油の調理化学的研究 (第3報)

Cook-Chemical Studies on the Edible Oils (Part 3)

即席ラーメンの脂肪について

On the fat of dry seasoned noodle

(昭和 42 年 6 月 23 日 受 理)

橋 本 美佐子 森 量 夫*

(Misako Hashimoto) (Kazuo Mori)

The consumption of dry seasoned noodle in Japan has been increased. The fat absorbed in noodle, however, is considered to be oxidized during storage in markets, and such oxidized fat taken in digestive organs is perhaps disagreeing with them, since thermally oxidized fat was indigestible and plant oil was remarkably oxidized by the storage at 30°C for several months.

This study was performed to clarify the denaturation of the noodle fat. Two of dry seasoned noodles were stored at 30°C for 30 and 70 days, respectively. A dry seasoned noodle which was fried with lard containing 20% corn oil was prepared and stored at 30°C for 70 days. The extracted fats from all noodles were tested for their denaturation.

In one noodle on the market, peroxide value and dimer content of fat were not so much increased after the storage at 30°C for 70 days, but, in the other noodle on the market, peroxide value and dimer content were increased considerably after the storage at 30°C for 30 days. Plant oil was detected in the latter noodle by gaschromatographic analysis. The fat from the noodle which authors prepared by frying with lard and corn oil was oxidized considerably after the storage at 30°C for 70 days.

緒 言

著者は従来油を用いて加熱調理した時にその油がどのような変化をうけ、且つそれが消化に何らかの影響を及ぼすのではないかと考え、食用精製油を種々の条件におき、その結果生じた変化を測定し報告してきた。すなわち第1報¹⁾において市販食用油のグリセライドおよび脂肪酸組織、加熱した時の着色度、酸価、沃素価および脂肪酸含量の変化につき報告し、第2報²⁾においては食用油を室温および低温に長時間貯蔵し、その間の沃素価と過酸化物質の変動を観察し、また加熱油の分子量の測定および脂肪酸の重合物の分画などを行ない報告してきた。これらに続き同じ立場から即席ラーメンの脂肪につき検討を加えたので、その結果につき報告する。

前報³⁾で明らかにしたように、食用油を 200°C に長時間加熱すると加熱時間が長くなるに従い、腴脂リパーゼにより消化されにくくなり、同時にかなりの量の重合物が生成する。また同じ油を 30°C に数カ月貯蔵すると過酸

化物価の異常な上昇が認められた。これらの現象は市販の即席ラーメンについても十分に考えられることである。即席ラーメンは通常その製造工程中に加熱油による処理を含み、麺線に吸着された油は表面積の増大のため空気と接触する機会が著しく多くなる。この製品が消費されるまでに仮りに数カ月を要するとすれば、その間の保存条件によっては吸着された脂肪がかなり変化することも考えられる。これらの点を明らかにするために製造直後の市販即席ラーメンおよび著者らが試作したものを試料とし、その脂肪の性状につき種々検討を加えた。

実 験 方 法

試料：

測定に用いた即席ラーメンは次の通りである。

- (1) N社の製造直後のもの
- (2) (1)を 30°C に保存したもの
- (3) N社とはほぼ同条件で著者らの試作したもの
- (4) (3)を 30°C に保存したもの

(5) 購入した市販の即席ラーメン 3 種

即席ラーメンの試作条件：

原料の配合比およびその製造条件は第 1 表に示す通りである。

第 1 表 試製ラーメンの製造条件

原 料 の 混 合		
↓	小 麦 粉	1100 g
↓	ポリリン酸	0.5
↓	CMC	0.5
↓	カ ン 水	0.7
↓	水	150cc
麵 帯 の 調 製		
↓	麵 線 の 調 製	
↓	100 g に 分 割	
↓	蒸 気 処 理	
↓	100°C	2 分
↓	油 で 揚 げる	
↓	140°C	90 秒
↓	空	冷
↓	ポリエチレン包装	

