

第5表 高度不飽和酸エチル及びその自動酸化物投与結果

供試油	系統	性別	23日間に於ける體重増加量(g)				同平均(g)
			第1週	第2週	終了時	終了時	
無添加	F	♂	-2	-2	4	5.25	
	G	♂	-2	1	9		
	H	♂	-3	-2	5		
	H	♀	-7	-5	3		
オレイン酸エチル(対照)	F	♂	3	14	23	21.5	
	G	♀	3	9	22		
	H	♀	2	7	19		
	H	♂	0	9	22		
パルミチン酸エチル(対照)	F	♂	2	5	15	13	
	G	♀	0	4	12		
	G	♂	-1	4	13		
	H	♀	0	4	12		
高度不飽和酸エチル	F	♀	2	12	22	19.25	
	G	♀	0	10	20		
	G	♂	1	5	18		
	H	♀	-4	5	17		
同自動酸化物	F	♀	-6		(死亡4日目)		
	G	♀	-7		(#7日目)		
	G	♂	-6		(#6日目)		
	H	♀	-8		(#7日目)		

(同符號は同種を示す)

第6表 アマニ油液體酸自動酸化物投与試験結果

供試エヌチル	系統	性別	體重(g)		生存日数
			試験開始時	死亡又は終了時	
(IV) アマニ油液體酸エチル自動酸化物 0.5g	C	♀	49	40	死亡4日目
	C	♀	41	30	" 3日目
	A	♀	39	44	" 3日目
	A	♂	38	37	" 7日目
(V) 同第1區分 0.4g	C	♀	46	56	生存20日以上
	C	♀	48	64	" 20日 "
	A	♂	51	79	" 20日 "
(VI) 同第2區分 0.2g	C	♀	46	46	死亡2日目
	C	♀	39	39	" 2日目
	A	♂	53	53	" 2日目
(VII) 同第3區分 0.2g	C	♀	48	48	死亡2日目
	C	♀	46	46	" 2日目
	A	♀	48	43	" 6日目
	A	♂	52	52	" 2日目

第7表 高度不飽和酸エチル重合物の性状

	N ^o D	炭素價	酸化價	過酸化物價(M.M./kg)
オレイン酸エチル(対照)	1.4440	82.70	184.25	—
原高度不飽和酸エチル	1.4846	348.79	158.14	5
同重合物(120°C, CO ₂ 中6時間加熱)	1.4854	310.62	156.23	31

要量程度を興えるように注意した。

C. 動物試験結果: 純高度不飽和酸エチル及び自動酸化物を投与した結果は第4, 5表の通りである。

これらの結果によれば純高度不飽和酸エチルを興えた白鼠は飼料をよく食下し、野性はいささかも現れず、良好な成長を示した。一方高度不飽和酸自動酸化物は極めて強い野性を示し、白鼠の口達、四肢、肛門の周圍は脱毛し、何れも1週間以内に死亡することを認めた。

なお本試験のはかに、高度不飽和酸を僅か酸化せしめたもの、及び自動酸化を極度に進めたものについても動物試験を行ったがこの場合は上記試験よりいささかも野性は認めなかった。

つぎにアマニ油液體酸自動酸化物及び炭素法により分離した各成分について試験を行った。この際各成分は原自動酸化物中に含まれる量に應じ、投与量を0.2~0.4gに加減した。また飼料が少量のため Tween 85 の5% 溶液に溶解し経口投与した。(第6表)

本結果を見るに、アマニ油液體酸自動酸化物は高度不飽和酸の時と同様の野性を示し、白鼠の肛門のまわりの毛は脱毛し、何れも1週間以内に死亡した。また炭素法を加物を作らぬ第2~3區分は1日1匹蓋り0.2gの投与にかかわらず、自動酸化物と同様の症状を呈して死亡した。一方酸化物中 75% を占める未酸化液體酸(第1區分)

第8表 高度不飽和酸重合エヌチルの動物試験結果

供試油	性別	15日間の増加體重同平均(g)	
		♀	♂
無添加(対照)	♀	8	8
オレイン酸エチル(対照) 0.5g	♀	16	13
原高度不飽和酸エチル 0.5g	♂	17	17.5
	♀	16	16
同重合エヌチル 0.5g	♀	18	19
	♂	20	18.7

には全く野性は現れなかつた。

實驗2: 高度不飽和酸エチル重合物の毒性の程度を不飽和酸自動酸化物中に生ずる重合物の毒性の程度を調べるため、高度不飽和酸エチルに酸性白土を2% 加え、120°Cに6時間加熱重合せしめて、その炭素價を自動酸化生成物と同程度まで下げ動物試験を行った。供試重合物の性状及び飼育結果は第7~8表の如くである。本結果を見るに加熱重合によつて自動酸化物と同程度まで炭素價を下けた高度不飽和酸重合物はいささかも野性を示さず、白鼠は良好な成長をとげた。即ち本結果より不飽和酸は多少分子量が増しても、過酸化物量の少ない場合は野性を示さぬことを知った。

さらに原油を用い、共融液の呈する毒性の程度を調べたが、不飽和酸自動酸化物中に生ずる量くらひでは問題とするに足らぬことを認めた。

實驗3:

以上の結果から、不飽和酸自動酸化生成物のうち最も毒性の強い構造は過酸化物構造であろうと推定した。この推定を確認するため、アマニ油液體酸自動酸化物を過酸化物量定と同方法(1)により処理し、果して毒性が消失するか否かを調べた。

即ちアマニ油液體酸自動酸化物にクロロフォルム・氷融(1:2) 液液 20 倍量を加え、供試エヌチルと同量の炭酸カリを投入し、CO₂ 中で加温し、遊離炭度を除去し残存する炭度をチオ硫酸ソーダ液で除去した後十分水洗し、減壓下にクロロフォルムを除去した。得たる試料の性状及び動物試験の結果は第9, 10表の通りである。

本結果を見るに過酸化物の大部分を除去したものの毒性は全く薄れ、白鼠は死亡しない。即ち不飽和酸自動酸化生成物のうち過酸化物の毒性が最も強いことがわかる。ただし白鼠はいささか下痢をおこしやすく、過酸化物以外に多少有毒なものが生成されているらしい。

本結果が高度不飽和酸自動酸化物の場合にも適用し得るかどうかわかるため、高度不飽和酸自動酸化物について試験し、第11, 12, 表に示すごとく全く同一の結果をえた。

實驗4: 不飽和酸自動酸化物にふくまれる過酸化物のマウスに対する致死量
高度不飽和酸自動酸化物中の過酸化物の毒性の程度を

第9表 過酸化物を除いたアマニ油液體酸自動酸化物の性状

供試油	試油	酸化價	過酸化物價 (M.M./kg)
原アマニ油液體酸自動酸化物	137.45	184.85	415
同過酸化物を除いたもの	136.28	-	45

第10表 動物試驗結果

供試油	性別	量 (g)		生存日数
		試験開始時	死亡又は終了時	
原アマニ油液體酸自動酸化物 0.5g	♀	50	50	死亡 2日目
	♂	61	61	死亡 3日目
	♀	89	94	死亡 11日目
	♂	53	55	生存 3週間以上
	♀	50	50	生存 "
	♀	91	100	生存 "
同過酸化物を除いたもの 0.5g	♂	53	55	生存 3週間以上
	♀	50	50	生存 "
	♀	91	100	生存 "

第11表 高度不飽和酸自動酸化物及び過酸化物を除いたものの性状

試油	試油價	酸化價	過酸化物價 (M.M./kg)	共 同 性 質 (%)	
				アイエン	トリエン、テトラエン
原高度不飽和酸	320.57	156.79	14		
同自動酸化物	291.00	179.87	485	7.3	0
同過酸化物を除いたもの	301.04	170.64	33	7.25	0.43
					4.63

第12表 動物試驗結果

系 統	性別	量 (g)		生存日数
		開始時	終了時	
添加 (對照)	A ♂	76	92	生存 18日以上
	B ♀	67	77	生存 "
高度不飽和酸自動酸化物	A ♂	72	72	死亡 7日目
	A ♀	73	70	死亡 4日目
	B ♀	71	61	死亡 "
	B ♀	71	61	死亡 "
同過酸化物を除いたもの	A ♂	77	96	生存 18日以上
	A ♀	71	84	生存 "
	B ♂	75	84	生存 "

第13表 高度不飽和酸自動酸化物のマウスに対する致死量 (LD₅₀)

用 量 (Total Peroxide oxygen mg.)	死 亡 率	LD ₅₀
1.79	0/12	5.017
3.58	2/12	6.712
5.017	7/16	7.16

第14表 不飽和酸自動酸化物を改良した白鼠の肝油及び筋肉中の過酸化物價

供 試 油	過酸化物價 (M.M./kg)	
	肝 油	筋 肉 油
無 添 加	0	3
オレイン酸エチル (對照)	40	2
原高度不飽和酸エチル	1405	14
同 自 動 酸 化 物	409	37
アマニ油液體酸エチル總酸自動酸化物	3170	20
アマニ油液體酸エチル自動酸化物		89

知るためマウスをつかつてその致死量を定めた。即ち體重 18g のマウスに高度不飽和酸自動酸化物を 0.12~0.5g の範囲で經口投與し、24 時間以内に死亡する状態を觀察した。その結果は第 13 表の如くである。

本結果は 7.16mg の Total Peroxide Oxygen を與えたものも 2 匹生き残つてしまつたため、正確な致死量を求め得ないが、かりに 5.17mg をとつて LD₅₀ (50% 致死量) を求めてみると LD₅₀=278 mg. Total peroxide oxygen/kg. となる。

この値を過酸化ベンゾイルの致死量とくらべてみると、もしも過酸化ベンゾイルの示す毒性がその過酸化物價量のみによ來するものとするれば LD₅₀=521 mg. Peroxide oxygen/kg. となり高度不飽和酸自動酸化物中の過酸化物の方が倍近くも有害なことになる。

實驗 5. オレイン酸エチルエステル自動酸化物の毒性の程度：

高度不飽和酸及びアマニ油液體酸自動酸化物の毒性が過酸化物價量によ來するということが、二重結合一コのオレイン酸についてあつてはまるかどりを確かめるため、オレイン酸エチル自動酸化物をつつた。即ち試料價 73.5 のオレイン酸エチルを濾紙上に塗布し、一晝夜室温に放置後、エーテルを用いて回収したところ過酸化物價 319 のものを得た。本試料を體重 20g のマウスに一匹當り Total peroxide oxygen として 6 mg を投與したところ、マウスは何れも烈しいモロメロな状態を呈したが死亡数は 6 匹中 1 匹に止まつた。

そこでアマニ油液體酸自動酸化物の場合と同様試料を加物をつくり、未酸化オレイン酸を分別したところ、過酸化物價 1050、試料價 71.47 のものが得られた。この試料を用いマウスには前記同様の過酸化物價になるごとく試料 0.2g を投與すると、多少下痢はおこしたが 6 匹のマウスは全部生存した。しかし翌日また同じ量を與えると 6 匹中 4 匹は死亡した。

即ちオレイン酸は自動酸化により二重結合を殆んど消失せぬ故に高度不飽和酸と自動酸化の形式に相違があるようだがその毒性はかなり強いといえる。

實驗 6. 不飽和酸自動酸化物を改良した白鼠の肝臓及び筋肉中の過酸化物價：

不飽和酸自動酸化物中の過酸化物が示す毒性の本態を突きとめる一手段として、肝油及び筋肉中の過酸化物價を測定した。即ち高度不飽和酸エチル及びアマニ油液體酸エチルの自動酸化物をそれぞれ 0.5g 白鼠に投與し、絶食予備となつた時これを屠殺し、ただちに肝臓及び筋肉を水洗浄前と混和し、エーテル抽出により粗脂肪を分離し過酸化物價を測定した。その結果は第 14 表の通りである。

本結果によれば若本飼料のみで飼育したものと及び純オレイン酸エチルを投與したものは過酸化物價が低かつたが高度不飽和酸及びアマニ油液體酸自動酸化物試料は、試料の過酸化物價が高くなるにつれ、投與白鼠の肝油及び筋肉中の過酸化物價も高くなることを認めた。

實驗 7. 白鼠肝臓より分離したミトコンドリアに対する高度不飽和酸自動酸化物の影響：

1 日投與せしめて 2 週間、ミトコンドリアを減少させた白鼠肝臓 (6g) に 5cc. の 0.25M 蔗糖溶液を加え、ホモゲナイズした後遠心法によりミトコンドリアを分離した。本液 25cc. をとり、これに高度不飽和酸自動酸化物 (過酸化物價 530) 1 滴を加え、よく振盪し、ヤナスグリーン B を用いて超生體染色を行い検鏡した。また残りのミトコンドリア蔗糖溶液に Lea の方法により高度不飽和酸自動酸化物から過酸化物を除いたものを 1 滴加え、同様 に處理した。

その結果過酸化物を含むものはかなりミトコンドリアの数が減少することを認めた。

III. 考 察

以上の結果から考察するに出来るだけ酸化を防いだ純高度不飽和酸は栄養的に劣らぬことが認められ、さらに從來からいわれているごとく多量の酵母ないしフラビンが必要としない。ただし、高度不飽和酸自動酸化物は毒を示し、從來僅しられていた高度不飽和酸はむしろこの酸化生成物にはかならぬと思われ、またこの結果

よりすべし所謂魚油類とは魚油そのものの示す毒性ではなく、含有不飽和酸の自酸化物に起因するといえる。さらに酸化生成物のうち過酸化脂質はもつとも強い毒性を示すことを確認した。ただし、オレイン酸については、高度不飽和酸と同一量の過酸化物を與えてもいくぶん毒性が弱い、これは高度不飽和酸の酸化生成物には、過酸化物以外に各種の酸化生成物を生じ、これ等が過酸化脂質に加齢している点があるためと考えられる。

さて従来問題となっていた過酸化物が白鼠にたいしてどのよるな作用を及ぼして毒性を生ずるかという点である。Dubouloz²⁾ 等によれば白鼠に過酸化物を含む油類を経口投與した場合、1.5 時間以後に過酸化物の半量が消化管中に見出されるという。また血管等も不飽和酸自動酸化物を投與した白鼠の肝臓及び筋肉中にかなりの過酸化物が存在したことを認めた。これ等の結果をもとにして考えると、消化管を通じて腸組織内に入りこんだ過酸化物がそのままの形で管作用を及ぼすか、あるいは過酸化物がさらに分解し、この二次分解生成物が毒性を示すとも考えられる。

