所放射線応用第 1 課, 中井重次課長および有馬省一氏に感謝します。また, 本研究の発表を許可されたミヨシ油脂株式会社に感謝の意を表します。

(昭和 42 年 9 月 30 日受理)

文 献

- 1) A.E. King, H.L. Roschen, W.H. Irwin, *Oil and Soap*, **10**, 105, 204 (1933)
- 2) N.W. Ziels, W.H. Schmidt, *Oil and Soap*, **22**, 327 (1945)
- 3) K.S. Markley, W.H. Goss "Soybean Chemistry and Technology" (1944), Chemical Publishing Co., Brooklyn, N.Y.
- 4) E.T. Denisov, N.M. Emanuel, *Zhur. Fiz. Khim.*, **30**, 2499 (1956)
- 5) S.S. Kondratenko, Y. Pokorniy, G. Tanicek, *Maslo-zhir. Prom.*, **33**, 8 (1967)
- 6) R.T. O'Connor, D.C. Heinzelman, M.E. Jefferson, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **24**, 185 (1947); *ibid.*, **25**, 408 (1948)
- 7) E.H. Melvin, J.E. Hawley, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **28**, 346 (1951)
- 8) D.C. Abbott, R.D.A. Polhill, *Analyst*, **79**, 547 (1954)
- 9) A. Vioque, *Mikrochim. Acta.*, 804 (1956)
- 10) 油化学, **14**, 373 (1965)
- 11) J.B. Willis, *Australian J. Dairy Technology*, **19**, 70 (1964)
- 12) W.W. Turner, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **44**, 129 (1967)
- 13) W.W. Meinke, *Science*, **121**, 177 (1955)
- 14) H.J.M. Bowen, *International J. Applied Radiation and Isotopes*, **4**, 214 (1959)
- 15) O.T. Høgdahl, S. Melson, *Anal. Chem.*, **38**, 1414 (1966)
- 16) D. Brune, *Anal. Chem. Acta.*, **34**, 447 (1966)
- 17) A. Vioque, T. Albi, M.A. Albi, *Fette-Seifen Anstreichmittel*, **68**, 303 (1966)
- 18) C.E. Crouthamel "Applied Gamma-Ray Spectrometry" (1960), Pergamon Press, Ltd., England
- 19) L.G. Borchardt, J.P. Butler, *Anal. Chem.*, **29**, 414 (1957)
- 20) E.B. Sandell "Colorimetric Determination of Trace of Metals" 3rd ed. (1959), Interscience, N.Y.
- 21) G. Middleton, R.E. Stuckey, *Analyst*, **79**, 138 (1954)
- 22) 村上 "実験化学講座 23, 生物化学 I" p. 549 (1957), 丸善, 東京
- 23) T.T. Gorsuch, *Analyst*, **84**, 135 (1959)
- 24) A.A.D. Comrie, *Analyst*, **60**, 532 (1935)
- 25) L.F. Bailey, J.S. McHargue, *Plant Physiol.*, **20**, 79 (1945)
- 26) J.G. Maltby, *Nature*, **160**, 468 (1947)
- 27) F. Bamford, *Analyst*, **59**, 101 (1934)
- 28) K.A. Kraus, F. Nelson "Anion Exchange Studies of the Fission Products", Proceedings of the International Conference on the Peaceful Use of Atomic Energy, vol 7, p. 113, Session 9 B 1, p. 837, United Nations (1956)
- 29) G. Pfrepper, H. Koch, *Mikrochim. Acta.*, **3**, 488 (1966)
- 30) 村上訳 "放射能利用分析入門" (1966), 産業図書

含トコフェロール濃縮物の利用に関する研究 (第 2 報)

濃縮物添加豚脂の A.O.M. 安定性と還元性物質の抗酸化性

立川 東 洋 一・竹 内 隆 啓

兵庫県工業奨励館 (神戸市須磨区行平町 3 丁目)

Studies on Utilization of Concentrate Containing Tocopherols. II.

