

# 魚油のエタノリシスによる脂肪酸 エチルエステル生成条件について

保田正人・上田泰司・山添義隆

## Studies on the Productive Condition of Ethyl-ester of Fatty acid from the Fish oil by Ethanolysis

Masato YASUDA, Taisi UEDA and Yositaka YAMAZOE

脂肪酸エチルエステル化法は一般に脱水反応又はアルコリシスによるものであり、夫々長所短所をもつものであるが、後者は低温で短時間内に脂肪より脂肪酸を経る事なく直接エステルの得られる点が非常に優れている。

アルコリシスによる工業的製造方法は各種の油脂について反応条件、反応機構、生成物の諸性質等の詳細について報告<sup>1)</sup>があるが、魚油については特許関係もあって反応条件の公表されているものが少ない。

我々は魚油処理の一部にアルコリシスを利用する考えで、エタノールを比較的多量に使用した場合の反応条件を検討してみた。

### 実 験 方 法

今井等<sup>2)</sup>は大豆油のエタノリシスに対するエステル化率測定法としては屈折率による一般の常法に従っているが、魚油については反応液の放置によるグリセリン層の分離が不良な為、硫酸を加えた後水洗を行い、グリセリンの回収率よりエステル化率を求めている。この方法は非常に煩雑な為、反応条件を変える事によって屈折率による測定の可否を検討した結果、充分可能な事を認めたのでその方法に従って実験を進めた。

試料としてはほっけ油(鹼価194, 沃素価162)を使用した。(以下魚油と呼ぶ)

試料を温度計、攪拌機を備えた三口フラスコに入れ、温浴中に保ち、苛性ソーダ・アルカリ性エタノールの一定量を加え、一定温度で激しく攪拌する。一定時間反応を行った後、他の一口より内容液の一部を抽出し、約10倍量の水を加えて反応を止め、浮上する油脂及びそのエステルの混合物をエーテルをもって抽出し、抽出液を2~3回水洗、石鹼分を完全に除き、芒硝で脱水後エーテルを揮散して測定試料とした。

試料のエステル化率はグリセリッドとそのエチルエステルとが屈折率において差を示し、両者の混合物が混合比に従って直線的な変化をする性質を利用し、アッペの屈折計を用いて屈折率を測定する事によって求めた。

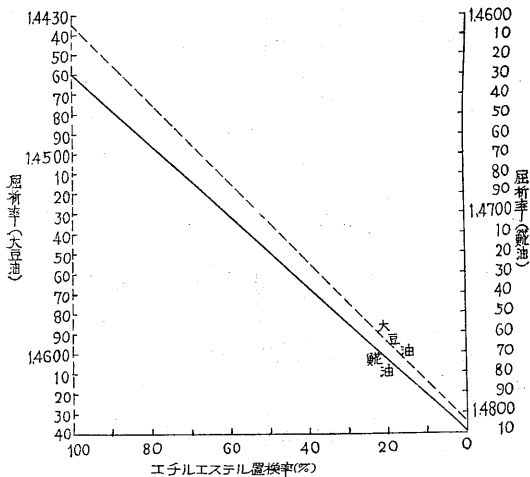
### 実 験 成 績

#### 1. エステル化率測定用屈折率検量線

試料に苛性ソーダ・アルカリ性エタノールを過剰に加え攪拌しながら40°Cに保ち、エステル置換を出来るだけ完全に行い、エチルエステルを製取した。このエステルと試料魚油を一定の重量比に混合し、それ等の

