天然ビタミン油よりビタミン A 濃縮物を
経済的に製造する方法の研究—I.
加工油の分子蒸溜

東 秀雄・新間彌一郎・衣巻豊輔
(東海区水産研究所)

Studies on the Economical Manufacture of Vitamin A
Concentrate from Fish Liver Oil. — I.
Molecular Distillation of Modified Oil
Hideo HIGASHI, Yaichiro SHIMMA and Toyosuke KINUMAKI

The purpose of this work is to establish the foundation for preparing vitamin A concentrate or vitamin A itself from fish liver or visceral oil on an industrial scale.

The present report deals with a study on the molecular distillation of modified oil. Where the word "modified" is defined as any treatment which changes the composition and properties of oil. Three different treatments used for the study are interesterification proposed by E. W. ECKEY, transesterification and selective esterification.

The results obtained are as follows.

a) In the case of the distillation of interesterified oil, yield of distilled oil at a low temperature increases, and vitamin A is a little difficult to be distilled as compared with that of unmodified oil. The rate of concentration of vitamin A is lower than that of unmodified oil (tables 1, 4 and figure 1).

b) In the distillation of completely transesterified oil with methanol, vitamin A remains in the residue after a greater part of methyl esters is distilled. But the rate of concentration is by far lower than that of unmodified oil, because a fair portion of vitamin A is distilled with methyl esters. This phenomenon is due to a fact that in the transesterification, vitamin A ester contained in natural liver oil changes to vitamin A alcohol which is distilled at a lower temperature (tables 1, 5, 6 and figure 1).

c) Condition of selective esterification under which 80 to 90 per cent of vitamin A remains in ester form, while glycerides are esterified as much as possible, is studied (figure 2).

This condition is obtained by regulating the amount of sodium methoxyde as catalyst, volume of methanol, time of reaction and temperature.

When selectively esterified oil is used, it is possible to distil methyl esters which contain practically no vitamin A. Accordingly, the rate of concentration of vitamin A by this method is always much higher than that by unselective esterification described in paragraph b and sometimes higher than the rate concentrating from unmodified oil (tables 2, 3, 7, 8, 9, 10 and figure 1).

緒 言

近時米国に於けるビタミンA合成は長足に進歩し、その量産化と共に漸次合成品の価格は引下げられ、それに応じて我が国のビタミン油の価格も下落し、ビタミン油殊に高単位物の輸出の将来が案ぜられている。殊に最近ではビタミンA合成業者は天然ビタミン油の Fishiness (魚臭) の不快さを非常に宣伝し、米国内のビタミンA需要の大半を合成Aを以てせんとする意図を明にして居り米国に於けるビタミン油の用途も次第に合成品により置替えられんとしている。我が国に於てすらビタミン剤、強化食品に魚油臭ある高単位ビタミン油を嫌い、合成品を輸入してこれに当てる傾向が最近特に顕著である。

ビタミン油は我が国の重要輸出品であり、外貨獲得のためにその輸出増進を図る必要があるばかりでなく、水産業にとつてもビタミン油の原料である魚類内臓の価格は魚価の相当部分を占めている実状であつて合成ビタミンAの出現により、ビタミン油の需要が減少するのを漫然と傍観している訳にはゆかない。これが対策として、品質に於ても価格に於ても合成Aに匹敵し得る製品をビタミン油より製造することを可能ならしめ、ビタミン油の需要を更に増大せしめることが必要である。

斯かる見地からビタミン油を原料としてビタミンAを経済的に濃縮し、合成ビタミンAと品質に於ても、価格に於ても充分対抗し得る製品を得る方法の研究を徹底的に行うことにした。

ビタミンAの濃縮法として従来多くの研究がある。工業的に実施可能な方法を大別すれば分子蒸溜法、鹼化法、溶剤抽出法等である。合成Aに対抗できる製品を得るためにはこれ等の濃縮法を合理的に組合せ又その処理法に就ても改良すべき点が多々あるのでAの濃縮、精製法について更に検討を加える必要がある。

