

形性を示し、白ネズミは3週間前後で大部分死亡すること、および10%以下に低下すれば、外観的徴状を表現せず、熱源として相当利益されることを認めている。鼠からの鼠油の抽出率を算出する結果によれば、10%の鼠油に毒性白ネズミを接種して加え、200°Cで43hr培養ガスを吹き込みつつはほとんど死なせた。重合油を蒸留して15%配合投与した場合に、白ネズミはほとんど死なせた。Frahmら²⁰⁾は280°Cで8hr加熱重合した鼠油をマウスに投与したところ、体重が減少して死亡することを認めた。その毒性を明らかにした。Rajuおよび Rajasopalan²¹⁾は空気中で270°Cに加熱した落花生油、ゴマ油、ヤシ油を15%配合した飼料によって白ネズミを飼育したところ、飼料の摂取がへり、肝臓重量や腎臓脂肪が増加し、またこの加熱油を30%レベルで与えたところ、1週間以内に死亡した。ヤシ油のような飽和脂肪でも加熱したときに毒性を有して行くことは、特に興味ある問題であると述べている。

Kaunitzら²²⁾は精製した綿菜油を95°Cで200~300hr空気を通しつつ加熱したものを飼料に15%~20%配合し、白ネズミに投与すると、著しい体重の減少を認め、3週間以内に死亡することを認めた。また上記と同様に処理した落花生油、綿菜油に、275~300°Cまでに留出しない残留部分を、蒸留飼料に20%配合して白ネズミに与えたところ、初期徴状を見出し、著しい毒性を示して死亡した。しかし投与量を10%に低下すると、大部分の白ネズミは次第にこれに耐えらるるようになり、4~7日投与後は十分な抵抗力を示したが、成長は弱っていた。もしその投与を中止すると回復を示す。組織的障害は全然見られなかった。残留部分の毒性は、豚油と綿菜油の場合と比較すると、綿菜油の方が著しく、残留部分は新鮮な油に比べて成長はわずかに劣る程度であった。通気して加熱した綿菜油の毒性の原因は過酸化物質ではなく、重合の結果であらうと報告している。

Aaes-Jaegensenら²³⁾は加熱重合したニンジン油を基礎飼料に7%配合して白ネズミに与えたところ、成長は正常ではなく、28%配合投与した場合は、14日後に死亡するのみであった。

Cramptonら²⁴⁾は油脂の加熱重合によって生じた化合物およびその菜葉油、毒生についての数多くの研究を行なっている。

加熱重合したアマニ油をタリノリンとしてニチルエステルとなし、これを原液付加および空蒸留によって分離した。原液付加物をつくらない部分の空蒸留に比べて毒性を示し、その毒性は2.5~10%程度飼料に配合して与えることによって認められ、一方原液と付加物をつくる直前精製のものには、原料油から得られたエステ

留、溶剤抽出を行なった。これらの操作によって、分子最 (ラスト法) 692~1630 剋の数の重合部分を分離することができた。分析の結果によれば、それらの部分は飽和炭素が多く、その酸基は水酸基、カルボキシ基の形であらうと考えられる。これらの部分に芳香族基を有するものについては、ベンゼン核の存在が外部吸収スペクトルによって示されたが、特異な吸収は見られなかった。動物実験の結果は原液付加物をつくらないのから得られた空留部分を、白ネズミに与えた場合は7日くらいで死亡し、原液付加物をつくるものは、新鮮なトウモロコシ油から分離したものと同等な体重増加を認めたと述べている。

Alfin-Slaterら²⁵⁾は大豆油、綿菜油、豚油を320°Cに70~100min加熱した場合 (このときヨウ素価は6~10%低下) これを15%白ネズミに投与したところ、大豆油でヨウ素価10%低下のものの場合のみ成長に低下が認められたが、その他の場合は望ましからざる影響はほとんどなかったという。

さらに直用油脂の製造または製糖に調理などに使用される条件における加熱による変化について数多くの報告が行なわれている。

ごく最近の間においては土野²⁶⁾、秋山²⁷⁾、肥田²⁸⁾らによる研究が発表されている。土野はナタネ油を200°Cに48hr通気加熱を行ない、その後、原液を分別して行なって原液と付加物をつくらない部分を分別し、これをニチルエステルとして空蒸留を行なった。その結果は残留部分が毒性の強いことを認めている。秋野は酸化の程度を測じたトリリノレン、大豆油、アマニ油を200°Cに2hr加熱したものは、ヨウ素価の低下は10%以下であり、非揮発性油はなかつたこと、ナタネ油を200°Cに12hr加熱したところ、菜葉油の低下がみられたと報告している。またトリリノレン (280°C、2hr)、アマニ油 (220~230°C、7~24hr)、酸化アマニ油 (300~320°C、1hr) をカッポ内の条件で加熱した場合の性状と菜葉油の変化を統計した結果、菜葉油は相当に低下し、マウスの腹腔内に注射すると数時間で死亡すること、また加熱油のエステルのアルコール可溶部分、アセトン可溶部分を白ネズミに投与すると数日で死亡することおよび毒性物質のうちに、単素体でしかも六炭素系を有しないものが含まれていると述べている。

得本²⁹⁾は大豆油を170°Cに70hr加熱した後、基礎飼料に10%配合し、マウスまたは白ネズミに投与した場合は、それにピリドキシンおよびナイアシンをそれぞれ補充した場合 (マウスには100γ/kg、白ネズミには500γ/kg) を比較し、ピリドキシンおよびナイアシン添加が効果のあることを認めたことと報告している。この場合における効果はなかつたことと報告している。

表1 トウモロコシ油の加熱 (180°C) による性状変化

	I.V.	N.U.A. %	G.R.
原料トウモロコシ油	124	6.0	1.00
8hr加熱油	115	18.2	0.89
16 "	108	29.3	0.31
24 "	101	33.7	0.24
48 "	92	47.0	0.17

ヨウ素価の低下は菜葉油の低下とは平行しなかつた。8hr以後では菜葉油の急激な低下があり、このことからヨウ素価の低下は菜葉油の低下の指標にならない。G.R.の低下は最初の24hrが非常に大きく、後の24hrはそれほどではなかつた。N.U.A. は G.R. と大体平行するとみられる。リパーゼによる分解を調べたところ、24hr加熱油は、新鮮なトウモロコシ油または8hr加熱油に比べて、非常に劣ることを明らかにした。この原因の一つは重合物がよく行なわれなかつたことによるのであらうという。Weinstein, Wynne³⁰⁾ は成線リパーゼの抑制剤として、加熱油中のカルボニル化合物が作用しているためであらうと述べているが、Kummerowら³¹⁾は上記の研究の結果からこのことを支持できるとしている。

Perkinsら³²⁾はトウモロコシ油を200°Cに48hr、空気を通じて加熱したものをケン化、エステル化して得られたニチルエステルを用いて、原液付加法、分子蒸

これら多くの報告をみる場合に、油脂の構成或製法の種類、不飽和度、加熱温度および時間、空気中または通気しての加熱、無酸素状態での加熱、蒸留原料組成、重合などの点から比較検討しなければならぬ。

(1) 油脂を加熱する場合、200°C前後と、250°C以上とでは変化はほとんど異なる。 (2) リノール酸とリノレン酸とは加熱による構造変化に大きく異なる。 (3) 酸化を伴う加熱の場合と空気を遮断した加熱の場合、 (4) タリノレンのままで加熱と脂肪酸を分離して同条件に加熱した場合の相違などが考えられる。以上、これらの点も常に考慮しつづつてみるべきであらう。以後著者が魚油、植物油などについて行なつた研究結果に多くの研究者の報告をおり入れて述べていくこととする。

2 低温加熱の場合

Kaunitzら³³⁾の初期の報告によれば綿菜油を95°Cに、200~300hr空気を通しつつ加熱したものは毒性を有することを認め、この加熱した綿菜油の毒性はほとんど生成した化合物によるのではなく、重合生成物によるのであらうと述べている。自動酸化物質の本体は過酸化物質によることは、すでに知られた事実であり、また同知のように、過酸化物質の生成および分解に対する温度の影響は著しく、高温度不飽和脂肪酸エステル類の自動酸化³⁴⁾においては、室温 (0~18°C) では濃度4400 mequiv./100gまで上昇したのに對して、20°Cでは2200、100°Cでは210程度の濃度であった。また魚油 (イカ油) を空気中に置いて180°Cに加熱した場合、90min後に、その過酸化物質は最高濃度23となり、150min後には0となる。220°Cに加熱しては過酸化物質が上昇をみない。Kaunitzの場合に於いても、95°C長時間の加熱ではさして上外はなかつたこととみてもよいであらう。重合生成物が原因であるとすれば、綿菜油よりも不飽和度の高い魚油を用い、糖基の影響を避けて、原液付加物中の重合生成物を示し、これを説明しうるのであらうと考へ、魚油 (イカ油) を用いて、炭化ガスを吸い出し、通気しつつ、95°Cに120hr加熱 (無酸素) を行なつた。ヨウ素価の低下は2.3%程度であった。これは基礎飼料に20%配合して、白ネズミによる動物実験を行なつた。

成長は原料イカ油に比べていくぶん劣るけれども死亡することはなく、一部の成長曲線は、10日目から20日目ころまで平坦となった。新鮮なナタネ油を同様な基礎飼料に20%配合し、投与した場合、一部の成長曲線は、10日から20日くらいの間にかけて、平坦部分を生ずるものがみられた。ナタネ油は炭化ガスの多いエールン酸を主成分としているが、エールン酸に関する報告³⁵⁾は多く、また Deuel³⁶⁾ は綿菜油、バター、

よる影響はほとんどないと認められる(著者、および Crampton の実験結果からの結論では、100 mequiv/100 g 以下ときには悪い影響はない)。

油脂を加熱する場合には、空気中の酸素が酸化して過酸化脂質を生ずる。過酸化脂質は、動物の体内に蓄積すると、慢性中毒の原因となる。過酸化脂質は、動物の体内に蓄積すると、慢性中毒の原因となる。過酸化脂質は、動物の体内に蓄積すると、慢性中毒の原因となる。

250°C に 10 hr 炭酸ガス気流中または真空中で加熱した魚油(イカ油)を即アルブミンその他のタンパク質の水溶液に加え、これを 37°C に保ち、一年余にわたる長期飼育実験を行なった結果によれば、若いセボレヤ症候を呈した動物が認められた。著者がすでに報告したように、飼育用魚油に 15% 混合して投与した場合、エストロゲン炭酸塩が 30 個以上となるとセボレヤの発現を認めているので、加熱魚油を与えてセボレヤの発生したものは重合による一方分子中の炭素数の増加が一つの原因となっているのであらうと考察する。

上記長期飼育実験を行なった白ネズミの解剖による肉眼的所見は、肝臓には脂肪斑点多く、脂肪肝の状態を現わしている場合が多かった。Razu および Rajagopalani は、真空中で 270°C に加熱した落花生油、ゴマ油、ヤシ油を 15% 飼料に配合し、白ネズミに与えた場合肝臓重量の増加を見出し、また Kummerow らは 180°C に 48 hr 真空中で加熱したトウモロコシ油を 20% 配合し、白ネズミに与えた場合にその肝臓の重量と体重の比較非常に大まくなことを認め、この原因は明らかでないが正常代謝に変化を受けた結果に違いないと述べている。

土屋、秋谷も加熱油脂を与えた白ネズミの肝臓、体重比が増加し、肝臓肥大の傾向を確かめている。徳島大学医学部理学教室、緒方研究室においても病態的研究が行なわれているが、まだ結論を得ていない。環状単体による白ネズミの発症は神経的な原因ではないかとも見られている。おがら以外にも病理学的研究は少なく、Kaunitz らが呼吸器や輸卵管を空気に通じながら、95°C に 300 hr 加熱したものを分子蒸留にかけ、得られた蒸留部分を基礎飼料に 20% 配合して、白ネズミに与えたが、組織学的障害は見られなかったと報告している。Kummerow らは 180°C に 48 hr 真空中で加熱したトウモロコシ油を 20% 与えた白ネズミの肝臓の病理組織学的検査を行なったが、ほとんど変化は認められ

なかったとの二つの報告がみられるだけである。

9 発癌性との関係

Roffo らは 350°C に加熱した豚脂を白ネズミに与えた結果、癌の発生を認めたと報告し、これは加熱した豚脂と酸化したコレステリンの影響が結合した結果によるものであらうと述べている。しかしこの Roffo の結果については、さらに急を入れて行なうべき点がある。まず、長期飼育が必要であること、(2) 動物は感受性の高い系統が必要であること、(3) 加熱油脂の性状についての測定がよく行なわれていないことが、指摘されている。

Beck および Peacock らは加熱した豚脂を白ネズミに与えて前胃に乳頭腫をきたしたが、豚脂には癌腫をきたさなかったことを報告し、71 匹の白ネズミのうち 4 匹が風間膜肉腫になっていたことを見出している。また加熱した綿実油を与えて、マウスの前胃に逆性肉腫を発生している。Morris, Larsen, Lippincott は加熱した油脂を白ネズミに与えたが、ピタイン欠乏と肝硬変症は見られなかったが、癌性のものであることを報告し、Waterman はコレステロールオレオレットを 46 匹のマウスに与えて、4 匹の前胃に乳頭腫をきたしたことを認めている。

Kirby らは 3,5-cholestadiene と 270~300°C に加熱したコレステリンとを与え、2 年間飼育したが、乳頭腫はいずれにも見られなかった。Beck, Kirby, Peacock らは 270~300°C に 30 min 加熱したゴマ油または綿実油にコレステリンを配合したものを、32 匹のマウスに皮下注射したところ、2 匹が筋腫肉腫となつたと報告し、また Beck らは 340~360°C に加熱した綿実油を皮下注射した 12 匹の白ネズミのうち、2 匹が筋腫肉腫になったことを認めたが、220°C あるいはそれ以下の温度で加熱した綿実油を皮下注射した場合は、24 匹の白ネズミのうち一匹も発現が見られなかったと報告している。

Steiner, Steele, Koehne は加熱した豚脂のベンゼン抽出物をマウスに皮下注射したが、14 カ月後に 1 匹が肉腫を発生していること、また 350°C に加熱したゴマ油の場合には 12 カ月で、9 匹のうち 3 匹が肉腫を発生しているのを認めた。Chalmers は重合体やカルボニル化合物を含有している加熱した綿実油を含んだ飼料で飼育すると、マウスの胃に腫瘍ができたことを報告している。

