市販家庭用マーガリンの保存中の安定性について

兼 松 弘, 新 谷 勳, 今 村 正 男

財団法人日本マーガリン検査協会

Stability of Commercial Household Margarine during Storage

Hiromu Kanematsu, Isao Niiya, Masao Imamura

Japan Margarine & Shortening Inspection Association, Chuo-ku, Tokyo

J. Jap. Soc. Food and Nutr., 26 (1), 43~52 (1973)

Thirteen kinds of commercial household margarine and two kinds of butter were preserved for 12 months at 5° and 20°C, and the change in flavor and the development of odor were examined at one-month intervals, together with the vitamin A and β -carotene contents.

None of the samples preserved at 5°C developed any odor during the whole period of preservation but some preserved at 20°C envolved abnormal odor.

Average of vitamin A remained at 3, 6 and 12 months was 99.1, 97.5 and 91.6%, respectively, when preserved at 5°C but was 97.0, 93.3 and 83.0%, respectively, when preserved at 20°C. Decrease in the amount of β -carotene was slightly lower than that of vitamin A. There was hardly any difference in these values between samples in a cup and in carton package.

Samples with higher content of linoleic and linlenic acids showed greater increase of P.O.V., whose values showed correlation of the amount of remaining vitamin A and β -carotene.

There was no remarkable effect of the addition of antioxidant or dehydroacetic acid. Preservation at low temperature seemed to have the best effect on the stabilization of the quality.

(Received August 22, 1972)

最近加工食品の保存性に対する消費者の関心の高まりとして、製造年月日の明示が法的に義務づけられるものが多くなったが、さらに品質保証期間の表示までも要求されているほどである。

わが国のマーガリンはすでに以前から製造月日の表示を実施しているが、その経過日数の長いものに対して不安を抱く消費者がかなりある。

これに対し著者らは、国産マーガリンの貯蔵条件と品質の変化についての報告を昭和 36 年^{1)~3)}、39 年⁴⁾および 40 年⁵⁾ にそれぞれ行なった。

その結果は銘柄によりかなり品質変化の差異があったが、全般的には保存性が向上していることを認めた。これはマーガリンの品質内容（油脂種類、副原料）や製造条件の差によるものと思われる。

その後マーガリンは品質的に大きく変換し、動植混合油脂から純植物性油脂となり、さらに従来の硬質型がソフト型へと急速に移行してきている。また抗酸化剤や保

存料を添加しないものも多くなっている。よってこれらの新製品を含めたマーガリンの保存性について改めて検討することが必要と考え本実験を行なった。

試料および実験方法

1. 試 料

市販家庭用マーガリン 13 種（試料 No. 1~6 カップ入りソフト型, No. 7~13 カートン包装ハード型）バター 2 種（カートン包装）計 15 種を試料とした。

2. 実験方法

1) 一般分析 まず本実験の参考にするため Table 1 に示すような一般分析および添加物の分析を行なったのち常法により油脂分を分離し、上昇融点 (mp), ケン化価 (S.V.), ヨウ素価 (I.V.) および脂肪酸組成を測定し Table 2 に示した。

なお油分、水分は日本農林規格法 (JAS)⁶⁾、塩分は A.O.A.C. 法⁷⁾、粗たん白はミクロケルダール法⁸⁾、糖

Table 1. Analysis of the margarine from the market.

Sample No.	Packing form	Raw oil	Oil (%)	Moisture (%)	Salt (%)	Milk solid (%)	Protein (%)	Sugar (%)	DHA (g/kg)	Antioxydant		Vitamin A (I.U./100g)	Colouring matter	
										BHA	BHT		β -carotene (I.U./100g)	Anatto
1	225g Cup	Vegetable	81.4	15.1	1.7	1.8	1.02	0.74				6,650	600	
2	" "	"	81.7	15.3	1.8	1.2	0.63	0.35				6,420	370	
3	" "	"	83.3	13.6	1.5	1.6	1.06	0.56				6,540	690	
4	" "	"	82.5	14.5	1.8	1.2	0.53	0.57		+		6,140	380	+
5	" "	"	81.9	14.8	1.7	1.6	1.02	0.54	0.25	+		6,970	420	
6	" "	"	82.0	14.4	2.0	1.6	0.91	0.54	0.54	+		5,000	330	+
7	112.5g×2 Carton	"	81.5	14.9	1.7	1.9	1.10	0.67				6,500	550	
8	" "	"	82.1	14.9	2.0	1.0	0.58	0.21				6,670	250	
9	" "	"	81.3	15.6	1.7	1.4	0.56	0.67				6,120	660	
10	" "	"	81.8	15.5	1.6	1.1	0.54	0.32		+		6,230	320	+
11	225g	"	81.2	15.2	2.1	1.5	0.97	0.56	0.30	+		6,770	700	
12	225g×2	"	81.6	14.7	2.3	1.4	0.86	0.54	0.65	+	±	4,980	350	+
13	112.5g×2	Vegetable animal	82.4	14.6	2.3	0.7	0.24	0.29		+		6,540	390	+
$\bar{X}$			81.9	14.9	1.9	1.4	0.77	0.50				6,270	462	
14	225g Carton	Butter	80.5	16.4	1.9	1.2	0.74	0.44				2,820	320	
15	" "	"	80.9	15.9	2.1	1.1	0.76	0.34	0.12			1,530	200	

