なり消化吸収され、その吸収率は新鮮油に及ばないにしても、82% 以上にも達することが認められた。この高分子区分の生体内での挙動を考察するに、もし、吸収された高分子区分の酵素などによる分解の程度が、少なくとも排泄されたフン脂質以上に分解されていると考えるならば、高分子区分の 35% 以上はジグリセリド程度の低分子成分まで分解され吸収されたものと思われる。また、残りの成分においても、少なくともグリセリドダイマー以下にまで分解されたものと推定できる。さらに、この高分子区分（第Ⅲ区分）に含まれる熱酸化重合油の有毒成分に着目するならば、投与油脂の毒性の程度よりフン脂質の毒性の程度の方が高いことより、有毒成分の体内への吸収率は他の成分ほど良くないことが推定できる。また、投与油脂よりフン脂質の方が強い毒性を示すことと、IR スペクトラムにおいてみられた特異的吸収ならびに $1,710, 3,400 \text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収の増加とが関連していることより、熱酸化重合油の有毒成分にはこれらのスペクトル吸収成分を含む可能性が強い。しかし、 $760, 830, 1,510 \text{ cm}^{-1}$ 付近にスペクトル吸収を持たないフン脂質の第Ⅱ' 区分群にもいくらかの死亡マウスを出したことは、前述のスペクトル吸収すべてが有毒成分に含まれているとは言えないだろう。それに、加熱油群のフン脂質第Ⅱ' 区分ばかりでなく、新鮮油投与群のフン脂質にも死亡マウスがみられることは、油脂がラット生体内で、酵素、微生物などによる種々の変化を生じ、有毒性を示す恐れもあるので、詳細にはさらに検討が必要と考

える。もし、生体中で微生物などの変化を受けず、酵素によるエステル結合の切断だけが起こればと考えるなら、熱酸化重合油の毒性は、フン脂質のグリセリドダイマー程度を含む第Ⅲ区分の有毒性と関連し、非常に興味深いことになるだろう。

熱酸化重合油の有毒成分の生体内での挙動についてはさらに有毒成分を濃縮して検討する必要がある。

4 摘 要

熱酸化重合油の有毒区分の生体中での挙動を調べるため動物試験を行ない、つぎの結果を得た。

1) 熱酸化重合油の有毒区分は 82% 以上、生体に消化吸収される。

2) グリセリドダイマーからトリマーの成分を持つ有毒区分も、体内では、その 35% 以上がジグリセリド程度まで分解され得る。

3) 有毒区分投与ラットの排泄したフン中脂質は有毒性を示し、その毒性の程度はもとよりも強かった。

4) フン脂質の有毒成分はケイ酸カラムで得られる第Ⅲ区分に濃縮された。

5) その第Ⅲ区分はフン脂質中 2/3 を占め、グリセリドダイマー程度の平均分子量を示しいろいろの IR 吸収 ($760, 830, 1,510, 1,710, 3,400 \text{ cm}^{-1}$) を持った。

文 献

- 1) 大藤, 岩之, 金田, 油化学, **19**, 887 (1970)
- 2) 大藤, 金田, 油化学, **19**, 486 (1970)

重合油の構造と栄養価に関する研究 (第 5 報) 白ネズミによる熱酸化重合油中の高重合成分の栄養価

大 藤 武 彦・金 田 尚 志

東北大学農学部食糧化学科 (仙台市堤通雨宮町)

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

On the Nutritive Value of Highly Polymerized Substances in Thermally Oxidized to Rats

Takehiko OHFUJI and Takashi KANEDA

Department of Food Chemistry, Faculty of Agriculture, Tohoku University
(Tsumidori-Amamiya-machi, Sendai)

In a previous paper¹⁾, the authors reported that the toxic component of thermally oxidized oils was contained in a fraction which had greater molecular weight than dimer or trimer of glycerides.

The present study was conducted to investigate the nutritive value of the component larger than tetramer in thermally oxidized oils.

The following samples were employed for the experiments, a highly polymerized linseed oil prepared by heating at 275°C under air bubbling until it gelatinized (HTOL), less thermally oxidized linseed oil at 275°C for 12 hrs. (TOL), thermally oxidized soybean oil at 185°C for 90 hrs. (TOS), and tetramer fraction of TOS (HTOS). These samples were fed to rats at level of 15% of the diet. Control experiments were also carried out on fresh linseed and soybean oils.

