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 MIURA, Mitsuhiro KUDŌ, Masako TSUCHIDA,
Kagenori MATANO and Kōmei MIYAKI

National Institute of Health (2-10-35, Kamiosaki, 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 catarrhal 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のによって、激しい下痢を伴った食中毒を惹起することがある¹⁾。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なんらかの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²⁾の正常な市販品に対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寸前の揚げ油 (以後

廃油と略す) およびこの油をさらに室温に放置した揚げ油 (以後放置油と略す) 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経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 9.0 cm のシャーレに約 40 g（油層の厚さ 1.0 cm）ずつをとり、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、曇天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、乳バチ中で粗碎し、*n*-ヘキサン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、さらに残存するこん跡の *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²⁾と同様に International Chemical Union の油脂試験分析法に準じて、過酸化価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²⁾と同様にゾンドを用いて胃内への 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、その毒性を検討した。対照群には局法のツバキ油を同等量投与して比較し、また飼料（オリエンタル酵母製マウス固型飼料）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 揚げ油の過酸化価と酸価について

一般に抽出油では、バク光によって過酸化価が上昇し、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、揚げ油では過酸化価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、過酸化価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、その値は最高の 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。酸価は両者ともいず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、過酸化価は上記同様、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) でそれぞれの最高値を示したが、

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、抽出油および揚げ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げ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、2~3 hr で軟便を排せつしはじめ、これが数時間続くが、その間被毛粗剛などの症状はみられず、食欲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げ油の両者はバク光時間の0~300 hr 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 450 hr から毒性が現われ、さらに 600 hr ではその激さを増した。その症状は投与後数時間から始まり 24~48 hr 続き、被毛粗剛、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、へ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げ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げ油は Fig.-6 に示すようにバク光 300 hr ですでに毒性が認められ、600 hr

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、被毛粗剛、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、中にはへい死するものがみられた。本毒性も諸種の症状からみて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異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。おもな病変は腸管にみられ、小腸は全般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くなく、灰白色で発赤も認められない。大腸では盲腸が拡張しており、とくに結腸から下部は内コウの拡張したものが認められ、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のはく離上皮数の増大および液性成分の増加の現象、つまりカタル性腸炎像が認められた。小腸の粘膜上皮はシュ（腫）大し、胞体内に空胞がみられ、核が淡明かつシュ大し、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、水シュが認められた。他方、大腸では上皮細胞の杯細胞化が著しく、粘液染色によって明りょう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タ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価および酸価は上昇し、さらに酸化が進行すると過酸化物価は下降しはじめるが、酸価は必ずしも各試料とも同一ではなく、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、過酸化物価の最高値は 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^{1),2)}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、メン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。また過酸化物価が最高値に達するまでのバク光時間の相違は、揚油の新鮮度に関係することはいうまでもないが、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。

バク光油のマウスに対する経口急性毒性は過酸化物価

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価が下降するに伴って、その毒性は強くなる傾向を認めた。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³⁾、金田^{4),5)}らは過酸化物がその本体であることを認めている。一方 Kaunitz ら^{6),7)}は過酸化物の加熱分解産物の方がより高い毒性を示すと報告し、過酸化物の毒性について否定的見解をとっている。われわれの今回の実験結果も前に述べたように、過酸化物価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、被毛粗剛、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タル性腸炎像が認められるなど前報の中毒および変質異臭検体の、インスタント・スパゲッティ¹⁾やバク光した正常ラーメン²⁾とほとんど同一の症状や所見が観察され、過酸化物価および酸価においても同様な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ないと思う。

また、とくに揚油よりも、めん類中に含まれている油の方が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。

(昭和 44 年 3 月 20 日受理)

文 献

- 1) 三浦、武藤、俣野、宮木、食衛誌, 7, 67 (1966)
- 2) 三浦、俣野、宮木、油化学, 16, 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, 658 (1954)
- 6) H. Kaunitz, C.A. Slanetz, J. Am. Oil Chemists' Soc., 33, 630 (1956)
- 7) H. Kaunitz, Food Technolgy, 21, 278 (1967)