反応においては側鎖に二重結合を有するものが生成しないことは IR において直鎖の二重結合の吸収がほとんど消失することからも認められる。

Table-2 Mean number of double bond of cyclic monomer calculated by GLC.

No. of experiments	1	2	3	4	5*
Mean number of double bond	2.1	2.0	2.0	2.1	2.1

* 310°C, 10 hr heating.

以上より β 酸エチルを 250°C, 10 hr 加熱したものとより得られた環状単量体に芳香族オルト置換体の存在を確認し, この生成機構を不均セイ化反応により説明した。

前報において示唆したアミノ油を加熱して得られた環状単量体中に芳香族オルト置換体の存在することも, これより明らかとなり, GLC における前報との比較においてもそのピークの位置は一致した。アミノ油をアルカリの存在下で加熱することにより, アミノ油中のリノレン酸の三つの二重結合は共役トリエンとなり, これが熱閉環反応によりシクロヘキサジエン環を形成したのち, 不均セイ化反応により芳香族化合物を生成するものと考

えられる。

本報は昭和 41 年 11 月 2 日, 日本油化学協会東海支部油化学研究発表会 (名古屋) にて報告した。

(昭和 42 年 9 月 8 日受理)

文 献

- 1) 日下, 松尾, 油化学 **17**, 22 (1968)
- 2) J.P. Friedrich *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **38**, 329 (1961)
- 3) W.R. Michael, *Lipids*, **1**, 359 (1966)
- 4) R.A. Eisenhauer *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **43**, 515 (1966)
- 5) J.W.E. Coenen *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **44**, 344 (1967)
- 6) 松尾, 日化, **81**, 470 (1960)
- 7) 提 “触媒を用いる有機合成化学とその工業” p. 389 (1956), 南江堂
- 8) 漆原, 太田, 化学工業, **7**, 15 (1956)
- 9) 陳, 工化, **53**, 332 (1950)
- 10) D.E.A. Rivett, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **33**, 635 (1956)
- 11) R.B. Woodward, R.H. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 395 (1965)
- 12) B.V. Eroffeev *et al.*, *Dokl. Akad. Nauk. Belorussk SSR*, **6**, 313 (1962) (*C. A.*, **57**, 13970 (1962))

重合油の構造と栄養価に関する研究 (第 1 報)

大 藤 武 彦・金 田 尚 志

東北大学農学部食糧化学科 (仙台市北六番丁)

Relationship between Nutritive Value and the Structure of Polymerized Oils. I.

Takehiko OHFUZI and Takashi KANEDA

Department of Food Chemistry, Faculty of Agriculture, Tohoku University (Kita-6-Bancho, Sendai)

Many papers have been published about the nutritive value of polymerized oils using esters of those oils. However, it is still not clear whether esters prepared from polymerized oils have the exact nutritive value of original polymerized oils.

In order to compare the nutritive values of polymerized oils and their esters, soybean and linseed oils were blown with air or nitrogen at $275 \pm 5^\circ\text{C}$ for 12 hours and a part was esterified.

The growth of rats fed both the thermally oxidized oil (TO) and the polymerized oil under nitrogen (PO) was less than the growth of those fed original oil, and TO showed lower nutritive value than PO. Ethyl ester prepared from TO depressed more the growth of rats than the original TO, whereas ethyl ester from PO showed almost the same growth with original PO before esterification.

Results indicate that ethyl ester from thermally polymerized oil can be used instead of polymerized oil for the determination of nutritive value, but ethyl ester of thermally oxidized oil can not be used.

1 緒 言

加熱重合油の栄養価ないし毒性について, 従来多くの

報告が出されているが, 重合油中に生成する有毒成分については, Crampton ら¹⁾の得た結果を認めた報告が多い。

Crampton らは、アマニ油、大豆油、ヒマワリ油などを炭酸ガス気流中で、275°C、12 hr 加熱重合したものをエステル化して白ネズミに与え、重合油の構造と栄養価の程度を検討した。すなわち、Crampton らは、熱重合油エステル中、真空蒸留で留出される環状単量体が有毒であるとした。一方、Perkins や Kummerow ら²⁾は、200°C、48 hr 熱酸化重合させたトウモロコシ油のエステル中、分子蒸留により留出してこない区分が留出物以上に有毒であることを認めている。

