報 文

吸収スペクトルによる油脂精製の研究 (第 1 報)

大 豆 油 に つ い て

栗 田 清*

Spectrophotometric Studies on the Purification of Fats and Oils. I.

On Soybean Oil

Kiyoshi Kurita

緒 言

油脂の吸収スペクトルは油脂の品質を判定する重要な要素であるが、油脂の精製工程における吸収スペクトルを系統的に研究した報告は少ない。Mitchell ら¹⁾は漂白土脱色で植物油に共役二重結合が増加することを報告しており、また O'Connor ら²⁾は油脂の精製工程における吸収スペクトルの変化を 6 種類の植物油脂について測定しているが、脱色剤の種類および使用量を変えたとき、脱臭時間を変えたとき吸収スペクトルにいかなる変化があるかについては述べられていない。著者はこれらの点も考慮してまず大豆油について精製工程における吸収スペクトルの変化を検討した。

実験および結果

I. 吸収スペクトルの測定方法

吸収スペクトルの測定には島津 QB-50 光電分光光度計を用い、210~700 m μ の間を 2~5 m μ ごとに各波長の吸光度を測定して吸収曲線を描いた。溶媒には *n*-ヘキサンを用い、その精製はシリカゲルを用いる Graff ら³⁾の方法によった。

II. 精製各工程の吸収スペクトル

用いた試料は米国産大豆より工場操作 (ベンジン抽出法) により得られた原油でつぎのような特数を示した。

酸価 0.91; ケン化価 195.0; ヨウ素価 131.3;

不ケン化物 0.67%

原油は実験室にてガラス器具を用い脱酸、脱色、脱臭操作を行つた。脱色は空気中にて行い、脱臭は Lips⁴⁾の考案した脱臭フラスコを使用した。精製条件および操作後の油の色度は表-1 に示す通りである。

大豆油の精製各工程における吸収スペクトルを図-1 に示す。原油では紫外部の 232 m μ 付近および 260~280 m μ で吸収曲線に肩が生ずる。これはそれぞれ共役

表-1 精製条件および色度

		Y	R
原油		50	3.5 (1 st)
脱酸	14°Bé 0.2% 過剰	50	2.8 (1 st)
脱色	活性白土 2% 90°C	25	2.2 (5 ¹ / ₄ th)
脱臭	3 mmHg 210°C 3 hr	20	1.8 (5 ¹ / ₄ th)

のジエンおよびトリエンによるものと思われる。可視部の 420, 445, 475 m μ の三つの吸収極大はカロチノイド色素, 610 および 670 m μ の吸収極大は葉緑素の誘導体であるフェオフィチン A によるものと思われる。535 m μ にも弱い吸収があるが、これはアントシアニンによるものであろうと O'Connor ら²⁾は述べている。

脱酸は吸収スペクトルの形状にほとんど影響を及ぼさないが、ソーダ油滓中に色素が濃縮されるために、吸収は全般的に原油よりも弱くなる。

脱色は吸収スペクトルに大きな変化を及ぼし、紫外部では 232 m μ の共役ジエンによる肩が低下し、共役トリエンによる 258, 268, 280 m μ の吸収、および共役テトラエンによる 300, 315 m μ の吸収が明らかに現われる。可視部ではカロチノイド色素による吸収極大は消失し、葉緑素誘導体による吸収が僅かに残る。しかし吸収極大は 600, 650 m μ と若干短波長の方へ移動し、フェオフィチン A が変化したことを示している。

脱臭は吸収スペクトルに大きな変化を及ぼさないが、共役ジエンによる 232 m μ の吸収がやゝ増加し、300, 315 m μ の共役テトラエンによる吸収がやゝ減少する。可視部の吸収もやゝ減少し、残存色素が熱により多少破壊されたことを示している。

III 脱色剤の影響

前述のように脱色工程で吸収スペクトルは非常な変化をするので、活性白土をそれぞれ 0.5, 1.0, 2.0% 使用して脱色した結果を図-2 に示す。

可視部の吸収は活性白土の使用量が増加すると共に勿論減少するが、0.5% 使用ではカロチノイド色素による吸収極大はまだ若干残るが、1.0% 以上では消失する。

* 日華油脂株式会社技術研究所 (若松市浜ノ町)
Nikka Fats & Oils Co., Ltd.

図-1 精製各工程の吸収スペクトル

図-2 活性白土脱色油の吸収スペクトル

フェオフィチン A による吸収極大 610, 670 mμ は活性白土の使用量が増加するにつれて短波長の方へ移動し, 2% 使用すれば前述のように 600, 650 mμ となる。

紫外部では活性白土の使用量が増加すると共に 232 mμ の吸収が低下し, 共役ジエンの減少したことを示すが, 共役トリエンの示す 258, 268, 280 mμ の吸収, および共役テトラエンの示す 300, 315 mμ の吸収は増大し, 共役のトリエンおよびテトラエンが増加したことを示している。これは Mitchell ら¹⁾ のように酸化された不飽和脂肪酸が活性白土の脱水作用によって共役酸を生

