化物価、石鹼は紫外線照射及び6ヶ月自然放置後の変色によつて、酸化防止能を測定した。

2. 豚脂には、Alkyl gallate, N.D.G.A. Hydroquinone, B.H.A 及び B.H.A, Alkyl gallate 混合物が非常に優れた抗酸化性を示す。アミン系物質は油脂を着色せしめ、特にエチレンジアミン類では一時的に過酸化化物価の減少が現れ、他の抗酸化剤と異なる現象が見られる。含硫黄化合物は、 $\beta\beta'$ -Thiodipronic acid の他は抗酸化性が殆どなかった。

3. 石鹼には、珪酸ソーダ、 $\beta\beta'$ -Thiodipropionic acid, Ethylenediimine tetrasodiumacetate がよい抗酸化性を示す。エチレンジアミン系物質は紫外線照射では変色が少いが、長期間にはアミン特有の着色を示す。フェノール系物質は何れも淡黄褐色乃至茶褐色に着色するが、これは変敗現象ではなく水酸基の化学的变化に依り着色するものと推定される。

終りに臨み、発表を許可されたミツワ化学研究所長江崎平八氏に深謝する。尙本研究中、絶えず御指導及び御配慮下さった小平博士に感謝する。(昭和28年4月9日受理)

文 献

- (1) H.E. Bell, J.E. Driver, *J. Chem. Soc.*, 835 (1940)
- (2) R.C. Hunston, T.Y. Hsieh, *J. Amer. Chem. Soc.*, **58**, 439 (1936)
- (3) W.E. Backmann, M.C. Klötzel, *Org. Syn.*, **2**, 57
- (4) Dohme, Cox, Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **48**, 1688 (1926)
- (5) Hard, McNamer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 104 (1937) *F. P.* 790, 447
- (7) W.C. Christiansen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **48**, 1360 (1926)
- (8) J. Clarke, R. Robinson, J.C. Smith, *J. Chem. Soc.*, 129, 2649 (1927)
- (9) J.C. Cowan, W.C. Ault, *J. Amer. Oil. Chem. Soc.*, **63**, 2003 (1947)
- (10) A.L. Wilson, *Ind. Eng. Chem.*, **27**, 367 (1935)
- (11) Grogins, *Unit Processes in Org. Syn.*, 342
- (12) E.C. Kendall, *Org. Syn.*, **1**, 251
- (13) O.L. Brady, L. Klein, *J. Chem. Soc.*, 127 888 (1925)
- (14) W. Nekrassow, *J. Pr. Chem.*, **117**, 212, (1927)
- (15) 上野, 岡村, 油脂実験法(第三版) p. 682
- (16) F. Wittka, *Seifensieder-Ztg.*, **54**, 795 (1927)

分子蒸留による油溶性ビタミンの研究(第3報)

米胚芽油より分子蒸留によるトコフェロールの濃縮に就て

小森三郎*・西村洋一*・安田耕作*

Studies on Oil Soluble Vitamins by Molecular Distillation. (III)

On the Concentration of Tocopherol from Rice Germ Oil.

Saburo Komori, Yōichi Nishimura, Kōsaku Yasuda

最近食品中のビタミンAに対する防酸化剤或は各種油脂の酸敗防止の問題は内外を問わず論議され、数多くの合成剤、天然品の効力が検討されているが、トコフェロールはその無害性の点で最も安全な防酸化剤である⁽¹⁾。著者等は先に⁽²⁾米糠油からトコフェロールの濃縮について報告したが、今回米胚芽油が「わかもと」製剤の副産物として安価に入手し得ることを知り、試料の寄贈を受けたので本実験を行つた。米胚芽油は優れた天然トコフェロール資源として知られている⁽³⁾が遊離脂肪酸の含有量も大である。トコフェロール、パルミチン酸及びステアリン酸の分子蒸留による抽出極大は夫々145~147°C⁽⁴⁾ 108° 及び 118°C⁽⁵⁾ であるから分界効果のよくない分子蒸留のみによつては両者を経済的に分離することは困難

