

植物油製造プロセスとリン回収

鈴木 秀男

植物油の原料となる油糧種子は、大豆、菜種、綿実、ひまわり、落花生、パームなどが代表的なものであるが(図1)¹⁾、ここではリンの回収をテーマとしており、代表的な大豆油、菜種油の製造プロセスを中心に、リンの挙動について述べることにする。

植物油の製造工程は、油糧原料の種子・果実から油を取り出す搾油工程(精選・乾燥・圧扁・圧搾・抽出)と、不純物を除去する精製工程(脱ガム・脱酸、脱色、脱臭)に分けられる(図2)。

これらの製造プロセスの中で、リンを回収するという

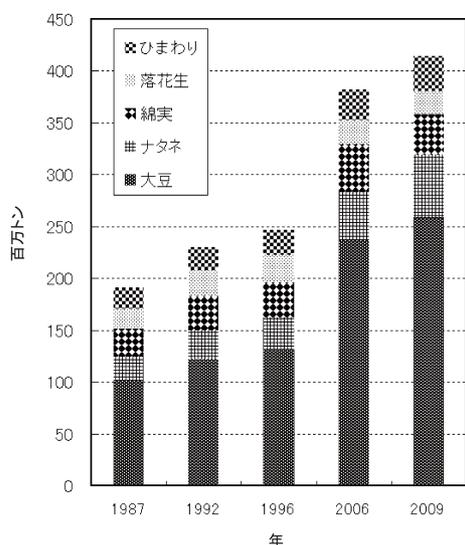


図1. 世界の油糧種子年間生産高 (単位: 百万トン)

着眼点から、粗油の精製処理にて、リン脂質を除く脱ガム工程と脱酸工程、そして排水中のリンを回収している排水処理(千葉工場)に焦点を絞り解説する。

リン脂質

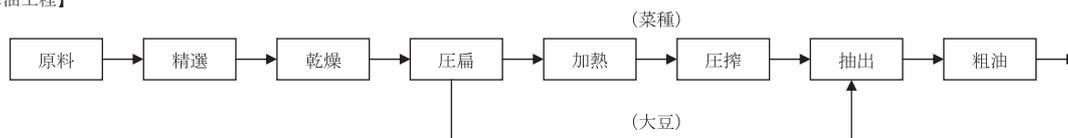
植物油脂には、比較的多くのリン脂質が含まれている。レシチンとは、学術的にフォスファチジルコリン(PC)を指すが、工業的にはリン脂質混合物を総称したものである場合が多い。リン脂質の構造は、グリセロール骨格に2分子の脂肪酸と1分子のリン酸が結合し、さらにリン酸にコリンなどの塩基が結合している。

リン脂質は、水和しやすいフォスファチジルコリン(PC:両性イオンであり、金属と結合しがたい)やフォスファチジルイノシトール(PI:イノシトール基が親水性であるので、金属と結合しても水和性である)、水和しがたいフォスファチジルエタノールアミン(PE:両性イオンだが金属イオンと結合しやすい)、フォスファチジン酸(PA:金属イオンと結合しやすい)などで構成されている(図3)。

一般的に大豆レシチンの組成は、PC約20%、PI約20%、PE約20%、トリグリセライド・遊離脂肪酸が約30%となっている。

大豆レシチンの用途は、食品の乳化剤として利用されるほか、動脈硬化症や脂肪肝などの予防、治療に効果があるとされている。また、生理活性物質として健康食品などに用いられている。菜種レシチンは、着色が激しいことや風味が劣るなどの理由で商品化されていない²⁾。

