資 料

食用油脂の安全性について

太 田 静 行

北里大学水産学部(岩手県気仙郡三陸町)

General Considerations on the Safty of Edible oils

Shizuyuki ŌTA

Faculty of Fisheries, Kitasato University (Sanriku-machi, Kesen-gun, Iwate-ken)

1 緒 言

最近,食品の安全性が種々問題になっている。食用油 脂ももちろんその例外ではない。食用油の消費者の中に は食用油の製造担当者が思いもかけぬ疑問をもっている 人が少なくない。また、油脂の精製についてかなり誤っ た説が流布されていて, それを盲信している人々も多く 見うけられる。これらの疑問の要点は、油脂原料の栽培 に使った農薬が油脂に移行してくることはないか、油脂 の抽出や精製の時に使用する化学薬品が 油中に 残存 し て、それが毒性を呈することはないか、油の精製によっ て栄養成分が失われたり毒性物質が生成するおそれはな いか4),5), 包装材料から人体に有害な成分が溶出するこ とはないかということである。 これらの 疑問 に答 え、蒙を啓く意味で、酸化された油脂の毒性の問題 とは別に、食用油脂そのものの安全性を再検討して みる必要を痛感した。本稿はその意味で手元の資料 をまとめたものである。表題の件については今まで に多くの人々がとりあげて論じている")~3)。本稿で これらの内容との多少の重複は御寛容いだきたい。

2 食用油脂の採油及び精製工程の概要

油脂の製造工程の代表的なものとして, 大豆天ぷー

ら油の製造工程を図-1 に示した 6 。 図-1 には各工程で使用される諸資材を記入しておいた。

3 油脂原料についての安全性の検討

油脂の原料となる大豆、菜種などの種子は、日本ではその大部分を海外から輸入している。これらは近代農業の所産であって、近代農業の特徴はいうまでもなく、農薬や肥料の集中的な使用がその一つである。また、海外から輸入する殻物は病害虫の存在するときはその駆除を義務付けられており、そのため、水揚げされた大豆などはふつう臭化メチルなどでくんじょうを行う。病害虫の存在しない時もあるが、メイズなどでは存在する率が極めて高く、これと混載のときなどにはほとんどの場合、

表-1 米国における大豆栽培に使用される主要農薬

	金額 (1,000) ドル)	エーカー	上 率金額		ドル/ エーカー	経口毒性 (LD ₅₀ mg/kg)
Amiben	37,893	8,742	32.8	31.6	4.33	3,500 また は 5,620
Trefran	27,178	6,048	23.6	21.9	4.48	10,000
Lasso	17,648	3,935	15.3	14.2	4.48	1,200
Lorox	9,245	2,668	8.0	9.6	3.46	
合 計	115,240	27,623	100	100	4.16	

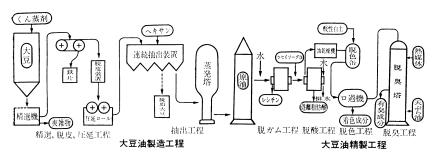


図-1 大豆油製造および精製工程

その大豆は病害虫の駆除が 必要である。

3·1 大豆に使用される 農薬

大豆に限らず一般に使用 される農薬は除草剤,殺虫 剤および殺菌剤などに分類 される"。

3-1-1 除草剤

米国で大豆に使用される

除草剤としては表-1 に示した三種が全体の 70%以上を 占めており、その他には Lorox, Planavin, Solo (Alanap/CIPC), Dyanap (alanap/Dinit), Lasso/Lorox, Vernam, Dinitro Ramrod などがある⁸⁾。

3.1.2 殺虫剤, 殺菌剤

大豆の場合、殺虫剤は除草剤に比して使用量は少ないが、アブラムシ、ダニ、ヨトウムシ、シンクイムシなどに対し、Parathion、DDVP、Elsan、Estox、Disyston、Marathon などが使用されているが。使用量はつかみにくい。元来、殺虫剤は農家が作付けしている全作物に害虫の発生に応じて用いるものであり、大豆の場合には反当たりの収量(金額)も安いものであるから、害虫が大発生しない限り、まず絶対的に殺虫剤を使用することはない。殺菌剤についても同様である。

3・1・3 薬剤の許容量

毒性の判明しているもの、安全性評価の確立している ものについては個々に作物体中の農薬の許容量について 定められており、特にアメリカの FDA はかなり多くの 農薬について許容量を決めている。

Official FDA Tolerances 1972 より抜すいしたものを表-**2** に示した。

M LL STATE HI H LL						
		Tolerance (ppm)				
Soybean forage	Denapon or Sevin	100				
& hay	Limuron	1				
	マラソン	135				
Soybean forage	Amiben Lasso ダイアジノン	0.1 (negligible residue) 0.75 0.1				

表-2 各種農薬の許容量

表-2 において Trefran の記載がないことに不審をもたれる向きがあると思うが、これは新しいものであるから、多分現在検討中であると考えられる。

なお、上記の表-2 の許容量はいずれも畜産用の飼料用の許容量であって、製油用の大豆そのものとしては特に規定されていない。

農薬それぞれの毒性に応じて、収獲前何日以後の散布は禁止されており、通常毒性の強いものは 60 日 (中には 90 日というものもある)、弱いもので 45~15 日となっている。上記の諸農薬についてはパラチオンの 60 日を除いて規定がないが、これはいずれも毒性が弱いためと思われる。

現実的には大豆の場合 60 日前に散布すれば終りという防除上の事実があり、全体的にはほとん ${\cal E}$ の 薬剤 は 0.1 ppm (negligible residue) 以下と考えられる。また長期間残留する DDT、アルドリンなど(表-3)は今日では使用されていない。

3・1・4 油に移行する農薬の残存量

油脂中の殺虫剤などの定量については D. Firestone ら¹⁰が総説しており、K.J. Smith ら¹¹は原油からその後の精製工程により、塩素系農薬が除去される程度を報告している。表-3 にそれらの結果の一部を示した。

表-3 各処理による殺虫剤の残存量 (ppm)

	脱酸油	脱色油	脱臭油
エンドリン	0.42	0.65	b
DDT	11.1	12.5	С
DDE	0.92	0.83	BDL
アルドリン	0.55	0.65	BDL
ディルドリン	0.72	0.64	BDL
ヘプタクロル	0.58	0.69	BDL
ヘプタクロル エ ポ キ シ ド	0.77	0.86	BDL

BDL: 検出限界以下

b: 1 カ所では 0.07 と報告し,他の 2 カ 所では BDL と報告

c: 1 カ所では 0.06 と報告し,他の 2 カ 所では **BDL** と報告

なお,表-3 に示した各殺虫剤は米国では 1971 年から使用禁止になっている。 Saha ら 9 は菜種油中に残存するリンデンと DDT について炭素の同位元素を用いて精製処理の影響を調べ,表-3 と同様の結果を得ている。

これらの実験でみられるように、かりに原油中にこれらの農薬が移行したとしても、脱臭工程で完全に除去される。 $Gooding^{15}$ 、 $Mounts^{19}$ 、最近では兼松ら 20 も同様な結果を報告している。

