加熱による油脂の性状の変化と栄養価の変化(第6報)

加熱留出物中の炭化水素の毒性

秋 谷 年 見・清 水 妙 子

農林省食糧研究所(東京都江東区浜園町)

Studies on Characteristic and Nutritive Changes of Oils during Heating. VI. Toxicity of Hydrocarbons found in the Distillable Products

Toshimi AKIYA and Taeko SHIMIZU

Food Research Institute (Hamazono-chō, Kōtō-ku Tokyo)

Authors investigated nutritive value of the distillable products which are formed when oils are heated at 300°C. Acidic fraction is as well nutritive as soybean oil while neutral fraction is toxic. As the neutral fraction mainly consists of hydrocarbons, nutritive value of hydrocarbons were investigated.

Hydrocarbons having below nine carbons have no nutritive value but not toxic, while those having above ten carbons are toxic to the weanling rats. The limits of toxicity of hydrocarbon was also studied. 1 ml of decene to 5 g of basal diet caused death of all rats, while addition of 0.25 ml of decene could keep life.

1 緒 言

前報において著者は油脂を 230°C 以上に加熱すると加熱留出物を生ずることを報告した¹⁾。一方油脂を 290°C に加熱した場合、環状単量体が生成されていないにもかかわらず栄養価が低下することを報告している²⁾。そこで従来いわれている環状単量体以外にも毒性を呈する物質が生成されていると思い、その物質を探索する一助にもと思い、加熱留出物の栄養価を検討した。すなわち、加熱留出物を酸性区分、カルボニル区分、中性区分に分画し、酸性区分および中性区分についてラットによる生長試験を行なった。酸性区分は対照の大豆油と同じくらいよく生長し、なんらの毒性を示さなかったが、中性区分は投与後 2～3 日でラットは死亡した。カルボニル区分については試料きん少のため試験を行なわなかったが、上記の実験結果から少なくとも中性区分には毒性を有する成分が含まれていることが明らかにされた。

中性区分の毒性をさらにきわめるために、炭素数 8, 9, 10, 11, 12 の飽和の炭化水素、炭素数 8, 10, 12 の不飽和の炭化水素をラットに投与し生長試験を行なった結果、炭素数 10 以上の炭化水素は毒性を有することが明らかになった。

炭化水素の毒性を扱った従来の文献を調べてみると、その多くは芳香族炭化水素の毒性を扱ったもので、直鎖の炭化水素の毒性を扱ったものは、数えるだけしかない。しかも、その大部分は溶剤の毒性を扱ったもので、

たとえば、A.A. Armor³⁾ や G. Ettisch⁴⁾ はほかの多くの溶剤とともにヘキサン⁵⁾の毒性に触れている。また、吉富⁶⁾ はヘキサン、オクタン、イソオクタンなどが昆虫に触れたときの昆虫に対する毒性を述べている。これらはいずれも C₆ 以下の炭化水素の毒性を扱ったもので、C₉ 以上の炭化水素の毒性を扱ったものとしては桜井ら⁶⁾ がスクワレンの毒性を扱ったものがあるにすぎない。

著者らの今回の実験によると、C₁₀ 以上の炭化水素類を含んでいる加熱留出物中性区分はラットに対して毒性を示した。その限界を調べたところ、*n*-デセンを基本飼料に 20% 添加した場合にはラットは全数死亡し、10% 添加では 25% 死亡し、5% 添加では毒性が現われなかった。

以下にその結果を報告する。

2 実 験 の 部

2.1 実験方法

離乳期のラットを基本飼料のみで数日飼育し、体重が一定になったとき試験区に分配した。各試験区 4 匹ずつを配し、基本飼料 5 g に試験すべき試料 1 ml を投与し、一日おきに体重を測定した。対照には大豆油 1 ml を添加したもの、および試料を含まない基本飼料のみの二つを用いた。基本飼料の組成は Table-1 のとおりで、この実験方法はほとんど Rice⁷⁾ らの方法に準じている。

2.2 実験結果

2.2.1 加熱留出物の生長試験

Table-1 Composition of basal diet.

Casein	43.8 g	1 ml of vitamin B mixture solution was added to 5 g of basal diet. Vitamin B mixture contains thiamine 1.25 mg, riboflavin 1.25 mg, pyridoxin 1.25 mg, niacin 6.35 mg, Ca-pantothenate 7.00 mg, vitamin K 1.60 mg, folic acid 40.0 μ g, biotin 16 μ g, <i>p</i> -aminobenzoic acid 16.0 mg, inositol 16.0 mg, choline-chloride 160 mg in 100 ml solution.
Starch	30.4	
Sucrose	13.1	
Mac. salt	6.6	
Cellulose	2.3	

前報に報告したように大豆油を 290°C に加熱し、加熱留出物を三つのトラップに集めた。この加熱留出物から油状物を分取し、酸性区分、カルボニル区分、中性区分に分画した。酸性区分は硫酸を含むメチルアルコールと加熱してメチルエステルとし、中性区分はそのまま試料としてラットに投与した。

酸性区分は対照の大豆油と同じくらいよい生長を示した。しかし、中性区分ではラットは 2～3 日のうちに大部分が死亡した。その結果を **Fig.-1** に示す。

Fig. 1 Animal experiments fed 5 g of basal diet plus 1 ml of neutral and acidic fraction of distillable products.

