

3.2-1 水

食品中の水分が脂肪の酸化に与える影響については、たとえば小麦粉は水分 10~12% の正常水分のとき最も酸化されにくく、2% のときは酸化が速いし、クラッカーは 5~6% より 1% の方が酸化が速い。すなわち穀物は低水分のとき酸化が速いが、反対に乾燥卵、粉乳などは水分が多いと保存性は悪くなる。

すでに述べたように揚げめんの油揚げ処理は脱水が目的であって、油分の付加と温度による成分の変性という要素を一応除けば普通のオーブン乾燥に比べて乾燥時間が非常に短く、急速冷凍を必要とする凍結乾燥食品に性質上似ている点が多いのではないかと考えられる。

Koch¹¹⁾ の総説中凍結食品の水分と脂肪酸化の関係はこの意味でさわめて示唆に富むと思われるので、これを参考にして述べてみたい。

水分は脂肪酸化阻上に重要な要素と考えられる。Salwin¹²⁾ によれば固体表面へのガス吸着に関する Brunauer-Emmett-Teller の理論に基づく吸着等温線 (moisture-sorption-isotherm) の検討により、特に安定性のよい水分は大抵の食品について、吸着水の単分子層によって代表される量に近似してあり、すなわち B.E.T. 値は、温度と蒸気圧の関係により変動はあるが、食品によりそれぞれ異なる値を示す。

凍結食品における B.E.T. 値 (水分%) はたとえばキンスープ 1.68%、クラッカー 4.23%、鳥肉 5.48%、牛ひき肉 6.19% などとこれら水分値がすなわち脂肪酸化に対する安定水分以下になる。

水分が B.E.T. 値以下になると脂肪の酸化速度は急激に増加し、P.O.V. の増加が速く、また B.E.T. 値以上になると FFA の増加が速くなる。

このような水分の脂肪酸化阻上効果については単層の水分が食品の全表面にわたってその影響を及ぼす一種の不連続相を形成するものと考え、また、その操作についてはおそろく水素結合によって結合した水が、多分酸素の吸着を直接または間接表面で排除するあるいは空隙の空気を配位により触媒効果を失わせて酸素との反応を防ぐものと考えられている。

低水分域における酸素の吸着については、たとえばバレイショデンプンおよび凍結牛肉につきポロログラフで吸着分子酸素を測定した場合 B.E.T. 値より高い水分のときは酸素吸着は非常に低く水分の変化に影響されない。ところが B.E.T. 値以下の水分になると急に酸素吸着は増加する。この酸素吸着は温度の上昇によって水分を再吸着させても感換できない。以上のような意味で水分は少なくともある程度は酸素の吸着を妨げる効果に

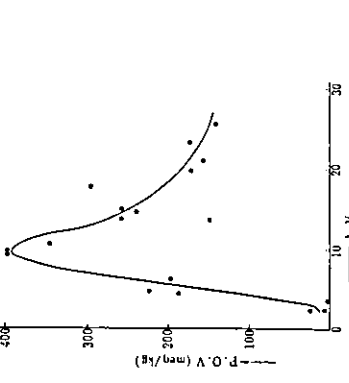


図1 揚げめんの脂肪の A.V. と P.O.V. の関係
と図1のようになるが本例においては必ずしも経時酸化の条件は同一ではないけれども、P.O.V. の増加は A.V. を除けば大体 A.V. 10 までであってそれ以後は A.V. の増加に伴い P.O.V. は減少している。当然のことであるがヒドロパーオキシドの生成と分解の平衡がこの点を境として P.O.V. の上昇から下降へと移ったことを示すものであるが、さきに表-2 に掲げた不良品における A.V. と P.O.V. の関係はこの例からもうなすけるものである。

つきに揚油に植物油を用いたときと動物油脂を用いたときの保存性の比較を兼ねて、40°C 恒温、暗所で行った保存試験例は表-7 のような結果を示した。

表-7 米油と豚油との揚げめんの脂肪の経時変化の比較

日	米油		豚油	
	A.V.	P.O.V.	A.V.	P.O.V.
0	0.58	0.57	0.57	0.69
5	10.6	23.0	58.8	73.7
10	0.92	1.69	0.86	1.54
15	11.4	11.1	13.2	16.4
20	0.34	0.38	0.37	0.43
25	4.58	4.18	6.03	6.71
30	0.61	0.48	0.52	0.59
	5.34	4.49	6.38	6.53

温度: 40°C, P.O.V. (meq/kg)

傾向としては開封の場合 A.V. の変化はほとんどないが、P.O.V. は米油において当初の 10 から 100 近くまで上昇しているのに豚油はそれほど上がらないのは脂肪組成の差にも関係があると思われる。これに対して密封状態のままのものも阿音の差がほとんどみられない。したがって普通に商品形で保存した場合脂質ではかなり安定であるといえよう。

3.2 成分の影響

食品の成分や性状が保存性すなわち脂肪の酸化に影響を及ぼすことはよく知られており、揚げ物については本田¹³⁾ の総説中にも述べられている。しかし即席揚げめんについてはおもろくデーターがないので、想定される諸条件を考慮してほかの食品についての報告などを基にして水分および旨味成分 (味付け用味液の成分) の影響を考

よって脂肪の酸化に影響を与えると考えられるというのである。

揚げめんにおいては脂肪酸化阻上に効果的な最適水分値または安定水分域は、実験によらなければわからないけれども、市販品の水分範囲は通常 3~8% であり (製造後は推定 2~3%)、その多くは 4~7% に納まるもので、おそろく低水分のための酸化促進は考慮しなくともよく、むしろ低水分の悪い場合の高水分域における加水分解的酸化の方が問題となるように思われる。ただし必要以上に水分を低くすることは B.E.T. 理論に従えば当然避けるべきであらう。

3.2-2 付味成分

揚げめんの中で蒸した後味液に浸せき (または漬物など) から油揚げを行ないわゆる味付けめんの場合、味液成分中のあるものが油の黄色度や劣化度に影響する可能性のあることはすでに述べてきたが、保存性に対してはどのような影響があるか考えてみたい。

タンパク、アミノ酸などの窒素化合物については、酸敗度の高い油脂は窒素含量も多い¹⁴⁾ という点からみれば保存性を悪くすると考えられるが、一方適量の窒素化合物はそのほかの条件によってはかえって油の安定性に寄与するという報告¹⁵⁾ もある。

揚げめんの別添えの著者による成分分析の結果は表-8 のとおりで、2例を除き粗タンパクとして 10~12% 程度で製品間に大きな差はない。味付けめんの場合も原料および揚げの条件を大同小異とみて製品の油脂中に含まれる窒素化合物の量もまた製品による差はあまりないものと考えられる。

表-8 揚げめん別添えの成分

原料	水分 (%)	タンパク (%)	脂質 (%)	窒素 (%)	塩 (%)	水分 (%)	塩 (%)
a	5.70	7.60	1.87	39.83	0.50	44.50	38.95
b	1.55	11.12	1.91	24.22	0	61.20	58.00
c	3.34	11.71	5.01	37.15	0	42.78	—
d	16.20	5.40	5.49	50.01	0.60	28.00	25.21
e	17.52	11.86	10.58	14.40	0	45.09	42.12
f	17.62	12.07	10.58	14.81	0	45.82	—
g	2.54	10.93	4.83	31.33	0.03	50.34	—
h	1.96	11.09	4.96	28.47	0.03	53.59	47.78
i	1.99	10.18	8.95	8.46	0	70.40	—
j	1.74	15.65	4.42	19.47	0	58.72	—
k	1.82	10.63	3.21	15.90	0	68.34	61.63

この油脂中の窒素化合物が揚げめんの脂質の酸化を促進するが防止するかどうかは無関係であるかは今後の実験によって決まる興味深い問題であると考ええる。

ここに一つの示唆として、食品ではないが、Olcott¹⁶⁾ は水産物の酸化に關する総説中でいわゆる "Curing" について魚物の酸化は低温の方が起こりやすく乾燥温度を上げることにによりある程度の安定性が得られるという Banks の報告があり、また 90~110°C で 2 hr 加熱す

ることによって同様の効果がありしかも加熱は蒸煎よりも酸煎の方が安定性はよく、その理由として加熱中になんらかの酸化性物質が生成するのではないかと Lee の報告もあるが、事実非常に強力な酸化剤が Evans らあるいは Cooney らによってアミンと種類との結合によって合成されていると述べていることを付け加えたい。

そのほか香辛料の中にはシネルギストを含めて抗酸化性を有するものがある¹⁷⁾ といわれているが、その効果も同時に揚げめんのフライ条件でこれを保持できるか否かに問題が残る。

なお無糖成分は表-8 で明らかになように大部分食塩であってこれは揚げめんの酸化に水分との関係においてある程度関係があるとみられ¹⁸⁾、またスープ原料の肉エキスを由来する血液の分解物を含めた数はその多少によってやはり脂肪酸化に大いに関係がある¹⁹⁾ とみるのが至当である。

3.3 包装

即席めんの包装は現在すべてフィルム包装形態であるが、材料はポリセロのラミネートが大部分であるが、徳用袋などには単体ポリエチレンその他を用いたものもある。普通のポリセロは高温多湿条件になると酸害透過性が急増する性質があるが、この欠点を改良して塩化ビニリデンコートセラロファンが、この欠点を改良して塩化ビニリデンコートセラロファンにも透過性もよいものが出現している²⁰⁾。

油脂そのものをフィルム包装した場合の保存試験では透過性の大小によってかなり P.O.V. の上昇速度に差がある²¹⁾ けれども、揚げめんの脂肪酸化に対しては防湿性さえあればこの種フィルムの透過性はそれほど大きな要因ではなく、むしろ光線の、それも紫外線より可視部の影響が非常に大きいように思われる。これについてデータはいまだ確証の段階にないが、著者らの予備的実験でもほぼ確かめることができた。

光線の波長については 490~580 mμ の緑色光は酸化を阻止するが 470 mμ 以下の紫外線は酸化を促進するという説²²⁾ もあるが、これは照射エネルギー量とも関係があり、実際問題として一般に食品は壁外に置かれることはほとんどない、また今日では店頭で直射日光にさらされる機会も少なくなってきたので、紫外線よりむしろ 450~550 mμ 付近の可視光線による影響の方が大きい²³⁾ と考えてよいのではなからうか。

著者らの実験でも紫外線防止加工をしたフィルムでは白色ケイ光灯下における脂肪の酸化防止効果はほとんどないが、濃い赤色のフィルムは明らかに効果があった。しかし袋の内容物の色が見えないのは商品として好ましくないものでフィルムを着色または印刷する場合は一部分

を無色に抜いて印刷するというような手段によらざるを得ない。

ともかく即席揚げめんの包装と店頭における陳列販売の方式は経路上の關係もあって簡単に解決できないだけに品質の酸化に對して非常に大きな問題である。

なお揚げめんに限らないうが、油脂および油脂食品の光線による劣化試験用として、ケイ光灯を使用した光線照射試験器が本誌により紹介されている。

終 わ り に

以上即席揚げめんの油脂酸化について、総論とまでゆかないが、その問題点のおもなものである。このほか油揚げの材料などに関連する金属の影響あるいは揚げ機の構造と揚油の空気酸化または加水分解の問題など製造に関する問題も多くあると思われるが、製造の実態に詳しくないもので一般論になるおそれもあり、ここでは省いた。

なお揚げめんの油脂の酸化に伴う栄養価の損失、さらには一時問題となった中野などに關しては著者の受持ち外でもあり詳細の事情から触れぬことにした。

(昭和40年10月5日受理)

水産物における油脂の酸化とその防止

外 山 健 三

東京水産大学(東京都港区港南4丁目)

Problems Arising from the Oil Oxidation in the Marine Products and its Prevention

Kenzo TOYAMA

Tokyo University of Fisheries (Kōnan-4, Minato-ku, Tokyo)

油脂の酸化に基づく水産物の変敗現象は古くから「油揚げ」の名称で知られており、その防止は新敗ともにも水産業界における重要な課題とされている。もともと水産動物においては、高度不飽和脂肪酸の多い不安定な油脂が含まれており、そのうえ自動酸化を促進する色素(chemoglobin)、筋肉色素(myoglobin)、酵素などが含まれている。したがってこのような水産動物を原料とする水産加工品が、貯蔵中ばかりでなく製造加工過程においてさえ、油脂の酸化による問題を起しやすうこととはまったく当然といえよう。

近年に至って、変敗機構の解明、処理技術の改良、強力な酸化防止剤の発明などが急速に進展し、その結果このような変敗現象の防止もようやく実現できるようになってきたが、本稿ではこれらに關する問題点をできるだけ範囲にわたって簡単に解説するように努めた。

文 献

- 1) 熊沢, 油化学, 9, 380 (1960)
- 2) J.E. Magoffin, R.W. Bentz, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 26, 687 (1949)
- 3) 鹿本, 栄養と食糧, 13, 82 (1964)
- 4) 中村, 富田, 油化学, 7, 293 (1958)
- 5) 木田, 油化学, 12, 444 (1963)
- 6) 鹿本, 油化学, 13, 631 (1964)
- 7) 鹿本, 向井, 食品工業, 11, 97 (1964)
- 8) 鹿本, 栄養と食糧, 15, 221 (1966)
- 9) 鹿本, 栄養と食糧, 15, 382 (1966)
- 10) 鹿本, 向井, 栄養と食糧, 16, 425 (1963)
- 11) B. Lowe, "Experimental Cookery, 邦訳", p. 636-7 (1964) 築田啓祐
- 12) R.B. Koch, "Lipids and their Oxidation, Symposium on Foods", p. 231 (1962) AVI, Westpoint, Conn.
- 13) H. Salwin, *Food Technol.*, 13, 584 (1959)
- 14) S.A. Saleter, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 24, 359 (1949)
- 15) 鹿本, 加茂, 栄養と食糧, 16, 510 (1963)
- 16) H.S. Olcott, "Lipids and their Oxidation, Symposium on Foods", p. 173 (1962) AVI, Westpoint, Conn.
- 17) I. Chang, B.M. Watts, *Food Research*, 15, 313 (1950)
- 18) 小松, *Japan Food Science*, 4, 6, 48 (1965)
- 19) 鈴木, *Japan Food Science*, 4, 9, 40 (1965)
- 20) 林, 食品工業, 4, 6, 29 (1965)