Table. 2 Analysis and fatty acid composition of separated oil from margarine.

Sample No.	mp (°C)	S. V.	I. V.	Fatty acid (%)						
				F ₀	F ₁	F ₂	F ₃	F ₂ +F ₃	C ₁₂ ≥	C ₁₀ ≤
1	29.4	198.5	85.5	28.9	41.9	27.5	1.6	29.1	6.3	
2	31.5	198.0	95.0	23.3	43.8	29.8	3.0	32.8		
3	30.5	196.0	105.9	19.6	43.6	32.0	4.8	36.8		
4	29.9	198.4	98.9	21.4	39.7	36.8	2.1	38.9		
5	32.4	192.8	85.6	22.2	49.2	26.6	2.0	28.6	tr	
6	31.7	195.0	91.6	19.0	47.1	31.5	2.3	33.8	0.8	
7	32.3	206.9	74.6	30.0	47.8	20.8	1.4	22.2	5.1	
8	31.5	202.6	71.4	37.1	43.3	17.9	1.7	19.6	8.5	
9	33.8	193.3	91.9	18.0	54.9	25.3	1.8	27.1	tr	
10	34.2	208.4	84.6	22.5	53.7	21.4	2.4	23.8		
11	32.5	198.2	81.8	23.6	55.5	19.2	1.5	20.7	0.9	
12	35.0	204.8	70.1	40.1	43.4	15.6	0.9	16.5	9.7	
13	30.2	196.1	72.3	53.7	39.3	3.4	2.0	5.4	10.6	16.3
	31.9	199.2	85.3	27.6	46.4	23.7	2.1	25.8	3.2	
14	30.8	233.0	32.1	58.1	36.2	4.4	1.1	5.5	9.3	
15	28.4	231.0	32.6	58.2	32.2	8.2	1.4	9.6	7.7	

F₀: Saturated fatty acid.F₁: Mono-unsaturated.F₂: Di-unsaturated.F₃: Tri-unsaturated.

の定量は Bertrand 法⁹⁾, デヒドロ酢酸 (DHA) は著者らの方法¹⁰⁾, 抗酸化剤は TLC により定性的に確認した。分離油脂の mp, I. V. および S. V. は基準油脂分析試験法¹¹⁾, 脂肪酸組成は常法により得た脂肪酸をジアゾメタン法によりメチルエステルとし, ガスクロマトグラフィーにより分離, 不飽和度別に整理した。

ついで 1 カ年試験終了後の試料について, 添加物および分離油脂の mp, S. V., I. V. および脂肪酸組成の分析を行なった (Table 2)。

2) 保存方法 5°C 冷蔵庫と 20°C 恒温器 (小松電子製クールニクス) にそれぞれ製品のまま 12 カ月 (昭和 46 年 5 月 ~ 昭和 47 年 5 月) 保存し, 毎月風味の減少状況, 異臭の発生などの官能試験をしたのち, 過酸化物質 (P. O. V.), 酸価 (A. V.) およびビタミン A, β カロチンの定量を行なった。

なお P. O. V., A. V. は基準油脂分析試験法¹¹⁾, ビタミン A は JAS 法⁶⁾, β カロチンの定量は JAS 法に準じたカラム法¹²⁾により行なった。

結果および考察

1. 官能試験結果

1) 風味 (フレーバー) の減少 最近のマーガリンは原料油脂面からみても原料油脂の配合, 脱臭などの精製技術の発展により従来マーガリンの欠陥とされていた異味臭も現在ではまったく解消することができた。またマーガリンはバターに似た風味を与えるため Table 1 に示すように, すべての製品に乳成分が添加されており, さらに補強するためバターフレーバーのような食用香料が微量添加されている。

保存中のフレーバーは, Table 3 に示すように保存温度 5°C の場合は 3 カ月くらいまでは原試料とほとんど変わらないが, 6 カ月ころよりやや減少, 12 カ月後でも全試料風味が残存していた。マーガリンの場合製造後ほとんど 3 カ月以内に消費され, しかも必ず冷蔵するため風味については問題ないものと考えられる。バターの場合, 原試料はマーガリンにくらべて若干香味がすぐれているが, 保存中はやや早めに消える傾向があり, 12 カ月後ではマーガリンとほとんど差がみられなかった。

