ノ ー ト

ダイズ油およびナタネ油の銅および鉄含量について

外山 修之*・前田 雄男*・林 美樹*

Copper and Iron Contents of Soybean and Rape Oils.

Yoshiyuki Toyama, Takeo Maeda and Miki Hayashi

油中に微量含まれている金属は一般に油の自動酸化を促進する。食用油脂の場合にことに問題になるのは銅および鉄で、これらの金属の存在によつて食用油脂の自動酸化に基づくおいの戻り (flavorreversion) や酸敗の現象が起りやすくなる。これらの金属のうち、銅は主として油脂原料自体から油中に入るが、鉄は採油装置の材質からも油中に入り、またこれらの金属の含量は油脂の精製工程にともなつて変化し、一般にアルカリ精製、水洗、吸着脱色によつて著減し、脱臭工程によつても変化する。脱臭工程によつて鉄含量はかえつて増加することもあるようである¹⁻⁴⁾。ただし国産油脂の金属含量およびその精製工程における消長については詳細な記録が発表されていないようである。著者は国産のダイズ油およびナタネ油について、普通の精製工程による銅および鉄含量の消長をしらべたから、その結果を報告する。

実験結果およびその考察

試料油中の銅および鉄の定量には酸抽出・比色法を採用した。銅の場合には、試料油に 2N 塩酸を加えて試料油中の銅を抽出し、抽出液にアンモニア水およびクエン酸溶液を加えて pH を 9 以上に調節し、つぎにジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム溶液を加えて抽出液中の銅をジエチルジチオカルバミン酸銅とし、これを酢酸ブチルに移行させ、酢酸ブチル溶液について光電比色計を用い適当なフィルターを通して吸光度を測定した。また同時に空試験を行つて吸光度を補正し、補正した吸光度から試料油中の銅含量を算出した。吸光度と銅含量との関係はあらかじめ銅の標準溶液を用いて求めておいた。鉄の場合には、やはり試料油から鉄を 2N 塩酸で抽出し、抽出液にヒドロキノン溶液と *o*-フェナントロリン溶液を加え、つぎにクエン酸ナトリウム溶液を加えて pH を 3.5 付近に調節し、液の一定量をとつて光電比色計を用い適当なフィルターを通して吸光度を測定し、以下銅の場合と同様にして試料油中の鉄含量を算出した。その結果を一括して表-1 に示した。表-1 の数字は各試料油とも

4 回の実験の平均値である。今回の実験では試料油の採取量 (10 g) が小で、かつ吸光度を測定した溶液の銅または鉄の濃度が比較的小であつたため、吸光度が小で毎回の実験における平均値からの偏差が比較的大であつた。ことに銅の場合には 0.1 ppm 程度の偏差を示した場合があつた。表-1 に掲げた試料油は東海地方の 3 工場の製品で、その処理工程を略記するとつぎのとおりである。

- ダイズ油 No. 1. 抽出ダイズ精製油
 ダイズ油 No. 2-a. 抽出ダイズ原油
 No. 2-b. No. 2-a にアルカリ精製を施したもの。
 No. 2-c. No. 2-b を活性白土で脱色したもの。
 No. 2-d. No. 2-c に脱臭 (160°C, 7 mm Hg, 2~3 時間) を施したもの。
 ナタネ油 No. 3. 压榨 (エキスペラー) ナタネ原油
 ナタネ油 No. 4-a 压榨ナタネ原油。
 No. 4-b. No. 4-a の压榨粕からの二番油。
 No. 4-c. No. 4-a および No. 4-b をあわせて湯洗いして得た湯澄し油。
 No. 4-d. No. 4-c を真空脱水 (80°C, 12 mm Hg, 1~2 時間) したもの。

表-1 ダイズ油およびナタネ油の銅および鉄含量

試料油	銅 (ppm)	鉄 (ppm)
ダイズ油 No. 1	0.6	9.5
ダイズ油 No. 2-a	0.6	19.6
No. 2-b	0.35	8.3
No. 2-c	0.4	10.6
No. 2-d	0.45	10.1
ナタネ油 No. 3	1.1	12.6
ナタネ油 No. 4-a	0.8	11.0
No. 4-b	1.0	12.6
No. 4-c	1.0	15.3
No. 4-d	1.25	20.1

Evans ら⁴⁾の試験した 3 種の抽出ダイズ原油は銅含量 0.14~0.40 ppm, 鉄含量 2.6~4.9 ppm であるが、表-1 の抽出ダイズ原油 (No. 2-a) は銅含量 0.6 ppm, 鉄含量 19.6 ppm で、銅、鉄ともにその含量が多く、こと

* 名古屋大学工学部応用化学教室 (名古屋市中種区不老町)

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University

に鉄含量がはなはだ多い。また精製油 (No. 1, No. 2-b, No. 2-c, No. 2-d) についてみるとアルカリ精製をほどこした No. 2-b は原油とくらべて銅および鉄の含量がともに半減しているが、脱色および脱臭の工程は銅および鉄の含量に幾分影響するだけで著しい変化をともしない。この点は既往の文献に発表されたところと大いに違っている。Evans ら⁴⁾によるとダイズ油中の銅および鉄は精製によつて大部分除去され、脱臭後の精製油 3 種は銅含量 0.014~0.027 ppm, 含鉄量 0.06~1.50 ppm (1.50 ppm のものは脱臭前 0.057 ppm) であるが表-1 の精製ダイズ油 (No. 1, No. 2-d) は銅含量 0.45~0.6 ppm, 鉄含量 9.5~10.1 ppm で、Evans らの掲げた数字と比較すると銅は数十倍多く、鉄は 100 倍以上も多い。

