

廃油脂から脂肪酸の抽出及び利用に関する研究

(株)サニタリー ○養輪 迪夫・長嶺 正文
化学部 西元 研了

1. はじめに

食品関係事業所等の油脂を含む排水は、各事業所に設置した油水分離槽で油脂分を浮上分離し、排水処理装置あるいは下水処理場で処理される。

油水分離槽の油脂や汚泥を含んだ水は、定期的に処理業者により回収処理され、分離された油脂は、処理方法の一つとして焼却処分されているが、常温では固いペースト状であり、流動性のよい液状にするためには加熱を必要とすることなどから、燃料としての利用には問題もあり、資源の有効利用という面からも再利用の推進が望まれる。

各事業所の油水分離槽の清掃に伴って回収した油脂と汚泥の混合物から、油水分離装置で分離した廃油脂は、試験の結果、遊離脂肪酸を80~85%程度含有することが分かり、脂肪酸原料としての利用が可能である。しかしこの廃油脂には、着色、臭気などの問題があるため、臭気の除去と脱色などの精製が必要である。

以下廃油脂の性状を調べ、精製の方法について検討した結果について報告する。

2. 廃油脂の性状

2. 1 油脂成分の分析

廃油脂の分別抽出及び薄層クロマトグラフ (TLC) による成分分析、ガスクロマトグラフ質量分析 (GC/MS) による脂肪酸組成の分析と中和価及びヨウ素価の測定を行い、性状を調べた。

試料は、油水分離槽から回収した油脂と汚泥の混合物を大量に貯留し油脂分を分離するための油水分離装置 (株)サニタリー谷山港事業所) から採取した廃油脂を用いた。採取日の異なる2つの試料について試験を行い、それぞれを廃油脂A、廃油脂Bとした。

分別抽出は、アルカリ法で行い、3つの成分に分別した。廃油脂をエーテルに溶解し、5%炭酸カリウムで2回洗浄し、アルカリ溶液 (I A) とエーテル溶液 (I E) に分別した。I Eはさらに5%水酸化カリウムで2回洗浄し、アルカリ溶液 (II A) とエーテル溶液 (II E) に分別した。I A及びII Aはそれぞれ希塩酸で弱酸性にしたのち、エーテルで抽出し、抽出液を水洗、硫酸ナトリウムで脱水しエーテルを留去した。II Eは水洗、脱水後エーテルを留去した。I A、II A、II Eのそれぞれの抽出物を秤量した。結果は表1に示すようにI A抽出物が多く含まれており、またII A抽出物は強い臭気を有していた。

分別抽出のI A抽出物は、Methyl-8 (DMF Dimethylacetal, PIERCE) でメチルエステル化し、GC/MS (日本電子JMS-DX 303, カラム: HEWLETT PACKARD HP-20M) を用いて分析した。遊離脂肪酸の組成は表2に示すように、オレイン酸、リノール酸、パルミチン酸、ステア

表1 分別抽出物 (%)

試料	I A	II A	II E
廃油脂A	83	5	12
廃油脂B	86	5	9

表2 脂肪酸組成 (%)

脂肪酸	廃油脂A	廃油脂B
飽和脂肪酸		
C ₁₄ Myristic acid	2.0	2.5
C ₁₆ Palmitic acid	21.6	24.7
C ₁₈ Stearic acid	9.8	10.4
不飽和脂肪酸		
C _{16:1} Palmitoleic acid	2.2	2.2
C _{18:1} Oleic acid	41.1	41.4
C _{18:2} Linoleic acid	21.0	17.3
C _{18:3} Linoleinic acid	2.3	1.5

リン酸の4つの脂肪酸でその94%を占めている。

TLCでは、クロマトプレートにシリカゲル60F₂₄（プレコート0.2mmプラスチックシート，MERK）を使用し，検出試薬は0.03%ローダミン6G-95%エタノール溶液を用いた。

TLCでヘキサノール-酢酸（60：40：1）を展開溶媒とすると，I A抽出物はR_f 0.40に，II E抽出物はR_f 0.51にスポットが検出され，それぞれは遊離脂肪酸，トリグリセリドのR_fに一致した。II A抽出物はR_f 0.08にスポットが見られた。I A抽出物は，ほとんどが遊離脂肪酸であり，II E抽出物は，中性物質，主にグリセリドであると考えられる。

