iodo acetate, phenylmercuric acetate 等の SH-試薬により, 反応は阻害され, この阻害はシステインの添加で回復する. この酵素は SH-酵素であると考えられる.

(3) 透析試料に対しては, リボフラビン, FMN が阻害を示し, この阻害は FAD の添加で回復する. しかし FAD は本試料の活性を増加せしめることはない.

この他ヒドロキシルアミンやピリドキサミン, ピリドキサルその他には認むべき効果はなかった.

終りに臨み終始御指導を戴いた木下研究所長及び研究に協力下さった加藤洋君に深く感謝します.

(1) 田中正生 : 本誌, 35, 1022 (1961).	(6) W. A. Wood, I. C. Gunsalus : <i>ibid.</i> , 190, 403 (1951).
(2) W. A. Wood : <i>Method in Enzymology</i> , II, p. 215 (1955).	(7) J. Olivard, E. E. Snell : <i>ibid.</i> , 213, 203 (1955).
(3) 北原覚雄, 大林 晃 : 本誌, 33, 497 (1959).	(8) J. Olivard, D. E. Metzler : <i>ibid.</i> , 199, 669 (1952).
(4) E. E. Snell : <i>Vitamines and Hormones</i> , Vol. XVI, p. 77 (1958).	(9) 片桐英郎, 今井和民, 小牧実秀 : 日農化昭和 34 年度大会 (1959).
(5) L. Glaser : <i>J. Biol. Chem.</i> , 235, 2095 (1960).	

〔農化 第 35 卷, 第 3 号, p. 212~218, 1961〕

精製大豆油の戻色現象に関する研究 (第 8 報)*

精製大豆油の戻色性ならびに酸化安定性に及ぼす吸着剤の影響

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 8 月 25 日 受理

油脂精製塗上に活性白土, 活性炭等の吸着剤が使用されるが, 一般にその主目的は脱色にありとされ, したがって吸着剤の性能は吸着処理後の油の見掛けの脱色率によって判定されるのが普通である.

しかし, これらの吸着剤は油脂中の見掛けの色素性物質以外に天然抗酸化性物質(トコフェロール等), 酸化促進性物質(微量の金属等)に対しても吸着性を有し, 吸着剤の種類によりこれらの物質に対する選択的吸着力を異にする. 一方, 著者らは既報⁽¹⁾において精製大豆油戻色の本体は天然トコフェロールの酸化に由来するキノン化合物であり, 大豆油中の微量の鉄, 銅, 石鹼等がこの反応を強力に促進することを明らかにした. またこれら微量の重金属類が大豆油の酸化を促進することについては多くの報告がある⁽²⁾. よって, 吸着処理が脱臭後の大豆油の種々の安定性に影響を及ぼすであろうことは想像に難くない.

これらの関係を検討した研究は従来ほとんど行なわれていないので, 著者らは活性白土, 活性炭, 活性アルミナゲルを使用して大豆油について主としてその戻色性と酸化安定性に及ぼす影響を比較検討した結果, これらの性質に及ぼす個々の吸着剤の特異性を知り得ると共に, その原因は油中の微量触媒性物質に対する吸着力の差にあることを確かめ得た. また, 精製大豆油におけるトコフェロール濃度と酸化安定性との関係についても, その最適濃度を明らかにし得たので併せて報告する.

実験材料及び実験方法

1) 試料油 大豆原油(酸価 0.85)にその遊離酸中和量の 1.5 倍の苛性ソーダを 20 Bé 溶液として加え, 2 時間攪拌後生成した石鹼を濾別した常法大豆脱酸油.

2) 吸着剤 吸着剤として活性白土(水沢化学, V₂ 及び N₃), 活性炭(武田薬工, 白鷺 C 及び T-O), 活性アルミナゲル(水沢化学, 活性アルミナゲル 20~30 メッシュ)を使用した. この内, 活性白土 V₂ 及び N₃, 活性炭白鷺 C は油脂用標準品であるが, 活性炭白鷺 T-O は油脂用でなく, C に比較して見掛け比重その他において明らかな差があり, 油脂用とし不適当なことが予想されたが参考的に供試した. 活性白土及び活性炭は使用

* Studies on the Color Reversion of Refined and Deodorized Soybean Oil. Part VIII. Influence of Adsorbents on Color and Oxidative Stability of Refined Soybean Oil.

