魚油抽出速度に関する研究

(第3報) 混合物の抽出および魚油の拡散係数

酒 井 信*・三 木 正 之*

Studies on the Extraction Rate of Oil from Fish Muscle
Part III. Extraction rate of mixture and diffusion constant of fish oil

MAKOTO SAKAI* and MASAYUKI MIKI*

The extraction rate equations were derived for the mixture of several constituents having different diffusion constants. It was found that the curve fitting and Laplace inverse transformation method were successful to estimate the distribution function of diffusion constants from the results obtained as ratios of extractable material content to the initial extractable material content vs. time. As it requires so much efforts, we simplified the method by assuming some approximations about the distribution function mentioned as follows.

By choosing the normal distribution as one of the approximation, the extraction rate equation was derived and discussed about the effects of standard deviation on the extraction, and figures were calculated to estimate the average value and standard deviation of diffusion constants.

The diffusion rate of fish oil were measured to determine the average value and standard deviation of diffusion constants and it was concluded that the effect of temperature on average value of diffusion constants $\bar{D}$ can be expressed as the known relation, $D \propto T/\mu$.

(Received Aug. 30, 1974)

魚油の抽出など生体成分の拡散操作において、その拡散物質は純粋な単一成分ではなく多くの物質の混合物ゆえ拡散係数は分布を持ち、あるいは魚肉のみならず他の生体における各種の移動現象を取り扱う場合、その拡散の場も構造は単純な均一場でないので単一成分の拡散に対してすら拡散係数に分布を持つことが予想され、これら拡散係数の分布の影響を十分に考慮しなければならない。

第1報⁶⁾に報告したように、魚肉からの魚油の抽出実験の結果は、大略において抽残率曲線は理論線に一致しているが、直線になるべきところが曲線に偏奇する傾向が見られた。このような原因として、上述の魚油そのものおよび拡散場の両方の拡散係数の不均一性が考えられる。本報ではまず魚油の拡散質としての性質を知ることおよび抽残率曲線の直線部が曲線になった場合の平均拡散係数および拡散係数の分布の推定法について考察を加えた。

このような系に対する研究として、蛋白質に関して電気泳動の結果の解析、超遠心沈降法による分子量と沈降定数の決定などでその不均一性が論じられ、拡散の面からも屈折率勾配曲線を使って平均拡散係数およびその標準偏差を求める方法が提案されている²⁾。また大豆からの油の抽出速度に関し OSBURN⁵⁾らは拡散の場の構造の抽出速度への影響を論ずる中で、毛管径およびその抽出面との角度、毛管の一部閉塞、厚さの不均一等の因子があり、それぞれのあるいはそれらの組み合わせで異なる二種のみかけの拡散係数が存在する場合の抽残率曲線について述べている。同じく KARNOFSKY⁴⁾は難溶性物質の存在の影響を述べている。

しかし一般に抽残率曲線から拡散係数の分布を求めることは困難であり、また平均拡散係数の意味もあいまいなものであるとされている¹⁾。これは抽残率を用いることにより拡散過程における濃度分布が平均された値として出されることによると思われる。抽残率曲線から拡散

* 北海道大学水産学部, 北海道函館市港町 3-1-1

Faculty of Fisheries, Hokkaido University. Hakodate-shi, Hokkaido.

係数の分布を求めることができれば濃度分布を測定する必要がない利点がある。そこで著者らは抽残率曲線から拡散係数の分布を推定する一般的方法について検討を加えた。また実際の拡散係数の分布としては、大きく分けて数種の拡散係数を持つ場合、および正規分布のように中心値を持ちその両側に分布を持つような場合が考えられる。魚油については後者の場合が予想されるところから、分布を正規分布に近似できるとして、この場合について抽残率曲線におよぼす標準偏差の影響を調べるとともに、平均拡散係数および標準偏差を推定する方法について検討した。

