- 5) B. Lóránt, L.P. Hagony, *Seife-öle-Fette-Wachse*, **93**, 745 (1967)
 6) 今村, 新谷, 丸山, 松本, 油化学投稿中
 7) 今村, 新谷, 飯島, 岡田, 松本, 昭和 42 年油化学研究発

- 表会講演 (名古屋); 油化学投稿中
 8) 今村, 新谷, 飯島, 岡田, 松本, 昭和 42 年油化学研究発
 表会講演 (名古屋); 油化学投稿中
 9) H. Lavery, *J. Am. Oil Chemist's Soc.*, **35**, 418 (1958)

天 然 汚 こ う の 分 析 (第 1 報)

人体汚こう脂質の分離分析

林 信 太・井 上 恵 雄

花王石鹸株式会社東京地区研究所 (東京都墨田区文花二丁目一番地三号)

Analysis of Natural Soils. I.

Separation Analysis of Human Skin Lipids Extracted from Soiled Undershirts

Nobuta HAYASHI and Shigeo INOUE

Analytical Service Section, Tokyo Research Laboratory, Kao Soap Co., Ltd. (2-1-3, Bunka, Sumida-ku, Tokyo)

The extracts from soiled undershirts were obtained by ethylether and benzene ethanol (80/20) extraction.

The fiber surfaces of untreated and after extraction with solvents were observed by scanning electron microscope.

After qualitative analysis of two extracts carried out by IR spectrometer and thin-layer chromatography, the extract obtained with ethylether extraction was quantitatively separated into several lipid groups by column chromatography using dry column and silicic acid treated with isopropanol-KOH, and gas chromatography. The extract with benzene-ethanol was separated into urea, deteriorated materials and other organic compounds.

The composition of extracts consists of hydrocarbons (1.8%), squalene (9.3%), cholesterol esters and other sterolesters (2.0%), waxes (18.0%), triglycerides (20.1%), diglycerides (2.0%), monoglycerides (2.4%), free fatty acids (26.4%), free fatty alcohols (0.8%), cholesterol and other sterols (1.3%), urea (6.1%), deteriorated and unidentified materials (9.5%) and which is similar to those of European and American skin lipids.

1 緒 言

一般に洗剤の評価や洗浄研究において論議される事項の一つとして汚染布の調製法がある。現在、天然汚染布と人工汚染布が併用されているが、両者の相関関係について多くの問題点が提起されている^{1), 2)}。これは、天然汚こう (垢) 各成分の詳細な組成が、いまだ充分解明されていないところに原因の一つがあると考えられる。天然汚こうは、人体からの分泌物と生活環境から由来するよごれから構成されており、人種、生活習慣などによって影響されることが予想される。天然汚こうの分析はすでに欧米人のものについては検討されており、O'oldenroth³⁾ は下着、まくらからの汚こうを大別し、塩化ナ

トリウム、尿素の水溶性物質と脂質、タンパク質、ピグメントの不溶性物質から成っていると報告しており、V.R. Wheatley⁴⁾ は、前腕部の皮脂の組成を報告している。N. Nicodiales, R.C. Foster⁵⁾ らは、成人頭髮脂質について分析を行っており、H.K. Bey⁶⁾ は多数の下着より採取した汚こう脂質について報告している。しかし、日本人には、われわれの知る範囲では、角田ら^{7), 8)} がエリ布より採取した汚こうを定性的に分析した報告があるのみで、定量的に測定し、人種間、生活習慣の相違による影響について触れた報告はない。また、上述の報告は、いずれも汚こうを各成分に大別分析を行なったものが大部分であり、各成分の組成の分析は不充分であると考えられる。これらのことにより、天然汚こうをさら

に一層詳細に分析する必要を認めた。人工汚染布の調製に際し、最も重要な関係があると考えられる汚こうの脂質各成分の組成の詳細分析を目的として以下の研究を行った。

2 実 験

2.1 試薬と機器

試料：分析試薬純度のもの、ないしは、それと相応する試薬を用いた。

溶剤：すべてシリカゲルカラムに通し、吸着性物質を除いた後、精密蒸留し、精製した。

吸着剤：ワコーゲル C-200 (和光純薬株式会社)；シリカゲル G (Merk Co.)；マグネシウムシリケート (M. Woel. Eschwege Germany)。

