrial Oil and Fat Products*, 2nd. ed., P. 684, Interscience, New York (1951)
- 7) H.K. Moore, *J. Ind. Eng. Chem.*, **9**, 451-462 (1917)
- 8) K.S. Markley, *Soybeans and Soybean Products*, vol. 2, P. 701, Interscience, New York (1951)
- 9) I.F. Kitaer, *J. Chem. Ind. (Moscow)*, **3**, 1150 (1926); *Chem. Abst.*, 3059 (1928)
- 10) T.P. Hilditch, *J. Soc. Chem. Ind.*, **54**, 331-6 (1935)

米ヌカ原油の脱色について

山 田 武 敏*・小 松 善 敏*

On the decolorization of Rice Oil.

Taketoshi Yamada and Zenko Komatsu

米ヌカ原油特に高酸価米ヌカ原油の脱色は、酸性白土、活性白土、あるいは活性炭素等による一般吸着法のみにては不可能であるため、予め酸を使用することによつてその目的を達している。それらに関しては上野、浅野氏¹⁾、桜井氏²⁾および、片山富三郎³⁾等の研究報告が

* 水沢化学工業株式会社 (山形県鶴岡市)
Mizusawa Industrial chemicals Ltd.

あるが、いずれも酸を多量に使用し、米ヌカ原油中の有色物質を酸水、または水に可溶性の物質として除去し、処理油を水洗、脱水した後、適當の吸着剤を用いて脱色する方法である。

しかしながら実際面において、処理油を水洗、脱水することは精製工程を複雑化するのみならず、処理油をも不安定にならしめるので、一般的には、活性白土にあら

はじめ少量の硫酸を注加混和した後、米ヌカ油に添加して脱色する方法が採られている。

活性白土に硫酸を混和することは、活性白土の吸着機構を損傷するのみならず、米ヌカ原油の硫酸精製もまた不完全になるので、充分な脱色効果をあげることは困難である。

そこで筆者らは、ごく少量の濃硫酸を用いあらかじめ適当の条件で米ヌカ原油を処理し水洗することなくただちに活性白土を添加することにより、きわめて淡色の精製米ヌカ油が得られたので、米ヌカ油を精製されておる方々にとり多少参考になることゝ考えこゝに報告する。

実験の部

500 cc ガラス製ピーカーに米ヌカ原油（泥漿，暗黒カッ色，A.V. 62.6 mg，含有鉄セッケン Fe_2O_3 として 1.38 %）250 g を採りかきまぜながら温度 50°C まで上昇させ、ただちに濃硫酸を所定量だけ除々に注加し 15 min 間かきまぜ混和した後、桑田式常圧脱色試験器⁹⁾を用い、あらかじめ選定した活性白土を添加し常法通り脱色試験を行つた。ただし脱色温度は 110°C ，接触時間は 20 min である。脱色油は光電池比色計を用いセル 20 m/m で色相を測定した。

1) 硫酸添加量

硫酸添加量の米ヌカ原油の脱色に及ぼす影響を、表-

表-1 二段精製における最適硫酸添加量

硫酸添加量	フィルターの波長	470 m μ	570 m μ	660 m μ
		T %	T %	T %
0.05%		2.00	17.10	26.00
0.10		3.00	23.20	34.00
0.25		5.00	32.00	40.00
0.50		8.90	38.80	47.00
1.00		6.80	34.00	42.80
3.00		—	8.00	10.00
5.00		暗 黒 色		
未処理油に活性白土 5 %		—	5.00	10.20

表-2 同時精製における最適硫酸添加量

硫酸添加量	フィルターの波長	470 m μ	570 m μ	660 m μ
		T %	T %	T %
0.05%		—	10.00	18.00
0.10		1.50	15.00	25.00
0.25		2.80	25.00	32.00
0.50		5.00	28.50	36.00
1.00		3.00	25.00	31.00
4.00		—	3.00	12.80
5.00		暗 黒 色		
未処理油に活性白土 5 %		—	5.00	10.20

表-3 油状の異なる米ヌカ原油を用いて二段精製した場合

硫酸添加量	フィルターの波長	470 m μ	570 m μ	660 m μ
		T %	T %	T %
0.05%		2.00	12.80	24.00
0.10		2.50	22.50	30.10
0.25		5.00	31.00	41.50
0.50		8.50	37.80	45.60
1.00		7.20	36.50	44.00
3.00		—	2.00	6.00
5.00		暗 黒 色		
未処理油に活性白土 5 %		—	5.50	9.80

1～表-3 に示す。各表の硫酸添加量は供試油に対する濃硫酸の重量百分率で、活性白土の添加量はすべて 5 % である。表-1 および 表-3 は、あらかじめ硫酸処理して後活性白土を添加したものであり、表-2 は添加すべき活性白土に所定量の硫酸を注加混和した後供試油に添加したものである。

なお 表-3 の供試米ヌカ原油は 表-1 および 表-2 の供試油とは多少異なるもので、A.V. 77.5，強粘性濃緑カッ色，含有鉄セッケン Fe_2O_3 として 0.72% のものである。

米ヌカ原油を $50^\circ\sim 70^\circ\text{C}$ に加熱して濃硫酸を注加した場合、硫酸添加量 0.25% まではほとんど原油の色調と変わりなく、脱色もまたさほど効果的でないが、0.5% 以上の硫酸量になると、処理油の色調は、淡緑カッ色、場合に依つては青緑色に変化し、脱色は非常に効果的である。この色調の変化は、土屋、大久保氏¹⁰⁾より指摘されたように、鉄セッケンの分解による影響もあり、事実 0.5% の場合、含有鉄セッケンの 35% が分解されることを定量的に確認した。3% 以上の硫酸量になると鉄セッケンはほとんど分解されるが、油が暗黒色に変色し活性白土による脱色は全く不可能となる。

