

油脂の劣化について

はじめに

暮らしの中で私たちは油脂と大きな関わりを持っています。食生活においては、マーガリン、バター、ドレッシング、菓子、肉、魚、ナッツなどの食品に含まれていますし、フライや天ぷら、ドーナツなど食品加工の揚げ油としても利用されています。油脂は食品のおいしさを引き立てますし、油脂を多く含む食品は比較的水分が少ないため腐敗しにくく常温で長期保存ができるという利点があります。しかし、長期保存していると、おいしくなくなる、変なにおいがするなど風味が変化し品質が低下してしまうことがあります。

今回は油脂の劣化と変化の様子、劣化の要因、規格基準をご紹介します。

油脂の定義と脂肪酸

日本食品標準成分表では「脂質は、食品中の有機溶媒に溶ける有機化合物の総称であり、中性脂肪のほかに、リン脂質、ステロイド、ろう、脂溶性ビタミン等も含んでいる。」と定義されており「ほとんどの食品では脂質の大部分を中性脂肪が占める。中性脂肪のうち、自然界に最も多く存在するのは、トリアシルグリセロールである。」となっています。トリアシルグリセロールとは、グリセリンと脂肪酸が結合したもので、脂肪酸には様々な種類があります。炭素鎖の長さ、二重結合の有無、二重結合の数、二重結合の位置などにより名称も性質も変わってきます。どのような脂肪酸で構成されているかは「脂肪酸組成」でわかりますし、二重結合が多いか少ないかは「ヨウ素価」でもわかります。ヨウ素価が高いほど二重結合が多い油となります。

油脂の劣化とその指標となる項目

「油脂が劣化する」「油が悪くなる」というのは、主として脂肪酸に酸素が結合すること、トリアシルグリセロールが分解していくこと、あるいは、重合していくことを意味します。

酸素が結合したいわゆる「酸化」した状態を測定する項目は過酸化価 (Peroxide Value)、分解してできた遊離脂肪酸を測定する項目が酸価 (Acid Value) です (詳細は JFRL ニュース 16 (<http://www.jfrl.or.jp/jfrlnews/vitamin-amino/no16.html>) 参照)。その他、カルボニル価、TBA 価、アニシジン価など油脂の二次酸化物を測定する項目もあります。

油脂にどのような変化が起こるのでしょうか？それは温度条件や油脂の使用方法によって異なってきます。次に菓子の場合と揚げ油についてご説明いたします。

油脂の劣化（菓子の場合）

常温保管の食品の場合は過酸化物が蓄積し、過酸化価の上昇がみられます。市販のバターピーナツで行った保存試験の一例をご紹介します (図-1)。未開封の商品形態で 35℃暗所で3箇月間保存しました。過酸化価は徐々に上昇しています。しかし、このような変化がすべての食品で同じように起こるとは限りません。劣化には複数の要因が関わってくるためです。

過酸化値が上昇しないものもありますし、下がっていく場合もあります。過酸化値が下がる原因は明確にはできませんが、①劣化が進みすぎた、②包装内の酸素がなくなった、③高温にさらされた、④過酸化分解剤の作用などで起こると考えられます。

酸価はほとんど変化しませんでした。微生物や酵素の働きにより急上昇する場合があります。また、劣化が進みすぎると油脂は分解していくため酸価が上昇します。ただし、原材料によっては最初から酸価が高いものもあります。例えば、レシチンを多く含むものはリン脂質の影響により酸価は高くなります。

