- 552 (1950)
- 113) F.C. Magne *et al.*, *ibid.*, **30**, 8 (1953)
- 114) A.S. Smith *et al.*, *ibid.*, **27**, 381 (1950); **28**, 356 (1951); **38**, 360 (1951)
- 115) L.K. Arnold, *ibid.*, **30**, 249 (1953)
- 116) L.K. Arnold, *ibid.*, **29**, 23 (1952)
- 117) A.S. Konstas, *Petroleum Refiner* **36**, 241 (1957)
- 118) 前橋, 矢野, 特公, 昭 38-6262
- 119) W.O. Pool *et al.* (Armour & Co.), *U.S.*, 2,543,055 (1951)
- 120) E.M.B. Pramuk *et al.* (Standard Oil Co.), *U.S.* 2,645,652 (1953)
- 121) Texaco Development Corp., *Brit.*, 750,045 (1955)
- 122) H.J. Passino, *Ind. & Eng. Chem.*, **41**, 280 (1949); H.J. Passino *et al.* (M.W. Kellogg Co.), *U.S.*, 2,467,906 (1949); J.T. Dickinson *et al.*, *U.S.*, 2,454,638 (1948); G.H. Palmer, *U.S.*, 2,546,132 (1951)
- 123) M. Mattikow, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **27**, 11 (1950)
- 124) E.B. Moore, *ibid.*, **27**, 75 (1950)
- 125) N.J. Dickinson, *ibid.*, **29**, 235 (1952)
- 126) W.M. Leaders (Swift & Co.), *U.S.*, 2,548,434 (1951)
- 127) B.A. Dombrow (National Oil Products Co.), *U.S.*, 2,357,881 (1944)
- 128) S.E. Freeman *et al.*, (Pittsburgh Plate Glass Co.) *U.S.*, 2,539,661 (1951)
- 129) A.W. Francis (Socony-Vacuum Oil Co. Inc.), *U.S.*, 2,631,966 (1953)
- 130) T. Wik *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **29**, 345 (1952)
- 131) C.G. Goungs *et al.*, *ibid.*, **32**, 397 (1955)
- 132) H. Schlenk *et al.*, *ibid.*, **36**, 145 (1959)
- 133) A.C. Cope (Merck & Co.), *U.S.*, 3,079,449
- 134) C.R. Lancaster, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **27**, 386 (1950)
- 135) T.A. McGuire *et al.*, *ibid.*, **28**, 328 (1951)
- 136) J.A. Canon *et al.*, *ibid.*, **29**, 447 (1952)
- 137) E.S. Perry *et al.*, *ibid.*, **32**, 191 (1955)
- 138) H.J. Dutton *et al.*, *ibid.*, **33**, 46 (1956)
- 139) C.R. Scholfield, *ibid.*, **34**, 77 (1957)
- 140) C.R. Scholfield, *ibid.*, **35**, 493 (1958)
- 141) C.R. Scholfield, *ibid.*, **36**, 325 (1959); **36**, 96 (1961)
- 142) A.E. Jonston *et al.*, *ibid.*, **38**, 367 (1961)
- 143) I.E. Endres *et al.*, *ibid.*, **39**, 118 (1962)
- 144) H.J. Dutton *et al.*, *ibid.*, **27**, 25 (1950)
- 145) E.L. Washburn (The Quaker Oats Co.), *U.S.*, 2,636,888 (1953)
- 146) R.H. McCormack, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **31**, 408 (1954)
- 147) C.R. Scholfield *et al.*, *ibid.*, **37**, 27 (1960)
- 148) R.E. Beal *et al.*, *ibid.*, **36**, 397 (1959)
- 149) R.E. Beal *et al.*, *ibid.*, **38**, 524 (1961)
- 150) W.N. Leaders *et al.* (Swift & Co.), *U.S.*, 2,576,841 (1951)
- 151) Texaco Development Co., *Brit.*, 641,220 (1950)
- 152) F.E. Lacey *et al.* (Swift & Co.), *U.S.*, 2,552,797 (1951)
- 153) *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **34**, 431, 446 (1957)

食用油脂研究の最近の動向

金子啓作・影山治夫・林 寛

日本油脂株式会社王子工場研究課 (東京都北区豊島4丁目)

Problem in the Studies of Edible Fats

Keisaku KANEKO, Haruo KAGEYAMA and Yutaka HAYASHI

Nippon Oils & Fats Co., Ltd., Oji Factory Research Division
(Toshima 4-chome, Kita-ku, Tokyo)

1 ま え が き

近年油脂に関する基礎研究の著しい進歩に伴い、油脂加工工程に多面的な解析と各種の技術が導入され、かつ消費者の嗜好および生産様式の変化にも促され、その製品の多様性にも著しいものがある。もとより食用油脂の化学技術に関する分野はきわめて広範囲であり、この紙面には到底書き尽しえない。著者らは食用油脂工業の変遷の一端を知る目的で実用研究の分野における興味深い問題および油脂資源の有効利用をはかるための油脂の栄養的問題などについて、そのいくつかをとり上げ以下食用固体脂を中心としてその概観を試みることにする。

2 新しい油脂分析法

従来油脂の分析には高度の熟練と長時間を要し、また分析不可能なものがあつたが、最近の計測機器類のめざましい発達により分析機器が進歩普及し、迅速かつ正確に分析できるだけでなく新しい研究分野が開けつつある。

2・1 クロマトグラフィー

ガスクロマトグラフィー^{1), 2)}: 今日ほとんどの研究室で油脂分析にガスクロマトグラフィー (GC と略) が用いられ、工場においても工程管理に利用されつつある。従来は油脂の原料、半製品および製品の検査を主として

I.V., S.V., 紫外線吸収スペクトル分析 (UV と略) などの油脂の特性の一端より推定していたが, GC によってさらに明確な認識が得られる。炭素鎖長の分布, 飽和不飽和の区別を容易に求めることができ, GC は油脂原料から製品に至るまで広範囲に利用されるようになった。たとえば原料純度の測定例として豚脂に牛脂が混入されている場合には C_{14} 酸/ C_{16} 酸は前者が 0.054 であり後者は 0.114 であるので, 含有牛脂量が 10% 以上のときには GC でこれらの比を求めることで判定できる⁹⁾。また牛乳や人乳の脂肪酸組成の地域的あるいは季節的変動が GC によって簡単に測定可能となり^{4), 5)}, その結果実際に調製粉乳をつくる際に栄養学的に粉乳添加用油脂の組成を決定するのに役立っている。

またキャピラリーカラムによるニトリル充テン材使用により, オレイン酸とエライジン酸, リノール酸などの異性体の分離が可能となり⁶⁾, 異性化反応の研究に役立つことが知られた。製品について, その構成原料油脂を知る方法の一つとして, C_{22} 酸などの長鎖脂肪酸の存在が確認されれば, 海産動物油が使用されていると考えてよく, アメリカ合衆国で市販されている食用油脂中で C_{22} 酸が 16 種のマーガリン中に 3 種, 14 種のスプレッド中に 6 種, 7 種のショートニング中に 1 種その存在が認められている⁷⁾。さらに豚脂中には C_{15} , C_{17} , C_{19} 酸などの飽和および不飽和酸が含まれており⁸⁾, 一般に奇数酸が含まれていれば獣脂が混入されていると考えてよいといわれる⁷⁾。そのほか GC は変敗バター脂のにおいの分析⁹⁾, チーズ中の揮発性脂肪酸の分離¹⁰⁾などの従来研究の進展があまりみられなかった「におい」についての研究に利用されている。

GC では一般に試料をメチルエステル化するのが普通であるが, 昇温法によりグリセリドを直接 GC で分析する方法もあり¹¹⁾, パーム核油, バター脂, 豚脂などについての実験結果では分子量の差によるグリセリド組成が測定できるため, 油脂化学の研究に应用されている。現在では GC により低級脂肪酸, 高度不飽和脂肪酸などについての検討が進められつつあるが, その利用範囲はさらに広められると考えられる。

ペーパークロマトグラフィー¹²⁾: ペーパークロマトグラフィー (PC と略) は顕色操作がむずかしい上に感度の変動も大きく, 油脂の特性を常に完全にしかも信頼性をもってつかむことは困難であるが, 試料が少量ですみ装置も簡単であり, その上分析法も容易であるなどの利点があるため油脂分析に利用されている。PC は主として油脂試料をカラムクロマトグラフィーにかける前の予備的試験として有効な手段として利用されるが, 質の比較や不純物, 反応生成物, 中間体の確認などの補助手段として使用されている。

円形 PC はパラフィン-酢酸, パラフィン-アセトン-

アセトニトリルなどを溶媒としてトリグリセリドを多量に分離できるので試料の調製に有効であり¹³⁾, またウンデカン-酢酸溶液で各種グリセリドの分離検出が可能であるため¹⁴⁾, グリセリドの構造と種々の物理的ならびに化学的性質の関係を調べるのに非常に有効な分析手段である。

そのほかウンデカンに浸セキした逆相 PC によって水酸基やケトン基を有する脂肪酸の定性および定量が容易であり¹⁵⁾, 従来その分析が非常に困難であったマーガリン中の乳化剤の検出などに应用されている¹⁶⁾。さらにピリジン-メタノール-酢酸水溶液を展開剤として逆相 PC によりヒマワリ油の脂肪酸メチルエステルから 3 種の過酸化物を分離した研究などあり¹⁷⁾, 油脂変敗過程の研究手段として有効であると考えられている。

