

工業化學全書 13

# 油 脂 製 品



日刊工業新聞社

# 油 脂 製 品

名 古 屋 大 学	石 井 義 郎
全日本マーガリン協会	中 沢 君 敏
ライオン油脂株式会社	富 山 新 一
ライオン油脂株式会社	木 村 鎮
花王石鹼株式会社	宮 川 善 一
竹本油脂株式会社	五 十 嵐 正 次
酸水素油脂工業株式会社	村 井 孝 一
酸水素油脂工業株式会社	赤 染 義 一

## 執筆者紹介

- 石井義郎 昭和11年東京大学工学部卒業  
現在 名古屋大学工学部教授，工学博士  
自宅 名古屋市千種区池上町1の1
- 中沢君敏 大正15年東京高等工業学校卒業  
現在 全日本マーガリン協会専務理事  
自宅 横浜市港北区日吉本町1898
- 富山新一 昭和7年京都大学工学部卒業  
現在 ライオン油脂㈱取締役研究部長，工学博士  
自宅 千葉県市川市鬼越町2の136
- 木村鎮 昭和18年東京大学理学部卒業  
現在 ライオン油脂㈱研究二課長  
自宅 千葉県市川市高石神39
- 宮川善一 昭和11年長岡高等工業学校卒業  
現在 花王石鹼㈱研究所長  
自宅 東京都世田谷区砧町61
- 五十嵐正次 昭和5年東北大学工学部卒業  
現在 竹本油脂㈱取締役生産部長  
自宅 愛知県御津町西方
- 村井孝一 昭和8年徳島高等工業学校卒業  
現在 酸水素油脂工業㈱取締役技術部長  
自宅 京都府乙訓郡長岡町東台28
- 赤染義一 昭和25年東京工業大学卒業  
現在 酸水素油脂工業㈱主任研究員  
自宅 大阪市東淀川区瑞光通7の14市営4の15

## 序 文

本書は工業化学全書のうち「油脂・蠟」,「石鹼・界面活性剤」の巻とともに油脂利用加工の工業の主要なる部分を内容とするものである。

よく知られているように、日本の油脂化学は辻本、上野、外山らの世界的な学者を出した誇るべき伝統を有しており、この基礎的な学問を背景にして油脂製品工業はめざましい発展を遂げている。他の化学工業においても同様であるが、油脂製品工業も第二次大戦以後その発展はすさまじく、技術的進歩の急速なことはわれわれこの方面に関心を持つ者でも驚くほどである。したがって数年前に刊行された類書は、今日の工業界の現状とは異なったものであるといったことはやむを得ない嘆きであろう。しかしわれわれは本書を今日最も新しい油脂製品工業の内容の学問的解説とともに、近い将来の技術的展望をもあわせ有するような著書にしたいと念願した。さいわい本書は私以外の執筆者の方々はいずれも業界における技術、研究の第一線にあられ、執筆者として現在わが国の最適任の方々であるので、各章において内容の精確、重点の配置に若干の差異はあろうが、まずこの方面における最新の決定版的な著書になったものと信じている。

最近の石油化学工業、プラスチック、合成繊維工業の華やかな発展にくらべると、ずっと地味ではあるが、しかし非常に大きな変化が油脂製品工業にあり、技術の進歩の興味ある経過はそれぞれの章において読まれることと思う。マーガリン、ショートニ

ングの工業もそれぞれ3万数千トン(1958年)の産額の大工業となり、硬化油も食用4.6万トン、工業用3万トン、分解脂肪酸5.6万トン、粗製グリセリン1万トン余、還元アルコール、油脂系可塑剤もそれぞれ数千トンの工業に生長している。硫酸化も五十嵐氏の解説に明らかなように重要な油脂工業の化学反応であり、脂肪酸誘導体は明日の工業の母胎であろう。