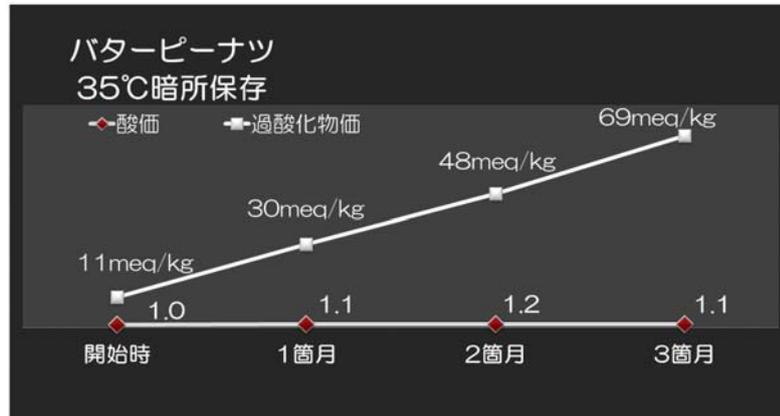


図-1 保存試験の一例

油脂の劣化（揚げ油の場合）

揚げ油の場合は、160 °C以上というかなりの高温状態となります。熱酸化によりヒドロペルオキシド（過酸化値）ができますが、すぐに分解したり重合物に変化するため蓄積されません。この熱重合により二量体など高分子化合物ができるため粘性が増します。また、揚種からの水分が影響して油の加水分解が起こり遊離脂肪酸ができるため酸価が上昇します（図-2）。使った油で調理したものは酸価が高くなるのです。

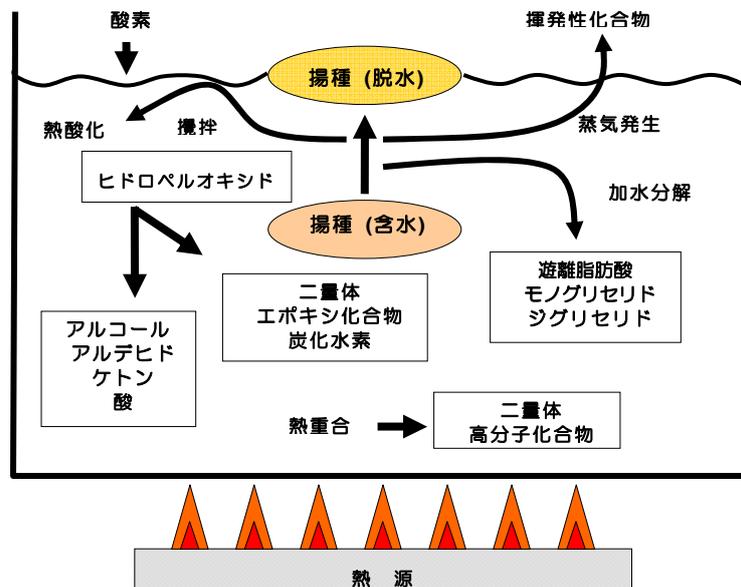


図-2 揚げ油中の油の変化¹⁾

ただし、酸価は劣化の指標だけではなく油脂の精製度合いの指標でもあります。このことについては日本農林規格の項でご説明いたします。

油脂の劣化に関わる要因

劣化には様々な要因が関わってきます。二重結合が多い脂肪酸で構成されていると酸素が結合しやすくなります。酸化には酸素が必要ですので、酸素の存在も影響します。商品の形状も関係し、粉末など酸素との接触面積が広いものほど酸化されやすくなります。また、高温の方が劣化速度は速くなりますが、冷凍状態でも劣化することがあります。それは、保存期間が長期になること、凍結により水が抜けて空気との接触面が増加するなどの要因が考えられます。この他にも、光や金属の存在が酸化を進行させます。酵素が要因となる場合もあり米ぬかに含まれるリパーゼは遊離脂肪酸を、大豆に含まれるリボキシゲナーゼは過酸化物を増加させます。油脂の劣化を防止するポイントをまとめると表-1のようになります。