ル区分が12%にすぎないこと、また自動酸化させたオレイン酸では酸性カルボン化合物がアンモニアで暗カッ色となり、しかも蒸留処理で脱色しないこと、酸化による着色成分の母体となるのは、油脂の自動酸化により生成したカルボン化合物であろうと考えられ、脂肪酸とアルデヒド、ケトン、半アルデヒド、不飽和アルデヒドの代表的なものを運んでモデル実験により検討し、それがC₁₈以上の半アルデヒドであると認められた。また、実際にオレイン酸、リノール酸、イソシテレン酸の半アルデヒドの存在を確認したり、これによって群中の魚油の変色(油焼け)が、その酸化により生成したカルボン化合物に、第二次因子として魚肉中の揮発性塩基性窒素化合物が作用してカッ色の樹脂を生ずる反応に負うところがすこぶる大きいという結論を提出した。

ところで油脂含有量の少ない魚肉の変色現象として重要視されているアミノカルボン反応(Maillard反応)は、魚肉中の還元糖とアミノ酸あるいはタンパク質とが反応してカッ色を呈する現象であるが、最近その一部に、油脂の酸化によって生成したカルボン化合物がタンパク質と作用して変色する形式のものも問題となっている。これがいわゆる Maillard 反応と異なる点は油脂の自動酸化が関与する点であり、魚肉の油焼けによる変色機構の主要な部分と考えられる。大谷ら¹⁷⁾は油焼けに関する初期の研究で、純粋のカゼインと酸化油についてこの現象を認めているが、近年になって Tappel¹⁸⁾ はリノール酸の酸化によって生じたアルデヒドがタンパク質の活性アミノ基と結合して、比較的稳定なカッ色の複合体を形成することを認め、Narayan¹⁹⁾ は酸化したリノール酸と卵アルブミンとが水素結合によって安定なカッ色の複合体を形成することを報告している。また、Venolia²⁰⁾ は卵アルブミンの存在下における酸化魚油の重合による変色機構について検討した。小泉ら²¹⁾ は、このような変色が実際に水産物においても発生することを立証するため、脂質、エキス分、還元糖を除去した乾燥ヒラメ肉にアルデヒドを添加し、29°Cに放置したときの変色を検討したところ、油脂の自動酸化生成物として確認されているアセトアルデヒド、クロトアルデヒドが著しいカッ変色を起すことを認めた。一方豊水²²⁾ は、酸化イカ肝油メチルエステルと卵タンパクが、37°C 3hr で複合体を形成するのに対して、未酸化イカ肝油のメチルエステルでは複合体を形成しないこと、卵タンパクの代わりにペプトンを使用すると複合体の収率が悪く、タンパク質の加水分解後は複合体をまったく形成しないことを認めた。また豊安ら²³⁾ は、肉エキスと卵アルブミンを添加したペプトン培地にイカ肝油メチルエステルを添加して細菌を培養したときの変色を検討し、細菌の増殖が変色を促進す

ことを認め、それが、揮発性塩基性窒素の生成によるものではなく、魚油に對する酸化促進の結果であり、細菌による揮発性塩基性窒素が存在しなくとも変色が起こることを認めている。なお、豊水²⁴⁾ は以上のような複合体の形成がタンパク質と不飽和カルボニルの結合と、不飽和カルボンと酸化油の結合の2種類の結合による異相形成反応によって行なわれることを想定している。最近 Narayan¹⁹⁾ は、油脂、脂肪酸、不飽和カルボン、温度、反応時間、濃度などの複合形成条件を追究し、基質の種類による反応性の差異や、最適条件を確認した²⁵⁾ が、さらに複合体の形成にはケトン基、エポキシ基が重要な役割を演じ、水酸基やヒドロパーオキシド基の反応性はきわめて少ないことを報告している²⁶⁾。

油脂の酸化が関与する水産物の変色には、以上のほかかつおぶしの灰白色化があげられる。業者はこれを「しらた」と呼んでいるが、その原因については小泉ら²⁷⁾ はかつおぶしが貯蔵中に乾燥し、表面の脂肪組織から酸化した油が内部に侵入し、過酸化油によって筋肉色素が破壊されるものと推定している。

2. 油脂の酸化によるフィッシュミールの発熱

最近飼料として広く使用されているフィッシュミールは、魚を蒸熟、圧搾、乾燥、粉碎して製造されるが、(1)原料として一時期に多量に使用された魚(したがって成熟した油脂含有量の多い魚)が使われる機会が多い。(2)圧搾によって不飽和脂肪酸の多い油脂が魚カス(粕)中に残される。(3)製造にさいしての加熱が激しい。(4)形状が粉末であるから空気との接触が多い。などの理由で当然油脂の酸化が他の水産加工品よりも激しいと考えられる。なかでも、脂肪含有量の多いイワシ、ニシン、サンマなどを原料とするブラウミンミールは、魚肉中に脂肪の少ないタラ、カレイ類を原料とするホワイトミールよりも酸化による被害が大きいのはいままでである。

フィッシュミールは飼料として使われるので、その油脂が酸化すると、過酸化物の毒性²⁸⁾、消化率や飼料効果の低下²⁹⁾など品質の低下が問題となり、その防止法が最近しばしば取り上げられている³⁰⁾が、それ以前の重要な問題として、フィッシュミールの発熱について簡単に述べることとする。

ミールの発熱は乾燥後から急激に起こり³¹⁾ 6~12hr で温度が30~50°Cも上昇することがある。燃焼点以下の温度で発熱が持続されると、ミールはだいに暗カッ色となって固化し、ついには炭化してしまふが放熱の悪い条件下では発火するので、船舶によるミールの輸送については特に注意が必要とされてきた³²⁾。

このような発熱の原因は微生物によることともまれには

65) C.H. Lea et al., *J. Sci. Food Agric.*, 10, 537 (1959)
 66) E.H. Tressmer et al., *U.S.*, 2, 973, 381 (1961)
 67) H.D. Royce, *Oil & Soap*, 10, 123 (1933)
 68) W.G. Brickford et al., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 31, 91 (1954)
 69) P. Budowski, *J. Am. Chemists' Soc.*, 77, 264 (1955)
 70) ジェームス, *フーネスト, ハーフウィック*, 特許公報 36-11117
 71) D. McHale et al., *Chem. & Industry*, 11, 982 (1963)
 72) D. G.H. Daniels, *Chem. & Industry*, 12, 2058 (1964)
 73) 徳理, 石化, 23, 736 (1965)
 74) M.F. Zieny et al., *U.S.*, 2, 967, 775
 75) 内藤, 特許公報 36-19317
 76) W.T. Struckey, *Food Tech.*, 15, 503 (1961)
 77) D.H. Kim et al., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 39, 150 (1962)
 78) K. Taulfel et al., *Fette-Seifen Ansrichmittel*, 65, 260 (1964)
 79) J. Pokorny et al., *Oddil Fak Pourvinaireste Technol.*, 1951, 5 (3) 11-18 (1960); *C.A.*, 1011 e
 80) *U.S.*, 3, 145, 176
 81) 特許公報 40-10969
 82) R. Marcuse, *Fette-Seifen Ansrichmittel*, 63, 547-549 (1961)
 83) R.W.H. Chard, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 41, 780

(1964)
 84) R. Marcuse *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 39, 97 (1962)
 85) E. Becker, *Fette-Seifen Ansrichmittel*, 59, 599 (1957)
 86) Brit., 470, 573
 87) 木原, "食品工業", 4, No. 10, 11 (1961)
 88) 吉重, 油化学, 7, 291 (1958)
 89) G. Krenger, *Seifen Öle Fette Wachs*, 82, 355 (1956)
 90) 益山, 油化学, 13, 533 (1964)
 91) J.W. Copenhaver, *U.S.*, 3, 004, 048
 92) 太田, 油化学, 17, 436 (1963)
 93) 木田, 油化学, 12, 409 (1963)
 94) 太田, 油化学, 13, 210, 264, 269, 328, 471, 505, 651 (1964)
 95) 梶沢, 油化学, 13, 537 (1964)
 96) G.T. Carlini et al., *Food Technol.*, 1, 161 (1954)
 97) 津本, 油化学, 10, 464 (1961)
 98) 日下, 特許公報 40-18024
 99) H.E. Robinson et al., *Oil & Soap*, 17, 208 (1940)
 100) 佐々木, "第一工業調査誌", 397, 66 (昭 38)
 101) J.B. Martin et al., *U.S.*, 2, 634, 213
 102) E.M. Deck, "環状物中の疎水性基について", 日本大豆シヤム (1964)
 103) V.K. Babayan, *U.S.*, 2, 998, 319
 104) 樋口, 染工学雑誌, 7, 93 (1965)

統 計

昭和 39 年 油脂加工工場油脂製品用途別消費費

品 目	分 解	セ ッ ケ ン 用	別 画 流 注 用	そ の 他	合 計
			ア ル コ ー ル 用		
精 化 油	28,807	4,381	1,644	53,959	88,791
5% 油	14,770	26,391	2,791	7,693	51,645
油 サ イ	12,177	6,082	—	452	18,711
製 造 セ ッ ケ ン	1,566	5,717	556	376	8,195

昭和 39 年 塗料, 印刷インキ用油脂消費費

品 目	塗 料 用	印 刷 イ ン キ 用
7 マ ニ 油	19,816	7,454
キ リ 油	3,102	843
大 豆 油	2,461	—
そ の 他 油	10,720	2,561
合 計	36,099	10,858

(日本油脂工業年報) (野 中 正 元)

食用油脂の酸化と栄養価

秋 谷 年 見

農林省養蚕研究所 (東京都江東区国町 2)

Oxidation of Edible Oils and their Nutritive Value

Toshimi AKIYA

Food Research Institute (2, Hamazono-cho, Kōtō-ku, Tokyo)

1 ま え が き

油脂工業における油脂の用途を大きく分けると、食用と工業用になる。そのうち、食用が約 60% を占めていゝる。このことは、油脂工業において食用油脂が占める比重が高いことを示している。また、人が日常摂取している油脂と肉や卵や乳製品などの食品に含まれているような“目にみえない油脂”に大別することができる。日本人の油脂摂取量はひとり 1 日 24.7g であるという。日本にはこの阿香を合計した数値であり、食用油脂の摂取量は 18.5g である”というときは前者のみの数値である。つまり、総摂取油脂の約 75% を“目にみえない油脂”でとっているわけである。

油脂が食用に用いられるのは、その栄養的意義のためである。単位 8 当たりのカロリーが 9 とタンパク質やビタミン質の 2 倍以上もあり、脂溶性ビタミンや必須(須)脂肪酸の給源となり、タンパク質の節約効果もある。加えて、繊維や緑から内蔵器官を守る作用も持っている。つまり、食品の風味や組織を改善して食欲を増進させるといった間接的な効果も持っている。このように、油脂の持つ栄養的意義は大きい。

Swift の一派はネズミにカロリーの多い食料(餌)を与え、そのカロリーの割合を構成している油脂、タンパク質、デンプン質の割合を変えて生体試験を行なったところ、油脂に由来するカロリーの割合が多いほど生長がすみやかであり、また初産試験を行なったところ、死亡に至るまでの日数が長かった。このことは、かりに油脂は体内で合成されるから不可欠ではないという説を認めるとしても、油脂を含んだ食料は動物の生長にすぐれた効果があり、寿命を伸ばす作用があるということになる。このために、世界の先進国といわれる国や、ヨーロッパなどでは油脂の摂取量はわが国よりもはるかに多い。

油脂はこのように栄養的意義の高い食品であるが、酸化による変質を受けやすいという欠点がある。デンプン質の場合には、微生物による変質ということを除けば、たとえ一年を経過してもそれほど大きい栄養的損失はない。

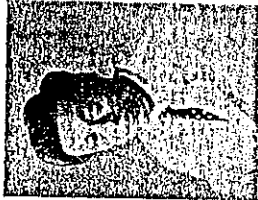
いゝが、油脂の場合には、酸化による栄養的損失を問題に下すばかりでない。酸化した油脂は、カロリーの値が低下するばかりでなく、しばしば、下痢などの中毒症状を示し、ホズミの実験では死に至ることもまれではない。したがって油脂が高い栄養価を示すためには、変質を受けていないことが前提条件なのである。油脂の変質は、“目にみえない油脂”でも“目にみえない油脂”でも起こりうる。それにもかかわらず、一般の消費者は油脂の変質に関心がない。なかには変質した油脂の示す性質を油脂固有の性質のように誤認している人もいゝる。

油脂本来の栄養価については、いままでかなりの研究が現われている。この問題に関しては、過去 5 年間に本誌に現われた総説を拾ってみても、安田の油脂の栄養的“問題”、金田のコレステリン代謝に及ぼす脂肪の影響”、益田の油脂の栄養価に関する最近の“問題”、松尾の油脂の加熱による変質”や、外国の著名者として Kummerow の油脂と栄養”、Perkins の加熱油に起る栄養的変化”、Rice の強炭に加熱した油脂の栄養的評価”などがある。したがって、油脂の栄養についてはいゝなり知られているわけであるが、食用油脂が酸化を受けた場合、栄養価がどう変化するのかを最近の報文や著者の実験を中心にして述べてみたいと思ふ。

