

市販の調理冷凍食品の品質

(3) 過酸化物価

中村 泰彦・林 たえ子・東 好子

(1982年10月15日 受理)

Quality of Prepared Frozen Foods on the Market

(3) Peroxide Value

Yasuhiko NAKAMURA, Taeko HAYASHI and Yoshiko HIGASHI

食品中の脂質の酸敗はその反応様式からいくつかの型に分けられており、その主な生成物は型により異なるので、食品の品質への影響も当然ながら栄養性、嗜好性、安全性など多面に及ぶことになる。しかし食品の諸機能の基盤が安全性にあることを考えると、自動酸化などによる有毒物質の生成が衛生的品質の上でとくに重要であろう。近年、油脂を含む加工品が増え、酸化脂質による健康障害が心配されたことから、日本では1977年に食品衛生法に基づく規格の一部が改正され、即席めん類については酸価と過酸化物価の基準値が設けられたが、その他の食品については法規的な規制はなされていない。調理冷凍食品は -15°C 以下で保存しなければならないことになっており、このような低温下では腐敗など微生物による変質は起こらないが、そのためにかえって脂質の酸化を見過してしまう危険もある。

食品中の脂質の酸化度を測定する方法としては、試料から脂質を抽出してその脂質の過酸化物価、カルボニル価、酸価などを求める方法¹⁾、試料中のマロンアルデヒドを直接または蒸留して発色させるTBA法^{2,3)}などがあり、また最近微量の初期酸化生成物を直接測定する極微弱光測定法⁴⁾が開発されている。ヨード滴定により過酸化物価を求める方法⁵⁾は、測定に際して脂質を抽出しなければならない、過酸化物価の低い試料では誤差が大きい、酸化の初期の段階を測定できないなどが欠点となっている。しかしこの方法の測定対象である過酸化物は油脂の酸化過程の主要産物であり、その生成・分解経路や毒性との関係がよく知られており、また消費者側からみた製品品質の良否を判断するための一つの指標として位置づけられているものでもあることから、食品の脂質の酸化度を測る方法として現在広く使われている。そこでヨード滴定法で問題となる脂質の抽出方法についてまず検討し、つぎに市販の調理冷凍食品について測定を行ない、品質との関係を考察した。調理冷凍食品の過酸化物価測定例としては、水沼ら⁶⁾のTBA法によるものがある。

実験材料および方法

1. 試料

調理冷凍食品は1981年4月から1982年1月にかけて鹿児島市内のスーパーマーケットで購入

し、購入後ただちに -15°C ～ -20°C の冷凍庫に保存して実験に供した。試料はハンバーグステーキ12銘柄、シューマイ8銘柄、ギョーザ7銘柄、肉だんご5銘柄で、製造年月は1981年4月から12月の間であった。また比較のため調理冷蔵品（冷凍品と同程度に調理され、冷蔵して販売されている保存性のないもの）をハンバーグステーキ5銘柄、ギョーザ4銘柄分析したが、これらは上記と同様の小売店で購入し、冷蔵1日以内に分析した。

2. 試 薬

アセトン、メタノール、クロロホルム、エチルエーテルは1級品を蒸留して用いた。石油エーテル、酢酸は特級品をそのまま用いた。

3. 脂質の抽出

試料は(2)の方法による場合を除き、成形されたもの数個をステンレス包丁で細切し、乳鉢で十分にすりつぶし、混和して用いた。

(1) 加熱乾燥—エチルエーテル抽出

試料10gをワットマンの径28mmの円筒濾紙の内壁に薄く伸ばすように付着させて秤り取り、この円筒濾紙をビーカーに入れ 125°C の乾燥器中で1.5時間乾燥した。放冷後円筒濾紙をソックスレーの抽出装置に移し、100mlのエチルエーテルで2時間抽出した。水浴の温度は2時間で5～6回抽出が行なわれるように調節した。定量びんに残った少量のエチルエーテルはロータリーエバポレーターにかけて完全に留去した。この時の水浴温度は 45°C 、留去時間は7分とした。

(2) 凍結乾燥—エチルエーテル抽出

成形されたもの数個をステンレス包丁で薄片状に切ってフラスコに入れ、冷凍庫で完全に凍結させた後約24時間凍結乾燥を行なった。乾燥前の重量に換算して10gに相当する量を円筒濾紙に取り、以下(1)と同様に操作した。