20°C に保存すると, 3 ~ 6 カ月よりフレーバーが減少し, 12 カ月後ではすべてフレーバーが感じられなかった。バターはこの場合もマーガリンより早く, 3 カ月ころより減少し, 6 カ月後にはまったく感じなかった。しかし実際にこの条件で保存することは考えられず, 一種の虐待試験であるため問題にはならないと思う。

2) 異臭の発生 油脂食品の場合の異臭は, 酸化による酸化臭とヤシ油などの低級脂肪酸を含む油脂に多くみられる微生物などによるいわゆるエステル臭に大別され

る。5°C ではマーガリン, バターともに全期間カビなどの発生はみられず, Table 3 に示したように 12 カ月後でも異臭は発生しなかった。

しかも 20°C に保存してさえもほとんどの試料が 6 カ月までは異臭の発生は認められず, 12 カ月後 8 試料にかすかに発生した程度である。しかし No. 13 のみは 6 カ月ころより加水分解によるエステル臭を発生し, 12 カ月後は最高の +++ を示した。この試料は Table 2 に示すように, ヤシ油がかなり使用され C_{12} 以下の低級脂肪酸を多く含むため, 他の試料よりも加水分解しやすいためであろう。

バターはもともと低級脂肪酸をかなり多く含むため, No. 13 と同様 12 カ月後は最高のエステル臭を発生し, この条件では一般のマーガリンよりやや保存性の劣ることを示している。

2. ビタミン A, β カロチンの経時変化

1) ビタミン A マーガリンに対するビタミン A の添加量はわが国では JAS の規定により 4,500 I. U./100 g 以上と決められている。原試料についての測定結果は, Table 1 に示すように, No. 6, 12 以外はすべて 100 g 当り 6,000 I. U. 以上添加され, 全平均 6,270 I. U./100 g となり, 欧米の一般水準およびバターに比較してかなり高い値を示した。

経時変化は, Fig. 1A (ソフト型) および Fig. 1B (ハード型) に示すように保存温度による差は明らかで, 前報⁵⁾ 同様 5°C 保存のものは変化が少ない。20°C 保存の場合は, 5°C のものよりかなり減少する傾向を示し, しかも Table 2 に示すようにソフト型の試料は I. V. 高く不飽和脂肪酸含量の多いことからハード型のものより悪い結果を予想したが, むしろ逆の傾向を示した。

残存率は Table 4 に示したように, 5°C と 20°C では明らかな差が認められるが, ソフト型のものとハード型での差はほとんど認められなかった。マーガリン中のビタミン A の保存試験については, 2, 3 の報告¹³⁾¹⁴⁾があるが, 著者らの報告⁴⁾⁵⁾でも, 平均値で次に示すように条件が若干異なるものの, 年々残存率が向上している。

		3 カ月 (%)	6 カ月 (%)	12 カ月 (%)
第 1 回昭和 36 年	室 温	84.4	76.3	68.6
第 2 回昭和 40 年	5°C	98.7	96.3	92.2
	25°C	92.9	86.2	71.5
第 3 回昭和 47 年	5°C	99.1	97.5	91.6
	20°C	97.0	93.3	83.0

しかも 12 カ月後の残存率の最高と最低値を比較してみると, 次に示すように, 前は極端に低いものもみられ差が大きかったが, 今回は極端に低いものはみられず, ば

Table 3. Decrease of flavour and production of odor with time.

Sample No.	Flavour			Odor		
	Initial	5°C	20°C	Initial	5°C	20°C
1	≡	≡(6), +(12)	≡(6), -(12)	—	—(12)	±(12)
2	≡	≡(6), +(12)	+(6), -(12)	—	—(12)	±(6), ±(12)
3	≡	≡(6), +(6), -(12)	≡(3), +(6), -(12)	—	—(12)	—(12)
4	≡	≡(6), ±(12)	+(6), -(12)	—	—(12)	±(12)
5	≡	≡(6), ±(12)	≡(3), -(6)	—	—(12)	—(12)
6	≡	≡(6), ±(12)	+(6), -(12)	—	—(12)	—(12)
7	≡	+(6), +(12)	±(6), -(12)	—	—(12)	±(12)
8	≡	+(6), +(12)	≡(3), -(6)	—	—(12)	±(9), +(12)
9	≡	+(6), +(12)	≡(3), +(6), -(12)	—	—(12)	±(12)
10	≡	≡(6), +(12)	+(6), -(12)	—	—(12)	±(12)
11	≡	+(6), +(12)	≡(3), +(6), -(12)	—	—(12)	—(12)
12	≡	+(6), +(12)	≡(3), +(6), -(12)	—	—(12)	—(12)
13	≡	+(6), +(12)	≡(3), -(6)	—	—(12)	+(6), ≡(12)
14	≡	+(6), +(12)	≡(3), -(6)	—	—(12)	±(9), ≡(12)
15	≡	+(6), +(12)	≡(3), -(6)	—	—(12)	±(9), ≡(12)

Flavour: Intensity of decreasing flavour is shown according to ≡, ≡, +, ±,

Odor: Intensity of emission of offensive smell is shown according to ±, +, ≡, ≡,

() : storage month.

