

カルボニル価（ブタノール法）による油脂食品の酸化劣化評価

Estimation of the Deterioration of Fried Food by the Carbonyl Value using 1-Butanol as a Solvent

佐藤 由紀 千葉 美子 葛岡 勝悦
遠藤美砂子 清野 陽子 佐々木多栄子*¹

Yuki SATO, Yoshiko CHIBA, Syoetu KUZUOKA
Misako TAGIRI-ENDO, Yoko KIYONO, Taeko SASAKI

フライ調理は優れた調理法である一方、油脂は酸化劣化により変敗臭を生じやすい。油脂劣化指標のうち、カルボニル価は変敗臭の発生と相関があるとされ、加熱油脂の評価に最も適していると考えられるが、従来のカルボニル価測定法（ベンゼン法）は使用する溶剤の毒性が高いため、あまり利用されていない。しかし、新しくブタノール法が開発されたことで、カルボニル価を安全確実に測定できるようになった。そこで今回は、ブタノール法が油脂食品の評価に適用されていないことから、各種市販油脂食品の酸化劣化度をブタノール法で評価するとともに、酸価・過酸化物価との相関を検証した。その結果、ブタノール法は測定試料が少なく済み、試料の色が測定値に影響を与えないことから、油脂食品の評価に有効な手法と思われた。

キーワード：カルボニル化合物；カルボニル価；2,4-ジニトロフェニルヒドラジン；油脂食品

Keywords : carbonyl compound ; carbonyl value ; 2,4-dinitrophenylhydrazine ; fried food

1 はじめに

油脂によるフライ調理は、短時間で確実・大量に食品を加熱することができるため、食品製造現場において頻繁に利用される。一方、油脂は空気や熱・光などにより劣化しやすく、その流通・保存には注意を要する。事実、昭和39年には即席めんの劣化油脂が原因となった大規模な食中毒事件も発生している。近年の包装技術の進歩により劣化油脂に関する食中毒は大幅に減少しているが、食品製造現場においては依然として油脂を含む食品に対する苦情（特に劣化臭）は多い。

油脂の劣化度を判断する基準としては、加水分解により生成する遊離脂肪酸の量を示す酸価（AV）、油脂の二重結合に付加した酸素の量を示す過酸化物価（POV）、油脂が酸化した後さらに分解してできる低分子化合物の量を示すカルボニル価（CV）などがある。厚生労働省では、油脂食品の安全性を確保するために、即席めん類については食品衛生法の規格基準によりAV3以下、POV30以下とする基準を定めている。また、「弁当及びそうざいの衛生規範」においては、AVが2.5、CVが50を超えたフライ油は新しいものと交換することが奨励されている。フライ油やフライ調理した食品は、高温で加熱された結果、油脂の酸化劣化が進行して低分子化合物（カルボニル化合物）が増加する傾向があり、これが変

敗臭の原因となっている。そのため、CVは高温加熱調理された油脂食品の劣化度を判定する指標として最も適しているとされている。しかし、従来のCV（ベンゼン法）測定法は、操作が繁雑で有害な試薬（発がん性）を用いることからあまり利用されていない。

このような背景から、宮城県では東北大学と共同で新しいCV測定法の開発に着手し、2-プロパノール^{1,2)}および1-ブタノール^{3,4)}を溶剤に用いた方法を開発した。これらの方法はベンゼン法と比較して、使用する溶剤の毒性も低く、操作も簡便である。ブタノール法は現在、基準油脂分析法の暫定法および食品衛生検査指針⁵⁾の参考法として採用されている。しかし、ブタノール法はフライ油を対象とした測定法であり、食品から抽出した油脂への適用が検討されていない。そこで、各種食品のCV（ブタノール法）、POV、AVを測定することで、食品抽出油脂へのブタノール法の適用性を検討するとともに、市販食品の酸化劣化度を調査した。

