

表4 白ネズミ飼育結果

飼料中のエステル	10日目		20日目		30日目	
	平均	標準偏差	平均	標準偏差	平均	標準偏差
オレイン	9 + 11.0	+ 13.1	+ 34.0	+ 43.3	+ 61.0	+ 82.1
ステアリン	8 + 14.0	+ 51.2			+ 113.5	
パルミチン	9 + 15.0	+ 40.5			+ 70.8	
ミリスチン	9 + 12.5	+ 47.5			+ 83.0	
高酸不飽和脂肪酸	8 + 7.7	+ 6.3	+ 41.0	+ 38.1	+ 85.0	+ 75.8
脂肪酸	9 + 7.0	+ 23.5			+ 77.0	
エステル	8 + 7.0	+ 44.5			+ 75.0	
平均	9 + 3.0	+ 28.5			+ 66.0	
上のエステル	9 - 3.8	(6日目死)				
脂肪酸	9 - 5.0	(7日目死)				
脂肪酸	9 - 5.0	(8日目死)				
脂肪酸	6 - 8.5	(3日目死)				

図1 オレイン酸エステル5%投与 (実験開始後27日)

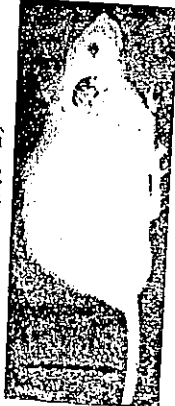


図2 高度不飽和脂肪酸エステル5%投与 (実験開始後27日)



即ち著度不飽和脂肪酸エステルはオレイン酸エステルと略々同様な栄養価を示すのに反し、これを自動酸化せしめたものは劇しい毒性を現わすことを確認した。飼育した白ネズミの状態は図1、2、3の如くである。

更に体重70g程度の白ネズミに酸化エステル5%を5%地、間隔を置いて与え、連日から投与を中止したところ、図4、5に示すような特異な外見の状態を呈し、顔の毛は脱毛し、口及び後肢ははれより、腹部にひび割れ

(70)

表5 基礎飼料組成 (%)

デンプン(米粉)	65	マッカーラム塩	3
カゼイン(エーテル抽出)	9	イースト	3
肝油	1割/日		

図6 自動酸化したイカ油を20%投与した場合

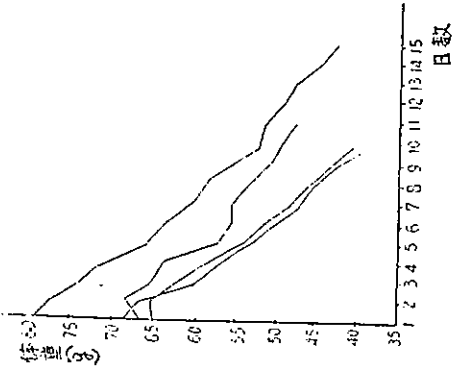
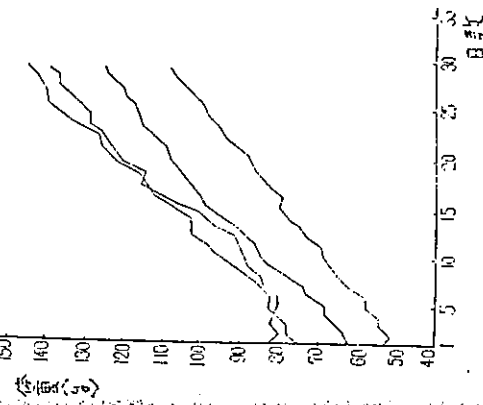


図7 イカ油を20%投与した場合



(2) 自動酸化したイカ油の毒性9)

(1) の結果から、イカ油そのものは自動酸化せしめたならば劇然な毒性を現わすであろうと推察し、表1の如きイカ油を餌に入れて高温に放置し、その自動酸化せしめたもの(過酸化物質:912mg/100g)を用いて動物実験を行な

った。白ネズミは70g前後のものを用い、表5の基礎飼料に対して、その油20%を混合投与したところ何れも10~15日に死亡した。一方酸化しないイカ油(過酸化物質:痕跡程度)を20%混合使用した場合においては良好な成長を示している。各々の場合の成長曲線は図6、7の如くである。

(3) 過酸化物質の消滅と毒性10)

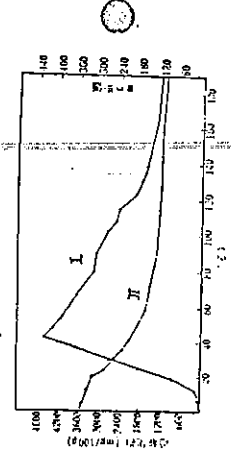
自動酸化によって高度不飽和脂肪酸エステルは劇しい毒性を現わすに至るのであるから、自動酸化による過酸化物質及びヨウ素素の変化を測定し、これらの測定と毒性との関係についての究明を行なった。過酸化物質の測定方法には種々あるが、中村(11)によって改良せられた Wheeler の方法を採用した。

イカ油から既述の方法によって得られた表6の如き状態の高度不飽和脂肪酸エステルを室温(2~18°C)で自動酸化せしめた。過酸化物質には色々の型があるが、この測定方法によって得られた過酸化物質と時間との関係は図8の如くである。

表6 高度不飽和脂肪酸エステル状態

n	ヨウ素素(μ/ス)	ケン化率(%)	イオン化率(%)	過酸化物質(mg/100g)	斑 跡
1-4815	342.1	163.6			2

図8 室温(2~18°C)自動酸化したエステル過酸化物質(I)及びヨウ素素(II)の変化



最初の2週間は比較的ゆるやかな経過を辿り、それを超えると過酸化物質は断続的に急激に増加し其最高値(過酸化物質:4400mg/100g、ヨウ素素:208)に達し、以後は分解、重合によって次第に低下する。近縁的に上昇しつつある時間の試料を5%投与した場合にはもろくも死亡するが、最高値を過ぎた過酸化物質:3112、ヨウ素素:137のものを用いても同様であった。しかもに過酸化物質:85、ヨウ素素:76.6のものにおいては死亡、重症は現われなかった。更に、30°C、100°Cにおける過酸化物質及びヨウ素素の変化を測定した。過酸化物質の最高値は前者においては2200、後者においては240程度であ

はりすべて駆死するをみた。実験終了時における試料油の過酸化物質は重積程度であった。白ネズミは外見的に汚れたマットのようになり、生存期間が長い場合はセボレアに似た状態となったものもあった。(図15, 16, 参照)

図15 250°Cに10時間加熱した加熱重合油を20%投与した場合の白ネズミ



図16 同上



図17 250°Cに10時間加熱した加熱重合油を5%投与した場合

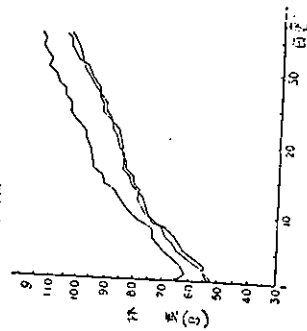


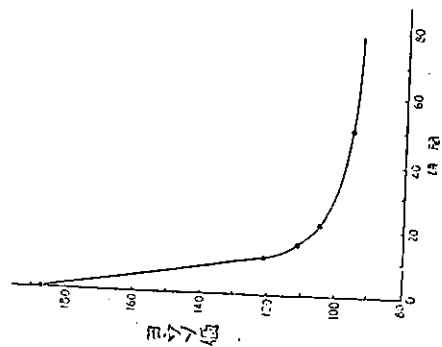
図18 250°Cに10時間加熱した加熱重合油を5%投与した場合(2)

表3の基礎飼料に、250°C、10時間加熱した加熱重合油を5%添加して白ネズミを用いて動物実験を行なった。実験終了時における試料油の過酸化物質量は基準程度であった。図17はその成長曲線であって、5%程度の増

合は悪化は現われぬ。d) 加熱重合油より環状化合物の分離(9, 20) 加熱による油層の変化については古くから多くの研究が行なわれている。外山, 土屋(20) は魚油酸化不飽和酸及びそのメチルエステルの加熱変化について研究し、反応の初期においては分子間の重合よりも、むしろ分子内の変化(環状化合物の生成)が主として起るものと考察した。記(20) は魚油酸化不飽和酸メチルエステルの加熱変化の結果、外山, 土屋と同様の推定を得、更に一分子内の反応によって生じた環状化合物と認められるエステルを分離した。

最近の研究によれば R. F. Paschke, D. H. Wheeler (20) は、リノレン酸メチルを290°C及び300°Cに加熱して得られた重合油の性状について述べ、またその中に含まれる中炭化、二炭化、三炭化などを分離し、重合による六炭化の生成などについて詳細な報告を行なっている。更に R. F. Paschke(20) はエトステアリン酸の環状化合物に関する研究の中にアラビドンは分子内Diels-Alder 縮合を行って、2つの六員環を生成すると述べている。また D. E. A. Rivett(20) はβ-エトステアリン酸メチルの加熱重合による環状化合物について研究し、赤外線吸収スペクトルによって、六炭環状化合物の生成を確認している。

図18 250°Cに、原料イカ油を加熱した場合のヨウ素値の変化曲線



加熱による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察される。炭素は環状化合物と

図19 環状構造エチルエステルを20%投与した場合

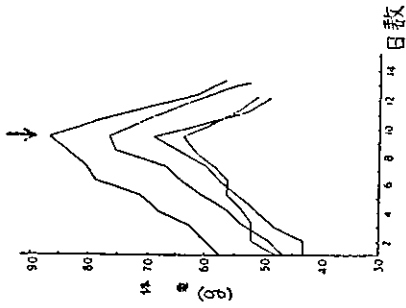


図20 直鎖構造エチルエステル20%投与の場合(2) 白ネズミを用い、直鎖構造エチルエステル20%を基礎飼料に配合投与して実験を行なった。成長曲線は図20の如くであって、何れも良好な成長を示している。以上の各実験において、実験終了時における各エチルエステルの過酸化物質含有量は極く微量であって、過酸化物質による影響は全然なかったものと認めらる。

図21 直鎖構造エチルエステルを20%投与した場合

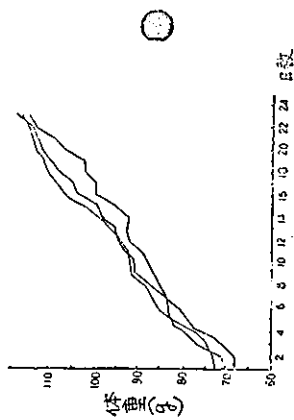
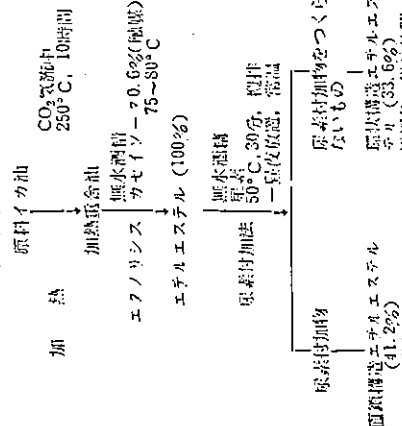


図22 空室中に、225±10°Cに10時間加熱した加熱重合油の性状(9)

以上は炭酸ガス気流中に置いて加熱した場合の試料であるが、空室中加熱の場合においては、炭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量に相当するものと考えらる。原料イカ油を容器に入れて油浴につけ、密封し、225±10°Cに10時間加熱重合せしめた(無触媒)。得られた加熱重合油の色調は褐色であって、炭素含量を増し、過酸化物質を含まない。20%程度の白ネズ

付加物をつくるが、環状構造のものとは付加物をつくらないことが知られているので(20)、尿素を用いて加熱重合油中の直鎖構造のもの、環状構造のものを分離することとを試み、各々の特性について説明することとした。なお原料イカ油を炭酸ガス気流中に置いて250°Cに加熱した場合のヨウ素値と加熱時間との関係は図18に示すごとくである。

表17 加熱重合油より尿素付加法による環状構造エチルエステル及び直鎖構造エチルエステルの分離



直鎖構造エチルエステル、環状構造エチルエステルの性状は表18に示す通りである。

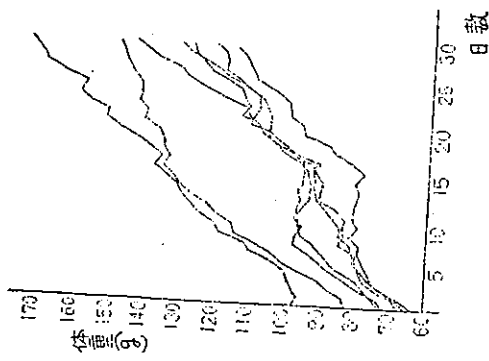
表18 直鎖構造、環状構造各エチルエステル性状

直鎖構造エチルエステル	n _D	ヨウ素値(%)		炭素化分子炭素(%)	
		1.4621	75.1	170.70	36
環状構造エチルエステル	1.5059	175.2	148.3	1.30	0
エチルエステル					

図23 環状構造エチルエステル20%または10%投与の場合(2)

体重40~50gの白ネズミを飼育してよく成長せしめた後基礎飼料(表5)に環状構造エチルエステル20%を配合して投与したところ、著しい体重の減少を起し3~4日間にすべて死亡した。白ネズミは外見的には特別な変化はなかった。環状構造エチルエステルは著しい毒性を現わすことが明らかとなった。成長曲線は図19の如くである。直鎖構造エチルエステル10%を基礎飼料に配合、白ネズミに投与したところ、いずれも5~7日間にして死亡した。

図21 菜種油を20%投与した場合



に投与すると毒性を示し、これから原液法によって分離した菜種油エチルエステルは、20%投与の場合、2~7日で、白ネズミはすべて死亡した。このように炭酸ガス気流中加熱の場合と殆んど同様であった。

死亡した白ネズミの病理的研究は、徳島大学医学部病理学教室、経方研究室、経方等によって行なわれていた。

(2) 加熱重合した菜種油の毒性(30)

