

米糠油に関する研究

教授 佐久間 巖
 助教授 百瀬 五十
 陳 發 清

米糠油が放置中其の油脂分解酵素の爲に自ら分解し、急激に遊離脂肪酸の増加を來たすべきは夙に Browne氏の示したる所なり (J. Am. Chem. Soc., 1903, 25, 948)、糠中に於て既に速に分解し、今日未だ實際上是れを防止すべき工業的良法なきものゝ如く、従つて市販米糠油は概ね酸價甚だ大なるを普通とす。余等は臺灣産米糠より採取せる油に就て先づ酸價を測定し、色相の比較を行ひ、一二の漂白實驗をなしたれば茲に是れを報告することゝなせり。

第一節 壓搾油及び抽出油の酸價

實驗I. 壓搾には Fred S. Carver の實驗室用水壓機を用ひたり、米糠750gを濾布3袋に分け之れを蒸釜中にて10分間蒸熟し、然る後3,300—4,300lbs/口"の壓力にて搾取したり。

供試米糠は蓬萊種 (一期米65號、臺南州斗南産) と在來種 (一期米、臺南州新豐郡仁德庄産) との兩種より得たるものにして、凡べて臺南市一精米所に於て採油當日つくりたるものを直に實驗室に運搬したるものなり。

第 1 表

實驗	測定日	經過日數	酸價	實驗	測定日	經過日數	酸價
1	昭和 12, 7, 9	0	10.05	8	昭和 12, 9, 13	0	28.82
2	7, 11	3	10.56	9	9, 14	2	28.55
3	7, 13	5	11.95	10	9, 17	5	28.53
4	7, 15	7	11.13	11	9, 19	7	28.37
5	7, 18	10	10.32	12	9, 22	10	28.53
6	7, 21	13	10.23	13	9, 25	13	28.38
7	7, 26	18	10.85	14	9, 30	18	28.81

實驗1—7迄は蓬萊種、實驗8—14は在來種よりの糠油に就て實驗したるものなり、共に油は薄層とし無菌箱中空中曝露をなしたり。

實驗II. 石油エーテル抽出を行ふに糠 1,000gに石油エーテル 3,000gを使用し、1時間振盪機にて振盪濾過したる後、57°C減壓の下に溶劑を驅逐せり。

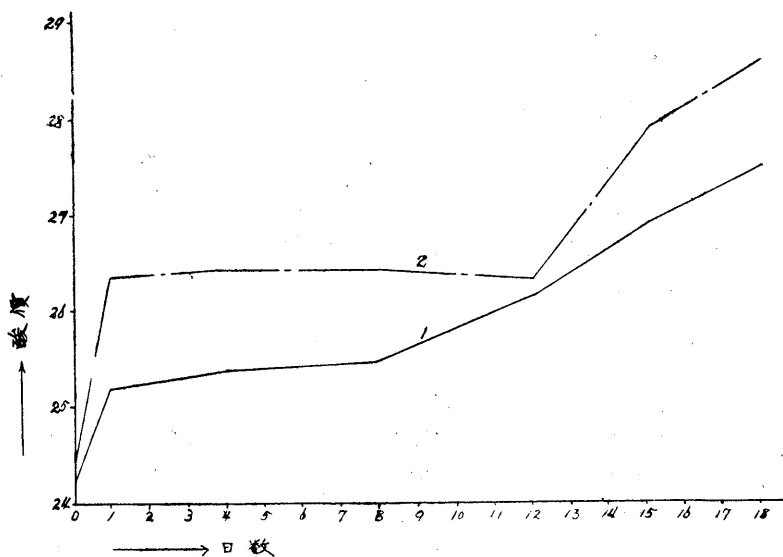
第 2 表

實驗	測定年月日	經過日數	酸 價	
			蓬萊種	在來種
1	昭和 12, 6, 25	0	24.11	24.25
2	6, 26	1	25.19	26.34
3	6, 28	4	25.38	26.43
4	7, 2	8	25.48	26.43
5	7, 6	12	26.18	26.34
6	7, 9	15	26.97	27.96
7	7, 12	18	27.57	28.71

