植物油脱臭留出物の利用 とくにステリン部の利用

太 田 静 行

味の素株式会社中央研究所食品研究部 (川崎市鈴木町)

Utilization of Deodorizer Condensate

Shizuyuki Ōta

Central Research Laboratories, Aji-no-moto Co. Inc. (Suzukicho, Kawasaki-shi, Kanagawa-ken)

1 序 言

植物油の脱臭留出物はステリン、トコフェロールなど単離すれば高価な物質を含むので、一部ではその利用が注目されている。しかし、多くの工場では脱臭留出物はその処置に苦勞し、食用油よりもかなり安い値段で売られている。この脱臭留出物の利用については現在はトコフェロールの抽出に主力が置かれ、本特集でもこの問題は竹内⁹⁾により詳細に取り扱われている。一方、ステリンは量的にもトコフェロールよりも多く、生理上も多くの特徴ある性質を持つにもかかわらず、その利用面の研究はあまり積極的ではないようである。しかし、トコフェロールと並んで量的に多いステリンの利用面の開発はトコフェロール濃縮企業の採算にも関連し、またトコフェロールとステリンを同時に利用する、すなわち植物油不ケン化物をそのまま製薬に用いる用途なども研究されている。ここでは、ステリンを中心にして、トコフェロールおよびステリンとトコフェロールを主とする不ケン化物の分離および利用について述べる。なお、脱臭留出物は食用油の精製工業においては各種の油のものがあるわけであるが、本稿ではおもに大豆油の脱臭留出物に限定した点あらかじめおことわりしておく。

2 脱臭留出物について

植物油の脱臭留出物は植物油の脱臭の際に、脱臭のための水蒸気に伴われて留出するものである。脱臭装置の種類によっても異なるようであるが、もっとも一般的な Girdler 型のものでは留出物の回収箇所が 2 ヶ所あり、一つは脱臭処理における揮発性物質の凝縮物、もう一つはスチームエゼクターにより排出されたバロメトリックコンデンサー出口の排水上に浮遊する物質であり、このものは加熱し、水を分離して油状のものとして回収す

る。前者は shell drain concentrate、粗脂肪酸などとよばれ、後者は hot-well skimmings, hot well scum, clabber, deodorizer trap oil, catch-basin oil あるいはスクラムとよばれ、両者を合わせたものをスラッジ deodorizer sludge とよんでいる。

脱臭留出物の回収法については、R.H. Klingerman³¹⁾が詳細にその方法と装置などに関して記載しており、また R.J. Fiala³⁹⁾は脱臭と脱臭留出物の回収の作業条件と結果について報告している。

2.1 脱臭留出物の組成

脱臭留出物は特異な臭があり、ベタベタしたきわめて粘性のある半固状液体で手につくとセッケンでも落ちにくく、きわめて扱いにくいものである。加熱すると油状となる。上述のように脱臭留出物は食用油の脱臭の際に副生するものであり、その植物油の脱臭の条件は作業目的や個々の工場によって相違がある。脱臭留出物の組成を一定にするために脱臭条件を設定することはまずあり得ない。したがって脱臭留出物の収量、組成などはかなりな相違がある。R.J. Fiala³⁹⁾は脱臭留出物の回収において、0.18% の遊離脂肪酸量の脱色油を 4.0 TC/day で脱臭を行なうと、shell drain 88 lb/day, scum の部 825 lb/day, downleg で失なわれたもの 48 lb/day であったと報告している。脱臭留出物の組成にはいろいろの報告があるが、それを表-1 に示した。

2.2 脱臭留出物中のステリンの組成

大豆ステリン中の各ステリンの組成についてはかなり多くの報告があり、その数例を表-2 に示した。

各油中のステリンの構成ステリンの%は油によってかなり特異的であるといわれるが、同種の油でも多少のばらつきがあるようである。

2.3 脱臭留出物中のトコフェロールの組成

大豆トコフェロール中の各トコフェロールの組成につ

いては多くの報告があるが、その数例を表-3に示した。また比較のために大豆油不ケン化物中のトコフェロールの各トコフェロールの含量を表-3に併記した。

2.4 その他の成分

脱臭留出物中には飛まつ同伴された中性油もあり、また遊離の脂肪酸をかなり多量にふくむ。またこれらのケン化物のほかに炭化水素、アルコールなどの不ケン化物が存在し、それぞれ研究されている。