機器：赤外線吸収スペクトル装置 (島津自記赤外分光計 IR-27 G)；ガスクロマトグラフ (日立ガスクロマトグラフ K-53 型)；走査型電子顕微鏡 (日本電子株式会社 JSM-1 型)；X線回折装置 (理学電機株式会社 D-3 F 型)；重量式フラクションコレクター (東洋科学産業株式会社 Tokyo SF-200 A 型)。

2.2 人体汚こう脂質の採取

洗剤で洗った後、後述の汚こう脂質抽出操作と同様に、溶剤で脱脂した純綿製の半そで丸首アンダーシャツ (ゲンゼ株式会社, ゲンゼメリヤス肌着) を 1967 年 9 月～10 月間にかけて健康な当研究所男子 12 人 (年齢内訳 16～20 才 4 人, 21～25 才 3 人, 26～30 才 3 人, 31～35 才 2 人) に 4 日間着用させ、汚染したアンダーシャツを回収し、即座に直径 7.5 cm, 深さ 21 cm の円筒口紙 (東洋濾紙株式会社製 No. 84) に入れ、ソックスレー装置で、エチルエーテルにて 16 hr 還流抽出後、続いて、ベンゼン-エタノール混合溶液 (80 : 20) で還流抽出し、各抽出液をおのおの減圧留去し、各残分をエチルエーテル抽出脂質、ベンゼン-エタノール抽出脂質とし、両抽出脂質を、シリカゲル乾燥剤入りデシケーター中で真空乾燥させ水分を除去した後、密セシして冷凍室 (−8°C) にて保存した。採取した人体汚こうの量を Table-1 に示した。

Table-1 Amount of extracts from soiled undershirts with ethylether and with benzene-ethanol (80/20) after extraction with ethylether.

Extracts with solvents	Under-shirts	Wearing period	Amount of extracts	Total percentage
Extract with ethylether	12	4 days	21.14 g	87.4%
Extract with benzene-ethanol (80/20) after extraction with ethylether.	12	4 days	3.04 g	12.6%

2.3 クロマトグラフィー

2.3.1 薄層クロマトグラフィー

クロム酸混液に浸せきし、清浄したガラスプレートに、シリカゲル G、マグネシウムシリケートをおのおの 30 g と、蒸留水 100 ml を乳バチでよく混練し、Desaga 社のアプリーケーターにて 0.25 mm の厚さに塗布した。空气中で風乾後、電気乾燥器内で、105°C, 1.5 hr 加熱し活性化した。抽出試料を 2% 程度、石油エーテル、ないしは、エチルエーテルに溶かした溶液を、10 μ l ガスクロマト用マイクロシリンジで、3 μ l スポットし、Table-2 に示した溶媒^{(9), (10)}にて展開した。スポットの顕色には、50% 硫酸溶液、2',7'-ジクロルフルオレセインを噴霧した。

2.3.2 カラムクロマトグラフ

Fig.-1 Column for dry column chromatography.

(i) 吸着剤：ワコーゲル C-200 (和光純薬株式会社) をメタノール溶液に入れてよくかくはんし静置した後、浮遊物をデカンテーションにより除いた後ろ過し、風乾後電気乾燥器内で 200°C, 12 hr 加熱活性化した。

(ii) ドライカラム⁽¹¹⁾：Fig.-1 に示したガラスカラムに、活性化したワコーゲル C-200 を 500 g 入れ、緊密に詰まるように真空ポンプで下端から吸引しながら充てんした。

試料を少量の *n*-ヘキサンに溶かし、カラムの上端に浸み込ませた後、薄層クロマトグラフィーに用いた展開溶媒に準じて極性順に段階的に展開し、溶出液を重量式

試料を少量の *n*-ヘキサンに溶かし、カラムの上端に浸み込ませた後、薄層クロマトグラフィーに用いた展開溶媒に準じて極性順に段階的に展開し、溶出液を重量式

Table-2 Solvents for thin-layer chromatography of lipids.

