市販油脂含有食品の脂質の変敗度

原 節 子, 古 賀 由 里, 戸 谷 洋 一 郎
成蹊大学工学部

Oxidative Deterioration of Lipids Extracted from Commercial Foods Containing Fat and Oil

Setsuko HARA, Yuri KOGA and Yoichiro TOTANI

Faculty of Engineering, Seikei University, Musashino, Tokyo 180

Nippon Eiyō Shokuryō Gakkaishi (J. Jpn. Soc. Nutr. Food Sci.) 41, 219~225 (1988)

Commercial foods containing fat and oil in Japan were surveyed for oxidative deterioration. The samples used were twelve of each of seventeen kinds of foods including butter-roasted peanuts, potato chips, fried dough cakes (karintou), fried rice crackers (agesenbei), doughnuts, crackers, puddings, cocoa, bread, instant noodles, instant curry sauce, soybean paste (miso), mayonnaise, small boiled/dried sardines (niboshi), sausages, salami sausages and canned tuna. Two thirds of the selected seventeen foods showed peroxide values (POV) and acid values (AV) within the limits specified by the Food Hygiene Law (POV under 30.0 meq/kg; AV under 3.0). However, only 33% of the butter-roasted peanut samples and 17% of the niboshi samples used in the present work satisfied the prescribed POV levels. The reason for such low percentages of butter-roasted peanuts and niboshi satisfying the prescribed POV level was considered to be lipid autoxidation as well as enzymatic oxidation during production or storage, giving rise to deterioration. Furthermore, the present POV data for seven kinds of foods including butter-roasted peanuts, potato chips, karintou, agesenbei, doughnuts, crackers and instant noodles were compared with those obtained in 1975. As a result, six of the above foods except for butter-roasted peanuts showed sufficiently lower levels of POV than those in 1975, although both sets of data were within the prescribed standard, thus confirming that these foods have been improved with regard to quality control. Therefore, it seems necessary that appropriate methods of oxidation prevention and preservation should be established for butter-roasted peanuts and niboshi.

(Received October 9, 1987)

食生活の変化に伴い日本人の油脂摂取量は急激に増加しており¹⁾, 油脂および油脂含有食品の生体に対する影響について十分な検討が必要と考えられている²⁾。そしてそれらの酸化変質については 1977 年に食品衛生法により油脂を 10% 以上含有する菓子類については, 1) 過酸化値 (POV) が 30 meq/kg を超え, かつ酸価 (AV) が 3 を超えるもの, 2) POV が 50 meq/kg を超えるか, または AV が 5 を超えるものは市販してはならないという規制が施行され³⁾, 以後, 酸化変質した油脂含有食品が市場に出回る例は非常に減少してきている。しかし, 近年生体内での過酸化脂質が種々の疾病や老化現象と関連を有することが報告され^{4)~6)}, さらに食品中の過酸化

物が生体に吸収されることが明らかにされた⁷⁾ ため新たに食品中に含まれる微量の過酸化物の生体内における蓄積が問題と考えられている。これまで 1963 年に金田, 渡辺⁸⁾ が 9 種の食品について, また 1975 年には筆者ら⁹⁾ が市販の 8 種類 100 試料について含有油脂の酸化の実態を報告している。しかし, 市販の油脂含有食品の種類, 販売方法および流通経路の変化は著しく, 新たに市販油脂含有食品の酸化の実態を調査することが必要と考えられる。

本研究では 17 種類の市販食品について油脂の性状を測定し, それらの酸化の実態を明らかにするとともに, 過去の結果との比較を行い市販油脂含有食品の現状における問題点について検討した。