薄層クロマトグラフィー^{18)~20)}: 薄層クロマトグラフィー (TLC と略) は脂肪酸の分析が迅速, 簡便かつ高感度などの長所を持つもので油脂分析にかなり広範囲に利用されるようになった。逆相 TLC の反覆展開法²¹⁾, 固定相にセッコウを使用する方法²²⁾, また TLC 板上で水素添加, 臭素化反応を行なう二元展開法^{22), 23)} などによりグリセリド分離が行なわれているが, これらの方法により迅速かつ簡単にグリセリド構造の判定が可能となった。

さらに多不飽和酸の自動酸化生成物を TLC で確認するなど²⁴⁾, 自動酸化初期段階の研究に役立っている。また油脂中の不ケン化物がイソオクタン-エチルアセテート (85:15) などの溶剤で分離が可能であり, 油脂可溶性の抗酸化剤, 色素乳化剤などの分析も容易であり²⁵⁾, 製品, 油脂中の微量成分の分析に効果をあげている。

シリカゲル G を固定相とし, 溶剤としてシクロヘキサン-エチルアセテート (99.5:0.5) を使用するとエルゴステロール, コレステロールなどの分離ができるため, 原料動植物油脂の混合物の分析が可能である²⁶⁾。このほかシス型, トランス型の分離に使用される²⁷⁾。

カラムクロマトグラフィー²⁸⁾: 豚脂の脂肪酸組成を調べる目的で GC に先立ちケイ酸カラムを使用し, 試料を分割することによって分析精度を高めた²⁹⁾, また乳化剤の分離³⁰⁾, 脂肪酸の分離定量³¹⁾にカラムクロマトグラフィーを利用している。このクロマトグラフィーの原理を応用発展させた 1 例として向流分配法があり, 脂肪酸エステルの幾何異性体の分離, あるいはトリグリセリドの分離に利用されている³²⁾。

2・2 分光分析

紫外線吸収スペクトル分析³³⁾: UV は油脂中の共役酸, アルカリによる異性化反応により共役化する非共役酸の定量に利用されている。すなわち原料油脂の確認, 製造工程管理, 製品検査上欠かすことのできない分析法である。

アルカリによる異性化反応は吸光係数が最大になる条件を選ぶべきである。しかし脂肪酸の二重結合の位置、数、シス型・トランス型、炭素鎖長などによって最適条件は異なりまたアルカリによって二次変化を起こすことなどがある。特に二重結合を五つ以上持つ高度不飽和酸や二重結合の位置や立体構造を異にする酸を対象とする場合は問題が残されている。すなわち高度不飽和酸を含む魚鯨油のUVによる分析値は不正確であり、また綿実油、サフラワー油などの植物性原料油はGCとUVとでは分析の結果が良く一致し後者の方がより正確な値を得ることができるが、水素添加物後なオリーブ酸、リノレン酸が多量に残っている場合にはUV法ではリノール酸およびリノレン酸は低い値を示す³⁴⁾。

そのほか酸化した牛脂および豚脂のUVは特にトリエンの吸収率で特異的な差異を示すことから油脂の品質確認検査法として利用できる³⁵⁾。またクロロホルムを溶剤として油脂中の抗酸化剤の測定が可能となり、一般的な比色、セリウム滴定、キレート滴定、ポーラログラフィーなどに代わりうると考えられる³⁶⁾。油脂の精製効果、たとえばイオン交換樹脂で米スカ原油を精製する場合にオリザノール吸収による231 m μ および280 m μ 付近の吸収を持つ成分の吸着を確かめることなどの検査³⁷⁾にも利用され、新しい研究分野が開けつつある。

赤外線および近赤外線吸収スペクトル分析^{38), 39)}：赤外線吸収スペクトル分析(IRと略)の最も一般的な応用はシス型、トランス型の確認であり、長鎖脂肪酸ではトランス型の量が15%以上のときには直接測定できるが、これ以下では脂肪酸をメチルエステルに変化させて測定し、カルボキシル基の補正を行なうことが必要である⁴⁰⁾。またトリグリセリド中のトランス型の量を10.3 μ における比吸光係数の測定から定量でき、炭素鎖長が異なりトランス型の量が2%以下の低濃度においても適用できるといわれている⁴¹⁾。IRによるトランス型の量の測定は水添反応の解析に利用され、水添反応における選択性はトランス異性体の生成に影響が大きいことが認められ⁴²⁾、さらにこれらの立体異性の差による可塑性脂の物性に及ぼす影響あるいは栄養学的研究が行なわれている。パラジウム触媒による脂肪酸水添反応の研究にもIRによるトランス型の生成量の検討が行なわれている⁴³⁾。

そのほか人乳中に0~4%、牛乳中に夏季6.3~9%、冬季0.1~1.7%のトランス型脂肪酸が見出され⁴⁴⁾、またドイツ連邦においてある種の魚油硬化油で58%、料理用油脂に40%、マーガリン中に47%、アメリカ合衆国でもマーガリン中に25~40%のトランス型脂肪酸の存在が認められており⁴⁵⁾、このことは栄養学的にも興味深い。またIRによって試料を結晶膜のような固体結晶状態にしたのち、そのスペクトルをとると溶液、液体ではみられない数種の吸収帯がみられ、スペクトルと結晶構

造との関係が研究されている。

近赤外線吸収スペクトルは乳化剤の1種であるモノグリセリドの分析にマーガリンやショートニング中のシスおよびトランス型脂肪酸量の測定に利用されている⁴⁶⁾。

X線回折分析⁴⁷⁾：X線回折分析は脂肪酸の純度確認、不純物の定性、さらに固体脂や可塑性脂の物性研究に利用されている。たとえば機械カクハンによるカカオ脂の結晶転移⁴⁸⁾、あるいは製造法の異なったバターのチョウ度と結晶構造⁴⁹⁾、ショートニングの抱気性と結晶構造の関係⁵⁰⁾など製品の性状、性能研究にも重要な解析手段となりつつある。

核磁気共鳴スペクトル分析^{51), 52)}：核磁気共鳴スペクトル分析はUV、IRなどとともにより油脂分析で急速に利用されるようになった。現在では天然油脂の不飽和酸の平均分子量測定⁵³⁾、魚油の高度不飽和酸の構造決定に利用されている⁵⁴⁾。そのほか結晶構造の研究に用いられ、またショートニング中の固体脂係数の測定では、従来のSolid Fat Indexの測定範囲をこえた50~100%の結晶化した部分についても測定可能であり、かつ信頼性の高いことなどからマーガリンやショートニング類の融点、チョウ度などの物性研究に一つの分析手段としてとり入れられている⁵⁵⁾。

以上のほか、質量分析^{56), 57)}も油脂の構造決定や定性、定量分析に用いられている。

2・3 特殊分析その他

特殊な条件下で結晶、非結晶油脂などの試料とそれぞれの標準試料との差温を熱電対で測定し、その冷却速度差を求めることで油脂の性状を知る方法がある⁵⁸⁾。たとえばエステル交換を行なった豚脂中の飽和グリセリドなどの鑑別ができ、結晶油脂の熱的特性を高感度で測定できるが、混合グリセリドの示差熱関係についてはまだ基礎的実験の段階であり⁵⁹⁾、今後混合グリセリドの熱的特性の研究などの発展が望まれる。

超遠心分離法：超遠心分離機の発達により油脂類をヘキサンなどの溶剤に溶かし超遠心力による沈降平衡からその平均分子量を測定する方法が検討されている⁶⁰⁾。

化学分析：油脂のS.V., I.V., A.V., P.O.V., 屈折率のセミマイクロならびにマイクロ分析の改善⁶¹⁾などが行なわれている。そのほかポーラメータ測定、DGFエーテル法、RZSエーテル法、AOCSアセトン法などについての比較⁶²⁾、I.V.測定の新試薬調製法の研究⁶³⁾、オゾン分解による魚鯨油の構造決定⁶⁴⁾などの一般分析法の検討が行なわれている。

以上油脂分析は近年に至り機器分析を中心としてめざましい進歩をとげ、さらに今後の発展が期待され分析方法はますます迅速かつ正確になることであろう。しかし一つの指標のみに頼ることは危険が伴うので、これからの油脂研究においては各種の実験結果を比較検討した上

で総合判定を下すことが望ましい。たとえば牛脂中に羊脂混入の有無を調査する場合に、GC によりステアリン酸について羊脂 30.7~33.8%, 牛脂 20.7~28.3% の差を求めるだけでは不十分であり、UV による共役ジエン、IR などによるトランス型脂肪酸 およびシス型脂肪酸量の測定など総合的な結果により判定しなければならない⁶⁵⁾。またカカオ脂の純度測定においても GC で脂肪酸組成に顕著な差が認められる場合もあるが、さらに TLC、PC などの併用を必要とする場合もある⁶⁶⁾。バターとバター代用脂を判別する場合、GC、分光分析、透電恒数など数種の測定法を組み合わせることで総合的に判定している⁶⁷⁾。

