水産動物油の酸化、重合に関する研究—I. 酸化、重合による食用油の製造に関する研究

東 秀雄・村山繁雄・田部井菊子

(東海区水産研究所)

Studies on the Polymerization and Oxidation of Marine Animal Oils—I.

Preparation of Edible Oil from Marine Animal Oils

Hideo HIGASHI, Shigeo MURAYAMA and Kikuko TABEI

In the previous papers* we reported that fish oils, when slightly polymerized, become highly nutritious more than the original ones. In case of oils from the fin whale, *Balaenoptera physalus*, and the arrow toothed halibut, *Atheresthes evermanni*, the nutritive value of the slightly polymerized oils were found higher than that of soybean oil.

The present paper deals with a research we have made on the properties of polymerized or oxidized oils processed by various methods in order to prepare marine animal oil into edible oils. The results are summarized as follows:

1. Properties of the polymerized oils differ according to the conditions of polymerization (see Tables 1 and 2).
2. Viscosity of the polymerized oil prepared by using acid clay as catalyst is comparatively low, but when $AlCl_3$ is used as catalyst, the oil is highly viscous (see Table 3).
3. Mean molecular weight of mixed fatty acids of polymerized oil prepared by using acid clay as catalyst is lower than that of the fatty acids of the oil catalyzed by $AlCl_3$.
4. A polymerized oil good for edible purpose should not be too viscous. In other words, it is desirable to keep viscosity of the oil under 300 (Redwood 38°C). According to our observation, viscosity index of the polymerized oils rises higher than that of the original oil when the polymerization proceeds to a certain extent (see Tables 4 and 5).
5. When the oil is polymerized to some extent, the yield of polybromide from mixed fatty acids decreases distinctly. In order to compare the iodine value and mean molecular weight of the unsaturated acids with these of mixed fatty acids of the original oil, ether or benzene insoluble bromides which were gained from mixed fatty acids of the polymerized oil were debrominated. The comparison revealed that the iodine value of the unsaturated acid thus obtained is lower than that of mixed fatty acids. While, the mean molecular weight of the former is greater than that of the latter (see Table 15).

On the basis of our experimental results we assumed that the polymerized oils fit for edible purpose are those which are low in viscosity and small in molecular weight. For this

reason polymerization must be carried out by using a suitable catalyst such as acid clay when marine animal oils are processed into edible oil.

1. 緒 言

水産動物油は我が国で生産される油脂源として重要なものであるが、従来は劣等な油と一般に考えられ、鯨油、ビタミン油を除いては安価な工業用原料油として扱われている。水産動物油が一般に劣等な油と考えられているのは、その本質が利用価値が低いからではなく、その不快な臭味の為である。水産動物油は我が国の重要な油脂資源でもあり、且つ重要な水産製造物であるが種類も雑多であつて、種類が異なれば油の性質も異なるから、夫々の特性を利用し、適当な用途に向ける事が必要である。

水産動物油は高度不飽和酸を含み一般に不快な臭味を有しているが、水産動物油の中で高度不飽和酸が多く沃素価が高いものは表層洄游魚類の油或は肝油類で、鯨油及び多くの底魚類の油は、高度不飽和酸含量が少く、一般の植物性食用油即ち棉実油、大豆油等よりむしろ沃素価が低い。高度不飽和酸を多く含む沃素価の高い油を従来の様に工業用に使う事は差支えないが、沃素価が低い水産動物油も同様に安価な工業用原油としてしまうことには問題がある。かゝる水産動物油はむしろ適当に加工し食用油として使用の方が合理的であろう。

水産動物油は高度不飽和酸等の好ましくない成分を含む為、これを食用油脂とするには従来は、これから硬化油（固体脂肪）を製しこれをマルガリンとしている。併し我が国民の食生活の現状よりすれば液状の食用油の需要は固体脂肪のそれよりもむしろ多い。水産動物油から液状の食用油の生産が行われれば、食糧自給に寄与する処が大きい。

水産動物油を加熱重合し液状の食用油とする事は以前より行われていた。魚油を加熱重合して食用としている例は独り我が国のみでなく、ドイツ¹⁾、ノールウェー²⁾に於ても行われている。併し魚油を酸化、重合せしめて良質の食用油脂を製造する方法の研究は非常に少い。油脂の酸化、重合の研究は従来多くは潤滑油、塗料用油その他の工業用資材を目的とした高度の酸化、重合に関するものである。

水産動物油を酸化或は重合すれば一般には非常に嫌悪すべき臭味の油となる如く思われているが、適当な条件下に酸化、重合等の操作を加えれば、その嫌悪すべき悪臭味は大部分除去し得られる。これらの酸化、重合の条件を吟味すれば栄養価高く、食味も一般植物油に劣らぬ液状食用油の製造も可能と思われるのでこれについて研究を行うことにした。

酸化、重合油の栄養価については既に本研究所の脂質の栄養価に関する一聯の研究により*、水産動物油を適当な条件下に酸化或は重合した場合の栄養価は著しく高くなり一般に食用とせられている大豆油に匹敵する製品が得られ、殊にアブラガレイ油、鯨油等を原料とした場合は、それらの栄養価は寧ろ大豆油に優る食用油脂が得られることが明かとなつてゐる。

2. 実 験 の 部

(1) 重合条件を異にした軽度重合油の性状

重合の著しく進んだ重合油は粘度高く分子量も過大で、食味の点からも栄養的にも食用油として不適当である。酸化、重合により水産動物油より食用油を製造する場合は、方法の如何を問わず、製品としては軽度の重合或は酸化によつて得られたものでなければならぬ。故に、著者等は先ず重合条件の異なる軽度重合油を製し、その性状を調べることにした。

* 鯨油の軽度重合油は原料鯨油に比し栄養価が高いことは既に日本水産学会誌 16 巻 7, 8 号 1950 年及び 17 巻 6 号 1951 年に報告してある。

第1表 鯷油の性状
Table 1. Properties of sardine oil

粘度 (レッドウッド 粘度計による秒数) Viscosity (seconds by Redwood vis- cosimeter)		粘度指数 Viscosity index	凝固点 Solidify- ing point (°C)	比重 Specific gravity (d ₄ ¹⁵)	屈折率 Refractive index (N _D ²⁰)	酸価 Acid value	沃素価 Iodine value	ロビボンド比色計による 液層 1cm の色調 Colour of 1cm liquid layer by Lovibond ti- nometer		魚油臭 Fish odour	沈澱 (17°C における) Precipitate (at 17°C)
38°C	99°C							(黄) yellow	(赤) red		
166	61	170.5	+3.7	0.9303	1.4638	1.18	167.7	6.4	2.3	+++	+++