2.4.1 炭化水素 C.D. Evans ら¹⁰⁾が Girdler お

表-1 脱臭留出物の組成

	ステリン (%)	トコフェロール (%)	A.V.	S.V.	不ケン化物 (%)	文献
某社脱臭留出物	—	12.6	—	—	—	3)
S社脱臭留出物	12~16	2~5	FFA 55~65%	—	中性油 10~15%	39)
A社粗脂肪酸	25.3	20.2	42	102	—	未発表
A社スカム	12	13	—	—	—	—
某社スカム	—	8~12	—	—	—	竹内 5)
ヌカ油脱臭留出物	—	4.8	69	125	45.8	— 3)

表-2 大豆油脱臭留出物および大豆油中のステリンの %

	研究者	ステグマステリン	カンペステリン	シトステリン	ジヒドロシトステリン	文献
脱臭留出物	K. Bonstedt	25	—	—	0.8	19)
	—	12~25	—	—	—	19)
	W. Dirscherl ら	—	3	—	—	19)
	道ら	33.5	21.5	45.0	—	14)
	J.P. Nelson	23.7	26.0	50.2	—	5)
	太田, 荒井	27	27	46	—	未発表
大豆油	D. Firestone	13	15	72	—	13), 12)

表-3 大豆油トコフェロール中の各トコフェロールの量 (%)

	報告者	δ	γ	α	文献
大豆油	K.S. Markley	30	60	10	—
	W. Lange	30	58	12	20)
大豆油脱臭留出物	J.P. Nelson	25±2	63±3	12±0	18)
	太田, 荒井	28	58	14	未発表
	竹内	25~30	45~50	15~20	5)

表-4 脱臭留出物中の炭化水素

試料	脱臭装置	分子蒸留		揮発物 (%)	揮発物中不ケン化物 (%)	試料中炭化水素 (%)
		温度 (°C)	圧力 (mmHg)			
Shell drain condensate	Girdler	200	0.03	14	85	1.4
Shell drain condensate	Blaw-Knox	240	0.15	16	13	0.4
Clabber	"	195	0.04	50	78	3.4

よび Blaw-Knox 脱臭装置からの脱臭留出物中の炭化水素についてその含量を調べた結果は表-4 のようであった。

この表の中で、炭化水素部の含量のもっとも多かった Clabber からの試料について分子蒸留、留出物のケン化、不ケン化物分離、不ケン化物部のアルミナを用いるカラムクロマトグラフィーによって、炭化水素部を分離し、そのガスクロマトグラフィーを行なった結果、炭化水素の 50% はスクワレンであった。 $C_{29} \sim C_{31}$ のパラフィンが 4.2% 存在した。そのほか少量であるが $C_{15} \sim C_{35}$ の炭化水素が存在した。

Jaspersen ら²⁹⁾は落花生油、綿実油、ひまわり油およびパーム油の脱臭留出物の不ケン化成分のうち炭化水素はかなりの含量があると述べている。この場合、一般の油中の脂肪酸にふつうみられる炭素数の炭化水素は認められず、また構成脂肪酸と炭化水素の炭素数との間にはみえるべき関係がなかったようである。 C_{13} から C_{52} に至る脂肪属炭化水素の存在が報告されている。

炭化水素は特有のにおいとは関連がないようで、 $C_{28} \sim C_{32}$ の飽和の炭化水素についても山田³⁰⁾にはおいはなかったと述べている。しかし、Marcelet¹⁹⁾ はオリブ油から $C_{13}H_{24}$ ジエン炭化水素を得、これは芳香族系の香をもち、また落花生油から 2 個の不飽和炭化水素をみつけて、これはいやな臭をもっていたという。また前記の Jaspersen らの報告では炭化水素のうち特別なものはテルペン系のもので、これは強いいやなおいのものであったという。

