クロロフィルを含む市販フライ食品の劣化

薄 木 理 一 郎*

Oxidative Deterioration of Commercial Fried Foods
Containing Chlorophylls

Riichiro USUKI*

* Shokei Women's Junior College, 4-10-1, Yurigaoka, Natori-shi, Miyagi 981-12

Recently, chlorophyll (Chl)-containing fried foods and vegetable snacks have been widely consumed in Japan, because their green color provides consumers with a good image for health. It is well known that oxidative deterioration of fats and oils is greatly enhanced by light, especially in the presence of Chls. In this study, the oxidative deterioration of oils extracted from commercial fried foods containing Chls was investigated, and the effect of light irradiation on the deterioration of those foods was examined. The following experimental results were obtained; (1) A marked deterioration was not observed in Chl-containing fried foods purchased from two big supermarkets within one or two months from the production date. (2) On leaving fried snacks after unsealing at room temperature under the dark for 2 weeks, autoxidation of their fatty components obviously proceeded. (3) When several vegetable snacks were irradiated by light (sun light or 15 W fluorescent light) for 2 weeks, a remarkable increase of peroxide values was observed in Chl-containing vegetables (kidney beans and green peas).

(Received Aug. 29, 1988)

光は油脂の酸化を大きく促進するが、この時に油脂中にクロロフィル (Chl) が含まれていると、Chl が光増感剤として働いて一重項酸素を生じ、酸化を著しく早めることが知られている。

著者らは、これまで、Chl およびフェオフィチン (Phy) の微量定量法として蛍光定量法を考案¹⁾し、精製食用植物油中の残存量を初めて明らかにした²⁾ほか、Chl の 5 倍以上存在する Phy の光酸化促進性の方が Chl のそれよりも高い^{3,4)} ことなどを明らかにして来た。

ところで、フライ加工食品の中にも Chl 類を含んだものが見受けられる。とくに近年、健康食品志向が高まるにつれて、緑色野菜をイメージさせる Chl 入りのフライ食品や、野菜そのものをフライした野菜スナックがかなり出回っている。これらのものは、陳列中あるいは購入後に光があたると、油脂の劣化が進行することが予想される。しかし、これらの食品が購入する時点でどの

程度劣化しているのか、また購入後にどのように劣化するのかについては明らかにされていない。

そこで本研究では、市販されている Chl 入りのフライ食品 (ほとんどスナック食品) を購入してその劣化程度を調べ、同時に購入した Chl を含まない食品の劣化程度と比較した。さらに Chl を含む食品に対する光の影響を試験した。

実験材料および方法

1. 被検試料

仙台市内の大手スーパー 2 社の店頭より、Chl を含むスナック食品 4 種 8 品目、Chl を含まないスナック食品 9 種 14 品目を二回に分けて購入した。ほとんどの製品が製造月日から 1 カ月を経過していないものであった。

2. 油分の抽出

試料一袋分を乳鉢で磨砕し、1.5~2 倍のエーテル中

* 尚絅女学院短期大学 (〒981-12 宮城県名取市ゆりが丘 4-10-1)

Table 1 Oxidative deterioration of oils extracted from commercial foods containing chlorophylls

	POV	AV	CV	AnV
Potato chips (green laver) 1	5.60	0.50	16.1	42.1
Potato chips (green laver) 2	5.33	0.30	16.3	26.0
Snacks (green laver)	4.77	0.80	12.9	14.3
Snacks (green and yellow vegetables)	4.91	0.27	8.35	26.9
Snacks (pumpkin)	13.6	0.65	13.2	1.4
Green peas	16.6	1.99	21.2	13.4
Rice-cracker (green laver) 1	11.3	0.85	9.0	2.6
Rice-cracker (green laver) 2	7.70	0.42	14.3	15.9

Compounds in parentheses represent a characteristic ingredient in foods.

Abbreviations: peroxide value(POV), acid value(AV), carbonyl value(CV) and anisidine value(AnV)

に一晩浸漬した。吸引ろ過後エーテル層を減圧濃縮し、最後に真空ポンプで残留エーテルを除去して試料油とした。

3. 劣化度の測定

過酸化価値 (POV), 酸価 (AV), およびアニシジン価 (AnV) を日本油化学協会法⁵⁾により、カルボニル価 (CV) を熊沢・大山法⁶⁾により測定した。

結果および考察

1. クロロフィルを含むスナック食品の劣化程度

Chl を含をスナック食品 4 種 8 品目の劣化程度を Table 1 に示した。POV は 4~17 の範囲にあり、グリーンピースの AV 1.99 がやや目立つ程度で、全体としてとくに劣化が進んでいるものは見受けられなかった。

Chl を含まないスナック食品についての測定結果を Table 2 に示した。Table 1 と Table 2 を比べてみると、大体において各測定値には余り大きな差はなく、ひまわりスナックの POV 45.3 が示すように、Chl を含まない食品にも POV の高いものが見受けられることから、市販されている Chl を含んだ食品の劣化がとくに進んでいるということはないように思われた。

