

群の採食(1匹当り約4.0g)に比べて、投与後は4分の1以下(1.0g以下)に低下した。

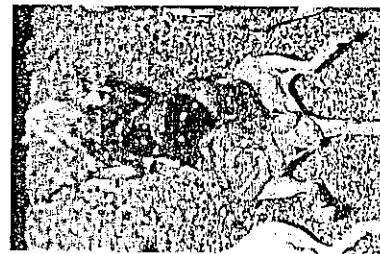
ii) 剖検所見

中腸腺体抽出油 400 mg および異質腺体抽出油 600 mg 投与群ともに主腎臓に大きな変化を認めないが、対照群に比べてかなりの変化が認められた。すなわち栄養状態は不良であり、全身性の貧血が認められた。主要な病変は腎臓にみられ、小腸は全腸管にわたって内腔は中

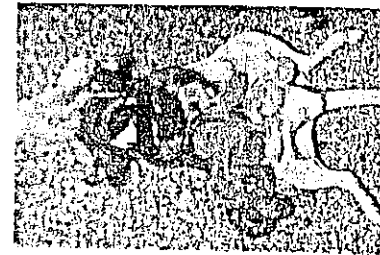
等腔に拡張し、内容物は水様性でかなり多量に認められる(第5図)。腸壁の肥厚は余りなく、灰白色で発赤も認められないが、まれに粘膜面に赤色斑の散発が認められた。大腸のなかでは盲腸が拡張しており、腸管から下部は内腔の拡張したものと混濁したものが約半々に認められ、内容物はやわらかく、腸壁の形成が全例とも不十分であった。その他の所見として脾臓の貧血が著しく、萎縮も認められた。



異質腺体群



中腸腺体群



対照群

第5図 インスタントヌバゼッター油抽出を投与したマウスの膵臓
(異見、中腸腺体群の膵管に軽度の肥厚拡張が見られ、総膵の萎縮形成も認められない)

iii) 組織学的所見

膵臓は10%ホルマリン液で固定し、常法に従って処理してH-E染色、Azan染色、PAS染色、花液染色を施して鏡検した(第6図, 1, 2)。組織学的には膵腺炎はカマーセル性膵腺炎が認められた。小腸の粘膜上皮は腫大し、細胞内に空泡がみられ、核が淡明となり腫大し、ときには核膜破壊も認められた。また上皮細胞の変性剥離がみられ、絨毛は短くなっており、元血と水腫がみられ、細胞浸潤も軽度ではあるが認められた。その外、腸壁筋層の変性も軽度ではあるが認められた。また腸壁神経叢の変性も軽度ではあるが認められた。他方大腸では上皮細胞の坏細胞化が著しく、粘液染色によって明りょうな粘液反応を呈した。内腔の拡張した例では腸管に軽度の変性がみられたが、小腸粘膜におけると同様にカマーセル性膵腺炎を視察した。

脾臓は新鮮臓の洞内にはほとんど赤血球を認めず、わずかに内皮細胞の腫大と増数がみられた外、腎臓もおよそ膵腺炎の肥厚が認められたのは脾臓にのみでは全く変化を認めなかった。

考 察

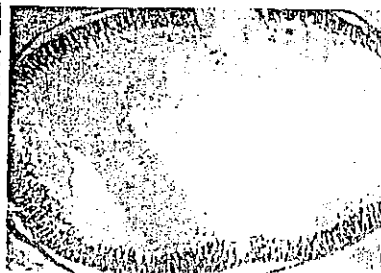
以上の実験結果によれば、中華果樹と見なされるイン



小腸の内腔の拡張
H-E × 20

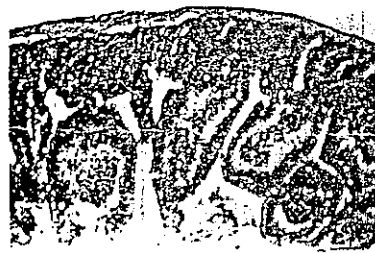


正常像の小腸
H-E × 20



大腸の高度の拡張
H-E × 20

第6-1図 インスタントヌバゼッター油抽出を投与したマウスの組織像



小腸のコラーセル性炎
上皮細胞の変性脱落と軽度の腸腺炎がみられる
H-E × 100



大腸の上皮細胞の坏細胞化が著明
H-E × 100



脾の萎縮
H-E × 10

第6-2図 インスタントヌバゼッター油抽出を投与したマウスの組織像

即席めん類の中毒について

厚生省食品衛生課 稲垣尚起

昭和39年7月、大阪府ほか数府県にわたつて即席ラーメンを食べ、下痢、嘔吐、腹痛などの食中毒症状をつたえる患者が頻発し、その数は69人を数えるに至り、その原因追究が進められ、必要な措置がとられた。その他の地方においても散発的ではあるが、即席めん類による食中毒事件が近時の急速普及化とともにきかれたので、厚生省では事故発生時の調査、措置などについて指示する一方、即席めん類の製造実態や市販品の実態などの調査研究を国立予防衛生研究所、国立衛生試験所および関東、近畿の各都道府県に依頼し実施された。ここにその概要を紹介し、即席めん類の衛生面について眺めたい。

即席めん類の生産

即席あるいはインスタントめん類と一口にいっても、多種多称である。この程定められた日本農林規格では小麦粉を原料とし、これにかんすいその他めん類の弾力性、粘性などを高める添加物と水を加えて製めんし、成分でんぷんをアルファ化し、油処理等の方法で急速に乾燥し、短時間で調理できるものを即席めん類といい、油処理しないものでただ単に乾燥したものも含まれている。

ようするに戦後めん類の旗頭となつた

ラーメンのニューフェイスとして即席ラーメンが登場し、つづいて即席そば、即席うどんなどとあらわれた。製品中の水分を油処理などで少なくし、保存効果を上げるとともに、成分でんぷんをアルファ化したままの状態にして、簡便な調理で喫食できるようにした食品と理解される。

熱湯をかけたなり、少しの煮たきで手軽に食べられる即席めん類は昭和33年の秋頃から登場し、昭和35年秋頃から36年にかけて一躍めざましい伸張ぶりをみせた。その生産量は35年には15,000万

食、それが毎年2倍、3倍となつて、39年には7,500万食といわれ、その製造所は100をはるかにこえるだろうと推定されている。そして生産によるコスト引下げと、メーカー同士の乱売競争によつて、その価格もまぢまちで、この値上りムードの時代においても値下りする食品として注目されていた。

即席めん類による食中毒

油処理をした即席めん類を食べて下痢、腹痛、嘔吐を起こしたという事例は散発的にはきかれていたが、近時の急速な出現普及によつてその事故も各地でかかれるようになり、昭和39年7月下旬から9月下旬にかけては大阪府を中心に集団的な発生があつた。その概要は次のとおりである。

発生月日：7月22日から9月26日まで
発生場所：大阪府、京都府、岐阜県、静岡県、長野県
原因食品：すべて同一メーカーの即席焼そば

患者数：男38人、女31人 計69人
潜伏時間：3時間以内が34人、3～6時間が17人

主な症状：下痢（ほとんど1～3回）74%、嘔気59%、嘔吐（ほとんど2回）51%、腹痛51%、倦怠感48%、脱力感頭痛33%

疫学調査、喫食調査から原因食品と推定される即席焼そばの微生物検査と理化学的検査が実施され、患者の家庭にあつたものや患者が購入した販売店のものは酸価7.1～28.8、過酸化物質価565～805という感嘆をえた。これは通

常の価より異常に高いところから、即席焼そばの油脂が酸敗し、食中毒の原因をつくつたものと推定されるに至つた。

表1 即席めん類の経時変化 (通常の流通時)

製造後の月数	酸価	過酸化物質価	官能試験
0カ月	1.3	4.4	異常なし
1	1.4	7.7	〃
2	1.4	10.4	〃
3	1.4	13.1	〃
4	1.5	21.6	〃
5	1.6	39.1	〃
6	1.8	58.7	〃

大阪府では8月4日、7月20日以前に製造された製品の移動禁止、8月10日には製造者に対してそのものの回収、保管を命じ、8月19日には製造工場の調査を実施し使用油脂、製品の検査を行なつたが異常は認められなかつた。

同工場で製造され管理のよいものも試験成績は表1のようであつて、これと比較すると事故を起こしたものは、取扱い中に長期に直射日光にさらされるときか、高温多湿のところに長期に保管されるとか悪条件下で粗雑な取扱いをうけたものと考えられた。

回収品420,329食は豚の飼料に転用され、今後の製品は型を変え、製造年月日を打ち、販売者などに対しては直射日光、湿気、下置放置をさけること、仕入れは1カ月程度で売切れる量を限定に、正常なルートから仕入れ、万一変質した製品を発見した時は速やかに製造元に連絡することなどが指導された。

厚生省では昭和40年2月22日環食第126号通知によつて、即席めん類によつて食中毒事件が発生した場合は各都道府県においてその事実を充分確認調査し、事件の大小を問わず速報、詳報するよう指示し、即席めん類による食中毒発生の実態把握に努められた。

また3月31日には環食第5092号通知で、食中毒発生時の原因追究の一つである即席めん類などの試験方法を統一がはかられた。それは即席めん類の水

表2 即席めん類による食中毒事件(昭和39年)

発生日	発 生 場 所	摂食者数	患者数	即席めん類の種別	原 因
1.21	新潟県 尾 市	5	5	ラーメン	不 明
6.13	神奈川県 高 郡	2	2	焼ソバ	油脂変敗
7.17	神奈川県 下 郡	6	6	ラーメン	不 明
7.21	新潟県 頸 郡	6	2	焼ソバ	油脂変敗
7.30	大阪府 茨 郡	不明	69		
8.4	大阪府 西 区	7	4	〃	不 明
〃	京都府 宇 市	10	3	〃	油脂変敗
8.12	千葉県 安 郡	4	4	〃	不 明
〃	大阪府 生 区	2	2	ラーメン	〃
〃	東京都 乙 都	3	2	不 明	〃
8.13	東京都 訓 都	2	2	ラーメン	油脂変敗
〃	福岡県 大 市	8	6	〃	〃
8.14	茨城県 水 市	2	2	〃	〃
8.15	大阪府 生 区	3	3	〃	不 明
8.22	宮城県 都 市	5	5	焼ソバ	〃
9.2	和歌山県 東 郡	8	8	〃	〃
9.25	岐阜県 山 郡	9	8	スパゲティ	油脂変敗
10.7	福島県 伊 郡	12	12	ラーメン	不 明
10.17	千葉県 葛 区	1	1	焼ソバ	〃
12.8	横浜市 金 区	3	3	〃	〃
12.16	北九州市 小 倉 区	3	3	〃	〃

あつても、過剰生産、乱売競争などによる粗雑な取扱いを受けるためか消費者の口に入る時に不良品となつている場合もあることがうかがえた。

表3 即席めん類の酸価と過酸化価

良 品	中 毒 品	
	過酸化価	酸 価
2.1	14.0	28.3
2.1	13.7	23.3
		18.4
		28.9
		616.0
		533.4
		585.5
		960.9

なお40年における食中毒の発生は表4の通りである。

即席めん類の製造

即席めん類を製造する施設はある所は乾めんや生めん等の製造施設を改造し、ある所は新設するなど施設の構造、設備は多種多様であり、製造する製品の種類、生産量などもまちまちである。ある時には200工場以上あるともいわれ、その実態は明らかでない。しかし大手メーカー

表4 即席めん類による食中毒事件(昭和40年)

発生日	発 生 場 所	摂食者数	患者数	主 な 症 状	酸 価	過酸化価	その他
1.30	東京都 都 市	—	3	下痢、嘔吐、腹痛	28.9	250.0	異臭あり
3.11	神奈川県 相模原市	3	2	吐気、胃痛、水様性下痢		960.9	
3.12	山口県 光 市	—	2	腹痛、嘔気	8.7	817.6	
9.18	秋 田 県	5	5	腹痛、嘔気	8.1	898.5	
8.30	埼玉県 川口市	—	9	嘔吐、水様性下痢			
8.30	埼玉県 川口市	5	5	下痢、嘔気	13.1	512	

5社で全製造量の60%以上を示めているといわれている。

地区的に製造施設が多い関東(東京都、神奈川県、横浜市、埼玉県、千葉県)と近畿(大阪府、大阪市、兵庫県、神戸市、奈良県、京都府、京都市、滋賀県、和歌山県)の各都道府県に依頼し、製造施設の把握に努められた。その結果、関東地区には45施設あることが判明し、各都道府県別では埼玉県が一番多く21施設、ついで東京都の10施設、神奈川県、千葉県各6施設、横浜市2施設で、近畿地区には52施設あり、府県市別では兵庫県が一番多く23施設、ついで大阪府、大阪市の各9施設、神戸市の5、奈良県3、京都府、京都市、和歌山県各1施設あることが判明したので、これらの工場の広さ、従業員数、製造ライン数、製品の種類、生産量、検査状況のほか製造工程についてくわしい調査が実施された。

◆製造工程
製造工程も個々によつて異なるが、主なものは大体図のようである。
原料配合混和→製めん→蒸煮→型詰→油熱処理→冷却乾燥→包装
まず原料の種類(小麦粉、添加物、油)、原料の配合割合から始まつて圧延、切断してめん形状を作り、ついで蒸気でむす。この後製品によつては油を噴霧、乾燥したり、着味する行程が入るものがある。型詰したものを油であげたのち、風を送つて冷却し、包装製品となるわけであるが、とくに油熱処理の行程で油の種類、品質、温度、時間、油質、交換、管理方法などに重点がおかれ調査

は進められた。

◆原料は
小麦粉、澱粉、油としては豚脂、ごま油などを主とし、添加物としてCMC、かん水、重合リン酸塩、ビタミン類、グルタミン酸のような化学調味料や黄色色素類から食塩、醤油、大豆蛋白、卵、香辛料、鶏肉煮汁などさまざまのものが使用されている。

◆蒸煮は
蒸気で1~3分位の時間でそれぞれ成分の澱粉のアルファ化を行なっている。
◆油熱処理は
油の種類、油槽の大きさ、処理能力まためん類の大きさ、形態などによつて、その温度と時間はさまざまで130~150度の範囲で、50秒から1分秒30位で処理されている。