【搾油工程】

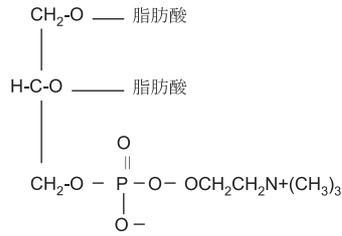


【精製工程】

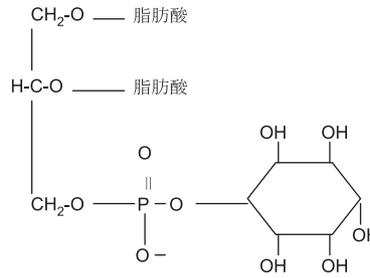


図2. 植物油製造工程

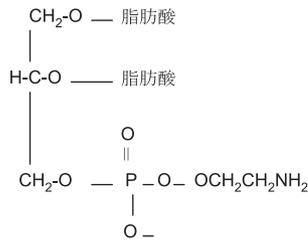
PC フォスファチジルコリン



PI フォスファチジルイノシトール



PE フォスファチジルエタノールアミン



PA フォスファチジン酸

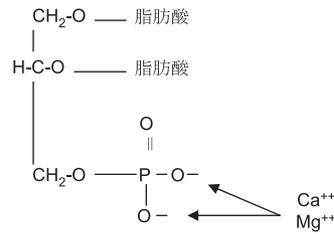


図3. リン脂質

非水和性リン脂質は、PCやPEからフォスホリパーゼDの作用により生成するPAが主成分であるといわれているが、その反応のメカニズムははまだ解明されていない³⁾。PA含量は、原料種子の収穫後の保管状態や原料水分、搾油条件によって変化する。PEやPAは、CaやMgなど2価の金属と塩を形成し、水には溶けない。

これらの非水和性リン脂質は、リン酸などを反応させると、非水和性リン脂質に結合しているCaやMg金属などのイオンが外れ、水和性リン脂質に変化する。そのため、容易に除去することができる。

油糧種子の搾油方法

菜種原料は、油分を40%以上と多く含有するため、前処理（精選・乾燥・圧扁・加熱）を行った後、搾油用に開発されたスクリュープレス機（別名：エキスペラー（図4））を使用し、物理的に油を採りだす（圧搾）。

エキスペラーは、メインウォームシャフト、ウォーム、ドレネージバレル、チョークメカニズムで構成されている。原料の入口から出口に向かい圧縮比が増し、5～10 MPaの圧力が掛けられ、ドレネージバレルバーの間隙（0.2～1.0 mm）から油が搾り出される。

エキスペラーで油を搾った後のケーキ（Cake）には、15～20%の油分が残っており、次に溶剤（n-hexane、油

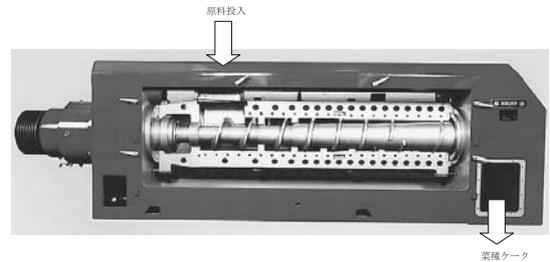


図4. エクスペラー（Harburg Freudenberger社製）

脂の製造・抽出用に認可されている溶剤）を使用して抽出を行う（図5）。抽出機内の回転するセル内にケーキを供給し、溶剤はフレーク排出側のセル上部から注入して、ケーキ層を透過（パーコレーション）させ油を抽出する。セルを透過した溶剤は、ケーキ供給側に向い透過を繰り返す（図6）。油を抽出したミセラ（油と溶剤の混合物）は、真空化で蒸留を行い、油中の溶剤除去と溶剤の回収を行う。

一方、大豆原料は、油分含量が約20%と低いため、圧搾は行わず、圧扁フレーク（厚み0.3 mm）を直接溶剤抽出する方式で搾油が行われている。

圧搾及び抽出にて搾油した油を粗油（crude oil）とい

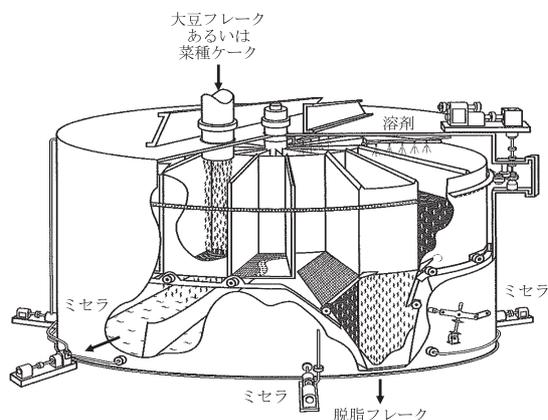


図5. 抽出機 (Brow-knox社製 Roto cel)

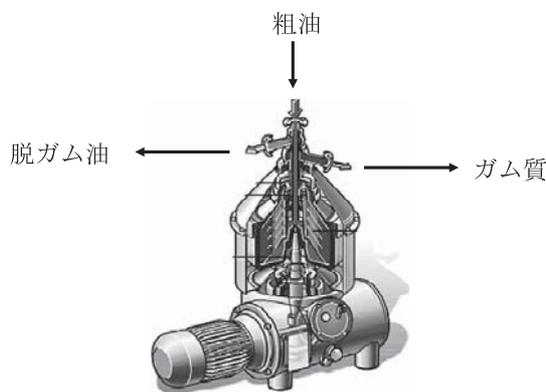


図7. 遠心分離機 (Westfalia社製 Separator)

