

海産動物油脱臭法の研究[※]

谷 村 重 忠

On the Deodorization of the Marine Animal Oils.

By

Shigetada TANIMURA

In an attempt to ensure effective deodorization of marine animal oils by means of polymerization coupled with hydrogenation, progress of polymerization of the oils at earlier stages was first examined with the following result.

Rapid heating caused polymerization remarkable at temperatures around 250°C. Subsequent rise of temperature incessantly sped up the reaction. At a time the oil temperature read 300°C, a larger part of highly unsaturated fatty acids, which constitute major components of the oils were found transformed into lowly unsaturated fatty acids. Time required for the above change was very short.

The above finding led to adopt the following procedure. The oils were at first slightly polymerized, followed by slight hydrogenation using catalysts. Satisfactory results were obtained with all the oils tested when Raney nickel was used as catalyst. The ordinary reduced-nickel answered the purpose well when used as catalyst for deodorization of herring and whale oils but not so much for other oils.

緒 言

海産動物油が不快なる臭気を有することは之が利用上最大の欠点であり、改善を要望される処至大である。従つてその脱臭法につき研究考案せられたもの古来枚挙にいとま無き所以である。現在最も広く行はれている水素添加法は脱臭と共に硬脂を得るもので石鹼マルガリン等の原料製造法としては殆んど完璧と云えるも製品が固体又は軟質状態となるから用途によつては不向の場合もある。之に次で良く知られている脱臭法は重合法である、而てこの方法では脱臭の程度が完全でなく且時日の経過と共に比較的短時に臭味の戻りを見るのを欠点とする。著者は家庭の食用油を目標として液体油のまま脱臭し、而も長期間変質の憂無き製品を得んと欲し、重合法を基盤として海産動物油の脱臭法を考究した、実験に当り先づ加熱と重合との關係を検討したるに、加熱の初期に於て頗る容易に短時間内に重合反応が進行することを知りたるが故、重合と水添との併用による脱臭法を合理的と認めて試験を重ねた。その結果は所期の目的に近づき得たと信ずるに至つたから茲に成績を報告する次第である。

※ 水産講習所研究業績 第175号.

実 験 の 部

(1) 実 験 方 法

海産動物油をそのまま高温に加熱すれば、多くは著しく着色濃化し淡色の重合油を得難いから、原料油は先づ苛性ソーダ及び酸性白土を用い脱酸脱色を行つた後試験に供した。試料油約 250 g を 300 cc 容エルレンマイヤーフラスコに採り、電熱器上加熱し温度の上昇と共に油面が上りてその表面積を漸減し、所定の温度に達した時は、油面がフラスコの首部に至り、以つて空気との接触面を成るべく狭小ならしめた。而して油温を同一温度に一定時間保持する場合は電圧調整器を用い $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 以上の変化なき様調節につとめた。斯く注意して加熱し反応途中に於ても数段階に亘り分析試料を採り、之を酸価、沃素価及屈折率の測定に供し、加熱最後の試料を以て上記の外驗化価、比重、粘度及び色調を試験して反応進行の状態を観察した。加熱途上に於て分析試料を採るには所定の温度に達した時スポイトを用い約 10 g を速迅に採取した。加熱時間を計上するに当つては 200°C 以下の温度は短時間内には重合反応に殆んど影響なきものと見做し、加熱及び放冷途中共に 200°C 以上に在つた時間を以て加熱時間として記載した。

水素添加は重合油約 100g を採り常圧攪拌法により処理し、最初は触媒として市販還元ニツケル、担体として活性白土及び活性炭を用い、後に至りラネーニツケルを触媒に使用した。水添温度は還元ニツケルの場合は 150°C から水素の通気を始め 185°C を標準とし、ラネーニツケルに於ては 120°C から水素の吹込みを始め 135°C を標準として処理したから水添温度は記載を略し、温度欄に触媒の使用量を示した。

(2) 実 験 結 果

実験結果は次記諸表の如し。略字は次の通りである。

P : Polymerization H : Hydrogenation A.V. : Acid value

Ni : Reduced nickel R.Ni : Raney nickel I. V. : Iodine value

C : Active carbon E : Activated clay S. V. : Saponification value

Wijs 溶液による沈澱有無の表現方法は沈澱の明かに認められるものを +, 僅微に混濁するものを \pm , 全然澄明なものを - とした。

Table 1. Properties of the original and the polymerized mackerel oils.