脂肪の抽出：

試料をミキサーにかけ粉末とし、過酸化物を含まないエーテルで冷抽出をくりかえした。エーテル層は脱水後エーテルを炭酸ガス気流中で 40°C 以下で減圧留去し、残渣を試料油とした。

脂肪の恒数の測定：

酸価は常法により、沃素価は Wijs 法により、また過酸化物価は Wheeler の改良法により測定した。

シリカゲルカラムクロマトグラフィー：

シリカゲルを 20% メタノール・ベンゼンに懸濁し、一度洗い同組成の溶媒に再び懸濁し、カラムにつめる。溶媒はゲルの表面まで流下し、試料油より調整した混合脂肪酸を溶解したベンゼン・石油ベンジン (60~80°C) 等量混合液を静かに注ぐ。(ゲル 1 g に対し試料油 20 mg) 溶液をゲル表面まで流下後石油ベンジン、2% メタノール・ベンゼン、エーテルを展開溶媒とし順次流下した。溶出液は 20 ml 宛に分取し、溶媒の交換は流出液 5 ml を $\frac{N}{20}$ NaOH・アルコール性で滴定した結果によった。

ガスクロマトグラフィー：

試料油を常法により鹼化し、混合脂肪酸を分離し、これを 5% 塩酸メタノールと共に還流し、脂肪酸メチルエステルを合成した。これを柳本ガスクロマトグラフィ

ーGCT 2 型にて処理しその脂肪酸組成の分析を行なった。

運転条件はカラム EGS-Celite 3 m, ガス ヘリウム 40 ml/min, カラム温度 210°C, 感度 4~2 mV, チャート 5~10mm/min である。

実 験 結 果

1. N 社製品の脂肪の性状：

N 社即席ラーメンより製造直後およびこれを 30°C に 70 日間保存後に抽出した脂肪の恒数およびその混合脂肪酸のシリカゲルカラムクロマトグラムは第 1 および第 2 図に示す通りである。

第 1 図 N ラーメン製造直後の抽出油の性状

第 2 図 N ラーメン 30°C 70 日間保存の抽出油の性状

30°Cに70日間保存することによりラーメンに吸着された脂肪の恒数は殆んど変化が認められず、酸価と過酸化物価が僅かに上昇し、沃素価が20%程度減少した。混合脂肪酸のシリカゲルカラムクロマトグラムも殆んど変化が認められないが、ダイマーを主体と考えられるエーテル溶出区分は、70日間30°Cに保存することにより僅かに増加した。

2. 試作品の脂肪の性状：

第1表の条件により著者らの試作した即席ラーメンより製造直後および 30°C に70日間保存後抽出した脂肪の恒数およびシリカゲルカラムクロマトグラムは第3、第4図に示す通りである。

第3図 試製ラーメン製造直後の抽出油の性状

第4図 試製ラーメン 30°C 70日間保存の抽出油の性状

この試作品は脂肪としてサラダ油を20%混溶したラードを用いている。70日間 30°C に保存することにより、酸価は僅かに上昇し、過酸化物価は16.3から58.6に著しく上昇した。その脂肪酸のシリカゲルカラムクロマトグラムもエーテル区分に著しい変化がみられた。すなわち試作直後にはエーテル溶出区分は殆んど認められなかったが、70日間 30°C に保存後にはかなりの量に増加した。

3. 市販品の脂肪の性状：

市販され、店頭にならべられているラーメンの脂肪は、その保存或いは陳列の状態及び期間の長短によりある程度の変化を生じていると考え、この点を明らかにするために市販のラーメンAおよびKを購入し、同様に測定を行なった。その結果は第5および第6図に示す通りである。