即ち不飽和酸自動酸化生成物の付着した腸面、四肢、あるいは肛門の附近の毛が抜けやすいこと及び小腸の粘膜に細胞脱落が認められることにより過酸化物が消化管や腸の内壁に作用し、組織をおかすのではないかとと思われる。またもう一つの考え方としては過酸化物が肝臓中のミトコンドリアの数を減少させたこと、酵素系に作用してその作用を減退あるいは停止せしめるのではないかと考えられる。

IV. 摘 要

従来有毒とされていた高度不飽和酸は新鮮な魚体内に存在する場合のように未変化なものであれば、決して毒性を示さぬであろうと豫想し、この豫想を証明するため白鼠を用いて試験を行い、次の如き結果を得た。

- (1) 出来るかぎり胃壁を行つた高度不飽和酸エチル・エステルを、飼料中のドタミン類がかなり少ない状態で白鼠に投與したところ、なんら毒性は認められず、白鼠は正常な成長をとげ、對照として用いたオレイン酸エチルにさほど劣らぬ値を示した。
- (2) 上記高度不飽和酸エチルを受温で自酸化せしめたものは強い毒性を示し、白鼠の體重は減少し、口邊、四肢、肛門の邊の毛は脱毛し間もなく死亡した。この結果からして従来信じられていた高度不飽和酸の毒性は高度不飽和酸そのものではなく、實は自動酸化生成物の毒性と思われたい。
- (3) 自動酸化生成物が毒性を示すという事実は高度不飽和酸の場合とされたい高度不飽和酸は新鮮な魚体内に存在する場合のように未変化なものであれば、決して毒性を示さぬであろうと豫想し、この豫想を証明するため白鼠を用いて試験を行い、次の如き結果を得た。

飽和酸の場合だけとはかぎらず、不飽和酸全部についていえるのではないかと思ひアーマー油液に酸化エチルを自酸化せしめたものについて試験を行つたところ、全く同一の結果を得た。即ち不飽和酸は二重結合数に應じて自酸化をうける程度に差があるが、酸化のある段階においてはみな毒性を示すように思われる。また以上の結果をもとにして考えると所謂魚油類の本質は魚油そのものではなく、含有脂肪酸の酸化生成物に起因するといえる。但しオレイン酸のごとく二重結合—COの不飽和酸はより不飽和な脂肪酸にくらぶ、その酸化物の毒性はやや弱いが、これは二重結合の多い脂肪酸は過酸化物以外の酸化生成物が過酸化脂質に加齢しているためであらう。

- (4) 不飽和酸自動酸化物中に生ずる有毒成分の構造を究明するため、尿法を用いて酸化生成物の分離を行い、尿法附加物を作らぬ部分に有毒成分が濃縮されることを認めた。
- (5) 實驗2として示したごとき補助的試験を行った結果、不飽和酸自動酸化物中もつとも有毒な構造は過酸化物構造であらうという推定が成り立つた。この推定を証明するため、自動酸化物より過酸化物の大部分を消去せしめた後動物試験を行つたところ、果して毒性の大半はなくなつた。この結果からして、高度不飽和酸自動酸化物に生ずるもつとも有毒な構造は過酸化物構造であることを確認した。

- (6) 過酸化物のマウスに對する致死量は6時 278 mg. Total peroxide oxygen/Kg. (LD₅₀) である。
- (7) 白鼠に經口投與した不飽和酸自動酸化物中の過酸化物はかなり肝臓及び筋肉中に見出される。
- (8) 白鼠肝臓より分離したミトコンドリアに高度不飽和酸自動酸化物を少量加えたとシトコンドリアは急激に減少する。
- (9) 東大、病理學部、宇野博士の所見によれば、高度不飽和酸を投與して死亡した白鼠の腎臓の細尿管は擴張し、小腸の粘膜には細胞脱落が認められた。

(10) 以上の結果からして、高度不飽和酸自動酸化物の過酸化物の示す毒性は直接過酸化物を示すことと共に過酸化物をも含むことに起因するのではないかと想像される。

本研究を行うにあたり、有益な御助言を賜つた食糧研究所、長尾尚準一博士、終始御指導を賜つた東海區水産研究所利用部長、東秀雄博士、白鼠内臓組織を檢討していただいた東大病理學部、宇野博士の兩氏、動物試

験に盡力された荒井君氏に厚く謝意を表す。

文 献

- (1) 皆田, 農化 13, 120 (1937)
- (2) 尾崎, 農化 8, 1286 (1932)
- (3) O. S. Privett et al., J. Am. Oil Chem. Soc. 30, 17 (1953)
- (4) S. S. Chang and F. A. Kummerow, J. Am. Oil Chem. Soc. 30, 403 (1953)
- (5) D. Atherton and T. P. Hilditch, J. Chem. Soc. p. 105 (1944)
- (6) G. N. Catravas et al., Bull. mens. inform. ITERG 6, 384 (1952)
- (7) J. E. Coleman et al., J. Am. Chem. Soc. 74, 1948 (1952)
- (8) Daniel Swern et al. J. Am. Chem. Soc. 75, 3135 (1953)
- (9) K. T. Zlich, Anal. Chem. 23, 775 (1951)
- (10) J. Fugger et al. J. Am. Oil Chem. Soc. 28, 285 (1951)
- (11) J. A. Cannon, J. Am. Oil Chem. Soc. 29, 452 (1952)
- (12) C. H. Lea, Rancidity in Edible Fats (1939)
- (13) P. Dubouloz, J. Fondarai and C. Lagarde, Biochem. et Biophys. 3, 371 (1949)
- (14) 大森, 阿, 藥物致死彙集 p. 211 (1953)
- (15) W. C. Schneider, J. Biol. Chem. 176, 259 (1948) (東海區水産研究所)

(榮轉載) 榮 發 と 食 糧
 1 かな 會費 500 圓 (各社代)
 (會員以外は頒布せず)
 發行所 永井印刷工業株式會社
 榮發・食糧 會 內 東京中央區入船町二ノ三
 昭和 29 年 12 月 20 日印刷 昭和 29 年 12 月 25 日發行

(雜誌不備その他に就ては下記發行所へ問合せ下さい)

東京都千代田區神田一ノ三九 第一出版株式會社
 電話 東京 29 局 4576・4577
 郵便 東京 238888 番

従来、サ菌の検出は人のサ菌症、とくにチフス性疾患患者からの菌の検出法をもとにして誘導したものであるだけに、食品から同菌の検出には不適当な点が多々あった。

食品中のサ菌数は一般に低いから、検出率を高めるためには多量の検体を培養に供することが重要である。

特に多数のサ菌が含有されていると考えられる検体の場合のほかに増菌培養が必要である。増菌培養の種類は女性に於いて選択する必要がある。

分離培養にさいしてはSS寒天培地のような選択性の強い培地を単独に使用することはさき、ドリガルスキー培地やブレインハートインフュージョン寒天培地などの非選択性培地の併用がのぞましい。

分離平板上に生じたサ菌の疑いのある集落は、なるべく多数(5~10個)について確認培養に移す。培地は少なくともTSI培地、リジン脱炭酸試験培地の2種を用い、H₂S産生およびlysine-decarboxylase産生の2点に重点を置く。この両者陽性のものはサルモネラまたはアリンナと考えてよい。

血清型をきめるためにはA-E群のO血清、Vi血清、および代表的なH血清10種を用いるが、これは市販品がある。

以上食品衛生という面に重点を置いてサルモネラ菌について試験を試みたが、同菌について試験の狭い業者にとつては、どのような書き方をしても従来の諸先輩の手になる文献以上のものは出来はらずがなく、したがって多少なりとも御参考になれば幸いである。

油脂食品の変敗について

金田尚志*

昨年、インスタントラーメンによる中毒が発生したが、その主原因はラーメン中に含まれる油脂の変敗によるとされた。この中毒事件以来、食品中にふくまされる油脂の変敗の問題がにわかにはクロースアツプされてきた。そこで、食品中にふくまされる油脂の変敗について現在までに明らかになっている点を述べることとする。

I 変敗油脂の毒性

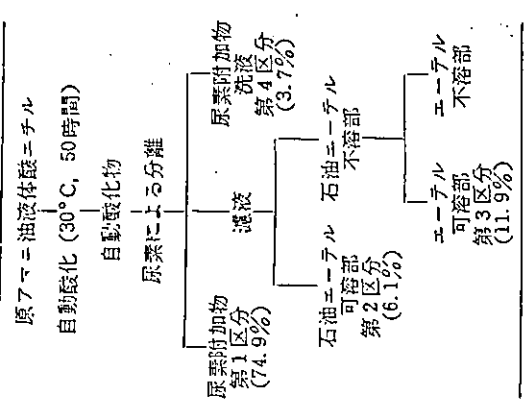
変敗した油脂の栄養価が低いことは昔から知られていて、その理由についてははつきりせず、変敗油は遊離酸を生ずるためこの遊離酸のカルボキシル基が毒だかなどと考えられていた。

筆者は不飽和脂肪酸は酸化すると毒性を示すことを知り、その毒性の本態を追究した。すなわち、アマニ油の液体酸エチルを酸化させ、第1表のごとき方法により分別を行ない、いかなる成分が毒性を示すかを検討した。

第1表のごとく分別した各区分を、自動酸化物中にふくまれる量に応じ、0.2~0.4g シロネズミに与え、毒性の程度を比較したところ第3表のごとき結果を得た。

第3表の結果を見るに、アマニ油液体

自動酸化物は烈しい毒性を示し、シロネズミは1週間以内に死亡した。また尿系附加物をつくらぬ。第2、3区分は1日第1表 尿系附加物によるアマニ油液体自動酸化物の分離



* 東北大学農学部食糧化学科教授

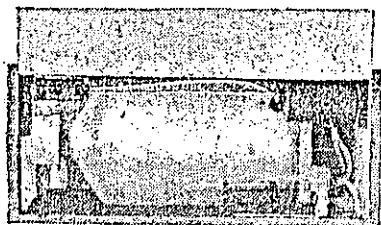
責任を以てお奨めできる

東管式消毒装置

- 特長
- ◎点滴は正確
 - ◎操作が簡単
 - ◎故障が無い
 - ◎価格は安い

用途 井戸水・簡易水道水など食品衛生面の殺菌消毒

種類 30ℓ入・20ℓ入・10ℓ入・5ℓ入



説明書参照



東京理工器株式会社

東京都中央区銀座1-3 営業課 東京師範大学西八丁目4-5
電話 (551) 1724・4724・6971 電話 森地 (551) 3753 電

第2表 供試エステル的一般性状

供試エステル	沃素価	酸化価	過酸化価 (M.M./kg)	共 軋 酸 (%)	
				トリエン	テトラエン
アマニ油液体酸エチル	160.23	176.01	0	4.97	0
同 自動酸化物	137.45	184.85	409	6.07	0.08
同第1区分(尿素添加物)	143.44	177.30	33	1.01	0
同 第2区分	116.43	213.20	1216	30.15	0
同 第3区分	77.53	242.97	1585	17.63	0.60
同 第4区分	106.91	223.43	1203	—	—
オレイン酸エチル(対照)	82.70	184.25	0	—	—
パルミチン酸エチル(対照)	0	196.20	0	—	—

第3表 アマニ油液体酸自動酸化物投与試験結果

供試エステル	系統	性別	体 重 (g)	生 存 日 数	
				試験開始時	死亡又は終了時
アマニ油液体酸 エチル自動酸化物 0.5g	C	♀	49	40	死亡 4日目
	C	♀	41	30	〃 3日目
	A	♀	39	44	〃 3日目
	A	♂	38	37	〃 7日目
同 第1区分 0.4g	C	♀	46	56	生存 20日以上
	C	♀	48	64	〃 20日 〃
	A	♂	51	79	〃 20日 〃
同 第2区分 0.2g	C	♀	46	46	死亡 2日目
	C	♀	39	39	〃 2日目
	A	♂	53	53	〃 2日目
同 第3区分 0.2g	C	♀	48	48	死亡 2日目
	C	♀	46	46	〃 2日目
	A	♀	43	43	〃 6日目
	A	♂	52	52	〃 2日目

1匹当り0.2gの投与にかかわらず自動酸化物と同様の症状を呈して死亡した。一方、酸化物中75%を占める未変化液体酸(第1区分)にはまったく毒性が現れなかつた。

さらに筆者は不飽和酸の重合物の毒性は弱いこと、また自動酸化の結果生じた共役酸の毒性も少ないことを認めた。こうした結果から、不飽和酸化物中もつとも毒性の強いものは過酸化物らし

第4表 過酸化物を除いたアマニ油液体酸自動酸化物の性状

	沃素価	酸化価	過酸化価 (M.M./kg)
原アマニ油液体酸自動酸化物	137.45	184.85	415
同過酸化物を除いたもの	136.28	—	45

という推定がなりたつた。そこで、アマニ油液体酸自動酸化物を過酸化物定量と同方法により処理し、果して毒性が消失するかどうかを検討した。

すなわち、アマニ油液体酸自動酸化物にクロロフォルム：水酢(1:2)混液20倍量を加え、供試エステルと同重量の沃度カリを投入し、CO₂中で加温し、遊離ヨードを除き、残存するヨードをチオ硫酸ソーダで除去つたのち十分水洗し、減圧下にクロロフォルムを除去した。本試料の性状は第4表のごとくである。

第4表の試料をシロネズミに与えたところ、第5表のごとき結果を得た。すなわち、過酸化物の大部分を除去したものの毒性はまったく薄れ、シロネズミは死亡しなかつた。本結果からして、不飽和酸化物のうち過酸化物の毒性がもつと

も強いといえた。ただし、シロネズミはいくぶん下痢をおこすので過酸化物以外にも多少有毒成分の生成が認められた。不飽和酸自動酸化物中の過酸化物のマウスに対する致死量はおよそLD₅₀=300mg Total peroxide oxygen/kgであつた。この値を過酸化ベンゾイルの致死量とくらべてみると、もしも過酸化ベンゾイルの示す毒性がその過酸化物のみ由来するものとすればLD₅₀=521mg Peroxide oxygen/kgとなり、不飽和酸化物中の過酸化物の毒性の方がはるかに強いことになる。

第5表 動物試験結果

供 試 油	性 別	体 重 (g)		生 存 日 数
		試験開始時	死亡又は終了時	
原アマニ油液体酸自動酸化物 0.5g	♀	50	50	死亡 2日目
	♂	61	61	〃 3日目
	♀	89	94	〃 11日目
同 過酸化物を除いたもの 0.5g	♂	53	55	生存 3週間以上
	♀	50	50	〃 〃
	♀	91	100	〃 〃

第6表 不飽和自動酸化物を投与した白ネズミの肝油及び筋肉油中の過酸化物質

供試油	供試油の過酸化物質 (M.M./kg)	
	肝油	筋肉油
無添加	—	3
オレイン酸ニチル(対照)	0	2
原高度不飽和酸ニチル	40	14
同自動酸化物	1405	37
アマニ油液体酸ニチル軽度自動酸化物	409	20
アマニ油液体酸ニチル自動酸化物	3170	89