2 方法

2.1 試料および油脂の抽出方法

試料は、市販の油脂食品12種22検体を用いた。試料からの油脂の抽出は、エーテル抽出法を用いた⁵⁾。

* 1 現 栗原保健福祉事務所

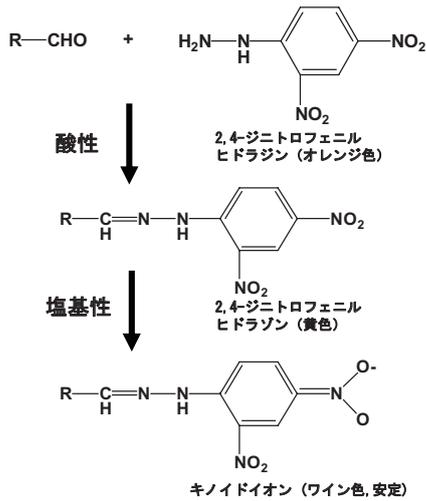


図1 カルボニル化合物と2,4-ジニトロフェニルヒドラジンの反応

2.2 測定方法

CVは、既報³⁾に従い測定した。すなわち、試料油5~50mgを含むブタノール溶液1mlを、塩酸酸性にした0.05%の2,4-ジニトロフェニルヒドラジン溶液1mlと、40℃で20分反応させた。反応終了後、8% KOHの1-ブタノール溶液8mlを加えてアルカリとした。遠心分離後、上層を採取し、カルボニル化合物と2,4-ジニトロフェニルヒドラジンの反応で生成した2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン(図1)に基づく420nmの吸光度を測定した。カルボニル化合物量は2-デセナールを標品として作成した検量線から算出し、CVは、試料油脂1gあたりのカルボニル化合物量(μmol)で表した。

AV, POVは、食品衛生検査指針⁵⁾に準じて測定した。

2.3 自動酸化したポテトチップスの調製

ポテトチップスを開封し、40℃の暗所に放置することで、自動酸化させた。POVが大幅に上昇した場合(POV>50)は、正確なカルボニル価を測定することができないため、暗所放置とした。

3 結果および考察

3.1 食品抽出油脂へのカルボニル価(ブタノール法)の適用性

各種食品(27検体)のエーテル抽出油脂のCV(ブタノール法)を3回測定した結果、変動係数(%RSD)はいずれも10%以下であった(表1)。前報²⁾のフライ油を試料としたCV測定においても、ベンゼン法を用いた場合の変動係数が10~20%であるのに対して、改良法では10%以内であった。ベンゼン法では、反応最終溶液中の色素が経時的に退色するが、ブタノール法では色素の退色が少ない(1時間程度安定)ため測定精度が高いと考えられる。このように、本CV(ブタノール法)測定法は、精度の高い測定法であり、食品抽出油脂のCV測定にも十分適用可能なことがわかった。

表1 食品抽出油脂の油脂劣化指標値

食品	過酸化物質価 (meq/kg)	酸価	カルボニル価 (μmol/g) [n=3]		
			平均値	標準偏差	%RSD
ポテトチップスA	1.4	0.56	6.73	0.13	2.0
ポテトチップスB	3.0	0.48	6.96	0.055	0.79
ポテトチップスC	3.3	0.87	7.44	0.63	8.5
ポテトチップスD	7.7	0.48	7.81	0.59	7.6
ポテトチップスE	10	0.62	8.36	0.55	6.6
ポテトチップスF	34	0.38	9.52	0.093	1.0
即席麺A	5.8	0.25	8.34	0.22	2.7
即席麺B	4.9	0.32	7.55	0.19	2.5
即席麺C	7.3	0.34	9.41	0.22	2.3
即席麺D	5.3	0.39	7.56	0.28	3.7
油麩A	2.5	0.88	12.7	0.23	1.8
油麩B	4.5	0.74	20.9	0.18	0.84
油麩C	3.6	0.31	16.7	0.28	1.7
油麩D	4.3	0.73	17.2	0.69	4.0
油麩E	4.7	1.2	23.9	0.24	1.0
油麩F	8.0	3.0	24.4	0.38	1.6
油麩G	4.3	0.36	19.8	0.17	0.84
油麩H	6.5	2.0	23.5	0.83	3.5
フライドチキン	5.3	0.66	12.0	0.23	1.9
さつまあげ	15	1.4	43.4	0.70	1.6
油揚げ	7.5	1.5	10.9	0.47	4.3
カレーパン	4.1	0.73	20.4	0.45	2.2
ドーナツ	1.3	0.70	6.19	0.27	4.3
揚げせんべい	4.2	0.59	11.7	0.58	5.0
ビーナッツ	2.6	0.60	3.18	0.094	3.0
ゆば	*1	*1	5.17	0.073	1.4
きなこ	*2	*2	7.72	0.11	1.5