本書の内容につき読者の方々からいろいろのご意見、ご叱正をいただければさいわいである。

1959年12月

石井義郎

# 目 次

## 1. マーガリンとショートニング

〔中沢君敏〕

1.1 歴 史	1
1.1.1 マーガリン	1
1.1.2 ショートニング	5
1.2 原 料	6
1.2.1 原料油脂	6
1.2.2 副原料	19
1.3 製 造	40
1.3.1 原料油脂の製造	40
1.3.2 製品製造工程	43
1.4 生産消費状況	50
1.4.1 マーガリン	50
1.4.2 ショートニング	56
1.5 種類, 用途, 販売状況	56
1.5.1 マーガリン	56
1.5.2 ショートニング	59
1.6 ラード	61
1.7 法律制限, 規格	64

## 2. 分解・硬化

〔富山新一・木村 鎮〕

2.1 硬化油 .....	70
2.1.1 概 要 .....	70
2.1.2 製法と化学 .....	72
2.2 脂肪酸 .....	83
2.2.1 概 要 .....	83
2.2.2 脂肪酸の製法と化学 .....	84
2.2.3 脂肪酸の蒸溜 .....	96
2.2.4 固液分離 .....	98
2.2.5 溶剤分離 .....	99
2.3 グリセリン .....	105
2.3.1 甘水の精製 .....	105
2.3.2 粗製グリセリンの製造 .....	110
2.3.3 粗製グリセリンの蒸溜 .....	112
2.3.4 脱色精製 .....	114
2.3.5 合成グリセリン .....	114
2.3.6 グリセリンの性質および用途 .....	116

## 3. 脂肪アルコール

〔宮川善一〕

3.1 緒 言 .....	127
3.2 脂肪アルコールの製造法 .....	128
3.2.1 ケン化蒸溜法 .....	129
3.2.2 高圧還元法 .....	129

3-2-3 ナトリウム還元法	130
3-3 脂肪アルコールの精製法	131
3-3-1 不純物の除去	131
3-3-2 脂肪アルコールの分別法	132
3-4 脂肪アルコールの性質	133
3-4-1 物理的性質	133
3-4-2 化学的性質	137
3-5 確認、分析法	140
3-5-1 アルコール性水酸基の定性	140
3-5-2 確認法	141
3-5-3 アルコール性水酸基の定量	144
3-6 脂肪アルコールの応用	144
3-6-1 単体としての応用	144
3-6-2 誘導体の応用	146

#### 4. 硫 酸 化

〔五十嵐正次〕

4-1 油脂の硫酸化の沿革	151
4-2 硫酸化界面活性剤の分類	152
4-3 各種硫酸化物の製法並びにその性状	153
4-3-1 硫酸エステル型	153
4-3-2 スルホン酸型	158

#### 5. 可 塑 剤

〔村井孝一・赤染義一〕

5-1 緒 言	169
---------	-----

5.2	油脂系可塑剤	171
5.2.1	フタル酸エステル	171
5.2.2	エステル系可塑剤	175
5.2.3	油脂系二次可塑剤	177
5.2.4	エポキシ系可塑剤	179
5.2.5	高分子可塑剤	183
5.3	内部可塑化剤	185
5.3.1	内部可塑化	185
5.3.2	ビニルエステル	187
5.3.3	アクリル酸, メタクリル酸エステル	188
5.3.4	ビニルエーテル	189
5.3.5	その他	190

## 6. 脂肪酸誘導体

[石井義郎]

6.1	カルボキシル基に関するもの	195
6.1.1	エステル化, エステル交換	195
6.1.2	酸塩化物, 酸無水物	202
6.1.3	酸アミド, ニトリル	204
6.1.4	アミン	206
6.2	メチレン鎖に関するもの	207
6.2.1	ハロゲン付加体, 置換体	207
6.2.2	水酸基付加体	208
6.2.3	その他の誘導体	210