び筋肉中に蓄積される過酸化物質を定量したところ第6表の如き結果を得た。第6表の結果によると、基本飼料だけで飼育したもののおよび純オレイン酸ニチルを与えたものの過酸化物質は低かつたが、高度不飽和酸ニチルおよびアマニ油液体酸ニチル酸化物を与えたものは試料の過酸化物質が高くなるにつれ、筋肉および肝中の過酸化物質も多くなつた。すなわち、過酸化物質はシロネズミの体中に蓄積されることを認めた。

またシロネズミの肝より分離したミトコンドリアに不飽和酸ニチルおよび過酸化物質を除いたものをそれぞれ加えると、酸化物質を加えた際は著しくミトコンドリアの数が減少することを認めた。また酸敗油を与え死寸前となつたネズミの腎臓は髓質と皮質との境界部付近で細尿管が高峻に拡張し、小腸の粘膜に細胞浸潤が認められた。

なお不飽和酸酸化物給与時に、試料油の付着した口のまわり、四肢あるいは肛門附近の毛は抜けることを認めている。以上のような点を総合して考えると、過酸化物質の示す毒性はネズミの胃や腸の内

II 各種食品にふくまれる油脂の過酸化物質

第7表 各種食品にふくまれる油脂の性状

区分	食品名	水分 (%)	粗脂肪 (%)	粗脂肪の性状		過酸化物質 (M.E./kg)
				酸価	沃素価	
ラード類	即席ラード	9.5	15.4	4.1	74.0	9.4
	〃	11.0	13.1	3.3	65.5	6.0
菓子類	チーズクラック	6.8	34.3	3.1	49.3	43.3
	バターピーナツ	11.0	37.0	1.4	54.4	9.6
	〃	13.8	35.4	1.1	140.5	36.4
	ポテトチップス	5.1	41.9	1.7	74.8	7.0
干物類	かりん糖	6.1	39.7	2.2	100.6	42.6
	〃	6.5	8.6	—	67.3	4.4
	揚げせんべい	12.3	18.1	3.7	120.8	30.0
干物類	揚げせんべい	9.8	7.2	12.9	68.4	5.1
	ムロアジ(閉き)	57.4	6.0	5.9	121.1	84.6
	サンマ(閉き)	41.1	16.9	13.6	151.3	175.1
	イワシ(丸干し)	54.8	16.1	7.6	149.7	76.4

筆者らがいろいろなる食品にふくまれる油脂の過酸化物質を定量した結果は第7表のごとくである。

本結果をみると、即席ラードに、即席ラードについてはいずれもPOVは高かつたが、その後、食糧油類検査協会のデータによるとはるかに酸化して(POV 300以上)ものが現出されている。

POVの低いポテトチップスは米國製であり、酸敗してはいないかりん糖および揚げせんべいは有名メーカーの製品、他のポテトチップスおよびかりん糖は製造者が不明のものである。製造者が不明の製品は酸敗度がひどく、とくにかりん糖は異臭を帯びていた。

バターピーナツ、ポテトチップスなどは油の表面積が大きくなり、酸化を受けやすいから、油の酸化防止について製造者は十分留意する必要がある。

魚の干物は一見、油焼けをおこしていないような状態だったが、いずれもPOVは高かつた。筆者は、干物中の油のPOVは油焼けを生ずる以前に高くなることをかつて報告したが、この結果も同様であつた。

油脂中に生成した過酸化物質は熱に対し

て不安定で、干物を焼くと過酸化物質はかなり減少するが、それにしてはいろいろな食品を摂取することは問題があり、継続摂取した際の毒性の詳細な研究、および毒性が認められた際は、なんらかの行政的処置をとる必要がある。

以上のほか油脂の酸化機構、酸化防止法などについて述べたい。

なお、酸敗油に関する筆者の報告は下記の通りである。

- 日本水産学会誌 vol. 19 No. 3(1953)
- vol. 20 No. 1(1954)
- vol. 20 No. 7(1954)
- vol. 20 No. 7(1954)
- vol. 7 No. 4(1954)
- vol. 16 No. 3(1963)
- vol. 41 No. 3(1954)
- vol. 42 (1955)

付 過酸化物価定量法

(A) 過酸化物価 (その1)

(1) 定義 規定の方法に基づき試料にヨウ化カリウムを加えた場合、逆差されるヨウ素をチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、試料1kgに対するミリ当量数で表わしたものをいう。

- (2) 適用範囲 油脂一般
(3) 装置 放電ガス発生装置一組
(4) 試薬

- (a) 酢酸 (JIS K 8355)
(b) クロホルム (JIS K 8322)
(c) ヨウ化カリウム溶液: ヨウ化カリウム (JIS K 8913) を水に飽和させたもの

(d) N/100 チオ硫酸ナトリウム溶液: 正確に力価を標定したもの
(e) 1% デンブロン溶液

(5) 方法 内容 250cc の共せん三角フラスコにビベットを用いてクロホルム 10cc をとり、これに清浄な乾燥炭酸ガスをとおして溶媒内および器内の空気を置換する。ついで炭酸ガスを通しながらフラスコに試料約 1g を正確にはかり取り、しすかにふりまぜて試料を溶かす。この場合、試料は完全に透明に溶解するか、あるいはわずかにごる程度でなければならぬ。さらに試料溶液にビベットで水酢酸 15cc とヨウ化カ

リウム水溶液 1cc を加え、炭酸ガスをとめ、共せんをなし 1 分間ふりまぜた後そのまま時刻に 5 分間放置する。5 分後せんをあけて 75cc の蒸溜水を加え、ふたたび共せんをし、はげしくふりまぜた後デンブロン溶液を指示薬として N/100 チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し無色になる点をもつて滴定の終末点とする。なお本試験と並行して空試験を行なう。

$$\text{過酸化物価} = \frac{(A-B) \times F}{C} \times 10$$

ただし

- A = 本試験の N/100 チオ硫酸ナトリウム溶液使用量 (cc)
B = 空試験の N/100 チオ硫酸ナトリウム溶液使用量 (cc)
F = N/100 チオ硫酸ナトリウム溶液力価係数
C = 試料採取量 (g)

備考

① 本試験法は International Chemical Union (Meeting of International Commission on Fats and Oils, London, July 1947) の方法 (J. Am. Oil Chem. Soc., 26, 152(1949)) によるもので Lea 法の改良法である。Lea C. H., Proc. Roy. Soc., B 108, 175 (1931)

② 空試験の過酸化物価はなるだけ小さいことが好ましい。また溶剤はすべて冷所に保存する。

③ デンブロン溶液はヨウ素溶液にはじめから加えずに滴定の終末点の少し前に加える。これは吸着によるヨウ素の損

失を避けるためである。なおデンブロンがヨウ素によつて色色するかどうかは測定前に確認しておく。

④ 普通の市販の油は過酸化物価が 1~10 の範囲のものが多く、試料の採取量以上に指示した量で充分であるが、精製後の油のように特に過酸化物価の低いもの、あるいはある程度酸化の進んだ過酸化物含量の極端に大きい油ではその採取量を適当に増減するか、滴定に使用するチオ硫酸ナトリウム溶液の濃度をかえることが好ましい。

(B) 過酸化物価 (その2)

(1) 定義 過酸化物価 (その1) と同じ

(2) 適用範囲 油脂一般

(3) 試薬

- (a) 酢酸 (JIS K 8355)
(b) クロホルム (JIS K 8322)
(c) ヨウ化カリウム (JIS K 8913): 使用前にあらかじめ粉末にしておく。
(d) N/100 チオ硫酸ナトリウム溶液: 正確に力価を標定したもの。
(e) 1% デンブロン溶液

(4) 方法 内容 250cc の共せん三角フラスコに試料約 1g を正確にはかり取り、これにクロホルム 10cc をビベットを用いて加えずにふりまぜて試料を溶かす。この場合、試料は完全に溶解するか、あるいはわずかにごる程度でなければならぬ。さらに試料溶液にビベットで水酢酸 15cc とヨウ化カリウムの粉末 1±0.1g とを加え、逆流冷却器を付し湯浴上で加熱し溶液が還流しはじ

めてから正確に 3 分間沸騰をつづける。つぎに三角フラスコを流水中において急速に冷却し、これに蒸溜水 75cc を加え共せんをし、はげしくふりまぜた後デンブロン溶液を指示薬として N/100 チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し無色になる点をもつて滴定の終末点とする。なお本試験と並行して空試験を行なう。

$$\text{過酸化物価} = \frac{(A-B) \times F}{C} \times 10$$

ただし

- A = 本試験の N/100 チオ硫酸ナトリウム溶液使用量 (cc)
B = 空試験の N/100 チオ硫酸ナトリウム溶液使用量 (cc)
F = N/100 チオ硫酸ナトリウム溶液力価係数
C = 試料採取量 (g)

備考

① 本試験法は International Chemical Union (Meeting of International Commission on Fats and Oils, London, July 1947) の方法 (J. Am. Oil Chem. Soc., 26, 152(1949)) によるもので Wheeler 法の改良法である。

Wheeler D. H., Oil & Soap, 9, 89 (1932)

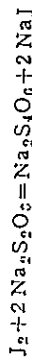
②③④ A. 過酸化物価 (その1) 備考②
③④ 参照

⑤ (その1) に比しバラッキが多い。
⑥ いずれの方法によつたかを測定値に併記する。

解説

一般に油はその酸化のはじめにあつて、ハイドロパーオキシライドあるいは過酸化物を形成する。そして油の初期段階における酸敗を示すものとして過酸化物質含量が測定されるが、その方法についてはまだ定当が存在しない。あとで述べるようにいろいろな方法が考案され、現在なお研究が続行されているがその中でもつとも一般的であり、実証しやすい測定法が上にあげたヨウ素滴定法である。

これはハイドロパーオキシライドまたは過酸化物がヨウ化カリウムと反応して次に示すようにヨウ素を遊離させる性質を利用してのものである。



ヨウ素滴定法はさらに空気を絶つて滴定する Lea 法と空気の存在下に滴定する Wheeler 法の二つに大別される。ヨウソツバでは主として前法が、アメリカでは主として後法が採用されている。

その他の方法としては "Ferric thiocyanate 法", "Dichlorophenol Indophenol 法", "Stannous chloride 法" "ポーラログラフによる方法", "赤外線スペクトルによる方法" などが報告されている。(1)(2)(3)(4)

1) Hilditch T. P., "Industrial Chemistry of the Fats and Waxes", 362, D. van Nostrand Co. Inc London. (1949)

2) Bailey A. E., "Industrial Oil and Fats Products", 51, Interscience Publishers Inc. New York. (1951)

3) Holman. R. T., "Progress in the Chemistry of Fats and Other Lipids", vol. 2, Pergaman Press Co. London. (1954)

4) Eckey E. W., "Vegetable Fats and Oils", 233 Reinhold publishing Corporation. New York (1954)

食べものの総合誌

食品界

毎月1日発行
第100

6 月号……「座談会・輸入食品の現況と問題を語る」
「こんなに広い人工香料の使い道・諸江辰男」
「インタビニュー・新宿中村屋 相馬社長」

経営 ☆ 店員さんづくり ☆ 自動販売 ☆ 食品検査 ☆ 市場診断
☆ 経営相談室 ☆ 税金相談 ☆ 今月の食品衛生……

ゆたかな社会のためもの種類はかたええきません。食品にかんする情報とお店の食品衛生学・栄養・調理・経営のわかりやすい知識を全国におとけする月刊誌です。

社団法人 日本食品衛生協会

最近の食品工業の展望

露 木 英 男 *

昔から衣食住という言葉があるように、食物は衣服および住宅とともに、人類の生活においてなくてはならないものである。食糧を加工して食品をつくる仕事、すなわち食品工業を一つの産業部門としてみた場合、まず頭に浮かんでくることは、「食品の総売上高はどのくらいか」、「食品の種類はどのくらいあるか」ということである。最近の産業別出荷額を核計してみると、全産業のうち食品工業における製品出荷額が最高で、大約2兆5,000億〜3兆円というから、まさに驚異的である。このように食品工業は全産業のうちで最大の規模を誇っている。筆者は最近のわが国における食品工業の実態を把握すべく、その特色、現況および将来の3段階に分けて説明したい。

食品工業の特色

(1) 食品工業の多業種化と業種別格差

食品工業は他の産業界にくらべ、業種が非常に多い。その分類方法はいろいろあるが、株式会社市場に上場されている主要業種を選んだだけでも、畜肉製品、乳製品、水産、製菓、砂糖、食用油、調味料、ビール、酒、その他の飲料、製粉、飼料など10種を越えている。また、食糧

庁の食品工業改善台理化研究会では、食品産業の業種を肉製品・乳製品、水産食品、野菜果実缶詰・罐頭保存食品、調味料、精穀・製粉、砂糖、パン・菓子、飲料、その他の食品に中分類し、これらをさらに細目分類している(第1表参照)。

業種分類法の可否はともあれ、食品工業の業種は他産業にくらべると圧倒的に多く、しかもそれぞれ業種グループが独自の性格と業態をもっている。たとえば、製粉やビールなどは価格の規制を受けている管理下産業であり、水産業は外国の制約を受ける国際的産業といえる。

また、製油、砂糖は市況産業であり、乳業の場合は乳製品と市乳で別個の性格を

* 日大食品工学科助教授

Chem., 186, 763 (1950)
 15) Berger, L., Stein, M. W., Colowick, S. P., Cori, C. F.: *J. Gen. Physiol.*, 29, 379 (1946)
 16) 今本文男, 奥沢一男: 化学の領域, 増刊 20, 39 (1955)
 17) Nelson, N.: *J. Biol. Chem.*, 107, 15 (1934)
 18) 大石哲也: 生化学, 27, 653 (1956)
 19) Musajo, L., Minchilli, M.: *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 74, 1839 (1941)
 20) Price, J. M., Dodge, L. W.: *J. Biol. Chem.*, 223, 699 (1957)
 (受付 1957. 10. 9)

〔原 著〕 魚油の毒性に関する研究 (V)

高度不飽和脂肪酸の酸化に関する 2, 3 の考察

松 尾 登*

結 語

油脂の自動酸化はその工業的利用, 殊に食用油脂の貯蔵および塗料方面において特に重要であるので, 食用油の酸化, 塗料油の乾燥については古くから数多くの研究が行われている。

油脂の自動酸化はそのグリセリド内の不飽和結合が主として閉鎖する反応である。今までの研究においては, 動植物油脂そのものについて行われ, 天然油脂は多数の脂肪酸が混在するグリセリドなるため, 複雑な酸化反応機構を究明する試料としては不適當であり, 明確な結論がえられなかった。

近年にいたって, 自動酸化した油脂の生化学的作用についての関心が深まりその方面の研究が進歩するにいたったが, 一方純度の明らかな不飽和脂肪酸およびそのエステルを用い, 新たな研究方法によって, その自動酸化機構がかなり深く明らかになされてきたので, 難解なる酸化油脂の生化学的意義に關しても, いよいよ新たななる知見がえられつつある。

自動酸化した油脂はビタミンの作用を破壊し, 酵養作用を抑制するが¹⁾, さらに高度不飽和脂肪酸の自動酸化物ははげしい毒性を示すことよりしても²⁾, またビタミン E が顕著なる抗酸化性を有することとの関連に於いても, 油脂の酸化とその毒性の問題は特に重要なものと得える。

著者は魚油より分離した高度不飽和脂肪酸の自動酸化物がはげしい毒性を示し, その毒性は酸化において生ずる過酸化物によることの詳細なる報告を行つたが, さらに高度不飽和脂肪酸の酸化によるヨウ素添加の変化および過酸化物質の消長についてもすでに説明した³⁾。

イカ油から分離した高度不飽和脂肪酸をエチルエステルとし, これを用いて, 自動酸化物の毒性の研究に閉鎖

* 武蔵大学化学教室, 東京医科大学学生化学教室
 Studies on the toxicity of fish oil (V).
 By Nobyru Matsuo (Chemical Department, Seikei University; Biochemical Department, Tokyo Medical College).