油の交換条件は使用日数、外観(色、臭、にがりなど)の官能にうたええる場合、他、酸価を測定し、ある基準以上になつた場合に交換するという施設もあつた。

◆冷却は
自然または送風して冷却して、1~3分位のものを包装に廻されている。

◆包装は
普通ポリエチレンのラミネートしたセロファンで包装され、ある施設では製造年月日を標示していた。

◆検査は
量目、封、めん類の揚げ具合や油切れ、型くずれ、汚物や異物混入などに行なっていた。

油脂食品と毒性

表5 市販油脂食品の検査結果

食品名	水分	油分	過酸化物質	酸価
カリオン糖	4.68~6.67	12.43~15.46	39.9~110.8	0.98~12.10
ポテトチップス	4.07~6.43	33.80~40.51	33.5~45.6	0.62~0.97
あげせんべい	4.98~8.34	16.72~30.05	48.2~147.4	1.34~1.95
インスタントラーメン	3.78~12.71	1.00~24.71	24.9~120.0	0.63~6.50

農林省食糧研究所は39年10月、新宿区と江東区の小売店、スーパーマーケットで購入したカリオン糖5種、ポテトチップス5種、あげせんべい5種、インスタントラーメン5種について油脂を検査し表5のような結果を発表している。

過酸化物質とは油脂中にとどの程度のハイドロパーオキシドやペルオキシド(ともに毒成分)が油の酸化と共に増えるか、発したかを示す尺度と定義し、酸価は油脂の分解の度を示す尺度であるとし、食用としての油は過酸化物質50以下、酸価1以下でないといふ健康に障害を生ずるとみて、カリオン糖、あげせんべいのほとんどは不良、インスタントラーメンにも悪いものがあるが、ポテトチップスだけはまず問題がないといつてい

一般に油やけと言われる油脂の酸敗は現象的には追求され、明らかになされても理論的にはまだはつきりしていない。しかし酸敗した油脂とくに自動酸化または加熱を受けた油脂は、新鮮なものに比して栄養価は低下し、毒性を現すことが最近の研究によつて明らかとなつてい

脂肪酸の混在するグリセリドであり、油脂の自動酸化は、そのグリセリド内の不飽和結合が主として関与するものである。近年、自動酸化した油脂の生化学的作用について研究が進められ、その機構も分析機器の発展と相まつて明らかになつて

多くの動物実験によつて自動酸化した油脂はビタミンの作用を破壊し、ある種の酵素作用を抑制すること、さらに毒性を現わすことが明らかになされ、その毒性の主因は過酸化物質であつて、毒性は過酸化物質と平行し、自動酸化物質から過酸化物質を除去したものは毒性を示さない。また過酸化物質はタンパク質と附加物(複合体)を作つて、それを変性させる。自動酸化した油脂は白ネズミなどを用いた動物実験で経口的投与により、胃の粘膜ははげしくただれ、腸管は弾力性を失ふといふ、その病理的所見も明らかにされている。

即ち自動酸化した油脂の毒性の主因は生成した過酸化物質にあることは明らかとなつてい

油脂が加熱によつてもその栄養価が低下し、毒性を示すという。油脂を高温に

加熱した場合生成した過酸化物の分解が速く、過酸化物はなくなるが、低温加熱の場合はその温度、時間、油脂の性状などによつて過酸化物は生成され含まれていよう。しかし加熱油脂では加熱重合による変化、とくに環状構造となつて毒性の主体をなすという報告があり、加熱油脂の毒性の主体は環状単量体(cyclic monomer)にあるとこのようであり、過酸化物とは別に考慮しなければならぬ問題である。

その他近時加熱油脂と発がん性との関係についても研究討論されるようになつてきている。

即席めん類と過酸化物価

食中毒事件を起した即席めん類は異臭を認めていることが多く、正常な製品と比べて油脂の変敗度が高いことも明らかとなつてきた。東京都、千葉県、埼玉県、神奈川県、横浜市の関東地区と大阪府、大坂市、京都市、兵庫県、神戸市の

表6 市販品の検査結果

過酸化物価による区分	過酸化物価	酸価	水分(%)	脂肪(%)	価格(円)
10未満(56俵体)	2.1~	0.4~	2.8~	11.8~	12~
10以上30未満(85俵体)	9.9	3.8	11.7	25.4	32
30以上50未満(7俵体)	10.0~	0.5~	4.6~	11.6~	15~
50以上	29.9	5.5	12.1	29.4	30
	34.3~	1.1~	4.6~	11.0~	19~
	21.1	6.7	8.4	19.4	30
	51.2~	1.0~	5.7~	12.3~	15~
	79.6	13.1	10.4	17.9	27

の製品だけの酸価と水分をみると、酸価2以上のものは、25俵体、水分10%以上

のものが3俵体認められた。栄養改善法による特殊栄養食品の標準成分基準では即席めんは乾燥減量(105%、5時間)が10%以下、脱脂したもの7ルプア化度は80%以上、成分油脂の過酸化物価は20以上と規定している。

製造施設で使用されている油脂数についても調査が進められた。28の工場内の油脂の検査がまず購入され保管されている原料油脂について行なわれ、その結果は、

脂 脂	酸価	0.1~0.6
過酸化物価	0.5~7.5	
ゴマ油	酸価	0.1~1.7
過酸化物価	0.9~7.4	

表7 油脂のよう素価、酸価、過酸化物価

油脂名	よう素価	酸価	過酸化物価
大豆油(しらしめ)	123~133	0.10~0.15	1.1~2.9
大豆油(サラダ)	129	0.10~0.13	1.0~2.0
菜種油	102	0.12	3.9
ごま油	112~119	0.3~1.4	0.5~3.9
綿実油	117~119	0.2~0.25	0.2~5.4
米油	104~114	0.2~0.5	1.6~2.3
オリーブ油	75	0.65	4.8
コーン油	123.5	0.15	3.1
牛脂	40~49	0.5~1	1.2~6.2
豚脂		2.3	10.3
シヨート		0.08~	0~0.5
ニシグ		0.10	

であつた。一般に新鮮な各種の油脂の数値は数多くの報告から表7のようなものである。

ついで購入した各種の原料油脂を適当に混合し、それぞれ製造所特有のものとしてめん類の油熱処理に使用されているが、その油脂は豚脂のみのものから豚脂とごま油の混合油、その他パーム油、米油、綿実油などを混合して混合油として使用している。

それらの混合油の酸価は0.1~1.0、過酸化物価は0.9~8.9であつた。

この混合油がめん類の油熱処理する油槽に入れられ、加熱されるが、その酸価と過酸化物価の変動をみると次のような成績をえている。

酸価	使用後	使用中	交換直前
	0.1~	0.2~	0.3~
過酸化物価	1.7~	3.8~	4.0~
	10.1	12.5	22.2

また油脂の交換条件は施設ごとによりまちまちで、酸価、過酸化物価などの科学的な指標によつて行っているのが12工場、油かす色、臭、使用期間などまつたく官能によつて行っている工場は14であつた。科学的な指標としては酸価0.7~3.5、過酸化物価5~20という数値が用いられているが、これも工場によつて大きな差がある。使用期間は油槽の大きさ、めん類の数値や大きさ、温度などいろいろのフクターによつてまちまちであらうが、大体1週間から3カ月位であつた。

即席めん類の保存

即席めん類の油脂を改変させる原因として、いろいろ考えられるが、まず外的因子としては紫外線、酸素、熱、湿気などがあげられ、内的因子としては金属イオン、蛋白質、その他雑物などが考えられ、とくに即席めん類の油脂の場合、紫外線と酸素が著しい影響を及ぼすようである。

東京都、神奈川県など多くの報告があり、製造直後の即席めん類を用いて油の酸価と過酸化物価の経日変化を、いくつかの異なる環境条件で追跡している。ダンボールに保管し、直射日光をさけたものは6カ月たつても、臭気もほとんど變らず、過酸化物価も100以下であるのに反し、直射日光にさらしたものは30日目で過酸化物価は100をはるかにこえ、すでに異臭を発していたといひ、また酸価は製品の放置によつて上昇するとしてもその値は5以下であつて、食中毒を起した即席めん類の10~30という酸価と比較して、食中毒例の即席めん類は製

表 8 即席めん類の油脂の変化

	1週	2週	3週	4週	5週	7週	9週	11週
38°保存 酸 化	0.7	0.7	0.5	0.5	0.6	0.6	0.6	0.6
過酸化物価	5.8	6.1	6.8	7.2	7.6	8.1	9.6	10.6

8月3日~11月9日

	1日	2日	3日	4日	5日	13日	15日	25日	31日	45日
直射日光 に時々さ らす	0.6	0.6	0.8	1.1	1.5	1.4	1.9	2.8	4.1	4.8
過酸化 物 価	5.6	41.3	111.1	159.1	181.5	192.3	249.4	350.0	332.8	461.5

8月5日~9月22日

造時に酸価の高い古い油を使用した可能性が考えられることを示唆している報告がある。東京都の調査でも表8のような結果をえている。この結果からみると熱の影響よりはるかに紫外線の影響の大きいことが明らかである。

紫外線による影響を防ぐには包装紙の種類を変えたり、着色して遮光することなどは油脂の改変を幾分少なくするようであるともいわれている。

冷蔵庫と37°の恒温器にそれぞれ保管しての温度による油脂の改変に対する影響はあまりないようであり、湿気に対しても影響は少ないといわれている。酸素の影響については油脂の酸価は空气中の酸素が働いたためであり、大きいようであるが、即席めん類の包装紙内に窒素充填などの方法について研究が行なわれているがよい結果はまだ見出されていないようである。

それぞれの影響因子と一つ一つ各個に考えた場合とそれらの相互に関係した場合はおのずからその影響も異なつてき

ようし、いまだ未知の部分が多

い。食中毒事例の即席めん類、臭気の正常なもの、異臭の少し感じられる製品などを用いての動物実験では過酸化物価とその毒性とは平行するということも国立予防衛生研究所(食品衛生学誌発表)の調査で明らかであり、臭気によつてもある程度その良否を区別することができるようである。

即席めん類は外観的には一応乾燥し、

包装されて流通し、販売されている食品で、一見保存のきくよくな感じを受けやすいが、成分内の油脂の改変は製造時の使用油脂の良悪によることはもとより、保存状態によつてもいもちるしく短時日で改変が促進されることを充分理解し、その取扱いに留意することを製造者を始め販売店などの取扱業者に周知徹底される必要があるとあり、消費者に対してもこの食品について正しい知識を啓蒙することが大切であろう。

推 奨 状 推 第 128 号

愛知県蒲郡市小江町藤ノ木31-1
竹 本 油 脂 株 式 会 社
取 締 役 社 長 竹 本 兵 三 郎

1. 品 名 中性洗剤(液体)「ラボンT」

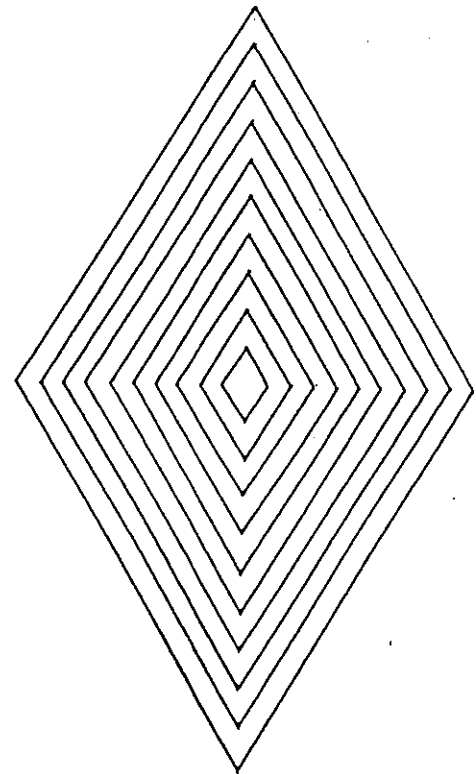
上記の名称で当協会に提出された洗剤について審査したところ次の理由に基づき野菜果物及び飲食用器具等の洗浄に優れた効力を有するものと認めこれを推奨する。

1. 本品は液体であつて水に透明に混和し殆んど中性でかつ無味無臭である。
2. 本品は野菜、果実等の洗浄に使用する場合その実質を害せず塵埃細菌等の附着物の除去並びに大腸菌等の除菌に優れた効果を現わす。
3. 本品は飲食用器具の洗浄に使用する場合その実質を害せずかつ洗浄効果が極めて顕著である。
4. 本品は有害な不純物を含有しない。
5. 本品は野菜、果実類、食品等の洗浄に使用して食品衛生上無害である。

昭和 40 年 11 月 29 日
社団法人 日本食品衛生協会

食用油脂の変質に関する研究

インスタント・スバゲッティによる食中毒の生物学的検討



三浦利之* 武藤 健** 俣野景典* 宮木高明*

酸化変質した油脂の毒性に関しては古くから研究が行なわれ、その報告も多い。酸化変質しやすい魚油の毒性は魚油中の過酸化物質と平行してあらわれ、高度不飽和脂肪酸の酸化に伴って生成される過酸化物がその主な原因であることが知られている。かように油脂そのものに

ついての酸化および加熱等による毒性の追究はかなり行なわれているが、食品中に含有或は混和された油脂の変質とその毒性についての検討は甚少い。一般に油は腐らない、また古くなつても使用できるものであるという観念と油で揚げた油菓子、揚げもの薬などでは食品の他の成分によつて油自体の変質臭に気づかないことがある。

著者らは近年、国民の保健、栄養向上

* 国立予防衛生研究所食品衛生部
** 同上 獣疫部

の面で油脂類の摂取が広く唱えられている一方、変質油脂による食中毒の発生も考えられるので、その予防、防止に関する研究の一環として本研究を行なつた。

最近、インスタント・ラーメンの消費量は増大し、その生産高も最盛期には年産約20億食と推定されているが、昭和39年6月頃より大都市を中心にその周辺の各地でインスタント・ラーメンによると思われる食中毒が頻発した。この種の食中毒による主要症状は下痢、嘔気、嘔吐、腹痛、倦怠感等の諸症状を示し、その原因とする点は下痢などの症状からラーメン中の澱粉のα化度をほじめとして種々の因子が考えられるが、現在ではその主因は油脂の酸化変質によるものであると推定されている。

著者らは昭和40年3月、神奈川県下で発生したインスタント・スバゲッティによる食中毒の検体を入手し、この食中毒検体および同種のもので変散油特有の異臭を発するものについて動物に経口投与し、正常検体との差異を比較検討した。

1. インスタント・スバゲッティのマウスに対する経口投与実験

試験動物はマウス (D. D. S 系、生後4週令、15g前後) を用い、1群10匹(♂、♀各5匹ずつ)として中毒、異臭および正常検体と対照群(マウス用固型飼料投与)の4群で給水とともに自由摂食法により実験を行な