第1圖は上表を圖示せるものにして、1は蓬萊種、2は在來種なり。

實驗III. 四鹽化炭素に依る抽出油。當日つくれる米糠 1,000g に四鹽化炭素 4,000g を加へて 1時間振盪せる後抽出液は濾過し、65°C減壓下に溶劑を除去せり。

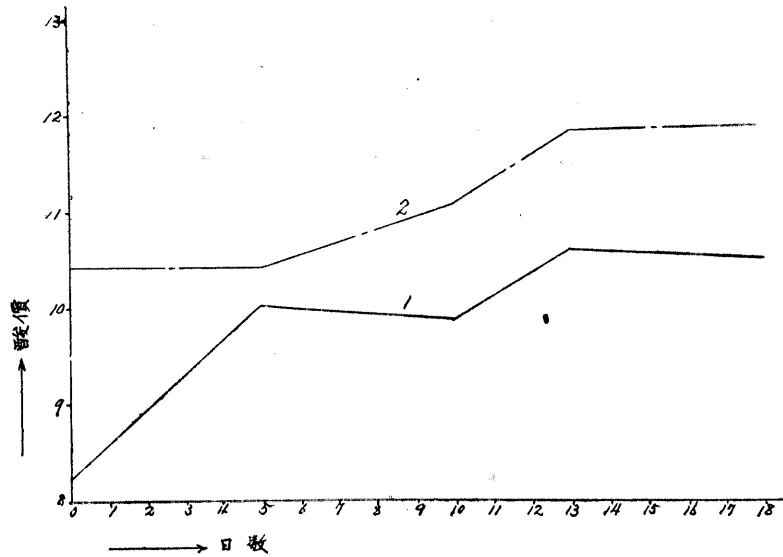
第 1 圖



第 3 表 (第 2 圖)

實驗	測定年月日	經過日數	酸 價	
			蓬萊種	在來種
1	昭和 12, 6, 28	0	8.22	10.43
2	7, 2	5	10.09	10.41
3	7, 7	10	9.85	11.08
4	7, 10	13	10.58	11.83
5	7, 15	18	10.48	11.85

第 2 圖



第2圖1は蓬萊種、2は在來種なり。

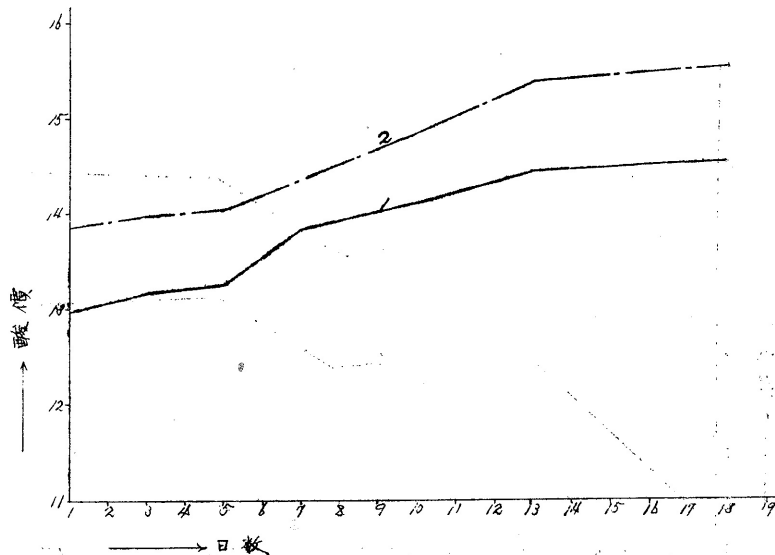
實驗IV. 米糠 1,000gに二硫化炭素 4,000gを添加し、1時間振盪を行ひし後可溶分を濾別し、減壓下55°Cに於て溶剤を除きたり。

第 4 表 (第 3 圖)