(3) エチルエーテル抽出

衛生試験法注解⁷⁾記載の方法に従って行なった。ただし試料は10gとし、窒素通気下での減圧蒸留は水浴温度 40°C で12分間行なった。

(4) アセトン抽出—石油エーテル転溶

試料10gに200mlのアセトンを加えて、 60°C の水浴中マグミキサーで攪拌しながら20分間還流抽出した。静置後上澄を濾過してエバポレーター用フラスコに入れ、残渣には50mlのアセトンを加えてさらに10分間加温抽出し、これも濾過して先のフラスコに入れ、ロータリーエバポレーターでアセトンを留去した。この時の水浴温度は 45°C で時間は14分とした。アセトン留去後フラスコに10mlの石油エーテルを加えて脂質を溶かし、洗液と共に遠心沈殿管に移し7000rpmで10分間冷却下に遠心分離した。石油エーテル層を、先を細く伸ばしたピペットで完全に取り、分液漏斗に移し、水10mlを加えて振とうした。静置後分離した水層の大部分を捨てて残りを遠心沈殿管に移し、分液漏斗はさらに5mlの石油エーテルで洗い、これも遠心沈殿管に移して7000rpmで10

分間冷却遠心分離した。石油エーテル層を先細のピペットで注意深く脂肪定量フラスコに取り、ロータリーエバポレーターで石油エーテルを留去した。水浴温度 45°C で9分間行なった。

(5) クロロホルム・メタノール混液抽出—石油エーテル転溶

堤ら⁸⁾の方法に準じて行なった。ただし試料は 8g、ハイフローズーパーセル 4g、クロロホルム・メタノール混液 200ml とし、水浴温度 65°C でマグミキサーで攪拌しながら 20 分間還流抽出した。濾過して濾液はロータリーエバポレーター用フラスコに取り、残渣は 50ml のクロロホルム・メタノール混液でさらに 10 分間加温抽出し、濾液を先のフラスコに入れた。水浴温度 45°C で 16 分間かけてクロロホルム・メタノール混液を留去した。これを石油エーテルに溶かし、以下 (4) と同様に操作した。

4. 抽出脂質量

前記 (1)~(5) の方法で溶媒を留去した脂肪定量フラスコの外側をガーゼできれいに拭き、そのまま秤量して抽出脂質量とした。これとは別に、同じ方法で溶媒を留去した脂肪定量フラスコを、110°C 乾燥・秤量を繰り返して恒量を求め、110°C での乾燥をしない場合の秤量値との差は無視しうる程度であることを確かめた。

5. 過酸化物価

溶媒を留去したフラスコに酢酸・クロロホルム (3:2) 混液 25ml を加えて脂質を溶かし、ヨウ化カリウム飽和溶液 1ml を加えて軽く振り混ぜ、暗所に 5 分間放置した。これに水 75ml を加えて激しく振った後、1% デンプン溶液を指示薬として 0.01N チオ硫酸ナトリウムで滴定した。

実験結果および考察

1. 脂質の抽出率と酸化度

含水試料から脂質のみを抽出するには、親水性を持つ油脂溶媒で抽出して疎水性の溶媒に転溶させる方法と、試料を乾燥して疎水性溶媒で直接抽出する方法とが考えられる。食品の粗脂肪の定量には後者が使われ、乾燥は加熱乾燥法が普通である。しかし食品に含まれている脂質の過酸化物価を測定するためには、抽出過程での脂質の酸化や過酸化物の分解ができるだけ起こらないことが必要条件となってくる。また脂質の変化を避けることができても、抽出率が非常に低ければ測定した脂質がその食品中の脂質を代表するものかどうか問題となってくる。従って抽出率が高く酸化や分解を最低限度に抑えることのできる方法を選ばなければならない。そこで食品中の脂質の抽出方法として従来から使われている代表的な 4 つの方法、すなわち加熱乾燥後エチルエーテルで抽出するもの (加熱乾燥法)、凍結乾燥後エチルエーテルで抽出するもの (凍結乾燥法)、そのままエチルエーテルで抽出するもの (エチルエーテル法)、クロロホルム・メタノール混液で抽出し石油エーテルに転溶させるもの (クロロホルム・メタノール法) とアセトンで抽出し石油エーテルに転溶させるもの (アセトン法) の合計 5 つの方法で試料からの抽出を行なった。試料は調理冷凍食品の品目ごとに各 1 銘柄を選んだ。結果を Table 1 に示した。

Table 1. Amount of the Lipids Extracted by Five Different Methods.

