ように水蒸気の発生を調節し水蒸気蒸留を行なうと、モノエン酸二臭化物は留出せずに飽和脂肪酸のみが留出し、かつ飽和脂肪酸およびモノエン酸とも構造に変化を起こすことなく、動植物油脂の脂肪酸を飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸とにほとんど定量的に分離することができ、脂肪酸の組成研究に価値が大であると思われる。

本研究を行なうに当たり、終始御懇篤な御指導を賜った近畿大学平尾子之吉教授に対して厚くお礼を申し上げ、御校閲をいただいた東京工業試験所第5部長土屋知太郎博士に深く謝意を表わす。日本油脂化学協会秋期講演会講演，1953年。日本化学会東海支部大会油脂討論会講演，1954年。（昭和33年11月6日受理）

文 献

- 1) *Ind. Eng. Chem.*, **13**, 806 (1921); *J. Soc. Chem. Ind.*, **47**, 105 (1928); **49**, 138 (1930); Varrentrapp, A., **35**, 197 (1840); Niegemann, *Z. Angew. Chem.*, **30**, 206 (1917); Fachini, *Dorta. Chem. Ztz.*, **38**, 18 (1914); Meizen, *Neuberg. Ch. Umsch.*, **29**, 334 (1922); Holde, *Z. Angew. Chem.*, **37**, 885 (1924); Benedikt-Ulzer, *Analyse d. Fette u. Wachsarten*, **1**, 179; Grün, *ibid.*, **1**, 222; Bull, *Fjellange Ch.*

注) 鉛塩エタノール法で分離した固体酸のうちで著大なヨウ素価を示したものがあるが、これは相当長期間貯蔵した試料をも用いたため、一部の不飽和脂肪酸が貯蔵中に酸化、重縮合などの変化を起こし、エタノール不溶性鉛塩を生じたものと考えられる。

Umsch., **34**, 338 (1922)

- 2) Grün, *Janko. Z. d. Oel u. Fette Ind.*, **41**, 533, 572;
- 3) 無機, "有機合成法集成", 第1輯, p.44
- 4) 山田, 高井, 水田, 外山, 本誌, **2**, 149 (1953)

表-9

試 料	飽 和 脂 肪 酸					
	鉛塩エタノール法			外山らの方法 ⁴⁾		著者らの方法
	含量 (%)	中和価	ヨウ素価 (ウイイス)	含量 (%)	メチルエステルケン化価	含量 (%)
市販オレイン酸(A)	20.5	223.3	31.3	19.03	213.1	20.8
市販オレイン酸(B)	37.5	219.8	2.3	—	—	37.5
大豆油	20.4	203.3	40.3	15.96	203.0	17.5
米ヌカ油	29.6	210.6	22.2	24.39	204.9	25.0
支那茶実油	39.0	205.0	65.8	15.90	212.0	17.0
ヤシ油	67.4	252.5	4.5	—	—	85.5
サナギ油	37.9	218.4	22.7	—	—	29.5
イカ油	31.7	209.2	38.0	25.59	213.1	25.5
ニシソ油	36.0	191.0	53.8	19.60	207.0	20.0
サメ油	63.6	184.6	61.8	22.48	211.7	23.0

油脂より二塩基脂肪酸の製造に関する研究 (第14報)

一塩基脂肪酸および脂肪族炭化水素の水相系における酸素による加圧下酸化について

小 林 勝*

Preparation of Dibasic Acids from Fatty Oils. XIV.

Oxidation of Mono Basic Fatty Acid and Aliphatic Hydrocarbon by Oxygen under Pressure in the Water Phase

Masaru KOBAYASHI

ま え が き

一塩基脂肪酸および脂肪族炭化水素の酸素または空気による液相酸化法については古くより多数の研究が行なわれているが、いずれも有機溶剤中かあるいは水を反応系に加えることなく、均一相における常圧下または加圧下の反応が行なわれている。著者は第4報、第5報、第6報、第8報、第11報、第13報¹⁾において一塩基脂肪酸および脂肪族炭化水素の希硝酸による加圧下酸化法を検討し、その反応機構を考察した結果