第2表 軽度重合油の性状
Table 2 Properties of the slightly polymerized oil

No.	触媒の種類 Kind of catalysts	触媒 Catalysts (%)	反応温度 Temper- ature of reaction (°C)	反応時間 Time of reaction (min)	真空度 Degree of vacuum (mm)	粘度 (レッドウッド 粘度計による秒数) Viscosity (seconds by Redwood vis- cosimeter)		粘度指数 Viscosity index	凝固点 Solidify- ing point (°C)	比重 Specific gravity (d ₄ ¹⁵)	屈折率 Refractive index (N _D ²⁰)	酸価 Acid value	沃素価 Iodine value	ロビボンド比色計による 液層 1cm の色調 Colour of 1cm liquid layer by Lovibond ti- nometer		魚油臭 Fish odour	沈澱 (17°C における) Precipitate (at 17°C)
						38°C	99°C							(黄) yellow	(赤) red		
1	触媒なし	—	200	60	10	180	19	167.5	+3.9	0.9314	1.4640	1.92	153.4	6.4	2.8	+	+++
2	硫酸 Sulphuric acid	0.01	100	60	45	183	79	168.0	+2.6	0.9293	1.4640	3.03	166.4	6.4	1.8	+	++
3	磷酸 Phosphoric acid	0.008	100	60	45	170	63	170.3	+3.7	0.9308	1.4638	3.42	157.0	6.4	1.8	++	+
4	生石灰 Calcium oxide	1.0	170	30	45	173	96	165.3	+4.5	0.9308	1.4637	1.19	154.4			+	+
5	酸性白土 Acid clay	5.0	170	30	30	178	98	164.6	+3.9	0.9320	1.4639	2.33	166.5	6.4	1.1	+	+++
6	生石灰と酸性白土 Calcium oxide and Acid clay	{ 1.0 2.0	170	30	30	181	88	166.6	+2.0	0.9303	1.4632	1.97	147.3	6.4	1.8	+	+++
7	炭酸石灰と酸性白土 Calcium carbonate and Acid clay	{ 1.0 2.0	170	30	30	171	56	166.8	+2.1	0.9293	1.4635	1.85	154.6	6.4	1.3	+	+++
8	無水塩化アルミと沃化メチル Anhydric aluminium chlo- ride and Methyl iodide	{ 0.5 0.1	170	30	30	176	61	169.3	+3.9	0.9299	1.4640	2.86	155.6	6.4	2.6	++	+++
9	生ゴム乾溜物 Drydistillation matter of row rubber	0.4	170	30	30	205	71	165.8	+1.0	0.9284	1.4640	3.42	154.9	6.4	1.3	+	++
10	無水マレイン酸 Anhydric maleic acid	0.5	170	30	30	178	63	168.8	+1.8	0.9313	1.4640	3.57	161.7	6.4	2.0	-	++
11	クエン酸 Citric acid	0.5	170	30	30	169	64	170.7	+1.4	0.9293	1.4640	3.61	152.1	6.4	1.3	+	++
12	ナフタレン Naphthalene	0.5	170	30	30	193	56	160.8	+1.2	0.9306	1.4640	1.86	164.9	6.4	1.1	-	++
13	ベンゼン Benzidine	0.5	170	30	30	164	53	165.5	+4.7	0.9314	1.4640	2.78	167.3			+	+

試料油としては市販の鰯油をアルカリ精製後酸性白土処理し精製鰯油を製しこれを使用した。その性状を第1表に示す。

軽度重合油の製造法は精製鰯油 300 g を内容 500 cc の三口フラスコに入れ、炭酸ガスを導入しつつ所定温度及び所定減圧下で 30 分乃至 1 時間加熱する方法によつた。重合の触媒として生石灰、酸性白土、炭酸石灰、無水塩化アルミニウム、沃化メチル、生ゴムの乾溜物、無水マレイン酸、クエン酸、ナフタレン、ベンゼン、硫酸、磷酸を用いたが、別に触媒を加えずに反応温度 200°C で単に加熱のみで重合させたものも製した。各種重合油の重合条件並に性状を第2表に示す。

第2表に於ける魚油臭の欄は、精製鰯油の呈せる魚油臭の強さを +++ とし、魚油臭の減少にともない、++, +, 殆ど魚油臭を感じないものを - として示した。

沈澱 (17°C) の欄は精製鰯油において析出せる量を +++ とし、減少にともない ++, + をもつて示した。第2表に示す如く沃素価は生石灰及び酸性白土を触媒とせる場合 (試験番号 6) が最も低く 38°C に於ける粘度は生ゴムの乾溜物を加えたもの (試験番号 9) が最も高かつたがこの程度の重合時間ではいずれも粘度増加は著しくない。又粘度指数も試料油と大差ない。

重合油の色調は酸性白土 (試料番号 5)、生石灰と酸性白土 (試料番号 6)、炭酸石灰と酸性白土 (試料番号 7) を加えたもの等は精製鰯油より寧ろ淡かつた。

いずれの重合油も魚油臭は減少しているが、殊に無水マレイン酸 (試料番号 10) 及びナフタレン (試料番号 12) を加えたものは魚油臭を殆ど感じない。併しどの重合油も新に生じた異臭を持っている。又この程度の軽度重合に於ては、常温に於て析出する沈澱物の量は、原料の精製鰯油と等しいか或はむしろ幾分減少している。

重合によつて沈澱物の量の差違が生ずる事は高度重合物に於ては重合油に gel formation が起るという研究があるが³⁾、本表の沈澱物の量の差は斯かる gel formation ではなく、inter-esterification によるものと考えられる。

Fig. 1 Viscosity and iodine value of polymerized sardine oil. 各種鰯重合油の粘度と沃素価との関係

(2) 重合法の差異による粘度及び平均分子量の相違

実験(1)に於て重合法を異にした諸種の軽度重合油の性状を調べたがそれらの重合法のうち栄養及び食味が適当と思われる5種の重合法即ち空気吹込、加熱、酸性白土を触媒とせるもの、無水マレイン酸を触媒とせるもの及び無水塩化アルミニウムを触媒とせるものを用い、(1)の実験より更に重合の進んだ重合油を造り、その性状を検した。その結果を第3表に示す。

試料油としては粘度 (レッドウッド粘度計による) 116 (38°C), 42 (99°C), 沃素価 170.7 の精製鰯油を用いた。第3表の重合油の粘度と沃素価との関係を図示すれば第1図の如くである。

第3表 高度重合油の性状
Table 3. Properties of the highly polymerized oil.

試料番号 No.	加 熱 条 件 Heating conditions			加熱時間 Hours of heating	粘度 (レッドウッド 粘度計による秒数) Viscosity (seconds by Redwood vis- cosimeter)		粘度指数 Viscosity index	沃 素 価 Iodine value
	空 気 吹 込 Air blowing	使 用 触 媒 Used catalysts	加熱温度 Temperature of heating (°C)		38°C	99°C		
1	毛細管を通し 空 気 吹 込 Bubbling air through Capillary	—	120	1	154	49	162.1	152.5
				3	176	51	152.8	140.5
				5	342	67	143.8	123.5
				7	790	90	122.4	120.6
2	—	—	170	1	139	44	152.2	156.1
				3	166	50	159.2	144.5
				5	269	65	153.9	138.5
				7	1005	104	120.6	111.9
3	—	2%酸性白土 Acid clay	170	1	139	45	158.3	153.8
				4	156	48	158.6	138.7
				7	247	54	141.4	125.4
4	—	0.5%無水マレイン酸 Maleic anhydride	170	1	136	45	158.3	153.8
				4	160	48	156.7	149.9
				7	195	52	153.2	146.4
5	—	2%無水塩化アルミニウム Anhydric aluminium chloride	75	1	188	53	155.1	146.1
				1.5	255	66	156.8	135.5
				20	387		146.4	122.2

第1図に見る如く重合の初期に於ては何れの重合油も粘度の増加に著しい差はないけれども、更に重合を進めると重合条件が異れば粘度に著しい差が出て来る。酸性白土を触媒として製した重合油は、他の方法で造つた重合油に比し沃素価の低下に対して粘度の増加が最も少い。食用油としては、粘度の増加が少いことが望ましいから5種の重合油の内、酸性白土を触媒として造つた重合油が食用油として最も適していることとなる。

重合すれば油は必然的に粘度を増すが食用油としては粘度が著しく高い油は使用に際しても、又食味からも好ましくない。食用油として使用上或は食味上許容し得る粘度をこれら5種の重合油について試験せる結果レッドウッド粘度計で38°Cに於ける粘度は300秒位である。粘度200秒以上の油は何れも特有の魚油臭を殆ど感知出来なかつた。

次に酸性白土及び無水塩化アルミニウムを触媒として製した各種重合油の沃素価と平均分子量との関係を検した。その結果を第2図に示す。

Fig. 2 Iodine value and mean molecular weight of polymerized sardine oil.