加熱重合における菜種油の生成は原料油の不飽和度の高低にも密接な関係をもつと考えられる。魚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加熱重合油について実験を行なった。

a) 菜種油の性状及びそれを20%投与した場合(30) 菜種油の脂肪酸組成は二重結合1個を有するエルシン酸を主成分(56~60%)とし、オレイン酸20%、リノール酸14%、リノレン酸2~3%、飽和脂肪酸5%程度である。植物油中ヨウ素価の低いものである。実験に使用した精製菜種油は炭黄色透明でその性状は表19に示す通りである。

表19 精製菜種油性状

Table with 5 columns: nD, 菜油 (g/100g), 酸価, ケン化価, 過酸化値 (mg/100g). Row 1: 1.4733, 102.1, 0.47, 176.9, 25

この菜種油を蒸餾器中に20%混入して投与し、白ネズミによる毒性試験を行なった。図21はその成長曲線を示す。

b) 空室中にて250±10°Cに50時間加熱した加熱重合油を20%投与した場合(30)

表19の如き性状の菜種油を密器に入れて、油液につけ攪拌しつつ空室中にて250±10°Cに50時間加熱重合せしめた(無触媒)。得られた加熱重合油の色調は濃褐色であった。過酸化値を含まず、その性状は表20の如くである。

表20 加熱重合した菜種油の性状

Table with 5 columns: nD, 菜油 (g/100g), 酸価, ケン化価, 過酸化値 (mg/100g). Row 1: 1.4830, 72.5, 3.26, 172.4, 0

白ネズミを用い、表5の如き基礎飼料に加熱重合菜種油20%を混合投与して動物実験を行なった。その成長曲線は図22の如くである(内一匹だけは実験開始後20日目

(78)

図23 加熱重合菜種油を20%投与した場合の白ネズミ (実験開始後17日目)



図24 同上

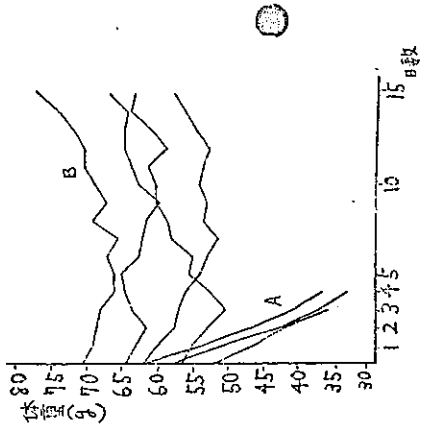


%、後者は63.3%であった。この菜種油エチルエステルを真空蒸留して、1.8~2.0mmHgにおいて175°Cまで留出し出てくる留出エステル(揮発性成分)と残留エステルとに分離した。留出エステルは炭黄色透明で、菜種油エチルエステルに対して24.7%、残留エステルは炭黄色透明で赤褐色透明、70.8%であった。

C) 各種試料エステルによる動物実験(30)

白ネズミは60g前後のものを用い、表5に示すような基礎飼料に、20%の試料エステルを加えて動物実験を行なった。リノレン酸エチルの場合によく成長するが、加熱重合リノレン酸エチルのときは、白ネズミの体重の減少を示して大体15日前後に死亡する。又留出エステル投与の場合には殆ど同じ毒性を示して3日~4日で死亡したが、外見上には特異な変化はなかった。残留エステル投与の(はいずれも観察を困難するが)留出エステルから得られた成分の重量の増加を示す(図25)。以上の結果から得られた成分を、いずれも留出エステル(揮発性成分)にあることが明らかである。

図25 留出エステル(A)又は残留エステル(B)20%投与の場合



d) 各種試料エチルエステルの性状(30)

試料エチルエステルは揮発性成分(24.7%)を示す通りであり、留出エステルはその分子量、沸点から揮発性成分であると考えられ、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つあったものが、2つに減っていると考えられる。(2つとしての計算値は166.0である)

した菜種油重合化合物にあると考えられるので、その性状、揮発性、毒性の本質を究明する目的から、構造の明らかなるリノレン酸をアーマニ油より分離してこれをエチルエステルとして、加熱重合せしめて実験を行なった。

a) アーマニ油よりリノレン酸の分離(30) 炭黄色透明、表21のような性状のアーマニ油を原料として、これをケン化、分離して脂肪酸とし、真塩酸によってリノレン酸エチルを分離し、真塩酸(1.5mmHg)して167~170°Cの留分を得た。その性状は表21に示す通りである。

表21 アーマニ油改質リノレン酸エチルの性状

Table with 5 columns: nD, ヨウ素価 (g/100g), 酸化数, 分子重量. Row 1: 1.4833, 191.8, 186.9, 0. Row 2: 1.4688, 242.5, 183.1, 302

b) リノレン酸エチルを加熱重合した重合油の性状(30) 上記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(無触媒)して加熱重合リノレン酸エチルとした。この場合ヨウ素価の変化は、242.5から187.5まで低下している。次にこの加熱重合リノレン酸エチルから必要量を加法によって、両菜種油エチルと重合した重合油を分離すると、その性状は前表は21.2

表22 各種試料エステル類の性状

試料	エステル	n _D ²⁰	n _D ²⁵	比重	凝固点(°C)	分子量
リノレン酸	エステル	1.4638	242.5	183.1	1.0	302
加熱重合リノレン酸	エステル	1.4638	157.5	170.1	6.5	
直鎖構造エラストテル	エステル	1.4692	201.5	177.4	0.4	
環状構造エラストテル	エステル	1.4891	142.5	168.6	7.3	
留出エラストテル	エステル	1.4751	159.4	171.0	7.4	293
残留エラストテル	エステル	1.4948	135.8	166.5	8.2	

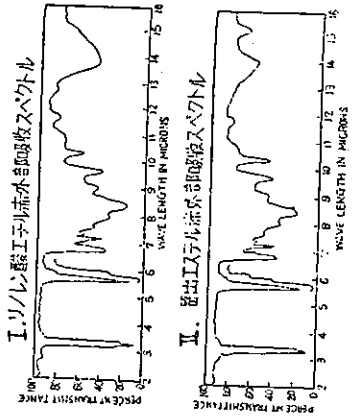
リノレン酸エステル及び留出エラストテルの赤外線吸収スペクトルは図26-I, IIの如くであった。リノレン酸エラストテルの約14 μ に見られる吸収は相当大きくこれはシス結合によるものである。天然のものは総べてシス結合であるが、異性化によって存するものと幾分異性化が起り、10.3 μ (970 cm^{-1}) にトランス結合による吸収が現われている。6 μ 近くの吸収を更に強度を高くして調べておいても、小さな吸収がただ一つであって、これはやはりシス結合に基づいたものである。IIの留出エラストテルの赤外線吸収スペクトルをリノレン酸エラストテルのそれと比較すると、シス結合による吸収は大部分弱くなっている。これは一部の二重結合の消失によると考えられる。15.2 μ (660 cm^{-1}) に新たな吸収が現われている。この吸収はイカ油から分離した高度不飽和脂肪酸エラストテルとし、加熱重合したものから得られた留出エラストテルにも認められ³⁰⁾ 又 J.A. MacDonald³¹⁾ は加熱したアマニ油をエタノールに沈したことから分離した酸素付加物をつくらない単量体はこの吸収を認めている。

この15.2 μ の吸収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小さくなくなっているが、さしたる違いはない。6 μ の近くの吸収を更に強度を高くして調べると小さい吸収が2つあるのが認められる。約6.1 μ (1650 cm^{-1}) における新たな吸収は環状化合物に起因しておるものであろう。

e) 結論

リノレン酸エラストテルを250°Cに40時間加熱して得られた加熱重合リノレン酸エラストテルから留出エラストテルを分け、これより真空蒸留によって分離した留出エラストテルは劇しい毒性を示すが、このものは分子量、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、シクロヘキセン環を有し、環外の直鎖部分に1個の二重結合をもった化合物が、この主体をなしておるであろうと推察される。

図26



(4) β -エラストステアリン酸エチル・ α -アクロレイン付加物の合成とその性状³⁰⁾
 a) β -エラストステアリン酸エチル・ α -アクロレイン付加物の合成³¹⁾

表23-I のような環状の樹脂 (淡黄色透明) を J. S. Hoffmann 等の方法³²⁾ によって異性化した改質法によってケン化、分解して β -エラストステアリン酸を得た。これを精製したものは m.p. 70~71°C であって、その赤外線吸収スペクトルは図27-I の通りである。このスペクトルは J. S. Hoffmann 等の測定しているもの³³⁾ と全く同様であった。これをエチルエステルとし、後、真空蒸留 (2mmHg) を行ない、193~196°C の留分を得た。その性状は表23-II に示す通りであり、理論値とよく一致し、その赤外線吸収スペクトルは図27-II の通りである。

三原、倉田³⁰⁾ は β -エラストステアリン酸とアクロレインの付加二関する研究を行っているが、ほぼ同様の方法によって、表24 に示すように β -エラストステアリン酸エチルとアクロレインの付加反応を行なった。

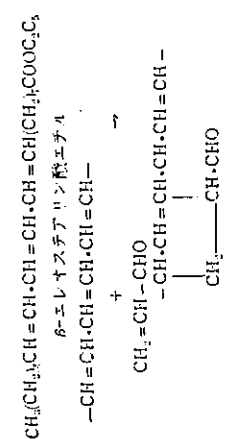
表23 試料の性状

試料	油	n _D ²⁰	比重	凝固点(°C)	分子量
I	原料樹脂	1.5063	173.7	194.2	5.4
II	β -エラストステアリン酸エチル	1.4892	165.5	182.2	301 (306)
III	β -エラストステアリン酸エチル・ α -アクロレイン付加物	1.4847	139.8	153.6	367 (362)

注 () 内は理論値を示す。

3 回目の真空蒸留の留分 II は断崖黄色透明であって、ニトロプルニウムとピペリジンの混水溶液を用いての α -アクロレインの痕跡も含まれていないことを確認した。付加物の性状は、表23-II に示すように理論値とよく一致しており、赤外線吸収スペクトルは図27-II の通りであった。

β -エラストステアリン酸は共役二重結合を3つももち、すべてトランス結合をなしている。Diels-Alder 反応によって α -アクロレインを付加して、つぎのようにシクロヘキセン環を形成する。



付加物の赤外線吸収スペクトルを β -エラストステアリン酸エチル A のそれと比較するとつぎのような差がみられる。 β -エラストステアリン酸にみられる共役トランス二重結合による10.1 μ (990 cm^{-1}) の強い吸収が α -アクロレイン付加によって、ほとんど消失し、その代りに10.3 μ (970 cm^{-1}) にトランス二重結合による吸収が現われている。また、3.7 μ (2700 cm^{-1}) に α -アクリルと β -アクリルによる吸収、15.2 μ (660 cm^{-1}) にシクロヘキセン環による吸収がみられる。

ここに得られた物質は、赤外線吸収スペクトル及びその性状よりして、 β -エラストステアリン酸と α -アクロレインが、前記のように付加したものと認められる。

b) β -エラストステアリン酸エチル・ α -アクロレイン付加物、10%投与の場合³⁴⁾

表25の基礎飼料に、この付加物を10%混合して、体重60g前後の白ネズミに投与、動物実験を行なったところ、図28の成長曲線にみられるように、いずれも体重の減少をつづけて4~6日にしてすべて死亡した。この付加物は白ネズミに對して劇しい毒性を示す。前述した毒性の主な原因は環状単量体であることが、この実験により明らかにされたであろう。

表25 基礎飼料組成 (%)

チエーン (米粉)	75	1	3
サゼン (ニステリン)	9	1	1
マツカケ	3	1	1

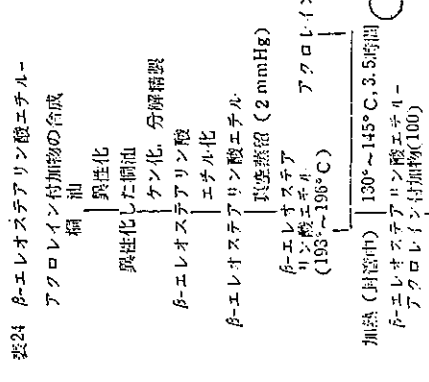
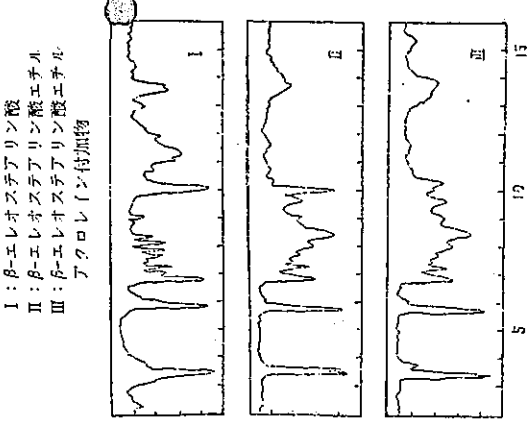
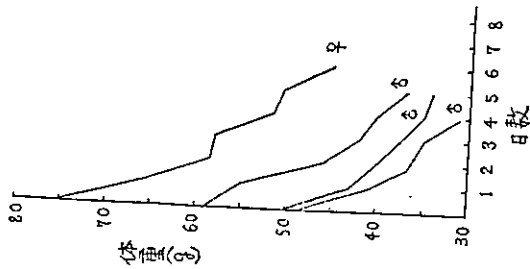