であつた。米胚芽油は米糠油に比して、酸価が低いので、まづアルカリ精製によつて脱酸した。脱酸を不活性ガス中で行うことによつて脱酸油のトコフェロール含量を原油と大差ない程度に保持し得たので、この脱酸油の分子蒸留を行つて、高濃度トコフェロール濃縮物を得た。かくして米胚芽油はトコフェロール資源として良好なことを確認した。

実 験 の 部

(1) 原料米胚芽油 「わかもと」抽出廃油で、抽出後約6ヶ月を経過したもの。実験期間中は脱ガスし、真空中に保存してその変質をさけた。供試油は酸価, 31.9 けん化価 187.2, よう素価, 119.5, トコフェロール濃縮 2.5 mg/g。

(2) 蒸留装置 前報⁽⁶⁾記載の蒸発面積 200 cm² の実験室用流下式分子蒸留装置を使用し、真空度は常に

* 大阪大学工学部応用化学科(大阪市都島区東野田町)
Applied Chemical Section, Department of
Technology, University of Osaka

$10^{-3} \sim 10^{-4}$ mmHg に保持した。

(3) トコフェロール定量法 Emmerie-Engel 法⁽⁷⁾をもととし次の如く操作した。試薬には塩化第二鉄 0.1%, アルコール溶液及び α, α' -Dipyridyl 0.25% アルコール溶液を使用した。他に試料の稀釈用に特に入念に脱アルデヒドしたアルコールを準備した。精製不良のアルコールを使用した場合には反応後急速に呈色度を増し、一定の呈色を示さない。試薬は冷暗所に保存することにより相当期間使用しうる。簡便な方法としては試料をアルコール (グリセリドでは石油エーテル) に溶解し、これを直ちに上記試薬と反応させる。この場合トコフェロール以外の還元性物質も反応するので⁽⁸⁾誤差を生ずる。特に試料に水分又は着色物質の多い場合不適当である。この欠点を除くため、原油並びに表-3 のトコフェロール含量の測定にはクロマトグラフ法を使用し次の如く操作した。試料約 1g を 30cc 容量の空気冷却器付すりあわせフラスコに精秤し、ピロガロール 5% アルコール溶液 5cc を添加し、5% アルコール性 NaOH 10cc と 2min 窒素気流中で湯浴上に煮沸してけん化後エーテル抽出し、減圧下にエーテルを留去する。残留不けん化物は *n*-ヘキサンに溶解し、一部を径 1cm, 高さ 5cm のアルミナ柱を通す。アルミナは日本アルミニウム株式会社製 B.L. 6 を使用した。展開溶剤には *n*-ヘキサンに 1% アルコールを加えたものが適当である。トコフェロールは赤褐色帯となつて漸次展開され、遂には溶出する。前溶出分としてカロチンを得、又黄色及び緑色色素は上部に吸着される。主溶出部は減圧下に溶媒を

除きアルコール溶液として呈色定量の試薬とする。アルコール溶液 5cc 中にトコフェロールを 0.01~0.1mg 含むように稀釈したものを 5cc ビペットにて取り、塩化第二鉄 0.1% アルコール溶液及び α, α' -dipyridyl 溶液各 1cc を加え呈色せしめる。これを容量 7cc の角型硝子容器に入れ、呈色の安定した時 (2.5 min 後) 光電比色計にて 515 m μ の吸光度を測定する。同様にして合成純 α -トコフェロールを以て吸光度とトコフェロール mg 数との標準曲線を作成しておき吸光度からトコフェロール量を求める。

