マーガリン類中の乳成分ならびに 微量成分について (第8報)

乳成分のビタミンA, β -カロチンの
安定性に及ぼす影響

(昭和 42 年 3 月 3 日受理)

今 村 正 男* 新 谷 勲*
高 木 嘉 寿 子* 飯 島 紘*

Milk Components and Trace Components in Margarine (VIII) Effect of Milk Constituents upon Stability of Vitamin A and β -Carotene

Masao IMAMURA, Isao NIIYA, Kazuko TAKAGI and Hiroshi IIZIMA

(Japan Margarine & Shortening Makers Association:
30 Nihonbashi Hamacho 3-chome, Chuo-ku, Tokyo)

In order to examine the correlation between the stabilities of vitamin A and β -carotene contained in margarine and the constituents, of milk, margarines were prepared by adding 0~3% of skim milk powder, and the preservability of vitamin A and β -carotene was tested for 12 months. As the results, the rate of their survival was growing high with the increase of added amounts of skim milk. Especially the samples stored at high temperatures, containing much liquid oil and therefore having relatively low stability exhibited good results.

However, since not so much effect was obtained with addition of more than 1~1.5% of skim milk powder, it seems that sufficient anti-oxidative ability will be expected at the level of such amount.

(Received March 3, 1967)

1. 緒 言

マーガリンへのビタミンA添加は1928年に初めて行なわれたが、当初はビタミンA給源として肝油類が使用されたため風味に悪影響を与え、またビタミンAの安定性も悪く実際上の効果にも疑問があった。その後濃厚ビタミン油、合成ビタミンAの開発ならびに抗酸化剤や乳成分の添加により風味および安定性は向上し現在ではビタミンA給源としてのマーガリンの意義が一般に認識されるに至った。

マーガリン中のビタミンAの保存性については二、三の報告¹⁾²⁾があり、著者らもさきにわが国の家庭用マーガリンについて各貯蔵条件や水分および乳成分含有率、微

量金属の影響について報告³⁾⁴⁾を行なった。しかしこの報告は市販品を対照としたため原料油脂、添加物、製造条件、包装資材等が異なり各条件と保存性との関連性については明らかでない。そこで今回は原料、製造条件を一定にして乳成分添加率のビタミンAおよび β -カロチンの保存性に及ぼす影響について試験を行ない、あわせて油脂の変質との関連性についても検討を行なったのでその結果を報告する。

2. 実験の部

2-1 試 料

マーガリン製造用の原料油脂の種類および一般性状はTable 1, 2 に示すとおりである。

マーガリンの製造はミキサーを使用し、毎回内容物600gを45°前後で2分攪拌乳化してドライアイスで冷

* 財団法人全日本マーガリン協会：東京都中央区日本橋浜町 3-30

却した深型シャーレ (径 11 cm, 深さ 6 cm) 2 個に入れて固め試料とした (Table 3).

乳成分としては市販脱脂粉乳を使用し, 0~3%まで6種に A, B 配合で 12 種, 油のみを加えて計 14 種 28 個とした. ビタミン A は g 当たり 10 万単位の肝油, β -カロ

Table 1. Composition of Oil for Margarine

	Hydrogenated whale oil	Beef tallow	Coconut oil	Cotton seed oil
A-formulation	40%	30%	30%	—
B-formulation	40%	30%	—	30%

Table 2. Properties of A and B Formulations

	P.O.V.* ¹	A.V.* ²	m.p. (°C)	S.V.* ³	I.V.* ⁴	Fatty acid† (%)			
						F ₀ * ⁵	F ₁	F ₂	F ₃
A	0	0.89	38.8	217.1	37.5	73.52	34.19	1.85	0.49
B	1.79	0.90	37.7	199.0	66.6	56.11	39.60	20.16	2.43

*¹ Peroxide value

*² Acid value

*³ Saponification value

*⁴ Iodine value

*⁵ F₀: saturated fatty acid

F₁: mono unsaturated fatty acid

F₂: di- " "

F₃: tri- " "