図27 各種試料赤外線吸収スペクトル



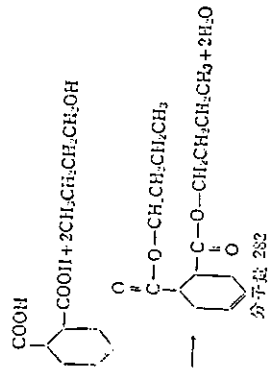
WAVE LENGTH IN MICRONS

図28 β-エロオステアリン酸エチルエステル-アロクロレイン付加物10%投与の場合



(5) シクロヘキセンデカルボン酸-ノルマルアブノールエステルの高性³⁵⁾
 シクロヘキセンデカルボン酸及びノルマルアブノールを用いて、シクロヘキセン環をもち、加熱重合し、ノレン酸エチルより分離した環状単量体とはほぼ同じ程度の分子量を有する化合物を合成して、これを自白オキシミに与えて動物実験を試みた。

a) エステルの合成とその性状³⁶⁾
 4シクロヘキセン1,2-ジカルボン酸とノルマルアブノールを常法によって下式の如くエステルとした。



得られたエステルは充分乾燥後、二回管状蒸留を行なって160~165°C/5mmHgの部分をとった。このものは無色透明であって、表26の如き性状を示し理論値とよく一致している。

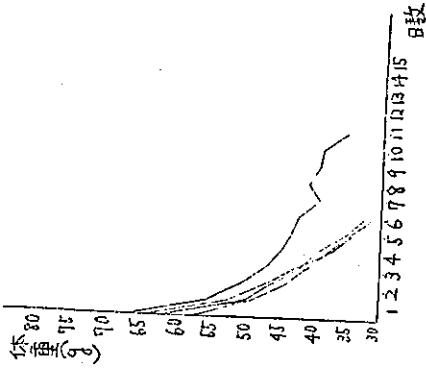
表26 4シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸-ノルマルアブノールエステル性状

項目	値
融点(°C)	90.1 (90.1)
沸点(°C)	398.7 (398.0)
密度(g/cm ³)	1.2
折光率(n _D ²⁰)	1.4593

()内は理論値を示す。

このエステルは分子内にシクロヘキセン環を有しその分子量は加熱重合し、ノレン酸エチルより得られた環状単量体とはほぼ同じであり、性状より考え原料として用いたものを含まないことが認められる。ノルマルアブノールを自白オキシミに20%投与した場合においてはよく成育す

図29 シクロヘキセンデカルボン酸-ノルマルアブノールエステル20%投与の増重



ることが報告されている³⁹⁾。
 b) エステル20%投与の場合³⁸⁾
 このエステルを、表5に示すような基礎飼料に20%配合し、60g前後の白ネズミに投与して動物実験を行ったところ、図29にみるごとく体重の著しい減少を示していずれも喪失した。

(6) 結晶

油懸液に不飽和度の高い油脂を高温に加熱して得られた加熱重合油は結晶を示し、加熱重合油をエタノールに溶解し、原液を用いて溶液精製したものと同程度のものに分離して検討すると、毒性の定性は原液精製のものに似ていた。加熱による環状化を更に究明するため、ノレン酸エチルを加熱重合したものから、原液の動物実験で認めない環状構造のものを分け、次にこれを管状蒸留して1.8~2.0mmHg, 173°Cまでで留出する部分と残留した部分とに分けて検したところ、留出エステルは著しい毒性を示し、残留エステルの毒性はそれに比して余程弱

かった。留出エステルは主として環状単量体 (cyclic monomer)よりなることを考察される。

その分子構造、赤外線吸収スペクトル等を測定した結果から、シクロヘキセン環を有し、副鎖に二重結合1個を有する構造のものが、この環状単量体の主体をなしているように推察された。

β-エロオステアリン酸エチルとアロクロレインを用いて、シクロヘキセン環をもち副鎖に1個の二重結合を有する化合物を合成し、4-シクロヘキサ-1,2-ジカルボン酸とノルマルアブノールのエステルを造って自白オキシミによる動物実験を行なったところ、剛しい毒性を示し、7日以内に兩れも喪失した。

これらによって環状単量体が毒性の主体であることを確認することができた。環状構造化合物による毒性の病理解説は徳島大学医学部病理学教室、松方新によって行なわれている。

文 献

1) 尾崎: 農化, 2, 10, 845(1926); 3, 977, 1201 (1927); 8, 128(1932)
 2) R. H. Barrens et al.: Arch. Sci. Physiol., 2, 313, 226 (1948)
 3) R. T. Holman: Archives Biochem., 21, 51 (1949); 26, 88(1950)
 4) H. Kaunitz: J. Nutrition, 46, 151 (1952)
 5) F. Bernheim et al.: Archives Biochem. Biophys., 38, 177 (1952)
 6) 金田: 生研: 日本誌, 19, 171 (1953)
 7) 松尾: J. Biochem., 41, 481 (1954)
 8) 外山, 土屋: 工化, 28, 963 (1925)
 9) 松尾: 本誌, 10, 255 (1958)
 10) 松尾: J. Biochem., 41, 617 (1954)
 11) 中村: 工化, 40, 442 (1937)
 12) 松尾: 北学の領域, 11, 970 (1957)
 13) E. W. Crampton et al.: J. Nutrition, 49, 333 (1953)

14) 松尾: 生化: 29, 769 (1958)
 15) 金田, 杉井, 石井: 日本誌, 20, 50 (1954)
 16) 松尾: 生化, 29, 773 (1958)
 17) 緒方, 天竹, 前野, 北川, 武永, 秋山: Tokushima J. Exp. Med., 2, 150 (1955)
 18) 杉井, 橋本, 加藤: 本誌, 3, 155 (1951)
 19) 栗, 金田, 石井: 日本誌, 16, 329 (1951)
 20) H. Kaunitz et al.: J. Nutrition, 55, 577 (1955)
 21) 土屋: 日本栄養食糧学会, 第15回総会(徳島)発表 (April, 1961)
 22) 秋谷: 本誌, 14, 71 (1961)
 23) 松尾: 生化, 29, 885 (1958)
 24) 外山, 土屋: 工化, 32, 138 (1929)
 25) 紀: 工化, 33, 152, 905, 912, 1299 (1930); 理研報, 10, 201, 205, 748 (1951)
 26) R. F. Paschke, D. H. Wheeler: J. Am. Oil Chemists Soc., 26, 278 (1949)
 27) R. F. Paschke: J. Am. Oil Chemists Soc., 32, 473 (1955)
 28) D. E. A. Rivett: J. Am. Oil Chemists Soc., 33, 635 (1956)
 29) W. Schlenk: Ann. Chem., 565, 204 (1949)
 30) 松尾: 本誌, 12, 118 (1959)
 31) 松尾: 本誌, 12, 206 (1959)
 32) 松尾: 本誌, 9, 57 (1960)
 33) J. A. MacDonald: J. Am. Oil Chemists Soc., 33, 394 (1956)
 34) 松尾: 本誌, 81, 469 (1960)
 35) J. S. Hoffman et al.: J. Am. Oil Chemists Soc., 33, 338 (1957)
 36) 三好, 岩田: 日本誌, 63, 1158 (1912)
 37) F. Feigl, "Spot Tests in Organic Analysis" 5th Edition, p. 387 (1956) (Elsevier Publishing Co., New York.)
 38) 松尾: 本誌, 12, 210 (1959)
 39) 尾崎: 食料衛生部研究報告, 10, 185 (1955)
 40) 緒方: 日本栄養食糧学会第15回総会(徳島)原稿の栄養シンポジウム報告会一部発表。(April, 1961)
 (成蹊大学化学教室)

65) V. Vahouny et al., *Am. J. Physiol.*, **198**, 881-3 (1959)

66) B. Bronte-Stewart, A. Antonis, L. Eales, J.F. Brock, *Lancet*, **270**, 52 (1956)

67) A. Keys, J.T. Anderson, F. Grande, *ibid.*, **271**, 959-66 (1957)

68) J.T. Anderson, A. Keys, F. Grande, *J. Nutrition*, **62**, 421-44 (1957)

69) H. Malmbrogs, G. Wignand, *Lancet*, **273**, 1-7 (1957)

70) E.H. Ahrens, Jr., W. Insull, Jr., J. Hirsch, W. Stoffel, M.L. Peterson, J.W. Farquhar, T. Miller, H.J. Thomsson, *ibid.*, **1**, 115-9 (1959)

71) D.M. Hegsted, S.B. Andrus, A. Gotsis, O.W. Portman, *J. Nutrition*, **63**, 275-88 (1957)

72) R. Okey, M.M. Lyman, A.G. Ibaris, B. Einset, W. Hain, *Metabolism Clin. and Exptl.*, **8**, 211-55 (1959)

73) B.E. March, J. Diehl, *J. Nutrition*, **68**, 105-110 (1959)

74) J.D. Wood, *J. Fish. Res. Board Canada*, **17**, 909-12 (1960)

75) J.D. Wood, J. Biely, *Nature*, **185**, 473-4 (1960)

76) R. Nicolajsen, R. Regard, *J. Nutrition*, **71**, 259-307 (1961)

77) A.P. DeGroot, S.A. Reed, *Nature*, **183**, 1191 (1959)

78) J.D. Wood, *Canadian J. Biochem. and Physiol.*, **38**, 879-87 (1960)

79) L.J. Kinley, R.F. Krause, *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, **102**, 353-55 (1959)

80) R. Okey, A. Harris, G. Scheier, M.L. Lyman, S. Yett, *ibid.*, **108**, 198-200 (1959)

81) 金田, *日本産学誌*, **29**, (4) (1963)

82) D.W. Peterson, *Am. J. Clinical Nutrition*, **6**, 614 (1958)

83) M.J. Fahrvench, H.V. Lewry, B.A. Riggard, C.W. Dunnett, J.C. Saunders, E. Lourie, J. Biedinger, J.M. Kueserger, W.C. Grant, T.H. Jules, *Circulation*, **18**, 491 (1958)

84) J.H. Lehmann, B.M. Bennett, *ibid.*, **18**, 747-8 (1958)

85) A.H. Levere, R.C. Bozian, G. Craft, R.S. Jackson, C.F. Wilkinson, Jr., *Metabolism*, **7**, 338-48 (1958)

86) P. Kuegi, F. Koller, *Helv. Med. Acta*, **24**, 392-7 (1957)

87) H. Duonellos, A.J. Valkema, J.J. Speelman, *Ned. Tijdschr. Geneesk.*, **102**, 1149-54 (1958)

88) J.T. Leebert, D.C. Browne, G. McHardy, H.E. Gradie, *J. Louisiana State Med. Soc.*, **110**, 309-6 (1958)

89) L.E. Meitzer, A.A. Bockman, G.H. Derryman, *Am. J. Med. Sci.*, **236**, 595-602 (1958)

90) F. Reiss, L. Jaimovich, *Dermatologica (Basel)*, **117**, 393-401 (1958)

91) K.G. Berge, R.V.P. Ashor, N.W. Barber, M.H. Power, *Am. Heart J.*, **58**, 849-53 (1959)

92) J.E. Reeves, *Am. Practitioner Dig. Treatment*, **10**, 1193-7 (1959)

93) J.A. Kaufmann et al., *Southern Med. J.*, **53**, 468-72 (1960)

94) L. Breslaw, *Am. J. Med.*, **25**, 487-96 (1958)

95) *Nutrition Rev.*, **18**, 174-5 (1960)

96) E.R. Diller, C.L. Rose, O.A. Harvey, *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, **104**, 172-6 (1960)

97) K.A. Meshcherskaja, G.P. Borodina, N.P. Koroleva, F.I. Litvak, L.A. Astrovskaja, *Farmakol. Toksikol.*, **22**, 534-40 (1959)

98) W.C. Grant, *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, **104**, 45-7 (1959)

99) G.F. Lambert, J.P. Miller, R.T. Olsen, D.V. Frost, *ibid.*, **97**, 544-9 (1958)

100) J.A. Wilkens, S. African, *Med. J.*, **32**, 85 (1958)

101) A. Giotti, F. Buffoni, *Bull. soc. ital. Biol. Sper.*, **34**, 1372-5 (1958)

102) F. Buffoni, *Arch. ital. sci. Surmacol.*, **9**, 139 (1959)

103) H. Schön, N. Hennings, *Dent. med. Wochschr.*, **84**, 1383-50 (1959)

104) H. Schön, *Nature*, **184**, 1872-3 (1959)

105) S. DiBella, *Minerva med.*, **11**, 239-73 (1959)

106) H. Schön, P. Engelhardt, *Azencimittel-Forsch.*, **10**, 491-6 (1960)

107) M.M. Best, C.H. Duncan, *J. Nutrition*, **65**, 169-81 (1959)

108) D.C. Herting, P.L. Harris, *Federation Proc.*, **19**, 18 (1960)

109) L. Swell, E.C. Trout, Jr., H. Field, Jr., C.R. Treadwell, *J. Biol. Chem.*, **234**, 2386-9 (1959)

110) L.W. Dunham, R.E. Fortner, R.D. Moore, H.W. Culp, C.N. Rice, *Arch. Biochem. Biophys.*, **82**, 50-61 (1959)

111) C.R. Treadwell, L. Swell, *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, **108**, 810-3 (1961)

112) H. Werbin, L.L. Chaikoff, E.E. Jones, *J. Biol. Chem.*, **233**, 1629-33 (1959)

113) D. Kritchevsky, E. Staple, M.W. Whitehouse, *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, **106**, 704-8 (1961)

114) M. Korzenovsky, C.P. Walters, O.A. Harvey, E.R. Diller, *ibid.*, **105**, 300-5 (1960)

115) F. Grande, S. Wada, *Federation Proc.*, **20**, 96 (1961)

116) R. Bronte-Stewart, *ibid.*, **20**, 127-34 (1961)

117) M. Kokatnur, N.T. Rond, F.A. Kummerow, H.M. Scott, *J. Nutrition*, **64**, 177-84 (1958); *Circulation Res.*, **6**, 424 (1958)

118) A.W. Moyer, D. Kritchevsky, J.B. Logan, H.R. Cox, *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, **97**, 736 (1958)

119) T. Nishida, F. Takemasa, F.A. Kummerow, *Circulation Res.*, **6**, 194 (1958)

120) G.A. Leveille, H. Fisher, *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, **89**, 679 (1958)