Ivy らは 350°C に 30 min 加熱した豚脂を 64 匹の白ネズミに与えて、18~24 カ月飼育実験を行なったが、前胃の腫瘍を生じたものはなかった。前胃の乳頭腫および前胃の癌腫は実験動物の 37% にみられ、加熱

しない豚脂を与えて飼育した場合、前胃の乳頭腫は 5.7% に認められた。このような障害は常に生後 12 カ月以上を経た白ネズミの場合に起こっている。また 30 min, 350°C に加熱した豚脂を皮下に注射した実験においては、31 匹の白ネズミのうち 6 匹に腫瘍が認められ、その中 3 匹は悪性のものであった。しかし参照とした 150 匹の白ネズミには、腫瘍は現われなかった。すなわち加熱した油脂の中には発癌性物質が含まれると考えられると述べている。

以上の実験結果から Ivy らの所見によれば、加熱油脂の中には発癌性物質が認められ、皮下に注射したとき、その低活性に付着して癌の発生を示すのではなからうか。白ネズミに与えられたら、胃においても癌を発生させるのではないかと推測される。白ネズミよりも感受性が強いので、白ネズミの場合よりもほとん少量の加熱油脂中の発癌性物質によっても、胃や結腸の癌を発生しうるのでないか。加熱した豚脂を与えた動物の 22% に胃の癌腫が認められたのに対して、加熱しない豚脂の場合には全然現われなかったのは特に注目すべきである。癌腫をきたし易い条件下で加熱することは特に注意を要するといっている。

Peacock は実験の結果、油脂を加熱される温度が 200~250°C までであった場合は、発癌性物質はできないうと述べ、それ以上調理を行なうときには、200°C より高い加熱は避けるべきであると述べている。以上の実験結果は、近ごろ加熱油脂の作用についてのものがあったが、加熱油脂は発癌性物質の発癌作用を促進するという強い報告がみられるに至つた。

Lavick, Baumann は 20-methylcholanthrene をマウスの皮肉に塗布した場合に起こる腫瘍の発生率は、加熱油脂を投与することによって増加すると述べている。発癌性物質である 2-acetylaminofluorene (AAF) については多くの研究が行なわれているが、Kummerow らは AAF の発癌性に対する加熱油脂の影響について研究を行なっている。9~30 カ月にわたって種々の植物油またはその加熱したものを AAF とともに白ネズミに与えている。加熱油から分離したリパーゼによって消化されない部分または尿素と付加物をつくらない部分は、AAF の発癌性を促進することを報告している。0.005% の AAF に新鮮なトウモロコシ油 7.5%、加熱油から分けた尿素と付加物をつくらない部分は、リパーゼによって消化されない部分、2.5% を混合して与えること、悪性の腫瘍を発生すること、30 カ月の実験期間にすべて死亡することを認めている。0.005% の AAF と 10% の新鮮なトウモロコシ油を与えた白ネズミには、悪性腫瘍は現われず全部生存したという。発癌性物質

の発癌性を促進することは、それを新鮮な油とともに与えたときによく証明できたのであるが、このことは加熱した油脂と新鮮な油脂の双方をもとに摂取しているヒトの場合に特に重要な問題であると考えられる。

Weisburger らによれば、白ネズミに AAF を与えたときに原中にみられる六つのフェノールの代謝物質が明らかにされたが、Cramer らの最近の研究によつて、AAF の主要代謝物質が、N-hydroxy-2-acetylaminofluorene (NHAAF) であることが見出された。この物質の測定は結晶状に分離されたこと、性状の測定、合成された NHAAF と比較することによって行なわれた。面白いことに AAF の抑制剤 3-methylcholanthrene の投与によつて、他のフェノールの代謝物質の排泄が増加する¹⁰⁾にもかかわらず、この物質は非常に減少する。また AAF を与える量が増すにつれて、この物質が増加することが明らかにされている。

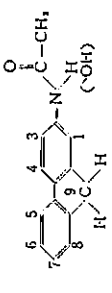


図3 AAF および NHAAF の構造

Kummerow らの所見によれば、AAF の発癌性を促進することは、その吸収をよりよくする、AAF の発癌性物質の存在に原因があるようである。加熱油脂の尿素と付加物をつくらない部分またはリパーゼによって消化されない部分は、親水性の水酸基やカルボニル基をもち、乳化剤としての役割をなしているであろう。また Cramer らは加熱油脂を与えた動物のリンパ液の中に水酸基やカルボニル基が見られる。これらのグループが AAF の N-hydroxylation を進めている可能性が考えられるといっている。

Miller らによれば白ネズミにおける AAF の主要代謝物質である NHAAF は AAF に比較して、白ネズミの肝臓、乳腺、小腸、尿管の腫瘍の発生をより促進する。NHAAF を飼料に加えて与えた場合は、白ネズミの前胃に多くの乳頭腫や、リンパ球細胞の多層上皮に癌を発生するといっている。

加熱油脂とは直接の関係はないが、福住¹¹⁾は発癌性物質とタンパク質とは密接な関係をもち、結合することが明らかになっているので、油脂の酸化物がタンパク質と複合体をつくることから、これが発癌の原因となっているのではないかと研究を進めている。

10 結 語

以上油脂を加熱した場合の構造変化と栄養価、毒性の問題を記したが、油脂を加熱して使用する場合は、空気中で行なわれるのが普通であるから、空気遮断下の加熱

17) H. Frahm, A. Lemcke, G.V. Rappard, *Kieler Mitteilungsblatt*, 5, 443 (1953)
 18) N.V. Raju, R. Rajagopalan, *Nature*, 176, 513 (1955)
 19) H. Kaunitz, C.A. Slanetz, R.E. Johnson, *J. Nutrition*, 55, 577 (1955)
 20) H. Kaunitz, C.A. Slanetz, R.E. Johnson, *J. Nutrition*, 55, 577 (1955)
 21) H. Kaunitz, C.A. Slanetz, R.E. Johnson, *J. Nutrition*, 55, 577 (1955)
 22) E. Aaes-Jørgensen, J.P. Funch, P.F. Engel, H. Dam, *Brit. J. Nutrition*, 10, 32 (1955)
 23) E.W. Crampton, F.A. Farmer, F.M. Berryhill, *J. Nutrition*, 43, 431 (1951)
 24) F.M. Berryhill, L. Wiesblatt, *ibid.*, 43, 533 (1951)
 25) A.F. Wells, D. Crawford, *ibid.*, 49, 333 (1953)
 26) E.W. Crampton, R.H. Common, E.T. Pritchard, *F.A. Farmer, ibid.*, 60, 13 (1956)
 27) E.W. Crampton, R.H. Common, F.A. Farmer, A.S.W. Defreitas, *ibid.*, 62, 341 (1957)
 28) O.C. Johnson, T. Sakurai, F.A. Kummerow, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 33, 433 (1956)
 29) O.C. Johnson, F.A. Kummerow, E. Perkins, M. Sugai, *ibid.*, 34, 594 (1957)
 30) S.S. Weinstein, A.M. Wynne, *J. Biol. Chem.*, 112, 64 (1935)
 31) E.G. Perkins, F.A. Kummerow, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 36, 371 (1959)
 32) R.B. Aehn-Slater, S. Auerbach, L. Altergood, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 36, 638 (1959)
 33) 土屋, 日本栄養学雑誌, 第13回総会(徳島)発表(1961)
 34) 秋谷, 栄養と食糧, 14, 7 (1961); 15, 226 (1962)
 35) 秋谷, 石井, 酒井, 荒井, 同誌, 14, 397 (1962)
 36) 肥本, 植竹, 同誌, 14, 170 (1961)
 37) 肥本, 植竹, 同誌, 14, 174 (1961)
 38) 肥本, 栄養学雑誌, 20, 12 (1963)
 39) 肥本, 栄養と食糧, 15, 216 (1962)
 40) 松尾, *J. Biochem.*, 41, 647 (1964)
 41) 松尾, 生化学, 29, 885 (1958)
 42) 松尾, 栄養と食糧, 12, 218 (1959)
 43) H.J. Thomsson, J. Boldingh, *J. Nutrition*, 58, 469 (1955)
 44) K.K. Carroll, J.F. Richards, *ibid.*, 64, 411 (1958)
 45) H.J. Deuel, Jr., *ibid.*, 20, 215 (1946)
 46) 松尾, 栄養と食糧, 10, 225 (1955)
 47) 外山, 土屋, 同誌, 32, 138 (1959)
 48) 肥本, 同誌, 33, 152, 905, 912, 1289 (1958)
 49) 肥本, 同誌, 18, 201, 205, 748 (1951)
 50) 肥本, 同誌, 33, 251, 332 (1956)
 51) L.F. Paschke, D.H. Wheeler, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 26, 278 (1949); 31, 208 (1954); 32, 469 (1955)
 52) R.F. Paschke, D.H. Wheeler, *ibid.*, 32, 473 (1955)
 53) D.E.A. Rivett, *ibid.*, 33, 635 (1956)
 54) 富川, 野水, 飯久, 同誌, 10, 303 (1961)
 55) 富川, 野水, 同誌, 10, 724 (1961)
 56) 赤野, 田中, 同誌, 11, 119 (1962)
 57) 富川, 野水, 同誌, 9, 415 (1960)
 58) 松尾, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 35, 105 (1962)
 59) 松尾, 未発表

は別として、酸化および加熱が同時にあって、酸化と加熱を分離して論ずることは当然でないわけである。酸化油脂の毒性は過酸化物が生因であって、加熱重合油脂の毒性とは別個のものである。

油脂を高温に加熱した場合は、生成した過酸化物の分解が速く、過酸化物を生まない。低温加熱の場合は、その温度、時間、前掲の性状などによって含有する過酸化物質に差異があるが、一般にはさして多くないのが普通である。したがって過酸化物による影響は少ないはずであるが、低温加熱油脂の栄養価の低下、毒性を論ずる場合には、常にその過酸化物にも注意する必要がある。

たとえ過酸化物は含んでいなくても、空気中または通気して加熱した油脂の場合には、その変化に酸素が関与しているため、空気遮断下で加熱された油脂とは異なる点のあるのは当然であるが、その生成物の構造の差異などについては不明な点が多い。また他の条件をまったく同じにして、空気中と空気遮断下で加熱した油脂をつくり、その栄養価、毒性の比較を行なっている論文も見当たらない。

環状臭素体の生成と加熱温度、経過時間、不飽和度、溶剤の有無などとの関係についてもさらに光明を要する問題が多い。加熱油脂の毒性さらにその精製研究は、構造変化の制約と相俟たねば進展しえない問題である。

(昭和 38 年 3 月 18 日受理)

文 献

1) D. Melnick, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 34, 351, 578 (1957)
 2) Anonymous, *Nutrition Reviews*, 9, 326 (1951)
 3) F. Custat, *Annales de la Nutrition et de l'Alimentation*, 13, A 417 (1959)
 4) F. Custat, *Acta Chim. Hung.*, 23, 201 (1960)
 5) R.T. Holman, "Progress in the Chemistry of Fats and Other Lipids (Pergamon Press Ltd., London)", Vol. II, 82 (1954)
 6) H.J. Deuel, Jr., "Progress in the Chemistry of Fats and Other Lipids (Pergamon Press Ltd., London)", Vol. II, 178 (1954)
 7) 長田, "生物化学最近の進歩", 第5集, 55 (扶桑堂) (1959)
 8) E.G. Perkins, *Food Technology*, 14, 508 (1960)
 9) B.Y. Rao, *J. Sci. Indust. Res.*, 19 A, 430 (1960)
 10) 松尾, "Lipids and Their Oxidation", (AVI Publishing Company Inc. Westport, Connecticut, U.S.A.) 321 (1962)
 11) L.W. Hollmann, D.R. Koolhaas, *Rec. Trav. Chim.*, 58, 666 (1939)
 12) H.P. Morris, C.D. Larsen, J.W. Lippincott, *Nutr. Abstr. & Rev.*, 15, 718 (1943)
 13) A. Roy, *Ann. Biochem. Exp. Med. (India)*, 4, 71 (1944)
 14) S.J. Lassen, E.K. Bevon, H.J. Dunn, *Arch. Biochem.*, 23, 1 (1949)
 15) 松井, 地原, 加藤, 栄養と食糧, 13, 5 (1951)
 16) 東, 金田, 石井, 日本産, 16, 329 (1951)

