



1 コブラから無臭で脱色された純良椰子油の抽出

終戦後日本は油脂資源に乏しく、食料油、石鹼、塗料などの製造原料は入手難である。そこで乏しい原料からなるべく多量の油脂を純良な状態で取得する生産技術の必要性が痛感される。

筆者は以前からこの點に興味をもち研究を行つてきた。即ちさきには大豆油抽出法の研究を行い、壓延大豆を石油ベンジン、ベンゾールその他の炭化水素類及びアルコール類との最低共沸混合物を使つて抽出して大豆油を収量よくとりだし、かつマーガリン、チョコレート製造用に適する大豆レシチンも純良品が得られるし、さらに、抽出残渣はそのまま食料原料となり、グルタミン酸鹽製造の原料にも適することを認めた。また接着劑、可塑物、人造羊毛、その他大豆蛋白の工業的應用に廣く使われることを指摘し、實際方面に應用された。

その後引續きコブラから純良な椰子油を得たので、その應用についても研究を行つた。現在は油脂の成分並に抽出残渣中の蛋白質の應用につき研究を續行しているが今回は既往の研究成果の2,3をまとめて、その概略を記述することとした。

椰子油には一種の臭氣があり、これを食料油とする場合に人によつてはきらいようである。それで無臭の食料椰子油が多量に生産できるならたいへん好都合であり、またその椰子の實の悪臭の成分を別に分離して、これをそれぞれ有効適切に利用することができれば一層意義がある。その上油を除いた残渣は悪臭がないのでこれも食料原料に利用できれば實に一石三鳥の利益があることになる。

本研究はこの目的達成のために行つてきたもので、現在もお引續いて研究を行つている。

まず椰子の實を乾燥したコブラを原料として、アセトンとアルコールと水との3成分系の溶劑で處理して抽出を行う。この抽出操作は35~40°Cで、約3.5時間行い抽出した溶液を冷して24~25°C以下にすると、油脂が自然に下層に分離してくる。

こうしてできた油脂は純白で椰子獨特の臭氣がぜんぜんない。したがつてなら特別の精製操作を施さなくても、そのまま食料油として使うことができる。一方、溶液の上層部分には椰子油特有の臭氣をもつたものが集まるが、その上層部の溶劑を除くとそれがさらに上下2層に分離する。即ち下層は椰子油特有の臭氣のもとと考えられるメチルノニルケトン ($\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_9 \text{H}_{19}$)、その他のケトン類、メチルノニルカービノール ($\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_9 \text{H}_{19}$)などのアルコール類と、その他アルデヒドなど、また、上層は脂肪酸類である。なおこの上層の脂肪酸中には汗臭を出すカブロン酸 ($\text{C}_9 \text{H}_{17} \text{COOH}$) とか、山羊臭をもつたカプリン酸 ($\text{C}_8 \text{H}_{15} \text{COOH}$) とか、さらにその中間位の臭のカプリル酸 ($\text{C}_7 \text{H}_{13} \text{COOH}$) なども含まれているこのカブロン酸は驅虫劑として使われているヘキシルレゾルシンの製造原料となるもので、その汗臭さがまた葉巻のにおい付けによい。一方、カプリル酸、カプリン酸などのエステル類も煙草のにおい付けに使用され、また煙草のライスペーパーはり付のりの防腐劑、防霉劑としても使われる。

このようにして椰子油を抽出したあとの残渣は特有の臭氣がのぞかれていますので、種々利用の途がある。例えばその蛋白質は接着劑、菓子類、アミノ酸醬油の原料となり、またグルタミン酸鹽(味の素)の製造原料ともなる。

2 低級脂肪酸誘導體の防腐作用

兩切煙草のライスペーパーをのり付けする接着劑は、



各種低級脂肪酸のエステル類

現在はもち米と生鉄との等量に水を加えてペースト状として使用しているが、このりの防腐性につき前項で説明した低級脂肪酸誘導體を使つて試験してみた。

生鉄ともち米の等量をとつて、それぞれに7.5倍の水を加えて30分間よく煮たものを試料とし、使用した防腐劑はラウリン酸、カプリン酸、カプリル酸のメチル及びエチルエステルであつた。

これを25°Cに保つた恒温槽に入れてかびの發生狀況を觀察したところ、のりに對してはラウリン酸エチル1/1000を加えたときが最もよく、次がカプリル酸エチル、ラウリン酸メチル、カプリン酸エチルといった順序であつた。野田醬油會社、日本曹達會社のロダン醋酸エチル($\text{CH}_2\text{SCN}\cdot\text{COO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$)についても同様の結果を得た。要するに兩切煙草用のりに對する防腐作用はこれらを1/1000も加えれば充分有効であり、1/10000では効果が小さい。一般的にエチルエステルの方がメチルエステルよりも効き目が強く現われた。

