即席ラーメンの保存試験

(第5報) 市販ラーメンの抗酸化性

岡 田 安 司*

Studies on the Storage of Instant Ramen (Fried Chinese Noodle)

Part V. Oxidative stability of instant ramens on the market

YASUJI OKADA

The composition and oxidative stability of instant ramens as well as the composition of fatty acid and glyceride of the oil extracted from them were examined.

Ramen samples were divided into two groups of relatively high ash content with over pH 7, and low ash content with under pH 7.

The extracted oils were composed of lard and other animal fat similar to lard, judging from general properties and the composition of fatty acid and glyceride.

In two extracted oils of comparatively high acid value, a little sesame oil was detected by Soltsien reaction.

Most of samples lost good flavor during the storage of 6 months at 37°C and about half of them developed rancid flavor and showed increase in peroxide value and carbonyl value.

It was considered that oxidative stability of instant ramen depended on the amount of the antioxidants such as BHA and BHT rather than the composition of instant ramen and the properties of fatty acid and glyceride.

(Received Dec. 24, 1970)

即席ラーメンは、過去数年来安定した消費量を示しているが、20%程度の高い油脂含量を有し、その上保存性食品であるため、店頭や家庭で長期間貯蔵されるので、貯蔵場所、包装などの影響で、風味の劣化を起こすことが考えられる。

即席ラーメンの揚げ油の性状および製品の貯蔵中の変化については、二、三の報告¹⁾²⁾³⁾がみられる。

著者は前報⁴⁾⁵⁾で包装材料における光透過性の即席ラーメンの酸化安定性への影響および工場規模および実験室の規模で、スープ別添用ラーメンを製造し、ラードおよび製品の酸化安定性を検討した。今回は市販ラーメンの一般性状、保存試験およびラーメン抽出油の性状などについて検討したので報告する。

実験方法

1. 試料

(1) 市販ラーメン

昭和43年10月から44年2月までに製造された、スープ別添ラーメン(1袋80~100g)30個入り一箱ずつ10種類を購入し、試験に供した。

(2) ラーメン抽出油

ラーメン製品約250gを粉碎、大型ソックスレー装置にて、50°C、24時間エーテル処理し、芒硝にて脱水、エーテルを留去した抽出油を試料とした。

2. 抽出油およびラーメン製品の保存試験

(1) 試料油1gを50mlビーカーに採取し、60°C恒

* 愛知県食品工業試験所(名古屋市西区新福寺町2)

Food Research Institute, Aichi Prefecture. Nishi-ku, Nagoya.

温器に保存し、重量増 0.5% までの日数を誘導期間（以下 I.P. と略す）とした。

(2) AOM 酸化試験試料油 20 g, 加熱温度 97.8°C, 空気吹込み量 2.33 ml/sec. の条件で行ない、過酸化価 (P.O.V.) が 100 に達するまでの所要時間を求めた。

(3) ラーメン製品は試料 10 食分を 37°C 恒温器中に保存し、経時的に 1 食分を粉碎して、前報⁵⁾に従い、エーテル抽出し、P.O.V., カルボニル量 (Co-V.) を測定した。

3. 製品分析

一般分析は常法により行なった。ただし pH はエーテル抽出残渣 10 g に蒸留水 100 ml を加え、1 時間放置後測定した。食塩は灰化後、硝酸銀滴定により、また α 化度は三雲法⁶⁾に従って分析した。

4. 抽出油の性状試験

比重 (d_{40}^{40}), 屈折率 (n_D^{40}), ヨウ素価 (ウィイス法, I.V.), ケン化価 (S.V.), 酸価 (A.V.), 共役ジエン酸, P.O.V. などは日本油化学協会基準油脂分析法⁷⁾によって測定した。Co-V. (ミリ当量/kg) は熊沢の方法⁸⁾, ゴマ油の検出は Soltsien 反応⁷⁾ フェリシアン還元力は足立の方法⁹⁾により測定した。