60) 松尾, 同誌, 9, 37 (1960)
 61) J.A. MacDonald, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 33, 394 (1956)
 62) R.N. Jones, F. Herling, *J. Org. Chem.*, 19, 1252 (1954)
 63) G. Huchi, N.C. Yang, *Hefv. Chim. Acta*, 38, 1338 (1955)
 64) C.R. Scholfield, J.C. Cowan, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 36, 631 (1959)
 65) 松尾, 日本生化学第 32 回総会(大分)発表(1959), 生化学奨励会
 66) A.G. McInnes, F.P. Cooper, J.A. MacDonald, *Canadian J. Chem.*, 39, 1906 (1961)
 67) 松尾, *J. Biochem.*, 49, 635 (1961)
 68) J.S. Hoffmann, R.T. O'Connor, D.C. Heinzelman, W.G. Bickford, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 34, 338 (1957)
 69) 三野, 原田, 同誌, 63, 1158 (1942)
 70) F. Feil, "Spot Tests in Organic Analysis, 5th Edition" (Elsevier Publish Co., New York) p. 387 (1956)
 71) 松尾, *Tokushima J. Exp. Med.*, 8, 38 (1961)
 72) R.H. Baranis, M. Clausen, I.I. Rusoff, *Arch. Sci. Physiol.*, 2, 313, 326 (1948)
 73) R.T. Holman, *Arch. Biochem.*, 21, 51 (1949)
 74) H. Kaunitz, R.E. Johnson, C.A. Slanetz, *J. Nutrition*, 46, 151 (1952)
 75) F. Bernheim, K.M. Willbur, C.B. Kennaston, *Arch. Biochem. Biophys.*, 38, 177 (1952)
 76) 金田, 石井, 日本産, 19, 171 (1953)
 77) 松尾, *J. Biochem.*, 41, 481 (1954)
 78) 金田, 松井, 石井, 日本産, 20, 658 (1954)
 79) 松尾, *J. Biochem.*, 41, 647 (1954)
 80) 松尾, 化学の知識, 11, 64 (1957)
 81) 松尾, 同誌, 29, 769 (1958)
 82) 松尾, 同誌, 29, 773 (1958)
 83) 結方, 大竹, 河野, 北川, 藤永, 秋山, *Tokushima J. Exp. Med.*, 2, 150 (1955)
 84) 金田, 酒井, 石井, 日本産, 20, 658 (1954)
 85) 津本, 日本外科雑誌, 29, 948 (1950)
 86) 松尾, 未発表
 87) 松尾, 山田, 高橋, 日本生化学会第 33 回総会(東京)発表(1960), 生化学奨励会
 88) 結方, 未発表
 89) A.H. Roffo, *Bol. Inst. de med. expt. estud. Cancer.*, 20, 471 (1941)
 90) A.H. Roffo, *ibid.*, 19, 503 (1942)
 91) A.H. Roffo, *Am. J. Digest. Dis.*, 13, 83 (1946)
 92) Anonymous, *Nutrition Reviews*, 20, 346 (1962)
 93) S. Beck, A.H.M. Kirby, P.R. Peacock, *Cancer Research*, 5, 135 (1945)
 94) S. Beck, P.R. Peacock, *Brit. J. Exper. Pathol.*, 24, 143 (1943)
 95) S. Beck, P.R. Peacock, *Nature*, 162 (1948)
 96) H.P. Morris, C.D. Larsen, S.W. Lippincott, *J. Nat. Cancer Inst.*, 4, 253 (1943)
 97) A.H.M. Kirby, *Cancer Research*, 2, 375 (1938)
 98) A.H.M. Kirby, *Cancer Research*, 3, 519 (1943); 4, 94 (1944)
 99) S. Beck, *Brit. J. Exper. Pathol.*, 22, 299 (1941)
 100) P.E. Steiner, R. Steefe, F.C. Koch, *Cancer Research*, 3, 100 (1943)
 101) J.G. Chalmers, *Biochem. J.*, 52, 31 (1952)
 102) A. Lane, D. Blickenstaff, *A.C. Frey, Cancer*, 3, 1044 (1950)
 103) A.C. Frey, 未発表
 104) P.R. Peacock, *Brit. Med. Bull.*, 4, 970 (1946)
 105) P.S. Lavick, C.A. Baumann, *Cancer Research*, 1, 181 (1941)
 106) M. Sugai, L.A. Witting, H. Tsuchiyama, F.A. Kummerow, *Cancer Research*, 22, 510 (1962)
 107) J.H. Weisburger, E.K. Weisburger, H.P. Morris, *J. Nat. Cancer Inst.*, 17, 345 (1956)
 108) J.H. Weisburger, E.K. Weisburger, H.P. Morris, H.A. Sober, *ibid.*, 17, 353 (1956)
 109) J.H. Weisburger, E.K. Weisburger, P.H. Gruntham, H.P. Morris, *J. Biol. Chem.*, 234, 2108 (1959)
 110) J.H. Weisburger, E.K. Weisburger, *Advances in Cancer Research*, 5, 231 (1958)
 111) J.W. Cramer, J.A. Miller, E.C. Miller, *J. Biol. Chem.*, 235, 885 (1960)
 112) L.I. Mosskowsky, T. Miyaji, T. Senoo, M. Ogata, T. Oka, K. Kawai, Y. Sawayama, H. Ishida, H. Matsuo, *Gann*, 44, 231 (1953)
 113) E.C. Miller, J.A. Miller, R.R. Brown, J.C. MacDonald, *Cancer Research*, 18, 469 (1958)
 114) J.W. Cramer, J.A. Miller, E.C. Miller, *Proc. Am. Assoc. Cancer Research*, 3, 13 (1959)
 115) E.C. Miller, J.A. Miller, H.A. Hartmann, *Cancer Research*, 21, 815 (1961)
 116) 福庭, 高木, 本誌, 19, 643 (1961)
 117) 福庭, 田中, 本誌, 19, 659 (1961)
 118) 福庭, 岩田, 本誌, 12, 93 (1963)
 119) A.L. Tappel, *Arch. Biochem. Biophys.*, 54, 266 (1955)
 120) K.A. Narayan, F.A. Kummerow, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 35, 52 (1958)
 121) 福庭, 本誌, 4, 649 (1960)
 122) A. Ottolenghi, F. Bernheim, K.M. Willbur, *Arch. Biochem. Biophys.*, 56, 157 (1955)

総説

油脂の栄養価に関する最近の諸問題

金田 尚志

東京大学理学部(東京動物学研究所)

The Latest Nutritive Problems on Oils and Fats. A Review

Takashi KANEDA

Tokai Regional Fisheries Research Laboratory (Tsukishima, Chōshū-ku, Tohoku)

1 ま え が き

油脂の栄養価に関する問題は再びおこたてたように出され... (1) 必須脂肪酸 (EFA) に関する... (2) 必須脂肪酸 (EFA) に関する... (3) EFA およびその他の栄養素とコレステロール... (4) 脂肪酸の酸化... (5) 脂肪酸の酸化... (6) 脂肪酸の酸化... (7) 脂肪酸の酸化... (8) 脂肪酸の酸化... (9) 脂肪酸の酸化... (10) 脂肪酸の酸化...

脂肪酸の酸化... (11) 脂肪酸の酸化... (12) 脂肪酸の酸化... (13) 脂肪酸の酸化... (14) 脂肪酸の酸化... (15) 脂肪酸の酸化... (16) 脂肪酸の酸化... (17) 脂肪酸の酸化... (18) 脂肪酸の酸化... (19) 脂肪酸の酸化... (20) 脂肪酸の酸化...

2 酸化油の栄養価ないし毒性

脂肪酸の酸化... (21) 脂肪酸の酸化... (22) 脂肪酸の酸化... (23) 脂肪酸の酸化... (24) 脂肪酸の酸化... (25) 脂肪酸の酸化... (26) 脂肪酸の酸化... (27) 脂肪酸の酸化... (28) 脂肪酸の酸化... (29) 脂肪酸の酸化... (30) 脂肪酸の酸化...

動物 (Ca-Ca) シュモモノ... (31) シュモモノ... (32) シュモモノ... (33) シュモモノ... (34) シュモモノ... (35) シュモモノ... (36) シュモモノ... (37) シュモモノ... (38) シュモモノ... (39) シュモモノ... (40) シュモモノ...

アカと赤タタの効率的関係... (41) アカと赤タタ... (42) アカと赤タタ... (43) アカと赤タタ... (44) アカと赤タタ... (45) アカと赤タタ... (46) アカと赤タタ... (47) アカと赤タタ... (48) アカと赤タタ... (49) アカと赤タタ... (50) アカと赤タタ...

近代的洗剤を用いた場合の... (51) 近代的洗剤... (52) 近代的洗剤... (53) 近代的洗剤... (54) 近代的洗剤... (55) 近代的洗剤... (56) 近代的洗剤... (57) 近代的洗剤... (58) 近代的洗剤... (59) 近代的洗剤... (60) 近代的洗剤...

家庭用洗剤... (61) 家庭用洗剤... (62) 家庭用洗剤... (63) 家庭用洗剤... (64) 家庭用洗剤... (65) 家庭用洗剤... (66) 家庭用洗剤... (67) 家庭用洗剤... (68) 家庭用洗剤... (69) 家庭用洗剤... (70) 家庭用洗剤...

洗濯機... (71) 洗濯機... (72) 洗濯機... (73) 洗濯機... (74) 洗濯機... (75) 洗濯機... (76) 洗濯機... (77) 洗濯機... (78) 洗濯機... (79) 洗濯機... (80) 洗濯機...

洗濯機... (81) 洗濯機... (82) 洗濯機... (83) 洗濯機... (84) 洗濯機... (85) 洗濯機... (86) 洗濯機... (87) 洗濯機... (88) 洗濯機... (89) 洗濯機... (90) 洗濯機...

洗濯機... (91) 洗濯機... (92) 洗濯機... (93) 洗濯機... (94) 洗濯機... (95) 洗濯機... (96) 洗濯機... (97) 洗濯機... (98) 洗濯機... (99) 洗濯機... (100) 洗濯機...

図におけるレシチンの生成... (101) レシチン... (102) レシチン... (103) レシチン... (104) レシチン... (105) レシチン... (106) レシチン... (107) レシチン... (108) レシチン... (109) レシチン... (110) レシチン...

図におけるレシチンの生成... (111) レシチン... (112) レシチン... (113) レシチン... (114) レシチン... (115) レシチン... (116) レシチン... (117) レシチン... (118) レシチン... (119) レシチン... (120) レシチン...

図におけるレシチンの生成... (121) レシチン... (122) レシチン... (123) レシチン... (124) レシチン... (125) レシチン... (126) レシチン... (127) レシチン... (128) レシチン... (129) レシチン... (130) レシチン...

図におけるレシチンの生成... (131) レシチン... (132) レシチン... (133) レシチン... (134) レシチン... (135) レシチン... (136) レシチン... (137) レシチン... (138) レシチン... (139) レシチン... (140) レシチン...

図におけるレシチンの生成... (141) レシチン... (142) レシチン... (143) レシチン... (144) レシチン... (145) レシチン... (146) レシチン... (147) レシチン... (148) レシチン... (149) レシチン... (150) レシチン...

図におけるレシチンの生成... (151) レシチン... (152) レシチン... (153) レシチン... (154) レシチン... (155) レシチン... (156) レシチン... (157) レシチン... (158) レシチン... (159) レシチン... (160) レシチン...

図におけるレシチンの生成... (161) レシチン... (162) レシチン... (163) レシチン... (164) レシチン... (165) レシチン... (166) レシチン... (167) レシチン... (168) レシチン... (169) レシチン... (170) レシチン...

図におけるレシチンの生成... (171) レシチン... (172) レシチン... (173) レシチン... (174) レシチン... (175) レシチン... (176) レシチン... (177) レシチン... (178) レシチン... (179) レシチン... (180) レシチン...

図におけるレシチンの生成... (181) レシチン... (182) レシチン... (183) レシチン... (184) レシチン... (185) レシチン... (186) レシチン... (187) レシチン... (188) レシチン... (189) レシチン... (190) レシチン...

図におけるレシチンの生成... (191) レシチン... (192) レシチン... (193) レシチン... (194) レシチン... (195) レシチン... (196) レシチン... (197) レシチン... (198) レシチン... (199) レシチン... (200) レシチン...

図におけるレシチンの生成... (201) レシチン... (202) レシチン... (203) レシチン... (204) レシチン... (205) レシチン... (206) レシチン... (207) レシチン... (208) レシチン... (209) レシチン... (210) レシチン...

図におけるレシチンの生成... (211) レシチン... (212) レシチン... (213) レシチン... (214) レシチン... (215) レシチン... (216) レシチン... (217) レシチン... (218) レシチン... (219) レシチン... (220) レシチン...

図におけるレシチンの生成... (221) レシチン... (222) レシチン... (223) レシチン... (224) レシチン... (225) レシチン... (226) レシチン... (227) レシチン... (228) レシチン... (229) レシチン... (230) レシチン...

図におけるレシチンの生成... (231) レシチン... (232) レシチン... (233) レシチン... (234) レシチン... (235) レシチン... (236) レシチン... (237) レシチン... (238) レシチン... (239) レシチン... (240) レシチン...

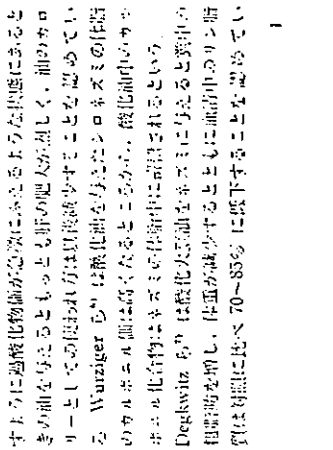


図1 酸化油と栄養価の関係

とが起るかも知れない。この点についても十分研究する必要がある。

文 献

1) 益田, 平造, 12, 249-61 (1963)
 2) 松尾, 一也, 12, 261-71 (1963)
 3) E.W. Crampton et al., *J. Nutrition*, 41, 431, 533 (1951); 44, 377 (1951); 49, 333 (1953); 60, 13 (1956); 62, 341 (1957)
 4) 益田, 石井, 酒井, 荒井, 日本産誌, 18, 171 (1953); 20, 50, 658 (1954); 栄養と健康, 7, No. 4 (1954); *J. Biochem. (Japan)*, 41, 327 (1954); 42, 561 (1955); 43, No. 1 (1957)
 5) C.E. Poling, W.D. Warner, P.E. Mone, E.E. Rice, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 39, 315-20 (1962)
 6) Wurziger, Osterreich, *Fette-Seifen, Ansrichmitt.*, 62, 895 (1961)
 7) E. Degkwitz, K. Lang, M. Leps, *Klin. Wochschr.*, 40, 515-13 (1962)
 8) H. Kaunitz, C.A. Slanetz, R.E. Johnson, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 39, 301-5 (1961)
 9) V.G. Parteshko, *Cek. Gastroenterol. Vyziva*, 16, 305-7 (1962)
 10) A. Chahvardjian, L.J. Morris, R.T. Holman, *J. Nutrition*, 78, 52-8 (1962)
 11) J.S. Andrews, W.H. Griffith, J.F. Mead, Jr., R.A. Stein, *ibid.*, 76, 159 (1960)
 12) E.I. Zhuravlev, M.A. Lomova, V.N. Enevolenskii, *Med. Radiol.*, 6 (No. 2), 46-51 (1961)
 13) P. Duboloz, J. Chancel-Gandomiere, R. Marville, *Bull. soc. ch. biol.*, 40, 1531-31 (1958)
 14) I.D. Desai, A.L. Tappel, *J. Lipid Research*, 4, 294-7 (1963)
 15) M.C. Reporter, R.S. Harris, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 38, 47-51 (1961)
 16) A.A. Rasheed, J.E. Oldfield, J. Kaufman, R.O. Stunhuber, *J. Nutrition*, 79, 323-32 (1963)
 17) L.J. Machlin, R.S. Gordon, K.A. Mleisky, K.H. Maddy, *Poultry Sci.*, 38, 579-85 (1959)
 18) A. Scobari, *Aut Soc. Ital. Sci. Tek.*, 13, 144-8 (1959)
 19) E. Degkwitz, K. Lang, *Fette-Seifen Ansrichmitt.*, 64, 893-900 (1962)
 20) E.G. Perkins, F.A. Kummerow, *J. Nutrition*, 68, 101-8 (1959)
 21) D. Firestone, W. Horvitz, L. Friedman, G.M. Shue, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 38, 553-7 (1961); *J. Nutrition*, 73, 85-93 (1961)
 22) N.R. Bottino, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 39, 25-7 (1962)
 23) J. Raulin, J. Peit, *Arch. Sci. Physiol.*, 18, 77-87, 89-96 (1962)
 24) W. Kieckhefer et al., *Klin. Wochschr.*, 40, 1076 (1962)
 25) E.G. Perkins, J.G. Endres, F.A. Kummerow, *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, 108, 370-72 (1961)
 26) L.A. Witting, T. Nishida, O.C. Johnson, F.A. Kummerow, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 34, 421 (1957)
 27) 吉村, 栄次と西田, 11, 190 (1958)
 28) K.W. Keane, G.A. Jacobson, C.H. Krieger, *J.*