分子蒸溜法は戦後我が国でも工業化に成功した一種のビタミンA濃縮法であり、本邦に於けるビタミン油の分子蒸溜に就ての報告も多数見られる。¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾

これ等の研究はいつも原料ビタミン油をそのまま或は脱酸精製せる油を分子蒸溜せる場合の研究である。

肝油を分子蒸溜することによりビタミンAは濃縮されるが分子蒸溜による濃縮率はビタミンAの経済的な回収率を考慮する場合には通常 10 倍程度であつて低単位肝油から一回の分子蒸溜によつて合成品に匹敵する高単位の濃縮物を得る事は不可能である。

また分子蒸溜によつて得られた濃縮油をそのまま更に繰返して蒸溜する場合には濃縮効果は最初の場合より劣るので高単位ビタミンAを経済的に濃縮する方法としては繰返し蒸溜は不適当とされている。

分子蒸溜に先だち何らかの加工処理を施してグリセリドなり不鹸化物なりの構造を変えた後分子蒸溜を行えば濃縮率或は蒸溜様式が普通の精製ビタミン油或は一度分子蒸溜を行つて得た溜出油をそのまま再び分子蒸溜せる場合と異なることを予想した。この場合加工法として著者等は油脂の構造、変革法として一般に知られている Eckey 法、エステル化の二つを撰びそれ等の加工処理を行つた油を分子蒸溜してその濃縮効果を検討してみた。

実験並びに考察

装置

本研究の分子蒸溜は総て東芝製 1kg 仕込流下式分子蒸溜器を用いた。この装置の詳細については既に報告した。¹⁾

試料

実験に用いた試料は次の3種である。

ビタミン油A

日之出食品株式会社より提供された油鯨肝油、1950 年 12 月上旬青森に水揚げされた油鯨の肝臓より採油

された。ビタミンA含量は 13,000U.S.P.U/g, 不飽化物含量は 17.1%。

ビタミン油B

北海道大進産業株式会社より提供されたもので油鯨肝油(ビタミンA2,550 単位)を分子蒸溜した後得た溜分(収量 25 %)である。ビタミンA含量6,525U.S.P.U/g不飽化物含量 13.65 % 屈折率 n_D^{40} 1.4545

ビタミン油C

北海道大進産業株式会社より提供された油鯨肝油の分子蒸溜油

ビタミンA含量51,000U.S.P.U/g不飽化物含量 14.5% 屈折率 n_D^{40} 1.4681

I 加工を行わざるビタミン油の分子蒸溜

次に行う一連の実験の対照とするために試料のビタミン油A, B, Cにつき 分子蒸溜を行つた。その結果を Table 1, 2 及び 3 に示す。

Table 1. ビタミン油Aの分子蒸溜

Distillation of vitamin oil A

	温 度 Temperature °C	溜 出 油 収 量 Yield of distilled oil		ビタミンA 単位 Vitamin A potency	総ビタミンA 量 Total Vitamin A	ビタミンA 回収率 Recovery of vitamin A	濃 縮 率 Rate of concent- ration
		重 量 Weight	%				
原油 Orig. oil	—	(1,020)gr.	—	U.S.P.U. 13,000	$\times 10^5$ 132.6	— %	—
Fr. 1	220	11.4	1.12	119,000	13.55	10.2	9.16
Fr. 2	230	15.	1.43	146,000	21.9	16.5	11.22
Fr. 3	240	37.	3.63	90,700	33.55	25.3	6.98
Fr. 4	250	75.5	7.4	28,200	21.3	16.05	2.17
Fr. 5	260	130.1	12.77	11,300	14.7	11.1	0.87
残渣 Residue	—	75.1	73.6	1,500	14.27	10.75	0.14