一般的に米ヌカ原油を硫酸処理する場合、酸化バナジウムを使用しないと、塩酸の場合と同じように脱色不可能であり、これに反しシュウ酸の場合は、触媒を使用しなくとも可能で、特にシュウ酸は活性白土を併用することによつてその脱色が非常に効果的であるといわれているが、筆者らの実験によれば本法の方がはるかに効果的であつた。またシュウ酸処理における最適シュウ酸添加量は硫酸の場合とほとんど変化なく 0.25～0.5% であつた。

さらに 表-1 と 表-3 の供試米ヌカ原油は、それぞれの原料の産地、抽出方法、粘チヨウ（稠）度および色調その化学的特数から見て相当性状の異なるものと推察されたが、最適硫酸添加量は 0.25～1.0% でまったく同一であつた。

米ヌカ原油を硫酸処理した場合の活性白土の吸着効果は未処理油のそれに比べて 表-4 に示すように 4～5 倍

であった。

表-4 硫酸処理油の脱色効果
硫酸添加量 0.5% 硫酸処理温度 50°C

フィルターの 波長	硫酸処理油		未処理油	
	570 m μ	660 m μ	570 m μ	660 m μ
活性白土量	T %	T %	T %	T %
0.5%	—	4.00	—	—
1.00	3.00	10.20	—	—
3.00	14.00	27.00	—	4.50
5.00	30.20	44.50	2.00	8.00
7.00	40.80	50.00	5.00	12.00
10.00	49.50	58.00	9.80	14.50
15.00	58.30	62.00	21.10	26.50
20.00	—	—	30.00	33.50

2) 硫酸処理における最適温度

一般に米ヌカ原油中の有色物質はすこぶる不安定で、加熱される程、活性白土の脱色効果は著しく低下するため、硫酸処理も低温度で行うべきであるが、原油中のロウ分は 50°C 以下では完全に溶解しないので反応が不均一になり効果的でない。したがって表-5 に示すように 70°C が最適であるが、これ以上の温度の場合にはむしろ低温度処理より著しく脱色効果は低下する。

表-5 最適処理温度

反応温度	470 m μ		570 m μ		660 m μ	
	T %	T %	T %	T %	T %	T %
25°C	7.90	37.80	45.90			
50	8.90	38.20	46.20			
75	11.90	42.30	49.00			
100	6.50	32.50	40.00			
120	5.10	28.80	37.00			
未処理油に活性白土 5%	—	5.00	10.30			

供試油の硫酸添加量 0.5%

3) 硫酸処理における最適硫酸濃度

硫酸処理において注加硫酸の濃度が活性白土の脱色効果にいかに関与するかを検するため、同一温度 (50°C) において各濃度の注加硫酸の絶対量を油に対して 0.5% になるよう添加処理した後 5% の活性白土を添加した。その結果を表-6 示す。

表-6 硫酸濃度について

硫酸濃度	470 m μ		570 m μ		660 m μ	
	T %	T %	T %	T %	T %	T %
93.02%	5.80	26.30	32.20			
97.35	5.90	26.20	32.00			
94.84	6.00	26.30	32.10			
78.63	5.20	25.90	31.30			
64.78	5.00	25.00	30.90			
47.91	5.00	25.00	30.80			

硫酸処理の諸条件のうち、硫酸濃度の影響は最も小であるが 90% 以上の高濃度の場合はやや効果的である。

以上のように、ごく少量の濃硫酸を用い適当な条件であらかじめ米ヌカ原油を処理した後、ただちに活性白土を用いて処理するときわめて淡色なしかし化学特数にほとんど変化のない精製ヌカ油を得ることができる。

要 約

1) 高酸価米ヌカ原油を 70°C において、濃硫酸 0.5% を加えかきまぜ混和して後、ただちに活性白土を加えて処理することに依つてきわめて淡色な米ヌカ精製油が得られた。

2) 米ヌカ原油を硫酸処理すると、色調が変化するが、これは鉄セッケンの分解による因子も含まれる。

3) 本方法は、シュウ酸と活性白土の併用、活性白土に濃硫酸をあらかじめ注加する方法、および硫酸処理後水洗、脱水して後活性白土を添加する方法に比べて脱色効果は良好である。

4) 本方法による硫酸処理の最適条件は、多少性状を異にする米ヌカ油にも同じに適用される。

付記 本実験に際し御指導を戴いた常務菅原勇次郎氏ならびに米ヌカ原油を御寄贈して戴いた北光製油株式会社辻野喜郎氏に感謝の意を表する。

(昭和 31 年 4 月 10 日受理)

文 献

- 1) 土野誠一, 浅野セイ子, 工化, **48**, 76 (1945)
- 2) 桜井洗, 工化, **52**, 607 (1949)
- 3) 桜井洗, 工化, **54**, 628 (1951)
- 4) 片山富三郎, 日本特許 27,940 号
- 5) 桑田勉, 化学と工業, **4**, 126 (1951)
- 6) 土屋知太郎, 大久保修, 日油技協誌, **3**, 217 (1950)

雑 録

セ ッ ケ ン と 労 務 者 の 健 康

Industrial Bulletin, New York State Department of Labor,

Vol. 34, No. 6 (June, 1955) 所載

N. Y. 州で職業疾患のためぶらぶらしている労務者をしらべてみると、3 人のうち 2 人までは皮膚疾患の犠牲

者である。また各州の労務者補償局からの報告を集計してみると、全工業疾患のうちで刺戟剤や毒物による皮膚