No. of Sample	Conditions of polymerisation		A. V.	I. V. (Wijs)	Ppt by Wijs' soln	Sp. gr. d_{15}^4	Ref. Index n_D^{20}	Viscosity (Redwood Viscosimeter)		Colour (Oshima tintometer)	
	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Time (min)						30 $^{\circ}\text{C}$	50 $^{\circ}\text{C}$	Yellow	Red
Refined original oil			0.13	169.0	+	0.9276	1.4805	158	88	8	7
I	200~300 (a)	45	0.77	136.2	—		1.4835				
	300 (b)	30	2.01	110.5	—		1.4853				
	300 (c)	60	3.42	102.8	—		1.4862				
	300 (d)	90	4.63	96.2	—	0.9557	1.4870			7	6
II	200~250	80	0.77	134.7	—		1.4840				
	290	30	1.42	116.0	—		1.4850				
	290	60	2.17	107.3	—		1.4860				
	290	90	2.89	101.5	—	0.9547	1.4865			8	6

III	200~280	54	0.50	151.0	+	0.9488	1.4830				8	7		
	280	30	0.85	128.4	-		1.4841							
	280	60	1.16	118.7	-		1.4852							
	280	90	1.51	112.9	-		1.4860							
IV	200~280	34	0.62	151.0	+	0.9456	1.4826				732	298	9	7
	280	30	0.87	131.6	-		1.4842							
	280	60	1.22	120.2	-		1.4850							
V	200~270	54	0.33	156.3	+								9	7
	270	30	0.54	140.4	+									
	270	60	0.68	129.8	-									
	270	90	0.83	122.1	-									
VI	200~270	49	0.28	155.2	+								9	8
	270	30	0.54	137.8	±									

試料I号(a)は室温から加熱し300°Cに達した時スポイトを以て分析試料を採つたものである。沃素価の測定に際し wijs 溶液により沈澱を生じなかつた故該試料油の重要成分を為す高度不飽脂肪酸の大部分が低度不飽和酸に変化している事を知つた。(b)及び(c)は300°Cに達して後同温度に夫々30分及び60分保温したもから(a)同様に分析試料を採取したもの、(d)は300°Cで90分保温した後電熱器から容器を卸し自然放冷したものである。第1表の試験当時は放冷中に於ける反応度進行を軽視し放冷に費した時間を計上しなかつた。(a),(b),(c),(d)の順に沃素価降下の割合が低下していることを知り得るその他の試料各号に就ても同様である。即ち重合反応の速度は加熱の初期に於て著しく速くであり、加熱時間の延長と共に反応速度を緩めることが判然する。

Table 2. Properties of the original, the polymerized and the hydrogenised mackerel oils.

No. of Sample	Conditions of treatment		A. V.	I. V. (Wijs)	Ppt by Wijs' soln	S. V.	Sp. gr. d ₄ ¹⁵	Ref. Index n _D ²⁰	Viscosity (Redwood Viscosimeter)		Colour (Oshima tintometer)	
	Temp (°C)	Time (min)							30°C	50°C	Yellow	Red
Refined original oil			0.18	167.5	+	189.70	0.9274	1.4800	150	86	10	0
I	P	200~250	8	0.36	165.5	+	0.9358	1.4802	313	144	8.5	7
		250~280	5	0.63	159.9	+		1.4812				
		280~290	3	0.83	155.8	+		1.4817				
		290~300	2	1.02	150.7	+		1.4822				
		300~200	11	1.52	141.7	+		1.4830				
	H	Ni 1.0%	120	1.32	139.5	±	1.4827					
II	P	~200	18	0.26	166.9	+	188.50	1.4802	332	154	9	7
		200~250	9	0.33	165.5	+		1.4804				
		250~280	11	0.81	156.2	+		1.4814				
		280	15	1.32	141.0	+		1.4829				
		280~200	13	1.36	139.0	±		1.4829				
	H	Ni 0.9%	120	1.33	138.7	±						
		Ni 0.9%	180	1.35	136.9	-						
III	P	200~280	23	0.68	152.7	+	0.9396		464	201		
		280	30									
	280~200	12	1.13	128.9	-							
H	Ni 0.7%	65	1.23	127.6	-							
IV	P	200~280	25	0.86	151.3	+	0.9355		326	147		
		280	10									
	280~200	12	0.95	142.4	+							
H	Ni 1.0%	210	1.11	133.2	±							