Table 2. ビタミン油Bの分子蒸溜

Distillation of vitamin oil B

	温 度 Temperature °C	溜 出 油 収 量 Yield of distilled oil		ビタミンA 単位 Vitamin A potency	総ビタミンA 量 Total vitamin A	ビタミンA 回収率 Recovery of vitamin A	濃 縮 率 Rate of concent- ration
		重 量 Weight	%				
原油 Orig. oil	—	(982)gr.	—	U.S.P.U. 6,350	$\times 10^4$ 624	— %	—
Fr. 1	240	25	2.54	36,100	90.1	14.4	5.69
Fr. 2	250	24	2.44	51,250	123	19.7	8.08
Fr. 3	260	34	3.46	35,200	119.6	19.2	5.54
Fr. 4	270	73	7.44	17,420	127.2	20.4	2.74
残渣 Residue	—	826	84.2	1,430	117.8	18.9	0.23

Table 3. ビタミン油Cの分子蒸溜

Distillation of vitamin oil C

	温 度 Temperature °C	溜 出 油 収 量 Yield of distilled oil		ビタミンA 単位 Vitamin A potency	総ビタミンA 量 Total vitamin A	ビタミンA 回収率 Recovery of vitamin A	濃 縮 率 Rate of concent- ration
		重 量 Weight	%				
原油 Orig. oil	—	(510)gr.	—	U.S.P.U. 51,000	$\times 10^5$ 261	— %	—

Fig 1. 通常分子蒸溜と加工油の分子蒸溜の比較
Comparison of distillation of unmodified and modified oil.

a. ビタミン油Aの通常分子蒸溜

Distillation of unmodified vitamin oil A

b. Eckey 法処理を行ったビタミンA油の分子蒸溜

Distillation of interesterified vitamin oil A

c. エステル化したビタミン油Aの分子蒸溜(其の1)

Distillation of transesterified vitamin oil A(Example 1)

d. エステル化したビタミン油Aの分子蒸溜(其の2)

Distillation of transesterified vitamin oil A(Example 2)

e. ビタミン油Bの通常分子蒸溜

Distillation of unmodified vitamin oil B

f. 撰択的にエステル化したビタミン油Bの分子蒸溜

Distillation of selectively esterified vitamin oil B

g. ビタミン油Cの通常分子蒸溜

Distillation of unmodified vitamin oil C

h. 撰択的にエステル化したビタミン油Cの分子蒸溜

Distillation of selectively esterified vitamin oil C

Fr. 1	—	39	7.7	94,000	36.6	14	1.8
Fr. 2	—	40	7.8	124,000	49.7	19	2.4
Fr. 3	—	38	7.5	142,000	54	20.7	2.8
Fr. 4	—	65	12.7	91,000	59.2	22.6	1.8
Fr. 5	—	90	17.6	34,500	31.1	11.9	0.7
残渣 Residue	—	239	46.7	4,420	10.5	4.3	0.09

II ECKEY 法処理を行つた肝油の分子蒸溜

ここに云う ECKEY 法とは Sodium methoxydo (MeONa) を触媒とし、グリセリドの脂肪酸基の相互交換を行う方法のことで ECKEY がその方法について詳細に報告している⁷⁾。この処理を行うことによりグリセリドの組成が変革され固体酸と液体酸の Mixed glyceride の混合物より、ある条件では固体酸のみよりなるグリセリドが生成される。ECKEY 法処理を行つた後分子蒸溜をすれば処理せざるものを分子蒸溜した場合とは違つた結果を得ると予想した。

先づビタミン油を精製^{*}後触媒として MeONa が油に対し 0.3% の割合となるように MeONa のメタノール溶液^{**}を加え、50°C 30 分更に氷冷し 30 分攪拌を継続したる後密栓し室温で 42 時間放置する。醋酸を加え中和後室温にて析出せる固体脂を濾別し液体油を得る。この場合得られた液体油の歩留は原ビタミン油の約半分であつたが、そのビタミン A 単位は 12,430 U.S.P.U./g で原油の単位 11,600 U.S.P.U./g に比し、単位の上昇は極めて僅かであつた。この油を貯蔵中 A 単位は 1,0600 U.S.P.U./g となつたが、これを分子蒸溜にかけた。その結果を Table 4 に示す。

