鯨肝油の分子蒸溜に関する研究—Ⅱ—

山 川 健 重・森 高 次 郎

(東京大学農学部)

Studies on the Molecular Distillation of Whale Liver Oils

Takeshige YAMAKAWA and Takajiro MORI

Several tests of molecular distillation of whale liver oils were carried out to determine the optimum conditions of the yield and the quality of distillates in an industrial scale.

The results obtained were as follows:

The pollack liver oil was recognized most suitable as the pick up oil. The best results were obtained in the following conditions in the case of the still of a certain company, namely, two cycles circulation at 290°C in vacume 10^{-4} — 10^{-3} mm. Hg and average current speed about 15 L/h.

は し が き

前報に記せる如く実験室的規模に於ける鯨肝油の分子蒸溜に就いては幾つかの研究が発表されているが、工業的規模に於ての研究結果は未だ文献に見ない。そこで著者等は工業用の装置を用い、主として移行油の蒸溜油の性状に及ぼす影響、最大の収量を得る最適条件を知ることを目的として次の如き実験を行つた。

工業的分子蒸溜装置

実験方法 試験に用いた分子蒸溜器は科研式及び東洋精機製の二種類で、先ず科研式には 20—50 kg の鯨肝油を仕込み、種々の条件で分子蒸溜を行つた。此の装置の主要部は第一脱ガス、第二脱ガス、分子蒸溜の三段階に分れ両脱ガス段階で脱ガスされた肝油は循環ポンプで蒸溜塔に押し上げられ、蒸発面の加熱面に沿つて 0.1—0.3 mm のフィルムになつて流下する。此の際循環ポンプの回転速度を変える事によつて流下速度を調節する事が出来る。蒸発して外側の器壁に凝縮した成分を受器に、蒸発しない油は水冷された後再び蒸溜塔に押し上げられ加熱されて蒸発する。此の際蒸溜温度は必要に応じ逐次高める。本試験に於ける蒸溜温度は still の凝縮面の温度を電氣的に測定したものである。蒸溜中の真空度はピラニーゲージを用いて読む。大体 10^{-4} — 10^{-3} mm Hg の間に保つようにする。

東洋精機製も科研製蒸溜器と殆んど同じ構造であるが後者がヒーターの蒸発面に対する輻射熱を所謂蒸溜温度として測るのに対し、前者は油浴になつていて、其の中層の温度を電氣的に測定する様になつてゐる。尙此の器械の脱ガスは傘状になつたディスクにつたつて流れる油を蒸気パイプによつて加熱する様になつており、短時間に脱ガスの出来る利がある。

尙、蒸溜に使用した装置は仮に A, B として各表に附記した。

試 験 結 果

試験の結果は表に示す如く基礎実験で得られた結果は之を工業的規模にしても同様であつたが、更に新しく得た知見を加えると次の如くである。

1951 年 12 月 4 日受理

Table 1. Sei whale (Pick up oil : Pollack liver oil) A.

	Yield by wt. (kg.) (a)	Potency observed (I. U.) (b)	Factor for correc- tion (c)	Potency corrected by Oser's method (b)	Yield by potency corrected (%) (e)	$E_{300/328}$ (f)	$E_{350/328}$ (g)	A. V. (h)	Cloud point (°C) (i)
Original oil	41.98	55,300	0.741	40,980	(100)	0.827	0.524	—	—
Fr. 1 149—157°C	0.14	342,000	0.868	297,400	2.4	0.595	0.600	—	—
Fr. 2 236(230—240°C)	4.4	214,800	0.950	204,000	52.2	0.602	0.560	—	—
Fr. 3 248°C	2.0	110,500	0.909	100,400	11.7	0.625	0.552	—	—
Fr. 4 251°C	4.9	83,600	0.921	77,000	22.2	0.633	0.567	—	—
Residue	31.9	3,980	0.136	540	10.0	1.162	0.894	—	—
Total of Fr. and residue	—	—	—	—	98.5	—	—	—	—
Total of Fr.	—	—	—	—	76.1	—	—	—	—

Table 2. Sperm whale (Pick up oil : Pollack liver oil) A.