つた。
体重変化は図1のとおりであり、中毒および異臭群では投与後5日目頃より歩行異常、被毛粗剛症状がみられ、7~9日目で全部斃死した。これらを剖検したところ、全般的に栄養状態悪く脾臓の貧血、萎縮、小腸および盲腸の肥厚拡張と下痢症状、結腸の肥厚などが認められた。尚正常検体群および対照群では異状は認められなかつた。

2. インスタント・スバゲッティ抽出油のマウスに対する毒性試験

常法によりスバゲッティよりローヘキ

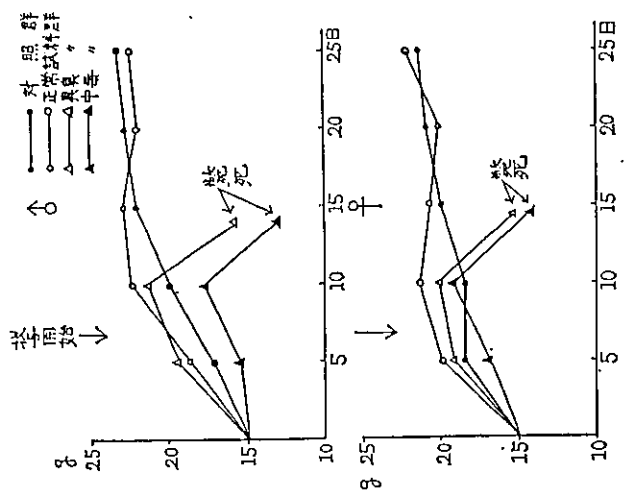


図1 インスタント・スバゲッティを投与したマウスの体重変化

食監協欄

全国食品衛生監視員協議会議事録

1. 日 時 昭和41年2月14日
2. 場所 厚生省5階 第1会議室
3. 議題

- (1) 表彰規程について
(2) 研究助成制度について
(3) 処遇問題について
(4) 事務局報告事項について
(5) その他
4. 出席者
会長 佐分利泰 (東京)
副会長 松野幹夫 (神奈川) 高宮武彦 (大阪府)
理事 武田省平 (北海道代) 三木博 (東京) 柴田昌亮 (東京代) 西ヶ谷茂夫 (横浜) 宮松総介 (静岡) 高橋勉 (神奈川) 野口謹一 (埼玉) 予安徳保 (千葉) 加藤弘治 (愛知) 自水英二 (大阪府) 西村正文 (兵庫) 山本吉男 (徳島代) 津城宏 (佐賀) 土井敏男 (厚生省) 神林三男 (厚生省) 福垣 妹尾 内部

経過等を報告し、今後のすめ方等につき審議いただきたく招集いたしましたので、よろしく願いました。
土井 表彰規定について
これについては以前から声がありまして、目下42年度からの実施を目標に作業をすすめております。東京の田中、高橋理事、化学課の吉本理事等5名ばかりで細目を作りつつあります。数回会合を行なつて色々の角度から検討しているが出来上りしましたら各支部にお送りし作業に移りたいと思います。ここに案内をお示ししましたが、実際に推せんいただく場合の様式等について更に検討を要するものであります。

研究助成制度について
各支部食監各位の研究が行ないやすいように会費の一部から若干の金額を支出し助成しようとするものであります。これについて各支部の御意見をいただくようにお願ひしているが、大部分が未報告であります。
報告いただいたに中も種々の意見があり出来るだけ早く方向づけをしたいので各支部の御意見をまとめて至急報告いただきませうと願ひいたします。

処遇問題について
従来から種々御意見をいただいていた資料ですが、今回北海道からいただいた資料

今日は特に緊急を要する問題についてとではなく、議題に掲げる事項について

ンデを用いて1回、経口投与して飼育し、急性毒性について検討した。(図2)

抽出油は中毒および異臭検体とも酸価、過酸化価は異常に高くかなり酸化変質していることが解つた。また動物実験では対照群では何等変化は認められなかつたが中毒および異臭検体抽出油(400mgおよび600mg)投与群では投与後2時間経過した頃より著しい脱毛起腫状態が顕著され、死亡するものが観出し、48時間後には全部が死亡した。なお投与後の1日当りの固型飼料消費量は両群では対照群(約4.0g/匹)に比し、1/4量以下に低下した。

致死動物の剖検では上記サブゲツタイ投与と同様な所見が認められた。さらに各臓器についても組織学的観察を行なつた。

以上の実験結果から考察するに、中毒原因と見なされるインスタン上・スバゲツタイの抽出油は酸価および過酸化価ともに高い値を示している。これは製造工程或は保蔵中におけるいくつかの悪条件下の原因により油脂が酸化変質したものである。またマウスに對する投与実験から病理学的観察によりこの変質油脂の示す毒性は直接腸管の粘膜に作用して起こるものであり、これにより急性カタル性腸炎を発生するものと考えられる。

(詳細は食品衛生学会誌に投稿中)

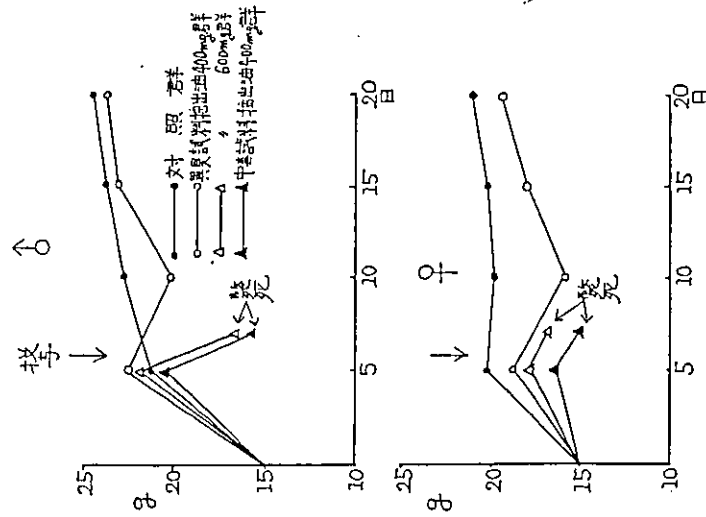


図2 インスタント・スバゲツタイ抽出油を投与したマウスの体重変化

サンで抽出油を得た。抽出油の酸価および過酸化価は下表のごとくである。この抽出油を上記動物実験と同様、マウスを用いて経口投与し、その毒性を検討した。投与方法は中華検体抽出油400mg、異臭検体抽出油400mgおよび600mg、対照群(ツバキ油、600mg)をそれぞれゾ

抽出油	抽出油	
中毒検体	異臭検体	
酸価	33.0	26.5
過酸化価	118.1	105.8

Fig-3に示すように、水噴霧量は18, 25 および 40 (g/100 g-oil/hr)と変化させた場合、水噴霧量が大きい方がかえって粉塵上昇率が小さく、熱酸化の変質が起きにくいことを示している。今回の試験において空気接触面積はいずれの場合も0.07 cm²/gであり、空気接触面積に対する水分蒸発量は、それぞれ2.57, 3.57 および 5.70 g/cm²・hrである。この範囲において、水噴霧量が大きくなるにつれて、水分蒸発量も大きくなる。水蒸気による空気シャ断の効果は現われるものと考えられる。著者は前報¹⁾において、油を単に連続加熱する場合に比較して水噴霧を行なう方が熱酸化の変質が約2倍の強さで起こり、これは沸騰する水蒸気により、油面が波立ち、油の空気に接触する割合が大きくなるためと推定した。しかし、今回の試験の範囲においては空気に接触する割合を大きくする効果より、水蒸気による空気シャ断の効果の方が強いものと考えられる。しかし、いずれにしても熱酸化の変質に対する水噴霧量の影響はわずかである。一方、加水分解の変質(酸価の増加)は水噴霧量によってかなり影響を受け、水噴霧量が増えれば酸価の増加が大きい。フライパン中の油の加水分解は、油中に遊離脂肪酸が非常に少なく、油層に対する水の溶解性が非常に小さい初期の不均衡反応の段階と考えられ、油層と水層の接触が大きいほど、かくはんも激しく、油層と水層の接触が大きいほど、油の加水分解を促進するものと考えられる。

3-3 新油添加率

脂肪の回転率 (fat turnover rate) を大きくすること、フライパン中の油の変質を防止するもつとも重要な因子であることは H.R. Vernon¹⁾ および E.M. Deck²⁾ により述べられているが、今回の試験はやや実際のフライの条件と異なるが、Fig-4に示すように、新油添加率が大きいほど、熱酸化および加水分解いずれの変質も小さく、フライパン中の油の変質に重要な因子であることを示している。新油添加率が70%/7 hr すなわち、10

%/hr の程度であれば空気の存在する状態であってもフライ油の変質は非常に小さい。新油添加率が10%/hr以下の場合はフライ油の変質を防止するために、フライ油表面の空気のシャ断などの対策を講ずることが必要となる。

終わりに、本研究に際し、御親切な御指導御へんごをいただいた近畿大学工学部教授 志本博士に深く感謝します。また、試験油の提供を受けた日本興油工業株式会社にお礼申し上げます。

本研究の一部は昭和37年11月名古屋市中における油化学研究発表会および昭和38年10月大阪府における油化学発表会において発表された。

(昭和42年5月4日受理)

文 献

- 1) 湯水, 油化学, 18, 351 (1967)
- 2) 戸井, 油化学, 6, 87 (1957)
- 3) 戸井, 家庭手続誌, 8, 197 (1957)
- 4) 藤原, 油化学, 10, 531 (1961)
- 5) 佐本, 食品工業, 11, 181 (1964)
- 6) D. Firestone et al., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 31, 253 (1954)
- 7) S.P. Rock et al., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 41, 223 (1964)
- 8) E. Fedeli et al., *Fette-Seifen Anzeiger*, 65, 402 (1963)
- 9) R.F. Paschke et al., *Ind. Eng. Chem.*, 44, 1113 (1952)
- 10) R.F. Paschke et al., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 31, 208 (1954)
- 11) R.F. Paschke et al., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 32, 473 (1955)
- 12) 泉野, 油化学, 11, 119 (1962)
- 13) 秋本, 油化学, 14, 341 (1965)
- 14) 藤原, 名古屋商工研究所報, 第5号 (1958)
- 15) L. Lascary, *Ind. Eng. Chem.*, 41, 766 (1949)
- 16) A. Sturzeegger et al., *Ind. Eng. Chem.*, 43, 510 (1951)
- 17) V. Mills et al., *Ind. Eng. Chem.*, 41, 1852 (1949)
- 18) 湯水, 油化学, 18, 410 (1967)
- 19) H.R. Vernon, *Exters Digest*, 32, 46 (1958)
- 20) E.M. Deck, 昭和39年, 日本における「近油油汚物の植物性脂肪酸油について」講演

食用油脂の変質に関する研究 (第2報) 即席めん類中の油脂の変質とその毒性について

三浦利之・伊野景典・宮木高明
国立予防衛生研究所 (東京都品川区大崎2の10の35)

Studies on the Poisonous Products of Edible Oil and Fat. II. On the Poisonous Products and Their Toxicity of Oil and Fat of Instant Chinese Noodle

Toshiyuki MIURA, Kagenori MATANO and Kōmei MIYAKI
National Institute of Health (2-10-35, Otski, Shinagawa-ku, Tokyo)

The mechanism of rancid change of oil contained in instant Chinese noodle was investigated. Samples of noodle and those of oil used for frying the noodle were exposed to the sun light for various periods of time. The noodle samples were extracted with n-hexane after exposure. For characterizing the samples of oil and of extract, acid, peroxide, iodine and carbonyl values were measured. The change in these values was dependent on the length of exposure to the sun light. The toxic action was determined by peroral administration into mice. The oil samples exposed for 300 hours or longer caused diarrheal in mice.

1 緒 言

著者は前報¹⁾において、昭和40年3月神奈川県下で発生したインスタントスパゲッティ²⁾による食中毒の俵体を手し、その毒性について生物学的検討を行なった結果、本食中毒はインスタントスパゲッティに含まれる油脂が、製造工程もしくは製品保藏中におけるなんらかの悪条件のために酸化変質して、過酸化物質および毒性物質が生成されたことに起因したものであると推定した。この酸化した油脂の示す毒性は、アナスに對する経口投与実験³⁾でその腸管の粘膜に直接的に作用し、急性カタル性腸炎を発生させたものと結論した。このように観点より、著者はさらにインスタントラーメンに含まれる油脂の酸化変質と製造工程もしくは製品保藏中の条件との関係を追究し、加えてその毒性物質について検討するため、インスタントラーメンを直射日光下に放置してバク(曝)光試験を行ない、バク光時間と毒性物質の生成との関連性を追究した。

2 実 験

2-1 バク光試験と化学試験

バク光試験を行なった試料は市販のインスタントラーメンとその油の二種類であつて、インスタントラーメンはポリロ包のまま、また油は径9.0 cmのシヤールレに約40 g(油層の厚さ1.0 cm)ずつとり、フタを

した状態で直射日光下に放置しバク光させた。各試料はFig-1に示したように各バク光時間に採取した。なお各試料のバク光期間は日照時間のみを積算したものであり、曇天もしくは雨天の場合は曇天で積算したものであった。対照試料は、上記と同じ状態のものを経温で暗所に置き実験に供した。

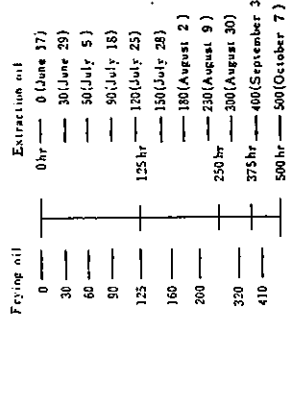


Fig-1 Time schedule for exposure of samples to the sun light.

なお、バク光および対照のインスタントラーメンの各試料は、乳パック中で粗砕したのち、n-ヘキサンを用以てソックスレーの装置にて48 hr抽出を行ない、さらに抽出液はCO₂の存在下で減圧濃縮を行なってn-ヘキサンを除去し油状物を得た。この抽出した油状物の量は約16 gで、残液は85 g中より約14 gのものが得られたこと

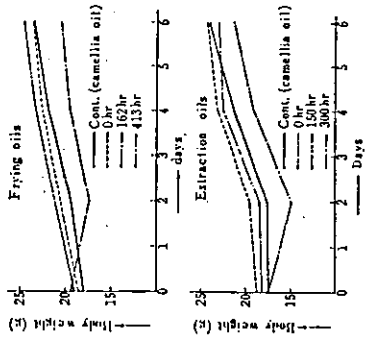


Fig-5 Changes in body weight of mice administered with the oil samples exposed to the sun light.