3 食用油脂の物性改良とその用途

3.1 水素添加^{68)~70)}

触媒: 実用触媒はなおニッケル系が主体であるが、銅系^{71), 72)}、銅-ニッケル系はわが国でかなり利用され、一部アメリカ合衆国、ソ連でも使用されている。パラジウム系⁷³⁾は炭素に 5%パラジウムを付着させた触媒 1g を用い、綿実油を水添し 18 kg の製品を得て、必要触媒量はニッケル 200 ppm に対しパラジウム 6 ppm で経済的に水添可能となるという例もあるが、原料油脂の精製などに問題があり、使用範囲は限定されている。白金系は実験室的に使われているに過ぎない。

新しい水添方法としては触媒に代わりヒドラジンを利用した例がある^{74), 75)}。ヒドラジンを不飽和脂肪酸メチルエステルの部分水添に使用した実験では、反応生成物に二重結合の移動およびシス、トランスの異性化が起こらない特徴を持つことが知られているが、選択性が劣りかつヒドラジンが高価であるため直ちに実用性は望みえない。しかし将来ヒドラジンがロケット燃料などに多量に使用されるようになり生産量が増加すればその経済性は再検討されるであろう。

また均一系水添触媒として鉄、マンガンなどのカルボニルを用い大豆油およびそのメチルエステルの水添反応を検討した例があり⁷⁶⁾、反応機構の解明や均一系触媒の発達など今後の研究が期待されている。触媒の活性化方法としてニッケル、パラジウム、白金などの金属水添触媒に高エネルギー放射線を照射して 20% 活性を高めた例があるが⁷⁷⁾、新しい活性点が放射線照射によって生じる反面焼きなまし現象が起こり既存の活性点が減少し照射時間が長くなるとかえって活性は低下する。このような触媒事前照射については特許もあるが⁷⁸⁾、まだあまり期待できない。

水素: 一般に水添圧力は 0~300 psi で行なわれている。大豆油を 1,800 psi で水添した実験結果からは⁷⁹⁾ 400 psi 以上では選択性が望めなかった。反応および装置などを考慮すれば油脂の水添反応は常圧あるいは低圧

で行なわれるのが普通であり、油脂精製副産物であるフーツ分解脂肪酸あるいは吸着脱色剤から回収した廃油の水添⁸⁰⁾に 400 psi 程度の高圧反応が考えられる程度であろう。水素発生法としては電気分解法に代わりプロパン、ブタンなどを原料とした発生装置が開発され実用化されつつある。

廃油水添実験⁸⁰⁾で水蒸気-鉄により発生させた水素 (CO 0.8%, CO₂ 0.15%, N₂ 1.1%, S 5 mg/m³) と電解水素 (O₂ 0.02%) の比較を行ない反応性が大幅に異なることを認めたが、水素純度についてはなお問題が残っている。

装置: 従来水添反応装置は回分式でほとんど進歩がなく、わが国では循環式から Dead-end 型式に変わり、装置の容量が増加していく傾向があるに過ぎない。ソ連においてはオートクレーブを 2 基連結した塔型実験装置によりヒマワリ油の連続水添を行ない⁸¹⁾、製品品質がすぐれていることを認め、さらに 1 基のオートクレーブを増加し、3 基連結の方が効率が高いと報告されている⁸²⁾。アメリカ合衆国においても古くから研究されているが Procter & Gamble Co. で部分水添に連続装置を使用し始めたといわれている。またドイツ連邦においても溶剤水添の研究^{45), 83), 84)}の一環として連続水添パイロットプラントを建設し、大豆油およびトウモロコシ油をラネー触媒を用い、温度 50~90°C、圧力 5~50 atm で水添実験が行なわれている。

選択性に関する研究はかなり行なわれており、ニッケル系触媒による水添に際し有機ポリシロキサンを混合して選択性を増す⁸⁵⁾。またアニリン、ジエタノールアミンなどの有機塩基あるいは還元されて塩基を生ずる含窒素有機物を添加し選択水添をするなどの研究が行なわれた⁸⁶⁾。しかし現状のような水添条件、触媒では水添の選択性と異性体の生成の間に限界があり、異性体をまったく生成せず選択水添を行なうことははなはだ困難である。このため前述の溶剤水添が種々検討され、異性体の生成が少ない低温ですぐれた選択水添の条件がみいだされる可能性がある。溶剤の使用によって液相の粘度低下、水素の溶解性の改善、二重結合の濃度の低下などの効果があり、触媒表面の反応物質の吸着特性を変化させ、異性化を減少し選択性を増すといわれている⁸⁷⁾。綿実油の水添で水添速度は無溶剤>ヘキサン>イソプロピルアルコール>ジイソプロピルエーテルの順に減少し、選択性、異性体の生成は溶剤の存在に関係しないという報告もあるが⁸⁸⁾、反応温度が溶剤の沸点以下になっていれば異性体は生成しがたいといわれている^{45), 83)}。

他方異性体の生成を必要とする場合もあり、飽和酸 25~55%, オレイン酸 15~40%, エライジン酸 30~50% に水添した油脂を目的物とするカカオ代用脂の製造もある⁸⁹⁾。ランダムエステル交換した大豆油の水添において、

水添はトリグリセリド分子の不飽和酸の位置に関係なく完全にランダムに起こることが認められるという報告もある⁹⁰⁾。しかし天然油脂はグリセリド分子中の三つの位置につく脂肪酸の分布がランダムではないので特殊な反応条件で水添を行えば位置の差により、脂肪酸の水添速度に差を生ずるかもしれない特徴ある品質の製品をつくる可能性もある。したがって将来水添によるこれら脂肪酸位置の選択性が興味ある問題となるであろう。

近年わが国で注目された水添油としては、銅系触媒を魚鯨油に巧みに利用した低融点硬化油があり、このものは製品原価を引き下げ、可塑性を改善するために役立っているがさらに均一品質でしかも液体油に近い性状のものが得られることが望まれている。

油脂の栄養学的研究の進歩とともに必須脂肪酸、特にリノール酸が重要視されるようになった。すなわちリノール酸はコレステロールの代謝促進に重要な役割を演じ、また牛乳および人乳中のこの脂肪酸の栄養学的意義が明らかにされた現在、油脂の水添においてもリノール酸を残す方法が要求され、これに関する多くの特許が出され、実際に製品が販売されている^{91), 92)}。リノール酸を適量残しながら高度不飽和脂肪酸を水添する技術は今後興味ある研究課題の一つと考える。

3・2 グリセリド分離

天然油脂は飽和度、炭素鎖長の異なった各種グリセリドからなっており、高度利用のためには個々の使用目的に適した組成に分別することが要求されている。古くから原始的なグリセリド分離法として牛脂を圧搾し牛脂ステアリンとオレオオイルに分別し、あるいは豚脂を低温で圧搾して豚脂とラードオイルに分けることなどが行われてきた。また食用液体油の製造においては綿実油、トウモロコシ油などの混合グリセリドを低温冷却して良好なサラダ油類を製造するいわゆるウィンター方式がとられてきたが、今日のグリセリド分離技術は天然グリセリド組成ならびにその構造決定などの研究結果により著しい進歩を遂げた^{93)~95)}。たとえば現在では油脂に適当な溶剤を加え低温で冷却することによって脱ロウが困難である固体脂の分離を行なっている⁹⁶⁾。綿実油のウィンタリゼーションでは溶剤としてヘキサン、アセトンを用いて冷却し、冷却時間の短縮と収率の向上をはかっている。またチョコレートの需要の急速な増加からカカオ脂代用脂が切望され、この製造に低温溶剤分離法が利用されている。カカオ脂の約 80% は 2-オレオステアロパルミチンであり、これをいかにして作るかがカカオ脂代用脂製造の大きな課題である。たとえばトリパルミチンとトリステアリンのほぼ当量をグリセリン、トリアセチンおよびナトリウムメトキシドの存在下で反応したものより 1,3-ジグリセリドを分離し、さらに 2-水酸基をオレイルクロリドでアシル化して 2-オレオグリセリドを

製造する特許があるが⁹⁷⁾経済的には実施がむずかしい。

極度水添した綿実油 70~75% にオリーブ油 25~30% を加え、ナトリウムメトキシドを触媒としてエステル交換ランダム化した後、アセトンを用いて結晶分別を行ない、20~1°C の温度範囲で析出する結晶をカカオ脂代用脂とする方法がある⁹⁸⁾。この方法で年産 8.4 万ポンドのカカオ脂代用脂を生産する場合はエステル交換、分別結晶などの全工程の装置費、付帯設備費、運転費などを含めて製造原価を算出したところ 36.9 セント/ポンドであった⁹⁹⁾。このようなエステル交換でつくられるカカオ脂代用脂は比較的高価であるため、わが国ではその脂肪酸組成およびグリセリド構造よりむしろカカオ脂の融点特性に重点を置き溶剤分別法が主として採用されエステル交換は行なわれていない。