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)	(i)
Original oil	44.8	65,000	0.724	47,120	(100)	0.883	0.494	0.24	—10
Fr. 1 135—144°C	0.22	405,000	0.843	342,400	3.6	0.611	0.563	0.58	30
Fr. 2 242(230—240°C)	4.59	277,800	0.963	267,400	58.2	0.602	0.543	1.71	10
Fr. 3 249°C	3.35	157,250	0.907	142,600	22.6	0.624	0.548	0.61	— 5
Fr. 4 260°C	3.95	99,150	0.898	89,000	16.7	0.615	0.557	0.49	— 5
Fr. 5 269°C	4.47	85,550	0.917	78,420	16.6	0.656	0.542	0.61	—10
Residue	28	23,170	0.423	9,810	13.0	1.254	0.359	0.14	—10
Total of Fr. and residue	—	—	—	—	130.7	—	—	—	—
Total of Fr.	—	—	—	—	(95.3)	—	—	—	—

Table 3. Fin whale (Pick up oil : Dogfish liver oil) A.

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)	(i)
Original oil	45.17	73,500	0.790	58,080	(100)	0.819	0.528	0.09	— 5
Fr. 1 137—146°C	0.19	530,100	0.974	516,700	3.7	0.645	0.542	0.49	— 5
Fr. 2 243(230—240°C)	5.35	235,000	0.902	212,000	43.4	0.615	0.552	0.29	— 5
Fr. 3 258°C	4.44	144,900	0.897	130,000	22.0	0.625	0.553	0.25	— 5
Fr. 4 270°C	10.23	103,500	0.890	92,150	36.0	0.607	0.541	0.28	— 5
Residue	24.96	33,740	0.467	15,750	14.4	1.217	0.466	0.09	—
Total of Fr. and residue	—	—	—	—	119.5	—	—	—	—
Total of Fr.	—	—	—	—	(116.7)	—	—	—	—

Table 4. Fin whale (Pick up oil : Fin whale body oil) A.

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)	(i)
Original oil	39.38	57,020	0.644	36,730	(100)	1.043	0.469	—	—
Fr. 1 138—148°C	0.58	214,000	0.908	194,300	7.8	0.660	0.555	0.58	30
Fr. 2 239°C	4.3	176,000	0.995	175,100	52.1	0.689	0.566	0.31	30
Fr. 3 247°C	2.33	151,000	0.950	143,500	23.1	0.620	0.525	0.38	30
Fr. 4 267°C	8.16	101,300	0.884	89,600	50.6	0.687	0.590	0.21	30
Residue	23.98	42,900	0.625	26,800	44.5	1.059	0.473	0.04	30
Total of Fr. and residue	—	—	—	—	178.1	—	—	—	—
Total of Fr.	—	—	—	—	(131.7)	—	—	—	—

Table 5. Sei whale (Pick up oil : Cod liver oil) A.

	Yield by wt. (kg.) (a)	E value observed at 328 mμ (b)	Factor for correction (c)	E value corrected by OSEB's method (d)	Yield by potency corrected (%) (e)	E _{300/328} (f)
Original oil	40.0	18.03	0.761	13.29	(100)	0.85
Fr. 0 150°C Degassing	0.08	120.2	0.950	112.5	1.7	0.62
Fr. 1—1 } 245°C	0.64	120.5	0.937	112.5	13.6	0.62
Fr. 1—2 }	1.02	113.8	0.914	103.5	19.9	0.62
Fr. 2—1 } 260°C	1.72	80.6	0.914	73.65	23.8	0.60
Fr. 2—2 }	1.53	70.4	0.931	65.55	18.9	0.61
Fr. 3—1 } 275°C	2.88	39.42	0.939	36.45	19.8	0.62
Fr. 3—2 }	2.96	29.45	0.882	26.39	14.7	0.65
Residue	27.44	5.77	0.196	1.11	5.7	1.41
Total of Fr. and residue	—	—	—	—	118.1	—
Total of Fr.	—	—	—	—	112.4	—

Average current speed 60.6 kg./h.