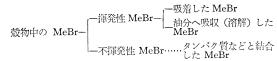
3・2 くん蒸剤

輸入された大豆などはこん虫および卵の殺滅のためにくん蒸することが義務付けられている。このくん蒸にはふつう、臭化メチルが使用される。 $1\,\mathrm{m}^{\mathrm{a}}$ あたり $50\,\mathrm{g}$ が一般の使用量である。

無循環方式によるくん蒸の場合には空のサイロビンに、例えば 1,000 t 容量のときは $4\sim5$ 月、 $10\sim11$ 月には 48.5 kg、 $6\sim9$ 月には 36 kg、 $12\sim3$ 月には 59 kg の半量を投入し、その後、100 t ごとに均等投入を行う。臭化メチルを全量投入後、密閉して 48 hr 放置する。臭化メチルは 16 mg/l 以上の濃度においては 100%の殺虫効果が期待され、さらに殺菌作用も認められている。

この際,大豆に吸着あるいは吸収される臭化メチルの量は気温によって異なり,気温が低い程吸着,吸収される量は多くなる。 F. Kretzschmann 6^{16} は臭化メチルくん蒸後の殻物,野菜などに含まれる臭化物の定量法に

図-2 殻物に吸着,吸収された臭化メチル (MeBr) の挙動



第 23 巻 第 4 号 (1974) 261

表-4 標識した臭化メチルの玄米 における分布 (ppm)

ついて検討している。

成分	含 量	部位	含量	大豆に吸着あるい
li II	31	はい芽	2,680	は吸収された臭化メ
デンプン	200	81 ps	2,359	チルの挙動について
タンパク 質	1	自米	1,641	は 図-2 のように 考
偏等	0.35 m <i>l</i> /200 m <i>l</i> 使 用	0.12 m <i>l</i>	7/200 m <i>l</i>	えられ, E.P. Lang
	1使用:	1.~	/13	13)によれば,不揮

発性の状態にあるものが 90%以上であるという。Bednarek らいによれば、くん蒸によって種子にとり込まれた臭化メチルは種子中の油分とは反応せず、溶解した状態で存在し、臭化メチルと組織との反応はすべてにタンパク質が関与する。大豆についてではないが、食糧研究所で でラベルした臭化メチルを用い、これで玄米をくん蒸し、どの部分に臭化メチルが残留するか調べた結果では、表-4 にみられるように、油の部分にはほとんど来ないで、大部分はタンパク質に吸収される120。森ら150 は高温条件 (28°C) における $48\,\text{hr}$ での臭化メチル吸着量にしめる吸収量は 80%程度であったと述べている。

現在,日本においては,くん蒸後,殼類に残留する臭化メチルの許容量は小麦についてのみ規制されているが,大豆や菜種については規制がない。小麦については50 ppm である。一方,U.S.A. における大豆の規制は200 ppm である 11 。一般の製油工場における大豆の残存臭化メチルの量はその $^{1/2}$ ~1/5 である。油中の臭化メチルは単に溶解した状態で存在するので,抽出以後の加熱工程で完全に留出し,問題はない。

3.3 原料種子にきょう雑する異種子

大豆や菜種など植物系原料には異種の種子がきょう雑することがある。例えば、大豆のなかには少量の特殊なアサガオの種子(マルバアサガオ、白葉種チョウセンアサガオなど)が混入していることがある²⁾。 これらの種子はアトロピンのような有毒なアルカロイドを含むので、油脂原料の抽出前に除去する必要がある。さいわい、これらのアサガオの種子の大きさは大豆の約 1/4~1/5 程度であるから、ふるいで分けられる。

菜種の場合にはきょう雑物の量は比較的多いが、この種の有毒物を含むきょう雑物は知られていない。

4 油脂抽出における安全性の検討

油脂の抽出には溶剤が使用されるが、一般に抽出に使われる溶剤はヘキサンである。このヘキサンは食品添加物の一つになっている。n-ヘキサンを主成分とするもので、 $64\sim70^{\circ}$ Cで 95 vol%以上を留出しなければならないとされている。そのほか、比重、屈折率、液性、硫黄化合物、硫酸呈色物、ベンゼン含量、蒸発残留物量などが規定されている。マウスに 30,000 ppm (3%) の蒸

気を吸入させると麻酔状態に陥る。 $35,000\sim40,000$ ppm の蒸気ではけいれんから死に至る。 ヒトについては 2,000 ppm (0.2%) の蒸気を 10 min 吸入しても症候はみられないが、5,000 ppm ではめまいを感じるようになるといわれている 21 。

ヘキサンの使用基準として、食用油脂製造の際の油脂を抽出する目的以外に使用してはならないことが定められ、さらに、使用したヘキサンは最終食品の完成前に除去しなければならないことが規定されている。

抽出に用いたヘキサンはミセラの部を加熱して留出させた後、さらに水蒸気蒸留によって除去する。このストリッパーに入る油中のヘキサンの量は数%であるが、この処理後の原油中のヘキサン量は 0.1~1% 程度で²²⁾、一般に 0.1~0.2%のヘキサンが残存する。この残留ヘキサンは脱色工程の前処理のドライヤーでゼロに近くなり、後述の脱臭操作で、ヘキサンは完全に除去される。これはすでに実際の確認もされているが、油脂中のヘキサンの蒸気圧と脱臭条件を対比させても、理論的にうなずけるものである。

最近,脱脂大豆などに残留する溶剤の量について H. P. Dupuy, S.F. Fore が定量法を報告しており, 測定法によって定量値がかなり相違すると述べている 23 。

5 精製工程における安全性の検討

5・1 脱ガム工程

原油中の不純物、特にリン脂質の部を水和させて、除 去する工程である。脱ガム法としては水和による方法 がもっとも一般的で、その際脱ガム剤を使用する数多く の特許や報告がある24)。脱ガム剤として提案されている ものは種々あるが、従来使用されてきたものはリン酸、 シュウ 酸およびクエン 酸などにほぼ 限定 されている。 1950 年から研究が始められ、日本にも導入された fifty oil process は無水酢酸を用いて、 高性能の遠心分離機 によりガム質を完全に除去することに特徴があったが, 日本で無水酢酸は現在食品添加物となっていないため、 日本ではこの方法は有名無実のものとなった。しかし、 種々の工夫により、 無水酢酸 を 用いなくても、 water degumming だけで、同様の効果を発揮できるように なっている。なお、種々の酸性脱ガム剤を用いる場合で も,脱ガム工程以後の水洗,脱酸処理によって,使用さ れた酸類は油から完全に除去される。

5.2 脱酸工程

脱酸の原理は油中の遊離脂肪酸に水酸化ナトリウムを 作用させてセッケンの形にし、セッケンは含水の状態で は油に溶けないことを利用して、セッケンの部を油と分 離することである。水酸化ナトリウムは油脂をケン化す るので、過剰の使用と、高時間の接触は禁物である。

水酸化ナトリウムは食品添加物の一つである。いうま

表-5 油脂の精製に使用される諸資材 (使用後除去されるもの)