實驗	測定年月日	經過日數	酸 價	
			蓬萊種	在來種
1	昭和 12, 7, 3	0	12.99	13.85
2	7, 5	3	13.18	13.97
3	7, 7	5	13.25	14.06
4	7, 9	7	13.85	14.36
5	7, 12	10	14.11	14.85
6	7, 15	13	14.45	15.40
7	7, 20	18	14.53	15.52

第3圖に於ても1は蓬萊種、2は在來種なり。

第 3 圖



第二節 空中放置、溶劑浸漬米糠より得たる油の酸價

實驗I. 空中に放置せる米糠を前節實驗IIと同様にして石油エーテルを以て抽出し、酸價の測定を試みたり。

第 5 表

實驗	測定年月日	糠放置日数	酸 價	
			蓬萊種	在來種
1	昭和 12, 6, 25	7	71.36	66.83
2	7, 8	21	139.81	136.27
3	7, 20	35	162.95	182.33

實驗II. 米糠のクロ、フォルム浸漬。180gの米糠に750gのクロ、フォルムを加へて1時間振盪し、其の $\frac{1}{3}$ をとりて可溶分を濾別し、60°C減壓の下に溶劑を蒸發し去り、得たる油に就て酸價を測定し、殘部は其の儘クロ、フォルムに浸漬し、3, 7日後に於て浸漬劑を驅逐し、次で酸價を定めたり。

第 6 表

實驗	測定年月日	經過日数	酸 價	
			蓬萊種	在來種
1	昭和 12, 7, 5	0	9.95	3.42
2	7, 7	3	12.52	6.25
3	7, 11	7	14.14	7.33

実験III. アセトン浸漬。米糠180gにアセトン750gを添加して1時間振盪し、其の他悉く前実験と同様に行ひたり。

第 7 表

実験	測定年月日	経過日数	酸 價	
			蓬萊種	在來種
1	昭和 12, 7, 5	0	11.56	5.26
2	7, 7	3	13.22	6.73
3	7, 11	7	18.78	13.26

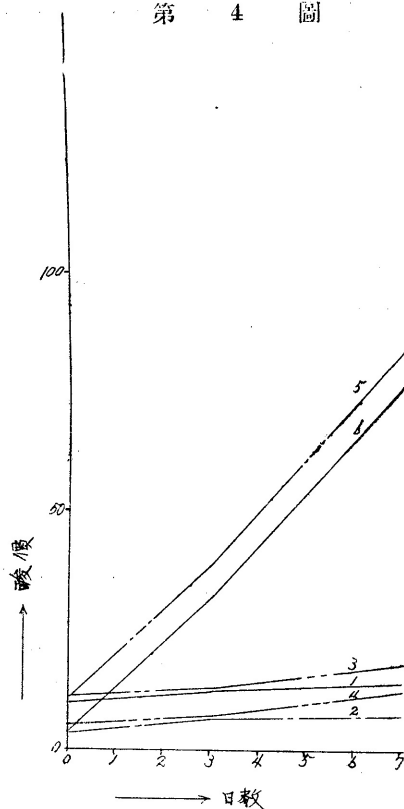
実験IV. 米糠 180gを蒸発皿に入れて放置し、60gをとりて石油エーテル 250gを使用し油の抽出をなせり。

第 8 表

実験	測定年月日	経過日数	酸價	
			蓬萊種	在來種
1	昭和 12, 7, 5	0	11.22	4.09
2	7, 7	3	38.77	32.09
3	7, 11	7	84.26	77.05

以上の結果は第4圖に依りて明瞭に比較對照することを得べし、圖中1, 2はクロ、フォルム、3, 4はアセトンに浸漬したる蓬萊種及び在來種より、5, 6蓬萊種、在來種兩種の空中放置物より夫々石油エーテルに依り抽出せる油に就て實驗せるものなり。