Prepared frozen foods (10 g) or soybean oil (1 g) was extracted by five different methods. After removal of all the solvents by evaporation, the residual lipids were weighed. Details were described in Fig. 3 or MATERIALS AND METHODS in the text. Values were the averages of duplicated analyses.

Method	Lipids extracted (g/100 g sample)				Recovery (%)
	Hamburg steak	Shao-mai	"Gyoza"	Meat balls	Soybean oil
Heat dried, Soxhlet ext.	12.9	11.3	9.4	15.6	99.6
Freeze dried, Soxhlet ext.	18.2	11.3	13.3	17.9	—
Ethyl ether ext.	11.2	8.9	7.1	12.3	82.0
Acetone ext.	13.2	11.7	9.1	15.7	96.9
Chloroform-methanol ext.	12.7	10.8	8.1	15.2	95.7

5つの方法の中で抽出脂質量の最も多いのは凍結乾燥法で、つぎがアセトン法と加熱乾燥法で、クロロホルム・メタノール法による値は加熱乾燥法よりやや低く、エチルエーテル法による値が最も低かった。調理冷凍食品のように水分が多く、かつ糖質や蛋白質も比較的多い試料では、加熱により水分を完全に除去するには長時間を要する。例えば試料 10 g を円筒濾紙に入れて 105°C で乾燥する場合、除去可能な水分を 100% 除くには 10 時間以上を要した (Fig. 1)。またこの状態のものからエチルエーテルに可溶の脂質は 2 時間で 80% まで抽出されたが、完全に抽出するには 8 時

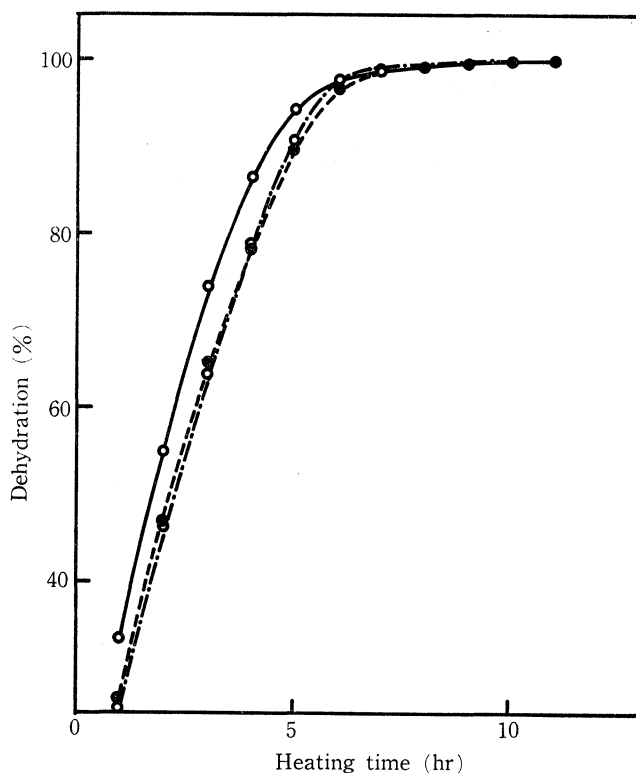


Fig. 1. Dehydration by Heating.

The minced and mixed sample (10 g) was weighed into a Whatmann extraction thimble and dried in an air oven at 105°C. ○—○, hamburg steak; ●—●, shao-mai; ○---○, "Gyoza"; ●.....●, meat balls.