PH PH	名	使 用 量	使 用 制 限
シュ	ウ酸		最終食品完成前に除去す ること
水酸化:	ナトリウ)(結晶)		最終食品完成前に中和ま たは除去すること
酸性	白 土	食品中の残存量 0.5%以下	食品の製造または加工上 必要不可欠の場合に限る

でもなく、水酸化ナトリウムの水溶液は強アルカリであって、皮膚、粘膜などにふれると激しい炎症を起こすので、これを使用する際は最終製品にアルカリが残らないようにする必要があり、使用基準として、最終食品の完成前に中和または除去しなければならないことが定められている²¹⁾。

食用油の脱酸工程で使用される水酸化ナトリウムはセッケンの形で、まず遠心分離機により、ソーダかすあるいはフーツとなって除去されるが、この処理では油中になお500~5,000 ppm のセッケンが残る。しかし、この残存するセッケン分は水洗により200~300 ppm となり、後述の白土処理によって残存はゼロとなる。

シュウ酸が脱酸助剤として使用されることがある。この場合は水溶液として,脱ガム油に加え,後に脱酸のために添加される水酸化ナトリウムと反応してシュウ酸ナトリウムとなって,セッケン分とともに油から除去される。

脱酸工程で,遊離脂肪酸以外にわずかに残っているガム質や色素の一部,鉄や銅などの微量金属,綿実油ではゴシポールなどの有毒色素などもセッケンと一緒に除去される。

5.3 脱色工程

脱色工程では、主として酸性白土が色素分を吸着除去するために使用される。まれに活性炭を併用することもある。酸性白土は 0.5%程度添加され、油と充分接触した後、ロ別される。

酸性白土は油中に 0.1 ppm 存在 しても油が濁ってみえる。脱色工程 終了後はもちろん,精製工程の最終 段階でもロ過工程があるので,酸性 白土が最終製品の天ぷら油やサラダ 油に移行することはあり得ない。

5.4 脱臭工程

5・4・1 一般に使用される脱臭装 置と熱媒体

脱臭工程の原理は有臭物質の減圧 水蒸気蒸留による油脂からの除去で ある。有臭物質の蒸気圧と分子量は $C_{12\sim 18}$ の脂肪酸と 同程度であるから、 これらの物質を除去するには油 を $240\sim 250$ で に加熱する必要がある。

現在,採用されている脱臭装置には従来のバーチ式や連続式,半連続式各種のものがあるが,日本に多いものはガードラー方式の半連続脱臭装置である 25 。この方式の原型は 5 個のトレーからなっているが,その後, 6 7、8個のトレーのものがつくられた。一般に第一のトレーで油は水蒸気で 170 °C に予熱され,第二のトレーで約 300 °C に加熱された熱媒体で約 240 ~ 250 °C に加熱される。最下段のトレーには冷却用のコイルがあり,冷水で油は約 60 °C まで冷却される。

5•4•2 熱 媒 体

化学工業で使用される 熱媒体には 表-6 に示されるように種々のものがあるが、油脂工業ではこのうち、ビフェニルとビフェニルエーテルの混合物がもっとも多く用いられ、またアルキルナフタリン 系のものも 使用 される²⁶⁾。これらは主として蒸気の形でパイプ内を 通過 して、気化の潜熱を油脂に与えることにより油脂が加熱される。ポリ塩化ビフェニル (PCB) の場合には気化せずに液体のまま熱を伝える。

a) ビフェニル

ビフェニルは食品添加物の一つとなっている。46年6月に許可されたものである²⁷⁾。ビフェニルおよびこれを含む製剤はグレープフルーツ,レモンおよびオレンジの貯蔵または運搬の用に供する容器のなかに入れる紙片に浸潤させて使用する場合以外に使用してはならない。ビフェニルおよびこれを含む製剤は食品の1kgにつき0.7g以上残存しないように使用しなければならない。

表-6 種 々 の 熱 媒 体

	mp (°C)	bp (°C)	性	製造業者
ジフェニル	70	255		
	70	400	白色,リン片状の固体,香あり	新日本製鉄化学
トリフェニル	213	427		"
サームエス 200	-10 以下	263	320℃ 以下で使用する アルキルナフタリン bp 263℃	"
サームエス 300	12	256	ジフェニル 26.5% ジフェニルエ ーテル 73.5%の共融混合物*	7
サームエス 600	-10	286	ジフェニル化合物	"
サントサーム66	27	340~ 400	ジフェニルまたトリフェニル	三菱モンサント 化成
	-5	241	主成分はアルキルナフタリン#240)
Neo SK Oil	-20	176	主成分はアルキルベンゼン #170	綜研化学
	-6	420	鉱油系 L-400	
		268	主成分はアルキルナフタリン#260)
KSK-Oil		295	" #280	,
		326	" # 330	

ダウサーム A も同様な組成

第 23 巻 第 4 号 (1974) 263

ビフェニルに対して ADI は 0.125 mg/kg, 恕限量は カンキツ類に対して 110 ppm と定めている。 ラットおよびウサギの体内で,ビフェニルは4 ヒドロキシルビフェニルを主体としたフェノール系の化合物となり,そのままあるいはさらに複雑な化合物となって尿中に排せつされる²¹⁾。ビフェニルエーテルはビフェニルオキシドともいい食品香料の一つである。

b) アルキルナフタリン

上田喜一教授の実験によればラットのえさに混合して与えた場合 2,500 ppm 以下では異常ゼロ、5,000 ppm で貪血、血糖低下、肝臓障害がわずかに認められたという。アルキルナフタリン、ビフェニル、ビフェニルエーテルおよびこれらの混合物の慢性毒性は大差がなく、PCB の $1/15\sim1/20$ とみつもられている。

5・4・3 熱媒体の事故

a) PCB による食中毒事件

PCB を取り扱っていた工場、例えばコンデンサーの 工場などの作業員に皮膚障害がみられたことはかなり以 前から知られていたが、PCB による食中毒事件は世界 でもただ一つだといわれている²⁸⁾。

PCB による食中毒事件は、皮膚をおかされた原因不 明の患者が昭和43年春ころから、九大病院によく現れ たことから始まる。福岡県の九州電力の社宅の重症患者 の原因が, その年の二月から使っているカネミ倉庫の製 品の米油によるものではないかと推定されるようになっ たのが、同年の10月である。この中毒の原因としては、 まずヒ素や重金属が疑われ,農薬混入や食品添加物以外 のものの混入なども推定された。特に農薬は同社の倉庫 でも扱っていたので、かなり強力なきめ手になると思わ れた。しかし,種々の調査の結果,その原因物質はポリ 塩化ビフェニル (PCB) で、カネミ倉庫(株)がヌカ油 の製造工程で脱臭のため熱媒体として使用していた PCB (カネクロール 400) がパイプのピンホールからヌ カ油に漏れ, 2,000~3,000 ppm という大量の PCB が 混入したためであることがわかった (カネクロール 400 はテトラクロルビフェニルが主成分となっている)。