(4) 米胚芽原油の分子蒸留 米胚芽原油 300g づゝを種々条件で分子蒸留した結果は表-1 の如くである。蒸留 I では 180°C 前後にて蒸留し、残留分の一部を 260°C 前後で再蒸留し、トコフェロール及び脂肪酸の留出状態を試験した。留分 1 のトコフェロール濃縮率は約 5 倍で、回収率も良好であるが酸価が著しく高い。蒸留 II では蒸留 I の留分 1 を 25g 脱酸するために分子蒸留し、蒸留油として低酸価トコフェロール濃縮物を得ようとした。しかし留分中に著量のトコフェロールが留出し、残油はトコフェロール濃度、回収率共に悪く、酸価も高く、外観は黒褐粘稠油であつた。従つて脱酸蒸留によるトコフェロールの濃縮は困難と考えられる。蒸留 III では先づ原油を脱酸蒸留して後、その残留油のトコフェロール濃縮を試みた。留分 2 は橙黄色を示し原油に対するトコフェロール濃縮率は 9 倍で、回収率も悪くないが酸価が依然高い。蒸留 IV では脱酸蒸留を 2 回行つて後、トコフェロールの濃縮蒸留を行つた。留分 2 は留分 1 と同じ

表-1

蒸留 番号	留 分	油浴温度 °C	残油温度 °C	流下速度 g/min /100 cm ²	収量又は 試料使用 量 g	トコフェ ロール濃 度 mg/g	トコフェ ロール回 収率 %	酸 価	けん化価	よう素価
I	原 油				(300.0)*	2.5		31.9	187.2	119.5
	留 分 1	176~184	160~165	0.35	40.6	12.3	66	166.7	191.1	125.3
	同上残留油				255.6	1.0		2.5	186.4	117.7
	留 分 2	256~258	215~233	1.0	(200.0)	3.1		42.0	181.8	123.8
	同上残留油				35.1	0.5		1.7	186.9	117.6
II	留 分 1	135~140	—	0.35	20.0	9.7	63.3	182.1	201.0	126.1
	残 留 油				4.1	10.4	27.2	77.0	175.4	118.7
III	留 分 1	135~145	125~130	0.75	39.0	3.2	15.7	171.9	198.2	120.0
	留 分 2	188~194	170	0.75	15.1	22.3	44.8	112.2	175.5	132.4
	残 留 油				238.5	0.7	20.7	2.3	186.4	118.1
IV	留 分 1	140~145	130~135	1.15	26.8	1.4	4.8	172.8	—	—
	留 分 2	140~145	130~135	0.85	20.6	6.1	24.9	122.0	—	—
	留 分 3	212~215	190~192	0.7	21.2	12.1	33.9	60.0	—	—
	残 留 油				210.0	0.6	15.7	2.1	—	—

* 括弧内は次の段の蒸留に使用した量を示す。

温度で蒸留したにかゝらず、著量のトコフェロールが留出している。すなわち試料中の遊離酸が少い時にはトコフェロールは低温度で留出するので、留分3のトコフェロール含量は蒸留Ⅲの結果よりも低下している。以上4回の蒸留結果から原料中の脂肪酸はトコフェロールの留出を著しく抑制すること並びに分子蒸留のみによつて脱酸し、低酸価、高濃度のトコフェロールの留分を取得することは困難である。蒸留によつてトコフェロールと脂肪酸を分離するためには精留出来る高真空流下式蒸留装置が適当と考えられる。

(5) アルカリ精製油の分子蒸留 前述の結果から原油中の遊離脂肪酸を予め除去するのがよいと考え、アルカリ精製中のトコフェロールの損失を試験した。

アルカリ精製を空气中並びに窒素気流中にてアルカリ濃度を変化させて行つた結果は表-2の如くである。前記の原油を毎回 50 g づゝ取り、表-2 中 a は空气中にて、b, c 及び d は予め真空脱ガス後窒素気流中にて表に記載の濃度のアルカリを以て処理した。c の酸価が高いのは乳化を恐れ攪拌速度を落したためである。操作は攪拌しつつ 2 min にアルカリ液(遊離酸を中和するに

必要な NaOH の 1.2 倍量)を加え 2 min 攪拌を続けた後、直ちに遠心分離器にてフーズを分離し、1回温湯にて水洗した。d は c の精製油を 10% のアルカリにて再精製した結果である。括弧内は原油に対するトコフェロール回収率を示す。