## 案 引

# 1. マーガリンとショートニング

## 1.1 歴 史

### 1.1.1 マーガリン

19 世紀末期、当時欧州ではバター代用品に対する要望が強かった。特にフランスでは Napoleon III がこれに対する懸賞募集をした。これに応募当選したのが化学者 Hippolyte Mège Mouriés (1817~1880) であった。彼は Paris 郊外の Vincennes の帝室農場で 2 年間研究の結果これを完成し 1869 年この賞を獲得した。発明の公式の誕生日<sup>1)</sup>は彼がフランスおよびイギリスから Letters Patent を受領した 1869. 7. 17 とみなされる。アメリカパテントは 4 年後に得られた {F. P. 86480 (1869), B. P. 2157 (1869), U. S. P. 146012 (1873)}。

彼<sup>1), 2)</sup>は牛乳の脂肪であるバターと牛の体脂である牛脂とが本質的に異なる事実から、比較的安価なこれら体脂をなんらかの方法によって高価なバター脂肪に変化させ得ないものかと考えた。そこで彼は新鮮な牛脂にごく少量のカセイカリと共に羊、牛または豚の胃を加えて処理した後圧搾して得られた液状部分(全体の 50~60%)に対して Oleomargarine と命名した。これは低融点の牛脂であって後に Oleoil と呼ばれるようになった。彼はこの脂肪にほぼ同量の牛乳と少量の乳房抽出物を加え風味優れたバター様製品を作った。後に彼は胃や乳房抽出液を加えることの無益なことを知りこの考え方をすてた。前記彼のフランス、イギリス、アメリカの特許にはこれの作用につき明記されていたので、この考え方のすてられたことは、その後のマーガリン製造において重大な示唆となった<sup>3)</sup>。

彼は彼の作ったバター様物質に対してマーガリンなる名称を与えた。その理由としては彼の師であり、また油脂化学の開祖ともいべき Michel Eugene Chevreul が 1813 年彼の作った脂肪様物質に対して初めて与えた名称であり、更に 1816 年には新しい脂肪酸であるとして彼が発表した  $C_{17}H_{34}O_2$  なる分子式のものに対して Margaric acid (これは後に Stearic acid と Palmitic acid の共融混合物であることがわかった) と命名したところから、また Mouriés が製造の過程においてその流れが真珠のように光り輝くところからギリシャ語の真珠を意味する "Margarite" よりこの名をとったといわれている<sup>1)2)</sup>。

マーガリンはフランスで発明されたが、ここではのびずオランダで大発展を遂げた。1871 年 Jurgens および Vanden Bergh の 2 組の兄弟がそれぞれ Mouriés より特許を譲りうけてオランダの小村 Oss においてマーガリンの製造を開始した。後にこの両者は合併して Margarine Union Ltd. をつくったが、1924 年には更にロンドンの Lever Brothers Ltd. と合併してロンドンに Unilever Ltd., ロッテルダムに Unilever N. V. という二つの本社をもつ世界最大の油脂会社になった。

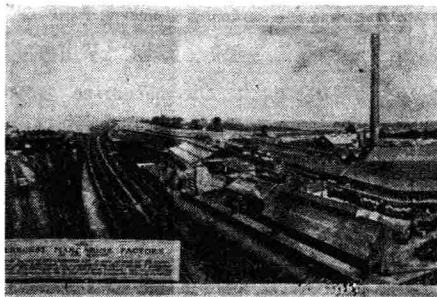


図 1-1 オットモンステッド大工場(1910 年頃)  
(Otto Monsted, Southall, England)

デンマークでは未知の青年 Otto Monsted<sup>3)</sup> が 1870~1 年にマーガリンの製造を開始した。そしてまもなくデンマークは世界最大のマーガリン消費国となったが、政府は輸出を許さず生産の限界がきた。そこで彼は新天

