

氏 名 (本籍)	おお 大 ふじ 藤 たけ 武 ひこ 彦 (千葉県)
学位の種類	農 学 博 士
学位記番号	農 博 第 9 4 号
学位授与年月日	昭和 4 6 年 3 月 2 5 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専攻	東北大学大学院農学研究科 (博士課程)食糧化学専攻
学位論文題目	重合油の構造と栄養価にする研究

(主 査)

論文審査委員	教授 金 田 尚 志	教授 辻 村 克 良
		教授 木 村 修 一

## 論文内容要旨

油脂は、たん白質や炭水化物に較べ高カロリーであり、さらに必須脂肪酸給与源としても重要なことは周知の事実である。しかし、油脂の摂取方法が不適当であればその栄養的意義も十分に発揮できず、逆に毒性を示すことすらある。

食生活の近代化にともない、食用油および油脂加工食品を摂取する機会が多くなった昨今、日常食用としている加熱油の真の栄養価について検討されなくてはならない。

現在まで加熱油の栄養価に関する報告は数多く出され、新鮮な油に較べ栄養的に劣っていることが定説になりつつあるが、その反論もあり、真の栄養価については明らかでない。また、加熱油中に生ずる栄養価低下物質についても数多くの報告があるが、種々の異論があり、依然として統一の見解は出されていない。すなわち、Grampton、松尾らは環状単量体を有毒とし、PerkinsやKummerowらは重合物を、Bottinoらは環状二量体を、Kieckebuschらはエポキシアイドを、LangらはHydroxy脂肪酸を有毒成分としている。

本論文は、食用油脂の摂取が増大する折から、加熱油の真の栄養価を見究るため、従来の栄養価低下物質検索方法の問題点を指摘し、従来の方法を用いることなく栄養低下物質の本体と思われる成分を濃縮し、その構造について検討し、本成分の体内での挙動を調べたものである。また、市販フライ食品製造時に使用した加熱油における本成分の含量と栄養価を調べ、さらには市販食用油脂や油脂加工食品の加工過程に生ずる重合成分についても検索した。また、熱酸化重合油中に生ずる不消化成分についても、その構造と栄養価の関係を明らかにし、加熱油のより正確な栄養的価値について検討を加えた。

以上のごとく、本論文は今後の食生活ならびに食品工業における揚げ油、揚げ油食品、さらには食用油製脂製造過程、油脂加工食品製造過程における加熱油のより妥当な使用方法を見出さんとするものである。

以下、その要約を記す。

### 第一章 従来の重合油有毒成分検索の問題点ならびに熱重合油と熱酸化重合油の栄養価の比較

油脂を食用する時は、そのほとんどがグリセリドのままであるにもかかわらず、従来の栄養価低下物質検索に際しては、その大部分が、加熱油をエステルとした後分別を行ない、その毒性の程度を検討し、その結果を用いて加熱油そのものの栄養価を推定している。この方法が果してもとの加熱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どうか疑わしい。そこで、この方法が、重合油の有毒成分検索に対し妥当か否かを検討し、同時に従来あまり行なわれなかった通気加熱して製造する熱酸化重合油と不活性ガス気流中で加熱する熱重合油の栄養価の程度を比較検討するため、白ネズミを用い試験を行ない、つぎの結果を得た。なお、加熱大豆油について一例を示せば、Table-1のようになった。1) 大豆油およびアマニ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、後者は前者に劣った。 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った。

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當と思われた。このことは、グリセリドを酸やアルカリを用い、脂肪酸エステルにする際、種々の官能基等に変化を及ぼすためと考えられ、熱酸化重合油の有毒成分検索にはグリセリドのまま行なうことが望ましいことが見出された。一方、熱重合油については、脂肪酸エステルを用いる方法が使用可能なことを認め、その有毒成分の本態は従来の報告から“環状化合物”と推論した。しかし、かかる成分は普通調理温度では生じないと思われた。

## 第二章 熱酸化重合油中に生ずる各種成分の構造と栄養価について——特に有毒成分の検索とその生体内挙動

熱酸化重合油は、酸素存在下で加熱するため、揚げ油に類似し、その栄養価ないし毒性の程度については解決が急がれる。しかも、熱酸化重合油の栄養低下ないし有毒成分に関しては、あまり報告がなく、しかも出された意見はまちまちである。さらに、[ I ] に示したごとく、従来の有毒成分検索方法には根本的な問題点がある。そこで熱酸化重合油の真の栄養価ないし毒性の程度を明らかにするため、従来の方法を用いることなく種々の実験を行なった。

