第5表 (2) 酵素活性測定反応系

酵 素	反 応 系
アラニン-アスパラギン酸 パラギン酸 トランスアミナーゼ	0.026 M アスパラギン酸カリウム塩 0.05 M ビルビン酸カリウム塩 0.05 M 燐酸緩衝液 (pH 8.3) 乾燥菌体 13 mg/ml
アスパルターゼ (I+II)	10/250M フマル酸アムモニウム塩 1.3×10 ⁻¹ M アデノシン 0.05 M 燐酸緩衝液 (pH 7.5) 乾燥菌体 13 mg/ml
アスパルターゼ I	10/250M フマル酸アムモニウム塩 1.3×10 ⁻¹ M アデノシン 0.05 M 燐酸緩衝液 (pH 7.5) トルオール処理 乾燥菌体 13 mg/ml

反応系 全量は 3.0cc でワールブルグ検圧装置を用いて行った。

(註) トランスアミナーゼ

アスパラギン酸-グルタミン酸トランスアミナーゼ

アスパラギン酸+α-ケトグルタル酸→グルタミン酸測定

アラニン-アスパラギン酸トランスアミナーゼ

アスパラギン酸+ビルビン酸→アラニン測定

アスパルターゼ (I) 及び (I+II) 共に

フマル酸アンモニウム→アスパラギン酸生成量測定

(3) 乾燥菌体による酵素活性を求めた処, アスパルターゼ, アスパラギン酸-グルタミン酸トランスアミナーゼが強力で, これのグルタミン酸生成への関与が考えられた。

本研究に関し御指導を頂いた東大農学部有馬啓教授に深甚の謝意を表します。

- (1) 青木良平, 近藤安弘, 角田俊直, 小川鉄雄 : 日農化関東支部例会発表 (1959 年 1 月)。
- (2) 東大農芸化学教室編 : 実験農芸化学, p. 587.
- (3) 赤堀四郎 : 酵素研究法, 2 巻, p. 714.
- (4) 東大農芸化学教室編 : 実験農芸化学, p. 228.
- (5) S. C. Harvey, Velma Higby : *Arch. Biochem.*, 30, 14 (1951).
- (6) W. A. Bulen et al. : *Anal. Chem.*, 24,

り第5表に示してある測定項目をその反応系で測定した。その結果第6図に消費基質 μM あるいは生成基質 μM /乾燥菌体窒素 1mg-10分の単位で各酵素活性を示した。

以上よりみて, アスパルターゼ及びアスパラギン酸-グルタミン酸-トランスアミナーゼの活性が非常に大きく, グルタミン酸生成に関与しているものと推定される。

要 約

B. pumilus によるフマル酸より L-グルタミン酸の生成に於いて

(1) 常用培地に於ける醗酵経過, 窒素炭素バランスを求めた。

(2) 休止菌による L-グルタミン酸の代謝能を調べた処, 殆んど代謝しなかった。

Clostridium aurantiacum の醗酵生産物について*

難波康之祐, 古坂澄石 (東北大学農学研究所)

倉島健次, 須藤恒二 (東北大学農学部)

昭和 35 年 1 月 16 日 受 理

緒 論

前報において, 水田土壤中に棲生する窒素固定性 *Clostridium* 菌計測の際に, 橙黄色の集落を形成し, 著量の粘質物を分泌する菌株を単離し, 該菌の形態学的, 生理学的特徴より新種と認め, *Clostridium aurantiacum* と命名した事を報告した⁽¹⁾。

さきに見られたように本菌株は, アセトンを殆んど集積せず, かなり高い醗酵率でブタノールを集積し, ブタノール工業上又種々の醗酵性を示す *Clostridium* 属菌の一員としても興味ある菌株なので, 各種の炭素源及び窒素源における醗酵生産物及び醗酵の経時的経過を調べ, 若干の知見を得たのでここに報告する。

実 験

供試菌株 : 前報と同じく *Cl. aurantiacum* O 株及び O-1 株 (白色粘質物生産菌株) を用いた⁽¹⁾。

培養法 : 前報と同じく⁽¹⁾培地は *Cl. pasteurianum* 用塩類及び Starkey 塩類を基本とし, 炭素源試験の際

* Studies on the Fermentation Products of *Clostridium aurantiacum*.