しかし、これらの痛症状は投与後5日目ころより漸次回復を示し、へい死したものはまったくみられなくなつた。

4 考 察

以上の結果より、とくに注目すべき点は過酸化物質と酸価との関係にあるように思われる。すなわち厚生省の調査資料によると、この種の即席めん類に起因する下痢を併う食中毒事例(昭和39年6月13日から昭和40年8月30日まで)の単五検体では、いずれも過酸化物質、酸価ともに高い値を示し、過酸化物質は最低140.92、最高960.9であり、酸価は最低3.12、最高28.9である。そうしてこのうち、一過性の激しい下痢を併う食中毒事例においては、過酸化物質は最高500程度の値であり、また酸価は20前後の値であったと報告されている。

われわれの今回の実験においても、マウスに対する急性毒性が認められたものは過酸化物質が500を超えたもので、酸価10以上に達したものであった。

従来、一般に油脂の酸化変敗によって生ずるラットでの急性毒性は、その油脂中に含まれる過酸化物質に平行

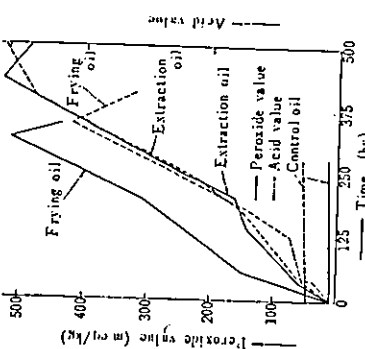


Fig-1 Changes in acid and peroxide values of oil during the exposure to the sun light.

またカルボニル値の変化も、時間の経過とともに大体において相対的に急激な上昇を示すことが認められた。

3-2 マウスに対する急性試験

バク光したインスタントラマーメン抽出油およびバク光した揚油ともに、250hr程度のバク光ではまったくマウスに対する急性毒性が認められなかった。しかしインスタントラマーメン抽出油では300hr、揚油では413hrバク光したもので急性毒性が現われ、体重の減少、糞量増加、下痢、歩行異常などの諸症状が観察された。またマウス1匹当たりの採食量を各試験群ごとに調べた結果では、急性毒性の現われなかつた、バク光時間が250hr以下のものでは約3~4gで、急性毒性の認められた抽出油300hr、揚油413hrバク光のものでは投与後、1~2日間は2g以下であった。

これらのバク光インスタントラマーメン抽出油およびその揚油について International Chemical Union の油脂試験分析法に準じて、ヨウ素価(クイイス法)、酸価、過酸化物質(Lea法の改良法)、カルボニル値(DPH法)の測定を行い、非バク光試料の値と比較検討した。

2-2 バク光したインスタントラマーメン抽出油とバク光した揚油のマウスに対する経口投与試験
前述のバク光したインスタントラマーメン抽出油およびその揚油の急性毒性を追究するため1群5匹からなる、DDS系の生後4週令(体重約15g)の種のマウスにゾルゲを用い、1,000mgずつ1回経口投与(全飼育実験期間を通じて)を行ない、体重変化、外観的変化を観察してその急性毒性を検討した。対照群には日本薬局方ツバキ油(注射用)を前述と同等量投与し比較した。また飼料(オリエンタル母鼠型のマウス用固型飼料)および水は自由摂食法によつた。

3 結 果

3-1 バク光したインスタントラマーメン抽出油およびバク光した揚油の測定について
全般的に各測定値ともに非バク光試料とバク光試料の間ではかなり相違した値が得られた。
過酸化物質の値はバク光時間の経過に伴って急激な上昇がみられ、300hrから400hrの間で最高値を示した。

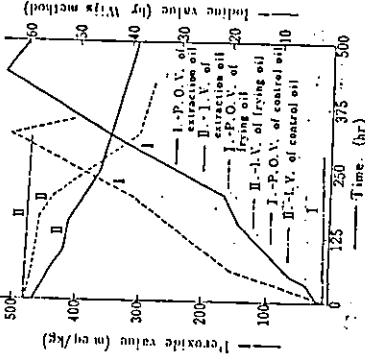


Fig-2 Changes in iodine and peroxide values of oil during the exposure to the sun light.

またヨウ素価はバク光時間とともに、150hr前後までは比較的穏やかな減少を示したが、それ以上経過すると以前に比してやや急激な減少の傾向がみられた。他方、Fig-3にみられるように、酸価は過酸化物質と類似した傾向がみられ、125hr経過後より著しい増加を示した。

して現われ、そうしてその毒性は動物の体内に蓄積されることと推定されているが、われわれの今回の実験から得られた結果と厚生省調査資料より考察すると、この種の急性毒性は過酸化物質が深い関連性を持つことは否定できないが、酸価がそれに伴って非常に高い値を示していることも合わせて考慮すべきであろう。

またもう一つの問題点は急性毒性の動物体内における蓄積の問題であるが、今回のマウスによる動物実験で得られた結果では、急性の現われたものも投与後5日目ころより回復し、対照群と同じような生育を示していることである。

さらにラットでは過酸化物質の示す急性毒性の症状としては、顔の毛の脱毛、口および後肢のはれ上がり、腹部のむくみ、われによる出血などの症状がみられると報告されているが、マウスにおいてはそれと多少相違した粗面被毛、激しい下痢、歩行異常などの諸症状が観察されたことである。

これらの観点から考えると、今回のバク光試験によって生成された油脂の酸化変敗による急性毒性は過酸化物質の毒性に加えて、ほかにも原因する因子があるように思われるので、今後さらにその急性毒性の本体を究明するとともにその生成機構を追究し、合わせてインスタントラマーメン中に含まれるタンパク質、炭水化物、その他各種添加物の油脂の変敗に対する影響についても究明したいと考えている。

当部実習生工藤光弘君の協力を謝し、あわせて試料を提供下さったラマーメン工業会に感謝する次第である。

なお本研究の一部は厚生省科学研究費によつた。

(本報告の要旨は昭和41年10月25日第5回油化学討論会で講演した)。

文 献

- 1) 三浦、武雄、伊野、宮本、食衛誌、7, 67 (1966)
- 2) 稲垣、食品衛生研究、16, 72 (1966)
- 3) N. Matsuo, J. Biochem., 41, 647 (1954)
- 4) 金田、食品衛生研究、8, 39 (1965)
- 5) N. Matsuo, Japan Society of Clinical Chemistry, 3, 25 (1963)

食用油脂の変質に関する研究 (第 3 報)

インスタント・ラーメンの酸化による 油脂の変質とその毒性について

三浦利之・工藤光弘・土田雅子・侯野景典・宮木高明

国立予防衛生研究所 (東京都品川区上大崎 2 の 10 の 35)

Studies on the Poisonous Products of Edible Oil and Fat. III.

On the Autoxidation Products Derived from Oil Contained in Instant Chinese Noodle and Their Toxicities

Toshiyuki MURA, Mitsuhiro KUDŌ, Masako TSUCHIDA,
Kagenori MATANO and Kōmei MIYAKI

National Institute of Health (2-10-35, Kamiyosaki, Shinagawa-ku, Tokyo)

The present report deals with the results of studies performed in consequence of the previous report to investigate the mechanism of rancid change and toxicity of waste oil.

Samples of waste oil and of the noodle fried with its oil were exposed to the sun light for various periods of time. In addition, samples of the waste oil stored for 2 months at room temperature and the noodle fried with it were exposed to the sun light for various periods of time.

The noodle samples were extracted with *n*-hexane after the exposures. The acid and peroxide values of those oil samples were determined to characterize the toxic substance.

The acid values for the waste oil and the stored waste oil were 8 and 12 after the exposure for 600 hours. The acid values for the extracts of the noodle fried with the waste oil or the stored waste oil were 12 and 22 after the exposure of the noodle for 600 hours.

The peroxide values for the extracts were 260 and 549 after the exposure of the noodle for 300 hours. The toxicities of the waste oil with or without storing and the extracts of the noodle were determined by peroral administration into mice. The toxicity was stronger in the extracts of the noodle than the waste oil.

An acute caecal enteritis in mice was observed from the results of pathological anatomy on the effect of these toxicities.

1 緒 言

即席めん類による食中毒事例中には、その含有油脂の変質により、過酸化物質や酸価などが高い値を示したものである。この原因は即席めん類の製造工程あるいは製品の保蔵中にみられる悪条件下におかれたため、油脂が酸化変質して、毒性物質が生成されたものと推定されるので、前報¹⁾の正當な市販品に列して行なった実験に引き続いて、本報では使い古した廃棄前の揚げ油 (以後

べき、使い古した廃油を使用して、製造したラーメンとその揚げ油 (廃油使用群)、b) 廃油揚げ油をさらにカンに詰め、室温 (20°C 前後) にて 2 か月間放置したあとの揚げ油 (廃油) を用いて製造したラーメンと、その揚げ油 (放置油使用群) であって、ラーメンはポリセロ包装のまま、また揚げ油は径 9.0 cm のジャーレに約 40 g (油層の厚さ 1.0 cm) ずつをとり、エタをして直射日光下に放置、バク

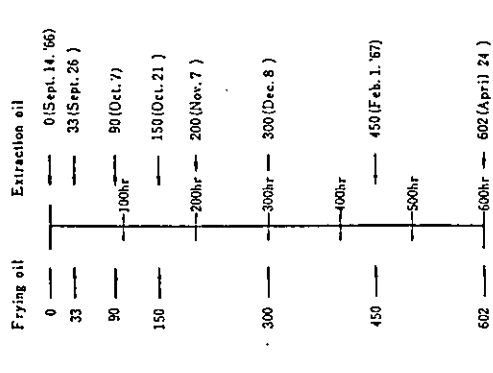


Fig-1 Time schedule for exposure of waste oil to the sun light.

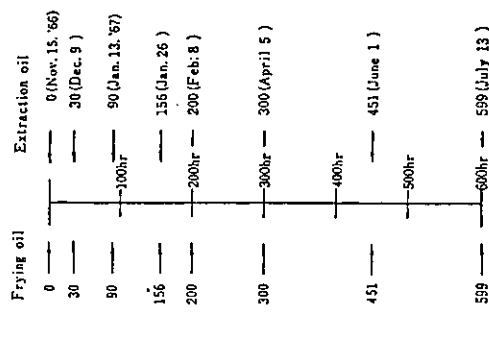


Fig-2 Time schedule for exposure of the waste oil stored for 2 months at room temperature to the sun light.

光した。各試料は Fig-1, および 2 に示したように各バク光時間ごとに採取した。各試料のバク光時間は日照時間のみを計算したものであって、曇天または雨天の時は室温、暗所に保管した。

バク光したラーメンは、乳バチ中で粗砕し、*n*-ヘキサを用いてソックスレー装置にて 8 hr 連続抽出を行なった。抽出液は CO₂ 気流中にて減圧濃縮し、さらに残存するこも状の *n*-ヘキサを真空デシケーター中で蒸発させて油状物を得た。油状物の収量は約 16% (三袋平均) であった。

バク光ラーメン抽出油およびその揚げ油について前報¹⁾と同様に International Chemical Union の油脂試験分折法に準じて、過酸化物質および酸価を測定し、比較検討した。

2.2 バク光したラーメン抽出油 および 揚げ油のマウスに対する経口毒性試験

上記のバク光ラーメン抽出油および揚げ油のマウスに対する急性毒性を追究するため、前報¹⁾と同様にゾンデを用いて胃内への 1 回投与 (1 g/mouse) を行ない、投与後の症状ならびに体重の変化および一部については、剖検ならびに組織学的検査によって観察し、その毒性を後述し、また飼料 (オリエンタル酵母製マウス固型飼料) 均および水は自由摂食法によった。

3 結 果

3-1 バク光ラーメン抽出油 および 揚げ油の過酸化物質と酸価について

一般に抽出油では、バク光によって過酸化物質が上昇し、さらに酸化が進行して下降しても、酸価は上昇した。しかし、揚げ油では過酸化物質の下降に伴って酸価も低下するものがみられた。

3-1-1 廃油使用群

Fig-3 に示したように、過酸化物質はバク光時間の経過に伴って急激な上昇がみられるが、抽出油では実験終了時の 600 hr まで上昇の一途をたどり、その値は最高 565 に達した。また揚げ油では 450 hr (481) まで上昇し、その後下降した。酸価は両者ともいづれも経時的に上昇し、600 hr においては抽出油 12.2、揚げ油 8.7 の最高値を示し、前者の方が高い値を示した。

3-1-2 放置油使用群

Fig-4 のように、過酸化物質は上記同様、バク光時間と平行して急上昇した。抽出油では廃油使用のものに比し、短時間で最高値 (300 hr, 549) に達し、それ以後下降した。また揚げ油では廃油と同じような上昇 (450 hr, 442)、下降線をたどった。酸価では廃油と同様に両者ともバク光時間に従って上昇し、抽出油では 600 hr (22.0)、揚げ油は 450 hr (10.8) でそれぞれ最高値を示したが、

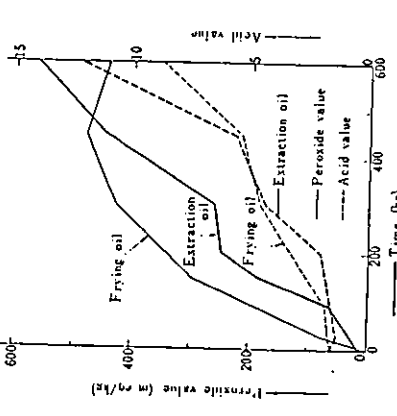


Fig-3 Changes in acid and peroxide values of waste oil during the exposure to the sun light.

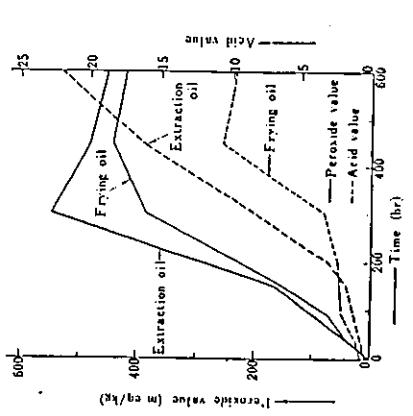


Fig-4 Changes in acid and peroxide values of the waste oil stored for 2 months at room temperature during the exposure to the sun light.