2 自動酸化油の栄養価

“目にみえない油脂”の自動酸化の機構については、最近ではフリーラジカルの生成に始まる連鎖反応説が定説化された。その結果、一次安定生産物としてドロペーオキシンがでる。“目にみえない油脂”の自動酸化の機構については、はなはだ複雑である。上記の理論を拡張適用して蓋しつかないといふべき点があり、最近の現段階では研究がまよについていたばかりで、今後の発表を待つところが大い。

そこで、この項の自動酸化油の栄養価ということも、主として“目にみえない油脂”を中心に記述したい。また自動酸化の程度を現わす語句、“過酸化物質”とい



う従来から用いられている術語を使用するが、実際には過酸化物質(パーオキシド)とヒドロパーオキシドを厳密に区別しているわけではなく、両者を含めて広義に用いていることを、初めにことわっておきたい。

2-1 自動酸化油は毒性を示す
Barnesら¹⁸⁾は自動酸化油はビタミンA破壊作用があることを1948年に報告している。金田は従来魚油は毒性があることが知られていたが、新鮮な魚肉には魚油を含んでいないにもかかわらず、あぶらが多いほど美味であり、しかも中毒したりすることのないのに不審をいだき、魚油の栄養価を再検討した。その結果、新鮮な魚油は植物油と同じくらいに栄養があるのに、自動酸化を受けた魚油ではネズミが成長せず、死亡してしまうことを知った。また、ヨウ化カリウム溶液で過酸化油を除くとネズミは正常に生長することから、自動酸化油は毒性があることが判明した。この自動酸化油の毒性については、松屋¹⁹⁾やそのほか多くの研究者が確認している。

2-2 酸化の程度と栄養価
金田が自動酸化油の毒性の試験に用いた試験油はP.O.V.が485エあり、尿薬分別で分離した毒性区分のP.O.V.は1,585エであった。このように酸化に酸化を受けた油が人の口にはいらないという事は、まず考えられない。しかし、実際の立場からいえば、どのくらい酸化を受けた油をどのくらい食べれば中毒症状を示すかという事を明らかにしておく必要がある。

Andrewsら²⁰⁾は大豆油に酸化傾向および無酸化を触媒として加え、60°Cで通気して、P.O.V.が100, 400, 800, 1200の酸化大豆油を調製した。この試験油を20%または15%添加し、ネズミの生長試験を行った。その結果は図1の上段で、P.O.V.が100の試験油

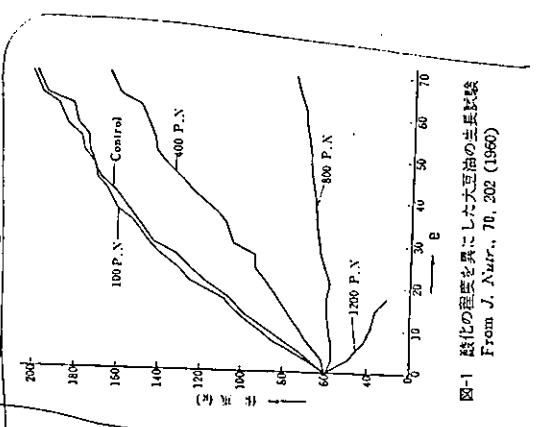


図1 酸化の程度を異にした大豆油の生長試験
From J. Nutr., 70, 202 (1960)

では、ネズミはほとんど対照の大豆油と同じくらい生長するが、400になると生長はかなり劣り、800では生長を停止し、1,200では死亡することを明らかにした。著者もP.O.V.が10, 110, 180, 390の大豆油および180のナタネ油を調製し、ネズミの生長試験を行なったが、P.O.V.が10の試験油ではネズミは順調に生長したのに反し、P.O.V.180の試験油ではかなりの体重低下を示し、110のものでも対照より体重がいくぶん劣っていた²¹⁾。

金田²²⁾はマウスの経口投与によりLD₅₀を求めたが、その結果は約300mg total peroxide O₂/kgだといっている。これらの結果から、P.O.V.が小さくなるほど栄養価は低下し、極端になると死亡する。しかし、P.O.V.が100までくらくらいでは、ネズミの生長は対照より多少遅れる程度であるが、²³⁾も、ドイツでは安全感度を大きく見込んでP.O.V.が10以上の自動酸化油は食用に用いないという話もある。

2-3 通気量と栄養価
前項で述べたように、自動酸化油はP.O.V.が大きいほど栄養価が劣り、毒性を呈する。自動酸化の程度は通気の影響を受けられる。Polingら²⁴⁾は、3,000gの試験油を60°Cに保ち、450 ml/minの割合で通気し、24 hrごとに試験油を採取し、ネズミの生長試験を行なった。この試験油のP.O.V.は6日目から上昇を始めて、19日目まで1,135というmax.を呈し、その後減少し始めて、29日目には400になった。生長試験の結果は16日目までの試験油ではそれほど低下しなかったが、17日目までの試験油から低下を始め、29日目の試験油では10%致死率で1/3が20日致死率で2/3が死亡した。16日目の試験油のP.O.V.は305で、この酸化が著しく、29日目の試験油は非常に粘乎乎であった。この結果、PolingはP.O.V.と生長とは直接関係しないといっている。

2-4 自動酸化油の栄養価に關する最近の報文
自動酸化油の栄養価については金田や松尾の報告でかなり知られているが、これらは実験動物にネズミを使ったものもおもである。最近では、ニワトリやブタなどの家禽を試験動物としたり、実験的な問題として、新鮮な油脂に自動酸化油を混ぜた影響なども調べられている。さらに、自動酸化油の毒性物質の単離に近づこうという努力も試みられている。

Benesら²⁵⁾はヒマアリ油に70°Cで通気して所定のP.O.V.を有する自動酸化油を調製した。また、この試験油200gをアスコルビン酸を含むニワトリエーテル中で通気加熱し、殺菌を除去後、酸化分解物を含む重合油を得た。以上の試験油をマウスに投与したところ、P.O.V.が1,300のものが、体重増加、外観、毛なみな

どあらゆる点で最悪であり、酸化油がマウスにとっても好ましくないことを明らかにした。酸化分解物を含む重合油も体重増加の点から好ましい結果を得られなかったが、外観や毛なみの状況は良好であった。Krierら²⁶⁾は自動酸化をさせたネズミの生長を遅らすことを確認したが、²⁷⁾食中の過酸化油はかなりの器量にも影響を及ぼさず、²⁸⁾人の中にも見出すことができる。しかし、福住ら²⁹⁾は胃腸や乳癌のガン組織の性質について報告している。

小野ら³⁰⁾は酸化油をニジマスの飼料に添加した場合の結果を報告している。この場合、ニジマスの生長は対照より劣り、かつ、肝臓腫瘍を認めた。Oldfieldら³¹⁾はP.O.V.が2.6, 15.5, 61.1のメンヘンゲン油をブタに投与し、体重増加、食餌摂取量、飼料効能をみたした。ゴットフローエールやエトキシンをP.O.V.61.1の酸化油に添加した場合の結果もみた。その結果は表1の

表1 飼育試験

処 理	平均生長量 (g/日)	平均採食量 (g/日)	平均効率 (%)
1 豚	1.66	5.82	3.51
2 メンヘンゲン油 (P.O.V. 2.6)	1.27	4.32	3.40
3 メンヘンゲン油 (P.O.V. 15.5)	1.19	3.89	3.27
4 メンヘンゲン油 (P.O.V. 61.1)	0.82	3.33	4.07
5 メンヘンゲン油 (P.O.V. 61.1)	1.45	5.02	3.45
6 メンヘンゲン油 (P.O.V. 61.1)	1.42	4.90	3.45

From J. Am. Oil Chemists' Soc., 40, 357 (1963)
とおりで、³²⁾酸化の程度が低いほどブタの生長はよく、また、抗酸化剤を加えた場合には、³³⁾新鮮なメンヘンゲン油よりも体重増加が著しく、³⁴⁾外観もすぐれていた。Huntら³⁵⁾は酸化油がニワトリの産卵率に及ぼす影響を報告し、酸化油は産卵率を低下させ、ひたひた低下を示すと、再び新鮮油に切り替えても、低下は回復しないといっている。

Kaunitzら³⁶⁾は95°Cで300hr加熱した酸化結実油10~15%に、中鎖飽和グリセリド(MCT)、綿実油、トウモロコシ油、鶏脂、豚脂、ヤシ油、バター、長鎖飽和グリセリド(LCT)を20~15%添加し、ネズミの生長試験を行なった。酸化油に新鮮油を混ぜた場合の効果も長試験を行ない、酸化油に新鮮油を混ぜた場合の効果を検討した。その結果、明らかにMCTを採取した区分は生存率が改善され、MCT、綿実油、トウモロコシ油とった区分では体重が著しく増加した。しかし、豚脂や脂肪の区分ではいくぶん体重が増加した程度であり、牛脂およびLCTではむしろ減少した。また、酸化油と重合油を比較すると、MCT 20%を添加した区分ではこの増加を減少させることができた。

Khanら³⁷⁾は純粋の脂肪酸とヒドロパーオキシドを合成し、マウスに投与して毒性を調べ、1.5%の投与でマウスは全数死亡したと報告している。Degkwitzら³⁸⁾は酸化大豆油をビタミンEとともにネズミに与えると、心臓、肝臓、腎臓などの臓器のリノール酸含量が減少し、ビタミンEを加えないと、これらの臓器の脂肪酸組成が変化すると報告している。Kaunitzら³⁹⁾も妊婦ネズミに酸化したタラ肝油を与えると、組織中のリノール酸含量は減少すると報告している。

近着の米國油化学者協会誌の9月号に、第55回春季大会で開催された「油脂の酸化と重合」というシンポジウムの内容が紹介されている。H. Kaunitzら⁴⁰⁾は市販綿実油、オリブ油、鶏脂、牛脂を酸化に酸化し、33~108週間という長期期間ネズミに与え、食餌摂取量、体重増加、死亡率、解剖的所見を調査した。酸化油は60°Cで1~2 l/min通気し、40hr加熱して調製した。そのP.O.V.は下段のとおりであった。

鶏 卵 油	122.6	43.8	97.0
オ リ ブ 油	12.7	324.0	20.8

酸化オリブ油を除くと、明らかに酸化油は死亡率が高く、酸化綿実油と酸化牛脂は最高であった。しかし血中エウ、肝臓、脳のコレステリン水準は新鮮油区分と有意の差がなく、蓄積脂肪、心臓、肝臓の脂肪低組成にも差がなかった。

C.D. Evansら⁴¹⁾はメチルノレートで25°CでP.O.V.が500に達するまで酸化させ、クロマトグラフィーを用い、酸化生成物および重合物の分離をした。また大豆油エステルを加熱し、二重結合の分離法についても述べている。

2-5 “目に見えない油脂”の自動酸化
食生活の近代化に伴って、揚げ製品や即席ラーメンなどの加工食品を口にする機会が多くなっているが、消費者の知識が充たされていないため、油脂の自動酸化による事故なども起きてきている。こうした場合、加工食品中の油脂の品質については、金田⁴²⁾や宛本⁴³⁾の報告がある。これらの報告に現われたP.O.V.から判断する限りでは、⁴⁴⁾栄養的に問題となる点はないようである。しかし、⁴⁵⁾運賃が安くなった中では、P.O.V.が600倍のものもあり、⁴⁶⁾運賃の過程での酸化の問題には注目する必要がある。加工食品中の油脂のP.O.V.の変化は、共存する水分の影響を著しく受ける。ことに食品を乾燥すると水分が減少し、油脂と空気の接触面積が大きくなるので、油脂は酸化を受けやすくなる。経験的に知られている油脂安定化のための最適水分量は、その食品に吸着された単分子膜レベルの水分量に一致している。水分の含量が多くなると、P.O.V.の上昇は起こらないで、むしろ酸価が増大する。この過程で、単なる加水分解以外に、酸化およびその分解が進行していると考えられる。

が、その詳細は充分明らかにはされていない。

3 加熱による油脂の酸化と栄養価

Cramptonら¹⁾が油脂を炭酸ガス中で 275°C に加熱し、この加熱油の栄養価を報告して以来、加熱油の栄養価には非常に大きな関心が持たれるようになった。しかし、酸化による栄養価が問題になるのは、油脂を空気中で加熱した場合である。著者の経路によるのは、油脂を 230°C 以下の温度で加熱した場合、230°C 以下の温度で加熱した場合とでは、油脂中に起る変化はかなり異なっている。すなわち、煎煎大豆油、ナタネ油、米油、豚脂を 200°C で空気の存在下に 12 hr 加熱した試料油では、ネズミは正常に生長し、慢性の兆候を示さなかったが¹⁾、合成トリリノレニン、アマニ油を 300°C に 2 hr、または 4 hr 加熱した試料油では、ネズミは数日以内に死亡した¹⁾。そこで、この項では、230°C 以下の加熱温度の場合を重点に加熱した場合と表現し、両者を別々に記述することにす。

3-1-1 軽度加熱した場合の栄養価

3-1-1 軽度加熱した場合の栄養価

Poling 等²⁾の研究によると、綿実油 28 lb を 182°C で 120 hr 加熱し、24 hr ごとにサンプリングして生体試験を行なったところ、表-2 のような結果を得た。この表から栄養価の低下をきたすためには、軽度加熱の場合、ネズミ-2 キルギーおよび妊娠大に対する綿実油加熱の影響が尚ほ小さい加熱

加熱時間 (hr)	平均生長 (g)	エネルギー (kcal/g)	肝/体重 (%)
0	32.8	9.36	4.33
24	31.1	8.82	5.60
48	30.5	8.22	6.19
72	29.1	7.62	6.45
96	28.6	6.12	6.66
120	26.3	6.43	6.97

綿実油を行なった際の加熱

加熱時間 (hr)	エネルギー (kcal/g)	肝/体重 (%)
120	8.16	5.93

From J. Am. Oil Chemists' Soc., 38, 316 (1962)