屈折率を測定した結果は Fig. 1 の如くである。尚比較試料として大豆油についても同様の方法を試みた。

Fig. 1 エステル化率測定用屈折率検量線



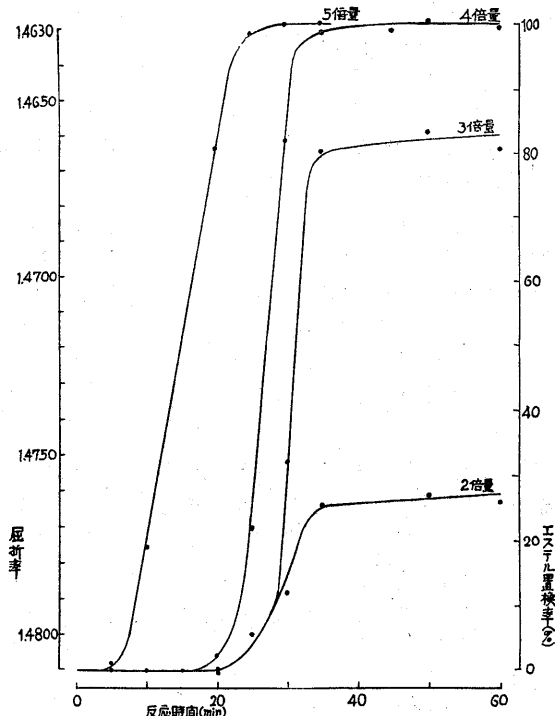
魚油の屈折率は 1.4810, 同エチルエステルは 1.4630を示し, それ等の混合比と屈折率の変化の間には直線の関係が成立した。大豆油の場合は 1.4635, 同エチルエステルが1.4435と屈折率は魚油とは異なるが, 混合比による変化はほとんど同じであった。即ちエステル含有量が10%増加する毎に魚油では0.0018, 大豆油では0.0020の屈折率の減少がみられる。

2. エタノール使用量と反応速度との関係

大豆油その他比較的低級脂肪酸の多い油脂のアルコリスでは使用するアルコール量は油脂量に対し比較的少量でも差支えないが, 不飽和高級脂肪酸の多い魚油ではかなり多量使用しなければ反応の促進されない恐れがある。またアルコール量が少ないと, 反応液の粘度が高く, 強固な乳化状態となって, エステルの分離が不可能となる為, 多量のアルコールが必要となる。一般にエタノリスを行う場合, 使用するエタノール量は油脂量の100~20%重量即ち理論量の 10~1.5 倍量の範囲であるが, 魚油の場合には上記のような理由から理論量の10 倍量以上を必要とするようである。本実験の試料は鹼化価より換算するとグリセリッドの概算分子量は866となる故, エタノールの理論量は試料100g に対し約16g となる。この為エタノール使用量は油脂重量に対し 2 倍以上 (理論量として約12倍量に相当) を使用する事とした。

触媒としての苛性ソーダを試料の2%量, 99%エタノールを試料重量の2 倍, 3 倍, 4 倍及び5 倍量加え, 40°C で反応させた。この場合のエタノール量は理論量に対し 夫々12倍, 18倍, 24倍及び30倍量に相当している。その結果は Fig. 2 に明かな如く, 2 倍量においては35分間で30%弱がエステル置換されたにすぎず, 以後ほとんど反応は進行しない。エタノール使用量が増すと共にエステル置換量は増加し, 反応もまた迅速に行われるようになるが, 5 倍量においては25分で反応が完結し, 4 倍量ではこれより約10分長くなる。

Fig. 2 エタノール量と反応速度との関係

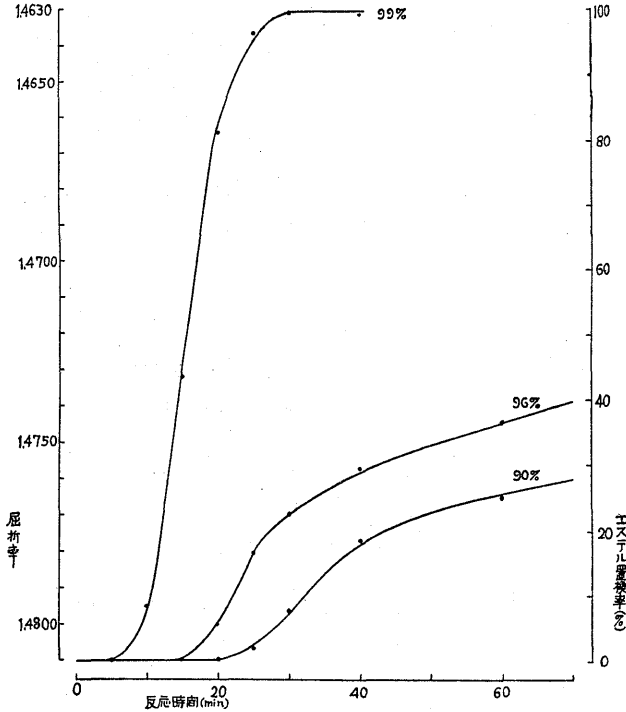


3. エタノール濃度と反応速度との関係

エステル化反応が一種の脱水反応である為, エタノールの濃度は著しく反応速度に影響する。一般にアルコリスにおいては 95%以上の高濃度のものが使用される。この関係を見る為, 苛性ソーダを試料重量の 2%, 90%, 96%, 99%のエタノールを試料重量の5 倍量加え, 40°C で反応させた。その結果は Fig. 3 の如くである。96%以下ではエステル置換は極めて緩慢であ