By Yasunosuke NAMBA and Chōseki FURUSAKA (Institute for Agricultural Research, Tohoku University), Kenji KURASHIMA and Tuneji SUTO (Faculty of Agriculture, Tohoku University)

には 0.3% ペプトン, 窒素源試験の時は, 2% 葡萄糖を添加し, 大量培養時を除き 5~10 ml 宛試験管に分注し, 15 封度 10 分殺菌した. 又使用前培地を煮沸し, 溶存酸素を除き 0.5~1.0 ml の前培養液を加え, 排気後 (10 mmHg) 30° にて培養した.

炭素源としては, 葡萄糖, 果糖, マンノース, マルトース, サッカロース, ラフィノース, イヌリン, マンニトールを夫々 2% に, 澱粉, グリコーゲンを 1% に, 及びペクチンを 0.5% に夫々用いた. また窒素源としては硫酸, 硝酸ソーダ, ペプトン, カザアミノ酸, 尿素を窒素として 50 mg% となるように加えた.

分析法: 添加葡萄糖及び消費葡萄糖は Somogyi 法⁽²⁾を用い, 揮発性脂肪酸(V.F.A.)は Conway の微量拡散法⁽³⁾に従い N/50 クエン酸ソーダに拡散させ, cresol-red を指示薬として N/50 苛性ソーダにて滴定した. アセトン⁽⁴⁾は Conway の微量拡散皿を用い Salicylaldehyde で発色させ, 日立光電比色計 (470m μ) で測定し, 生成溶剤 (ブタノール及びエタノール) は Johnson 法⁽⁵⁾に従い, クロム酸々化を行い, 蒸溜後 phenol-red を指示薬として N/50 バリタ水で滴定した. イソプロパノールの定量⁽⁶⁾は醗酵液を中和蒸溜後, クロム酸酸化を行ってアセトンとし salicylaldehyde で発色定量した.

Gas-liquid chromatography に依る生成溶剤の分析には, 日立製作所の KGL-1 型を用い, 充填剤は煉瓦粒にグリセリンを 10:4.5 (W/W) の割合で混合したものを, カラム (直径 4 mm) に充填し, 長さは 3 m とした. キャリヤーガスは, 水素ガスを 30 ml/min. の割合に通し, フィラメントには 140 mA の電流を通し, 恒温槽は 78° に調節した. 脱水操作は試料少量の場合 5 g の無水炭酸カリと 0.3~0.5 ml の四塩化炭素或いはクロロフォルムを試料 10 ml に添加し, 溶剤を四塩化炭素或いはクロロフォルムに転移させ, 醗酵液と分離させた後, 少量の無水炭酸カリを加えて脱水を完了させる. この溶液 20~30 μ l を用いてクロマトグラフィーを行う. この場合含有溶剤が少量である為, 各物質のピークは低く判別し難い事がある. 100~500 ml の培養液を用いる場合は, 醗酵液を中和後, 半量迄蒸溜を繰返し, これを 10~25 ml 程度になる迄行う. これを上述の方法で脱水, 転移を行わせた. なお供試醗酵液の蒸溜液を本法により Gas-liquid chromatography にかける際, 含有溶剤に対する含水量の割合が極めて高く, このような場合の脱水操作にはなお多くの検討を要し, このために定量的な溶剤の分析を行い得なかった. 本報ではこの故に定性の目的に Gas-liquid chromatography を適用した. 尚アセトンのピークは, クロロフォルムのピーク上にある為面積比を出す場合 Keulemans⁽⁷⁾ の方法に従って, クロロフォルムの延長線によって区切られた部分とした.

酸化還元電位の測定は 30° で白金-飽和カロメル電極を用い, pH 7.0 に換算し⁽⁸⁾, Eh₇ として表わした.