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

前に 110° に加熱して乾燥し、活性アルミナゲルは 400~500° で焙焼し乾燥と同時に活性化したもの、これに約 10% の水分を吸着せしめたものの 2 種を調製した。

3) 吸着処理, 脱臭 活性白土及び活性炭の場合は、試料油 700 g を攪拌器付ビーカーにとり、90° で 15 分処理後濾過した。活性アルミナは吸着力が弱いのでカラム充填法による。すなわち硝子管 (18×1000 mm) にアルミナゲル 150 ml 容を充填し、0.07~0.2 の空間速度で硝子管の下部から試料油を送入し上部より溢流せしめ、溢流油を適宜数個のフラクションに分取した。

以上の操作により得た処理油を分析に供すると共に、その一部を硝子製装置で 250~260°, 1 時間、5~10 mm Hg の減圧下に脱臭し、脱臭末期に synergist として酒石酸 (0.004%) を添加した。

4) 分析法 トコフェロール: 第 2 報⁽³⁾の方法による。鉄: 2 N-塩酸抽出、*o*-フェナンスロリン法による。ナトリウム石鹼: Wolff の直接適定法⁽⁴⁾により Na-オレエートとして表わす。過酸化物: Wheeler 法による。色度: 光電光度計による透過率及び吸光度で表示 (10 mm セル, 対照 CCl₄)。

5) 戻色試験, 酸化試験 脱臭油 150 g を第 1 報⁽⁵⁾の戻色瓶にとり、沸とう湯浴に浸漬して静置法で戻色を促進し、一定時間毎に色度を測定すると同時に過酸化物を定量した。このようにして戻色曲線と酸化曲線を吸着剤別に作製し、その曲線から戻色ピーク時の吸光度 (430 mμ), 戻色ピークに達する時間、戻色ピーク時の過酸化物価を求めた。

これらの値から、脱臭油の戻色性は戻色ピーク時の吸光度により比較し、また著者らは以前に静置酸化の場合には戻色ピークに達する時間と基油の酸化誘導期とが一致することを確認している⁽⁶⁾ので、次式により初期酸化速度を求めて、これを酸化安定性の尺度とした。

$$\begin{aligned}\text{初期酸化速度} &= \text{酸化誘導期破断点の P.V./誘導期(時間)} \\ &= \text{戻色ピーク時の P.V./戻色ピークに達する時間}\end{aligned}$$

実 験 結 果

第 1 表に処理油ならびにその脱臭油についての諸分析値と、100° 静置酸化における戻色性、酸化速度を示した。

1. 吸着処理油の透過率 吸着による見掛けの脱色性を比較するため、吸着剤用量を変えて処理し、その 430, 470, 610, 660 mμ の透過率を比較した結果は第 1 表の通りであった。

大豆油色素は大別して赤色色素 (カロチノイドを主とするもの) と青色色素 (クロロフィルを主とするもの) に分けられるが、前者は 400~500 mμ、後者は 600~700 mμ に吸収を示す。第 1 表から活性白土は赤色、青色の両色素に対する吸着力が共に最も強力であり、活性炭は青色色素を比較的良く吸着するが赤色色素に対する吸着力は弱く、活性アルミナはこのような処理方法では両色素に対する吸着力は最も弱いことがわかった。アルミナの乾燥品と吸湿品を比較すると、赤色色素に対する吸着力は乾燥品の方がやや強いようであるが、吸着力の持続性は吸湿品の方が良い傾向が認められる。

しかし、処理油に脱臭操作を加えると赤色、青色の両色素は共に熱破壊を受けて淡色となり、吸着剤の種類による脱色率の差は著しく縮小される。

2. 脱臭油の戻色性と酸化安定性 戻色性については供試した 2 種の活性炭の間にはかなりの差が認められ、活性白土 2 種についてはほとんど差がないが、傾向的に吸着剤用量の多い場合に活性炭は活性白土よりも戻色性が大である。酸化安定性も、本実験の用量範囲内では活性炭と活性白土の同一用量で比較すると、多量に用いた時に活性白土の方が酸化速度が小となる傾向がある。

活性アルミナは処理方法を異にするので活性白土、活性炭と同一用量において比較することが出来ないが、吸湿品はその性質が活性炭に類似して処理油の熱脱色性が乾燥品よりも大であり、戻色性に対しては吸湿品の方が長時間にわたり改善効果を持続し、乾燥品は短時間にその効力を失なう。しかし、酸化安定性では吸湿品と乾燥品は大差がない。