地を求めてイギリスに渡り 1895 年にはロンドン郊外 Southall の工場において週 1,500 トン以上を作るイギリス最大の工場をもつまで大発展を遂げた。しかし第一次大戦の勃発と共にイギリスの需要は増大し、イギリス政府の要請によりオランダの Jurgens および Vanden Bergh はそれぞれロンドン近くの Purfleet および Fulham に工場を建てた。また国内の Lever Brothers の攻勢激しく、ために Monsted は 1918 年 Lever Brothers の傍系 Planters Foods Ltd. に事業を譲り本国デンマークに引上げた。同社は現在デンマーク全生産の 25% を占める最大の会社としてコペンハーゲンに存続している。Planters Foods は事業を継承して Bromborough Port, Cheshire (Mersey River をへだててリバプール市の南岸) に工場を移し週 4,000 トンのマーガリンを生産する世界最大の工場となった。現在でも世界最大のものである。

アメリカにマーガリンが初めて導入されたのは 1874 年であるが、これは主として U. S. Dairy Co. の技師 Henry A. Mott, Jr.

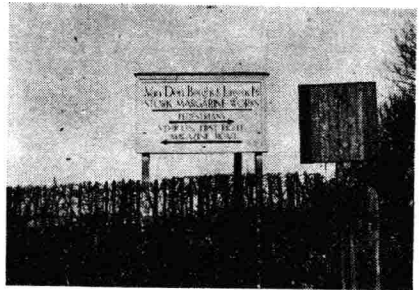


図 1-2 ストックマーガリン工場のパスト  
 ップにおける標識  
 (Vanden Bergh & Jurgens, Brombo-  
 rough Village, England)

により開拓された。彼は 1877 年歴史上特筆すべき二大発明を完成した。すなわち「酪酵乳添加<sup>5)</sup>」および製造方法としての湿式法<sup>6)</sup>の発明である。当時 Mott は酪酵乳の根源は突きとめてはいなかったが、これのマーガリンへの使用の適切性を強調した。その後 1890 年デンマークの Storch<sup>7)</sup>、ドイツの Weigmann<sup>8)</sup> およびアメリカの H. W. Conn<sup>9)</sup> によりそれぞれ相

前後してそれが微生物の作用であることが明らかにされた。U.S.Dairy Co. で用いられた湿式法は次のようである。

原料油脂 100 lb に 15~20 lb の酸酵乳を完全にまぜた後碎氷を含む桶の中に流し込む。2~3 時間熱成の後凝固物 30 lb を、残っているエマルジョン 20~25 lb と乳化機中で 15 分間まぜ合わせる。乳化機より練り機にかけて、食塩を加え製品とする。

1907 年イギリスで Herbert Schou<sup>10)</sup> によりクーリングドラム法が発明された。これはエマルジョン固化にブラインで冷したロールを応用した

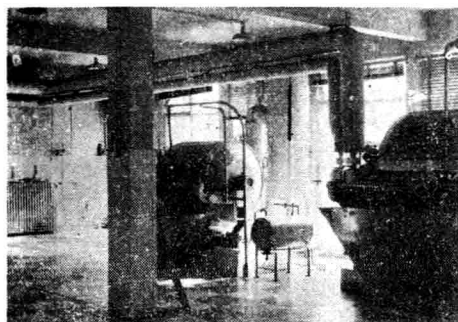


図 1-3 クーリングドラム式マーガリン製造装置 (Demarais & Cie (Excel), Nanterre (Seine), France)

もので、従来法に比較して衛生かつ能率的で、しかも品質改良の面で多くの利点があるとしてたちまち欧洲各国を席捲した。

欧米で長い間マーガリンが栄養面でバターに劣るといわれた主な原因はビタミンAを含

まぬことであつた。マーガリンに対するビタミンAの添加は 1928 年イギリスの Planters Foods Ltd. により Vitaminized Margarine として出されたのが最初である。この時代にはビタミン源としては大部分が鮫肝油であつて、まれに鱈肝油などが使用された。その後これの添加の重要性は漸次各国により認められ法制化のいかんにかかわらず、自発的に製品 lb 当り 10,000 単位前後の添加が行なわれた。わが国でも昭和 29 年農林規格施行以来 lb 当り 15,000 単位以上のビタミンA添加を行っている。

