

3. 米糠油に関する研究（第1報）

脱蠟米糠油の脱色に就いて

山 北 逸 郎

Studies on Rice Oil. (I)

Decoloration of Dewaxed Rice Oil

Itsuro Yamakita

(Goto Laboratory)

The purification of rice oil, especially the removal of colored substance from the crude oil, is not easy compared with other vegetable oils.

Although several papers and patented methods on the decoloration of rice oil have been published, no clear explanation has been given yet why rice oil has such particular property. So the author tried to solve this question.

In this paper, some experiments and their discussion, obtained from the the physico-chemical standpoints, concerning the decoloration of the crude dewaxed rice oil, are described. The conclusion which the author attained is as follows.

Besides natural coloring matter, rice oil contains colored substances, originated from iron compound which is produced by the reaction between free fatty acids in rice oil and iron material with which the oil comes into contact. And the latter is the principal cause of the intense coloration of the oil. By the emulsive washing of the crude dewaxed rice oil at room temperature by dilute aqueous solution of acid or salt, which has no apprehension to color oil secondarily (for ex. hydrochloric acid, acetic acid, sodium citrate, citric acid, magnesium chloride etc.), the colored substances are removed with other impurities from the oil as the results of the interfacial adsorption between water and oil in the emulsion system. After this pretreatment, the purification, of rice oil can be performed as easily as in the case of other vegetable oils.

米糠油は、他の一般植物性油脂と異り、極めて高酸價であり、著量の蠟分を含み、その上緑褐色乃至黒褐色にきつく着色してゐて、その精製は一段と面倒なものである。米糠油の精製特にその中でも最も困難な脱色に関しては、主として実用的な立場からの色々の研究報告¹⁾や特許の方法²⁾が発表されて來たのであるが、然しそれらの多くは定量的な取扱がされ

てゐないため、相互の優劣の比較が困難であつたり、又根本的には、何故米糠油が斯様な特殊の事情にあるかと云ふことが充分明確にされてゐない現状にある。そこで著者は、其等の点を今少しく掘下げて究明せんがため、次の諸点に留意して本研究を実施したのである。

- i) 米糠油の吸着脱色は容易でないと云われてゐるが、それはどの程度に困難であるか
- ii) 適当な薬剤を用いて前処理することによつて、米糠油の吸着脱色の困難がどれ位軽減又は解消される見込があるか
- iii) 前処理に用いた薬剤の性能からみた米糠油の脱色の機構
- iv) 米糠油の高酸價特性に基く脱色油の再着色並にその復元

以上の如き諸事項に就いて、著者は主として物理化学特に膠質化学的な立場から実験を行い、斯くして得られた結果並にそれを基礎にして行つた若干の考察等に関して以下述べんとするものである。

1. 吸着剤のみによる米糠油の脱色

圧搾法並に抽出法によつて得られた酸價の違ふ5種の米糠原油より室温(20±3°C)に於て析出する固形物を濾紙で除去した液状油を試料として用いた、それらの性状は、第1表に示す通りである。

吸着剤としては活性白土を用いた。上述の試料油に対し、吸着剤の添加量を3%、6%、12%と変化させ、又処理温度は20°C、70°C、110°Cと三通りにした。吸着剤を濾紙により濾別除去した油の未処理油に対する脱色の度合は、比色計によつて比較し比透光率の変化*として表はして

* change of specific transmitting light power

Table 1
Some properties of crude dewaxed rice oil

sample no.	method of manufacture	acid value	saponification value	iodine value
1.	press	30.7	180.4	103.3
2.	extract	38.7	181.3	105.6
3.	press	52.0	180.7	106.4
4.	extract	64.1	179.5	108.1
5.	press	97.6	182.1	104.5

Table 2
Decoloration effect of activated acid clay against crude dewaxed rice oil.

sample no.	added amount of activated acid clay (wt. %)	change of specific transmitting light power		
		at 20°C	at 70°C	at 110°C
1	3	0.54→0.61	0.54→0.78	0.54→0.92
	6	◇ 0.71	◇ 0.87	◇ 0.94
	12	◇ 0.74	◇ 0.89	◇ 0.96
2	3	0.67→0.76	0.67→0.98	0.67→1.05
	6	◇ 0.85	◇ 0.91	◇ 1.07
	12	◇ 0.88	◇ 0.93	◇ 1.09
3	3	1.00→1.03	1.00→1.15	1.00→1.17
	6	◇ 1.13	◇ 1.23	◇ 1.30
	12	◇ 1.19	◇ 1.30	◇ 1.34
4	3	1.35→1.40	1.35→1.57	1.35→1.58
	6	◇ 1.53	◇ 1.60	◇ 1.64
	12	◇ 1.56	◇ 1.63	◇ 1.67
5	3	0.33→0.44	0.33→0.51	0.33→0.52
	6	◇ 0.49	◇ 0.54	◇ 0.56
	12	◇ 0.50	◇ 0.55	◇ 0.57

