



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	おおまつよい草種子油に就いて : 第2報
Author(s)	松田, 敏雄; Matsuda, Toshio
Citation	北海道大學工學部彙報, 6, 161-170
Issue Date	1952-09-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42558
Type	departmental bulletin paper
File Information	6_161-170.pdf



おおまつよい草種子油に就いて

(第 2 報)

松 田 敏 雄

(昭和 27 年 2 月 29 日受理)

The Seed Oil of *Oenothera Lamarchiana* Ser.

(II)

Toshio MATSUDA

In this paper drying properties of the seed oil of *Oenothera lamarchiana* Ser, are investigated in comparison with those of the linseed oil.

Chemical constants such as acid value, saponification value, iodine value, refractive index, water resistance and alkali resistance of the drying films of the two oils are determined at intervals in the course of drying.

I. 緒 言

桐油の場合は一應特別として、油の乾燥性は沃素價の高いものの方が勝れている。おおまつよい草種子油は其の沃素價が比較的低いにも拘らず乾燥性では亞麻仁油に劣らない¹⁾。又桐油と異り、實際の不飽和度より低い沃素價を示す酸もないようである^{2), 3)}。勿論、此の油に含まれている γ -リノレン酸は其の量が僅少のため、充分研究されてはいないから、其の沃素價に対する作用は不明であるが、量から考えて、沃素價への影響は少ない。従つて此の油の乾燥性が不飽和度だけで勝れているのでないと推論出来る。

不飽和酸のエステルを酸化する場合、少量の Trienoic ester の存在がオレイン酸エステル全体の酸化を促進することは已に知られているが、 γ -リノレン酸が同様の作用をしているかどうか不明である。

又第 1 報に述べたように、おおまつよい草種子油の沃素價測定の際のウィイス液の色の變る有様や、そのボイル油及びアセチル化油が、亞麻仁油よりもはるかに短期間に膠化することなどは、この油の乾燥機構が特殊なものであることを物語っている。

原油は石油エーテルを加えた場合の緑褐色の沈澱⁴⁾の生成も普通の他の油には見られない現象である。

著者はこの油の乾燥機構を明かにするために、先ず室内と、戸外の直射日光の下に於ける自然乾燥に就いて實驗を行い、乾燥過程に於ける油脂恒数を測定し、從來の定説との比較を試みた。

II. 実験の部

1. 原油の室内に於ける乾燥

おおまつよい草種子油及び亞麻仁油は第1報と同様に種子を製粉器で粉碎し、ソックスレー式の大型抽出器を用いてベンゾールで抽出、抽出液を無水硫酸ソーダで脱水し、大部分の溶剤を常圧で除いた後、減圧(13 mmHg)で30分間完全に溶剤を除いて製した。

油は $25 \times 75 \text{ mm}^2$ のスライドガラス上に一定量づつ塗布し、真空用デシケーターの中で、塵を除いた空気を通じ乍ら乾燥した。此の実験は昭和26年6月～8月、3ヶ月にわたつて行われた。

おおまつよい草種子油の原油は遂に乾燥するに至らなかつた。外見上の變化は殆どなく、ただ1週間程で其の特臭が全くなくなつた。

亞麻仁油は9日目に乾燥し始め、10日目に指觸乾燥となつた。この方も約1週間で特臭を失つた。

2. 室内乾燥に於ける酸價及び重量の變化

上記の乾燥試験中の酸價及び重量の變化を次の方法で測定した。100 cc のエルレンマイヤーガラスコ(薄手で底部の面積を特別に廣く作つた)の底部に、一定量目的の油を塗布し、これに長短の硝子管を2本付けたゴム栓をし、一方の硝子管から空氣を通して油を乾燥した。一定期間經過後、重量の増減並びに酸價を測定した。結果は第1表及び第2表の如くで、これを圖示すると第1圖で表される。