Fig. 1A. Decrease in the amount of vitamin A in soft margarine as the result of storage.

○ No. 1, × No. 2, ● No. 3, △ No. 4, ▲ No. 5, □ No. 6.
---- stored at 20°C, — stored at 5°C.

Fig. 1B. Decrease in the amount of vitamin A in hard margarine as the result of storage.

○ No. 7, × No. 8, △ No. 9, ● No. 10, ▲ No. 11,
■ No. 12, □ No. 13.
— stored at 5°C, ---- stored at 20°C.

Table 4. Percentages of the vitamin A remained in margarine after storage.

Sample No.	Stored at 5°C				Stored at 20°C			
	1 month	3 month	6 month	12 month	1 month	3 month	6 month	12 month
1	99.8	99.7	98.8	91.1	99.2	98.0	95.6	85.1
2	100.0	99.2	96.7	92.5	99.2	97.2	93.8	84.7
3	99.5	99.4	98.9	95.0	98.8	96.3	93.0	83.5
4	99.7	99.3	99.0	95.9	99.0	97.4	93.5	86.6
5	99.3	98.4	96.7	92.5	97.6	95.1	92.1	86.9
6	99.6	98.8	95.2	91.2	98.8	97.0	93.2	87.2
7	99.8	99.4	97.8	90.5	99.5	96.0	92.3	79.0
8	99.7	98.6	96.5	89.5	98.9	96.2	93.6	79.3
9	99.7	99.0	98.5	92.3	99.0	98.0	93.6	81.9
10	100.2	99.8	97.4	90.4	99.2	97.8	93.4	78.2
11	99.9	98.7	97.0	87.9	98.8	97.5	92.8	76.5
12	98.6	98.0	96.8	93.6	98.4	97.6	94.2	91.6
13	99.4	99.1	96.9	89.1	99.1	97.6	91.7	80.9
$\bar{X}$	99.6	99.1	97.5	91.6	98.9	97.0	93.3	83.0
max	100.2	99.8	99.0	95.9	99.5	98.0	95.6	91.6
min	98.6	98.0	95.2	87.9	97.6	95.1	91.7	76.5
14	100.0	93.5	92.5	85.3	95.3	92.8	90.0	72.8
15	97.4	93.5	90.2	82.3	94.1	88.9	83.0	64.1

らつきが小さく品質が一定してきたことを示している。

	max (%)	min (%)
第1回 室温	85.5	40.4
第2回 25°C	90.6	33.0
第3回 20°C	91.6	76.5

バターの場合、原試料のビタミンA含量はTable 1に示したように非常に少ない、しかも保存中の残存率もTable 4に示すようにマーガリンよりもはるかに低い値を示している。

2) β カロチン 現在マーガリンの着色剤としては大部分 β カロチンが使用され、アンナトーも使用されており、タール系の合成着色剤はいっさい使用されていない。本報での試料は、Table 1に示すように β カロチンのみで着色されたもの8試料あり、他はアンナトーとを混合併用したものである。

原試料についての β カロチン測定結果はTable 1に示すように、最高700 I. U./100g、最低250 I. U./100gと差が大きい、平均462 I. U./100gでバターよりは多い。保存中の変化はFig. 2A および Fig. 2Bに示すように、ビタミンAの場合と同様の傾向を示し、5°Cでは

かなり安定であることを示している。

一般に β カロチンはビタミンAより安定性がやや劣るといわれており、それに関連した報告^{15)~17)}もある。残存率はTable 5に示すが、ビタミンAの場合同様5°Cと20°Cでは明らかに差が認められるが、ソフト型とハード型との差はほとんどみられなかった。昭和40年に行なった調査⁵⁾を比較すると、 β カロチンの場合も前回よりは安定になっていることを示す。バターはTable 5に示したようにマーガリンよりもはるかに低い残存率を示す。

また、12カ月後の最高と最低値で比較すると、つぎに示すように、ビタミンAの場合同様、最近は差が小さく品質安定してきていることを示す。前報⁵⁾では、ビタミンAと β カロチンの残存率はだいたい平行した傾向を示すと報告したが、本報では前回より品質が一定して

		max (%)	min (%)
昭和40年	5°C	90.3	62.5
	25°C	76.5	34.4
昭和47年	5°C	92.7	73.8
	20°C	81.2	63.2

Fig. 2A. Decrease in the amount of β -carotene in soft margarine as the result of storage.