表 1. 油脂含有食品より抽出した脂質の性状

試料名	試料数	含油量 (%)	POV (meq/kg)	AV
バターピーナッツ	12	20.56~39.99	3.01~75.70	0.38~4.47
ポテトチップス	12	22.11~35.23	0.27~20.87	0.29~1.82
かりん糖	12	13.10~32.62	1.24~18.83	0.42~1.80
揚げせんべい	12	13.39~33.22	0.46~17.72	0.31~1.70
ドーナッツ	12	9.78~32.39	0.25~8.44	0.20~3.50
クラッカー	12	5.31~24.93	0.91~15.95	0.18~2.43
ブリン	12	4.19~8.72	0.21~3.11	0.55~2.91
ココア	12	7.17~13.26	0.34~7.12	0.22~3.54
食パン	12	3.23~7.86	2.07~24.76	0.31~3.41
即席ラーメン	12	11.23~27.62	0.13~9.79	0.11~1.60
即席カレー	12	4.44~9.42	0.20~4.72	0.16~1.75
味噌	12	3.29~11.24	0.86~53.37	0.47~31.41
マヨネーズ	12	71.39~79.32	0.17~57.99	0.21~1.38
煮干	12	8.38~12.68	22.29~82.08	0.21~18.91
ソーセージ	12	7.17~15.62	1.96~7.71	0.24~2.77
サラミソーセージ	12	25.44~33.98	0.53~14.55	0.24~1.21
まぐろ缶詰	12	23.27~33.72	0.33~49.39	0.32~1.92

実験方法

1. 試料

実験に用いた食品はバターピーナッツ、ポテトチップス、かりん糖、揚げせんべい、ドーナッツ、クラッカー、ブリン、ココア、食パン、即席ラーメン、即席カレー、味噌、マヨネーズ、煮干、ソーセージ、サラミソーセージ、まぐろ缶詰の 17 種類であり、さまざまな地域で無作為におのおの 12 試料を入手した。

2. 脂質の抽出

試料は電動ミルを用いて粉碎し、その一定量に 10 倍容のホルヒ溶媒（クロロホルム：メタノール＝2：1）を加え、マグネチックスターラーにより 1 時間攪拌して脂質を抽出した。吸引濾過により試料を濾別した脂質溶液をイオン交換水で数回洗浄した後、減圧下に完全に脱溶媒して脂質を得た。

3. 脂質の分析

抽出脂質の POV をただちに電位差滴定法¹⁰⁾により測定し、また基準油脂分析試験法記載の方法¹¹⁾により AV を測定した。抽出脂質の脂肪酸組成は Jham らの方法¹²⁾によりメチルエステル化した後、GLC 分析して求めた。また脂質組成は展開溶媒としてベンゼン：クロロホルム：酢酸＝35：15：1 を用いた TLC-FID 分析¹³⁾により決定した。

実験結果と考察

1. 抽出脂質の POV と AV

試料として用いた 17 種類の油脂含有食品の含油量、POV および AV を測定した結果を表 1 に示した。また全測定試料についての POV および AV の分布ならびに食品衛生法で定められている POV 30 meq/kg、あるいは AV 3 を超えた試料の割合を表 2、3 にそれぞれ示した。POV については表 2 から明らかなようにバターピーナッツで 67% が、また煮干で 83% が基準を超えていたが、残りの 15 種の食品においてはほとんどすべての試料が基準を満たしていた。また、AV については表 3 に示したように味噌と煮干では過半数が基準値を超えた値であったが、他の食品についてはほとんど基準に合格していた。これらの結果から煮干は POV、AV とともに非常に高いものが多く、かなり酸化の進んだ状態のものが市販されていることが判明したが、その他の食品においては油脂の劣化に伴う酸化変質が認められず、十分な品質管理がなされていると考えられた。

2. 抽出脂質の組成

各試料から抽出された脂質の脂肪酸組成および脂質組成を表 4、5 に示した。全ての試料において主構成脂肪酸は表 4 に示したようにパルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸であった。またクラッカー、ブリン、ココアでは乳脂由来の中鎖脂肪酸が 2~40% みられた。煮干、ソーセージ、まぐろ缶詰はアラキドン酸以

表 2. 全試料の過酸化価 (POV) による分類

試料名	POV (meq/kg)					基準値を超えたものの割合 (%)
	10.0 以下	20.0 以下	30.0 以下	40.0 以下	40.1 以上	
バターピーナッツ	2	1	1	2	6	66.7
ポテトチップス	7	4	1	0	0	0.0
かりん糖	9	3	0	0	0	0.0
揚げせんべい	8	4	0	0	0	0.0
ドーナッツ	12	0	0	0	0	0.0
クラッカー	11	1	0	0	0	0.0
プリン	12	0	0	0	0	0.0
ココア	12	0	0	0	0	0.0
食パン	10	1	1	0	0	0.0
即席ラーメン	12	0	0	0	0	0.0
即席カレー	12	0	0	0	0	0.0
味噌	7	3	1	0	1	8.3
マヨネーズ	8	2	1	0	1	8.3
煮 干	0	0	2	3	7	83.3
ソーセージ	12	0	0	0	0	0.0
サラミソーセージ	10	2	0	0	0	0.0
まぐろ缶詰	11	0	0	0	1	8.3