2.4.2 アルコール 大豆油、ナタネ油など 18 種の植物油脂の不ケン化物中のステリン、トリテルペンアルコールについて、E. Fedeli ら⁹⁾が報告している。これによると大豆油中には β -amyrin, α -amyrin, cycloartenol, cycloclaudenol などのトリテルペンアルコールが存在し、その量はステリンの 1/7 程度である。脱臭留出物中にこれらの存在についての報告はないようであるが、トリテルペンアルコールはステリンと分子量、融点などが似ているので、脱臭留出物中にもこれらが存在すると思われる。

2.4.3 カルボニル類 Schmalfuss と Treu は大豆油中にメチルノニルケトンを見だしている¹⁹⁾。このものはヤシ油その他からも単離されている。また変敗油の変敗臭成分として多くの飽和および不飽和のアルデヒドが同定されている。これらのカルボニルは脱臭工程において、脱臭留出物にくるものである。 $C_2 \sim C_{13}$ のケトン、 $C_1 \sim C_{12}$ のアルデヒドなどが脱臭により除去されるといわれている⁴³⁾。

2.4.4 金属セッケン E.A. Gulino ら³⁸⁾がいろいろの deodorizer catch basin sludge 6 種中の金属セッケンを分析した結果では金属セッケンは 0.51~28.02%

表-5 脱臭留出物中の脂肪酸の組成 (%)

	原料粗脂肪酸	メチルエステル部脂肪酸	結合脂肪酸
ラウリン酸	0.5	0.4	1.0
ミリスチン酸	0.3	0.6	0.7
パルミチン酸	16.9	14.5	23.0
ステアリン酸	4.5	4.6	3.0
オレイン酸	21.2	22.1	17.8
リノール酸	49.6	50.6	48.0
リノレン酸	7.0	7.2	6.5

の開きがあり、6 種のうち 5 種まではその金属は 90% 以上がカルシウムであったが、一種では 27% が鉄であった。その脂肪酸組成は元の油に比べて飽和酸の多いのが特徴であった。

2・4・5 脂肪酸 脱臭留出物中の脂肪酸は遊離のもの、中性油や結合ステリンとして存在するものなどであるが、粗脂肪酸部の構成脂肪酸を分析した結果の一例を表-5 に示した。

3 ステリンの利用

植物ステリンは味はなく³⁵⁾、またとくに物性を利用する用途がないようなので、食品に添加されることはないようである。化粧品や医薬にはかなりの量が使用されている。

3・1 植物ステリンの分離

ステリンは結晶しやすいので、脱臭留出物からステリンの単離は比較的簡単である。ステリンの分離法については種々の文献に紹介されているが、その原理はステリンが多くの溶剤から低温で融点の高い結晶をつくることに基づいている¹⁹⁾。塩化カルシウムのような金属塩と付加物をつくることもその分離に利用される。ジギトニンとの付加物はステリンの定量に利用されるが、工業的には行なわれない¹⁹⁾。

脱臭留出物からヘキサン、メタノールなどを用いてステリンを析出分離させる方法について、下田、佐山の特許がある²¹⁾。

3・2 植物ステリンの化粧品への利用

コレステリンは乳化状態を安定させるためにも、またエマルジョンの転相を行なわせるためにも、また皮膚に対する irritant を抑制させるためにも化粧品とくに油脂を用いた化粧品に必要であって、かなり前からヘヤートニック、ヘアローションや栄養クリームなどに用いられた²⁴⁾。植物ステリンはその乳化性や養毛作用がコレステリンと類似しているので、最近になって米国では化粧品関係においてコレステリンの代用として使用されるようになったといわれている²⁴⁾。

ステリンは、エマルジョンを安定化する能力が強いので、上述の化粧品のほか、紙のサイジングや印刷インキ

などに用いられ、織物工業でも利用される。ステリンを epunephrene と付加化合物をつくらせて、薬の作用を緩和し持続させる特許がある。また、油溶性ビタミンのエマルジョンの安定化にステリンを用いる特許がある¹⁹⁾。