前者の方がはるかに高い値であった。なお、抽出油および揚油は廃油使用群よりも高い酸価を示した。

3-2 マウスに対する急性毒性試験

バク光ラーメン抽出油および揚油はともにバク光時間の経過に従って体重の減少および下痢などの諸症状を呈する急性毒性が認められた。

3-2-1 廃油使用群
対照のツバキ油投与群では一般に経口投与後、2~3hrで軟便を非せつしはじめ、これが数時間後、その間被毛粗削などの症状はみられず、食慾もまったく異常が認められなかった。また抽出油および揚油の両者はバク光時間の0~300hrまではツバキ油投与群とまったく同

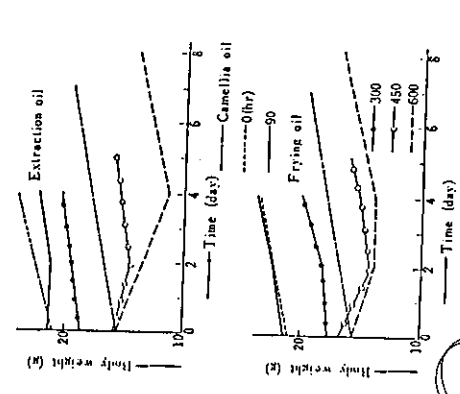


Fig-5 Changes in body weight of mice administered with the waste oil samples exposed to the sun light.

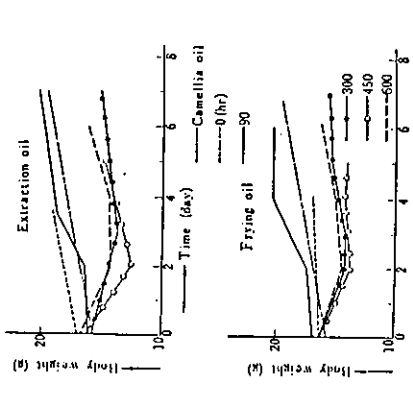


Fig-6 Changes in body weight of mice administered with the waste oil samples stored for 2 months at room temperature exposed to the sun light.

じような状態であったが、Fig-5のように450hrから毒性が現われ、さらに600hrではその激しさを増した。

その症状は投与後数時間から始まり、24~48hr続き、被毛粗削、歩行の異常が認められた。正常に回復するのに4~5日を要したが、はい死するものは認められなかった。本毒性は抽出油の方が揚油に比して激しかった。

3-2-2 放置油使用群
廃油群に比して本抽出油および揚油はFig-6に示すようにバク光300hrですでに毒性が認められ、600hr

ではさらにその激しさを増した。症状は下痢が数日続き、体重の減少、被毛粗削、および歩行異常などが観察され、7日目ころから漸次回復を示したが、中にはへい承するものもみられた。本毒性も諸種の症状からみれば揚油よりも抽出油の方が強いようであった。

3-2-3 剖検および組織学的所見
剖検では毒性を示した廃油および放置油群との間では、主病変には大きな差は認められなかったが、対照群に比べ明らかに変化が認められた。おもな病変は腸胃、肝臓、小腸にみられ、小腸は全長にわたって内コウは拡張し、内容物は水様性でかなり多量に認められた。また腸壁の肥厚はまったなく、灰白色で発赤も認められなかった。大腸では盲腸が拡張しており、とくに結腸から下痢は内コウの拡張したものも認められ、内容物は水様性でふん塊の形成が不十分であった。

組織学的な腸病変としては、血管の充血、内コウにおける粘膜炎、腸腔の増大および液性成分の増加の現象、つまりカクタール性腸炎像が認められた。小腸の粘膜上皮はシラ（腫）大し、腔体内に空泡がみられ、核が淡明かつシラ大し、ときには核の破壊像も認められた。また上皮細胞の変性はく離もみられ、セン毛は短く、水シラが認められた。他方、大腸では上皮細胞の核細胞シラが著しく、粘液染色によって明らかな粘液反応を呈した。また内コウの拡張したものでは筋層に軽度の変性がみられ、小腸病変と同様にカクタール性腸炎像が観察された。

4 考察

今回の実験において、一般にバク光時間の経過とともに過酸化物質および酸価は上昇し、さらに酸化が進行すると過酸化物質は下降しはじめ、酸価は必ずしも各原料とも同一でなく、引き続き上昇するもの、またそれとは逆に下降する傾向を示すものがあることを確認した。また、過酸化物質の最高値は565(廃油群・抽出油群)、酸価の最高値は22(放置油群・抽出油群)であったが、前報の正常油を使用した実験結果と同様に揚油よりも抽出油の方が高い値を示した。そのほか、とくに酸価において抽出油が揚油に比して異常に高い値を示したことは、メソ類との共存に原因するものではないかと推定されるが、その機構についてはなお不明であり、今後検討すべき課題である。また過酸化物質が腸胃に達するまでのバク光時間の相違は、揚油の新製度に関係するといえるまでもないが、これに加えてバク光条件、たとえば夏期と冬期における日射強度の違いによっても大きく左右されると思われる。

の上昇に比例して現われるが、さらに酸化が進み過酸化物質が下降するに伴って、その毒性は強くなる傾向を認め、この種の毒性の本体については、すでに多くの報告があり、松尾、金田からは過酸化物質がその本体であることを認めている。一方Kaunitzからは過酸化物質の加熱分解産物の方がより高い急性毒性を示すと報告している。われらの今回の実験結果も前に述べたように、過酸化物質が下降した段階の方が毒性が強く現われたことからKaunitzらの見解と同様に過酸化物質の二次的分解産物が本毒性に大きく関与しているのではないかと考えている。

これらの毒性は外観的には下痢、被毛粗削、体重の減少、歩行異常などの症状を呈し、また剖検、組織学的所見では急性カクタール性腸炎像が認められるなど前報の中毒および実験異常像の、インスタント・スパゲッティやバク光した正常ラウメンとほとんど同一の症状や所見が観察され、過酸化物質および酸価においても同様の傾向を示したことから考えて、一過性の激しい下痢を伴うこの種の食中毒事例の毒性物質も、本実験により得られたものに類似した生成物と考えられる。

以上の結果から、めん類中に含まれる油脂の変質による食中毒は、このような毒性を示す変質油脂の生成が原因と考えられるので、めん類の製造時に用いる揚油は品質の良いものを使用すべきであることはいうまでもないが、製品の保蔵条件によっても品質の劣化が誘起される可能性が高いといえるので、この点についても深く考慮しなければならぬと思う。

また、とくに揚油よりも、めん類中に含まれている油の方の毒性が強いことから、めん類中に含有されている原料成分との協同作用により一層毒性が増強される可能性も大きいと考えられる。

一般に油脂を多量に含む食品については、製造および製品管理に充分留意することが、この種の食中毒を防ぐ一つの重要な点であることを強調したい。

文 献

- 1) 三浦、武蔵、侯野、宮木、食衛誌、7、67 (1966)
- 2) 三浦、侯野、宮木、油化学、15、9 (1967)
- 3) N. Matsuo, J. Biochem., 41, 481 (1954)
- 4) T. Kaneda, H. Sakurai, S. Ishii, Bull. Jap. Soc. Sci. Fish., 20, 50 (1954)
- 5) T. Kaneda, H. Sakai, S. Ishii, Bull. Jap. Soc. Sci. Fish., 20, 638 (1954)
- 6) H. Kaunitz, C.A. Sluozet, J. Am. Oil Chemists' Soc., 33, 630 (1956)
- 7) H. Kaunitz, Food Technology, 21, 278 (1967)

油脂含有食品の酸化変性に関する研究 Studies of Oxidizing Denaturation of Fat Contained in the Food

即席ラーメンの光線と温度による影響について Effects of Light and Temperature on the "Instant Lamen"

(昭和44年7月24日受理)

日下兵衛* 深沢 輝* 松尾 登*
(Hyozi Kusaka) (Akira Fukazawa) (Noboru Matsuo)

Preservation of commercial "instant lamen" has been studied from a practical point of view with special regard to oxidizing denaturation.

"Instant lamen" was wrapped with color cellophane (red or green) as filter and then was exposed to sunlight and fluorescent lamp.

The peroxide value of fat that was extracted with ether from the sample was measured at regular time intervals.

Consideration of the transmittance of the color cellophane in ultraviolet and visible regions and of the relative energy of sunlight and the fluorescent lamp showed that 450~550m μ and ultraviolet region near 385m μ had considerable influence on the denaturation of the lamen.

The denaturation of the lamen was also carried out about the influence of various temperatures (room temp., 30, 40 and 50°C) under sealed condition in a paste-board box—that is, in the same condition as in that of transportation and storage.

As the result, in the case of the room temperature and 30°C, the fat extracted did not show any great change of the peroxide value. Under conditions of 40 and 50°C, however, the peroxide value gradually increased.

As above mentioned, it has been found out that no matter how high the surrounding temperature may be, for instance, during the summer season, if the light of 450~550 m μ of visible portion and ultraviolet region near 385 m μ are eliminated the preservation of the "instant lamen" under vacuum, is possible without oxidizing denaturation over a period of a month.

緒 言

近年大衆食品として普及している即席ラーメンの品質に關して種々の問題がおきている。即席ラーメンは大部分が油揚げ処理されていることから品質面での問題は脂質の変性にもとづく製品の劣化がそのほとんどであると考えられる。

市販即席ラーメンの脂質の酸化程度を調査した(山下)の報告によると、ラーメン中の脂質含有量は14~26%の範囲にあり、これらの過酸化物質は大部分が10me/kg以下であったが、あきらかに不良品と判断しうるものは過酸化物質、酸化とも非常に高く、過酸化物質の最高値を示したものは504me/kgの市販品もあつたと報告されている。

* 成蹊大学工学部

これらの変性の原因が油揚げ時の湯油にある場合と、製品となつた以後の保存条件や日射の透過により含有脂質の劣化による製品の劣化とが考えられる。保存条件や経過日数による劣化した場合、製品を劣化させざるに含有脂質の自動酸化にあるので、包装状態および保存する環境として温度、湿度、光線によってうける影響が大である。

同じく山下は同一サンプルの長期間にわたる随時的観察により、即席ラーメンの保存試験を行ない、室温密封状態で45日経過の時点で過酸化物質296.7me/kg、酸価17.5の最高値に達したことを示しており、さらに光線による影響では紫外線より可視域の光線の影響を重視し、紫外線防止加工を施したフィルムにより包装されたもので紫外線透過防止効果はほとんどなく、赤色フィルムでは明らかに効果があつ

図1 蛍光灯照射装置

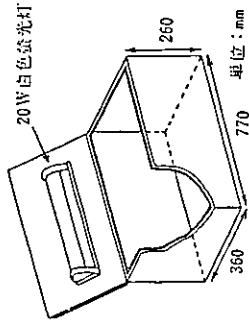


図2 色セロハンの可視部スペクトル

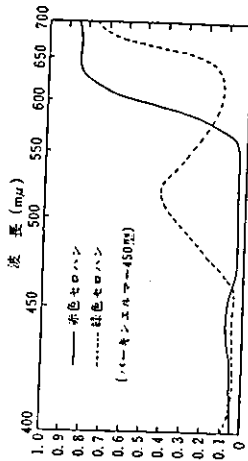
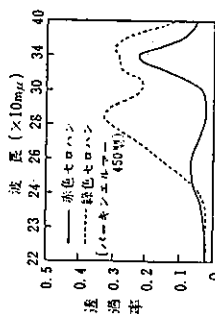


図3 色セロハンの紫外部スペクトル



および緑色セロハンの可視部および紫外部の吸収スペクトルを図2、図3に示した。

2. 加熱変性実験

(1) 試料はM社即席ラーメンの市販されているものを購入して実験に供した。これは製造後すでに2カ月を経過したもので購入時のPOVおよびAVはそれぞれ11.8、0.7であった。

(2) 加熱条件

上記即席ラーメンを出荷時と同程度の乾ボールケースに入れてさまざまな温度の恒温器に搭載し、測定のためケースを開封した場合はチープで前と同状態に密封した。温度条件は、室温放置、30°C、40°Cおよび50°Cの温度とし、室温以外は省温度とも各々の電気恒温器中に放置した。

たと述べている。被切りはフィルム包装における光線の影響に關して、大豆油をスポンジに吸収させ、7種類のフィルムで空気密封したのについて光線による変性を調べた結果、385m μ の紫外線は、いづれのフィルムにおいても直射日光、紫外線透過率を考慮するべきであり、非冷蔵食品が過量の場合、紫外線の透過率が問題となると考へられている。また同報告によると、真空包装の場合は紫外線の透過率を考慮するべきであり、非冷蔵食品が過量の場合、紫外線の透過率が問題となると考へられている。また同報告によると、真空包装の場合は紫外線の透過率を考慮するべきであり、非冷蔵食品が過量の場合、紫外線の透過率が問題となると考へられている。

これらのごとく食品中に含有する脂質の変性に関する研究は数多くなされているが、著者らはより実際的な場合を想定して、市販即席ラーメンの保存条件を検討するため、色セロハンのフィルター効果と自然光線下と白色紫外線光線下による影響と、さらに温度による変性を、主に過酸化物質をその指標として随時的に測定した結果について報告する。

実 験

1. 光による影響とフィルター効果

(1) 実験に供した試料はM社製の即席ラーメンであり、同一製造過程のものでも製造過程後のものを直接工場より購入して使用した。これはスープ部分は粉末として別添されているので実験の対象より除外した。サンプルはすべて販売時と同様に包装されたままの状態での試験を行なった。原試料よりエーテル抽出した油脂をケン化、酸分、メチルエステルとしたものについてGLC分析を行なった結果の脂肪酸組成を表1に示す。

表1 ラーメン抽出油の脂肪酸組成

成分	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2
含有量	3.7	29	8.5	4.5	45.1	9.3

(2) 太陽光線下におけるフィルター効果

試料即席ラーメンを二階南面の風雨を避け得る場所に日光が均等に照射されるように配列し、これらの半分に赤色セロハン、他の半分に緑色セロハンをもって覆い覆光した。実験期間は7月から9月にかけて行なった。

(3) 蛍光灯光線下におけるフィルター効果

図1に示した蛍光灯照射装置を2台自作し、そのうち1台に試料を底に1列に配し、その上を赤色セロハンで完全に覆った。2台の蛍光灯照射装置は同時に点滅出茶するようにして1日平均8時間の照射を行なった。これらの試験にフィルターとして用いた赤色セロハン

3. 測定方法

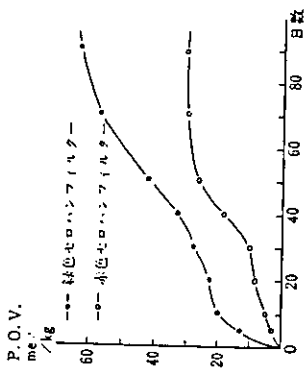
過酸化物質と酸価を測定するために試料即席ラーメンの1袋の全量をフードチャッパラーによって微細な粉末とし、よく混合した後その20~30gを円筒濾紙に秤り採り100mlのエーテルを使用し、ソックスレー抽出器を用いて55°C、4時間の抽出を行ない、後エーテルを普通蒸溜により留去し、さらに真空下に残液のエーテルを除去して抽出油脂を得た。

