

鰵油の水酸化

喜多研究室

工學博士 木村 和 三 郎

谷 口 英 夫

不飽和油脂の二重結合に適當に水酸基を導入すればヒマシ油類似の油が得られる。從來發表された油脂水酸化法を大別するに次の如きものがある。

1. 油脂の不飽和結合にハロゲンを附加し之をアルカリにて處理して水酸化する方法
2. 不飽和酸をアルカリ性過マンピン酸カリにて酸化する方法
3. 醋酸の存在或は不存在にて空氣又は酸素を吹込む方法
4. 種々なる媒體の存在に於て過酸化水素を作用し水酸基を導入する方法
5. 波長 3000 Å° の光線を照射せしめつゝ過酸化水素を作用する方法等

媒體の存在に於て過酸化水素にて水酸化する第 4 の方法は 1926 年に Hilditch (J. Chem. Soc., 1926, 1826) が行つたもので醋酸の存在に於てオレイン酸及エライデン酸を過酸化水素にて酸化しデオキシステアリン酸を得た。Hilditch (J. Chem. Soc., 1927, 3106) は此の方法をグリセリドに應用し、カカオ脂を 4 倍の醋酸に溶解し 35 % の過酸化水素水にて酸化し、小田良平・横川寛兩氏 (工化, 昭 13, 41, 365) は大豆油を 4 倍の醋酸に溶解し 30 % 過酸化水素水を作用せしめてヒマシ油類似品を得た。石井義郎氏 (工化, 昭 15, 43, 712) も同様大豆油からヒマシ油類似油を得て居る。又同氏 (工化, 昭 15, 43, 600) は醋酸の代りに硫酸を媒體として圓滑に水酸化し得る事を報告してゐる。同氏 (工化, 昭 15, 43, 603) は又醋酸、硫酸以外に蟻酸、酪酸、カプロン酸、プロピオン酸、ラウリン酸、安息香酸、フタル酸、磷酸、硝酸等多くの有機無機酸もそれ等の過酸化物を生成する様な條件の下に過酸化水素を作用せしむる時は水酸化媒體として使用出来る事を認めてゐる。魚油の水酸化に關しては英國特許 36,971 號 (C. 1932, I. 3515) に於て日本産魚油を 4 倍の醋酸に溶解し 20 % の過酸化水素水を魚油と等量加へ 95 °C にて 4 時間反應せしめてゐるけれども詳細な反應の研究はない。演者等は過酸化水素醋酸法による鰵油の水酸化に就て實驗した結果を報告する。

實 驗 の 部

試料及水酸化法 試料鯔油は日本油脂株式會社より寄贈を受けたものでアルカリ精製を行つて使用した。其の恒數は次の如くである。

粗製原油 n_D^{35} : 1.4751, d_4^{40} : 0.9168, SZ: 3.98, VZ: 191.49, JZ: 174.81, Rh Z: 96.74

アルカリ精製油 n_D^{40} : 1.4751, d_4^{40} : 0.9183, SZ: 2.93, VZ: 199.48, AVZ: 214.03, OHZ: 19.68, JZ: 181.73, Rh Z: 95.17

過酸化水素は武田化學藥品會社製化學用純 30 %過酸化水素水で毎回實驗前濃度を測定して使用した。濃度は 32~34.7 g/100 cc である。醋酸は 96 %化學用純氷醋酸を使用した。

300 cc 三口フラスコに供試鯔油 50 g を取り一定量の醋酸を加へ過酸化水素は全 JZ を水酸化により飽和せしむるに要する計算量又はその 60 %を加へ強く攪拌しながら 103~108 °C に 3 時間保ち反應を終り生成物は丸底フラスコに移し水流ポンプの減壓下に 140 °C のグリセリン浴にて醋酸及水を溜去した。

醋酸使用量の影響 醋酸使用量の水酸化に及す影響を検するため醋酸量を供試鯔油 50g に對し 0, 25, 50, 100 及 150 cc として實驗した。醋酸を加へざる時は反應後混合物を減壓蒸溜の際蒸溜の終り頃に 140 °C 附近にてフラスコ内にて瞬間的に自然發火することがあり、危險に就き注意を要する。實驗結果は第 1, 2 表に示す、第 1 表は過酸化水素を計算量の 100 %, 第 2 表は計算量の 60 %を使用した結果である。