たとえばパーム核油の溶剤分別では結晶析出の状態が良好となる溶剤としてエチルエーテル、石油エーテル、アセトン、*n*-ヘキサンなどがあるが、工業的には 95% メチルエチルケトンが用いられている¹⁰⁰⁾。パーム核油の分別油はカカオ脂代用脂としてすぐれた性質を持つ反面カカオ脂と混合すると融点降下を起こす欠点があり利用面で制約を受ける。これの改良法としてはパーム水添油などをメチルエチルケトンで分別することで所期の目的物を得る研究が報告されている¹⁰¹⁾。そのほか天然油脂であるシア脂をアセトン、メチルエチルケトンなどの溶剤で分別結晶させ、まず不ケン化物を除去し、ついで約 30~55% のグリセリドを結晶として析出させこれをカカオ脂代用脂とする方法もある¹⁰²⁾。

なお安価原料を溶剤分別することで高度利用が可能となる。たとえば硬質バター製造法としては高度不飽和脂肪酸のトリグリセリドを水添した後、無水アセトン、メチルエチルケトン、イソプロピルアセテートなどの溶剤を用いて約 25~1°C の間に析出する結晶を利用するが、このとき副生する液状油はフライ油、流動性ショートニング、サラダ油などに利用できる¹⁰³⁾。牛脂、パーム油およびそれらの類似脂をアセトンなどの溶剤に溶かし、グリセリドの飽和度の差により分別し、各部分の特徴をいかすことで極度硬化油、製菓用硬質バター、医薬用油脂およびフライ油などに利用しようとする試みもある^{104), 105)}。このほか米カカ油よりロウ分を除去し品質向上をはかるため、5~15 vol% のトリクロルエチレンを加えて氷点下に冷却しロウ分を分離する特許もみられる¹⁰⁶⁾。

ろ過分離効率を向上するためには生成結晶粒子を粗大化することが必要で、従来は冷却時間を長くして徐々に結晶化する方法がとられてきたが、結晶生成を促進させる結晶核の研究も行なわれている。すなわち長鎖脂肪酸と短鎖脂肪酸でエステル化したデキストリン¹⁰⁷⁾ またはショ糖¹⁰⁸⁾、飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸でエステル化したショ糖¹⁰⁹⁾ および長鎖脂肪酸でエステル化したグルコー

ス、グルコン酸¹¹⁰⁾などが結晶核として有効であるといわれている。さらに結晶析出条件では急速冷却が有効であるという特許¹¹¹⁾もみられる。

一般に溶剤結晶分別は冷却装置および溶剤蒸発、回収装置が必要で設備費がかかり運転費も高価であるので、わが国ではシア脂などによるカカオ脂代用脂の製造が行なわれている程度に過ぎない。現在なお溶剤および結晶核の研究とともに析出条件の検討が行なわれており、油脂の高度利用に今後大いに利用されることが望まれる。

3・3 グリセリド変成^{112), 113)}

エステル相互交換によってグリセリドは構造変成を起こし油脂の物理的ならびに化学的性質の改善がみられる。豚脂をエステル交換すれば2飽和グリセリドが減少しグレイン防止に役立ち、クリーミング性は増加し、製菓性が改良された抗酸化剤の添加により安定性が向上し植物性ショートニングと比較しても遜色がないといわれている¹¹⁴⁾。低温エステル交換反応もマーガリンなどの固体脂の製造に用いられるが、このとき副生する液状油は乾性油、表面被覆剤などに利用される。豚脂のエステル交換についてはナトリウムメトキシドを利用して反応条件による製品品質の調査¹¹⁵⁾、X線回折などの分析を利用した反応機構の解析¹¹⁶⁾などが行なわれている。

前述のカカオ脂代用脂製造には綿実硬化油とトリオレインまたはオリーブ油とのエステル交換が応用されているが⁹⁸⁾、羊脂、牛脂、豚脂あるいは鯨油とヤシ油とのエステル交換の例もある¹¹⁷⁾。

エステル化、アシドリシスに関してはプロピレングリコールとオレイン酸、パルミチン酸、ステアリン酸混合物¹¹⁸⁾、グリセリンとヤシ脂肪酸を精留して得たラウリン酸をエステル化させ¹¹⁹⁾、カカオ脂代用脂およびその増量剤を製造する方法が提示されている。牛脂などの油脂にアセチル基などの低級脂肪酸を導入し天然バター代用品を作る試みは古くからあり、またグリセリドを各種脂肪酸で置換する物性の改良が考えられている¹¹⁸⁾。

溶剤、可塑剤として使用されるトリアセチンはグリセリンまたは牛脂などのグリセリドを酢酸と反応させたもので反応機構¹²⁰⁾、製造法¹²¹⁾の検討が広く行なわれている。このトリアセチンを利用して製造するアセトグリセリドについては後述するが、グリセリド変成を経済的に進めた特徴ある製品の出現を期待したい。

4 特殊グリセリドとその応用

4・1 アセチンファット

アセチンファット (acetin fat) あるいはアセトグリセリド (acetoglyceride) は普通の天然油脂にみられない特殊な性質を持つ新しい合成油脂である。トリグリセリド中に置換されている酢酸基の数により、モノアセチン (monoacetin) とジアセチン (diacetin) とに分けられる

が、モノグリセリドのモノアセチル化合物もアセチンファットといわれ、工業的製品はこれらが混合されたものである。

アセチンファットの工業的製法としては (1) トリアセチンとトリグリセリドとのエステル交換反応、(2) モノグリセリドと無水酢酸との反応、(3) 酢酸、脂肪酸およびグリセリンのエステル化反応などを利用した製法があげられるが、これらの各製法の特徴をおのおのとり入れて希望するアセチンファットを生成し、通常の食用油脂の精製ならびに脱臭処理を行ないまたは分子蒸留にかけたのち製品を得る。

アセチンファットの最も大きな特徴は従来の天然油脂にみられない油性の少ない (non-greasy)、可撓性 (flexibility) に富む特異な性質を示すことであり^{122)~124)}、常温で液体であるアセトオレインとアセトラウリンを除くすべてのものがこの性質を持っている。しかも多くの油脂原料、溶剤、薬品類などと相溶性がある。可塑性に富む性質は多くの固体脂類の可塑性の改良に用いられ、たとえばアセトオレイン 79% と極度水添綿実油 18.5% から 4~38°C という広範囲の温度で一樣な稠度を保持することを要求される軍用マーガリンなどこれの応用研究が行なわれている^{125), 126)}。また硬化油にアセトオレインを 2~8% 添加すると低温でのもろさが改善されるので、デコレーション用油脂添加剤として利用できる¹²⁷⁾。

アセチンファットは原料油脂、原料モノグリセリドならびにそのアセチル化の程度により任意の融点のものが得られる。たとえば 1,2-ジアセト-3-オレインの融点は -18.3°C と低下しうるので、その性質は非常に低融点のしかも酸化に対して安定性を要求される用途に利用できる。また比較的低融点のアセトステアリンはキャンデー類の光沢剤、箱入り乾燥ブドウアンチクラumping油 (anti clumping oil、ブドウの粒が集まってかたまるのを防ぐ) などに有効である。一方高融点のアセトステアリンなどは食用可能な薄い保護膜を形成するので、たとえばカマボコ、チーズ、ソーセージなどの保存食糧のコーティング材としての有意義な用途がある¹²⁸⁾。すなわち水分の蒸発、味および香りなどの減退を防止するとともに微生物の繁殖をおさえることができる。またアセトステアリンでコーティングしたイチゴは冷蔵庫内に 10 日間放置しても新鮮味が失なわれないが、コーティングしないものは冷蔵庫内で 2 日目に自己消化がみられ、5 日目には退色が現われ、8 日目にはカビが繁殖すると認められている¹²⁸⁾。

そのほか冷凍食品特に魚、肉ブロックなどのコーティングに利用できる¹²⁹⁾。アイスクリーム・バーなどのチョコレート・コーティングに使用すると、低温で現われるチョコレートのもろさがなくなり、チューイングム・バー

スの可塑剤として用いると、同時に香料保留剤としての役目も果たすることができる。また坐薬の賦型剤や錠剤のコーティング剤¹³⁰⁾として用いられるほか脂溶性ビタミン剤の製造¹³¹⁾、化粧品にも応用されている。

アセチン脂肪酸の結晶構造は triple chain length structure を示し、熱力学的に不安定な α -型の結晶形をなし、これが可塑性を示すことがX線回折法で確かめられているが^{124), 132)}、少量の他のグリセリドが混入するとその α -型が安定化され、3~4年間室温に放置しても結晶形の変化がみられない。アセチン脂肪酸は熱安定性にもすぐれており、たとえばアセトステアリンを空气中で 200°C に加熱しても色相および粘度の変化は少なく、水添植物油と差異はみられない。また極度水添綿実油からつくったアセトステアリンは 99.7°C で 1000 hr 空気を吹き込んでも過酸化物の生成がみられず、ただわずかに臭と味が増加する程度である¹³³⁾。ショートニングに使用してすぐれたショートニング性、加工性ならびに熱安定性を示すことが報告されている¹³⁴⁾。

以上のほか、比重、粘度、膨脹性および溶解度などについて多くの報告があるが、これらは通常の天然油脂の性質とほぼ同様である。なおアセチン脂肪酸は熱安定性が良好であるためにその成分であるジアセトグリセリドの低揮発点に起因して約 150°C で発煙がみられる。したがってこのものを含む油脂類はフライ油としての利用には適さない。アセチン脂肪酸はアセチル化の程度あるいは原料の構成脂肪酸の種類によって性状に差がみられるので、これの使用に際しては最も目的に適したものを選ばなければ十分な効果をあげることができない。また対象物ごとに能率化された取り扱い操作の検討が必要となる場合が多く、これらの問題が解決されればアセチン脂肪酸は前述の用途のほか今後ますます食品加工の分野での使用範囲が広がるものと考えられる。