鯷重合油の沃素価と平均分子量との関係

石川氏等⁽⁴⁾は鯷重合油の粘度及び粘度指数の研究に於て、鯷油は加熱重合が進めば粘度指数は低下すると述べている。著者等は精製鯷油に酸性白土を2%

Fig. 3 Viscosity and viscosity index of polymerized sardine oil by acid clay as catalyst.

酸性白土触媒による鯷重合油の粘度と粘度指数との関係

平均分子量はベンゾールを溶媒とした氷点降下法で測定したものである。第2図に見られる如く、同じ沃素価の重合油に於ては、酸性白土を触媒として製した重合油の平均分子量は、無水塩化アルミニウムを触媒として製した重合油の平均分子量に比して著しく小さい。このことは、酸性白土触媒の場合は分子内環化の傾向が著しいか、或は不飽和因子の分解が著しいかであろう。食用油としては、不飽和度の減少に従い、平均分子量の増加が比較的少い重合法即ち酸性白土を触媒としたような型の重合法が、無水塩化アルミニウムを触媒としたような型の重合法よりも適当であると考ええる。

(3) 重合油の粘度と粘度指数との関係

液状食用油は粘度は著しく高からず、且つ粘度指数が高いものが望ましい。重合油の粘度は上に述べた如き範囲のものであればよいが、この範囲に於て重合油の粘度指数が如何に変るか吟味しておく必要がある。

第4表の粘度と粘度指数との関係を図示すれば第3図の如くである。

第3図に見る如く酸性白土を触媒として重合せしめた場合、重合の或段階に於て重合油の粘度指数が精製鯷油の粘度指数に比して明かに上昇する現象が認められた。次に触媒を加えずして単に加熱して製した鯷重合油について粘度

第4表 酸性白土触媒による重合鰯油の性状

Table 4. Properties of the polymerized sardine oil prepared by acid clay as catalyst.

試料番号 No.	重 合 条 件 Conditions of polymerization			粘度 (レッドウッド 粘度計による秒数) Viscosity (seconds by Redwood vis- cosimeter)		粘度指数 Viscosity index	沃 素 価 Iodine value	酸 価 Acid value
	酸性白土の量 Amount of acid clay (%)	加熱温度 Temperatu- re of heat- ing (°C)	加熱時間 Hours of heating	38°C 9°C				
1	2	170	1	119	42	155.1	169.9	1.55
2	2	170	4	127	42.5	151.6	168.7	2.17
3	2	170	5	148	45.0	150.1	165.7	2.23
4	2	170	2	164	53.5	166.2	155.6	
5	5	170	1.5	169	58	163.7		
6	5	170	6	183	62	168.8		
7	2	170	3	184	63	167.3		6.95
8	5	170	20	195	53	155.4		
9	2	170	10	242	53.4	139.6	138.2	5.00
10	2	170	20	358	64.5	137.9	132.7	5.79
11	2	200	5	613	88	130.4		
12	2	170	15	721	100	133.6	124.8	
13	2	170	10	906	120	132.6	112.4	4.29
14	2	170	43	4740	320		108.3	12.7

第5表 鰯油及び重合鰯油の性状

Table 5. Properties of sardine oil and the polymerized sardine oil.

試料 Sample		粘度 (レッドウッド 粘度計による秒数) Viscosity (seconds by Redwood viscosimeter)		粘度指数 Viscosity index
		38°C		
			99°C	
鰹油 Sardine oil		152.8	49.8	164.3
重合鰹油 Polymerized sardine oil	1	155.0	50.7	165.2
	2	170.0	51.7	161.1

指数を調べて見た。その結果を第5表に示す。

この場合の加熱温度は 170°C である。

第5表に示す如く単に鰯油の加熱により製した重合油の場合も重合の初期に於ては粘度指数が精製鰯油より僅かではあるが上昇することが認められた。従来の重合油の研究によれば重合が進むに従い、粘度指数は漸次低下するとされていたのは本研究の如き軽度の重合油についての観察を欠いたためであろう。

重合の或段階に於て粘度指数が上昇する事は、重合機構の上から考えて興味あることである。軽度重合油の栄養価が元の油に比して高いことがわかっているが、この栄養価が高い範囲の油は偶然ながら粘度指数の高い範囲であることは重合油の食用化の上に有利な点である。

(4) 重合による脂肪酸の変化

魚油を重合した場合、重合法によつて重合油の性状が異なる事は上の実験に於て示したが、重合油を構成する脂肪酸も従つて相違があると考えられるので、これらの脂肪酸と原油の脂肪酸との性状の差を吟味することにした。重合油の脂肪酸の変化が明かにされれば、食用油として適当な脂肪酸の変化をおこさせる事も可能であり、又好ましからざる変化をさける事も出来る訳である。

a) 鰯油及び重合鰯油の混合脂肪酸メチルエステルの性状

重合油の脂肪酸と元の油の脂肪酸との性状の差を知るために精製鰯油* (I. V. 158.0) に触媒として酸性

* 精製鰯油 鰯油をアルカリ精製し脱水後酸性白土で脱色したもの。

I. V. 沃素価

白土を加えて重合油 (I. V. 128.0) を製し、その重合油及び精製鯊油より夫々混合脂肪酸を採取しメチルエステルを造つた。それらの性状を第6表に示す。

これを減圧 (3 mm) 分溜し、各溜分の性状を比較した。その結果を第7表に示す。

第6表 鯊油及び重合鯊油の混合脂肪酸メチルエステルの性状
Table 6. Properties of methyl esters of mixed fatty acids of sardine oil and the polymerized sardine oil.

試料 Sample	沃素価 Iodine value	鹼化価 Saponification value	屈折率 Refractive index (N _D ²⁰)
鯊油 Sardine oil	150.2	208.0	1.4456
重合鯊油 Polymerized sardine oil	104.2	197.0	1.4500

第7表 鯊油及び重合鯊油の混合脂肪酸メチルエステルの分別蒸溜
Table 7. Fractional distillation of methyl esters of mixed fatty acids of sardine oil and the polymerized sardine oil.