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
Original oil	39.93	18.03	0.761	13.29	(100)	0.85
Fr. 0 150°C Degassing	0.06	71.75	0.903	65.35	0.7	0.61
Fr. 1—1 } 240°C	0.52	111.7	0.908	101.0	9.9	0.59
Fr. 1—2 }	2.18	99.7	0.936	93.15	38.3	0.61
Fr. 2—1 } 260°C	4.28	66.1	0.924	62.1	50.1	0.61
Fr. 2—2 }	3.92	49.7	0.950	47.88	35.4	0.61
Fr. 3—1 } 273°C	4.27	27.28	0.893	24.65	19.8	0.67
Fr. 3—2 }	3.26	20.3	0.942	19.05	11.7	0.66
Residue	22.28	39.35	0	0	0	1.91
Total of Fr. and residue	—	—	—	—	165.9	—
Total of Fr.	—	—	—	—	165.9	—

Average current speed 45.25 kg./h.

Table 6. Sperm whale (Pick up oil: Fin whale liver oil) A.

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
Original oil	40.0	53.35	0.665	34.85	(100)	0.93
Fr. 1 245°C	2.36	220.25	0.941	209.3	35.4	0.62
Fr. 2 261°C	3.60	188.2	0.902	170.0	43.9	0.60
Fr. 3 275°C	5.98	100.0	0.908	93.5	40.1	0.61
Residue	57.26	8.97	0.587	5.08	9.9	2.24
Total of Fr. and residue	—	—	—	—	129.3	—
Total of Fr.	—	—	—	—	119.4	—

Average current speed 42.1 kg./h.

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
Original oil	40.0	53.35	0.665	34.85	(100)	0.93
Fr. 1 245°C	4.25	252.2	0.928	237.6	72.5	0.63
Fr. 2 261°C	4.04	188.5	0.907	168.0	48.7	0.65
Fr. 3 285°C	8.42	72.2	0.919	65.98	39.9	0.63
Residue	23.16	8.99	0.607	5.45	9.1	2.16
Total of Fr. and residue	—	—	—	—	170.2	—
Total of Fr.	—	—	—	—	(161.1)	—

Average current speed 28.9 kg./h.

Table 7. Sperm whale (diluted by Dogfish liver oil) A.

	Yield by wt. (kg.) (a)	E value observed at 328 mμ (b)	Factor for correction (c)	E value corrected by OSER's method (d)	Yield by potency corrected (e)	acid value (f)
Original oil	each 25.0	24.5	0.793	17.55	(100)	0.87
Fr. 0 150°C Degassing	0.2	80.35	0.924	70.35	0	0.87
Fr. 1—1	1.00	126.0	0.961	121.25	27.7	0.66
Fr. 1—1 Residue	0.25	14.66	0.539	7.89	4.5	1.07
Fr. 1—2	2.35	64.85	0.883	57.9	31.0	0.66
Fr. 1—2 Residue	0.60	10.35	0.502	4.76	6.51	1.17
Bumping part	1.15	14.98	0.443	6.63	1.8	0.84
Fr. 2—1	2.35	46.43	0.890	37.44	20.1	0.66
Fr. 2—1 Residue	0.5	7.36	0.087	0.66	0.1	1.38
Fr. 2—2	1.30	22.41	0.851	18.56	5.5	0.68
Fr. 2—2 Residue	0.55	5.74	0.183	1.06	0.1	1.46
Bumping part	0.75	10.97	0.580	6.27	1.1	0.85
Fr. 3	1.65	12.99	0.817	9.11	3.4	0.78
Fr. 3 Residue	10.1	4.94	0.622	0.09	0.3	1.56
Total of Fr. and residue	—	—	—	—	102.1	—
Total of Fr.	—	—	—	—	101.8	—

Average current speed 41 kg./h.