○No. 1, ×No. 2, ●No. 3, △No. 4, ▲No. 5, □No. 6.
 ----stored at 20°C, —stored at 5°C.

Fig. 2B. Decrease in the amount of β -carotene in hard margarine as the result of storage.

○No. 7, ×No. 8, ●No. 9, △No. 10, ▲No. 11, □No. 12, ■No. 13.
 —Stored at 5°C, ----stored at 20°C.

Table 5. Percentages of the β -carotene remained in margarine after storage.

Sample No.	Stored at 5°C				Stored at 20°C			
	1 month	3 month	6 month	12 month	1 month	3 month	6 month	12 month
1	100.0	96.6	93.3	88.3	100.0	96.6	88.3	80.0
2	100.0	97.3	94.6	83.8	97.3	94.6	89.2	78.4
3	100.0	98.6	95.7	92.7	98.6	94.2	88.4	81.2
4	100.0	97.4	89.5	78.9	97.4	89.5	71.1	63.2
5	100.0	95.2	90.5	73.8	95.2	85.7	78.6	66.7
6	100.0	97.0	90.9	78.8	97.0	87.9	78.8	66.7
7	100.0	98.2	94.5	90.9	98.2	92.7	85.5	80.0
8	100.0	96.0	92.0	88.0	96.0	92.0	88.0	80.0
9	100.0	98.5	95.5	89.4	97.0	92.4	84.8	74.2
10	96.9	93.8	90.6	87.5	96.9	84.3	81.3	68.7
11	98.6	98.6	95.7	90.0	97.1	95.7	88.6	80.0
12	97.1	94.3	91.4	85.7	94.3	91.4	85.7	74.3
13	100.0	94.9	87.2	84.6	100.0	89.7	79.5	74.4
$\bar{X}$	99.5	97.0	93.0	86.5	97.5	92.0	84.4	75.4
max	100.0	98.6	95.7	92.7	100.0	96.6	89.2	81.2
min	96.9	93.8	87.2	73.8	94.3	84.3	71.1	63.2
14	96.7	87.5	84.3	81.3	93.8	84.3	78.1	68.7
15	95.0	90.0	80.0	75.0	95.0	80.0	65.0	60.0

いるため、試料間の差がわずかなため必ずしも順位は一致しなかった。

3. P. O. V. および A. V.

1) P. O. V. 20°C 保存中の P. O. V. 経時変化は Fig. 3A および Fig. 3B に示すとおりであるが、この場合 Fig. 3A ソフト型の場合はハード型にくらべてはるかに上昇した。これは Table 2 に示すように、リノール酸 (F_2)、リノレン酸 (F_3) 含量が平均 33.3% であるのに対し、ハード型は 19.3% とかなりの差がみられるため当然予想されたことである。ソフト型マーガリンは栄養的にもリノール酸を多量含有することが特徴とされているため、その取扱いはとくに注意しなければならない。しかしこの状態でも 1~3 カ月ではほとんど変化していないので実際上問題はないと思う。また 5°C 保存では Fig. 4 および Table 6 に示すように、ソフト型 No. 4 がわずかに上昇したのみで、他はほとんど変化がみられず安定であることを示している。

Fig. 3A. Increase of P. O. V. of the soft margarine and butter stored at 20°C.

Fig. 3B. Increase of P. O. V. of the hard margarine stored at 20°C.

この場合バターは Table 2 に示したように、 F_2 , F_3 含量が非常に少ないため Fig. 3A に示すように 20°C 保存でも変化がみられない。

Fig. 4. Increase of P. O. V. of the margarine and butter stored at 5°C.

Table 6. Deterioration of the margarine after 12 months of storage.

Sample No.	P. O. V. (meq/kg)			A. V.		
	Initial	5°C	20°C	Initial	5°C	20°C
1	0	4.82	36.52	0.49	0.56	1.55
2	0	5.88	20.16	0.35	0.48	0.70
3	0	7.36	37.55	0.37	0.57	0.76
4	0	13.90	40.58	0.52	0.57	1.08
5	0	4.38	23.02	0.43	0.55	0.93
6	1.07	6.62	21.73	0.52	0.55	0.88
7	0	3.28	4.43	0.34	0.46	2.69
8	0	1.13	4.43	0.31	0.39	1.38
9	0	6.62	18.18	0.53	0.67	1.03
10	0	4.99	8.93	0.28	0.45	2.11
11	0	4.08	13.29	0.43	0.58	1.54
12	0	2.58	8.83	0.57	0.65	0.95
13	0	1.09	1.44	0.30	1.24	2.57
$\bar{X}$	0.08	5.13	18.39	0.42	0.59	1.40
14	0	0.46	1.46	1.11	1.76	5.51
15	0	0.60	1.66	0.75	1.44	6.97