第 1 表

鯔油: 50 g, H_2O_2 (32.74 g/100 cc): 37.2 cc (計算量の 100 %)
反應溫度: 103~108 °C, 反應時間: 3 時間

實驗番號	供試鯔油	A	B	C	D	E
醋酸量(cc)		0	25	50	100	150
n_D^{40}	1.4751	1.4766	1.4755	1.4763	1.4781	1.4779
d_4^{40}	0.9183	0.9784	1.0015	1.0314	1.0373	1.0449
SZ	2.93	20.61	17.95	26.71	23.98	24.04
VZ	199.48	227.07	222.42	244.78	256.89	250.09
AVZ	214.03	281.45	295.08	347.76	341.78	347.10
OHZ	19.68	68.93	93.29	139.32	114.14	131.15
JZ	181.73	98.89	59.06	38.67	43.41	28.62
Rh Z	93.17	59.08	47.04	27.86	27.28	20.14
JZ-RhZ	88.56	39.81	12.02	10.81	16.13	8.48

第 2 表

鯔油: 50 g, H_2O_2 (32.74 g/100 cc): 22.3 cc (計算量の 60 %)
反應溫度: 103~108 °C, 反應時間: 3 時間

實驗番號	供試鯔油	A	B	C	D	E
------	------	---	---	---	---	---

木村・谷口：鰵油の水酸化

醋酸量(cc)	0	25	50	100	150	
n ⁴⁰ _D	1.4751	1.4764	1.4754	1.4765	1.4770	1.4768
d ⁴⁰ ₄	0.9183	0.9490	0.9767	0.9958	1.0058	1.0097
SZ	2.93	14.95	14.79	20.36	20.16	18.34
VZ	199.48	216.24	221.52	248.64	243.58	261.34
AVZ	214.03	247.05	298.26	332.84	327.15	338.48
OHZ	19.68	37.82	98.85	112.23	110.75	103.34
JZ	181.73	136.37	95.54	81.01	70.37	69.24
RhZ	93.17	77.37	59.59	49.64	45.10	42.20
JZ-RhZ	88.56	59.00	35.95	31.37	25.27	27.04

JZ, RhZ は醋酸量の増加と共に最初急に減少し d, AVZ, VZ, OHZ は上昇するが醋酸の使用量を供試鰵油と等量以上とする時はその変化は少くなる, OHZ は初め上昇するが醋酸量が鰵油と等量以上になると反つて漸減する. これは生成せる水酸基が醋酸によりアセチル化されるためと考へられる. SZ は約 20 單位に上昇し醋酸の増加により殆ど變化しない. 此の實驗により醋酸を 30 %過酸化水素水による水酸化媒體として使用する時, 醋酸使用量は鰵油と等量で十分である事を知つた. 又過酸化水素を計算量を使用した時もその 60 %使用した時も生成物の AVZ の最高値の差は約 10 單位で大差がない. 故に過酸化水素の使用量は計算量の 60 %が有利である. 併し多エチレン成分含有量の尺度たる JZ-RhZ の數値は過酸化水素を計算量の 100 %使用の場合は醋酸の使用量が油の 1/2~3 倍量の時原油の 88.56 から 10 單位に低下するに對し過酸化水素使用量が 60 %の時は 35~27 (醋酸が供試鰵油と等量の時は 31.37) に低下し 100 %使用の場合より高い値を示して居る.

反應成績體は淡黃色又は褐色の粘稠油にして魚油臭は殆どない. 醋酸の使用量の増加と共に色調は濃厚となり粘稠度も増加する.

反應時間の影響 500 cc 三口フラスコに供試鰵油 100 g を取り過酸化水素は計算量の 60 %を使用し, 醋酸 200 cc 加へた場合, 全く加へない場合に就き實驗した. 反應溫度は 103~108 °C とし, 1/2, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 時間反應後夫々試料を丸底フラスコに取り前と同様に水流ポンプの減壓下に蒸溜し醋酸及び水を除去した. 實驗結果は第 3, 4 表に示す. 第 3 表は醋酸 200 cc を加へた場合の結果で第 4 表は醋酸を全く加へない場合の結果である.