アセト酢酸脱炭酸作用能は Warburg 検圧計 (30°) を用い, M/10 苛性曹達-枸橼酸緩衝液 pH 4.5, 10 μ M アセト酢酸より炭酸ガスの放出を測定した.

結 果

1. 各種炭素源よりの醗酵生産物 上記の *Cl. pasteurianum* 用塩類培地に供試の炭素源と 0.3% ペプトンを添加し, *Cl. aurantiacum* O 株或いは O-1 株を夫々接種し, 30°, 5 日間培養してその醗酵生産物を分析した.

第 1 表 *Cl. aurantiacum* O 株及び O-1 株による各種炭素源使用時の醗酵生産物

菌株	炭 素 源	添加量 mg/ml	pH	V.F.A. ml N/50 NaOH	ブタノ ール mg/ml	エタノ ール mg/ml	アセトン mg/ml	全油分 mg/ml	全油分 添加糖 %
O 株	葡 萄 糖	20	5.4	0.16	4.73	2.73	0.2	7.66	38
"	果 糖	20	5.4	—	2.60	0.30	—	—	—
"	マ ン ノ ー ス	20	5.4	0.32	5.29	2.15	—	7.44	37
"	麦 芽 糖	20	5.4	0.22	4.77	1.54	0.3	6.61	33
"	蔗 糖	20	5.4	0.17	4.61	2.89	—	7.50	37
"	ラ フ ィ ノ ー ス	20	5.4	0.20	4.90	2.70	0.1	7.70	39
"	澱 粉	10	5.4	0.21	2.29	0.88	0.1	3.27	33
"	グ リ コ ー ゲ ン	10	5.4	0.20	2.49	1.25	0.1	3.80	38
"	イ ヌ リ ン	20	5.4	—	2.10	0.20	—	—	—
"	ペ ク チ ン	5	5.4	0.20	0.59	0.92	—	1.51	—
"	マンニトール	20	5.4	0.30	—	—	0.1	—	—
O-1 株	葡 萄 糖	20	5.4	0.22	4.52	2.64	—	7.16	36
"	澱 粉	10	5.4	0.59	2.95	1.35	0.2	4.50	45

(ペプトンを窒素源とした)

第 1 表に示すように、供試の菌株はいずれも葡萄糖、マンノース、マルトース、サッカロース、ラフィノース、澱粉及びグリコーゲンを良く利用した。*Cl. aurantiacum* 0 株では、醗酵が起れば必ず橙色色素及び粘質物を生産し、発泡が認められた。また最終 pH はいずれも 5.4~5.6 の範囲にあり、全揮発酸量は最高 0.3 ml/ml の滴定価で、酢酸として換算しても 0.3 mg を超えるものがなかった。亦ブタノールを主成分とする事は、上記色素及び粘質物生産と共に本菌株の特徴の一つであり、良く資化される炭素源はいずれもよく醗酵され多量のブタノールを生産する (約 5 mg/ml)。澱粉及びグリコーゲンからの生産量が少ないのは、供与量が少ないからである。生成エタノールは 3 mg/ml を超えるものはなく、又生成アセトン量も極めて少量であり、最高 0.3 mg/ml であった。各炭素源消費に対する生成溶剂量の比は 35~40% である。色素生産性を欠く 0-1 株でも、同様に醗酵生産物はブタノールを主成分とし、この面では特記すべき差異が認められなかった。

2. 醗酵に及ぼす窒素源の影響 2% 葡萄糖を加えた *Cl. pasteurianum* 用培地を基本とし、各種供試の窒素源を夫々 50 mg% 窒素になる様に添加し、菌の接種後 30°, 5 日間培養して醗酵生産物を分析した。