表3 廃油脂の中和価とよう素価

試料	中和価	よう素価
廃油脂A	162	68
廃油脂B	165	70

廃油脂の中和価は，アルコール性水酸化カリウム滴定法（JIS K 3331）で，よう素価は，ウィイス法（JIS K 3331）で測定した。結果は表3に示すように，I Aの脂肪酸組成より計算した値とほぼ一致している。

2. 2 臭気成分の分析

廃油脂を水蒸気減圧蒸留した水留出分及び120~180℃付近での留出分についてGC/MSによる分析を行った。これらの留分はかなり強い臭気を有している。各試料はそのままGC/MS（日本電子JMS-DX 303，カラム：HEWLETT PACKARD HP-20M）を用いて分析した。

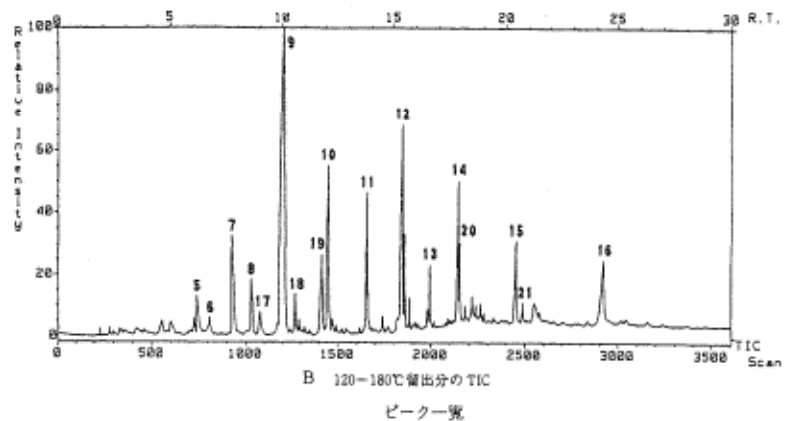
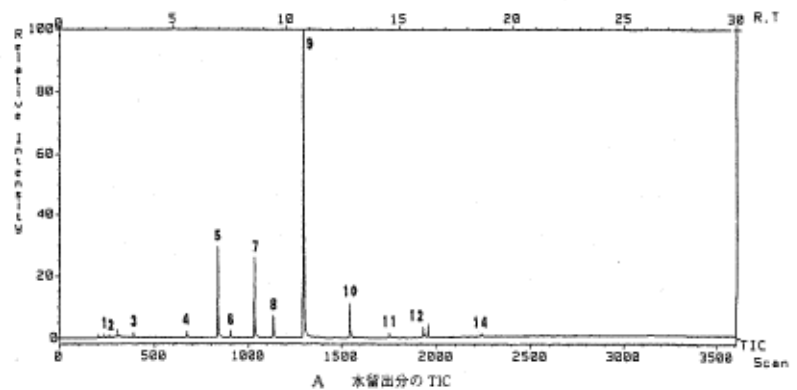
得られた全イオンクロマトグラム（TIC）ならびにピークの同定を図1に示す。水留出分からは，主に酢酸（C₂）からカプリン酸（C₁₀）までの10の低級脂肪酸が検出された。また，120~180℃の留出分からは，プロピオン酸（C₃）からミリスチン酸（C₁₄）までの12の脂肪酸と3つの不飽和型長鎖アルデヒド類などが検出された。

廃油脂の臭気は，油脂貯蔵中の酸化型酸敗などにより生成する吉草酸（C₅）に代表される低級脂肪酸及びアルデヒド類などの成分が原因になっていると考えられる。

3. 脂肪酸の分別

廃油脂中の脂肪酸組成を飽和脂肪酸，不飽和脂肪酸がそれぞれ比較的多く含む部分に分別するため下記の方法について試験を行った。

- ① 分別結晶法：温度を一定に保ち，融点の差で分別する。
- ② 溶剤分別法：n-ヘキサンの溶解し，溶解度の差を利用する。
- ③ 乳化分別法（henkel法）：界面活性剤水溶液を加え，混合攪拌し，分別するなど