なお、Table 1 中、透明包装のものは、かぼちゃスナック、グリーンピース、せんべい 1、せんべい 2 であり、他はアルミ包装であったが、購入時における油脂の劣化程度に影響は出ていないと考えられた。また、ポテトチップス 1 および 2 が製造時から約 2 カ月を経過したものであったが、とくに劣化の進行はみられなかった。

以上の測定結果を従来までの報告⁷⁻⁹⁾と比較してみるとほぼ同様の結果であった。ただし、山くるみの AV

5.65 がやや高いが、POV や CV などの特数は低いので、原料くるみあるいは製造工程に問題があったのであろう。

2. 開封放置した際の劣化の進行

Table 1 の Chl を含むスナック食品の中からアルミ包装のもの 2 種 4 品目を選び、開封して実験室内に 2 週間放置すると、油脂の劣化がどの位進行するかを調べた。この際、内容物の一部をビニール袋に移し換えて窓際に放置して光の影響を観察した。

その結果を Table 3 に示した。自動酸化の進行を見

Table 2 Oxidative deterioration of oils extracted from commercial foods not containing chlorophylls

	POV	AV	CV	AnV
Rice-cracker 3	10.1	0.68	15.7	25.3
Rice-cracker 4	3.96	0.43	7.20	3.17
Karinto	4.33	1.67	14.2	45.1
Karinto(peanuts)	12.0	1.16	18.3	30.1
Karinto(skim milk)	6.50	0.95	17.3	37.1
Banana chips 1	1.55	0.14	1.26	0.18
Banana chips 2	0.85	0.14	3.29	0.80
Snacks(sunflower seed)	45.3	0.93	11.7	1.27
Fried broad bean	10.3	1.88	15.2	19.6
Nuts mixed	17.1	1.01	17.3	2.56
Walnuts	3.33	5.65	0.50	1.15
Roast peanuts 1	4.58	0.57	5.15	1.98
Roast peanuts 2	13.6	0.47	6.15	1.23
Fried peanuts	8.19	0.83	15.2	19.9

Table 3 Deterioration of some chlorophyll-containing foods during storage at room temperature after unsealing

		POV	CV	AnV
Potato chips (green laver) 1	A	5.60	16.1	42.1
	B	10.7	27.9	34.1
	C	24.9	19.9	32.4
Potato chips (green laver) 2	A	5.33	16.3	26.0
	B	7.76	18.0	21.7
	C	22.5	18.4	20.9
Snacks (green laver)	A	4.77	12.9	14.3
	B	14.3	11.5	14.2
	C	32.2	21.8	14.3
Snacks (green and yellow vegetables)	A	4.91	8.35	26.9
	B	11.1	13.6	16.2
	C	53.1	26.9	16.7

A : measured immediately after unsealing

B : measured after storage in the dark for 2 weeks in an open pouch

C : measured after storage at the window for 2 weeks in a transparent vinyl bag

るため POV に着目すると、開封した包装袋のまま光をあてずに放置したもの (B) でも POV に増加が見られ、一方、日光にあてつつ 2 週間窓際に放置したもの (C) は、開封直後の POV の 5~6 倍まで劣化が進んでいた。この結果は、例えばアルミ包装であっても、油分の劣化は進み、さらに光があると非常に促進されることを示している。

なお、青のり入りスナックおよび緑黄色野菜入りスナック (グリーンスナック) を開封しないで実験室内に 6 カ月間放置した場合の POV は各々 6.73 および 18.3 であったので、開封放置した際の劣化は、露光しなくても、開封しない場合より早いことが示唆された。

3. 野菜スナックの劣化に対する光の影響

近年、各種野菜や果実をフライしたいいわゆる“野菜スナック”がかぼちゃやさつま芋などの単品として、あるいは“ミックス”として広く販売されている。これらの中には Chl を含んだものがいくつか見られ、光による酸化促進が予測される。

そこで野菜スナックとして販売されている“ミックス”を、含まれる野菜毎に分別し、各素材中の油分がどの程度劣化しており、光を照射した際にどの程度劣化が進み、また、その劣化程度に素材による差異が見られるかどうかを試験した。

光の照射は二通りの方法で行った。一つは 25 g ずつビニール袋に入れた素材を実験室の窓際に放置し、もう

一方は、同一実験室内の太陽光のあたらない実験台上で 15 W 蛍光灯下 30 cm のところに放置した。また同じ試料を暗箱に入れて同一実験台上に放置し、対照とした。この酸化試験を 2 週間行ったが、試料量の多いさつま芋、にんじん、かぼちゃについては、3, 7, 10 日後の劣化度も測定した。また Ch の含有が予想されるグリーンピースおよびソラマメについても同時に試験した。