表-1 によると圧搾ナタネ原油 (No. 3, No. 4-a) は抽出ダイズ原油 (No. 2-a) とくらべて銅含量が多く鉄含量が少ない。圧搾ナタネ油の場合にも湯洗い、真空脱水などの工程をほどこしても銅および鉄の含量は減少しないでむしろ増加の傾向を示している。これらの事実からみると著者の試験した試料油では、精製工程は銅および鉄の含量に関する限り、おおむね効果的に実施されていないことになる。この点は今後大いに検討を要する。

総 括

国産の抽出ダイズ精製油 1 種、抽出ダイズ原油 1 種およびその脱酸、脱色、脱臭油、圧搾 (エキスペラー、) ナタネ原油 2 種 (うち 1 種は一番油と二番油に区別)、ナタネ原油 1 種からの湯澄油、真空脱水油について塩酸抽出・比色法によつて銅および鉄を定量した。

ダイズ油は銅 0.35~0.6 ppm, 鉄 8.3~19.6 ppm で、精製工程は銅および鉄の除去に対しあまり有効に実施されていないことがわかった。ナタネ油は銅 0.8~1.25 ppm, 鉄 11.0~20.1 ppm で、ナタネ油の場合にも湯洗い、真空脱水の工程は銅および鉄の除去に対して有効ではなく、これらの工程によつて銅および鉄の含量はかえつて増加している。(昭和 30 年 6 月 24 日受理)

文 献

- 1) R.T. O'connor, D.C. Heinzelman, M.E. Jefferson, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **25**, 408(1948).
- 2) C.D. Evans et al., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **28**, 68 (1951).
- 3) E.H. Melvin, J.E. Hawley, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **28**, 346 (1951).
- 4) C.D. Evans et al., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **29**, 61 (1952).

抄 録

I. 成分、分析および試験法

油脂処理法の歴史 西紀前より 1934 年にいたる油脂処理方法発展の歴史の簡単な記述。cf. *Fette Seifen Anstrichmittel*, **56**, 426 (1954), H.P. Kaufmann, J.G. Thieme; *Oléagineux*, **10**, 1 (1955) (津田, 和田)

ブドウ種子油の製造 ブドウ種子油 (raisin-seed oil) の製造についての歴史と統計 (1941—50 年) を述べた。原料はアルコール醱酵の副産物であり、原料と油の品質は区々である。二次的醱酵が起ると酪酸臭が出る。原料の核の乾燥には普通ドラム乾燥機が用いられる。乾燥温度と最後の水分とは油の品質に影響する。核を粉碎し、トリクロルエチレンで抽出する。J. Menesson, A. Maricourt, *Inds. agr. et aliment.* (パリ), **70**, 769-78 (1953); *Chem. Abst.*, **48**, 6717f (1954) (川村 信)

油脂および油脂製品の現代の技術 IX: 原料の給源 ミルク脂および豚, 牛, 羊, 山羊, 馬, 家禽等の蓄積脂肪, 骨脂, 羊毛脂, 鯨油等の特数と脂肪酸成分等について総括的に述べた。H.P. Kaufmann, *Fette Seifen Anstrichmittel*, **57**, 45 (1955). (福住)

欧洲およびフランスにおける油脂の消費 G.Bréart, *Oléagineux*, **10**, 169 (1955) (津田, 和田)

脂肪ならびにその誘導体の紫外線分光分析 市販油脂

の分析は紫外線による分光分析にてきわめて正確に行い得る。とくに高度不飽和脂肪酸の分析については種々の方法があり、共役でないものについてはそのままでは測定不可能なので各種濃度の KOH-グリコールで加熱し共役型に異性化せしめる、その結果吸収帯が紫外線の範囲内に入り分析可能となる。なお微量分析も可能である。共役なものについては適当な溶剤で単に希釈することによつて測定可能である、中でも乾性油の分析が容易に行われる。これらの方法による幾多の実例を挙げており、また使用機器や測定誤差の原因について述べている。S.F. Herb, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **32**, 153 (1955) (唐城, 小森)

油脂に対する分光光度計法 アルカリ異性化分光光度計法により油脂の多不飽和酸を定量する場合につき研究した。この方法はワタミ油やその他のリノレン酸をほとんどあるいは全く含まない油と共存するダイズ油を定量する迅速法となる。また牛, 豚, または羊の肉にまぜた馬肉を検出するにも役立つ。動物脂肪は植物脂肪と異り二重結合 4 個を有する脂肪酸を含むものが大部分であるから、この方法で動物脂肪を植物脂肪から区別することもできよう。D. Firestone, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists'*, **37**, 833 (1954); *Chem. Abst.*, **48**, 11817h (1954) (川村 信)

高度不飽和脂肪酸の化学と分析 ミネアポリスの Minnesota 大学に提出された学位論文でこの論文のマイク