イ) 微量の硝酸を触媒とする水相系における酸素によ

る加圧下酸化法、

ロ) 水相系における酸素のみによる加圧下酸化法、もラジカル反応により二塩基脂肪酸が生成されることを予想し、これらの方法について検討を行なった。

その結果いずれの場合も反応条件により二塩基脂肪酸の混合物(コハク酸, グルタル酸, アジピン酸, ピメリン酸, コルク酸, アゼライン酸など)が好収量に得られ、同時に低級一塩基脂肪酸の混合物(酢酸, プロピオン酸, 酪酸など)が副生することを知った。

これらの方法は従来試みられたことのない水相系における酸素による不均一加圧下酸化法(反応の初期において)であり、酸化の進行度により次第に酸化生成物が水層系に移行し、均一反応を行なうものと考察される。こ

* 大阪市立工業研究所(大阪市北区北扇町 33 番地)
Osaka Municipal Technical Research Institute

の反応機構は複雑で詳細なことは不明であるが少なくともラジカル反応を行なっていることは疑いのないものと考えられる。これらの方法は空気による同一反応の可能性を示唆するもので、特にロ)の反応法は工業的に価値ある方法と考えられるものである。

実験の部

1) パルミチン酸,オレイン酸,オクタデカンの硝酸を触媒とする水相系における酸素による加圧下酸化

希硝酸による一塩基脂肪酸,脂肪酸炭化水素の加圧下酸化においてはまずニトロ基がメチレン基に導入され,しかるのちその両隣りが酸化開裂することが考察され,しかも空気(酸素も)もいくぶんこの酸化作用に関与することを前報において報告した。

したがって酸素が反応系に十分存在する場合には微量の硝酸のみによってメチレン基がニトロ化され,この両隣りにて酸化開裂されると同時にニトロ基が離脱,再びリサイクルして同様の反応を繰り返すことが予想されるのでこれらの反応について検討を加えた。

A) 過酸化水素と少量の硝酸によるガラス封管中の反応

この種の反応において爆発の危険があるかどうかを知るために,まず予備実験として酸素源を過酸化水素に求め,ガラス封管中における反応を検討した。すなわち一定量の硝酸,過酸化水素および試料を内容 250 cc のガラス封管に仕込み,これを溶封し鉄製保護管に装入したのち電気鉄砲炉中で静置しながら加熱反応させた。反応終了後ガラス封管をマイクロバーナーで開封,反応生成物をビーカーに取り油状物と水溶性物質にロ別,水溶性物質を濃縮し白色ないし黄色の固体酸を析出させた。以上の要領で行なった実験結果を表-1 に示す(この反応においては一度も爆発現象が起こらなかった)。表中のニトロ化合物はすべて対応する一塩基脂肪酸,脂肪酸炭化水素を希硝酸により加圧下酸化を行なった際に得られたものである(前報において述べた)。

表-1 が示すようにこの反応においては得られた水溶性固体酸はいずれも中和価 550 以上を示し,著者提案のペーパークロマトグラフィー²⁾を行なった結果その主成分は $C_4 \sim C_6$ (コハク酸,グルタル酸,アジピン酸,ピメリン酸,コルク酸,アゼライン酸)の混合物であることを認めた。またニトロ化合物の場合は過酸化水素のみによっても二塩基脂肪酸をうることを確認できた。

B) 微量の硝酸と酸素による水相系におけるオートクレーブによる加圧下酸化

A) において予備実験的に行なった反応の結果一塩基脂肪酸,脂肪酸炭化水素,およびこれらのニトロ化合物は爆発の危険なく二塩基脂肪酸をうることを確認したので,オートクレーブにより微量の硝酸と酸素による水相