なお防腐作用については、アミノ酸醬油に對してもためてみた。即ち、アミノ酸醬油をまず70°Cで30分間加熱して雑菌をのぞいておいて、これに新たに醬油のかび菌を與えたものと、同時にロダン醋酸エチルを1/10000、1/100000、1/200000の割合で別々に加えたものを試料として25°Cの恒温槽に入れてかびの發生狀況を比べたのであつた。その結果、ロダン醋酸エチルを入れないものは、4日目にかびが發生し、1/200000だけ加えたものは9日目に、1/100000のものは14日目になつて一面にかびがでた。しかし1/10000だけ入れたものは1ヶ月以上たつても全然かびが生えない。即ちロダン醋酸エチルはアミノ酸醬油の黴止めにも役立つことがわかつた。

3 脂肪酸エステルから潤滑油原料としてのオレフィンの生成

潤滑油は天然産の石油から得るのが、普通であるが石油資源の乏しい國では潤滑油の合成が研究され、また實際に行われている。鹽化アルミニウムの存在下にモノオ

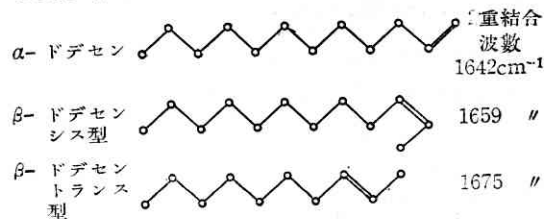
レフィンを重合させると潤滑油が生成されることはすでによく知られている。さらにモノオレフィンとして α -オレフィンを使うと、得られる潤滑油は優秀な性能をもち、また收率もよい。しかし α -オレフィンを製造しても、それを原料として重合を行う過程に2重結合の轉位が起ると所期の目的を達することができない。

そこでまず純粋な α -オレフィンを合成して、種々の觸媒の存在下での轉位の有無、重合過程における轉位の有無を詳細に研究してみた。この檢索にはラーマンスペクトルを使用した。これによると α -位の2重結合の振動による波数と、 β 及び γ 位以下の2重結合の波数が相當に開きがあるので、2重結合の轉位の有無を調べるのに便利であつた。

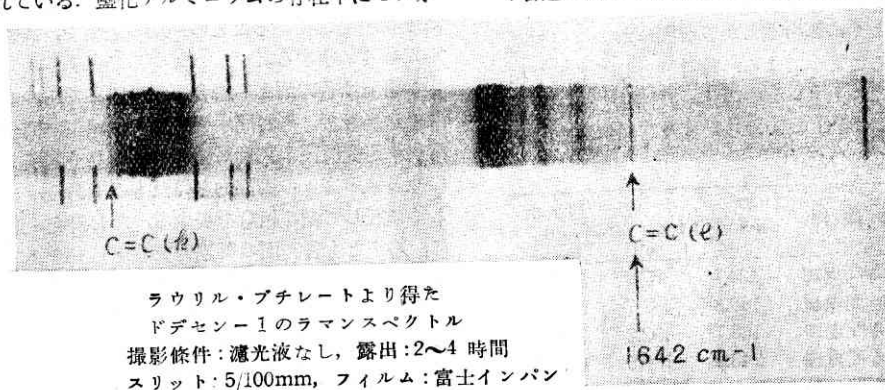
まず炭素數12個のアルコール即ちラウリルアルコールを原料とし、このラウリン酸エステルをつくりクラフト氏法によりこれを360°Cで熱分解した。得られるオレフィン即ちドデセンのラーマン・スペクトルを撮ると、その2重結合の振動による波数が1642 cm^{-1} にあられ、すでに構造のはつきりしているヘプテン-1、オクテン-1の波数と一致している。

したがつて得られたオレフィンがドデセン-1であることに間違ひはない。また別の方法で作つた β -ドデセン、 γ -ドデセンのラーマン・スペクトルを撮ると、その2重結合の振動による波数はシス型では1659 cm^{-1} 、トランス型では1675 cm^{-1} であつた。

ドデセンについて以上の關係を炭素骨格だけで圖示すると次の如くなる。



このドデセン-1を鹽化アルミニウムを觸媒としてごく普通の條件で重合させ、未重合部分を回収してそのラ



ーマンスペクトルを撮ると、波数が 1642cm^{-1} であることから、ドデセン-1 は重合中に2重結合の轉位を起さないものといふことができる。即ち α -オレフィンのまま重合するから、重合生成物は長い鎖状を呈して枝分れない形状を持つものと思われる。クラフト氏によるとラウリルアルコールではラウリン酸エステルだけがよい