A.O.M. Stability of Lard Adding Concentrate and Antioxidant Ability of Reducing Substances

Toyokazu TATSUKAWA and Takahiro TAKEUCHI

Industrial Research Institute, Hyogo, Pref. (Yukihira-chō, 3-chōme, Suma-ku, Kobe)

In the previous paper, the authors reported that the tocopherol concentrate composed of hydrocarbones, tocopherols, higher alcohols, fatty acid methyl esters and other components, was separated into six kind of fractions by employing TLC. It was recognized that there were two kind of reducing substances in those fractions containing hydrocarbones and other non-polar materials.

In this paper, several concentrates were prepared by mixing to the deodorized condensate from the rice bran oil (4.8% tocopherol content) with the tocopherol concentrate (42.6% tocopherol content), each fractions were prepared by means of the same method as the previous report, and two kind of fractions, one of which contained A-1 component and another contained A-2 component

mainly, were prepared by separating and purifying on TLC plate. The samples prepared by the above method were added to lard and then the effects on A.O.M. stability were examined.

The following results were obtained:

1. Optimum condition in the case using the concentrate as antioxidant was found as that the tocopherol content (wt%) in the concentrate was 20 to 30%, and concentration added to lard was 0.05% as α -tocopherol.
2. Induction period of lard mixed with the fraction, composed of sterols and higher alcohols, etc., was shorter than that of the reference. However, induction period of lard mixed with the non-polar fraction was a little longer.
3. Antioxidant ability was seen in the two kind of fractions containing A-1 and A-2 components.

1 結 言

トコフェロールの抗酸化性については, Griewhan¹⁾, Lea ら²⁾の報告があり, 各種異性体の酸化能が明らかにされている。また, トコフェロール濃縮物の利用については, Dugan³⁾が油脂食品の酸化防止に使用し, その移行性を認めている。

著者ら⁴⁾は, さき含トコフェロール濃縮物構成成分を薄層クロマトグラフ法で調べ, それらの系統的分離が可能なこと, 還元性を有するトコフェロール誘導体とみられる成分の存在することを確認し, その性状について検討した。そして含トコフェロール濃縮物は, トコフェロール, 炭化水素類, 高級アルコール類, ステリン類を含有する多成分系であり, 低濃度(トコフェロール)のものほど, 抗酸化性が劣ると予想される。Lundberg⁵⁾はトコフェロールを 30% 含有する濃縮物が適当としているが, 実際には, 高濃度の濃縮物を製造するのに, 工程の複雑化, 操作時間の延長, 高度技術の必要性などの問題があり, そのため低濃度の濃縮物の利用が望ましい。含トコフェロール濃縮物を抗酸化剤として利用するに当たり, 濃縮物中の実用化トコフェロール濃度とその添加量を知る必要がある。そこで, トコフェロール濃度の異なった各種濃縮物を市販豚脂に添加し, その安定性の改善と各種濃縮物添加量の関係を, A.O.M. 試験法で検討するとともに, α -トコフェロール添加の系も同様に比較した。

Hoffmann ら⁶⁾は, 大豆油不ケン化物, 炭化水素およびステリンを綿実油に添加し, 添加効果を A.O.M. 試験と官能検査で調べているが, 含トコフェロール濃縮物構成成分が単独あるいはトコフェロールとの共存で油脂の酸化安定性にいかなる効果を示すかは明らかでない。これらの点を明確にするため, 薄層クロマトグラフ法で適当に構成成分を分別し, 各種分別区を豚脂に加え, その A.O.M. 安定性を調べた。さらに, トコフェロール誘導体とみられる成分の抗酸化性についても, A.O.M. 安定性が異なる二つの豚脂に添加し, その効果を検討したので報告する。

2 実 験

2.1 試 料

豚脂の化学的性状は Table-1 に示した。

Table-1 Characteristics of lard A and B.