第5図 A ラーメンの抽出油の性状

第6図 K ラーメンの抽出油の性状

ラーメンAの酸価および沃素価はN社の製品を 30°C に 70日間保存したものより抽出した脂肪のそれと殆んど同一であるが、過酸化物価はそれよりかなり低い。しかしその混合脂肪酸をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分画すると、エーテル溶出区分が割合に多く認められた。ラーメンKは酸価、沃素価および過酸化物価はいずれもラーメンAより高かった。しかしそのシリカゲルカラムクロマトグラフィーによる分画は、エーテル溶出区分が少なく、N社の製品とほぼ等しかった。

4. シリカゲルカラムクロマトグラフィーによるダイマーの収量：

上記6試料より分離した混合脂肪酸のシリカゲルカラムクロマトグラフィーによる分画の結果得たエーテル溶出区分（主としてダイマー）の収量を比較したものが第2表である。

第2表 シリカゲルカラムクロマトグラフィーによるダイマーの収量

試 料	Nラーメン		試製ラーメン		A ラーメン	K ラーメン
	直後	70日後	直後	70日後		
ダイマー 収量割合	6.8 %	7.5	2.0	8.4	5.9	5.2

N社の製品は 30°C に70日間保存しても、ダイマーはそれ程は増加せず、市販のラーメンAとKもダイマー含量は非常に少ない。しかしサラダ油を混合して著者らが試作した製品は、70日後には4倍に増加している。

5. ラーメンより抽出した油のガスクロマトグラフィー

第3、第4図の結果より明らかなように、即席ラーメンを製造する時にその脂肪の中に一部植物油を混合すれば、貯蔵中に脂肪が著しく変化することがわかった。一方市販製品のAおよびKラーメンより抽出した脂肪は外観が極めて固く、植物硬化油を使用しているのではないかと考えられた。各製品の植物油混合の有無を確かめるため、それぞれの抽出脂肪より混合脂肪酸メチルエステルを調製し、そのガスクロマトグラフィー分析を行なった。その結果は第7図の通りである。なお市販のラーメンMを購入し、これも試料として加えた。著者らの試作したラーメンにはサラダ油を20%混合した脂肪を用いているため、リノール酸、リノレン酸、エイコセン酸およびエルシン酸のピークがかなりの高さに認められた。ラードを用いているN社の製品および市販のAとKラーメンにはリノレン酸とエイコセン酸のピークが殆んど認められず、エルシン酸のピークは全く認められなかった。これらに対しラーメンMの抽出脂肪には、前記の不飽和脂肪酸のピークが何れも認められ、特にエルシン酸

のピークがはっきり認められた。

第7図 ラーメン混合脂肪酸メチルエステルのガスクロマトグラフィー

考 察

生活の簡易化にともない食事の形式も時と共に変わり最近の即席ラーメンの消費量の著しい増加もその形のあらわれの一つと思われる。しかし麺線に吸着された脂肪が長時間の保存により酸化重合し、且つその食品形態の安易さからこれを連続摂取すれば、重合油の毒作用が生じないと断言できない。前述の加熱重合油の消化率の低下²⁾などはその一つのあらわれである。特に植物油を混合使用している製品があれば、室温に長期間保存することにより著しい変敗が起こることは著者の1人がすでに報告したところである³⁾。

N社の製品は製造直後でもその含有脂肪の過酸化物価は50.4であり、新鮮なサラダ油を30°C に2カ月間保存した時の過酸化物価57と比較して決して低い値とは言えない。

シリカゲルカラムクロマトグラフィーによるエーテル溶出区分は（主としてダイマー²⁾）僅かながら認められた。しかしこれを30°C に70日間保存しても、恒数およびダイマーの量は余り変化が認められなかった。このことは市販品を購入したラーメンAおよびKについても同様であった。Kの脂肪の恒数は多少酸化された状態を思わせるものがあるが、N社製品と同様にA、K共にダイマ