これらの結果によると、重合油の栄養価ないし毒性の程度は加熱方法により差があることがわかる。すなわち、不活性ガス気流中あるいは真空中で加熱する熱重合油と空気を吹き込みつつ加熱する熱酸化重合油とでは、生成物が異なり、したがってその栄養価ないし毒性も違ってくるといえる。しかるに、熱重合油と熱酸化重合油の栄養価ないし毒性の程度、あるいは有毒成分の構造などを比較検討した例は非常に少ない。

また、重合油中に生ずる有毒成分の構造を推定するため、従来の報告はその大部分が、重合油をエステルとしたのち分別を行ない、毒性の程度を検討し、その結果を用いて重合油そのものの栄養価を推定しているが、この方法が果たしてもとの重合油の栄養価ないし毒性の程度を正確に推定しうるものか否か疑わしい。

著者らは、従来あまり行なわれなかった熱重合油と熱酸化重合油の栄養価の程度を比較検討するとともに、重合油をエステル化することなく白ネズミに与え、従来の方法が重合油の栄養価判定に適當であったかどうかを検討した。

2 実験ならびに結果

2.1 大豆白絞油による試験

2.1.1 試料油調製法 市販大豆油を、Crampton らが行なった方法と同一条件で加熱した。すなわち、大豆油 1.8 kg を 275±10°C で 12 hr 加熱した。この際熱重合油試料には乾燥窒素を吹き込み (300~600 ml/min) 熱酸化重合油試料には乾燥空気を通じた (300~600 ml/min)。加熱による重量減 (%) は、熱重合油では 1.3%、熱酸化重合油では 0.8% であった。

さらに、これらの重合油の一部を分液漏斗に取り、2 倍量の 0.25% ナトリウムアルコラートを含むエタノールを加えエチルエステルとした。

これらの試料油は窒素を充てんし冷蔵庫中に保存、使用に供した。

2.1.2 試料油の一般特数 試料油の一般特数は **Table-1** のとおりである。

カルボニル価は熊沢ら³⁾の方法、粘度はウッペローデ型粘度計を用いた。尿素非付加物 (%) は、Crampton らが分別に用いたときの条件、すなわち、5 g のエステル

Table-1 Analytical data of used polymerized soybean oils.

	Fresh oil	PO	TO
A.V.	0.12	7.82	3.66
I.V.	135.0	114.1	115.1
P.O.V. (m eq/kg)	0.3	7.0	5.2
S.V.	188.1	186.6	187.8
Carbonyl V. (m eq/kg)	0.99	8.38 (3.37)*	12.70 (4.97)*
Unsap. matter (%)	0.58	2.12	1.46
Viscosity (30°C, cs)	43.8	154.6	190.9
Urea non-adduct (%)	(2.86)*	(32.55)*	(25.55)*

* After ethylation

PO=Polymerized oil under nitrogen

TO=Thermally oxidized oil

を 20 ml のエタノールに溶解し、50°C の恒温ソウ中で尿素 20 g をかくはんしながら徐々に加え、30 min 放置後、室温にもどし、一昼夜放置した。生じた結晶をろ過し尿素飽和エタノール溶液で洗ったのち、ロ液を合し、そのロ液からエーテルでエステル部を抽出し、その wt% を尿素非付加物 (%) とした。

2.1.3 動物試験法 上記のように調製した各試料油を生後 40~49 日目のウィスター系白ネズミに与え、各試料油の栄養価比較試験を行なった。すなわち、白ネズミを 1 群 6 匹 (2 匹が雄、他は雌) ずつ 5 群に分け、各群におのおの原大豆油、熱重合油、熱重合油の脂肪酸エステル、熱酸化重合油の脂肪酸エステルを 55 日間給与し、ネズミの状態を観察するとともに体重増加量を比較した。給与は制限食によった。シ(餌)料組成は **Table-2** のとおりである。なお試料油含量 20% というのは Crampton らの報告に準じたものである。試験終了後、ただちにと殺し、肝重を測定した。動物試験期間中、各群の試料油の見かけの消化率を、給与量とフン中の含油量から求めた。

Table-2 Composition of diets.

Sample oils	20%
Starch	51
Casein	20
McCullum salt	4
Brewer's yeast	5
Vitamin A	10 IU/day, rat

2.1.4 試験結果 動物試験の結果、雄と雌とでは、体重増加に差が認められたので雌雄別に結果を集めた。**Table-3** に示すように、重合油およびその脂肪酸エステルはともに、原大豆油よりは熱重合油の方が、また熱重合油より熱酸化重合油の方が体重増加が少なく、とくに、熱酸化重合油給与群には死亡するものがあつた。

また、重合油とその脂肪酸エステルの比較で、熱重合油についてはそれほど顕著な差を認めなかったが、熱酸化重合油では脂肪酸エステルの方がもとの重合油に比べ

Table-3 Results of feeding experiments.