3. トコフェロール、鉄及び石鹼に対する吸着力 トコフェロールの吸着性は、活性炭 T-O が劣るが、活性炭 C と活性白土 2 種との間には差がない。活性アルミナについては初期フラクションを比べると乾燥品は吸湿よりもトコフェロールに対する吸着力が強い。

鉄に対する吸着力は、活性白土の方が活性炭よりも僅かにすぐれている。活性アルミナの初期フラクションでは吸湿品は乾燥品よりも鉄の吸着力が強い傾向を示し、トコフェロールに対する吸着性と逆の結果を与えている。

第 1 表 吸着剤処理油及びその

吸 着 剤			吸 着 処 理 後						トコフェ ロール	鉄 p.p.m.	石鹼 p.p.m.
種 類	用 量		透 過 率 %				7/g				
対 照 油	0		430 mμ	吸光度	470 mμ	610 mμ	660 mμ				
活 性 炭 (白さぎ C)	1 %		1.2	1.921	2.0	94.1	84.9	1145	0.20	126	
	2.5 %		3.0	1.523	4.5	94.5	95.3	960	0.09		
	5 %		13.6	0.867	18.3	97.0	97.7	900			
活 性 炭 (白さぎ T-O)	1 %		34.2	0.466	44.2	98.7	99.2	840	0.06		
	2.5 %		1.3	1.886	2.1	94.9	93.2	960	0.11		
	5 %		1.5	1.824	2.3	94.2	94.0	1000			
活 性 白 土 (V ₂)	1 %		2.0	1.699	3.0	95.1	95.3	930	0.13		
	2.5 %		34.2	0.466	67.5	97.8	97.3	980			
	5 %		54.6	0.263	81.9	98.5	98.8	920			
活 性 白 土 (N ₃)	1 %		67.0	0.174	88.0	99.0	99.3	905			
	2.5 %		37.3	0.428	70.2	97.9	97.3	905	0.07		
	5 %		53.5	0.272	82.2	98.8	99.1	880			
活性アルミナゲル (吸 湿)	F-1 0~275 cc		65.7	0.182	88.0	99.1	99.3	865	0.05		
	F-2 ~532		14.5	0.839	16.9	98.0	95.8	640	0.03	4	
	F-3 ~1220		8.0	1.097	10.2	97.3	91.6	910	0.04	9	
	F-4 ~1895		4.7	1.328	6.3	96.5	89.0	1005	0.06	43	
	F-5 ~2560		2.2	1.658	3.2	95.6	87.3	1025			
活性アルミナゲル (乾 燥 I)	F-5 ~2560		1.8	1.744	2.7	95.3	86.9	1055	0.07	84	
	F-1 0~270 cc		24.8	0.606	33.2	98.0	97.3	150		105	
	F-2 ~499		6.1	1.215	10.5	96.2	91.8	560		126	
	F-3 ~1099		1.7	1.769	2.3	94.2	87.0	1020			
活性アルミナゲル (乾 燥 II)	F-1 0~275 cc		27.6	0.558	37.3	98.5	97.7	130	0.05		
	F-2 ~532		6.2	1.208	10.6	97.0	93.2	485			
	F-3 ~1015		2.2	1.658	3.6	95.8	89.1	865	0.06		
	F-4 ~1330		1.3	1.886	2.1	95.0	86.8	1020			
	F-5 ~1770		1.3	1.886	2.1	95.0	86.7	1030	0.06		
	F-6 ~2807		1.3	1.886	2.0	94.6	86.2	1070			
活 性 炭 (白さぎ C)	脱臭後のトコフェロールが 600~700r/gになるように処理油を混合		—	—	—	—	—	—			

次に脱臭操作により吸着処理油のトコフェロール及び石鹼量は減少しているが、脱臭条件は同一であるから、脱臭油についての分析値は処理油のそれと並行するとみなされるので、石鹼に対する吸着力を脱臭油について比較してみると、油脂用でない活性炭 T-O を除外して活性炭は活性白土よりも多少吸着力が強い傾向がある。活性アルミナ 2 種については最も顕著な差があり、吸湿品は乾燥品よりも良く石鹼を吸着する。ここで脱臭油のトコフェロール量と石鹼量との関係を求めて第 1 図の相関図を得た。乾燥アルミナ処理油については相関がなく、

第 1 図 脱臭油の石鹼量とトコフェロール量との関係 (回帰直線は△を除く.)