第 4 圖



第三節 米糠の真空貯蔵と空中放置との採取油に及ぼす影響

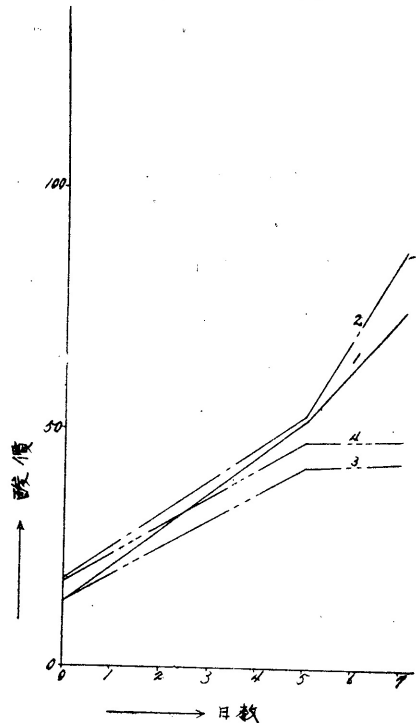
真空貯蔵は米糠を真空乾燥器に入れ、真空ポンプにて真空度30"に到らしめたるも、夜間はポンプの逆轉を中止したるを以て、翌朝は既に真空度の消失を來せり、毎日午前7時30分より午後5時30分迄真空ポンプを使用せり。斯くの如く真空貯蔵に附したる米糠は空中に放置せるものの濕氣を帶び、塊状を形成し、黴の發生並に惡臭著しく、1週日を經過せるものは特に顯著なるに反し、殆ど變化の認むべきものなし。

第 9 表

實驗	測定年月日	經過日數	酸 價	
			蓬萊種	在來種
1	昭和 12, 7, 13	0	13.18	18.14
2	7, 17	5	52.20	52.35
3	7, 17	5	42.02	47.76
4	7, 19	7	75.32	86.41
5	7, 19	7	42.78	47.25

第5圖は上表を圖示せるものにして蓬萊種及び在來種を夫々1, 2は空中放置、3, 4は真空貯蔵せるものなり。

第 5 圖



第四節 加熱に依る酸價の變化

- 實驗 1. 加熱せざるもの
 2. 米糠を130°Cに1時間加熱
 3. 〃 100°C 〃
 4. 〃 80°C 〃

加熱を終了したる米糠は3倍重量の石油エーテルを加へ、1時間振盪機にて振盪したる後、抽出液は減壓下 57°C にて溶劑を驅逐したり。加熱せざる糠より得たる油は黄色を呈せるも、加熱したるものは温度に比例し黒色を帯ぶるに至り、且つ焦臭を有し、100°C, 130°C に及びたるは其の現象殊に顯著なり。

第 10 表

實驗	糠製造及油抽出	種類	酸價	糠製造及油抽出	種類	酸價
1	昭和 12, 7, 22	蓬萊種	19.68	昭和 12, 7, 24	在來種	22.87
2	〃	〃	19.90	〃	〃	20.75
3	〃	〃	20.03	〃	〃	21.09
4	〃	〃	18.59	〃	〃	20.18

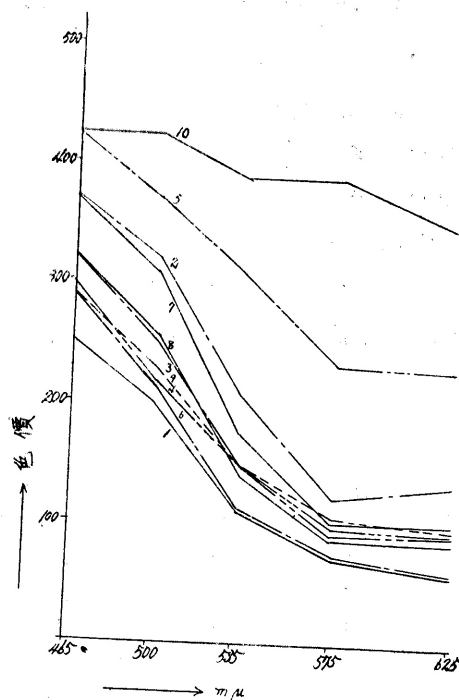
第五節 壓搾油と抽出油との色相比較

溶劑抽出は米糠 180g に對し 750g の溶劑を以て1時間振盪機に依り振盪せるを濾過し、60°C 減壓の下に溶劑を驅逐したるものにして、壓搾法の場合は米糠150gを1袋に包み、10分間蒸したる後 3,300—5,000lbs/ロ" の壓力にて搾取したるものなり、而して其の色相は Hess-Ives チントフォトメーターを用ひ色價を定めて比較せり。