第 3 表

鰵油: 100 g, H₂O₂ (32.74 g/100 cc): 44.64 cc (計算量の 60 %)
醋酸: 200 cc, 反應溫度: 103~108 °C

實驗番號	供試鰵油	A	B	C	D	E	F	G	H
反應時間(時)		0.5	1	2	3	4	5	6	7
n _D ⁴⁰	1.4751	1.4749	1.4756	1.4762	1.4762	1.4761	1.4762	1.4761	1.4763

d $\frac{40}{4}$	0.9183	0.9779	0.9960	1.0107	1.0095	1.0107	1.0093	1.0022	1.0073
SZ	2.93	5.08	8.29	13.74	19.74	20.49	19.43	23.56	23.38
VZ	199.48	243.12	239.97	256.13	265.58	260.53	260.14	257.35	260.34
AVZ	214.03	302.81	333.37	339.88	346.23	340.02	348.71	340.98	340.99
OHZ	19.68	77.23	124.55	112.38	108.94	106.70	119.93	112.36	108.33
JZ	181.73	93.49	77.33	68.59	68.67	68.58	67.58	68.59	69.27
RhZ	93.17	55.38	47.91	43.24	43.28	42.53	42.57	39.08	42.96
JZ-RhZ	88.56	38.11	29.42	25.35	25.39	26.05	25.01	29.51	26.31

第 4 表

鱈油: 100 g H_2O_2 (33.13 g/100 cc): 66.18 cc (計算量の 60 %)
 醋酸: 0 cc 反應溫度: 103~108 °C

實驗番號	供試鱈油	A	B	C	D	E	F	G	H
反應時間(時)		0.5	1	2	3	4	5	6	7
n $\frac{40}{D}$	1.4751	1.4758	1.4767	1.4750	1.4764	1.4769	1.4769	1.4788	1.4764
d $\frac{40}{4}$	0.9183	0.9289	0.9302	0.9367	0.9468	0.9536	0.9608	0.9567	0.9618
SZ	2.93	2.63	2.00	5.24	5.10	8.31	8.98	9.35	14.14
VZ	199.48	213.50	207.31	209.55	219.81	221.39	215.10	217.27	214.25
AVZ	214.03	217.88	215.99	226.25	236.63	241.15	251.33	250.95	256.53
OHZ	19.68	5.24	10.36	20.11	20.45	24.12	44.65	41.49	52.35
JZ	181.73	168.41	163.94	149.16	142.24	127.61	121.18	117.24	115.65

鱈油 100 g に對し醋酸 200 cc を加へた時は 2 時間にして反應は大體平衡に達する。併し SZ は其の後も多少上昇する。醋酸を加へない時は 7 時間反應後も反應速度は低下するが平衡に達しない。SZ は時間と共に漸増し醋酸を加へた場合は加へない場合に比し SZ の上昇著し。

酸、アルカリ、無水鹽化アルミニウム、界面活性物質等の水酸化に及ぶ影響 以上の實驗により媒體として醋酸を用ひずとも單に過酸化水素のみを以つて水酸化を行つても或程度水酸化の起ることを認めたので醋酸を使用せずにマグネシヤ、無水鹽化アルミニウム、Igepon T、モノゲン、苛性ソーダ、硫酸等の添加が水酸化反應に及ぶ影響を検した。

マグネシヤを加へた場合の實驗結果は第 6 表に示す如く過酸化水素による鱈油の水酸化は醋酸の存在なしにマグネシヤを加へない時より水酸化の進行は著しく促進され、30 分にして既に反應は平衡に達し AVZ は最高値を示し且第 4 表に示した醋酸及びマグネシヤを加へない場合の AVZ の最高値より高い。併し醋酸を媒體とせる時の AVZ の最高値に比すれば未だ著しく低い。SZ の上昇はマグネシヤを加へざる時よりも輕少である。なほ醋酸を加へない時もマグネシヤを豫め濾過した反應混合物の減壓蒸溜の際も自然發火する。