各溜分及び 蒸溜残渣 Fraction and residue	沸 点 Boiling point (°C)	鯊油の混合脂肪酸メチルエステル Methyl esters of mixed fatty acids of sardine oil				重合鯊油の混合脂肪酸メチルエステル Methyl esters of mixed fatty acids of polymerized sardine oil			
		収 量 Yield (%)	沃素価 Iodine value	鹼化価 Saponi- fication value	屈 折 率 Refractive index (N _D ²⁰)	収 量 Yield (%)	沃素価 Iodine value	鹼化価 Saponi- fication value	屈 折 率 Refractive index (N _D ²⁰)
1	45—130	4.3	61.4	256.2	1.4320	3.1	55.5	250.5	1.4316
2	130—140	8.6	64.6		1.4341	4.6	64.0		1.4320
3	140—150	14.4	80.2		1.4345	4.9	69.0		1.4336
4	150—160	9.6	104.8	247.6	1.4373	19.4	78.4	246.8	1.4377
5	160—170	9.9	138.0		1.4439	11.9	121.5		1.4424
6	170—180	13.1	152.9		1.4483	11.8	148.7		1.4455
7	180—190	10.7	178.4	226.7	1.4547	9.2	178.3	210.2	1.4520
8	190—200	16.3	192.3		1.4572	15.4	186.1		1.4560
9	200—	3.9	203.9	209.8	1.4591	1.3	173.4	193.0	1.4590
残 渣 Residue		9.6	106.2	171.9		18.4	103.5	175.0	

重合油の混合脂肪酸のメチルエステルの各分溜はそれに相当せる鯊油の混合脂肪酸メチルエステルの溜分に比し、何れも沃素価、鹼化価は低く、蒸溜残渣の重量は重合混合脂肪酸メチルエステルの方が多い。

b) 重合条件を異にした重合油の混合脂肪酸メチルエステルの性状

重合が同程度 (沃素価を規準として) の場合に於ても、酸性白土を触媒として造つた重合油は無水塩化アルミニウムを触媒として造つた重合油よりも栄養価が優つてゐるが*、この重合法の差によつて重合油の栄養価が異なることは夫々の重合脂肪酸の性状が著しく違うことを想像せしめる。この差異を知るためにこれ等二種の触媒を用いて重合油を製し、これらの重合油及び精製鯊油を原料として、夫々混合脂肪酸を採取しメチルエステルを造つた。各メチルエステル 100 g を略同様の条件で減圧 (5 mm) 分溜を行い、夫々4つの溜分及び蒸溜残渣を得、これらに就き性状を調べた。その結果を第8表に示す。

第8表に於て精製鯊油 (I. V. 153.2) の混合脂肪酸メチルエステルを A エステル、精製鯊油に触媒と

* このことは既に日本水産学会誌 17.6, 173. (1952) に報告してある。

して酸性白土 2% を加え CO_2 気中で 180°C で加熱して得た重合油 (I. V. 121.0) の混合脂肪酸メチルエステルを B エステル、触媒として無水塩化アルミニウム 2% を加え CO_2 気中で 70°C で 1.5 時間加熱後酸性白土を加え 200°C で 2 時間脱塩素を行つた重合油 (I. V. 122.4) の混合脂肪酸メチルエステルを C エステルと名付く。

メチルエステルの蒸溜物の溜出が殆ど終り尚加熱を続ければ温度の上昇に伴い蒸溜フラスコ中の内容は分解を始め、白煙を発するに到る。この時加熱を止め、蒸溜フラスコ中に残留したものを蒸溜残渣とする。

B 及び C エステルの蒸溜残渣は A エステルのそれに比し著しく多い。A エステルは特に重合操作を加えたものではないが、7.5% の蒸溜残渣を生じた。この残渣は減圧分溜中加熱により生じたものか、或は原料鰵油貯蔵中に重合して生じたものかは、この実験の範囲では判定出来ない。

B, C エステルの蒸溜残渣中にも A エステルの蒸溜残渣に相当するものが混在することは考え得るが、B, C エステルの蒸溜残渣の量は A エステルの蒸溜残渣の量に比して多い。

溜分の沃素価は A エステルに比し、B, C エステルの方が低いのは第 7 表の場合と同様である。各溜分及び蒸溜残渣について、ベンゾールを溶媒とした氷点降下法で平均分子量を測定した。B, C エステルの各溜分の平均分子量は、それに相当せる A エステルの平均分子量と略等しく、蒸溜残渣の平均分子量は B, C エステルでは夫々 A エステルの約 2 倍を示している。

蒸溜残渣の量は B エステルの方が C エステルに比して多いが平均分子量は逆に C エステルの方が多い。B エステルが C エステルに比して炭素価が高いのは主にこゝに得られた蒸溜残渣の構造の差或は分子量の差が影響を与えているにちがいない。構造が如何に違うかは次報の高度不飽和酸の研究においてふれることにする。

C) 重合度を異にした重合油の混合脂肪酸メチルエステルの性状

重合度を異にした重合油の混合脂肪酸メチルエステルの性状を知るために次の実験を行つた。

即ち酸性白土を触媒として重合程度の異つた二種の油の混合脂肪酸メチルエステルと鰵油の混合脂肪酸メチルエステルを造り、各エステル 50 g を略同様の条件で減圧 (1 mm) 蒸溜を行いその性状を調べた。試料に用いた精製鰵油 (I. V. 142.7) の混合脂肪酸メチルエステルを A' エステル、精製鰵油に触媒として酸性白土 2% を加え CO_2 気中で 180°C で加熱した重合油 (I. V. 110.5) の混合脂肪酸メチルエステルを B' エステル、更に加熱を続けて重合を進めた重合油 (I. V. 78.3) の混合脂肪酸メチルエステルを B'' エステルと名付ける。蒸溜残渣の有機溶剤に対する溶解度は各溜分の溶解度に比し著しく低い。蒸溜残渣の性状を検する為 90% アセトンを加え加熱し可溶部と不溶部とに分けた。但し B' エステルの蒸溜残渣は 90% アセトンに全部溶解したので 70% アセトンより可溶部と不溶部とに分けた。その性状を第 9 表に示す。

第 9 表による蒸溜残渣の平均分子量は RAST 氏法により測定したもので、B' エステルのアセトン不溶部の平均分子量は A' エステルのその約 2 倍を示し、B'' エステルアセトン不溶部の平均分子量は約 3 倍を示している。即ち重合の進むに従つて蒸溜残渣の収量は増加し、この部のアセトン不溶部の平均分子量は増加する。

重合油の重合生成物の性状を知るためには今後更にこれらアセトン不溶、可溶の部について詳細に研究する必要がある。

d) 混合脂肪酸を重合した場合のメチルエステルの性状について

グリセリドを或る重合法で重合させた場合の脂肪酸の変化とグリセリドの混合脂肪酸を同様な条件で同程度まで重合させた場合では、必ずしも生成せる脂肪酸の性状は同様であるとは限らない。その差異を知る為に次の実験を行つた。

精製鰵油の混合脂肪酸 (I. V. 172) を採取しそれに酸性白土 2% を加え、 180°C で加熱重合させて I. V. 116.9 の重合物を造つた。これをメチルエステルとなしその 10 g を減圧 (5 mm) 蒸溜を行い溜出物と蒸溜

第 8 表 鰵油及び重合鰵油の混合脂肪酸メチルエステルの分別蒸溜

Table 8. Fractional distillation of methyl esters of mixed fatty acids of sardine oil and the polymerized sardine oil.

	沸 点 Boiling point (°C)	A エステル A ester			B エステル B ester			C エステル C ester		
		収 量 Yield (%)	沃素価 Iodine value	平均分子量 Mean molecular weight	収 量 Yield (%)	沃素価 Iodine value	平均分子量 Mean molecular weight	収 量 Yield (%)	沃素価 Iodine value	平均分子量 Mean molecular weight
溜分 Fraction 1	below 160	15.7	72.4	266	12.1	53.5	262	12.4	61.1	263
2	160—180	29.7	114.2	287	29.5	83.5	274	30.9	92.3	274
3	180—200	25.8	172.5	308	21.9	135.3	301	27.2	153.2	306
4	over 200	21.3	197.2	321	13.6	159.9	322	12.2	167.0	323
蒸溜残渣 Residue		7.5	168.7	482	22.9	137.0	732	17.5	135.9	806
		213°C で分解をおこす Dissolved at 213°C			209°C で分解をおこす Dissolved at 209°C			206°C で分解をおこす Dissolved at 206°C		

第 9 表 鰵油及び重合鰵油の混合脂肪酸メチルエステルの蒸溜

Table 9. Distillation of methyl esters of mixed fatty acids of sardine oil and the polymerized sardine oils.