Sample oil	Death rate	Digestibility (%)	Weight gain (g)	Liver wt Body wt (%)
Fresh oil	0/2	96.2	70.3±1.5*	3.33±0.22*
PO	0/2	85.4	42.8±0.9	3.91±0.33
Ester of PO	0/2	88.7	58.8±1.7	4.24±0.46
TO	0/2	84.3	38.8±1.6	4.75±0.53
Ester of TO	2/2	—	(-17.0±1.0)**	—

♀

Fresh oil	0/4	95.3	54.3±0.7	2.87±0.18
PO	0/4	84.7	20.5±1.0	4.22±0.22
Ester of PO	0/4	85.1	24.8±1.3	3.82±0.20
TO	1/4	82.8	14.2±1.4	5.14±0.40
Ester of TO	1/4	83.5	-4.0±2.0	4.80±0.31

* SE of mean

** Weight gain of carcass

PO=Polymerized oil under nitrogen

TO=Thermally oxidized oil

栄養的に劣っていることが認められた。

2.2 アマニ油による実験

アマニ油を使って、上記大豆油と同様な試験を行なった。

2.2.1 試料油調製法 市販アマニ油 2.7 kg を前試験同様 275±5°C, 12 hr 加熱し、熱重合油、熱酸化油を得た。その際の加熱による重量減(%)はおのおの 0.7%, 2.2% であった。これらの試料油の一部は前試験同様に処理しエステルとした。その際、原アマニ油の一部も同様にエステルとし試験に供した。

2.2.2 試料油の一般特数 試料油の一般特数は **Table-4** のとおりである。

Table-4 Analytical data of used polymerized linseed oils.

	Fresh oil	PO	TO
A.V.	0.33	15.20	6.03
I.V.	187.1	137.9	116.4
P.O.V. (m eq/kg)	0.6	2.3	3.5
S.V.	192.3	189.8	190.5
Carbonyl V. (m eq/kg)	1.18 (2.81)*	22.09 (3.81)*	18.64 (13.44)*
Unsap. matter (%)	1.00	1.28	0.95
Viscosity (80°C, cs)	9.8	47.2	981.1
Urea non-adduct (%)	(8.30)*	(46.11)*	(56.94)*

* After ethylation

PO=Polymerized oil under nitrogen

TO=Thermally oxidized oil

2.2.3 動物試験法 6種の試料油を生後 48~50 日目のウィスター系白ネズミに与え、前試験同様、栄養価比較試験を行なった。各群雌 6 匹ずつを **Table-5** に示すシ料を用い制限食で 46 日間飼育した。なお、試料油添

Table-5 Composition of diets.

Sample oils	15%
Starch	56
Casein	20
McCormall salt	4
Brewer's yeast	5
Vitamin A	10 IU/day, rat

加量を 15% に減じたのは、予備試験において、20% 給与量では致死日数が早すぎ重合油相互間の比較が困難であり、10% 給与では比較に長期間を要すると思われたからである。

2.2.4 試験結果 **Table-6** に示すように、アマニ油およびその熱重合油、または熱酸化重合油およびこれらのエステルを与えた結果は、前試験と似た傾向を示した。

Table-6 Results of feeding experiments (♀).

Sample oil	Death rate	Digestibility (%)	Weight gain (g)	Liver wt Body wt (%)
Fresh oil	0/6	96.6	33.5±0.5*	3.8±0.2*
Ester of fresh oil	0/6	94.5	23.8±1.1	3.8±0.2
PO	0/6	91.6	-20.6±0.9	6.1±0.3
Ester of PO	0/6	89.4	-26.7±1.2	6.3±0.3
TO	0/6	88.0	-27.1±1.1	5.5±0.2
Ester of TO	0/6	78.2	-51.9±0.8	6.7±0.2