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
Fr. 1—1	2.75	108.4	0.908	91.9	62.7	0.61
Fr. 1—1 Residue	0.5	11.72	0.517	5.70	0.7	1.11
Fr. 1—2	2.00	84.05	0.971	76.7	35.0	0.60
Fr. 1—2 Residue	0.55	9.69	0.430	3.68	0.5	1.21
Fr. 2	3.00	38.96	0.945	36.15	24.7	0.63
Fr. 2 Residue	0.4	6.79	0.328	2.77	0.3	1.42
Fr. 3	3.05	20.1	0.857	17.42	12.1	0.69
Fr. 3 Residue	12.5	6.03	0	0	0	1.08
Total of Fr.	—	—	—	—	136.0	—

Average current speed 29.25 kg./h.

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
Fr. 1	2.8	129.5	0.910	114.6	73.2	0.58
Fr. 1 Residue	0.75	10.83	0.403	4.07	0.7	1.16
Fr. 2	3.25	61.95	0.941	57.2	42.4	0.62
Fr. 2 Residue	0.69	6.17	0.195	1.15	1.8	1.45
Fr. 3	3.5	26.0	0.881	22.60	18.0	0.65
Fr. 3 Residue	(13.95)	4.14	0	0	0	1.70
Total of Fr.	—	—	—	—	136.1	—

Average current speed 25 kg./h.

Table 8. Fin whale (Pick up oil : Fin whale body oil) B.

	Yield by wt. (kg) (a)	E value observed at 328 m μ (b)	Factor for correction (c)	E value corrected by OSERS method (d)	Yield by potency corrected (%) (e)	E _{300/328} (f)	F _{350/328} (g)
Original oil	145	32.6	0.654	21.7	(100)	0.97	0.29
Fr. 1 260°C	26.9	114.0	0.987	111.0	94.9	0.65	1.10
Fr. 2 280°C	33.8	43.0	0.912	36.0	39.2	0.65	0.32
Residue	80.7	8.4	0.023	0.2	0.5	1.15	0.20
Total of Fr.	—	—	—	—	134.1	—	—

Average current speed 20 kg./h.

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)
Original oil	117.7	32.2	0.654	21.7	(100)	0.97	0.29
Fr. 1 260°C	45.5	103.3	0.892	92.4	108.9	0.64	0.47
Fr. 2 300—370°C	46.2	35.4	0.992	30.6	36.6	0.67	0.35
Residue	77.2	6.3	0	0	0	2.01	0.24
Total of Fr.	—	—	—	—	145.5	—	—

Average current speed 15 kg./h.

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)
Original oil	180.5	31.5	0.664	21.7	(100)	0.97	0.29
Fr. 1 280°C	34.4	101.3	0.880	89.6	78.5	0.65	1.70
Fr. 2 320°C	35.9	49.7	0.911	44.3	40.6	0.66	0.80
Residue	(110.2)	11.1	0	0	0	1.56	0.65
Total of Fr.	—	—	—	—	119.1	—	—

Average current speed 20 kg./h.

Table 9. Fin whale (Pick up oil : Fin whale body oil) B.

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)
Original oil	36.8	29.78	0.650	21.32	(100)	0.98	0.48
Fr. 1 250°C	13.67	90.25	0.975	86.3	150.4	0.65	0.54
Residue of Fr. 1	0	6.70	0.115	0.91	0	1.61	0.36
Fr. 2 } 290°C	1.89	24.84	0.856	20.1	4.85	0.78	0.54
Fr. 2—2	14.2	15.79	0.815	12.65	22.9	0.81	0.53
Residue	3.31	9.25	0.249	1.97	0.83	1.52	0.45
Total of Fr. and residue					178.97		
Total of Fr.					178.14		

Average current speed 5 L./h. but in Fr. 2—2 8 L./h.

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)
Original oil	42.3	29.78	0.650	21.32	(100)	0.98	0.48
Fr. 1 250°C	8.17	143.1	0.974	140.0	126.5	0.64	0.56
Fr. 2 290°C	14.04	31.94	0.908	28.93	45.04	0.71	0.71
Residue	19.65	6.21	0.057	1.12	2.44	1.86	0.33
Total of Fr. and residue					173.98		
Total of Fr.					171.54		

Average current speed 10 L./h.