	A' エステル A' ester				B' エステル B' ester				B'' エステル B'' ester			
	収 量 Yield (%)	沃素価 Iodine value	平均分子量 Mean molecular weight	鹼化価 Saponification value	収 量 Yield (%)	沃素価 Iodine value	平均分子量 Mean molecular weight	鹼化価 Saponification value	収 量 Yield (%)	沃素価 Iodine value	平均分子量 Mean molecular weight	鹼化価 Saponification value
溜 分 Distillate	99.4	142.0		183.3	83.2	101		187.6	66.3	62.9		
残 渣 Residue	0.6				16.8				33.7	96.7	1460	
アセトン可溶物 Aceton soluble matter	80	134.2	610	152.2	50	135.0	1060	173.4	40		1130	
アセトン不溶物 Aceton insoluble matter	20	108.5	550	148.7	50	117.0	1030	198.8	60		1830	

第 10 表 重合混合脂肪酸のメチルエステルの蒸溜

Table 10. Distillation of methyl ester of polymerized mixed fatty acids.

	収 量 Yield (%)	沃 素 価 Iodine value	平 均 分 子 量 Mean molecular weight	鹼 化 価 Saponification value
溜 分 Distillate	97.5	109		194.3
蒸溜残渣 Residue	2.5			
アセトン可溶部 Aceton soluble matter	30	133.5	490	173.1
アセトン不溶部 Aceton insoluble matter	70	—	—	

第 11 表 鰯油及び重合鰯油の混合脂肪酸の性状

Table 11. Properties of mixed fatty acids of sardine oil and the polymerized sardine oil.

	固 体 酸 Solid acids (%)	液 体 酸 Liquid acids (%)	エーテル不溶性臭化物 Ether insoluble bromides from mixed fatty acids (%)
鰯 油 Sardine oil	51.5	48.5	53.7
重 合 鰯 油 Polymerized sardine oil	62.7	37.3	0.95

第 12 表 魚 油 の 性 状

Table 12. Properties of fish oils

	沃 素 価 Iodine value	エーテル不溶性臭化物 Ether insoluble bromides from mixed fatty acids (%)
アブラガレイ油 Oil of Orrow-toothed halibut	83	6.5
鰯 油 Sardine oil	165.1	57.1
アブラザメ肝油 Liver oil of Dog fish	121	31.0

第 13 表 重合鰯油のエーテル不溶性臭化物

Table 13. Ether insoluble bromides of polymerized fish oils

加熱時間 Hours of heating	アブラガレイ油 Oil of Orrow-toothed halibut				鰯 油 Sardine oil				アブラザメ肝油 Liver oil of Dog fish			
	140°C		180°C		140°C		180°C		140°C		180°C	
	沃素価 Iodine value	エーテル不溶性臭化物 Ether insoluble bromides from mixed fatty acids (%)	沃素価 Iodine value	エーテル不溶性臭化物 Ether insoluble bromides from mixed fatty acids (%)	沃素価 Iodine value	エーテル不溶性臭化物 Ether insoluble bromides from mixed fatty acids (%)	沃素価 Iodine value	エーテル不溶性臭化物 Ether insoluble bromides from mixed fatty acids (%)	沃素価 Iodine value	エーテル不溶性臭化物 Ether insoluble bromides from mixed fatty acids (%)	沃素価 Iodine value	エーテル不溶性臭化物 Ether insoluble bromides from mixed fatty acids (%)
0.5	82.3	5.9	77.7	4.5	160.8	55.2	156.9	52.7	120.0	30.3	120.2	26.5
1	81.3	5.7	77.1		159.4	54.8	151.5		121.0	29.7	113.2	
2	79.2	5.6	58.4	3.3	157.0	51.1	131.6	31.4	114.8	28.1	107.7	18.6
4	78.0	5.2			149.7	47.8			115.8	25.4		

第 15 表 鰯油及び重合鰯油のエーテル不溶性臭化物

Table 15. Ether insoluble bromides of sardine oil and the polymerized sardine oil

	鰯 油 Sardine oil	重合鰯油 Polymerized sardine oil
エーテル不溶性臭化物 Ether insoluble bromides from mixed fatty acids (%)	39	20
ベンゼン不溶性臭化物 Benzene insoluble bromides from mixed fatty acid (%)	16	11
ベンゼン不溶性臭化物を脱臭素した脂肪酸 Debrominated unsaturated fatty acids of Benzene insoluble bromides		
沃 素 価 Iodine value	332	257
平均分子量 Mean molecular weight	579	770
中 和 価 Neutralization value	175.5	166.9

第 14 表 酸化重合アブラガレイ油のエーテル不溶性臭化物

Table 14. Ether insoluble bromides of oxidized oils of Orrow-toothed halibut.

加熱時間 Hours of heating	140°C		180°C		220°C	
	沃素価 Iodine value	エーテル不溶性臭化物 Ether insoluble bromides from mixed fatty acids (%)	沃素価 Iodine value	エーテル不溶性臭化物 Ether insoluble bromides from mixed fatty acids (%)	沃素価 Iodine value	エーテル不溶性臭化物 Ether insoluble bromides from mixed fatty acids (%)
0.5	77.0	4.2	70.0	2.1	55.2	1.2
1.5			46.5	1.2	41.2	1.0

残渣に分け、蒸溜残渣に3倍量の90%アセトンを加え加熱し可溶部と不溶部とに分けた。それらの性状を第10表に示す。

第10表の重合混合脂肪酸エステルを第9表のB'エステルと比較すれば略同じ沃素価を示すに係わらず混合脂肪酸を重合したもののメチルエステルの蒸溜残渣の収量はB'エステルのそれに比し著しく低い。

混合脂肪酸を重合して得られたエステルの蒸溜残渣のアセトン不溶部はCamphorに難溶でRast氏法による平均分子量の測定は困難である。第8表、第9表に示すエステルの蒸溜残渣のアセトン不溶部は斯かることがない。又アセトン可溶部の平均分子量は第9表のB'エステルのアセトン可溶部の平均分子量に比して著しく低い。即ち鰵油の混合脂肪酸の重合物は同程度の沃素価まで重合させた鰵油の混合脂肪酸と著しく性状が異つた生成物を得られるがその理由については今後の研究に待つ。

e) 重合油の固体酸、液体酸及びエーテル不溶性臭化物について

メチルエステルの減圧分留によつて各溜分の性状をしらべる方法は、蒸溜中の高温加熱による変化が考えられるので、重合油の混合脂肪酸の性状と重合前の試料油の混合脂肪酸の性状の差異をそれらの油の混合脂肪酸の固体酸、液体酸及びエーテル不溶性臭化物について調べることにした。

先ず重合が相当進んだ油について固体酸、液体酸及びエーテル不溶性臭化物を定量した。即ち精製鰵油とそれに酸性白土2%を加えCO₂気中で180°Cで加熱して重合油(I.V. 78.3)を造り、この二種の油の混合脂肪酸につき鉛塩アルコール法で固体酸と液体酸を定量し、又エーテル不溶性臭化物の収量を定量した。それらの結果を第11表に示す。