Nutrition, 68, 57-74 (1959)
 29) D.O. Melnick, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 34, 351 (1957)
 30) C.E. Poling, W.D. Warner, P.E. Mone, E.E. Rice, *J. Nutrition*, 72, 109-20 (1960)
 31) H.J. Thomsson, *Nature*, 194, 973 (1962)
 32) H. Kaunitz, C.A. Slanetz, R.E. Johnson, V.K. Bobayun, *J. Nutrition*, 71, 386-90 (1961)
 33) L.M. Smith, W.L. Dunkley, M. Romning, *J. Dairy Sci.*, 46, 7-10 (1963)
 34) J.D. Wilson, *J. Lipid Research*, 2, 350-6 (1961)
 35) R. Ostwald, R. Okey, A. Shannon, J. Tinoco, *J. Nutrition*, 76, 341-52, 353-64 (1962)
 36) L.W. Kinsey, G. Walker, G.D. Michaels, F. Olson, *New Engl. J. Med.*, 251, 431-4 (1959)
 37) H. Nagai, M. Sudo, K. Akashi, *Ann. Fuediat. Japan*, 7, 476-91 (1961)
 38) S.L. Kirschner, R.S. Harris, *J. Nutrition*, 72, 397-402 (1961)
 39) G. Shacher, E. Shafir, *Arch. Biochem. Biophys.*, 108, 205-13 (1963)
 40) E. Klenk, K. Oette, J. Koehler, H. Schoell, *Z. Physiol. Chem.*, 373, 270-7 (1961)
 41) K.J. Kingsbury, T.D. Hayes, D.M. Morgan, *Em-cem. J.*, 84, 124-33 (1962)
 42) A.C. Fraser, *Chem. and Ind. (London)*, 1962, 1438-46
 43) J.L. Beare, E.R.W. Gregory, J.A. Campbell, *Can. J. Biochem. and Physiol.*, 37, 1191-5 (1959)
 44) J.L. Beare, B.M. Craig, J.A. Campbell, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 38, 310-12 (1961)
 45) B.M. Craig, C.G. Youngs, J.A. Campbell, *Can. J. Biochem. Physiol.*, 41, 51-6 (1963)
 46) E.G. Perkins, J.G. Endres, F.A. Kummerow, *J. Nutrition*, 73, 291-8 (1961)
 47) T. Moore, I.M. Sharma, *Enchem. J.*, 81, 10 p (1961)
 48) J. Raulin, C. Loriette, *Compt. Rend.*, 254, 1152-4 (1962)
 49) C. Loriette, G. Clement, J. Raulin, *ibid.*, 255, 2204-6 (1962)
 50) G.A. Dhopeswarker, J.F. Mend, Jr., *Proc. Soc. Exptl. Biol.*, 109, 425-9 (1962); *J. Lipid Research*, 3, 238-42 (1962)
 51) A.M. Ambrose, D.J. Robbins, F. Deeds, *Food Research*, 21, 530-3 (1958)
 52) J.F. Ensey, R.L. Shirley, G.K. Davis, *J. Nutrition*, 73, 43-6 (1961)
 53) O.H.M. Wilder, P.C. Ostby, B.R. Gregory, *J. Agr. and Food Chem.*, 8, 504-6 (1960)
 54) B.D. Astill, J. Mills, D.W. Fassett, C.J. Terhaar, *ibid.*, 19 (4), 915-9 (1962)
 55) M.P. Cullen, O.G. Rasmussen, O.H.M. Wilder, *Poultry Sci.*, 41, 360-67 (1962)
 56) J. Buergemann, K. Drepper, H. Zuehler, K.H. Nieser, *Arch. Gefuegek.*, 25, 287-97 (1961)
 57) R.J. Young, *Poultry Sci.*, 40, 1225-33 (1961)
 58) M.R. Fedde et al., *J. Nutrition*, 70, 447-52 (1960)
 59) J.L. Sell, G.C. Hodgson, *ibid.*, 78, 113-8 (1962)
 60) R. Dam, R.M. Leach, Jr., T.S. Nelson, L.C. Norris, F.W. Hill, *ibid.*, 68, 615-22 (1958)
 61) E. Ross, L. Adamson, *ibid.*, 74, 329-34 (1961)

62) A.J. Campbell, F.W. Hill, *Poultry Sci.*, 41, 881-2 (1962)
 63) B.E. March, J. Biely, *ibid.*, 42, 29-4 (1963)
 64) W. Bollon, V.N. Murty, *J. Agr. Sci.*, 55, 203 (1960)
 65) L. Mandel et al., *Zitocisina Vyrobka*, 7 (No. 4), 217 (1962)
 66) 金田, 荒井, 栄次と西田, 16, 101-3 (1963)
 67) R. Renner, F.W. Hill, *J. Nutrition*, 74, 259-64 (1961)
 68) C.M. Treat, B.L. Reid, R.E. Davies, J.R. Couch, *Poultry Sci.*, 39, 1550-5 (1960)
 69) 金田ら, 未発表
 70) M. Nesheim, J. Garlich, D. Hopkins, *J. Nutrition*, 78, 89-94 (1962)
 71) D. Firestone, W. Horvitz, L. Friedman, G.M. Shue, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 38, 418-22 (1961)
 72) J.R. Sibbald, S.J. Slinger, G.C. Ashton, *Poultry Sci.*, 41, 46-61 (1962)
 73) L. Mandel et al., *Zitocisina Vyrobka*, 7 (No. 4), 237-94 (1962)
 74) I.R. Sibbald, W.F. Pepper, S.J. Slinger, *Poultry Sci.*, 41, 120-4 (1962)
 75) H.W. Essig, U.S. Garrigus, B.C. Johnson, *J. Animal Sci.*, 21, 37-40 (1962)
 76) E.B. Paterson, R.E. Gray, E.E. Rice, U.S.

植物性油脂製造設備の発展

渡 辺 治 男

昭和産業株式会社物産工場 (前浜市鶴見区大黒町)

Some Recent Developments in Vegetable Oil Processing Equipments

Haruo WATANABE

Shōwa Sangō Co., Ltd. (Daikoku-chō, Tsurumi-ku, Yokohama)

予想されるもの紹介に意を用いたつもりである。

1 採 油 設 備

植物油の採取方法に大別して圧搾法、抽出法ならびに圧加法の3とありがあることはよく知られている。これらには油原料の性質、特にその含油量に応じて使い分けられることが多いが、すべてに共通する目的は第一に健全にして、できるだけ有害な不純物のない油を得ること、第二に経済性にかたう限り採油率を高めること、第三にはなるべく産地の高い油カスを伴うことである。これらの目的を達成するため、実際に採油するに当たっては、前処理として種々の補助操作が重要な役割を果たしている。したがってこの面における設備の近代化も従前に述べようにならないうる。

以下順を追って工程ごとに最近の代表的な製油設備を紹介するが、上述の理由から既成の設備はかなり旧時に属するものが多いため、本稿ではなるべく今後の発展が

最近における植物性油脂製造設備の発展状況を概観すると、國際的な競争の激化や労働力の不足、しかも一方では増進する製品需要、特に脂肪大豆消費の急増などの諸状況に伴い、合理化への急務から、装置の自動化、連続化に加え、設備規模の大型化傾向が特に目立つようである。

またこうした合理化の目覚ましい進展につれ、製造技術の面でも平々進歩の跡がうかがわれることはいうまでもないことであるが、しかし反面、著者の知る範囲では採油においても油原料の分野でも、かつてのようないまは進地機や連続製油機とか半連続製油機などの装置上に見られたような画期的なものは最近あまり見当たらないようである。

以下順を追って工程ごとに最近の代表的な製油設備を紹介するが、上述の理由から既成の設備はかなり旧時に属するものが多いため、本稿ではなるべく今後の発展が

いわけ新製大衆食品であるが、それだけに品質的な面でもいろいろな問題を含んでいるようである。その中でも製法上最も特徴づけられている油揚げ処理のものが大部分であるところから、製品の脂肪酸化が最も大きな問題となつてゐる。

表題の即席揚げめんという名称は必ずしも一般的ではないが、すでに「即席めん類」の日本農林規格 (JAS) が本年9月10日付で公布されているので、これに従つて現在市販されているいわゆる即席ラーメンを大別するとつぎのとおりになる。

- 即席一号めん (α化乾めん)
- 即席二号めん (β化乾めん)

なお JAS では一号めんと二号めんの分項までであつてそれ以下は任意に細分したものである。このうち脂肪酸化が問題となるのは揚げめん、これには味付けしたものとしないもの (スープ別添など) とがある。また蒸し乾めんというものは生めんを蒸してデンプンをα化したものであつて、味付けは行なわれない。したがつてここでは揚げめんについて、市販品の品質を基にして湯加の問題、揚げた製品の保存性とこれに関連する包装条件などについて述べることにする。

1 市販揚げめんの品質

市販の揚げめんの品質は原料や製造条件以外に製品の流通過程における経過日数や保管条件が異なるので、サンプルリングによる差が大きくなる。

表-1 市販即席揚げめんの成分分析例

類別	水分 (%)	タンパク質 (%)	脂質 (%)	糖質 (%)	繊維 (%)	灰分 (%)
味付け揚げめん	4.07	12.95	19.30	58.11	0.25	5.32
味付け揚げめん	3.54	9.89	19.72	61.75	0.25	4.85
味付け揚げめん	4.03	11.63	16.84	60.59	0.30	6.58
味付け揚げめん	4.36	10.41	13.77	64.00	0.06	7.40
味付け揚げめん	4.97	11.22	15.57	62.15	0.31	5.77
味付け揚げめん	2.88	11.81	13.10	60.03	1.01	6.17
味付け揚げめん	5.31	9.09	21.29	56.03	1.81	6.47
味付け揚げめん	5.40	9.10	15.90	64.10	0.60	4.60
味付け揚げめん	2.88	9.09	13.77	56.09	0.06	4.60
味付け揚げめん	5.40	12.95	21.29	64.40	1.81	7.40
味付け揚げめん	3.55	10.96	19.26	62.79	0.33	3.11
味付け揚げめん	2.83	12.00	20.06	61.23	0.21	3.67
味付け揚げめん	3.39	11.80	24.25	56.65	1.15	2.76
味付け揚げめん	2.81	10.58	24.14	59.92	0.43	2.12
味付け揚げめん	6.20	13.30	14.60	64.60	1.10	6.50
味付け揚げめん	3.30	9.90	20.60	63.50	0.10	2.60
味付け揚げめん	4.88	11.72	15.98	62.26	1.06	4.10
味付け揚げめん	4.60	16.30	20.30	56.00	1.20	1.60
味付け揚げめん	2.81	9.90	14.60	56.00	0.10	1.60
味付け揚げめん	6.20	16.30	24.25	63.50	1.20	6.50

41) D. Firestone, W. Horwitz, L. Friedman, G.M. Shue, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 38, 253 (1961)

42) E.N. Frankel et al., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 32, 473 (1955)

43) S.A. Harrison et al., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 42, 2 (1965)

44) S.A. Harrison et al., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 41, 56 (1964)

45) S.A. Harrison et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 2379 (1956)

46) S.A. Harrison et al., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 30, 53 (1953)

47) R.F. Paschke, D.H. Wheeler, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 31, 208 (1954)

48) L. Williamson, *J. Appl. Chem.*, 3, 301 (1953)

49) R.F. Paschke, D.H. Wheeler, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 32, 473 (1955)

50) 熊沢, 油化学, 1, 156 (1957)

51) 熊沢, 油化学, 9, 360 (1960)

52) 熊沢, 油化学, 9, 324 (1960)

53) 熊沢, 油化学, 10, 531 (1961)

54) 熊沢, 油化学, 10, 391 (1961)

55) 熊沢, 油化学, 12, 214 (1963)

56) 熊沢, 油化学, 12, 288 (1963)

57) 熊沢, 油化学, 13, 537 (1964)

58) R.P.A. Sims, *Ind. Eng. Chem.*, 47, 1019 (1955)

59) S.P. Rock, H. Roth, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 41, 228 (1964)

60) S.P. Rock, H. Roth, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 41, 531 (1964)

61) 吉松, 新産, 畜産学雑誌, 13, 4 (1962)

62) 吉松, 新産, 畜産学雑誌, 15, 14 (1964)

63) 吉松, 新産, 畜産学雑誌, 16, 123 (1965)

64) 熊本, 栄養と食糧, 15, 221 (1963)

65) 熊本, 栄養と食糧, 16, 506 (1964)

66) 熊本, 栄養と食糧, 17, 309 (1961)

67) 熊本, 畜産学雑誌, 12, 309 (1961)

68) 木原, 井上, 畜産学雑誌, 11, 3 (1960)

69) 木原, 井上, 畜産学雑誌, 13, 5 (1962)

70) 熊本, 井上, 畜産学雑誌, 20, 153 (1962)

71) 熊本, 井上, 畜産学雑誌, 7, 16 (1955)

72) 熊本, 井上, 畜産学雑誌, 3, 26 (1965)