して行った下記のごとき実験結果について記述する。

高度不飽和脂肪酸 エチルエステルの, 1) 室温酸化における重量変化について, 2) 室温酸化における抗酸化剤の影響について, 3) 室温酸化における酸化促進剤の作用について (a. 酸化時における重量変化, b. 酸化時における過酸化物質の変化), 4) 自動酸化物の赤外線吸収スペクトルについて, 5) 自動酸化物の紫外線吸収スペクトルについて。

実 験

1) 高度不飽和脂肪酸エチルエステルの室温酸化における重量変化について

長期間の自動酸化による重量変化についての研究は外山氏らの報告⁴⁾があるだけなので, 高度不飽和脂肪酸エチルエステルおよびそれに 2, 3 の抗酸化剤を添加したものの長期にわたる酸化による重量変化について実験を行った。使用した高度不飽和脂肪酸エチルエステルの性状は第 1 表のごとくである。

第 1 表

ヨウ素添加 (Wt%)	ケン化価	酸 価
1.4823	338.7	163.9

直径 4.3cm のシャーレ 5 コに, この高度不飽和脂肪酸エチルエステル各 5g をとり, これにヒドロキノリン, α -アスコルビン酸, α -トコフェロール酢酸, 10⁻⁴モルを添加し, 他の 2 コは対照とした。このシャーレを, セロファン膜を張った木枠に納めて, 塵埃の入ることを防ぎ, 直射日光の当たらない場所におき (対照の中 1 コは日光に曝露した) 1 年間にわたって, 酸化による重量の変化を測定した。

シャーレの高度不飽和脂肪酸エチルエステルは, 真価測定の前にかくはんし, 酸化が進みエステルがペースト状になったものは, 1 日 1 回 ガラス棒でよくかくはんした。

試験結果は第 1 図の通りであって, 横軸は日数を示し, 縦軸は重量増加の % および温度を示す。曲線 T は室

きは抗酸化性が相当顕著に現われ、誘導期は 42 日間も
の長きにわたって重量増加最高値は 33%、曲線の形状は
α-トコフェロール酢酸の場合と大体似ている。

V はヒドロキノン添加であるが、この抗酸化剤とし
ての作用はきわめて著しく、約 120 日間は、重量の増加
は全く低少である。重量増加の最高値は 39%、で他のい
ずれにくらべても一番高い。

いずれの場合においても 300 日を経過した場合は、か
くはん固凝となり、大体完全に固化している。

以上の結果よりして、高度不飽和脂肪酸エチルエステ
ルを室内放置の場合と日光にさらした場合とを比較する
と、室内と屋外とは、湿度の相異することも考慮しな
ければならないが、重量の増減には日光曝露が重大な影
響をおよぼすことがわかる。

日光曝露は酸素吸収を促進するが、また分解を促進す
る作用が大きいため、結局日光にさらしたものの重量増
加最高値は、室内放置の場合よりも小であつて、かつ、比
較的すみやかに重量減少が起ると認められる。

抗酸化剤を添加しない場合は、添加したものに比較し
て、重量増加の少ないのは、酸化により酸素吸収とともに
に分解して揮発性物質を多く生ずるためであらうと思わ
れる。

抗酸化剤としての効果は、上記実験の結果からしてと
ドロキノンが最高であり、α-トコフェロール酢酸がこれに次
ぎ、α-トコフェロール酢酸はさしたる効果を示さない。

2) 高度不飽和脂肪酸エチルエステルの室温酸化にお
ける抗酸化剤の影響について

高度不飽和脂肪酸エチルエステルに 2, 3 の抗酸化剤
を添加し、その重量変化を測定して、誘導期がいかなる
変化を受けるかを検討した。実験に使用した高度不飽和
脂肪酸エチルエステルの性状は第 2 表のごとくである。

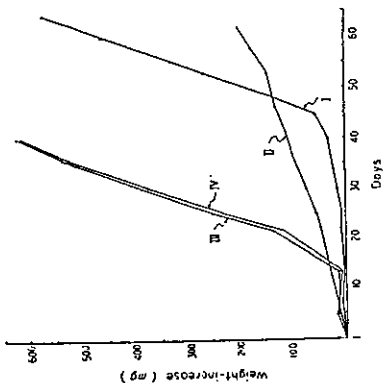
第 2 表

番号	ヨウ素価 (Wij's)	ケン化価	酸 価
1.4833	321.4	153.3	1.60

実験 1) と同様にして、直径 4.3 cm のシャーレ 4 コに、
これに α-トコフェロール酢酸、α-トコフェロール、α-トコフェ
ロール酢酸、10⁻⁴ モルを添加し、1 コは対照として、こ
のシャーレに直射日光の当たらない場所におき重量の変化
を測定した。試験結果は第 2 図の通りであつて、横軸は
日光曝露は重量増加 (mg unit) を示す。室温は 10.5~
12°C であつた。

(14)

第 2 図



曲線 I は α-トコフェロール酢酸添加、II は α-トコフェ
ロール添加の場合であつて、40 日ごろまでは特に急激な
重量の増加がなく、いずれも抗酸化剤としての効果が良
好であるのに対して、α-トコフェロール酢酸添加のもの
(III) は、対照 (IV) とほとんど同様に、13 日目に急激
な曲線の上升を示している。

実験 1) および本実験の結果を合せ考察すると、抗酸
化剤としての効果はヒドロキノンが最高であり、次に α-
トコフェロール、次に α-トコフェロール酢酸であつて、α-
トコフェロール酢酸はさしたる効果を示さない。

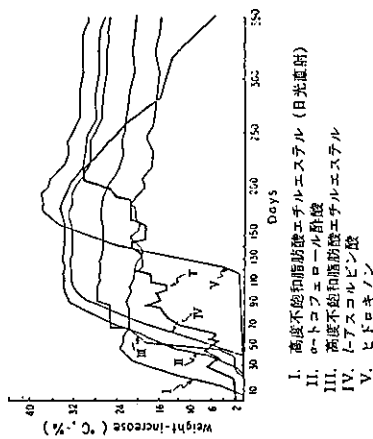
Ivanov らは、テトラリンおよびそのヒドロキシメチ
ル誘導体の Hydroperoxide を単離して、それらにヒド
ロキノン、α-ナフトールなどの抗酸化剤を作用させたこ
ころ、Hydroperoxide はこれらの抗酸化剤によって、ほ
んど分解されないことを確認し、抗酸化剤の抗酸化作
用は、それが Hydroperoxide を遊離することによるの
ではなく、抗酸化剤から水素原子が遊離して、基と結合
することにより、連鎖反応を阻止するのであるとした。
Switt ら¹⁰⁾ もオレイン酸メチルヒドロペルオキシサ
イドと α-トコフェロールとが反応しないことを認めて
いる。

Bolland ら¹¹⁾ はさらにヒドロキノンの存在下におけ
るリノール酸エチルの自動酸化について、動物学的研究
を行い、ヒドロキノンに R-基を反応系から取除くこと
によって連鎖を断ち切るとした。

かくしてヒドロキノンはセミキノン基に変化するが、

(15)

第 1 図



温の変化を示す曲線で、最低温度 2°C、最高温度は 31°C
である。(実験開始は 1 月 15 日)

曲線 I は、高度不飽和脂肪酸のみの対照 (これは日光
にさらしたもので、1 年間の曝露時間は、合計 700 時間
に当る)。II は α-トコフェロール酢酸添加。III は高
度不飽和脂肪酸のみの対照 (室内放置)。IV は α-トコ
フェロール添加。V はヒドロキノン添加を示す。

まず、日光直射を行った I の曲線についてみると、誘
導期は 3 日余りであつて、ただちに急激な重量増加があ
り、25 日ぐらゐで重量が高まり、30 日をすぎると次第
に固化する。47 日目には最高の重量増加、約 24% とな
り以後は少く減少する。曲線の立上りの急な時期に
おいては過酸化物の生成が急激に行われるが、次第にそ
の分解が起り、揮発性物質の生成と重合が促進される。
最高値に達した以後は分解、重合の時期に相当する。

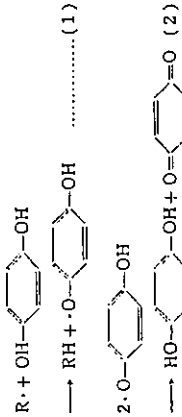
次に III の曲線、すなわち高度不飽和脂肪酸エチルエ
ステルのみを室温に放置したものにおいては、その誘導
期が 18 日位で曲線は上昇する。55 日目まで固化、そして
90 日ほどで重量増加の最高値に達する。曲線の變化に
ついては、大体 I と同様であるが、最高値は I の場合
よりも高く、その後、80 日間は、あまり重量変化がな
い。すなわち室内の場合は直射日光にさらしたものに比較し
て、揮発性物質の生成および発散がごくゆるやかであ
ると思ふ。

II は α-トコフェロール酢酸添加の場合であつて誘導
期は III のときと大体同様であり、最高値は 34%、重量
増加速度で、それ以後 90 日間はさしたる重量変化はな
かつた。

IV は α-トコフェロール添加の場合であつて、このと

48

この基は不飽和脂肪酸の α-メチレン基から水素を奪う
ほどの反応性をもっておらず、その 2 分子が次のよう
に反応して 1 分子のキノンを生じ、未酸化のヒドロキノ
ンが残っている間は自動酸化が抑制されるのであるとし
ている。



ヒドロキノンが非常によく、また α-トコフェロール
が効果を現わすのに対して、α-トコフェロール酢酸がさ
してきかないのは、ベンゼン核についた水酸基がふさが
れていることにもよるのであると考えられる。

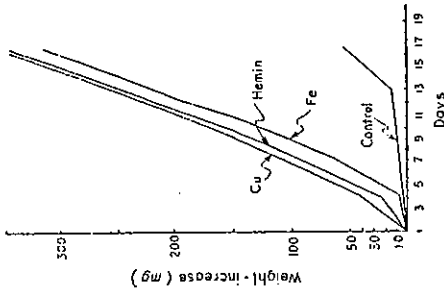
3) 高度不飽和脂肪酸エチルエステルの室温酸化にお
ける抗酸化剤の作用について

1) 酸化時における重量変化: 第 3 表のごとき、佳状の
高度不飽和脂肪酸エチルエステルを用い、酸化促進剤の

第 3 表

番号	ヨウ素価 (Wij's)	ケン化価	酸 価
1.4881	309.6	157.3	1.37

第 3 図



高度不飽和脂肪酸エチルエステルの酸化に対する銅、鉄、
ヘミンの影響 (各 10⁻⁴ モル添加)
ニステル: 5g、室温 7~13°C

(15)

2, 3 について行った実験結果を記述する。実験 1), 2) と同様な方法により, エステル 5g に対して, 銅粉末, 鉄粉末, ヘミンを 10⁻⁴ モル添加し, その段階期がどのように変化を受けるかをみた実験結果は第 3 図のごとくである。

この図は, 縦軸は日数を示し, 横軸は mg で示した重量増加であって, 実験開始後約 20 日間の状態を示したものである。実験中の差温は 7~13°C であって, 15 mg の増加を示すまでに要する日数は, 大体, 銅においては 1 日余, ヘミンにおいては 3 日, 鉄においては 4 日余であるのに対して対照 (無添加) は 13 日ほどを要している。酸化促進の作用は, 銅, ヘミン, 鉄とともに顕著で, 17 日までは銅, ヘミン, 鉄の順であるが, 37 日目にはヘミン, 鉄, 銅の順となり, 52 日目においてもヘミン, 鉄, 銅の順であった。

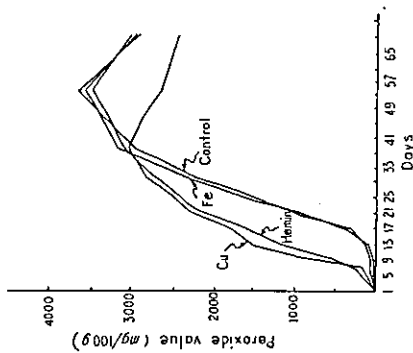
ii) 酸化時における過酸化物質の変化: 直径 9.3 cm のシャーレに高度不飽和脂肪酸エステル 20g を入れ, 酸化促進剤 10⁻⁴ モルを添加して日数の経過とともに過酸化物質の変化する状態を観察した。エステル 3) の実験に用いたものと同一であって, シャーレ中のエステルは, 過酸化物質を測定する度ごとにかラス棒をもってよくかくはんした。室温 7~13°C。

第 4 図は縦軸に日数, 横軸に過酸化物質 (mg/100g) をとった変化曲線であって, 誘導期については, 真電量化のときの結果と大体同様である。

曲線 I は, 銅粉末添加の場合であって, 最高値は 3000 mg/100g まで上昇し, 曲線は下降している。曲線 II のヘミン, III の鉄, IV の対照ともに大体 3500 mg/100g を最高値として曲線は下降する。初期においては, 鉄粉末の触媒作用がさして現われず対照とあまり差異がないが, 30 日近くを経過した後, 幾分の上昇を示している。

真電量化の場合に比較して考えれば, もっと対照との差異が顕著に現われるのではないかと想像されるが, 鉄

第 4 図



高度不飽和脂肪酸エステル 20g の酸化に対する銅, 鉄, ヘミンの影響
 エステル: 20g, 各 10⁻⁴ モル添加 (室温 7~13°C)