わが国にオーストラリアその他から初めてマーガリンが輸入されたのは明治 20 年 (1887 年) であるが、国産品が誕生したのは明治 41 年 5 月 (1908 年) 山口八十八氏により横浜で作られたのをもち創始とする。爾来その発達には食生活の関係もあって、欧米に比較しては真に遅々たる歩みであって戦前は僅かに年間 2,000~3,000 トン程度の生産に過ぎなかった。そして製造方法も欧米にならって湿式法、クーリングドラム法が用いられたが、最も多かったのは緩冷法であった (製造工程参照)。

### 1-1-2 ショートニング

マーガリンがバター代用品としてフランスで発明されてより約 10 数年遅れてショートニングはラード代用品としてアメリカに生れた。ショートニング工業発展の過程は Weber & Alsberg<sup>11)</sup> の著書に詳細に述べられているが、以下概要を記載する。

南北戦争 (1861~5) 以後アメリカでは綿の栽培が急激に膨張したため棉実油が多量に生産されるようになった。一方 1869 年マーガリンの発明以来これの原料として多量のオレオオイルやラードが用いられたが、これらはアメリカが主産地であり国内消費と共に欧州にも多量に輸出された。その結果国内におけるラード自体の使用に著しく不足をきたすようになり、これを補うため牛脂からオレオオイルをとった残りのオレオステアリンと棉実油を混じてラードコンパウンドを作った。当時の代表的な配合としては棉実油 80、オレオステアリン 20 のものがあるが、これは現在もなお作られている。この種製品は肉の罐詰業者たる N. K. Fairbank Co., Armour & Co. などによって作られた。

しかるにその後 1910 年硬化油技術が欧州から導入され、American Cotton Oil や Southern Cotton Oil などの植物油業者によって植物性硬化油を主体とした製品が作られるようになった。これは従来のラード代用

品としての伝統的観念より離れ、特に動物性製品を意味しない固有の名称としてショートニングが誕生した。そして漸次ショートニングが隆盛になると共にラードをも含めた可塑性油脂全般に対する一般的名称としてショートニングが呼ばれるようになった。

わが国のショートニング製造は漸く昭和 26 年 (1951) から開始されたが、当時年産僅かに 1,500 トンだったものがその後急激な上昇によって、本年は 4 万トン以上の生産が予想される段階にあり今後とも大きな期待がかけられている。

## 1.2 原 料

### 1.2.1 原 料 油 脂

a. 総説 発明の当初マーガリンの原料油脂としては牛脂の軟質部分であるオレオオイルが、ついでラードが用いられ、更にバターの添加が行われた。バターを多量に添加したマーガリンは“Butterine”と名付けられアメリカでは 1883 年頃多量に生産された。このように最初は殆んど動物性原料が用いられたが、これは当初適当な融点をもつ原料が他に求められなかったからであった。

植物性油脂の最初の使用は欧州ではオレオオイルと少量のオリーブ油をミルクで乳化した。アメリカでは 1882 年オレオオイルに棉実ステアリンを混じてマーガリンを作る U. S. P. 263042 を得た。ドイツでは 1887 年主としてヤシ油よりなる“Pflanzen Butter”を出した。しかし当時精製技術幼稚のため、植物油特に棉実油などの使用は困難であった。

しかるにたまたま二大発明がおこった。その一つは 1900 年アメリカの David Wesson<sup>12)</sup> による真空脱臭の技術と他の一つは、1902 年ドイツの W. Normann<sup>13)</sup> らによる硬化油の発明である。脱臭に関して従来単に水蒸