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)
Original oil	40.98	29.78	0.650	21.32	(100)	0.98	0.48
Fr. 1 about 260°C	12.40	110.0	0.955	103.3	146.7	0.63	0.64
Fr. 2 290°C	13.85	36.87	0.958	35.39	56.1	0.69	0.55
Residue	15.66	6.58	0.129	0.81	1.45	1.61	0.38
Total of Fr. and residue					204.25		
Total of Fr.					202.8		

Average current speed 13 L./h.

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)
Original oil	42.8	33.66	0.644	20.98	(100)	0.95	0.49
Fr. 1 290°C	25.25	75.3	0.984	72.95	205.4	0.67	0.55
Residue of Fr. 1	0	9.5	0.473	4.00	0	1.25	0.46
Fr. 2 290°C	5.84	28.47	0.903	25.94	16.89	0.74	0.55
Residue	11.71	4.24	0.055	0.20	0.26	1.85	0.39
Total of Fr. and residue					222.55		
Total of Fr.					222.29		

Average current speed 15 L./h.

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)
Original oil	37.94	33.66	0.644	20.98	(100)	0.95	0.49
Fr. 1 240°C	4.46	158.6	0.951	152.25	85.3	0.63	0.55
Residue of Fr. 1	0	18.63	0.570	10.23	0	1.09	0.45
Fr. 2 280°C	9.20	74.1	0.921	68.3	79.0	0.66	0.55
Residue	23.17	8.35	0.403	3.13	9.11	1.28	0.43
Total of Fr. and residue					173.41		
Total of Fr.					164.3		

Average current speed 13 L./h.

(1) 溜分中最も濃縮されたものは 1g の A 含量が原油の 3.4—8.8 倍を示し、溜出せる A 及び残油中 (非常に僅か) の A 総量は吸収係数から計算すると 特別の場合を除き原油の 100% 以上であり、最高 223%, 平均 150.8% である。之はキトールがビタミン A に変る為増加する事は当然考えられるが 223% は多少過大と思われる。此の点は動物試験により更に効力を確定したい。

(2) 分子蒸溜に際し、良質の溜分を得る為には特に曇点から見て、移行油としてスケソウ肝油を用いるのが最もよい。此の際抹香油を用うれば主成分がグリセライドより沸点の低いエステル故 A の濃縮率、製品の性状共に更に悪いことが考えられる (第 2—4 表)。

(3) 同一の原油を同一の真空、温度で蒸溜すると流速の遅いものゝ方に収量の増加が認められる (第 5—9 表)。

(4) 流速等の条件が略々同一の場合は蒸溜温度を最初から 290°C 程度迄上昇させた方に収量の増加が認められる (第 9 表)。

(5) 分子蒸溜中未蒸溜部の吸収極大は最初 A の量多き為波長 310 mμ 附近に在るが A が溜出するに従い次第に短波長に移行して遂に波長 290 mμ となる。此の時期には未蒸溜部には勿論 A は全く無く、キトールも殆んど全く A に変化し溜出せられているものと考えられる (図)。

(6) 若し原肝油の紫外外部吸収曲線がビタミン A とキトールの 2 者のみから成立つていものと仮定すればキトール 1 分子からビタミン A 約 1.3 分子を生ずることとなる。

結 論

〔結論〕 以上要するに今日迄の試験結果を以つてすれば鯨肝油の分子蒸溜を行うには、移行油としてはスケソウ肝油を最適とし、真空度 10^{-4} — 10^{-3} mm Hg の場合、B 社製蒸溜器では 290°C の油浴温度で 2 サイクル溜出せしめ、流量を毎時 15 L 程度とする条件を経済的に最適と認める。

本稿を終るに当たり、材料原油を提供された日本水産株式会社、試験に用いた工業用分子蒸溜装置を貸与さ

れた第一工業製薬株式会社, 日本ビタミン油工業株式会社, 日本油脂株式会社佃工場並に多大の研究費を補助された食糧庁に対し深甚なる感謝の意を表する。

Fig. Absorption curves of original oil, each distillates and residue of sperm whale. (cf. Tab. 7)