第 2 表に示すように、一般に無機窒素源は有機窒素源に比べ醗酵が悪く、ブタノール生産量も少い。即ち、硫酸、硝酸ソーダでは消費葡萄糖量が 50% 内外であり、生成揮発酸量も 0.1 ml/ml の滴定価で、油分の生産も有機態窒素使用時に比べ 1/2~1/3 量しか生産されなかった。これに反し有機態窒素を用いた場合には、殆んど完全な糖消費が認められ、生成溶剤中特にブタノール量が増大 (4~5 mg/ml) し、葡萄糖消費に対する全生成溶剤比は 28~30% であるが、無機態窒素の場合は 20% 内外であった。

第 2 表 *Cl. aurantiacum* 0 株による各種窒素源使用時の醗酵生産物

窒 素 源		糖 mg/ml		醗酵率 %	pH	V.F.A. ml N/50 NaOH	ブタノール mg/ml	エタノール mg/ml	アセトン mg/ml	全油分 mg/ml	全油分 消費糖 %
		前	後								
硫	安	20	10.1	49.5	5.4	0.08	1.34	0.49	0.10	1.93	19.5
硝 酸	ソ ー ダ ー	20	8.3	58.5	5.4	0.14	1.71	0.63	0.10	2.44	20.8
カ	ザ ミ ノ 酸	20	3.2	84.0	5.4	0.20	3.45	0.94	0.30	4.69	27.9
ベ	プ ト ン	20	0.2	99.0	5.4	0.13	4.46	1.16	0.20	5.82	29.4
尿	素	20	0.1	99.5	5.4	0.20	4.58	0.87	0.10	5.55	27.9

(葡萄糖を炭素源とした)

3. 醗酵の経時的変動 一般に *Cl. acetobutylicum* などのアセトン・ブタノール生成菌群の醗酵経過は、3 つの明瞭な段階に区別されているが⁽⁹⁾、供試の *Cl. aurantiacum* 0 株及び 0-1 株についても、これらの段階が認められるか否かを検討した。上記の菌株を含葡萄糖(2%)-ペプトン(0.3%)-*Cl. pasteurianum* 用塩類培地 3 l に接種し、30° で培養し、経時的に試料を 50 ml ずつ採取して分析した。供試菌株はいずれも第 1 図及び第 2 図

第 1 図 *Cl. aurantiacum* 0 株の醗酵経過

(1) ブタノール (2) pH (3) Eh_7 (4) エタノール
(5) グルコース (6) V.F.A. (7) アセトン

に示すように 30~60 時間の比較的長い lag を経て、糖の消費が認められ、糖の消費に従って、培地 pH は 4.8 に低下した。しかし生育後期では、pH は 5.2~5.4 に上昇する。揮発酸生産も pH の低下と共に生ずるが、その量は *Cl. acetobutylicum* 型の菌株に比べてはるかに少ない。pH の低下及び揮発酸生産からみ

第2図 *Cl. aurantiacum* 0-1 株の醗酵経過

(1) ブタノール (2) エタノール (3) pH (4) Eh_7
(5) V.F.A. (6) グルコース (7) アセトン

第3表 イソプロパノール分析

	アセトン量 (mg/ml)
ペプトン培地中 (アセトン)	0.080
中和蒸溜溜出液中 (アセトン)	0.083
クロム酸酸化液中 (アセトン+イソプロパノール)	0.80

第4表 *Cl. aurantiacum* 0 株及び 0-1

株によるアセト酢酸脱炭酸酵素能

菌 株	培養時間 (時間)	$Q_{CO_2}^N$
<i>Cl. aurantiacum</i> 0 株	20	1950
" 0-1 株	48	835
<i>Cl. acetobutylicum</i> No. 314	9	435
"	21	796
"	32	2100
"	51	646

(*Cl. acetobutylicum* は 2% corn., steep liquor + glucose で培養)

mg/ml に相当し, かなり多いことを知った。

5. Gas-liquid-chromatography による生成溶剤分析 クロム酸酸化-ヒドロギザム酸法による paper chromatography では, イソプロパノールの存在を確認しえなかったもので, さらに醗酵液を gas liquid chromatography にかける, 溶剤の分析を行った。