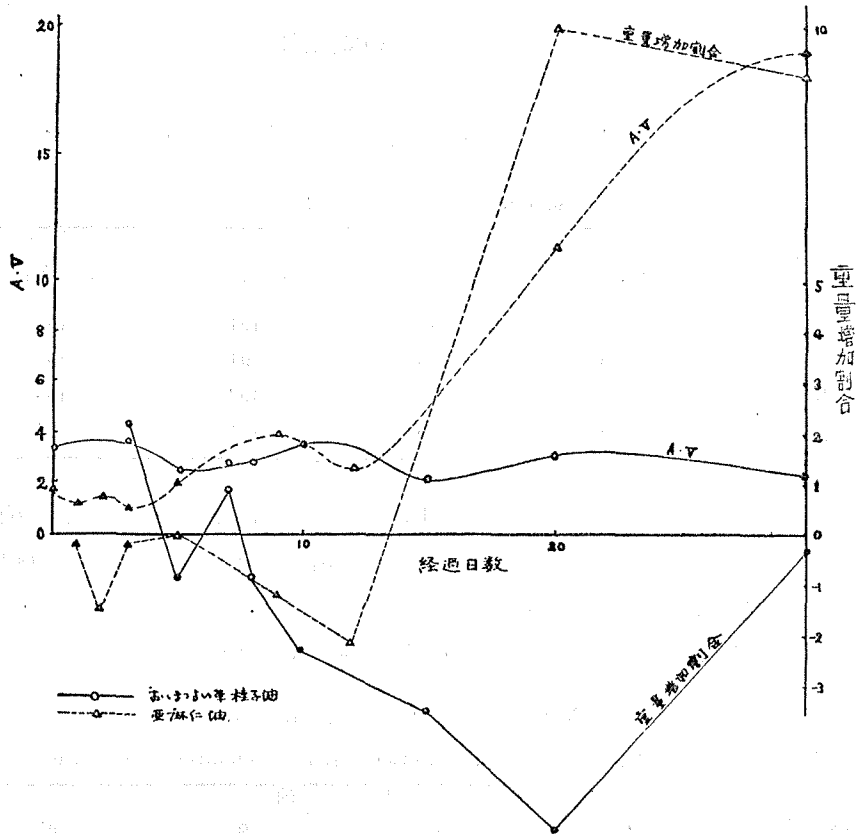
第1表 おおまつよい草種子油の室内乾燥中の變化

経過日数	試料重量 (g)		重量變化		酸 價
	元重量	經過後	増 減	増 減 率	
0					3.42
3	0.0225	0.0230	+0.0005	+2.2	3.81
5	0.0322	0.0319	-0.0003	-0.9	2.54
7	0.0326	0.0329	+0.0003	+0.9	2.94
8	0.0315	0.0312	-0.0003	-0.9	2.93
11	0.0336	0.0328	-0.0008	-2.3	3.06
15	0.0343	0.0331	-0.0012	-3.5	2.20
20	0.0340	0.0320	-0.0020	-5.9	3.17
30	0.0345	0.0344	-0.0001	-0.3	3.26

第2表 亞麻仁油の室内乾燥中の變化

経過日数	試料重量 (g)		重量變化		酸 價
	元重量	經過後	増 減	増 減 率	
0					1.86
1	0.0349	0.0348	-0.0001	- 0.2	1.18
2	0.0581	0.0572	-0.0009	- 1.5	1.46
3	0.0487	0.0486	-0.0001	- 0.2	1.05
5	0.0414	0.0414	0.0000	0.0	2.02
9	0.0399	0.0394	-0.0005	- 1.2	4.04
12	0.0450	0.0440	-0.0010	- 2.2	2.62
20	0.0479	0.0528	+0.0049	+10	10.63
30	0.0552	0.0599	+0.0048	+ 9	19.08

酸價は 1/100N. KOH アルコール溶液を用いて測定した。



第1圖 室内乾燥に於ける酸價及び重量變化

3. 直射日光下に於ける酸價・鹼化價・沃素價・屈折率の變化

(1) 指觸乾燥に至るまでの變化

室内乾燥では數ヶ月放置するも乾燥しないおおまつよい草種子油も、天日乾燥では遅くとも數日間で乾燥する。又強い直射日光の下では數時間で指觸乾燥に至ることも發見した。塗料の戸外に於ける曝露試験は従來多數なされているが、其の化學變化に注目して行つてゐるものは少なく、油脂單獨の場合は極めて稀である。著者は次のような4種の試料を用いて指觸乾燥に至るまでの諸恒數の變化を測定した。實驗方法としては全試料を規定時間乾燥する方法と1試料を乾燥時間を變えて行ふ方法と二つ考えられるが、ここでは前者を採つた。

【試料 I】 おおまつよい草種子油 (原油)