### 第二節 有毒成分の分別(その1)

熱酸化重合油に生ずる有毒成分の構造と栄養価の程度を明らかにするため、従来のごとく脂肪酸エステルを用いることなく、ケイ酸カラムクロマトグラフィーで Fig. 1 に示すごとく I, II, III 区分に分別し、マウスに経口投与し、つぎの結果を得た。なお、大豆油による試験を一例に示せば Table-2 のごとくになった。 1) アマニ油、ダイズ油より製した熱酸化重合油は、ともに第 III 区分が高い死亡率を示し、有毒成分が濃縮されることを認めた。 2) 本区分はグリセリドダイマー以上の高分子成分を含み、極性基に富む区分であった。 3) グリセリドモノマー程度の成分を含む第 II 区分はオリーブ油脂肪酸メチルと同じ程度の栄養価を示した。

### 第二節 フライ温度での第 III 区分の存在について

前試験は 275℃ という高温加熱処理した重合油についての検索であったため、普通調理温度で同様な成分が含まれるか否か疑問が持たれる。そこで、市販大豆油を 185℃ で 10, 15,

20、25時間通気加熱した油について、上記第Ⅲ区分を得、動物試験を行ない、つぎの結果を得た。1) 普通調理温度でも第Ⅲ区分は含まれ、加熱時間が増すにつれ含量は増加した。2) 25時間加熱油の第Ⅲ区分をマウスに投与した結果、上記試験同様、毒性を示した。

### 第三節 第Ⅲ区分の生体内吸収ならびに移行程度について

第Ⅲ区分の生体内の挙動について明らかにするため、上記フライ温度で製造した熱酸化重合油を白ネズミを用いて試験を行ない、つぎの結果を得た。1) 熱酸化重合油の栄養価は加熱時間が進むにつれ、低下した。2) 熱酸化重合油の有毒成分を含む第Ⅲ区分は55%以上体内に吸収されうることを認め、肝臓、腸には微量しか存在しなかった。3) 第Ⅲ区分のうち消化吸収された成分には、グリセリドダイマー程度のものも含まれた。

### 第四節 第Ⅲ区分投与ラットの排泄糞脂質の毒性について

熱酸化重合油の有毒区分の生体中での挙動をさらに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、生体内に吸収された。2) グリセリドダイマーからトリマー成分を持つ第Ⅲ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ると思われた。3) 第Ⅲ区分投与ラットの排泄した糞中脂質は毒性を示し、第Ⅲ区分中の有毒成分が一部排泄されているとも思えたが、腸内微生物による影響も考えられた。

### 第五節 有毒成分の分別(その2)

第一節にひきつづき、熱酸化重合油の有毒成分の構造を見究めるため、第Ⅲ区分をエステル化することなく、ケイ酸カラムにより有毒成分がさらに分別可能か否かを検討し、つぎの結果を得た。1) ケイ酸カラムクロマトグラフィーにより、第Ⅲ区分をさらに4区に分別可能であった。2) 各区分(Table-3)のマウスによる毒性試験の結果、Table-4に示すごとく、Ⅲ-C区分に熱酸化重合油の有毒成分が濃縮されることを認めた。

### 第六節 Ⅲ-C区分の生体内吸収ならびに移行程度

熱酸化重合油の有毒成分の生体内での挙動を明らかにするために、Ⅲ-C区分を大量に分取し、白ネズミに投与し、各組織について種々検討を加え、つぎの結果を得た。1) 動物飼育試験結果(Table-5)から、Ⅲ-C区分の消化率は熱酸化重合油そのものより高く、有毒成分が体内でかなり消化吸収されていることを認めた。このことは、排泄された糞脂質のⅢ-C区



## 第八節 高重合油脂の栄養価

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、特に著しい栄養価の減少は認められなかった。 2) 高重合成分投与群は腹腔内蓄積脂肪組織が新鮮油群に較べ著しい減少を示した。 3) 熱酸化重合油中に生ずるグリセリドペンタマー以上の成分は、体内に吸収されずそのまま排泄されるものと思われた。