第3図 *Cl. aurantiacum* 0 株の生産する溶剤の Gas liquid chromatography

て, 供試の菌株はいずれも酸生産期を持つ事が明らかとなった. 一方培地の酸化還元電位 (Eh_7) も生育初期に徐々に低下し, 酸の畜積の始まる頃, 最低電位 (約 $Eh_7 = -400$ mV) となり, 溶剤生産期に入ってもほぼ一定である. この電位を rH 尺度で表わすと約 0.7 となる. アセトン生産は揮発酸生産の最高時よりやや遅れて最高値 (0.2 mg/ml) が認められるが, 時間の経過に伴って減少した. この事は生成アセトンへ炭酸ガスが再固定され再び脂肪酸

代謝系に入るか, アセトンのイソプロパノールへの還元が行われるかが考えられるが, 後述の成績からみて, 後者の系が働いていると推定される. ブタノール及びエタノールも生酸期以後増大している事から, 供試菌の醗酵経過にあっても酸還元期が存在する。

4. イソプロパノールの定量 前述のように, 醗酵経過におけるアセトンの消長から, イソプロパノールの生成が推定されるので, まず醗酵液中の溶剤のクロム酸酸化でアセトンの増加が生ずるか否かを検討して, 溶剤中のイソプロパノール含量を調べた. 2% 葡萄糖-0.3% ペプトン含有 *Cl. pasteurianum* 用塩類培地, に供試菌株 0 株を接種後, 30°, 153 時間培養後, 生成アセトン量を定量すると 0.08 mg/ml である (第3表). またこの醗酵液を中和後, 溶剤を蒸溜し蒸溜液中のアセトン量を定量すると, 蒸溜前とほぼ同じ値であった (0.083 mg/ml). この蒸溜液をさらにクロム酸で酸化して定量したアセトン量は 0.80 mg/ml であり, 従って醗酵液中の生成イソプロパノールは, 上述の両者の差約 0.7

第 3 図に示されるように、ピークはクロロフォルム以外にアセトン、イソプロパノール、エタノール、ブタノールが認められた。ピーク総面積に対する各成分比は、アセトン 0.5%, エタノール 7.4%, イソプロパノール 25.6%, ブタノール 66.5% であった。

6. アセト酢酸脱炭酸酵素活性の測定 上述のように、醗酵液中にはつねに少量ながらアセトンが存在し、またアセトンより導かれると推定されるイソプロパノールが比較的に多量に存在すること或いはアセトンの生成が通常アセトン・ブタノール菌の場合と同じく生酸期よりやや遅れて認められる等の事実は、たとえアセトン生成量が少くとも、供試菌株はアセト酢酸脱炭酸能を有すると考えられるので、この点を更に検討した。

ペプトン含有 *Cl. pasteurianum* 用培地に生育させた *Cl. aurantiacum* 0 株及び 0-1 株を集菌し、水洗 2 回行い、常法に従い炭酸ガスの放出を調べた。表示したように両菌株共強い活性度を示し、*Cl. acetobutylicum* 314 号菌の活性度と比較すると、生育後期の活性度とほぼ一致した価が得られた。したがって供試菌株も本来的にはアセトンを多量に生成すべきであり、その大部分がイソプロパノールに還元されることが考えられる。

考 察

上述の結果に従えば、Johanson 法による生成溶剤はブタノール 4.8 mg/ml, エタノール 2.7 mg/ml, イソプロパノール 0.7 mg/ml, アセトン 0.08 mg/ml であり、各生成溶剤の割合は夫々 58, 32.7, 8.5, 0.95% である。又葡萄糖消費に対する溶剤生成量比は 38~45% である。然し gas-liquid chromatography に依る生成溶剤の分析結果では、アセトン 0.5, エタノール 7.4, イソプロパノール 25.6, ブタノール 66.5% で、Johanson 法での分析価と、エタノール及びイソプロパノール量に可成りの差が認められる。これはクロム酸酸化による溶剤の構成脂肪酸への酸化が必ずしも定量的に進行し得ず、更に低分子の脂肪酸迄酸化された結果と考えられる。又 gas-liquid chromatography を用いる場合脱水操作に依る溶剤回収はほぼ定量的に脱水されるが、一定試料の注入が困難である為定量的な分析結果は得られなかったが、注入量中の各溶剤比は信頼し得ると考えられる。両者の比較は今後更に検討を加えたい。