みた。試料油の種類と活性白土処理条件との差異によつて吸着脱色の効果がどう違ふかを示したのが第2表である、第2表から指摘出来る点は、次の如くである。

- i) 米糠油に対する活性白土の吸着脱色の効果は、餘り顯著ではないが多少認められる、然し此の効果は、試料油の製造法の差異や酸價の大小には殆んど無関係のようである。
- ii) 吸着剤の添加量を増すにつれて、米糠油に対する脱色効果が上昇するが、或程度以上加へても、その上昇率は鈍化し、飽和状態に近づく傾向が見られる。
- iii) 処理温度は 30°~110°C の範囲内では高温に於ける方が有効である。

2. 米糠油の吸着脱色に及ぼす前処理効果

1に於ては米糠油の吸着脱色がどの様に困難であるかを適確に知らんがため、実験条件を色々変えて、脱色効果の大小を、比色計によつて定量的に調べてみたのであるが、茲では、1に於て得られた結果を基準とし、米糠油に簡単な前処理を施してみたら吸着脱色の困難が或程度除かれはしまいかとの意図の下に、次の様な実験を実施した。試料油としては、1の実験に供した酸價52.0の脱蠟糠油を採り、此の油を、蒸溜水又はこれに種々の酸、塩、アルカリその他の化合物を溶した稀薄水溶液の等量と室温でよく振盪混和して一旦乳状液を生成させ、此の乳状液をその儘放置した場合、乳状液解消の様態並にその時得られる上澄油の色調と比透光率との変化及び此の上澄油を更に活性白土（添加量6%）を用いて吸着処理を行つた場合、脱色される度合を比色計によつて測定して比透光率を求めてみた、その結果を第3表に示す。

実験結果の要点に就いて述べてみれば次の如くである。

- i) 生成せる乳状液は放置することによつて一般に上部に上澄油層、下部に水層、中間部に凝結層を生じ、此の三層分離は、蒸溜水の場合に比し、酸及び塩の水溶液の場合は良好であるが、アルカリ性の水溶液の場合は不良である。
- ii) 酸の水溶液による処理の場合は、酸の種類により多少の違いはあるが、何れの上澄油の比透光率は上昇し、色調は淡色となる。猶注目すべき点は、酸水溶液処理の場合にのみ乳状液より分離する水層中に鐵イオンの存在が可なり程度に認められることである。
- iii) 種々の塩類水溶液による処理の場合には比透光率の可なり上昇するもの即ち脱色に有効なもの（例へばクエン酸ソーダ、 $ZnCl_2$ 、 $HCOONa$ 、 Na_2SO_4 、 $MgCl_2$ 等）、比透光率の変化の少ないもの即ち殆んど脱色に無効なもの（例へば $CaCl_2$ 、 $BaCl_2$ 、 $CuCl_2$ 、 $Ni(NO_3)_2$ 、 $K_2Cr_2O_7$ 、 $KMnO_4$ 、 $Na_2S_2O_3$ ）及び比透光率の明らかに減少するもの即ち着色度を増大するもの（例へば $FeSO_4$ 、 $FeCl_3$ 、等）があり、更に此等の中間に位するもの等色々ある。
- iii) ハイドロキノン、レゾルシンの如きフェノール系還元剤は幾らか着色度を増す傾向にある。

Table 3
Effect of emulsive washing of the crude dewaxed rice oil by
dilute aqueous solutions of various compounds.