Solvent 1	<i>n</i> -Hexane-benzene (95 vol/5 vol)
Solvent 2	<i>n</i> -Hexane-benzene (60 vol/40 vol)
Solvent 3	<i>n</i> -Hexane-ethylether (75 vol/25 vol)
Solvent 4	Benzene-aqueous ammonia 100 vol of benzene are mixed at 20°C with 10 vol of 1 <i>N</i> -aqueous ammonia in separating funnel. The aqueous layer is discard.
Solvent 5	Chloroform-aqueous ammonia 100 vol of chloroform are mixed at 20°C with 10 vol of 1 <i>N</i> -aqueous ammonia in separating funnel. The aqueous layer is discard.
Solvent 6	Chloroform-acetone (96 vol/4 vol)
Solvent 7	Chloroform-methanol-aqueous sulfuric acid (80 vol/20 vol of methanol containing 5% of 0.1 <i>N</i> -sulfuric acid)

フラクションコレクターで捕集し、真空乾燥器で溶媒を留去して残分をヒョウ量し、クロマトグラムを描き、各脂質ごとに分画した。各分画脂質の純度は薄層クロマトグラフィーで調べた。

(iii) カセイカリ入りケイ酸カラム : R.D. Macarthy, A.H. Duthie¹²⁾, M.J. Keeney¹³⁾ らの方法に基づき、カセイカリ入りワコーゲル C-200 吸着剤を調製し、下端にガラス過濾器の付いた内径 2 cm, 高さ 15 cm のガラスカラムに 5 g 充てんし、脂肪酸のはいた試料をエチルエーテル、2% ギ酸-エチルエーテル展開溶媒で、おのおの中性脂質と脂肪酸とに定量的に分離した。

2.3.3 ガスクロマトグラフィー

(i) 充テン剤 : 船阪, 池川¹⁴⁾, E.C. Horning¹⁵⁾ らの方法により塩酸、カセイカリで洗浄した後、ジメチルジクロロシラン処理した Gas Chrom P (80~100 mesh) 担体に、Silicone SE-30 をロ過法にて、0.75% コーティングした。

(ii) カラム : 内径 3 mm, 長さ 0.70 m ガラスカラムに、充テン剤を均一に充てんし、日立ガスクロマトグラム K-53型 (日立製作所) に設置し、カラムクロマトグラフィーでは分離しにくい、ステリンエステルとワックス、遊離ステロイドと遊離アルコールを分離定量した。

2.3.4 走査型電子顕微鏡

汚染したアンダーシャツ布を、5 mm 四方に切り抜き、金蒸着した後、走査型電子顕微鏡で繊維上の微細構造を観察した。

3 実験結果および考察

Fig-2 IR spectra of extract from new undershirts with solvents.

Conditions; Silica gel G, development; distance 15cm temp. $18 \pm 2^\circ\text{C}$, indicator; sulfuric acid (50%) solution, solvents; No. 1: solvent 1, No. 2: solvent 2, No. 3: solvent 4, No. 4: solvent 5

sample; A: extract with ethylether, B: extract with benzene-ethanol (80/20)
a: hydrocarbons, b: waxes

Fig-3 Thin-layer chromatogram of extracts from new undershirts with solvents.

3.1 試料の採取

3.1.1 採取の方法

人体汚こうの分析に先だち、汚こうのサンプリング方法について検討した。分泌皮脂や、汚こうの捕集方法には、溶剤を湿らせた脱脂綿やガーゼで、直接、皮膚をふいて取る方法、ワイシャツ、洋服などのえりに布切れを縫い付けて、一定期間着用して汚染させた布切れを回収して、溶剤抽出する方法、下着そのものを汚染布として、溶媒抽出して得る方法などがあるが、本実験は、純粋に人体から由来する汚こうのみを得ること、人体の広

範囲にわたって汚こうを得ること、短期間に多量の汚こうを得る目的で、着用した下着から、脂質を採取することにした。

3.1.2 下着の前処理

新しいモメン生地や下着を、そのままソックスレーに入れ、汚こう抽出操作とまったく同様にして溶媒抽出を行なった。両者から、かなり多量のエチルエーテル抽出物と、ベンゼン-エタノール抽出物が得られた。下着からは、一着あたりエチルエーテル抽出物として約 0.1~0.2 g 得られ、ベンゼン-エタノール抽出物として約 0.1 g 得られた。これら抽出物を赤外線吸収スペクトルと薄層クロマトグラフィー (TLC) にて調べた。その結果を Fig-2, 3 に示した。

エチルエーテル抽出物は Fig-2 A の

Fig.-4 New undershirt.