現在まで報告されている溶剤生成比は *Cl. acetobutylicum* No. 314 号菌では 30~35% であるが、本菌に於ては更に高収量で溶剤が生産される。又溶剤量比でも代表的アセトン・ブタノール菌である *Cl. acetobutylicum* のアセトン：ブタノール：エタノール比は一般に 10：20：3 であり、他の糖密醗酵用ブタノール菌でもほぼ同一の比を取る。然しながら本菌に於てはイソプロパノールの生産が認められたので、ブタノール・イソプロパノール菌株との溶剤生成比を比較すると、*Cl. saccharobutyl-isopropyl-aceticum-beta*⁽¹⁰⁾ ではアセトン：ブタノール：エタノール：イソプロパノール比が 15~40：60~85：—：0.1~4.0 であり、*Cl. toanum*⁽¹¹⁾ では 4~11：53~65：0.4~5.6：29~39, *Cl. butanologenum*⁽¹²⁾ では 4.9：63.8：7.0：24.4 である。本菌に於ては 0.5：66.5：7.4：25.6 (ガスクロマトによる) であった。

Cl. aurantiacum は *Cl. acetobutylicum* などの溶剤生成菌株と同じ様な醗酵経過をたどる。即ち、酸生成期及び酸還元期が認められたが、後者の場合と異りやや不明瞭で然も連続的变化を示した。生育に伴う酸化還元電位の測定結果では、生酸期に最低値 ($E_{H_7} = -400$ mV, $rH = 0.7$, 30°) で酸還元期になってわずかに変化する。現在迄酸化還元電位は、アセトン・ブタノール菌を用いても測定、報告されているが、測定温度、pH などの条件記載がない為に比較は出来ないが、ほぼ同じ曲線を示す^(13,14)。アセトン生成は酸生成期よりわずかにずれて最高となるが、時間の経過に伴って減少する事と、後期培地中にイソプロパノールが増大する事から、生成アセトンが連続的にイソプロパノールに還元されると考える。これに関して供試菌の示す強いアセト酢酸脱炭酸酵素活性は極めて興味ある。

なお、供試菌株については六所文三氏⁽¹⁵⁾らによってその実用化が検討されたが、醗酵時間の長いこと、耐糖性が小であること等の点が指摘されており、大量の醗酵液よりかなり多量のイソプロパノールが分離された。

要 約

- (1) *Cl. aurantiacum* は炭素源及び窒素源を種々変えても、見掛上常にブタノールを主醗酵生産物とする。
- (2) 生成溶剤分析の結果から、ブタノール・エタノール・アセトンの他にイソプロパノールを生産する。
- (3) 本菌は他の溶剤生成 *Clostridium* と同じく、生育に伴い生酸期及び酸還元期をもつが、その酸生産期は顕著ではない。
- (4) 該菌は強いアセト酢酸脱炭酸酵素活性をもつが、アセトンの蓄積は著明ではない。