粉末の場合は添加量が大きな影響をもっているのかもしれない。銅粉末は, 酸化促進剤としても働くけれども, さらに過酸化物質の分解に対しても特に影響を与えている様子である。

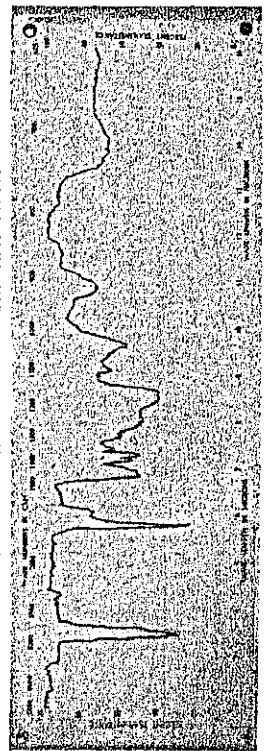
4) 高度不飽和脂肪酸エステル自動酸化物質の赤外線吸収スペクトルについて

高度不飽和脂肪酸エステルを分留してえられたイワシ酸に相当する留分 (濃黄褐色の液体) を用い, 酸化前と酸化後の赤外線吸収スペクトルの変化について観察した。使用したイワシ酸留分の性状は, 第 4 表のごとくである。

第 4 表

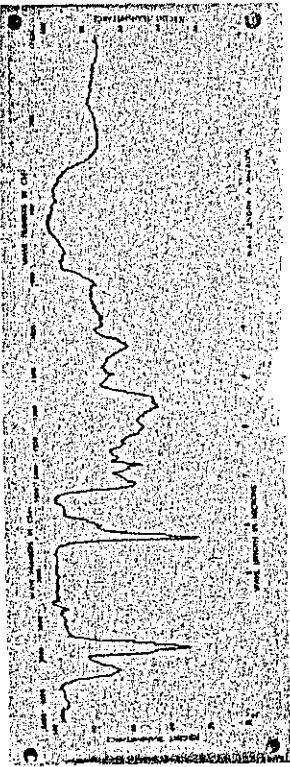
波長 (μ)	ヨウ素価 (Wijis)	ケン化価	酸価
1.4771	320.0	163.7	—

第 5 図 高度不飽和脂肪酸エステル (酸化前) 赤外線吸収スペクトル



(16)

第 6 図 高度不飽和脂肪酸エステル自動酸化物質赤外線吸収スペクトル



真空蒸留直後にとった赤外線吸収スペクトルは第 5 図のごとくであり, 過酸化物質 2100 mg/100g まで酸化した後には第 6 図のごとくである。

以上の 2 つを比較すると酸化を受けていないものにおいては 3 μ における吸収が全然みられないが, 酸化を受けたものにおいては Hydroperoxide 基, ヒドロキシ基の生成による 3 μ の吸収がやややかに認められた。3 μ における吸収によって過酸化物質の量をも判断できると思う。その他の部分においては, 2 つを比較するにさ

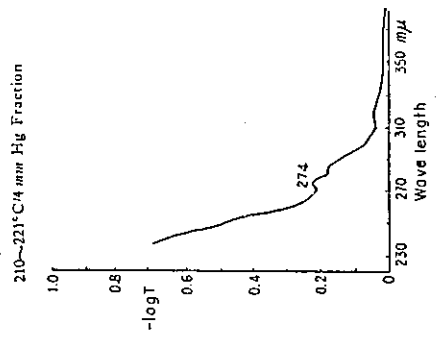
したる変化はない。
 5) 高度不飽和脂肪酸エステル自動酸化物質の赤外線吸収スペクトルについて
 この実験は第 5 表のごとき高度不飽和脂肪酸エステルとその他の酸化物質について赤外線吸収スペクトルをとり比較検討した。

溶媒はメチルアルコールを使用した。酸化を受けなかったものは第 7 図のごとくで, 274 μm に弱い吸収が認められる。

第 5 表

ヨウ素価 (Wijis)	波長 (μ)	ケン化価 (%)	不ケン化物 (%)	過酸化物質 (mg/100g)
320.6	1.4850	139.8	Trace	0
215.5	1.4894	249.2	Trace	1376

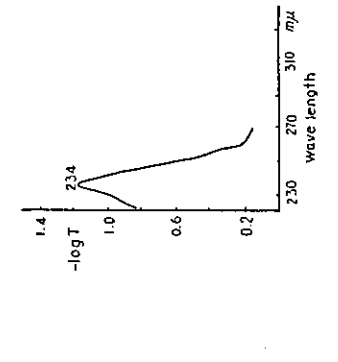
第 7 図 高度不飽和脂肪酸エステル 紫外部吸収スペクトル 210~221°C 4 mm Hg Fraction



この結果は, 東海区水産研究所, 金田技官らの報告と同様であった。

酸化したものにおいては第 8 図のごとく, 234 μm に

第 8 図 高度不飽和脂肪酸エステル 紫外部吸収スペクトル



(17)

極大吸収が現われる。これはジェン結合の生成にもつづくものであると考えられる。東邦医科大学、浅田氏らはリノール酸をリボキシダーゼをもって酸化した場合に、やはりこの 234 mμ の吸収の現われることを報告し、この 234 mμ における吸収生成量をもって酵素活性度を現わすことを行っている。

本研究の要旨は、昭和 32 年 3 月第 57 回日本生化学会関東支部会において発表された。
 結核菌培養液の増殖を阻害した徳島大学長、東玉雄三先生に衷心より感謝の意を捧げる。なお東京医科大学生化学教室において種々御配慮いただいた三坂雅雄先生に厚くお礼申上げる。スベットの測定については、東京大学薬学教室、水上夜衛氏、東京大学総合学舎藤所・田中健之氏のお世話になった。原稿の意を著す。あわせて実験に協力された青川敏雄、知和子両君に感謝する。

文 献

1) Holman, R. T.: Autoxidation of fats and related substances, Progress in the chemistry of fats and other lipids, Vol. 2, 51 (1954); Morris, S. G.: Recent studies on the mechanism of fat oxidation in its relation to rancidity. Agricultural and food chemistry, Vol. 2, 126 (1954); 石井養

郎: 油脂化学協会誌, 1, No. 2 (1952)
 2) Holman, R. T.: *Archives Biochem.*, 26, (1950); 55, 21 (1949); Barnes, R. H., et al.: *Arch. Sci. physiol.*, 2, 313, 326 (1948)
 3) Bernheim, F., et al.: *Archives Biochem. Biophys.*, 38, 177 (1952); Ottolenghi, A., et al.: *Archives Biochem. Biophys.*, 56, 157 (1955)
 4) Matsuo, N.: *J. Biochem.*, 41, 481 (1954)
 5) 金田, 石井: 日本水産学会誌, 19, 171 (1953)
 6) Matsuo, N.: *J. Biochem.*, 41, 647 (1954)
 7) 外山: 日本化学会誌, 63, 1165 (1942)
 8) 外山, 小野: 日本化学会誌, 65, 611 (1944)
 9) 外山, 平林: 油脂化学協会誌, 3, 3, 113 (1954)
 10) Swift, C., et al.: *Oil & Soap*, 23, 355 (1946)
 11) Bolland, J., et al.: *Trans Faraday Soc.*, 43, 201 (1947)
 12) 金田, 酒井, 石井: 栄養と食糧, 7, 4 (1954)
 13) Farmer, E. H.: *J. Chem. Soc.*, 541 (1943)
 14) 浅田: 生化学, 24, 129 (1952) (受付 1957. 8. 14)

魚 油 の 毒 性 に 関 す る 研 究 (VI)

酸化させる市販肝油の毒性について

松 尾 登*

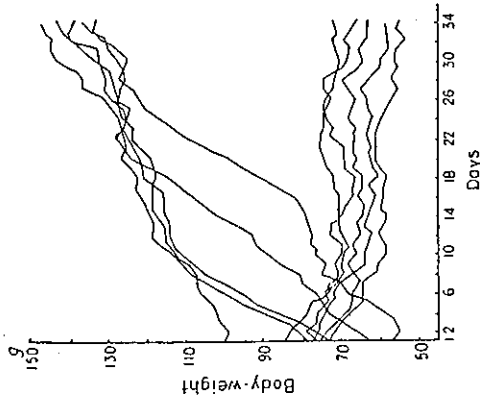
摘 要

第1表のごとき不飽和度の高い脂肪酸を多量に含有する魚油は酸化によってはいけい毒性を現わすが、その詳細は酸化した通りである。市販肝油には高度不飽和脂肪酸もかなり含まれているので、市販肝油が酸化を受けた場合は、今までの実験結果から、当然毒性を現わすであろうと推察される。

実 験

試料としては、マダラ、スケソウダラの肝臓からえら
 * 成蹊大学化学教室
 Studies on the toxicity of fish oil (VI).
 By Noboru Matsuo (Chemical Department, Seikei University).

第 1 図 白ネズミの成長曲線



タ ラ 肝 油 10%
 酸化されたタラ肝油 10%

肝油中のビタミン A, D は酸化によって、次第に破壊され減少してゆけど、このビタミンの破壊は、空気酸化による結果であつて、このことも、酸化せる肝油の毒世の中に包摂せしめたいと考へる。新鮮な肝油から、A, D を除いて実験は行っていないが、以上のような意味において新鮮な肝油混合の場合の成長曲線と酸化肝油混合の場合の成長曲線とを対比せしめたいと思ふ。過酸化による毒性は高度不飽和脂肪酸エチルエステル化合物の割合を考へ合わせると、その作用が急激であつて、単なるビタミンの問題ではないと考へられる。

次に、市販肝油中に含まれる高度不飽和脂肪酸を分離し、その分離状況を明らかにした。

第5表は、外山、土屋両氏のソード塩アセトン法によつて、市販肝油中に含まれる高度不飽和脂肪酸を分離する方法を示す。

まず、肝油をケン化し、ソード塩となし、それにアセトンを加えて低温に一室夜放置、飽和脂肪酸、低度不飽和脂肪酸のソード塩はアセトンに不溶解なので、これを濾過し、アセトンを除去し、高度不飽和脂肪酸のソード塩をえ、不ケン化物を除去するためにエーテルをもつて洗淨、次にエチルアルコールと混和 (HCl) を揮発とすろ水浴上に加熱して、エチルエステルとなし、真空蒸留する。市販肝油 100 よりえられた各留分は第5表に

第 2 表 使用せる市販肝油の性状

ヨウ素価 (Wijs)	酸 価	ケン化価	過酸化物 (mg/100g)
1.4741	168.9	0.53	181.0
			0

せしめた。酸化肝油の性状は第3表に示す通りである。一般に、酸化による過酸化物質の増加は、はじめに誘導期があり、それを過ぎると直線的に急激に増加し、最大点に達し、以後は分解、重合によつて次第に低下する。本報に報告したごとく、重合物は過酸化物とはまた異なる性質を示すので、一定体積において過酸化物の影響が現われないように、過酸化物質が急激に増加しつつある状態における酸化物、すなわち第3表に示すように 1000 mg/100g 以下程度のもを使用した。ヨウ素価は、117.8 まで低下している。

第 3 表 酸化肝油の性状

ヨウ素価 (Wijs)	酸 価	ケン化価	過酸化物 (mg/100g)
1.4777	117.8	1.12	190.9
			775

白ネズミは、60~80g 程度のもを用い、第4表のごとき基礎試料に、10% 充混合して、動物実験を行った。(イカ油から分離した高度不飽和脂肪酸をエチルエステルとなし、その酸化物を用いて行った実験)においては、口から速く入られたが、本実験の場合は基礎試料に混合剤

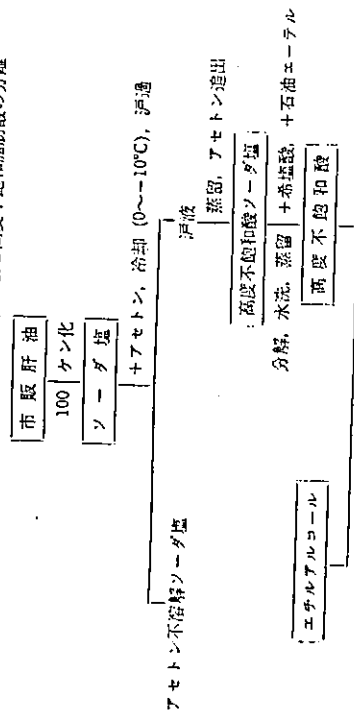
第 4 表 基礎飼料組成 (%)

デ ン 粉 (米粉)	75%
リゼイン (エーテル抽出処理)	9%
ソウカララム糖混合物	3%
酢 母	3%

第1図はその成長曲線であつて、縦軸は白ネズミの体重、横軸は日数を示す。酸化を受けておられない肝油を与えたものはよく成長しているが、酸化肝油を与えたものはほとんど発育しない。

実験日数は 34 日であるが、あるものにおいては、20g 近い体重の減少を示し、大体いずれも 10g 以上の減少を示している。さらに実験を続けたならば、あるものは斃死したであろうと思はれる。白ネズミは少し dirty になつたと思はれる程度で外見上の変化は特に認められなかつた。

第 5 表 ソーダ塩アセトン法による高度不飽和脂肪酸の分離



第 6 表 市販肝油 (メガネ印) より分離せる高度不飽和脂肪酸 (エチルエステル) 分留性状

留分	温度/0.5 mm Hg	%	対原料油 %	ヨウ素価 (Wijs)	n _D ²⁰
1	~180°C	4.2%	4.2	172.5	1.4694
2	180~192°C	2.9%	2.9	221.9	1.4722
3	192~205°C	4.7%	4.7	260.4	1.4764
4	205~212°C	3.1%	3.1	304.0	1.4814
5	212~222°C	4.2%	4.2	314.8	1.4867
6	222~230°C	3.0%	3.0	348.9	1.4910
7	残	0.9%	0.9	—	—

第 7 表 高度不飽和脂肪酸エチルエステル分留性状

留分	温度/2 mm Hg	%	対原料油 %	ヨウ素価 (Wijs)	n _D ²⁰	ケン化価
I	~180*	10.8	3.0	232.3	1.4652	179.2
II	180~192	16.0	4.4	276.3	1.4700	176.0
III	192~205	21.3	5.8	320.0	1.4771	168.7
IV	205~215	20.0	5.5	358.7	1.4823	163.9
V	215~227	19.6	5.4	384.9	1.4861	160.2
VI	277~	5.0	1.4	386.1	1.4902	155.7
VII	残	7.3	2.0	—	—	—

示すごとくであって、180~230°C/0.5 mm Hg の留分値は計 18% 近い收量である。
 第 6 表は各分留油の性状を示す。222~230°C/0.5 mm Hg によるものではないかと考える。

としてみる場合においてもちろんであるが、高度不飽和脂肪酸として考え、使用する場合においては殊さらである。
 ビタミン E と肝油との関係については種々論じられてきているが、E は最近、抗酸化剤としての作用が特に問題となってきた。肝油を与えて E 欠乏の研究の場合などにおいては、殊に肝油が酸化を受けているか否かに注意を要すると思われる。

本研究の要旨は昭和 32 年 1 月第 36 回日本生化学会関東支部会において発表された。
 御指導いただいた西島大守、児玉三三先生に衷心よりお礼申し上げたい。

文 献

- 1) Matsuo, N.: *J. Biochem.*, 41, 481 (1954)
- 2) Matsuo, N.: *J. Biochem.*, 41, 647 (1954)
- 3) 松尾: 第 29 回日本生化学会年会 (福岡) 発表, (1956, Nov.)
- 4) 外山, 土屋: 工業化学雑誌, 28, 963 (1925)
- 5) Hove, E. L., Seibold, H. R.: *J. Nutrition*, 56, 173 (1955)
- 6) 松尾: 私稿
- 7) Jensen, L. S., et al.: *Soc. Exptl. Biol. Med.*, 91, 386 (1956)
- 8) Singesen, E. P., et al.: *Poultry Science*, 35, 436 (1956)

(受付 1957. 8. 14)

魚油の毒性に関する研究 (第9報)

Studies on the Toxicity of Fish oil (IX)

On the toxicity of fish oil heat-polymerized in the presence of the air.