第 5 表

木村・谷口：鰯油の水酸化

		鰯油：100 g H_2O_2 (33.04 g/100 cc)：73.68 cc (計算量の100%)							
		醋酸：0 cc 反應溫度：80±1°C							
實驗番號	供試鰯油	A	B	C	D	E	F	G	H
反應時間(時)		0.5	1	2	3	4	5	6	7
n $\frac{40}{D}$	1.4751	1.4758	1.4759	1.4761	1.4763	1.4767	1.4770	1.4770	1.4774
d $\frac{40}{4}$	0.9183	0.9287	0.9270	0.9347	0.9434	0.9426	0.9460	0.9418	0.9537
SZ	2.93	2.75	2.32	3.34	6.17	5.20	5.30	4.88	7.40
VZ	199.48	206.44	207.23	208.31	208.89	210.91	210.33	212.47	218.52
AVZ	214.03	213.61	217.72	218.79	238.04	227.92	232.54	243.99	245.51
OHZ	19.68	8.48	12.54	12.54	35.48	20.52	26.91	38.58	32.95
JZ	181.73	159.24	161.39	150.44	137.64	145.22	138.95	143.31	122.61

第 6 表

		鰯油：100 g H_2O_2 (34.04 g/100 cc)：64.3 cc (計算量の60%)					
		醋酸：0 cc マグネシヤ：0.5 g 反應溫度：103~108°C					
實驗番號	供試鰯油	A	B	C	D	E	F
反應時間(時)		0.5	1	2	3	4	5
n $\frac{44}{D}$	1.4751	1.4785	1.4784	1.4783	1.4780	1.4789	1.4790
d $\frac{40}{4}$	0.9183	0.9429	0.9527	0.9517	0.9521	0.9533	0.9598
SZ	2.93	4.78	4.76	7.35	8.46	9.76	7.74
VZ	199.48	216.15	215.55	212.09	216.04	208.27	215.15
AVZ	214.03	263.81	265.91	266.01	260.85	268.33	264.20
OHZ	19.68	59.41	62.90	67.36	66.09	74.56	61.17
JZ	181.73	133.67	135.13	134.78	136.09	133.76	120.58

次に苛性ソーダ、濃硫酸、無水鹽化アルミニウム、Igepon T、モノゲン等を加へた場合の實驗結果は第7~13表に示す如くで、之等の場合には過酸化水素は計算量を使用し、反應溫度は80±1°Cとした。反應後ベレゾール又はエーテルを加へ水洗後減壓蒸溜した。此の場合は自然發火は認められなかつた。鹽化アルミニウムを加へた場合は1:4の鹽酸と振盪した後水洗を行つた。

無水鹽化アルミニウムを鰯油の0.1~0.5%添加するも殆ど影響なく、1.0%加へた時はむしろ反應は抑制される。Igepon T、モノゲン、苛性ソーダ等は輕微ながらいづれも醋酸を用ひざる場合の水酸化を抑制する傾がある。之等の場合は反應が平衡に達するに長時間を要するものゝ如く7時間後もなほAVZは漸増する。

第 7 表

		鰯油：100 g H_2O_2 (33.04 g/100 cc)：73.68 cc (計算量の100%)							
		醋酸：0 cc 無水鹽化アルミニウム：0.1 g 反應溫度：80±1°C							
實驗番號	供試鰯油	A	B	C	D	E	F	G	H

化 學 研 究 所 講 演 集 第 十 三 輯

反應時間(時)	0.5	1	2	3	4	5	6	7	
n $\frac{40}{D}$	1.4751	1.4777	1.4766	1.4780	1.4774	1.4783	1.4788	1.4780	1.4781
d $\frac{40}{4}$	0.9183	0.9380	0.9367	0.9505	0.4489	0.9528	0.9525	0.9511	0.9499
SZ	2.93	2.46	2.47	3.98	3.05	3.49	3.60	4.48	5.17
VZ	199.48	205.47	207.70	210.27	205.04	214.32	209.50	213.96	214.64
AVZ	214.03	232.78	236.75	249.45	242.79	254.34	240.08	239.11	240.60
OHZ	19.68	33.09	35.32	48.20	46.16	48.78	37.30	30.65	31.64
JZ	181.73	150.54	143.37	138.73	136.63	134.97	138.00	133.02	130.88