ーの量は多くはない。シリカゲルカラムクロマトグラムより各試料のモノマーに対するダイマーの割合を計算すると第2表のようになる。

この表より明らかなようにNの製造直後のものおよびAとKではダイマーがそれ程多くは認められない。Nを70日間 30°C に保存するとダイマーの量は僅かながら増加しているが、その上昇率は低い。AとKは経時変化を観察しておらず、また店頭にどの程度の期間いかなる条件で陳列されていたか明らかでない。しかし購入したのは9月であり、当時の気温の下で少なくとも7日以上は陳列されていたと考えられる。これに対し著者らの試作したラーメンは製造直後においては脂肪の状態は極めて良好であったが、これを 30°C に70日間保存することにより過酸化物質とダイマーの量が著しく増大した。これはラードに混合したサラダ油が変敗したためと考えられる。著者らはさきにサラダ油を 30°C に長期間保存し、その性状の変化を観察したが、過酸化物質は保存期間が2カ月程度までは余り上昇しなかったが2カ月を過ぎるころより著しく上昇した。上記の結果から明らかなように植物油を混用することは極めて好ましくない結果をもたらす。著者らは植物油を混用していると噂のあるMラーメンを購入し、その脂肪の性状および変化につき観察した。結果は第3表の通りである。

第3表 Mラーメンの抽出油の性状

	直 後	30°C, 30日保存後
Acid value	0.42	0.63
Iodine value	52.6	52.9
Peroxide value	7.9	28.9

この製品は製造直後のものを工場より直接購入し、一部は30°C に30日間貯蔵後脂肪を抽出したものである。製造直後の脂肪の状態はかなり良好であるが、1カ月後には過酸化物質は約29となった。さらに2〜3カ月貯蔵すれば過酸化物質は著しく上昇することは明らかである。ガスクロマトグラフィーの結果によるとN, A, Kラーメンの脂肪にはエルシン酸のピークは認められないが、サラダ油を混じた著者らの試作品と同様にMラーメンには明らかにエルシン酸が認められた。沃素価およびガスクロマトグラフィーのピークの高さから考えて植物油の混

用は著者らと同様に約20%前後と考えられる。しかしこのような製品が夏期に比較的長期間保存されれば、当然第3表に示した以上の脂肪の変敗をきたし、消化作用に障害が生じ、ダイマーが吸収された場合にはそのβ酸化その他にも支障を来す⁹⁾ことも考えられる。なおAとKラーメンには植物硬化油を混用しているのではないかと考えられたが、ガスクロマトグラフィーの結果では明らかでなかった。

要 約

- 市販即席ラーメンの脂肪の経時変化を測定するため、製造直後のラーメンおよびこれを 30°C に70日および30日間保存したものより脂肪を抽出した。
- 比較のため脂肪にサラダ油を20%混用し即席ラーメンを試作し、同様に保存した。
- 抽出脂肪につき、脂肪恒数の測定、モノマーとダイマーの分画およびガスクロマトグラフィーを行なった。
- 製造直後の市販ラーメンの中一つは 70日間 30°C に保存しても過酸化物質およびダイマーの含量はそれ程上昇しなかった。しかし他の一つは 30°C に30日間保存することにより過酸化物質もダイマーの含量も共に著しく上昇し、ガスクロマトグラフィーの結果植物油を混同していることが認められた。
- サラダ油を混用して試作した即席ラーメンの脂肪は 30°C に70日間保存することにより脂肪がかなり変敗した。
- 店頭より購入した即席ラーメン2種の脂肪には特に変敗の状態は認められなかった。

終わりにのぞみこの研究の試料の1部をご恵贈くださった中野製菓株式会社に厚く謝意を表します。

(この研究は昭和41年11月第13回日本栄養改善学会において発表した。)

文 献

- 1) 橋本美佐子：全栄施協月報，54，1 (1965)
- 2) 橋本美佐子：同上，75，5 (1960)
- 3) 森量夫，橋本美佐子：未発表

(北海道栄養短期大学)

*(北海道立衛生研究所)