大量の PCB が混入したのは 43 年 2 月上,中旬の製品に限られており,この油を食用していた人が PCB 量として,0.5~2 g を体内に摂取したころに油症が発生した。油症の臨床症状の特徴は,皮膚の黒くてきたない感じのニキビ様の皮疹と目ヤニの増加,つめの変色などで,これに食欲不振,脱毛,下肢の浮腫,呕吐,四肢の脱力感やシビレ感,月経異常,性欲減退,頭痛などがしばしば訴えられた。油症研究によって,ヒトの PCB の最小中毒量は 59 kg の男性が 120 日にわたって PCBを総量として 0.5 g 摂取した場合であることが判明している。

米国のラットについての2年間の長期毒性研究では,

 $0.5 \, \text{mg/kg/day}$ の水準では肝臓に何らの異常がなく、次世代に及ぼす影響などもない。 そこで、人体については、この量に $100 \, \text{倍の安全率を見込み}$ 、 $0.005 \, \text{mg}$ すなわち $5 \, \mu \text{g/kg/day}$ を現段階における人体の暫定的摂取許容量としている(油症患者の発症例の最小量は $70 \, \mu \text{g/kg/day}$ であるからその $1/10 \, \text{をとれば} \, 7 \, \mu \text{g} \, \text{となり}$ 、よく一致する28)。

PCB はその中の塩素の量によって、毒性、生物学的 半減期、体内蓄積、代謝と排せつなどに相違があり、2、4-塩化ビフェニルおよび KC-400 を連目 100 μg ずつマウスに経口投与した結果では、前者と4塩化物では蓄積が認められなかったが、五塩化物では明らかな蓄積が認められた。PCB は体内で変化しにくい物質であるが、ラットでは四塩化物の約 10%が体内で水酸化物になる。水酸化物になると排せつが早くなるが、急性毒性は増大する。

問題を起こしたカネミ米油の場合,混入した PCB のなかでも,脱臭の理論からみて当然であるが,塩素含量の多い部分が油中に残留していたことが報告されている²⁹,³⁰。

b) 千葉ニッコー事件の概要³¹⁾

昭和48年3月15日の昼ころ,千葉ニッコー(株)の製油工程中,脱臭工程で,熱媒体のコイルの一部がせん孔し,使用中の熱媒体ダウサーム A および KSK オイル260 の混合物が食用油にもれるという事故が発生した。4月11日にこれらの事故およびこれに伴う処理のことが明るみに出た。

ビフェニル混入の可能性のある油の回収が命ぜられ、 また、これらの油を原料としていた二次製品は、マーガ リン、ショートニング、マヨネーズ、カリントウ、米菓 などにも及んだ。

一方、汚染の心配のある検体は国立衛生試験所その他で分析を行った結果、5月1日に厚生省は千葉ニッコーの食用油からは熱媒体は検出されなかったと発表した。また、この千葉ニッコーの油を使ったマーガリンなど二次製品を検査していた東京都も 0.2 ppm 以上の熱媒体は検出されず、健康上の心配はないと発表した。結局、熱媒体は脱臭工程で蒸発してしまったわけで、消費者に被害がなかったことは不幸中の幸であった。

今回の事故は,千葉ニッコーの脱臭装置(ガードラー式半連続方式)で第二トレーの加熱用パイプから熱媒体が洩れたのであるが,第三トレー以後の脱臭処理により,熱媒体は蒸発して,油中から除去されたわけである。ビフェニルやビフェニルエーテルは常圧で 255° C の沸点であるから,当然数 mmHg, 240° C 前後の脱臭条件下では簡単に留出することは容易に考えられることでる。

c) 熱媒体の事故の反省

以上のように、カネミ米油と千葉ニッコーの事件はパイプに孔ができたために発生した。しかし、両者ともパイプを適時点検しておれば防ぎ得た事故であり、実際問題として、熱媒体による加熱は昭和 30 年以前に食用油業界に導入されて以来、大多数の工場は無事故で過ごしてきたわけである。またビフェニルのように香りの強いものは、かりに混入してもにおいですぐ判断できるもので、脱臭留出物を常時注意していれば、事故があっても直ちに適切な処置がとれるものである。

しかし、さらに安全を期するために、日本の食用油大手各社は、今回の千葉ニッコー事件を契機に、食用油の脱臭工程での熱媒体にビフェニル系の物質を使わない方法、たとえば電気加熱法や高圧蒸気法などを検討している³²⁾。

ところが、1973年の暮れになって、石油危機による電力エネルギー面などでのネックが生じたため、一部の社ではこの採用を見合わせることになった。非ビフェニル系製法はコストがかかる上に電力を大量に必要とするため、現状では切りかえが無理と判断されたためである。

従来のビフェニル系熱媒体による方法でもパイプを補強し,熱媒体に色をつけ,油に混入すればすぐチェックできる体制をとるなど種々の安全対策が考えられている。

5・4・4 食用油の安全上の脱臭工程の意義

消費者のなかには食用油の脱色,脱臭は無用であるとか,無用ではないにしても,もっと軽い程度ですまされないかと考えている人が見うけられる。

食用油のうち、その 風味を生かした特殊の用途のもの、例えばごま油、なたね赤水、あるいはオリブ油などでは、脱臭を徹底的に行うとその風味が完全になくなる

表-7 原油と精製油中の多環芳香族化合物含量 (μg/kg)

	抽出油	圧搾油	精製油
アントラセン	7.5	3.3	0.1
フェナントレン	60.5	43.5	8.5
ピレン	13.2	9.9	1.5
フルオラントレン	14.3	9.8	3.3
1,2-ベンツアントラセン	7.7	5.5	1.8
3,4-ベンツピレン	1.8	1.0	0.6
1,2-ベンツビレン	3.5	1.6	1.3
11,12-ベンツフルオラン トレン	0.8	0.5	0.2
1,12-ベンツペリレン	0.9	0.6	0.5
3,4-ベンツフルオラント レン	1.2	0.5	0.2
インデノピレン	0.3	0.2	0.05

ので、この場合には原油を水洗する程度の精製にとどめる。しかし、一般のサラダ油、天ぷら油用の食用油では、例えば大豆油や菜種油などでは、それぞれの原料油のもつ特殊のくせをなくす方が消費者に好まれるので、脱臭は油脂精製上不可欠な工程ということになる。

脱臭工程により,種々の有臭物質が除去されるが,そのほか,有臭物質と同程度およびそれ以上の蒸気圧をもつ物質が除去される。脱臭工程のメリットとして,原油中の3,4-ベンツピレンのような多核芳香族炭化水素の除去があげられる。ドイツの例であるが,Franzkeらは表-7のような結果を報告している³³⁾。

表-7 は食用油の安全性上,脱臭工程の必要性を物語るものである。また,表-3 に示されるように,原油中に混在し,脱酸や脱色工程で除去されない殺虫剤やくん蒸剤なども脱臭工程で除去される。精製しない食用油だ