Fig.-5 Undershirt treated with solvents.

Fig.-6 Soiled undershirt.

Fig.-7 Undershirt after extraction of lipids.

赤外線吸収スペクトルよりエステル結合を有した物質の存在を示しているが、Fig.-3 の TLC では非常に多くの物の混合物であることが認められた。その中でも、炭化水素とワックスのスポットが顕著であった。ベンゼン-エタノール抽出分は、Fig.-3 B の赤外線吸収スペクトルより、水酸基があり、エステル結合を持ち、しかもエ

ーテル結合の存在が認められ、Fig.-3 の TLC では、かなり極性のある化合物の混合物であることがわかった。このことにより繊維や加工品の仕上段階に用いられる仕上剤、柔軟剤などの非イオン系界面活性剤などの存在が考えられた。これらのことから、下着の前処理は、重要なことであることがわかった。

3.1.3 汚こうの付着状態と溶剤抽出

下着に対する汚こうの付着状態を観察するとともに、溶剤抽出が完全であるか否かについて、未処理アンダーシャツ、溶剤前処理したもの、汚こうの付着したもの、溶剤抽出したものを、走査型電子顕微鏡で観察した。

Fig.-4 と Fig.-5 の比較から溶剤処理した繊維表面は、未処理繊維面に比べ固くなめらかになっており、繊維面に筋が目だつ、溶剤処理によって、繊維面から何かが除去されたことが観察された。このような溶剤処理前後の様子が異なっているこ

とから、市販の新しい下着は表面処理されていることがわかる。Fig.-6 には四日間着用した汚染下着を示した。繊維の表面が汚こうでおおわれている様子が立体的に、よく表わされている。Fig.-7 は、汚染下着を溶剤抽出し、汚こうを取り除いた後の繊維表面像である。表面は Fig.-5 に示したものとまったく良く似ており、汚こうが完全に除去されたことを示している。

3.2 抽出した汚こうの分離分析

3.2.1 定性分析

赤外線吸収スペクトルと TLC によって、溶剤抽出汚こうの組成を定性的に調べた。

(i) エチルエーテル抽出物：抽出した汚こうは常温で半透明な、淡黄色の流動状物質であり、とくに不快な臭気はない。

Fig.-8 A の赤外線吸収スペクトルより、このものには遊離の水酸基が多少存在し、エステル結合ないしは遊離のカルボキシル基を持ったものの存在が推定された。

抽出物を、Table-2 に示した種々の極性の異なった溶媒を用い、展開した TLC の結果を Fig.-9 に示した。

Fig.-9-5 のクロマトグラムでは、中性脂質と脂肪酸

Fig.-8 Spectra of extracts from soiled undershirts with solvents.

No. 1-B, No. 2-B, No. 3-B, No. 4-B, and No. 5-B are chromatogram of lipids from soiled undershirts and No. 6-B is that unsaponifiable materials. No. 1-A, No. 2-A, No. 3-A, No. 4-A, No. 5-A, and No. 6-A, are standard materials.

Conditions; No. 1, No. 2, No. 3, No. 4, and No. 5: Silica Gel G, No. 6: Magnesium silicate, solvents; No. 1: solvent 1, No. 2: solvent 2, No. 3: solvent 4, No. 4: solvent 5, No. 5: solvent 7, No. 6: solvent 3, development; distance: 15 Cm, temp.: $18 \pm 2^\circ\text{C}$, indicator; sulfuric acid (50%) solution.

a: hydrocarbons, b: squalene, c: sterolesters, d: waxes, e: triglycerides, f: diglycerides, g: fatty alcohols, h: sterols, i: fatty acids, j: monoglycerides, k: unidentified materials, l: hydrocarbons and squalene.

Fig.-9 Thin-layer chromatogram of human skin lipids from soiled undershirts with ethylether and that unsaponifiable materials.