1. 抽残率と拡散係数の分布の決定

初濃度 C_0 で拡散質が均一に分布する厚さ L の平板において、その両面から外部への一次元の拡散が起る場合について考える。時間 t における平板内の平均濃度を $\bar{C}$ とし、表面濃度 C_s は抽出の進行とともに不変とする。また拡散係数 D_i は濃度の影響を受けないとすると抽残率 R_i は単一成分 i の拡散に対し次式で表わされる³⁾。

$$\left. \begin{aligned} R_i &= \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} \exp\left[-\frac{(2m+1)^2 \pi^2 D_i t}{L^2}\right] \\ R_i &= \frac{\bar{C} - C_s}{C_0 - C_s} \end{aligned} \right\} (1)$$

つぎに多成分混合物の拡散においてもそれぞれの物質の拡散が理想的であり、かつ互いに影響を及ぼさないと仮定すると成分 i の抽残率は(1)式の R_i で表わされる。また多成分混合物全体としての抽残率 R は x_i を拡散係数 D_i を持つ物質の全体に占める割合とすると(2)式になる。

$$R = \sum x_i \cdot R_i \quad (2)$$

(2)式は数成分の混合物を考える時に都合がよい。つぎに分布が連続である場合、 D_i を持つ物質の確率密度を $p(D_i)$ とすると(2)式は(3)式になる。

$$R = \sum p(D_i) \cdot R_i dD_i \quad (3)$$

従って

$$R = \int_0^{\infty} p(D_i) \cdot R_i dD_i \quad (4)$$

(4)式が確率密度を使った一般的な抽残率の表示である。

つぎに実験結果の抽残率曲線から拡散係数の確率密度 $p(D_i)$ は以下のごとくに求められる。(1)式は収束が早

く R_i が 0.7 以下ではほとんど第2項以下は無視できるので

$$R_i = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D_i t}{L^2}\right) \quad (5)$$

(5)式で近似でき従って(4)式は(6)式に近似できる。

$$R = \int_0^{\infty} \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 t}{L^2} \cdot D_i\right) \cdot p(D_i) dD_i \quad (6)$$

(6)式はラプラス変換と全く同形でラプラス変換の記号で表わせば(7)式のごとくである。

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{L}[p(D_i)] &= F\left(\frac{\pi^2 t}{L^2}\right) \\ R &= \frac{8}{\pi^2} F\left(\frac{\pi^2 t}{L^2}\right) \end{aligned} \right\} (7)$$

従って抽残率曲線から $(\pi^2/L^2) \cdot t$ を独立変数とする関数形 $F(\pi^2 t/L^2)$ を定め、逆変換を行なうと $p(D_i)$ を求めることができる。

つぎに他の座標系、すなわち円柱、球からの拡散の場合、抽残率曲線は(4)式の R_i にそれぞれ(8)(9)式を使用すればよい。

円柱

$$R_i = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{r^2 \alpha_n^2} \exp[-D_i \alpha_n^2 t] \quad (8)$$

α_n は $J_0(r\alpha_n) = 0$ の正根

球

$$R_i = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left[-\frac{D_i n^2 \pi^2 t}{r^2}\right] \quad (9)$$

しかし、これらの座標系の抽残率曲線から上記の方法で $p(D_i)$ を求めることは(8)(9)式とも(1)式のように早く収束しないため困難である。

2. 分布が正規分布の場合の抽残率曲線および平均拡散係数と標準偏差

(1) 抽残率曲線

上述のごとき一般的方法の他に、分子量の分布を持つ混合物の拡散において、拡散係数の分布を何らかの関数形で近似的に表わせば実験結果から拡散係数の平均値、標準偏差を求める操作が簡単になる。ここではその一例として正規分布について考察した。平均拡散係数を $\bar{D}$ 、標準偏差を σ とすると正規確率密度は(10)式：

$$p(D_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \delta} \exp \left\{ -\frac{(D_i - \bar{D})^2}{2\delta^2} \right\} \quad (10)$$