3・3 植物ステリンの医薬品への利用

β -シトステリン、エルゴスリン、スチグマステリンのような植物ステリンが血清コレステリンレベルを低下させる作用があることは、かなり以前から見いだされており、この植物ステリンがなぜ血清コレステリンを低下させる作用があるかについては金田²⁸⁾が詳細に解説している。これによると、まだ定説はないようであるが、コレステリンが腸管から吸収され、エステル化される際に、植物ステリンが存在すると植物ステリンもエステル化されるため、両者が肝臓エステラーゼを用いようと競い合う結果、コレステリンエステルの生成が減ずるとする Peterson の説、腸粘膜においてステリンが吸収されるとき、植物ステリンがコレステリンと競いあい、その結果コレステリンの吸収が阻害されるという Di Bella の説、コレステリンの油に対する溶解度の関係から、シトステリンがあると油に溶ける際に、コレステリンと競い合い、コレステリンの油に対する溶解度を減じ、その結果血清コレステリンを下げるとする Bronte-Stewart の説など多くの説明がなされている。

以上のように植物ステリンが血清コレステリンレベルを低下させるメカニズムはまだ完全には解明されていないが、植物ステリンとくに β -シトステリンを多く与えると血清コレステリンレベルが減少することは間違いなく、この事実は医学的用途において利用されている。たとえば米国の E.L. 社からシトステリンを 4% アルコールに 20% のサスペンションにしたもの (15 ml を 1 回にのむ) がこの種の目的のために市販されている。米国の Notional Formulary 12th Ed. (1965) にはステリンの usual doses は 1 人 1 日 9 g となっている。

植物ステリンが血清コレステリンを減少させるためには、同時に与えたコレステリンの 2~3 倍に及ぶ植物ステリンを給与せねば血清コレステリンは低下しないと Peterson らは述べているが、道ら⁹⁾は飼料中 0.2% の植物油ステリンの給与で有効であったと述べている。植物性ステリンの効果として大豆ステリンとトウモロコシステリンは構成ステリンの比率はかなり異なるが効果は同等であり、またその後の報告で、 β -シトステリンとスチグマステリンを比較した結果ではこの両者は 0.1% の添加で同等の効果を示した²²⁾。

3・4 他の化合物への合成原料としての用途

植物ステリンのうち、スチグマステリンは反応性の点で他の飽和ステリンと異なり、いろいろの物質、たとえば性ホルモンやステロイドへの合成原料として利用されている。

以前はスチグマステリンから性ホルモンへの合成が研究され、実用化された¹⁹⁾。これについては多くの文献がある。大豆ステリンからスチグマステリンとノンスチグマステリン（スチグマステリン以外のステリン混合物の総称）とを溶解度を利用して分離する方法についてはすでに A. Poulous ら²⁵⁾、J.W. Greiner ら^{26), 27)}が報告しており、スチグマステリンとノンスチグマステリンの溶解度に関しては佐藤、明石¹⁹⁾が *n*-ブタノール、*n*-ヘキサンなどを溶媒として、系統的な研究を行なっている。上野、丸山⁴¹⁾は植物油からステリンを分離する方法、とくにヌカ油からスチグマステリンを分離および精製する方法に関し、尿素付加反応を利用して、高級アルコールとステリンを分離する特許を得ている。スチグマステリンはステロイド原料としてかなり高価に取引されているといわれる。

ステリン類、トリテルペンアルコール類およびその誘導体たとえばオリザノールなどに対する溶解力のすぐれた化合物の製造法として、土屋³⁴⁾は植物ステリンの脂肪酸エステルを用いることについて特許を得ている。

4 トコフェロールの利用

トコフェロールは合成でも製造されているが、脱臭留出物から濃縮分離したものも広く利用されている。

脱臭留出物からトコフェロールの濃縮物を得る方法は加熱して、水層と油層と分離し、原料中の脂肪酸をエステル化し、低温で留出させ、脱晶（メタノール、アセトン類に溶かして冷却して析出するステリン類を除去）のあと、硫酸処理（炭化水素を除去）、分子蒸留（低留分の除去）、プロパンなどによる溶剤抽出、Doucil、 Al_2O_3 、 $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_3$ などの吸着剤にトコフェロールを吸着、不純物分離、トコフェロールをエステル化しアルミナで不純物を除去、コハク酸、パルミチン酸などのエステルとして分子蒸留で結晶性塩とする、イオン交換樹脂処理により精製などの諸方法を適当に組み合わせて行なう¹⁾。