反応条件 EOH濃度: 99%  
EOH 量: 試料重量の2, 3, 4, 5倍量  
NaOH 量: 試料重量の2%量  
反応温度: 40°C

Fig. 3 エタノール濃度と反応速度との関係



反応条件 EOH濃度：90, 96, 99%

EOH 量：試料重量の5倍量

NaOH 量：試料重量の2%量

反応温度：40°C

と、反応の促進及び完結にとって有効であるが、一方石鹼の生成量を多くする欠点がある。この点を見る為、99%エタノールを試料重量の5倍量と苛性ソーダを試料重量に対して1, 1.5及び2%量加えたものについて40°Cで反応させた、苛性ソーダ量は試料の魚油を完全に鹼化するに要する理論量に対し8, 12及び16%量に相当するものである。その結果はFig.5の如くであった。即ち25分間に1%量では置換率が30%となり、以後反応は進まず、1.5%量では80%の置換に止まるが、2%量ではほぼ完結する。石鹼の生成は高濃度のもの程多くなる事を認めしたが、この範囲ではエステル分離に対し特別の支障は認めなかった。

#### 6. ソーダ石鹼を触媒とした場合の反応速度

苛性ソーダを触媒とすると反応間に生成するソーダ石鹼がエステル置換に対し

り、1時間後にも96%では4割しか置換されていないが、99%のものでは30分間で反応が完結する。

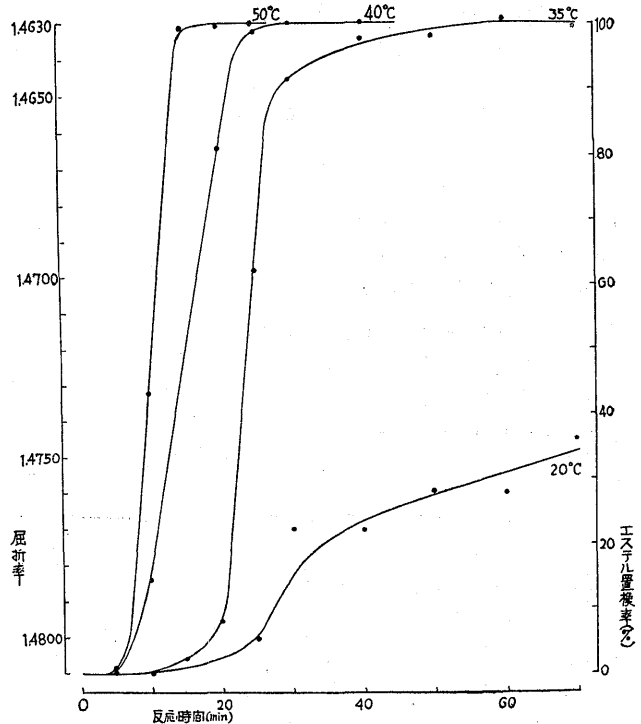
#### 4. 温度と反応速度との関係

温度は反応速度を著しく高めるが、同時に苛性ソーダによる石鹼の生成も多くなる事が考えられる。99%エタノールを試料重量の5倍量、苛性ソーダを2%量加え、反応温度を20, 35, 40及び50°Cに保った場合、Fig. 4の如く20°Cでは明かに反応は緩慢で1時間後においても30%程度の置換率にすぎないが、35°C以上では何れも反応は完結する。然し所要時間は35°Cで60分、40°Cで20分、50°Cになると15分と温度上昇と共に急激に早くなるが、50°Cを越えると石鹼の生成が急激に増し、強度の乳化を示して操作が困難となる。