† Conditions of gas chromatography

Apparatus: Hitachi model KGL-2B

Detector: Hitachi Thermal Conductivity

Detector

Column: D. E. G. S. 20%, celite 545 (60~80 mesh), 5 mm×3 m

Column temp.: 200°C

Carrier gas: He 50 ml/min

Chart speed: 10 mm/min

Sample: 2 μ l

Table 3. Components of Samples

Samples	Oil (%)	Salt (%)	Water (%)	Skim milk (%)	Emul-sifier (%)
Oil	100	—	—	—	—
1	81.0	2.5	16.0	0	0.5
2	"	"	15.5	0.5	"
3	"	"	15.0	1.0	"
4	"	"	14.5	1.5	"
5	"	"	14.0	2.0	"
6	"	"	13.0	3.0	"

チンは 30% 懸濁液を使用マーガリン 450 g 当たりそれぞれ 25,000, 5000 単位になるようあらかじめ配合油に溶解しておいた.

2-2 実験方法

試料は 5° 冷蔵庫と 25° 恒温器中に 1 年間貯蔵し, 1 か月ごとにビタミン A, β -カロチン, P. O. V., A. V. を測定し 12 か月終了後の試料については油脂分を回収し m. p., S. V., I. V. を測定した. P. O. V., A. V., I. V., m. p., S. V. は基準油脂分析試験法⁵⁾によりビタミン A, β -カロチンはカラム法⁶⁾⁷⁾に従って測定した. さらに脂肪酸組成については常法により油脂をケン化, 酸分解により得られた脂肪酸からジアゾメタン法によりメチルエステルを作り, ガスクロマトグラフィーにより試験を行った. 操作条件は Table 2 の注に示すとおりであるが, 各ピークの同定あるいは推定には標準品との比較および各ピークの保持時間 (t_R) の対数と炭素数との直線関係を用い, 定量には面積百分率法により測定, 各脂肪酸を不飽和度別にまとめて F₀, F₁, F₂, F₃ とした.

なお 12 か月試験終了後のマーガリンについては油脂分を回収し m. p., S. V., I. V. の測定を行ない原料油脂の変質との関連についても検討した.

2-3 実験結果

各試料各月のビタミン A および β -カロチン測定値から残存率を計算し, 5° 貯蔵のものは変化が少なかったのて 25° 貯蔵の試料のみについて残存率変化の状態をビタミン A については Fig. 1, β -カロチンについては Fig. 2 に示し, 残存順位を図上に比較した. またそれぞれの 3, 6, 9, 12 か月後の単位および残存率を Table 4 (ビタミン A) と Table 5 (β -カロチン) に示した.

さらに P. O. V., A. V. については原試料および 12 か

Fig. 1. Remaining vitamin A during storage at 25°C

Fig. 2. Remaining β -carotene during storage at 25°C

Fig. 3. Change of P.O.V. in B-formulation (containing soft oil) margarine

Table 4. Change of Vitamin A Contents (1,000 I.U./450 g)
(); Percentage of remaining vitamin A