	A.V.	S.V.	I.V.	U.S.M. (%)	P.O.V. (m eq/kg)
Lard A	0.04	194.2	52.8	0.35	1.5
Lard B	0.75	196.0	62.9	0.27	12.3

豚脂Aはインスタントラーメンフライ用の未使用の市販調製豚脂(C社製品)で, 豚脂Bは前者に一部ゴマ油を添加したもので, 味付けめんをフライング中のD社現場より採取したものである。豚脂Bは酸価, 過酸化物質が高く, 酸化安定性がかなり劣るものと予想される。

2.2 各種含トコフェロール濃縮物の調製

前報のトコフェロール含有試料(I), (II)を単独あるいは適当に混合し, α -トコフェロール濃度で, 4.8, 20.2, 32.3, 42.6%の各濃縮物とし, 抗酸化剤として使用した。なお, 試料(I), (II)のトコフェロール異性体の存在割合を, 薄層クロマトグラフ展開で分離し, 各異性体吸着層をかき取り, エーテル抽出したのち, 日本薬局法にて求めた。両試料とも3回繰り返し測定を行い, その結果を Table-2 に示した。

Table-2 Percent of different type tocopherol in sample (I) and (II).

Sample	α -Tocopherol (%)	γ -Tocopherol (%)	δ -Tocopherol (%)	Tocopherol D (%)
I	10.9	51.8	24.9	12.4
I	10.8	58.4	21.9	9.9
I	12.6	54.4	21.4	11.6
II	44.1	25.0	—	30.6
II	48.7	25.9	—	25.4
II	45.3	27.9	—	26.8

試料(I)は α -トコフェロールが少なく, γ -トコフェロールがほとんど半分を占めている。試料(II)は δ -トコフェロールを含まず, α -トコフェロールが 45% ともっとも多く, γ -トコフェロールは試料(I)のほぼ

1/2 に相当する。トコフェロール D はトコフェロール誘導体とみられる成分で試料 (II) は (I) の 2.5 倍に相当する量を含有している。

2.3 試料 (I) の薄層クロマトグラフ法による分別区調製

前報⁴⁾の方法で、試料 (I) の構成成分を分別した。すなわち、分別区 F-I は炭化水素類、脂肪酸メチルエステルおよび微量のトコフェロール誘導体とみられる成分を含有し、分別区 F-II はトコフェロール異性体の混合物、分別区 F-III は高級アルコール類、ステリン類、分別区 F-IV, V および VI は分別区 (F-I + F-II), (F-II + F-III), (F-I + F-III) におおの相当するものである。トコフェロール誘導体とみられる成分も薄層クロマトグラフ法で精製した。

つまり、試料 (I) を、*n*-ヘキサン-エーテル (7:3 vol/vol) で展開し、炭化水素類に相当する吸着層をかき集め、エーテル抽出し、その抽出物を石油エーテル (bp 30~70°C) で展開し、薄層プレートの原点吸着層を集め、そのエーテル抽出物を、さきの *n*-ヘキサン-エーテル混合系で再展開し、二つの成分を分別した。その成分の中で、 R_f 値の大きいものを A-1 成分、小さいものを A-2 とした。なお、試料 (I) の各分別区のトコフェロール量 (α -体として) を Table-3 に示した。

Table-3 Tocopherol content of each fractions obtained by separating sample (I).

Fraction	F-I	F-II	F-III	F-IV	F-V	F-VI
Tocopherol content (%)	15.3	101.4	2.3	24.1	57.5	9.8

2.4 A.O.M. 試験用豚脂の調製

2.2, 2.3 で調製した含トコフェロール濃縮物、その分別区および A-1, A-2 成分のおおのものを、300 ml のビーカーにその α -トコフェロール添加量に相当する量をはかり取り、加温溶解した 2.1 の豚脂 50 g を加え、70~80°C の水浴中でかきまぜながら 30 min 放置したものを試験に供した。

2.5 A.O.M. 試験

直径 30 mm, 長さ 200 mm の試験管に、2.4 で調製した豚脂を 50 g とり、97±2°C の水浴中で加熱しつつ、5 ml/sec 以上の空気を通じた。測定時に 2 g ほど試料を採取し、過酸化価を Lea 改良法に従って定量した。ただし、三角フラスコ中の空気と炭酸ガスとの置換は行わず、使用 10 min 前まで 110°C 乾燥器中に置き、取り出した直後すぐセンをして放冷した。また、一部の試料についてカルボニル価の定量を熊沢法⁷⁾に準じて行なった。