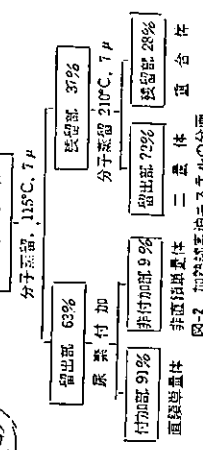
台には「何時間」という単位でなく、「何日間」という単位で加熱する必要があることがわかる。つぎに、ラテラ子法を用い、加熱温度を 180, 200, 220°C、加熱時間 30, 120, 360 min、サンプリング量を 50, 100, 200 g とした場合の結果を求めた。加熱時間が 30 min の場合には、いずれの場合も栄養価の変化はなかったが、加熱時間が長くなるほど、加熱温度が大きくなるほど、サンプリング量が小さくなるほど、栄養価は低下した。360 min, 220°C、50 g の試料油は非常に粘着質で、揚げ油としては

まったく不適当であった。

さらに、空気に対する接触面積の影響をみるため、綿実油、トウモロコシ油、豚脂、タロー、硬化植物油をそれぞれ 3,000, 400, 200 g を 200°C に 6 hr 加熱して生長試験を行なった。この結果、接触面積の大きいほど栄養価の低下が著しく、油脂 8 当たりの接触面積が最小の 3,000 g の場合には未加熱油の栄養価と差がなかったが、400 g と 200 g の場合には低下した。

3-1-2 軽度加熱油の毒性区分

Friedman 等³⁾は綿実油を 235°C に 190 hr 加熱し、Crampton 等の方法に準じて、図-2 のように分画し、各



From J. Nutr., 71, 63 (1961)

区別の栄養価を調べた。加熱油は栄養価低下を示し、尿素付加をきたしたが、この原因物質は単重体区分にあるようである。尿素付加物をつくる単重体区分は短のネズミでは未加熱油のそれと同じようにより生長を示したが、メスでは生長が悪かった。尿素付加物をつくらない単重体区分はネズミは 3~4 日以内に死亡した。しかし、添加量が低いときには (0.8-0.9%)、添加量が多くなるほど食料摂取量と体重増加は低下したが死にはしなかった。単重体区分は吸収されず、二重体区分は 10% 投与で 74%, 20% 投与で 60% の吸収率を示した。以上の結果、分子蒸留で留出し尿素付加物をつくらない区分は毒性があり、この区分は水素添加しても毒性が消失しないことが明らかになった。したがって、軽度加熱油といえども、この区分の多いものは毒性を呈する。

3-1-3 加熱分解物および重合物

L.A. Wishner 等⁴⁾はトウモロコシ油、豚脂、硬化植物油 ショートニング 2000 g を 200°C に加熱し、400 g のポテトチップを 10 min にかかって揚げ、加熱分解物を集めモノカルボニルの分析を行なった。その結果は、古典自動酸化法の結果と本質的に一致し、種々のアルカナール、アルク-2-ニナル、アルク-2,4-ジエナールが見出された。しかし、Crosley 等⁵⁾が主張しているニマルケトンおよび α, β 不飽和ケトンの存在は確認できなかつた。一般にフライ後の色やにおいは、精製の程度により異なっており、今回の実験では既述がフライ後最も悪

い色とにおいを示した。

E.G. Perking 等⁶⁾は綿実油でポテトチップを揚げる過程で生成される重合物および酸化物の含量の変化を、0~382 hr におおきく調べた。重合物の含量は明らかに加熱時間に比例して増加する。しかし、重合物の増加は、加熱時間が増加した後、火をおとし、揚げ油の温度は室温に低下し、自動酸化が行なわれ、つぎにまた加熱が繰り返されるという経過をとる。そこで、閉けた加熱した場合の酸化物の含量を定量化した。これらによる場合と、開けた場合に 62 hr 加熱 (223 hr 経過) した場合の酸化物含量は 16.9% で、連続的に 166 hr 加熱した場合の 16.7% に近い値を示した。すなわち、閉けた場合に加熱した場合は酸化物の含量が連続して増加し、酸化生成物の含量が多くなる。さらに、水分の促進作用も調べ、水分があると加水分解が促進されるといっている。

3-2 軽度加熱した場合の栄養価

3-2-1 軽度加熱油の栄養価

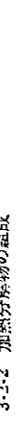
著者は⁷⁾酸化の程度を異にするアズニ油を 300°C に 4 hr 加熱し、アルコリスを行なった。アルコリス抽出エスチル部、アセトン抽出エスチル部、抽出部分に分離し、それぞれの区分の生長試験を行なった。酸化アミノ油は加熱により容易に P.O.V. が低下したが、体重増加は未加熱油よりも悪かった。したがって、この場合の栄養価低下を起させた物質は過酸化物質ではない。アルコリス抽出およびアセトン抽出区分を採取したアズニミは 1~4 日以内に死亡したが、抽出部分をとったアズニミは体重増加を示さなかったが、抽出部分をとったアズニミは強度加熱を行なった油の栄養価は未加熱油よりも低いという報告は多い⁸⁾。その理由として、重合物の生成、尿素付加物の生成、加熱分解物の生成などが考えられる。著者の見解によると、加熱重合物は腸内から吸収されず、したがって体重増加を示さないが、生命は維持し、毒性を示す兆候はない。尿素付加物を支持する研究者は、Crampton を初めほとんどは強度以上に加熱した重合物を乾燥なしにつくるためには毒性に過剰に加熱が必要である。著者の経路によれば、油脂を強度加熱した場合、尿素付加物の生成が認められないのに栄養価が低下することがある。さきの著者の実験によれば、アルコリス抽出およびアセトン抽出区分は尿素付加物が認められないにもかかわらず毒性を示した。そこで強度加熱油の栄養価に因連して、加熱分解物をさらに詳しく研究する必要があると考えた。

3-2-2 加熱分解物の組成

が遊離し、(B)の経路をとることによりアロケレンの生成を説明できる。上記の反応が酸中で起ると生成物はさらに複雑になる。すなわち、酸基の α-位がフリーラジカルとなると、ヒドロパーオキシドがそこに生成し、それが分解して酸化を受けると、炭素数が一つ少ない酸となる。β-位がフリーラジカルとなると、パーオキシドが分解すると α-メチルケトンとなる。二重結合がある

From J. Am. Oil Chemists' Soc., 38, 10 (1962)

ではないことを示している。240~260°C に加熱した場合の主要な生成物はグリセリドを構成している脂肪酸である。その生成経路については、つぎの抽出図を提出している。(A)の経路をとることにより構成脂肪酸



油脂の発煙点以上に加熱すると加熱分解物を生じる。この分解物は、酸化生成物の分解のことであるし、接触熱分解物およびその酸化生成物も考えられるので、複雑な組成を持っているが、酸性物質、カルボニル物質、中性物質に大別できる。

Crosley 等⁹⁾はトリカブリン、2-オレオジババミチンを合成し、空気がおよび窒素中で加熱し、加熱分解物を集め、ガスクロマトグラフィにより、その組成の同定を行なった。その結果は表-3 のとおりで、飽和酸も安定

表-3 加熱の影響

加熱条件	時間	遊離脂肪酸	不飽和脂肪酸	揮発性物質	窒素
240°C	4.5
260°C	15.5	0.12
N ₂	35	0.22
300°C	1	1.2
N ₂	10	6.8
190°C	3	2.5
窒素中	80	4.0

加熱時間	揮発性物質 (%)	揮発性物質 (%)
3
10
20
30
45
60
75
90

From J. Am. Oil Chemists' Soc., 38, 10 (1962)

From J. Am. Oil Chemists' Soc., 38, 10 (1962)

From J. Am. Oil Chemists' Soc., 38, 10 (1962)

と、その隣接位にフリーラジカルができる。
Endresら⁴⁾は合成トリパルミチン、2-ラウリルジパ
ルミチン、1-オレイルジパルミチン、2-オレイルジパ
ルミチンを空气中で200°Cに24hr加熱し、0-3hr、3-
8hr、8-15hr、15-24hrの揮発性分解物の組成を調べ
た。加熱の初期には長鎖のカルボニルが、24hr加熱後
にはC₁₇-C₁₉の飽和のカルボニル、メチルケトンおよ
びそのほかのケトンを検出した。また、カルボキシルと
してC₁₇-C₁₉の脂肪酸を同定した。オレイルジパルミ
チンでは二重結合も存在し、オレイル基の酸化分解も立
証した。

戸井ら⁵⁾はオレイン酸メチルを200°Cに加熱した際
の分解物を分析し、水、C₁₇-C₁₉のアルデヒド、セミア
ルデヒド、C₁₇-C₁₉の炭化水素、脂肪酸のメチルエステ
ル、二重結合、アルコールを抽出した。太田ら⁶⁾は大豆
油を1hr、240°Cに加熱し、分解物を捕集し、その同定
を行ない、C₁₇、C₁₈、C₁₉の炭化水素、1-ヘプテン、1-オ
クテン、構造不明のオクテン、C₁₇-C₁₉のアルデヒド、
アクロレイン、クロトンアルデヒド、メチルエチルケト
ンを検出した。

著者⁷⁾は大豆油 600g を 1000 ml フラスコに入れ、
220°Cに15hr加熱し、揮発してくる分解物をコール
ドトラップ中に捕集し、その組成の分析を行なった。酸
性区分、カルボニル区分、中性区分の収量は表-4のと
おりであり、酸性区分の組成は表-5のとおりであった。
カルボニル区分は意外に少なく、中性区分のガスクロマ

表-4 大豆油を220°Cに加熱した際の加熱分解物の
各区分の収量

酸性区分	0-5hr	5-10hr	10-15hr
カルボニル区分	4%	1.5	1.5
中性区分	53	59.5	61.5

表-5 加熱分解物酸性区分の組成

C ₁₇ 以下	0-5hr	5-10hr	10-15hr
C ₁₇ 以下	18.1%	23.9%	29.1%
C ₁₇ ::	2.2	2.8	3.4
C ₁₈ ::	0.7	1.6	1.2
C ₁₉ ::	2.1	2.6	3.0
C ₂₀ ::	7.2	3.7	1.8
C ₂₁ ::	—	0.7	0.9
C ₂₂ ::	—	—	9.9
C ₂₃ ::	22.5	24.3	30.2
C ₂₄ ::	—	—	1.6
C ₂₅ ::	—	—	0.9
C ₂₆ ::	—	—	0.4
C ₂₇ ::	4.7	6.2	7.2
C ₂₈ ::	18.5	22.2	17.5
C ₂₉ ::	27.3	10.7	0.7
C ₃₀ ::	1.7	1.3	0.0

吸収率の測定および生長試験を行なっている。尿素非付
加単量体区分は分解物が含まれている区分であるが、ネズ
ミに対し毒性を示し、ネズミは全数死亡した。二量体の
吸収率は単量体の1/2であり、毒性は示さなかったが下
痢を起こした。

4 おとがき

食用油脂は本来栄養的価値の高い食品である。しか
し、酸化を受けることにより栄養的に望ましくない結果
を招来する。

自動酸化は、食用油脂中に天然に含まれている抗酸化
剤のために、初期には進みが緩慢であるが、誘導期を
過ぎると、連鎖反応のために加速的に進行する。P.O.V.
が100を越したものは、利用としてはまったく不適当で
ある。加熱酸化は、加熱温度、加熱時間、接触面積など
により栄養価は変化する。しかし、加熱によりP.O.V.
はすみやかに減少するから、P.O.V.の値のみから栄養
価を判断するわけにはゆかない。Friedmanら⁸⁾はエス
テル化して尿素非付加部を定量し、非連鎖単量体区分の
含量から栄養価を判定することを提案している。

化学的分析によって油脂の栄養価を判定するために、
上記の提案を含めて、いくつかの方法が示唆されてい
る。しかし、現状ではどの一つをとってみても、それら
のみで充分という方法はなく、今後さらに研究を重ねるべ
き課題である。また、加熱酸化についても、水分の存在
する場合は加熱酸化については、さらに詳細な研究が望
まれる。

栄養価という表現のなかには、コロリ一価値、必須脂
肪酸、コレステリンの問題、酸化油とタンパク質のコン
プレックスなど種々の問題が含まれるわけであるが、今
回は食用油脂の酸化と関連して、コロリ一価値の低下と
毒性物質の生成に問題を設定した。したがって、代謝そ
他の問題はすべて省略した。

(昭和40年10月7日受理)

文 献

- 1) 厚生省, 39, 133 (1965) 大蔵省印刷局, 東京
- 2) 食肉用油脂資料 (1965)
- 3) H. Denel, "Lipids", Vol. 3, p. 833 (1957)
- 4) R.T. Holman, W.O. Lundberg, J. Malkin, "Progress
in the Chemistry of Fats and other Lipid", Vol. 2,
p. 89 (1954), Academic Press, New York
- 5) R. Swift et al., J. Nutr., 21, 464 (1944)
- 6) 安田, 油化学, 10, 339 (1961)
- 7) 金田, 油化学, 12, 254 (1963)
- 8) 金田, 油化学, 12, 541 (1963)
- 9) 松尾, 油化学, 12, 261 (1963)
- 10) 松尾, 油化学, 13, 631 (1964)
- 11) 松尾, 栄養と健康, 15, 69 (1962)
- 12) F.A. Kuammerow, J. Am. Oil Chemists' Soc., 37,
503 (1960)