● 対 照 ● 活性炭処理油
○ 活性白土処理油 x 吸湿アルミナ処理油
△ 乾燥アルミナ処理油

乾燥アルミナ処理以外の油を一括するとその回帰直線は図の如くで、危険率 1% で有意と検定された。測定値の数が少ないから無理があるが、参考的に相関係数 r を計算して 0.95 を得た。

以上の結果を総合して、トコフェロール、鉄及び石鹼に対する吸着性は活性炭と活性白土は比較的類似して選択効果は明瞭でないが、活性アルミナは乾燥状態ではトコフェロールを良く吸着し鉄、石鹼等の微量触媒物質に対する吸着力は弱く、これを吸湿せしめると選択性は全く逆の関係になることがわかった。しかし、いずれの場合にもアルミナは充填法による場合、吸着力持続時間の短かいことが欠点である。

4. 脱臭油の戻色最高値、初期酸化速度ならびに色度とトコフェロール濃度との関係 以上は主として吸着剤の同一用量においての優劣を比較したわけであるが、個々の吸着剤の特異性を一層明らかにするために戻色性、酸化安定性と密接な関係を有するトコフェロール濃度を中心に解析を試みた。

脱臭油についての試験結果

透 過 率 %					トコフェロール		100° 静置酸化試験			
430 mμ	吸光度	470 mμ	610 mμ	660 mμ	γ/g	石鹼 p.p.m.	戻色最高時の吸光度 430 mμ	戻色最高時の過酸化物質 m.eq./kg	酸化誘導期 戻色最高までの時間	初期酸化速度 P.V./h
65.8	0.182	88.2	95.5	92.0	960	99	0.310	4.55	5	0.91
79.7	0.099	91.8	96.1	96.5	890	50	0.235	6.37	8	0.80
84.4	0.075	94.4	97.7	97.9	800	15	0.202	4.73	8	0.59
86.3	0.064	94.6	97.3	97.7	735	9	0.169	5.59	8	0.70
75.0	0.125	90.8	96.7	96.5	935	88	0.271	6.17	7	0.88
77.9	0.109	91.2	95.7	95.5	810	58	0.244	5.40	7	0.77
78.9	0.103	91.5	95.9	95.9	800	52	0.239	5.30	7	0.76
73.5	0.134	91.1	97.8	98.0	825	62	0.236	4.20	5	0.84
80.2	0.096	91.1	97.7	98.1	800	39	0.182	3.90	5	0.78
85.8	0.067	95.3	98.8	99.0	765	15	0.139	4.15	7	0.59
73.3	0.135	93.0	98.3	98.8	850	58	0.236	4.97	7	0.71
80.6	0.094	94.0	98.8	99.0	740	37	0.186	4.02	6	0.67
86.2	0.065	95.9	99.0	99.2	730	13	0.130	4.40	8	0.55
89.6	0.048	97.2	98.0	97.2	490	5	0.099	4.59	4	1.15
85.7	0.067	95.8	97.4	95.2	715	4	0.150	4.70	7	0.67
76.0	0.119	93.2	96.8	93.5	880	39	0.199	3.80	6	0.63
73.4	0.134	91.7	96.1	92.7	865	61	0.223	3.78	5	0.76
71.2	0.148	90.6	95.8	93.2	935	66	0.239	3.85	5	0.77
87.2	0.060	95.2	97.5	97.5	150	73	0.077	6.00	5	1.20
76.5	0.116	91.9	96.2	94.5	430	93	0.174	4.78	5	0.96
67.0	0.174	88.2	95.2	91.8	885	92	0.274	4.20	5	0.84
88.1	0.055	95.5	98.0	98.0	130		0.075	3.50	3	1.16
76.7	0.115	91.2	96.4	94.8	435	73	0.175	4.45	5	0.89
68.7	0.163	89.7	96.1	92.2	730		0.250	4.06	6	0.68
65.3	0.185	88.2	95.4	91.5	795	79	0.274	3.88	6	0.65
64.1	0.193	87.9	95.6	91.4	875	88	0.284	4.26	6	0.71
62.8	0.202	87.4	95.5	91.7	945	76	0.304	4.22	6	0.70
83.9	0.076	95.0	99.2	99.3	620		0.173	5.21	8	0.65
85.0	0.071	95.2	99.2	99.3	670		0.169	4.80	7	0.69
85.7	0.067	95.0	98.9	99.0	685		0.164	5.10	7	0.73