気を使用する方法は 1854 年フランスの Cassgrand<sup>14)</sup> によって発明され行われていたが、Wesson はこれに真空を応用することによりその効果を高めた。これによって各種の液体油を適当な融点を持ち、しかも精製度優れた食用固体脂に自由に変化させ得るようになったため、植物油のみならず、従来かえりみられなかった海産動物油に至るまでマーガリン原料油脂として広い範囲にわたって適用されるようになった。アメリカの有名なショートニング“Snowdrift”<sup>15)</sup> は脱臭法発明の直後 Wesson Process Co. (現在 Wesson-Oil & Snowdrift Co.) より出された。

魚鯨油の使用は特に欧州で盛んになったが、中でもノルウエー<sup>16)</sup>では鯨油の水添が早くから行われ 1913 年には工業的に大きく製造され、しかもそれは直ちにマーガリンに適用された。しかしながら全般的の傾向としては原料は完全に動物系から植物系に移行したといえる。原料変遷の経過をみると 19 世紀時代には最初は動物性のみもの(第 1 型)より動植物混合型(第 2 型)となり、20 世紀初めにはヤシ、パーム核油などのラウリン油を主体とする全植物型(第 3 型)が現われ、次いで硬化油の出現とともに硬化油+植物油の混合型(第 4 型)の全盛時代となったが、アメリカでは 1940 年頃より棉実、大豆を主体とする植物性全水添型(第 5 型)が現われ現在に至っている。しかし欧州では現在でも依然として(第 4 型)が続いており、特に植物油の種類としてヤシ系統のラウリン油が最も多いことはアメリカと全く趣を異にするところである。

b. アメリカの状況 初期の頃アメリカでは動物性が多く用いられたが、その大部分はオレオオイルおよび中性ラードが占めていた。全動物油脂、オレオオイルおよび中性ラードの使用割合(%)についてみると例えば 1917 年 60.5, 40.3, 17.7; 27 年 35.7, 20.9, 10.5; 37 年 5.7, 3.8, 0.6 のように漸次著しく減少した。そして近年の動物性油脂はラー

ドおよびビーフタローであるが、これの全油脂に対する割合は 1946 年以降 2% 前後にすぎない。

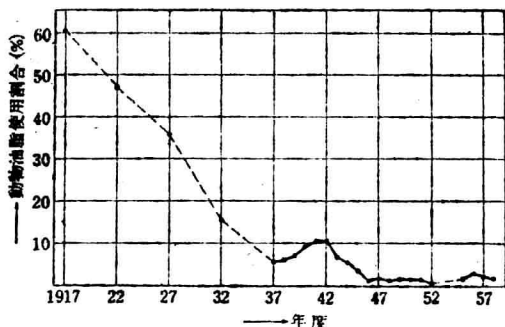


図 1.4 マーガリン原料油脂中動物性油脂の変遷 (USA)

- 参考資料： 1) Alton E. Bailey: Industrial Oil and Fat Product (1951) Interscience Publishers, New York.  
2) Facts for Industry, Fats and Oils, Bureau of the Census, USDC.

これに反してヤシ油は漸次増加し、1920年代には原料油脂のおおよそ半ばを、33年には75.0%を占めてヤシ油使用の最高記録をたて、更にいわゆるナットマーガリン全盛時代を劃した。この種マーガリンの特徴は主として癖のない清涼感に富む味覚であるが、また一面プラスチックな性質に欠け低温で脆くなるため、家庭用冷蔵庫の発達と共にその使用は不適當となり、1935年以降殆んどその市場性を失うに至った。

これに替って王座を占めるようになったのは棉実および大豆の硬化油を主体とするオレオマーガリンで、この間大いに発達した水添脱臭技術と原料油事情によって、これら植物油の使用はますます盛んになり、1945年以来両者合計常に95%以上を占めるに至った。大体の傾向としてアメリカのマーガリン原料はおおよそ1920年まではオレオオイル、35年まではヤシ油、39年までは棉実油、以後は大豆油がそれぞれ主原料として使用さ