2) A. V. 最近の家庭用マーガリンの場合、すべて密閉連続式の設備できわめて衛生的に製造されており、微生物の影響をうけることはほとんどなくなった。したがって Table 6 に示すように、A. V. の包装形態、保存温度による差がほとんどみられない。しかし No. 13 のみは 20°C に保存した場合、12カ月に A. V. 2.57 を示し、Table 3 に示すようにエステル臭を発したことと対応できる。またバターはいずれも 20°C では P.O.V. はほとんど変化しないが A. V. の上昇は顕著で、マーガリンの場合とまったく反対の傾向を示すことになり、No. 13 同様エステル臭を発する事実と対応できるものと思う。

4. 12 カ月保存試料の分析結果

12 カ月試験終了後の試料の一般性状は Table 7 に示すように、5°C に保存した場合は原試料とほとんど変わりがみられないが、20°C では粗たん白、糖ともに減っている。また DHA を添加した 4 試料についてても、5°C では平均値で示すと原試料 0.43→0.41 g/kg とほとんど変わらないが、20°C では 0.31 g/kg とかなり減っている。

mp, S. V. および I. V. はこの程度の保存条件の差では大きな差はみられないが、20°C のほうが 5°C 保存の場合にくらべると mp はやや高めであり、S. V., I. V. はやや小さくなる傾向を示した。脂肪酸組成にも大きな変化はみられないが、Table 7 に示したようにリノール

酸含量のみについてみると、20°C 保存試料はやや低く平均で 1% の差がみられた。なおソフト型とハード型の間にもとくに差は認められなかった。

5. 経時変化におよぼす諸要因

1) 水分、乳製品の影響 著者らは先に水分を 0～36% 混入したマーガリンを製造し、保存試験を行なったところ、水分の多いほど A. V., P. O. V. とともに上昇し、ビタミン A, β カロチンの残存率は低下すると報告した¹⁸⁾。以前は水分の多い家庭用マーガリンがたまにはみられたが、最近 JAS の改正¹⁹⁾により強化マーガリンは 16% 以下と規定され、Table 1 に示すように試料間には差はほとんどみられない。したがってこの程度の含量差では他の要因のほうが大きく、関連性を見いだすことはできなかった。

現在の家庭用マーガリンにはすべて乳成分が添加されており、これの添加されていない業務用マーガリンは安定性が悪く²⁰⁾、 β カロチンの残存率も悪い²¹⁾と前に報告した。そこで脱脂粉乳を 0～3% 加えたマーガリンを製造して保存試験を行なったところ、添加量の多いほど P. O. V. の上昇が少なく、ビタミン A, β カロチンの残存率がよいと報告した²⁰⁾。

前報⁵⁾では、最高 2.5%, 最低 0.4%, 平均 1.1% の乳固形分で、種類によって添加量の差が大きいので、経時変化の結果とある程度の関連が認められたわけである。

Table 7. Analysis of the margarine stored for 12 months.

Sample No.	Protein (%)		Sugar (%)		DHA (g/kg)		Separated oil							
	5°C	20°C	5°C	20°C	5°C	20°C	mp (°C)		S. V.		I. V.		F ₂ (%)	
1	1.06	0.93	0.71	0.61			29.8	30.1	198.9	198.0	81.7	81.5	25.0	24.7
2	0.63	0.63	0.34	0.30			31.2	32.8	194.3	192.4	94.2	93.8	31.0	30.8
3	0.96	0.95	0.55	0.51			30.5	31.3	194.7	193.5	100.2	97.2	31.4	30.4
4	0.53	0.40	0.55	0.41			30.8	31.8	194.3	193.4	95.7	93.6	37.0	35.7
5	0.99	0.90	0.55	0.43	0.25	0.16	32.8	33.5	191.8	190.3	83.8	83.6	26.4	24.9
6	0.91	0.88	0.54	0.54	0.56	0.51	32.2	32.8	195.0	193.0	91.1	88.9	31.2	29.6
7	1.10	0.94	0.65	0.60			32.6	32.8	202.5	200.5	74.3	73.9	18.5	17.8
8	0.55	0.54	0.23	0.20			31.8	32.0	201.2	200.5	69.9	68.4	17.9	15.9
9	0.55	0.50	0.68	0.66			33.2	33.8	194.6	192.8	90.8	90.4	25.0	23.0
10	0.54	0.52	0.25	0.22			33.9	34.3	207.1	205.1	82.1	82.0	21.4	20.6
11	0.95	0.98	0.56	0.56	0.28	0.19	32.8	33.7	198.6	196.5	78.4	77.2	19.0	18.6
12	0.86	0.82	0.54	0.53	0.56	0.39	35.1	36.6	202.9	200.5	69.1	65.6	15.0	14.8
13	0.29	0.24	0.28	0.29			32.3	32.6	193.9	192.9	70.5	68.5	2.4	2.1
$\bar{X}$	0.76	0.71	0.49	0.45			32.2	32.9	196.9	196.1	83.2	81.9	23.2	22.2
14	0.75	0.72	0.41	0.40			30.6	31.4	231.6	231.2	31.6	31.1	4.0	3.8
15	0.73	0.67	0.30	0.30	0.11	0.10	28.2	29.5	230.6	229.4	31.8	31.4	8.0	7.2

