ポテトチップの酸化安定性におよぼす トコフェロールの効果

青山 稔*・丸山武紀*・新谷 勲*・赤塚慎一郎**

Effect of Addition of Tocopherols on Oxidative Stability of Potato Chips

Minoru AOYAMA*, Takenori MARUYAMA*, Isao NIIYA*
and Shinichiro AKATSUKA**

* Japan Institute of Oils & Fats, Other Foods Inspection, Foundation
3-27-8, Nihonbashi-Hamacho, Chuo-ku, Tokyo 103

** Eisai Co., Ltd., 5-5-5, Koishikawa, Bunkyo-ku, Tokyo 112

The antioxidant efficiencies of α -, γ - and δ -tocopherols (Toc) were comparatively investigated by the evaluation of oxidative stability of potato chips fried by lard and palm oil based on the change of peroxide value at 60°C. (1) In the case of potato chips fried by lard, the antioxidant efficiency of α -Toc was the weakest, and that of δ -Toc was somewhat stronger than that of γ -Toc. Also, the addition of 0.05% δ -Toc to lard was more effective than that of 0.02%. (2) Each Toc did not show any effect on the oxidation of the potato chips fried by palm oil. (3) In the case of using a mixture of α -, γ - and δ -Toc, the mixture showed better effect on the oxidation of the potato chips fried by lard according to the decrease of the percentage of α -Toc. (4) During the storage of potato chips at 60°C, Toc contained in chips fried by lard was disappeared more rapidly than that of palm oil. The disappearance of Toc was rapid by the order of $\alpha > \gamma > \delta$. (Received Nov. 2, 1985)

トコフェロール (Toc) 同族体の抗酸化力は一般に δ -Toc が最も強く、ついで、 γ -, β -, α -Toc の順であるが、この順位は基質の種類、添加量、酸化条件、さらに酸化度合の判定方法などにより異なること報告されている¹⁾。このことは油脂及び油脂食品の製造、流通および貯蔵時などで Toc を添加することにより品質保持を図る場合、その適切な使用方法への配慮が必要になる。とくに油脂食品では Toc の抗酸化力に影響を与える因子が多く、さらに、これらが食品によって異なるため、その取扱いが複雑である。従って、Toc の抗酸化力を正しく把握するには、オープン試験や AOM 試験で得た結果をもとにして油脂食品を調製し、その酸化安定性を検討することが望ましい。そこで今回は、フライ食品における Toc 同族体間の抗酸化力について、ポテトチップ

を試作し、その酸化安定性を検討した。

実験方法

1. 試料

フライ用油脂は精製直後の豚脂およびパーム油を用いた。これらの一般性状を Table 1 に示した。なおパーム油には、総 Toc として 7.3 mg/100 g および総トコトリエノールとして 18.7 mg/100 g (α -Toc 換算) 含まれていた。Toc は d 体の α -, γ -, δ -Toc およびこれらを混合した M-1, M-2 を用いた。Table 2 はこれらの組成 (g/100 g) である。フライ油へはこれらの純度を補正して、0.02 および 0.05% になるように添加した。

ジャガイモは市販品 (品種: だんしゃく) を厚さ約 1.5 mm にスライスし、冷水に一夜浸漬した後、フライ直前

* 財団法人日本食品油脂検査協会 (〒103 東京都中央区日本橋浜町 3-27-8)

** エーザイ株式会社 (〒112 東京都文京区小石川 5-5-5)

Table 1 General properties of lard and palm oil

Fat	SV	IV	POV	COV	AV
Lard	199.7	66.2	0.4	3.1	0.06
Palm oil	200.1	51.6	0.5	2.8	0.05

Table 2 Contents and compositions of tocopherols in frying fats used as antioxidant

Used	Tocopherol (g/100 g)				
	α	β	γ	δ	total
α -Toc	96.4	0	2.1	0	98.5
γ -Toc	0.2	0	92.9	0	93.1
δ -Toc	0.8	0	2.6	88.9	92.3
M-1	15.8	9.0	17.9	15.4	58.1
M-2	8.6	0.7	28.8	34.8	72.9