## 第三章 市販フライ食品製造使用油の栄養価

市販フライ食品製造時に使用した油脂の栄養価の程度を調べるため、7種のフライ油中の第Ⅲ-C区分含量を求め、さらに、そのうちの一部を白ネズミに与え栄養価比較試験を行なったところ、つぎの結果を得た。 1) 7種のフライ油のケイ酸カラムクロマトグラフィーの結果、Table-8のごとくなり、さつま揚げ油と油揚げ油に熱酸化重合油の有毒区分がそれぞれ0.6%、1.5%含まれていたが、他は0.3%以下であった。 2) さつま揚げ油、油揚げ油、インスタントラーメン揚げ油を白ネズミに与え、動物試験を行なった結果 (Table-9)、フライ油中ではⅢ-C区分を多く含む油揚げ油群が他のフライ油より体重減が著しかった。 3) 動物試験後の白ネズミより摘出した肝臓、腸の組織学的観察の結果、フライ油投与群の肝臓にはわずかな細胞壊死の他に小核、濃縮核を持つ細胞が多く、細胞全体が疲弊しており、何らかの代謝障害によるものと推定された。また、核酸が少なく、核酸系にも影響を与えることを認めた。

## 第四章 市販油脂製品の加工過程に生ずる重合成分

市販食用油脂ならびに油脂加工食品の製造過程に生ずる重合生成物を調べるため、動物性マーガリン、植物性マーガリン、大豆白絞油、ゴマ油を用い、ケイ酸カラムクロマトグラフィーにより検索し、つぎの結果を得た。 1) 各試料油中の重合成分は、動物性マーガリン中に平均分子量1700の成分0.3%、植物性マーガリン中に、分子量1200の成分0.3%を認めたが、大豆油では含まれず、ゴマ油では微量であった。 2) 動物性マーガリン中の高分子成分をケイ酸カラムにより再クロマトした結果、分子量1900の成分0.2%を得た。本成分をIR, NMR, UV, GLC分析し、構造的検討を加えた結果、グリセリドダイマーと推定した。

## 第五章 総 括

以上の結果から、1) 熱酸化重合油の栄養低下あるいは有毒成分検索の際には、グリセリドのまま行なうのが望ましく、特に酸素等によって変化を受け、種々の官能基を含む油脂では必要であると考へた。 2) 熱酸化重合油の有毒成分は極性の高いグリセリドダイマーであることを認め

た。3) またグリセリドペンタマー以上の成分は不消化であることを認めた。4) また、有毒区分は、市販フライ食品製造油中にも含まれ、その含量が1%以上になる場合は注意が必要であると考えた。3) 加熱油摂取の際の栄養低下原因を総合するなら、消化管内での重合成分の難乳化性に加えて、グリセリドペンタマー以上の成分による不消化があり、そこに徐々に吸収した官能基に富むグリセリドダイマーの有毒成分が代謝系酵素等に阻害的に働き、細胞全体を疲弊させ、さらに関連組織の機能にも影響を与え、代謝系全体に波及することによると推論した。これは、自酸化油脂のような一部の組織を急激に破壊し、すみやかに死に至らしめるような急性毒とは作用機構の異なる症状であると思われた。また4) 市販油脂食品においても、ごく一部であるが熱酸化重合油の有毒成分類似のグリセリドダイマーが含まれており、油脂製造過程あるいは油脂加工食品製造過程に生じたものと考えられた。

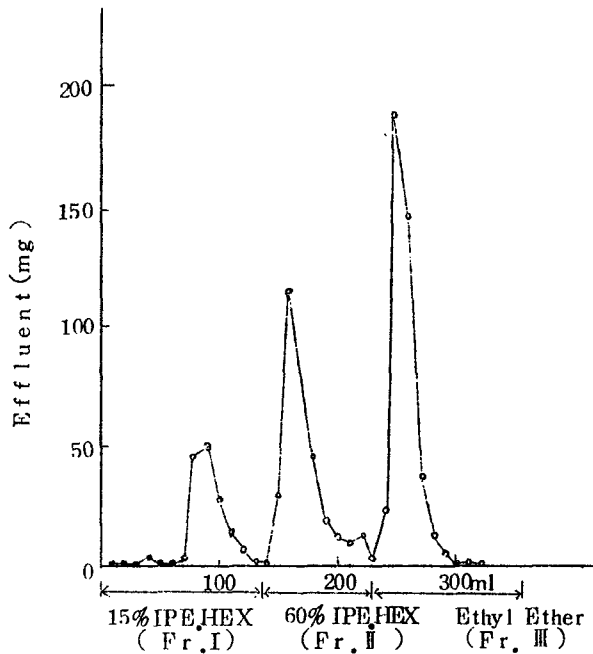


Fig. 1 Separation of TO linseed oil by silicic acid column chromatography

Table-1 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	0/2	-	(-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

Fresh oil=Soybean oil

PO=Polymerized oil under nitrogen

TO=Thermally oxidized oil



Table 2 Death rate of mice administrated orally the fractionated TO soybean oils.