しかし今回は Table 1 に示すように、最高 1.9 %、最低 0.7%，平均 1.4%と差が小さいためと製造技術の進歩から、ほとんど経時変化におよぼす差と添加量との間には関連がみられなかった。

2) 原料油脂の影響 種類、銘柄によって使用する原料油脂の種類、配合はそれぞれ異なることは当然であるが、時代とともに使用される原料も大きく変わってきている。著者らはさきにヤシ油と綿実油の量を変えたマーガリンを製造して同様の検討を行なったところ、ヤシ油の量を順次増した場合は安定性が向上するが、綿実油の場合は急速に P. O. V. が上昇し、ビタミン A および β カロチンの残存率が低下すると報告した¹⁸⁾。

本報で用いたマーガリンは No. 1 から No. 12 まではすべて植物油脂、No.13 のみ植物油脂と動物油脂の混合でつくられていたが、油脂の種類は明らかでない。しかし Table 2 に示すように、ソフト型のものは明らかに I. V. が高く、 F_2 , F_3 含量が多いことから液体油が多量使用されており、20°C では P. O. V. の上昇がはげしかった。 F_2 , F_3 含量と P. O. V. 上昇順位には関連がみられる。

また Table 2 でみると、ヤシ油を少量使用したと思われる試料が 5 試料あり、 C_{12} 以下含量順位と 20°C における A. V. 上昇順位には関連がみられた。しかし No. 10, 4, 12 は低級脂肪酸をまったく含まないがかなり A. V. 上昇した。これは製造条件などの差によるものと考えられる。

3) P. O. V., A. V. とビタミン A, β カロチンの関連 Murray ら¹³⁾、森ら²¹⁾は P. O. V. とビタミン A 残存率の間には関連があると述べており、著者らの調製したマーガリンでも同様の結果について報告した¹⁸⁾²⁰⁾。しかし、昭和 36 年に行なった市販品については関連が得られないと報告¹⁾したが、昭和 40 年に行なった場合はある程度関連が得られたと報告⁵⁾した。これは 36 年ごろは製造条件などの差による影響が大きいため関連が得られなかったが、40 年にはかなり品質が安定し、試料間の差がいくぶん少なくなったためと思われる。

前報¹⁵⁾で用いた試料は、すべてカートン包装されたハード型のものについて行なったが、本報では包装形態のまったく異なるカップ入りソフト型のものを含めたので品質、形態ともにそのまま比較することはできない。しかしそれを考えずに比較してみると、P. O. V. とビタミン A, β カロチンの間には関連がみられなかった。そこでソフト型とハード型の二つに分けて比較すると関連がみられるものの、前述のように最近では品質が向上し、試料間の差が少ないためややはずれるものもある。

なお今回の実験でもビタミン A, β カロチンと A. V. との関連はみられず、P. O. V. と A. V. の間にもなら

関連は見いだせなかった。

4) 抗酸化剤、DHA 添加の影響 昔はマーガリン、ビタミン A とともに品質内容において満足なものでなかったため、添加ビタミン A は破壊されやすく、そのため BHA や BHT などの抗酸化剤の使用が必要であった。しかしその後乳成分を添加することによって、これと同等またはそれ以上の効果のあることが証明され²¹⁾²²⁾、現在の家庭用マーガリンは抗酸化剤を使用しないものが多くなった。

Table 1 に示すように、7 試料に BHA が添加されており、これと無添加のものとを 12 カ月保存の P. O. V. 測定結果で比較すると添加による差はほとんど認められない。

またマーガリンに DHA を添加するとカビの発育を阻止する効果のあることは知られており、著者らも確認²³⁾している。Table 1 に示すように 4 試料のマーガリンに DHA を添加してあるが、20°C に保存した場合ですら無添加のものもカビの発生は認められなかった。A. V. 上昇との関連についてみると、添加したものはやや A. V. 上昇が無添加試料にくらべて低いようであるが、差はわずかであった。