- 13) E.G. Perkins, Food Technol., 10, 508 (1960)
- 14) E.E. Rice, J. Am. Oil Chemists' Soc., 37, 607 (1960)
- 15) R.H. Barrens et al., Arch. Sci. Physical., 2, 312,
326 (1948)
- 16) 金田, 東海区水産報, 12, 12 (1955)
- 17) 松尾, 栄養と健康, 10, 255 (1958)
- 18) J.S. Andrews et al., J. Nutr., 90, 199 (1960)
- 19) 秋谷, 栄養学
- 20) 金田, 東海区水産報, 12, 18 (1955)
- 21) C.E. Poling, J. Am. Oil Chemists' Soc., 39, 315
(1962)
- 22) V. Venes, B.A.J. Sedlaeck, J. Hyg. Epidemiol.
Microbiol. Immunol., 3, 95 (1959)
- 23) C. Krier, Am. J. Vet. Res., 22, 785 (1962)
- 24) 福生ら, 油化学, 13, 93 (1963)
- 25) 小野ら, 赤坂大学報告, 46, 97 (1960)
- 26) J.E. Oldfield, J. Am. Oil Chemists' Soc., 40, 357
(1963)
- 27) J. Hunt et al., Poultry Sci., 40, 1193 (1961)
- 28) H. Kaunitz et al., J. Nutr., 70, 521 (1960)
- 29) S. Khan, Pakistan J. Biol. Agr. Sci., 3, 3 (1962)
- 30) Degkwitz, Lang, Fette-Seifen Anstrichmittel, 84,
893 (1963)
- 31) H. Kaunitz et al., Nature, 197, 600 (1963)
- 32) H. Kaunitz et al., J. Am. Oil Chemists' Soc., 42,
770 (1965)
- 33) C.D. Evans et al., J. Am. Oil Chemists' Soc., 42,
764 (1965)
- 34) 金田, 栄養と健康, 16, 211 (1963)
- 35) 橋本, 栄養と健康, 15, 221, 382 (1962)
- 36) 秋谷, 栄養学
- 37) H. Salwine, Food Technol., 12, 1114 (1962)
- 38) 秋谷, 食糧研究, 21, 印刷中
- 39) E.W. Crampton et al., J. Nutr., 43, 431, 531 (1951);
ibid., 49, 333 (1953); ibid., 60, 13 (1956)
- 40) 秋谷, 栄養と健康, 14, 397 (1962)
- 41) 秋谷, 栄養と健康, 15, 226 (1963)
- 42) L. Friedman et al., J. Nutr., 71, 85 (1961); J. Am.
Oil Chemists' Soc., 38, 253 (1961)
- 43) L.A. Wishner et al., J. Am. Oil Chemists' Soc.,
42, 776 (1965)
- 44) E.C. Perkins et al., J. Am. Oil Chemists' Soc., 42,
782 (1965)
- 45) M.R. Sahasrabudhe, J. Am. Oil Chemists' Soc.,
42, 763 (1965)
- 46) E.W. Crampton et al., 前出, H. Kaunitz, J. Nutr.,
55, 577 (1955); 松尾, 栄養と健康, 10, 4 (1958); N.
V. Raju et al., J. Am. Oil Chemists' Soc., 41, 774
(1965)
- 47) A. Crossbey et al., J. Am. Oil Chemists' Soc., 39,
9 (1962)
- 48) J.G. Eudres et al., J. Am. Oil Chemists' Soc., 39,
139 (1962)
- 49) 戸井ら, 油化学, 10, 536 (1961); 11, 508 (1962)
- 50) 太田ら, 油化学, 12, 403 (1963)
- 51) 秋谷, 油化学, 14, 347 (1965)
- 52) 秋谷, 清水, 油化学, 14, 520 (1965)
- 53) N.R. Bonitto, J. Am. Oil Chemists' Soc., 39, 25
(1962)

むすび
 反応活性に富むカルボニル基を構造中に持つ類状、環状芳香族化合物を合成して、それらの抗菌性を調べた。3-アセチル-4-ヒドロキシクマリン、7-オクタノイル-α-ピコリン酸ら特異的にかなり強い抗菌力を示すものもあったが、たとえば後者は金属イオンと不溶性のキレート化合物を作りやすい、というように実用性に欠けるものが多かった。また、*カンピレンゾフェノール*は広範囲の微生物に対してかなり強い抗菌力を示すものであったが、その効果はタンパク質によって促進されることを認められた。

文 献

- 1) J. G. Horsfall: "Principles of Fungicidal Action" 79 (1956), Chronica Botanica Co. Waltham, Mass. U. S. A.
- 2) 浮田忠之進: 薬誌. 71, 234 (1951).
- 3) 柳井晋一: "実験化学講座" 18, 210 (1959) 丸善書店.
- 4) K. K. Georgiff: Ind. & Eng. Chem. 49, 1067 (1957).

- 5) N. A. Dommin: C. A. 52, 3701 (1955).
- 6) C. F. H. Allen: Org. Synth. Col. III, 377 (1955).
- 7) 藤原一吉: 日化. 52, 1400 (1951).
- 8) R. L. Schirmer: Org. Synth. Col. I, 200(1948).
- 9) K. B. Rall: C. A. 50, 1794, 25216 (1955).
- 10) 佐木論介: 特許公報, 4029-6134.
- 11) R. Anschuetz: Ann. 369, 169 (1906).
- 12) 浮田忠之進: 薬誌. 70, 66 (1950); 72, 800 (1952); J. Am. Chem. Soc. 72, 5144 (1950).
- 13) A. Beelik: Can. J. Chem. 33, 1361 (1955).
- 14) 辰巳忠次: Bull. of the Univ. of Osaka Pref. Series 13, 53 (1962).
- 15) Perkin: Beilstein (Erste) 10, 674 (1977).
- 16) Ruheman: ibid. 10, 676 (1977).
- 17) E. Erletemeyer: Ber. 36, 2527 (1903).
- 18) 有機合成化学協会編: "有機化合物合成法" 第8巻, 88 (1956).
- 19) M. S. Newman: J. Org. Chem. 19, 985(1954).
- 20) A. Cerec: C. A. 49, 2362 (1955).

食品油脂の変質に関する研究

第1報 インスタントスペースゲッターによる食中毒の生物学的検討

(昭和40年11月17日受理)

三浦利之*¹ 武藤 健**
 侯野景典*¹ 宮木高明**¹

Studies on the Poisonous Products of Edible Oil and Fat
 (I) Biological Studies of the Food Poisoning Caused by Instant Spaghetti

Toshiyuki MIURA*¹, Takeshi MUTO*², Kagenori MATANO*¹, and Komei MIYAKI**¹

(*¹)Department of Food Research, National Institute of Health; *²Department
 to Veterinary Science, National Institute of Health;
 Chojamaru, Shinagawa-ku, Tokyo)

To investigate the cause of the outbreak of food poisoning in March, 1965, the authors planned to feed mice with the responsible instant spaghetti or the oil extracted from it and to carry out pathological examinations with these mice. The results obtained may be summarized as follows:

- (1) Body weight of the mice of the test groups fed on either the responsible instant spaghetti or other samples giving unpleasant odour dropped considerably in the following ten days. All of these test animals died in 14 to 16 days.
- (2) The mice receiving either 400 mg of the oil extracted from the responsible spaghetti or 680 mg of the oil extracted from the samples giving unpleasant odour showed a typical diarrhoea and ruffie after 24 hours and died within 48 hours.
- (3) Histological examinations of the moribund mice demonstrated in all the cases, an acute enteritis accompanied with an atrophy in the spleen.
- (4) The acid and peroxide values of these oils were determined to characterize the toxic substance. The values for the oil of the responsible instant spaghetti were 33.0 and 118.1 and the corresponding figures for the oil of the samples with an unpleasant odour 26.5 and 105.8, respectively.

(Received November 17, 1965)

摘 要

腐化変敗した油脂の毒性に関する研究は、古くから研究が行なわれ、その報告も多い。腐化変敗しやすい魚油の毒性は魚油中の過酸化物質と平直してあらわれ、高度不飽和脂肪酸の酸化に伴って生じられる過酸化物質がそのおもな原因であることが確認された(1-4)。この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発生は、かなり行なわれているに反し、食品中に含有、混入した油脂の変質とその毒性についての検討は、はたは少ない。

一般に油は腐らない、古くなくとも使用できるものであるとする観念と油で揚げた油菓子、揚げ物類などでは食品の他の成分成分によって、しばしば油の変敗臭に気付かないことがある。

最近、インスタントラーメンの消費量は一段と増大し、その生産量も年産約20億食と推定されているが、昨年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ている。この種の食中毒による主要症状は下痢、嘔気、腹痛、倦怠感などの諸症状を示し、その原因とする点は下痢などの症状からインスタントラーメン中のリンゴ酸の作用をはじめとして種々の因子が考えられるが、現在ではその

*¹ 国立予防衛生研究所食品衛生部; *² 国立予防衛生研究所検査部; 東京都品川区上大崎長善丸

主因が油腫の酸化変敗によるものであらうと推定されている。

著者は昨年3月、神奈川県下で発生したインスタンツバゲッター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類のもので要飲油特有の異臭を醸すものについて動物に投与、正常検体との差異を比較検討した。

実験方法

1. マウスにおけるインスタンツバゲッターの経口投与実験

試験群は中毒検体群、異常検体群、正常検体群および対照群の4群で、1群を雌雄それぞれ5匹ずつ計10匹として実験を行なった。対照群はマウス用のポリニオンル固型飼料を投与し、その他の試験群は油のおおの飯体を微細粒子に粉碎後、少量の熱湯でねり径1.5cmぐらゐの大きさの団子状に固め、60°以下の温度で4時間乾燥したものをそれぞれ経口投与し実験を行なった。なお実験に使用したマウスは DDS 系、生後4週令(体重15g ぐらゐ)のもので、各試験群とも、約7日間オリニオンル固型飼料で飼育したあと、前記を飲後より作製した飼料を自由摂食法により飼育、体重の測定(9日自こに測定)、外患的変化(主に油腫)および組織学的所見について観察された。また給水方法は(60~70ml)位の給水モンを1群4個ずつとした。1日おきに新しい水とよりかえて与え飼料と同様に自由摂食法による。

2. インスタンツバゲッターからの油の抽出

中毒検体および異常検体を乳ばらち中細かく砕き、ソックスレーの装置でルヘキセンを用い48時間抽出、さらに抽出液は CO₂ 存在下で減圧蒸留を行ない、ルヘキセンを除去し検体中に含まれる油を得た。

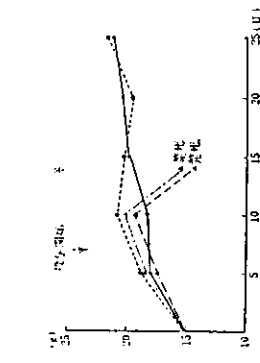
3. マウスに対する抽出油の毒性試験

さきに述べた方法によって抽出した油をインスタンツバゲッター投与実験と同様に DDS 系、生後4週令のマウスにゾラデを用いて胃内へ1回経口投与し、その毒性を追求した。試験群は対照群、中毒検体抽出油 400 mg 投与群、異常検体抽出油 400 mg 投与群および 600 mg 投与群とし、各群とも、雌雄各5匹ずつ計10匹をもちて実験を行なった。飼料はマウス用のポリニオンル固型飼料を使用し、また給水はインスタンツバゲッターの経口投与実験の場合と同じ方法による。マウスはあらかじめ7日間わたり前飼育を行なったあと、対照群は日本薬局方マウス油(注射用)を600 mg、中毒検体抽出油 400 mg 群は抽出油 400 mg に対照群で用いたマウス油を 200 mg 混入して600 mg とし投与、また異常検体抽出油 400 mg 群も同じく抽出油 400 mg にマウス油 200 mg を混入、さらに600 mg 群では抽出油の600 mg を投与し急性毒性について検討を行なった。

結果

(1) インスタンツバゲッター投与実験におけるマウスの体重の変化は第1図に示したごとくであった。雄、雌マウスともに中毒検体および異常検体を投与飼育したものは10日目まで最高として以後著しい体重の減少の傾向が現われ、12日目に至ると歩行異常、下痢および破毛粗剛などの症状が顕著されるようになり、14日目より16日目の間に両試験群のマウスは全部死亡した。死亡後における剖検所見は全般的に栄養状態が悪く脾臓の肥大および萎縮、小腸および盲腸の肥厚拡張、結腸の肥厚などがみられた。

なお対照群、正常検体群では第1図のごとく著しい差異は認められなかった。各試験群における採食量は対照群と正常検体群との間ではほとんど差はなかったが、中毒検体群は対照群に比べて約半分以下(1日1匹当り2g以下)であり、また異常検体群については対照群1日1匹当り4gに対して3g以下であった。



第1図 インスタンツバゲッターを投与したマウスの体重変化

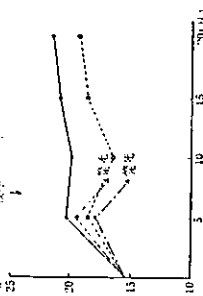
(2) インスタンツバゲッターより抽出した油の取量は約16% (検体90g 中より14.0gの油を得た)であった。またその化学的性状は検体が少なかったもので、とくに油の酸化の度合を知るための指標として考えられている炭化 硝酸化物についてのみ、International Chemical Union の試験法により測定した。なお硝酸化物については Lea 法による行なった。

その結果は第1表のごとくであるが、炭化、硝酸化物ともに異常に高く、中毒検体抽出油および異常検体抽出油がかなりの酸化変敗を起こしていることが判明した。

第1表 マウスに投与した対照使用油および各抽出油の化学的性質

項目	対照使用油 (ツバキ油)	異常検体抽出油	中毒検体抽出油
acid value	0.07	26.5	33.0
硝酸化物値 meq/kg (peroxide value)	1.0以下	105.8	118.1

(3) マウスに与えるインスタンツバゲッターから抽出した油の毒性試験については第2図に示したように、まず体重の変化については全く変化なく体重は著明増加の傾向を示している。また異常検体抽出油 400 mg 投与群では投与後一時期体重の減少がみられたが、3日目より回復し、次第に増加する傾向にあることが観察された。しかし中毒検体抽出油投与群および異常検体抽出油 600 mg 投与群では投与後24時間経過より、ひどい破毛粗剛症状(第3図)と下痢症状(第4図)が観察されるようになり、次第に発死するものが現出し、投与後48時間ぐらゐの間は全部が死亡した。他方飼料の1日当りの採食量は、この同時では対照のツバキ油投与