成したものと考えられる。

以上のように活性白土は可視部のみならず紫外部吸収スペクトルに大きな変化を与えるが, 活性炭もこのような作用を有しているかどうかをしらべた。それで脱酸油に対して活性白土および活性炭をそれぞれ 2% 使用して表-1 の条件で脱色した。この結果を図-3 に示す。これによると活性炭は活性白土と異なりカロチノイド色素はあまり吸着せずフェオフィチン A のみをよく吸着する。また少し残っている吸収極大は 670 mμ であるのでフェオフィチン A は変化を受けていない。紫外部の吸収曲線の形状も脱色前とほとんど変わらず, 活性白土を使用したときは異なっている。それで活性炭は脂肪酸成分に化学的变化を与えていないことがわかる。

図-3 活性炭脱色油の吸収スペクトル

III 脱臭時間の影響

図-4 脱臭時間の影響

前述のように脱臭は吸収スペクトルに僅かの影響を及ぼした程度であるが, 脱臭時間が長くなるとどのような影響があるかについてしらべた。脱色油を表-1 の条件でそれぞれ 1, 2, 4,

8 hr 脱臭してそれらの紫外吸収スペクトルを測定した。その結果を図-4 に示す。これによれば共役トリエン、共役テトラエンの吸収は脱臭時間が長くなっても僅かに減少する程度であるが、232 m μ の吸収は時間と共に増大して共役ジエンが生成されてくることを示している。しかしその量は僅かで 8 hr 脱臭しても共役ジエンの生成量は 1% 以下である。このような共役ジエンの増加はリノール酸、あるいはリノレン酸の二重結合が熱によつて移動し、共役化したものと思われる。

総 括

大豆油の精製工程における吸収スペクトルを測定した結果を総括すればつぎのようになる。

- 1) 脱酸は吸収スペクトルの形状にはほとんど影響をあたえない。
- 2) 脱色に活性白土を使用すれば共役ジエンが減少し

共役のトリエン、テトラエンが増加する。また残存するフェオフィチン A も変化を受けるが、活性炭を使用したときはこのような現象は起らない。

- 3) 脱臭は吸収スペクトルにあまり変化を与えないが共役ジエンは時間と共に増加してくる。

本発表を許可されました当社今田常務取締役様に深謝致します。

(昭和31年2月16日受理)

文 献

- 1) J. H. Mitchell, H.R. Kraybill, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 988 (1942)
- 2) R.T. O'Connor, et al., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **26**, 710 (1949)
- 3) M.M. Graff, et al., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **16**, 556 (1944)
- 4) H.J. Lips, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **27**, 422 (1950)

マ ッ コ ウ 鯨 油 の 利 用 (第 3 報)

尿素付加物により分離したグリセリド分とロウ分の脂肪酸組成

渡 辺 昭 一 郎*・阿 部 芳 郎*

Utilization of Sperm Whale Oil III.

Fatty Acid Compositions of Glyceride Fraction and Wax Fraction, separated from Sperm Whale Oil by the Urea Adduct Method.

Shoichiro Watanabe and Yoshiro Abe

I. 緒 言

マッコウ鯨油はロウとグリセリドとからなり、したがってこれをできるだけ純粋に両成分に分けこれを別々に利用することが考えられる。現在その分離に関しては分子蒸留法¹⁾、向流抽出法²⁾が報告されているが、尿素付加物を応用してロウの大部分を除き、非付加部分からグリセリド含量の大きい油を得ることも可能である。本法についてはすでに E.M. Meade ら³⁾が試みているが、その詳細は不明である。著者らは尿素法により脱ロウを行つたが、2 回連続的に操作することにより、かなり良く分別し得ることを認めた⁴⁾。この場合に得られるロウ分、およびグリセリド分のそれぞれの脂肪酸組成は分離操作の性質上、当然天然のそれとは異なってくるのでそのくわしい分析結果が必要になる。よつて著者らは尿素分別法によりグリセリド分、ロウ分のおのおのを濃縮し、両者の脂肪酸組成について検索を行つた。なお、別に油を

選択ケン化してグリセリドのみを分解、ロウ分を得る方法がリパーゼ法⁵⁾、加圧法⁶⁾でおこなわれている。

II. 実験材料および実験

i 実験材料

マッコウ鯨油 市販品(その定数については、おのおの実験の項に記した。) メタノール 市販一級品を精留使用した。b.p. 64.5~65.0°C。尿素 市販一級品。ベンゼン 市販一級品を濃硫酸で洗浄、チオフェンを除き精留したもの。b.p. 79.0°C~80.0°C。

ii 実験

イ) グリセリド分およびロウ分の分別

マッコウ鯨油 (I.V. 55.1, S.V. 128.7, A.V.I.4, 不ケン化物 37.5%) 200 g にメタノール 300 cc 尿素 150 g を加え、還流冷却器を付し湯浴上にて加熱、一度完全に溶解しついで室内に放置、20°Cまで冷却し、生じた付加体の沈殿を別、ベンゼン 50 cc にて 3 回洗浄する。付加体に 10 倍量の水を加えて加熱分解、エーテルにて油分を抽出し、エーテル溶液を一度水洗し、無水硫酸ナ

* 慶大工学部 (東京都北多摩郡小金井町)
Keio-gijyuku University