に水切りした。

2. フライ方法

フライ槽は内寸法 35×30×15 (深さ) cm のステンレス鋼製で、熱源には電熱ヒーター (大洋科学工業製, Thermominder H-80, 100 V, 1.2 kW) を用いた。ポテトチップの調製は、油槽に 7 kg のフライ油を入れ、油温が約 100°C に達したとき所定量の Toc を加えて良く溶解し、さらに油温が 170°C に達した時点でスライスしたジャガイモ 500 g を入れ、7 分間フライした。なお、ジャガイモはフライ中に浮き上らないように亜鉛めっき製の金網かご (25×20×18 cm) に入れて行った。

3. 酸化安定性試験

ポテトチップはポリエチレン製の袋に入れて封をし、60°C の恒温槽 (ヤマト科学社製 IL-81 型) に保存し、経目的に過酸化値 (POV) を測定した。また、ポテトチ

ップの一部をガラス製試験びんに入れて栓をし、同様の条件で保存して、変敗臭の発生を官能試験で判定した。

4. 分析方法

ポテトチップの POV は分取した油脂について測定した²⁾。水分は減圧乾燥法³⁾、脂質は酸分解法³⁾で測定した。Toc はフライ油の場合には直接、ポテトチップの場合にはアルカリでけん化後不けん化物を抽出し、その不けん化物を高速液体クロマトグラフィー (HPLC)⁴⁾で分析した。ポテトチップ中の L-アスコルビン酸は 10% メタリン酸抽出-HPLC 法⁵⁾、クエン酸は蒸留水抽出-HPLC 法⁶⁾でそれぞれ分析した。Table 3 にそれぞれの HPLC の分析条件を一括して示した。フライ油の酸価 (AV)、POV、カルボニル価 (COV) の分析は基準油脂分析試験法⁷⁾に従った。

Table 3 High performance liquid chromatographic conditions used for the determination of tocopherol, L-ascorbic acid and citric acid

	Tocopherol	L-Ascorbic acid	Citric acid
Column	Fine SIL-5, 4×250 mm	Fine SIL-NH ₂ 4×250 mm	Polypore H 7×250 mm
Mobil phase	n-Hexane 1,4-Dioxane Ethyl alcohol	Acetonitrile (87) Acetic acid (2) Water (1)	0.002 N Sulfuric acid
Detector	Fluorescence (Ex: 295, Em 340 nm)	Spectrophotometer (E 254 nm)	Conductive detector

Table 4 Analytical data of potato chips deep-fried by lard with and without tocopherols

Tocopherols added (%)	Moisture (%)	Lipid (%)	L-Ascorbic acid mg/100 g	Citric acid mg/100 g	Tocopherols mg/100 g*			
					α	γ	δ	total
No addition	2.9	48.1	27.9	841	0	0	0	0
α -Toc	0.02	3.1	50.5	805	16.3	0	0	16.3
	0.05	3.1	49.5	838	41.4	0	0	41.4
γ -Toc	0.02	2.8	50.2	847	0	15.1	0	15.1
	0.05	2.7	48.2	862	0	40.4	0	40.4
δ -Toc	0.02	2.9	48.8	870	0	0.5	18.2	18.7
	0.05	2.5	49.5	856	0	1.1	44.5	45.6

* Content in lipid fraction

実験結果および考察

1. 豚脂における抗酸化効果

フライ直後のポテトチップの一般性状およびフライ油からの Toc の移行量を Table 4 に示した。ポテトチップへの Toc の移行率は α -, γ -Toc の場合約 80%, δ -Toc では約 95% であった。ポテトチップの水分、脂質及び生じがいに由来する L-アスコルビン酸、クエン酸の含有量はいずれもほぼ等しい値であった。

ポテトチップの 60°C 保存における POV の経日変化を Fig. 1 に示した。Toc 無添加の豚脂でフライしたポテトチップの POV は短期間に急激に増加した。一方、Toc を添加した豚脂でフライしたものは POV の増加が遅くなり、ポテトチップへ移行した Toc が抗酸化力を

発揮していることを示している。Toc 同族体間の抗酸化力を比較すると α -が γ -, δ -Toc よりも著しく弱く、また添加量は 0.02 よりも 0.05% のほうが低下する傾向を示した。 γ -と δ -Toc の抗酸化力は大きな差を示さないが、 δ -Toc の場合、添加量による影響が大きく、0.02% よりも 0.05% のほうがはるかに効果的であった。