	Initial contents (1,000 I.U./450 g)	Stored at 5°C				Stored at 25°C			
		3 months	6 months	9 months	12 months	3 months	6 months	9 months	12 months
A oil	31.2	31.2 (100.0)	31.0 (99.2)	30.4 (97.4)	30.0 (96.2)	31.2 (100.1)	30.9 (98.9)	29.5 (94.5)	27.1 (87.0)
A-1	24.8	24.6 (99.2)	24.0 (96.7)	23.3 (94.2)	22.6 (91.0)	24.6 (99.0)	23.4 (94.5)	21.4 (86.3)	18.1 (73.0)
A-2	25.0	25.0 (99.8)	24.4 (97.4)	23.8 (95.3)	23.0 (92.0)	25.0 (99.8)	24.0 (96.0)	22.1 (88.2)	19.6 (78.2)
A-3	24.9	24.9 (99.9)	24.4 (98.0)	24.0 (96.2)	23.4 (94.0)	24.9 (100.0)	24.4 (97.8)	22.8 (91.5)	20.4 (82.1)
A-4	25.1	25.1 (100.0)	24.7 (98.6)	24.3 (96.8)	23.7 (94.5)	25.1 (100.0)	24.7 (98.6)	23.5 (93.6)	21.2 (84.5)
A-5	25.2	25.2 (100.0)	24.9 (98.9)	24.3 (96.3)	23.7 (94.1)	25.2 (100.0)	25.0 (98.8)	23.8 (94.4)	21.6 (85.7)
A-6	25.5	25.5 (100.0)	25.3 (99.2)	24.7 (96.8)	24.4 (95.6)	25.5 (100.0)	25.2 (98.8)	24.0 (94.3)	22.0 (86.5)
B oil	31.0	30.8 (99.2)	30.4 (98.1)	29.9 (96.6)	29.3 (94.5)	29.9 (96.5)	27.5 (92.4)	24.5 (82.5)	21.9 (70.6)
B-1	24.8	24.1 (97.3)	23.3 (94.1)	21.9 (88.3)	20.8 (84.0)	22.3 (90.0)	18.1 (73.1)	12.9 (52.0)	4.9 (19.8)
B-2	24.7	24.2 (97.8)	23.4 (94.9)	22.5 (91.2)	21.5 (86.9)	23.0 (93.3)	20.5 (83.0)	17.2 (69.5)	12.2 (49.4)
B-3	24.6	24.1 (98.0)	23.5 (95.5)	22.6 (92.0)	21.5 (87.6)	24.0 (97.5)	22.9 (92.9)	20.0 (81.3)	17.0 (69.1)
B-4	25.0	24.6 (98.2)	23.9 (95.5)	23.0 (92.1)	21.9 (87.6)	24.8 (99.2)	24.2 (96.6)	21.6 (86.4)	19.1 (76.4)
B-5	25.1	24.7 (98.4)	24.3 (96.8)	23.4 (93.2)	22.2 (88.3)	25.1 (99.9)	24.3 (96.9)	22.1 (88.2)	19.6 (78.1)
B-6	25.1	24.8 (98.8)	24.2 (96.3)	23.4 (93.2)	22.4 (89.1)	25.1 (99.9)	24.3 (97.0)	23.2 (92.3)	19.9 (79.3)

Table 5. Change of β -Carotene Contents (1,000 I.U./450 g)
(); Percentage of remaining β -carotene

	Initial contents (1,000 I.U./450 g)	Stored at 5°C				Stored at 25°C			
		3 months	6 months	9 months	12 months	3 months	6 months	9 months	12 months
A oil	6.4	6.40 (100.0)	6.33 (98.9)	6.23 (97.3)	6.08 (95.0)	6.28 (98.2)	6.02 (94.0)	5.50 (86.0)	4.68 (73.1)
A-1	5.1	5.03 (98.6)	4.91 (96.3)	4.82 (94.5)	4.58 (89.9)	4.88 (95.6)	4.46 (87.5)	3.90 (76.5)	2.91 (57.0)
A-2	5.0	4.95 (99.0)	4.86 (97.1)	4.77 (95.3)	4.61 (92.2)	4.90 (98.0)	4.58 (91.5)	4.04 (80.8)	3.24 (64.8)
A-3	5.0	4.96 (99.2)	4.86 (97.1)	4.76 (95.1)	4.60 (92.0)	4.96 (99.2)	4.67 (93.3)	4.21 (84.2)	3.52 (70.4)
A-4	5.1	5.07 (99.5)	4.97 (97.5)	4.87 (95.5)	4.74 (92.9)	5.10 (100.0)	4.89 (95.8)	4.49 (88.0)	3.77 (73.9)
A-5	5.0	5.00 (100.0)	4.91 (98.2)	4.82 (96.3)	4.66 (93.2)	4.97 (99.3)	4.75 (94.9)	4.33 (86.6)	3.65 (73.0)
A-6	5.2	5.20 (100.0)	5.13 (98.7)	5.05 (97.1)	4.93 (94.9)	5.20 (100.0)	4.99 (95.9)	4.59 (88.3)	3.89 (74.8)
B oil	6.3	6.22 (98.8)	6.12 (97.2)	5.96 (94.6)	5.78 (91.7)	5.95 (94.5)	5.58 (88.6)	5.06 (80.3)	4.34 (69.0)
B-1	5.0	4.78 (95.5)	4.58 (91.6)	4.31 (86.2)	3.96 (79.2)	4.00 (80.0)	2.12 (42.4)	1.25 (25.0)	0 (0)
B-2	5.1	4.93 (96.7)	4.74 (92.9)	4.47 (87.7)	4.15 (81.3)	4.28 (83.9)	3.34 (65.5)	2.36 (46.3)	1.49 (29.2)
B-3	5.0	4.87 (97.3)	4.71 (94.2)	4.48 (89.5)	4.20 (84.0)	4.65 (92.9)	4.22 (84.4)	3.71 (74.2)	2.92 (58.4)
B-4	5.0	4.89 (97.7)	4.74 (94.8)	4.53 (90.5)	4.24 (84.8)	4.78 (95.5)	4.45 (89.0)	3.97 (79.3)	3.32 (66.4)
B-5	5.1	5.01 (98.3)	4.87 (95.4)	4.77 (93.6)	4.37 (85.8)	4.91 (96.2)	4.59 (90.0)	4.20 (82.4)	3.62 (71.0)
B-6	5.3	5.20 (98.1)	5.07 (95.7)	5.02 (94.8)	4.59 (86.6)	5.14 (96.9)	4.86 (91.7)	4.48 (84.6)	3.92 (73.9)