2.6 試薬

過酸化価価用の氷酢酸、クロロホルム、ヨウ化カリウムはいずれも試薬一級を、カルボニル価用の試薬は熊沢法

に準じて精製、調製したものを使用した。また、DL(α)-トコフェロールは和光純薬工業 (株) 製を用いた。

3 実験結果および考察

3.1 各種トコフェロール濃度の濃縮物添加豚脂の酸化安定性

含トコフェロール濃縮物を抗酸化剤に使用する場合、その抗酸化能力はトコフェロール異性体の存在割合により差が生ずるのは当然であるが、トコフェロール以外の成分が関与することも考えられる。そこで、含トコフェロール濃縮物の利用に当たり、どの程度のトコフェロール濃度の濃縮物をどれだけ添加すれば、豚脂の A.O.M. 安定性をうまく改善できるか、これらの関連性についての知見をうるため、2.2 で調製した 4 種試料を、2.1 の豚脂に加え、2.4 の調製法にて試験用試料を得、2.5 の方法で A.O.M. 試験を行なった。その結果を Fig.-1~4 に示した。DL(α)-トコフェロール添加豚脂についても同様に検討を行ない、その結果を Fig.-5 に示した。

Fig.-1 A.O.M. stability of lard A containing 4.8% tocopherol concentrate at different concentration as α -tocopherol.

Fig.-2 A.O.M. stability of lard A containing 20.2% tocopherol concentrate at different concentration as α -tocopherol.

これらの結果によれば、無添加豚脂はいずれも 35 hr 後、過酸化価の急激な上昇がみられ、非常に再現性が

Fig.-3 A.O.M. stability of lard A containing 32.3% tocopherol concentrate at different concentration as α -tocopherol.

Fig.-4 A.O.M. stability of lard A containing 42.6% tocopherol concentrate at different concentration as α -tocopherol.

Fig.-5 A.O.M. stability of lard A containing α -tocopherol.

良好であった。4.8% 含トコフェロール濃縮物添加豚脂の A.O.M. 安定性は、Fig.-1 に示したように、添加量の増加とともに誘導期は明らかに延長している。しかし、0.1% 添加系は 0.05% のものに比べて、40 hr 後の過酸化価の上昇率が高く、やや安定性に欠けるのは、

低濃度濃縮物の多量添加は、抗酸化性を持たない種々成分の多量混入を意味し、これが過酸化生成に関与するため、A.O.M. 安定性を劣化させるのではないかと推察される。したがって、4.8% 濃縮物の添加量は 0.05% (α -トコフェロールとして) が最適であろう。Fig.-2 は 20.2% 濃縮物添加における豚脂の A.O.M. 安定性を示したもので、0.02% 添加の場合、無添加豚脂の過酸化価曲線よりわずかにずれ、しかも初期の過酸化価は高く顕著な添加効果は期待できなかった。しかし添加量が 0.05, 0.1 および 0.4% と増加するにつれて、それぞれ誘導期が 35, 40 および 50 hr 延長していた。32.3% 含トコフェロール濃縮物の添加量と A.O.M. 安定性との関係を Fig.-3 に示した。この場合、添加量を 0.01, 0.025, 0.05% と増加するに従い、誘導期も 20, 35, 55 hr に延長した。0.1% 添加系は 0.05% の場合と差がなく、有効添加量は 0.05% 程度と考えられる。Fig.-4 は 42.6% 濃縮物添加系における各添加量とその A.O.M. 安定性を示した。添加量 0.025, 0.05% の場合、無添加系に比べ 40 hr ほど誘導期の延長が認められるが、Fig.-2, 3 と比較すれば明かなように、過酸化価の上昇率が高く、添加量 0.25% の場合はさらに増大が認められ、しかもほぼ直線的に上昇しており、明確な誘導期は判然としなかった。したがってこのような高濃度濃縮物添加は必ずしも、豚脂の A.O.M. 安定性を最高度に改善向上させるものでなく、むしろ、20~30% 濃縮物の添加が良好とみられた。Fig.-5 からわかるように α -トコフェロール添加の場合、初期の過酸化価が高く、誘導期の延長はほとんど認められず、むしろ、4.8% 濃縮物添加系の方がすぐれているようである。これは δ -トコフェロールの共存によるものとみられる。しかし、20.2, 32.3% 濃縮物添加系と 4.8% のそれを、同じ 0.05% 添加量で比較すると誘導期に大きな差がみられる。これは δ -トコフェロールの欠除とほかの構成成分の多量混入が原因と推察される。