表-8 食品に使用が許可されている酸化防止剤

品 名	対 象 食 品	使 用 量	使 用 制 限
エ リ ソ ル ビ ン 酸 エリソルビン酸ナトリウム			酸化防止の目的に限る
グアヤク脂	油脂,バター	1 g/kg 以下	
ジブチルヒドロキシトルエン	無介冷凍品, 鯨冷凍品(生食用を除く) チューインガム 油脂, バター, 魚介乾製品, 魚 介塩蔵品, 乾燥裏ごしいも	1g/kg 以下(浸せき液に対し) (BHT と併用する場合は両者) の合計量 1g/kg 以下 0.75g/kg 以下 0.2g/kg 以下 (BHT と併用する場合は両者) の合計量 0.2g/kg 以下	
ノルジヒドログアヤレチック酸	油脂、バター	0.1 g/kg 以下	
ブチルヒドロキシアニソール	魚介冷凍品, 鯨冷凍品(生食用を除く) 油脂, バター, 魚介乾製品, 魚 介塩蔵品, 乾燥裏ごしいも	1 g/kg 以下(浸せき液に対し) (BHT と併用する場合は両者) の和 1 g/kg 以下 0.2 g/kg 以下 (BHT と併用する場合は両者) の合計量 0.2 g/kg 以下	
dl-α-トコフェ = - ル			酸化防止の目的に限る
没食子酸プロピル	油脂,バター	0.1 g/kg 以下	

けが栄養があって⁵, 精製処理を行った油は危険であるように説く⁶書物があるが, 科学的な根拠はなく,上述のように脱臭工程は安全上も必要である。

なお,脱臭工程でトコフェロールの損失を心配する向きもあるようであるが,一般の脱臭工程では約 1/3 が失われ,約 2/3 は脱臭油中に残存することが知られている。トコフェロールの酸化防止能力は注目すべきものがあり,油中にはその適量の存在が必要である。その意味ではもちろん必要以上の過度の脱臭は避けねばならない 21 。なお,この際留出するトコフェロールはともに留出するステリンと並んで,特別に回収され,種々の用途をもっている 35 。

6 食用油に添加する諸物質の安全性

食用油の性質を更に改善するためにいくつかの物質が添加されることがある。たとえば、酸化防止剤、シネルギスト、消ホウ剤などである。これらは製品食用油脂中に残存して、それぞれの効果を発揮する。

6.1 酸化防止剤

昭和 49 年現在,食品添加物として許可されている酸化防止剤を表-8 に示した。これらの酸化防止剤のうち,グアヤク脂や NDGA は実際にはほとんど使用されず,もっとも常用されるのは BHA と BHT である³⁶)。

なお、プロトカテキュ酸エチル、没食子酸イソアミル は昭和 45 年 5 月、価額が高く、他の酸化防止剤で目的 が達せられるため使用されなくなったという理由で、食 品添加物から削除された。

BHA や BHT などの酸化防止剤は動物脂,特に保存性を要求される揚げもの食品などに使用される豚脂などには,添加して極めて有効である。添加量は油脂の0.02%程度である^{21),37)}。 植物油の場合には天然のトコフェ

ロールが含まれるので、特に合成酸化防止剤を添加する 必要がなく、従って一般の天ぷら油やサラダ油に添加す ることは特注品以外には見られない。

6・1・1 各種酸化防止剤の毒性

各種酸化防止剤の LD50 を表-9 に示した。

6・1・2 酸化防止剤の慢性毒性

一般に使用される酸化防止剤の慢性毒性については多 くの報告がある。

BHA については、ラットに食餌に混ぜた BHA を 2 年間与えたところ、食餌中の濃度が 0.5%群でわずかに 体重増加の抑制と 肝の 対体重比重量の 増加 がみられた が、死亡率、各臓器の病理組織学的検査によって異常は みられなかったという²¹⁾。

BHT についてはラットを 豚脂 1% ならびに BHT 0.2, 0.5, 0.8% を含有する食餌で 24 カ月飼育 した実験では、特異な中毒性変化は肉眼的ならびに顕微鏡的組織所見からも得られず、血球数、ヘモグロビン含量も対照区と差を示さなかった。 BHT 濃度を 1%に上げると体重増加は低下して、脳、肝などの臓器の対体重比重量が増加したという 21 。

没食子酸プロピルについては、ラット及びマウスに1~5% 没食子酸プロピル添加の 飼料を2年間与えたが、1%レベルでは対照との間に差は認められなかった。5%添加レベルの動物の前胃に増殖がみられた。また、ラットに0.00117%、0.0117%、0.117%、1.17%および2.34%の没食子酸プロピルを添加した飼料を2年間与えたところ、1.17%と2.34%区では成長の阻害とジン臓に損傷がみられた。他のレベルの区では異常は全く認められなかった。また0.0117%添加の飼料で、モルモットを14カ月、イヌを14カ月飼育した結果でも、毒性は認められていない。

表 9 谷 酸 化 防 止 剤 の LD ₅₀ (g/kg)													
All and a second	マウス			ラ	ット			ウ サ ギ			.,		
	皮下	経口	腹コウ	静脈	皮下	経口	腹ョウ	静脈	皮下	経口	腹コウ	静脈	その他
エリソルビン酸	3	>5	>2		To the same								
エリソルビン酸ナトリウム	>4	15.34 >5	7.1 > 4		AND	9.4	9	$^{2.5}_{\sim 4.0}$				5	
внт		2.4 2.0 1.39				2.0 1.7 ~1.7	DESCRIPTION OF THE PROPERTY OF			2.1 ~3.2			モルモット 経口 [10.7] ネコ 経口 0.94~2.1
dl-α-トコフェロール*	>20	>20	>20	>2	10>	10>	10>	>1	>5	>5	-	>1	
ВНА		0.65	i			4.13 5.0 2.9				A CONTRACTOR OF THE PROPERTY O			·
没食子酸プロピル		2.0 ~3.5 1.35				3.8 3.6	0.38						5.

表-9 各酸化防止剤の LD₅₀ (g/kg)

^{*} LD

表-10 各種酸化防止剤の許容一目摂取量 (mg/kg)

	問題のない*	の	1人1日あた り平均推定摂 取量(mg/kg)
エリソルビン酸	0~2.5	2.5~7.5	
エ リ ソ ル ビン酸ナトリウム	0~2.5	2.5~7.5	
グーアーヤーター脂	0~2	2~4	0.26
BHT	0~0.5	0.5~2	0.54
dl-α-; コフェニール	0~1	1~2	
NDGA			0.02
$_{ m BHA}$	0~0.5	0.5~2.0	0.46
没食子酸プロビル	0~0.2	0.2~0.5	0.02
アスコルビン酸	0~2.5	2.5~7.5	
アスコルビン酸ナトリウム	0~2.5	2.5~7.5	
Dilauroyl thiodipropionate	0~3	3∼15	
ク エ ン 酸	制限なし		
グルタミン酸ナトリウム	0~120		40
レシチン	0~50	50~100	

- * 食品からの添加物の摂取量がこの ADI に達しない場合 は使用制限不要
- ** 食品からの添加物の摂取量がこの ADI に達するとき, この範囲内に摂取量がくるように規制をする。