5. 脂肪酸組成およびグリセリド組成

(1) 脂肪酸組成

各抽出油は不ケン化物を除去後、酸性にて、エーテル抽出し、4% 塩化水素-メタノール溶液にて、60°C, 窒素ガス通気下で 1 hr メチルエステル化を行ないガスクロマトグラフィー（以下 GLC と略す）を行なった。GLC 使用条件は柳本製 GCG-220, 水素炎検出器 (GCF-105 B) によって、カラム ϕ 5 mm $\times$ 200 cm, 充填剤 16.7% DEGS-セライト 545, カラム温度 220°C で行なった。成分組成はトライアングル法により、その面積比からモル%を算出した。

(2) グリセリド組成

厚さ 0.5 mm, 大きさ 20 $\times$ 20 cm, シリカゲル G の薄層クロマトプレートを作製し、試料油約 100 mg をスポットし、クロロホルム:ベンゼン=2:1 で展開し、精製トリグリセリドをえた。この精製トリグリセリドに 22% 塩化カルシウム溶液, 25% 胆汁酸塩溶液を加え、1.2M $-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$ 緩衝液にて pH 8.5 に調節し、すい臓リパーゼを加え、40~45°C に保ちながら、0.1 N-NaOH 溶液を添加して、pH 8.5 を保ち、トリグリセリドを分解させた。つづいて 4N-塩酸にて pH 1 として、クロロホルム-メタノール混液で抽出した。この酵素分解抽出物を上記の薄層クロマトプレートにより、エーテル:石油

エーテル:酢酸=67:31:2 にて展開し、2-モノグリセリドをはぎとり、クロロホルム-メタノール混液で抽出した。この抽出物を 60°C, 窒素ガス通気下で、0.2 N-ナトリウム・メトキシド中で 20 min., メチルエステル化を行ない、GLC によりグリセリドの 2 位置の脂肪酸 mol% を求め、グリセリドの 1, 3 位置の脂肪酸分布が等しいという Vander Wal の法則に従って、グリセリド組成を算出¹⁰⁾した。

6. BHT, BHA の確認試験

厚さ 0.25 mm, シリカゲル G の薄層クロマトプレート を 110°C に、10 分間活性化し、ラーメン抽出油 10, 20 ml をスポットし、ベンゼン:メタノール=99:1 にて展開して、 α, α' -Diphenyl- β -picryl hydrazyl (DPPH) で発色させ、標準の BHA, BHT の R_f と比較した。また同時にスポットの大小により各試料の相対的な抗酸化剤量を比較した¹¹⁾。

実験結果および考察

1. 各種ラーメン製品の成分組成

各種ラーメン製品の成分組成は第 1 表に示すとおりで、水分 4~8%, 粗脂肪 17~24%, 粗蛋白 9~11%, α 化度 89~94 であり、灰分は 0.5~2.4%, 食塩 0~1.7% の範囲にあった。ラーメンの灰分量を小麦粉の灰分 (約 0.4%)、添加食塩量、添加かん水量 (Na_2CO_3 , K_2CO_3 などの塩類) の合計と考えると、5 種類のものは、かん水の添加が認められず、pH 7 以下の値を示した。

2. 抽出油の性状

(1) 抽出油の特数値

第 2 表に示したとおりである。

S.V. 198~203, I.V. 50~60, A.V. 0.2~2.8 であっ

第 1 表 各種ラーメン製品の成分組成

No.	pH	水分 (%)	粗脂肪 (%)	粗蛋白 (%)	α 化度	灰分 (%)	食塩 (%)
1	8.40	7.39	19.83	10.09	91.8	1.97	1.37
2	7.60	6.56	18.22	10.21	90.4	1.84	1.20
3	6.85	7.02	22.41	9.43	92.9	0.97	0.54
4	6.28	8.38	17.31	9.80	92.3	0.54	0.08
5	7.50	5.20	15.84	10.06	92.3	1.92	1.31
6	6.60	5.70	17.59	10.09	93.5	1.29	0.88
7	6.32	5.51	23.52	10.03	93.5	1.93	1.55
8	6.90	6.71	18.20	11.18	90.9	1.35	0.85
9	7.20	4.61	20.29	10.58	91.3	2.42	1.72
10	7.50	5.30	21.42	11.18	89.5	1.40	0.77

