アルカリ消化採油時における エマルジョン形成の防止

北 御 門 学・田 中 晴 夫

(九州大学農学部水産化学教室)

Studies on the Prevention of Emulsifying in Alkali-digestion Process

Manabu KITAMIKADO and Haruo TANAKA

The liver protein and the soap produced by adding sodium hydroxide to free fatty acid act as the emulsifier in the alkali-digestion process. The formation of emulsion retards not only the extraction of vitamin A but also the recovery of liver oil.

Accordingly, in this paper the prevention of emulsifying has been considered after the studies of the colloidal property of the liver protein and formed soap.

When oil is separated from the solution containing protein soap and, the concentration of protein must be kept lower than 6%, that of soap than 9%, pH value of the solution than 9.5, and the temperature higher than 70°C.

In the case of the liver containing a great deal of protein and free fatty acid, the process of alkali-digestion will be more effectively carried out in 0.2 mol sodium chloride solution.

現在肝油採油法には原料に水及び苛性ソーダを添加、加熱して肝臓蛋白を分解し同時に遊離脂肪酸を石鹼として除去する“アルカリ消化法”¹⁾が採用されているが、肝臓蛋白及び生成石鹼等の作用により消化液はエマルジョン相となり易く、一度エマルジョンを形成するとその解消は極めて困難である。エマルジョン状態では肝臓蛋白は十分に消化されず、従つて含有ビタミンAのすべてを抽出することは不可能である。又エマルジョンの形成は必然的に中性脂肪の鹼化を促進する。その他種々の理由から採油時には出来るだけエマルジョンの形成を防止せねばならない。

アルカリ消化採油に当りエマルジョン形成に攪拌が一大要因となることは勿論であるが、乳化剤として作用するものは生成石鹼及び肝臓蛋白であるから石鹼及び蛋白水溶液のコロイド性を検する一方法として種々の条件に於けるそれ等の粘度を測定し、その結果からエマルジョン形成防止を検討した。

実 験 及 び 考 察

1. 試料石鹼及び蛋白

試料石鹼としてはヤジ鰩 (*Carcharinus sp.*) 肝油から煎製法²⁾によつて製作、精製した乾燥石鹼を用いた。その組成は第1表の如くである。

試料蛋白としてはヤジ鰩肝臓をチョッパーで細断後遠心分離して固型部を集め、2倍量のアセントを以て油脂及び水分を除去した。アセントで数回洗滌後アセトンとエーテルの当量混合液で洗滌、吸引濾過、乳鉢で攪潰後 100 メッシュの篩を通して得た粉末を十分に減圧乾燥して粗製肝臓蛋白を得た。

* 1954 年 3 月 29 日受理 (印刷費負担)

Tble 1. composition of soap

Composition of soap (%)			
Moisture	0	Free alkali	0
Free fatty acid	0	Bound fatty acid	84.6
Unsaponifiable matter	2.4	Glycerine etc.	3.1
Bound alkali	9.7		

2. 石鹼及び蛋白の濃度による粘度変化

種々の濃度の石鹼及び蛋白水溶液を作製し、60°C の恒温槽中でオストワルド粘度計を以て測定した値を相対粘度で表わすと第1図のようになる。伯し蛋白溶液の粘度は pH が9 になるまで苛性ソーダを添加、60°C に3時間放置後の値である。*

Fig. 1. Viscosity of soap and protein solution at 60°C

く増大してその測定に誤差を生じ易いので3%及び5%のもの、石鹼水溶液は濃度が大なる方が測定し易いので5%、7%及び10%のものを用いた。各試料に濃厚苛性ソーダを滴加し、石鹼水溶液は60°Cになるのをまつて粘度を測定し、同時に水素ガス電極を用いてpHを測定した。蛋白水溶液は苛性ソーダを添加し60°Cに保つても第2図のように約150分を経過しなければ粘度が一定しないので180分後の粘度及びpHを測定した。

第3図及び第4図に示すように石鹼水溶液は高濃度、低温度でない限りpH 11~12の強アルカリ側で粘度変化を起すに過ぎないが、蛋白水溶液はpHが9.5~10より大となる