compounds	conc. of solution (wt. %)	separation of 3 zones*	specific transmitting light power		
			crud oil	clear top oil	clear top oil treated by activated acid clay
HCl	5~0.05	easy	1.00 (light brown)	1.57 (dark yellow)	2.62 (yellow)
HNO ₃	5~0.1	∥	1.00 (∥)	1.22 (∥)	2.21 (∥)
H ₂ SO ₄	5~0.5	∥	1.00 (∥)	1.35 (∥)	2.27 (∥)
HCOOH	8~0.8	∥	1.00 (∥)	1.29 (∥)	2.14 (∥)
CH ₃ COOH	10~1.0	∥	1.00 (∥)	1.69 (∥)	2.66 (∥)
COOH	10~1.0	∥	1.00 (∥)	1.26 (∥)	2.11 (∥)
COOH					
CH(OH)COOH	10~1.0	∥	1.00 (∥)	1.27 (∥)	2.05 (∥)
CH(OH)COOH					
CH ₂ COOH					
COH COOH	10~1.0	∥	1.00 (∥)	1.25 (∥)	2.33 (∥)
CH ₂ COOH					
Na ₂ SO ₄	10~2.0	∥	1.00 (∥)	1.30 (∥)	2.32 (∥)
(NH ₄) ₂ SO ₄	10~2.0	∥	1.00 (∥)	1.22 (∥)	2.11 (∥)
MgCl ₂	10~1.0	∥	1.00 (∥)	1.29 (∥)	2.28 (∥)
ZnCl ₂	10~1.0	∥	1.00 (∥)	1.34 (∥)	2.19 (∥)
HCOONa	10~2.0	∥	1.00 (∥)	1.32 (∥)	2.12 (∥)
CH ₂ COONa					
COH COONa	10~3.0	∥	1.00 (∥)	1.57 (∥)	2.43 (∥)
CH ₂ COONa					
NaCl	10~2.0	∥	1.00 (∥)	1.07 (∥)	1.62 (∥)
CaCl ₂	10~2.0	∥	1.00 (∥)	0.93 (light green)	1.31 (greenish yellow)
BaCl ₂	10~2.0	∥	1.00 (∥)	0.92 (∥)	1.27 (∥)
HgCl ₂	7~0.7	∥	1.00 (∥)	1.17 (dark yellow)	1.59 (yellow)
CuCl ₂	10~2.0	∥	1.00 (∥)	0.99 (bluish yellow)	1.34 (greenish yellow)
CH ₃ COONa	10~4.0	∥	1.00 (∥)	1.15 (dark yellow)	1.79 (yellow)
Ni(NO ₃) ₂	10~1.0	∥	1.00 (∥)	0.99 (light green)	1.50 (greenish yellow)
AlCl ₃	10~1.0	∥	(∥)	0.99 (∥)	1.52 (∥)
Na ₂ CO ₃	10~1.0	difficult	—	—	—
K ₂ CO ₃	∥	∥	—	—	—
NaOH	∥	∥	—	—	—
KOH	∥	∥	—	—	—
KMnO ₄	1.0~0.1	easy	1.00 (∥)	0.95 (reddish brown)	1.24 (orange)
K ₂ Cr ₂ O ₇	5~1.0	∥	1.00 (∥)	0.96 (∥)	1.20 (∥)
H ₂ O ₂	30~3	not easy	1.00 (∥)	1.10 (dark yellow)	1.4 (yellow)
Na ₂ S ₂ O ₃	5. ~1.0	easy	1.00 (∥)	0.98 (greenish yellow)	1.13 (∥)
FeSO ₄	10~1.0	∥	1.00 (∥)	0.41 (gray brown)	0.82 (gray yellow)
FeCl ₃	10~1.0	∥	1.00 (∥)	0.83 (∥)	1.15 (∥)
HYDROQUINONE	5~0.5	∥	1.00 (∥)	0.87 (reddish brown)	1.13 (gray orange)
RESORCIN	5~0.5	∥	1.00 (∥)	0.92 (∥)	1.26 (∥)
DISTILLED WATER		not easy	1.00 (∥)	1.01 (dark brown)	1.34 (gray yellow)

* upper zone : clear top oil; middle zone : coagulation ; lower zone : solution(aq)

iv) 脱色効果の著しい場合の上澄油に更に活性白土による吸着処理を施すことによつて脱色効果は顯著に上昇するが、脱色効果の少いか或は逆に着色する場合の上澄油に対しては、活性白土による吸着処理を施してみても脱色効果は僅かしか認められない。