第2表 抽出油の性状

No.	d_{44}^{25}	n_D^{45}	A. V.	S. V.	I. V.	色 赤	相* 黄	ゴマ油含 有の有無
1	0.9041	1.4578	0.22	200.1	59.2	1.0	4.0	—
2	0.9039	1.4580	0.30	200.5	59.4	1.0	3.0	—
3	0.9066	1.4570	0.66	203.3	55.7	2.0	20.0	+
4	0.9046	1.4572	0.41	201.4	54.8	1.0	7.0	—
5	0.9046	1.4573	0.49	199.8	60.1	1.0	3.0	—
6	0.9051	1.4579	2.83	198.1	60.8	4.0	20.0	+
7	0.9044	1.4571	0.49	200.6	55.1	1.0	4.0	—
8	0.9043	1.4590	0.23	198.1	64.1	1.0	4.0	—
9	0.9037	1.4563	0.29	201.5	50.0	1.0	5.0	—
10	0.9029	1.4570	0.91	199.9	53.2	1.0	6.0	—

注：*…ロビボンド，1 inch セル。

た。このうち二試料は比較的酸価が高く，色が濃く，ゴマ油の存在が認められた。

(2) 脂肪酸組成

抽出油の脂肪酸組成は第3表に示すように，いずれの試料も，ミリスチン酸，パルミチン酸，パルミトオレイン酸，ステアリン酸，オレイン酸，リノール酸の存在が認められた。リノール酸量は4～10%，リノレン酸は1%前後あるいはこん跡程度認められた。なお飽和酸量は40～50%であった。

(3) グリセリド組成

ラーメン抽出油および比較試料として精製ラード¹²⁾の2位置の脂肪酸組成を第4表に，グリセリド組成を第5表に示した。ラードのグリセリドの2位置の飽和酸含量は，1，3位置に比べて高いといわれている¹³⁾。

したがってグリセリド組成中 S_2U 型， USU 型は SUS

第3表 ラーメン抽出油の脂肪酸組成 (mol %)

No.	12-0	14-0	14-1	16-0	16-1	18-0	18-1	18-2	18-3	飽和酸 (%)
1	1.9	—	26.9	3.7	13.6	45.6	7.6	0.7	42.4	
2	1.7	—	27.5	3.7	13.7	46.1	7.3	tr.	42.9	
3	0.7	1.4	—	43.9	tr.	5.7	38.3	10.0	tr.	51.7
4	2.2	tr.	28.6	3.4	15.1	45.5	5.1	tr.	45.9	
5	1.3	tr.	26.9	3.1	11.9	49.8	6.3	0.7	40.1	
6	2.3	tr.	25.2	3.5	13.6	46.5	8.9	tr.	41.1	
7	2.3	tr.	26.8	3.8	14.8	46.8	5.6	tr.	43.9	
8	1.6	—	25.7	3.6	11.2	48.9	7.7	1.3	38.5	
9	2.2	tr.	35.5	2.4	12.0	43.0	4.8	tr.	49.7	
10	2.5	tr.	29.4	3.5	15.2	44.9	4.5	tr.	47.1	
精製ラード	3.7	—	32.3	4.5	11.3	36.6	10.5	1.2	47.3	

注：tr. …trace

第4表 ラーメン抽出油（グリセリド）
2位置の脂肪酸 (mol %)

No.	12-0	14-0	14-1	16-0	16-1	18-0	18-1	18-2	18-3	飽和酸 (%)
1	0.4	3.9	tr.	53.2	4.9	4.6	28.6	4.5	tr.	62.1
2		4.7	tr.	46.2	5.7	5.0	32.1	6.3	—	55.9
3	1.3	1.1	—	21.9	1.4	2.6	54.4	17.4	—	26.9
4		5.0	tr.	39.0	5.3	9.2	39.9	1.6	—	53.2
5		4.2	—	55.7	5.8	5.3	25.1	3.9	—	65.7
6		3.1	0.8	21.5	3.5	5.8	56.2	9.2	—	30.4
7		5.7	1.6	32.9	5.7	7.1	41.7	5.3	—	45.7
8		5.3	tr.	38.1	7.7	5.8	35.1	8.0	—	49.2
9		3.8	0.9	20.6	4.1	6.3	54.8	9.5	tr.	30.7
10		4.4	tr.	40.4	5.9	7.4	38.7	3.2	—	52.2
精製ラード		3.5	—	63.6	5.3	4.6	17.0	6.0	tr.	71.7