官能試験による変敗臭の発生状況を Table 5 に示した。官能試験による判定でも、ポテトチップへ移行した Toc の抗酸化効果は明らかである。そして、Toc 同族体間の抗酸化力は α -が最も弱く、また、 γ -と δ -Toc とはあまり差のないことや、変敗臭の増加傾向など、POV の測定結果とよく対応した。

2. パーム油における抗酸化効果

パーム油でフライしたポテトチップの水分、脂質、L-アスコルビン酸及びクエン酸の含有量は豚脂でフライした場合 (Table 3) と同様である。しかし、ポテトチップの脂質画分には Table 6 に示したようにパーム油自体に含まれている Toc およびトコトリエノールも移行していた。Toc のポテトチップへの移行率は、豚脂の場合よりはやや多く、約 90~95% で、同族体の種類および添加量による相異はみられなかった。

ポテトチップの 60°C 保存における POV の経日変化を Fig. 2 に示した。POV の増加は α -Toc 添加の場合、無添加のものよりも速くなり、その傾向は 0.02% よりも 0.05% 添加のほうが著しかった。 γ -および δ -Toc 添加の場合はいずれも無添加のものと同等であり、また添加量による相異もみられなかった。

60°C 保存における官能試験の結果を Table 5 に豚脂と並記した。変敗臭の発生状況は、豚脂の場合と異なり、発生した後の増加がゆるやかであった。Toc 同族体間で比較すると、 δ -Toc の添加は変敗の発生を抑制している

Fig. 1 Effects of α -, γ - and δ -tocopherols on the autoxidation of potato chips fried by lard, during the storage at 60°C

- x-: No addition,   -○-: δ - α -Toc 0.02%
- : δ - α -Toc 0.05%,   -△-: δ - γ -Toc 0.02%
- ▲-: δ - γ -Toc 0.05%,   -□-: δ - δ -Toc 0.02%
- : δ - δ -Toc 0.05%

Table 5 Comparative effect of tocopherols on the rancidity of fried potato chips during the storage by sensory test (lard and palm oil were used as deep-fat frying oils)

Tocopherols added (%)	Days stored															
	5	7	9	10	11	13	15	17	19	21	23	25	27	29	31	33
Lard																
No addition	±	+	++	+++												
α-Toc 0.02	—	—	±	+	++	+++										
α-Toc 0.05	—	±	+	++	+++											
γ-Toc 0.02	—	—	—	—	—	—	—	±	±	+	+	+	++	+++		
γ-Toc 0.05	—	—	—	—	—	±	±	+	+	+	++	++	++			
δ-Toc 0.02	—	—	—	—	—	—	—	±	±	+	+	+	++	++		
δ-Toc 0.05	—	—	—	—	—	—	—	—	±	±	+	+	+	++	++	
M-1 0.02	—	—	—	—	—	—	—	±	+	+	++	++				
M-1 0.05	—	—	—	—	—	—	±	+	+	++	++	++				
M-2 0.02	—	—	—	—	—	—	±	±	±	+	+	++	++			
M-2 0.05	—	—	—	—	—	—	—	±	±	+	+	++	++			
Palm oil																
No addition	—	—	—	—	—	—	±	±	+	+	+	+				
α-Toc 0.02	—	—	—	—	—	—	±	±	+	+	+	+				
α-Toc 0.05	—	—	±	±	±	±	+	+	+	+	+	+				
γ-Toc 0.02	—	—	—	—	—	—	±	±	±	+	+	+				
γ-Toc 0.05	—	—	—	±	±	±	+	+	+	+	+	+				
δ-Toc 0.02	—	—	—	—	—	—	—	—	±	±	+	+	+	+	+	+
δ-Toc 0.05	—	—	—	—	—	—	—	—	±	±	+	+	+	+	+	+

Intensity of odor is shown as follows —, ±, +, ++, +++

Table 6 Content of tocopherols and tocotrienols in potato chips fried by palm oil with and without tocopherols