表 3. 全試料の酸価 (AV) による分類

試料名	AV					基準値を超えたものの割合 (%)
	1.0 以下	2.0 以下	3.0 以下	4.0 以下	4.1 以上	
バターピーナッツ	6	4	1	0	1	8.3
ポテトチップス	7	5	0	0	0	0.0
かりん糖	9	3	0	0	0	0.0
揚げせんべい	11	1	0	0	0	0.0
ドーナッツ	6	3	2	1	0	8.3
クラッカー	10	1	1	0	0	0.0
プリン	3	5	4	0	0	0.0
ココア	7	3	1	1	0	8.3
食パン	8	3	0	1	0	8.3
即席ラーメン	10	2	0	0	0	0.0
即席カレー	7	4	1	0	0	0.0
味噌	1	3	1	2	5	58.3
マヨネーズ	10	2	0	0	0	0.0
煮 干	1	1	3	3	4	58.3
ソーセージ	11	0	1	0	0	0.0
サラミソーセージ	10	2	0	0	0	0.0
まぐろ缶詰	10	2	0	0	0	0.0

図 4. 油脂含有食品より抽出

試料名	C _{4:0}	C _{6:0}	C _{8:0}	C _{10:0}	C _{12:0}	C _{14:0}	C _{16:0}
バターピーナッツ	—	—	—	—	0.0~3.8	0.0~1.7	11.4~18.2
ポテトチップス	—	—	—	—	0.0~0.5	0.0~1.4	23.7~46.8
かりん糖	—	—	—	—	0.0~3.3	0.0~4.8	14.3~18.8
揚げせんべい	—	—	—	—	0.0~tr	0.0~0.3	4.2~25.6
ドーナツ	—	—	—	—	0.0~1.3	tr~1.9	17.8~40.4
クラッカー	—	—	0.0~2.8	0.0~4.4	0.0~24.1	1.6~8.2	13.0~41.7
プリン	0.0~0.6	0.0~0.4	0.0~3.6	0.0~2.8	0.8~10.2	3.1~10.9	26.3~42.9
ココア	—	—	0.0~9.2	0.0~4.3	0.0~10.5	0.0~8.9	18.0~34.2
食パン	—	—	—	—	—	tr~6.7	25.1~37.0
即席ラーメン	—	—	—	—	—	1.2~1.7	32.2~43.9
即席カレー	—	—	—	0.0~0.3	0.0~2.9	1.5~3.9	20.3~26.3
味噌	—	—	—	—	—	0.0~tr	11.9~18.3
マヨネーズ	—	—	—	—	—	0.0~tr	7.9~12.7
煮 干	—	—	—	0.0~0.3	0.0~0.3	2.7~9.0	19.8~34.3
ソーセージ	—	—	—	0.0~1.5	0.0~0.3	1.5~3.1	23.8~31.2
サラミソーセージ	—	—	—	—	—	1.2~2.0	22.9~26.8
まぐろ缶詰	—	—	—	—	—	0.0~0.2	10.9~22.4

上の高度不飽和脂肪酸を 2~37% 含有していた。TLC-FID 分析による各脂質組成は表 5 から明らかなようにほとんどの食品では 90% 以上がトリグリセリドであったが、煮干から得られた脂質は 60% 程度のリン脂質を含み、トリグリセリドは 20% 前後であった。