121) G.A. Leveille, A.S. Feigenbaum, H. Fisher, *Arch. Biochem. Biophys.*, **88**, 67 (1960)

122) R. Olson, J.R. Jablonski, E. Taylor, Natl. Vitamine Foundation, Nutrition Symposium Ser, 1958 (16)

123) J. Stamler, R. Pick, L. Katz, *Circulation Res.*, **6**, 442-6 (1958)

124) G.R. Walker, E.H. Morse, V.A. Overley, *J. Nutrition*, **72**, 317-21 (1960)

125) M.G. Kokatnur, F.A. Kummerow, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **36**, 208-50 (1959)

126) G.V. Mann, S.B. Andrus, A. McNally, F.J. Strue, *J. Exptl. Med.*, **48**, 195 (1953); *Am. J. Clin. Nutrition*, **8**, 491 (1960)

127) J.S. Seidel, N. Nath, A.E. Harper, *J. Lipid Res.*, **1**, 474 (1960)

128) D. Johnson, Jr., G.A. Leveille, H. Fisher, *J. Nutrition*, **68**, 367 (1958)

son, C.A. Slanetz, *ibid.*, **52**, 467 (1954)

141) R.E. Alfin-Slater, L. Aftergood, A.F. Weil, H.J. Deuel, Jr., *Arch. Biochem. Biophys.*, **52**, 180 (1954)

142) H.R. Mahler, *J. Biol. Chem.*, **208**, 13 (1954)

143) J.L. Gaylor, R.W.F. Hardy, C.A. Baumann, *J. Nutrition*, **70**, 297-301 (1960)

144) R. Altschul, A. Hofer, *Arch. Biochem. Biophys.*, **73**, 420-4 (1958)

145) H.L. Mayfield, R.R. Roehm, *J. Nutrition*, **64**, 571-86 (1958)

146) H. Dam, G. Kristensen, G.K. Nielsen, E. Sandergaard, *Acta Physiol. Scand.*, **44**, 67-9 (1958)

147) G. Gould, R.P. Cook, "Cholesterol" (Chemistry, Biochemistry and Pathology), Academic Press Inc., New York, p. 295 (1958)

148) G. Konutake, R.B. Alfin-Slater, *J. Biol. Chem.*, **230**, 91-6 (1958)

149) W.J. Lessow, N. Brot, I.L. Chaikoff, *J. Lipid Res.*, **3**, 307-14 (1962)

150) J. Avigan, D. Steinberg, M. Perman, *ibid.*, **3**, 216-21 (1962)

油脂の加熱による変性

松 尾 登

成城大学工学部化学教室 (武蔵野市吉祥寺)

Denatures of Oils and Fats by Heat Treatment

Noboru MATSUO

Dept. of Industrial Chemistry, College of Engineering, Seikei University

油脂の栄養価の問題は多くの立場から広く論じられて
いるが、近時特にその酸化または加熱による栄養価の低
下および毒性についてこの研究が調査に行なわれ、食用
油脂の製造、食品中の油脂との関係においても非常に関心が
られるに至っている。

油脂および脂肪の自動酸化、加熱による酸化および
重合、特にそれらの場合における構造変化は多くの複雑
な問題を含んでおり、一方栄養価、毒性についての究明
に当たっては、微妙な生体機能を対象とするために難解
な問題が多い。

ここ 10 年ほどの間に行なわれた研究成果を広くまた
はその一部をまとめたものとしては、Melnick¹⁾, Ano-
nymous²⁾, Custod³⁾, Holman⁴⁾, Deuel⁵⁾, 金田⁶⁾, Per-
kins⁷⁾, Rao⁸⁾, 私尾⁹⁾ らのものがあるが、本誌において
は、中心を加熱した場合に置いて、その変性と栄養価
および毒性の問題を記し、あわせて加熱油脂と飼料との関
係の論文についても抄録して置くこととする。

1 加熱油脂の栄養価

油脂を加熱した場合の栄養価の低下、毒性については
数多くの論文が発表されている。加熱の方法も、空気
中、真空、窒素雰囲気下といういろいろであるから、それらをす
べて合めて、順次記してみる。

Holman⁴⁾ は、豚脂やヤシ油を 300°C に加熱したも
のは毒性を現わすが、これは長鎖のカルボニル化合物の
生成によるのであろうとし、Morris¹⁰⁾ は 300°C に 2 hr
加熱した豚脂を白ネズミに与えたところ、体重の減少を
きたし成長が阻まれたと報告している。Roy¹¹⁾ は豚脂、
菜花油などを加熱すると、加熱温度の上昇とともに、
その消化率が低下することを明らかにし、Lassen¹²⁾
は 20°C の肉油を 250°C に加熱した場合、その重合度
率は低下し、栄養価が劣るとして、Lassen¹³⁾ は
松井¹⁴⁾ は動物油およびその加工製品の栄養価について
研究を行ない、重合ナガサス油は給与量 20% で相当の

これら多くの報告をみる場合に、油蒸の構成成分の種類、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、蒸気相組成、蒸気などのすべての点から比較検討しなければならぬことはいうまでもない。

(1) 油蒸を加熱する場合、200°C 前後と、250°C 以上とでは変化による差があること、(2) リノール酸とリノレン酸とでは加熱による揮発による差があること、(3) 酸化を伴う加熱の場合と空気を遮断した加熱の場合と、(4) グリセロールの加熱と脂肪酸の分離して同条件下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みるべきであらう。以後報告者が魚油、植物油などについて行なった研究結果に多くの研究者の報告をおり入れて述べることとする。

2 低温加熱の場合

Kaunitz らの初期の報告によれば綿実油を 95°C に、200-300 hr 空気を通しつづつ加熱したものは毒性を有することを認め、この加熱した綿実油の毒性はたぶん生成した化合物によるのではなく、蒸気生成物によるものであろうと述べている。自動酸化物の毒性の本質は過酸化物によることは、すでに知られた事実であり、また過酸化物による、過酸化生成物および分解に対する温度の影響はきわめて大きく、高度不飽和脂肪酸エステル類の自動酸化物においては、室温(0-18°C)では濃度 4400 mequiv/100g まで上昇したのに対して、30°C では 2300、100°C では 240 程度であった。また魚油(イカ油)を空気で 180°C に加熱した場合、90 min 後には、その過酸化生成物は濃度 23 となり、150 min 後には 0 となる。230°C に加熱しては過酸化生成物は上昇をみない。Kaunitz の場合においても、95°C 程度に加熱しては上がらなかったとみてよいであらう。蒸気生成物が原因であるとすれば、綿実油よりも不飽和度の高い魚油を用い、酸素の影響を除いて、炭酸ガス気流中で行なって究明すれば、これを解明しうるのであろうと考へ、魚油(イカ油)を用いて、炭酸ガスをはけしく通しつづつ、95°C に 120 hr 加熱(無酸素)を行なった。ヨウ素価の低下は 2.3% 程度であった。これを基礎資料に 20% まで混合し、白ネズミによる動物実験を行なった。

成体雄白ネズミに比べていくぶん劣るけれども死亡する 30 日目ころまで平坦となった。新鮮なナクネ油を同様な基礎資料に 20% 混合し、投与した場合は、一部のものの成長曲線は、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のみがみられた。ナクネ油は炭酸ガスの多いエサを生成成分としていたが、エサ中に含まれる成分の多くは、また Deuel の報告によれば、綿実油、パルメ

留、溶剤抽出を行なった。これらの操作によって、分子重(ラステ法) 692-1600 範囲の数種の重合留を分離することができた。分析の結果によれば、それらの留分は飽和度が高く、その蒸気は水蒸気、カルボキシル基の形であろうと考えられる。これらの留分は芳香族化合物であったものについて、ベンゼン核の蒸気相外吸収スペクトルによって検討したが、特有な吸収は見られなかった。動物実験の結果は尿系付加物をつくらないものから得られた尿系付加物をつくらないものは、新鮮な日くろいで濾した尿系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様な体重増加を認めたと述べている。

Alfin-Slater らは大豆油、綿実油、豚油を 320°C に 70-100 min 加熱した場合(このときヨウ素価は 6-10% 低下した)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くならざる影響はほとんどなかったという。

さらに食用油類の製造または実際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。

ごく最近国内においては土屋¹⁾、秋吉²⁾、梶木³⁾ 等によりによる研究発表とされている。土屋はナクネ油を 230°C に 48 hr 通気加熱を行ない過酸化物を介して後、尿系付加物を行なった尿系付加物をつくらない部分を生ずる。これをメチルエステルとして尿系留を行なった。その結果は尿系留部分の毒性の強いことを認めている。秋吉は酸化の程度を以てトリノレン、大豆油、アマニ油を 200°C に 2 hr 加熱したものは、ヨウ素価の低下は 10% 以下であり、毒性の差はなかったこと、ナクネ油を 200°C に 12 hr 加熱したところ尿系留の低下がみられたと報告している。またトリノレン(230°C、2 hr)、アマニ油(20-230°C、7-24 hr)、酸化アマニ油(300-320°C、1 hr)をカプソリンの条件下に加熱した場合の性状と尿系留の変化を検討した結果、尿系留は相当量の性状と尿系留の増加に付随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過酸化生成物のうちには、単体でしかも大分子量を有しないものが含まれていると述べている。

梶木³⁾は大豆油を 170°C に 70 hr 加熱した後、基礎資料に 10% 混合し、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 100% ずつ、白ネズミには 50% ずつ)とを比較し、ピリドキシンおよびナイアシン添加が効果的であったことを認めたが、要収量の高い油の場合にはその効果はなかったと報告している。

Johnson, Kummerow らはトウモロコシ油を 200°C で空気を通しつづつ 24 hr 加熱したものは、白ネズミの成長を非常に低下させること、同じ条件下では、マーガリンの場合はその作用が弱く、バターでは影響がなかった。加熱トウモロコシ油を与えることにより、作用が永久的のものに代わることが判明した。加熱したトウモロコシ油、マーガリン、バターはいずれも過酸化生成物は、20 mequiv/kg 程度の微量であった。この成長が低下するのは、たぶん酵素の作用が抑制され、あるいはビタミンが破壊される結果であらうとしている。

Johnson, Kummerow らはトウモロコシ油を 180°C に 8-48 hr 空気を通しなから加熱したものをを用いて多くの実験を行なっている。加熱時間とヨウ素価(I.V.)の変化、尿系と付加物をつくらないもの(N.U.A.)の割合、尿系と付加物をつくらないものを原料に 10% 混合し、投与した場合の体重増加と、同量の原料トウモロコシ油を与えたときの体重増加との比(G.R.)は下表のようであった。

表-1 トウモロコシ油の加熱(180°C)による組成変化

	I.V.	N.U.A. %	G.R.
原料トウモロコシ油	124	6.0	1.00
8 hr 加熱油	115	18.2	0.89
16	108	29.3	0.81
24	101	38.7	0.74
48	92	47.0	0.71

ヨウ素価の低下は尿系留の低下とは平行しなかった。8 hr 以後では尿系留の急激な低下があり、このことからヨウ素価の低下は尿系留の低下の指標にならない。G.R. の低下は最初の 24 hr が非常に大きく、後の 24 hr はそれほどではなかった。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、24 hr 加熱油は、新鮮なトウモロコシ油または 8 hr 加熱油に比べて、非常に劣っていることが明らかとなった。この原因の一つは電台物は分解がよく行なわれないためによるのであろうという。Wenstein, Wynne は尿系留の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たためであらうといっているが、Kummerow として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 らはトウモロコシ油を 200°C に 48 hr 空気を通しつづつ加熱したものをケン化、エステル化して得られたメチルエステルを用いて、尿系付加物、分子蒸

毒性を示し、白ネズミは 3 週間前後で大脳死を発生させ、および 10% 以下に低下すれば、外観的徴候を発生せず、熱源として相当利用されることを認めている。

梶木³⁾の報告は油の尿系留を強酸した結果によれば、(1) 油中に不飽和度を補償して加え、200°C で 48 hr 炭酸ガスを吹き込みつづつ加え、白ネズミはかならず死亡した。Frahim らは 280°C で 8 hr 加熱した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、その毒性を明らかにした。Raju および Rajagopalan は空気で 270°C に加熱した花生油、ゴマ油、ヤシ油を 15% 混合した油料により、白ネズミを飼育したところ、飼料の摂取がへり、肝臓重量や腎臓重量が増加し、またこの加熱油を 80% 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油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 らは精製した綿実油を 95°C で 200-300 hr 空気を通しつづつ加熱したものを飼料に 15%-20% を混合し、白ネズミに投与すること、並し体重の減少を認め、3 週間以内に死亡することを認めた。また上記同様にして処理した綿実油、綿実油および 180°C に 80 hr 加熱した水蒸気植物油を分子蒸留にかけ、275-300°C までに留出し、尿系留部分を、基礎飼料に 20% 混合して白ネズミに与えたところ、半飽和状態を呈し、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うるようになり、4-7% 投与では十分な抵抗性を示したが、成長は劣っていた。もしその投与を中止すると回復を示す。組織的障害は全無見られなかった。尿系留の毒性は、尿系留と綿実油の場合を比較すると、綿実油の方が著しく、留出部分は新鮮な油に比べて成長は劣る原因は過酸化生成物による、重合の結果であらうと報告している。

Aaes-Jørgensen らは加熱重合したニリン油を基礎飼料に 7% 混合して白ネズミに与えたところ、成長は正常ではなく、28% 混合投与した場合は、14 日間に死亡するをみた。

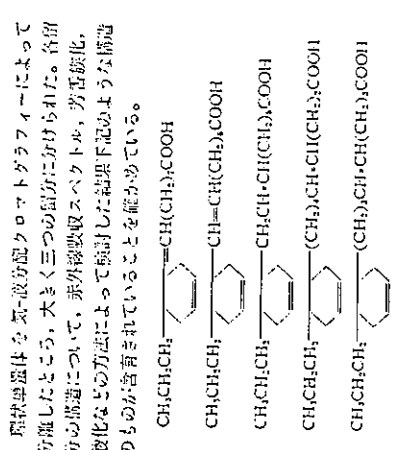
Crampton らは油蒸の加熱重合によって生じた化合物およびその尿系留、毒質についての数多くの研究を行なっている。