過酸化物質および酸価の測定は「油脂化学実観」の試験法によった。

結果および考察

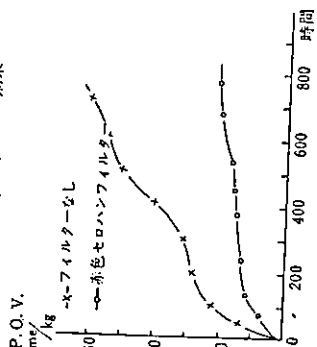
日光下における赤色セロハンと緑色セロハンをフィルターとして用いた場合の効果を図4に示した。赤色セ

図4 日光下フィルター効果



ロハンで覆ったものは45日経過でPOV: 25me/kgまで徐々に上昇し、それ以後は平坦となり80日経過後においてもPOV: 30me/kgを越えなかった。これに対し緑色フィルターを用いた場合は45日経過で約35me/kg、80日経過で60me/kgに達し、なおも上昇を続けている。赤色セロハンの酸化抑制が緑色のそれより顕著であること

図5 紫外線下フィルター効果



(584)

を認めた。

次に紫外線下における影響についてみてみる。図5に示したように赤色セロハンで覆った即席ラーメンはコントロールのセロハンで覆わなかった場合と比較して、かなりPOVの上昇は抑制されている。

コントロールは700時間の紫外線照射で約55me/kgを示しなおも上昇を続けている。一方赤色セロハンを用いた場合はスタート時のPOV: 0.9me/kgのものが、100時間の照射で10me/kgに上昇し、以後過酸化物質の生成は抑制され、700時間の経過においても約15me/kgのPOVは高い値を示さず、日光下の影響と同様に赤色セロハンの酸化防止効果を明らかにした。

日光下および紫外線下ともPOVの測定と併せて酸価の測定を行なった。日光下の場合の酸価(以後AVと略す)の変化を表2に示したが、実験開始時のAV: 0.1の飲料は赤色セロハンの場合6日目で0.9、12日目で1.3と上昇し、その後低下ぎみとなったが、曝光期間全体を通しての大きな変化は見られず、緑色セロハンの場合も6日目で1.6と赤色セロハンの場合より上昇しているが以後は下降している。しかしいずれの場合もAVは著しい変化を示さず、これは紫外線下の照射においても同様であった。

表2 日光下フィルター効果実験における酸価の変化

Table with 2 columns: セロハン (Red/Green) and 日数 (0, 6, 12, 23, 33, 44, 65, 86). It shows AV values for red and green filters over time.

以上のごとく自然光線または紫外線光線下において赤色セロハンは緑色のそれよりも即席ラーメン中の脂肪の酸化を抑制することが明らかであるが、図2、図3に示したように各々のセロハンの可視部および紫外部の領域における透過率の差異をみると、緑色セロハンは515mμに透過光を有するが、その波長領域において赤色セロハンはほとんど透過光をもたない。また紫外部において緑色セロハンは260mμ付近より400mμにおいたって比較的強く透過光をもち、赤色セロハンにおいては緑色のそれよりも強くはないが300~400mμにかけて透過光を有し、緑色セロハンにおいては非常に弱くなっている。

これらのことより赤色セロハンは紫外部の284mμ付近、可視部においては450~550mμに透過光をもたない。故に緑色のセロハンよりも油脂の酸化を顕著に抑制する

(584)

ものと考えられるが、渡辺の250mμの紫外線は油脂の変性に全く関係せず385mμの光線が酸素共存の場合重大な影響を及ぼすという事実を考慮すれば、284mμの透過光は油脂の酸化にそれほどの影響を与えないと考え、結局385mμ付近の紫外部と450~550mμの可視部の光線が油脂の酸化変性を促進するものと思われる。

さらにこれらの光線による酸化変質の影響を自然光線と紫外光線の可視部における相対エネルギー比の観点からより考察すれば図6、図7に示した通り自然光の分光エネルギー分布はその時の天候にもよるが青空よりの反射光線が強い場合は短波長側の相対エネルギーが強く、長波側が次第に弱くなっていく。また太陽よりの直射光の場合には500mμ付近の相対エネルギーは400mμのそれよりも2倍以上の強度をもっている。白色紫外線の分光エネルギー分布では430mμ、550mμおよび580mμ付近の波長領域の相対エネルギーが比較的に強い。光の各波長の領域における相対エネルギーの強度が油脂の酸化に関係するならば、可視領域における相対エネルギーの比較的に強い580mμ以下の領域を採取する赤色セロハンの効果は明瞭である。また短波長の強い領域があるので同様に考えられる。

図6 白色紫外線のスペクトルエネルギー分布

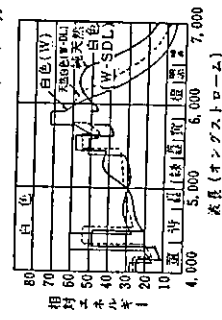
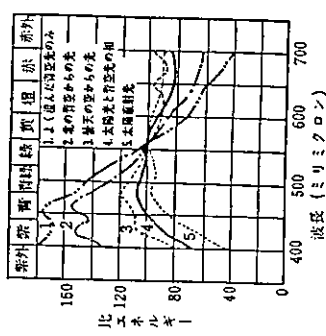


図7 自然光の分光エネルギー分布



の上昇が大きいが、すなわち照射状態のため酸素の吸収量と、明所に保存したことによる光線の影響が変性に大きく関与していると考えられる。光の影響については前述したが、包装用フィルムについて渡辺はポリセロフィルムが、包装用フィルムは20cc/m², day atmであるが、ポリエチレンやポリプロピレン等の場合は1700~4000cc/m², day atmと報告している。このことよりもポリセロフィルムに真空包装され、しかも飲ボール中に密封されて保存された場合は、その変性は著しく抑制されるものと思われる。

要約

以上の結果および考察を要約すると、日光下および紫外線光線下において赤色セロハンをそのフィルターとして用いた場合、緑色のセロハンよりもはるかに過酸化物質の生成を抑制する。このことはセロハンの可視部および紫外部の吸収曲線と自然光および紫外光線線の相対エネルギーとより調べれば385mμ付近の紫外部と、可視部においては450~550mμの領域の光が油脂の酸化に及ぼす影響が大きい。

またこれらのことと加熱変性実験の結果を考慮すれば油脂を含有する食品は、それが酸素透過率の低いポリセ

フィルムにより真空包装されて、しかも暗所に保存されるならば夏季のような時期でも数カ月の保存は可能であるが、明所における保存、貯蔵は550mμより短波長の光線を除去することが必要である。

(本論文の要旨は昭和42年5月第21回日本栄養・食糧学会総会(西宮)において発表した)

文 献

- 1) 山王太郎:油化学, 14, 754 (1965)
- 2) 渡辺 渉, 小林 晃, 久米寿昭, 川北 益:日本食糧学会誌, 32, 327 (1966)
- 3) 照明学会編:照明のターナーブック改訂増補版, p. 118 (1962) (オーム社)

カフェイン含有飲料がシロネズミの成長血漿脂質などに及ぼす影響

コーンスターチを基本とし乾燥コーヒーなどを補足した飼料を体重120gの雄シロネズミに54日間与え、体重、肝臓、腎臓、脾臓、心臓、甲状腺の重量を計るとともに、血漿中のコレステロール、リン脂質、およびトリグリセリドを測定した。補足した飼料は、飼料100g当り乾燥コーヒー2.3g、凍結乾燥茶1g、あるいは純粋カフェイン140mgである。この添加量は、体重70kgの人が1日に12杯のこれらの飲料を飲んだらばあいに相当する。なおでんぷんを重態に置きかえた飼料についても同様の試験を行なった。その結果、これらカフェイン飲料物の添加は、成長中や成熟血漿には影響を及ぼさなかったが、血漿脂質は飼料中のカフェイン量に比例して変化した。すなわち、カフェインの摂取量が増すにつれて血

漿中のコレステロールとリン脂質は増え、トリグリセリドは減少した。しかし、でんぷんを重態に置きかえた飼料ではカフェインの摂取量が増すにつれてトリグリセリドが増し、コレステロールやリン脂質は変りなかった。このような相違は、肝臓における脂質合成の指標として用いることに起因するものである。脂質合成の指標として用いられるβ-ハイルベイトキナーゼの活性は、でんぷんを重態に置きかえても変らなかつたが、でんぷんを重態に置きかえたと倍加した。

Influence of Caffeine-containing Beverages on the Growth, Food Utilization and Plasma Lipids of the Rat. by Neismith, D.J., et al.: J. Nutr., 97, (3) 375~381 (1969) (補刊)

日本栄養・食糧学会

会長
橋本理事

豊井 秀人
小池 五郎
阿部 逸夫
神立 誠男
小柳 達久
満田 輝村
和田 正太

保 博
岩 井 嘉一
黒田 速雄
谷 村 希久
村 田 安久
大 古 田 安
磯 武 村 盈
敏 彌 之 守
雄 人 輔 雄

「栄養と食糧」誌投稿規定

1. 本誌には栄養、食糧に関連ある総説、報文、抄録、記事などを掲載する。寄稿者は本会々員に限る。
2. 報文は副上がり5頁(図、表、写真などを含め、本会専用原稿用紙15枚程度)以内とする。この頁数を超える場合は超過分に要する費用(副上がり1頁当たり4,500円)を申受ける。
3. 報文その他の掲載は受理順によるを原則とするが、その採否ならびに順序は編集会議の判定による。また、編集会議は原稿中の字句について加除修正を行なうことがある。なお、印刷に要する経費の全額(副上がり1頁当たり4,500円)をあらかじめ寄稿者より提出された場合は、原稿の長短にかかわらず、可及的速かに掲載する。
4. 原稿はひらがなが変り口語体で横書とし、数字、単位符号はcm, cm², ml, mg%, g/dl, 37°Cなどと書き、外国語には欧文訳を付し、内容に関し300語内外の欧文抄録をつけられたい。
5. 表題ならびに所属には欧文訳を付し、内容に関し300語内外の欧文抄録をつけられたい。また、著者氏名にはローマ字をつけられたい。
6. 表と図は重複しないようにし、図と写真は明瞭なものを提出されたい。
7. 引用文献は研究事項に直接関連するものにとどめ、著者氏名、誌名、巻数、頁数(西暦年)の順に記し、原稿の終わりにまとめられたい。
8. 別副誌は総説、報文に限り30部を贈呈し、それ以上は著者負担とする。(1部1頁当たり4円表紙をつける場合は表紙代6円)。別副誌要部数は原稿頭初に朱書きされたい。(郵送料は別に申受ける)。
9. 原稿送付先は次の通り。
113 東京都文京区弥生1丁目 東京大学農学部栄養化学教室内 日本栄養・食糧学会

なお、この規定は昭和43年8月以降到着のものに適用する。

1カ年会費 1,800円(会誌代)

(会費以外は頒布せず)

刊 刷 所

栄 養 と 食 糧

(新編載) 栄 養 と 食 糧

発行者 橋本 秀人

印刷者 井上 久吉

東京大学農学部栄養化学教室内

日本栄養・食糧学会内

東京都文京区関口1-32-8

昭和44年11月1日発行

113 東京都文京区弥生1~111 電話東京(812) 2111(代)

東京大学農学部栄養化学教室内 振替番号 東京 31531番

日本栄養・食糧学会

電話東京(812) 2111(代)

振替番号 東京 31531番

が最も $C_{18:3}$ の減少割合が多い。したがって、補充効果
が最も低いことになり、生長阻害防止力と逆になる。も
ちろん、生長試験と生体内代謝、とりわけ脂肪酸代謝の
みから評価することは早計であり、また、必ずしも比附
関係にあるとはいえないかもしれない。ただ、生長
度合と $C_{18:3}$ 量から比較考察したのは、 Toc が生体内
で生理作用と biological antioxidant としての両作用
がある場合、 α - Toc は生理作用が大きいが、逆に酸化
防止作用は最も低い。したがって、肝臓脂肪質の $C_{18:3}$ の
酸化分解に防止力が高いものと推測される。反対に生理
作用が大なので生長阻害の防止効果が強く現われ、最も
生長がよいともいえる。ところで、 $C_{18:3}$ の代謝作用と
生長度合との間に相関関係を有するからはいままだ明白には
されていないが、一般に肝臓中の必ス脂肪酸が減少すれ
ば、酸化的リン酸化¹⁾ および種々の酵素²⁾ が影響を
受け、swelling の割合も増加し、肝臓ミトコンドリア
の減少³⁾ をきたし、一層阻害作用を強めていくものと推
測される。上記の観点からすると、肝臓脂肪質中の必ス脂
肪酸の割合が発育にどの程度望ましいかが問題になる。
また、発育を左右するものとして、採取必ス脂肪酸量お
よび肝臓脂肪質中の必ス脂肪酸の占める割合に一定の幅と
限界が考えられる。発育上、肝臓脂肪質中の必ス脂肪酸量
に幅があるとするれば、 $C_{18:3}$ の酸化分解をある程度防止
しても、その値が体内にある場合、 Toc の効力の評価
もできまい。したがって、 $Tocol$ 誘導体の場合は、生
理作用と biological antioxidant としての両作用力の

総和になるものと思われる。このことから、熱酸化重合
油に対する $Tocol$ 誘導体のそれぞれについて、生長阻害
の防止効果には、それほど大差はないものと考えられ
る。

今後、油脂の種類(脂肪酸組成の相違)および Toc
含有量と油脂の栄養価、熱酸化重合油に対する Toc の
補充量と生長阻害防止作用、抗脂肝物質(メチオニン、
コリン)と Toc の組合せによる熱酸化重合油の解毒作
用などについて検討したい。
終わりに最も貴重な材料を提供していただいたエーゼイ株式
会社ならびに昭和産業株式会社にお礼申し上げます。
(昭和47年1月20日受理)

文 献

- 1) 尾本, 吉田, 油化学, 21, 307 (1972)
- 2) J. Griewahn, B.F. Daubert, J. Amer. Oil Chemists' Soc., 25, 26 (1948)
- 3) P.D. Klein, R.M. Johnson, J. Biol. Chem., 48, 380 (1954)
- 4) P.D. Tulpole, Jr., J.N. Williams, J. Biol. Chem., 217, 229 (1955)
- 5) H.O. Kunkel, Jr., J.N. Williams, J. Biol. Chem., 184, 755 (1951)
- 6) T. Hayashida, O.W. Portman, J. Nutr., 81, 103 (1963)
- 7) E. Levin, R.T. Johnson, S. Albert, J. Biol. Chem., 225, 15 (1957)
- 8) T. Hayashida, O.W. Portman, Proc. Soc. Exptl. Biol. Med., 103, 656 (1960)
- 9) R.T. Holman, "Progress in the Chemistry of Fats and Other Lipids", I, p. 275 (1968)