3. 1975 年の測定結果との比較

バターピーナッツ、ポテトチップス、かりん糖、揚げせんべい、クラッカー、ドーナツ、即席ラーメンの 7 種について 1975 年の測定結果と本実験での測定結果を比較し、図 1 に示した。今回の測定結果ではドーナツ、即席ラーメンの POV が 1975 年よりかなり低下しており、品質管理方法が改善されていることが明らかであった。また、ポテトチップス、かりん糖、揚げせんべい、クラッカーでは幾分本実験結果のほうが低い傾向を示しているが両者の間には明らかな差は認められなかった。しかし、バターピーナッツについては 1975 年の測定結果と同様に高い POV を示した。また、1975 年の測定においては 6/10 が、本実験においては 8/12 が基準値を超えており、酸化状態は非常に高く品質管理になら改善が認められなかった。これらの結果からバターピーナッツを除いた 6 種の食品では 1975 年および本実験の測定結果ともそれらのほとんどが基準値以内であり、1975 年に比較して本結果においては POV がさらに低下している食品もあった。これは食品の製法、保存法、包装等における改善がより効果をあげていることによるものと考えられた。

図 1. 1975 年と 1987 年の市販油脂含有食品の POV の比較

4. 問題点

試料として用いた多くの食品の酸化変質度合は非常に低く、製造時からの保存や品質管理にはほとんど問題はないと考えられた。しかし、バターピーナッツ、煮干についてはかなり酸化の進行した商品が市販されている。

した脂質の脂肪酸組成 (%)

C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:4	C20:5	C22:6	その他の脂肪酸
—	2.4~3.7	46.4~53.1	29.4~39.5	0.0~2.5	—	—	—	—
—	1.9~4.4	33.7~43.2	9.0~30.1	0.2~2.6	—	—	—	—
—	1.2~3.0	41.6~58.7	23.9~37.7	0.0~1.8	—	—	—	—
—	0.0~2.2	28.0~61.2	23.1~49.4	0.0~8.4	—	—	—	—
—	2.0~11.8	29.5~53.9	7.1~47.6	0.0~5.1	—	—	—	—
—	0.1~5.6	20.0~54.9	7.4~20.6	0.0~6.4	—	—	—	—
0.0~3.3	5.4~11.5	29.4~40.9	4.1~10.6	—	—	—	—	0.0~2.5
—	13.4~36.0	21.2~47.6	2.5~16.6	0.0~2.1	—	—	—	0.0~5.7
—	30.6~50.7	17.3~28.0	16.0~28.0	tr~2.9	—	—	—	0.2~0.9
0.0~3.0	4.2~10.4	39.0~44.7	7.9~11.6	—	—	—	—	0.0~0.4
3.1~5.5	8.1~12.7	42.8~52.3	7.4~13.6	—	—	—	—	0.0~2.7
—	2.3~3.3	18.7~25.7	45.1~54.9	7.6~11.1	—	—	—	0.0~0.4
—	1.1~3.0	24.1~50.3	29.2~54.1	6.4~9.2	—	—	—	0.0~0.4
0.8~8.8	5.0~9.6	7.4~13.3	1.2~4.5	0.6~6.6	tr~2.4	4.4~15.3	18.6~25.8	2.7~9.5
0.3~5.5	7.9~18.5	12.3~45.2	9.5~15.5	tr~9.3	tr~1.5	tr~1.7	tr~1.2	0.0~6.5
2.2~3.7	11.3~16.0	42.3~46.6	8.3~13.6	tr~2.5	—	—	—	0.0~2.3
0.0~0.1	2.4~3.9	18.7~24.0	47.3~56.4	tr~8.6	0.0~0.1	0.0~3.4	0.0~2.2	0.0~1.9

表 5. 油脂含有食品より抽出した脂質の脂質組成 (%)