加熱重合したアマニ油をエタノールに抽出してエタノール抽出物となし、これを尿系留および真空蒸留によって分離した。尿系付加物をつくらない部分の真空蒸留によって尿系留を分離した。これは白ネズミに対して毒性を示し、その毒性は 2.5-10% 程度尿系留に配合して与えることによっても認められ、一方尿系留と付加物をつくる道徳性のあるものは、原料から得られたエサ

ス結合による吸収は少し大きくなってきているがさきさきしたる強いはない、6.μ の近くの吸収をさらに強度を高くして測くとより大きい吸収が二つ見られる。約 6.1 μ (1650 cm⁻¹) における前記の吸収は環状化合物を起因しているものであろう。

環状化合物の芳香族化に關しては Paschke および Wheeler²²⁾, MacDonald²³⁾, Rivett²⁴⁾, Scholfield および Cowan²⁵⁾ らの研究が報告されている。これらをも参考にして、上記環状化合物の芳香族化を試み、生成物の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、13.4 μ (717 cm⁻¹)、6.26 μ (1619 cm⁻¹)、6.76 μ (1480 cm⁻¹) に前記の吸収がみられた。13.4 μ はオルト位環状ベンゼン誘導体によるものであり、6.26 μ、6.76 μ の吸収は強々はなないが、芳香族化合物によるものであると認められた。すなわち 250°C に 40 hr 加熱したリノレン酸エステルから得られた抽出エステルはほぼ同じ毒性を示すが、このものは分子鎖、赤外線吸収スペクトル、その他の性状から環状単体であると考えられ、シクロヘキセン環を有し、環外に側鎖部分が二個の二重結合を持った化合物がその主体をなしているのであると推察された。MacDonald²³⁾ の最も最近加熱したアマニ油をエクソリシして得たエステルから芳香族化した環状単体について、さらに詳細な検討を行なった結果について報告している。

環状単体を蒸-液防蝕クロマトグラフィーによって分離したところ、大きく三つの留分に分けられた。各留分の蒸留について、赤外線吸収スペクトル、芳香族化、酸化などの方法によって検討した結果下記のような構造のものがあることが認められている。



7 環状化合物の合成とその毒性

Crampton, 蒾苔, MacDonald の実験結果を考察し、蒾苔は分子内にシクロヘキセン環を有する構造の明らか化合物を合成してその毒性について究明した。
 7-1 β-エポキシステアリン酸エステル-β-シクロレイン付加物の合成と毒性²⁶⁾
 表-4 のようなキリ油を Hoffmann¹⁵⁾ の方法によって臭性化した後、蒸気法によってケン化、水解して β-エポキシステアリン酸を得た。これを精製したものは mp

ス結合による吸収は少し大きくなってきているがさきさきしたる強いはない、6.μ の近くの吸収をさらに強度を高くして測くとより大きい吸収が二つ見られる。約 6.1 μ (1650 cm⁻¹) における前記の吸収は環状化合物を起因しているものであろう。

環状化合物の芳香族化に關しては Paschke および Wheeler²²⁾, MacDonald²³⁾, Rivett²⁴⁾, Scholfield および Cowan²⁵⁾ らの研究が報告されている。これらをも参考にして、上記環状化合物の芳香族化を試み、生成物の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、13.4 μ (717 cm⁻¹)、6.26 μ (1619 cm⁻¹)、6.76 μ (1480 cm⁻¹) に前記の吸収がみられた。13.4 μ はオルト位環状ベンゼン誘導体によるものであり、6.26 μ、6.76 μ の吸収は強々はなないが、芳香族化合物によるものであると認められた。すなわち 250°C に 40 hr 加熱したリノレン酸エステルから得られた抽出エステルはほぼ同じ毒性を示すが、このものは分子鎖、赤外線吸収スペクトル、その他の性状から環状単体であると考えられ、シクロヘキセン環を有し、環外に側鎖部分が二個の二重結合を持った化合物がその主体をなしているのであると推察された。MacDonald²³⁾ の最も最近加熱したアマニ油をエクソリシして得たエステルから芳香族化した環状単体について、さらに詳細な検討を行なった結果について報告している。

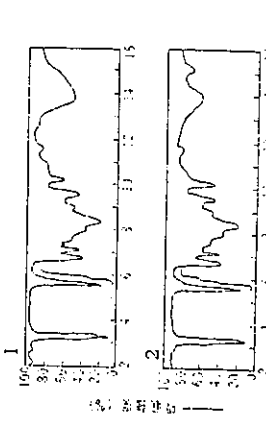


図-2 リノレン酸エステル(1)および抽出エステル(2)の赤外線吸収スペクトル

抽出エステルはその分子鎖、沸点から環状単体であると考えられ、そのヨウ素価から二重結合がほぼ 3 個から 2 個に減っていることと推察される。リノレン酸エステルおよび抽出エポキシステアリン酸エステルは図-2-1, 2 のようであった。この二つを比較すると、リノレン酸エステルに見られた二重結合による 14.μ の吸収は大幅弱くなっている。これは一部が二重結合の消失によることと考えられる。15.2 μ (660 cm⁻¹) に新たな吸収が現われている。この吸収はイカリ油から分離した高沸点脂肪族エステルと一致し、加熱重合したことから得られた。環状と付加物をつくらないエステルから分離した抽出エステルにも認められた。また MacDonald²³⁾ は加熱したアマニ油をエクソリシしたもののから分離した尿素付加物をつくらない単環体はこの吸収を認められている。

シクロヘキセンは 670 cm⁻¹ (14.37 μ) に吸収を示し²⁷⁾、β-シクロレイン²⁸⁾ の吸収は Δ³-ステロイドと Δ⁵-ステロイドに特有のものである²⁸⁾。シス-セ-イオノンもまたこの領域に吸収を持っている²⁸⁾。したがってこの吸収は、加熱によって環状化を起して、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

加して、つぎのようにシクロヘキセン環を形成する。
 CH₂(CH₂)₂CH-CH(CH₂)₂CH-CH(CH₂)₂COOC₂H₅
 ↓
 β-エポキシステアリン酸エステル
 -CH(CH₂)₂CH-CH(CH₂)₂CH-CH(CH₂)₂COOC₂H₅

ここに得られた物質は、赤外線吸収スペクトルおよびその性状よりして、β-エポキシステアリン酸とβ-シクロレインが前記のように付加したものと認められた。この付加物を蒸留原料に 10% 混合して、体重 60g 前後の白ネズミに投与すると、いずれも著しい体重の減少をつづけ、4-6 日してすべて死亡した。

7-2 シクロヘキセンジカルボン酸-γ-ブチラノールエステルの毒性²⁹⁾
 シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸と γ-ブチラノールを常法によってエステルとした。得られたエステルは、二重結合を有して 160-185°C/3 mmHg の留分となつた。このものは無色透明であつて、ヨウ素価 90.1 (理論値 90.1)、ケン化値 298.7 (理論値 308.0)、酸価 1.2、過酸化値 0 であつた。このエステルは分子内にシクロヘキセン環を有し、その分子鎖は加熱重合しリン酸エステルより得られた環状単体とほぼ同じである。このエステルを蒸留原料に 30% 混合、60 日間の白ネズミに投与したところ、体重の著しい減少を示さず、いずれも死亡した(若さの白ネズミを用いた動物実験に使用した場合は重傷は見られなかった)。

8 病理的な問題

自動酸化した油はビタミンの作用を破壊し^{30,31)}、ある種の解毒作用を抑制^{32,33)}するが、さらに毒性を現わすことが明らかになっている^{34,35)}。その毒性の原因は過酸化物質であつて^{36,37)}、毒性は過酸化物質に平行し³⁸⁾、自動酸化物質から過酸化物質を除去したものは毒性を示さない³⁹⁾。過酸化物質はタンパク質と付加物(複合体)を作つて、これを固定させる^{40,41,42,43)}。この結合が原因で、その作用を抑制または停止せられる⁴⁴⁾。自動酸化した油中の過酸化物質と付加物(複合体)によって、胃の粘膜ははげしくただれ、腸道は炎症を失う⁴⁵⁾が、その病理解説^{46,47)}も詳細に明らかになつた。

一方油質を比較的低い温度で加熱した場合には過酸化物質(ヨウ化カリウムを加えたとき、ヨウ素を遊離するもの)の過酸化物質と付加物(複合体)を含有する加熱油が得られるが、その量はさして多くはなく、また高温加熱の場合にはすでに 2 に認められたように、その過酸化物質は微量であるのが普通である(加熱前脂を動物実験に使用する場合には注意してその量を再度測定して、変化のなかにおいて、その過酸化物質を再度測定して、変化のなかを認め確認すべきである)。したがって過酸化物質

70-71°C であつた。これをエステルとしたり、真空中蒸留 (2 mmHg) を行ない、103-104°C の留分を得た。その性状は表-4 に示すとおりであり、理論値とよく一致している。

三好、自田²⁹⁾ は β-エポキシステアリン酸とβ-シクロレインの付加に関する研究を行なっているが、ほぼ同様な方法によつて、表-5 に示すように β-エポキシステアリン酸とβ-シクロレインの付加反応を行なつた。三好、自田の真空中蒸留の留分 II は極微量で、透明であつた。ニトロフルシッドナトリウムとベンザルジンの混合水溶液を用いて⁴⁸⁾、β-シクロレインのヨウ素価も含まれていないことを確認した。付加物の性状は表-4 に示すとおりで理論値とよく一致している。β-エポキシステアリン酸は共役的に二重結合を三つ持ち、すべてトランス結合をなしている。Diels-Alder 反応によつてβ-シクロレインを付

表-5 β-エポキシステアリン酸エステル-β-シクロレイン付加物の性状

留分	ヨウ素価 (C.I. 4.3)	ケン化値	酸価	分子重
留分 I	157.5-210°C	157.5-210°C	210-218.5°C	—
留分 II	187.5-200°C	187.5-200°C	192-196°C	—
留分 III	187.5°C	187.5°C	192-196°C	—

加した。その性状は表-5 に示すとおりであり、理論値とよく一致している。

表-4 のようなキリ油を Hoffmann¹⁵⁾ の方法によって臭性化した後、蒸気法によってケン化、水解して β-エポキシステアリン酸を得た。これを精製したものは mp

留分 I ~187.5°C
 留分 II 187.5-210°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I 187.5°C
 留分 II 187.5-200°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I ~187.5°C
 留分 II 187.5-210°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I 187.5°C
 留分 II 187.5-200°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I ~187.5°C
 留分 II 187.5-210°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I 187.5°C
 留分 II 187.5-200°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I ~187.5°C
 留分 II 187.5-210°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I 187.5°C
 留分 II 187.5-200°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I ~187.5°C
 留分 II 187.5-210°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I 187.5°C
 留分 II 187.5-200°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I ~187.5°C
 留分 II 187.5-210°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I 187.5°C
 留分 II 187.5-200°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I ~187.5°C
 留分 II 187.5-210°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I 187.5°C
 留分 II 187.5-200°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I ~187.5°C
 留分 II 187.5-210°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I 187.5°C
 留分 II 187.5-200°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I ~187.5°C
 留分 II 187.5-210°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I 187.5°C
 留分 II 187.5-200°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I ~187.5°C
 留分 II 187.5-210°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I 187.5°C
 留分 II 187.5-200°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I ~187.5°C
 留分 II 187.5-210°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I 187.5°C
 留分 II 187.5-200°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I ~187.5°C
 留分 II 187.5-210°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I 187.5°C
 留分 II 187.5-200°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I ~187.5°C
 留分 II 187.5-210°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I 187.5°C
 留分 II 187.5-200°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I ~187.5°C
 留分 II 187.5-210°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I 187.5°C
 留分 II 187.5-200°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I ~187.5°C
 留分 II 187.5-210°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I 187.5°C
 留分 II 187.5-200°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I ~187.5°C
 留分 II 187.5-210°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I 187.5°C
 留分 II 187.5-200°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I ~187.5°C
 留分 II 187.5-210°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I 187.5°C
 留分 II 187.5-200°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I ~187.5°C
 留分 II 187.5-210°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I 187.5°C
 留分 II 187.5-200°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I ~187.5°C
 留分 II 187.5-210°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I 187.5°C
 留分 II 187.5-200°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I ~187.5°C
 留分 II 187.5-210°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I 187.5°C
 留分 II 187.5-200°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I ~187.5°C
 留分 II 187.5-210°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I 187.5°C
 留分 II 187.5-200°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I ~187.5°C
 留分 II 187.5-210°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I 187.5°C
 留分 II 187.5-200°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I ~187.5°C
 留分 II 187.5-210°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I 187.5°C
 留分 II 187.5-200°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I ~187.5°C
 留分 II 187.5-210°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I 187.5°C
 留分 II 187.5-200°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I ~187.5°C
 留分 II 187.5-210°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I 187.5°C
 留分 II 187.5-200°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I ~187.5°C
 留分 II 187.5-210°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I 187.5°C
 留分 II 187.5-200°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I ~187.5°C
 留分 II 187.5-210°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I 187.5°C
 留分 II 187.5-200°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I ~187.5°C
 留分 II 187.5-210°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I 187.5°C
 留分 II 187.5-200°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I ~187.5°C
 留分 II 187.5-210°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I 187.5°C
 留分 II 187.5-200°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I ~187.5°C
 留分 II 187.5-210°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I 187.5°C
 留分 II 187.5-200°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I ~187.5°C
 留分 II 187.5-210°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I 187.5°C
 留分 II 187.5-200°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I ~187.5°C
 留分 II 187.5-210°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I 187.5°C
 留分 II 187.5-200°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I ~187.5°C
 留分 II 187.5-210°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I 187.5°C
 留分 II 187.5-200°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I ~187.5°C
 留分 II 187.5-210°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I 187.5°C
 留分 II 187.5-200°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I ~187.5°C
 留分 II 187.5-210°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I 187.5°C
 留分 II 187.5-200°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I ~187.5°C
 留分 II 187.5-210°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I 187.5°C
 留分 II 187.5-200°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I ~187.5°C
 留分 II 187.5-210°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I 187.5°C
 留分 II 187.5-200°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I ~187.5°C
 留分 II 187.5-210°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I 187.5°C
 留分 II 187.5-200°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I ~187.5°C
 留分 II 187.5-210°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I 187.5°C
 留分 II 187.5-200°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I ~187.5°C
 留分 II 187.5-210°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I 187.5°C
 留分 II 187.5-200°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I ~187.5°C
 留分 II 187.5-210°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I 187.5°C
 留分 II 187.5-200°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I ~187.5°C
 留分 II 187.5-210°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I 187.5°C
 留分 II 187.5-200°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I ~187.5°C
 留分 II 187.5-210°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I 187.5°C
 留分 II 187.5-200°C
 留分 III 192-196°C (7.6)