Table 4. ECKEY 法処理油の分子蒸溜

Distillation of interesterified vitamin oil A

	温 度 Temperature °C	溜 出 油 収 量 Yield of distilled oil		ビタミン A 単位 Vitamin A potency	総ビタミン A 量 Total vitamin A	ビタミン A 回収率 Recovery of vitamin A	濃 縮 率 Rate of concentra- tion
		重 量 Weight	%				
原油 Orig. oil	—	(430)gr.	—	U. S. P. U. 10,470	450 × 10 ⁴	— %	—
Fr. 1	210	41	9.53	4,560	18.7	4.16	0.44
Fr. 2	230	17	3.96	12,400	21.1	4.7	1.18
Fr. 3	270	18.5	4.3	24,040	44.5	9.89	2.21
Fr. 4	300	44.5	10.35	23,620	105	23.4	2.16
Fr. 5	310	33	7.68	12,500	41.25	9.17	1.19
Fr. 6	320	47.5	11.03	6,910	32.8	7.3	0.65
残渣 Residue	—	228	53.15	3,200	73	16.22	0.31

これを(I)の加工を行わざる肝油の分子蒸溜(以下通常分子蒸溜と略す)の結果(Table 1)と比較すれば次の点が特徴のように見受けられた。(Fig 1 参照)

i) 最高濃縮溜分の濃縮率は 2,3 倍であつて通常分子蒸溜に於ける最高溜分の濃縮率 11 倍に比し遙かに劣る。

ii) ビタミン A 以外の油が低温で多量に溜出して来るのに反し ビタミン A は溜出し難くなる様である。

* 脱酸、脱水後油に対し焼成アルミナ 1% 活性鉄 2% を加え 不活性ガスを通じつゝ 70°C, 15 分間攪拌したる後濾別する。

** ECKEY は MeONa をキシロール中に微細に懸濁させたものを使用した。我々の装置の關係上かかる良質の懸濁液が得られなかつたので 1cc 中約 200mg の MeONa を含むメタノール溶液を使用した。

即ち ECKEY 法処理を行つた肝油に於ては第 1 溜分と第 2 溜分で仕込油量の 13.5% を溜出するがビタミン A は僅に 8.86% しか溜出してこない。これに反し通常分子蒸溜に於ては第 1, 第 2, 第 3 溜分を合しても仕込油量の 6.23% にしか当たらないが, ビタミン A は 52% も溜出する。

我々の得た結果は油鯨肝油を ECKEY 法処理を行い分子蒸溜した場合についてであつて, 他の種類の肝油例えばスケソウ肝油や一度分子蒸溜せる肝油の ECKEY 法処理を行つた油ではこれと異つた結果が得られることも考えられる。

Ⅲ エステル化したビタミン油の分子蒸溜

(1) グリセリドを尽くメチルエステルとした場合

ビタミン油をアルカリ触媒の下でメタノリシスを行いメチルエステルとし, このメチルエステルを分子蒸溜すればビタミン A を含めぬ脂肪酸のメチルエステルが先に溜出して残渣中にビタミン A が濃縮されるのではないかと考え実験を行つた。中宮⁸⁾も既にこの方法によるビタミン A の濃縮法を發表しているが我々がビタミン油 A 及び B をエステル化* して蒸溜した結果 (Table 5 及び 6) を通常分子蒸溜の結果 (Table 1 及 2) と比較して見ると, 確かに低温で溜出する部分はビタミン A を含むこと少く, 総ビタミン A の相当量乃至大部分が残渣中に含まれている。しかし濃縮率を見るとエステル化したビタミン油の蒸溜残渣はいづれも 2 倍に達せず, 通常分子蒸溜の場合に比し濃縮率は甚だしく劣つてゐる。(Fig 1 参照) この原因は本実験に於