2.2.2 炭素数 9 以下の炭化水素の生長試験

加熱留出物の中性区分は炭化水素が主体であるから、炭化水素のうちでどういふものが栄養価を低下するかを明らかにするため、炭化水素の生長試験を行なった。

試料炭化水素 (東京化成 KK) は **Table-2** の性状を有していた。

Fig.-2 Animal experiment of hydrocarbons having above ten carbons fed 5 g of basal diet plus 1.0 ml of samples.**Table-2** Characteristics of samples.

	bp	n_D^{20}
<i>n</i> -Hexane	68.7	1.3749
<i>n</i> -Octane	125.7	1.3974
<i>n</i> -Octene	121.3	1.4087
<i>n</i> -Nonane	150.8	1.4052
<i>n</i> -Decane	174.1	1.4119
<i>n</i> -Decene	170.8	1.4215
<i>n</i> -Undecane	195.9	1.4172
<i>n</i> -Dodecane	216.3	1.4216
<i>n</i> -Dodecene	213.4	1.4300
<i>n</i> -Tridecane	235.4	1.4257
<i>n</i> -Tetradecane	253.4	1.4289

Table-3 Results of animal experiment of hydrocarbons having 6~9 carbons.

	Number of rat	Increase of body weight	Standard deviation
<i>n</i> -Hexane	4	2.0 g	1.4 g
<i>n</i> -Octane	4	1.8	1.1
<i>n</i> -Octene	4	-0.8	0.8
<i>iso</i> -Octane	4	-1.3	1.9
<i>n</i> -Nonane	4	-2.5	2.0
Basal diet	4	1.1	0.7
Soybean oil	4	28.6	2.1

生長試験の結果は **Table-3** に示すとおりである。

2.2.3 炭素数 10 以上の炭化水素の生長試験

試料炭化水素の性状は **Table-2** に記したとおりである。生長試験の結果は **Fig.-2** に示した。

2.2.4 炭化水素の毒性の限界

上記の実験で炭素数が 10 以上の炭化水素は毒性があることがわかったので、その毒性の程度をみる目的でつぎの実験を行なった。すなわち、*n*-デセンを用い、基本飼料に 1 ml 添加した場合、0.5 ml 添加した場合、0.25 ml 添加した場合の生長試験を行なった。その結果は **Fig.-3** に示すとおりである。

3 考 察

Rice らはラットを用いる生長試験において、この基本飼料の組成はラットが生命を維持するに必要なすべて

Fig.-3 Animal experiments fed various doses of *n*-decene plus 5 g of basal diet.

の要素を含み、ラットの生長は添加した試料のカロリー価値に正比例すると報じている。著者らも予備試験においてこの点を追試し、その信頼性を確認した。

さて、大豆油の加熱留出物の生長試験を行なったが、酸性区分はラットは順調に生長し、熱量素としてよく利用されることがわかった。これに反して、中性区分ではラットは試料投与後2～3日で死亡し、まれに生き延びるものがあったも体重は低下し、正常な生長は示さなかった。このことから中性区分は栄養価がなく、毒性があると判定した。

前報に述べたように、中性区分の主体は炭化水素であるから、さらに詳しく炭化水素の毒性を検討する必要があると考えた。そこで、炭素数 8, 9, 10, 11, 12 の飽和の炭化水素, 8, 10, 12 の不飽和の炭化水素について生長試験を行なった。その結果、炭素数が9以下のときには Fig.-2 に示すように、飽和であろうと不飽和であろうとラットは生命を維持し、熱量素としての価値は認められなかったが毒性もなかった。しかし、炭素数 10

以上の場合には、いずれの場合もラットは死亡し、毒性を呈することが明らかにされた。炭化水素の毒性については、スクワレンが毒性を呈することは既に知られていたが、今回の実験で炭素数 10 以上の炭化水素もまた毒性があることがわかった。

その毒性の限界については、飼料に対して 20% 添加の場合ラットは全数死亡したが、10% 添加の場合には死亡したのは4分の1にとどまり、4分の3は体重低下はみたが死亡に至らなかった。5% 添加の場合には、生長はしなかったが全数生存を続けた。

(昭和40年2月15日受理)

文 献

- 1) 秋谷, 油化学, **14**, 347 (1965)
- 2) 秋谷, 栄養と食糧, **15**, 226 (1962)
- 3) A.A. Armor, *Paint Manuf.*, **20**, 89 (1950)
- 4) G. Ettisch, *J. Gen. Physiol.*, **34**, 43 (1950)
- 5) 吉富, 応用昆虫, **7**, 91 (1951)
- 6) 桜井ら, 食糧研, **7**, 107 (1952)
- 7) Rice *et al.*, *J. Nutrition*, **61**, 253 (1957)

大豆リン脂質の保存安定性に関する研究 (第2報)

大豆リン脂質懸濁液の加熱による変化

江 井 仁・中尾典子・太田 静行

味の素 KK 中央研究所 (川崎市鈴木町)

Stability of Soybean Phosphatides in Storage Conditions. II.

Change of Soybean Phosphatides Suspension by Heating

Hitoshi ENEI, Noriko NAKAO and Shizuyuki ŌTA

Food Research Division, Central Research Laboratories, Ajinomoto Co. Inc.

(Suzuki-chō, Kawasaki-shi, Kanagawa-ken)

The changes of phosphatide components and emulsifying properties in heated soybean phosphatide suspensions are described in this paper. 10 percent soybean phosphatide suspensions were heated at 95°C for 0, 15, 30, 60 and 120 minutes and then freeze-dried.

Chemical properties of these samples such as the acetone soluble lipid component and phosphorus of water soluble compounds containing glycerylphosphoryl lipids and glycerophosphoric acid were determined. The contents of individual phosphatides were determined by silicic acid column chro-