V	P	200~280	14	0.65	157.7	+	0.9341	290	135		
		280	10	0.93	146.1	+					
		280~200	12	1.04	143.7	+					
H	Ni 0.9%	180	0.96	140.9	+						
VI	P	200~250	28	0.42	160.8	+	0.9335	253	122		
		250	30	0.54	154.0	+					
		250	60								
		250~200	10	0.70	148.3	+					
	H	Ni 0.5%	90	0.70	144.3	+					

第2表の成績は第1表の場合よりも更に急熱したもので試料I号中200°Cから、300°C迄18分で達せしめたの、重合程度を第1表I号(a)即ち同等の温度上昇に45分を費したものと比較して稍近い結果となり、而も放冷中に沃素価の低下を示した事は注目に値する処である。軽度重合の後普通の還元ニツケルを触媒として軽度に水添を行つたものは著しく脱臭するも尚ほ魚臭及び重合臭を僅に残し食用に適しない。而て水添による脱臭効果は重合温度と関係なく試料各号共同様であった。

重合反応の進むに従い沃素価、鹼化価は減少し、酸価、比重、屈折率、粘度は増大し、色調は加熱の程度により原油と同等又は濃色或は淡色となる。要するに300°C附近まで急熱しその温度に数分間保温するが如き程度の重合では食用として好ましからぬ変化は生じない。

Table 3. Properties of the original, the polymerized and the hydrogenised young herring oils.

No. of Sample	Conditions of treatment			A. V.	I. V. (Wijs)	Ppt by Wijs' soln	S. V.	Sp. gr. d ₁₅ ⁴	Ref. Index n _D ²⁰	Viscosity (Redwood Viscosimetr)		Colour (Oshima tintometer)				
	Temp. (°C)	Time (min)	30°C							50°C	Yellow	Red				
Refined original oil				0.27	152.1	+	189.3	0.9243	1.4783	170	90	7	5.5			
I	P	200~250	5	0.30	151.1	+	184.9	0.9406	1.4785	627	261	8	6			
		250~280	3	0.45	148.4	+			1.4787							
		280~300	6	0.93	137.2	+			1.4797							
		300	5	1.32	127.3	—			1.4805							
		300	15	1.76	112.3	—			1.4815							
		300	30	2.12	107.8	—			1.4822							
	300~200	14	2.43	106.3	—	1.4822										
H	Ni 0.3% E 0.3%	150	2.43	102.4	—			1.4815	646	268						
II	P	200~250	5	0.31	151.7	+			1.4784	422	240	8	6			
		250~280	5	0.60	147.3	+			1.4789							
		280~300	7	1.19	135.0	+			1.4801							
		300	5	1.56	126.1	—			1.4807							
		300	10	1.75	119.9	—			1.4809							
	300~200	14	1.80	118.0	—	1.4811										
H	Ni 0.5%	150	1.75	113.9	—			1.4805								
III	P	200~250	4	1.00	139.4	+			1.4800							
		250~280	3											1.4808		
		280~300	4												1.4808	
		300	5													
300~200	11	1.50	126.2	—	0.9319	1.4808	328	154	8	6						
IV	P	200~250	5	1.01	142.6	+										
		250~290	9											1.49		
		290	5												1.63	
		290	5													1.68
		290	5													
290~200	13	1.68	122.5	—	0.9339	353	171									