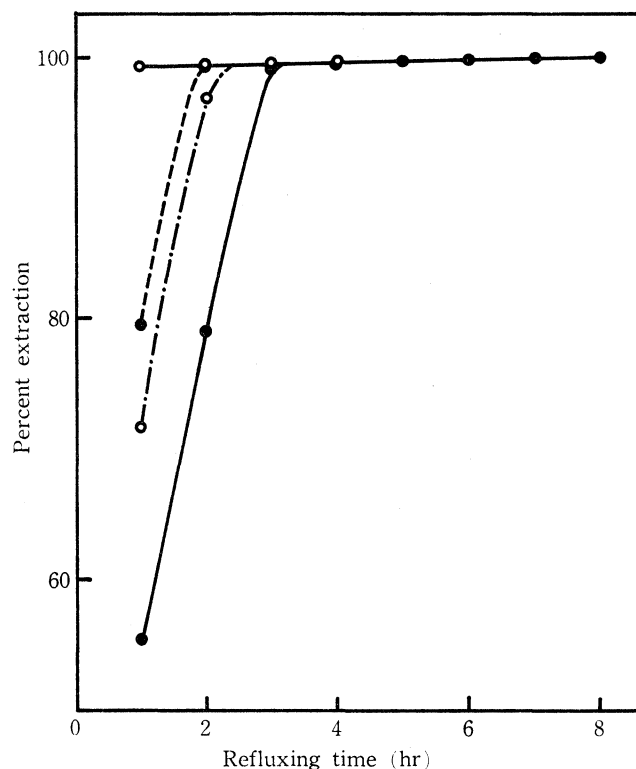


Fig. 2. Effect of Refluxing Time on the Amount of Lipids Extracted on a Soxhlet Extractor.

The heat-dried sample in an extraction thimble (see Fig. 1) was placed in a Soxhlet apparatus and extracted with ethyl ether for 1 hr. The flask containing the extracts was replaced by a new flask, and the extraction with ethyl ether was continued for another 1 hr. This procedure was repeated until no lipids were extracted. The ethyl ether of each extract solution was evaporated, and the residue was dried at 105°C until a constant weight was reached. ○—○, hamburg steak; ●—●, shao-mai; ○---○, "Gyoza"; ●····●, meat balls.

間以上を要した (Fig. 2)。このような長時間の加熱条件下では脂質の酸化が著しいことが示されたので、加熱乾燥法では試料を円筒濾紙の内壁に薄く伸ばすようにして秤り取り、乾燥時の温度を 125°C とし、時間を 1.5 時間に短縮した。また抽出時間は先の条件で抽出率が 80% を超える 2 時間とした。従ってここで得られた値はいわゆる粗脂肪含量ではない。もともと溶媒による抽出法は脂質の溶媒に対する溶解性を利用したものであるが、一つの油脂溶媒に対する溶解度は脂質の種類によって大きく違ふし、また溶媒の種類によっては脂質以外の成分を抽出する可能性があるので、どの方法によるものが真の脂質含量に近いかは簡単には言えない。しかし調理冷凍食品のかわりに大豆油を用いた試験結果では、加熱乾燥法がほぼ 100% の回収率を示しているのに対し、アセトン法は 97% で、抽出操作途中で多少の損失があることが推定された。しかしクロロホルム・メタノール法やエチルエーテル法よりは回収率が良かった。

上記の 5 つの方法で抽出した脂質の過酸化物質価は Table 2 に示した。過酸化物質価は抽出方法により非常に大きく変わることがわかる。なかでも加熱乾燥法は抽出脂質の過酸化物質価を過大にし、

Table 2. Peroxide Value of the Lipids Extracted by Five Different Methods.

The lipids extracted by each method were dissolved in a 3:2 acetic acid to chloroform solution (25 ml), and the peroxide value was measured by iodometry. Values were the averages of duplicated analyses.

Method	Peroxide value (meq/kg lipids)				
	Hamburg steak	Shao-mai	"Gyoza"	Meat balls	Soybean oil*
Heat dried, Soxhlet ext.	50.8	6.5	16.8	193.0	69.0
Freeze dried, Soxhlet ext.	2.4	1.3	3.8	9.4	—
Ethyl ether ext.	2.9	3.5	8.9	10.3	3.5
Acetone ext.	2.8	2.5	5.8	7.7	3.3
Chloroform-methanol ext.	3.7	6.6	8.4	8.1	3.4

* Peroxide value of the oil was 3.3.