第 8 表

鯊油: 100 g H_2O_2 (32.40 g/100 cc): 75.18 cc (計算量の 100 %)

醋酸: 0 cc 無水鹽化アルミニウム: 0.5 g 反應溫度: $80 \pm 1^\circ C$

實驗番號	供試鯊油	A	B	C	D	E	F	G	H
反應時間(時)		0.5	1	2	3	4	5	6	7
n $\frac{40}{D}$	1.4751	1.4775	1.4783	1.4782	1.4785	1.4788	1.4789	1.4781	1.4784
d $\frac{40}{4}$	0.9183	0.9414	0.9458	0.9518	0.9476	0.9510	0.9543	0.9573	0.9518
SZ	2.93	2.71	2.52	4.13	4.19	5.78	4.69	4.64	5.07
VZ	199.48	205.13	206.56	210.36	203.70	205.21	221.78	212.70	207.82
AVZ	214.03	223.67	238.29	239.93	241.22	246.27	251.91	251.55	246.24
OHZ	19.68	22.28	38.61	36.06	45.81	50.36	37.15	47.89	47.12
JZ	181.73	151.27	141.62	138.83	137.76	132.46	132.22	132.40	133.98

第 9 表

鯊油: 100 g H_2O_2 (32.40 g/100 cc): 75.18 cc (計算量の 100 %)

醋酸: 0 cc 無水鹽化アルミニウム: 1.0 g 反應溫度: $80 \pm 1^\circ C$

實驗番號	供試鱈油	A	B	C	D	E	F
反應時間(時)		0.5	1	2	3	4	5
n _D ⁴⁰	1.4751	1.4767	1.4772	1.4772	1.4772	1.4775	1.4769
d ₄ ⁴⁰	0.9183	0.9292	0.9332	0.9309	0.9334	0.9323	0.9291
SZ	2.93	2.47	2.01	2.08	1.84	3.10	5.06
VZ	199.48	210.11	211.74	205.20	209.98	204.91	212.99
AVZ	214.03	216.23	223.52	218.35	220.88	219.05	222.68
OHZ	19.68	7.31	14.15	15.73	13.04	16.92	11.63
JZ	181.73	159.50	158.82	158.65	158.20	160.37	153.95

第 10 表

鯊油: 100 g H_2O_2 (32.27 g/100 cc): 75.48 cc (計算量の 100 %)

醋酸: 0 cc Igepon T: 0.1 g 反應溫度: $80 \pm 1^\circ C$

實驗番號	供試鯊油	A	B	C	D	E	F	G	H
反應時間(時)		0.5	1	2	3	4	5	6	7
n $\frac{40}{D}$	1.4751	1.4758	1.4760	1.4761	1.4766	1.4775	1.4769	1.4771	1.4767
d $\frac{40}{4}$	0.9183	0.9182	0.9212	0.9169	0.9266	—	0.9294	0.9384	0.9329

木村・谷口：鰯油の水酸化

SZ	2.93	0.73	1.22	1.30	0.87	1.93	1.85	1.58	2.80
VZ	199.48	190.56	197.75	197.00	198.40	206.45	205.05	203.03	209.52
AVZ	214.03	207.13	202.25	203.50	202.44	209.77	207.79	208.86	219.37
OHZ	19.68	19.62	5.31	7.67	4.77	3.94	3.25	6.91	11.80
JZ	181.73	171.23	169.05	163.42	161.30	161.42	157.46	153.93	157.39

第 11 表

鰯油：100 g H_2O_2 (32.27 g/100 cc)：75.48 cc (計算量の 100%)