V	P	200~280	12	0.68	146.2									
		280	10	1.15	137.9									
		280	20	1.35	131.2	±								
		280	30											
		280~200	11	1.58	125.0	—		0.9338		345	158			
VI	P	200~270	9	0.48	148.9	+			1.4788					
		270	15	0.98	140.7	+			1.4795					
		270	30	1.12	134.1	+			1.4799					
		270	45	1.32	128.5	±			1.4800					
		270	60											
	270~200	10	1.38	122.6	—	186.8	0.9326	1.4810	383	172				
	H	Ni 0.5%	150	1.30	122.3	—			1.4810	381	175			
Ni 0.5% E 0.5%		150	1.30	120.7	—			1.4810						
VII	P	200~250	6	0.33	151.3	+			1.4781					
		250	30	0.71	145.1	+			1.4790					
		250	60	0.87	139.7	+			1.4793					
		250	90	0.99	136.3	+			1.4799					
		250	120											
	250~200	8	1.04	131.4	+			1.4801						
	H	Ni 0.4%	180	0.97	130.3	±			1.4805					
Ni 0.4%		150	0.92	130.2	±		0.9309	1.4804	295	139	8	6		
VIII	P	200~250	6	0.37	151.4	+			1.4785					
		250	60	0.95	140.5	+			1.4798					
		250	120	1.07	132.7	+			1.4806					
		250	150											
		250~200	8	1.14	128.1	±	187.1	0.9314	1.4808	335	152	8	6	
	H	Ni 0.5%	150	1.32	125.7	—								

第3表小練油に於ても重合の進行状態及び脱臭の程度は前表鯖油の場合と特に異なる点を認めず。

Table 4. Properties of the original, the polymerized and the hydrogenised "hoshizame" oils.

No. of Sample	Conditions of treatment			A. V.	I. V. (Wijs)	Ppt by Wijs' soln	S. V.	Sp. gr d ₄ ¹⁵	Ref. Index n _D ²⁰	Viscosity (Redwood Viscosimetr)		Colour (Ostima tintometer)	
	Temp. (°C)	Time (min)	30°C							50°C	Yellow	Red	
Refined original oil				0.12	181.5	+	186.1	0.9290	1.4822	144	82	7	7
I	P	200~250	5	0.19	179.4	+			1.4822				
		250~280	4	0.34	175.2	+			1.4830				
		280~300	8	0.72	155.9	+			1.4848				
		300	5	1.08	142.4	+			1.4857				
		300~200	14	1.21	137.0	—	185.6	0.9422	1.4860	476	211	9	7
H	Ni 0.25%	120	1.05	134.6	—					505	217	8	6
	Ni 0.28% C 0.5%	120	1.13	135.6	—							8	7
II	P	200~250	16	0.29	178.1	+							
		250~280	12	0.55	168.8	+							
		280~300	11	0.88	147.5	+							
		300~200	15	1.10	141.0	—		0.9415		444	182	9	7
	H	Ni 0.1% C 0.5%	120	1.15	138.0	—							7
Ni 0.2% C 0.5%		120	0.96	137.9	—							7	6

III	P	200~280	36	0.64	159.8	+	0.9484	657	296	9	7		
		280	10	0.83	149.9	+							
		280	20	0.98	140.7	-							
		280	30	1.17	134.6	-							
		280	40	1.33	128.7	-							
	280~200	14	1.37	126.5	-								
H	Ni 0.3% C 0.5%	120	1.25	126.3	--	7	5						
	Ni 0.3% C 0.5%	60	1.35	126.9	-	8	6						
IV	P	200~280	24	0.58	166.8	+	182.50.9407	421	186	9	7		
		280	10	0.75	156.6	+							
		280	25	0.95	144.1	±							
		280~200	12	1.04	140.4	-							
	H	Ni 0.2%	90	1.02	139.3	-						8	6
		Ni 0.2% C 0.4%	90	1.00	140.1	-						8	6
V	P	210~260	15	0.38	177.1	+	0.9420	440	193	9	7		
		260	30	0.64	164.4	+							
		260	60	0.85	152.9	+							
		260	90	1.01	144.3	±							
		260~200	9	1.01	142.6	±							
	H	Ni 0.5%	120	0.97	141.3	-						7	5
Ni 0.5% C 0.4%		120	0.97	141.5	-	8	6						
VI	P	200~300	13	1.22	142.5	-							
		300	5										
	300~200	12											
H	R.Ni 1.0%	120	1.11	141.3	-								
VII	P	200~280	39	1.50	131.4	-							
		280	40										
	280~200	10											
H	R.Ni 1.0%	180	1.39	130.0	-								

Table 5. Properties of the original, the polymerized and the hydrogenised sardine oils.