表-1 過酸化水素と硝酸による酸化

実験番号	試料名およびg数	硝酸S.G. 1.38 cc数	30% H_2O_2 cc数	反応温度 $^{\circ}C$	反応時間hr	水溶性固体酸g	水溶性固体酸中和価	水不溶物g数
1	OL 2	2	20	165~175	6	1.1	650.2	0.8
2	ON0.8	0	"	"	"	0.4	680.2	0.3
3	H 2	2	"	"	"	1.0	690.4	0.7
4	HN 1	0	10	"	5	0.6	694.5	0.3
5	HN 2	0	20	"	4	0.9	553.8	0.9
6	PL 2	0.1	"	185	"	1.5	550.2	0.3
7	PN 1	0	"	170	3	0.6	648.2	"
8	PL 2	2	"	140	2	0.7	580.2	1.1
9	PL 1	0.1	"	180	5	0.7	600.1	0.3

注) ただし OL はオレイン酸, ON はオレイン酸のニトロ化合物, H はオクタデカン, HN はオクタデカンのニトロ化合物, PL はパルミチン酸, PN はパルミチン酸のニトロ化合物を表わす。

系の加圧下酸化を検討した。すなわち一定量の硝酸,水,試料を内容 500 cc の 18-8 ステンレス製オートクレーブ中に加え,密封後一定量の酸素を圧入し,一定時間,一定温度において振とうしながら加熱反応させた。反応終了後未反応の酸素および反応中に生成した炭酸ガス,一酸化窒素ガスなどを放出したのち,オートクレーブを開封し,反応生成物をビーカーに移し水溶性物質と水不溶性物質をロ別,水溶性物質は油浴温度 $160^{\circ}C$ 以下で蒸留し留出分と残留分に分けた。留出分は水酸化ナトリウムで中和後,ほとんど水分がなくなるまで濃縮したのち,硫酸酸性とし常法によりメチルエステルとし,ヒドロオキサム酸法によるペーパークロマトグラフィーを行なった。残留分は放冷すると白色ないし黄カッ色の結晶が多量析出するのでこれをロ別し結晶と粘ちょうな液体を得た。得られた結晶の中和価を測定すると同時に著者提案のペーパークロマトグラフィーを行ない,生成二塩基脂肪酸を検出した。これらの実験結果を表-2 に示す。表-2 中 P はパルミチン酸, O はオレイン酸, H はオクタデカン, PN はパルミチン酸のニトロ化合物, ON はオレイン酸のニトロ化合物, HN はオクタデカンのニトロ化合物を表わす。

表-2 が示すようにいずれの試料も反応温度,反応時間に比例して酸化反応が円滑に進行し,条件によっては完全に水溶性脂肪酸に酸化され二塩基脂肪酸の混合物($C_4 \sim C_{10}$)を好収率にうることを認めた。特に興味のあることはパルミチン酸,オレイン酸,オクタデカンのニトロ化合物(希硝酸による加圧下硝酸酸化によって得られたもの)はいずれも硝酸の存在がなくても二塩基脂肪酸をうることを確認された。