表-2

実験番号	アルカリ精製に使用したアルカリ濃度(%)	脱酸油の収量及び性状			
		収量 g	トコフェロール濃度 mg/g	トコフェロール回収率(%)	酸 価
a	30	33.5	1.7	46.0	3.4
b	30	34.0	2.2	58.7	2.6
c	20	34.2	2.2	59.3	4.5
d	10 (^([〃]))	30.5	2.15	88.5 (42.5)	0.4

フーズ中にトコフェロールが逃げることは避け難いが窒素気流中で操作すれば分解による損失はなくなり、脱酸油中のトコフェロール含量を相当高く保つことが出来る。

表-3

蒸留番号		油浴温度 °C	残油滴下 速度 °C	流下速度 g/min /100 cm ²	収 量 g	トコフェ ロール濃 度 mg/g	トコフェ ロール回 収率 %	酸 価	けん化価	よう素価
V	アルカリ精製油 No.1	—	—	—	(イ) (213.0)	2.3	(ロ) (61.8)	1.1	181.1	116.5
	留 分	218~220	190~192	1.0	6.8	52.1	74.0	20.5	149.2	130.3
	残 留 分	—	—	—	196.0	0.6	—	0.5	182.3	116.3
VI	アルカリ精製油 No.2	—	—	—	(イ) (489.0)	2.2	—	0.4	186.0	114.5
	留 分	219~221	199~201	0.95	20.4	39.0	75.3	2.9	151.5	121.0
	残 留 油	—	—	—	458.0	0.6	—	0.3	188.8	114.0

(イ) は蒸留使用量

(ロ) はアルカリ精製の際の回収率

前述の c 及び d と同様の方法で原油 336 g 及び 550 g をアルカリ精製して表-3 に示した。アルカリ精製油 No.1 及び No.2 を得た、これらを別々に分子蒸留して蒸留Ⅴ及びⅥの結果を得た。すなわち1回の蒸留で 40 mg/g 程度のトコフェロール高濃縮油が得られる。トコフェロール回収率は蒸留試料油に対しては約 75%、原油に対しては 41~45% である。米胚芽油は糠油に比し遊離酸含量が少く、アルカリ精製も容易であるからアルカリ精製油の分子蒸留を行うことが適当と考えられる。

(6) 留分の水素添加並びに脱蠟 蒸留Ⅵの留分 17 g に O-3 触媒 0.3 g を加えて、45 atm の水素下に 180~190°C で 2.5 hr 水素添加を行つて、融点 56.0~71.4 °C、よう素価、27.3 の硬化物を得た。このもの 15 g を 150 cc のアセトンに加温溶解させ、常温で固形物を濾別

し、更に 150 cc のアセトンにて固形物を洗浄した。アセトン溶液は合一し -30°C 及び -70°C にて順次脱蠟して後、アセトンを蒸去し、赤透色粘稠油 1.0 g を得た。トコフェロール濃度 417 mg/g、トコフェロール回収率 71.3% であつた。

総 括

i) 米胚芽油はトコフェロールの天然資源として優れている。

ii) 原油の蒸留は濃度、酸価の点で好しくない。

iii) 米胚芽油は糠油に比し低酸化であるからアルカリ精製が可能である。アルカリ精製を脱ガス後不活性ガス中で行うことによりトコフェロールの損失をかなり防ぎ得る。アルカリ精製油を分子蒸留することによつて高濃度のトコフェロール留分を得ることが出来る。

iv) 蒸留油の水素添加はトコフェロールの安定度を高

め、且脱蠟により高濃度トコフェロールを得る良好な手段と考える。本研究は文部省科学研究費によつて行つたものである。(昭和28年4月30日受理)

文 献

- 1) 小森, 本誌 **1**, 189 (1952)
- 2) 小森, 新杉, 工化 **55**, 466 (1952)
- 3) W. Lange, *J. Amer. Oil. Chem. Soc.*, **27**, 414 (1950)