73) 熊本, 井上, 畜産学雑誌, 5, 45 (1957)

74) 熊本, 大西, 油化学, 10, 464 (1961)

75) L.A. O'Neill, *Chem. & Ind. (London)*, 1954, 354 (1954)

76) W.O. Lundberg, "Autoxidation and Antioxidants" Vol. II, p. 646 (1961), John Wiley and Sons Inc., London

77) L. O'Daniels et al., *Oil and Soap*, 20, 72 (1943)

78) M.R. Saharabudhe, Y.R. Bhalerao, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 40, 711 (1963)

79) C.D. Evans et al., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 39, 130 (1961)

80) 向井, 山本, 木田, 油化学, 14, 292 (1965)

81) 向井, 山本, 木田, 油化学, 投稿中

82) C.E. Swift et al., *Oil and Soap*, 21, 317 (1944)

83) 中村, 富田, 油化学, 9, 319 (1960)

84) R.A. Johnston et al., "Film Formation, Film Properties, Film Deterioration" p. 218 (1953), Interscience Publishers Inc., New York

85) L.E. Magoffin, R.W. Benz, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 26, 687 (1949)

86) 熊本, 向井, 食品工業, 11, 97 (1964)

87) 熊本, 向井, 食品工業, 11, 181 (1964)

88) 熊本, 笠井, 花田, 飯嶋, 山本, 友田, 飯田, 柴養と食糧, 17, 286 (1964)

89) 熊本, 笠井, 貞裕, 前島, 向井, 柴養と食糧, 17, 290 (1964)

90) 熊本, 柴養と食糧, 15, 23 (1961)

91) 熊本, 柴養と食糧, 12, 385 (1960)

92) E.G. Fisher et al., *Ann.*, 513, 251 (1934)

93) P.S. Hess et al., *Ind. Eng. Chem.*, 44, 2424 (1952)

94) K.W. Hausser et al., *Z. Physik. Chem.*, B 28, 371 (1959)

95) H.G. McArdie et al., "Film Formation, Film Properties, Film Deterioration" p. 158 (1953), Interscience Publishers Inc., New York

96) J.G. Endres, F.A. Kummerow, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 39, 118 (1962)

97) J.G. Endres, F.A. Kummerow, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 39, 159 (1962)

98) J.G. Endres, F.A. Kummerow, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 39, 159 (1962)

99) A. Crossley et al., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 39, 9 (1962)

100) 木田, 伊豆山, 油化学, 13, 328 (1964)

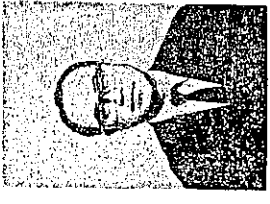
101) 戸井, 木田, 岩田, 油化学, 10, 536 (1961); 同誌, 11, 504, 508 (1962)

102) 木田, 岩田, 向井, 江井, 油化学, 12, 403 (1963)

103) 熊本, 矢野, 友田, 油化学, 11, 75 (1959)

104) 安田, 徳辺, 徳永, 油化学, 11, 2 (1962)

105) 木田, 化学と生物, 1, 392 (1963)



即席揚げめんの脂肪酸化の問題

山下 太郎

食品油脂研究所 (東京都港区赤坂四丁目7-3)

Problems of Fat Oxidation in Fried Instant Noodle

Tarō YAMASHITA

Japan Oil and Vitamin Inspection Institute (7-3 Akasaka-tamachi, Minato-ku, Tokyo)

即席ラーメンは最近数年間に目ざましい伸長を遂げ、現在では年間生産量 20 億食ともいわれるほど普及した

1-1 一般成分

以上のような変動条件に比較的に左右されない6成分については、味付けおよびスープ別のものを各8点を分析した結果表-1のとおりである。

表-1で明らかになつてゐる揚げめんの脂肪酸化は相当に高く20%を越えるものがあるが、もともと油揚げ処理の主目的は蒸しめんの脱水にあるので、最近では油揚げの脂肪酸化による品質の低下に対する配慮から、メーカーは吸油量をなるべく下げるように努めている。表では味付けよりスープ別のほうがやや吸油量が多いようであるが、成分上の差はそれほどないと考えてよいであろう。

1-2 脂肪の酸化程度

脂肪の酸化程度をみるため市販品 29 試料について水分、油分、抽出油の酸価、過酸化物質および一部参考のためカルボニル価を測定した結果表-2に示したように通常の品物については A.V., P.O.V. とともに極端に高いものはないが、外見や臭気などから判断して特に不良品と認められるものは A.V. も P.O.V. もかなり高く、最も最高 P.O.V. 504 のものはカルボニル価も 4.76% を示している。

脂肪酸化, A.V. および P.O.V. 相互間にはこの程度のものではとくに相関的な関係はみられないが、ただ不

表-2 市販即席揚げめんの脂肪酸化程度

試料	水分 (%)	油分 (%)	酸価 (%)	過酸化物質 (mEq/kg)	カルボニル (%)
1	4.24	14.18	2.02	6.62	0.44
2	4.94	14.56	1.30	9.40	0.45
3	5.18	16.17	1.46	10.50	0.37
4	4.32	15.50	0.53	5.80	—
5	4.82	13.48	0.92	3.98	0.08
6	4.51	12.98	0.66	6.00	0.06
7	2.87	17.21	0.98	6.75	0.86
8	3.30	20.15	0.38	20.0	0.20
9	4.32	19.81	0.71	6.13	0.18
10	4.52	16.85	0.31	4.20	0.04
11	3.54	12.95	1.13	10.40	0.14
12	3.47	12.63	0.67	6.62	0.09
13	3.80	26.03	1.51	2.91	0.65
14	4.98	15.07	0.59	10.1	0.14
15	5.00	10.50	3.60	10.9	—
16	4.38	32.15	0.21	4.35	—
17	3.66	19.36	0.63	5.65	—
18	4.13	22.05	1.36	9.38	—
19	3.89	17.89	0.89	7.93	—
20	5.06	20.84	0.72	3.72	0.24
21	—	19.17	0.72	12.30	—
22	6.51	26.04	0.55	8.21	—
23	—	25.27	0.48	2.63	—
24	—	27.83	0.92	6.38	—
25	—	15.25	0.91	6.83	—
26	—	18.07	9.34	249.7	—
27	8.12	25.67	11.30	436	—
28	4.72	18.60	26.90	167.6	—
29	—	19.72	2.59	504	4.76

65) C.H. Lea et al., *J. Sci. Food Agric.*, 10, 537 (1959)
 66) E.H. Tessmer et al., *U.S.*, 2,973,331 (1961)
 67) H.D. Royce, *Oil & Soap*, 10, 123 (1933)
 68) W.G. Brickford et al., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 31, 91 (1954)
 69) P. Budowski, *J. Am. Chemists' Soc.*, 27, 264 (1950)
 70) ジェームス, *フーネスト, ハードウィック, 特許公報* 36-11117
 71) D. McHale et al., *Chem. & Industry*, 11, 982 (1963)
 72) D. C.H. Daniels, *Chem. & Industry*, 12, 2058 (1964)
 73) 旗張, *有台化*, 73, 736 (1965)
 74) M.F. Zienty et al., *U.S.*, 2,967,775
 75) 内藤, *特許公報* 36-19317
 76) W.T. Struckey, *Food Tech.*, 15, 503 (1961)
 77) D.H. Kim et al., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 31, 150 (1952)
 78) K. Tausel et al., *Fette-Seifen Anstrichmittel*, 65, 260 (1964)
 79) J. Pokorny et al., *Oddal Fak Poiravimareke Technol.*, 1861, 5 (3) 11-18 (1964); *C.A.*, 1011 e
 80) U.S., 3,145,176
 81) 特許公報 40-09869
 82) R. Marcuse, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, 63, 547-548 (1961)
 83) R.W.H. Chard, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 41, 780

食用油脂の酸化と栄養価

秋 谷 年 見

農林省食糧研究所 (東京都江東区旗塚町 2)

Oxidation of Edible Oils and their Nutritive Value

Toshimi Akiya

Food Research Institute (2, Hamazono-cho, Kato-ku, Tokyo)



1 ま え が き

油脂工業における油脂の用途を大きく分けると、食用と工業用になる。そのうち、食用が約 60% を占めている。このことは、油脂工業において食用油脂が占める比重が高いことを示している。また、人が日常摂取している油脂を考えると、食用油脂のように「目にみえる油」な「目にみえない油」に天別することができるといえる。人の油脂摂取量はひとり 1 日 24.7g であるといふことはこの両者を合計した数値であり、食用油脂の摂取量は 18.5g であるといふときは前者のみの数値である。つまり、総摂取油脂の約 75% を「目にみえる油」でとっているわけである。

油脂が食用に用いられるのは、その栄養的意義のためである。単位 g 当たりのカロリーが 9 とタンパク質やデンプン質の 2 倍以上もあり、脂溶性ビタミンや必須(須)脂肪酸の供給源となり、タンパク質の節約効果も持っている。加えて、食品の風味や組織を改善して食欲を促進させるといった間接的な効果も持っている。このように、油脂の持つ栄養的意義は大きい。

2 自動酸化油の栄養価

「目にみえる油」の自動酸化の機構については、最近ではフリーラジカルの生成に始まる連鎖反応が定説化された。その結果、一次安定生成物としてヒドロペーオキシンドができる。「目にみえない油」の自動酸化の機構については、はなはだ複雑である。上記の議論を現段階では研究がつかちよについていたばかりで、今後の発表に待つところが大きい。

そこで、この項の自動酸化油の栄養価ということ、主として「目にみえる油」を中心に記述したい。また自動酸化の程度を現わす場合、「過酸化物質」とい

昭和 39 年 油 脂 加 工 工 場 油 脂 製 品 用 途 別 消 費 量

品 目	送 込	分 配	用 途	セ ッ ケ ン 用	製 品 用	ア プ ル コ ー ル 用	製 品 用	製 品 用	計
精 製 油	28,807	4,381	26,391	2,791	53,959	1,644	88,791		88,791
防 錆 油	14,770	12,177	6,082	5,717	7,693	452	51,645		51,645
サ イ ン 油	1,566						18,711		18,711
製 品							326		326
計							8,195		8,195

(単位: t)

昭和 39 年 塗 料, 印刷 イ ン キ 用 油 脂 消 費 実 績

品 目	塗 料 用	印 刷 イ ン キ 用	計
ア マ ニ 油	19,816	7,454	27,270
キ リ 油	3,102	843	3,945
大 豆 油	2,461	—	2,461
そ の 他	10,720	2,561	13,281
計	36,099	10,858	46,957

(単位: t)

(日本油脂工業年報)

(野 中 正 夫)

う従来から用いられている術語を使用するが、実際には過酸化物質(パーオキシド)とヒドロパーオキシドを厳密に区別しているわけではなく、両者を含めて広義に用いていることを、初めにことわっておきたい。

2-1 自動酸化油は毒性を示す

Barnes ら¹⁾は自動酸化油はビタミンA破壊作用があることを1948年に報告している。金田は従来魚油は毒性があると報告されていたが、新鮮な魚肉には魚油を含んでいないにもかかわらず、あぶらが多いものに不審をいだき、しかも中毒した飼育魚の飼料を分析した。その結果、新鮮な魚油は植物油と同じくらい栄養があるのに、自動酸化油は魚油ではネズミが生長せず、死亡してしまうことを知った。また、ヨウ化カリウム溶液で過酸化物質を除くとネズミは正常に生長することから、自動酸化油は毒性があることと推定した。この自動酸化油の毒性については、松尾²⁾やその他の多くの研究者が確認している。

2-2 酸化の程度と栄養価

金田が自動酸化油の毒性の試験に用いた試験油はP.O.V.が485エチル、尿素分別で分離した脂性区分のP.O.V.は1.555エチルであった。このように強度に酸化を受けた油が人の口にはいるということは、まず考えられない。しかし、実際の立場からいえば、どのくらい酸化を受けた油をどのくらい食べれば中毒症状を示すかというところを明らかにしておく必要がある。

Andrievs ら³⁾は大豆油に酸化銅および酸化鉄を触媒として加え、60°Cで通気して、P.O.V.が100、400、800、1200の酸化大豆油を調製した。この試験を食した20%または15%添加し、ネズミの生長試験を行なった。その結果は図-1の上であり、P.O.V.が100の試験油

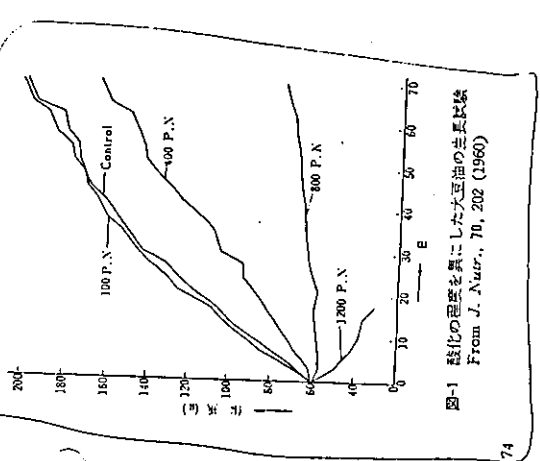


図-1 酸化の程度を異にした大豆油の生長試験
From J. Nutr., 70, 202 (1966)

では、ネズミはほとんど対照の大豆油と同じくらい生長するが、400になると生長はかなり劣り、800では生長を停止し、1,200では死亡することを明らかにした。

著者もP.O.V.が10、110、180、390の大豆油および180のナタネ油を調製し、ネズミの生長試験を行なったが、P.O.V.が10の試験油ではネズミは順調に生長したのに反し、P.O.V.180の試験油ではかなりの体重低下を示し、110のものでも対照より体重がいくぶん劣っていた。

金田はマウスの種口投与によりLD₅₀を求めたが、その結果は約300 mg total peroxide O₂/kg だといっている。

これらの結果から、P.O.V.が大きくなるほど栄養価は低下し、極端になると死亡する。しかし、P.O.V.が100までくらくらいでは、ネズミの生長は対照より多少遅れる程度である。もっとも、ドイツでは安全係数を大きく見込んでP.O.V.が10以上の自動酸化油は食用に用いないという話もある。