此の試料は抽出したままの原油で、何等の處理も行つていない。

【試料 II】 おおまつよい草種子油 (白土處理油)

此の試料は試料 I を酸性白土で高度處理 (120°C × 1時間) したものである。

【試料 III】 おおまつよい草種子油 (酢酸處理油)

此の試料は試料 I に約半量の氷酢酸を加えて、 $120^{\circ}\text{C} \times 1$ 時間加熱処理して、氷酢酸を除いて製したものである。乾燥速度が短縮されたのを認めたので試料に加えた。

【試料 IV】 亞麻仁油

此の試料は室内乾燥實驗に用いたものと同様、當研究室に於て種子から抽出した。

第3表 試油の諸恒數

試油	恒 數			
	屈折率 n_D^{20}	酸 價	鹼化價	沃素價
I	1.4793	3.42	194	157
II	1.4795	1.35	194	158
III	1.4794	3.32	192	168
IV	1.4800	1.86	194	174

試料は何れも 0.5 cc を、 $10 \times 30 \text{ cm}^2$ の硝子板上に塗布し、これをセロファン張りの除塵枠の付いた長方形の浅い乾燥箱に並べて、一定期間經過後、取り出し、油分を除去した安全剃刀の刃で、試料を集め、所要の化學恒數を測定した。

この實驗は昭和 26 年 7 月～8 月中の氣温の最も高い時期に行われた。

第4表 乾燥試驗 1.

時日 昭26.8.1; 乾燥時間 1 時間; 室温(正午) 29°C ; 氣壓 762.4 mmHg; 關係濕度 68%

恒 數	試 油			
	I	II	III	IV
屈折率 n_D^{20}	1.4818	1.4793	1.4825	1.4800
酸 價	2.4	3.9	3.3	2.0
鹼化價	198	195	197	203
沃素價	154.5	155.8	144.1	157.4

状態: 全部液状, 粘度は可成り上昇した。

第5表 乾燥試驗 2.

時日 昭26.8.10; 乾燥時間 2 時間; 室温(正午) 26°C ; 氣壓 759 mmHg; 關係濕度 78%

恒 數	試 料			
	I	II	III	IV
屈折率 n_D^{20}	1.4862	1.4848	1.4902	1.4892
酸 價	2.6	2.1	4.5	3.9
鹼化價	203	199	238	259
沃素價	136	137.8	98.8	83.4

状態: II は棒が破れて塵が付いた。III は粘度が相當高かつた。

第6表 乾燥実験 3.

時日 昭26.8.3; 乾燥時間 3時間; 室温(正午) 25°C; 気圧 761.3 mmHg;
 関係湿度 86%; (乾燥箱の温度 52.6°C)

恒数	試油			
	I	II	III	IV
屈折率 n_D^{20}	1.4883	1.4852	1.4892	1.4908
酸 價	4.5	3.8	6.2	6.7
鹼 化 價	226	210	247	249
沃 素 價	120.5	126.3	88.1	78.6

状態: I, II はまだ液状, III は可成り粘稠でベンゾールアルコール溶液に溶解困難であつた。エーテルを追加して始めて溶解した。IV も可成り粘稠, 四鹽化炭素への溶解に時間がかかつた。

第7表 乾燥実験 4.

時日 昭 26.8.6; 乾燥時間 4時間; 室温(正午) 29°C; 気圧 757.0 mmHg;
 関係湿度 85%; (乾燥箱の温度 53°C)

恒数	試油			
	I	II	III	IV
屈折率 n_D^{20}	1.4882	1.4912	1.4920	1.4912
酸 價	4.7	7.3	12.5	13.2
鹼 化 價	243	224	274	260
沃 素 價	86.9	72.5	52.5	61.6

状態: I は乾燥し始める。II は液状, III は指觸乾燥, IV は乾燥し始める。屈折率は油をセロファン紙に塗布し, 乾燥せるものをプリズムに張りつけて測定した。乾燥前の試験では, セロファン紙の有無は数値には直接影響なかつた。雲の極めて少ない晴天の日であつた。

第8表 乾燥実験 5.