とくに肉だんご、ハンバーグステーキなど肉の含有量が多い食品でその傾向が著しかった。試料乾燥のための加熱段階で脂質の酸化が促進されたためであると思われるが、このことは大豆油の試験結果からも明らかである。5つの方法の中では肉だんごの場合を除き凍結乾燥法が一番低い値を示し、過酸化価測定のための脂質抽出法としては最も適していると考えられる。アセトン法は概して凍結乾燥法よりはやや高い値を与えるようであるが、大豆油単独の場合ではほとんど酸化は認められず、凍結乾燥法について好ましいと言える。エチルエーテル法、クロロホルム・メタノール法はアセトン法より高い値を与えた。

2. アセトン法による測定の精度

アセトン法について4種の調理冷凍食品での再現性試験の結果は Table 3 のとおりであった。10回測定した場合の脂質抽出量の変動係数は2~4%で測定精度は悪くない。一方過酸化価はギョーザを除き変動係数5~9%でいくぶん高いが、過酸化価が滴定値にして0.2~0.8mlといった低い値のところであるので、滴定誤差を考慮に入れると一応満足できる範囲にあると思われる。しかしギョーザでは39%と大きく、測定精度は低かった。

Table 3. Reproducibility of an Acetone Extraction Method.
The measurements were carried out as described in Fig. 3 and Table 2.

	Hamburg steak		Shao-mai		"Gyoza"		Meat balls	
	Lipids	POV*	Lipids	POV	Lipids	POV	Lipids	POV
Times of meas.	10	10	10	10	10	10	10	10
	%		%		%		%	
Max.	14.1	2.6	12.8	3.3	10.3	9.1	16.6	9.0
Min.	12.8	1.9	11.5	1.9	9.7	3.0	15.3	6.8
Mean	13.5	2.2	12.1	2.5	9.9	5.8	16.2	7.7
SD*	0.54	0.19	0.30	0.18	0.21	2.29	0.36	0.38
CV*	4.0	8.8	2.5	7.2	2.1	39.3	2.2	4.9

* POV, peroxide value; SD, standard deviation; CV, coefficient of variation.

3. 市販の調理冷凍食品の過酸化物質価

アセトン法で測定した過酸化物質価を Fig. 4 にまとめた。ハンバーグステーキは最低 1.0, 最高 14.8, 平均 4.2, 標準偏差 3.5 であったが, 極端に高い 14.8 の銘柄を除けば平均 3.3, 標準偏差 1.8 で大部分が低いところに集まっていた。シューマイは最低 1.8, 最高 6.3, 平均 3.3, 標準偏差 1.6 で銘柄による開きが大きかった。ギョーザは最低 3.3, 最高 15.4, 平均 8.2, 標準偏差 4.2 であった。この値でみる限り, ギョーザは過酸化物質価の高いものが多くばらつきも大きいということになる。しかし再現性試験の結果からみて, ギョーザは他と違い特別に過酸化物質価が変動しやすい要因を含んでいると考えられるので, この値だけでは断言できない。肉だんごは最低 2.3, 最高 3.9, 平均 2.9, 標準偏差 0.6 で, 試料数は少ないがばらつきは一番小さかった。分析した調理冷凍食品 32 銘柄中, 食品衛生法上の唯一の規制値である即席めん類に対する値 30 を超えるものはなかった。本法で求めた脂質含量は Fig. 3 に示したが, 平均値はハンバーグステーキ 13.4%, シューマ