6·1·3 酸化防止剤の ADI

FAO および WHO の食品添加物専門家委員会は、種々の酸化防止剤について、ADI として表-10 のような数字をあげている。動物実験によって、各種の物質について最大無作用(安全)一日摂取量が得られるが、ふつうその100 倍の安全率を見込んでいる。しかし、各化合物の生理作用の特性などによって一定不変ではない。

この ADI に対して、一人一日あたり推定摂取量から もとめた体重 1 kg あたりの mg 数は表-10 に併記した ような値になっている³⁸。

なお、BHA も BHT も、動物に投与したとき、尿中にグルクロン酸抱合体および硫酸エステルとして尿中に排せつされることが認められている。

6.2 シネルギスト

シネルギストとしての効果をもつものとしては、クエン酸や酒石酸のような金属不活性剤や、フラボン誘導体のように金属不活性作用とともに自動酸化におけるフリーラジカルの受容性としての作用をあわせもつものとがある³⁰⁾。現在、ひろく油脂関係に使用されるものはクエン酸である。

クエン酸は Krebs サイクルの過程において生体内に 生成し、生化学的に重要な役割を果たしている。清凉飲料,果汁,ゼリー、ジャムなど多くの食品に酸味剤として広く配合され、食品添加物の一つとなっている。

クエン酸を 1.2%含有させた飼料でラットを 2 世代に わたり,90 週間飼育したが,対照に比し,顕著な影響 はみられず,血液像,成長,病理学的所見,カルシウム 損失などに影響は認められなかった。ただ,歯牙にいく らか障害がみられたのみであったという。また,イスに 対して 1,380 mg/kg の割合で 112~120 日にわたって、 クエン酸を経口投与したが、なんら中毒症状を現さず、 またジン臓障害もみられなかったと報告されている。

クエン酸の油への添加量は 0.0005~0.1%程度である から、食用油のシネルギストとしてのクエン酸について は全く毒性の心配はない。もし、万一過剰に使用したと すれば製品の酸価が高くなるのですぐわかる。

クエン酸の ADI は条件付きとして 60~120 mg/kg となっていたが、1967 年に "no limited" とされた。

6.3 シリコーン樹脂

シリコーン樹脂はシリコーンオイルともよばれ、広い 用途があるが、食用油の場合には消ホウ剤という名目で 使用され、これをごく微量油脂に添加すると加熱重合を 抑制する効果がある⁴⁰。シリコーン樹脂は消ホウ剤の一 つとして食品添加物となっており、使用量は 0.05 g/kg 以下、使用制限は消ホウ以外の目的に使用してはならな いとされている。

食品中の dimethyl polysiloxane の微量の定量については D. Firestone ら⁴¹⁾ が報告しており、低温で固化しにくい性質を利用して、分離後、原子吸光、可視または紫外分光分析により定量できる。

揚げ油にメチルシリコーンを添加することについては 先ず Martin⁴⁰が 1953 年にその効果を述べている。こ の特許では0.03 ppm で充分に有効であるとされている が、一般には、油を加熱した時の劣化防止のためのメチ ルシリコーンの添加量は 0.1 ppm 以上で、単なる加熱 のときは 0.2 ppm 以上にしてもその効果は変わらない。 シリコーンオイルの 油脂の 高温 における 劣化防止効果 は、高温時に油脂の空気との境界面に単分子膜あるいは それ以上の分子膜を形成し、それが空気中の酸素の油脂 中への拡散を防ぎ、ラジカル重合反応を抑制するものと 考えられる⁴²⁾。Freeman ら⁴³⁾ もシリコーンオイルの効 果を上記のような機能で説明しようとしているが、別の 考え方もある。シリコーンオイルの効果は油の酸化重合 を抑えることによって,発ポウ性酸化生成物の生成を抑 制するという意味で、アワ立ちを直接抑制するものでは ないが、広い意味では消ホウ剤とみなすことができよ

シリコーンオイルは衛生上全く無害で、Rowe らは50 匹のネズミに2年間にわたり、0.3%のシリコーン樹脂を含んだ食餌を与えて、それらの生長、死亡率、毛並み、態度、器管の重量、組織の所見などを調べた結果、何らの影響も認められなかったと報告しており、同様な研究をイヌについて行った結果でも、1日3g/kg6カ月の連続投与で全く無害であったという。また、シリコーン樹脂を1%添加した飼料をウサギに3カ月間、ラットに1年間与えたが、臓器重量、血液学的および病理学的異常は認められなかったと報告されている²¹⁾。これら

の点で、シリコーン樹脂は全く無害であって、揚げ油を高温加熱による諸劣化から守ってくれる極めて感謝すべき物質と考えられる。なお、シリコーン樹脂の ADI は dimethylpolysiloxane について $0\sim0.25\,\mathrm{mg/kg}$ となっている。

7 包装材料の安全性の検討

食用油の包装形態としてはかん入り,びん入り,プラスチック入りのものがある。プラスチック包装は簡易容器ともいわれ,価額の面,重量の面など種々の利点があり,次第にその占める割合がふえている。プラスチック包装材料として現在食用油に多く用いられるものはポリ塩化ビニルとポリエチレンである。

7・1 かん

食用油の家庭用小かんにはエポキシーフェノール系樹脂塗料を焼き付け塗装した鋼板を製かんし、サイドシーム部の補正塗料としてビニル樹脂系塗料が用いられている。使用されている塗料は FDA に登録されている原材料により製造されている。

エポキシーフェノール系樹脂塗料は現在市販の塗料の中でももっとも密着性に富んだものの一つで、可トウ(挽)性にも富んでいるので、製かん時の塗膜のはくりなどはない。また、塗料の焼き付け温度は 200°C 前後であるから、溶剤の残留などは全くない。塗膜によってかん内の油は金属部とへだてられており、金属溶出に対する保護性は充分である。塗膜の耐油性はいうまでもない。

なお、業務用かん (18 I 入り) の場合には塗膜を用いず、スズが食用油と接するが、この種のかんでは油の重量あたりの金属との接触面積は著しく小さいので、油中へのスズの溶出は問題にならない。常温6カ月の保存で、スズの油への溶出量は検出可能量以下であったと報告されている。

7・2 ガラスビン

ウイスキー容器(鉛クリスタルガラス)からの鉛の汚染についての問題から、ガラスにも規格の必要が認められ、ガラス全体について規格が設けられ、浸出溶液について鉛、ヒ素、アルカリなどの試験が行われることになり、昭和 49 年1月から適用される⁴¹⁾。しかし、食用油の場合には鉛などの溶出は認められないことが明白になっている。

7.3 プラスチック容器

食用油の容器としてプラスチックが実用されたのは昭和36年日社が初めてであると記憶する。その後、大手製油会社が競ってポリエチレンボトルを採用した。ポリエチレンの半透明性に対して、透明な容器が一部で要望され、昭和39年ころ、二、三の社でポリカーボネイト製容器のサラダ油が発売された。しかし、これは価格、ガス遮断性などの欠点のために、その後ポリ塩化ビニル