*1 油脂量が少ないため、測定不可
*2 試料の着色のため、滴定終点の判定不可

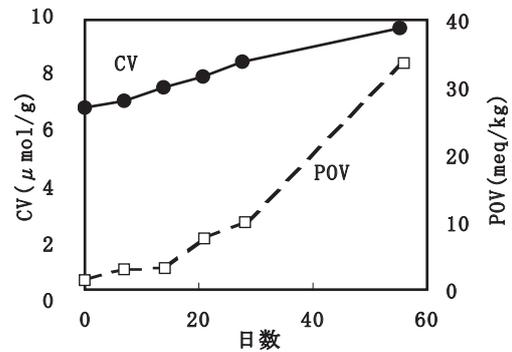


図2 ポテトチップスの自動酸化による過酸化物質価とカルボニル価の経時変化

3.2 自動酸化したポテトチップスの評価

ポテトチップスを経時的に自動酸化させ、エーテル抽出物のCV, POV, AVを測定した。本条件で酸化させてもAVは上昇しなかったが、POV, CVは経時的に上昇した(図2)。このように本法は、酸化初期の微量なカルボニル化合物の増加量も測定することが可能であった。以上のことから、CVはPOVと同様に油脂食品の自動酸化による劣化の程度を評価できることがわかった。

3.3 各種市販食品の酸化劣化度

市販の即席麺(4検体)、油麩(8検体)、その他の油脂食品(9検体)のエーテル抽出物のCV, POV, AVを測定した(表1)。POVやAVは滴定法で測定する必要があるため、一回の分析に多量の試料が必要(POVで0.5~5g, AVで0.1~20g)であり、ゆばのように油脂量が少ない食品の分析が困難であった。また、きなこのように試料が着色(緑色)している場合には、滴定終点の判定が困難であり、測定することができなかった。一方、これらのような試料であっても、CVは問題なく測定することができた。

POVとCVの関係およびAVとCVの関係を図2および図3に示した。POVが高いとCVも高くなる傾向がみられた ($R^2=0.490$) が, AVとCVは必ずしも一致せず ($R^2=0.263$), AVが低いにもかかわらずCVが高い場合があった。油で揚げた食品でCVが高い傾向があり, 使用している揚げ油が加熱劣化していて, カルボニル化合物が増加している可能性が考えられた。油麩は全体的にCVが高く, かつAVが2.0を超える検体があったが, これらは揚げ油の管理に注意が必要なることを示していると思われる。

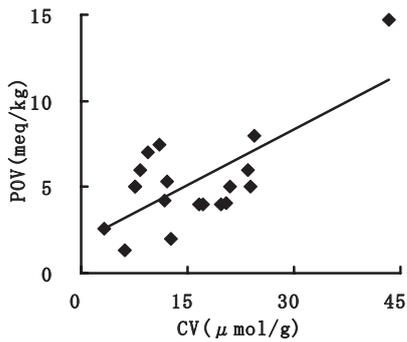


図3 各種市販食品の過酸化価とカルボニル価の関係

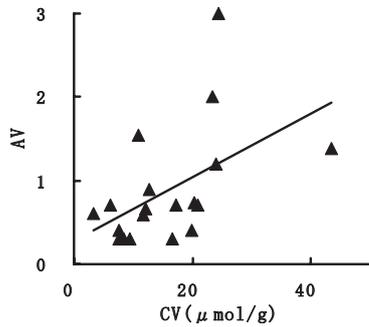


図4 各種市販食品の酸価とカルボニル価の関係

4 まとめ

新しいCV測定法であるブタノール法を食品油脂の測定にはじめて応用した。この方法は, 操作が簡便で精度が高く, かつ測定用溶剤の毒性が低く使用量も少なくてよい。特に食品抽出油脂の測定においては, 抽出油脂量が不十分であったり, 試料が着色している場合があるが, 本法によれば, 試料量が少なくても測定でき, サンプルの色が測定値に影響を与えない。このようなことから, 本法は食品製造現場での測定にも適しており, 食品の酸化劣化度を評価するために有効な方法であると考えられる。

本CV測定法を用いて市販食品の酸化劣化度を評価した結果, CVの増加した食品が認められた。いずれも注意すべき値ではないが, 食品製造現場では揚げ油の管理が重要と思われる。

参考文献

- 1) Y.Endo, C.M.Li, M.Tagiri-Endo, K.Fujimoto : J.Am.Oil Chem.Soc., 78, 1021 (2001).
- 2) 遠藤泰志, 李昌模, 藤本健四郎, 遠藤美砂子, 遠山かおり, 薄木理一郎: 日本水産学会誌, 69, 80 (2003).
- 3) Y.Endo, Y.M.Tominaga, M.Tagiri-Endo, K.Kumozaki, H.Kouzui, H.Siramasa, K.Miyakoshi : J.Oleo Sci., 52, 353 (2003).
- 4) 宮城県: 公開特許公報, 特開2002-365274 (2002.12.18).
- 5) 厚生労働省監修: ”食品衛生検査指針 理化学編”, (2005), (日本食品衛生協会).