2-3 通気量と栄養価

前項で述べたように、自動酸化油はP.O.V.が大きいはと栄養価が劣り、毒性を呈する。自動酸化の程度は通気の影響を受け、Poling ら⁴⁾は3,000 gの鶏を油を60°Cで保ち、480 ml/minの割合で通気し、24 hrごとに試験油を採取し、ネズミの生長試験を行なった。この試験油のP.O.V.は6日目から上昇を始め、19日目には1,135 というmax.を呈し、その後減少し始めた。29日目には400 になった。生長試験の結果は16日目までの試験油ではそれほど低下しなかったが、17日目以降試験油から低下を始め、29日目の試験油では10%の劣化で1日、20日、22日、24日、26日、28日、30日、32日、34日、36日、38日、40日、42日、44日、46日、48日、50日、52日、54日、56日、58日、60日、62日、64日、66日、68日、70日、72日、74日、76日、78日、80日、82日、84日、86日、88日、90日、92日、94日、96日、98日、100日、102日、104日、106日、108日、110日、112日、114日、116日、118日、120日、122日、124日、126日、128日、130日、132日、134日、136日、138日、140日、142日、144日、146日、148日、150日、152日、154日、156日、158日、160日、162日、164日、166日、168日、170日、172日、174日、176日、178日、180日、182日、184日、186日、188日、190日、192日、194日、196日、198日、200日、202日、204日、206日、208日、210日、212日、214日、216日、218日、220日、222日、224日、226日、228日、230日、232日、234日、236日、238日、240日、242日、244日、246日、248日、250日、252日、254日、256日、258日、260日、262日、264日、266日、268日、270日、272日、274日、276日、278日、280日、282日、284日、286日、288日、290日、292日、294日、296日、298日、300日、302日、304日、306日、308日、310日、312日、314日、316日、318日、320日、322日、324日、326日、328日、330日、332日、334日、336日、338日、340日、342日、344日、346日、348日、350日、352日、354日、356日、358日、360日、362日、364日、366日、368日、370日、372日、374日、376日、378日、380日、382日、384日、386日、388日、390日、392日、394日、396日、398日、400日、402日、404日、406日、408日、410日、412日、414日、416日、418日、420日、422日、424日、426日、428日、430日、432日、434日、436日、438日、440日、442日、444日、446日、448日、450日、452日、454日、456日、458日、460日、462日、464日、466日、468日、470日、472日、474日、476日、478日、480日、482日、484日、486日、488日、490日、492日、494日、496日、498日、500日、502日、504日、506日、508日、510日、512日、514日、516日、518日、520日、522日、524日、526日、528日、530日、532日、534日、536日、538日、540日、542日、544日、546日、548日、550日、552日、554日、556日、558日、560日、562日、564日、566日、568日、570日、572日、574日、576日、578日、580日、582日、584日、586日、588日、590日、592日、594日、596日、598日、600日、602日、604日、606日、608日、610日、612日、614日、616日、618日、620日、622日、624日、626日、628日、630日、632日、634日、636日、638日、640日、642日、644日、646日、648日、650日、652日、654日、656日、658日、660日、662日、664日、666日、668日、670日、672日、674日、676日、678日、680日、682日、684日、686日、688日、690日、692日、694日、696日、698日、700日、702日、704日、706日、708日、710日、712日、714日、716日、718日、720日、722日、724日、726日、728日、730日、732日、734日、736日、738日、740日、742日、744日、746日、748日、750日、752日、754日、756日、758日、760日、762日、764日、766日、768日、770日、772日、774日、776日、778日、780日、782日、784日、786日、788日、790日、792日、794日、796日、798日、800日、802日、804日、806日、808日、810日、812日、814日、816日、818日、820日、822日、824日、826日、828日、830日、832日、834日、836日、838日、840日、842日、844日、846日、848日、850日、852日、854日、856日、858日、860日、862日、864日、866日、868日、870日、872日、874日、876日、878日、880日、882日、884日、886日、888日、890日、892日、894日、896日、898日、900日、902日、904日、906日、908日、910日、912日、914日、916日、918日、920日、922日、924日、926日、928日、930日、932日、934日、936日、938日、940日、942日、944日、946日、948日、950日、952日、954日、956日、958日、960日、962日、964日、966日、968日、970日、972日、974日、976日、978日、980日、982日、984日、986日、988日、990日、992日、994日、996日、998日、1000日、1002日、1004日、1006日、1008日、1010日、1012日、1014日、1016日、1018日、1020日、1022日、1024日、1026日、1028日、1030日、1032日、1034日、1036日、1038日、1040日、1042日、1044日、1046日、1048日、1050日、1052日、1054日、1056日、1058日、1060日、1062日、1064日、1066日、1068日、1070日、1072日、1074日、1076日、1078日、1080日、1082日、1084日、1086日、1088日、1090日、1092日、1094日、1096日、1098日、1100日、1102日、1104日、1106日、1108日、1110日、1112日、1114日、1116日、1118日、1120日、1122日、1124日、1126日、1128日、1130日、1132日、1134日、1136日、1138日、1140日、1142日、1144日、1146日、1148日、1150日、1152日、1154日、1156日、1158日、1160日、1162日、1164日、1166日、1168日、1170日、1172日、1174日、1176日、1178日、1180日、1182日、1184日、1186日、1188日、1190日、1192日、1194日、1196日、1198日、1200日、1202日、1204日、1206日、1208日、1210日、1212日、1214日、1216日、1218日、1220日、1222日、1224日、1226日、1228日、1230日、1232日、1234日、1236日、1238日、1240日、1242日、1244日、1246日、1248日、1250日、1252日、1254日、1256日、1258日、1260日、1262日、1264日、1266日、1268日、1270日、1272日、1274日、1276日、1278日、1280日、1282日、1284日、1286日、1288日、1290日、1292日、1294日、1296日、1298日、1300日、1302日、1304日、1306日、1308日、1310日、1312日、1314日、1316日、1318日、1320日、1322日、1324日、1326日、1328日、1330日、1332日、1334日、1336日、1338日、1340日、1342日、1344日、1346日、1348日、1350日、1352日、1354日、1356日、1358日、1360日、1362日、1364日、1366日、1368日、1370日、1372日、1374日、1376日、1378日、1380日、1382日、1384日、1386日、1388日、1390日、1392日、1394日、1396日、1398日、1400日、1402日、1404日、1406日、1408日、1410日、1412日、1414日、1416日、1418日、1420日、1422日、1424日、1426日、1428日、1430日、1432日、1434日、1436日、1438日、1440日、1442日、1444日、1446日、1448日、1450日、1452日、1454日、1456日、1458日、1460日、1462日、1464日、1466日、1468日、1470日、1472日、1474日、1476日、1478日、1480日、1482日、1484日、1486日、1488日、1490日、1492日、1494日、1496日、1498日、1500日、1502日、1504日、1506日、1508日、1510日、1512日、1514日、1516日、1518日、1520日、1522日、1524日、1526日、1528日、1530日、1532日、1534日、1536日、1538日、1540日、1542日、1544日、1546日、1548日、1550日、1552日、1554日、1556日、1558日、1560日、1562日、1564日、1566日、1568日、1570日、1572日、1574日、1576日、1578日、1580日、1582日、1584日、1586日、1588日、1590日、1592日、1594日、1596日、1598日、1600日、1602日、1604日、1606日、1608日、1610日、1612日、1614日、1616日、1618日、1620日、1622日、1624日、1626日、1628日、1630日、1632日、1634日、1636日、1638日、1640日、1642日、1644日、1646日、1648日、1650日、1652日、1654日、1656日、1658日、1660日、1662日、1664日、1666日、1668日、1670日、1672日、1674日、1676日、1678日、1680日、1682日、1684日、1686日、1688日、1690日、1692日、1694日、1696日、1698日、1700日、1702日、1704日、1706日、1708日、1710日、1712日、1714日、1716日、1718日、1720日、1722日、1724日、1726日、1728日、1730日、1732日、1734日、1736日、1738日、1740日、1742日、1744日、1746日、1748日、1750日、1752日、1754日、1756日、1758日、1760日、1762日、1764日、1766日、1768日、1770日、1772日、1774日、1776日、1778日、1780日、1782日、1784日、1786日、1788日、1790日、1792日、1794日、1796日、1798日、1800日、1802日、1804日、1806日、1808日、1810日、1812日、1814日、1816日、1818日、1820日、1822日、1824日、1826日、1828日、1830日、1832日、1834日、1836日、1838日、1840日、1842日、1844日、1846日、1848日、1850日、1852日、1854日、1856日、1858日、1860日、1862日、1864日、1866日、1868日、1870日、1872日、1874日、1876日、1878日、1880日、1882日、1884日、1886日、1888日、1890日、1892日、1894日、1896日、1898日、1900日、1902日、1904日、1906日、1908日、1910日、1912日、1914日、1916日、1918日、1920日、1922日、1924日、1926日、1928日、1930日、1932日、1934日、1936日、1938日、1940日、1942日、1944日、1946日、1948日、1950日、1952日、1954日、1956日、1958日、1960日、1962日、1964日、1966日、1968日、1970日、1972日、1974日、1976日、1978日、1980日、1982日、1984日、1986日、1988日、1990日、1992日、1994日、1996日、1998日、2000日、2002日、2004日、2006日、2008日、2010日、2012日、2014日、2016日、2018日、2020日、2022日、2024日、2026日、2028日、2030日、2032日、2034日、2036日、2038日、2040日、2042日、2044日、2046日、2048日、2050日、2052日、2054日、2056日、2058日、2060日、2062日、2064日、2066日、2068日、2070日、2072日、2074日、2076日、2078日、2080日、2082日、2084日、2086日、2088日、2090日、2092日、2094日、2096日、2098日、2100日、2102日、2104日、2106日、2108日、2110日、2112日、2114日、2116日、2118日、2120日、2122日、2124日、2126日、2128日、2130日、2132日、2134日、2136日、2138日、2140日、2142日、2144日、2146日、2148日、2150日、2152日、2154日、2156日、2158日、2160日、2162日、2164日、2166日、2168日、2170日、2172日、2174日、2176日、2178日、2180日、2182日、2184日、2186日、2188日、2190日、2192日、2194日、2196日、2198日、2200日、2202日、2204日、2206日、2208日、2210日、2212日、2214日、2216日、2218日、2220日、2222日、2224日、2226日、2228日、2230日、2232日、2234日、2236日、2238日、2240日、2242日、2244日、2246日、2248日、2250日、2252日、2254日、2256日、2258日、2260日、2262日、2264日、2266日、2268日、2270日、2272日、2274日、2276日、2278日、2280日、2282日、2284日、2286日、2288日、2290日、2292日、2294日、2296日、2298日、2300日、2302日、2304日、2306日、2308日、2310日、2312日、2314日、2316日、2318日、2320日、2322日、2324日、2326日、2328日、2330日、2332日、2334日、2336日、2338日、2340日、2342日、2344日、2346日、2348日、2350日、2352日、2354日、2356日、2358日、2360日、2362日、2364日、2366日、2368日、2370日、2372日、2374日、2376日、2378日、2380日、2382日、2384日、2386日、2388日、2390日、2392日、2394日、2396日、2398日、2400日、2402日、2404日、2406日、2408日、2410日、2412日、2414日、2416日、2418日、2420日、2422日、2424日、2426日、2428日、2430日、2432日、2434日、2436日、2438日、2440日、2442日、2444日、2446日、2448日、2450日、2452日、2454日、2456日、2458日、2460日、2462日、2464日、2466日、2468日、2470日、2472日、2474日、2476日、2478日、2480日、2482日、2484日、2486日、2488日、2490日、2492日、2494日、2496日、2498日、2500日、2502日、2504日、2506日、2508日、2510日、2512日、2514日、2516日、2518日、2520日、2522日、2524日、2526日、2528日、2530日、2532日、2534日、2536日、2538日、2540日、2542日、2544日、2546日、2548日、2550日、2552日、2554日、2556日、2558日、2560日、2562日、2564日、2566日、2568日、2570日、2572日、2574日、2576日、2578日、2580日、2582日、2584日、2586日、2588日、2590日、2592日、2594日、2596日、2598日、2600日、2602日、2604日、2606日、2608日、2610日、2612日、2614日、2616日、2618日、2620日、2622日、2624日、2626日、2628日、2630日、2632日、2634日、2636日、2638日、2640日、2642日、2644日、2646日、2648日、2650日、2652日、2654日、2656日、2658日、2660日、2662日、2664日、2666日、2668日、2670日、2672日、2674日、2676日、2678日、2680日、2682日、2684日、2686日、2688日、2690日、2692日、2694日、2696日、2698日、2700日、2702日、2704日、2706日、2708日、2710日、2712日、2714日、2716日、2718日、2720日、2722日、2724日、2726日、2728日、2730日、2732日、2734日、2736日、2738日、2740日、2742日、2744日、2746日、2748日、2750日、2752日、2754日、2756日、2758日、2760日、2762日、2764日、2766日、2768日、2770日、2772日、2774日、2776日、2778日、2780日、2782日、2784日、2786日、2788日、2790日、2792日、2794日、2796日、2798日、2800日、2802日、2804日、2806日、2808日、2810日、2812日、2814日、2816日、2818日、2820日、2822日、2824日、2826日、2828日、2830日、2832日、2834日、2836日、2838日、2840日、2842日、2844日、2846日、2848日、2850日、2852日、2854日、2856日、2858日、2860日、2862日、2864日、2866日、2868日、2870日、2872日、2874日、2876日、2878日、2880日、2882日、2884日、2886日、2888日、2890日、2892日、2894日、2896日、2898日、2900日、2902日、2904日、2906日、2908日、2910日、2912日、2914日、2916日、2918日、2920日、2922日、2924日、2926日、2928日、2930日、2932日、2934日、2936日、2938日、2940日、2942日、2944日、2946日、2948日、2950日、2952日、2954日、2956日、2958日、2960日、2962日、2964日、2966日、2968日、2970日、2972日、2974日、2976日、2978日、2980日、2982日、2984日、2986日、2988日、2990日、2992日、2994日、2996日、2998日、3000日、3002日、3004日、3006日、3008日、3010日、3012日、3014日、3016日、3018日、3020日、3022日、3024日、3026日、3028日、3030日、3032日、3034日、3036日、3038日、3040日、3042日、3044日、3046日、3048日、3050日、3052日、3054日、3056日、3058日、3060日、3062日、3064日、3066日、3068日、3070日、3072日、3074日、3076日、3078日、3080日、3082日、3084日、3086日、3088日、3090日、3092日、3094日、3096日、3098日、3100日、3102日、3104日、3106日、3108日、3110日、3112日、3114日、3116日、3118日、3120日、3122日、3124日、3126日、3128日、3130日、3132日、3134日、3136日、3138日、3140日、3142日、3144日、3146日、3148日、3150日、3152日、3154日、3156日、3158日、3160日、3162日、3164日、3166日、3168日、3170日、3172日、3174日、3176日、3178日、3180日、3182日、3184日、3186日、3188日、3190日、3192日、3194日、3196日、3198日、3200日、3202日、3204日、3206日、3208日、3210日、3212日、3214日、3216日、3218日、3220日、3222日、3224日、3226日、3228日、3230日、3232日、3234日、3236日、3238日、3240日、3242日、3244日、3246日、3248日、3250日、3252日、3254日、3256日、3258日、3260日、3262日、3264日、3266日、3268日、3270日、3272日、3274日、3276日、3278日、3280日、3282日、3284日、3286日、3288日、3290日、3292日、3294日、3296日、3298日、3300日、3302日、3304日、3306日、3308日、3310日、3312日、3314日、3316日、3318日、3320日、3322日、3324日、3326日、3328日、3330日、3332日、3334日、3336日、3338日、3340日、3342日、3344日、3346日、3348日、3350日、3352日、3354日、3356日、3358日、3360日、3362日、3364日、3366日、3368日、3370日、3372日、3374日、3376日、3378日、3380日、3382日、3384日、3386日、3388日、3390日、3392日、3394日、3396日、3398日、3400日、3402日、3404日、3406日、3408日、3410日、3412日、3414日、3416日、3418日、3420日、3422日、3424日、3426日、3428日、3430日、3432日、3434日、3436日、3438日、3440日、3442日、3444日、3446日、3448日、3450日、3452日、3454日、3456日、3458日、3460日、3462日、3464日、3466日、3468日、3470日、3472日、3474日、3476日、3478日、3480日、3482日、3484日、3486日、3488日、3490日、3492日、3494日、3496日、3498日、3500日、3502日、3504日、3506日、3508日、3510日、3512日、3514日、3516日、3518日、3520日、3522日、3524日、3526日、3528日、3530日、3532日、3534日、3536日、3538日、3540日、3542日、3544日、3546日、3548日、3550日、3552日、3554日、3556日、3558日、3560日、3562日、3564日、3566日、3568日、3570日、3572日、3574日、3576日、3578日、3580日、3582日、3584日、3586日、3588日、3590日、3592日、3594日、3596日、3598日、3600日、3602日、3604日、3606日、3608日、3610日、3612日、3614日、3616日、3618日、3620日、3622日、3624日、3626日、3628日、3630日、3632日、3634日、3636日、3638日、3640日、3642日、3644日、3646日、3648日、3650日、3652日、3654日、3656日、3658日、3660日、3662日、3664日、3666日、3668日、3670日、3672日、3674日、3676日、3678日、3680日、3682日、3684日、3686日、3688日、3690日、3692日、3694日、3696日、3698日、3700日、3702日、3704日、3706日、3708日、3710日、3712日、3714日、3716日、3718日、3720日、3722日、3724日、3726日、3728日、3730日、3732日、3734日、3736日、3738日、3740日、3742日、3744日、3746日、3748日、3750日、3752日、3754日、37