試料名	FA	TG	1,3-DG	1,2-DG	MG	PL
バターピーナッツ	0.0~3.0	93.7~99.9	0.0~1.0	0.0~0.9	—	0.0~3.1
ポテトチップス	0.0~1.0	89.8~98.6	0.0~2.8	0.0~2.3	0.0~2.4	0.0~6.6
かりん糖	0.0~0.5	95.2~98.8	0.5~1.2	0.0~0.6	—	0.0~3.1
揚げせんべい	0.0~1.3	89.6~99.1	0.0~3.5	0.0~1.9	0.0~1.9	0.0~4.2
ドーナツ	0.0~1.2	87.0~97.7	0.1~2.0	0.2~1.2	0.0~1.4	0.7~8.4
クラッカー	0.0~1.1	95.3~99.8	0.0~1.2	0.0~0.8	0.0~0.5	0.0~3.1
プリン	0.0~1.1	80.3~98.1	0.2~1.5	0.2~1.1	0.0~0.7	0.8~17.6
ココア	0.0~2.1	72.5~97.7	0.1~3.9	0.0~3.2	0.0~3.0	0.0~20.6
食パン	0.0~1.3	87.7~97.6	0.1~1.1	0.2~0.8	0.0~3.3	0.6~10.6
即席ラーメン	0.0~1.8	86.9~99.0	0.1~1.6	0.1~3.2	0.0~0.4	0.3~6.5
即席カレー	0.0~0.8	92.0~99.6	0.0~3.4	0.0~3.4	0.0~0.5	0.3~3.7
味噌	0.2~15.4	76.1~98.9	0.0~2.8	0.0~5.4	0.0~0.7	0.0~8.5
マヨネーズ	0.0~0.8	86.6~99.0	0.0~0.8	0.0~0.9	0.0~1.8	0.0~10.8
煮 干	0.0~5.1	16.1~28.2	0.3~12.7	0.4~11.1	0.0~1.9	56.7~71.2
ソーセージ	0.0~1.0	93.8~99.8	0.0~1.0	0.0~1.7	0.0~0.6	0.1~2.3
サラミソーセージ	0.0~0.5	97.3~99.7	0.0~0.6	0.0~0.5	0.0~0.9	0.1~0.8
まぐろ缶詰	0.0~0.8	97.7~99.3	0.0~0.5	0.0~0.6	0.0~0.7	0.0~1.0

バターピーナッツについては測定試料はすべて透明なポリセロ袋詰めのものであり、それらの製造年月日から測定日までの日数は1週間から2カ月程度であった。これらの試料について本実験結果においては保存期間と

POV との間に相関性がまったく認められず、POV が相対的に高いことは必ずしも製造後の保存期間中の酸化変質によるものではないと考えられた。したがって原料豆中のリボキシゲナーゼ等による酸化が重大な問題であ

り、原料の品質管理を十分に行わない限りこの状態は改善されないものと思われた。また、太田¹⁴⁾はピーナッツ類の保存に際して酸素と光を遮断することが効果的であるとしており、とくに窒素ガス充填包装した製品は POV の上昇を効果的に抑制し、風味の劣化を防止できている。この点は今後のバターピーナッツの品質管理にあたって十分考慮されるべきことと考えられる。

次に、煮干では本実験で調査した 12 個の試料のうち、基準値以内のものはわずか 2 個だけで残りの 10 試料は高い POV を示し、最高では 82 meq/kg であった。また、12 試料のうち半分が脱酸素剤入りの状態で包装され、1 試料は窒素ガス充填下に包装されたものであり、その他は空気存在下にポリセロ袋に入れられていた。しかし、いずれの包装形態のものも POV が相対的に高く、また製造日からの日数は 1 週間から 1 カ月であり保存期間の影響はみられなかった。そこでさらに煮干の酸化変質について明らかにするため煮干の製造工程における POV の経時変化を検討した。すなわち、漁獲直後の原料魚、煮熟直後、乾燥直後の試料の POV を同様に測定した結果、おのおの 24.8, 23.9, 65.2 meq/kg であった。さらにその後、前述のような 3 種の包装状態で 123 日間の保存試験を行った結果、図 2 に示したように包装状態にかかわらず POV は実験開始後 40 日目まで下降し、その後窒素ガス充填包装試料と脱酸素剤入り包装試料はほぼ一定の過酸化状態を保った。しかしいずれの包装形態のものも POV は全期間を通して 30 meq/kg 以上であった。したがって煮干はその製造時の約 48 時間にわたる乾燥工程により、高い POV を示すと考えられた。それゆえ、煮干の酸化変質を防止するためには製造段階における改善が必要であり^{15)~17)}、その改善がなされるまでは煮干を摂取する際には必ず加熱調理して過酸化物を分解することが必要と考えられた。

要 約

自動酸化により油脂はその栄養価を低下し、ひいては毒性を呈することが注目されて以来¹⁸⁾¹⁹⁾、油脂の酸化変質の防止は保健衛生上重要な問題となっている。1977 年には油脂含有食品の POV と AV について食品衛生法の基準値が定められ、市販油脂含有食品の品質管理がなされてきた。また近年、生体内における過酸化脂質の作用についての研究が進められ、微量の生体内過酸化脂質が種々の疾病や老化現象と関連を有することが示唆されている^{4)~6)20)}。さらに食品として摂取された過酸化脂質が生体内で吸収されることも報告⁷⁾²¹⁾されており、食品中に含まれる微量の過酸化脂質の生体内での蓄積についても検討する必要があると考えられる。本研究においては 17 種類の市販油脂含有食品の酸化状態を詳細に調査