C) 水溶性物質について

微量の硝酸の存在下における酸素による加圧下酸化法と希硝酸による加圧下硝酸酸化の反応機構を比較するた

表-2 オートクレーブによる酸化

実験番号	試料および数	硝酸 (S.G. 1.38 cc数)	水 g数	反応温度 °C	圧入酸素圧 kg/cm ²	最高圧 kg/cm ²	終圧 kg/cm ²	反応時間 hr	水溶性固体酸 g数ペーパークロマト	同 中和価	水不溶性物質 g数
1	P 5.0	2	80	170~190	30	50	21	2.5	2.0 C ₄ ~C ₆	799.8	2.0
2	" "	"	"	185~190	40	63	22	4.0	3.2 "	791.0	1.0
3	PN 4.4	0	"	"	39	74	34	2.5	3.4 "	763.4	1.0
4	" 3.5	0	"	165~170	30	54	24	3.5	2.8 C ₄ ~C ₇	718.0	0
5	P 5.0	2	"	140~145	"	漏洩	—	4.0	1.8 C ₄ ~C ₁₀	683.9	3.0
6	QN 4.0	0	"	126~128	40	60	40	3.0	2.0 C ₄ ~C ₉	650.1	1.5
7	O 5.0	2	"	150~155	38	56	30	"	4.0 "	720.1	0
8	" "	"	"	135~140	40	59	35	"	3.7 "	645.7	0.7
9	" "	"	"	124~128	59	79	51	"	4.0 "	680.4	0.3
10	ON 5.0	0	"	101~103	51	漏洩	(21)	"	1.2 "	640.1	3.0
11	H 5.0	2	"	155~160	40	57	37	"	2.0 C ₄ ~C ₈	720.1	2.2
12	HN 4.0	0	"	145~148	"	61	35	"	2.4 C ₄ ~C ₁₀	677.0	1.0
13	" 3.8	0	"	188~190	"	80	34	1.5	2.0 C ₄ ~C ₇	750.2	0.1
14	H 5.0	2	"	130~135	67	103	62	3.0	2.3 C ₄ ~C ₉	650.1	4.0
15	" "	"	"	160~165	62	100	51	"	2.8 C ₄ ~C ₈	681.3	0.3
16	P 10	"	"	162~164	61	98	43	"	5.0 "	710.1	0.3
17	H 10	"	"	162~166	54	82	30	"	4.5 "	732.1	0.2
18	O 10	"	"	160~163	50	69	30	"	6.0 "	746.4	0

注) なおこれらの反応中爆発の危険を恐れていたが 40 回のうち一回のみ起こった。この原因がブルドン管の腐食によるものか、あるいは Detonation によるものか不明である (プレッシャーゲージが飛んだのみ)。

めに 表-2 実験番号 1), 8), 14), で得られた水不溶性物質 (反応中間体と認められる) の赤外線スペクトルを調べたところ希硝酸による加圧下硝酸酸化の際に得られた中間体と同様にカルボニル基 (5.8 μ) およびニトロ基 (6.4 μ) の吸収がいずれの場合も認められた。また前述のように中間体であるニトロ化合物の場合は硝酸の存在がなくても酸素のみによって二塩基脂肪酸および水溶性低級脂肪酸を生成することから反応系における硝酸の挙動は当初の予想のようにまず最初にメチレン基へのニトロ化が行なわれるものと考えられた。

しかしながらこれらの反応は R.L. Logan の U.S., 2,662,908 の方法または希硝酸による加圧下酸化法と異なり主として酸素によるラジカル酸化が行なわれているものと考察される。

2) 水相系における一塩基脂肪酸および脂肪族炭化水素の酸素による加圧下酸化

1) の実験結果から考察して水相系における一塩基脂肪酸および脂肪族炭化水素の酸素または空気による加圧下酸化法も反応条件によって二塩基脂肪酸が生成すると考えられるのでこれらの反応について検討を行なった。

a) 酸素のみによるオレイン酸, パルミチン酸, オクタデカン, パラフィンロウの水相系における加圧下酸化

内容 500 cc の 18-8 ステンレス製オートクレーブ中に一定量の試料および水を加え, 酸素を圧入したのち, 一定時間, 一定温度に振とうしながら加熱反応させる。反応終了後 1)-B と同様の操作により油状物 (水不溶性物質) と水溶性物質に別し, 水溶性物質は 160°C 以下で蒸留し, 留分と残留分に分けた。留出分は水酸化ナトリウ

ムで中和後濃縮し, 硫酸酸性にしたのち常法によりメチルエステルとし, ヒドロオキサム法によるペークロマトグラフィーを行かない, いずれの場合も, 酢酸, プロピオン酸, 酪酸を認めた。

残留分は放冷すると白色ないし黄カッ色の結晶が多量析出するのでこれをガラスろ過器で吸引ろ過, 結晶と粘り液体に分ける。得られた結晶および粘り液体 (長時間放置すると結晶が析出してくる) の中和価を測定後, これらについて著者提案²⁾ のペークロマトグラフィーを行ない生成二塩基脂肪酸の種類を調べた。なおいずれの反応も酸素の吸収が円滑に行なわれ, 次第に指示圧力が低下することを認めた。以上の実験結果を表-3 および 図-1~4 に示す。なお試料の恒数は下記に示すとおりである。