(1)(4)(10)式より

$$R = \frac{4}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} \left[\exp \left\{ -(2m+1)^2 k \bar{D} t \right\} + \frac{(k \bar{D} t)^2}{2y^2} (2m+1)^4 \right] \times \left[1 - \operatorname{erf} \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ -y + (2m+1)^2 \frac{k \bar{D} t}{y} \right\} \right] \quad (11)$$

$$y \equiv \bar{D}/\delta, \quad k \equiv \pi^2/L^2$$

y をパラメータとし、 R と $k \bar{D} t$ の関係を (11) 式から計算した結果を Fig. 1 に示した。拡散質が単一成分の場合は (11) 式において $y \rightarrow \infty$ に相当し収束が速く片対数方眼紙上で $R < 0.7$ で直線になる。しかし拡散係数に分布があれば Fig. 1 のごとく初めは1成分の場合より抽出速度は速いが、抽残率の低下に伴い抽残率曲線は一成分のそれと交差し、しだいに速度が遅くなっていく。なお Fig. 1 においては、 y が2より大きい時は抽残率の差が小さいため、このような交差は起っているがほとんど読み取れない。

(2) 平均拡散係数と標準偏差の決定

抽残率曲線から $\bar{D}$, y の算出法には多くの方法が考えられる。しかし精度が悪いかまたは (11) 式あるいは (11) 式中の $m=0$ についてのみ考えた式においても試算法によらなければならない。ここでは試算法は避け、かつ精度を維持しながら、抽残率曲線上の一点で R , $t \cdot d \ln R / dt$, t を読みこの値を使って $k \bar{D} t$, y を求める図を作成した。(11) 式より $t \cdot d \ln R / dt$ は (12) 式

$$\begin{aligned} t \frac{d \ln R}{dt} = & \frac{\frac{k \bar{D} t}{y} \sum_{m=0}^{\infty} \left[\exp \left(\frac{(2m+1)^2 k \bar{D} t}{y} \left\{ -y + \frac{(2m+1)^2 k \bar{D} t}{2y} \right\} \right) \right]}{\sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} \left[\exp \left(\frac{(2m+1)^2 k \bar{D} t}{y} \left\{ -y + \frac{(2m+1)^2 k \bar{D} t}{2y} \right\} \right) \right]} \\ & \times \left\{ X_m \left(1 - \operatorname{erf} \frac{X_m}{\sqrt{2}} \right) - \sqrt{\frac{2}{\pi}} \exp \left(-\frac{X_m^2}{2} \right) \right\} \\ & \times \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{X_m}{\sqrt{2}} \right) \right\} \quad (12) \\ X_m = & -y + (2m+1)^2 \frac{k \bar{D} t}{y} \end{aligned}$$

となる。

$k \bar{D} t$ の値を1以上にとっておけば y の値がよほど小

Fig. 1. Extraction curves calculated by Eq. (11).

さくない限り (12) 式は $m=1$ 以上の項は省略でき (12) 式は (13) 式に近似できる。

$$\left. \begin{aligned} t \cdot \frac{d \ln R}{dt} &= \frac{k \bar{D} t}{y} \left[X - \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\exp \left(-\frac{X^2}{2} \right)}{1 - \operatorname{erf} \left(\frac{X}{\sqrt{2}} \right)} \right] \\ X &= -y + \frac{k \bar{D} t}{y} \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Fig. 1 から R を一定としたときの $k \bar{D} t$, y の値を読みとり、これを点綴した図が Fig. 2a である。また同じく $R =$ 一定における $k \bar{D} t$, y の値を (12) 式に代入して $t \cdot d \ln R / dt$ を計算し、これと y との関係を R をパラメータとして表わしたのが Fig. 2b である。実験結果から $\bar{D}$ を求めるには抽残率曲線上の定められた R における傾きと t から $t \cdot d \ln R / dt$ を求め Fig. 2b から y を読みとり、ついで Fig. 2a から $k \bar{D} t$ すなわち $\bar{D}$ を求める。なお実験結果が正規分布の仮定を満足するか否かは他の R において同様の操作を行ない求めた y , $\bar{D}$ の値が一致するか否かで判断される。

以上の結果は拡散係数が一種で厚さの異なる混合物の拡散においても同様に適用することができる。

Fig. 2 a. Curves for estimation of $k\bar{D}t$.