醋酸：0 cc Igepon T：1.0 g 反応温度：80±1°C

実験番号	供試鰯油	A	B	C	D	E	F	G	H
反応時間(時)		0.5	1	2	3	4	5	6	7
$n_{D_4}^{40}$	1.4751	1.4752	1.4759	1.4764	1.4769	1.4770	1.4773	1.4776	1.4776
d_4^{40}	0.9183	0.9192	0.9269	0.9281	0.9288	0.9300	0.9399	0.9444	0.9466
SZ	2.93	0.93	1.47	1.01	1.36	2.61	3.17	3.95	4.55
VZ	199.48	182.05	180.24	184.28	183.58	185.61	191.65	195.97	195.93
AVZ	214.03	199.74	204.59	214.38	212.52	217.50	223.22	219.07	229.43
OHZ	19.68	20.75	28.76	35.87	34.43	38.10	37.88	27.64	40.46
JZ	181.73	176.62	170.44	160.69	156.72	152.58	153.32	146.44	139.75

第 12 表

鰯油：100 g H_2O_2 (32.27 g/100 cc)：75.48 cc (計算量の 100%)

醋酸：0 cc 濃硫酸(d：1.84)：1.0 g 反応温度：80±1°C

実験番号	供試鰯油	A	B	C	D	E	F	G
$n_{D_4}^{40}$	1.4751	1.4752	1.4791	1.4774	1.4780	1.4800	1.4799	1.4780
d_4^{40}	0.9183	0.9278	—	0.9463	0.9405	0.9626	0.9757	0.9768
SZ	2.93	1.42	3.69	3.61	4.09	9.16	7.53	6.48
VZ	199.48	193.82	192.07	192.17	194.77	191.36	196.96	194.17
AVZ	214.03	196.98	219.21	227.12	234.02	236.22	254.54	250.88
OHZ	19.68	3.71	32.48	42.12	47.60	54.52	71.17	69.86
JZ	181.73	160.17	154.09	140.58	123.60	112.23	105.11	93.72

第 13 表

鰯油：20 g H_2O_2 (34.70 g/100 cc)：14.0 cc (計算量の 100%)

醋酸：0 cc 反応温度：80±1°C 反応時間：3.時間

添加剤(g)	$n_{D_4}^{40}$	d_4^{40}	SZ	VZ	AVZ	OHZ	JZ
供試魚油	1.4751	0.9183	2.93	199.48	214.03	19.68	181.73
苛性ソーダ(1.0)	—	0.9303	2.20	190.86	207.94	20.23	155.94
モノゲン(1.0)	—	0.9389	3.41	194.38	221.78	32.87	143.50

総 括

1. 30% 過酸化水素水による鰯油の水酸化を行なふ時媒體として使用する醋酸の量は鰯油と

等量で十分である。

2. 使用する過酸化水素の量は沃素價よりの計算量の 60 % 以上は 100 % 使用の時も大差ない。

3. 反應溫度を 103~108 °C とし媒體として醋酸を使用し鰵油を水酸化する時反應は 1~2 時間にして平衡に達する。

4. 過酸化水素のみにて媒體を使用せず無水鹽化アルミニウム、モノゲン、Igepon T、苛性ソーダ等を各鰵油に對し 0.1~1.0 % 加へるも水酸化には大なる影響はない、かへつて反應を抑制する傾がある。

5. マグネシヤを鰵油に對し 0.5 % 加へる時は加へない時に比し醋酸を加へない場合の水酸化は著しく促進され 30 分にして反應は平衡に達し、且つ水酸化度も少し上昇するが醋酸を用いた場合には遠く及ばない。

6. 醋酸を用ひず過酸化水素のみにて水酸化を行ふ時反應溫度 103~108 °C の時は反應 80 ± 1 °C の場合に比し水酸化度は著しく高くなる。醋酸を用ひざる場合反應後混合物を水洗せずして減壓蒸溜の際 140 °C 附近にて瞬間的に自然發火することがある。

7. 鰵油を過酸化水素醋酸法にて水酸化する場合、過酸化水素は全 JZ を水酸化し飽和せしむるに要する計算量の 60 % 又は 100 % 使用し反應溫度 103~108 °C, 反應時間 3 時間にて水酸化する時は JZ は供試鰵油の 181.73 から 60 % 使用の場合は 81.01 に 100 % 使用の場合は 38.67 に低下し魚油臭の殆どない淡黄色又は褐色の粘稠油が得られた。

鰵油を御寄贈下さつた日本油脂株式會社故岩本義虎博士に深く感謝する。