Tocopherols added (%)	Tocopherols (mg/100 g) *a)				Tocotrienols (mg/100 g) *a) b)			
	α	γ	δ	total	α	γ	δ	total
No addition	5.7	0.5	0	6.2	5.8	8.1	2.8	16.7
α-Toc 0.02	24.4	0.5	0	24.9	6.5	8.6	3.0	18.1
α-Toc 0.05	51.2	0.5	0	51.7	6.9	8.5	2.8	18.2
γ-Toc 0.02	6.5	18.2	0	24.7	6.5	8.9	2.8	18.1
γ-Toc 0.05	6.4	47.0	0	53.4	6.6	8.8	2.9	18.3
δ-Toc 0.02	6.1	0.7	19.0	25.8	6.3	7.8	2.7	16.8
δ-Toc 0.05	6.6	1.4	47.7	55.7	6.4	8.1	2.8	17.3

* a) Content in lipid fraction

* b) Calculated from the standard of α-tocopherol

ようにみえる。しかしこの現象はパーム油でフライしたポテトチップでは揚げたじゃがいもの臭いがパーム油の初期の変敗臭よりも強いいため、油脂の劣化が感知しにくくなったためと考える。従って、POVの増加挙動から、

パーム油でフライしたポテトチップでは、添加したTocが抗酸化効果になんら寄与しないことが判明した。

ポテトチップへ移行したToc同族体の抗酸化力はオープン試験やAOM試験での傾向とはほぼ同様であった

Fig. 2 Effects of α -, γ - and δ -tocopherols on the autoxidation of potato chips fried by palm oil, during the storage at 60°C

-x-: No addition, -○-: δ - α -Toc 0.02%
 -●-: δ - α -Toc 0.05%, -▲-: δ - γ -Toc 0.02%
 -▲-: δ - γ -Toc 0.05%, -□-: δ - δ -Toc 0.02%
 -■-: δ - δ -Toc 0.05%

89). なお, Toc のポテトチップへの移行率が, 基質, および同族体の種類で異なる点についてはさらに詳細な検討が必要と考える。

3. 同族体の混合率と抗酸化効果

Toc の抗酸化力を増強させるための相乗剤について, いろいろ検索されている。しかし, フライ食品は高温状態の工程を通るため, フライ後の食品に移行して相乗作用を発揮する物質はわずかである。そこで Toc 同族体が特定の割合で混合された場合, 相互にシナジストとして作用するのではないかと考え α -, γ -, δ -Toc がほぼ等量の M-1 および α -よりも γ -, δ -Toc の多い M-2 を調製しポテトチップの酸化安定性試験を行った。

Fig. 3 は M-1 及び M-2 を豚脂に添加してフライしたポテトチップの保存試験の結果である。抗酸化力は M-1 よりも M-2 が強く, また添加量は 0.05% よりも 0.02% のほうが POV の増加を抑制した。官能試験による結果は Table 5 に示すように POV の測定結果とよく対応した。このことから Toc 同族体の混合物では α -Toc は抗酸化力を低下させる作用を示し, また, γ -および δ -Toc の割合が多くなると, それらを単独で用いた場合とほぼ等しい抗酸化力になることが判明した。従って, Toc 同族体は相互間でシナジストとして作用しないものと推察する。

4. Toc の消費動向

ポテトチップの 60°C 保存中における Toc の減少率を Fig. 4 に示した。Toc の消費率はフライ油によって異なり, パーム油中よりも豚脂中で速く, また, 同族体間で

Fig. 3 Effects of mixtures (M-1, M-2)* of tocopherols by different ratio on the autoxidation of potato chips, fried by lard, during the storage at 60°C

-○-: M-1 0.02%, -●-: M-1 0.05%
 -▲-: M-2 0.02%, -▲-: M-2 0.05%

* Composition of M-1 and M-2 are shown in Table 2.

Fig. 4 Remnant ratios of tocopherols in potato chips, fried by lard and palm oil with α -, γ - and δ -tocopherol, during the storage at 60°C

●: δ - α -Toc 0.05%, ▲: δ - γ -Toc 0.05%,
 ■: δ - δ -Toc 0.05%, ...: lard, —: palm oil

は α -Toc が最も速く, ついで, γ -, δ -Toc の順であった。これらの傾向はオープン試験や AOM 試験で見だされている結果と一致⁸⁾⁹⁾する。

5. ポテトチップフライ後の油脂について

ポテトチップフライ後の油を AOM 試験器¹⁰⁾で酸化し, その安定性について試験した。Table 7 はその結果である。フライ後の豚脂では α -Toc 添加油は, 無添加のものよりも安定性は高いが, γ -及び δ -Toc 添加のものよりも著しく低い。 γ -, δ -Toc 添加の場合は 22 時間後の POV に差はあらわれなかったが, 40 時間後では γ -Toc 添加のものは δ -Toc 添加のものよりも明らかに低