第2図 インスタンツバゲッター抽出油を投与したマウスの体重変化



異常検体群 対照群(ツバキ油)



中毒検体群 対照群(ツバキ油)

第3図 インスタンツバゲッター抽出油を投与したマウスの破毛粗剛症状

6



異常検体群 対照群(ツバキ油)



異常検体群 対照群(ツバキ油)

第4図 インスタンツバゲッター抽出油を投与したマウスの下痢症状

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

中等量抽出油 400 mg および異臭臭体抽出油 600 mg 投与群ともに主病変に大きな差を認めないが、対照群に比べてかなりの変化が認められた。すなわち採食状態は不良であり、全身性の貧血が認められた。主要な病変は腸管にみられ、小腸は全腸管にわたって内腔は中

空腹に拡張し、内容物は水様生でかなり多量に認められる(第5図)。腸壁の肥厚は著しく、灰白色で赤赤り認められないが、まれに粘膜面に赤色斑状の散在が認められた。大腸のなかでは盲腸が拡張しており粘膜炎が認められた。大腸の内腔の拡張したものと緊縮したものとが前半から下められ、内容物はやわらかく漿液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。



真臭臭体群



中等量群



対照群

真臭臭体群

中等量群

対照群

第5図 インスタントペーストを投与したマウスの肉眼像 (真臭臭体群、中等量群の腸管に軽度の肥厚と拡張が見られ、腸管の萎縮も認められない)

iii) 組織学的所見

腸壁は10%ホルマリン液で固定し、常法に就て処理してH-E染色、Azan染色、PAS染色、粘成染色を施して鏡検した(第6図、1, 2)。組織学的には腸管壁はカサール性腸炎と認められた。小腸の粘膜上皮は種大し腸管内に炎症がみられ、腔が狭小となり腫大し、ときには核濃縮も認められた。また上皮細胞の変性剥離もみられ、絨毛は短くなっており、充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、腸壁筋層の変性も認められた。他方大腸では上皮細胞の杯細胞化が著しく、粘成染色によって明らかな粘成反応を呈した。内腔の拡張した例では筋層に軽度の変性がみられたが、小腸病変におけると同様にカサール性腸炎像を視認した。

脾臓は赤脾臓の内腔に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、脾臓所見は軽度の肥厚が認められたが肉腫腫に比べては著しい変化を認めなかった。

考 察

以上の実験結果によれば、中等量因と見られるイン

スタントペースト群の抽出油の抽出油および過酸化植物油はともに非常に高い致傷性を示している。このことは裂傷と見られるのは尿中におけるいくつかの悪条件のためは、インスタントペースト群に含まれる油質が酸化され過酸化物質が多量に生成されたりと思われ、またマウス投与実験の病理学的観察により、この過酸化物質の示す毒性は直接腸管の粘膜に作用して起こるものと考えられる。

なおこの研究に種々ご協力をいただいた予研抗生物質部 河野正徳氏に深く謝意を表す。

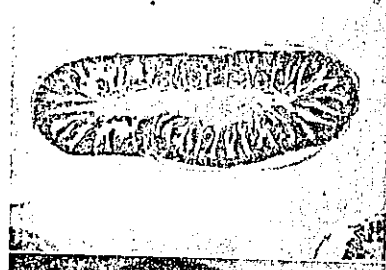
文 献

- 1) Noboru Matsuo: Japan Society of Clinical Chemistry 3, 25 (1963).
- 2) 杉尾 豊: 油化学 11, 13 (1963).
- 3) Lipids and Their Oxidation, U.S.A. (1962). Westport, Connecticut.
- 4) 金山尚志: 食品衛生研究 15(6), 39 (1965).
- 5) 厚生省食品衛生課資料 March (1965).
- 6) 日本油化学協会編: "油質化学便覧"(1958)丸善。



小腸の内腔の拡張

H-E × 20



正常後の小腸

H-E × 20

第6-1図 インスタントペーストを投与したマウスの組織像



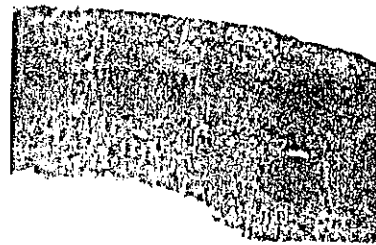
小腸のカサール性炎

H-E × 100



大腸の上皮細胞の杯細胞化が著明

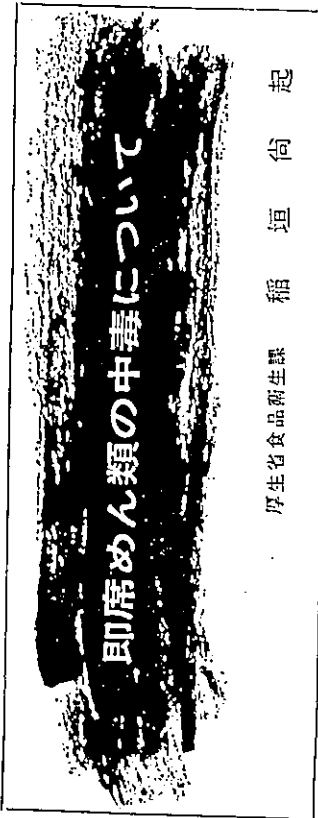
H-E × 100



脾臓の萎縮

H-E × 10

第6-2図 インスタントペーストを投与したマウスの組織像



厚生省食品衛生課 稲垣 尙 起

昭和39年7月、大阪府ほか数府県にわたっ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うつた患者が頻発し、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、即席めん類の製造業者や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。この種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、成分でん粉をアルファ化し、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わわられた。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良品と理解される。

熱湯をかけた後、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展ぶりをみせた。その生産量は35年には15,000万

常の価より異常に高いところから、即席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	過酸化価	官能試験
0か月	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19日には製造者に対しそのものの回収、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の試験成績は表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、下積放置をさけること、仕入れは1か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。

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。そして産地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、その価格もままたちで、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みられるようになり、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25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%

疲労調査、喫食調査から原因食品と推定される即席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、過酸化価565～805という成績をえた。これは通

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示し統一がはかられた。それは即席めん類の水

分、酸価、過酸化価、カルボニール価の測定法と製造に使用される原料油脂のよう素価、けん化価、酸価、過酸化価、カニボニール価の測定法であり、その中で市販即席めん類の酸価は普通10以下、過酸化価は普通100以下であると述べられている。

その結果、39年中に即席めん類による食中毒発生は表2の通りで、1事件69人の患者を出した集団発生から1事件1人の単発例まで種々あり、21件を数えてい

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	患者数	患者数	即席めん類の種類	原因
1.21	新潟県 尾高郡	5	5	ラーメン	不明
6.13	神奈川県 高座郡	2	2	焼ソバ	油脂変敗
7.17	神奈川県 足柄下郡	6	6	ラーメン	不明
7.21	新潟県 東頸城郡	2	2	焼ソバ	油脂変敗
7.30	大分県 臼杵市	不明	69		
8.4	大阪府 西成区	7	4	〃	不明
〃	京都府 宇治市	10	3	〃	油脂変敗
8.12	千葉県 安房郡	4	4	〃	不明
〃	大阪府 生野区	2	2	ラーメン	〃
〃	東京都 乙訓郡	3	2	不明	〃
8.13	東京都 大田区	2	2	ラーメン	油脂変敗
〃	福岡県 水戸市	8	6	〃	〃
8.14	茨城県 水戸市	2	2	〃	〃
8.15	大阪府 生野区	3	3	〃	不明
8.22	宮崎県 都城市	5	5	焼ソバ	〃
9.2	和歌山県 東牟婁郡	8	8	〃	〃
9.25	岐阜県 山県郡	9	8	スベテイ	油脂変敗
10.7	福岡県 伊達郡	12	12	ラーメン	不明
10.17	千葉県 葛飾区	1	1	焼ソバ	〃
12.8	横浜市 金沢区	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が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

良酸価	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

これら事件の規模はいずれも大きくなく、主な症状は下痢、嘔吐、腹痛であり、家庭、寮などで喫食発病している。製造規模の大きい工場の製品で事故を起した事例の他、各種の不良品がかなり出廻っていることが推定された。

製造面からみて、豚脂、ゴマ油などの使用油脂に悪質なものを使用していないか、油処理に不手際はないか、冷却は充分であるかなど注意すべき点を列挙し、まず製造工程を衛生的な見地からたんにしておくことが必要であるとの結論からまず製造場の調査を実施することとなつた。

また即席めん類は乾燥した状態にあるためか保存のきく食品と理解されているように見受けられるが、保管などについても充分注意しなければならぬことが明らかとなつてきた。というのは食中毒発生時の収去結果は表3のように著しい製品との検査結果は表3のように著しく異なり、なにか製造時にはよい製品で

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	患者数	患者数	主な症状	酸価	過酸化価	その他
1.30	東京都 神奈川相模風市	1	3	下痢、嘔吐、腹痛、水様性下痢	28.9	250.0	異臭あり
3.11	山口県 光市	1	2	腹痛、嘔気	8.7	960.9	
3.12	秋田県 川口市	5	5	腹痛、嘔気	8.1	817.6	
9.18	埼玉県 川口市	1	9	嘔吐、水様性下痢	13.1	898.5	
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、埼玉県、千葉県、茨城県)と近畿(大阪府、京都府、奈良県、和歌山県)の各都道府県に依拠し、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、千葉県の各6施設、横浜市2施設で、近畿地区には52施設あり、府県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→蒸めん→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搾、切削してめん形状をとり、ついで蒸気です。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、包装し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、油量、交換、管理方法などに重点がおかれ調査

◆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、重台炭酸塩、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、醬油、大豆蛋白、卵、香辛料、鶏肉煮汁などさまざまな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7ルファア化を行なっている。

◆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、その温度と時間はまちまちで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、にごりなど)の官能にうつつたえの場合、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いて、1~3分位のち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ついて行なつていた。

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	過酸化価	酸価
カリソ糖	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9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ソ糖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類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。

過酸化価とは油脂中にどの程度のハイドロペロキサイドやペロキサイド(とともに毒成分)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価50以下、酸価1以下でない健康に障害を生ずるとみて、カリソ糖、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っている。

一般に油やけと言われる油脂の劣敗は現象的には追求され、明らかになつても理論的にはまだつきりしていない。しかし変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

防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、その機構も分子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つた。その毒性の主因は過酸化物であつて、毒性は過酸化物量と平行し、自動酸化物から過酸化物を除去したものは毒性を示さない。また過酸化物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、腸管は弾力性を失うといひ、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

加熱した場合は生成した過酸化物の分解が速く、過酸化物はなくなりますが、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)にあるといふのであり、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研究討論されるようになってきている。

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、正常な製品と比較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、関東地区と大阪府、大田市、京都市、兵庫県、神戸市の

近畿地区で実施された市販品の検査は表6のような結果で、製造所の倉庫、スーパーマーケット、一般販売店、百貨店、問屋などである。157製品の成績である。

得られた過酸化物価によつて区分すると過酸化物価10未満のものは56検体、10以上30未満のものは85検体あつたが、30以上50未満のものは7検体、50以上のものが9検体あつたことは問題であらうと考えられ、またそれぞれのグループ毎に酸価、水分、脂肪酸、価値などをみると、一定の傾向が認められるようであるが、なお多くのものについて調査検討しなければならぬと考えられる。

即席めん類の日本農林規格をみると、形態、色沢、香気、異物、湯戻し時の食味、水分(油処理したもの10%以下)酸価2以下、アルファ化度70%以上、標示(内容量、調理方法、製造年月日など)などについて定められている。

この規格の数値を拝借し検査した157

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(%)	脂肪酸(%)	価値(円)
10未満(56検体)	2.1~	0.4~	2.8~	11.8~	12~
10以上30未満(85検体)	10.0~	0.5~	4.6~	11.6~	15~
30以上50未満(7検体)	21.1	6.7	8.4	19.4	30
50以上(9検体)	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以上のは、25検体、水分10%以上のものが3検体認められた。

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ルファ化度は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、

豚脂	酸価	0.1~0.6
ゴマ油	過酸化物価	0.5~7.5
	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
シヨートグ		0.08~0.10	0~0.5

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、それぞれ製造所待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ものから豚脂とごま油の混合油、その他ペーム油、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	0.1~	0.2~	0.3~
使用直後	1.0	9.9	9.3
使用中	1.7~	3.8~	4.0~
過酸化物価	10.1	12.5	22.2

また油脂の交換条件は施設ごとにまちまちで、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、使用期間などまっ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、めん類の数量や大きさ、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か月位であつた。

即席めん類の保存

即席めん類の油脂を酸敗させる原因として、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、その他雑質などが考えられ、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脂と過酸化油脂の経日変化を、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、臭気もほとんど変らず、過酸化油脂も100以下であるのに反し、直射日光にさらしたものは30日目で過酸化油脂は100をはるかにこえ、すでに臭気を発していたといひ、また酸価は製品の設置によつて上昇するとしてもその価は5以下であつて、食中毒を起こした即席めん類の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
	過酸化油脂 5.8	6.1	6.8	7.2	7.6	8.1	9.6	10.6
直射日光に晒す	酸 価 0.6	0.6	0.8	1.1	1.5	1.4	1.9	2.8
過酸化油脂	5.6	41.3	111.1	159.1	181.5	192.3	249.4	350.0
								332.8
								461.5

8月3日~11月9日

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として、揚油の品質管理が重要であ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か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酸敗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酸敗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。酸菜の影響については油脂の酸敗は空気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、臭気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油脂とその毒性とは平行するというところ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、一見保存のきくような感じを受けやすいが、成分内の油脂の酸敗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まいちるしく短時間で酸敗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 竹本長三郎