松尾登 (Noboru Matsuo)

(昭和32年10月12日受理)

献

- 1) H. R. Rosenberg et al: Arch. Biochem. & Biophys., 37, 461 (1952)
2) H. R. Rosenberg et al: Arch. Biochem. & Biophys., 49, 263 (1954)
3) R. J. Block et al: Advances in Protein Chemistry II, 130 (1945)
4) H. R. Rosenberg et al: J. Nutrit., 45, 593 (1951)
5) J. L. Stokes et al: J. Biol. Chem., 160, 35 (1945)
6) B. S. Miller et al: Cereal Chem., 27, 96 (1950)
7) 杉村等: 食糧誌, 10, (1955)
8) J. H. Millard: Cereal Chem., 32, 64 (1955)
9) J. H. Millard et al: J. Biol. Chem., 203, 901 (1953)
10) 田村等: 農化, 26, 433 (1952)
11) 長島: 静岡大農, 2, 211 (1953)
12) 杉村等: 日本食誌, (印刷中)
13) 田村等: 農化, 26, 464 (1952)
14) 永原等: 食糧誌, 9, 7 (1954)
15) 福井等: 農工, 34, 369 (1956) (食糧研究所)

要約

(1) 小麦粉に強化したりリジンの生地における分布状態は、ほぼ均一であり、試験測定、定量操作上の誤差を検討したところ、記載の方法でよいことが認められた。
(2) 懸液中においては、リジンの損失はほとんど認められなかった。
(3) 焙烘による損失は加熱による影響の多い表皮の部分か、内部に比較して遙かに多い。
(4) L-リジンの0.2%に相当するDL、あるいはLリジンを添加する場合、前者の方がリジンの損失が多く約30%、後者で10%程度の損失を示した。
(5) 焙烘リジンと遊離リジンの損失が一致しない(Lリジン添加の場合)ことを認め、この原因について若干の考察を加えた。
最後に、製パン試験に協力頂いた小柳妙子氏に感謝する。

油脂類の酸化程度 の 決定

油脂には臭の戻りという現象があり、これは油脂を精製していても、臭が又出て来る現象である。で、臭の戻りになる物質に関する研究は、色々行われていたが、これら物質の一部は、酸化生成物で酸臭では揮発しない性質を持つている。
これらをクロマトグラフィーにかけたところ、抽出物は高分子不飽和カルボン化合物であつて、これらの化合物を触媒と共に熱すると、強い臭を持つた物質を生ずる。これら高分子化合物は、原油中には一次酸化物として存するパーオキシドから二次的に生成すると考えられ、これらのカルボニル化合物を測定した。
分析は、試料を大體1.5gを用いて、これを25mlメスキラスコに秤量し、無水エタノール、2.24-トリメチルペンタン(1:1)混合の溶媒にて25mlとし、この5mlをととり、0.5mlのベンジジン1%溶液(水酢酸、無水エタノール(1:1)に溶かしたもの)を加え、6分後波長350mμの吸光度(Ea)を測定し、前の試料の溶液の吸光度

(254)

40

結 言

前報において魚油より分離した高沸点不飽和脂肪酸をエチルエステルとしたものはオレフィン酸エチルエステルと同様な栄養価を示し、これを蒸気中に設置して自動酸化せしめたものは劇しい毒性を現わすことを報告し、酸化によつて生じた遊離物がその毒性の原因であることを明かにした。
更に該化物を経口的に投与した場合における兎、白ネズミの胃、腸、肝臓等の所見について究明し、高度不飽和脂肪酸エチルエステル自動酸化物は蛋白質を著しく変性すること、酵素作用を抑制又は停止せしめること、其他アミノ酸に対する作用等に関して詳細な報告を行つた。
魚油が自動酸化を受けて生ずる遊離物は毒性を現わすのであるが、一方加熱によつて生じた重合物は毒性を示さないであらうか。

松井、増原、加藤等は魚油及びその加工製品の栄養価について研究を行い、重合長鎖脂肪酸は給与量20%では相当の毒性を示し、白ネズミは3週間前後で大部分死亡すること、及び10%以下に低下すれば外見的徴状を現れず、熱源として相当利用されることを認めている。
真、金田、石井等は重合脂肪酸を試験した結果、遊離脂肪酸の少ない場合においても、重合脂肪酸も無価値ではなく、又毒性のために白ネズミが死亡することはなると報告している。

印ち魚油(天葉油170.7)に酸性当量を検定として、2%加え、200°Cで43時間加熱したものを攪拌

重合せしめた極めて粘潤な重合油(天葉油108.3)においては、基礎飼料に15%混合投与した場合に、白ネズミは可成り良好な発育をなすことを認めている。これ等の報告の中には重合油の遊離物含有量に着目しては全然記されていない。

極く最近 H. Kaunitz 等⁷⁾は精製魚油を95°Cに200~300時間加熱して得た油は、白ネズミに対して毒性を示すことを発表し、又 E. W. Crampton 等⁸⁾は加熱重合した魚油仁油は遊離物は極く微量であるに不飽和、白ネズミに対して毒性を現わすことを報告している。

加熱重合の機構からして試料油の不飽和度の高低が重合に最も密接な関係があると考えられるので、H. Kaunitz, E. W. Crampton 等の用いた魚油よりも更に不飽和度の高い魚油(精製イカ油)を用いて、これを加熱重合せしめその毒性についての発明を行つた。

第8報⁹⁾において発表した如く、原料イカ油を基礎飼料に20%混合投与した場合は、白ネズミは良好な成長を示す。試験ガス気流中で、95°Cに120時間加熱(無酸素)した油は原料イカ油に較べて遊離物含有量が少ないが、特別な毒性は示さない。

次に60~80°C程度の白ネズミを用い、試験ガス気流中で250°Cに、10時間加熱した重合油を、20%投与した場合においては、何れも大体15日位までに死亡するのみであった。しかし、5%混合投与した場合は、毒性は現われなかつた。更にこの熱重合油を尿素法を用いて揮発遊離物をと、直鎖構造のものに分離して、動物実験を行つたところ、毒性の主体は環状構造のものにあるようであ

(255)

41

以上は炭酸ガス気流中において、加熱した場合の結果であるが、空気が加熱の場合においては、酸素が重合に参与するけれども、環状構造化合物の生成は当然起ると考えられるので、前報同様な毒性が現われるものと推察される。本報においては魚油としてイカ油を用い、空気が中において加熱して得られた熱重合油の毒性に関して報告する。

(I) 空気にて、225±10°Cに10時間加熱して得られた熱重合油の性状に就て
第1表の如き原料イカ油を容器に入れて oil bath につけ、攪拌しつつ、225±10°Cに10時間加熱重合せしめた。(触媒は使用せず)得られた熱重合油の色調は

第2表 基礎飼料組成

Starch (rice powder)	65%	Mc Collum Salt mixture	3%
Casein (ether extracted)	9%	Yeast	3%
Liver oil	1 drop / day		

第1表 原料イカ油及び熱重合油の性状

No.	Sample oil	Iodine Value	Sop. Value	Acid Value	Peroxide Value (mg/100g)	Molecular weight (Rast)
I	Raw Cattle fish oil	187.9	186.7	1.05	0	700
II	Polymerized 225±10°C 10 hr oil	136.8	173.9	1.42	0	960

褐色であつて、原料油に対して幾分粘度を増し、過酸化物を含まず、その性状は第1表IIに示す通りである、イカ油を空気にて、高温に加熱した場合は過酸化物は生成するけれども、高温のために、その分解損失も早く、例えば180°Cにおいては1時間30分後に最高値23 mg/100gとなり、2時間30分後には0となる。225°Cに加熱してみると、生成する過酸化物は直ちに分解するため、全然過酸化物の上昇をみない。又、アセチンアタ等の作りかえした植物油(ゴマ油、菜種油等)での加熱をくりかえし長期に亘つて、180~200°C前後の使用中止後数日を経たぬものについて過酸化物を検するに0~20 mg/g程度の値であつた。

熱重合油(炭酸ガス気流中において加熱したもの、空気が加熱したもの)は原料イカ油に較べて酸化に対する抵抗性が高く、動物飼育実験中、電気清滅庫に貯えて注意を払えば、過酸化物による影響はないものと認められる。(今迄の実験結果によれば Peroxide Value が100mg/100g以下の場合には毒性を示さない。)又、熱重合油を蛋白質水溶液に添加して、37°Cに放置したが、過酸化物価の高い酸化した油の場合の如く、蛋白質の沈殿は起らなかつた。

(II) 空気にて加熱せる重合油を20%投与せる場合60g前後の白ネズミを用い、第2表の如き基礎飼料に熱重合油(第1表II)20%を混合、投与して動物実験を行ったところ、第1図の如く15日までに何れも死亡、炭

第3表 熱重合油(20%)による白鼠飼育結果

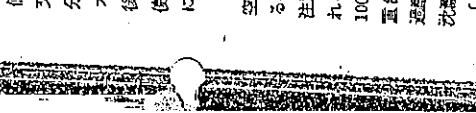
Sex	Initial weight	Final weight	Wt-dec. reased	State of Mortality
E ₁ ♀	66.0	46.5	-19.5	died on 15th day
E ₂ ♀	60.5	41.0	-19.5	died on 11th day
E ₃ ♂	59.5	44.0	-15.5	died on 12th day
E ₄ ♂	58.0	43.0	-15.0	died on 13th day
E ₅ ♀	52.5	40.5	-12.0	died on 6th day

酸ガス気流中において加熱した熱重合油と同様な毒性を現わしている。実験終了時に於ける熱重合油の過酸化物価は17mg/100gであつた。第3表は白ネズミの飼育結果を示す。

第2図 原料イカ油を基礎飼料に対して20%混合投与した場合の白鼠の成長曲線

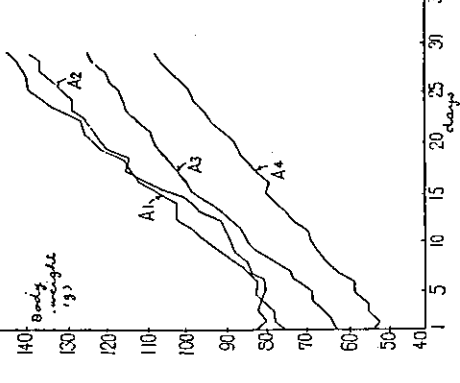


第1図 熱重合油を20%投与せる場合の白鼠の成長曲線



第2表 基礎飼料組成

第2図 原料イカ油を基礎飼料に対して20%混合投与した場合の白鼠の成長曲線



(III) 加熱重合油より、尿素附加法による環状化合物の分離に就いて

空気にて高温に加熱して得られた熱重合油は、炭酸ガス気流中加熱の場合と同様、過酸化物を殆んど含有しないが、20%混合投与の場合に、顯しい毒性を現わすことが明かとなつたので、加熱重合時における原料イカ油の酸化に就いて考察し、前報と同様に熱重合油より毒性を現わす物質の分離を試みた。

加熱による油質の酸化については古くから多くの研究が行われていた。加熱によつて、炭素価の減少、分子重及び粘度の増大、屈折率の増加することは、周知のことであるが、外山、土屋等は魚油高度不飽和脂肪酸及びそのメチルエステルの加熱酸化について研究し、反応の初期においては、分子間置換の台よりむしろ分子内の變化、おそらく環状化合物の生成が主として起るものと考察した。紀田等は魚油高度不飽和メチルエステルの加熱酸化の結果、外山、土屋と同様の指を得、反応によつて生じた四環素類を有すると認められるメチルエステルを分離した。

最近の研究によれば、D. E. A. Rivett等は methyl β eleostearate の加熱による Cyclization に就いて研究し、紫外部及び赤外線吸収スペクトルによつて六環素類化合物の生成を確認している。更に R. F. Paschke, D. H. Wheeler等は Eleostearic acid の cyclization に關する研究の中に、加熱によつて容易に Diels-Alder condensation が起ることを指摘し、Arachi-

donic acid は intramolecular Diels-Alder condensation を行つて2つの six-numbered rings を生成することを述べている。又 methyl linoleate を 209°C 及び 300°C に加熱して得られた熱重合油の性状について述べ、その中に含有せられる Monomer, Dimer, Trimer 等を定置し、重合による Six-Numbered ring の生成等に就いて詳細な報告を行っている。

即ち重合においては、分子内、分子間環状化合物が生成すると考案される。

尿素は直鎖構造の化合物とは附加物 (Adduct) を造るが、環状構造のものとは附加物を造らないことが知られているので、尿素を用いて熱重合油中の直鎖構造のもの、環状構造のものを下記の如き方法によつて分離することを試み、各々の毒性に就いて説明することとした。

加熱重合油より環状構造化合物の分離
(a) 加熱重合油の ethanolysis 空気にて 225±10°C に、10時間加熱して得られた熱重合油に与る無水エタノールを混合してよく攪返し、混在する fatty acid を除いた後、(洗滌に用いた無水エタノールを捨て) その熱重合油 1kg に、無水アルコール 500g 及び苛性ソーダ 4g (触媒として、重合油に対して 0.4% の苛性ソーダを添加) を混合し water-bath にて、50°C に2時間加熱して ethanolysis を完了せしめ、生成したメチルエステルは、多量の湯を以て洗滌した。得られたメチルエステルは、澄黄色を呈し、取量は使用した重合油に対して 92.0% であつた。