時日 昭 26.8.7; 乾燥時間 5時間; 室温(正午) 28°C; 気圧 757.6 mmHg;
 関係湿度 78%; (乾燥箱の温度 59°C)

恒数	試油			
	I	II	III	IV
屈折率 n_D^{20}	1.4912	1.4903	1.4918	1.4905
酸 價	9.3	7.4	16.8	12.1
鹼 化 價	256	231	274	268
沃 素 價	83.5	89.4	61.7	66.6

状態: I, II 殆んど乾燥, III, IV は完全に乾燥, 試料が溶剤に溶け難くなり, 酸價・沃素價の測定が困難であつた。

(2) 乾燥皮膜形成後の酸價・鹼化價の變化と耐水性及び耐アルカリ性

試料は(1)の實驗の I と IV を用いた。油脂恒数としては酸價と鹼化價を測定し, 皮膜の耐水性と耐アルカリ性を合せて考えた。

耐水性は化学恒数測定用の試料を作る際に、 $25 \times 75 \text{ mm}^2$ のスライドガラスに同一試料を用いて油膜を作り、一定時日の後、乾燥皮膜のついたスライドガラスを沸騰水中に入れ、皮膜が白化し、水から取出した後、5分間経過しても、復元しなくなつた時間を白化時間とした。

耐アルカリ性も同様に作つた乾燥内膜を1%のNaOH水溶液に浸漬し、皮膜が崩潰し始める時間を採つた。兩試験共2回繰返して測定した。

第9表 乾燥皮膜の酸價・鹼化價及び耐水・耐アルカリ性

試油	時 日						
	10時間	1日(24時間)	3日(92時間)	10日(240時間)	18日(432時間)	30日(720時間)	
I	酸 價	30.4	29.3	28.1	45.5	72	82.1
	鹼 化 價	300	294	272	319	345	358
	耐 水 性	210秒	150秒	180秒	120秒	120秒	120秒
	耐アルカリ性	13分	9分	7分	2.5分	43秒	43秒
IV	酸 價	24.7	21.0	26.5	34.3	65.5	67.8
	鹼 化 價	289	279	280	297	328	340
	耐 水 性	150秒	150秒	150秒	150秒	150秒	150秒
	耐アルカリ性	7分	6分	3分	1分	47秒	45秒

總ての試料は降雨の場合を除き、晝間は外氣に曝し、晴天の時は直射日光の下に置いた。夜間は室内に取入れた。最後には、兩試料とも面荒れて龜裂を生じ、耐アルカリ性の試験のときは、その龜裂部分から侵された。又最後の試料の鹼化價を試験した後、その石鹼を稀硫酸で分解し、遊離酸をエーテルで抽出して、溶剤を除去した所、低級脂肪酸の存在が、その臭氣から明かに推察された。

III. 實驗結果の考察

1. 室内乾燥

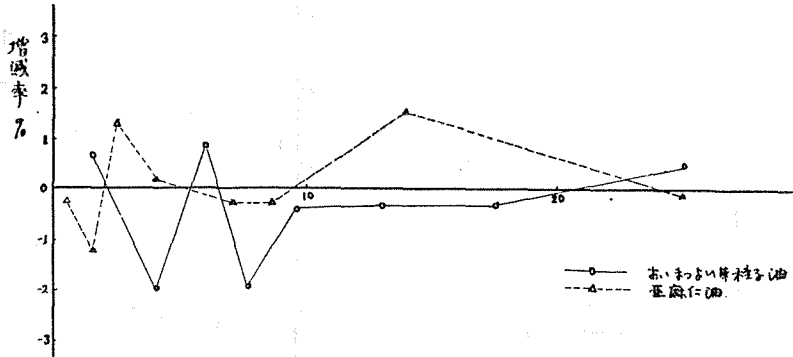
前述の通りおおまつよい草種子油は3ヶ月にわたつて實驗を繼續したが、遂に乾燥しなかつた。おおまつよい草種子油の場合は全期にわたつて、亞麻仁油乾燥が始まるまで、それ等の酸價は週期的に變化している。これは油性ワニス乾燥中の酸價の變化と類似⁵⁾している。おおまつよい草種子油の酸化の誘導期間は相當長く、酸化防止劑の存在を想像させる。

第10表 1日當りの重量増減率

油	經 過 日 數												
	1H	2H	3H	5H	7H	8H	9H	10H	11H	12H	15H	20H	30H
おおまつよい草種子油	-	-	+0.7	-1.5	+0.9	-1.8	-	-	-0.4	-	-0.3	-0.4	+0.5
亞麻仁油	-0.2	-1.2	+1.3	+0.1	-	-	-0.3	-	-	-0.3	-	+1.5	-0.1