第 11 表 (第 6 圖)

實驗	品種	採油法	色 價				
			青	青綠	綠	黃綠	赤
1	在來種糠油	石油エーテル抽出	251.0	199.5	110.3	73.0	60.3
2		クロ、フォルム〃	369.0	320.0	207.0	123.1	135.9
3		二硫化炭素〃	320.0	251.0	150.6	93.6	93.6
4		四鹽化炭素〃	298.0	219.0	150.6	98.9	93.6
5		壓 搾	423.5	369.0	309.0	234.5	229.0
6	蓬萊種糠油	石油エーテル抽出	289.0	215.0	113.3	74.0	61.3
7		クロ、フォルム〃	369.0	309.0	179.0	104.4	104.4
8		二硫化炭素〃	320.0	257.5	143.9	87.5	86.2
9		四鹽化炭素〃	289.0	229.0	155.0	105.9	98.9
10		壓 搾	423.5	423.5	389.0	389.0	349.0

第 6 圖



在來種糖油は概ね蓬萊種の其れよりも色相良好なり。又石油エーテル、四鹽化炭素、二硫化炭素、クロ、フォルムの順序に色相劣等化し、壓搾油最も不良なり。

第六節 糖油のオゾン漂白

市販糖油（臺灣基隆にて製油）40gを四鹽化炭素80gとクロ、フォルム80gよりなる溶劑に溶かし、島津製發生塔10個立オゾン發生器よりオゾン化酸素を送入せり、オゾン發生器に通じたる酸素は402.17lにして1290分を要せり。オゾン漂白後は60°C減壓下に溶劑を驅逐し、濾過したるにオゾンの特臭強く且つ著しく粘稠性を帯び、外觀淡黄色水飴狀を呈せり、但しオゾン發生器に送入せる酸素はソーダ石灰、苛性ソーダ層を経て鹽化カルシウム層を通過せしめ、オゾン化酸素は5%苛性ソーダ液、次に濃硫酸中に通じたる後作用せしめたり。

第 12 表 (第 7 圖)

實驗	試料	色價					酸價	備考
		青	青綠	綠	黃綠	赤		
1	市販糖油	423.5	334.5	245.5	148.4	165.0	23.0	{暗褐色惡臭
2	オゾン漂白糖油	144.1	107.3	78.3	62.2	48.2	80.5	{淡黄、粘稠性著大、オゾン臭
3	日光曝露糖油	80.5	67.0	50.0	42.8	45.1	26.2	{淡黄、粘稠性大、惡臭なし

上表實驗3は市販糠油50gを12cm×16cmの磁皿に入れ、15日間（通算日光曝露時間は第13表の如く106 $\frac{1}{2}$ 時間）曝露せしめたり、濾過して得たる油は供試油より稍々粘稠性大にして悪臭を有せず。

第 13 表

年月日	日光曝露時刻	同時間
昭和 12, 9, 6	11-20 a.m.—4-50 p.m.	5 $\frac{1}{2}$
7	8-00 5-00	9
8	8-00 5-00	9
9	8-00 1-30	5 $\frac{1}{2}$
10	8-00 5-00	9
11	8-00 5-00	9
12	室内放置	—
13	8-00 5-00	9
14	8-00 5-00	9
15	8-00 5-00	9
16	8-00 5-00	9
17	8-00 5-00	9
18	8-00 5-00	9
19	室内放置	—
20	8-00 5-00	5 $\frac{1}{2}$
15日間		106 $\frac{1}{2}$ 時間