図 2. 煮干の保存状態による POV 変化

するとともに、食品衛生法施行前の 1975 年に行った同様の調査結果との比較を行い、市販油脂含有食品の酸化の現状と問題点について検討した。

対象とした食品 17 種（バターピーナッツ、ポテトチップス、かりん糖、揚げせんべい、ドーナッツ、クラッカー、プリン、ココア、食パン、即席ラーメン、即席カレー、味噌、マヨネーズ、煮干、ソーセージ、サラミソーセージ、まぐろ缶詰）のおのおの 12 試料について POV と AV を測定した結果、バターピーナッツと煮干を除いてそれらの測定値は低く、食品衛生法の基準を十分満たしていた。さらに 7 種の食品について 1975 年の POV の測定結果との比較から、ドーナッツ、即席ラーメンでは明らかに低下しており、品質管理が十分になされていることが判明した。また、ポテトチップス、かりん糖、揚げせんべい、クラッカーについては 1975 年と今回の測定結果はいずれも基準値以内で同様の値を示していた。しかし、バターピーナッツでは前回と今回の測定値はともに高く、過半数が基準値を超えており、品質管理が十分になされていない状態が続いていることが判明した。品質管理状態の悪いバターピーナッツと煮干について保存期間の POV に及ぼす影響を検討したが両者には関連がみられず、保存中の酸化変質ではないと考えられた。したがってバターピーナッツでは原料豆の品質管理、煮干では製造方法の改善が重要であると思われた。

文 献

- 1) 宮川高明：油化学，33，2 (1984)
- 2) 内山 充，松尾光芳，嵯峨井勝(編著)：過酸化脂質と生体，98 (1985)，学会出版センター（東京）
- 3) 五十嵐脩，金田尚志，福場博保，美濃 真（責任編集）：過酸化脂質と栄養，222 (1986)，光生館（東京）
- 4) 金田尚志：油化学，31，712 (1982)
- 5) Frankel, E.N.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 61, 1908 (1984)
- 6) 松下雪郎：化学と生物，25，337 (1987)

- 7) Nakatsugawa, K. and Kaneda, T. : *Yukagaku*, 30, 74 (1980) ; 32, 361 (1983)
- 8) 金田尚志, 渡辺寛子 : 栄養と食糧, 16, 211 (1963)
- 9) 戸谷洋一郎, 戸谷永生, 松尾 登 : 栄養と食糧, 28, 91 (1975)
- 10) 原 節子, 鷲巢 治, 戸谷洋一郎 : 油化学, 31, 1004 (1982)
- 11) 日本油化学協会 (編) : 基準油脂分析試験法, 2.4.1-83 (1983)
- 12) Jham, G.N., Teles, F.F.F. and Campos, C.G. : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 59, 132 (1982)
- 13) 田中正康, 伊藤俊洋, 金子 弘 : 第 16 回油化学討論会研究発表会講演予稿集, 35 (1977)
- 14) 太田静行 : 油脂食品の劣化とその防止, 180 (1977), 幸書房 (東京)
- 15) 田辺 伸, 滝口明秀, 堀口辰司 : 千葉県水産試験場研究報告, 42, 83 (1984)
- 16) 田辺 伸, 堀口辰司 : 千葉県水産試験場研究報告, 42, 77 (1984)
- 17) 田辺 伸 : 千葉県水産試験場研究報告, 43, 97 (1985)
- 18) 秋谷年見 : 油化学, 14, 733 (1965)
- 19) 金田尚志 : 油化学, 29, 295 (1980)
- 20) 八木國夫, 五島雄一郎 (編) : 過酸化脂質と疾患, 133 (1981), 医学書院 (東京)
- 21) 内山 充, 松尾光芳, 嵯峨井勝 (編著) : 過酸化脂質と生体, 104 (1985), 学会出版センター (東京)
(1987 年 10 月 9 日受理)