Table 5. エステル化油の分子蒸溜 (其の 1)

Distillation of transesterified vitamin oil A (Example 1)

	温 度 Temperature °C	溜 出 油 収 量 Yield of distilled oil		ビタミン A 単位 Vitamin A potency	総ビタミン A 量 Total vitamin A	ビタミン A 回収率 Recovery of vitamin A	濃 縮 率 Rate of concent- a ion
		重 量 Weight	%				
原油 Orig. oil	—	(740)gr.	—	U. S. P. U. 12,120	898 × 10 ⁴	— %	—
Fr. 1	130	145.3	19.65	7,690	111.7	12.4	0.64
Fr. 2	130	151	20.4	5,670	85.6	9.54	0.47
Fr. 3	150	145.5	19.67	10,390	151	16.8	0.86
Fr. 4	150	155.5	21	13,060	203	22.6	1.08
残渣 Residue	—	142.7	19.3	18,900	269.5	30.0	1.57

Table 6. エステル化油の分子蒸溜 (其の 2)

Distillation of transesterified vitamin oil A (Example 2)

	温 度 Temperature °C	溜 出 油 収 量 Yield of distilled oil		ビタミン A 単位 Vitamin A potency	総ビタミン A 量 Total vitamin A	ビタミン A 回収率 Recovery of vitamin A	濃 縮 率 Rate of concent- ration
		重 量 Weight	%				
原油 Orig oil		(680)gr.	—	U. S. P. U. 12,120	825 × 10 ⁴	— %	—
Fr. 1	100	105.7	15.55	3,530	37.4	4.52	0.29
Fr. 2	110	60.3	8.88	4,630	27.9	3.38	0.37
Fr. 3	120	65.7	9.66	3,550	23.38	2.87	0.29
残渣 Residue	—	449.3	65.91	17,220	77.2	93.5	1.42

* ビタミン油に 4/5-N の苛性ソーダを含むメタノールを油の 2 倍量加え加熱振盪してメチルエステル化し, 中和後洗滌する。

けるエステル化ではグリセリドがメチルエステルになると共にビタミン油のエステル型Aが遊離型となり従つて原油の場合よりも低い温度でビタミンAが溜出するためであろう。

(2) 撰択的メタノリシスを行つた場合

(1)に於けるメタノリシスに於てはビタミンAが遊離型となるため分子蒸溜により充分な濃縮率が得られなかつたが、若しメタノリシスの条件を変えることによりグリセリドは殆どメチルエステル化し、一方ビタミンAはエステル型のまゝ残るようになり得るならば、蒸溜に際してビタミンAと他の脂肪酸エステルの分離効率が向上すると考えて撰択的メタノリシスを行つた油について分子蒸溜を行つた。

グリセリドを総てメチルエステルとし、ビタミンAを可及的にエステル型のまゝに止める如き撰択的メタノリシスの最適条件はエステル化に関係する要因、例えば反応温度、触媒量、メタノール量、反応時間等を吟味すれば求め得る筈であるが、著者等は差当り反応温度及び触媒量を一定にしメタノール量及び反応時間を変え、エステル化及びエステル型Aの残存率を検するに示した。エステル化の進行状況を知るには処理した油の屈折率を測定する方法により、エステル型ビタミンAの定量はクロマトグラフ法によつた。その結果を Fig 2 に示す。

即ち当初屈折率が 1,4645 であつた試料油はエステル化の終了時に屈折率 1,4500 となるが、エステル型ビタミンAは

エステル化が終りに近づくに従つて急速に遊離型に変る。ビタミンAを 100%エステル型で残存せしめ、グリセリドを 100%メチルエステルとすることは殆ど不可能と思われたから、ビタミンAを 80~90% 程度エステル型として残存せしめ、グリセリドを出来るだけメチルエステル化する撰択的メタノリシスの条件として次の如き方法を採用した。