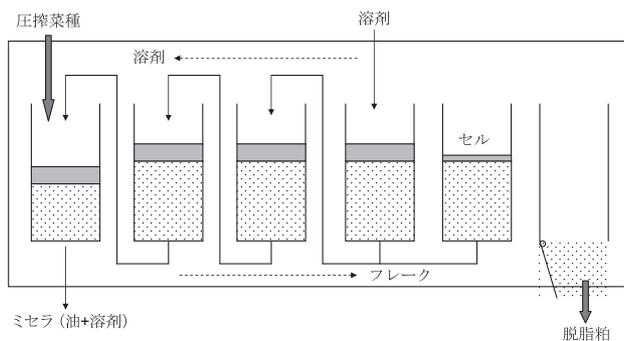


図6. 溶剤抽出方法

う。粗油に含まれるリン脂質は、大豆粗油が約1.8%、菜種粗油は約1.4%である。

油脂の精製

油糧原料から搾油した粗油には、食用油脂としての色調、風味、保存安定性などを損なう不純物が含まれている。これらの不純物をために、脱ガム、脱酸、脱色、脱

臭の順に精製処理が行われる。

脱ガム

粗油にはリン脂質、リポプロテインや粘質物などは、無水の形で油中に溶解している。これらは、総称してガム質と呼ばれている。

リン脂質などのガム質が多く残存すると、脱酸（後述）において石鹼分の分離などが困難になるなど、精製ロスを大きくする。また、精製油の品質を低下させる原因ともなる。

脱ガム工程では、粗油を70-85°Cに加熱し、粗油中のリン脂質とほぼ当量の温水を加え、攪拌しながらリン脂質を水和膨潤させた後、油との比重差を利用して遠心分離機でガム質を分離する（図7）。分離したガム質は、ウエットガムと呼ばれ、リン脂質、油（トリグリセライド）のほか、水分が40-50%含まれる。ガム質を除去した脱ガム油（degummed oil）は、次の脱酸工程に送られる（図8）。

脱ガムでは、水和性のリン脂質は除去されるが、非水和性リン脂質はそのまま残存する。非水和性リン脂質は、

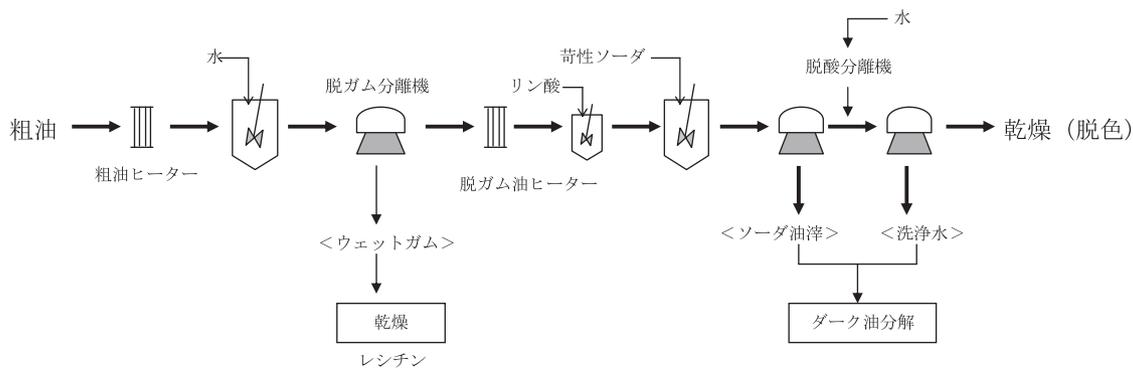


図8. 脱ガム脱酸フロー

主にPAのCa, Mg塩によるものである。

一方、除去されたウエットガムは、菜種の場合は脱脂ミールに添加し、大豆の場合には、薄膜式の真空乾燥機にて水分を乾燥してレシチンを製造するか、脱脂ミールに添加される。