トコフェロールはビタミンEであって、人間をはじめとして、20種以上の脊椎動物の不可欠栄養素である。トコフェロールの欠乏症は造血組織、筋肉、中枢神経系、生殖系に作用する。この欠乏がネズミの不妊をひきおこすことが見いだされたのは1920年であるが、その後多くの研究が行なわれ、その生理作用については竹内⁵⁾が本特集でも詳細に記載している。

生体内におけるビタミンEの直接生化学的機構はいまだ不明のことが多い²⁾。

トコフェロールが抗酸化性を有することは後述のようであるが、吉川、平井³²⁾はトコフェロールは生体内の過酸化物の生成（これが老化の原因の一つであるといわれる）を抑制することを報告している。

なお、トコフェロールの欠乏症状の発現は高度不飽和

酸摂取量の増大に伴って促進され、トコフェロールの所要量は高度不飽和脂肪酸 1g 当たり約 0.6mg であると推定されている。日本の国民栄養調査の結果に基づく種々の計算の結果、池畑ら⁴⁰⁾は日本人ではその値は 0.4~0.5mg で、不足の可能性が大きいと述べている。

トコフェロールの抗酸化性は生理作用の場合と逆に、 $\alpha < \beta < \gamma < \delta$ の順で α 体が弱く、 δ が強いとされている。したがって、 α 体が少なく γ 、 δ 体を主体とする大豆トコフェロールなどはその抗酸化作用を利用する場合には有利である。また、BHT や BHA などの合成抗酸化剤は添加量に食品添加物の規制があり、また合成食品添加物の使用が一般大衆からむやみに嫌われる今日では、天然のトコフェロールはかなり注目されている。清野ら⁴⁾は鯨油、その軽重合油など不飽和度の低くなった油に添加して、添加量 0.5~1% で BHA よりも有効であったと述べ、竹内ら³⁾は含トコフェロール濃縮物（全トコフェロールとして 48.5%）を豚脂に 0.1% 添加して有効であったと述べている。このほかトコフェロールの抗酸化性を扱った報文は沢山ある⁶⁾。しかし、トコフェロールの利用などについては本特集号に竹内⁵⁾の詳細な総説があるので、ここでは概要を記すにとどめる。

5 不ケン化物の利用

食用油の不ケン化物そのものをいろいろの用途に用いることはないようであるが、大豆油の脱臭留出物中の不ケン化物はステリンとトコフェロールを高含量で含み、この両者をとくに分離する必要がない用途が考えられる。たとえば、大豆ステリンが血清コレステリンレベル低下作用をもつことは前述したようであるが、一方、トコフェロールは種々の生理作用があり、加齢に伴う脳 lipoperoxide の増加を抑制する効果が認められる。したがって、この両者を併用すれば血管の性状のために好適な医薬となる可能性があり、それならば、とくにステリンとトコフェロールを分離しなくても、大豆不ケン化物をそのまま利用すれば充分であると考えられる。

5・1 不ケン化物の分離

不ケン化物の分離法としては不ケン化物の定量法に従い、ケン化後、油性溶剤で抽出する方法が常識的であるが、アルカリによるケン化の際にトコフェロールが分解する欠点がある。一方、大豆脱臭留出物を硫酸触媒の存在下でメタノールと加熱し、脂肪酸をメチルエステルとし、沸点の差を利用してメチルエステルを留出させ、トコフェロールなど不ケン化物をかま残として残す方法が行なわれている^{17), 20)}。

われわれの研究室で工業用分子蒸留装置を利用して、メチルエステルと不ケン化物部を分離したときの結果の一例を 図-1 に示した⁴²⁾。メチルエステル化は常法により硫酸を触媒として行ない、メチルエステルの分離の条