表-1 油脂の劣化を防止するポイント

劣化しにくい油を使用する
酸素を減らす
高温を避ける
光を遮断する
金属イオンを除く
酵素の失活
酸化防止剤の使用

劣化した油脂と健康被害

劣化した油脂を食べてしまうとひどい場合は下痢や嘔吐を引き起こします。どのくらいの酸価、過酸化物価で健康被害がでるかという具体的な数値はありません。即席めんによる食中毒が過去に発生したことがあります。これは油の劣化が原因と考えられており、過酸化物価が300~600 meq/kg程度だったという報告もあります。一般的に過酸化物価が100 meq/kgを超えると酸化臭などのクレームにつながる傾向があります。劣化した油脂は異臭がします。酸化臭や油が古くなったにおい、しけたようなにおいがした場合は食べないほうがよいでしょう。魚の干物などは50~100 meq/kgという高い値がでるものがあります。しかし、不思議なことに菓子のような酸化臭を感じないものがほとんどです。

食品衛生法における規格基準と油脂の劣化防止対策

食品、添加物等の規格基準（厚生省告示第370号、昭和34年12月28日）において即席めんについては酸価及び過酸化物価の規格基準が設けられています。

菓子の製造・取扱いに関する衛生上の指導について（環食第248号、249号、昭和52年11月16日）においては、規格基準だけでなく製造設備や容器包装についても細かな指導がなされています。その一部をご紹介します。

- ・ 機械及び器具については銅、鉄等の金属は油脂中に溶出すると酸化反応の触媒として働き油脂の酸化を促進するため、アルミニウム製やステンレス製の材質のものであるこ

と。

- ・ 揚げ処理を行う機械及び器具はフード（揚げものから発生する水蒸気をコントロールし、処理油脂が直接空気と接触することを防ぐためのもの）又は、フロート（処理油脂の表面に浮かせることにより空気中の酸素の影響をできる限り低くおさえようとするもの）等を設けること。
- ・ 油脂を高温で長時間加熱する場合、酸化重合物の蓄積による粘性の増加に伴う油のきれ、いわゆるかに泡といわれる持続性のある泡立ち、遊離脂肪酸の増加による発煙点の低下に伴う発煙、色調の変化を目安として、油脂の交換を行う。
- ・ 長期に流通する菓子にあっては、含まれる油脂が日光、蛍光灯等の光線及び空気中の酸素により変敗するおそれ大きいことを考慮し、これら環境要件による影響を少なくし、油脂の変敗を抑制する。（遮光性を有する材質の容器包装の使用、気体透過性の少ない材質の容器包装の使用、外包装による遮光、遮光性を配慮した印刷、ガス置換等）

弁当及びそごいの衛生規範（環食第 161 号，昭和 54 年 6 月 29 日）においても、油脂処理のための器具、装置の構造、油の温度管理、取扱い方法、原材料としての基準（酸価、過酸化物価）、揚げ処理中の油脂の基準（酸価、カルボニル価、発煙点）についての指針が示されています。

日本農林規格における油脂の規格基準

農林水産省が定める日本農林規格には食用植物油脂、精製ラード、食用精製加工油脂及びショートニングに酸価、過酸化物価の規格が定められており、その一部をご紹介します。

食用植物油脂は油の種類と精製の度合いにより区分されており、精製すると香りや風味がなくなってしまうごま油やオリーブ油は酸価がそれぞれ 4.0 以下、2.0 以下と高めに、精製油は 0.20 以下（精製オリーブ油は 0.60 以下）、サラダ油は 0.15 以下と設定されています。食用精製加工油脂については酸価 0.3 以下、過酸化物価 3.0 以下と定められています。

おわりに

油脂の劣化は非常に複雑で、生成された成分も多種多様なものなのです。状況や共存成分が大きく影響するため、時には判断が難しい状況もおこります。油脂の劣化は数値だけでなく、においや味などもその判断材料ともなりますので、官能評価も同時に行っていただくことをお勧めします。

安心安全な食品への意識の高まりとともに油脂の劣化を防ぐためのたゆまない努力がなされていますが、油脂への理解を深めていただきよりよい品質管理や商品開発のきっかけになりましたら幸いです。

参考文献

- 1) 公益社団法人日本油化学会：「改訂第 2 版 油脂・脂質の基礎と応用」