留分 I ~1

なかつ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⁽¹⁰²⁾ 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配位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、さらに念を入れて行なうべき点があること、すなわち (1) 27-30 カ月という長い期間に長い期間が必要であること、(2) 動物は感受性の強い系統が必要であること、(3) 加熱豚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⁽¹⁰³⁾ は加熱した豚脂を白ネズミに与えて前胃に乳頭腫はできしたが、前胃には癌腫はできなかつたことを報告し、71 匹の白ネズミのうち 4 匹が腸胃癌腫になつていて見られたことを述べている。また加熱した豚脂を白ネズミに与えたが、ビタミン E 欠乏と肝臓癌腫は見られたが、癌腫のものは認められなかつたと報告し、Waterman⁽¹⁰⁴⁾ はコレステロールオキソエトを 46 匹のマウスに与えて、4 匹の前胃に乳頭腫のできたことを認めている。

Kirby⁽¹⁰⁵⁾ 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つた。Beck, Kirby, Peacock⁽¹⁰⁶⁾ は 270-300°C に 30 min 加熱したオリブ油または綿実油にコレステリンを混合したものを用いて、32 匹のマウスに皮下注射したところ、2 匹が初発癌腫型腫瘍となつたと報告し、また Beck⁽¹⁰⁷⁾ は 340-360°C に加熱した豚脂を皮下注射した 12 匹の白ネズミのうち、2 匹が初発癌腫型腫瘍になつたことを認めたが、220°C あるいはそれ以下の温度で加熱した豚脂を皮下注射した場合は、24 匹の白ネズミのうち一匹も発癌が見られなかつたと報告している。

Steiner, Steele, Koch⁽¹⁰⁸⁾ 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 に加熱した豚脂の場合には 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⁽¹⁰⁹⁾ は重合体やカルボニル化合物を含有している加熱した豚脂油を含んだ飼料を飼育すると、マウスの胃に癌腫ができたことを報告している。

Ivy⁽¹¹⁰⁾ 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 カ月間豚脂実験を行なつたが、豚脂の癌腫を生じたものはなかつた。前胃の乳頭腫および豚脂の濃縮は実験動物の 37% にみられ、加熱

しない豚脂を与えて飼育した場合は、前胃の乳頭腫は 5.7% に認められた。このような結果は常に生後 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豚脂または豚脂油を皮下に注射した豚脂においては、31 匹の白ネズミのうち 6 匹に癌腫が認められ、その中 3 匹は悪性のものであった。しかし对照とした 150 匹の白ネズミには、癌腫は現われなかつた。すなわち加熱した豚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 の所見⁽¹¹⁰⁾ によれば、加熱豚脂の中には発癌性物質に対して白ネズミの胃や結腸は低感受性であるので癌の発現がなかつたが、皮下に注射したときには、その低感受性に打撃して癌の発現を示すのではなからうか。つぎにもしこの加熱豚脂の中にある発癌性物質を濃縮して白ネズミに与えたらならば、胃においても癌を発生させるのではなからうか。ヒトは白ネズミよりも感受性が高いので、白ネズミの場合よりもよほど少量の加熱豚脂中の発癌性物質によつても、胃や結腸の癌を発生するのではなからうか。加熱した豚脂を与えた動物の 22% に胃の癌腫が現われたのに対して、加熱しない豚脂の場合には全然現われなかつたことは特に注目する。豚脂をきびしい条件で加熱することは特に注意を要するといつていい。

Peacock⁽¹¹¹⁾ は実験の結果、豚脂の加熱される温度が 200-250°C までであった場合は、発癌性物質はできなかつたと述べ、それゆゑ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。以上の実験結果は加熱豚脂の直接の作用についてのものではなかつたが、近ごろ加熱豚脂は発癌性物質の発癌作用を促進するという興味ある報告がみられるに至つた。

Lavick, Baumann⁽¹¹²⁾ は 20-methylcholanthrene をマウスの皮膚に塗布した場合に起こる癌腫の発生率は、加熱豚脂を投与することによつ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⁽¹¹³⁾ は AAF の発癌性に対する加熱豚脂の影響について研究を行なつていて、9-30 カ月にわたつて種々の動物前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。加熱豚脂と付加物をつくらない留分は、されなかつた豚脂と付加物をつくらない留分は、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%、加熱豚脂から分けた炭素と付加物をつくらない留分またはリパーゼによつて消化されなかつた留分、2.5% を混合して与えると、悪性の癌腫を発生すること、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とを混合して白ネズミに与え、悪性癌腫は現われず全部生存したといふ。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と新鮮な油の双方をもとに採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⁽¹¹⁴⁻¹¹⁶⁾ によつて白ネズミに AAF を与えたときに尿中にみられる六つのフェノールの代謝物質が明らかになつたが、Cramer⁽¹¹⁷⁾ の最近の研究によつて、AAF の主代謝物質が、N-hydroxy-2-acetylaminofluorene (NHAAF) であることが現出された。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つて行なわれた。面白いことに AAF の代謝物^(118,119) である 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⁽¹²⁰⁾ 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なつてい

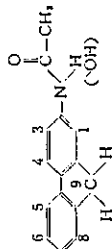


図-3 AAF および NHAAF の構造

Kummerow⁽¹¹³⁾ 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ような乳化剤の存在に関係があるようである。加熱豚脂の尿系上付加物をつくらない留分またはリパーゼによつて消化されなかつた留分は、親水性の炭素基やカルボニル基を持つており、乳化剤としての役目をなしているのであらう。また Cramer⁽¹¹⁸⁾ は加熱豚脂を与えた動物のリンパ液の中に水溶性のカルボニル基が見られる。これらのグループが AAF の N-hydroxylation を進めようとする可能性があるといふ。

Miller⁽¹²¹⁾ によれば白ネズミにおける AAF の主代謝物質である NHAAF は AAF に比較して、白ネズミの前胃に多くの乳頭腫や、リンパ管状癌の多層上皮に癌を発生するといふ。

加熱豚脂とは直接の関係はないが、福住⁽¹²²⁻¹²⁴⁾ は発癌性物質とタンパク質とは密接な関係を持ち、結合することが明らかになつていて、これが発癌の原因となつていないのではないかと研究を進めている。

10 結 語

以上油を加熱した場合の構造変化と炭素、新生物の関係を記したが、油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

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

油を加熱する場合に空気の存在下で行なう場合と遮断下とは明らかに酸化の違いのあるのは当然であるが、いずれの場合にも過酸化物質の影響がほとんどないといふれば、加熱油の場合の過酸化物質の生成は病理的な理由によるものであらうか。

250°C に 10 hr 炭酸ガス流中または窒素中で加熱した魚油(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 に保つておくとときどき攪とう、長時間放置しても、酸化油の場合のように、タンパク質が付加物をつくるに似ておこることはみられなかつた。250°C に 10 hr 炭酸ガス流中または窒素中で加熱した魚油(イカ油)を 5% または 10% 基礎飼料に混合して、白ネズミを用いて、一年余にわたつた長期飼育実験を行なつた結果によれば、軽いセボレヤ症状を呈したものが認められた。若⁽¹²⁵⁾ がすでに報告したように、飽和脂肪酸とオレイン酸とのエステルをつくり、これを基礎飼料に 15% 混合して投与した場合、エステル脂肪酸が 30% 程度以上となるとセボレヤの発現を認めているので、加熱油と与えてセボレヤの発生したものは重合による一分子中の脂肪酸の増加が一つの原因となつているのであらうと考察する。

上記長期飼育実験を行なつた白ネズミの解剖による肉眼的所見は、肝臓には脂肪斑点が多く、脂肪肝の状態を現わしている場合が多かつた⁽¹²⁶⁾。Razu および Rojngopalani⁽¹²⁷⁾ は空気中で 270°C に加熱した落花生油、ゴマ油、ヤシ油を 15% 飼料に混合し、白ネズミに与えた場合、肝臓重量の増加を見出し、また Kummerow⁽¹²⁸⁾ は 180°C に 48 hr 窒素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が非常に大きくなることを認めた。この原因は明らかでないが正常代謝に变化を受けた結果に違いないといふ。

土器⁽¹²⁹⁾、秋吉⁽¹³⁰⁾ も加熱油と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。徳島大学医学部病理学教室、緒方研究室においても病理学的研究が行なわれてきた結論を得ていない。豚肝癌腫体による白ネズミの発癌は神経的原因ではないかとも見られている⁽¹³¹⁾。わが国以外にも病理学的研究は少なく、Kaunitz⁽¹³²⁾ が豚脂や豚脂油と空気を通しながら、95°C に 200 hr 加熱したものを分子蒸留にかけ、得られた残渣部分を基礎飼料に 20% 混合して、白ネズミに与えたが、組織学的検査は見られなかつたと報告している。また、Kummerow⁽¹³³⁾ は 180°C に 48 hr 空気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つたが、ほとんど変化は認められ

は別として、酸化および加熱が同時であって、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。酸化油脂の遊離は過酸化物が原因であって、加熱重合油脂の遊離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、過酸化物を含まない。低温加熱の場合は、その温度、時間、油脂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、一般にはさよとして多くないが普通である。したがって過酸化物による影響は少ないはずであるが、低温加熱油脂の遊離の低下、毒性を論ずる場合には、常にその過酸化物面に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。遊気通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、空気中と空気通断下で加熱した油脂をつくり、その遊離、毒性の比較を行なっている論文も見当たらない。

環状単量体の生成と加熱温度、経過時間、不飽和度、溶剤の有無などの関係についてもその病理的研究は、問題が多い。加熱油脂の遊離さらにその病理的研究は、構造変化の研究と相対たおぼぼ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. Mehnick, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **34**, 351, 578 (1957)
- 2) Anonymous, *Nutrition Reviews*, **9**, 326 (1951)
- 3) F. Coustot, *Annales de la Nutrition et de l'Alimentation*, **13**, A 417 (1959)
- 4) F. Coustot, *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, 92 (1954)
- 6) H.J. Devel, Jr., "Progress in the Chemistry of Fats and Other Lipids (Pergamon Press Ltd., London)", Vol. II, 178 (1954)
- 7) 金田, "生物化学法内進歩" 第 5 集, 55 (技報堂) (1959)
- 8) E.G. Perkins, *Food Technology*, **14**, 508 (1960)
- 9) B.Y. Rao, *J. Sci. Indiatr. 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. Hollenman, D.R. Koolhaas, *Rec. Trav. Chim.*, **58**, 666 (1929)
- 12) H.P. Morris, C.D. Larsen, J.W. Lippincott, *Nutr. Abstr. & Rev.*, **15**, 718 (1945)
- 13) A. Roy, *Ann. Biochem. Exp. Med.* (India), **4**, 71 (1944)
- 14) S.J. Larsen, E.K. Bacon, H.J. Dunn, *Arch. Biochem.*, **23**, 1 (1949)
- 15) 松井, 地原, 加藤, 加藤, 栄養と食糧, **13**, 5 (1951)
- 16) 栗, 金田, 石井, 白岩, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 105 (1962)