すなわち、第 1 表において脱臭油及びその戻色ピーク時の 430 mμ における吸光度ならびに初期酸化速度と脱臭油のトコフェロール濃度との関係を各吸着剤毎に別個に求めた。それらの結果の内、活性炭 C、活性白土 V₂、乾燥アルミナ II、吸湿アルミナについてのグラフを例示すると第 2~5 図の如くである。他の吸着剤についても

第 2 図 脱臭油の戻色最高値、酸化速度、色度とトコフェロール濃度との関係
(活性炭白鷺 C 処理油の場合)

●—● 戻色最高値 ○—○ 酸化速度
×—× 脱臭油色度

第 3 図 脱臭油の戻色最高値、酸化速度、色度とトコフェロール濃度との関係
(活性白土 V₂ 処理油の場合)

第 4 図 脱臭油の戻色最高値、酸化速度、色度と
トコフェロール濃度との関係
(乾燥アルミナ処理油の場合)

第 5 図 脱臭油の戻色最高値、酸化速度、色度と
トコフェロール濃度との関係
(吸湿アルミナ処理油の場合)

同一傾向のグラフを得るが省略した。

図より明らかな通り、同一吸着剤による処理油については戻色最高値とトコフェロール濃度との間には 1 次関数の関係が存在する。しかし、この直線の傾斜 ($\tan \theta$) は吸着剤の種類に応じて異なる値をとることがわかる。 $\tan \theta$ の傾向的な順位は

吸湿アルミナ > 活性白土 ≧ 活性炭 > 乾燥アルミナ

であった。なお、 $\tan \theta$ の絶対値は同一吸着剤でも試料油が変わればその値も変化するから、絶対値を算出することはさして意味がない。

次に、酸化速度とトコフェロール濃度との関係は図の如く各吸着剤共、直線関係でなく、トコフェロールの高濃度及び低濃度において酸化速度大となり、その中間濃度において速度最小となる。そして吸着剤の種類がその最適濃度に与える影響は比較的小さいことが推論され、各吸着剤に共通して酸化速度最小となる範囲はトコフェロール濃度 800 γ/g 附近にあるらしい。

脱臭油色度とトコフェロール濃度との関係は 2 次曲線となるが、吸着剤の種類により下向き又は上向き convex

curve となる。概して戻色ピーク直線の $\tan \theta$ の小さい吸着剤 (例えば乾燥アルミナ) では、この曲線が上向き convex となる傾向がある。

5. 脱臭油の戻色最高値、初期酸化速度と石鹼含量との関係
第 1 表の測定値から作製したこれらの相関図は第 6, 7 図の通りであった。両図を通じて乾燥アルミナ処理油のみは相関がなく、他の 3 種の吸着剤についてはそれぞれ正相関が認められる。3 種の吸着剤を一括して検定すると回帰直線は図の通りで (戻色最高値 ~ 石鹼量) は危険

第 6 図 脱臭油の戻色最高値と石鹼量
との関係 (回帰直線は△を除く.)
● 対照 ● 活性炭処理油
○ 活性白土処理油 × 吸湿アルミナ処理油
△ 乾燥アルミナ処理油

第 7 図 脱臭油の酸化速度と石鹼量
との関係 (回帰直線は△を除く.)
記号は第 6 図と共通

率 1% で有意, (初期

酸化速度～石鹼量)

は危険率 5% で有意

と判定され, 参考的

に算出した r は夫々

1.0 及び 0.83 とな

った. これらの結果

からも乾燥アルミナ

と他の 3 者との選択

的吸着性の差が窺わ

れる.