即ち 16.6°C にあたためたビタミン油 500g に触媒として MeONa のメタノール溶液 90cc (Na を油に対し 0.3% の割合で含む) を攪拌しつつ加え、なお 8 分間攪拌を継続したる後水醋酸 4cc を加えて中和し、分液漏斗に移し静置すればグリセリン層を分離する。これを除いた上層のメチルエステルを取り、湯煎上で減圧吸引加熱しメタノール除去、脱ガスする。

この方法によつてビタミン油 B (屈折率 n_D^{40} 1.4645) 及びビタミン油 C (屈折率 n_D^{40} 1.4681) より夫々得たメチルエステル B (屈折率 n_D^{40} 1.4532, 総ビタミンAに対するエステル型ビタミンA量 87.5%)

及びメチルエステル C (屈折率 n_D^{40} 1.4582) を分子蒸溜した結果を Table 7, 8 及び 9 に示す。

この結果を通常分子蒸溜の結果 (Table 2 及び 3) と比較すれば次の特徴を有す。(Fig 1 参照)

- i) 初めに低温で溜出する部分が多くなる結果最高濃縮溜分を得る迄に長時間を要する。
- ii) 濃縮ビタミンAの回収率及び濃縮率は原料 ビタミン油の種類によつて異なる。ビタミン油 B の場合は処理を行つたものの蒸溜結果 (Table 9) と通常分子蒸溜の結果 (Table 2) とに於てビタミンA濃縮部分の収率及び濃縮率の比較をすると Table 10 の如くなる。概して回収率及び濃縮率のいずれも通常分子蒸溜の結果より劣るが溜分の取り方によつて、例えばメタノリシス 処理肝油の溜分 7~10 の合計は通常分子蒸溜の場合溜分 1~3 の合計より濃縮率に於ては劣るが回収率やまきり、又溜分 1~4 の合計と比較すれば回

Fig. 2. エステル化の進行に伴う残存エステル型A量の変化
Change in the remaining amount of vitamin A ester in the course of selective esterification.

(反応温度 Reaction temperature: 16.6°C)
(触媒量 Amount of catalyst: 0.3%)

Table 7. 撰択的エステル化油の分子蒸溜

Distillation of selectively esterified vitamin oil B

	温 度 Temperature °C	溜 出 油 収 量 Yield of distilled oil		ビタミンA 単位 Vitamin A potency	総ビタミンA 量 Total vitamin A	ビタミンA 回収率 Recovery of vitamin A	濃 縮 率 Rate of concent- ration
		重 量 Weight	%				
原油 Orig. oil	—	(900)gr.	—	U. S. P. U. 6,350	572 × 10 ⁴	— %	—
Fr. 1	90	68	7.56	765	5.2	0.91	0.12
Fr. 2	105	95	10.55	446	4.24	0.74	0.07
Fr. 3	130	83	9.23	984	8.17	1.43	0.16
Fr. 4	130	66	7.34	1,188	7.84	1.37	0.18
残渣 Residue	—	588	65.32	9,250	544	95	1.45

Table 8. 撰択的エステル化油の分子蒸溜

(Table 7 の残渣を更に蒸溜せる場合)

Distillation of selectively esterified vitamin oil B

(Further distillation of residue in Table 7)