3. 前処理に用いた薬剤の性能と米糠油の脱色機構

茲では2の実験結果を基礎とし、更に補足的な実験を追加し、著者の方法による米糠油脱色の機構を推論してみることにする。

脱蠟米糠油の前処理に用いた種々の薬剤の中で脱色に最も有効なのは酸類の一群である。上野、浅野両氏並に櫻井氏等¹⁾は加温酸処理による米糠油の脱色の場合、酸の作用によつて油の中に含まれてゐた着色物質が分解されて水溶性となり脱色されるものと考えてゐる。著者の場合の如く低温に於ても、酸処理のすんだ水溶液中には相当量の鐵イオンの存在が認められ、従つて此の場合も前述の加熱酸処理の場合と同様、酸の作用によつて油溶性の鐵化合物が分解されて水溶性になつたものと推定される。然し著者の場合、酸を中和した形の中性塩に於ても、それらの中の特殊のものを除き、酸の場合と大差ない程顯著な脱色作用が認められ、しかも此の場合水溶液中に鐵イオンは全然溶存してゐないのであるから、著者の方法では、酸、塩何れの場合も先づ乳状液の油-水の界面に油に溶存してゐた着色物質が吸着されるものとみなければならない。たまたま酸の場合は、界面に於ける吸着剤たる着色物質が酸によつて分解されて水溶性になつたものと思はれる。これ迄の事実から推定出来ることは米糠油中の着色物質は、乳化洗滌に當つて乳状液の水-油界面に容易に吸着される一種の乳化剤であり、又著者が用いたような種々酸の稀薄水溶液によつても室温で容易に分解されるものであると云えるのである。

次に米糠油を乳化洗滌したため却つて着色する様な場合に就いて考えてみる。未処理米糠油に対しては乳化洗滌によつて着色を起す化合物の水溶液を充分脱色処理済の米糠油に働かし、着色作用の有無を調べてみた結果は、第4表に示す通りである。第4表によれば、特殊の化合物を用いた乳化洗滌によつて米糠油の二次的な着色が起ると云う現象は、脱色未処理の油にのみ限られたものであり、脱色処理済の油には起らないと云う事實は、脱色処理に當つて除かれる物質と着色性乳化洗滌剤とが互に反應し、その結果着色物を生ずるものであると云うことを暗示しているものと思われる。

著者の方法では還元性化合物による乳化洗滌処理が何れも米糠油

Table 4.
Behaviour of aqueous solution of FeSO_4 and FeCl_3
against decolored rice oil and crude one.

solution	change of specific transmitting light power	
	against crude rice oil	against decolored rice oil
3% FeSO_4	1.00→0.41	3.60 ¹⁾ →3.48
◇ FeCl_3	◇ 0.83	◇ 3.60

の脱色に特に優れて有効であるとは云えないことや、逆に酸化性物質による乳化洗滌処理も米糠油の脱色に大して効果がないことは注意すべき点であるが、此等の点は、米糠油着色物の主体が、その油の中に溶存している鐵化合物にあるとすれば何等矛盾しないことになる。

著者の処理法による米糠油の乳化洗滌の機構としては次の如くである。乳化洗滌に用いた種々の薬剤の性能から推察して米糠油中に溶存している着色物が他の不純物と共にそれらの乳化性への挙動から、乳化洗滌の際に生成せる乳状液の油-水の界面に乳化剤として吸着され、乳状液の解消にあつて、此の乳化剤は凝結して上澄油から分離して除去されることになる。

乳化洗滌並にその後の活性白土処理による米糠油の脱色の効果が殆んど相平行して大きくなる傾向を示すことは、乳化洗滌によつて未処理米糠油の中に溶存してゐる界面活性的な不純物が着色物と共に、界面活性的には何等の選択的差異なく乳状液の油-水の界面に吸着されて凝結除去され、次の活性白土による吸着脱色の妨げとなる不純物が少くなることを示しているのではないかと考えられる。

4. 高酸價脱色米糠油の再着色とその復元

3に於ては、著者の方法による米糠油脱色の機構を考察し、此の油の着色の主体は、油の中に溶存している鐵化合物にあることを推論した。此の推論の正しいことを別の角度から実験的に確めんとするのが本節に於ける実験の目的とする所である。

高酸價の米糠油は、その中に多量の遊離酸を含んでいる訳で、此の遊離脂肪酸が、採油操作中は加温の下に採油機の鐵材に触れ、貯蔵される場合にドラム罐の如き鐵の容器が使われるとやはり容器の鐵材にふれ、斯くして鐵分が油溶性となつて油の中へ溶出して來る可能性が甚だ多いと考えられる。果して然らば、脱色油が鐵材に触れてそのためにどれ程着色するか、此の着色は、その色調、吸着脱色の困難性、酸処理による着色物の破壊脱色等が脱色未処理米糠油に較べて殆んど変りないものかどうか等の諸点を調べんがため、次の様な実験を行つた。

酸價60.7の高酸價脱色米糠油10gに軟鋼片3gを加え、これを空温の儘4週間放置した場合、鐵分の油中へ溶出のため油の色調の変化並に比色計により比透光率の変化を調べてみた。その結果は、第5表に示す如くである。

次に上述の脱色米糠油と軟鋼片

Table 5.

Increase of coloration of decolored rice oil, having high acid value, produced by the contact of iron pieces.