3. 魚油の拡散係数

魚肉の構造は極めて複雑であり、また抽出の進行とともに変化するため、抽出実験のデータから魚油の拡散質としての性質を知ることは不可能である。そこでこのような影響を避けるため素焼の板に予め抽出した魚油を浸漬させ再抽出の速度を測定し解析した。

(1) 実験方法

魚油に浸漬した素焼板は表面についている魚油をすばやく洗い落とし、予め所定の温度に保たれた 2 l の溶媒の入った容器に入れ、拡散の外部抵抗を除くため攪拌を行ない抽出を開始する。所定の時間ごとに溶液の一部を取り出し溶液の濃度を決定する。分析は試料中の溶媒を十分に蒸発させ残った魚油について重量法により行なった。また溶媒には 1, 2-ジクロロエタンを使用した。試料の魚油はサバ筋肉部を粉碎し、抽出実験と同じ溶媒を用いできるだけ抽出し、その後溶媒を蒸発させたものを用いた。また素焼板は 75 mm×75 mm×10 mm および 75 mm×75 mm×7 mm の素焼板に一次元の拡散にするため、それぞれ 75 mm×10 mm および 75 mm×7 mm の 4 側面に釉薬をほどこしたものを使用した。

(2) 実験結果と考察

魚油抽出実験に先だち拡散係数の値がわかっている食塩の水溶液に素焼板を浸漬し水で抽出を行ない素焼板の検定を行なった。この結果、使用した素焼板における拡散は非定常拡散理論が適用できること、すなわち実験結果は (1) 式で説明でき以後の魚油抽出実験に使用できることを確かめた。さらに素焼板中における食塩のみかけ

Fig. 2 b. Curves for estimation of y .

の拡散係数を求め、水溶液中の拡散係数との比、すなわち「素焼板係数」を算出した。なお (1) 式は C_s が一定の条件で導びかれているが、このような実験方法によれば C_s は抽出の進行に伴って変化する。しかし本実験においては、素焼板に含まれる溶液量対外部の溶液量の比がかなり小さいため C_s の値は初濃度 C_0 に比べて小さく、実験精度も考慮して R が 0.01~0.02 以上であれば C_s の変化は無視できる。また溶液側の拡散抵抗は、素焼板中の拡散係数が液側の拡散係数に比べて小さく、また攪拌を行なうことによりほとんど無視できる。

つぎに素焼板からの魚油抽出実験の結果の一例を Fig. 3 に示す。Fig. 3 上の種々の R の値に対する t

Fig. 3. Extraction of oil immersed in porous plate at 60°C.

Table 1. Evaluation of average diffusion constants and its standard deviations

R	y	$k\bar{D}$	$\bar{D}^* \times 10^6$	$\sigma \times 10^6$
0.20	3.24	0.0682	0.741	0.229
0.15	3.24	0.0683	0.742	0.229
0.10	3.32	0.0670	0.728	0.219
0.08	3.26	0.0697	0.758	0.233
0.05	3.45	0.0670	0.728	0.211

 $\bar{D}^*$: Average diffusion constant of oil in solvent

Fig. 4. Correlation of extraction results, and comparison of it with theoretical curve

- * A: 75 mm×75 mm×10 mm, faces of 75 mm×10 mm were coated
 * B: 75 mm×75 mm×7 mm, faces of 75 mm×7 mm were coated