4-2 乳化剤の傾向

食用油脂の用途拡大や性能向上に伴って乳化剤の果たす役割はきわめて重要視されるようになった。ここ数年来わが国における食用乳化剤についての著しい傾向はその親水性を改良するために多くの努力が払われたことであった。糖エステルの使用許可はこれに対する一つの大きな門戸開放であり、モノグリセリド、ショ糖エステル、ソルビタンエステルおよびソルビットを主配合とした数多くのケーキ用の乳化剤や、自己乳化性を高めたモノグリセリドまたソルビタンエステルの配合品などもこの現われであった。また従来食用油脂製品ではみられなかった油中水型の Atlas Co. の流動性ショートニングが報告¹³⁵⁾されたところに、わが国においてもこれに類似した特許の提出^{136)~138)}や製品の発表が行なわれた。

わが国におけるこのような状況に対し、アメリカ合衆国においてはその採否にかなりの問題があったが、比較

的親水性の高い polysorbate (ポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノステアレート)は現在ではケーキ、アイスクリーム、チョコレート製品など広範囲に使用許可が与えられた。特に目立った相違点としてはクエン酸-乳酸グリセリドや stearyl-2 lactic acid など多くの有機酸の反応生成物がすでに正式に採用されていることである。

乳酸エステルについては数多くの種類が報告されているが^{139)~141)}、脂肪酸、乳酸およびグリセリンの混合による反応過程では乳酸の持つ活性水酸基のため複雑な生成物が混在し、主成分はグリセロールラクトバルミテートあるいはステアレートと考えられる。これに対して市販の乳酸エステルをカラムクロマトグラフィーによって四つの部分に分け、その各部分を用いてケーキ・テストを行なった結果、その有効成分はグリセリンに1個の脂肪酸と2個の乳酸が付加し、そのおのおのの乳酸が水酸基を残存したものであることが確認された¹⁴⁰⁾。

またクエン酸モノグリセリド¹⁴²⁾はアメリカ合衆国の使用基準としては抗酸化剤のシネルギストまたは溶剤として認められているが、ショートニングに対し1~5%添加することによってクリーミングまたはアイシング性の改良に効果があるといわれる¹⁴³⁾。昨年度(1962年)より使用許可を与えられた stearyl monoglyceridyl citrate (商品名 Seqol: Chase Pfizer & Co.) はクエン酸含量15~18%で可塑性あるいは流動性ショートニングに他の脂肪酸あるいは乳酸モノグリセリドなどを併用することで、ケーキの仕上げを均一化することができ、製菓性一般の改良に有効であるといわれている。

また直接ショートニングの性能向上剤ではないが calcium stearyl-2 lactylate^{144)~147)} はパン生地の改良剤として、粉量に対し0.1~1.0%の添加でファリノグラフの混捏耐性指数(Mixing Tolerance Index)を減じ、エクステンソグラフの伸長抵抗や伸長度を改良して明らかに混捏作業の安定化や容積および質の改良に役立ち、特に高速ミキサーや連続製パンの安全性を高めるといわれ、脂肪酸誘導体として興味深いものである。

他方ドイツ連邦における乳化剤は主としてマーガリンを対象としたものであることはその生産量からも明らかであるが、アメリカ合衆国と同様に各種の有機酸(たとえば酒石酸、クエン酸、酢酸、乳酸、リンゴ酸など)または高級飽和脂肪酸あるいは不飽和脂肪酸のモノ-およびジグリセリドなどが最も一般的なものの一つにあげられている¹⁴⁾。そのほかポリグリセリンエステル、共役不飽和グリセリドと無水マレイン酸との反応生成物などの記載があり、また高級脂肪酸および高級アルコールのジカルボン酸のエステルを主成分とした Emocithin がオランダから輸入使用されている¹⁴⁷⁾。特に興味深いことは合衆国において使用許可が得られないショ糖エステル

が一般的な乳化剤の中に取り上げられており、また古くから使用されていた大豆油の熱重合油またはそのエステル化物は栄養学的見地から減少しつつあるといわれている¹⁶⁾。

以上のような両国の現状からみてわが国における乳化剤の今後のありかたもある程度予想が可能と思われる。

5 特殊形状油脂

5・1 流動性ショートニング

流動性ショートニングは従来の可塑性ショートニングの取り扱いの不便さを改善するための課題としてかなり古くから取り上げられており、最近のベーカーリーのマスプロ化に当たって仕込み、計量、貯蔵、輸送、加熱溶解、カクハンなどの作業管理および労務費節減の合理化に役立つことはいうまでもない。この傾向はアメリカ合衆国における油脂メーカー Procter & Gamble Co.^{148), 149)}, Lever Brothers Co.^{150)~153)}, Glidden Co.¹⁴⁹⁾, Anderson, Clayton & Co.¹⁵⁴⁾ などから提出されたいくつの特許や報文からも明らかにうかがわれる。わが国においても食品加工工程の連続化に高い関心を寄せる必要があり、また学術的に流動性ショートニングの成分固体脂のポリモルフィズムとその性能との関係を知ることは、可塑性ショートニングを検討する際にも興味深い問題と思われる。

流動性ショートニングは乳化型¹⁵⁵⁾ または使用直前に溶融させるものまで¹⁵⁵⁾、いずれも liquid または fluid ショートニングと混同されて呼ばれており、これを厳密に定義づけた報文は見当たらないため、ここでは狭義の“常温作業または貯蔵中に固体成分が析出沈降することなく、pumpable な性状を持ち、かつショートニングの性能を発揮する油分 100% の食用油脂”について論じることとする。

流動性ショートニングの性状としては一般の食用油脂と同様に色調、風味、酸化安定性が要求されることはもちろんであるが、このほかに可塑性ショートニングの稠度にあたる性能として、注入またはポンプ輸送が可能な粘度が要求され、普通 15~38°C の範囲で 4,000 cps 付近のものが良好な状態といわれている。流動性ショートニングで stability と呼ぶ場合には固体脂の沈降分離に対する安定度をさし、実用上は上記の温度範囲で 6 カ月程度の安定性が必要とされている。また作業性能としては可塑性脂のクリーム性に対して、ケーキ生地比重または容積測定による抱気性が性能評価の一手段となっており、ときには高含糖配合のアイシング餡が測定される。このような方法による性能試験から用途の特殊性もうかがわれるが、特に使用製品の貯蔵性延長や食味の改良が強調され^{125), 149)}、また揚物類に対する性能も要求されている。

以上のような諸性能を維持するために最初にとられる手段はいくつかの例外¹⁵⁶⁾を除いては、固体脂含量を 15°C 付近で 10% 程度最大 15% にとどめることであり、したがって綿実油、落花生油、トウモロコシ油、ヒマワリ油、大豆油、ゴマ油およびこれらのサラダ油または微水添油など母体となる油の種類によって加えられる固体部も 3~12% ぐらいの幅がある。

第二の手段として、これらの固体成分の流動性を改良するために、温度調整によって含有固体分をできるだけ β 結晶に転移させ、少なくとも 50% 以上¹⁵⁴⁾、もしくは 80% 以上¹⁵⁵⁾ の転移が望ましいといわれ、またある場合には安定度を増加するために低温でカクハンし^{154), 155)}、またはコロイドミルによって結晶を破砕する¹⁵⁷⁾。

第三の手段としては抱気性に大きな影響を与える固体成分を慎重に検討することで、これには β 結晶を作りやすい大豆-、豚脂-、ヒマワリ硬化油、ときには落花生硬化油など C_{12} ~ C_{22} 飽和酸のトリグリセリド、またはモノ- およびジグリセリドの単品あるいは配合品が対象となる^{155), 157), 158)}。このほか乳酸基を持ったプロピレングリコール、ジグリセロール、ソルビトールなどの脂肪酸誘導体を使用する特許もみられ¹⁵⁹⁾、特にアメリカ合衆国の食品添加物基準に特許品目とされた stearyl-2 lactic acid は豚脂モノグリセリドなどの他の乳化剤を併用することによって単品配合よりすぐれた抱気性のものが得られる^{148), 160)}。

これらの抱気性の母体となる固体脂の結晶については Hoerr⁴⁹⁾ の β -prime 型によるきわめて明快な気相切断説やエステル交換した豚脂の各種結晶形とケーキ・テスト¹¹⁵⁾による同様な結論がみられる。しかし Linteris¹⁵³⁾ は流動性ショートニングで得たベキング・テストの結果から結晶形には無関係で、むしろ脂肪酸の炭素鎖長に支配されるものとしてナタネ油やカラシ油などの硬化油を推奨している。また乳酸モノグリセリド配合の前述の特許¹⁴⁸⁾においても β 型を主体としたものについては良好なケーキ・テストの結果の記載があり、Hoerr らとの意見の対立がみられ未解決な問題が多いが、制約要因の少ない流動性ショートニングは結晶型と抱気性の関連性などの研究が容易であり、可塑性脂の性能研究の一手段としても意義が大きいと考える。