The results indicated that highly polymerized oils had little effects on growth during the feeding for 2 weeks. The growth of rats fed with HTOL or HTOS was better than that of TOL or TOS and was almost comparable to that fed with fresh oils. However, anatomical examination of each organ after feeding experiments revealed that the adipose tissues fed with HTOL or HTOS were remarkably reduced as compared with that of the control.

Molecular weight of fecal lipids fed with HTOS indicated the presence of pentamer of triglycerides. This result suggests that the polymers larger than pentamer may be excreted in feces without being absorbed by the animals.

1 緒 言

著者ら¹⁾は、熱酸化重合油中に生ずる各種成分のうち、グリセリドダイマーからトリマー程度の成分が生体内で充分分解され吸収されうることが報告したが、今回は熱酸化重合油中に生ずるグリセリドテトラマー以上の高重合成分の栄養価を検討したので報告する。

2 実験ならびに結果

2.1 アミニ油による試験

2.1.1 試料油の調製 市販アミニ油を Crampton 社²⁾の用いた加熱条件で固化するまで強力に通気加熱し、熱酸化高重合アミニ油 (HTOL) を製造した。すなわち、アミニ油 2.3 kg を 275±5°C で、乾燥空気を大量に吹き込みつつ (1.6~2.2 l/min) 加熱し、試料油がゲル化するまで続けた。

対照試料として前報³⁾で用いた熱酸化重合アミニ油 (TOL) を用いた。同試料は 275±5°C で 12 hr, 乾燥空気を通じつつ (0.3~0.6 l/min) 加熱したものである。

これらの試料油ならびに新鮮アミニ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。測定方法は前報³⁾に準じた。HTOL は溶媒不溶のため一般特数の測定が不可能であった。

2.1.3 動物試験 通気加熱によって生ずる高分子成分の栄養価の相違を検討するため、上記のように調製した試料油を用い動物試験を行なった。すなわち、予備飼育後、新鮮油、TOL ならびに HTOL の3種をそれぞれ基礎飼料に 15% ずつ添加し、**Table-2** のような飼料組成で、ウィスター系白ネズミ、1群雌6匹を2週間制限食飼育した。予備飼育は本試験1週間前より固形飼料を用い制限食で飼育し、7日目 (本試験前日) は1日間

Table-1 Properties of thermally oxidized linseed oils.

	Fresh oil	TOL*	HTOL**
A.V.	0.4	7.1	—***
I.V.	188.1	115.2	—
P.O.V. (meq/kg)	0.8	4.8	—
Carbonyl V. (meq/kg)	1.3	20.2	—
M.M.W.****	842	2,340	—

* Thermally oxidized linseed oil heated for 12 hrs.

** Highly polymerized linseed oil

*** It was impossible to determine these values, owing to insolubility in appropriate solvents.

**** Mean molecular weight

Table-2 Composition of diets.

Sample oil	15%	* It had the following composition.	
		Casein	44 g
		p-Aminobenzoic acid	1
Starch	54	Inositol	1
		Tocopherol acetate	1
		Ascorbic acid	1
Casein	20	Calcium panthothenate	400 mg
McCullum salt	4	Niacin amide	400
		Vitamin B ₁	0.3
Brewer's yeast	4.5	Riboflavin	200
		Pyridoxine	100
Cellulose powder	2	Folic acid	20
		Menadione	50
		Biotin	10
Vitamin mixture*	0.5	Vitamin A	20,000 I.U.
		Vitamin D	2,000

絶食させ、つぎの本試験にそなえた。

各試料油の栄養価の相違は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。また、試験期間中フンを採取し脂質を抽出した後、フン中油の含量と油脂給与量より見掛けの消化率を求めた。フン中油抽出方法は前報⁴⁾に準じた。

動物試験の結果は **Table-3** のとおりである。HTOL

群は、TOL 群より体重が増加し、新鮮油投与群とはほぼ同程度の生長を示した。体重に対する肝臓の重さも HTOL 群はやや増加気味であったが、TOL 群に比べるとかなり新鮮油群に近かった。また、HTOL 群の蓄積脂肪は 2 週間投与後のト殺時においてほとんど消費されており、新鮮油群に比べ著しい差のあることが観察された。なお、HTOL 群のフン中には、投与油脂がそのままの形で排泄されており、HTOL はほとんど消化されなかったものと思われるが、固化した油脂が溶媒不溶のためフン中から回収できず、消化率は求められなかった。

Table-3 Results of feeding experiments of thermally oxidized linseed oils.