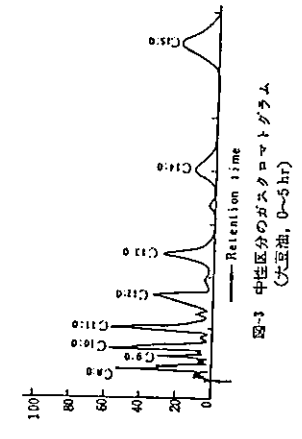
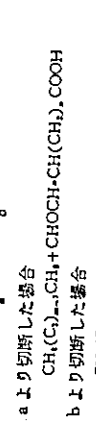


図-3 中性区分のガスクロマトグラム
(大豆油, 0~9 hr)

トグラフの結果は図-3のとおりで、 $C_9 \sim C_{18}$ の炭化水素が主成分をなしていた。カルボニル区分が少ないことについては、生成したカルボニルが環式のように酸化し、カルボキシルになるためであり、炭化水素の生成



a より切断した場合
 $CH_3(CH_2)_{n-1}CHO + CH_2=CH(CH_2)_nCOOH$
 b より切断した場合
 $CH_3(CH_2)_nCHO + CH=CH(CH_2)_nCOOH$

酸化を受ける可能性があることを考慮に入れば、 C_9 以上の炭化水素が生成されても不思議ではなく、著者はその存在を証明した。

3.2.3 加熱分解物の炭素価

著者は大豆油を強度に加熱した場合、加熱分解物を生じ、酸性物質、カルボニル物質、中性物質に分離することができるとを知ったが、この各区分の炭素価を調べた。その結果、酸性区分ではネズミは順調に生長したが、中性区分ではネズミは数日以内に死亡することを知った。著者は、中性区分が炭化水素を主成分としている事実にかんがみ、さらに $C_9 \sim C_{18}$ の飽和の炭化水素、 C_9, C_{10}, C_{11} の不飽和の炭化水素について動物試験を行った。その結果、 C_9 以下の炭化水素では、ネズミは生長を示さなかったが死亡するということはなかった。これに反して、 C_{10} 以上の炭化水素の場合には、ネズミは4日以内にことごとく死亡した。さらに投与量を減らして基本飼料 5g に試料 0.25 ml までおとすと死亡率は 1/4 となるが、生長はみられないことを知った。これらの実験結果から、著者は加熱分解物のうち、酸化生成物の分解によって生ずる炭化水素で炭素数が 10 以上のものは毒性を示すと結論した。

このほか、Bonitto¹¹⁾ はリノール酸メチルを 300°C で 10 hr 加熱し、精密分留および尿素付加法により、尿素付加単量体、非付加単量体、二量体、重合体に分離し、

と、その隣接位にフリーラジカルができる。Endres ら¹²⁾は合成トリパルミチン、2-ラウリルジパルミチン、1-オレイルジパルミチン、2-オレイルジパルミチンを空気中で 200°C に 24 hr 加熱し、0~3 hr、3~8 hr、8~15 hr、15~24 hr の揮発性分解物の組成を調べた。加熱の初期には最長のカルボニルが、24 hr 加熱後には $C_9 \sim C_{18}$ の飽和のカルボニル、メチルケトンおよびそのほかのケトンを検出した。また、カルボキシルとして $C_9 \sim C_{18}$ の脂肪酸を同定した。オレイルジパルミチンでは二量基も存在し、オレイル基の酸化分解も立証した。

戸井ら¹³⁾はオレイン酸メチルを 200°C に加熱した際の分解物を分析し、水、 $C_9 \sim C_{18}$ のアルデヒド、セミアルデヒド、 $C_9 \sim C_{18}$ の炭化水素、脂肪酸のメチルエステル、二量基、アルコールを抽出した。太田ら¹⁴⁾は大豆油を 1 hr、240°C に加熱し、分解物を捕集し、その同定を行ない、 C_9, C_{10}, C_{11} の炭化水素、1-ヘプテン、1-オクテン、構造不明のオクテン、 $C_9 \sim C_{18}$ のアルデヒド、アトロレイン、クロトンアルデヒド、メチルエチルケトンを確認した。

著者は大豆油 600 g を 1000 ml フラスコに入れ、320°C に 15 hr 加熱し、捕集して行く分解物をコールドトラップ中に捕集し、その組成の分析を行なった。酸性区分、カルボニル区分、中性区分の収量は表-4のとおりであり、抽出区分の組成は表-5のとおりであった。カルボニル区分は意外に少なく、中性区分のガスクロマト

表-4 大豆油を 320°C に加熱した際の加熱分解物の各成分の収量

酸性区分	0~5 hr	5~10 hr	10~15 hr
カルボニル区分	43%	40%	37%
中性区分	4	1.5	1.5
	53	58.5	61.5

表-5 加熱分解物抽出区分の組成

	0~5 hr	5~10 hr	10~15 hr
C_{18} 以下	18.1%	23.9%	29.1%
C_{18}	2.2	2.8	3.4
C_{17}	0.7	1.6	1.2
C_{16}	2.1	2.6	3.0
C_{15}	7.2	3.7	1.8
C_{14}	—	0.7	0.9
C_{13}	—	—	9.9
C_{12}	22.5	24.3	30.2
C_{11}	—	—	1.6
C_{10}	—	—	0.9
C_9	—	—	0.4
C_8	4.7	6.2	7.2
C_7	18.5	22.2	17.5
C_6	27.3	10.7	0.7
C_5	1.7	1.3	0.0

13) E. G. Perkins, *Food Technol.*, 10, 508 (1960)
 14) E. E. Rice, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 37, 607 (1960)
 15) R. H. Barrens et al., *Arch. Sci. Physiol.*, 2, 312, 326 (1948)
 16) 金田, 高橋区水研報, 12, 12 (1955)
 17) 松尾, 栄養と食糧, 10, 235 (1958)
 18) J. S. Andrews et al., *J. Nutr.*, 80, 199 (1960)
 19) 秋谷, 栄養
 20) 金田, 高橋区水研報, 12, 18 (1955)
 21) C. E. Poling, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 39, 315 (1962)
 22) V. Venes, B. A. J. Sedlacek, *J. Hyg. Epidemiol. Microbiol. Immunol.*, 3, 96 (1959)
 23) C. Krivt, *Am. J. Vet. Res.*, 22, 795 (1962)
 24) 福生ら, 油化学, 19, 93 (1963)
 25) 小野ら, 水産大学報告, 46, 97 (1960)
 26) J. E. Oldfield, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 40, 357 (1963)
 27) J. Hunt et al., *Poultry Sci.*, 40, 1193 (1961)
 28) H. Kaunitz et al., *J. Nutr.*, 70, 521 (1960)
 29) S. Khan, *Pakistan J. Biol. Agr. Sci.*, 3, 3 (1962)
 30) Deskwitz, *Lang. Fette-Seifen Anstrichmittel*, 64, 893 (1963)
 31) H. Kaunitz et al., *Nature*, 197, 600 (1963)
 32) H. Kaunitz et al., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 42, 770 (1965)
 33) C. D. Evans et al., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 42, 764 (1965)
 34) 金田, 栄養と食糧, 16, 211 (1963)
 35) 塚本, 栄養と食糧, 15, 221, 332 (1962)
 36) 秋谷, 栄養
 37) H. Salwine, *Food Technol.*, 12, 1114 (1962)
 38) 秋谷, 食糧研, 21, 印刷中
 39) E. W. Crampton et al., *J. Nutr.*, 43, 431, 531 (1951); *ibid.*, 49, 333 (1953); *ibid.*, 60, 13 (1956)
 40) 秋谷, 栄養と食糧, 14, 997 (1962)
 41) 秋谷, 栄養と食糧, 15, 226 (1963)
 42) L. Friedman et al., *J. Nutr.*, 73, 85 (1961); *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 38, 253 (1961)
 43) L. A. Wishner et al., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 42, 776 (1965)
 44) E. G. Perkins et al., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 42, 782 (1965)
 45) M. R. Sahasrabudhe, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 42, 763 (1965)
 46) E. W. Crampton et al., 前出, H. Kaunitz, *J. Nutr.*, 59, 577 (1955); 松尾, 栄養と食糧, 10, 4 (1958); N. V. Raju et al., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 42, 774 (1965)
 47) A. Crossbey et al., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 39, 9 (1962)
 48) J. G. Eudres et al., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 39, 159 (1962)
 49) 戸井ら, 油化学, 10, 536 (1961); 11, 508 (1962)
 50) 太田ら, 油化学, 12, 403 (1963)
 51) 秋谷, 油化学, 14, 347 (1965)
 52) 秋谷, 清水, 油化学, 14, 520 (1965)
 53) N. R. Bonitto, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 39, 29 (1962)

吸収率の測定および生長試験を行なっている。尿素非付加単量体区分は分解物が含まれている区分であるが、ネズミに対し毒性を示し、ネズミは全数死亡した。二量体の吸収率は単量体の 1/2 であり、毒性は示さなかったが下痢を起した。

4 あとがき

食用油脂は本来栄養的価値の高い食品である。しかし、酸化を受けることにより栄養的に望ましくない結果を招来する。自動酸化は、食用油脂中に天然に含まれている抗酸化剤のために、初期には進み方が緩慢であるが、誘導剤を過ぎると、連鎖反応のために加速的に進行する。P. O. V. が 100 を越したものは、使用としてはまったく不適当である。加熱酸化は、加熱温度、加熱時間、接触面積などにより炭素価は変化する。しかし、加熱により P. O. V. はすみやかに減少するから、P. O. V. の値のみから炭素価を判断するわけにはゆかない。Friedman ら¹⁵⁾はエステル化して尿素非付加部を定量化し、非直鎖単量体区分の含量から炭素価を判定することを提案している。

化学的分析によって油脂の炭素価を判定するために、上記の提案を含めて、いくつかの方法が示唆されている。しかし、現状ではどの一つをとってみても、そのみで充分という方法はなく、今後さらに研究を重ねるべき課題である。また、加熱酸化についても、水分の存在する場合は加熱酸化については、さらに詳細な研究が望まれる。

炭素価という表現のなかには、カロリ一価値、必須脂肪酸、コレステリンの問題、酸化油とタンパク質のコンプレックスなど種々の問題が含まれるわけであるが、今回は食用油脂の酸化に関連して、カロリ一価値の低下と毒性物質の生成に問題を限定した。したがって、代謝その他の問題はすべて省略した。

(昭和 40 年 10 月 7 日受理)

文 献

1) 厚生省, 39, 133 (1965) 大臣省印刷局, 東京
 2) 有精洋行油誌資料 (1965)
 3) H. Devel, "Lipids", Vol. 3, p. 833 (1957)
 4) R. T. Holman, W. O. Lundberg, J. Malkin, "Progress in the Chemistry of Fats and other Lipid", Vol. 2, p. 69 (1954), Academic Press, New York
 5) R. Swift et al., *J. Nutr.*, 21, 464 (1944)
 6) 太田, 油化学, 10, 339 (1961)
 7) 金田, 油化学, 12, 254 (1963)
 8) 金田, 油化学, 12, 541 (1963)
 9) 松尾, 油化学, 12, 361 (1963)
 10) 松尾, 油化学, 13, 631 (1964)
 11) 松尾, 栄養と食糧, 15, 69 (1962)
 12) F. A. Kummerow, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 37, 503 (1960)

むすひ

反応活性に含むカルボニル基を構造中に持つ鎖状、環状、芳香族化合物を合成して、それらの抗菌性を調べた。3-アセチル-4-ヒドロキシナフタリン、7-オクタノール-ニコワジ類から特異的にかなり強い抗菌力を示すものもあつたが、たとえば後者は金属イオンと不溶性のキレート化合物を作りやすい、というように実用性に欠けるものが多かつた。またカオキシンベンゾフェノン¹⁾は広範囲の微生物に対してかなり強い抗菌力を示すものであつたが、その効果はタンパク質によって破壊されることを認めた。

文

- 1) J. G. Horsfall: "Principles of Fungicidal Action" 79 (1956), Chronica Botanica Co. Waltham, Mass. U.S.A.
- 2) 浮田忠之進: 薬誌, 71, 234 (1951).
- 3) 堀井善一: "実験化学講座" 18, 210 (1959) 丸善書店.
- 4) K. K. Georghiou: Ind. & Eng. Chem. 49, 1067 (1957).