	温 度 Temperature °C	溜 出 油 収 量 Yield of distilled oil		ビタミンA 単位 Vitamin A potency	総ビタミンA 量 Total vitamin A	ビタミンA 回収率 ^b Recovery of vitamin A	濃 縮 率 ^b Rate of concent- ration
		重 量 Weight	%				
原油 Orig. oil ^a	—	(1,035)gr.	—	U. S. P. U. 9,250	957 × 10 ⁴	— %	—
Fr. 1	130	55	5.31	1,136	6.25	0.65 (0.62)	0.12 (0.18)
Fr. 2	140	61	5.9	1,670	10.2	1.07 (1.02)	0.18 (0.26)
Fr. 3	165	46	4.44	2,510	11.55	1.21 (1.15)	0.27 (0.395)
Fr. 4	190	61	5.9	3,710	22.62	2.36 (2.22)	0.4 (0.58)
Fr. 5	210	52	5.03	7,600	39.5	3.81 (3.62)	0.82 (1.20)
Fr. 6	230	29	2.8	18,400	53.4	5.15 (4.83)	1.99 (2.90)
Fr. 7	250	53	5.12	37,220	197.3	20.64 (19.6)	4.02 (5.85)
Fr. 8	255	28	2.7	38,300	107.1	11.2 (10.6)	4.14 (6.03)
Fr. 9	265	69	6.71	27,900	192.5	20.2 (19.2)	3.02 (4.40)
Fr. 10	275	58	5.6	22,700	131.5	13.75 (13.05)	2.46 (3.58)
残渣 Residue		523	50.5	2,900	151.7	15.75 (14.95)	0.31 (0.46)

a Table 7 の蒸溜を同じ条件で2度行い、その残渣を合して原油とす。

Original oil is the residue in Table 7, mixed with that of another distillation under the same condition.

b 括弧内の数字は Table 7 の原油に対して計算した値

Figures within parenthesis have been calculated for the original oil in Table 7.

収率は劣るが濃縮率はやゝまさる結果となる。

Table 9. 撰択的エステル化油の分子蒸溜

Distillation of selectively esterified vitamin oil C

	温 度 Temperature °C	溜 出 油 収 量 Yield of distilled oil		ビタミンA 単位 Vitamin A potency	総ビタミンA 量 Total vitamin A	ビタミンA 回収率 Recovery of vitamin A	濃 縮 率 Rate of concent- ration
		重 量 Weight	%				
原油 Orig. oil	—	(1,330)gr.	—	U. S. P. U. 50,000	6650 × 10 ⁵	—	%
Fr. 1	—	298	22.4	7,720	229.6	3.45	0.15
Fr. 2	—	268	20.15	15,100	405	6.09	0.30
Fr. 3	—	227	17.05	28,300	642	9.65	0.57
Fr. 4	—	43	3.23	49,200	211.6	3.18	0.98
Fr. 5	—	31	2.33	71,900	222.9	3.37	1.44
Fr. 6	—	51	3.84	117,000	596.7	8.97	2.34
Fr. 7	—	98	7.37	213,000	2087.4	31.4	4.26
Fr. 8	—	59	4.44	193,000	1141.6	17.45	3.86
残渣 Residue		296	19.3	25,370	650	9.77	0.51

Table 10. 通常分子蒸溜及び撰択的エステル化油の分子蒸溜

に於けるA回収率と濃縮率の比較

Comparison of the vitamin A recovery with the concentrating rate in the distillation of unmodified and selectively esterified oils

油の種類 Kind of oil	通常分子蒸溜 Distillation of unmodified oil			撰択的エステル化油の分子蒸溜 Distillation of selectively esterified oil		
	溜 分 Fraction	A回収率 Recovery of vitamin A	濃 縮 率 Rate of concentration	溜 分 Fraction	A回収率 Recovery of vitamin A	濃 縮 率 Rate of concentration
ビタミン 油 B Vitamin oil B	1~2	34.1%	6.85	7~8	30.2 %	5.92
	1~3	53.3	6.33	7~10	62.5	4.75
	1~4	73.7	4.65	5~10	67.4	4.54
	2	19.7	8.08	8	10.6	6.03
ビタミン 油 C Vitamin oil C	3	20.7	2.8	7	31.4	4.26
	2~3	39.7	2.59	7~8	48.9	4.12
	1~4	76.3	2.15	5~8	61.0	3.37