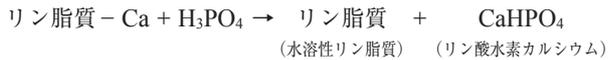
いずれにおいても、脱ガムで除いたリン脂質は、無駄なくすべて有効利用されている。

脱 酸

脱酸工程は、脱ガムにて除去できなかったリン脂質のほか、遊離脂肪酸 (free fatty acid) を除く工程である。

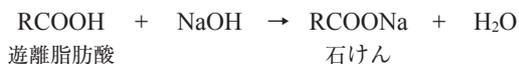
①リン脂質の除去

脱ガム油に残存するリン脂質の多くは、非水和性リン脂質によるものであり、リン酸を添加して結合しているCa, Mg等の金属イオンを外し、水和性のリン脂質に変化させる。これにより、容易にリン脂質を除去することができる。通常、脱ガム油に対して75%リン酸液が、0.04~0.12% (wt) 添加される。



②遊離脂肪酸の除去

遊離脂肪酸は、リン酸添加後に苛性ソーダを添加して中和を行い、脂肪酸ナトリウム (石鹼) に変え、油との分離ができるようにする。



リン脂質、脂肪酸ナトリウムなどの分離は、脱ガムと同様に遠心分離機で行う。脱酸処理において、Feなどの微量金属も同時に除去される。ここで分離除去したものをソーダ油滓 (alkali foots) という。

ソーダ油滓を分離した油には、石鹼が残存するため、油に対し10%程度の温水を添加し、再度遠心機分離で洗浄水を分離して石鹼分を除去する。

次に油は、真空ドライヤー (50 mmHg) で水分を除き、脱色工程に送られる。

リン脂質の挙動

大豆の粗油 (抽出油) および菜種の粗油 (圧搾油・抽出油) のリン脂質含量は表1のようになる。水和性リン脂質は、脱ガム工程にて脱ガムされ、ミールに添加あるいは大豆レシチンとして利用される。粗油では水和性ガム質と非水和性ガム質が残存しているが、脱ガム油では水和脱ガムによって水和性リン脂質が除去され、非水和

表1. 粗油・脱ガム油の分析値

	大豆粗油	菜種粗油	脱ガム油
水分 %	0.02-0.3	0.02-0.3	0.02-0.3
酸価	0.5-3	1-2	1-2
P ppm	500-800	200-600	40-160
リン脂質 %	1.3-2.0	0.5-1.5	0.1-0.4

大豆粗油のリン脂質は、水和性および非水和性リン脂質の合計。脱ガム油のリン脂質は、非水和性リン脂質のみの値。

性ガム質が残存する。

一般的に、原料水分や割豆の比率が高いあるいはダメージを受けた大豆の粗油中には非水和性のリン脂質が多く、脱ガム油中にも非水和性リン脂質として残留することとなる。

一方、非水和性リン脂質は、脱酸工程にてリン酸脱ガムされ、分離された油滓は燃料 (後述) やリン肥料として利用されることになる。

脱色・脱臭

脱色は、油に含有するカロチノイドやクロロフィルなどの色素等を、活性白土に吸着させ除去する工程である。

最終精製の脱臭は、有臭成分や揮発性成分を高温・高真空下で水蒸気蒸留の原理で精製を行う工程である。脱色・脱臭についても、多くの技術やノウハウが知られている。

しかし、今回はリンの挙動を目的としてそれに関連した工程について詳細に記述することにし、関連しない工程については省略した。興味のある方は他の書籍を参照されたい⁴⁻⁸⁾。

排水処理とリンの回収

脱酸工程から発生するソーダ油滓は、一般には脂肪酸工業における原料などに利用されているが、きわめて価値が低く、低価格で引渡されるか、産業廃棄物として処分される状況にある。

今回紹介する弊社千葉工場では、ソーダ油滓全量を資源として有効に活用している。

千葉工場では、脱酸工程から発生するソーダ油滓と洗浄水を合わせ、硫酸分解を行い、ダーク油 (粗脂肪酸) を製造している。ダーク油は、ボイラーの燃料に使用しており、自ら直接再生した資源として扱われ、しかも都市ガスの削減 (CO₂削減) にも貢献している。