は、溶媒端に上がってしまっているが、原点近くにとどまっているスポットは、リン脂質のような複合脂質などに変敗した脂質などであろう。抽出物から基準油脂分析試験法¹⁶⁾の方法に従い調製した不ケン化物の TLC を Fig.-9-6 に示した。その組成は炭化水素、スクワレン、アルコール、ステロイドの4成分のみで、TLC で非常に鮮明に識別できた。

(ii) ベンゼン-エタノール抽出物：抽出汚こうは常温で不透明で粘ちょうようなカッ色の海綿状物質であり、不快な悪臭を放った、粉末 X-線回折法にて、X-線スペクトルを調べたところ、多量の尿素の存在がわかった。この抽出物をふたたびエチルエーテルにより、ソックスレーで一日抽出を行ない、尿素以外の粘ちょうな黒カッ色の抽出物を得た。その赤外線吸収スペクトルを、Fig.-8 B に示した。3600 cm^{-1} から 2400 cm^{-1} にかけて幅広い強い吸収帯と、1700 cm^{-1} から 1500 cm^{-1} にかけての吸収帯は、スクワレンや脂肪族化合物の二重結合などが、酸化されてできたものの構造に由来するものと考えられ、とくに、スクワレンは、酸敗しやすいもので、エーテル抽出物からカラムクロマトで単離したスクワレンを空气中に放置しておき、しばらくたって赤外線吸収スペクトルをとって調べてみると Fig.-8 C に示したようなスペクトルを得た。スクワレンの二重結合が多量の空气中の酸素を吸収して変敗したことが良くわかる。エーテル抽出物と同様な条件での TLC では抽出物は鮮明なスポットが認められず、原点から溶媒端まで一様に幅広い帯状のクロマトグラムを示し、とくに原点に強く認められた。一方、ベンゼン-エタノール抽出物の特徴を測ったところ。ヨウ素価 18.92、ケン化価 152.52、エステル価 45.69、酸価 106.83 であった。エチルエーテル抽出物に比べ、ヨウ素価は低く、その他の値は、やや高めに出来ていた。ヨウ素価は共役不飽和脂肪酸を含む試料または酸敗油については、測定値は真の不

Fig.-10 Dry column chromatogram of lipids extracted from soiled undershirts with ethylether.

Fig.-11 Dry column chromatogram of hydrocarbons, squalene, sterolesters, and triglycerides group fraction.

Fig.-12 Gas chromatogram of sterols and fatty alcohols fraction.

飽和度に相当する値より低めに出る傾向があるので、ヨウ素価の低いことは、この場合、酸敗脂質の存在を表わすものと推定される。

これらのことから、ベンゼン-エタノール抽出物は、尿素と変敗脂質物および他の有機物の混合物と考えられる。

3・2・2. 定量分析

(i) エチルエーテル抽出物：エチルエーテル抽出物

Conditions: column; 0.75% Silicone SE-30 Gas Chrom P (silanized after acid and alkali washed), 80-100 mesh, 0.70m×3mmφ glass column, programmed temp.: 150~300°C, 5°C/min, flow of helium: 70ml/min, hydrogen ionization detector

Fig.-13 Gas chromatogram of waxes and sterolesters fraction.

Table-3 The composition of extracts.

(1) The composition of extract from soiled undershirts with ethylether.

Hydrocarbons	2.1%
Squalene	10.6
Cholesterolsters and other sterolesters	2.1
Waxes	21.0
Triglycerides	23.0
Diglycerides	2.3
Monoglycerides	2.8
Free fatty acids	30.2
Free fatty alcohols	0.9
Cholesterol and other sterols	1.5
Unidentified materials	3.4

(2) The composition of extract from soiled undershirts with benzene-ethanol (80/20) after extraction with ethylether.

Urea	48.5%
Deteriorated materials and other organic compounds	51.5

Table-4 The components of human forearm sebum by wheatley

Free fatty acids	30.0%
Triglycerides	32.5
Waxes and sterol esters	15.0
Sterols	7.5
Squalene	5.0
Hydrocarbons	7.5
Unidentified matter	5.0

Table-5 The analysis of adult human hair fat by Nicolaides

	male	female
Free fatty acids	30.7%	23.2%
Triglycerides	19.5	26.6
Di- and mono-glycerides	7.7	11.5
Straight chain waxes	16.6	12.2
Branched chain matter	5.1	5.8
Free sterols and sterol esters	3.77	3.9
Squalene	10.9	7.6
Saturated hydrocarbons	0.55	0.55
Unidentified matter	8.6	13.9

Table-6 Results of skinfat analysis from worn undershirts before washing by H.K. Bey.