	中和価	ケン化価	ヨウ素価	融 点
オレイン酸	193.1	193.2	88.5	—
パルミチン酸	216.5	216.7	1.0	62.5
オクタデカン	0.0	0.0	0.0	—
パラフィンロウ	0.0	0.0	1.3	57~60

表-3 が示したようにオレイン酸, パルミチン酸, オクタデカン, パラフィンのいずれも反応温度, 反応時間に比例して酸化反応が円滑に進み反応条件によってはいずれも完全に水溶性脂肪酸 (二塩基脂肪酸と一塩基脂肪酸の混合物) に酸化されることを認めた。これらの反応機構は複雑で不明な点が多いが, 少なくともラジカル反応によりヒドロキシル化が逐次行なわれ, 次第に酸化分裂を行ない, 低分子に移行してゆくものと考えられる。そしてオレイン酸の場合はその生成二塩基脂肪酸の成分組成から類推してまず優先的に二重結合部において酸化分裂を行なうものと推定できる。オクタデカン, パルミチン酸の場合はオレイン酸の場合と異なり, その生成二塩基脂肪酸の組成から推測して不選択的に酸化分裂が行なわれているものと考えられる。中間体として得られる水不溶性物質は, いずれも原試料より酸価が高く, しかもこれをさらに酸化すると反応条件により完全に水溶性

図-1 実験番号 1 (オレイン酸)

表-3 オレイン酸, パルミチン酸, オクタデカン, パラフィンの
酸素による水相系における加圧酸化

実験 番号	試料名お よびg数	水 cc	反応温度 °C	反応 時間 hr	圧入酸 素圧 kg/cm ²	最高圧 kg/cm ²	終圧 kg/cm ²	水溶性固体酸 g ペーパー クロマト	同 中和価	水溶性 粘性よ う液体 酸 g	同 中和価	水不溶性物質 g
1	OL 15	80	140~145	3.0	59	78	48	5.0 C ₄ ~C ₉	678.2	8.0	482.3	2.0
2	" 15	"	150~155	3.5	62	83	40	6.0 "	705.9	8.0	485.8	0
3	" 20	"	130~135	3.0	61	73	45	2.0 "	620.0	3.0	435.2	15.0
4	" 20	"	140~145	3.0	60	81	45	4.0 "	650.2	6.0	446.2	10.0
5	" 30	65	"	4.5	71	93	32	8.0 "	708.4	12.0	492.2	10.0
6	" 30	"	"	6.0	70	83	35	—	—	—	—	—
7	6をバー 後	翌朝	"	6.0	68	102	53	10.0 C ₄ ~C ₇	824.9	17.0	589.4	0.5
8	OL 40	60	165~170	1.5	59	—	25	—	—	—	—	—
9	8をバー 後	翌朝	"	5.0	55	70	21	8.0 C ₄ ~C ₉	780.0	12.0	590.2	5.0 (A.V.) 398.0
10	OL 40	60	142~148	5.5	52	69	25	10.0 C ₄ ~C ₉	535.0	—	—	30.0 (A.V.) 280.0
11	10の不溶性 物質 25	80	141~143	3.0	50	71	40	4.0 C ₄ ~C ₈	782.1	8.0	455.0	8.0
12	PL 20	"	140~146	3.5	60	88	51	2.0 C ₄ ~C ₁₀	725.0	6.0	492.0	12.0
13	" 15	"	160~170	4.0	62	90	38	6.0 C ₄ ~C ₇	800.1	7.0	570.0	0
14	" "	"	145~150	10.0	70	93	34	4.5 C ₄ ~C ₁₀	832.1	4.5	490.0	1.0
15	" 10	"	140~149	5.0 N27 O22	71	39	1.5	"	780.1	3.5	554.0	4.0
16	" "	"	145~155	4.5 N27 O23	70	37	2.5	"	770.1	4.0	558.0	2.0
17	H 15	"	160~170	"	60	92	30	3.5 C ₄ ~C ₆	874.1	4.0	—	3.0
18	" 15	"	145~150	"	68	92	40	2.0 C ₄ ~C ₁₀	758.0	5.0	428.0	8.0
19	パラフィン 20	"	150~158	6.0	65	98	30	6.0 "	780.2	8.0	472.1	5.0
20	" 40	70	150~160	5.0	68	92	20	4.0 C ₄ ~C ₈	576.0	6.0	388.0	25.0
21	20の水溶性 物質 15	80	150~160	4.0	60	85	30	7.0 C ₄ ~C ₇	730.0	痕跡	—	0