Time (Date)	Oct. 15	Oct. 22	Oct. 28	Nov. 5
Tint of oil	yellow	light brown	deep brown	black brown
Specific transmitting light power	3.7	2.1	1.00	0.72

Interfacial area between oil and iron : 0.75cm²/g. oil

とを接触さすことによつて着色せるもの(A)と脱色未処理の米糠油(B)とに就き、活性白土処理(6%)並に酸処理(稀薄な硫酸による乳化洗滌)に依つて脱色される度合を比色計にて調べ比透光率の変化を求めてみた、その結果は第6表の如く示される。

Table 6
Comparison of decoloration of differently colored rice oils (A and B).

	change of specific transmitting light power	
	activated acid clay treatment	emulsive washing of acid solution
A	1.00→1.38	1.00→ 3.56
B	◇ 1.30	◇ 35

A recolored rice oil whose coloration is produced only by contacting decolored rice oil with iron pieces.

B crude dewaxed rice oil.

第5表に依れば、室温 $20\pm 5^{\circ}\text{C}$ 程度で、酸價60.7の高酸價脱色米糠油は $0.75\text{cm}^2/\text{g}$ の軟鋼界面と接触してをれば、2週間足らずで殆んど始めの脱色前の米糠油と同じ濃褐色の色調と比透光率とを興えることになる。

又第6表に依れば、高酸價脱色米糠油が、鐵材と接触して生じた着色油は、脱色未処理米糠油と同様、活性白土処理によつて脱色が容易でないが、酸処理によつては簡単に脱色されることが判る。これは油溶性鐵化合物に基く着色は、活性白土処理によつて吸着除去することが本来困難であるが、酸処理によつては容易に分解除去され得るものであることを示しているものと思われる。なほ脱色油が鐵材との接触によつて着色したものは、脱色未処理油よりも幾らか樂に脱色され得る事實は、脱色処理によつてその中に含まれていた着色物質と共に他の界面活性的な不純物が除去されることに起因しているものとみられる。

以上の實驗的諸事實は、要するに米糠油着色物の主体が油溶性鐵化合物であることを裏書しているものとみなしてよいであろう。

5. 結 論

米糠油は、その本来の天然色素³⁾の他にその特徴である高酸價性のため、此の油が原料から採油されて貯藏される迄に色々な過程に於て鐵材に接触する機会が多く、そのために二次的着色物質として油溶性の鐵化合物を混入し、これが此の油のきつい着色の最も大きな原因となり、しかも此の着色物質は本質的に活性白土による吸着脱色の容易でないものであり、なほ此の他に界面活性的な不純物例へば蠟分、グリセライドの半分解物、蛋白質、粘質物等が溶存混入してゐる可能性も考へられるので、他の一般植物性油脂に較べ、吸着脱色を一層困難ならしめてゐる理由となつてゐる。然るに此の油を種々の酸又は二次的に着色する恐れがなくして界面吸着を大ならしめる様な塩類等の稀薄水溶液により室温で乳化洗滌する時は、生成される乳狀液の油-水界面に油の中に含まれてゐると思はれる上述の不純物が着色物と共に乳化剤として吸着され、乳狀液の自然解消に當つて凝結除去され、特に酸の場合は着色

物質としての油溶性鐵化合物の破壊が容易に行はれて、鐵分は水溶性に變じ、それに基づく油の着色が失はれる。斯様な訳で米糠油に対しては、前処理として脱色に有効な乳化洗滌を施せば、以後は吸着脱色が可なり容易に行われ得るものである。

本研究を実施するに當つて御指導と御鞭撻とを賜はつた研究室主任後藤廉平教授に深謝する。又実験の一部を手傳つて貰つた藤井雄次郎、竹中フクの両氏にも謝意を表したい。

本論文の概要は、昭和24年11月11日第44回化学研究所業蹟発表講演会並に昭和25年4月11日日本化学会第3年会（於京都）にて口頭発表済のものである。

文 献

- 1) 上野誠一 浅野セイ子 工化 48 (昭20) 7~9
櫻井 洸 工化 52 (昭24) 193~4
- 2) 片山富三郎 特許 27940
高野政吉, 木村兼信 特許公告 2332 (昭11)
山崎利一郎 特許公告 4280 (昭13)
加藤角次郎, 川野武雄 特許公告 5352 (昭14)
- 3) 土屋知太郎, 金子瓦平 米糠油の色素成分に就いて 日本化学会本部並日本化学会関東支部共催. 油脂と石鹼の講演会 (昭25, 6, 24)

(昭和26年1月12日受理)