オゾン発生器に送入せる酸素の量は次表に依りて知る如く 402.17リにして、送入時間は1,290分なり。

第 14 表

(試料：市販糠油400g+溶剤160g)

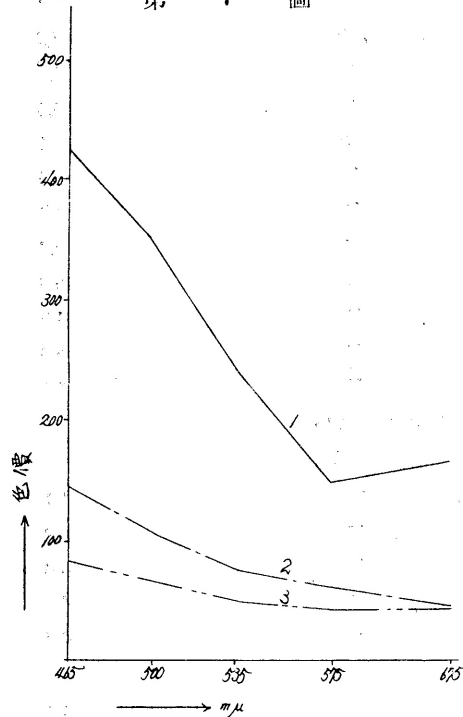
昭和 12, 9, 16	時間	酸素ガス	電圧	温度
10-03—10-33 a.m.	30分		7.60V	{104V, 17A, 31°C
43	10		2.70	
53	10		3.00	103V
11-03	10		3.00	
13	10		2.90	
23	10		3.00	
33	10		2.95	
43	10		2.95	
53	10		2.90	
0-03 p.m.	10		2.98	
13	10		2.95	

23	10	2.99
33	10	3.70
43	10	2.80
53	10	3.20
1-03	10	2.85
13	10	2.85
23	10	2.95
33	10	2.75
43	10	2.65
53	10	3.10
中止 溶劑45cc添加		
2-10—2-20 p.m.	10	3.60
30	10	3.20
40	10	3.10
50	10	3.20
3-00	10	3.35
10	10	2.80
20	10	3.05
30	10	2.60
40	10	3.00
50	10	3.80
4-06	16	4.80
4-13	7	2.10
20	7	1.90
30	10	3.69
40	10	3.20
50	10	4.30
5-00	10	4.00
10	10	2.70
休止翌日繼續		
昭和 12, 9, 17		
7-55—8-05 a.m.	10	4.6
15	10	4.2
25	10	3.0
35	10	3.1
45	10	2.8
9-00	15	5.2
15	15	4.3
30	15	4.9
溶劑80cc添加		

9-50—10-00 a.m.	10	3.2	
10	10	3.1	
25	15	3.6	
40	15	4.8	
55	15	4.1	
11-10	15	6.1	
25	15	3.7	
40	15	4.1	
55	15	5.5	
事故中止15分間			
0-10—0-25 p.m.	15	5.2	
40	15	5.1	
55	15	5.1	
1-10	15	4.5	
25	15	5.1	
40	15	5.4	
中止溶剤65cc添加			
1-50—2-00 p.m.	10	2.5	
15	15	3.9	
30	15	5.1	
45	15	5.2	
3-00	15	4.0	
15	15	6.3	
30	15	3.1	
45	15	3.8	
4-00	15	4.7	
15	15	5.8	
30	15	5.3	
45	15	4.5	
5-00	15	5.6	
15	15	5.3	
中止翌日繼續 溶剤80cc添加			
昭和 12, 9, 18			
8-45—9-00 a.m.	15	4.3	{102V, 1.7A, 30°C
15	15	3.6	
30	15	4.6	
45	15	4.9	
10-00	15	4.2	
中止			
1-30—1-45 p.m.	15	4.8	