- 4) F. W. Quackenbush, H. L. Gottlieb, H. St-
eenbock, *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 1277 (1941)
- 5) K. C. D. Hickmann, *Chem. Rev.* **51**-103 (1943)
- 6) 小森, 等, 工化, **54**, 450 (1951)
- 7) Emmerie, C. Engcl, *Rec. Trav. Chim.*, **57**,
1351 (1938); J. Tosic, T. Moore, *Biochem.*
J., **39**, 498 (1945); M. H. Stern, J. G. Boxter,
Anal. Chem., **19**, 902 (1947)
- 8) F. W. Quackenbuck, *Ind. Eng. Chem.*, **33**,
1276 (1941)

鰯油中の高度不飽和酸の研究 (第17報)

エイコサテトラエン酸の構造の再確認

外 山 修 之*・山 本 勉*

The Highly Unsaturated Acid in Sardine Oil. XVII.

Re-examination of the Structure of Eicosatetraenoic Acid.

Yoshiyuki Toyama, Tsutomu Yamamoto

著者(外山)は土屋氏と共に1935年本研究第5報¹⁾に於て鰯油中のエイコサテトラエン酸を分離し, そのアミルエステルをオゾン分解して分解生成物を検索した結果, 該酸は4, 8, 12, 16-エイコサテトラエン酸であることを知つた。その後, 松田氏²⁾も鰯油中のエイコサテトラエン酸がこれと同じ構造を有することを発表した。一方アラキドン酸なるエイコサテトラエン酸が牛や豚の臓器の脂肪性物質中に存在することは古くから知られていたが, その構造に関しては牛の副腎のフォスファチドから分離した酸に就て1940年Shinowara及びBrown³⁾は6, 10, 14, 18-エイコサテトラエン酸であると発表した。しかし同年Dolby, Nunn及びSmedley-Maclean⁴⁾は5, 8, 11, 14-エイコサテトラエン酸であると発表し, その後Mowry, Brode及びBrown⁵⁾もArcus及びSmedley-Maclean⁶⁾も5, 8, 11, 14-エイコサテトラエン酸が正しいことを確めた。

以上挙げた既往の研究によると魚油中のエイコサテトラエン酸と陸産動物の臓器中のエイコサテトラエン酸(アラキドン酸)とはその構造が異なるものと認められるが, 魚油中のエイコサテトラエン酸に与えられた上記構造はまだ確定的のもので無いかのように考えられている⁷⁾。よつて著者は鰯油中のエイコサテトラエン酸の構造を再検討することが望ましいと考え, 今回鰯油からエ

イコサテトラエン酸を分離し, そのエチルエステルをアセトン溶液に於て過マンガン酸カリで酸化分解し, 酸化生成物を検索した。その結果, 酸化生成物として琥珀酸モノエチルエステル, 酪酸及び琥珀酸を確認したから, エイコサテトラエン酸のカルボキシル基の側は $=CH(CH_2)_2COOH$, メチル基の側は $CH_3(CH_2)_2CHCH=$ で, その間に $=CH(CH_2)_2CH=$ が3個存在し, 従つてエイコサテトラエン酸は4, 8, 12, 16-エイコサテトラエン酸であつて, さきに発表した構造式を再確認した。

実 験

1. 鰯油からエイコサテトラエン酸の分離 脱蠟鰯油

表-1

脂肪酸 33.2 g 中和価 185.1 g 沃素価 370.4 g			
↓	↓	↓	↓
第1沈澱部 2.0g	第2沈澱部 12.1g	濾液部 18.5g	
中和価 184.0	中和価 184.2	中和価 185.5	
沃素価 270.6	沃素価 350.2	沃素価 390.5	
↓	↓	↓	
第1沈澱部 7.6g	第2沈澱部 2.5g	濾液部 1.5g	
中和価 184.0	中和価 184.4	中和価 184.6	
沃素価 335.2	沃素価 372.5	沃素価 392.0	
↓	↓	↓	
沈澱部 5.5g	濾液部 2.0g		
中和価 183.9	中和価 184.4		
沃素価 334.1	沃素価 336.1		

* 名古屋大学工学部応用化学教室(名古屋市千種区不老町)

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University