* SE of mean

PO=Polymerized oil under nitrogen

TO=Thermally oxidized oil

3 考 察

以上の結果から考察するに、1) 重合方法が異なると、その栄養価ないし毒性も異なり、高温重合の場合、熱酸化重合油は熱重合油に劣るといえる。したがって、重合油の有毒成分検討の際、重合方法を無視して比較することは危険である。また、2) 熱酸化重合油において、重合油より重合油エステルがかなり栄養的に劣っていることから、従来行なわれてきた「重合油エステルの栄養価をもとにして重合油自体の栄養価を推定する」方法は、熱重合油に対しては適用し得るとしても、熱酸化重合油には不適當であると思われる。これは、重合油をアルカリ触媒を用いエステル化すると、エステル化ばかりでなく、構造的ないし成分的な変化をもたらしためではないかと考えられる。事実、試料油の一般特数において、カルボニル価はエステルとものの油とでは非常に違っている。また、重合油の生体内における挙動がエステルにすることにより変わることも考えられる。

これらの結果によると、熱酸化重合油の栄養価ないし毒性については重合油そのものについて検討する必要がある。

5 摘 要

加熱重合油の栄養価について白ネズミを用い試験を行ない、つぎの結果を得た。

1) 大豆油およびアミノ油より製した熱重合油、熱酸化重合油の栄養価はいずれも原油より劣った。

2) 熱重合油と熱酸化重合油の栄養価には差があり、後者は前者に劣る。

3) 両重合油そのものとこれらのエステルを比較すると熱重合油については差がないが熱酸化重合油をエステルにすると毒性は著しくなる。

以上の結果によると、熱重合油については、エステル化後もとの重合油の栄養価の程度を推定し得るようだが、熱酸化重合油については、こうした方法は不適当と思われる。

(昭和42年9月22日受理)

文 献

- 1) E.W. Crampton *et al.*, *J. Nutrition*, **43**, 431, 533 (1951); **44**, 177 (1951); **49**, 333 (1953); **60**, 13 (1956); **62**, 341 (1957)
- 2) E.G. Perkins, F.A. Kummerow, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **36**, 371 (1959)
- 3) 熊沢ら, 油化学, **14**, 167 (1965)

放射化分析による油脂中の銅の定量

平 井 久 夫

ミヨシ油脂株式会社研究所 (東京都葛飾区堀切 4-66-1)

Determination of Copper in Fats by Neutron Activation Analysis

Hisao HIRAI

Research Laboratory, Miyoshi Oil & Fat Co., Ltd. (4-66-1, Horikiri, Katsushika-ku, Tokyo)

A neutron activation method is proposed for the determination of trace quantity of copper, down to submicrogram level, in fats.

The sample and standard are irradiated for 5 hr at a neutron flux of $1.7 \times 10^{12} \text{N} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$. The radiochemical separation consists of extraction of induced activity of ^{64}Cu in hydrochloric acid from toluene solution of the irradiated fat, followed by the anion exchange in hydrochloric acid media. The activity is finally mounted as copper (II) sulfide. The activity measurement is taken on a NaI (TI) crystal coupled with a 256 channel pulse height analyzer.

Radiochemical purity is satisfactory. The chemical yield averages 79.6%, and there is a considerable saving of time in the radiochemical work. The agreement is good for determinations of trace copper, by a colorimetric method preceded by dry ashing along with magnesium nitrate as an ashing aid, and by the neutron activation method. This method is therefore believed as giving a sound basis to the routine analytical work.

1 緒 言

銅は油脂の酸化安定性に影響を与える^{1)~5)}ため、油脂および油脂製品中の銅含有量については正確な知識が要求されている。すでに、発光分光分析法^{6), 7)}、吸光光度法^{8)~10)}、原子吸収分析法^{11), 12)}などによる油脂中の銅の定量法が報告されているが、一般に通常対象としている油脂中の銅の含有量は $10^{-6} \sim 10^{-8} \text{g/g}$ 程度の微量であるため、とくに分析操作中、油脂の分解方法あるいは油脂から銅の酸水溶液などによる抽出方法など、測定前の処理方法に問題がある。近時、放射化分析法が各種試料中の不純物の定量に広く採用されているが、本法は検出感度

が非常に高く^{13), 14)}、またとくに生体、食品などの試料に対しては Szilard-Chalmers 効果が予想され^{15), 16)}、また試薬などによる汚染の影響を考慮する必要がまったくないため油脂試料の分析方法としてすぐれた方法であると思われる。

硬化油については、すでに本法による Høgdahlら¹⁵⁾の報告があるが、試料種数が少なく含有銅量の多少による分析精度などについては明らかでない。また、化学的収率の測定に吸光光度法を使っているなどはん雑である。

本実験では分析試料として、脱金属処理ミリスチン酸に所定量の銅を加えて調製したいくつかの既知試料と市