$t \cdot d \ln R / dt$ を求め Fig. 2 a, b を用いて $k\bar{D}$ および y の値を求めた。この結果を Table 1 に示した。表から明らかに種々の R の値に対する $k\bar{D}$ および y の値がほぼ一定になっている。この結果はこの実験に使用した魚油の拡散係数の分布がほぼ正規分布になっていることを示している。なお表にはすでに述べた「素焼板係数」の値が魚油に対しても適用できるとして、魚油の素焼板中のみかけの拡散係数の値から溶媒中の拡散係数の値を計算して示した。

Fig. 4 は種々の温度および異なったサイズの素焼板における実験結果からそれぞれ $k\bar{D}$ を求め R 対 $k\bar{D}t$ の関係を点綴した図である。これらの結果は相互によく一致するとともに $y=3.3$ の理論線ともよく一致している。

Fig. 5. Comparison of temperature effects on $\bar{D}$ and on T/μ $\bar{D}$: average diffusion constant [cm^2/sec] μ : viscosity [C.P.] T : absolute temperature [$^{\circ}\text{K}$]

つぎに平均拡散係数に及ぼす温度の影響を調べるため、「素焼板係数」を使って溶媒中の拡散係数を求めそれと温度との関係を Fig. 5 に示した。一般に通常の物質の拡散係数は、 T を絶対温度、 μ を溶媒の粘度とすると $\bar{D} \propto T/\mu$ なる関係がある。そこで Fig. 5 上に T/μ と温度の関係もあわせ示した。図から明らかなように $\bar{D}$ と T/μ の温度に対する関係は互いに平行になっており $\bar{D} \propto T/\mu$ が成りたち、 $\bar{D}$ の温度依存性は通常の物質の温度依存性と同じであることがわかった。なおこのような関係は魚肉からの魚油抽出においては成立しないことがわかっている⁶⁾。

要 約

混合物の抽出において、抽残率曲線から拡散係数の分布を求める一般的方法を示した。また拡散係数の分布が正規分布であると仮定した場合の抽残率曲線を作成し、抽残率曲線に及ぼす標準偏差の影響を調べるとともに実験結果である抽残率曲線から平均拡散係数および標準偏差を求める図を作成した。

魚油に素焼板を浸漬し、素焼板からの魚油の抽出実験を行ない、抽残率曲線から魚油の拡散質としての性質を解析した結果、使用した魚油の拡散係数の分布がほぼ正規分布であることおよび平均拡散係数の温度依存性が通常の物質の拡散係数の温度依存性と同じであることがわかった。

記 号

 C_0 : initial concentration in slab $\bar{C}$: average concentration in slab C_s : surface concentration of slab D_i : diffusion constant of species i

$\bar{D}$: average diffusion constant

k : π^2/L^2

L : thickness of slab

$p(D_i)$: probability density of D_i

r : radius of sphere, radius of cylinder

R : ratio of extractable material content to the initial extractable material content in slab

R_i : R of species i

t : time

T : absolute temperature

x_i : fraction of species i

y : $\bar{D}/\delta$

α_n : positive roots of $J_0(r\alpha_n)=0$

μ : viscosity of solvent

δ : standard deviation

文 献

- 1) AKABORI, S. and MIZUSHIMA, S.: "Tanpakushitsu no Kagaku" Vol. 2 Kyoritsu Shuppan Sha (1954).
- 2) CHARLWOOD, P. A.: *J. Phys. Chem.* 57 125 (1953).
- 3) CRANK, J.: "The Mathematics of Diffusion" p. 45, p. 66, p. 86 (Oxford) (1956).
- 4) KARNOFSKY, G.: *J. Am. Oil Chemists. Soc.*, 26, 564 (1949).
- 5) OSBURN, J. O. and KATZ, D. L.: *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, 40, 511 (1944).
- 6) SAKAI, M. and MIKI, M.: *J. Food Sci. and Tech. (Japan)* 19, 401 (1972).

(昭和49年8月30日受理)