(b) メチルエステルより尿素附加法による環状構造化合物の分離 無水エタノール 2l を 4l ビーカーにとり、之にメチルエステル 500g を混合 50°C に保つて、よく攪拌しながら尿素 2kg を徐々に加える。添加後更に 50°C において、30分間充分よく攪拌を続けた後、室温に一重を放置する。次に尿素附加物及び過剰の尿素を濾して分け、これを尿素を飽和した無水エタノールを以て洗滌した後、湯の中に投入、よく攪拌して尿素附加物を分離した。分離してきた直鎖構造化合物を湯を以て洗滌した後、室温で 60°C にて、真空ポンプを以て減圧して (4mmHg まで) 脱水した。かくして得られた直鎖構造メチルエステルは、淡黄色を呈し、使用したメチルエステルに対して 56.1% の取量であつた。その性状は第4表に示す通りである。

濾液及び洗滌液(尿素附加物及び過剰の尿素を洗滌したエタノール)に、大量の湯を加え、環状構造化合物を分離し、よく湯を以て洗滌した後、室温で 60°C にて真空ポンプを以て減圧して (4mmHg) 脱水した。かくして得られた環状構造メチルエステルは、褐色を呈し幾分粘固であ

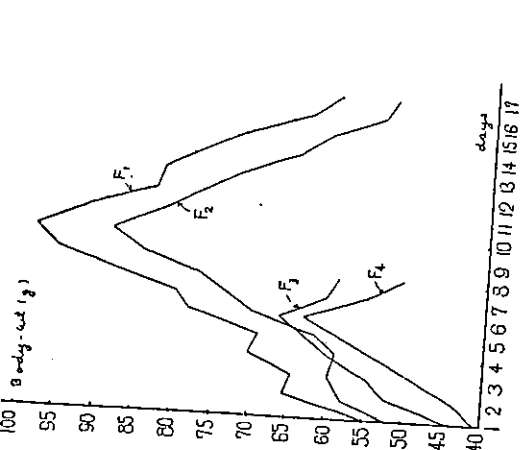
第4表 直鎖構造エステル及び環状構造エステル性状

	Jodine Sap. N 20 (Wt-%)	Acid Value (Wt-%)	Pero-xide value (Cm ² /100g)	Mele-xide value (Cm ² /100g)
Straight-chain ethyl ester	1.4561	75.8	170.8	0
Cyclic ethyl ester	1.5046	189.7	149.2	1.1
			0	323
				0
				376

(VI) 空気中に於て 225±10°C に、10 時間加熱せる熱重合油より分離した環状構造エステル20%投与の場合

空気中において 225±10°C に 10 時間加熱せる熱重合油をエチルエステルとなし、尿素付加法を用いて分離した環状構造エステルを使用し動物実験を行った。体重 40~60g の白ネズミを飼育してよく成長せしめ、2 匹 (F₁, F₂) は 6 日目に、2 匹 (F₃, F₄) は 10 日目に、基礎飼料 (第 2 表) に、環状構造エステル20%を混合したものを投与し動物実験を開始したところ、著しい体重の減少を続け、2~7 日にして総て死亡した。白ネズミは外見上には特別な変化は見られなかつた。空気中において加熱して得られた熱重合油より分離した環状構造エテルの場合においても脱酸ガス気流中加熱の場合と同様に著しい毒性を認むす。

第3図 環状構造エステル(20%)を投与せる場合の白鼠の成長曲線



(258)

第5表 環状構造エステル(20%)による白鼠飼育結果

Sex	Initial weight	Final weight	Wt-dec. reased	State of Mortality
F ₁ ♂	98.5 g	59.5 g	-39.0 g	died on 7th day
F ₂ ♀	88.5	52.0	-36.5	died on 7th day
F ₃ ♂	66.5	58.5	-8.0	died on 2nd day
F ₄ ♀	63.5	50.5	-13.0	died on 2nd day

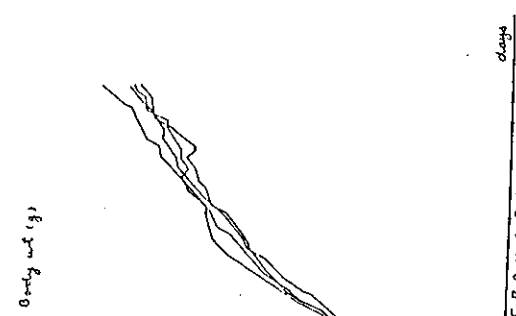
(VII) 直鎖構造エステル20%投与の場合 60~70g の白ネズミを使用し、基礎飼料(第2表)に環状構造エステル、20%を混合したものを投与して、動物実験を行った。第4図の成長曲線に示す如く、何れも良好な成長を示し、毒性は全く現われなかつた。

第6表 基礎飼料組成

Starch (rice powder)	75%	Yeast	3%
Cassia (ether extracted)	9%	Liver oil	1.0%
Nic Collum salt mixture	3%		

(VIII) 自動酸化せるイカ油を20%投与せる場合 前記の基礎に使用した熱重合油を適量含有せしめて使油を室温自動酸化し過酸化物を適量含有せしめて使用し、比較のために動物実験を行った。自動酸化における過酸化物の生成は、はじめに Induction period があり、それを過ぎると直線的に増加し、maximum point に達して以後は分解、重合によつて次第に低下する。重合物の影響が現われないうちに過酸化物が急激に増加しつつある状態における該化合物を使用した。原料イカ油を血に入れて室温に放置し peroxide Value 91.2mg/100g まで上昇せしめ、この酸化イカ油20%を基礎飼料(第2表)に混合、白ネズミに投与したところ何

第4図 直鎖構造エステル(20%)を投与せる場合の白鼠の成長曲線



(259)

第7表 環状構造エステル(10%)による白鼠飼育結果

Sex	Initial weight	Final weight	Wt-dec. reased	State of Mortality
G ₁ ♀	85.5 g	50.5 g	-35.0 g	died on 10th day
G ₂ ♀	82.0	51.0	-31.0	died on 14th day
G ₃ ♂	79.0	48.5	-30.5	died on 12th day
G ₄ ♀	65.5	43.5	-22.0	died on 12th day

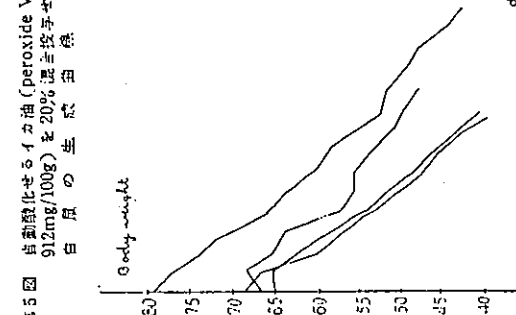
以上の実験に於て、実験終了時に於ける各エサの過酸化物含有量は、何れも 25mg/100g 以下であつた。過酸化物量が 100mg/100g 以下の場合は今迄の実験結果によれば、過酸化物による毒性は現われないう。従つて以上の実験における毒性は、過酸化物による影響は全くなかつたものと認め得る。

第8表 環状構造エステル(10%)による白鼠飼育結果

Sex	Initial weight	Final weight	Wt-dec. reased	State of Mortality
G ₁ ♀	85.5 g	50.5 g	-35.0 g	died on 10th day
G ₂ ♀	82.0	51.0	-31.0	died on 14th day
G ₃ ♂	79.0	48.5	-30.5	died on 12th day
G ₄ ♀	65.5	43.5	-22.0	died on 12th day

以上の場合に於て、白ネズミは総て死亡し、10%投与の場合に於ても 10~14 日にて何れも死亡す。(3) 然るに、環状構造エステルは何等毒性を示さず、その成長は極めて良好である。(4) 空気中における高温加熱による重合物の場合は重合中に空気中の酸素が調子するけれども、気流環境下での生成が速み、その結果、脱酸ガス気流中において加熱した熱重合油と同様の毒性を認むすに至るものと考え、(5) 熱重合油の毒性の主体は、加熱によつて生成される環状構造化合物であると考え、

第5図 自動酸化せるイカ油(Peroxide Value: 91.2mg/100g)を20%混合投与せる場合の白鼠の成長曲線



(259)

第9表 環状構造エステル(10%)による白鼠飼育結果

Sex	Initial weight	Final weight	Wt-dec. reased	State of Mortality
G ₁ ♀	85.5 g	50.5 g	-35.0 g	died on 10th day
G ₂ ♀	82.0	51.0	-31.0	died on 14th day
G ₃ ♂	79.0	48.5	-30.5	died on 12th day
G ₄ ♀	65.5	43.5	-22.0	died on 12th day

以上の場合に於て、白ネズミは総て死亡し、10%投与の場合に於ても 10~14 日にて何れも死亡す。(3) 然るに、環状構造エステルは何等毒性を示さず、その成長は極めて良好である。(4) 空気中における高温加熱による重合物の場合は重合中に空気中の酸素が調子するけれども、気流環境下での生成が速み、その結果、脱酸ガス気流中において加熱した熱重合油と同様の毒性を認むすに至るものと考え、(5) 熱重合油の毒性の主体は、加熱によつて生成される環状構造化合物であると考え、

第10表 環状構造エステル(10%)による白鼠飼育結果

Sex	Initial weight	Final weight	Wt-dec. reased	State of Mortality
G ₁ ♀	85.5 g	50.5 g	-35.0 g	died on 10th day
G ₂ ♀	82.0	51.0	-31.0	died on 14th day
G ₃ ♂	79.0	48.5	-30.5	died on 12th day
G ₄ ♀	65.5	43.5	-22.0	died on 12th day

以上の場合に於て、白ネズミは総て死亡し、10%投与の場合に於ても 10~14 日にて何れも死亡す。(3) 然るに、環状構造エステルは何等毒性を示さず、その成長は極めて良好である。(4) 空気中における高温加熱による重合物の場合は重合中に空気中の酸素が調子するけれども、気流環境下での生成が速み、その結果、脱酸ガス気流中において加熱した熱重合油と同様の毒性を認むすに至るものと考え、(5) 熱重合油の毒性の主体は、加熱によつて生成される環状構造化合物であると考え、

第11表 環状構造エステル(10%)による白鼠飼育結果

Sex	Initial weight	Final weight	Wt-dec. reased	State of Mortality
G ₁ ♀	85.5 g	50.5 g	-35.0 g	died on 10th day
G ₂ ♀	82.0	51.0	-31.0	died on 14th day
G ₃ ♂	79.0	48.5	-30.5	died on 12th day
G ₄ ♀	65.5	43.5	-22.0	died on 12th day

(259)

魚油の毒性に関する研究

Studies on the Toxicity of Fish Oil

(第10報) 空气中にて加熱重合せる菜種油の毒性について

On the Toxicity of Rape-seed Oil Heat-polymerized in the Presence of Air. (X)

(昭和34年6月27日受理)

松尾 登
(Noboru Matsuo)

In the previous paper, the author reported that the fish oil, polymerized by heating in a CO₂ stream or in air at about 250° C for 10 hours, shows toxicity to rats, that this toxicity is due to the cyclic ethyl ester separated from this oil by the urea-adduct forming method, while the straight chain ethyl ester has a sufficient nutritive value and shows no toxicity at all.

In this paper, the experiment on edible rape-seed oil will be reported. This oil, when polymerized by heating at 250° C for 50 hours, shows toxicity to rats, and in this case also the cyclic ethyl ester, separated by the same method as in the case of the fish oil, shows noticeable toxicity to rats, though somewhat lower than that separated from fish oil. Too much heating, therefore, should be avoided even in the case of edible oil.

緒言

前報¹⁾においては厚煎油として魚油(イカ油)を使用し、これを放熱ガスス流通中又は空气中にて加熱重合せしめた熱重合油の毒性について報告し、その毒性は環状エステル化合物によることを明らかにしたが、環状化合物の生成は厚煎油の不飽和度の高低に最も密な関係があるものと考えられる。

前報使用したヨウ素油 180~190 程度、イカ油よりも不飽和度の低い、食用として使用される植物油の場合を比較検討するため精製菜種油を空气中において加熱して得られた熱重合油について行った実験結果について報告する。

実験

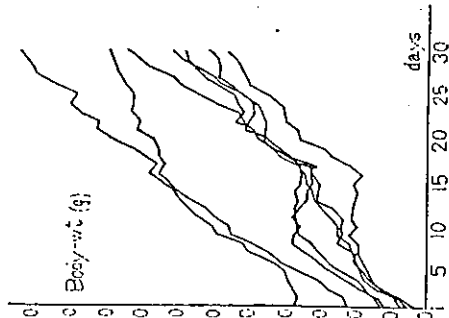
(I) 菜種油の性状及びそれを 20% 投与した場合、菜種油の脂肪酸組成は、二重結合 1 個を有するオレフィン酸を主成分 (56~60%) とし、オレフィン酸 20%, リノール酸 14%, リノレン酸 2~3%, 飽和脂肪酸 5% 程度であつて、植物油中ではヨウ素値の低いものである。実験に使用した精製菜種油は淡黄色透明でその性状は第 1 表に示すとおりである。

(118)

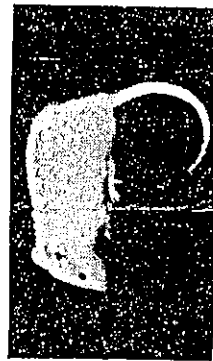
間加熱した試料を 20% 与えた白ネズミの一部にもみられた。

これは菜種油が脂肪酸の割合に多いエルシン酸 (C₂₂H₄₀O) を主成分としていることに原因があるのかも知れない。エルシン酸に関する報告は多く、また Deuel ら²⁾は精製油、バター、ヤシ油には吸収率に差はないが、菜種油は吸収が速いと報告している。1 カ月間の動物実験では第 1 図にみられるような成長の状態であつた。第 2 図はよく成長した白ネズミの 1 例である。(実験開始後 30 日目)

第 1 図 菜種油を 20% 投与した場合の成長曲線



第 2 図 菜種油を 20% 投与した場合の白ネズミの 1 例 (実験開始後 30 日目)



(II) 空气中にて 250±10° C に 50 時間加熱した重油を 20% 投与した場合。

第 1 表のごとき性状の精製菜種油を容器に入れて、oil-bath につつ攪拌しつつ空气中にて 250±10° C に 50 時間加熱重合せしめた。(融媒は使用せず) 得られた重合油の色調は濃褐色であつて、脂肪酸組成は、そ

68

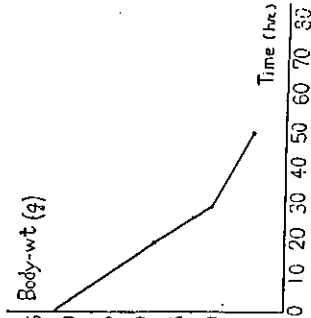
の性状は、第 3 表のごとくである。

第 3 表 加熱重合せる菜種油の性状

No	Iodine Value (Wij's)	Acid Value	Sap. Value	Peroxide Value (mg/100g)
1.4830	72.5	3.26	172.4	0

菜種油を空焚中にて 250±10° C に 50 時間加熱した場合のヨウ素の変化は第 3 図に示すとおりであつて約 30 程度低下している。

第 3 図 菜種油を 250° C に加熱した場合のヨウ素還元曲線



60g 前後の白ネズミを用い、第 2 表のごとき基礎飼料に菜種油を 20% を混合投与して動物実験を行ったところ、イカ油を 250° C、10 時間加熱重合させたものを、20% 与えた場合のように 15 日位で死亡することはなかつたが、第 4 表のごとく殆ど成長を示さない。(A₁だけは実験開始後 20 日目に死亡した)。外見には第 5 図、第 6 表のごとくで、軟便を排泄するため尾部等のよごれがみられる。実験終了時においても、加熱重合油は脂肪酸組成を含まなかつた。

第 4 表 熱重合菜種油 (20%) による白ネズミ飼育結果

Sex	Initial wt. (g)	Final wt. (g)	Wt. change after 20 days feeding (g)	Survived
A ₁ ♂	53.5	58.5	+ 5.0	Survived
A ₁ ♀	66.0	70.0	+ 4.0	Survived
A ₃ ♂	60.0	73.0	+ 13.0	Survived
A ₁ ♀	56.0	41.5	- 14.5	Died on the 20 th day
A ₃ ♂	57.5	72.0	+ 14.5	Survived

(119)

油脂の生化学的研究 (第13報)

Biochemical Studies on Oils and Fats (XIII)

リノレン酸エチル加熱重合物の毒性
Toxicity of Thermally Polymerized Ethyl Linolenate.