図-1 脱臭留出物より不ケン化物分離の一例

表-6 分離した各部の成分

試 料	スラリン (%)	トコフェロール (%)
原 料 粗 脂 肪 酸	26.3	12.7
残 留 部 No. 1	45.7	20.0
メチルエステルNo. 2	4.8	4.1
不 ケ ン 化 物 部	45.3	21.0

表-7 血清コレステリン量に及ぼす不ケン化物の効果

飼料への添加量 (%)		血清コレステリン			肝重量/ 体重	飼料中の 大豆ステ リン
大豆ス テリン	ステリン を除去し た大豆不 ケン化物	総 (mg%)	遊離型 (mg%)	遊離型 (%)		
—	—	170±1	38.3±0.5	23	5.4	0
3	—	124±1	30.2±0.7	24	4.0	3
1.5	1.5	123±1	30.1±0.8	25	4.6	1.5
—	1.5	175±2	38.0±1.1	22	5.1	0.15

件は 図-1 の中に記載した。得られた各部の分析結果を表-6 に示した。

5.2 不ケン化物の利用

前述のように、ステリンの生理作用とトコフェロールの生理作用を考えると、この両者の併用はいろいろの効果が予想される。金田ら²³⁾が大豆油不ケン化物をネズミに与え、血しょうコレステリンに対する効果を検討したところ、大豆油不ケン化物に含まれる植物ステリンとトコフェロールは 表-7 に示したようにステリン単独の場合と同等以上の効果を示した。

また、ヒトについて高脂血症および動脈硬化症 30 例を対象として、大豆油不ケン化物 960 mg を連日 1 ヶ月から 6 ヶ月投与し、血清コレステリンを測定したところ

4~8 週後には多くの例にて 15~20% のコレステリンレベルの低下を示したが 10~14 週目には再びステリン値の増加を示すものがあった（このステリン値の見かけの増加は後述のように植物ステリンも測定されるためである）。副作用はなかった³⁶⁾。つぎに家ト（兎）10 羽を高脂肪食にて飼育し、同時に大豆不ケン化物を 1 日 3.5 g 連日投与し、9~12 週後に出血死させ、大動脈の肉眼的所見および H-E 染色、PAS 染色、Manson 染色を行なった。また大豆不ケン化物投与前、投与中の血清コレステリン、中性脂肪、 β -リポタンパク質を測定した。ステリンは 2 週後より著明に増加するが、中性脂肪はステリンに比して増加率は少ない。大動脈壁のアテローム形成は対照群に比して一般に軽度であったと松本ら³⁶⁾は報告している。この血中ステリン値が増加する機序については太幡ら³⁷⁾の研究によると、上述の家トを用い、コレステリンおよび大豆ステリン（大豆不ケン化物として投与）を負荷した実験において、ザックヘンリー法によりコレステリン値を測定すると植物ステリンをも含めた値となるものであって、ステリン部をガスクロマトグラフィーで分析すると、コレステリンのほか植物ステリンのピークが現われる。ヒト硬化動脈壁中のコレステリンについて測定を行なったところ、植物ステリン（ β -シトステリン、スチグマステリン、カンペステリンなど）は検出されなかった。植物ステリンを与えた場合、血清ステリンの約 30% が植物ステリンとなり、コレステリンは約 70% であった。したがって、大豆不ケン化物を与えた場合、一般の定量法でコレステリン値が低下するほかに、実際のコレステリン値は約 30% 低下していることになり、きわめて興味ある薬になることが予想される。

6 お わ り に

食用油脂工業の副産物の一つとして、脱臭留出物があるが、これはステリン、トコフェロールを大量に含む点で特徴がある。ステリンとトコフェロールの含量および分離法、組成利用などについて概要を述べ、これに関連して、ステリンとトコフェロールを併用する利点が医学的に考えられるので、大豆不ケン化物を血清コレステリンレベル低下剤として用いた実験結果などを紹介した。

臨床実験の結果を提供していただいた森下製菓株式会社の開発部の方々に厚くお礼申し上げる。

(昭和 45 年 3 月 2 日受理)