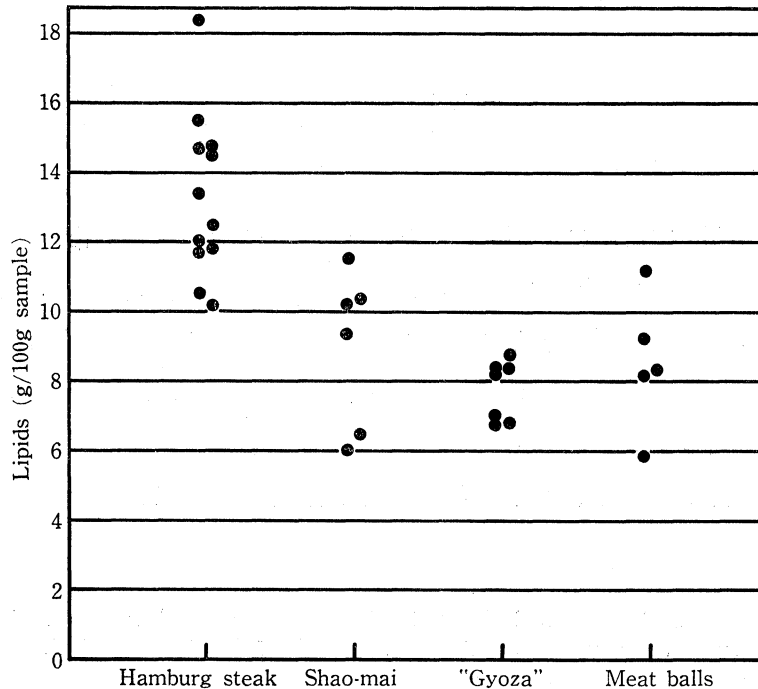


Fig. 3. Lipid Content of Prepared Frozen Foods by an Acetone Extraction Method.

The minced and mixed sample (10 g) was weighed into a flat-bottomed flask, and acetone (200 ml) was added. A reflux condenser was attached, and the mixture was heated under reflux for 20 min with stirring with a magnetic stirrer. After filtration, the residue was refluxed with 50 ml of acetone for additional 10 min. Both extract solutions were combined and evaporated with a rotary evaporator at 45°C for 14 min. The residue was transferred with 10 ml of petroleum ether to a centrifugal tube, and the flask was washed three times with 10 ml portions of the same solvent, and the washings were transferred to the tube. The mixture was centrifuged at 7000 rpm for 10 min. The petroleum ether layer was transferred into a separatory funnel and shaken with 10 ml of water. The petroleum ether layer was transferred to a centrifugal tube, and the water layer was extracted with 5 ml of petroleum ether. The combined petroleum ether solution was centrifuged at 7000 rpm for 10 min, and the petroleum ether layer was transferred to a rotary evaporator flask and evaporated at 45°C for 9 min. The contents of the flask was weighed.

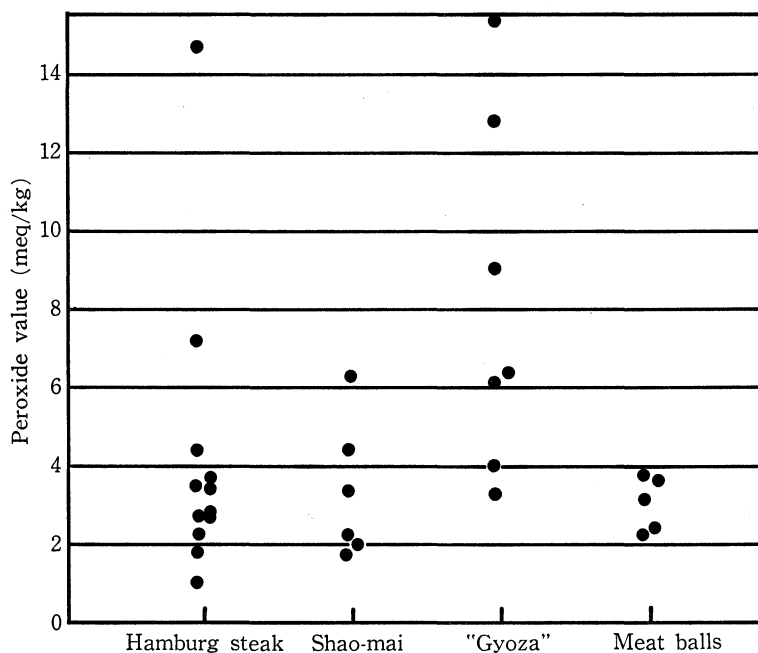


Fig. 4. Peroxide Value of the Lipids Extracted by an Acetone Extraction Method. The measurements of peroxide values were carried out as described in Table 2. Others were the same as in Fig. 3.