- 5) N. A. Dommia: C. A. 52, 3701 (1958).
- 6) C. F. H. Allen: Org. Synth. Col. III, 377 (1955).
- 7) 藤原一吉: 日化, 82, 1400 (1961).
- 8) R. L. Schriener: Org. Synth. Col. I, 200 (1948).
- 9) K. B. Rall: C. A. 50, 1794, 25216 (1955).
- 10) 佐木諭介: 特許公報, 昭29-6134.
- 11) R. Anschuetz: Ann. 369, 169 (1906).
- 12) 浮田忠之進: 薬誌, 70, 66 (1950); 72, 800 (1952); J. Am. Chem. Soc. 72, 5144 (1950).
- 13) A. Beelik: Can. J. Chem. 33, 1361 (1955).
- 14) 辰巳忠次: Bull. of the Univ. of Osaka Pref. Series 13, 53 (1952).
- 15) Perkin: Beilstein (Erste) 10, 674 (1927).
- 16) Ruheman: Ibid. 10, 676 (1927).
- 17) E. Erlenmeyer: Ber. 36, 2527 (1903).
- 18) 有機合成化学協会編: "有機化合物合成法" 第8集, 83 (1956).
- 19) M. S. Newmann: J. Org. Chem. 19, 985 (1954).
- 20) A. Gerec: C. A. 49, 2363 (1955).

食品油脂の変質に関する研究

第1報 インスタントスパゲッティによる食中毒の生物学的検討

(昭和40年11月17日受理)

三浦利之^{*)} 武藤健^{*)}
侯野景典^{*)} 宮木高明^{*)}

Studies on the Poisonous Products of Edible Oil and Fat
(1) Biological Studies of the Food Poisoning Caused by Instant Spaghetti

Toshiyuki MIURA^{*)}, Takeshi MUTO^{*)}, Kagenori MATANO^{*)}, and Komei MIYAKI^{*)}

^{*)}Department of Food Research, National Institute of Health; ^{*)}Department to Veterinary Science, National Institute of Health; ^{*)}Department Chojamaru, Shinagawa-ku, Tokyo)

To investigate the cause of the outbreak of food poisoning in March, 1965, the authors planned to feed mice with the responsible instant spaghetti or the oil extracted from it and to carry out pathological examinations with these mice. The results obtained may be summarized as follows:

- (1) Body weight of the mice of the test groups led on either the responsible instant spaghetti or other samples giving unpleasant odour dropped considerably in the following ten days. All of these test animals died in 14 to 16 days.
- (2) The mice receiving either 400 mg of the oil extracted from the responsible spaghetti or 400 mg of the oil extracted from the samples giving unpleasant odour showed a typical diarrhoea and ruffe after 24 hours and died with in 48 hours.
- (3) Histological examinations of the moribund mice demonstrated in all the cases, an acute enteritis accompanied with an atrophy in the spleen.
- (4) The acid and peroxide values of these oils were determined to characterize the toxic substance. The values for the oil of the responsible instant spaghetti were 33.0 and 118.1 and the corresponding figures for the oil of the samples with an unpleasant odour 26.5 and 105.3, respectively.

(Received November 17, 1965)

緒言

酸化変敗した油脂の毒性に関してはかなり古くから研究が行なわれ、その報告も多い。酸化変敗しやすい魚油の毒性は魚油中の過酸化物質と平行してあらわれ、高度不飽和脂肪酸の酸化に伴って生成される過酸化物質がそのおもな原因であることが確認された(1-4)。このように油脂そのものについての酸化および加熱等による毒性の追究はかなり行なわれているが、食品中に含有、混入した油脂の変質とその毒性についての検討ははなはだ少ない。

^{*)}国立予防衛生研究所食品衛生部; ^{*)}国立予防衛生研究所検査部; 東京都品川区上大崎農畜丸

一般に油は腐らない、古くなくとも使用できるものであるとする観念と油で揚げた油菓子、揚げ物類などでは食品の他の香気成分によって、しばしば油の変敗臭に気付かないことがある。

最近、インスタントラーメンの消費量は一段と増大しその生産高も年産約20億食と推定されているが、昨年6月頃より大都市を中心にその周辺各地でインスタントラーメンによると思われる食中毒が頻発している。この種の食中毒による主要症状は下痢、嘔吐、腹痛、発熱、倦怠感などの高熱状を示し、その原因とする点は下痢などの症状からインスタントラーメン中のデンプンのα化度をはじめとして、餌々の因子が考えられるが、現在ではその

主因が油脂の酸化変敗によるものであろうと推定されている。

患者は昨年3月、神奈川県下で発生したインスタン
トスバグアティーによる食中毒の疫体入手し、この食
中毒疫体および同疫体のもので変敗油特有の異常を誘
うものについて動物に投与、正常疫体との差異を比較検
討した。

実験方法

1. マウスにおけるインスタントスバグアティーの
経口投与実験

試験群は中毒疫体群、異常疫体群、正常疫体群および
対照群の4群で、1群を雌雄それぞれ5匹ずつ計10匹と
して実験を行った。対照群はマウス用のポリオニタル
飼料を投与飼育し、その他の試験群はおのの飼
料を微細粒子に粉碎後、少量の熱湯でねり固し1.5cm×
1.5cmの大きさの団子状に固め、60℃以下の温度で4時間
乾燥したものをそれぞれ経口投与し実験を行った。な
お実験に使用したマウスは DDS 系、生後4週令(体重
15g ぐらい)のものを、各試験群とも、約7日間オリ
ニタル型飼料で飼育したあと、前記を改造しより作
製した飼料で自由摂食法により飼育、体重の測定(5日
目に測定)、外観的な変化(5日目に測定)および連続
学的所見について観察を行った。また給水方法は(60~
70ml)の給水ビンを用いて1群4週令とした)1日おきに
新しい水と取りかえて与え飼料と同様に自由摂食法によ
った。

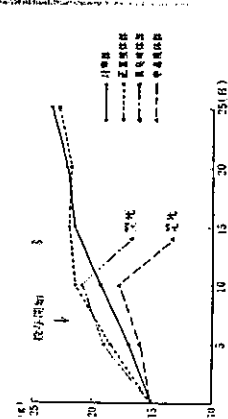
2. インスタントスバグアティーからの油の抽出
中疫疫体および異常疫体を孔さち中で細かく砕き、ソ
ックスレーン装置でルベキサンを用いて48時間抽出、さ
らに抽出液は CO₂存在下で減圧蒸留を行い、ルベキ
サンを除去し液体中に含まれる油を得た。

3. マウスに対する抽出油の急性試験
さきに述べた方法によって抽出した油をインスタン
トスバグアティー投与実験と同様に DDS 系、生後4週令
のマウスにゾンジダを用いて胃内へ1回経口投与し、その
投与を追求した。試験群は対照群、中疫疫体抽出油 400
mg 投与群、異常疫体抽出油 400 mg 投与群および 600
mg 投与群の1群とし、各群とも、雌雄各5匹ずつ計10
匹をもちいて実験を行った。飼料はマウス用のポリエン
ツァーの飼料を投与し、また給水はインスタントスバ
グアティーの飼料投与実験の場合と同じ方法によった。
マウスはあらかじめ7日間おきに飼料を飼育したあ
と、対照群は日本薬局方ワックス油(注射用)を600 mg、
中疫疫体抽出油 400 mg 群は抽出油 400 mg に対照群で
用いたワックス油を200 mg 混入して600 mg とし投与、
また異常疫体抽出油 400 mg 群も同じく抽出油 400 mg
にワックス油 200 mg を混入、さらに600 mg 群では抽出
油のみ600 mg を投与し急性毒性について投与を行なっ
た。

結果

(1) インスタントスバグアティー投与実験におけるマ
ウスの体重の変化は第1図に示したごとくであった。
中疫疫体とともに中疫疫体および異常疫体を投与飼
育したものは10日目まで高体重となり、14日目より
減少傾向が現われ、12日目に至ると歩行異常、下痢および
被毛粗剛などの症状が観察されるようになり、16日目よ
り16日目までの間に両試験群のマウスは全部死亡した。死亡
後における剖検所見は急性性的に栄養状態が悪く脾臓の質
血および腎臓、小腸および盲腸の肥厚、結腸の肥厚
などがみられた。

なお対照群、正常疫体群では第1図のごとく著しい差
異は認められなかった。各試験群における採食量は対照
群と正常疫体群との間ではほとんど差はなかったが、中
疫疫体群は対照群に比べて約半分以下(1日1匹当り2
g以下)であり、また異常疫体群については対照群1日
1匹当り4gに対して3g以下であった。



第1図 インスタントスバグアティーを投与した
マウスの体重変化

(2) インスタントスバグアティーより抽出した油の取
量は約16% (疫体90g中より14.0gの油を得た)であっ
た。またその化学的性状は疫体が少なかったもので、よく
に油の変敗の度合を知るための指標として考えられてい
る臨血、過酸化物質についてのみ、International Che-
mical Union の試験法により測定した。なお過酸化物
質については Lea 法によって行なった。
その結果は第1表のごとくであるが、臨血、過酸化物質
ともに異常に高く、中疫疫体抽出油および異常疫体抽出
油がかなりの酸化変敗を起こしていることが判明した。

第1表 マウスに投与した対照疫体および
中疫疫体抽出油の化学的性質

対照疫体抽出油	0.97	26.5	33.0
中疫疫体抽出油	1.0以下	105.8	118.1

acid value) 過酸化値 meq/kg peroxide value)

(3) マウスに対するインスタントスバグアティーか
ら抽出した油の急性試験について
1) まず体重の変化については第2図に示したように
対照群のマウス600 mg 投与群では全く変化なく体重は
高体重増加の傾向を示している。また異常疫体抽出油 400
mg 投与群では投与後一時体重の減少がみられたが、3
日頃より回復し、次第に増加する傾向にあることが観
察された。しかし中疫疫体抽出油投与群および異常疫体
抽出油 600 mg 投与群では投与後24時間経過後より、
ひどい被毛粗剛症状(第3図)と下痢症状(第4図)が
観察されるようになり、次第に死亡するものが観出し、
投与後48時間ぐらいの間に全部が死亡した。他方飼料の
1日当りの採食量は、この両群では対照のワックス油を
投与したマウスの体重変化

食脂油の性質に関する研究 (I)

February 1966

69

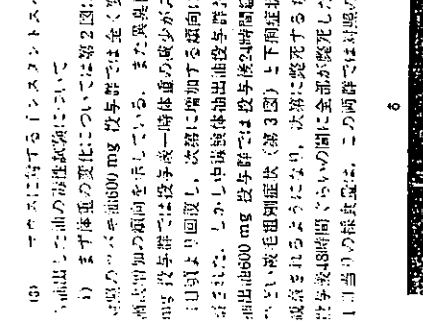
第1表 マウスに投与した対照疫体および
中疫疫体抽出油の化学的性質

対照疫体抽出油	0.97	26.5	33.0
中疫疫体抽出油	1.0以下	105.8	118.1

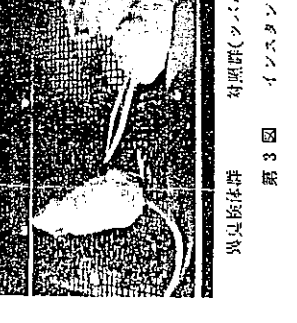
acid value) 過酸化値 meq/kg peroxide value)

(3) マウスに対するインスタントスバグアティーか
ら抽出した油の急性試験について

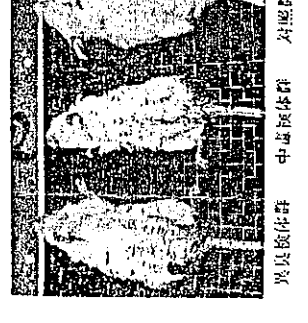
1) まず体重の変化については第2図に示したように
対照群のマウス600 mg 投与群では全く変化なく体重は
高体重増加の傾向を示している。また異常疫体抽出油 400
mg 投与群では投与後一時体重の減少がみられたが、3
日頃より回復し、次第に増加する傾向にあることが観
察された。しかし中疫疫体抽出油投与群および異常疫体
抽出油 600 mg 投与群では投与後24時間経過後より、
ひどい被毛粗剛症状(第3図)と下痢症状(第4図)が
観察されるようになり、次第に死亡するものが観出し、
投与後48時間ぐらいの間に全部が死亡した。他方飼料の
1日当りの採食量は、この両群では対照のワックス油を
投与したマウスの体重変化



第2図 インスタントスバグアティー抽出油を
投与したマウスの体重変化



第3図 中疫疫体群 対照群(ワックス油)
異常疫体群 インスタントスバグアティー抽出油を投与したマウスの被毛粗剛症状



第4図 異常疫体群 中疫疫体群 対照群(ワックス油)
インスタントスバグアティー抽出油を投与したマウスの下痢症状