月後の数値でもって Table 6 に、また A 配合における P. O. V. は図示するほど変化がみられないため、B 配合のもののみについて Fig. 3 として変化順位を比較した。12か月試験終了後の回収油脂分析結果は Table 7 に示した。

3. 考 察

3-1 経時変化

製造したマーガリンはシャーレに入れたままのため実際の包装された製品とそのまま比較することはできないが、Table 4, 5 に示すごとく貯蔵温度による差は明らかで、冷蔵したものは変化が少なく、とくに A 配合において著しく12か月間貯蔵してもビタミン A、 β -カロチンともに90%以上の残存率であった。25°貯蔵のものは Fig. 1, 2 にみるごとく B 配合のものはとくに変化が激しく B-1 と B-6 の差も激しい。とくに Table 5 に示すごとく β -カロチンはビタミン A よりさらに残存率が悪く B-1 は12か月で残存率0であった。

3-2 経時変化に及ぼす乳成分の効果

森ら⁹⁾は乳製品に酸化防止能力があると報告しており、

中沢ら⁹⁾はとくに発酵乳の形で加えるとビタミン A 破壊防止にすぐれた効果があることを示している。著者ら¹⁰⁾の調査では本邦家庭用マーガリンでは平均 1.3% (最高 2.75%) の乳固形分を含んでおり業務用のものにさえ一部添加されていた。今回の実験では乳成分として脱脂粉乳を Table 3 の割合で使用したが、貯蔵試験の結果ビタミン A 残存率は Fig. 1, Table 4 に示すごとく脱脂粉乳の添加量の多いほど残存率もよい結果を示している。しかも貯蔵期間の長いほどその効果があらわれており、とくにその関係は3%添加したものと同無添加のものの残存率の差で表わすにつぎに示すとおりである。しかも A 配合より B 配合、5°より 25°の方が激しい。

ビタミン A 残存率 (3%添加—無添加) 差 (%)

	3か月	6か月	9か月	12か月
A 配合 5°	0.8	2.5	2.6	4.6
25°	1.0	4.3	8.0	13.5
B 配合 5°	1.5	2.2	4.9	5.1
25°	9.9	23.9	40.3	59.5

さきに家庭用マーガリン⁴⁾について行なった試験でも

Table 6. Change of P. O. V. and A. V. in Samples Stored for 12 Months

Sample	P. O. V. (ME/kg)			A. V.		
	Initial	after 12 months		Initial	after 12 months	
		5°C	25°C		5°C	25°C
A oil	0	0	0.44	0.67	0.67	0.81
A-1	0	0	0.87	0.55	0.58	0.73
A-2	0	0	0.85	0.65	0.66	0.79
A-3	0	0	0.65	0.67	0.69	0.89
A-4	0	0	0.46	0.74	0.77	0.98
A-5	0	0	0	0.77	0.80	1.00
A-6	0	0	0	0.85	0.89	1.05
B oil	2.01	5.67	41.50	0.68	0.68	0.80
B-1	1.95	19.38	152.44	0.51	0.63	0.80
B-2	1.57	16.99	63.12	0.56	0.65	0.88
B-3	1.53	12.62	50.04	0.65	0.71	0.93
B-4	1.45	7.73	36.89	0.71	0.74	0.93
B-5	1.10	6.13	33.00	0.78	0.84	0.93
B-6	1.28	4.17	32.08	0.83	0.91	0.99