(昭和34年8月29日受理)

松尾登
(Noboru Matsuo)

Ethyl ester of linolenic acid was prepared by the bromination method on the acid separated from linseed oil. By heating this ethyl ester in a CO₂ stream at 250°C for 40 hours, polymerized ethyl linolenate was produced.

This product shows toxicity to rats. Cyclic ethyl ester was separated from polymerized ethyl linolenate by the urea adduct-forming method, and a distillable ester portion (153~175°C/1.8~2.0 mmHg) was separated from this cyclic ethyl ester by vacuum distillation. This distillable ester shows extremely acute toxicity, and seems to be the main source of the toxicity of the polymerized ester.

Judging from its general property, molecular weight, and infrared absorption spectrum, it is supposed that this distillable ester is a cyclic monomer, and that it contains a compound whose molecule has a cyclohexene ring.

緒言

前報までに報告したように魚油(イカ油)中、ナタネ油、高炭不飽和脂肪酸エステルなどを加熱重合したものは毒性を示し、その毒性の要因は加熱によつて生成した環状単量体にあることを明らかにしたり、更に環状単量体の性状、構造を知り、毒性の本質を究明する目的から、前述の明らかになリノレン酸をアマニ油から分離して、これをエチルエステルとなし、加熱重合せしめて実験を行つたのでその結果について報告する。

実験

(1) アマニ油よりリノレン酸の分離
淡黄色透明、第1表のような性状のアマニ油を原料とし、これを常法によつてケン化、分解して脂肪酸となした。この脂肪酸のエチル溶液を冷却しながら臭素を滴下して臭化物となし、冷エチルをもつて洗滌乾燥した。次にこの臭化物を精製するため多量のベンゼンとともに蒸留にて蒸留して蒸留し、冷却後得られた白色の六臭化物の沈澱を分離して、冷エチルをもつて洗滌し、乾燥した。

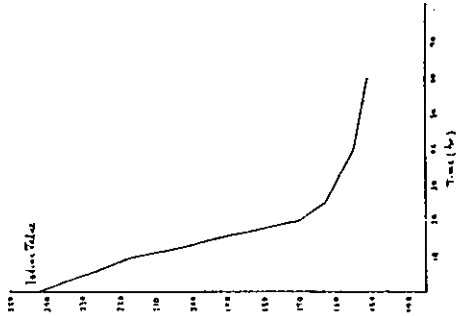
この六臭化物を蒸留とエタノールをもつて還元、更に硫酸とエタノールの混合液を加えて充分に還元すると同時にエチルエステルとなし、真空蒸溜(1.5mmHg)して

167~170°Cの馏分を得た、ここに得られたリノレン酸エチルの性状は第1表に示す通りである。

(II) リノレン酸エチルの加熱重合と環状単量体の分離

上記のリノレン酸エチルを炭酸ガス気流中において、250°Cに40時間加熱重合(無触媒)して重合リノレン酸エチルとなした。この場合のヨウ素価の変化は第1図に示す通りであつて、242.5から157.5まで低下している。次にこの重合リノレン酸エチルから尿素付加法により

第1図 加熱重合によるリノレン酸エチルのヨウ素価の変化



第3表 リノレン酸エチルの重合と環状単量体の分離

加熱重合	リノレン酸エチル
100% 重合リノレン酸エチル	炭酸ガス気流中 250°C, 40時間
尿素付加法	尿素 無水エタノール 55~60°C, 30分、翌日、一夜放置
尿素付加物	尿素付加物をつくらぬもの
21.2% 直鎖単量体エチル	63.3% 環状単量体エチル 100
	真空蒸溜 1.8~2.0mmHg
	留出エチル 24.7% 環状単量体 70.8% 淡黄色透明 153~175°C 留出エチル 24.7% 環状単量体 70.8% 淡黄色透明 153~175°C

つて直鎖単量体と環状単量体エチルとを分離すると、その収率は直鎖単量体のもの21.2%、環状単量体のもの63.3%であつた。この環状単量体エチルを真空蒸溜して1.8~2.0mmHgにおいて175°Cまで馏出してくる留出エチル(環状単量体)と直鎖単量体エチルとに分離した。留出エチルは淡黄色透明で、環状単量体エチルに対して24.7%、直鎖単量体エチルは環状単量体と分離して、70.8%であつた。

(III) 各種試料エチルによる動物実験

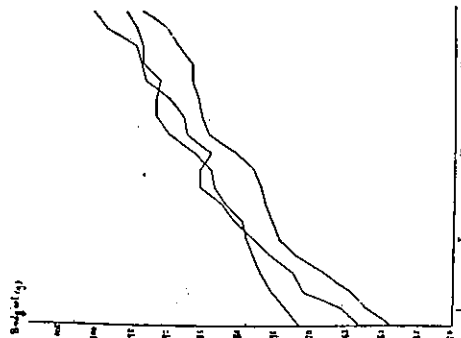
白ネズミは60g前後のものを用い、第4表に示すような実験飼料に、20%の試料エチルを加えて動物実験を行つた。

成分	割合
デンプン (米粉)	65%
酵母	3%
カゼイン(エチル抽出)	9%
肝油	1割/日
マツカラニ塩混合物	3%

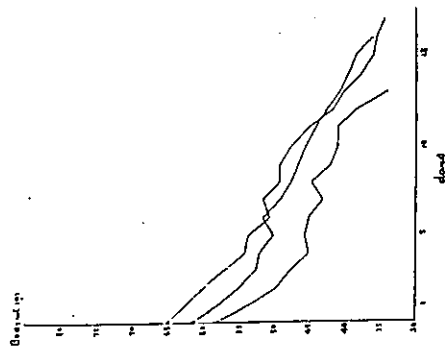
(1) リノレン酸エチルエチル
第2図に示すように成長する。
第2図、リノレン酸20%エチル投与の場合の成長曲線
(2) 重合リノレン酸エチルエチル
第3図のように、日毎に体重の減少を示して六日15日
前後で死亡する。

(3) 留出エチル(環状単量体)又は直鎖単量体エチル
留出エチル20%を与えた場合は急に所定の毒性を示して3日~4日で死亡する。外見的には特に変化はなかつた。直鎖単量体20%投与の方は、いずれも排便を排せするが毒性は余程弱く幾分ずつ体重の増加を示す。
(第4図)

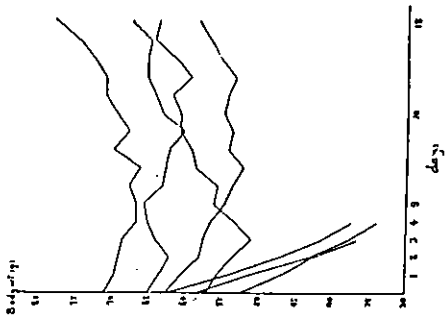
第2図 リノレン酸エチル20%投与の場合の成長曲線



第3図 重合リノレン酸エチル20%投与の場合の成長曲線



第4図 留出エステル又は留出エステルの20%投与の場合の成長曲線



以上の結果から毒性の主体をなすものは留出エステル(環状単量体)にあることが明らかである。

(IV) 各種試験エステルの性状
 試験エステルの一般性状は第5表に示す通りであり、リノレン酸エチルのヨウ素価は理論値247.4に対して242.5(これは約6%のリノール酸エチルを含んでいることとなる)ケン化価は理論値183.0に対して183.1であつた。この分子量は理論値306に対して302であつた。

留出エステルの分子量は293であつて、その沸点からしても環状単量体であると考えられ、ヨウ素価159.4であることからすれば、おそらく二重結合がはじめ3つあつたものが、2つに減つていっていると推察される。(2つとしての計算値は156.0である)

(V) リノレン酸エチルおよび留出エステルの赤外線吸収スペクトル

リノレン酸エチルおよび留出エステルの赤外線吸収スペクトルは第5図I, IIのごとくであつた。リノレン酸エチルの約14μに見られる吸収は相当大きくこれはシス結合によるものである。天然のものは総べてシス結合であるが、臭化法によつて分離すると幾分異性化が起り、10.3μにトランス結合による吸収が現われている。6μ近頃の吸収を更に濃度を高くして調べてみると、小さな吸収は唯一所であつて、これはやはりシス結合に基づくものである。

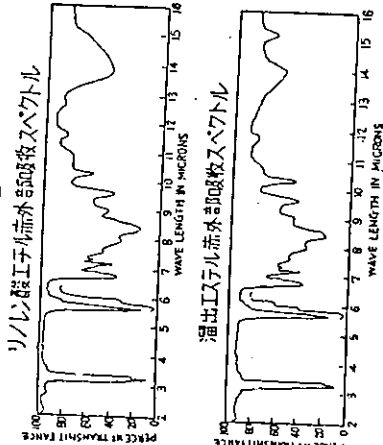
第5図IIの留出エステルの赤外線吸収スペクトルをリノレン酸エチルのそれと比較すると、シス結合による吸収は大分弱くなつていゝ。これは一部に二重結合の消失

第5表 各種試験エステルの性状

試験エステル	N _D ²⁰	ヨウ素価	ケン化価	分子量
リノレン酸エチル	1.4638	242.5	183.1	302
重合リノレン酸エチル	1.4838	157.5	170.1	6.5
直鎖構造エステル	1.4692	201.5	177.4	0.4
環状構造エステル	1.4391	142.5	168.6	7.3
留出エステル	1.4751	159.4	171.0	7.4
環状エステル	1.4948	135.8	166.5	8.2

によると考えられる。15.2μに新たな吸収が現われているが、これは分子が環状化を起して、シクロヘキセン環を生じたことに起因するものと推察される。トランス結合による吸収は少しくなつていゝが、6μの近い吸収は小さい吸収が2つあるのが見られる。約6.2μ付近における新たな吸収は環状化合物に原因しておるものである。

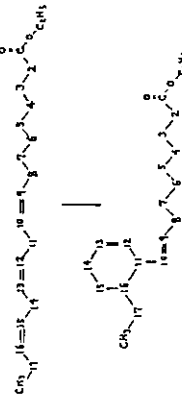
第5図



結論

リノレン酸エチルを250°Cに40時間加熱してえられた重合リノレン酸エチルから環状エチルエステルを分け、これより臭蒸溜によつて分離した留出エステルは鋭しい毒性を示すが、このものはその分子量、赤外線吸収スペクトルなどから環状単量体であると考えられる。更に化学的処理による確認も要すると思われ、以上のことからシクロヘキセン環をもつた環状単量体が恐らくこの留出エステルの主体をなしておるであろうと推察される。

第6図 リノレン酸エチル



すなわち11の位置の動き易い水素をもつたメチレン基の炭素が16の位置の炭素と環を形成し、環内に1個直鎖の部分に1個の二重結合をもつた第6図のような構造をなしているものがその主体であろうかと推察される。

R. F. Paschke, D. H. Wheeler⁶⁾, D. E. A. Rivett⁷⁾, H. M. Teeter et al.⁸⁾ はその報告の中に、分子内環状化合物の生成の可能性について論じている。第12報⁹⁾に報告したように、シクロヘキセン環を有し環外に1個の二重結合を有する化合物を合成して、動物実験を行つた場合にも明らかなた毒性を示している。

魚油から分離した高度不飽和脂肪酸について行つた実験結果⁹⁾においても環状のものには毒性を示し、特に臭蒸溜によつて分離した環状単量体が毒性の主体であつたが、以上述べた構造の明らかなリノレン酸エチルによる実験によつても毒性の主因は環状単量体であり、おそらくこの環状単量体の主成分はシクロヘキセン環を有する化合物であろうと推察される。

本報告は昭和33年7月14日、第31回日本生化学会総会(札幌)において発表された。第12報より今までの題名、「魚油の毒性に関する研究」を「魚油の生化学的研究」と改めた。

本研究は、徳島大学長尾三雄先生の御指導によつて成つたものであつて、先生に対して深甚なる感謝の意を表する。赤外線吸収スペクトルについては東京大学総合試験所、田中誠之助師のお世話になつた。厚くお礼申上げたい。

文 献

- 1) 松尾: 生化学, 29, 885 (1958)
- 2) 松尾: 栄養と食糧, 10, 255 (1958)
- 3) 松尾: 栄養と食糧, 12, 118 (1959)
- 4) 松尾: 日本生化学会東海支部大会, 油脂討論会発表(名古屋, Oct. 1957)
- 5) 松尾: 第13回栄養食糧学会総会発表(東京 Apr. 1959)
- 6) Paschke, R. F., Wheeler, D. H.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 32, 473 (1955)
- 7) Rivett, D. E. A.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 33, 635 (1956)
- 8) Teeter, H. M.: *J. Org. Chem.*, 23, 1156 (1958)
- 9) 松尾: 日化会報

(成蹊大学化学教授)
(監査者委員)