型に比べ高い含量を示すと考えられる。精製ラードにおいても2位置の飽和酸量は約72%と高く，グリセリド組成中 S_2U 型， USU 型はそれぞれ約30%と高い値を示し， SUS 型は数%と低い値を示している。ラーメン抽出油の中で試料 No. 1, 5 ではグリセリドの2位置の飽和酸量は各々62.1，65.7%と比較的高く，グリセリド組成も精製ラードと比較的類似していた。その他の試料では，グリセリドの2位置の飽和酸量が約50%前後のものおよび30%前後のものにわけられ，脂肪酸組成およびグリセリド組成などから，ラード類似のもの（いわゆる調合ラード）およびこれらのラードにゴマ油などの植物油をまぜた油脂が使用されたものと考えられる。

3. 抽出油および製品の保存試験

1) 抽出油の保存試験

試験開始時の抽出油の性状を第6表に，AOM 酸化試

第5表 ラーメン抽出油のグリセリド組成 (mol %)

No.	グリセリド型					
	S_s	S_2U	SUS	SU_2	USU	U_s
1	6.6	27.4	4.0	16.6	28.2	17.2
2	7.4	25.9	5.8	20.4	22.6	17.8
3	3.9	12.8	10.7	34.6	10.2	27.8
4	9.5	25.9	8.4	22.8	17.7	15.6
5	4.9	26.0	2.6	13.6	34.7	18.1
6	6.6	15.2	15.0	34.6	8.7	19.9
7	8.5	22.4	10.0	26.6	14.8	17.6
8	5.4	21.8	5.6	22.6	22.0	22.7
9	10.8	14.8	24.3	33.4	5.1	11.5
10	10.4	25.8	9.5	23.6	16.0	14.7
精製ラード	8.8	32.8	3.5	12.8	30.2	11.9

第6表 試験開始時の抽出油の性状

No.	製 造 年 月 日	A. V.	P. O. V.	Co-V. (m. e./kg)	共役ジ エン酸 (%)	フェリ シアン 還元 力*1	誘導期 日数*2
1	43.12.25	0.22	15.7	20.8	0.57	0.117	65
2	44. 1.16	0.30	6.4	14.8	0.65	0.059	58
3	43.10.29	0.66	8.7	16.4	0.56	0.030	39
4	—	0.41	8.6	15.3	0.70	0.053	49
5	44. 1. 7	0.49	14.4	24.3	0.68	0.012	17
6	44. 2. 4	2.83	6.9	21.0	0.81	0.029	20
7	44. 2. 7	0.49	5.8	21.6	0.80	0.025	39
8	44. 2.17	0.23	2.6	10.8	0.75	0.058	49
9	44. 2.10	0.29	6.2	8.2	0.67	0.061	54
10	44. 2. 4	0.91	6.5	14.6	0.74	0.026	54

注: *1...2.5 g/50 ml/(-log T), *2...60°C, 1g, 0.5%重量増

第1図 ラーメン抽出物のAOM酸化試験

験結果を第1図に示した。P.O.V. は No. 8 を除いて、いずれも5以上で、No. 1, 5 では約 P.O.V. 15 と高い値を示した。

Co-V. は 8~24 m.e./kg, 共役ジエン酸量は 0.5~0.8 %の含量を示した。フェリシアン還元力は No. 1 が最も高く、No. 2, 4, 8, 9 も比較的高い値を示した。

AOM 酸化試験では、誘導期 10 時間前後のもの、20 時間前後のもの 40 時間以上のものにわけられた。No. 1 では 85 hr, No. 2 では 54 hr の安定性を示した。フェリシアン還元力の高いものは概して誘導期日数、AOM 酸化安定性が大きい傾向がみられた。