β -カロチンの方が幾分残存率が悪いと報告したし、また着色剤としての安定試験¹¹⁾を行なった際にも不飽和脂肪酸を多く含むB配合が残存率、残色率ともに悪かったと報告した。今回の乳成分添加試験でも β -カロチンは Table 4, Fig. 2 に示すごとくビタミンAよりはかなり残存率が悪く、とくにB配合において著しい。しかし乳成分の効果はビタミンAの場合以上に明かでビタミンA同様3%添加のものと無添加のものの残存率の差で示すとつぎのごとくB配合の25°でとくに差が著しい。すなわち12か月で脱脂乳無添加のものは残存率0であるのに対し3%添加したものは73.9%の残存率を保っている。

β -カロチン残存率(3%添加—無添加)差(%)

	3か月	6か月	9か月	12か月
A配合 5°	1.4	2.4	2.6	5.0
25°	4.4	8.4	11.8	18.8
B配合 5°	2.6	4.1	6.6	7.2
25°	16.9	49.3	59.6	73.9

以上のように乳成分の多いほどビタミンA破壊防止作用のあることは明かであるが、添加量が多ければ多いほど効果があるというわけではなく、Fig. 1, 2 に示すごとく3~1.5%では残存率にあまり差がなく25°貯蔵で示すごとく0~0.5%, 0.5~1.0%の順に残存率の差が少なくなっている。マーガリンの風味増強の目的以外に抗酸化作用だけを考えると乳成分は1~1.5%以上はさほどの効果は期待できない。また川西ら¹²⁾はバター中の乳成分の量と味には関連がないと述べていることから、マーガリンにもあまり多く入れる必要はないと思わ

Table 7. Properties of the Separated Oil from Margarine Stored for 12 Months

Sample	Stored at 5°C			Stored at 25°C		
	mp (°C)	S. V.	I. V.	mp (°C)	S. V.	I. V.
A oil	37.8	216.9	37.3	38.0	217.1	37.2
A-1	38.8	217.3	37.0	39.3	217.9	36.3
A-2	38.4	217.1	37.3	39.1	217.2	36.8
A-3	38.0	217.2	37.0	38.1	217.0	37.0
A-4	37.9	217.0	37.4	37.9	217.2	37.5
A-5	37.6	217.0	37.3	37.8	217.0	37.4
A-6	37.6	217.3	37.2	37.8	216.9	37.8
B oil	37.8	199.2	66.6	38.0	200.9	65.6
B-1	38.1	200.5	66.2	41.2	205.1	60.5
B-2	37.8	200.1	66.1	39.2	201.5	64.5
B-3	37.8	199.5	66.5	38.8	201.0	65.0
B-4	37.8	199.6	66.8	38.8	200.2	65.3
B-5	37.6	199.6	66.3	38.9	200.2	65.3
B-6	37.7	199.2	66.5	38.9	200.3	65.6

れる。

残存率の差(%)

	3.0 ~2.0	2.0 ~1.5	1.5 ~1.0	1.0 ~0.5	0.5 ~0
A配合	0.8%	1.2%	2.4%	3.9%	5.2%
β-カロチン	1.8"	-0.9"	3.5"	5.6"	7.8"
B配合	1.2"	1.7"	7.3"	19.7"	29.6"
β-カロチン	2.9"	4.6"	8.0"	29.2"	29.2"

3-3 その他の要因

Table 4, 5 にみるごとく冷蔵した方が安定なことはいうまでもないが、原料油の差によっても非常に異なり Table 2 に示すごとくB配合は液体油を多く使用したため脂肪酸組成からみても F₁, F₂, F₃ とともにA配合より多く、したがって変質しやすく P. O. V. をみても Table 6 に示すごとく、A 配合がほとんど12か月を通じて変化を示さないのにB配合ではかなり上昇しており、とくに25°では Fig. 3 に示すごとくその上昇は著しい。しかし乳成分の添加量に反比例して P. O. V. 上昇が少なくなっている。Murray ら¹³⁾は P. O. V. とビタミンA残存率の間に関連があると述べており、著者ら⁴⁾の今回の実験でも関連性があり、とくに β -カロチンの方が顕著であると報告したが他の条件もそれぞれ異なるため、P. O. V. 上昇順位とビタミンA残存の関係が全く一致したわけではなかった。今回の試験では乳成分添加量と P. O. V. 上昇順位、ビタミンAおよび β -カロチンの残存順位が全く一致した。