Sample oil	Weight gain (g)	Liver wt. / Body wt. $\times 100$	Digestibility (%)
Control*	12.1 $\pm$ 0.8**	3.1 $\pm$ 0.3**	96.4
TOL***	-23.9 $\pm$ 0.9	5.2 $\pm$ 0.8	89.2
HTOL****	9.2 $\pm$ 0.6	3.4 $\pm$ 0.3	—

* Fresh oil

** Standard error of the mean

*** Thermally oxidized linseed oil heated for 12 hrs.

**** Highly polymerized linseed oil

2.2 大豆白絞油による試験

2.2.1 試料油の調製 市販大豆白絞油を前報⁴⁾同様 185°C で 90 hr、乾燥空気 1.5~2.0 l/min 通じつつ加熱し熱酸化重合油 (TOS) を製造した。

2.2.2 高重合成分の分別

2.2.2.1 分別条件の検討 熱酸化重合油中に存在する高分子成分が、ケイ酸カラムクロマトグラフィーを用いて分別可能か否かを検討した。すなわち、充分メタノールで洗浄し粒子をととのえた Mallincrodt 社製ケイ酸 20 g を直径 2 cm、長さ 40 cm のカラムにヘキサンを用いて充てんし、5% イソプロピルエーテル含有 *n*-ヘキサン (IPE-HEX) に溶解した TOS 1 g を添加した。つぎに、60% IPE-HEX 200 ml, IPE 100 ml, 50

Table-4 Yield (%) and mean molecular weight (M.M.W.) of fractionated oils on column.

Fr. no.	Effluent solvent	Yield (%)	M.M.W.
1	60% Isopropyl ether in <i>n</i> -hexan	48.6	1,130
2	Isopropyl ether	24.0	3,710
3	50% Isopropyl ether in diethyl ether	19.1	3,090
4	Diethyl ether	3.0	2,250
5	Aceton	3.2	2,000*

* This value was determined on soluble substances in appropriate solvent, because of this fraction included insoluble matters for solvents.

% IPE 含有 エチルエーテル 100 ml, エチルエーテル 100 ml, アセトン 200 ml を用いて順次溶出し、溶出液は 5 ml ずつ分取し減圧蒸留後重量法により溶出量を求め、さらに各溶出区分の分子量を測定した。その結果、試料油の溶出曲線ならびに各区分の収量と平均分子量は **Fig.-1**, **Table-4** のようになり、熱酸化重合油中に存在するグリセリドテトラマー以上の高分子成分は IPE で溶出する区分に濃縮されることを認め、上記条件が TOS の高重合成分の分別に使用可能なことを示した。なお、当実験における試料油の回収率は 97.9% であった。

2.2.2.2 高重合成分の調製 TOS 中の高重合成分を得るため、上記条件を用い 150 倍の規模で IPE 区分を分取し、熱酸化重合大豆油中の高重合成分試料 (HTOS) とした。すなわち、直径 10 cm、長さ 90 cm のカラムにケイ酸 3 kg を用い、TOS 150 g を添加し、60% IPE-HEX 流出後の IPE 溶出区分を得た。収率は 20% であった。得られた HTOS はつぎの実験に供するまでフリーザーに保存した。

Table-5 Properties of thermally oxidized soybean oils.

	Fresh oil	TOS*	HTOS**
P.O.V. (meq/kg)	0.41	9.26	24.3
Carbonyl V. (meq/kg)	9.26	296	380
M.M.W.***	864	2,230	3,820

* Thermally oxidized soybean oil

** Isopropyl ether fraction on silicic acid column chromatography of TOS

*** Mean molecular weight

Fig.-1 Separation of thermally oxidized soybean oil by silicic acid column chromatography.