2-00	15	5.0
20	20	6.8
30	10	2.6
50	20	6.9
3-00	10	2.9
15	15	5.7
30	15	6.1
35	5	1.8
溶劑80cc添加		
3-45—4-00 p.m.	15	5.0
15	15	4.6
30	15	4.5
50	20	5.5
5-00	10	2.9
5-10	KI液黄變の兆候あり	
20	明らかに黄變す	
5-00—5-15	15	5.7
30	15	4.7
37	KI液橙色に變ず	
45	15	6.2
55	KI液赤變す	
6-00	15	4.5
10	15	3.5

第 7 圖



第七節 糠油の前処理とオゾン漂白

前処理I 市販糠油 25g に濃鹽酸を添加し、80°C に於て10, 15, 20分間攪拌せり、粘液質の如きは凝固沈澱すべきを以て是れを去り、油分を水洗しオゾン漂白を行ひたり。

オゾン漂白。前処理糠油10gに溶剤140ccを加へ、248 $\frac{1}{2}$ 分、75.8Lの酸素を費して漂白をなしたり、但し沃化カリ液の黄豫するに要せる時間は213 $\frac{1}{2}$ 分にして酸素65.4Lを用ひたり。

第 15 表

試料	添加HCl	處理時間(分)	色 價				
			青	青綠	綠	黄綠	赤
1	市 販 糠 油		423.5	334.0	239.5	152.8	165.0
2	1 倍	10	349.0	298.0	229.0	255.0	159.0
3	〃	15	349.0	298.0	229.0	155.0	168.0
4	〃	20	349.0	298.0	224.0	152.8	165.0
5	2 倍	20	369.0	309.0	251.0	165.0	155.0
6	3 倍	20	389.0	320.0	257.5	168.0	157.5
7	試料1の漂白品		130.2	98.9	70.9	54.2	54.2
8	試料4 〃		119.7	96.2	70.9	63.1	65.0

前処理II 市販糠油 25gに濃鹽酸 100gと 75gの3%鹽化カルシウム溶液とを混じ、50°Cに於て20分間攪拌せり、攪拌後處理液は綠色を帯びたるも沈澱物は認むる能はず、油の部分のみをとりて5回活蒸氣にて洗滌し、酸を除去せる後濾過したり。

オゾン漂白。處理油10gに溶剤(四鹽化炭素1:クロ、フォルム1) 140ccを使用し、321分、95.35Lの酸素ガスにて漂白せり、但し沃化カリ液黄變に要せし時間286分、酸素84.3Lなり。

第 16 表

實驗	試 料	色 價				
		青	青綠	綠	黄綠	赤
1	市 販 糠 油	423.5	334.5	239.5	152.8	165.0
2	同上オゾン漂白油	130.2	98.9	70.9	54.2	54.2
3	前 處 理 油	320.0	264.0	203.0	146.2	215.0
4	同上オゾン漂白油	134.0	96.2	70.9	55.9	55.9

前処理III 市販糠油25gと無水硼酸 0.25g とを 130°C の油浴中にて1時間真空ポンプに依り減壓状態に保ちつゝ加熱せり、凝固沈澱物無きが如くなるも、濾過してオゾン漂白に附したり。

オゾン漂白。前處理油10gを溶剤140ccに溶かし282分、86.6Lの酸素ガスを送入して漂白せり、但し247分、74.8Lの酸素にて沃化カリ液の黄變を來せり。

第 17 表

實驗	試料	色價				
		青	青綠	綠	黄綠	赤
1	市販糖油	423.5	334.5	239.5	152.8	165.0
2	同上オゾン漂白油	130.2	98.9	70.9	54.2	54.2
3	前處理油	423.5	389.0	230.0	170.5	189.0
4	同上オゾン漂白油	182.0	134.0	88.7	57.7	63.1

前處理IV 市販糖油 25g に磷酸を添加し、70°C の湯浴中にて 1 時間攪拌したり、青黒色の沈澱物生成せるを以て、是れを濾過除去しオゾン漂白を行へり、沈澱物は頗る少量なるも磷酸の量に比例して増加せり。