今1日當りの重量増減率を考えると、第10表のようになる。第2圖は之を圖示したものであ

る。おおまつよい草種子油は10日間可成り變動するが、その後の變化は全く少なくなる。亞麻仁油も乾燥する迄は變動が劇しいが、乾燥後は急激に上昇し、その後の變化は少なくなる。



第2圖 1日當りの重量増減率

初期の變動には含まれている水分とか、臭氣が失われるところから考えると、揮發物も關係あると思われる。大體の變化は Eibner⁶ の重量増加の實驗はほぼ類似した傾向を表わしている。

2. 直射日光下の乾燥

(1) 指觸乾燥するまで

i. 酸價の變化

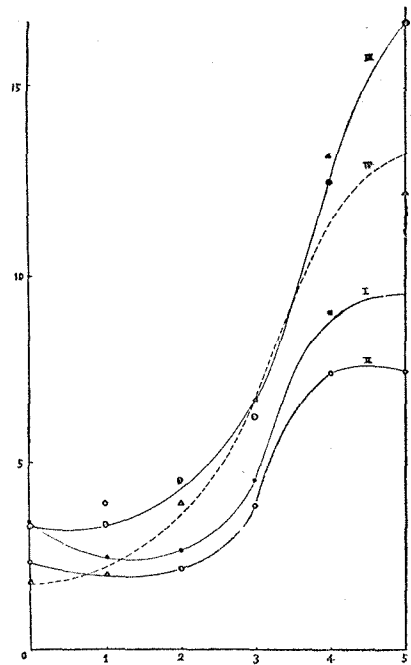
直射日光の下に於ける酸價の變化は、乾性油の酸化の特徴であるS字曲線をなしている。試料I及びIIの未處理の油は1,2時間目に下向を示しているが、其の後は正常に復している。何れも室内乾燥では1ヶ月経過するも到達し得ない程の酸價の上昇を示している。

第11表 單位時間内の酸價の上昇

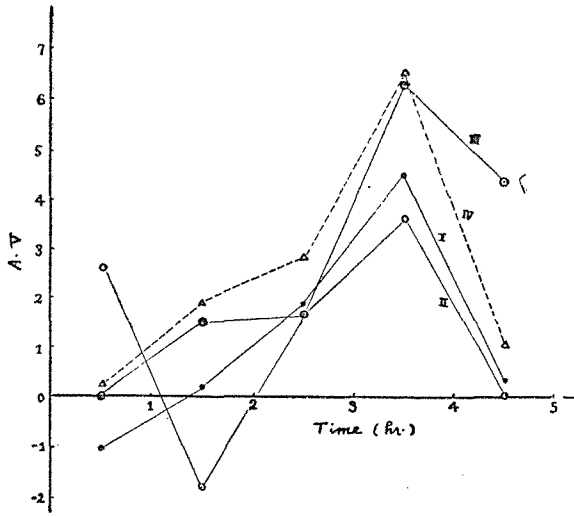
時間	油			
	I	II	III	IV
1	-1.0	2.6	0.0	0.2
2	0.2	-1.8	1.5	1.9
3	1.9	1.7	1.7	2.8
4	4.5	3.6	6.3	6.5
5	0.3	0	4.3	1.0

今單位時間中の酸價の上昇を考えてみると、第11表の如くなる。これを第4圖で圖示する。圖は何れの油も乾燥直前に最高の酸價上昇があることを示している。

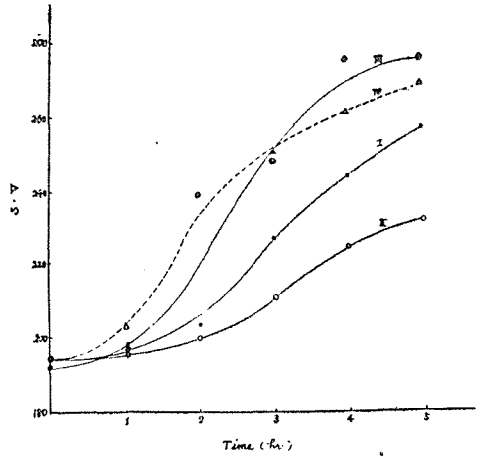
酸價の變化の有様は、重合油又は吹込油の場合に普通みられる現象と近似しているように思われる。ただ低温で、而も高温に於ける反應以上の變化を起していることに注目する必要がある。