この程度まで重合の進んだ油ではエーテル不溶性臭化物を殆ど析出せず、重合によつて固体酸の量が増加している事が分るが、これよりも重合が軽度の重合油に於て固体酸、液体酸の量の割合の変化は極く僅かであろう。

従来魚油の重合に関する研究は単に加熱して高度に重合せしめた試料に関するものが多いが、魚油の食用化という観点からみると軽度重合油は、単に強熱した油よりも酸性白土を触媒とし、或は空気を吹込みつゝ加熱して造つた油の方が臭味共に良好であるのでこれらの方法により重合油を製してその重合油の脂肪酸の性状を検した。

試料油としてはアブラガレイ油、鰵油、アブラザメ肝油をアルカリ精製後酸性白土処理したものを用いた。これら試料油の沃素価と混合脂肪酸のエーテル不溶性臭化物の収量は第12表の如くである。

これらの試料油に触媒として酸性白土1%を加え140°C及び180°Cの温度でCO₂を導入しつゝ、重合油を製した。それらの重合油の沃素価と重合油より得た混合脂肪酸のエーテル不溶性臭化物の収量を第13表に示す。

第13表に示す如くこの程度の重合度に於ては何れの魚油にしても混合脂肪酸のエーテル不溶性臭化物の減少は極く僅かである。

次にアブラガレイ油に各種の温度で空気を吹込んで酸化、重合させて造つた酸化重合油の沃素価と混合脂肪酸よりのエーテル不溶性臭化物の収量を第14表に示す。

第14表に示す様に酸化重合油の混合脂肪酸のエーテル不溶性臭化物の収量は、重合の進行と共に明かに減少するが、エーテル不溶性臭化物を完全に消失せしめる事は相当強度に酸化、重合を進めなければならない。

次に精製鰵油(I.V. 142.7)を用い酸性白土2%を加え150°Cで6.5時間重合させ、I.V. 85.9迄低下した油を造り、その混合脂肪酸臭化物の性状を調べた。即ちエーテル不溶性臭化物よりベンゾール不溶物を採取し、氷醋酸と亜鉛とを用い脱臭素を行つた。脱臭素により得た不飽和酸の沃素価、平均分子量(ベンゾールによる氷点降下法)及び中和価を測定した。それらの結果を第15表に示す。

第15表にみる如く、重合によりベンゾール不溶性臭化物の収量は減少するが、更にそれを亜鉛と氷醋酸で脱臭素して得た不飽和酸は原料精製油のベンゾール不溶性臭化物より得た不飽和酸の沃素価及び平均分子

量と較べると差がある。即ち原料精製油のベンゾール不溶性臭化物より得られた不飽和酸に比べ著しく平均分子量は多く、沃素価は低い。即ちある程度重合した高度不飽和酸も未変化の高度不飽和酸と同様にベンゾール不溶性臭化物を与える。従来は高度不飽和酸の減少、消失をもつて目安としたが、これらの収量はそれ程変らなくても高度不飽和酸の性状はかなり変化していることはこの実験の結果から明かである。

軽度重合による高度不飽和酸の変化は単にエーテル或はベンゾール不溶性臭化物の収量を以て示すのでは不充分で、高度不飽和酸部の性質を吟味しなければならない。

(5) 魚油の加熱による不飽和物含量の変化

魚油を強熱すると、魚油中の不飽和物の含量が増すことは以前から知られているが、軽度の重合に於てどの程度変化するかを確めることにした。不飽和物の含量が著しく増すことは沃素価の点からも望ましくない。

試料としてウサギザメ (*Chimaera barboui*)、アブラザメ (*Squalus suckleyi*) の肝油及びヘラツノザメ (*Deania eglantina*) の肝油を用い、夫々三口フラスコに入れ CO_2 を通じつゝ静かに攪拌し、 250°C で加熱重合せしめ、又酸性白土 2% を添加し 140°C 及び 170°C で加熱重合せしめ、原料油及び各重合油より夫々不飽和物を定量し更に不飽和物中の炭化水素を定量した*。それらの結果を第 16 表に示す。

不飽和物中に炭化水素を殆ど含まぬウサギザメ及びアブラザメ肝油の場合は加熱重合により不飽和物を極く僅か増加し、炭化水素も亦極く僅か増加した。酸性白土を添加して加熱した場合は、加熱のみの場合よりも炭化水素の生成はやゝ多く認められた。沃素価 10~20 の低下の軽度重合油に於ても不飽和物の量及び炭化水素の量がふえる。酸性白土は重合触媒としてのみならず分解触媒として作用するため、単に加熱のみの場合に比し炭化水素の生成率が高いのであろう。併し食用を目的とした酸化重合油の場合の如き軽度のものに於ては不飽和物(特に炭化水素)の増加は極めて微量であつて殆ど問題としないのでよい。

(6) 魚油の重合による着色について

魚油を加熱し重合させれば、重合が進むに従ひ着色する。この着色の程度は重合の条件により異なるが、著者等はアブラガレイ油、アブラザメ肝油、鰻油の三種について、酸性白土を触媒として重合した油と高温に於て空気を吹込み酸化、重合した油の色調をロビボンド色調計で測定した。その結果を第 17 表に示す。

第 17 表によるとアブラガレイ油については酸性白土を触媒とした場合、加熱温度 180°C 以下は赤の色調は殆ど変化しないが、黄の色調は重合温度が上るに従つて僅かに濃くなる。空気を吹込んで酸化、重合した場合は著しく色調が濃くなる。

アブラザメ肝油については、酸性白土を触媒とした場合重合温度 180°C 以下では赤の色調はアブラガレイ油と同様に殆ど変化しないが、黄の色調は重合の進むに従つて徐々に濃くなる。

鰻油については酸性白土を触媒とした場合、重合温度 140°C で 4 時間までは殆ど色調は増加しないが、重合温度が 180°C では赤黄の色調共に著しく増加する。

食用油としては、淡色の重合油が好ましいので吸着剤の効果を知る為次の実験を行つた。実験に使用した試料油は次の二種である。

試料油 I. 鰻油をアルカリ精製したもの。

試料油 II. 鰻油をアルカリ精製後、酸性白土を用いて繰返し脱色を行つたもの。

この二種の試料油の色調を第 18 表に示す。

二種の試料油に夫々酸性白土 2% を加え CO_2 を導入しつゝ攪拌し、 180°C で加熱して重合油を製しその色調を比較した。その結果を第 19 表に示す。

第 19 表の結果を図示すれば第 4 図の如くなる。

第 4 図に見る如く試料油 II は重合に依り色調は殆ど濃くならない。即ち最初に油を充分吸着剤で処理して

* 炭化水素の定量法は東、金子、杉井 日本水産学会誌第 18 巻 9 号昭和 28 年 397 頁記載の方法による。

第16表 肝油の加熱による不鹸化物の増減
Table 16 Increase of unsaponifiable matter by heating fish liver oils.