Fig.-2 Infrared absorption spectra of HTOS. (isopropyl ether fraction on silicic acid column chromatography of thermally oxidized soybean oil)

2.2.3 試料油の一般特徴 新鮮大豆油、TOS ならびに HTOS の一般特徴は Table-5 のとおりであった。HTOS には分子量からグリセリドテトラマー以上を含むと推定できる。なお、HTOS の IR 吸収スペクトラムは Fig.-2 のようになり、ほぼトリグリセリドとかわらない吸収を示したが、 $3,400\text{ cm}^{-1}$ 付近には OH 基の吸収が観察された。

2.2.4 動物試験 HTOS の栄養価を調べるため、前試験同様、上記3種の試料を基礎飼料に15%ずつ添加し、予備飼育後のウィスター系白ネズミに制限食で給与し、2週間栄養価比較試験を行なった。なお、基礎飼料組成、予備飼育法、消化率の求め方などについては前試験に準じた。

Table-6 Results of feeding experiments of thermally oxidized soybean oil.

Sample oil	Weight gain (g)	$\frac{\text{Liver wt.}}{\text{Body wt.}} \times 100$	Digestibility (%)
Control*	$13.8 \pm 0.5^{**}$	$3.0 \pm 0.2^{**}$	96.1
TOS***	-14.2 ± 0.5	4.0 ± 0.4	73.2
HTOS****	2.9 ± 0.7	3.5 ± 0.5	46.8

* Fresh oil

** Standard error of the mean

*** Thermally oxidized soybean oil

**** Isopropyl ether fraction on silicic acid chromatography of TOS

動物試験の結果、Table-6 に示すようにアマニ油による試験と同様な傾向を示したが、アマニ油ほど顕著な差はなかった。すなわち、HTOS は、TOS ほど栄養価が低くなくむしろ新鮮油に近いが、投与ラットの蓄積脂肪は新鮮油に比べ著しい減少を示すことが認められた。なお、HTOS 投与ラットの排泄したフン中脂質の平均分子量は4,580であった。

3 考 察

アマニ油をゲル状になるまで通気加熱して得られる高重合油は、油ワニス、油ペイント、印刷インキ、リノリウムなどに应用され、通常リノキシシン (linoxyn) といわれる。熱酸化重合油中に生ずる各種成分のうち、この

リノキシシンのような高重合成分は、上記動物試験結果から、大部分体内には吸収されずフン中に排泄されてしまい、栄養価に直接影響しないものと考えられる。したがって高重合成分投与によるネズミ腹コウ内蓄積脂肪の著しい減少は、体内中での脂肪の要求を補ったためと考えてよからう。大豆油の熱酸化重合油についても同様なことがいえるが、HOTL のように顕著な差が見られなかったことは、HTOS が熱酸化重合油の有毒区分（第Ⅲ区分）中の一成分である⁵⁾ことから、このグリセリドテトラマー程度の高分子成分中にも熱酸化重合油の有毒性に関与する種々の官能基が残存したため、いくらか栄養低下を起こしたと思われる。また、HTOS 投与ラットのフン脂質の分子量がグリセリドペンタマー程度を示したことは、この程度の高分子成分はほとんどそのまま排泄され则认为て良いと思われ、熱酸化重合油中に生ずるペンタマー以上の高重合成分は栄養価に極端に影響を与えないといえそうである。

4 摘 要

熱酸化重合油中に存在する高重合成分の栄養価を調べるため動物試験を行ない、つぎの結果を得た。

1) 高重合アマニ油ならびに熱酸化重合大豆油の高重合区分投与ラットは新鮮油投与群に近い生長を示し、とくに著しい栄養価の減少は認められなかった。

2) 高重合成分投与群の腹コウ内蓄積脂肪は新鮮油群に比べ著しい減少がみられた。

3) 熱酸化重合油中に生ずるグリセリドテトラマー以上の高重合成分をネズミに投与すると、フン中にグリセリドペンタマー程度の成分を排泄することから、ペンタマー以上の高分子成分は体内には吸収されずそのまま排泄されるものと思われる。

(昭和 45 年 7 月 22 日受理)

文 献

- 1) 大藤, 岩元, 金田, 油化学, **19**, 887 (1970)
- 2) E.W. Crampton *et al.*, *J. Nutrition*, **43**, 431 (1951)
- 3) 大藤, 金田, 油化学, **17**, 69 (1968)
- 4) 大藤, 金田, 油化学, **19**, 1078 (1970)
- 5) 大藤, 金田, 油化学, **19**, 486 (1970)