自動酸化油脂の毒性に関する研究(第1報)

有毒成分の分離と同定(その1)

吉 岡 俊 子・金 田 尚 志
東北大学農学部食糧化学科(仙台市青葉区南町1-1)

Studies on the Toxicity of the Autoxidized Oils. I
The Fractionation of the Toxic Compound and Its Identification. (I)

Masako YOSHIOKA and Takashi KANEEDA
Department of Food Chemistry, Faculty of Agriculture, Tohoku University
(1-1, Tsutsumi-dori, Arai-yu-cho, Sendai)

It has long been believed that the toxicity of autoxidized oils was due to hydroperoxides. On the other hand, there are several reports that some other secondary oxidation products such as hydroxyl and carbonyl compounds make greater contribution to the toxicity than hydroperoxides. However, the major toxic compound still remains to be elucidated and despite of much research

on the mechanism of the toxicity, it has not been clarified yet. Authors made some attempts in this paper to cast light on the toxic compounds and their mechanism of the toxicity. Methyl linoleate was autoxidized at 60°C and the toxicity of this deteriorated ester on mice was examined. It was found that the longer the ester was oxidized, the more toxic it became. In order to fractionate the toxic substance, this oxidized ester was molecular-distilled first for the separation of low molecular weight compounds (I). The residue was washed with dil. alkali to remove the free fatty acids (II) and then column chromatographed on silicic acid to fractionate into four fractions (III-A, B, C, D). Fractions (I), (II), (III-A, B, C, D) were fed through stomach tube on mice to investigate the degree of toxicity. Fr. (I) was found the most toxic followed by (II), (III-D) in the order. Fr. (I) was further fractionated into six fractions (I-A, B, C, D, E, F) on silica gel. Fr. (I-D) appeared the most toxic on mice. Fr. (I-D) was identified as 4-hydroperoxy-2-en-1-ol with carbon chain ranging from five to nine by means of IR, UV, elementary analysis, melting point, MS and NMR.

1 緒 言

著者らの1人はさきまに不飽和酸化油脂の毒性はヒドロペルオキシドによることを報告した¹⁾。その後自動酸化油の毒性の本態に關しては、多くの報告が出され、なかにはヒドロペルオキシド以外に、ヒドロキノン化合物、カルボニル化合物²⁾と有毒とするものもある。また、有毒成分の毒性発生機構についても、いくつかの報告があるが、これらを分類してみると、I) 腸壁より吸収されたヒドロペルオキシドによる種々の酵素の不活性化³⁾、ビタミンの破壊⁴⁾、タンパク質との copolymer 形成⁵⁾に よるといふ説と、II) ヒドロペルオキシドがリンパ液や 解物として吸収され、毒性は2次分解物による⁶⁾といふ説に分かれている。

以上のように自動酸化油中の有毒成分についてはいく つかの意見があり、統一的な見解は出されていない。さ らに、毒性物質の本態に關し、種々の異なる見解が報 告されているが、これは報告により試料油の種類、酸化 方法、酸化条件および酸化温度に差があり、酸化生成物 が異なるためとも考えられる。また毒性物質の精製度にも 問題があると思われる。以上の点、すなわち毒性物質 の本態および毒性発生の機構を明らかにするために、種々 の酸化生成物の分離法に重点をおきつつ検討を加えたの で、その結果を報告する。

2 実験および結果

2.1 酸化程度と毒性

2.1.1 試料油(リノール酸メチル)の調製

サフラワール油をエステル交換し、得られた混合脂肪酸メチルエステルを減圧蒸留、尿素付加法により精製し、ガスクロマトグラフィーによりチェックし、純度 98% のリノール酸メチルを得た。ホリノール酸メチルに 60 °C で酸素を吹き込み 90 hr 酸化した。酸化油の性状の

変化を過酸化物質(P.O.V.), カルボニル価(C.O.V.)に よって観察した。Fig-1 に示すように P.O.V. は酸化 の初期ではゆるやかな上昇カーブを描いたが、誘導期を 過ぎると急激に上昇し、最高値は 2450 を示し、その後 は減少した。一方 CO.V. は P.O.V. が最高値を示す 付近から急激に増加し、常に上向きのカーブを描いた。 試料油として P.O.V. がピークに達する前より3試料 (No. 1-3)、ピークを過ぎ、むしろ減少する傾向にあ る部分より5試料 (No. 4-8) を採取した。

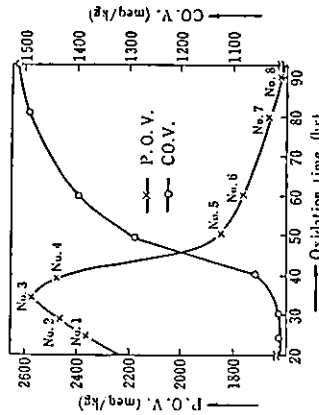


Fig-1 Oxidation of methyl linoleate Relationship between oxidation hours and P.O.V., CO.V.

2.1.2 毒性試験

前述の酸化油 No. 1-8, および对照群としてリノール酸メチルを体重 20g 程度の DA 系雄マウス 1 群 5 匹に 1日 1回 0.25 ml/ずつ stomach tube を用い 経口投与し、毒性の程度を比較した。死亡率は Table-1 のように、P.O.V. の減少時の方が高いことが明らか となった。さらに生存時間で比較してみると酸化時間の 長いものほど短時間で死亡するものが多いことがわか った。

Table-1 Toxicity test of oxidized methyl linoleate. Relationship between survival hours and oxidation hours

Table with 4 columns: Oxidized ester No., Total mice killed, Numbers killed within 15 hr, 36 hr, 48 hr.

Five mice were used for each group.

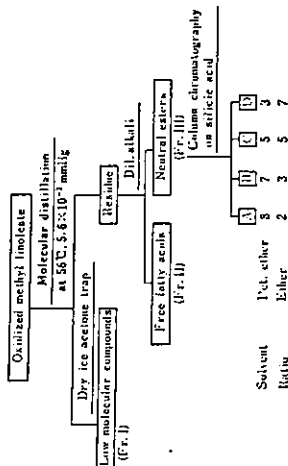


Fig-2 Fractionation of autooxidized esters.

3 自動酸化油脂の毒性区分の分離

自動酸化エステル中のいかなる成分の毒性が最も強いかを検定するため分離を試みた。すなわち、2-1.2で最も強い毒性を示した No. 8 (P.O.V., 1630, CO.V. 1530) を Fig-2 に示すように 56°C, 5.6x10^-3 mmHg で分子蒸留し、ドライアイス-アセトントラップで低分子区分 (I) を捕集した。残留区分をアルカリで処理し、遊離脂肪酸 (II) を除去し、さらに吸着カラムクロマトグラフィーにより極性の差を利用して、石油エーテル-ジエチルエーテル系で 4 区分 (III-A, III-B, III-C, III-D) に分離した。

3-2 分離区分の化学特徴

3-1 で分離した各区分の性状を推定するため、P.O.V., CO.V. および平均分子量を測定した。その結果 Table-2 に示すように、I 区分の CO.V. は約 800 と高い値を示し、低分子カルボニル化合物を主とする。また III-A 区分はリノール酸メチルドロペルオキシド単量体、III-D 区分はリノール酸二量体が主成分であると思われる。II 区分の平均分子量はリノール酸よりも大きいことが注目された。

Table-4 Fractionation of low molecular compounds (Fr. I) and the toxicity of fractionated each subfraction.

Table with 4 columns: Dry column No. and subfractions, Functional groups by IR, Staining reaction on TLC, Total mice killed.

* Saturated aldehyde ** Unsaturated aldehyde *** 2,4-Dinitrophenylhydrazine ... strong subfraction. 4-1 低分子区分 (Fr. I) の毒性

4-1 で分離した各区分のうち、III で同一能基を持つものと思われる区分は各し、Table-4 に示すように I-A, I-B, I-C, I-D, I-E, I-F とし、これら各区分の毒性を比較した。すなわち、体重 15g のマウスに 0.1 ml ずつ投与したところ Table-4 のような死亡率を示した。これより 1 分子中に -OOH 基とカルボニル基とを有すると思われる物質 (I-D) の毒性が最も強いことを認めた。I-D 区分に純きヒドロキシ・カルボニル化合物区分 (I-E), (I-F) が強い毒性を示した。おのこの区分区分と群の死亡直後の内臓を顕察すると、I-D を与えたものの胃は黒ずんだ赤色で半透明状態に変化しているのに対し、I-C 区分では胃・腸に異常な膨張が見られた。これは hex-2-en-1-al, oct-2-en-1-al を投与したものとまったく一致した症状であった。I-E は、-COOH, -OH, -COOH などの混合物であるが、この区分区分と群の内臓は著しく黄カッ色に変化していた。

4-3 I-D 区分の同定

I-D 区分の IR 図 (Fig-3) より 3450 cm^-1 の -OOH または -OH による吸収、1685 cm^-1 の共役アルデヒド、980 cm^-1 の trans 二重結合が推定された。一方 P.O.V. を測定したところ 14,138 eq/kg であった。また同区分をベンゼンにより TLC 上で展開したところ、KI-star-

ch, および 2,4-dinitrophenylhydrazine (2,4-DNPH) 陽性の単一のスポットが認められた。この区分を ZnCl2 により -OOH を -OH に還元し、2,4-DNP により 2,4-dinitrophenylhydrazone (2,4-DNPH) 誘導体とした。得られた 2,4-DNPH 誘導体を phenoxethanol impregnated Wacogel B-O 上で hexane により多重展開し、四つのスポットを得、Rf 値の大きいものより、I-D-1, I-D-2, I-D-3, I-D-4 とした。おのこのスポットをかきとり融点測定および元素分析を行なった結果、I-D-1, mp=153°C, C=53.62%, H=5.91%, N=16.60%, I-D-2, mp=145°C, C=52.09%, H=5.55%, N=17.43%, I-D-3, mp=197°C, C=48.78%, H=4.75%, N=18.59%, I-D-4, mp=171°C, C=47.10%, H=4.23%, N=20.10% であった。元素分析の結果はおのこの hydroxynonenal, hydroxyoctenal, hydroxyhexenal, hydroxypentenal に近似するものであった。またいずれのスポットも、クロホルム中の可視部吸収は 375 mμ にあった。これより二重結合は共役吸えるものと思われる。一方 I-D-2, I-D-3 の質素ベクトルを測定した。(Fig-4) I-D-2 は熱分解され、このままの形で測定不可能であったため acetate にした。I-D-3 に関しては I-D-2 と比較のため同誘導体にした。Fig-4 の上部に示した m/e=294 は hydroxyhexenal の分子基であり、m/e=276, 259 はおのこの [M-H2O]+, [M-(H2O+OH)]+ に相当するものと思われた。また m/e=57, 237 は水素の再配列およびアルデヒド炭素の C2 と C3 の開裂に基づいて生じたものと思われた。Fig-4, 中央チャートにおいて m/e=336 は hydroxyhexenal の acetate の分子基であり、276, 275, 258 はおのこの [M-CH3COOH]+, [M-CH3C(OH)]+, [M-(CH3COOH+H2O)]+, [M-(CH3C(OH))]+, [M-(CH3COOH+H2O)]+ である。Fig-4, 中下段における m/e=42, 154, 202, 246 のピークの帰属は明らかでないが、Esterbauer¹⁰⁾, Sheman¹¹⁾, Grard¹²⁾ らの方法により合成した 4-hydroxyoctenal acetate のピークと一致した。さらに、hydroxyl 基の位置を明らかにするために核磁気共鳴スペクトルを測定した (Fig-5, 6)。Fig-5 において τ=9.1 は CH2 の 3 個のプロトンに τ=8.5 は -CH2- の 2 個のプロトンに、τ=5 は -N-H- プロトンに、τ=2.3, 1.7, 1.2 は芳香環の 3 個のプロトンに、τ=1.8 は -N-CH- のプロトンに帰属されたと推定された。重水置換による NMR (Fig-5, 中段) で Fig-5 上段に見られた τ=1.3 のピークが消失したことに

より、-OH プロトンの τ 値が確認された。さらに Fig-5, 上に見られた $\tau=5.9$ のピークが、I-D-3 の acetate の誘導体の NMR (Fig-5, 下段) で $\tau=4.6$ に移動したことにより、Fig-5, 上段の $\tau=5.9$ のプロトンは -OH 基と同じ炭素に結合していることがわかった。また、acetate にすることによって、-CH₂-CH=CH- のピークの形が変わったことが観察された。これらのことから -OH 基は アルデヒド炭素隣の 4 位にあり、I-D-3 は 4-hydroxy-hex-2-en-1-ol であることが明らかとなった。Fig-6 も Fig-5 同様に帰属され、4-hydroxy-oct-2-en-1-ol, 4-hydroxy-non-2-en-1-ol であることがわかった。なお I-D-4 は量が少なく、融点測定・元素分析、UV 以外の分析ができなかったが、これらの結果からすれば、hydroxy-pentenal であると推定された。以上のことにより、I-D 区分の還元物は 4-hydroxy-2-en-1-ol であると思われるが、一方、四つのスポットの mol 比が 2.3:2.3:5.1:0.3 であり、また P.O.V. が 14.138 eq/kg であることより、I-D

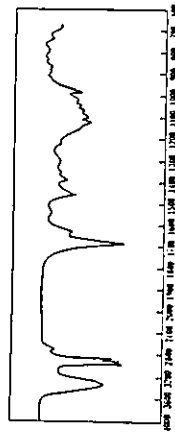


Fig-3 IR spectrum of I-D fraction.

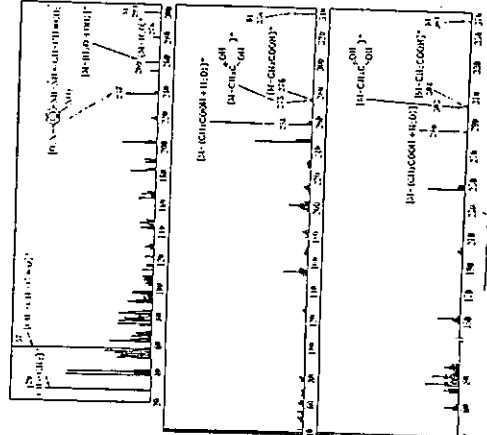


Fig-4 Mass spectra of I-D-3 (top), acetate of I-D-3 (middle) and acetate of I-D-2 (bottom).