#### 5. 苛性ソーダ量と反応速度との関係

触媒として苛性ソーダを多量に用いる

Fig. 4 温度と反応速度との関係



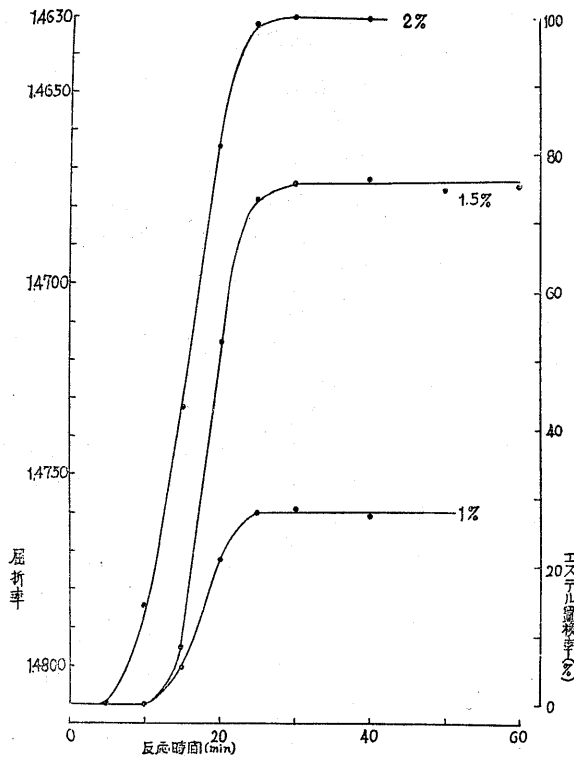
反応条件 EOH濃度：99%

EOH 量：試料重量の5倍量

NaOH 量：試料重量の2%量

反応温度：20°C, 35°C, 40°C, 50°C

Fig. 5 触媒量（苛性ソーダ）と反応速度との関係



反応条件 EOH濃度：99%  
 EOH 量：試料重量の4倍量  
 NaOH 量：試料重量の1, 1.5, 2%量  
 反応温度：40°C

度を必要とするらしく、1時間の反応では90%エタノール、95%エタノールの場合エステル置換率は大豆油の90%及び60%が魚油では40%及び30%と半分に低下している。然し98%以上の濃度のエタノールでは殆んど変化は認められない。

反応温度もやや高温が適するらしく、大豆油の35°Cに対し40~50°Cの範囲を適当としている。

触媒量は大豆油の1.5%に対し、魚油では2%を必要とする。

以上の結果よりみて、魚油のエタノリシスの最適条件は、無水に近いエタノールを理論量の25倍即ち油脂重量の4倍以上使用し、触媒としては苛性ソーダを油脂量の2%加え、40°Cで反応させる必要があり、この程度の条件では大豆油のエステル同様エステルの製取操作も比較的簡単である事が判った。

終りに臨み御校閲をいただいた土屋穰教授に深謝する。

触媒的な意味をもつか否かを見る為、市販の石鹼を添加して反応を行った。反応条件は99%エタノールの5倍量に石鹼を5%及び15%量加え40°Cに加熱した。添加した石鹼量は苛性ソーダ量に換算すると試料魚油に対し前記苛性ソーダ添加量に匹敵する量である。その結果は Fig. 6 に示す。即ち5%添加では反応は全く進まず、75%満加でも100分間に僅かに10%程度が置換される程度で、触媒的な効果は認められなかった。

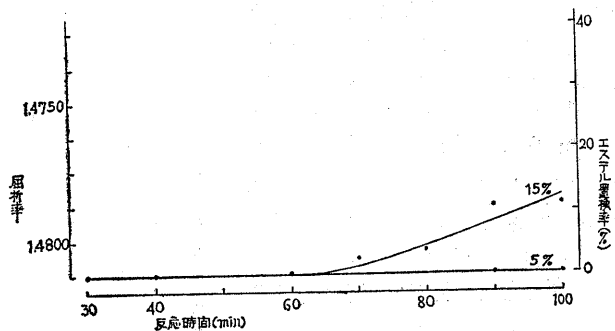
考察及び結論

魚油のエタノリシスは大豆油等に比較すると、同一条件では反応を完結させる事が比較的むずかしく、またエステルの分離も強度の乳化の為やや煩雑となると考えられる。これ等の点をエタノールの大量使用によって再検討してみた。

エタノール量は一般に理論量の10~1.5倍量の範囲で比較的少量使用されており、大豆油では2.5倍量の使用によって35°Cで2時間以内に反応が完結するのに対し、魚油では25倍量以上を使用しないと反応は完結しない。然し所要時間は他の条件が最適であれば比較的速かである。

エタノール濃度も大豆油に比較し、高濃

Fig. 6 触媒量（石鹼）と反応速度との関係



反応条件 EOH濃度：99%  
 EOH 量：試料重量の5倍量  
 石鹼 量：試料重量の5%量 (NaOH換算0.7%量)  
 " 15%量 ( " 2%量)  
 反応温度：40°C

## 文 献

- 1) 東 秀雄：魚粉及魚油，朝倉書店，東京（1949）pp296～303
- 2) 今井怡智郎：農学綜報，3，99（1947）。