注) OL はオレイン酸, PL はパルミチン酸, H はオクタデカンを表わす。

図-2 実験番号 5 (オレイン酸)

図-3 実験番号 16 (パルミチン酸)

図-4 実験番号 19 (パラフィンロウ)

物質となり、二塩基脂肪酸および一塩基脂肪酸の混合物をうる。実験番号8は試料に対する水の添加率を少なくし、同時に試料の量を多くしたものであるがこの場合は

タール物質が生成した。これは恐らく重合反応を起こしたものと考えられ、この種の反応には水と試料および酸素の添加率によりその反応形式がおのずから異なることが推測される。しかしこれらの水不溶性タール物質もさらに酸化を行なうといずれも二塩基脂肪酸および一塩基脂肪酸を生ずることを認めた。また実験番号15,16のように窒素と酸素の混合気体の場合も同様に円滑な酸化反応を行ない二塩基脂肪酸の混合物を生成することを認めた。このことから空気による加圧下反応によっても同様の反応が行なわれる可能性が十分考

えられる。

b) 水溶性脂肪酸について

表-3に示した実験のうち最も酸化反応の進んだものと認められる実験番号2(オレイン酸の場合)、実験番号13(パルミチン酸の場合)、実験番号19(パラフィンロウの場合)の条件を適用して、おのおの水溶性固体酸約40g、水溶性液体酸約50gを作り、これらを常法によりエチルエステルとし、これを減圧分留し、各留分について酸価、ケン化価、ヨウ素価、水酸価を測定した。その結果を表-4、表-5に示す。

表-4、表-5が示すように各留分のケン化価、ヨウ素価、水酸価から考察して、これらの酸化条件で行な

表-4 水溶性固体酸エチルエステルの分留 (12 mmHg)

	留分 番号	留出温度 °C	留出量 g	酸価	ケン化価	ヨウ 素価	水酸 基価
パ ル ミ チ ン 酸	1	30~110	15.0	0.1	632.0	0	0
	2	110~125	11.0	0.2	624.0	0	0
	3	125~160	3.2	0.3	550.0	0	0
	4	残 サ	3.0	2.1	454.0	2.1	10.5
オ レ イ ン 酸	1	80~110	12.1	0.1	630.1	0	0
	2	110~125	13.3	0.2	600.5	0	0
	3	125~160	4.5	0.3	535.2	0	0
	4	残 サ	2.1	2.0	454.0	1.2	15.5
パ ラ フ ィ ン ロ ウ	1	30~110	12.0	0.1	633.0	0	0
	2	110~125	11.0	0.2	601.1	0	0
	3	125~160	5.4	0.2	530.1	0	0
	4	残 サ	3.4	2.6	450.0	1.3	20.5

表-5 水溶性液体酸エチルエステルの分留 (12 mmHg)

	留分 番号	留出温度 °C	留出量 g	酸価	ケン化価	ヨウ 素価	水酸 基価
パ ル ミ チ ン 酸	1	90~120	17.9	0.1	520.0	0	0
	2	120~145	9.1	0.2	512.1	0	0
	3	145~169	8.0	0.2	492.3	0	10.5
	4	残 査	7.0	3.4	455.0	1.1	12.3
オ レ イ ン 酸	1	90~120	16.4	0.1	530.0	0	0
	2	120~145	10.0	0.2	516.0	0	0
	3	145~170	10.1	0.2	493.2	0	10.2
	4	残 査	4.0	3.5	466.2	1.2	12.5
パ ロ ウ フ イ ン	1	80~120	16.4	0.1	510.0	0	0
	2	120~145	11.0	0.2	517.1	0	0
	3	145~170	12.0	0.2	488.2	0	14.5
	4	残 査	5.0	4.6	451.3	1.3	18.5