又ビタミン油Cの如く一度分子蒸溜を行つた比較的高単位の油を再溜する場合、この処理を行つてから蒸溜すれば Table 10 に示す如く加工せざる肝油の蒸溜結果に比しビタミンA濃縮率はいつも高くなり、且回収率も概して優っている。ただ溜分5~8の合計に至つて初めて通常の蒸溜の場合に於ける溜分1~4の合計よりも回収率が落ちるがこの場合にあつてもビタミンAの濃縮率は優っている。

以上の結果より考察するにこの方法の特徴は次の如くであろう。

- 酸価が著しく高く遊離型ビタミンAの多い肝油は遊離型ビタミンAが低温で溜出する故ビタミンA回収率、濃縮率を低下させる結果となるが、分子蒸溜せるビタミン油の如く脱水、脱酸の必要なく使用せられ且ビタミンAと共に溜出するA以外の物質を多く含み、ビタミンAは殆どエステル型で存在する油の再溜に際しては有利である。
- 通常分子蒸溜に於ては溜分は主としてビタミンAを多量に含むグリセリド或は高級アルコールエステルであるが、撰択的メタノリシスせる油の分子蒸溜に於ては脂肪酸の大半をビタミンAを含めぬメチルエステルとして得られる。グリセリドの損失や蒸溜経費が問題とならないような高単位の分子蒸溜油を再溜する必要が生じた時等にはこの方法を採用すれば有利である。

摘 要

ビタミン油を加工処理した後、分子蒸溜してビタミンAの濃縮効果を検討した。

i) ECKEY の方法によりグリセリドの脂肪酸基の相互交換を行つたビタミン油はそのまま蒸溜した場合に比し低温で溜出してくる油の量が増す反面ビタミンAはやゝ蒸溜し難くなる。濃縮率はビタミン油をそのまま蒸溜せる場合に比して劣っていた。

ii) メチルエステル化したビタミン油を分子蒸溜した結果は、メチルエステルが低温で多量に溜出し残渣中にビタミンAを残すが、ビタミンAの可成の部分が遊離型となりメチルエステルと共に溜出してくる結果濃縮率はビタミン油をそのまま分子蒸溜した場合に比して遙に劣る。

iii) ビタミン油をビタミンAがなるべくエステル型で残り且つグリセリドをなるべくメチルエステルとするような条件で撰択的にエステル化した後分子蒸溜する場合はメチルエステルが低温で大部分溜出した後ビタミンが溜出してくる。この場合の濃縮率は ii) の場合に比して遙かに高く、ビタミン油をそのまま蒸溜した場合に比しても原料のビタミン油の種類によつては優つた結果が得られる。

(本研究費の一部は文部省科学研究費によつた。)

文 献

- 1) 東 秀雄, 平尾秀一, 衣巻豊輔, 清水和子: 日水誌, **14**, 36 (1948).
平尾秀一, 衣巻豊輔, 清水和子: 日水誌, **15**, 615 (1950).
佐橋佳一, 中山照彦, 平尾秀一, 衣巻豊輔: 日水誌, **16**, 46 (1950).
- 2) 表 美守: 工化 **52**, 21 (1949), **54**, 589 (1951).
石川清一, 表 美守, 相馬義孝: 工化, **52**, 22 (1949).
- 3) 上野誠一, 小森三郎, 阿河利男: 工化, **52**, 67 (1949).
- 4) 小森三郎, 菊地正士, 蜂谷謙一, 新村 晃, 阿河利男: 工化, **54** 225 (1951).
- 5) 山川健重, 森高次郎: 日水誌, **18**, 645, 675 (1953).
山川健重, 鴻巣章二, 森高次郎: 日水誌, **19** 155 (1953).
- 6) 阿河利男, 小森三郎, 西村洋一: 油脂化学協会誌 **1**, 12 (1952).
- 7) E. W. ECKEY: Ind. Eng. Chem., **40**, 1183 (1948).
- 8) 中宮次郎: 特許 **160,588** 12, 13, (1943).