第3圖 酸價の變化



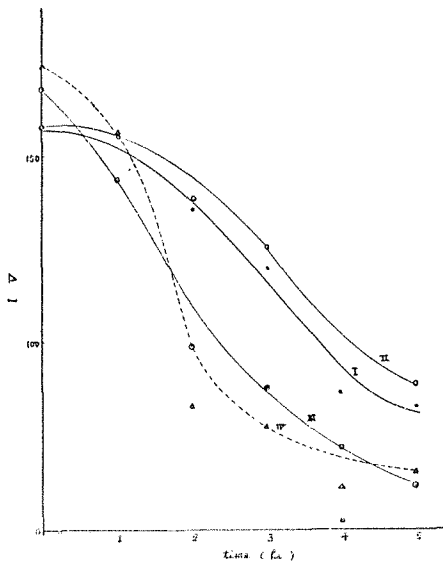
第4圖 單位時間中の酸價の向上



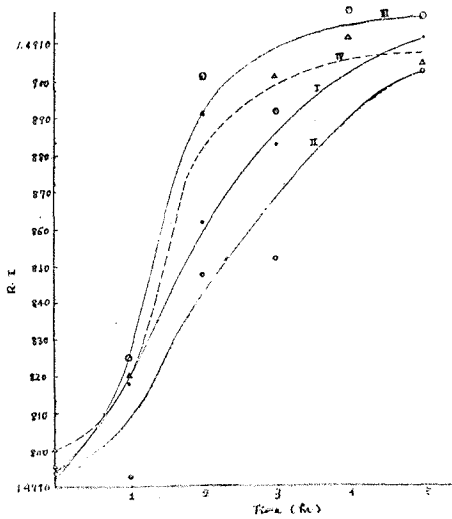
第5圖 鹼化價の變化

ii. 鹼化價の變化

従来、亞麻仁油の酸化は加熱による重合と或程度類似していると云われて来たが、加熱による重合では一般に粘度・屈折率・酸價・比重等は上昇するが、沃素價・鹼化價等は低下する。油脂の酸化で鹼化價の顯著に上昇するのは吹込油の場合である。第5圖からみると鹼化價も一定の誘導期間を経た後、上昇が始まっている。IIの白土精製油が最低の上昇を示し、酢酸處理油が最高の上昇を示している。鹼化價の場合も低温、且つ短時間で驚くべき變化をしている。これ等に就いては後に充分考究する必要があるであろう。



第6圖 沃素價の變化



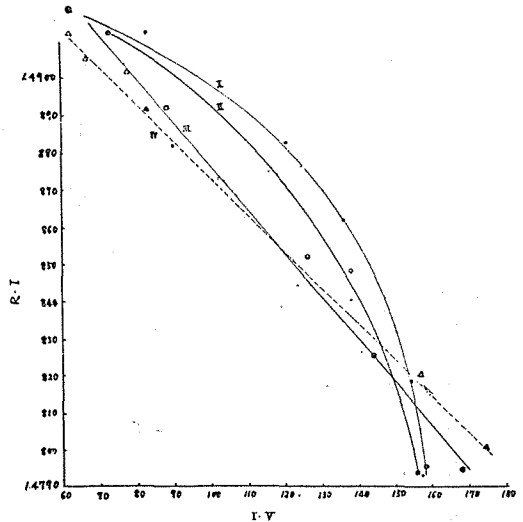
第7圖 屈折率の變化

iii. 沃素價及び屈折率の變化

沃素價及び屈折率は共に3時間目から測定が困難になつた。沃素價は熱重合の場合に類似して明かに下降しているが、酸價・鹼化價と同様に誘導期間があるように見える。何れも乾燥直前に急激な變化を示し、酸價・鹼化價の變化に先立っている(第6, 7, 8圖参照)。

重合の場合も沃素價の低下と、屈折率の上昇との間に何等かの關係が存在すると思われるがはつきりした結論は出ていない。

乾燥の場合は更に複雑のようである。今沃度素價に對して屈折率をプロット(第8圖)してみると、變化の緩漫なI, IIは直線に近い曲線に、變化の劇しいIII, IVは主な部分が殆ど直線上にある。然し之に就いては、後日詳しく研究する必要がある。