石鹼及び蛋白のような高分子化合物溶液は稀薄濃度では濃度と粘度とは直線的関係にあるが、ある濃度以上になるとこの関係は破れる。即ち肝臓蛋白は5~6%、石鹼は8~9%より濃度が増すと粘度は著しく増大する。それ故に実際の肝油の製造時には原料の蛋白量、生成石鹼量及び添加水量等を十分考慮して、蛋白及び石鹼量がこの粘度増大濃度を超過しないようにせねばならない。

3. pH による粘度変化

蛋白水溶液は濃度が5%以上になると粘度が著し

Fig. 2. Viscosity of protein in dilute NaOH solution at 60°C

* アルカリ消化時のpHは9前後であり又次に示す如く粘度が一定となるのをまつて測定した。

と粘度を急激に増大する。

アルカリ消化採油時に添加苛性ソーダ量が過多となるとエマルジョンを形成し、肝油の収量が著しく悪くなるが、この原因は主として肝臓蛋白のコロイド性の変化に基くものと考えられる。故に採油時とくに肝油の浮上分離工程直前の pH は 8.5~9.5 で行うべきである。

Fig. 3. Viscosity of protein solution at 60°C in relation to pH

Fig. 4. Viscosity of soap solution at 60°C in relation to pH

Fig. 5. Relation between viscosity and temperature

4. 温度による粘度変化

一般にコロイドの温度による粘度変化は高濃度の時に著しいので、5%の蛋白水溶液を pH 9.5 に調製したもの及び 10% の石鹼水溶液を用いた。

第5図に示すように 70°C までの温度上昇につれて両溶液の粘度は急激に減少するが、それ以後は緩慢に減少するに過ぎない。

採油時には油脂分解酵素を破壊する意味からも一時高温にする必要があるが、この実験結果から考えても油を浮上分離させる時は勿論、湯洗等の精製は少くとも 70°C 以上で行わねばならない。

5. 中性塩による粘度変化

コロイドは中性塩によっても粘度を変化する。第6図に示すように両溶液ともある濃度までの食塩の添加によつては粘度を減少するが、それ以上の食塩濃度ではかえつて増大し、とくに石鹼水溶液でこの関係が著しく表われている。食塩の濃度がある程度以上となると石鹼は塩析されて浮上する。

この関係を知るとアルカリ消化採油時に食塩を添

加することによって良好な収量を得ることが出来る。例えばタラ肝臓の如く蛋白及び遊離脂肪酸を多量に含有するものでは 0.2~0.3 モルの食塩水中でアルカリ消化を行うとよい。又現在肝臓の輸送に当って保存のために塩蔵しているものがあるが、あまり多量の食塩を添加した肝臓は採油が困難となり、油が分離浮上しない結果となるので注意すべきである。

摘 要

Fig. 6. Viscosity of soap and protein in NaOH solution

肝臓蛋白水溶液及び肝油から製作した石鹼水溶液の種々の条件における粘度変化を検討して、アルカリ消化採油時の最良条件を知ろうと試み次の結果を得た。

- 1) 採油に当り肝臓蛋白は 5~6%, 石鹼は 8~9% 以下の濃度になるように採油釜の容量, 添加水量, 原料肝臓量等を考慮せねばならない。
- 2) 採油時に pH が 9.5 以上となると肝臓蛋白水溶液の粘度が急激に増大するので 9.5 以下で採油せねばならない。
- 3) 肝油を浮上分離させる時の温度は 70°C 以上でなければならない。
- 4) 蛋白及び遊離脂肪酸を多量に含有している肝臓は 0.2 モルの食塩水中でアルカリ消化を行うと良好な結果を得ることが出来る。

終りに終始懇篤な御助言と御校訂をいただいた恩師立野新光先生に心から謝意を表する。

文 献

- 1) 森高次郎・渋井治平・河合豊昭: ビタミン 3, 170 (1950).
- 2) 中江大部: “石鹼製造化学” (1950).