したがって衛生的に製造され、しかも冷蔵するのを原則とする家庭用マーガリンでは DHA の添加はあまり必要ないと考えられるが、業務用マーガリンの場合は冷蔵されないで、添加の必要性は認めざるをえない。

以上経時変化へおよぼす要因について検討したが、最近のマーガリンは品質が安定しているためほとんど差が認められないことがわかった。しかし保存温度による差は明らかにあらわれており、温度の低いほど好ましいことは前にも述べたが、5°C 程度に冷蔵しておれば、かなり長期間品質的には問題にするほどの変化はみられないことが明らかとなった。

要 約

市販家庭用マーガリン 13 種、バター 2 種を 5°C と 20°C に 12 カ月間保存し、1 カ月ごとに官能検査、A. V., P. O. V.、ビタミン A, β カロチンの測定を行なった。

1) 5°C に保存した場合は全期間異臭を発生するものは認められなかったが、20°C では 9 ~ 12 月ごろより異臭を発生するものがみられた。

2) 5°C 保存の場合、3, 6, 12 カ月の平均ビタミン A 残存率は 99.1, 97.5, 91.6%, 20°C では 97.0, 93.3, 83.0%であった。

3) 5°C 保存の 3, 6, 12 カ月の平均 β カロチン残存率は 97.0, 93.0, 86.5%, 20°C では 92.0, 84.4, 75.4%であった。

4) リノール酸、リノレン酸含量の多い試料は、P.

O. V. 増加も大きく、ビタミン A, β カロチンの残存率と関連がみられた。

5) 家庭用マーガリンの場合、抗酸化剤、DHA 添加の効果はとくにみられず、むしろ冷蔵することが品質保存のために最も効果のあることがわかった。しかし業務用マーガリンは冷蔵されないものでこれらの添加は必要である。

終わりに、本研究の分析に協力を得た当検査協会の丸山武紀、二宮房子、木下葉子君に深謝する。

文 献

- 1) 中沢君敏, 新谷 助, 井室素子: 油化学, **10**, 179 (1961)
- 2) 中沢君敏, 新谷 助, 井室素子: 油化学, **10**, 761 (1961)
- 3) 中沢君敏, 新谷 助, 古川嘉寿子: 油化学, **11**, 195 (1962)
- 4) 新谷 助, 山本昭雄: 食衛誌, **5**, 33 (1964)
- 5) 今村正男, 新谷 助, 兼松 弘, 木下葉子: 食衛誌, **6**, 518 (1965)
- 6) 農林省告示第 522 号, 昭和 29 年 7 月 28 日: 現在第 7 次改正, 農林省告示第 24 号, 昭和 47 年 1 月 27 日
- 7) A. O. A. C.: Official Method, p. 205, 15, 118 (1960)
- 8) 大獄六郎: 栄養食品実験書, p. 100 (1962), 地球出版
- 9) 大獄六郎: 同上, p. 118 (1962), 地球出版
- 10) 今村正男, 新谷 助, 兼松 弘, 二宮房子, 川北兵蔵: 食衛誌, **8**, 162 (1967)
- 11) 日本油化学協会: 基準油脂分析試験法 (1972)
- 12) 兼松 弘, 新谷 助, 今村正男, 川北兵蔵: ビタミン, **33**, 52 (1966); **31**, 57 (1966)
- 13) Murray, T. K. and Campbell, T. A.: *Can. J. Technol.*, **31**, 193 (1953)
- 14) Duel, H. J. Jr. and Greenbery, S. M.: *Food Research*, **18**, 497 (1953)
- 15) 稲垣長典: ビタミン, **5**, 348 (1952)
- 16) Melnick, D., Luckman, F. H. and Vohlteick, H. W.: *Food Research*, **18**, 504 (1953)
- 17) Marsich, W., Ritter, E. D. and Bauer-Jeined, J. C.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **34**, 217 (1957)
- 18) 今村正男, 新谷 助, 兼松 弘, 飯島 紘: 食衛誌, **8**, 311 (1967)
- 19) 農林省告示第 381 号, 昭和 45 年 3 月 24 日
- 20) 中沢君敏, 新井修二, 川井 順: 工化誌, **56**, 898 (1953)
- 21) 森高次郎他: 栄養と食糧, **5**, 180 (1952)
- 22) 今村正男, 新谷 助, 兼松 弘: 食衛誌, **8**, 219 (1967)
- 23) 新谷 助, 鈴木良子, 今村正男: 食衛誌, **10**, 393 (1969)

(昭和 47 年 8 月 22 日受理)