スクアレン誘導體

としているが、しかしこれは間違いで、われわれは酢、酪酸、酪酸のような低級脂肪酸をエステルの相手としても充分目的を達することができることを見出した。

炭素数がそれぞれ 16, 18 であるセテン-1, オクタデセン-1 についても同様の関係を確認した。よつてここに脂肪酸エステルの熱分解という比較的簡単な操作によつて純粋な α -オレフィンが得られること、また α -オレフィンを重合すると良質の潤滑油が得られる理由も明らかにされたこととみてよい。

4 スクアレン誘導體の利用について

四國沖から福島縣、宮城縣に至る大平洋沿岸、とくに駿河灣、相模灣の 730~820m 以上の深海にすむ相模などの鮫の肝臓中には炭化水素であるスクアレン ($\text{C}_{30}\text{H}_{50}$) (多いものは 70%、普通は 20~30%) が含まれている。スクアレンは辻本満丸博士によつて発見された不飽和炭化水素であつて、遊離の状態では特殊な肝油中に含まれている。スクアレンを水素添加して得られるスクアラン ($\text{C}_{30}\text{H}_{62}$) は充分に精製して純粋にすると、精密機械油乃至時計油、とくに寒冷地とか成層圏においての耐寒性潤滑油に用いることができる。時計油として必要な粘度を與えるためにスクアレンの環化、異性化を行い、得られる油の 30°C 、 50°C における粘度及び屈折率を表示すると次の如くであつた。

異性化の條件	粘 度		屈折率 n_D 19.2°C
	オスワルド粘度計(秒) 30°C	50 $^\circ\text{C}$	
1 磷酸で 1時間處理	124.7	67.7	1.4989
2 磷酸で 2.5時間處理	160.3	81.7	1.4999
3 磷酸で 4時間處理	188.7	92.2	1.5005
4 硫酸で 1時間處理	243.2	106.5	1.5027
5 硫酸で 1時間加熱	極めて大	極めて大	1.5131

この結果硫酸による異性化は磷酸を觸媒とした場合よりも優秀な結果が得られた。

またスクアレンを溶劑に溶かしておき、沃素或いは沃化水素を作用させて得られるスクアレン沃素誘導體がX線を吸収する性質があることは本誌創刊號 32 頁の研究速報で述べた通りである。

5 油脂の低温水素添加の研究

長須鯨油を原料とし二種類のラネーニッケル (ニッケル:アルミニウム、37:63 のもの及び 50:50 のもの) を使い、常壓下で水素添加を行つた。そしてそのさい反應温度の影響を見るため $76\sim 84^\circ\text{C}$ 、 $85\sim 93^\circ\text{C}$ の低温の場合と、 $105\sim 115^\circ\text{C}$ 、 $138\sim 148^\circ\text{C}$ の高温の場合について比較検討した。その結果、低温水素添加は不均一性、選擇的であるが、高温になると均一性となることが判り、且低温硬化油は微黄色であるが、高温硬化油になると純白色のものができた。

次に雞肝油の低温硬化の研究を行つた。即ち常壓でラネーニッケル觸媒を使い、 75°C 以下で水素添加すると原肝油の肝油價に對し 80% にまで低下し、それ以下はあまり減少しないという結果を得た。この肝油價の測定はベックマンのスペクトロフォトメーターによつた。これは従來のカルプライス法よりも、より簡便、迅速、正確に測定できる利點がある。

いま一例として反應時間の経過による肝油の性状變化を表示すると次のようになる。

試料	水添反應時間(分)	反應温度($^\circ\text{C}$)	沃素價	E 價 328 m μ	肝油價 (國際單位)
0	0	—	146	9.13	17,300
1	30	64.5-73.1	129	7.44	14,100
2	60	69.5-72.8	122	7.65	15,500
3	90	68.0-71.0	116	7.39	14,000
4	150	69.1-74.1	106	7.45	14,110

備考: 試料4は室温 $3\sim 10^\circ\text{C}$ で粘い固體となり流動しない

肝油に水素添加した場合の紫外線吸収曲線の變化を調べたが一定の傾向を認めがたく、だいたいにおいて肝油價の減少とともに短波長の方へ曲線が移行するといつた傾向であつた。

以上は當研究室で従來から研究してきたこと、ならびに現在研究していることの一部の概略で、詳細の報告は別の機會にゆずる。

本研究は各方面との總合研究の成果であつて、東大理學部水島教授、專賣局中央研究所仁尾正義博士、野田産業科學研究所茂木正利博士、食糧貿易公團横山浩氏、その他多數の方々の御協力を得たものである。この機會にとくに記して深く謝意を表する、なお研究の進展とともに、將來とも各方面の御協力を熱望してやまない。

これらの研究は文部省試験研究費、科學研究費、學振研究費などの援助を得て行つたものであつて、當研究所淺原照三助教授、高木行雄教官、柳瀬文之、金武克己、櫻内正、内海敏勝その他多數の諸氏の努力によるものである。(1949. 8. 29)