Table 7 Antioxidative effect of tocopherols on fats used for deep-fat frying by AOM test

Fry fat	POV					
	Tocopherol added (%)	5	22	28	40	70 (h)
Lard						
No addition		98.0	—			
α -Toc 0.05		—	37.3	323	—	
γ -Toc 0.05		—	28.2	—	70.2	—
δ -Toc 0.05		—	28.9	—	101	—
Palm oil						
No addition		—	—	—	26.2	497
α -Toc 0.05		—	—	—	49.3	528
γ -Toc 0.05		—	—	—	38.0	70.1
δ -Toc 0.05		—	—	—	34.3	74.2

い値であった。

一方、フライ後のパーム油では α -Toc 添加油の POV は Toc 無添加のものよりも高い値である。従ってこの場合も α -Toc は酸化を促進させる作用を示した。しかし、 γ -, δ -Toc 添加の場合には40時間後の POV は無添加のものに比べてやや高いが70時間後では著しく低い値であった。

これらの結果から、フライ操作を継続的に行った場合でも Toc の抗酸化力は持続されるものと考ええる。特に、パーム油においては同一油によるフライ回数が多くなるに従って、Toc の添加効果、特に γ -, δ -Toc の抗酸化力が発揮されるものと推察する。

要 約

α -, γ -, δ -Toc の抗酸化力について、豚脂およびパーム油でポテトチップをフライし、その保存試験により検討した。

(1) 豚脂でフライしたポテトチップでは Toc は抗酸化作用を発揮した。この場合、 α -Toc の効力は γ -, δ -Toc の効力よりも弱い。 δ -Toc の抗酸化力は γ -Toc よりもやや強く、添加量は0.02%よりも0.05%のほうが効果的であった。

(2) パーム油でフライしたポテトチップでは、添加した Toc は抗酸化作用を発揮しなかった。むしろ、 α -Toc の添加は酸化を促進する傾向を示した。

(3) α -, γ -, δ -Toc を混合して豚脂に用いた場合、 α -Toc の混合率が少ないほど抗酸化力は増大した。なお、この場合でもパーム油に対しては抗酸化力を示さなかった。

(4) ポテトチップの保存中における Toc の消失は、パーム油中よりも豚脂中のほうが速かった。同族体間では α -Toc が最も速く次いで γ -, δ -Toc の順であった。

(5) フライ後の油脂の AOM 試験において、 γ -, δ -Toc は豚脂のみならずパーム油に対しても強い抗酸化作用を示した。従ってパーム油で継続的にフライする場合、 γ -, δ -Toc はその効果を発揮するものと推察する。

本研究を進めるにあたり、Toc の提供に御協力いただいたエーザイ株式会社に、また有益な御助言をいただいたエーザイ株式会社化成品事業部小西克和部長並びに財団法人日本食品油脂検査協会兼松弘博士に深謝いたします。

文 献

- 梶本五郎：抗酸化剤の理論と実際，(三秀書房，東京)p. 30 (1984)。
- 厚生省環境衛生局長通知：環食第248号，昭和52年11月16日。
- 堤 忠一：食品分析法，日本食品工業学会食品分析法編集委員会編（光琳，東京），p. 8, p. 32 (1982)。
- 兼松 弘・牛草寿昭・丸山武紀・新谷 助・松本太郎：油化学，**32**, 51 (1983)。
- 日本薬学会第102年会公衆衛生協議会：公衆衛生協議会資料，p. 22，大阪 (1982)。
- 厚生省環境衛生局食品化学課編：食品中の食品添加物分析法，(講談社，東京)，p. 101 (1982)。
- 日本油化学協会編：基準油脂分析試験法，2.4.1-71; 2.4.12-71; 2.4.22-73。
- 小沢順子・池谷 理・中村恵雄・日高義雄：栄養と食糧，**33**, 393 (1980)。

-
- 9) 兼松 弘・青山 稔・丸山武紀・新谷 勲・松本 太郎：油化学，**33**，241 (1984). 1-81. (昭和 60 年 11 月 2 日受理)
- 10) 日本油化学協会編：基準油脂分析試験法，2. 4. 28.
-