Administrated volume (ml)	Administrated oils			
	Fr. I	Fr. II	Fr. III	TO oil
Body wt. (g) × 1/80	-	-	0	-
Body wt. (g) × 1/40	-	-	1	-
Body wt. (g) × 1/20	0	0	3	0
Body wt. (g) × 1/15	0	0	3	0
Body wt. (g) × 1/13	1	0	3	-

No. of mouce for 1 group : 3 mice

Table-3 Properties of fractionated oils.

Fraction	II'	III-a	III-b	III-c	III-d
Eluting solvent	IPE* : n-hexane (3:2)	IPE*	IPE* : EE** (1:1)	EE**	AC***
Yield (%)	45.8	21.8	18.0	2.6	2.8
M. M. W.	1280	3660	3280	2390	1980****
Carbonyl V. (meq/Kg)	177	450	439	843	-
P. O. V. (meq/Kg)	7.0	29.2	19.6	15.1	40.2****

\* Isopropyl ether

\*\* Diethyl ether

\*\*\* Acetone

\*\*\*\* This value is analytical data of soluble substances in appropriate solvents, for this fraction included insoluble matters for solvents.

Table-4 Death rate of mice administrated orally the fractionated oils.

No. of mouse for 1 group : 3 mice

Administrated volume	Administrated					
	Control*	II'	III-a	III-b	III-c	III-d
Body wt. (g) × 1/60	-	-	-	0	3	0
Body wt. (g) × 1/40	-	0	0	1	3	0
Body wt. (g) × 1/20	0	0	0	1	3	3
Body wt. (g) × 1/13	0	0	1	1	3	3
No. of dead mice	0	0	1	3	12	6

\*Methyl ester of olive oil

Table-5 Results of feeding experiments.

	Fresh oil	TO*	Fr. III-c of TO*
Weight gain (g)	2.4±0.9**	-1.28±1.7	-1.98±2.8
$\frac{\text{Liver wt.}}{\text{Body wt.}} \times 100(\%)$	2.9±0.1**	3.9±0.1	4.0±0.1
Digestibility (%)	97.0	72.0	76.0
Feeding oil volume (g/rat, 7 days)	16.2	16.2	16.2
Absorption oil volume (g/rat, 7 days)	15.7	11.7	12.3

\* Thermally oxidized oil

\*\* Standard error of mean

Table-6 Properties of the toxic fraction  
in TO\*

Molecular weight	2050
Conjugated diene (%)	3.0
Conjugated triene (%)	0.0
P. O. V. (meq/kg)	11.0
Carbonyl V. (meq/kg)	870
Hydroxy V. (%)	1.46
Epoxide V. (%)	0.94
I. V.	74.6
Elementary Analysis (%)	
C	73.06
H	10.72
O	16.22

\*Thermally oxidized oil

Table-7 Properties of dimer and monomer fractions  
of fatty methyl ester the toxic substances

	Dimer fr.	Monomer fr.
Molecular weight	600	290
Conjugated Diene (%)	8.6	1.9
Conjugated triene (%)	0.0	0.1
Carbonyl V. (meq/kg)	503	214
Hydroxy V. (%)	1.61	0.98
Epoxide V. (%)	0.40	0.03
Elementary analysis (%)		
C	72.21	74.36
H	10.54	12.02
O	17.25	13.62

Table-8 Content (%) and molecular weight of the fractionated oils

	I and III-a		III-b		III-c		III-d	
	Content	M. W.	Content	M. W.	Content	M. W.	Content	M. W.
Fresh oil	97.4	850	0.2	670	0.1	1210	tr.	-
Frying oil A*	99.0	820	0.6	790	0.2	970	tr.	-
Frying oil B*	96.7	860	0.1	540	tr.	540	0.2	-
Frying oil C*	97.4	840	1.6	1160	0.6	1310	0.2	-
Frying oil D*	95.0	950	2.4	1240	1.5	2090	0.9	-
Frying oil E*	98.7	840	0.3	670	0.3	670	tr.	-
Frying oil F*	96.8	840	0.4	520	0.1	890	tr.	-
Frying oil G*	90.0	810	0.8	850	0.1	860	tr.	-
TO**	92.2	1220	2.2	3990	2.4	2250	0.2	-