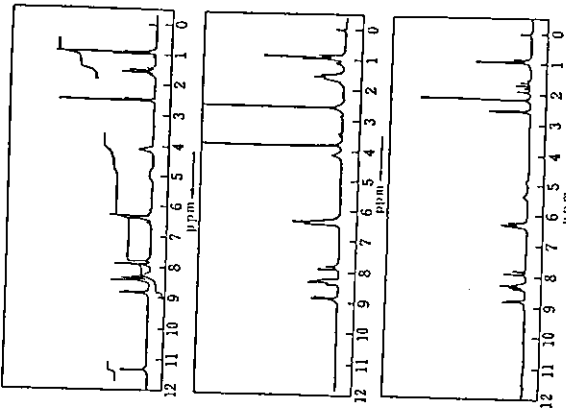


Fig-5 NMR of I-D-3 (top), DiO diluted (middle) and acetate of I-D-3 (bottom) in DMSO-d₄.

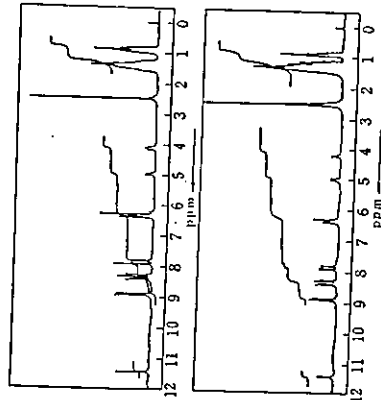


Fig-6 NMR of I-D-2 (up) and I-D-1 (down) in DMSO-d₄.

区分は炭素数 5 から 9 の 4-hydroperoxy-2-en-1-ol が主成分であることが明らかとなった。

4.4 低分子区分の毒性への寄与の程度

2.1.2 で酸化時間の長いものほどマウスに対する毒性が強く、また 3.3 で種々の酸化生成物のうちでも低分子区分の毒性の程度は全酸化油の毒性に對してどの程度のものであるかを調べるため、以下の実験を行な

た。すなわち、P.O.V. が頂点を過ぎ減少の傾向にある酸化エステルより時間を追って 3 料料を採取し、P.O.V. の大きなものより No. 1, No. 2, No. 3 とした。この 3 料料、および分子蒸留によって低分子区分を除いたものをマウスに与え、毒性の程度を調べた。その結果 Table-5 に示すように酸化時間の長いものほど低分子区分の収量が增加し、死亡率の高いこと、低分子区分除去により、生存率が回復することがわかった。これより低分子区分は P.O.V. が減少している段階の酸化油においては、その毒性に大きな影響を持つことが推測された。

Table-5 The degree of contribution of low molecular compounds.

Oxidized ester No.	P.O.V.	C.O.V.	Numbers killed**		Yield of low molecular compds. (%)
			Before M.D.*	After M.D.*	
1	1,820	1,320	0	0	0.9
2	1,621	1,532	1	0	1.1
3	421	1,709	5	1	1.8

* Molecular distillation

** Five mice were used for each test. 0.1 ml of oxidized ester was fed to mouse, weighing 15 grams.

5 考 察

自動酸化油中の有毒物質として従来から指摘された脂肪族エステル、または酸の過酸化物の毒性は、これが分解して生じる二次酸化生成物に比べるとかなり弱いのであった。また二次酸化生成物のうちでも炭素数 5~9 程度の 4-hydroperoxy-2-en-1-ol が最も強い毒性を示した。しかしながら、自動酸化油の毒性は、油自体がどの程度酸化されたものであるかにより毒性の原因となる主たる物質が異なってくる。すなわち、P.O.V. がピークに達する以前においては、従来より指摘されたヒドロペルオキシドが毒性の原因物質となり、ピークを過ぎ二次酸化生成物が増加する段階においては、低分子化合物がおもな有毒物質となる。また種々の有毒物質の量比も問題である。このように、自動酸化油の有毒成分に関しても、自動酸化の段階を知ることでない、いかなる物質が最も強い毒性を示すかの明確な示唆は、いかなる種々の成分を単一物質として取り出し、その毒性の強弱を問題にする場合には、二次酸化生成物のうちでも炭素

数 5~9 程度の 4-hydroperoxy-2-en-1-ol が最も強い毒性を示すことが明らかとなった。有毒物質の毒性発生機構に関しては、病理学的研究を必要とするが、マウスの死亡直後の内臓の症状を参照するという簡単な操作から判断すると、種々の有毒物質はおのおの異なる作用機構を有するのではないかと思われる。

6 要 約

1) リノール酸メチルの毒性は、酸化程度により、成分および量比が異なるが、一概にいかなる物質が最も強い毒性を示すとはいえないが、P.O.V. がピークに達する前においては、従来から指摘されたヒドロペルオキシドが毒性に著しく関与するものと思われた。一方 P.O.V. がピークに達し、C.O.V. が急激に上昇し始めるとヒドロペルオキシドの二次分解産物である低分子化合物が主として毒性に寄与するようになる。また低分子化合物のうちでも炭素数 5~9 程度の 4-hydroperoxy-2-en-1-ol の毒性が最も強いことを見いだした。

2) 種々の有毒物質の毒性発生のメカニズムは、マウスの死亡時の症状よりすると、異なるように思われた。(1970年7月25日受理)

文 献

- 1) 金川ら, 日本油脂, 19, 171 (1953); 20, 50, 658 (1954) 炭素と油脂, 54 (1954), J. Biochem., 41, 327 (1954); 42, 561 (1955), 東海水産報, No. 12, 1 (1955)
- 2) 土田ら, 油化学討論会, 昭和 44 年, 大阪
- 3) E. Schauenstein, J. Lipid Res., 8, 417 (1967)
- 4) P.J. O'Brien et al., Proc. Nutr. Soc., 25, 9 (1966)
- 5) R.C. McKnight et al., J. Biol. Chem., 241, 2757 (1966)
- 6) B.O. Christophersen et al., Biochem. J., 100, 95 (1966)
- 7) C. Little et al., Biochem. J., 102, 10 P (1966); 101, 13 P (1966), C. Little, Biochem. Biophys. Res. Comm., 31, 145 (1958)
- 8) P.J. O'Brien et al., Biochem. J., 103, 32 P (1967)
- 9) I.D. Desai et al., J. Lipid Res., 4, 304 (1963)
- 10) J.S. Andrews et al., J. Nutr., 70, 199 (1960)
- 11) 竹内, ビタミン, 35, 187 (1967)
- 12) R.T. Holman et al., J. Amer. Oil Chemists' Soc., 42, 702 (1965)
- 13) P. Doloulez, Biochim. Biophys. Acta, 3, 371 (1949)
- 14) H. Esterbauer, Monatshefte Für Chemie, 98, 1944 (1967)
- 15) J.C. Sheehan, J. Amer. Chem. Soc., 71, 1427 (1949)
- 16) M. Grand, Ann. de Chim., 10, 335 (1930)

8. 酸化脂質と栄養

8-1. 脂肪酸過酸化物の毒性とビタミンEの作用

衣 巻 豊 輔*

脂質過酸化物の急性毒性については広く認められているが、経口投与の場合に限ってみると、吸収されにくい点、摂取した動物が下痢やモゴレアのような症状のほか、特有な症状を示さず、死亡した動物にこれといった病理学的変化が認められぬ上、死亡をまねかれた動物が回復後後遺症を示さぬ点、ラウリン酸過酸化物など成長低下以外に病理的变化を示さぬ点などから、いわゆる急性毒性が過酸化物製造の直接作用でなく、吸収されにくい脂質の摂取による症状、あるいはビタミンや必須アミノ酸、必須脂肪酸を破壊することによる欠乏症状ではないかと考えられ、また毒性物質の本体が過酸化物製造のものでなく、2次的分解によりこれより生ずる物質によるのではないかと主張もなされている。

著者は以上の点を考えつつ、主としてリノール酸メチル過酸化物の経口投与による致死量、吸収および体内分布、リパーゼ活性の阻害などについて実験し、あわせてビタミンEの作用との関連をみたので、ここに実験結果を報告し、諸氏の御批判を願う次第である。

1. 精製度を異にする脂肪酸過酸化物の経口投与による致死量

従来発表された致死量としては、金田ら¹⁾による高度不飽和飽和メチル過酸化物のLD₅₀は体重1kg当り活性酸素として278mgであつたが、リノール酸メチル過酸化物の致死量としてOlcottら²⁾による体重100g当り1600μM(活性酸素として512mg/体重1kg)という値がある。またHolmanら³⁾は体重1kg当り活性酸素に換算して640mg程度の投与では死亡しないことを報告した。

著者は予備試験としてPOV, 5735 me/kgを精製したリノール酸メチル過酸化物を60g前後のラットに対し、活性酸素として1500~2450mg/体重1kgを1日1回3日間連続投与したが1匹も死亡しなかつた。この点精製によつて毒性が却つて減少するよう現象が観察されたので、これが脂肪酸の種類、過酸化物の精製法、動物の種類などで異なるのではないかと考え、15~20g程度のマウスに対し、製法、精製度を異にするリノール酸および高度不飽和飽和メチル過酸化物を経口投与したところTable 1のような結果が得られた。すなわち致死量は精製度の種類、精製度などによつて異なり、単に活性酸素量のみで致死量を規定できなかつた。製法または精製度を異にする過酸化物の毒性が異なる点は、補正率により過酸化物のアスコルビン酸酵素阻害および経口毒性の試験結果とも一致しており、過酸化物の種類および製造と毒性の関係は今後なお詳細に検討する必要がある。

2. リノール酸過酸化物の吸収および体内分布

Andrewsら⁴⁾はリンパ液自体は過酸化物を破壊しないが、経口投与でリンパ液中に過酸化物が見出された例は25例中1例に過ぎず、しかも共役シエンの存在が認められるところより過酸化物は2次分解物として吸収されるのではないかとし、Nishidaら⁵⁾もほぼ同様な現象を観察した。またGLAVINDら⁶⁾は過酸化物がリンパ液でなく胆汁または解離パーゼにより破壊されることにより、Holmanら³⁾は過酸化物の毒性が経口投与より腹腔内注射の方がはるかに強く現われることにより、過酸化物自体は吸収されず腸壁などで破壊されるとした。Ducoulozら⁷⁾も経口的に摂取された過酸化物がネズミの体腔に現われず、微量が糞中に見出されるとのことより研究を進め、同じような結論に到達した。一方PATESHKO⁸⁾は過酸化物を多量に含むマウスと与えたネズミでは肝臓および腎臓に高度の蓄積が見られること、脳には過酸化物の見出しられぬことなどを報告している。

* 東海区水産研究所 (Tokai Regional Fisheries Research Laboratory, Nachidoki, Chuo-ku, Tokyo)

Table 1. Relation between the oral lethality of different hydroperoxides in mice and the dose on the basis of active oxygen.

Sample tested Kind	POV (me/kg)	Dose on the basis of active oxygen (mg/kg)			Lethality (%)	Weight ratio to body wt.			No. of mice killed of shock
		Heart (%)	Liver (%)	Kidney (%)		Heart (%)	Liver (%)	Kidney (%)	
Methyl polyenoate hydro-peroxide* (Me. fr.)	3811	811	5.65	1.70	100	1.06	5.65	1.70	2 1
		545	5.74	1.83	80	0.87	5.74	1.83	
		283	6.88	1.84	0	0.51	6.88	1.84	
		143	7.69	1.99	0	0.61	7.69	1.99	
Methyl linoleate hydro-peroxide** (Me. fr.)	4656	795	6.17	2.06	80	1.13	6.17	2.06	2 1
		528	7.61	2.25	40	0.82	7.61	2.25	
		261	5.86	1.52	0	0.37	5.86	1.52	
		150	5.70	1.64	0	0.54	5.70	1.64	
Methyl linoleate hydro-peroxide** (Petr. et. fr.)	2120	1505	6.87	1.99	25	0.67	6.87	1.99	1
		1131	6.28	1.86	50	0.61	6.28	1.86	
		754	6.22	1.75	0	0.49	6.22	1.75	
Methyl polyenoate hydro-peroxide prepd. by thin layer oxidation.	1120	795	6.66	1.91	25	0.73	6.66	1.91	1
		580	7.02	1.90	25	0.54	7.02	1.90	
		387	6.23	1.51	0	0.56	6.23	1.51	
Methyl linoleate (Control)	0	0.2 ml	6.93	1.80	0	0.43	6.93	1.80	
		0.3 ml	7.03	1.86	0	0.55	7.03	1.86	
		0.4 ml	6.57	1.75	0	0.66	6.57	1.75	

* Methanol fraction in the chromatographic purification⁹⁾ of hydroperoxides of methyl polyenoate concentrate prepared from squid liver oil fatty acids.

** Methanol and petroleum ether fractions in the chromatographic purification⁹⁾ of methyl linoleate hydroperoxide.

⁹⁾ KOKATNUR et al., *Anal. Biochem.* 12, 325 (1965).

著者は認識したリノール酸より調製した過酸化物を投与すれば、少くとも過酸化物由来する物質の吸収、分布がみられると考え次の実験を行なった。すなわち、1の位置を¹⁴Cで標識したリノール酸よりリノール酸メチル過酸化物を作り、さらにタクロマトグラフィーで精製したものを試料とした。このほか、この試料の一部をN₂ガス中で100°Cに加熱し、過酸化物を分解した試料を調製した。つぎに、これらの試料をラットに胃管をもつて、毎日1回、3日間経口投与し、1日後ラットを殺し、体各部より脂質を抽出し、放射能を測定し、放射能の体内分布を見た。その結果はTable 2に示すとおりで、対照に比し、過酸化物は吸収が悪く、大部分が胆汁液中に見出され、ついで消化器に分布していた。また加熱分解物は過酸化物に比しPOVが低く過酸化物製造を殆んど有しないと考えられるのに放射能分布は過酸化物の分布にきわめて類似していた。このことより見ると過酸化物はそのまま吸収されるのではなく、2次分解物として吸収されると考えよいように思われる。

この際、ビタミンEをあらかじめ飼料に混合して与えておくと、過酸化物および加熱分解物の吸収および分布を変える作用を示した。すなわちTable 3に示すとおり、ビタミンEとしてDL-α-トコフェロール(遊離型)またはDL-α-トコフェロール(エステル型)を飼料1kg中5g、フラビン24mgを加えた飼料で3日間ラットを飼育してから、標識リノール酸メチル過酸化物または加熱分解物を投与した後の放射能分布と回収率を見るとTable 3のような結果が得られた。過酸化物および加熱分解物に対照に比し、