前回の実験⁴⁾でも A. V. と残存率の間に関連はないと述べたが今回の実験では12か月を通じて A. V. の上昇

はほとんどみられなかった。むしろ乳成分の多いほど幾分高い傾向を示し、とくに A 配合の A-4, 5, 6 は 25° で幾分上昇をみたがラウリン油は加水分解には弱い酸に強いのでビタミン A 破壊とは全く関連がない。

回収油の分析結果については Table 7 に示すごとく 5° 貯蔵したものは、ほとんど原試料との差がないが 25° 貯蔵のものは乳成分の添加していない A-1, B-1 は S. V. および m. p. は大きく I. V. は小さくなっており、乳成分の添加量が増すにしたがって変化も少なく乳成分の効果が明らうである。

以上のごとくある一定量以上の乳成分の存在によってビタミン A の安定性が増すことは明らうであるが、乳成分の種類による差などについても実験を行なう予定である。その他水分、原料油脂の種類によっても異なり、とくに最近のマーガリンは植物油を主体とした低融点のマーガリンが多くつくられる傾向にあり、リノール酸等の必須脂肪酸が大量に含まれている。安定性のみからみると取り扱いとはくに注意を要する。したがって乳成分添加は必須条件である。現在その他水分の量、油の種類等による影響についても引き続き実験中である。

4. 総 括

マーガリン中のビタミン A, β -カロチンの安定性と乳成分の関連について検討するため鯨油と牛脂にヤシ油または棉実油をそれぞれ 30% ずつ加えたマーガリンを製造し、12 か月にわたって 5° と 25° に保存し、1 か月ごとにビタミン A, β -カロチン, P. O. V., A. V. を測定した。

1) 乳成分を添加したものは添加量の多いほど変質が少なく、P. O. V. の上昇が小さい。したがってビタミン A 残存率がよく、しかも貯蔵期間の長いほどその効果が現われた。12 か月後乳成分を 3% 添加したものと無添加

の試料のビタミン A 残存率の差は A 配合 5°, 4.6%, 25°, 13.5%, B 配合では 5°, 5.1%, 25°, 59.5% であった。

2) β -カロチンはビタミン A よりやや残存率が悪いが乳成分の影響はビタミン A 同様であった。12 か月後の乳成分 3% と 0% との残存率の差は A 配合 5°, 5.0%, 25°, 18.8%, B 配合では 5°, 7.2%, 25°, 73.9% であった。

3) 乳成分は多いほど、酸化防止能力があるが 1~1.5% 以上添加してもさほどの効果はあらわれない。したがって風味増強の目的以外に抗酸化作用だけを考えると乳成分は 1~1.5% 程度入れれば十分である。

文 献

- 1) D. Melnick, F. H. Luckman, H. W. Vahlteick: Food Research 18, 504 (1953).
- 2) W. Marsich, E. D. Ritter, J. C. Bauerjeind: J. Am. Oil Chem. Soc. 34, 217 (1957).
- 3) 中沢君敏, 新谷 助, 横山素子: 油化学 10, 179 (1961).
- 4) 今村正男, 新谷 助, 他: 食衛誌, 6, 518 (1965).
- 5) 日本油化学協会: “基準油脂分析試験法” (1956) 理化書院。
- 6) 兼松 弘, 新谷 助, 他: ビタミン 33, 52 (1966).
- 7) 兼松 弘, 新谷 助, 他: 同上 33, 57 (1966).
- 8) 森高次郎, 内藤幸次: 栄養と食糧 5, 180 (1962).
- 9) 中沢君敏, 新井修二, 川井 順: 工化, 56, 898 (1953).
- 10) 今村正男, 新谷 助, 飯島 紘: 食衛誌, 6, 249 (1965).
- 11) 今村正男, 新谷 助, 他: 同上, 7, 417 (1966).
- 12) 川西悟生, 斎藤健輔: 日畜産, 37, 430 (1966).
- 13) T. K. Murray, J. A. Campbell: Can. J. Technol. 31, 193 (1953) [C. A. 1599 (1954)].