3.2 含トコフェロール濃縮物の各種分別区添加と豚脂の A.O.M. 安定性

2.3 で調製した 42.6% 濃縮物の各種分別区の添加量を Table-4 に、A.O.M. 試験結果を Fig.-6 に示した。

Table-4 Concentration of each fraction adding to lard A.

Fraction	I	II	III	IV	V	VI
Added concentration (%)	0.1	0.025	0.1	0.1	0.05	0.1
Conc. as α -tocopherol (%)	0.015	0.025	0.002	0.024	0.029	0.01

Fig.-6 の F-III 添加豚脂の誘導期は無添加豚脂のそれより 5~6 hr 短縮しており、安定性の低下は明確であ

Fig.-6 A.O.M. stability of lard A prepared by adding each fractions in 42.6% tocopherol concentrate.

る。それに反し、F-I、F-VI 添加豚脂はわずかながら酸化安定性向上のきざしがうかがわれる。これはトコフェロール誘導体とみられる成分の抗酸化性を暗示していると考えられる。トコフェロール異性体を含む F-II、F-IV、F-V の添加豚脂はいずれも誘導期の延長が顕著であるが、ステリン類、アルコール類などを含む分別区は、60 hr 後の過酸化価上昇率を高める要因となっている。これは F-V 中にある F-III を構成する成分が過酸化物生成の誘引物質となるのではないかと推定される。しかしながらトコフェロール異性体の抗酸化性を阻害するものとは考えられない。また、炭化水素類などの構成成分は、豚脂の A.O.M. 安定性になんらの影響も及ぼさないとみられるが、そこに含まれるトコフェロール誘導体とみられる成分の抗酸化性については添加量が少ないことから充分な結論は下されなかった。

3.3 無極性還元性物質の抗酸化性

3.2 でトコフェロール誘導体とみられる成分を含有する分別区 F-I 添加系の A.O.M. 安定性は無添加系のそれと顕著な差が認められず、そこで 2.3 の方法で分離精製した A-1、A-2 (α -トコフェロール濃度 50.7, 50.4%) を添加し、その抗酸化性を調べた。Fig.-7 は A-2

Fig.-7 A.O.M. stability of lard A containing A-2 component.

Fig.-8 A.O.M. stability of lard B containing A-1 and A-2 component (1).

Fig.-9 A.O.M. stability of lard containing A-1 and A-2 component (2).

成分、32.3%濃縮物添加系と無添加豚脂AとのA.O.M. 試験結果を示した。また、Fig.-8 は豚脂Bに A-1、A-2 成分および 42.6% 濃縮物を添加した系の過酸化価の経時変化を、Fig.-9 はそれらの系のカルボニル価の変動をそれぞれ示した。

この結果、A-1、A-2 成分とも抗酸化性を有していることは明確で、トコフェロール濃縮物と同じ誘導期の延長が認められた。しかも、ほとんど誘導期をもたない豚脂に対しても、効果的であった。また A-2 成分は A-1 成分よりその抗酸化性が大きいと予想された。カルボニル価の経時変化も過酸化価のそれと類似した傾向を示し、これら両成分の添加は明らかに A.O.M. 安定性を向上させることを認めた。