No. of Sample	Conditions of treatment		A. V.	I. V. (Wijs)	Ppt by Wijs' soln	S. V.	Sp. gr. d ₄ ¹⁵	Ref. Index n _D ²⁰	Viscosity (Redwood Viscosimetr.)		Colour (Oshima tintometer)	
	Temp. (°C)	Time (min)							30°C	50°C	Ye low	Red
Refined original oil			0.19	180.4	+	190.4	0.9303	150	83	7	6	
I	P	200~280	9	0.57	173.7	+	189.4	0.9433	450	195	7	6
		280~300	3	1.27	162.9	+						
		300	5	1.83	146.8	±						
		300~200	14	2.48	140.2	--						
	H	Ni 0.2%	120	2.20	137.3	-						
Ni 0.2% C 0.3%		120	2.22	137.2	-							

II	P	200~300	13										
		300	5										
		300~200	13	2.54	140.9	—		0.9420		444	203	7	6
	H	Ni 0.3%	120	2.40	138.7	—							
		Ni 0.4%	150	2.41	139.0	—							
III	P	200~250	6	0.31	179.0	+							
		250~290	14	1.63	158.3	+							
		290	10	1.96	142.1	—							
		290~200	14	2.02	137.7	—	188.8	0.9448		506	216	7	5.5
	H	R.Ni 0.9%	120	1.86	135.9	—							
		R.Ni 0.9%	120	1.91	136.3	—							
IV	P	200~260	18	0.56	173.9	+							
		260	30	1.06	160.1	+							
		260	60	1.39	156.7	+							
		260	90										
		260~200	10	1.66	140.1	—		0.9455		529	237	7	5.5
	H	R.Ni 1%	150	1.85	138.4	—							
V	P	200~250	10	0.39	177.1	+							
		250	30	0.91	169.5	+							
		250	60	1.21	161.1	+							
		250	90	1.44	155.2	+							
		250~200	9	1.44	153.8	+	189.2	0.9388		304	141	7	5
	H	R.Ni 0.8%	120	1.29	150.2	+							
		R.Ni 0.8%	120	1.24	149.2	+							

第4表星鮫油及び第5表鱈油の試験成績も前掲諸表の成績と同様であるが、Raney nickelを触媒として水添したものは脱臭効果甚だ良好である。

なお両表共屈折率の空欄は屈折計の不調によるものである。

Table 6. Properties of the original, the polymerized and the hydrogenised herring oils.

No. of Sample	Conditions of treatment		A. V.	I. V. (Wijs)	Ppt by W js' soln	S. V.	Sp. gr. d ₄ ¹⁵	Ref. Index n _D ²⁰	Viscosity (Redwood Viscosimetr)		Colour (Oshima tintometer)	
	Temp. (°C)	Time (min)							30°C	50°C	Yellow	Red
Refined original oil			0.38	97.9	—	186.5	0.9163	1.4717	223	107	9	7
I	P	200~250	4	0.41	97.0	+		1.4720				
		250~280	4	0.60	95.6	+		1.4722				
		280~300	8	1.11	90.3	—		1.4725				
		300	5	1.33	88.3	—		1.4728				
	300~200	12	1.35	87.4	—	185.9	0.9192	1.4728	288	136	9	7
	H	Ni 0.3% E 0.3%	150	1.28	85.0	—		1.4725				
Ni 0.3% E 0.3%		120	1.28	85.6	—		1.4727	297	136			
II	P	200~250	5	0.45	97.3	+		1.4720				
		250~300	17					1.4728			9	7
		300~200	12	1.22	89.1	—		1.4728				
	H	Ni 0.25%	120	1.15	85.5	—		1.4725				
Ni 0.25%		150	1.13	87.1	—							

III	P	200~250	4	1.12	89.8	—							
		250~280	4										
280~300		7											
300~200		12											
H	Ni 0.25%	150	1.06	88.9	—								
	Ni 0.17%	120	1.05	88.7	—								
IV	P	200~250	9	1.19	89.5	—			0.9201	291	146	8	6.5
		250~280	8										
280~300		8											
300~200		17											
H	R.Ni 0.9%	120	1.29	86.5	—								
	R.Ni 0.9%	120	1.28	86.5	—								
V	P	200~250	7	1.32	88.7	—							
		250~280	9										
280~300		9											
300~200		13											
H	R.Ni 0.5%	180	1.25	87.3	—								
	R.Ni 0.8%	180	1.31	87.4	—								
VI	P	200~250	6	0.92	94.9	+							
		250~280	8										
280		30											
280~200		12											
H	R.Ni 0.8%	120	1.40	85.5	—								
	R.Ni 1.0%	120	1.29	85.2	—								
VII	P	200~250	7	0.44	96.6	+							
		250	60	0.88	93.3	±							
250		90	0.93	92.0	—								
250		120											
H	Ni 0.3%	120	0.84	88.1	—								
	E 0.3%	120	0.73	84.7	—								
VIII	P	200~250	11	0.47	96.8	+							
		250	60	0.91	93.2	±							
250		90											
250~200		8	0.97	91.3	—								
H	Ni 0.25%	120	0.92	90.5	—								
	E 0.25%	120	0.95	90.2	—								