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。

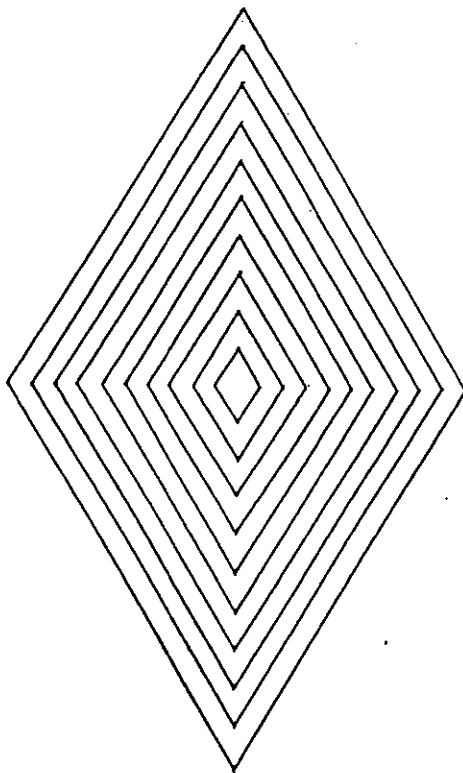
1. 本品は液体であつて水に透明に溶解し殆んど中性でかつ無味無臭である。
2. 本品は野菜、果実等の洗浄に使用する場合その実質を害せず塵埃細菌等の附着物の除去並びに大腸菌等の除菌に優れた効果を現わす。
3. 本品は飲食用器具の洗浄に使用する場合その実質を害せずかつ洗浄効果が極めて顕著である。
4. 本品は有害な不純物を含有しない。
5. 本品は野菜、果実類、食品等の洗浄に使用して食品衛生上無害である。

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・スパゲッティによる食中毒の生物学的検討



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れと毒性についての検討は甚だ少い。一般に油は腐らない、また古くなくと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、揚げもの菓などでは食品の他の香気成分によつて油自体の変質臭に気づかないことが屢々ある。

* 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増えられている一方、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った。

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メーン中の澱粉のα化度をはじめ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・スパ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敗油特有の異臭を発生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・スパゲッティの Maus に対する経口投与実験

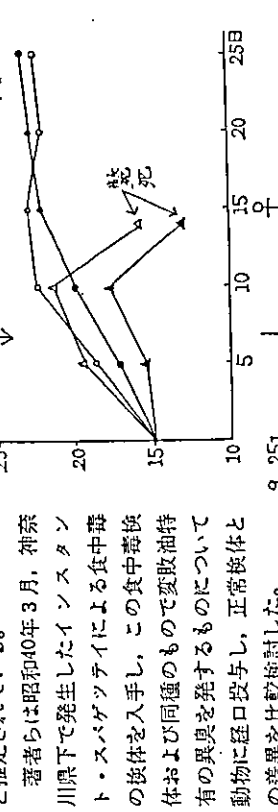


図1 インスタント・スパゲッティを投与した Maus の体重変化

2. インスタント・スパゲッティ抽出油の Maus に対する毒性試験

正常検体群および対照群では異状は認められなかつた。

血、萎縮、小腸および盲腸の肥厚拡張と下痢症状、結腸の肥厚などが見られた。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・スパゲッティ抽出油の Maus に対する毒性試験

正常によりスパゲッティよりローヘキ

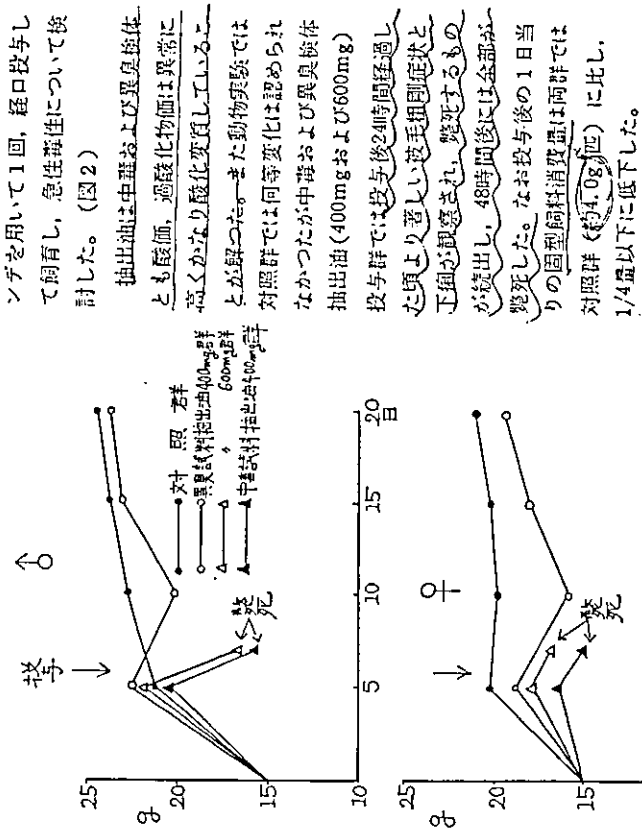


図2 インスタント・スバゲツテイ抽出油を投与したマウスの体重変化

サンで抽出油を得た。抽出油の炭価および過酸化物質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、その毒性を検した。投与方法は中等炭体抽出油400mg異臭炭体抽出油400mgおよび600mg、対照群(ツバキ油, 600mg)をそれぞれゾ

抽出油		
中毒炭体	異臭炭体	
炭価	33.0	26.5
過酸化物質	118.1	105.8

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)

抽出油は中炭および異臭炭体とも炭価、過酸化物質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等および異臭炭体抽出油(400mgおよび600mg)投与群では投与後24時間経過した頃より著しい被毛粗面症状と工場の顕著な、発死するものが観出し、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。

発死動物の剖検では上記スバゲツテ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ト・スバゲツテイの抽出油は炭価および過酸化物質ともに高い値を示している。これは製造工程或は炭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。またマウスに対する投与実験から病理学的観察によりこの炭価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)

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(神奈川県) 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(神奈川県) 野口謙一(埼玉) 于安徳保(千葉) 加藤弘治(愛知) 白木英二(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) 稲垣、妹尾、内田

会長 昭和41年度第1回目の理事会を開くことといたしました。平素皆様方には食監協の運営について絶大ななる援助を賜っており、ここに厚くお礼を申し上げます。

今日には特に緊急を要する問題ということではなく、議題に掲げる事項について

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、よろしく願います。

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たこと、目下2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まして各支部にお送りし作業に移りたいと思ひます。ここに案をお示しましたが、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お願いしているが、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すよう重ねてお願いいたします。処遇問題について

従来から種々御意見をいただいておりますが、今回北海道からいただいた資料

脂溶性ビタミン総合研究委員会

第102回会議研究発表要旨

昭和41年7月2日 東京都 新日本会館において

1. 油澤の利用にかんする研究 (II) 米ぬか油
澤よりえたらダーク油およびエステルのシロ
ネズミにたいする成長効果

東 秀雄・山川 健重
衣巻 豊精・杉井 三郎
米ぬか油よりえたらダーク油およびエステルのシロ
ネズミにたいする成長効果を知るために飼育試験を行
なった。その結果、米ぬかフーズエステル、その脱色
精製油、ダーク油のいずれれを与えてもシロネズミにた
いし特別な悪影響が認められなかつた。それら諸質の
成長に及ぼす効果は対照として用いた大豆油の84~91
%であった。各群とも給餌したオリザノールの約50%
程度が吸収されていた。

〔論 議〕

本橋利一 (I) オリザノールの効果をどう解釈され
るか、フェルラ酸とトリテラペノイドのいずれが効
果があると考えられるのか。(2) オリザノールはどう
して溶解されたか、フェララ酸の体外吸収はトリテ
ラペノイドよりも大きいから吸収だけではオリザノー
ルの確認に疑問が残ると思う。私どもは蛍光スペクト
ルについて検討中である。

山川健重 (I) 今回は米ぬかフーズエステルの動物
試験を主としたものでオリザノールの効果は今後さら
に検討したいと思つている。(2) オリザノールは土屋
法にしたがつて確認した。すなわち試料中のm-ヘプタ
ン溶液の315mpにおけるE1%から算出した。フェル
ラ酸とトリテラペノイドの吸収については検討してい
ない。

桜井委員 無脂肪飼料の動物の成長はさうとう悪
いように思うが、なにか原因が考えられるか。
山川健重 このばあいの無脂肪とは厳密にいみでは
なく、あるいは必須脂肪酸にたいする考慮がたりな
かつたかも知れない。

2. 放射性リノール酸、リノール酸過酸化物な

どとビタミンEとをシロネズミに与えれば
あいの放射能の体内分布 (予報)

衣巻 豊精・柴田 宜和
荒井 君枝・東 秀雄

リノール酸-14Cをメチルエステルとし通氣してえ
た過酸化物、さらに不活性ガス中100°Cに加熱してえ
た過酸化物の加熱分解物につき動物試験を行なつた。
ネズミを4匹ずつ4区に分け、それぞれリノール酸メ
チル、その過酸化物、加熱分解物および過酸化物と
ともに多量のEを与えた。3日間、1日1回カタテル
で直接胃中に試料を投与したのもネズミを殺し各部
分、器官より脂質を抽出し放射能を測定した。その結
果、リノール酸を与えたものでは皮下脂肪、筋肉など
に放射能の分布が多量、胆汁液中の放射能は総放射能
の1%程度に過ぎなかつた。一方、過酸化物を与えた
区では総放射能の約50%程度が胆汁液中に現われ皮下
脂肪、とくに筋肉などの放射能分布は減少した。加熱
分解物を与えた区では胆汁液中の放射能は減少したが
分布状態はリノール酸メチル区とより過酸化物区
に類似していた。Eを食餌中に多量に加えた区では過
酸化物を与えた区にもかわらなかつた放射能分布はリノール
酸メチル区にきわめて類似していた。これらの結果か
らEはネズミの体内においてリノール酸過酸化物をリ
ノール酸に戻すような作用を有すると思われる。

〔論 議〕

本橋委員 (I) 総脂質はどうして抽出されたのか、
各組織によつて多少変わることはないか。(2) 脂質以
外の14Cはどうして測定されたか、投与14Cと総脂質14C
の差で表わしてよいのか。(3) リン脂質、脂肪酸、そ
のエステルなどの画分を採取しようばあいはなるべく低
温でゆるやかに処理したい。

衣巻豊精 (I) ベンゼンと煮沸し水分を共沸混合物
として除くと同時に熱ベンゼン抽出を行なう方式をと
つた。各組織からの脂質抽出法としてはクロロホル

ム・メタノール抽出の方がよからうが多岐の放射性試
料を取かうのでベンゼン法を採用した。(2) 脂質以外
の14Cは測定しない。投与14Cと脂質14Cの差には
もちろん代謝された14CO2。実験中の損失なども含まれ
ている。(3) 従来から18°C以下の恒温で行なつてい
るがなお注意して処理したい。

桜井委員 この実験はHydroperoxide やその分解
物を与えたときの影響を調べようとしていいのか。P
OV4300というリノール酸処理物のHydroperoxide含量
はどれくらいか。

衣巻豊精 お仰せのとおりでHydroperoxide含有食
品をとつたばあいの影響をEで防げないかと考えたわ
けである。リノール酸HydroperoxideのPOVとして
Johnstonらは5253, Septonらは6980などの値を出し一
般に5000~7000と考えられている。測定精度は10%程
度といわれているから正確にはわからないが私の使つ
たものはいたいたい70%程度としてよしよう。

3. All-trans-beta-carotene の異性化および工
ボキシ化におよぼす音波の影響

月田 洋・横田 ミヤ

超音波細胞破壊器(大岳製作所製, No. 5203)(20Kc,
300W)を用いて all-trans-beta-carotene の異性化および
エポキシ化時における音波の影響をしらべた。(1) 溶
媒の強弱により異同があるが通常の方法による異性化
率はさらに増大した。たとえば音波によるみかけ上の
異性化生成率は通常においてCHCl3やCCl4溶液中では
約30%に達したが光照射下では小さかつた。生成した
異性体総量の最高はヘキサゲン中トモ存在下、200W光照
射、音波処理のばあい56%であつた(neo-U23, neo-B
27, neo-D 4, neo-E 2%)。(2) ヘキサゲン溶液に過フ
ターム酸を添加して音波処理し短時間内に簡易に beta-
Carotene epoxides を得ることを認めた。6倍量の過
フターム酸を添加したとき生成 beta-Carotene-5,6-epoxi-
dized 26, -5,6,5',6'-diepoxide 4, -5,8-epoxide 2,
未変化 beta-49%であつた。空酸化、H2O2酸化(10分)の音
波処理は効果がなかつた。(3) beta-Carotene epoxides は
beta-Carotene より安定であつた。

4. C14標識ビタミンEの経皮吸収(補遺)

神村 瑞夫

その一部をビタミン学会第18回大会で発表したが、
その後の成績を加えて発表する。d4-Tri-Tue-514C-H+
acetateのベンゼン溶液を皮膚に噴霧し、経時的に皮

ふ浸透の様相を Microautography を用いて追求した。
この写真の検討からEは少なくとも2つの系統から深
部組織内に浸透することが考えられた。1つは皮膚角
質を介して直接表皮内、さらに真皮内へ浸透し、さら
に乳頭内血管を通じて深部組織へ達する。他の1つは
毛葉鞘下部を経て毛根下部へ浸透し、おそらくは大部
が毛根管へ浸透しその周辺血管を経て毛乳頭、汗腺周
辺血管へ浸透するのであろうと思われる。一方、皮下
脂肪組織中の脂肪片中にはEの存在が認められなかつ
たが、脂肪細胞中の血管にはかなりの量のEが認めら
れた。