オゾン漂白。前處理油 10g に溶劑 140cc を加へ 288.5 分、87.8L の酸素ガスを要して漂白せり、76.9L の酸素、253.5 分にして沃化カリ液は黄變したり。

第 18 表

實驗	試料	色價				
		青	青綠	綠	黄綠	赤
1	0.1% 磷酸處理油	423.5	334.5	245.5	144.0	168.0
2	0.5% 〃	423.5	320.0	239.5	144.0	165.0
3	0.8% 〃	389.0	320.0	219.0	134.0	146.0
4	糖油	423.5	334.5	239.5	152.8	165.0
5	同上オゾン漂白油	130.2	98.9	70.9	54.2	54.2
6	{ 0.8% 磷酸處理油 オゾン漂白油	137.8	104.4	73.0	65.0	54.2

本節の結果を綜合すれば次表を得べし、但し前處理せざる市販糖油は其の 10g に溶劑 140cc を使用し、337 分、送入酸素 101.7L を以てオゾン漂白をなしたるものにして、沃化カリ溶液黄變の起れるは 292 分後にて、酸素所要量 88.25L なり。

第 19 表

實驗	前處理	KI 液黄變所要 O ₂ (L) 時間(分)	オゾン漂白所要 O ₂ (L) 時間(分)	色價					Σx		
				青	青綠	綠	黄綠	赤			
1	80°C, 1倍HCl, 20分	65.4	213.5	75.8	248.5	119.7	96.2	70.9	63.1	54.2	404.1
2	{ 50°C, 4倍HCl+3倍 3%CaCl ₂ , 20分	84.3	286.0	95.35	321.0	134.0	96.2	70.9	55.9	55.9	412.9
3	130°C, 1% H ₃ BO ₃ , 減壓	74.8	247.0	86.6	282.0	182.0	134.0	88.7	57.7	63.1	525.5
4	70°C, 0.8% H ₃ PO ₄ , 60分	76.9	253.5	87.8	288.5	137.8	104.4	73.0	65.0	54.2	434.4
5	{ 前處理せざる 市販糖油	88.25	292.0	101.7	337.0	130.2	98.9	70.9	54.2	54.2	408.4
6	溶劑のみ	0.7	2.5	—	—	—	—	—	—	—	—
7	原糖油	—	—	—	—	423.5	334.5	239.5	152.8	165.0	1315.3

即ち實驗1を除きてはオゾン漂白に對し、上表の如き前處理は却つて害あるものゝ如し。

總 括

1. Fred S. Carver の實驗室用水壓機を用ひて臺灣産蓬萊種及び在來種米糠より糠油を搾取し、是れと石油エーテル、四鹽化炭素、二硫化炭素にて抽出せる油とを薄層となして空中に曝露し、酸價の測定を試みたり。
2. 空中放置、溶劑浸漬米糠より採取せる油の酸價を比較したるにクロ、フォルム、アセトンの如きに浸漬せるは空中放置物より遙に低酸價の油を與ふるを知れり。
3. 米糠の眞空貯藏と空中放置とが採取油に及ぼす影響を検したり、空中放置物は日數長きに從ひ、逐次酸價向上の一途を辿るも、眞空貯藏物は5日を経過せし頃より酸價は略一定値をとるものゝ如し。
4. 米糠の加熱に依る酸價の變化を觀察せり、80°C, 100°C, 130°C, 1時間の加熱に於ては然迄酸價の差異の認むべきものなし。
5. 壓搾油と抽出油との色相を比較せり、其の結果石油エーテル抽出が色相最も良好にして、二硫化炭素之れに次ぎ、四鹽化炭素、クロ、フォルムの順に漸次色相劣等化し、蓬萊種壓搾油最も不良なり。
6. 糠油のオゾン漂白をなしたり、又前處理とオゾン漂白との關係を吟味したるに寧ろ有害なるもの多きも、何れも相當の脱色率を表はせり、然れどもオゾン漂白に於ては粘稠性及び酸價の増加は回避すべからざる事實なるべし。