にとってかわられた。ポリ塩化ビニルはそれ以前は可塑剤,安定剤の混入の不安や成型上の.問題などがあったが,種々の改良が加えられて,昭和40年から A 社がコーンサラダ油容器として初めてこれを採用した⁴⁵⁾。現在ではポリ塩化ビニルは食用油の容器として,耐油性が強く,酸素透過率が小さいなど多大の利点をもち,ポリエチレンと並んで広く採用されている。

7・3・1 塩化ビニル樹脂の衛生問題

食用油の包装にもっともひろく用いられるプラスチックである。以下、PVCと略記する。

7・3・1・1 食品用塩化ビニル製器具容器包装に使用 できる添加物

PVC には色々な添加物がほかの合成樹脂よりも多く加えられている。PVC の添加剤には柔軟性をもたせるための可塑剤、機能維持のための安定剤、着色のための着色剤、静電気を帯びないようにする帯電防止剤などがある。その添加量は可塑剤を除き、0.5~3%程度で、これ以下のこともある。可塑剤の添加量は硬質 PVC で 0~5%軟質 PVC で 30~60%である。

PVC が食品用器具および容器包装に用いられる場合は、その材質中に含まれる添加剤は衛生上無害のものが望ましく、従来は溶出しなければよいということで取り締まりが行われていたが、FDA や西独その他の国では添加物を認可したもの以外は使わない方向で規制がなされている。

食品用塩化ビニル製器具容器包装に使用できる添加物については、塩化ビニル系ポリマーおよびポリマー添加剤、可塑剤、酸化防止剤および紫外線吸収剤、界面活性剤、滑剤、着色剤および充テン剤、化学発ポウ剤、シーリングガスケット用添加剤のおのおのについて一覧表ができている⁴⁰。

塩ビ食品衛生協議会では食品包装用材には上記のような添加剤について自主規制をポジティブリストによって行っているがさらに、カドミウム、鉛、ジブチルスズ化合物、リン酸トリクレジルなどについての分析、内容食品によって溶出液を選び(油脂および脂肪性食品の場合は n-ヘプタン)、重金属、蒸発残留物、過マンガン酸カリウム消費量などに関する溶出試験による制限が設けられ440、二段構えの安全がとられている。

我が国の食品衛生法に基づく合成樹脂容器包装の規格 基準(通称434号試験)は表-11 のようになっている。

表-11 合成樹脂容器包装の規格基準

er anderson der die 1911 opperation von Leven verwer in der eine von der eine der ei	規格値
フェノール	検出せず
ホルムアルデヒド	"
重 金 属	"
蒸 発 残 留 物	30 ppm 以下
KMnO, 消費量	10 ppm "

添 加 剤	添加量(%)	プラスチック材料	最大移行量	食用油50g摂取の ときの一日摂取量 (mg/kg-体重)	ADI (mg/kg-/体重)
ВНТ	0.2	高圧ポリエチレン 低圧 "	70 2	0.058 0.0017	0.50
4,4'-ビス-(6- <i>tert</i> ブチル- <i>m</i> -ク レゾール	0.2	高圧 " 低圧 "	50	0.042 0.0004	0.05
ジオクチルスズジチオグリコール 酸-2-エチルヘキシルエステル	2	PVC 硬質	1.7	0.0014	0.0065
β-アミノクロトン酸エステル	2	"	< 0.25	<0.0002	9.5
ヒドロキシフェニルベンゾトリア ゾール	0.2	"	2	0.0017	W-1000

表-12 プラスチックから酸化防止剤の油への移行量

いうまでもなく、現在食用油の容器として用いられる 合成樹脂容器はこの規格内にある。

なお、ジブチルスズ系統の安定剤の毒性が問題となっ たことがあるが、これらの化合物はたしかに 毒性が強 く、油脂をはじめ食品に移行するおそれがあるので、現 在では、食品の包装材料には使用されず, 脂肪酸のカル シウム塩、亜鉛塩、バリウム塩などが用いられている。

7・3・2 ポリエチレンの衛生問題

FDA 規格第 121,2501 号に食品と接触する製品に使 うポリエチレンの基準がある。 この基準は 密度 0.85~ 1.00~50°C, 2 hr における n-ヘキサンへの抽出分量 5.5wt%,25℃ 2 hr におけるキシレンへの抽出分量 11.3 wt %であるが、一般に食用油に使用されるポリエチレン製 品は抽出分量 1%以下となっている。いうまでもなく、 食用油のボトルとして用いられる硬質ポリエチレンは表 -11 の規格基準内にある。

ポリエチレンの製造工程中に微量添加される抗酸化剤 は FDA 規格第 121, 2001 に各種のものが使用を認めら れている。ポリエチレンの酸化防止の目的に使われる抗 酸化剤として、BHA やジステアリルチオジプロピオネ ートなどはもちろん,この範囲内にある。食品包装用の ポリエチレンの添加剤のポジティブリストも日本で近く できるといわれている。

7•3•3 PVC などから添加物の食用油への移行

プラスチック成分の食品への移行によって生ずる問題 点については種々検討されている50)。元来,ポリエチレ ン, PVC, ポリスチレンなどはそれ自体では食品衛生上 の考慮を行う必要はない51)。しかし、これらを加工する 際の可塑剤、安定剤や酸化防止剤などの補助剤や未反応 のモノマーについて考慮が必要であって、種々の成分の 毒性とそれらの各種食品への移行率、食品の摂取量、動 物実験のデータをヒトの場合に適用するときの安全率な どを充分に検討する必要がある48)。

この場合、添加剤の量の測定は ppm オーダーかそれ 以下であることが多く,放射化分析法などを含めて,極

めて多くの測定法が検討されている。

プラスチック添加剤の各食品への移行の程度について は極めて多くの報告がある。例えば安定剤について H. Woggon, W.J. Uhde^{51),52)~56)}, H. Wieczorek⁵⁷⁾, H.G. Carr^{58),59)} らが広汎な研究を行っている。 これらの報告 によれば、種々の安定剤の移行量は種類によって大きな 相違があり55)、いうまでもなく、溶剤の種類によって著 しく異なる53),57),59)。

移行量と ADI との関係について、例えば C. Franzke ら⁴⁷⁾ は食用油へのプラスチック包装材からの安定剤 と酸化防止剤の移行量を調べ、表-12 のような結果を得 ている49)。

表-12 において、用いた油はヒマワリ油で6カ月保存 した結果である。 移行量 からヒトの 一日摂取量を計算 し、ADI と比較すると、 衛生上心配ないという結論に 到達する。

なお、昨年と記憶するが、某社のサラダ油に BHA が 検出され,その添加が表示されていなかったことが問題 になったことがある。 この場合, 内容 のサラダ 油には BHA は製造時に添加していないのであるから、包装容 器から移行したものと推定された。 再試験の結果 , BHA の検出は分析のあやまりであることがわかって、この件 は落着した。

最近、食用油のボトルとして使用される包装材料には BHA, BHT などの酸化防止剤が溶出しにくいものが用 いられる。味の素社の試験でも、市販のサラダ油を6ヵ 月硬質ポリエチレンボトル中で保存後も BHA, BHT は 検出限界(2ppm)以下であった。