流動性ショートニングは確かに可塑性ショートニングの弱点をついた着想から出発したものと考えられるが、なおいくつかの困難な問題、すなわち安定性、貯蔵性、均一性および稠度不足による用途制限などが考えられ、特にわが国における最大の隘路として母体油はなにを原料油とするかの問題が残されている。しかしながらなお現在の食品工業界全般の合理化傾向からみて、流動性ショートニングは興味ある一つの課題と考えられる。

5・2 粉末油脂

粉末油脂は主としてわが国とソ連によって開発された。一般にその成分組成は油脂そのものより油脂にタンパク質、糖質などを配合したものの方が多い¹⁶¹⁾。常温において固体状態の油脂あるいは油脂含有物質はこれを粉末化することで取り扱いが便利となり、その利用範囲も拡大する。

粉末油脂の工業的製法としては、(1) 油脂を液体空気程度の低温に急冷固化したのち粉碎機で粉末とし、これに糖質を混合して粉状にする方法、(2) 固体の油脂にタンパク質、膠状デンプン、粉乳などを適宜に添加して水と乳化したものを熱風乾燥する方法¹⁶²⁾、(3) 固体の油脂を加熱融解後冷却し微細な結晶核を生成させたのち、これを冷房室内に噴射あるいは遠心拡散して急冷粉末化する方法¹⁶³⁾などがある。

温度を下げると脆性を増すので、油脂をきわめて低温で冷却粉碎すると粉末とすることは可能である。また油脂を加熱融解して冷空気を通した室内に噴霧あるいは飛散させると粉末状態になる。しかしこのような処理をしたものは温度が上昇すると粒子相互が融着し、いわゆるブロッキング現象を起こす。これを防ぐ最も効果的な方法は粒子の表面を適当な皮膜材料で被覆する方法である¹⁶⁴⁾。なお従来の方で粉末油脂をつくる場合、カゼインあるいはゼラチンなどのタンパク質や膠状デンプンを油脂とともに用い乳化してから噴霧乾燥してつくっているが、油脂含量は70% ぐらいが限度で製品の安定性は劣っている。またカゼインやゼラチンなどのタンパク質は特有の臭気を持つのであまり多量に使用することは好ましくない。タンパク質ならびにこれ以外の適当なコーティング剤を選べば、油脂含有量が高く、潮解性や吸湿性が少なく、油脂の酸化安定性が著しく改善され、したがって商品価値を高めることが可能であろう。

このようにしてつくられた粉末油脂の使用は従来の可塑性油脂類と比較して、(1) 油の安定性の向上、(2) 油脂分の均一加工、(3) 風味の向上、(4) 生産能力の向上、(5) 取扱いの簡素化などの特徴がある。さらに油と粉体との混合が容易となるばかりでなく、混合や乳化工程の機械装置の簡易化、労力および作業時間の短縮が可能となる。また可塑性脂と異なり外観の形状は気温の影響を受けることが少なく、したがって製品は年間を通じて一定の品質を保つことができ、またコーティング剤の選択によっては油脂を主としてタンパク質、ビタミンおよびミネラルなどを配合した総合栄養食品などをつくることが可能と考えられる。粉末油脂のみおとされやすい特徴として従来の可塑性脂や液体油には求められない携帯およびコン包的簡易化が飛躍的に改善されることがあげられる。そして以上のような粉末油脂の特徴は近年の食品工業界の要求に適合し、ケーキ・ミックス、即席スープ、カレーの素などのいわゆるインスタント食品添加用

油脂として再び注目されるようになった。

最近オーストラリアにおいても噴霧乾燥によって粉末バターをつくる研究が行なわれており、粉末化によって乳化性、保存性、携帯簡易化をはかりアイスクリーム・ミックスや還元牛乳用に供されている。この製品組成は水分1%以下、乳脂肪80%、乳固形分14%、乳化剤3~4%、クエン酸ナトリウム-アルミニウム 2~3% である¹⁶⁵⁾。

現在わが国の市場では粉末油脂と一般食用油脂の価値評価が油分換算にのみ注目する傾向が強いが、粉末油脂の有する各種の特徴や合理性が商品として大きな期待がかけられるので、製造原価の引下げや付加価値の向上などによりその需要はますますふえるものと考えられる。

6 油脂の変化と栄養

6.1 加工工程中の油脂の変化と栄養

近年の食用油脂原料の大きな変遷や油脂改質技術の発展にもかかわらず、食用油脂工業における硬化工程の占める比重は依然として大きい。したがって食用油脂にとっては硬化反応中などで起こる幾何異性位置異性などの組成変化と栄養との関係はきわめて重要な問題である。

幾何異性：天然の動植物油脂に含まれる不飽和酸は少数の例外を除けば、いずれもシス型の立体配置をとる。ところが油脂類を水添するとトランス型、共役二重結合の形成などの異性化により、天然に存在しない脂肪酸が一部に生成し、たとえば硬化油を原料とするマーガリンには3~20% のトランス型が含まれている。また天然の油脂においても牛脂は5~10%、バターは4~11% 程度のトランス型を含んでいる。

シロネズミにトランス型脂肪酸を投与すると組織の脂肪中にそれが現われてくるが¹⁶⁶⁾、投与を止めるとトランス型はなくなる¹⁶⁷⁾。ヒトの貯蔵脂肪中にも約12% のトランス型が存在するが、これは食品中に含まれているものが摂取、吸収されたものである。

トランス型が栄養的に悪影響があるか否かについて調べられたがなんら悪影響はみられなかった^{166), 167)}。リノール酸は2個の二重結合を持つので4種類の異性体が存在するが、必須脂肪酸としての作用があるのはこのなかでシス-シス型の天然リノール酸であり、他の3種の異性体にはこの働きがない。しかし生体内でシス-トランスイソメラーゼによって一部トランス型がシス型に変化すると考えられている。また必須脂肪酸に対するエライジン酸とオレイン酸の影響について興味深い報告がある¹⁶⁸⁾。すなわち少量のリノール酸を含む食餌にオレイン酸を添加してモルモットに与えると必須脂肪酸欠乏症が現われるが、エライジン酸添加ではこのような症状はないという。そしてオレイン酸はリノール酸の代謝過程に関与する酵素に対しリノール酸とせりあうことが想像されている。

位置異性：種々の共役酸をシロネズミに与えてその栄養効果を調べたところ、共役酸には必須脂肪酸としての効果はみられないようである¹⁶⁹⁾。また脂肪酸の二重結合の位置と必須脂肪酸としての働きとの関係を調べたが、その条件としては C-6 と C-9 に必ず二重結合があることならびに 2 個の二重結合の間に 1 個の活性なメチレン基が存在することがあげられる。C-1 と C-6 の間に二重結合があると必須脂肪酸としての作用が悪くなる。たとえばリノレン酸は C-3 に二重結合があるために効力が弱く、リノール酸の 10% であり単独では必須脂肪酸欠乏症を予防できないといわれており¹⁷⁰⁾、今後の水添技術は単に物性改良の面だけでなく、必須脂肪酸などの栄養学的な問題を考慮した高度の管理が要求されるであろう。

そのほか硬化油は酸化に対する安定性が増加し、飽和グリセリドの増加により融点が高くなるので、生体内での吸収が悪くなると考えられるが、選択水添を行なったイワシ硬化油を幼シロネズミに与えたところ良好な成長を示し、I.V. 90 のものではバター脂とほぼ等しい成長を示したと報告され¹⁷¹⁾、また融点 50°C 以下では吸収にはあまり差が認められないという報告もある¹⁷²⁾。

6.2 油脂製品の変化と栄養

硬化反応が不十分で高度不飽和酸が残存し、かつ長期間貯蔵した製品は変敗する。これら変敗油を試験動物に与えると成長が抑制され種々の害作用の現われることは既知の事実である。この原因としては、(1) 悪臭のため動物の食餌摂取量の減少、(2) 変敗により生成した重合体あるいは過酸化物の毒性、(3) 変質による栄養価の低下、(4) 変敗油によるビタミン類の破壊、(5) 体内の酵素の変化、など種々知られているが、実際にはこれらのうちどれか一つの原因ではなく、上記の諸原因が総合されて害作用を示すものと考えられる¹⁷³⁾。かつては魚油に含まれる高度不飽和酸に害作用があるといわれていたが、新鮮なものでは影響のないことが確かめられている^{174)~177)}。

変敗油が破壊するビタミンはビタミン A、カロチン、ビタミン E、D および K、パントテン酸、ピリドキシン、ビオチン、アスコルビン酸などが知られている¹⁷⁸⁾。また魚油とビタミン E あるいはこれが多く含まれているトウモロコシ油、ゴマ油、綿実油などを一緒に摂取すると魚油の毒性が防止できるがこれはビタミン E に抗酸化作用があるためと考えられている¹⁷⁹⁾。

われわれは油脂の食用に際し、そのまま摂取することもあるが、多くの場合は加熱して利用している。加熱油脂の栄養価については現在のところ栄養価がもとの油脂より低下するという報告と変化がないという報告とが同じ程度ある。油脂を強度に加熱すると粘度、比重、屈折率などが増加し、I.V. の減少がみられるが、このような油脂を動物に投与すると成長は停止しついには死亡す