* F. Ni. は flake nickel である。

Table 7. Properties of the original, the polymerized and the hydrogenised whale oils.

No. of Sample	Conditions of treatment		A. V.	I. V. (Wijs)	Ppt by Wijs' soln	S. V.	SP. gr. d ₄ ¹⁵	Ref. Index n _D ²⁰	Viscosity (Redwood Viscosimetr)		Colour (Oshima tintometer)	
	Temp. (°C)	Time (min)							30°C	50°C	Yelloww	Red
Refined original oil			0.14	107.7	+	194.7	0.9204	1.4718	185	96	9	8

I	P	200~250	7	0.17	106.9	+			1.4723				
		250~280	8	0.35	105.5	+			1.4726				
280~290		4	0.47	103.6	+			1.4728					
290~300		3	0.68	101.3	+			1.4728					
300		10	1.12	96.0	-			1.4732					
300~200		12	1.13	95.3	-	194.4	0.9245	1.4733	250	124	9	7	
H	Ni 1.0%	90	1.09	93.6	-			1.4731					
	Ni 1.0%	120	1.33	94.2	-			1.4731					
	E 1.0%												
II	P	200~250	7	0.22	107.4	+			1.4724				
		250~280	6	0.42	105.7	+			1.4724				
		280~300	6	0.74	102.4	+			1.4726				
		300	10	1.25	97.0	-			1.4732				
		300~200	13	1.32	96.1	-		0.9241	1.4732	250	123	9	7
	H	Ni 0.8%	120	1.39	95.1	-			1.4732				
Ni 0.5%		120	1.57	95.4	-			1.4734					
E 0.5%													
III	P	200~300	18										
		300	10										
		300~200	14	1.53	94.5	-							
	H	Ni 1.0%	60	1.47	94.3	-							
Ni 0.5%		180	1.58	94.0	-								
IV	P	200~250	6	0.17	106.8	+			1.4723				
		250~270	5	0.27	106.5	+			1.4723				
		270~290	8	0.52	103.4	+			1.4725				
		290	15	0.93	97.0	-			1.4733				
		290~200	12	1.03	96.9	-			1.4733			9	7
	H	E 2.0%	120	1.81	95.8	-			1.4733			8.5	7
E 2.5%		120	1.94	95.5	-			1.4733			8.5	7	
V	P	~200	16	0.15	107.5	+			1.4718				
		200~250	6	0.18	107.5	+			1.4718				
		250~280	7	0.34	105.5	+			1.4723				
		280	15	0.71	100.6	+			1.4728				
		280	30		97.6	-			1.4730				
		280~200	10	0.96	96.9	-	194.5		1.4731			9	6.5
	H	Ni 0.5%	90	1.16	95.8	-			1.4731			8.5	7
		E 1.0%											
VI	P	200~250	6	0.21	107.2	+			1.4723				
		250~270	6	0.30	106.2	+			1.4725				
		270	15	0.56	103.2	+			1.4729				
		270	30	0.70	100.9	+			1.4731				
		270~200	11	0.70	100.3	±		0.9227	1.4731	221	109	9	7
H	E 2.0%	120	1.38	99.8	±			1.4731					
	Ni 0.1%	120	1.13	99.8	±			1.4731					
	E 0.5%												
VII	P	200~300	21										
		300~200	12	1.16	92.4	-							
H	R.Ni 0.7%	120	1.15	90.9	-								

VIII	P	200~280 280~200	12 10	0.99	94.8	—							
	H	R.Ni 0.7%	180	0.88	93.5	—							

第6表練油, 第7表鯨油は海産動物油としては低沃素価の種類に属するから, 従つて加熱による沃素価降下の数値が他の前掲魚油に比し著しく小であることは当然であるも, 重合反応の進行状態には別に異変を認めない。而て水添による脱臭は他の魚油と異り還元ニツケルを触媒とする場合にも満足に近い結果を認められ, ラネーニツケルを使用した時は更に一層優良な成績が得られた。

Table 8. Properties of the original, the polymerized and the hydrogenised Antarctic whale oils.