6. 酸化安定性に

第 2 表 トコフェロール濃度による初期酸化速度の差

		99.5～	399.5～	599.5～	699.5～	799.5～	899.5～	
トコフェ ール濃度 (中 心 値)		199.5 (149.5)	499.5 (449.5)	699.5 (649.5)	799.5 (749.5)	899.5 (849.5)	999.5 (949.5)	
		1.16	0.96	0.65	0.67	0.78	0.88	
		1.20	0.89	0.69	0.68	0.76	0.77	
			1.15	0.73	0.55	0.77	0.70	
					0.70	0.84	0.91	
					0.71	0.67		
					0.59	0.76		
					0.65	0.71		
					0.59	0.63		
						0.84		
						0.80		
級	和	2.36	3.00	2.07	5.14	7.56	3.26	計
単	位	2	3	3	8	10	4	23.39
								30

に対する最適トコフェロール濃度の推定 第 1 表の実験は同一原料油を使用し, 吸着剤の種類のみを変えて他の操作は可及的に同一条件で行なったものであるが, 酸化速度に影響を及ぼす要因の内, その効果の大きいものは前記の通りトコフェロール濃度であって, 吸着剤の種類の影響は小さいとみなされるので, 第 1 表の測定値を利用して一元配置法によりトコフェロール濃度に対応する酸化速度の区間推定を試みた.

(1) 分散分析による水準間の差の検定: 因子をトコフェロール濃度とし, 水準を第 2 表の如く 100 γ/g ずつに層別した. これより第 3 表の分散分析表を得た. 第 3 表から

分散比 $F_0=24.07$, F 表より $F_{24}^5(0.01)=3.9$

$F_0 > F$ であるから, 1% 以下の危険率で 6 個の水準の因子効果の間に有意差ありと判定される.

(2) 因子効果の信頼区間の推定: 危険率 5% で推定する.

自由度 $f_1=1$, $f_2=24$ 故に $F=4.26$

不偏分散 $S_{R(J)}/N-k=0.0054$

これより各水準の母平均の信頼区間を次式

水準 B_i の母平均の信頼区間: $x_i \pm \sqrt{F} \times \sqrt{S_{R(J)}/(N-k)} N_i$

(ただし, x_i は B_i についての N_i 個の実測値の算術平均)

により算出した. この区間を全測定値の散布図について図示すると第 8 図となり, 100° 静置酸化における酸化速度最小となるトコフェロール濃度は 700~800 γ/g の範囲であることが推定される.

考 察

冒頭に述べた通り, 吸着剤を油脂精製に使用する目的は脱色にありとされているが, 著者らの実験結果によれば, この見解は少くとも大豆油については再考の余地があると考えられる. 大豆油の場合, 見掛けの色の主成分であるカロチノイド系色素は脱臭時の熱処理により色を失なうから, 吸着処理後の色度が濃色であっても, 脱臭後の製品色度が必ずしも濃色になるとは限らない. むしろ大豆油の場合は脱臭油の灰色性, 酸化性を最小ならしめることを吸着処理の主目的とすべきである.

供試した 4 種の吸着剤が脱臭油の灰色性に及ぼす影響には差異があり, (灰色最高値～トコフェロール濃度) 直線の $\tan \theta$ の値を異にする結果を得たが, その原因はトコフェロールが灰色反応系の主基質であるけれども, トコフェロール以外の別の因子も反応系に関与しており, この因子に対してそれぞれの吸着剤が異なる選択吸着力を持つためと考察される. この因子は灰色反応促進触媒であるが, 本実験において $\tan \theta$ の大きい吸着剤はこれら触媒物質をよく吸着し, $\tan \theta$ の順位と触媒物質に対する吸着力の順位とが大体一致した結果を得たことは, その一つの裏づけとなる.

第 3 表 分散分析表

要 因	変 動	自 由 度	不 偏 分 散
級 間	0.65	5	0.13
級 内	0.13	24	0.0054
全 変 動	0.78	29

第 8 図 トコフェロール濃度に対応する酸化速度の信頼区間 (100° 酸化)

吸着剤性能の観点よりすれば、処理油のトコフェロール量は吸着剤用量に逆比例するから、出来る限り少量の使用で、換言すればトコフェロールの高濃度において灰色ピークの低い吸着剤が望ましいわけで、これは $\tan \theta$ の大きい吸着剤に相当する。特に活性アルミナの乾燥品と吸湿品では $\tan \theta$ に大きい開きを生じ、従って同一トコフェロール濃度に対する灰色ピーク値に大差を示しているが、この理由は吸湿することにより一種の分配クロマトグラフィーの現象が起り、触媒因子に対する吸着力が増加するためと考えられる。また(脱臭油色度～トコフェロール濃度)の関係は2次曲線となったが、吸着剤性能としてはこの曲線が下向き convex となることが望ましい。