Substances	M 1/b	M 2/b	M 3/d	M 4/d	W 5/b	W 6/b	W 7/d	W 8/d
Watersoluble constituents	1.0	2.8	1.4	4.7	0.9	0.5	0.9	0.7
Urea								
Amino acids								
Petroleum ether insoluble phospholipoides	3.8	4.8	4.8	5.1	5.3	1.9	2.2	2.2
Free fatty acids	15.0	14.9	25.7	19.3	15.1	8.8	17.6	16.3
Petroleum ether soluble								
Paraffins	4.8	4.7	1.5	3.1	4.8	2.1	2.0	1.8
Squalene	9.7	8.8	10.2	8.1	9.6	8.3	8.9	8.2
Waxes, Cholesterylesters	17.9	20.5	17.3	20.1	15.0	20.8	17.4	19.3
Triglycerides	35.5	35.1	33.4	31.7	34.6	43.9	35.9	37.6
Mono-, diglycerides fatty alcohols, cholesterol and unidentified material	13.1	8.3	6.3	6.8	14.4	14.2	15.3	14.0

約 7 g を、ドライカラムで分離した。その結果を Fig-10 に示した。

つづいて、各ブロックごとに分離した脂質の再分離を行なった。Fig-11 に炭化水素、スクワレン、ロウ、ステリンエステル、トリグリセリドの分離クロマトグラムを示した。

さらに、炭化水素とスクワレンは分離が完全でないの内で径 2 cm、長さ 50 cm のカラムを使って、*n*-ヘキサンで完全分離した。これらのクロマトでの脂質の回収率は 95% 程度であった。脂肪酸、ジグリセリド、アルコール、ステロイド類の混合脂質から、カセイカリ入りケイ酸カラムクロマトで脂肪酸を分離し、その他の脂質は TLC において、いずれも R_f 値が接近してカラム分離がしにくい。そこでケン化し、グリセリド量を定量した。不ケン化物のアルコールとステロイドは、SE-30 低液相カラムガスクロマトグラフで分離し、チャート面積比より定量した。Fig-12 にガスクロマトチャートを示した。

同様に、ステリンエステル類とロウを分離定量した。Fig-13 にガスクロマトチャートを示した。

以上の分析結果を、Table-3-(1) に示した。

(ii) ベンゼン-エタノール抽出物：抽出物を定性分析の項で述べたように、エチルエーテルでソックスレーでもって脂質分を抽出し、尿素と変敗脂質およびその他の有機物とに分離定量した。その分析結果を Table-3-(2) に示した。

3.3 欧米人の汚こう脂質成分との比較

Table-4~6 に欧米人の皮脂と汚こうの脂質の代表的分析例を示した。

これらの値と本実験の分析結果を比較してみると、とくに著しい相違はみられない。ただし、Table-6 において、遊離脂肪酸の含有量が、ほかの分析結果と比べ、約 1/2 程度で著しく低い。それに引き替えトリグリセリドの分析値が高く出ていることが目だった違いである。元来、遊離脂肪酸は、表皮皮質の源泉である上皮細胞と

皮脂センの両者いずれにも少量しか含まれていない。両者の代謝過程以外の二次的所産であり、その生成過程としては、現在、これがトリグリセリドに由来するものと考えられ、トリグリセリドは、おもに皮脂センで体の貯蔵脂肪の場合とほぼ同じような過程で生成され、分泌されるにあたって、皮脂センの排出管付近で強力な脂質分解酵素の作用を受け、まず、ジグリセリドとなり、さらにグリセリンと脂肪酸に分解されるものと考えられている^{17)~19)}。したがって Table-3~6 の分析結果のうち、遊離脂肪酸とグリセリドの含有量を足してみると、いずれもほぼ 55% 前後の値となり、すべて良い一致をみている。これらのことにより少ないサンプル数であるが、当研究所の男子から採取した人体汚こう脂質の組成と、すでに報告されている欧米人の人体汚こう脂質の組成において、とくに目だった相違はみられないことがわかった。

本報告の発表を許可された、花王石鹼株式会社伊藤英三社長、宮川技師長に感謝致しますとともに、適切な御指導をして下さいました、花王石鹼顧問野副鉄男先生、丸田家庭品研究所長、ならびに分析に協力して下さいました花王石鹼株式会社産業科学研究室および、東京地区研究所分析課の皆様へ厚くお礼申し上げます。(昭和 43 年 10 月 12 日受理)