る。しかし 205°C で 8 hr 連続フライに用いたマーガリンを 11.5~23% シロネズミに投与しても成長がみられ、毒性の兆候を示さないという実験があり、また大豆油を 310°C、70 min 加熱したものを長時間シロネズミに与え、その成長曲線、泌乳力を調べたところいずれも対照の大豆油と差がないという報告もある¹⁸⁰⁾。多くの報告を検討すると、栄養価が低下するということは、加熱温度が高い場合か、あるいは加熱時間の長い場合が多い。われわれが通常の油脂類を食用に供する場合には加熱といってもせいぜい 200°C 以下で、その時間も極端に長くない場合は悪影響はないといえる^{181)~183)}。

近年動脈硬化症ないし心臓病と食用油脂との関係についても数多くの報告がみられ、すぐれた総説も多い^{91)~184)~186)}。高血圧症の主要な原因の一つとして脂質代謝異常、特に高コレステロール血症やアテローム性動脈硬化症があげられる。この脂質代謝異常は食餌中の脂質の量および質あるいは脂質以外の栄養因子の欠陥と密接な関係のあることが認められている。食用油脂中の動物性脂肪の摂取量と心臓病による死亡率はきわめて高い相関を示し、動物性脂肪を多く摂取する国ほど中年の心臓病による死亡率が高いことが明らかにされている。

栄養思想の普及しているアメリカ合衆国などでは、近ごろ動脈硬化の予防、血中コレステロール・レベルの抑制を目的としたサフラワー油入りマーガリンあるいはリノール酸添加マーガリンなどが市販されている。わが国でも近年心臓病が死因の首位を占めるようになり¹⁸⁷⁾、そのおもな原因は動脈内壁にコレステロールが沈着するために起こる動脈硬化症ないし高コレステロール血症によると考えられている。この動脈硬化症は急速に起こる病症とは異なり、比較的長期間の生体組織による変化であるので、その予防や治療は日常の食物におうところが大きい。そしてリノール酸を高度に配合したマーガリンに興味が持たれている¹⁸⁸⁾。

7 あとがき

紙面の都合上、上記の各項目については多分に主観的な選択をまぬかれず、油脂の精製脱臭についてはまったく触れる余裕がなく、また風味や安定性などについても数多くの報告が本誌にみられるので敢て割愛した。

油脂製品の加工法と需要の傾向は常に変化し、将来の要望の適確な把握は困難であるが、天然油脂改質の手段はさらに高度かつ多様化し、製品はより高性能化されたものが市場に問われることと考えられる。

今後の大きな課題は従来の食用油脂の風味劣化防止の範囲にとどまることなく、さらに食品としての油脂の香味向上に関する課題と、栄養思想の改善と相まって市場に潜在する栄養面での高度な要望を満たすための問題が残されていると考える。(昭和 38 年 7 月 17 日受理)

文 献

- 1) 白井, 吉富, 本誌, **11**, 551 (1962)
- 2) H.P. Kaufmann *et al.*, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **63**, 1109 (1961)
- 3) J.P. Wolff, *Rev. Franc. Corps. Gras.*, **8**, 677 (1961)
- 4) P. Magidman *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **39**, 137 (1962)
- 5) 古市, 土肥, 今村, 栄養と食糧, **15**, 135, 140 (1962)
- 6) C. Litchfield *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **39**, 330 (1962)
- 7) J.L. Beare, *J. Agr. Food Chem.*, **10**, 120 (1962)
- 8) S.F. Herb *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **40**, 83 (1963)
- 9) A.M. El-Negoumy *et al.*, *J. Dairy Sci.*, **44**, 1047 (1961)
- 10) 中西, 中沢, 日畜産, **33**, 417 (1962)
- 11) V.R. Huebner, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **36**, 262 (1959); **38**, 628 (1961)
- 12) G. Rouser *et al.*, *ibid.*, **38**, 565 (1961)
- 13) H.P. Kaufmann *et al.*, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **64**, 509 (1962)
- 14) H.P. Kaufmann *et al.*, *ibid.*, **63**, 125 (1961)
- 15) H.P. Kaufmann *et al.*, *ibid.*, **64**, 434 (1962)
- 16) E. Kröller, *ibid.*, **64**, 85, 602 (1962)
- 17) J. Pokorný, *Rivista. Ital. delle Sonstanz Grasse*, **38**, 484 (1961)
- 18) 橋本, “薄層クロマトグラフィー” (1962), 広川書店, 東京
- 19) 中, 石川, 美間, 原, 化学の領域, **17**, 179 (1963)
- 20) H.K. Mangold, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **38**, 708 (1961)
- 21) H.P. Kaufmann *et al.*, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **64**, 214 (1962)
- 22) H.P. Kaufmann *et al.*, *ibid.*, **64**, 81 (1962)
- 23) H.P. Kaufmann *et al.*, *ibid.*, **64**, 1 (1962)
- 24) O.S. Privette *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **39**, 465 (1962)
- 25) J.W.C. Peereboom, *Chem. Weekblad*, **57**, 625 (1961)
- 26) J.W.C. Peereboom *et al.*, *J. Chromatog.*, **9**, 316 (1962)
- 27) R. Subbarao *et al.*, *ibid.*, **9**, 295 (1962)
- 28) B.G. Creech, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **38**, 538 (1961)
- 29) P. Magidman *et al.*, *ibid.*, **40**, 86 (1963)
- 30) H.M. Fett, *ibid.*, **40**, 81 (1963)
- 31) A.L. Gordillo *et al.*, *Revista Argentina de Grasasy Aceites*, **3**, 31 (1961)
- 32) C.R. Scholfield, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **38**, 562 (1961)
- 33) 宮川, 本誌, **11**, 568 (1962)
- 34) F.L. Kauffman *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **38**, 495 (1961)
- 35) A. Mirna, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **62**, 577 (1960)
- 36) B.A.J. Sedlacek, *ibid.*, **64**, 683, 962 (1962)
- 37) 井上, 野口, 本誌, **10**, 670 (1961)
- 38) 熊野, 同誌, **11**, 577 (1962)
- 39) R.T. O'Connor, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **38**, 648 (1961)
- 40) R.T. O'Connor *et al.*, *ibid.*, **36**, 627 (1959)
- 41) C. Szonyi *et al.*, *ibid.*, **39**, 276 (1962)
- 42) R.O. Feuge *et al.*, *ibid.*, **35**, 396 (1958); **36**, 24 (1959); **37**, 267 (1960)
- 43) Zajcew Mykola, *ibid.*, **37**, 473 (1960)
- 44) H.P. Kaufmann *et al.*, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **63**, 261 (1961)
- 45) H.P. Kaufmann, *ibid.*, **64**, 1168 (1962)
- 46) R.T. O'Connor, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **38**, 641 (1961)
- 47) 松浦, 佐竹, 本誌, **11**, 560 (1962)
- 48) R.O. Feuge *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **39**, 310 (1962)
- 49) E. Knoop, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **65**, 306 (1963)
- 50) C.W. Hoerr, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **37**, 539 (1960)
- 51) 橋本, 山本, 本誌, **11**, 592 (1962)
- 52) C.Y. Hopkins, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **38**, 664 (1961)
- 53) L.F. Johnson *et al.*, *Anal. Chem.*, **34**, 1136 (1962)
- 54) 橋本ら, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **40**, 124 (1963)
- 55) D. Chapman *et al.*, *ibid.*, **37**, 243 (1960)
- 56) 土屋, 本誌, **11**, 600 (1962)
- 57) H.J. Dutton, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **38**, 660 (1961)
- 58) G.A. Jacobson *et al.*, *ibid.*, **38**, 399 (1961)
- 59) R. Perron *et al.*, *Rev. Franc. Corps. Gras*, **8**, 559 (1961)
- 60) H. Lück *et al.*, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **64**, 825 (1962)
- 61) E. Fedeli, *Rivista Ital. delle Sonstanz Grasse*, **9**, 401 (1961)
- 62) F.D. Tollemaar *et al.*, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **64**, 303 (1962)
- 63) 高嶋, 伊東, 月原, 薬剤学, **22**, 63 (1962)
- 64) 外山ら, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **64**, 134, 137 (1962)
- 65) C. Szonyi *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **39**, 185 (1962)
- 66) H.P. Kaufmann *et al.*, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **64**, 723 (1962)
- 67) H. Lück *et al.*, *ibid.*, **65**, 314 (1963)
- 68) A.E. Bailey, “Industrial Oil and Fat Products” (1950), Interscience Publishers, Inc. New York
- 69) R.R. Allen, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **39**, 457 (1962)
- 70) E.R. Cousins, *ibid.*, **40**, 206 (1963)
- 71) 工ら, 本誌, **8**, 253 (1959); **9**, 600 (1960); **10**, 41, 150, 253 (1961)
- 72) 前橋ら, 本誌, **11**, 54, 60 (1962)
- 73) M. Zajcew, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **37**, 11, 136 (1960); **39**, 301 (1962)
- 74) K. Schilling, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **63**, 421 (1961)
- 75) H.J. Dutton, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **40**, 175 (1963)
- 76) E.N. Frankel *et al.*, *ibid.*, **40** (No. 3), 17 (1963)
- 77) D. Graham, *J. Phys. Chem.*, **66**, 510 (1962)
- 78) František Janecěk, *Czech.*, **87**, 921 (1958)
- 79) R.J. Sims, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **29**, 347 (1952)
- 80) H. Wissebach, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **64**, 967 (1962)
- 81) R.I. Spinov *et al.*, Masloboino-Zhirovaya Promishlennosti, No. 2 (1960)
- 82) B.T. Krasnodarsk, Inst. Pishchevoi Pro., No. 15.