た場合には低級一塩基脂肪酸 (酢酸, 酪酸, プロピオン酸など) のほかに原料に対し約 65% 前後の二塩基脂肪酸の混合物および少量のオキシ酸, 中級一塩基脂肪酸が生成するものと考察されるのでこれらについてガスクロマトグラフィーを行なった。その結果 図-5~8 が示すようにコハク酸, グルタル酸, アジピン酸, ピメリン酸, コルク酸, アゼライ酸, セバシン酸の生成以外に数種の中級一塩基脂肪酸およびオキシ酸 (少量) と考えられる物質が認められた。

c) 触媒添加の影響

a), b) の実験により一塩基脂肪酸, 脂肪族炭化水素はいずれも水相系において酸素により加圧下酸化によって二塩基脂肪酸を収量よく得られることを発見したがこれらの試料は水に不溶性のため反応初期においては不均一反応を行なっているものと考えられる。そこで一塩基脂肪酸は容易に水溶性のアルカリ塩となるため, 均一反応が行なわれることが考えられる。また硝酸コバルトを反応系に加えると初期反応において酸化が促進されることも考えられるので, これらアルカリ, 硝酸コバルトが反応に及ぼす影響を検討した。

図-5 パルミチン酸を原料とする固体酸エチルエステル

図-6 オレイン酸を原料とする固体酸エチルエステル

図-7 パラフィンロウを原料とする固体酸エチルエステル

図-8 パルミチン酸を原料とする粘稠液体酸エチルエステル

酸化方法は a) と同一操作で行なった。反応生成物の分取法は硝酸コバルト添加の場合は a) と同一方法を行ない, 低級脂肪酸および水溶性固体酸を分取, 水溶性固体酸は硝酸コバルトを混在しているのでこれをアルコール抽出法によって硝酸コバルトを除去した。アルカリを添加した場合は酸化反応終了後, これをビーカーに移し硫酸を加えて pH 2~3 にしたのち a) と同一方法で低級一塩基脂肪酸および水溶性固体酸を分取した。水溶性固体酸中にはアルカリの硫酸塩 (K_2SO_4 または Na_2SO_4) が混在するのでこれをアルコール抽出によって除去した。上記の要領で行なった実験結果を表-6 に示す。表-6 が示すように硝酸コバルトを添加した場合は添加しない場合に比し誘導期間が短縮される傾向があるが二塩基脂肪酸の生成量は大差ないものと認められた。

アルカリ添加の場合オレイン酸 (不飽和脂肪酸) はパルミチン酸 (飽和脂肪酸) に比し低温度で酸素吸収が行なわれる。このことは二重結合部が優先的に酸化にあず

表-6 オレイン酸, パルミチン酸, オクタデカン触媒存在下における加圧酸化

実験 番号	試料 g	水 cc	触媒 g	反応温度 °C	反応時間 hr	圧入酸素圧 kg/cm ²	最高圧 kg/cm ²	終圧 kg/cm ²	水溶性固体酸 (ペーパー クロマト)	同, アルコー ル抽出物 中和価	水不溶性 物質 g	低級一塩基 脂肪酸
1	OL 15	80	硝酸コバルト 0.5 g	140~145	3.0	59	75	35	C ₄ ~C ₉	650.2	1.0	C ₂ ~C ₄
2	" 20	"	"	"	"	60	70	39	"	648.3	6.0	"
3	PL 15	"	"	160~170	"	62	80	35	C ₄ ~C ₇	690.1	0	"
4	" 20	"	"	140~146	3.5	60	85	48	C ₄ ~C ₁₀	710.5	8.0	"
5	H 15	"	"	160~170	4.5	61	90	28	"	700.2	2.0	"
6	" 15	"	"	145~150	"	68	"	38	"	650.1	5.0	"
1	OL 15	80	カセイカリ 6	160~168	5.0	68	93	30	C ₄ ~C ₉	580.0	1.0	C ₂ ~C ₄
2	"	"	"	150~160	3.0	60	85	40	"	570.2	4.0	"
3	"	"	2	155~162	5.0	70	90	35	"	578.2	1.5	"
4	"	"	6	110~118	"	40	50	"	—	—	14.0	"
5	PL 15	"	カセイソーダ 7	166~178	6.0	55	85	42	C ₄ ~C ₁₀	590.2	5.0	"
6	"	"	" 4.5	"	"	70	109	45	"	598.2	3.0	"
7	"	"	" 2.5	"	5.0	"	"	38	"	620.4	2.5	"
8	"	"	" 1.0	150~162	4.0	"	98	"	"	650.2	2.0	"
9	"	"	カセイカリ 6	160~178	6.0	"	108	42	"	590.1	5.0	"