料 試 Sample		加熱条件 Heating conditions			酸 価 Acid value	沃素価 Iodine value	不 鹸 化 物 Unsaponifiable matter (%)	炭 化 水 素 Hydrocarbon	
		使用した触媒 Used catalyst	加熱温度 Temperature of heating (°C)	加熱時間 Hours of heating (hrs.)				不 鹸 化 物 中 in unsap. (%)	油 脂 中 in oil (%)
ウサギザメ <i>Chimaera barbouri</i>	加熱前 before heating	—	—	—	0.72	87.5	29.7	0	0
	加熱後 after heating	—	250	4.5	2.75	78.8	30.5	0.77	0.24
アブラザメ Dog fish (<i>Squalus suchleyi</i>)	加熱前 before heating	—	—	—	1.46	110.6	14.2	1.06	0.15
	加熱後 after heating	—	250	4.5	1.46	87.6	15.4	1.09	0.17
	加熱後 after heating	酸性白土 2% Acid clay	140	5.0	2.39	106.5	15.2	1.19	0.18
ヘラツノザメ <i>Deania eglantina</i>	加熱前 before heating	—	—	—	1.32	171.8	44.7	64.88	29.6
	加熱後 after heating	—	250	4.5	2.38	154.5	42.2	59.36	25.3
	加熱後 after heating	酸性白土 2% Acid clay	170	7.5	2.75	162.3	43.4	67.44	29.5

第17表 重合或は酸化油の色調
Table 17. Colour of polymerized or oxidized oils.

加熱時間 Hours of heating	アブラガレイ油 Oil of Aburagarei (<i>Atheresthes evermanni</i>)								アブラザメ肝油 Liver oil of Dog fish (<i>Squalus suckleyi</i>)								鯧油 Sardine oil			
	酸性白土 Acid clay (1%)				空気吹込 Air blowing				酸性白土 Acid clay (1%)								酸性白土 Acid clay (1%)			
	140°C		180°C		180°C		220°C		140°C		160°C		180°C		140°C		180°C		140°C	
	赤 red	黄 yellow	赤 red	黄 yellow	赤 red	黄 yellow	赤 red	黄 yellow	赤 red	黄 yellow	赤 red	黄 yellow	赤 red	黄 yellow	赤 red	黄 yellow	赤 red	黄 yellow	赤 red	黄 yellow
0.5	0.5	2.3	0.6	3.0	0.4	2.8	8.5	47.6	0.6	6.9	0.2	5.4	0.6	4.2	8.7	19.8	5.5	25.3		
1	0.5	2.3	0.8	4.2	0.4	5.6	24.9	108.5	0.6	6.9	0.3	6.9	0.6	6.9	8.7	19.8	5.5	25.3		
2	0.5	2.3	2.0	11.2	2.0	11.2			0.6	6.9	0.4	7.9	2.0	10.0	8.7	19.8	10.5	73.5		
4	0.5	2.3							0.6	6.9	2.8	22.4			8.7	19.8				
5	0.3	6.9																		

第19表 加熱重合油の色調
Table 19. Colour of heat polymerized oils.

第18表 試料油の色調
Table 18. Colour of sample oils.

試料油 Sample oil	色調 (ロビボンド比色計による液層1cmの色調) Colour of 1cm liquid layer by Lovibond tintometer	
	赤 red	黄 yellow
1	2.5	12.5
2	0.5	2.0

180°C に於ける加熱時間 (分) Time of heating at 180°C (min.)	試料油 1 Sample oil 1		試料油 2 Sample oil 2	
	色調 (ロビボンド比色計による液層1cmの色調) 赤 red 黄 yellow		色調 (ロビボンド比色計による液層1cmの色調) 赤 red 黄 yellow	
0	3.0	14.0	0.8	6.2
30	3.2	18.7	1.0	7.0
60	4.0	22.4	1.2	8.8
90	5.0	25.0	1.6	11.6
120	6.5	29.1	3.0	15.0
180	16.7	61.3	3.7	20.0
300	29.8	93.5	4.5	26.8
345	43.0	196.0	4.5	26.8

置けば、魚油は重合に依り着色する事が僅少である。重合に依る着色程度は重合条件、重合の程度により夫々異なるがいずれの場合に於ても重合すべき油を予め吸着剤で処理し脱色して置けば然らざる場合よりも淡色の重合油が得られる。

Fig. 4 Colour of polymerized sardine oil by different refining.

精製を異にした鯷油の重合に依る着色の度合が吸着除去されるか、油中の何らかの着色促進因子が吸着除去されるためであろうがこの点に関しては今後の研究に俟つ次第である。

(7) 水産動物油より酸化、重合の操作により食用油の試製

以上の酸化重合に関する実験で、食用油を目的とした加工法としては次の事を満足する操作が必要であると考える。

- (i) 重合油の粘度はレッドウッドの粘度計で計り 38°C に於て 300 秒以内であること。
- (ii) 沃素価の低下に対し粘度の増加が大でないこと。
- (iii) 重合生成物中に甚しく高分子の重合体を生成しないこと。
- (iv) 酸化重合に先立ち予め油を充分精製脱色しておくこと。
- (v) 魚油臭の消失する迄酸化重合を行つた後新に生じた不快な臭味を除去すること。

この様な事柄を満足する操作として、差当り重合触媒として酸性白土の如きものが適して居り、重合操作に適當の酸化法を併用することも考えられる。かゝることから著者等は水産動物油より食用油を製造する方法として次の如き方法を採用ことにした。即ち

- (i) 原油を精製脱色後、酸性白土を適量加え 150~160°C で適當時間加熱後、白土を濾別する。次にこの油をアルカリ処理してから減圧下に蒸気を吹込み脱臭する。
- (ii) 原油を精製脱色後、酸性白土を添加後約 150°C で空気を吹込みつゝ、所期の程度迄沃素価を低下

の重合油が得られる。

次に第 19 表に於ける試料油 I の加熱時間 345 分の重合油に酸性白土を加え、その脱色を試みた。その結果を第 20 表に示す。

第 20 表 重合油の色調
Table 20. Colour of polymerized oil.

	ロビボンド比色計による 液層 1 cm の色調 Colour of 1 cm liquid layer by Lovibond tintometer	
	red	yellow
試料油 Sample oil	43.0	196.0
酸性白土により脱色した油 Decolourized oil by acid clay	43.0	175.0

この表に示す如く濃厚に着色した重合油の酸性白土による脱色効果は殆どなかつた。脱色剤としては酸性白土のみならず活性炭、酸化アルミニウム等を用いて重合油の脱色を試みたが何れも著しい脱色効果を示さなかつた。即ち淡色の重合油を作るには重合すべき油を予め吸着剤で充分脱色精製して置く必要がある。これは吸着剤により油中のクロモゲン

せしめ、次にこれを濾別して、この濾過油をアルカリ処理する。斯くして得られた油を減圧下に蒸気を吹込み脱臭する。

これらの方法により水産動物油に就て実施した例を次に示す。

(例 1) 精製脱色を行つたアブラガレイ油に酸性白土 2 % を加え空気を吹込みつゝ 140~150°C に加熱して原料油の沃素価を 5~10 % 低下し粘度を 20 % 程度増加せしめる。次にこれを濾過した後アルカリ処理を行い水洗後遠心分離にかけ、このものを脱臭罐に入れて 160°C に於て加熱蒸気を吹込み減圧脱臭する。

斯くして得られたアブラガレイの酸化、重合油は魚油臭味殆どなく、常温に於て数週間放置しても殆ど魚油臭味を発生することがなかつた。

略同様な操作により鯨油、サメ肝油類を用い食用油を製造したが、同様食用に適する油が得られた。

この場合原料水産動物油に、若干の植物油例えば大豆油を加えて酸化重合を行えば、更に製品が良好になる傾向がみられた。

(例 2) 例 1 の操作に於て空気を吹込まずに加熱して同様の操作により製品を造つたが、例 1 の場合の方が良好であつた。

(例 3) 高度不飽和酸を多量に含む鰵油を原料として酸性白土 5 % を加え 170°C で 5 時間加熱して、沃素価を 20~40 % 低下し、粘度を 20~30 % 程度増加せしめ重合油を製した。これに生石灰 2 % を加えて濾過した後脱臭を行い製品を得た。