以上の試料から抽出した油の POV の測定値を Table 4 に示した。

まず開封直後の試料では、玉ねぎおよびグリーンピースの POV がやや高い値を示した。グリーンピースは Table 1 中でも最も高い値を示しており、注意した方がよい素材と言えるかもしれない。2 週間窓際に放置した試料では、ソラマメを除いて、POV は 90 を越える高値に達し、とくに Chl を含むいんげん、グリーンピースでは各々 215, 543 という最高値を示した。この傾向は蛍光灯照射でも認められ、Chl を含むものは蛍光灯の光でも酸化が促進されることを示している。暗所放置した試料でも 2 週間を経過すると POV が増加することは、前述の Table 3 の結果と一致したが、玉ねぎは開封時の POV が高いため、53 という暗所放置の中では最高値を示した。しかし、窓際放置での POV が 99 とそれ程高くないのは、Chl による酸化促進がないためと考えられる。かぼちゃは果皮部に Chl を含むが、全体に占める割合は小さく、それ程の酸化促進が認められなかった。

Table 4 Effect of light irradiation on the deterioration of various vegetable snacks

		Peroxide value (meq/kg)					
0		At the window				Under fluorescent light	In the dark
		3	7	10	14	14	14 (days)
Sweet potato	5.47	20.1	71.5	77.6	96.1	30.5	11.8
Carrot	5.40	36.9	116.2	141.3	142.4	43.1	6.37
Pumpkin	6.32	21.2	145.2	121.6	119.4	17.2	8.97
Kidney beans	15.4	—	—	—	215.3	131.3	22.7
Onion	23.4	—	—	—	98.7	—	52.7
Green peas	28.3	—	—	—	542.9	443.0	47.3
Broad beans	10.2	—	—	—	49.8	28.0	12.4

Each vegetable was collected from same products packed with vegetable mixtures.

ものと思われる。またソラマメにも Chl の含有が予想されたが、製品の色が褐色であることから、Chl が熱分解して、光酸化促進性のない別の物質に変化しているものと推定される。

以上の実験結果から、市販されている Chl を含んだスナック食品は、製造から 1~2 カ月を経過したものは、油脂の酸化がそれ程進んでいないと考えてよいが、開封すると酸化が早まり、とくに光があたると酸化が急速に進行することが明らかとなった。したがって、このような食品は購入後冷暗所に貯蔵し、開封したらなるべく早く食べきってしまうことが望ましいと言える。このような注意は、油脂を含む食品一般に言えることではあるが、Chl を含むものについてはとくに留意すべきことであろう。また販売する側で、シェルフライフを延長するためには、アルミ包装にするなど、光の遮断を考える必要があろう。

今回分析した試料は比較的商品管理のよい、また商品の回転の早い大型店から購入したものである。製造からかなりの時間が経過した場合、あるいは陳列方法の特異な場合に、どの程度劣化が進むかは今後検討する必要がある。

近年、食品の製法、保存法、包装などの改善や流通経路の整備が進んだため、市販油脂含有食品の劣化は 1975 年調査時よりも全体として少なくなっている⁹⁾。しかし、おいしくかつ安全な食品が食べられるように、売り手、買い手双方の努力は今後も続けていかなければならない。

要 約

市販されている Chl を含むフライ食品の劣化度を測

定し、Chl を含まない食品のそれと比較した。また、開封後の劣化に光がどのように影響するかを検討し、次のような結果を得た。

- (1) 製造から 2 カ月以内の Chl 含有市販スナック食品に含まれる油脂の劣化は、Chl を含まない食品のそれと同程度であった。
- (2) 開封して 2 週間室温に放置すると、光があたらなくとも酸化が進行した。
- (3) 野菜スナックを実験室窓際に 2 週間放置すると、POV が 90 以上に上昇したが、Chl を含んだものは、蛍光灯下でも激増した。

文 献

- 1) 薄木理一郎・鈴木俊久・金田尚志：油化学，32，321 (1983)。
- 2) USUKI, R., SUZUKI, T., ENDO, Y. and KANEDA, T.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **61**, 785 (1984)。
- 3) ENDO, Y., USUKI, R. and KANEDA T.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **61**, 718 (1984)。
- 4) USUKI, R., ENDO, Y. and KANEDA, T.: *Agric. Biol. Chem.*, **48**, 991 (1984)。
- 5) 日本油化学協会編：基準油脂分析試験法，2. 4. 12—71；2. 4. 1—83；2. 4. 26—81。
- 6) 熊沢 恒・大山 保：油化学，14，167 (1965)。
- 7) 戸谷洋一郎・戸谷永生・松尾 登：栄養と食糧，28，91 (1975)。
- 8) 岩尾裕之・高居百合子：調理科学，9，42 (1976)。
- 9) 原 節子・古賀由里・戸谷洋一郎：栄食誌，41，219 (1988)。

(昭和 63 年 8 月 29 日受理)