終始御指導を頂いた植村教授に感謝します。又本研究の一部は文部省科学研究費による。

- (1) 須藤恒二, 倉島健次, 難波康之祐, 松木 翠, 古坂澄石 : 本誌, 34, 117 (1960).
- (2) M. Somogyi : *J. Biol. Chem.*, 160, 61 (1945).
- (3) E. J. Conway : *Microdiffusion Analysis and Volumetric Error* (石坂音次訳) p. 246 (1957), 南江堂版.
- (4) C. Thin, A. Robertson : *Biochem. J.*, 51, 218 (1952).
- (5) M. J. Johnson : *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 4, 20 (1932).
- (6) A. C. Neish : *Method of Enzymology*, vol. 3, p. 255 (1957), Acad. Press Inc. Publishers, New York.
- (7) A. I. M. Keulemans : *Gas Chromatography*, p. 39, Reinhold, New York. (1957).
- (8) 小山正忠編 : pH と Eh に関する表, 並びに図表.
- (9) R. Davies, M. Stephenson : *Biochem. J.*, 35, 1320 (1941).
- (10) A. Izsak : *U. S. Pat.*, 1,908,361 (1933).
- (11) 馬場為二 : 本誌, 19, 191 (1943).
- (12) 朝井勇宣, 春田実俊 : 本誌, 19, 872 (1943); 22, 11 (1948).
- (13) 星野一雄 : 本誌, 19, 405 (1943).
- (14) 古坂澄石 : アセトン・ブタノール談話会会報, p. 1 (1957).
- (15) 六所文三 : アセトン・ブタノール談話会会報, p. 16 (1959).

精製大豆油の戻色現象に関する研究 (第 1 報)*

戻色現象に及ぼす温度, 空気, 光線の影響と戻色促進試験法について

原田一郎, 更谷 豊, 石川雅夫 (豊年製油株式会社清水工場)

昭和 35 年 1 月 16 日 受 理

緒 言

一般に植物油脂の精製はアルカリ薬品による脱酸, 吸着剤による脱色, 高温減圧下に蒸気吹込を行なう脱臭の三工程からなる。そして油脂の色相はこれらの工程を経るにつれて漸次淡色となり, 最終製品である脱臭油の色度は他の性状, たとえば酸価, 過酸化物質, 発煙点等と共に食用油脂の精製度と品質を判定する重要な因子と考えられている。戦後, 食用油脂の品質向上は目覚ましいものがあり, その色相も極めて淡色なものが要求されるようになったことは, 他の食品におけると同様, 食用油においても例外ではない。

精製を完了した植物油は淡黄色乃至黄金色を呈するのが普通であるが, ある種の油たとえば大豆油等においては, 淡色に仕上げた製品が保存中に赤色を増加して次第に濃色となる現象を呈する。着色の速度は保存条件その他の要因により大きく左右され, 着色度の最高に達するのに早い場合は数時間, 遅い場合は数カ月を要する。いずれの場合にも色度最高に達して後は, 逆に退色の傾向を示す。大豆精製油には製造後短時間で変味を来す所謂「風味の戻り」flavor reversion 現象が古くから知られているが, 著者らは主として大豆精製油に顕著に発生する保存中の着色現象を「色の戻り」color reversion と呼んでいる。

油脂類の保存中の着色に関しては, 不飽和脂肪酸の酸化重合物の生成にもとづく着色⁽¹⁾が一般に知られているが, この着色は所謂 rancid になった酸敗油脂において発生するもので, 本研究にとり上げた戻色は自動酸化の極めて初期にみられる現象であるからその本質を異にする。綿実精製油についてはゴシポールによる着色^(2,3)が研究され, 一方 Swift ら⁽⁴⁾は酸化綿実精製油に発現する赤色は α -トコフェロールから生成したクロマン-5,6-キノンにもとづくことを証明した。またフェノール性抗酸化剤で処理した油, 就中豚脂が保存中に変色する現象があり, これは油の中の微量の鉄と抗酸化剤との反応による⁽⁵⁾もので, Baltes⁽⁶⁾はこの変色が 3 価の鉄イオンにより脱水素されて生じた抗酸化剤ラジカルの呈する色であることを指摘した。精製大豆油の変色に関してはほとんど文献がなく, 僅かに Beal⁽⁷⁾らが脱臭油の燐含量が油の色及び酸化安定性と密接な関係を有することを述べている程度で, 大豆油戻色現象の化学的本体, その機構等全く不明の状態である。

* Studies on the Color Reversion of Refined and Deodorized Soybean Oil. Part I. Effects of Temperature, Air and Light on the Color Reversion of Refined Soybean Oil, and Method of Measuring Color Reversion.

By Ichiro HARADA, Yutaka SARATANI and Masao ISHIKAWA (Shimizu Plant, Hohnen Oil Co., Ltd.)