得られた重合油は魚油臭味は消失するが、重合によつて新に生じた臭味は完全に除去する事が出来ない。鰵油の他、イカ油、スケゾー肝油等魚油臭味が強い高度不飽和酸の多い油に就て行つた場合もこの例と同様完全に魚油臭味を除去する事は困難で油の着色も著しい。これらの沃素価の高い魚油はここに述べた如き酸化、重合により食用油に適する油は得がたいが、これらの油はむしろ他の用途に振向けた方がよい。

佐々木氏は水産動物油に酸性に於て空気を吹込み酸化した油を湯洗精製する方法を考案され、風味良好な且つ安定な食用油を得られたが⁵⁾、著者等の方法によつても適当な酸化、重合条件を定めれば良好な食用油が得られる。

考 察

水産動物油を酸化、重合して食用油とする場合、原料として沃素価の著しく高いもの或は不鹼化物含量の多いものは不適當であるが、その他のものであれば差し支えない。水産動物油を食用油とするには、水産動物油の不快感な臭味を除き使用後或は貯蔵中にも魚油臭が再発しない様な油をつくれればよい。その為には魚油臭の成分を分離すること及び魚油臭を発生する本体の構造を変えることが必要である。

魚油臭を単に分離するだけならば従来知られている油脂の精製脱臭法によつて相当効果がある。これらの精製脱臭法によれば、水産動物油は精製脱臭直後には一応不快な臭は殆ど除去されるが、得られた油は不安定で貯蔵中或は使用後間もなく不快な魚油臭を再発する。水産動物油を食用油として広く用うる為には単なる魚油臭の分離除去だけでは目的を達しない。

原料水産動物油中に既に存在する悪臭物を除去すると共に水産動物油成分の本体の安定化を図らなくてはならない。水産動物油を安定な油に変える方法としては硬化法或は高度の酸化、重合法が従来行われているが、適当な条件を選べば軽度の酸化、重合によつても水産動物油を安定な油になし得る事は実験の部の (1) 及び (7) の結果からも考えられる。

実験の部 (1) 及び (2) の軽度重合油の魚油臭が殆ど感知出来ない原因は、(i) 重合の際の高温処理のために魚油臭成分が逸散した為、(ii) 新に生じた臭により魚油臭が感知出来ないため、(iii) 構成成分が変化したため等が考えられる。

実験の部 (1) に於て述べた如き方法で造つた重合油を脱臭後永く放置しても魚油臭は再発しないか或は再

発し難い。かゝる点よりして実験の部(1)及び(2)の魚油臭の変化の原因は(i),(ii)による事もあるが、魚油臭が相当期間再発しない点から考えて(iii)の原因によるものが軽度の酸化、重合に於ても起り得る事が考えられる。

水産動物油成分の変化にもとづく魚油臭を発生する本体の消失の原因については(i)酸化、重合による水産動物油成分の不飽和度の減少、(ii)二重結合の位置移動、(iii)その他の構造上の変化が考えられる。

(i)の不飽和度の減少は重合、分子内環化、或は二重結合にあるものが添加し、若くは、分解が起る等の変化が考えられる。

或程度重合の進んだ油に於て、変化を受けた高度不飽和酸は、未変化の高度不飽和酸同様、エーテル及びベンゾール不溶性多臭化物を生ずる(実験の部(4)(c)参照)が軽度重合油に於てもかゝる傾向があることは想像に難くない。軽度重合油に於ては汚素価の低下は僅かであり、多臭化物の収量も殆ど変化がないが、かゝる軽微な変化に於てはその不飽和度の低下は、主として高度不飽和酸部分に起ることは、高度不飽和酸の不安定さからも当然考えられる。

(ii)の二重結合の移動は従来リノレン酸を高温で Fuller's Earth を触媒として加熱した場合おこることが知られているが⁶⁾、酸性白土を触媒とした場合に於ても同様な反応が起り得る。酸性白土を触媒として用いた軽度重合油の粘度、平均分子量が元の油に比して大した違いはないにもかかわらず、臭が改善せられ、空气中に放置しても魚油臭が再発しにくくなる事は、この場合酸性白土が分解触媒として勿く以外に二重結合の位置の移動がおこり、そのために酸化によつて、魚油臭味が生じなくなると考えることも出来る。どのように二重結合の移動がおこるかは、今後吟味しなくてはならない。

(iii)のその他の構造上の変化については、分解生成物が不飽和酸に二次的に反応したり、変化した不飽和酸同志が重合したり、或は変化した不飽和酸が未変化の不飽和酸と重合したりする事等が考えられる。

実験の部(4)中(b)の酸性白土及び無水塩化アルミニウムを触媒として用いた重合油に示す如く、同程度の汚素価の低下を示す重合油でも酸性白土を触媒として用いた場合に於ては無水塩化アルミニウムを触媒として用いた重合油に比し混合脂肪酸のメチルエステルの蒸溜残渣の量は多く、平均分子量が小さい事から酸化、重合条件が異れば生成物が異なることがわかる。酸性白土を触媒とした様な型の重合油は無水塩化アルミニウムを触媒とした様な型の重合油より食味良好で栄養価が高い。

今後の研究課題としては、水産動物油を構成している不飽和脂肪酸について条件を異にした酸化、重合による生成物の性質、構造を更に吟味することで、斯様な研究が進めば水産動物油の食用化を進展させることも出来るし、又水産動物油の用途を更に拡大せしめ、且つ又水産製品の品質を向上せしめ得ると思う。

摘 要

食用油製造を目的として、水産動物油の酸化、重合に関する研究を行い次の結果を得た。

1. 同一の水産動物油より、同程度に汚素価が低下する迄酸化、重合させた場合でも、酸化、重合の条件が異れば生成油の性質は著しく異なる。適当な条件で行えば、軽度の酸化、重合によつても、水産動物油の不快感な臭味は大部分除去され且つ魚油臭の再発し難い安定な油が得られる。

2. 食用に適する重合油は甚しく高分子の重合体が存在しないか又は少いもの、例えば酸性白土を触媒として得られる様な重合油が望ましく、無水塩化アルミニウムを触媒として得られる様な重合油は好ましくない。

3. 水産動物油は酸化、重合により著しく着色することがあるが、酸化、重合により着色した油の脱色は、従来一般に行われている吸着剤処理では効果が薄い。酸化、重合油の着色を避けるには予め使用油を吸着剤により充分脱色して置く必要がある。

以上の結果から適当な条件で酸化、重合せしめれば水産動物油より食味良好で安定な而も栄養価の高い油

を製造し得ると主張した。

終りに本実験を行うに当り熱心に協力された故西馬場正毅氏，島村元己氏に厚く謝意を表する。

文 献

- 1) K. TÄUFEL; *Fette und Seifen* **53**, 11, (1952).
Hans WERNER; *Fette und Seifen* **52**, 3, (1951).
- 2) B. E. BAILEY; Marine oil, published by the Fisheries Research Board of Canada. page 274, (1952).
- 3) BEHR, O. M. C. SLIGER, E. T. McLEAN and C. SMITH; *Paint, Oil Chem. Rev.*, **11**, (1937).
- 4) 石川; 工化, 昭和 14. 42, (1939).
- 5) 佐々木, 大武; 魚油の脱臭方法に関する研究 昭和 24.3 (1949).
- 6) J. H. MRCHELL and H. R. KRAYBILL; *J. Am. Chem. Soc.* **64**, (1942).