No. of Sample	Conditions of treatment			A. V.	I. V. (Wijs)	Ppt by Wijs' soln	S. V.	Sp. gr. d ₄ ¹⁵	Ref. Index n _D ²⁰	Viscosity (Redwood Viscosimetr)		Colour (Oshima tintometer)	
	Temp. (°C)	Time (min)	30°C							50°C	Yellow	Red	
Refined original oil				0.23	112.6	+	195.1	0.9203	1.4727	179	92	9	8
I	P	200~250	7	0.24	112.1	+			1.4727				
		250~280	7	0.45	109.5	+			1.4730				
		280~300	11	0.93	102.4	—			1.4737				
		300	10	1.31	96.3	—			1.4741				
		300~200	14	1.38	95.2	—	194.5	0.9263	1.4743	278	133	10	0
	H	Ni 0.5%	120	1.36	93.1	—			1.4739	285	135	10	8
		Ni 0.5%	180	1.38	89.1	—			1.4734	297	137	10	8
II	P	200~250	4	0.29	111.3	+			1.4728				
		250~280	4	0.46	108.7	+			1.4731				
		280~300	4	0.87	105.3	+			1.4736				
		300	10	1.26	97.3	—			1.4741				
		300~200	13	1.54	96.7	—	194.5	0.9250	1.4743	267	128		
	H	Ni 0.4%	150	1.50	94.3	—			1.4735				
III	P	200~250	28	0.35	110.8	+			1.4734				
		250~280	16	0.46	107.0	+			1.4737				
		280~300	20	1.01	97.0	—			1.4744				
		300	20	1.84	89.8	—			1.4749				
		300~200	20	1.93	89.3	—		0.9290	1.4749	338	151	10	8
	H	Ni 0.5%	150	1.88	83.3	—			1.4745				
IV	P	200~250	4	0.26	111.7	+			1.4727				
		250~280	12	0.56	107.6	+			1.4730				
		280	10	0.70	104.3	+			1.4735				
		280	30										
	H	280~200	10	1.02	97.8	—	194.3		1.4740				
		Ni 0.3% E 0.3%	150	1.93	95.0	—			1.4739				
		Ni 0.2% E 0.2%	150	1.91	96.8	—			1.4739				

第8表南氷洋鯨油は還元ニツケルを触媒とした場合のみで試料を消費しつくしたためラネーニツケルを試験するに至らなかったが同様の結果を得られることは疑無き処である。

要 約

海産動物油物を重合法と水添法との併用により脱臭せんとして数種の魚油及び鯨油につき試験

を行つた。

著者は先づ海産動物油の加熱初期に於ける重合反応の進行状態を検討した。その結果魚油及び鯨油を急激に加熱すれば250°C位から重合反応が顕著となり、それより温度の上昇するにつれ刻々に反応速度を増し、油温が約300°Cに達した時には油の重要成分をなす高度不飽和脂肪酸の大部分が既に低度不飽和脂肪酸に変化している事が判明し、この程度の重合に要する時間は頗る短少であることを知つた。この事実に基き試料油に先づ軽度の重合を施し、次に沃素価の低下を僅少に止める如く水添を行つた。触媒として普通の還元ニッケルを用いた場合は鯨油及び鯨油以外の魚油にあつては脱臭程度尙ほ不完全であるが、ラネーニッケルを用いれば魚油鯨油共に微かに重合臭を残すも魚臭は全く感知し得ないまでに脱臭される事を確認した臭味の戻りについては沃素価の最も高い鱈油の場合満5カ月を経過したに過ぎざる今日明言は出来ぬが現在何等の異常を認めぬから更に長期の保蔵性を予想する。従つて他の沃素価のより低い魚油及鯨油は同等またはより以上の保存に堪えるものと考察する次第である。