- 60) 松尾, 本誌, **9**, 57 (1960)
- 61) J.A. MacDonald, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **33**, 394 (1956)
- 62) R.N. Jones, F. Herling, *J. Org. Chem.*, **19**, 1552 (1954)
- 63) G. Buchi, N.C. Yang, *Helv. Chim. Acta*, **38**, 1338 (1955)
- 64) C.R. Schulzfeld, J.C. Cowan, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **36**, 611 (1959)
- 65) 松尾, 日本生化学第 32 回年会 (付録) 要旨 (1959), 生化学協会中
- 66) A.G. McInnes, F.P. Cooper, J.A. MacDonald, *Canadian J. Chem.*, **39**, 1906 (1961)
- 67) 松尾, *J. Biochem.*, **48**, 633 (1961)
- 68) J.S. Hoffmann, R.T. O'Connor, D.C. Heinzelman, W.G. Buckford, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **34**, 338 (1957)
- 69) 三野, 釜田, 白化, **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. Bares, M. Clausen, I.I. Rosoff, *Arch. Sci. Physiol.*, **2**, 312, 326 (1948)
- 73) R.T. Holman, *Arch. Biochem.*, **21**, 51 (1949)
- 74) H. Kaminiz, R.E. Johnson, C.A. Slanetz, *J. Nutrition*, **48**, 151 (1952)
- 75) F. Bernheim, K.M. Willbur, C.B. Kenaston, *Arch. Biochem. Biophys.*, **38**, 177 (1952)
- 76) 金山, 石井, 白岩, **19**, 171 (1954)
- 77) 松尾, *J. Biochem.*, **41**, 431 (1954)
- 78) 金山, 松井, 石井, 白岩, **20**, 50 (1954)
- 80) 松尾, 化学の基礎, **11**, 64 (1957)
- 81) 松尾, 生化学, **29**, 773 (1958)
- 82) 松尾, 同誌, **29**, 769 (1958)
- 83) 松尾, 同誌, **2**, 150 (1955)
- 84) 金山, 石井, 石井, 白岩, **28**, 658 (1954)
- 85) 松尾, 日本生化学第 33 回年会 (北京) 要旨 (1960)
- 86) 松尾, 未発表
- 87) 松尾, 山下, 高橋, 日本生化学第 33 回年会 (北京) 要旨 (1960), 生化学協会中
- 88) 松尾, 未発表
- 89) A.H. Rollo, *Prensa med. argent.*, **26**, 619 (1939)
- 90) A.H. Rollo, *Bot. Inst. de med. exp. stud. Cancer.*, **20**, 471 (1941)
- 91) A.H. Rollo, *ibid.*, **19**, 503 (1942)
- 92) A.H. Rollo, *Am. J. Digest. Dis.*, **13**, 33 (1946)
- 93) Anonymous, *Nutrition Reviews*, **20**, 346 (1962)
- 94) S. Beck, A.H.M. Kirby, P.R. Peacock, *Cancer Research*, **5**, 135 (1945)
- 95) S. Beck, P.R. Peacock, *Brit. J. Exper. Path.*, **24**, 143 (1943)
- 96) S. Beck, P.R. Peacock, *Nature*, **182** (1948)
- 97) H.P. Morris, C.D. Larsen, S.W. Lippincott, *J. Nat. Cancer Inst.*, **4**, 235 (1943)
- 98) N. Waterman, *Acta Cancerolog.*, **2**, 375 (1956)
- 99) A.H.M. Kirby, *Cancer Research*, **3**, 519 (1943); **4**, 94 (1944)
- 100) S. Beck, *Brit. J. Exper. Path.*, **22**, 299 (1941)
- 101) P.E. Steiner, R. Steele, F.C. Koch, *Cancer Research*, **3**, 100 (1943)
- 102) J.G. Chalmers, *Biochem. J.*, **52**, 31 (1952)
- 103) A. Lane, D. Blickenstaff, *A.C. Ex. Cancer*, **3**, 1044 (1950)
- 104) C.K. Ivy, 私信
- 105) P.R. Peacock, *Brit. Med. Bull.*, **4**, 970 (1946)
- 106) P.S. Lavick, C.A. Baumann, *Cancer Research*, **1**, 181 (1941)
- 107) M. Sugai, L.A. Witting, H. Tsubitama, F.A. Kummerow, *Cancer Research*, **22**, 510 (1962)
- 108) J.H. Weisburger, E.K. Weisburger, H.P. Morris, *J. Nat. Cancer Inst.*, **17**, 345 (1956)
- 109) J.H. Weisburger, E.K. Weisburger, H.P. Morris, H.A. Sober, *ibid.*, **17**, 353 (1956)
- 110) J.H. Weisburger, E.K. Weisburger, P.H. Granham, H.P. Morris, *J. Biol. Chem.*, **234**, 2138 (1959)
- 111) J.H. Weisburger, E.K. Weisburger, *Advances in Cancer Research*, **5**, 231 (1958)
- 112) J.W. Cramer, J.A. Miller, E.C. Miller, *J. Biol. Chem.*, **235**, 885 (1960)
- 113) L.I. Moszkowski, T. Miyajii, T. Senoo, M. Ogata, T. Oda, K. Kawai, Y. Sanyama, H. Ishida, H. Matsuo, *Gann*, **44**, 291 (1953)
- 114) E.C. Miller, J.A. Miller, R.R. Brown, J.C. MacDonald, *Cancer Research*, **19**, 469 (1959)
- 115) J.W. Cramer, J.A. Miller, E.C. Miller, *Proc. Am. Assoc. Cancer Research*, **3**, 13 (1959)
- 116) E.C. Miller, J.A. Miller, H.A. Hartmann, *Cancer Research*, **21**, 815 (1961)
- 117) 福庄, 高木, 本誌, **10**, 643 (1961)
- 118) 福庄, 岩田, 本誌, **10**, 639 (1961)
- 119) 福庄, 岩田, 本誌, **12**, 93 (1963)
- 120) A.L. Tappel, *Arch. Biochem. Biophys.*, **54**, 266 (1955)
- 121) K.A. Narayan, F.A. Kummerow, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **35**, 52 (1958)
- 122) 福庄, 本誌, **9**, 649 (1960)
- 123) A. Ottolenghi, F. Bernheim, K.M. Willbur, *Arch. Biochem. Biophys.*, **58**, 157 (1955)

とが起ころそかも想はず、この点についても十分研究する
必要がある。

文 献

1) 金田, 1. 誌, 12, 249-61 (1953)
 2) 佐花, 7. 誌, 12, 261-71 (1953)
 3) E.W. Crumpton et al., *J. Nutrition*, 43, 431, 533 (1951); 44, 177 (1951); 49, 333 (1953); 60, 13 (1956); 62, 341 (1957)
 4) 金田, 石井, 酒井, 荒井, 日本産誌, 19, 171 (1953); 20, 50, 63 (1954); 柴茂と佐田, 7, No. 4 (1954); *J. Biochem. (Japan)*, 41, 327 (1954); 42, 561 (1955); 本誌, 5, 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) Wuziger, Osterberg, *Fette-Seifen, Anstrichmittel*, 62, 895 (1961)
 7) E. Deplowitz, K. Lang, M. Leps, *Klin. Wochschr.*, 40, 515-18 (1962)
 8) H. Kunitz, C.A. Stanetz, R.E. Johnson, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 39, 301-5 (1961)
 9) V.G. Parteshko, *Cerk. Gastroenterol. Tsvizna*, 16, 305-7 (1962)
 10) A. Chahvedjian, L.J. Morris, R.T. Holman, *J. Nutrition*, 18, 82-8 (1962)
 11) J.S. Andrews, W.H. Griffith, J.F. Mead, Jr., R.A. Stein, *ibid.*, 70, 199 (1960)
 12) E.D. Wills, *Biochem. Pharmacol.*, 7, 7-16 (1961)
 13) A.I. Zhuravlev, M.A. Lomova, V.N. Benevolenskii, *Med. Radiol.*, 6 (No. 2), 46-51 (1961)
 14) P. Doboz, J. Chancel-Gondomierre, R. Marville, *Bull. soc. chi. biol.*, 40, 1521-31 (1958)
 15) I.D. Desai, A.L. Toppel, *J. Lipid Resear.*, 4, 204-7 (1963)
 16) M.C. Reporter, R.S. Harris, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 38, 47-51 (1961)
 17) A.A. Khaled, J.E. Oldfield, J. Kaufnes, R.O. Strohler, *J. Nutrition*, 18, 323-32 (1963)
 18) L.J. Machlin, R.S. Gordon, K.A. Meisky, K.H. Muddy, *Poultry Sci.*, 38, 579-85 (1959)
 19) A. Scolar, *Brit. Soc. Ind. Sci. Lett.*, 13, 144-8 (1959)
 20) E. Degkwitz, K. Lang, *Fette-Seifen, Anstrichmittel*, 64, 893-900 (1962)
 21) E.G. Perkins, F.A. Kummerow, *J. Nutrition*, 68, 101-8 (1959)
 22) D. Firestone, W. Horwitz, L. Friedman, G.M. Shue, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 38, 253-7 (1961); *J. Nutrition*, 73, 85-93 (1961)
 23) N.R. Bottino, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 38, 25-7 (1962)
 24) J. Raulin, J. Petit, *Arch. Sci. Physiol.*, 16, 77-87, 89-96 (1962)
 25) W. Kieckebush et al., *Klin. Wochschr.*, 40, 1076 (1962)
 26) E.G. Perkins, J.G. Endres, F.A. Kummerow, *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, 106, 370-72 (1961)
 27) L.A. Witting, T. Nishida, O.C. Johnson, F.A. Kummerow, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 34, 421 (1957)
 28) 志井地, 柴茂と佐田, 11, 190 (1958)
 29) K.W. Keene, G.A. Jacobson, C.H. Krieger, *J.*

Nutrition, 88, 57-71 (1959)
 30) D.O. Meinick, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 34, 331 (1957)
 31) C.E. Poling, W.D. Warner, P.E. Mone, E.E. Rice, *J. Nutrition*, 72, 109-20 (1960)
 32) H.J. Thomasson, *Nature*, 194, 973 (1962)
 33) H. Kunitz, C.A. Stanetz, R.E. Johnson, V.K. Babayan, *J. Nutrition*, 73, 386-90 (1961)
 34) L.M. Smith, W.L. Dunkley, M. Rooning, *J. Dairy Sci.*, 46, 7-10 (1963)
 35) J.D. Wilson, *J. Lipid Resear.*, 2, 350-6 (1961)
 36) R. Ostwald, R. Olney, A. Shannon, J. Tinoco, *J. Nutrition*, 76, 341-52, 353-64 (1962)
 37) L.W. King, G. Walker, G.D. Michaels, F. Olson, *New Eng. J. Med.*, 251, 431-4 (1959)
 38) H. Nagai, M. Sudo, K. Akaishi, *Ann. Fiediat. Japan*, 17, 476-91 (1961)
 39) S.L. Kirschner, R.S. Harris, *J. Nutrition*, 73, 387-402 (1961)
 40) G. Shacher, E. Shafir, *Arch. Biochem. Biophys.*, 100, 205-13 (1963)
 41) E. Klenk, K. Oette, J. Kochler, H. Schoell, *Z. Physiol. Chem.*, 323, 270-7 (1961)
 42) N.J. Kingsbury, T.D. Hayes, D.M. Morgan, *Biochem. J.*, 84, 124-33 (1962)
 43) A.C. Frazer, *Chem. and Ind. (London)*, 1962, 1438-46
 44) J.L. Beare, E.R.W. Gregory, J.A. Campbell, *Can. J. Biochem. and Physiol.*, 37, 1191-5 (1959)
 45) J.L. Beare, B.M. Craig, J.A. Campbell, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 38, 310-12 (1961)
 46) B.M. Craig, C.G. Youngs, J.A. Campbell, *Can. J. Biochem. Physiol.*, 41, 51-6 (1963)
 47) E.G. Perkins, J.G. Endres, F.A. Kummerow, *J. Nutrition*, 71, 291-8 (1961)
 48) T. Moore, I.M. Sharman, *Biochem. J.*, 81, 10 p (1961)
 49) J. Raulin, C. Lorient, *Comp. Rend.*, 254, 1159-4 (1962)
 50) C. Lorient, G. Clement, J. Raulin, *ibid.*, 255, 2204-6 (1962)
 51) G.A. Dhopeshwarker, J.F. Mead, Jr., *Proc. Soc. Exptl. Biol.*, 104, 425-9 (1962); *J. Lipid Resear.*, 3, 238-42 (1962)
 52) A.M. Ambrose, D.J. Robbins, F. Deeds, *Food Research*, 21, 550-3 (1958)
 53) J.F. Ensey, R.L. Shirley, C.K. Davis, *J. Nutrition*, 73, 43-6 (1961)
 54) O.H.M. Wilder, P.C. Osby, B.R. Gregory, *J. Agr. and Food Chem.*, 8, 504-6 (1960)
 55) B.D. Astill, J. Mills, D.W. Fassett, C.J. Terhaar, *ibid.*, 10 (4), 315-9 (1962)
 56) M.P. Cullen, O.G. Rasmussen, O.H.M. Wilder, *Poultry Sci.*, 41, 360-67 (1962)
 57) J. Bruggemann, K. Drepper, H. Zuecher, K.H. Nieser, *Arch. Gefuegek.*, 75, 287-97 (1961)
 58) M.R. Fiddle et al., *J. Nutrition*, 70, 47-52 (1960)
 59) J.L. Sell, G.C. Hodgson, *ibid.*, 76, 113-8 (1962)
 60) R. Dam, R.M. Leach, Jr., T.S. Nelson, L.C. Norris, F.W. Hill, *ibid.*, 68, 615-32 (1959)
 62) E. Ross, L. Adamson, *ibid.*, 74, 329-34 (1961)

63) A.J. Campbell, F.W. Hill, *Poultry Sci.*, 41, 881-2 (1962)
 64) B.E. March, J. Biely, *ibid.*, 42, 29-4 (1963)
 65) W. Bolton, V.N. Murry, *J. Agr. Sci.*, 55, 203 (1960)
 66) L. Mandel et al., *Zitocisina Vyroba*, 7 (No. 4), 217 (1962)
 67) 金田, 荒井, 柴茂と佐田, 16, 101-3 (1963)
 68) R. Renner, F.W. Hill, *J. Nutrition*, 74, 239-64 (1961)
 69) C.M. Treat, B.L. Reid, R.E. Davies, J.R. Couch, *Poultry Sci.*, 38, 1550-5 (1960)
 70) 金田ら, 未発表
 71) M. Nesheim, J. Garlich, D. Hopkins, *J. Nutrition*, 74, 89-94 (1962)
 72) D. Firestone, W. Horwitz, L. Friedman, G.M. Shue, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 38, 418-22 (1961)
 73) J.R. Sibbald, S.J. Slinger, G.C. Ashton, *Poultry Sci.*, 41, 46-61 (1962)
 74) L. Mandel et al., *Zitocisina Vyroba*, 7 (No. 4), 287-91 (1962)
 75) J.R. Sibbald, W.F. Peppet, S.J. Slinger, *Poultry Sci.*, 41, 120-4 (1962)
 76) H.W. Essig, U.S. Garrigus, E.C. Johnson, *J. Animal Sci.*, 21, 37-40 (1962)
 77) E.B. Patterson, R.E. Gray, E.E. Rice, *U.S.*

植物性油脂製造設備の発展

渡 辺 治 男

昭和産業株式会社見工場 (横浜市見区大黒町)