文 献

- 1) 長井 “ビタミン E 及び K 及び関連化合物の化学” 工業技術連盟講座 (昭和 43 年 12 月)
- 2) 内山 “ビタミン E の生体内の作用機構” 工業技術連盟講座 (昭和 43 年 12 月)
- 3) 立川, 竹内, 油化学, **17**, 77 (1968)
- 4) 清野ら, 日本化学会総会 1966 年講演要旨集 5X011 (1966); 同上 4S014 (1967)
- 5) 竹内, 油化学, **19** (8), 879 (1970)
- 6) 川西, 宮村, ニューフッドインダストリー, **11** (8), 15

- (1969)
- 7) 舟橋, 毛利, 原, 福場, 松本編 “脂質化学” Vol. 1, p. 251 (1958) 共立出版, 東京
 - 8) R.L. Hoffmann, H.A. Moser *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **39**, 323 (1962)
 - 9) E. Fedeli, A. Lanzani *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **43**, 254 (1966)
 - 10) C.D. Evans, J. Oswald, J.C. Cowan, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **41**, 406 (1964)
 - 11) J. Eisner, N.P. Wong *et al.*, *J. of A.O.A.C.* **45**, 337 (1962)
 - 12) J. Eisner, D. Firestone, *J. of A.O.A.C.* **46**, 542 (1963)
 - 13) D. Firestone, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **45** (4), 210 A (1968)
 - 14) 道, 中山, 江沢, 栄養と食糧, **18**, 436 (1965)
 - 15) 佐藤, 明石, 油化学, **12**, 617 (1963)
 - 16) J.P. Nelsone, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **41**, 848 (1968)
 - 17) 竹内, 立川, 油化学, **16**, 185 (1967)
 - 18) J.P. Nelson, A.J. Milun, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **45**, 848 (1968)
 - 19) R.W. Lehman, N.D. Embree, in K.S. Markley ed “Soybeans and soybean products” Vol. II, p. 833 (1950) Interscience Pub. Inc.
 - 20) 佐藤ら編 “ビタミン学” p. 212 (1951) 金原出版, 東京
 - 21) 下田, 佐山, 特許公報, 40-17599 (昭和40年8月10日)
 - 22) 道, 住谷, 江沢, 栄養と食糧, **20**, 98 (1967)
 - 23) 金田, 徳田, 渋川, 栄養と食糧, **19**, 439 (1966)
 - 24) 広田, 油脂, **20** (3), 95 (1967)
 - 25) A. Poulous, J.W. Greiner, G.A. Fevig, *Ind. Eng. Chem.*, **53**, 949 (1961)
 - 26) J.W. Greiner, G.A. Fevig, *U.S.*, 2,839,544 (1958)
 - 27) G.A. Fevig, J.W. Greiner, K.W. Riebe, *U.S.* 2,905,677 (1959)
 - 28) 金田, 油化学, **12**, 249 (1963)
 - 29) H. Jasperson, R. Jones, *J. Soc., Chem. Ind.*, **66**, 13 (1947)
 - 30) 山田, 油化学, **13**, 321 (1964)
 - 31) R.H. Klingerman, R.W. West, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **42**, 176 A (1965)
 - 32) 吉川, 平井, 日本老年医学会雑誌, **3**, 256 (1966)
 - 33) 平井, 日本老年医学会雑誌, **5**, 45 (1968)
 - 34) 土屋, 特許公告, 44-4947 (昭44年2月28日)
 - 35) 島田ら, 家政学雑誌, **17**, 67 (1966); **18**, 80 (1967)
 - 36) 小関, 松本ら, 日本老年医学会雑誌, **6**, 総会抄録号, 55 (1969)
 - 37) 大脇, 大幡ら, 日本老年医学会雑誌, **6**, 総会抄録号, 52 (1969)
 - 38) E.A. Gulino, W. Newby, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **26**, 418 (1949)
 - 39) R.J. Fiala, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **36**, 375 (1959)
 - 40) 池畑, 田中, 上島, ビタミン, **38**, 253 (1968)
 - 41) 上野, 丸山, 特許公告, 40-17600 (昭40年8月10日)
 - 42) 荒井, 太田, 未発表
 - 43) “油脂化学製品便覧” p. 272 (1963) 日刊工業新聞社, 東京