4 総 括

含トコフェロール濃縮物を市販の豚脂に添加し、その酸化安定性を調べたが、濃縮物の実用化トコフェロール濃度は 20% 程度で充分であり、その添加量は 0.05% (α -トコフェロールとして)で 40~50 hr 誘導期の延長がみられ、A.O.M. 安定性が著しく改善されることを認めた。ステリン類、高級アルコール類などを含む分別区の添加は、豚脂の A.O.M. 安定性を劣化させるものであ

り、炭化水素類、脂肪酸メチルエステル類などの分別区は、豚脂の酸化安定性を阻害しなかった。また、トコフェロール誘導体とみられる2成分は抗酸化性を有し、A-2成分がA-1成分に比べいくぶん大きな抗酸化性を有していると推察された。

終わりに本研究に対し御指導いただいた橋詰源蔵、中村 敏 研究員に厚く感謝の意を表する。

(昭和42年9月7日受理)

文 献

1) J. Griewahn, B.F. Daubert, *J. Am. Oil Chemists'*

Soc., **25**, 26 (1948)

2) C.H. Lea, R.J. Ward, *J. Sci. Food Agr.*, **10**, 537 (1959)

3) L.R. Dugan, Jr., H.R. Kraybill, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **33**, 527 (1956)

4) 竹内, 立川, 油化学, **16**, 185 (1967)

5) W.O. Lundberg "Autoxidation and Antioxidant" Vol. 2, p. 490, Interscience Publishers

6) R.L. Hoffmann *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **39**, 323 (1962)

7) 熊沢, 大山, 油化学, **14**, 167 (1965)

天然汚こうの付着状態と分析結果

角 田 光 雄・大 場 洋 一

株式会社日立製作所中央研究所 (東京都分寺市恋ヶ窪)

On the Adhering States and Analytical Results of Natural Soils

Teruo TSUNODA and Yōichi ŌBA

Hitachi Central Research Laboratory (Koigakubo, Kokubunji-shi, Tokyo)

The adhering states of soils on the fiber surface were observed with optical and electron microscopes. The amount of large soil particles of diameter above 10μ on the soiled cloth was comparatively less. From the electron micrographs it was observed that a number of small flat particles having the diameter less than 1μ , which can not be detected by the optical microscope, adhere on the fiber surface.

The spectroscopic analysis of inorganic soils gave the spectra of Si, Al, Ca, Mg, and Fe as the strongest lines and the intensities of other lines were very weak. The electron and X-ray diffraction were also experimented for the composition of the inorganic soils.

The analyses of the organic soils extracted from naturally soiled cloths were carried out by IR spectroscopy, gas chromatography, thin-layer chromatography (TLC) and gel filtration. The existence of triglycerides, cholesterol and its ester and hydrocarbons such as paraffin and squalene in organic soil was identified by TLC. In the gel filtration, two peaks were found in elution diagrams of the detergent solution after washing naturally soiled cloths.

1 緒 言

洗浄の過程は、固体と液体の界面に関係する問題としては、ぬれしたがって洗剤分子の吸着、あるいは汚こう粒子の分散など、液体と液体との界面に関しては油性汚こうの乳化などの問題に関係している。このほか、洗剤分子の液中における溶存状態なども重要な因子の一つと考えられる。結局界面化学における研究対象として重要な分野がほとんどなんらかの形で関与している複雑な問題と考えることができる。

このような複雑であるが実際面において重要な問題に関する機構を調べるに当たり、従来はモデル汚こうある

いは汚染布を用いて、洗浄に関する実験を行ない、得られたデータを種々なアイデア、たとえば速度論的な立場から¹⁾、疎水コロイドの分散凝集理論を応用する方法²⁾、あるいは油性汚こうの除去過程に注目して、Rolling up³⁾機構や可溶化機構⁴⁾で解析していく試みがなされてきた。

著者らは洗浄のような複雑な問題を理解する上で重要なことは、なるべく実際に近い系で、界面化学の理論的な考察の対象になりうるような現象的なデータを集積する必要があるように考えた。

実際に研究を進めるに当たりまず必要なのは天然汚こうの実体についてであり、本報は天然汚こうの分析を行