Some Recent Developments in Vegetable Oil Processing Equipments

Haruo WATANABE

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

予想されるもの紹介に際して用いたつもりである。

1 採油設備

植物油脂の採取方法に大別して压榨法、抽出法ならびに圧搾法の 3 とおりの方法があることはよく知られている。これらは油脂原料の性質、特にその含油量に依り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、第二に経済性にかなり留意を要すること、第三にはなるべく価値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、実証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また述べよう。以下になかなか盛んである。なお紙面の都合で詳しくは述べないが原料管理、すなわち油脂原料の受け入れ、輸送、貯蔵用などの工程も

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、国際的な競争の激化や労働力の不足、しかも一方では漸増する製品需要、特に飽和脂肪酸消費の急増などの諸状態に伴い、合理化への必要から、装置の自動化、連続化に加え、設備規模の大規模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、製造技術の面でも近年の歩の速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脂精製の分野でも、かつてのようなたたえば蒸餾機や連続精製装置とか半連続脱臭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明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

1-1 一般成分
 以上のような変動条件に比較左右されない6成分については、味付けおよびスープレの各8点を分析した結果表-1のとおりである。

表-1で明らかになように揚げめんの脂肪含量は相当に高く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、最近では揚げ油の加熱と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ようとして来ている。表では味付けよりスープレの方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よう。

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、抽出油の測定、過酸化物質および一価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.とも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のもののはカルボニル価も4.76%を示している。

脂肪含有量、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の酸化程度

試料	水分 (%)	油分 (%)	抽出油 (%)	カルボニル価 (mg/kg)	A.V. (%)	P.O.V. (%)
1	4.24	14.18	2.02	6.62	0.44	0.14
2	4.94	14.56	1.30	9.40	0.45	0.37
3	5.18	16.17	1.46	10.50	0.53	0.80
4	4.32	15.50	0.92	3.98	0.08	0.08
5	4.82	13.48	0.53	3.98	0.06	0.06
6	4.51	12.98	0.66	6.00	0.06	0.06
7	2.87	17.21	0.88	6.75	0.86	0.86
8	3.30	20.15	0.38	20.0	0.20	0.20
9	4.32	19.81	0.71	6.13	0.18	0.18
10	4.52	16.85	0.31	4.20	0.04	0.04
11	3.54	12.95	1.13	10.40	0.14	0.14
12	3.47	12.83	0.97	6.62	0.09	0.09
13	3.80	26.03	1.51	2.91	0.65	0.65
14	4.98	15.07	0.59	10.1	0.14	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	5.05	—	—
18	4.13	22.05	1.36	9.38	—	—
19	3.89	17.69	0.89	7.93	—	—
20	5.06	20.84	0.72	3.72	—	—
21	—	19.17	0.72	12.30	—	—
22	6.51	26.04	0.55	8.21	—	—
23	—	25.27	0.48	2.63	—	—
24	—	27.63	0.92	6.38	—	—
25	—	15.25	0.91	6.83	—	—
26	—	18.07	9.34	249.7	—	—
27	8.12	26.87	11.30	466	—	—
28	4.72	18.60	26.90	367.6	—	—
29	—	19.72	2.59	504	—	—

いわざわざ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っている。

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、これに従っ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 { 蒸しめん (α化めん)
 即席二号めん { 球状めん
 なお JAS では一号めんと二号めんの分類までであってそれ以下は更重細分としたものである。
 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 (スープレ類など) とがある。また蒸しめんというものは生めんを蒸してデンプンをα化した後乾燥したもので、球状めんは生のまま乾燥したものであってもに揚げめんは行なわれない。したがってここでは揚げめんについて、市販品の品質を基にして揚げ油の問題、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。

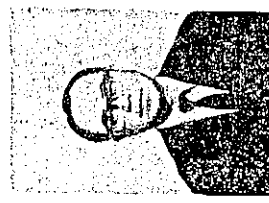
1 市販揚げめんの品質

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、サンプルングによる差が大き影響する。

表-1 市販即席揚げめんの成分分析例

成分	水分 (%)	脂肪 (%)	蛋白質 (%)	糖質 (%)	繊維 (%)	灰分 (%)
味付け	4.07	12.95	19.30	53.11	0.25	5.32
揚げめん	3.54	9.89	19.72	61.75	0.25	4.85
めん	4.03	11.63	16.84	60.59	0.30	6.58
めん	4.36	10.41	13.77	64.00	0.06	7.40
めん	4.97	11.22	15.57	62.16	0.31	5.77
めん	2.88	11.81	18.10	60.03	1.01	6.17
めん	5.31	9.09	21.29	56.03	1.81	6.47
めん	5.40	9.10	15.90	64.40	0.60	4.60
めん	2.88~5.40	9.09~12.95	13.77~21.29	56.03~64.40	0.06~1.81	4.60~7.40
めん	3.55	10.96	19.26	62.79	0.33	3.11
めん	2.83	12.00	20.06	61.23	0.21	3.67
めん	3.39	11.80	24.25	56.65	1.15	2.76
めん	2.81	10.58	24.14	59.92	0.43	2.12
めん	6.20	13.30	14.60	58.40	1.10	6.90
めん	3.30	9.90	20.60	63.50	1.00	6.60
めん	4.88	11.72	15.98	62.26	1.06	4.10
めん	4.60	16.30	20.30	56.00	1.20	1.60
めん	2.83~6.20	9.90~16.30	14.60~20.30	56.00~63.50	0.10~1.20	1.60~6.50
めん	6.20	16.30	24.25	63.50	1.30	6.50

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, V.R. Bhalerao, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 40, 711 (1963)
 79) C.D. Evans et al., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 38, 130 (1961)
 80) 向井, 山本, 太田, *油化学*, 14, 292 (1965)
 81) 向井, 山本, 太田, *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 (1958), Interscience Publishers Inc., New York
 85) L. Sair, L.A. Hall, *Food Technol.*, 5, 69 (1951)
 86) J.E. Magoffin, R.W. Benz, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 28, 687 (1949)
 87) 坂本, 向井, *食品工業*, 11, 97 (1964)
 88) 坂本, 向井, *食品工業*, 11, 181 (1964)
 89) 坂本, 笠村, 花田, 飯島, 山本, 玄田, 眞田, 柴養三共
 誌, 17, 286 (1964)
 90) 坂本, 笠村, 眞路, 前田, 向井, 柴養三共誌, 17, 290 (1964)
 91) 坂本, 植竹, *栄養学雑誌*, 19, 23 (1961)
 92) 坂本, 柴養三共誌, 12, 385 (1960)
 93) E.G. Fisher et al., *Ann.*, 519, 251 (1934)
 94) P.S. Hess et al., *Ind. Eng. Chem.*, 44, 2424 (1952)
 95) K.W. Hausser et al., *Z. Physik Chem.*, B, 29, 371 (1958)
 96) H.G. McArdie et al., "Film Formation, Film Properties, Film Deterioration" p. 158 (1958) Interscience Publishers Inc., New York
 97) J.G. Eddres, F.A. Kummerow, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 39, 118 (1962)
 98) J.G. Eddres, 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) 太田, 伊豆山, *油化学*, 13, 323 (1964)
 101) 戸井, 太田, 岩田, *油化学*, 10, 536 (1961); 同誌, 11, 504, 508 (1962)
 102) 太田, 岩田, 向井, 江井, *油化学*, 12, 403 (1963)
 103) 郷, 矢野, 佐, 7, (8), 75 (1959)
 104) 安田, 越田, 徳永, *油化学*, 11, 2 (1962)
 105) 太田, 化学と生物, 1, 393 (1963)



即席揚げめんの脂肪酸化の問題

山下 太郎
 食品油問題研究会 (東京都港区赤坂四町7-3)

Problems of Fat Oxidation in Fried Instant Noodle

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

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

らず現われた差は、それらの油の新製度またはもしもしるすれば前産の差を示すものと考えられ、実際に使用した場合の劣化速度だけでなく、おそらく製品の保存性にもある程度の劣化速度であらうことは従来の報告からも予想できる。

2-3 抗酸化剤の効果

上例におおげこの種の抗酸化剤の効果については、多くの報告で知られているように、フライ中の揮散または分解により揮散油に添加してある場合常量的には製品の保存効果は期待できないと考えられる。しかし一方揚げた人のフライ温度は一般に脱水分散油と揚げた後の油に比べて各温度(145°C前後)の範囲に属するもので、揮散油の報告にあるように170°C加熱でBHAは60min、BHTは120minで揮散または分解するとすれば、さし油を考慮に入ると多少の効果があるのではないかと考えられる。また比較的低温処理の必要がポテトチップに対してはBHAの効果に関する報告もあがあるが、揚げめんにも関係する限りほとんどデータがないのでなんともいえない。

そのほかトコフェロールのような天然系のものについては現在のところコストの点で、効果があるとしても、めん用油に利用することは困難ではないかと考えられる。なお揚げ油でなく製品に含有する方法は効果があるといわれているが、食品添加物としての法規上の制約もああるので、実際に応用する場合は抗酸化剤の選定、使用量および噴霧液の処方、分量などに慎重を期する必要があるであらう。

2-3 吸 量

1-1 で述べたように揚げめんの吸油量は少ないことが望ましいが、一般に揚げ物の吸油量を支配する要因として考えられている 1) 加熱時間 2) 揚げ温度 3) 食品の表面積 4) 油の劣化度 5) 食品の成分性質などのうち 4) の要因については油の劣化度の高いほど見掛けの吸油量は増加するので、この点からも揚げめん用油はなるべく減りの少ない熱安定性のよいものを選ぶべきである。揚げめんのフライ工程は通常連続式であるため、新しい油で揚げ始める場合さし油による劣化阻止効果はかなりありとすると、結露時と終業時あるいはそれほど極端でなくても午前と午後では油の劣化度もある程度差が生ずる。したがって製品の吸油量のみならず保存性も選んでくるので、製品の品質の均一性という面でも問題があると思われる。

4)以外の要因については、原料、製めん方法とも関連した総合的な製造技術の研究が必要であると考えられる。

2-4 油の劣化

フライ工程における油の劣化は上述のように吸油量ばかりでなく、製品の品質と保存性にも影響し、あるいは

良品中 P.O.V. の最高のもは A.V. が最低で、逆に A.V. の高いものは P.O.V. が低いのは理にかなっていると思われるのでこれについては後で触れることにする。

なおその他として味付け、スープ別以外のもののおおびうどん、そばなどを一括したのであって揚げめんとしての本質に変わりはない。

以上は市販品の一例にすぎず流通期間中の保管条件も加わっているもので、このような分析値のみから品質の良否を判定することは困難である。

しかしながら最近各地の工場から直送された製造後10~30日経過のもの102件について分析した結果は比較的良好で、A.V. は最低3.08、最低0.21、平均0.95で、また P.O.V. は最高11.3、最低2.4、平均5.7であった。

2 揚げめん用油

通常即席揚げめんの揚げ油に用いられているのは豚脂、鶏脂およびこれらに植物油を混合したものだが、まれに植物油のみの場合もある。

2-1 豚脂と過酸化物質
揚げめん用の豚脂 10 点および植物油 4 種各 2 点について、その A.V. と P.O.V. を測定してみたところ表-3 のような結果であった。

この例でみると A.V. はともかくとしても P.O.V. は普通油と比べかなり高値を示していることがわかった。これは少数例にすぎないが実際に使用されている油は品質的にかなり差があるものと思われる。

表-3 即席揚げめん用油の酸価と過酸化物質

試料	酸価 (m eq/kg)	過酸化物質 (m eq/kg)
豚脂	0.82	4.42
"	0.29	4.73
"	0.16	2.97
"	0.71	2.32
"	0.57	6.01
"	0.66	7.49
"	0.58	4.87
"	0.05	0.21
"	0.13	0.40
"	0.12	0.61
大豆油	1.08	5.17
"	1.23	5.57
ヤブラー油	0.11	5.06
"	0.11	4.78
米油	0.12	1.31
"	0.10	0.52
"	0.21	0.87
"	0.17	0.35

表-4 A.O.M. による揚げめん用製豚脂の酸化試験

BHT 添加量 (g)	0.1%			0.05%			0.1%			0.05%		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c
0	0.40	0.32	0.42	0.42	0.48	0.44	0.40	0.32	0.42	0.42	0.48	0.44
7	3.78	0.76	0.68	0.68	0.82	0.88	3.78	0.76	0.68	0.68	0.82	0.88
12	4.87	1.05	1.15	1.09	1.10	1.10	4.87	1.05	1.15	1.09	1.10	1.10
15	9.94	1.24	1.46	1.30	1.51	1.51	9.94	1.24	1.46	1.30	1.51	1.51
20	16.7	1.53	1.76	1.85	1.89	1.89	16.7	1.53	1.76	1.85	1.89	1.89
25	25.3	1.90	1.91	1.92	2.29	2.29	25.3	1.90	1.91	1.92	2.29	2.29

表-5 A.O.M. による揚げめん用製豚脂の酸化試験

BHT 添加量 (g)	0			0.04%			0.08%		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c
0	0.58	0.98	1.04	0.67	0.67	0.67	0.58	0.98	1.04
5	2.21	2.55	1.11	0.82	0.82	0.82	2.21	2.55	1.11
10	3.72	8.32	1.39	1.03	1.03	1.03	3.72	8.32	1.39
20	8.67	16.7	1.63	2.03	2.03	2.03	8.67	16.7	1.63
30	15.3	32.5	8.95	2.35	2.35	2.35	15.3	32.5	8.95
40	25.0	55.0	31.6	2.52	2.52	2.52	25.0	55.0	31.6
50	35.0	—	32.4	2.89	2.89	2.89	35.0	—	32.4
60	62.5	—	515	3.04	3.04	3.04	62.5	—	515
70	106	—	—	4.97	4.97	4.97	106	—	—
80	210	—	—	6.25	6.25	6.25	210	—	—
90	253	—	—	12.5	12.5	12.5	253	—	—
100	328	—	—	13.1	13.1	13.1	328	—	—