文 献

- 1) H. Arai, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **43**, 312 (1966)
- 2) 荒井, 青木, 工化, **71**, 99 (1968)
- 3) O. Oldeuroth, *Wäscherei-Techn und Chem.*, **10**, 430 (1957)
- 4) V.R. Wheatley, *Seifen-Oele-Fette-Wachse*, **81**, 214 (1955)
- 5) N. Nicolaides, R.C. Foster, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **33**, 404 (1956)
- 6) H.K. Bey, *American Perfumer and Cosmetics*, **79** (8), 35 (1964)
- 7) 角田, 油化学, **17**, 82 (1968)
- 8) T. Tsunoda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 475 (1968)
- 9) 林, 井上, *J.J.C.C.A.*, **4**, 1 (1967)
- 10) H.K. Mangold, R. Kammerech, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **39**, 201 (1962)

- 11) B. Loev, K.M. Snader, *Chem. & Ind.* (London), 1965, 15
- 12) R.D. McCarthy, A.H. Duthie, *J. Lipid Research*, 3 (1), 117 (1962)
- 13) M. Keeney, *J. Assoc. Offic. Agrichem.*, 39, 212 (1956)
- 14) 船阪, 池川 “最近ガスクロマトグラフィー (II)” p. 733-777, 広川書店
- 15) E.C. Horning, W.J.A. Vanden Heuvel
- 16) 日本油化学協会編 “基準油脂分析試験法” p. 193, 朝倉書店
- 17) B.G. Greech “Methods of Biochemical Analysis. XI” Ed. D. Glich, 69-148 (1963), Interscience, New York
- 18) W. Montagna, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 1, 13 (1955)
- 19) 田中, 日皮会誌, 68, 469 (1958)

加工鯨油の A.O.M. 安定性 (第 2 報)

精製, 脱臭の効果

阿部 芳郎・清野 肇*・蓮見 正武・若松 篤範

慶応義塾大学工学部 (東京都小金井市前原 4-5-11)

A.O.M. Stabilities of Modified Whale Oils. II.

Effect of Refining, Bleaching and Deodorization

Yoshiro ABE, Hajime SEINO, Masatake HASUMI and Atsunori WAKAMATSU

Faculty of Engineering, Keio University (Maehara 4-5-11, Koganei, Tokyo)

The molecular distillation of marine oils has been studied in order to prepare edible oils, and the distilled oil was found rather unstable because of the presence of higher unsaturated fatty acids. The author had previously evaluated the effect of thermal polymerization, in preliminary before the distillation, of whale oil on the stability. This paper deals the results of purification of distilled oil obtained from thermally polymerized whale oil. And further, the author could confirm an antioxidation effect of unsaponifiable matter from soybean oil against oxidation of whale oils, purified, distilled or hydrogenated.

Crude whale oil was polymerized at 260°C in the presence of active earth under nitrogen atmosphere, followed by molecular distillation. The distilled oil was refined, bleached, and deodorized as usual. The stability test of each oil by the A.O.M. accelerating method disclosed that the change of A.O.M. stability was 10.5 hr for thermally polymerized oil, 4.0 hr for the distilled oil, and 9.0 hr for the purified oil as contrasted to 3.3 hr of the original whale oil (Table-3).

Unsaponifiable matter recovered from the distillate of soybean oil deodorization was added to the purified or hydrogenated whale oils and its antioxidative ability was determined. It was observed that the unsaponifiable matter had great antioxidative effect against the oxidation of hydrogenated whale oil and that optimum concentration was 0.8 % (Fig.-4). Then 0.8 % of unsaponifiable matter was added to the above mentioned purified distilled oil and it was ascertained that the addition of unsaponifiable matter greatly improved its stability. The A.O.M. stability of purified, distilled oil from thermally polymerized whale oil was over 200 hr when it was incorporated with soybean unsaponifiable (Fig.-5).

1 緒 言

魚鯨油類の利用の一つとして, これらを分子蒸留する

* 現在, 北里大学衛生学部

ことによって, 淡色かつ無臭の油を得る方法が研究されている¹⁾。これらの蒸留油を利用する場合の問題の一つは, 蒸留油中に多くの不飽和成分が含まれるために, 油の酸化安定性がきわめて低いことである。したがって,