\*Frying oil A: Soybean oil used for frying of vegetables  
 B: Soybean oil used for frying of shrimps  
 C: Soybean oil used for frying of fish balls  
 D: Rape-seed oil used for frying of beancurds  
 E: Rice oil used for frying of dough-cakes  
 F: Lard used for frying of "instant-ramen"s  
 G: Lard used for frying of pork cutlets

\*\*Thermally oxidized soybean oil heated for 70 hrs

Table -9 Results of feeding experiments

Sample oil	Weight gain(g)	$\frac{\text{Liver wt.}}{\text{Body wt.}} \times 100$	Digestibility (%)
Fresh oil*	134.1±9.89	3.39±0.042	98
TO**	77.7±3.70	6.24±0.144	85
Frying oil C***	128.0±3.78	3.66±0.062	93
Frying oil D***	114.8±6.22	4.32±0.086	87
Frying oil F***	124.5±8.86	3.53±0.147	94

\* Nonfrying soybean oil

\*\* Thermally oxidized soybean oil heated for 70 hrs.

\*\*\* Frying oil C: Soybean oil used for frying of fish balls

D: Rape-seed oil used for frying of beancurds

F: Lard used for frying of "instant-ramen"s

## 審査結果の要旨

食用油脂は一部加熱することなく食用とするが、かなりの部分は揚げ物用として使用されている。液状植物油は構造的にも不安定で、加熱により変化を受け、重合物、分解物などを生じやすい。加熱により変化した油脂の栄養価は加熱前の未変化のものに較べると当然変り、栄養価は低下し、時としては毒性を呈する。

加熱油の栄養価について従来多くの報告が出されているが、その構造と栄養価の関係がほぼ明らかとなっているのは不活性ガス中の加熱により生成する熱重合性についてのみである。

食用油を揚げ物用に使用する場合、空气中酸素の存在下で加熱されるため、熱重合油とは構造の異なる熱酸化重合油を生成する。しかるに、この熱酸化重合油の構造と栄養価の関係については不明の点が多く、統一的な見解は得られていない。

本論文はこの熱酸化重合油の構造と栄養価について詳細に検討している。すなわち、熱酸化重合油より有毒成分を分別し、その構造を推定するとともに毒性発生機構についても言及し、従来不明であった点を明らかにせんとしたものである。

本論文は4篇に分れているが、主たる実験結果は第2篇にまとめられている。第2篇において、まず従来の重合油の栄養価測定方法の可否について検討しているが、それは、既存の報告はいずれも重合油をエステルとしたのち分別を行い、分別各区分について毒性の程度を検討しているので、このような方法が果して妥当か否かを検討した。その結果、熱重合油に対しては従来の方法を使用し得るが、熱酸化重合油に対しては不適当なことを見出し、以下の実験はグリセリドのままで行っている。

つぎに、アマニ油、ダイズ油などより製した熱酸化重合油をグリセリドのままケイ酸カラムクロマトグラフィーにより分別したところ、エチルエーテル溶出区分に有毒成分が濃縮されることを見出し、本区分をさらに分別し、各種の分析を行った結果、本有毒物質はC-C結合により生成したグリセリドダイマーで、グリセリド間の結合位置はカルボキシル側から数え8位の炭素にあると推定され、結合脂肪酸はいずれもリノール酸より由来すると思われた。本グリセリドダイマーはカルボニル基2コ、水酸基2コ、エポキシサイド基1コを有していた。

従来、熱重合油の有毒成分は環状単量体とされていたが、熱酸化重合油の有毒成分の構造について明確に推定されたのは本論文がはじめてである。

つぎに、熱酸化重合油中の有毒成分が如何なる作用機構により毒性を生ずるかを検討し、上記有毒成分がかなり体内に吸収され、官能基に富むため、各種酵素に対し阻害作用を持ち、毒性を生ずると推定した。なお、グリセリドペンタマー以上の高重合物は消化吸収され難く、したがって毒性は示さないとした。

また、市販されているフライ食品を揚げるに用いた油脂について有毒成分の存在の有無を検討したところ、さつま揚げ、油揚げに用いた油中には有毒成分が微量ながら含まれていた。

以上、本研究は食用油脂の加熱により生じた重合物中の有毒成分の本体を明らかにし、その毒性発生機構を推定したもので、油脂化学および食品化学の分野に新知見を加え、今後の食用油脂の利用に新しい基礎を与えたと認められるところから、博士の学位を与えるに十分な価値を有するものと判定した。