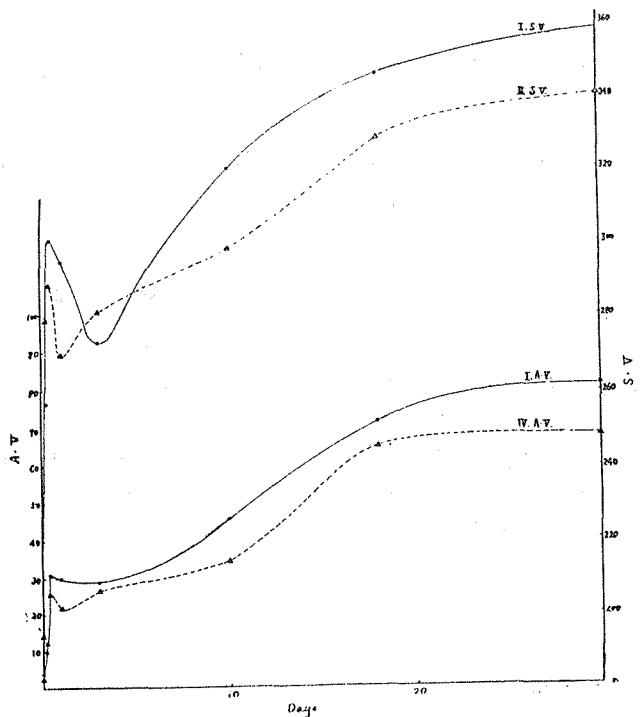
第8圖 屈折率と沃素價の關係

(2) 乾燥後の酸價・鹼化價の變化と耐水性・耐アルカリ性

第9圖からみると、皮膜は乾燥後24時間以内に極めて急激な變化を受けるようである。酸價は兩試油共24時間後僅少の低下をみせて、その後は徐々に上昇する。おおまつよい草種子油は亞麻仁油よりも常に高い酸價を保っている。

初期に於ける鹼化價の變動は酸價よりも更に劇しく、分解に至らない酸化が急速に起つていることが解る。この場合もおおまつよい草種子油は亞麻仁油より高い鹼化價をほぼ保持している。

耐水性をみると、おおまつよい草種子油では、次第に低下して一定値に落ち着くが、亞麻仁油はあまり變化がない。これは皮膜の化學的な構造ばかりでなく、物理的な状態にも關係がある



第9圖 長期乾燥の酸價及び鹼化價

と思われる。

耐アルカリ性も次第に低下して一定値に近づいている。Vincent⁵ は合成樹脂の入った油性ワaxesの老化試験を行い、耐アルカリ性が酸價に關係をもつことを示しているが、油脂單獨の場合は顯著ではない。此の場合も表面の物理的な状態が可成り影響を及ぼしているように思われる。

IV. 要 約

おおまつよい草種子油及び亞麻仁油を用いて、室内及び戸外の自然乾燥試験を行った。變化後の試料に就いて、酸價・鹼化價・沃素價・屈折率・耐水性・耐アルカリ性を測定し、次の如き結果を得た。

1. おおまつよい草種子油は光の少ない處では短期間には乾燥しない。
2. 兩油ともその薄膜の重量増加が起る以前に微量の變動期がある。
3. 兩油とも強い直射日光の下では數時間で乾燥する。
4. 直射日光下では酸價の變化は熱重合に於ける變化に類似する。
5. 同じ條件で鹼化價は吹込油のときの變化に近似する。
6. 沃素價及び屈折率の變化は熱重合に於ける變化に類似する。
7. 耐水性・耐アルカリ性は皮膜の酸價、又は鹼化價とはつきりした關係はないように思われる。
8. 油性ワaxesの耐久性は以上の結果から用いる乾燥油に大いに關係がある。

終りに、この研究を指導された稻葉教授及び終始御助力された田中宏氏、山口義見氏に謝意を表します。

文 献

- 1) 松田：本誌，前報。
- 2) Heiduschka u. Lüft：Arch. Pharm., 275, 33 (1919).
- 3) 土居知太郎：日化，昭17, 63 (9).
- 4) Hilditch and Sleighthome：J. Soc. Chem. Ind., 51, 39T (1932).
- 5) Vincent：Ind. Eng. Chem., 38, 495-496 (1946).
- 6) 上野誠一：油脂化學及油脂各論，346-361.