ダーク油分解した排水には、有機物の他にリン分が多く含まれている。リンの発生源は、原料由来 (搾油した粗油にリン脂質として含まれる) のものと、精製で使用

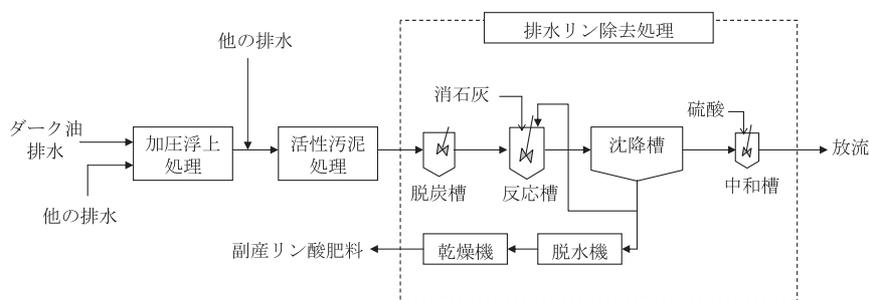


図9. 排水処理フロー

されるリン酸によるものである。

この排水は、工場内の他工程から送られる排水と合流し、加圧浮上装置で油分を回収した後、活性汚泥処理を行う(図9)。活性汚泥処理により、リンの一部は微生物に摂取されるが、大部分は処理水に残存する。このリンを除去するため、活性汚泥処理水に消石灰を添加し、リン酸カルシウムの結晶を生成させ、沈降槽で結晶を沈降分離する。分離した上澄み水は、アルカリ性であるため中和してから放流する。本処理により、98%以上の安定したリン除去率が得られている。

沈降物(リン酸カルシウム)の大半は反応槽に戻して循環させ、生成量に見合う沈降物はスーパーデカンターで脱水した後、パドル型乾燥機で乾燥する。乾燥物には、リン酸(PO_4^{3-})として30%以上含有し、副産リン酸肥料として販売している。

千葉工場におけるリン酸の年間購入量はリンとして約30トンであるが、さらに原油由来のリン脂質はリンとして約17トンあり、合計で47トンとなる(図10)。その大部分がダーク油工程を経て排水中に移行し、リン酸カルシウムとして回収される。したがって、見かけ上購入したリン酸以上のリンが回収されていることになる。

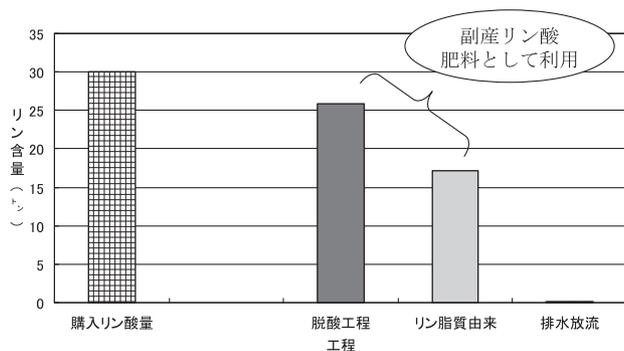


図10. リンの物質収支

今後の展開

欧州では河川への窒素・リンなどの排水規制が厳しく、リン酸などの薬品使用やソーダ油滓処理困難な状況になり、脱酸を省略する搾油条件、物理精製等が検討されるようになった。しかし、油糧種子原料の品質変動のほか、物理精製での品質安定性に難があり、一般に普及していない。そのため、リン酸や苛性ソーダを用いる化学精製が主流である。リン酸の代替として、クエン酸などが使用されることもあるが、効能、価格、排水の汚濁負荷などを考慮すると、リン酸がもっとも有効といえる。

今回ご紹介した千葉工場における排水リン除去設備導入は、東京湾の厳しい排水規制に対応するためであった。現在では、発生するソーダ油滓をすべて自社で分解し、燃料に有効利用している。また、従来外部処分していたソーダ油滓に含まれるリンと、工場排水に移行していたリンを回収して、リン酸肥料として資源の有効活用が図れた。

今後は、より安価でシンプルな工程で、ニーズとシーズがマッチングしたリンのリサイクルを早期に実現する必要がある。また、排水からのリン回収は、資源の有効活用からも真剣に取り組むべき課題である。

文 献

- 1) 日本植物油協会：世界の油糧種子生産量（資料：Oil World誌）。
- 2) 菰田 衛：レシチン-その基礎と応用，幸書房(1991)。
- 3) 菰田 衛：日本油化学会誌，48, 1109 (1999)。
- 4) 宮川高明：食用油製造の実際，幸書房(1988)。
- 5) 小野哲夫ら：食用油脂製造技術，ビジネスセンター社(1991)。
- 6) Hui, Y. H.: *Bailey's Industrial Oil and Fat Products Fifth Edition Vol.4*, Wiley-Interscience (1996)。
- 7) 日本油化学会編：油脂・脂質の基礎と応用，日本油化学協会(2005)。
- 8) 宮川高明：食用油脂の科学，地方・小出版流通センター(2006)。