7・3・4 プラスチック製品の安全マーク

以上のように、食品を包装するプラスチックから有毒 物質が出てきては心配があるので, 塩ビ 食品衛生協議会は業界の自主規制とし て,直接,食品にふれる塩化ビニルの容 器に JP マークをつけている (図-3)。 この JP マークは同協議会の英語名の略



図-3

第 23 巻 第 4 号 (1974) 269

称 JHPA の JHP を図案化したものである。このマークは同協議会の基準に合格したものだけがつけられる。現在、安全性について品質保証のあるプラスチックはPVC だけであるが、将来はこの範囲が広げられるといわれている。

8 お わ り に

食用油脂は統計によると日本では一日一人あたり30.3 gが消費されている。われわれはこの程度の量の食用油脂を毎日摂取しているので、その安全性は健康上極めて重要な問題である。さいわい、食用油脂は上述のように正常に製造されている限り、全く安全で心配の要らないものとなっている。

むしろ,われわれは食用油脂の封を切ったあとの保管 状態,あるいは使用方法の不適切のためにおきる,油脂 の酸化あるいは重合,環化などにより生成する諸物質の 毒性の方がはるかに危険で,注意を要することを強調し たい。

世の中には、食品添加物というと何でも危険で、それの添加された食品はすべて有害であって、自然食品でなければ人類が滅亡すると説く人があるが、この種の考え方には多くの飛躍があって、実際上は決して正しいものとはいえない。食品の安全性問題は感情的でなく、もちろん政治的でもなく、理性的、科学的に考察しなければならない。例えば、法定の量以下で使用されている酸化防止剤の安全性と、それを使用しなかったために生ずる油脂中の過酸化物の危険性とを比べて、いずれが人体への影響が大であるかをよく考慮せねばならない。

本稿は味の素KK広報室に在職中にまとめたものである。 種 々御教示いただいた横浜工場技術室の諸氏に厚く 御礼申し上げる

(昭和49年2月13日受理)

文 献

- 1) 秋谷,食衛誌,10,307 (1969)
- 2) 原田,食品工業,16(16),33(1973)
- 3) 太田,食品と科学, 15 (8), 34 (1973)
- 4) 郡司, "危険な食品" p. 45 (1968) 三一書房
- 5) 郡司, "安全食品" p. 265 (1972) ビジネス社
- A.E. Bailey, "Industrial Oil and Fat Products", (1951) Interscience Pub. Inc.
- 7) 長沢, 石井, "農薬の化学" p. 30 (1970) 大日本図書
- 8) 石井, private communication.
- J.G. Saha, M.A. Nielsen., A.K. Sumner, J. Agr. Food Chem. 18, 43 (1970)
- 10) D. Firestone et al., J. Amer. Oil Chem. Soc., 46, 561 (1969)
- 11) K.J. Smith et al., J. Amer. Oil Chem. Soc., 45, 866 (1968)
- 12) 白石,早川,奥村,海田,食衞誌, 2 (4), 47 (1961)
- 13) E.P. Lang, Ind. Eng. Chem., 33, 803 (1941)
- 14) W. Bednarek et al., Przem. Spozym., 21 (9), 28~ 30 (1967)
- 15) 森, 小田, 横浜植物防疫所研究報告, 1 (1961)

- 16) F. Kretzschmann, R. Engst, Nahrung., 12, 603 (1968)
- 17) Federal Register **30**, 2104 (1965)
- 18) C.M.B. Gooding, Chem. Ind. (London), 1966, 344
- 19) T.L. Mounts et al., J. Amer. Oil Chem. Soc., 46, 482 (1969)
- 20) 兼松ら,油化学, 23,49 (1974)
- 21) 第三版食品添加物公定書注解(昭 47 年)
- L.K. Arnold, R. Schutter, J. Amer. Oil Chem. Soc, 42, 1152 (1965)
- 23) S.P. Fore, H.P. Dupuy, J. Amer. Oil Chem. Noc.,47, 17, 231 (1970), 49, 129 (1972)
- 24) 安田,渡辺,油化学,16,259 (1967)
- 25) 吉野,油化学,16,249 (1967)
- 26) 化学工業日報社編集部編, "5573 の化学商品". p. 326 (1973), 化学工業日報社
- 27) 山下,食品と科学**,13** (5)**,**68 (1971)
- 28) 近,食品衛生研究,23(5),111(1973)
- 29) 太田,加藤,油化学,18,149 (1969)
- 30) 田辺,油化学, 22, 35 (1973)
- 31) 油脂編集部,油脂,26(5),18(1973)
- 32) 消費者リポート No. 148, p. 2 (1973-7), No. 149, p. 3 (1973-7)
- C. Franzke, W. Fritz, Fette Seifen Anstrichm, 71, 23 (1969)
- 34) J.G. Saha, M.A. Nielsen, A.K. Sumner, J. Agr. Food Chem., 18, 43 (1970)
- 35) 太田,油化学,19,835 (1970)
- 36) 猿渡,油化学,14,687 (1965)
- 37) 益山,油化学,19,675 (1970)
- 38) 科学技術庁資源調査会編, "食品添加物の 現状と問題点 Ⅲ", p. 50 (S. 44)
- 39) 益山,油化学,14,692 (1965)
- 40) J.B. Martin, U.S. 2,634,213 (1953)
- 41) D. Firestone et al., J. Amer. Oil Chem. Soc., 46, 561 (1969)
- 42) 吉富,渡辺,油化学, 14,721 (1965)
- 43) I.P. Freeman et al., Oil Chem. Soc., 50, 101 (1973)
- 44) 辰濃,食品衛生研究,23,987 (1973)
- 45) 太田,食品包装,11 (11),33 1971)
- 46) 食品衛生研究, 23 (10), 61 (1973)
- 47) W. Cl. Franzke et al., Plaste und Kautschuk., 17, 327 (1970)
- 48) 沖ら編,"プラスチック添加剤の宿生性 I", p. 279 (1973) 幸書房
- 49) 沖ら編,"プラスチック添加剤の衛生性 Ⅱ", p. 56 (1973) 幸書房
- 50) J.W. Selby, Trans. J. Plastics Inst., 35, 116, 448 (1967)
- 51) W. Woggon, W.J. Uhde, Ernaehrungsforschung, 13 (3), 563 (1968)
- 52) W. Woggon, W.J. Uhde, Plaste und Kautschuk, 16 (2), 88 (1969)
- 53) W. Woggon et al., Nahrung, 11, 809 (1967)
- 54) H. Seidler et al., Nahrung, 13, 257 (1969)
- 55) H. Woggon et al., Nahrung, 13, 343, 351 (1969)
- H. Woggon, W.J. Uhde, *Ernaehrungsforschung*, 16 (1), 227 (1971)
- 57) H. Wieczorek, Deut. Lebensm. Rundschau. 66 (3), 92 (1970)
- 58) H.G. Carr, SPE Journal, 25, 72 (1969)
- 59) H.G. Carr, SPE Technical Papers., 15, 243 (1969)