ピーク一覧

1 Ethanol	2 Propanol	3 Amyl alcohol	4 Acetic acid	5 Propionic acid	6 Isobutyric acid
7 Butyric acid	8 Isovaleric acid	9 Valeric acid	10 Caproic acid	11 Heptylic acid	
12 Caprylic acid	13 Nonanoic acid	14 Capric acid	15 Lauric acid	16 Myristic acid	
17 2-Decenal	18 2-Undecenal	19 2,4-Decadienal	20 Ethyl palmitate	21 Ethyl oleate	

図1 臭気物質のTIC

の方法で試験を行った。

いずれの方法も原油脂の飽和脂肪酸の平均34%から、45%程度まで分別できた。

4. 脂肪酸の精製

精製の方法として、廃油脂をn-ヘキサンに溶解した液に、粉末活性炭を加えて攪拌し、ろ過する方法、および破砕活性炭をカラムに充填し、n-ヘキサンに溶解した液を通液して処理する方法について試験を行ったが、いずれの方法も、脱色および臭気除去は、ある程度可能であるが、活性炭添加、攪拌、ろ過法では、粉末活性炭の量を多量に必要とし、通液法でも、かなり大きな容量のカラムが必要であり、活性炭による精製は実用性に問題があることが分かった。

臭気物質を水蒸気蒸留により、除く試験を行った結果、臭気はかなり除去できることが分かった。しかし単に水蒸気蒸留するだけでは、色の除去はできなかった。

つぎに気液分離装置を用いる方法や、原油脂を水、アルカリ水などで洗浄した場合の臭気の除去について試験を行い、これらの方法での臭気の除去の程度をみるため、油脂を水蒸気蒸留し、水酸化ナトリウム溶液に捕集し、塩酸酸性にしたのち、酢酸エチルで抽出し、GCで吉草酸の濃度を測定して比較した。

気液分離法では吉草酸の除去率は37%で装置の不備もあり、さらに検討が必要であり、アルカリ洗浄法では除去率98%であるが、原油脂には種類の異なる臭気が残る低級脂肪酸以外の臭気成分はあまり除去されなかった。

精製の方法として、減圧蒸留法について検討した結果、留出した脂肪酸は色度、臭気ともよく除去されることがわかり、つづいて脂肪酸の蒸気圧の差を利用して分別を行う減圧分別蒸留法について検討した。ウィットマー分留管、4本足分岐管による蒸留装置を用い、真空ポンプで7 hPa以下に減圧し、マントルヒータで加熱、マグネチックスタラーでフラスコ内を攪拌して、分別蒸留の試験を行った。

廃油脂の分別蒸留を行うと、はじめに廃油脂に含まれている水分と考えられる臭気の強い水が留出してくる。150℃程度に達すると急激に温度が上昇し、180℃付近までの間に、茶褐色の液が留出するが、これは強い臭気を有している。その後185～190℃の留分（原油脂に対し20%）、つぎに、195～208℃の留分（20.8%）、208℃付近の留分（17.2%）を分別した。各留分とも白色で臭気は微小であった。残留物は黒褐色で臭気はほとんどなかった。

留出物等のGCによる脂肪酸組成の分析結果を表4に示す。

なお装置は日立263-50型,FID,カラムはUnisor3000 Uniport c 80/100 Glass 3φ×3mを使用した。

表4 分別蒸留での脂肪酸組成 (%)

脂肪酸	185～190℃	留分		
		195～208℃	208℃～	
飽和	C ₁₄	7.2	—	—
	C ₁₆	43.0	21.0	10.8
	C ₁₈	4.1	7.9	9.5
不飽和	C _{16:1}	9.1	1.1	—
	C _{18:1}	23.0	43.4	49.5
	C _{18:2}	13.6	22.8	25.8
	C _{18:3}	—	3.8	4.4