- 103 (1957)
- 83) H.P. Kaufmann, *U.S.*, 2,852,541 (1958)
- 84) H.P. Kaufmann, *Brit.*, 870,393 (1957)
- 85) 鈴木, 島村, 特許公告, No. 4020 (昭和 37 年)
- 86) 大下, 根来, 佐藤, 特許公告, No. 4021 (昭和 37 年)
- 87) J.H. Sanders, *U.S.*, 2,520,440 (1950)
- 88) L.F. Albright *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **37**, 315 (1960)
- 89) ウォルター, マービン, コ克蘭ら, 特許公告, No. 18565 (昭和 37 年)
- 90) F.H. Mattson *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **39**, 307 (1962)
- 91) 寺田, 化学と工業, **16**, 573 (1963)
- 92) メルニック, 特許公告, No. 16972 (昭和 37 年)
- 93) J.B. Brown, *Chem. Rev.*, **29**, 333 (1941)
- 94) R.W. Riemenschneider *et al.*, *Oil and Soap*, **23**, 276 (1946)
- 95) T.P. Hilditch, "The Chemical Constitution of Natural Fats" (1949), Chapman and Hall Ltd., London
- 96) W.G. Mertins, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **38**, 286 (1961)
- 97) H.J. Dutton *et al.*, *U.S.*, 3,012,890 (1960)
- 98) J.J. Spadro *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **38**, 461 (1961)
- 99) K.M. Decossas *et al.*, *ibid.*, **39**, 146 (1962)
- 100) 立石, 高槻, 藤原, 本誌, **10**, 592 (1961)
- 101) 立石, 藤原, 村瀬, 本誌, **10**, 717 (1961)
- 102) 石渡, 特許公告, No. 12808 (昭和 37 年)
- 103) ウォルター, マービンコ克蘭ら, 特許公告, No. 18565 (昭和 37 年)
- 104) 外山, 林田, 前橋, 特許公告, No. 12807 (昭和 37 年)
- 105) 外山, 林田, 前橋, 特許公告, No. 918 (昭和 38 年)
- 106) 佐藤, 特許公告, No. 15313 (昭和 37 年)
- 107) F.J. Baur, *U.S.*, 3,059,008 (1962)
- 108) D.F. Schmid *et al.*, *U.S.*, 3,059,009 (1962)
- 109) D.F. Schmid *et al.*, *U.S.*, 3,059,010 (1962)
- 110) F.J. Baur, *U.S.*, 3,059,011 (1962)
- 111) 前橋, 特許公告, No. 917 (昭和 38 年)
- 112) P.A. Armtamonov, *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, **33**, 1449 (1960)
- 113) W.Q. Braum, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **37**, 598 (1960)
- 114) H.K. Hawley *et al.*, *ibid.*, **33**, 29 (1956)
- 115) L.H. Wiedermann *et al.*, *ibid.*, **38**, 389 (1961)
- 116) T.J. Weiss *et al.*, *ibid.*, **38**, 396 (1961)
- 117) ЯКУБОВ МК, 63 Маслобжировпром 27, No. 6, **13** (1961)
- 118) W.G. Alsop *et al.*, *U.S.*, 2,993,063 (1961)
- 119) 吉富, 本誌, **10**, 586 (1961)
- 120) E.M. Meade *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **39**, 1 (1962)
- 121) E.M. Meade *et al.*, *ibid.*, **39**, 4 (1962)
- 122) R.O. Feuge, *et al.*, *ibid.*, **29**, 11 (1952)
- 123) F.J. Baur, *ibid.*, **31**, 196 (1954)
- 124) F.L. Jackson *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4827 (1952)
- 125) R.O. Feuge *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **30**, 320 (1953)
- 126) H.W. Lemon *et al.*, *ibid.*, **36**, 45 (1959)
- 127) A.T. Gros *et al.*, *ibid.*, **31**, 377 (1954)
- 128) 著者ら, 未発表
- 129) 田中, 冷凍, **35**, 9 (1960)
- 130) S.S. Ahsan *et al.*, *Orug. Standards*, **26**, 29 (1958)
- 131) 根本, 特許公告, No. 13491 (昭和 37 年)
- 132) R.O. Feuge *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **33**, 367 (1956)
- 133) R.O. Feuge *et al.*, *ibid.*, **30**, 283 (1953)
- 134) F.J. Baur, *ibid.*, **31**, 147 (1954)
- 135) A.S. Geisler, *ibid.*, **38**, 306 (1953)
- 136) 中岡ら, 特許公告, No. 3733 (昭和 34 年)
- 137) 寺田, 特許公告, No. 2885 (昭和 36 年)
- 138) 橋谷ら, 特許公告, No. 5289 (昭和 36 年)
- 139) F. Eber *et al.*, *U.S.*, 3,011,896 (1961)
- 140) F.H. Brock, *U.S.*, 2,868,652 (1959)
- 141) S.B. Radlove, *U.S.*, 3,029,149 (1962)
- 142) C.F.R. Title, **21**, p. 300 (1962)
- 143) D.P. Kidger *et al.*, *U.S.*, 3,042,530 (1962)
- 144) L.F. Marnett, R.T. Tenney, *Bakers Digest*, **36** (No. 12), 52 (1961)
- 145) J.B. Thompson, *et al.*, *U.S.*, 2,744,826 (1956)
- 146) J.B. Thompson, *et al.*, *U.S.*, 2,789,992 (1957)
- 147) H. Pardun, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **65**, 32 (1963)
- 148) J.R. Andre, *et al.*, *U.S.*, 2,815,286 (1957)
- 149) H. Lawson, *Bakers Digest*, **36** (No. 8), 60 (1962)
- 150) S.W. Thompson, *U.S.*, 2,875,065 (1959)
- 151) W.H. Schmidt, *U.S.*, 3,047,402 (1962)
- 152) J.J. Kearns, *U.S.*, 3,028,244 (1962)
- 153) L.L. Linteris *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **35**, 28 (1958)
- 154) E.T. Payne *et al.*, *U.S.*, 2,999,022 (1961)
- 155) L.G. Trempe, *U.S.*, 2,532,523 (1950)
- 156) P.J. Mitehell, *U.S.*, 2,521,242 (1950)
- 157) E. Handschumaker, *U.S.*, 2,999,755 (1961)
- 158) T. Malkin, "Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids", Vol. 2, p. 29 (1954); Pergamon Press Ltd., London
- 159) G. Schulman, *U.S.*, 2,864,705 (1958)
- 160) B.D. Buddenmeyer *et al.*, *Cereal Science Today*, Vol. 7, No. 8, p. 266 (1962)
- 161) A. Wagner *et al.*, *Rev. franç. Corps. Gras.*, **9**, 684 (1962)
- 162) 大滝, 特許公告, No. 932 (昭和 28 年); No. 6177 (昭和 29 年)
- 163) 大滝, 特許公告, No. 6477 (昭和 33 年)
- 164) 大滝, 特許公告, No. 14376 (昭和 36 年)
- 165) *Manufactured Milk Products*, **54**, 12 (1963)
- 166) P.V. Johnson *et al.*, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **99**, 735 (1958)
- 167) 安田, "新栄養学", p. 93 (1963), 朝倉書店, 東京
- 168) G.A. Dhopeswahaer *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **38**, 297 (1961)
- 169) E. Aaes-Jørgensen, *J. Nutrition*, **66**, 465 (1958)
- 170) H.J. Thomasson *et al.*, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **57**, 390 (1955)
- 171) 金田, 本誌, **6**, 2 (1957)
- 172) 福住, 油脂技術講座, 第 3 集, p. 124 (1958), 日本油化学協会関西支部
- 173) 芦田, "改著栄養化学概論", p. 115 (1962), 養賢堂, 東京
- 174) 金田ら, 栄養と食糧, **7**, 188 (1954)
- 175) 松尾, 化学の領域, **11**, 970 (1957)
- 176) 松尾, "Symposium on Food; Lipids and Their Oxidation", p. 321 (1962)", The AVI Publishing Co. Inc., Westport
- 177) 松尾, 本誌, **12**, 13 (1963)
- 178) 梶本ら, 栄養と食糧, **13**, 317 (1961)
- 179) K.A. Narayama *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **35**, 52 (1958)
- 180) R.B. Alfin-Slater *et al.*, *ibid.*, **36**, 638 (1959)
- 181) D. Melnick, *ibid.*, **34**, 578 (1957)
- 182) E.E. Rice *et al.*, *Fed. Proc.*, **16**, 398 (1957)
- 183) 秋谷, 栄養と食糧, **14**, 71 (1961)
- 184) 金田, 本誌, **12**, 249 (1963)
- 185) 鈴木, 栄養と食糧, **14**, 271 (1961)
- 186) 王子, 生物物理化学, **6**, 209 (1960)
- 187) 渡辺, 栄養と食糧, **15**, 265 (1962)
- 188) 金原, 川崎, 特許公告, No. 12412 (昭和 37 年)