注) 試料欄の OL はオレイン酸, PL はパルミチン酸, H はオクタデカンを表わす。

かるものと考えられる。また反応系に添加するアルカリの量が少ないほど酸素の吸収量が多く二塩基脂肪酸の生成量も増加し, 水溶性物質の量が少なくなる。しかし上記の反応のうち硝酸コバルトの場合は反応生成物中に硝酸コバルトなどが混在し, またアルカリ添加の場合は硝酸カリウム, 硫酸ナトリウムが混在するので, いずれの場合もこれらのキョウ雑物を除去する必要がある。した

がって硝酸コバルト, アルカリ添加の反応は所期の目的に適しないものと考察される。

終わりに臨み本研究に対し終始御指導, 御鞭撻を賜った小森三郎教授に, 深く感謝の意を示します。日本化学会第12年会講演。(昭和34年10月26日受理)

文 献

- 1) 小林, 本誌, 9, 177 (1960)
- 2) 小林, 本誌, 5, 35 (1956)

精製大豆油の色のもどりについて (第1報)

中村三男*・富田 盛*・菰田 衛*

On the Color Reversion in Edible Soybean Oil. I.

Mitsuo NAKAMURA, Sakan TOMITA and Mamoru KOMODA

緒 言

大豆サラダ油および天ぷら油は製造後空気と接触した状態で貯蔵すると, 色が一たん濃くなり後退色する現象がある。退色した油はそのままの状態を保てば色にはその後なんの変化もないが, これを再び蒸気脱臭するか, またはただ単に 160°C 以上に加熱し, しかる後貯蔵すると再び濃くなり, また退色するようになる。濃くなる度合は原料大豆の素性, 製造条件によって異なるが, 大体脱臭仕上げ直後の色がロビボンド比色計 5 1/4" セルで赤 0.5~1.0 のものが 2.5~5.0 となる程度である。この場合色の最高値に達するまでの期間も脱臭条件および貯蔵温度によって大いに影響される。速い場合 2, 3 日, 普通 1 ヶ月前後である。この現象は酸化に基づくことは明らかであるが, きわめてわずかの空気によっても起こるため, この間に比重, 粘度, 屈折率あるいはヨウ素価,

酸価などの一般特数にはほとんど変わりがなく, また過酸化物質においても大した変化は認められない。酸化防止剤も, これまで調査した範囲内ではこれを防止する効果はなく, 酒石酸, リン酸のようないわゆるシナジストは有効であるが, これも単に濃くなる期間を延ばすだけで色のもどり度合には影響ないことも, われわれの実験によってわかっている。

また精製大豆油を色が濃くなる以前に徐々に加熱 (5°C/min 程度) すると 80°C 付近から色が濃くなり始め, 120~130°C で最高の濃さに達し, 140°C 前後からは逆に退色し始め, 180°C 付近で退色は終わり, それ以上温度を上げて色には大した変化がない。また貯蔵によって最も濃い状態となった油を加熱しても上述のように 140°C 付近から退色し始め 180°C 前後で最も淡色となる。

大豆油以外の植物油, たとえば, ナタネ, カラシ, ヒマワリ, サフラワー, 綿実などの油では, 同じように製造しても大豆油の場合にみるような色のもどりが起きな

* 杉山産業化学研究所 (三鷹市牟礼 491)
Sugiyama Chemical Research Institute