低温での留出物ほど低分子量の脂肪酸の割合が大きい。6.7 hPaでの沸点はパルミチン酸188.1℃、オレイン酸208.5℃である。主要な2成分であるパルミチン酸/オレイン酸の値は、85～190℃留分で1.87、195～208℃留分で0.48、208℃付近留分で0.22である。また、飽和脂肪酸の割合は、185～190℃留分で54.3%、195～208℃留分で28.9%、208℃付近留分で20.3%となり、異なる

組成の脂肪酸に分別できた。なお、185～190℃留分と195～208℃留分を合わせると収率41%で、パルミチン酸/オレイン酸0.94、飽和脂肪酸41.3%となる。

また、飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸の分別を目的とした分別法の中で比較的効率の高かった溶剤分別法で得られた固体部を、このように分別蒸留すると、195～203℃の留分（収率45%）にパルミチン酸48.6%、飽和脂肪酸58.0%というパルミチン酸含有量の高い脂肪酸が得られた。

150～180℃で留出する臭気の強い褐色の留分には、2. 2で記したように、酢酸、プロピオン酸、イソ酪酸、酪酸、イソ吉草酸、吉草酸、カブロン酸などの有臭成分である低級脂肪酸が検出され、とくに吉草酸が多く検出された。

蒸留残留物は、黒褐色のタール状で臭気はほとんどなく、2～3℃程度の低温でも流動性がある。また灯油と残留物を1：2、またはA重油と残留物を1：1とした混合物は、0℃近くでも流動性があり、燃料として十分に使用できると思われる。

この他、廃油脂に対する水の添加量を10、25、50、100%と変えて分別蒸留を行う実験も行ったが、最初に留出する水の量が異なるだけで、留出する脂肪酸の色、臭気等は、水を加えない場合とほとんど変わりがなかった。

5. 精製蒸留した脂肪酸の品質試験例

減圧蒸留法で精製した脂肪酸について、JIS K 3331（工業用硬化油・脂肪酸）による品質試験を行った結果は、表5に示すように工業用脂肪酸1号（ステアリン酸系及びオレイン酸系）の規格内にあり、分留時の沸点をコントロールすることにより、規格に合う脂肪酸を分離できることがわかった。

表5 精製脂肪酸の品質

試験項目	JIS 規格 工業用脂肪酸1号	精製脂肪酸
中和価	195～212	203～212
けん化価	197～214	205～213
よう素価	40～75	57～75

6. おわりに

食品関係事業所等の排水の油水分離装置（グリーストラップ）より生じる廃油脂の性状を調べ、精製法の研究を行った。得られた結果は次のように要約できる。

- ①廃油脂は、油脂が長期貯蔵中に加水分解された遊離脂肪酸が主成分で、オレイン酸、リノール酸、パルミチン酸、ステアリン酸などで構成される。
- ②廃油脂の臭気は、酸化型酸敗などで生成した吉草酸（C₆）に代表される低級脂肪酸及びアルデヒド類などの成分が原因になっていると考えられる。
- ③気液分離装置による臭気除去では、吉草酸除去率は最高37%であり、官能的にもあまり除去されなかった。しかし装置の不備もあり、さらに検討する必要がある。アルカリ洗浄による臭気除去では、吉草酸除去率で最高98%程度除去できた。しかし官能的には原油脂とは異なる臭気があり、アルデヒド類などはあまり除去されないと考えられる。
- ④脂肪酸を分別するため、分別結晶法、溶剤分別法（n-ヘキサン）、乳化分別法などの方法ではいずれも飽和脂肪酸の割合が原油脂の平均34～45%程度のものが得られた。
- ⑤減圧蒸留、分別蒸留では、臭気物質を含む初留分を除くと、留出する脂肪酸は白色で、臭気もほとんど無く、JISの工業用脂肪酸の規格内にある脂肪酸に精製できた。分留により飽和脂肪酸の比較的多い部分、少ない部分などに分けて蒸留することができる。蒸留残留物は、低温でも流動性がよく、燃料として利用できる。

これらの研究成果をもとに、当該企業では鹿児島県産業技術振興協会の助成金を受け、処理能力5ℓ/h規模の脂肪酸蒸留パイロットプラントを設置し、実用装置開発のためのデータ収集を開始した。