次に、(酸化速度～トコフェロール濃度)の関係は2次相関となり最適濃度範囲の存在が明らかとなったが、この濃度範囲は各吸着剤に概ね共通している。この事実から灰色反応に対してはトコフェロールと触媒因子の両者が有力に関係しているが、過酸化生成反応に対してはトコフェロール濃度の影響が最も大で、触媒因子の寄与率は灰色反応ほど大きくないことが推測される。実験的にも第 6, 7 図に示した通り、灰色ピーク値と酸化速度に対する石鹼量の相関の強さに差のあることを確認した。

著者らは大豆油トコフェロールの最適濃度を 700～800 r/g と推定した。Frankel ら⁽⁷⁾は大豆油を活性炭処理して天然トコフェロールを吸着除去した基油に、 α -トコフェロール及び大豆油から単離した粗トコフェロール混合物を添加して 60° で酸化試験を行ない最適濃度は 400～600 r/g と報告している。著者らは 100° で酸化試験を実施しているので、本報の結果との相違は酸化温度の差に基づくと考えられる。この推論の論拠として Heimann ら⁽⁸⁾の実験が挙げられる。同氏らは豚脂に α -トコフェロールを添加して最適濃度の温度変化を検討した結果、それは酸化温度の上昇と共に高濃度に移動し、たとえば 40° : 100～200 r/g, 60° : 150～250 r/g, 80° : 180～350 r/g, 100° : 350～500 r/g, 120° : 900～1000 r/g 附近であることを図示している。ただし Heimann らの実験は著者及び Frankel らの実験と基油を異にするから、最適濃度の絶対値を比較することは出来ない。

要 約

吸着剤として活性白土、活性炭、乾燥活性アルミナゲル、吸湿活性アルミナゲルを使用して、大豆油について主として脱臭後の灰色性と酸化安定性に及ぼす吸着剤の影響を比較検討し次の結果を得た。

(1) 見掛けの色素性物質に対する吸着力は活性白土が最強力で活性炭がこれにつき、活性アルミナゲルは最も劣るが、脱臭操作を加えるとその差は著しく縮小される。

(2) トコフェロール、鉄及び石鹼に対する吸着性は、活性炭と活性白土は比較的類似して選択性はないが、乾燥アルミナはトコフェロールをよく吸着し、吸湿アルミナは鉄及び石鹼等の触媒性物質を特異的に吸着する。

(3) 脱臭油の灰色最高値とトコフェロール濃度との間には、同一吸着剤について直線関係が成立し、吸着剤の種類により直線の傾斜 $\tan \theta$ を異にする。 $\tan \theta$ の値の順位は、吸湿アルミナ>活性白土 $\geq$ 活性炭>乾燥アルミナであって、 $\tan \theta$ に差を生ずる原因はトコフェロール以外の微量触媒に対する選択的吸着力の差にある。

(4) 脱臭直後の色度とトコフェロール濃度との関係は2次曲線となるが、 $\tan \theta$ の小さい吸着剤では上向き convex となり、 $\tan \theta$ の大きい吸着剤では下向き convex となる傾向がある。

(5) 初期酸化速度は吸着剤の種類による影響を受けることが比較的少なく、主としてトコフェロール濃度により左右され、一元配置法による検定結果では 100° 静置酸化における大豆油の最適トコフェロール濃度は 700～800 r/g である。

(1) 原田一郎, 更谷 豊, 石川雅夫 : 本誌, 34, 800 (1960).

(2) C. D. Evans, A. W. Schwab et al. : *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 28, 68 (1951).

(3) 原田一郎, 更谷 豊, 石川雅夫 : 本誌, 34, 551 (1960).

(4) J. P. Wolff : *Oleagineux*, 3, 197 (1948).

(5) 原田一郎, 更谷 豊, 石川雅夫 : 本誌, 34,

545 (1960).

(6) 原田一郎, 更谷 豊, 石川雅夫 : 本誌, 34, 668 (1960).

(7) E. N. Frankel, P. M. Cooney et al. : *Fette-Seifen-Anstrichmittel*, 61, 1036 (1959).

(8) W. Heimann, H. von Pezold : *ibid.*, 59, 330 (1957).