(2) 製品の保存試験

ラーメン製品の 37°C 保存試験における P.O.V., Co-V. の変化は第2図、第3図に示した。No. 6 では2ヵ月後、No. 5 では3ヵ月後、No. 3, 7 および8では6ヵ月後、それぞれ明らかに異臭が認められ、それ以後、P.O.V., Co-V. の増加傾向を示した。その他の試料でも、それぞれ6ヵ月以内に風味の消失が認められた。なお冷暗所に

第2図 P.O.V. の経日変化 (37°C)

↓ 異臭

第3図 カルボニル量の経日変化 (37°C)

12 カ月保存したときの P.O.V. (11~12), Co-V. (11~26) はわずかに増加傾向を示したにすぎなかった。

4. 抗酸化剤の確認試験

薄層クロマトグラフィーにより抗酸化剤の確認および発色スポット面積の大小から各試料間の相対的な抗酸化剤量の多少を検討した結果、いずれの試料も抗酸化剤 BHA (R_f 約 0.5), BHT (R_f 約 0.9) の存在が確認され、BHA 量は試料 No. 1, 8, 9 が多く、No. 5, 6, 7 が少なかった。また BHT 量については No. 1, 8 が多く、No. 6, 7 にはほとんど認められなかった。この関係は抽出油の AOM 酸化試験および誘導期日数とほぼ同じような傾向を示した。

なお、これらの抽出油の酸化安定性を検討するために、抗酸化剤無添加ラード (A.V. 0.05, S.V. 198.5, I.V. 57.6) にクエン酸 50 ppm および抗酸化剤 BHA, BHT の一定量を添加して、AOM 酸化試験、誘導期日数などを測定した結果を第4図に示した。

保存性食品であるラーメン製品においては、長期にわたる風味の保存および酸化安定性が要求されるが、本試料の 37°C 保存試験ではほとんどの試料が6ヵ月以内に

第4図 抗酸化剤 (BHA, BHT) 添加試験

風味の消失が認められ、その半分以上の試料は異臭の発生が認められた。

油脂製品の酸化安定性は製品の成分組成（水分、粗脂肪、粗蛋白など）、使用油脂の性状、脂肪酸組成などに影響されることも考えられるが、本試験では抗酸化剤添加量の多少がラーメン製品の酸化安定性により大きく影響しているように考えられる。

要 約

市販ラーメン製品およびその抽出油について、一般性状、脂肪酸組成、グリセリド組成および保存試験などを行なった。

(1) 製品の一般性状では比較的灰分量の多い pH 7 以上のものと灰分量の少ない pH 7 以下のものに二分された。

(2) 抽出油は、油脂の性状、脂肪酸、グリセリド組成などから、ラードおよびラード類似油脂の使用が考えられ、二試料油は比較的酸価が高く、呈色反応によりゴマ油の存在が認められた。

(3) 製品の 37°C 保存試験では、ほとんどの試料は6ヵ月以内に風味の消失およびそのうち半分以上の試料は異臭の発生が認められた。

(4) 製品の保存性は抗酸化剤添加量の多少が製品の成分組成、使用ラードの性状より大きく影響しているように考えられる。

本報告の概要は昭和 45 年 4 月 17 日、日本食品工業学会第 17 回大会で講演した。

文 献

- 1) 木原芳次郎・井上 タツ：家政学雑誌，18，383 (1967)。
- 2) 栃本安司・金田尚志：栄養と食糧，20，177 (1967)。
- 3) 橋本美佐子・森 量夫：栄養と食糧，20，363 (1967)。
- 4) 岡田安司・石田欽一：食品工誌，15，140 (1968)。
- 5) 岡田安司・小山吉人：食品工誌，16，359 (1969)。
- 6) 渡辺長男・長谷 幸：澱粉工業学会誌，5，17 (1958)。
- 7) 日本油化学協会編：基準油脂分析試験法（朝倉書店），(1966)。
- 8) 熊沢 恒・大山 保：油化学，14，167 (1965)。
- 9) 足立 達：農化，32，313 (1958)。
- 10) 津田 滋：油化学，11，433 (1962)。
- 11) J. GLAVIND and G. HOLMER: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 44, 539 (1967)。
- 12) 岡田安司・小山吉人：食品工誌，15，347 (1968)。
- 13) 津田 滋：油化学，11，408 (1962)。

(1970 年 12 月 24 日受理)