5. ビタミンE欠乏動物の溶血にかんする基礎
的検討 (I) 種々の溶血剤による溶血のビ
タミンE栄養にたいする特異性

池畑 秀夫

E欠乏動物の血球がH2O2やDialuric acidによつて溶
血し易いことが知られているが、正常動物の血球でも界
面活性剤、脂肪溶剤、酸化剤、重金属その他を種々の
試薬によつて溶血する。E欠乏動物血球の特異的な溶
血現象の機構を明らかにする一助として、数種の溶血
剤をE栄養の異なるシロネズミの血球に作用させて溶
血の程度を比較した。その結果、H2O2と Dialuric acid
はE欠乏の血球のみを特異的に溶血させ、リノール酸
過酸化物もE欠乏血球にかなり特異的に作用したが、
HgCl2, KMnO4ならびに Tween 80 による溶血はE欠
乏と正常の血球との間に差異を示さなかつた。

〔論 議〕

脚井特別委員 溶血試験と平行して血中Toc量を測
定してその関連性を調べてほしい。

池畑委員 Horwitz は血漿中E量と溶血率はかなら
ずしもつねにより相関性を示すとはかまらなかつたとい
つておられるが、この相関性を示すにはどうしたらいい
か。

藤田委員 アメリカでの人体実験の結果はどうか。
池畑委員 Rose (1952)はH2O2総濃度1.36%, 37°C,
15分後室温に2時間45分置く方法で米国人75名の溶
血率の平均は3±0.6%とし、Horwitz (1956)はH2O2
総濃度1.25%, 37°C, 3時間放置(警告と同一条件)で
脂肪(主としてラード)60g, たんぱく50g, 2200cc,
E 2mg/日の食餌を摂取したものの溶血率は7.9% 20
%、11ヶ月10%であつたと報告している。

若生委員 われわれも新生児、未熟児について赤血
球溶血率をしらべた結果未熟児でことに高いことを認

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・侯野景典・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, Otsaki, 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

著者らは前報¹⁾において、昭和40年3月神奈川県川下で発生したインスタントパスタペグゲッティーによる食中毒の放物入手し、その毒性について生物学的検閲を行なった結果、本食中毒はインスタントパスタペグゲッティーに含まれる油脂が、製造工程もしくは製品保蔵中における、なんらかの悪条件のために酸化変敗して、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り、この酸化された油脂の示す毒性は、*in vivo*に對する經口投与試験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。このような観点より、著者らはさらにインスタントラーメン中に含まれる油脂の酸化変敗と製造工程もしくは製品保蔵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セロ包造のまま、また油は径9.0cmのシヤールレに約40g(油層の厚さ1.0cm)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室温で暗所に保存した。また対照試料は、上記と同じ状態のもの室温で暗所に置き実験に供した。

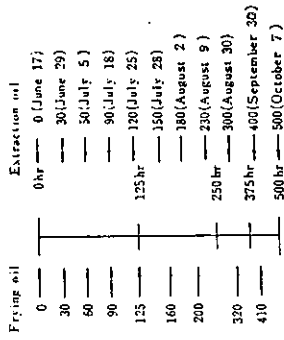


Fig. 1 Time schedule for exposure of samples to the sun light.

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、乳鉢中で粗砕したのち、*n*-ヘキサンをを用いてソックスレーの装置にて48hr抽出を行ない、さらに抽出液はCO₂の存在下で減圧蒸餾を行なって*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%で、後述85g中より約14gのものが得られたこと

50/hr の程度であれば空気の存在する状態であつてもライ油の変質は非常に小さい。新油添加率が10%/hr以下の場合はライ油の変質を防止するために、フライ油表面の空気のしゃ断などの方を講ずることが必要となつてくる。

さらに、本研究に際し、前掲切立御指図御へんごつをいただいた近畿大学工学部教授 忠太博士に深く感謝します。また、以料理油の提供を受けた日本興油工業株式会社様にお礼申し上げます。

本研究の一部は昭和37年11月名古屋市内における油化学研究発表会および昭和38年10月大阪市内における油化学討論会において発表された。

(昭和42年5月4日受理)

文 献

1) 湯本, 油化学, 16, 351 (1967)
2) 戸井ら, 油化学, 8, 87 (1957)
3) 戸井ら, 家畜学雑誌, 8, 197 (1957)
4) 熊沢, 油化学, 10, 531 (1961)
5) 櫻本ら, 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, 402 (1964)
8) E. Fedeli et al., Fette-Seifen Anstrichmittel, 55, 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, 248 (1954)
11) R.F. Paschke et al., J. Am. Oil Chemists' Soc., 32, 473 (1955)
12) 水野ら, 油化学, 11, 119 (1962)
13) 秋谷, 油化学, 14, 341 (1965)
14) 熊沢, 名古屋衛生研究所報, 第5号 (1958)
15) L. Lascaray, Ind. Eng. Chem., 41, 766 (1949)
16) A. Sturzenegger et al., Ind. Eng. Chem., 43, 510 (1951)
17) V. Mills et al., Ind. Eng. Chem., 41, 1852 (1949)
18) 湯本, 油化学, 18, 410 (1967)
19) H.R. Vernon, Bakers Digest, 32, 46 (1958)
20) E.M. Deck, 昭和39年, 日本における「広範囲の植物性酸化油について」講演

3.3 新油添加率

脂肪の回転率 (fat turnover rate) を大きくすること
がフライパン中の油の変質を防止するものも重要な因子であることは H.R. Vernon¹⁹⁾ および E.M. Deck²⁰⁾ により述べられている。このことは常時的に容易に理解されることである。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%/17hr すなわち、10

Fig. 3 に示すように、水噴霧量を 18, 25 および 40 (g/100 g-oil/hr) と変化させた場合、水噴霧量が大きき方がかえって粘度上昇率が小さく、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 (cm³/hr) である。この範囲において、水噴霧量が大きいほど、すなわち、水分蒸発量が大きいほど、水蒸気による空気のしゃ断の効果が現われるものと考えられる。著者らは前報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3倍の強さで起こり、これは蒸散する水蒸気により、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、水蒸気による空気しゃ断の効果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、加水分解的影響(酸価の増加)は水噴霧量によってかなりの影響を受け、水噴霧量が大きいほど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因子となる。このため、水噴霧量が大きいほど、かくはんも激しく、油層と水層の接触が大きくなり、油の加水分解を促進するものと考えられる。

これらのバク光インスタントラーマン抽出油およびその抽出について International Chemical Union の油脂試験分析法に準じて、ヨウ素価(ウィイス法)、酸価、過酸化物質(Lea 法の改良法)、カルボニル値(DPH 法)の測定を行ない、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ーマン抽出油とバク光した普通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ーマン抽出油およびその抽出の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)の雄のマウスにゾンジを用い、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)を前述と同量投与と比較した。また飼料(オリエンタル酵母製のマウス用固型飼料)および水は自由摂取法によった。

3 結 果

3-1 バク光したインスタントラーマン抽出油およびバク光した普通の油の測定について

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。

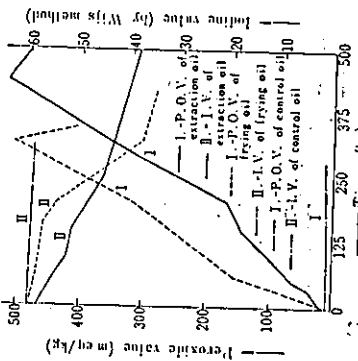


Fig-2 Changes in iodine and peroxide values of oil during the exposure to the sun light. またヨウ素価はバク光時間とともに150hr 前後までは比較的穏やかな減少を示したが、それ以上経過すると以前に比してやや急激な減少の傾向がみられた。他方、Fig-3にみられるように、酸価は過酸化物質と類似した傾向がみられ、125hr 経過後より著しい増加を示した。

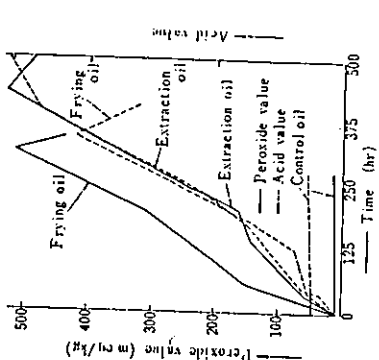


Fig-3 Changes in acid and peroxide values of oil during the exposure to the sun light.

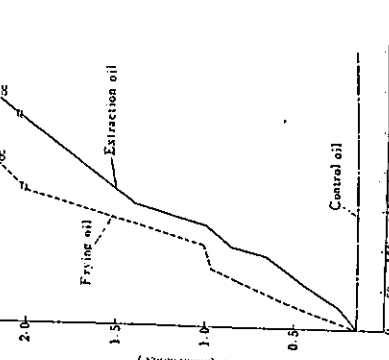


Fig-4 Changes in carbonyl values of oil during the exposure to the sun light.

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 マウスに対する毒性試験

バク光したインスタントラーマン抽出油およびバク光した普通の油ともに、250hr 程度のバク光ではまったくマウスに対する毒性は認められなかった。しかしインスタントラーマン抽出油では 300hr 曝露では 413hr バク光したもののより毒性が認められ、体重の減少、脱毛、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、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、毒性の認められた抽出油 300hr、抽出油 413hr バク光のものでは投与後、1-2 日間は 2g 以下であった。

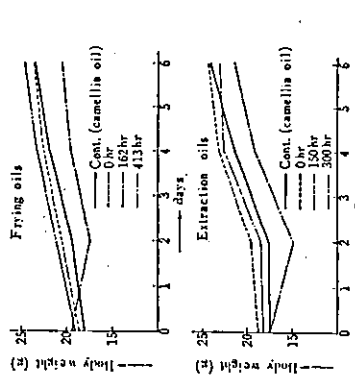


Fig-5 Changes in body weight of mice administered with the oil samples exposed to the sun light.

しかし、これらの諸症状は投与後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かつた。

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伴う食中毒事例(昭和39年6月13日から昭和40年8月30日まで)の収去後体では、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伴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を越えたもので、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

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といわれているが、われわれの今回の実験から得られた結果は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る。

またもう一つの問題点は毒性物質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、毒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毒性の症状としては頭の毛の脱毛、口および後肢のはれ上がり、腹部のむくみ、おむたの出血などの症状がみられ、多少相違した相副被毛、マウスにおいてはそれと多少相違した相副被毛、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。

これらの諸点から考えると、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ーマ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。

当院実習生工藤 光弘君の協力を得、あわせて試料を提供下さったラーマ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った。(本報告の要旨は昭和41年10月25日第5回油化学村集会で講演した)。

文 献

- 1) 三浦、武彦、保野、吉木、真積誌、7、67 (1966)
- 2) 福垣、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、6、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・俣野景典・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 Komei 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。激しい下痢を伴った食中毒を惹起することがある。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⁾の正賞な市販品に対して行った実験に引き続いて、本報では使い古した廃棄寸前の揚げ油(以後

「廃油と軽子」およびこの油をさらに室温に放置した揚げ油(以後「放置油と軽子」)を用いて、それぞれ製造したラーメンとこれらの揚げ油を直射日光下に放置して、バク(曝)光試験を行ない、それぞれの過酸化物質および酸価の随時的変化とマウスに対する毒性物質の生成との関連性について検討した。

2 実 験

2-1 バク光試験および化学試験
バク光試験を行なった試料は a) 本来なら当然廃棄す

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カ月間放置したあとの放置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9.0cmのシヤーレに約40g(油層の厚さ1.0cm)ずつとり、フタをして直射日光下に放置、バク

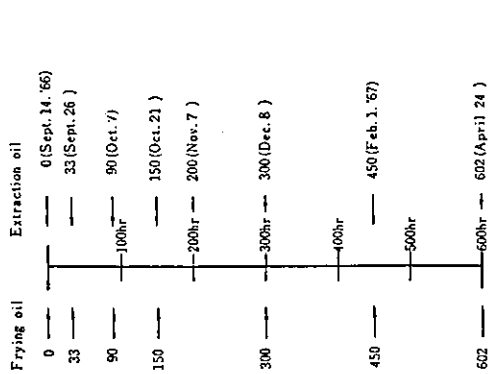


Fig-1 Time schedule for exposure of waste oil to the sun light.

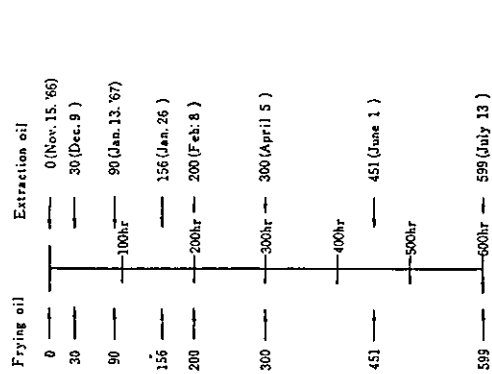


Fig-2 Time schedule for exposure of the waste oil stored for 2 months at room temperature to the sun light.

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積算したものであって、曇りまたは雨天の場合は室温、暗所に保管した。

バク光したラーメンは、乳鉢中で粉碎し、*n*-ヘキサンを用いてソックスレー装置にて8hr連続抽出を行った。抽出液はCO₂気流中に減圧濃縮し、さらに残存するこみ跡の *n*-ヘキサン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⁾と同様にゾルゲを用いて胃内への1回投与(1g/mouse)を行ない、投与後の症状ならびに体重の変化および一週については、剖検ならびに組織学的検査によって観察し、その毒性を検討した。対照群には局法のツツバキ油を同等量投与して比較し、また飼料(ネリエンタル酵母製マウス飼料)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600hrまで上昇の一途をたどり、その値は最高の565に達した。また揚げ油では450hr(481)まで上昇し、その後下降した。酸価は両者ともいずれも経時的に上昇し、600hr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(300hr, 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(450hr, 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よって上昇し、抽出油では600hr(22.0)、揚げ油は450hr(10.8)でそれぞれ最高値を示したが、