イ 9.1%, ギョーザ 7.8%, 肉だんご 8.6% で、全体として公表されている市販品の平均値⁹⁾に近かった。品目ごとの値のばらつきの程度を、平均値に対する標準偏差の割合でみると、脂質含量が 11~23% であるのに対して、過酸化価は 20~83% と大きい。このことは脂質に関する限り、銘柄間の差は量的な面より質的な面で大きいことを示唆している。また比較のため、分析した調理冷凍品に相当する調理冷蔵品 2 品目を選び、アセトン法で脂質含量と過酸化価を測定した。結果を Table 4 にあげた。試料数が少なく比較し難いが、過酸化価は冷凍品と冷蔵品で大きな違いはないようであった。

Table 4. Lipid Content and Peroxide Value of Uncooked Prepared Foods. The measurements were carried out as described in Fig. 3 and Table 2.

	Sample No.	Lipids extracted (g/100 g sample)	Peroxide value (meq/kg lipids)
Hamburg steak	1	7.3	5.0
	2	8.0	6.2
	3	13.0	2.6
	4	11.7	1.7
'Gyoza'	5	11.4	6.4
	1	11.4	8.4
	2	6.3	11.2
	3	10.6	4.5
	4	11.4	1.0

要 約

調理冷凍食品の過酸化価をより正確に測定するための脂質の抽出方法について検討し、その結果に基づいて市販の調理冷凍品 32 銘柄の脂質含量と過酸化価を測定した。

試験した 5 種の抽出方法の中では、凍結乾燥後ソックスレー抽出器を用いてエチルエーテルで抽出する方法と、試料をアセトンで直接抽出し石油エーテルに転溶させる方法が、脂質の抽出率、抽出段階での脂質の変化の点で良い結果を与えた。アセトン抽出法で測定した過酸化価の範囲と平均値±標準偏差は、ハンバーグステーキ 1.0~14.8, 4.2±3.5, シューマイ 1.8~6.3, 3.3±1.6, ギョーザ 3.3~15.4, 8.2±4.2, ミートボール 2.3~3.9, 2.9±0.6 であった。各品目とも脂質含量のばらつきが比較的小さいのに対して、過酸化価のばらつきは大きく、銘柄間の差は脂質に関しては量より質の面で大きいことが推定された。

本研究は朝川みどり、寺田範子、池本和子嬢の卒業論文を参考に行なわれたものである。深く感謝いたします。

文 献

- 1) 大藪大洋, 太田静行: 油化学, **18**, 699 (1969).
- 2) E.W. Turner, W.D. Paynter, E.J. Montie, M.W. Bessert and G.M. Struck: *Food Tech.*, **8**, 326 (1954).
- 3) B.G. Tarladgis, B.M. Watts, M.T. Younathan and L. Dugan: *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **37**, 44 (1960).
- 4) R. Usuki, T. Kaneda, A. Yamagishi, C. Takyu and H. Inaba: *J. Food Sci.*, **44**, 1573 (1979).
- 5) 日本油化学協会編: 基準油脂分析試験法, 日本油化学協会 (1973).
- 6) 水沼俊美, 田村年江, 高橋玲子, 高橋 因, 岸野泰雄, 奥田拓道: 栄養と食糧, **31**, 614 (1978).
- 7) 日本薬学会編: 衛生試験法・注解, 金原出版 (1980).
- 8) 堤 忠一, 栗田香澄, 永原太郎: 日本食品工業学会第 28 回大会講演集, 17 (1981).
- 9) 香川芳子監修: 会社別製品別市販食品成分表新版, 女子栄養大学出版部 (1981).

Summary

Five different methods were tested for the extraction of lipids from prepared frozen foods in order to measure the peroxide value more precisely. Good results were obtained when one of the following two methods was used: A. extraction with ethyl ether on a Soxhlet extractor after freeze drying; B. dissolving the extracts in petroleum ether after acetone extraction. The peroxide values of the lipids extracted by method B were measured for 32 brands of prepared frozen foods purchased at local supermarkets from April in 1981 to January in 1982. The ranges and the averages±standard deviations were as follows: hamburger steak 1.0-14.8, 4.2±3.5; shao-mai 1.8-6.3, 3.3±1.6; "Gyoza" 3.3-15.4, 8.2±4.2; meat balls 2.3-3.9, 2.9±0.6. Although the value of the lipid content varied in a limited range, the peroxide value varied very widely in each item. This result suggests the differences between the brands are larger in quality than in quantity as far as the lipids are concerned.