

市販ドレッシング保存中の油脂の酸化について

——光線および空気中の酸素の影響——

寺田 和子

尾崎 繁子

Studies on the Oxidation of Dressings during Storage

——Influence of Light and Oxygen in Air——

Kazuko Terada

Shigeko Ozaki

前回¹⁾は5°, 20°, 35°Cの各温度で暗所閉栓状態でK社ドレッシング類を長期間保存し試料中の油脂の酸化の程度を調べた結果、低温暗所閉栓状態で保存した油脂はいずれもほとんど酸化されないが20°および35°Cの各温度に保存した場合、試料のタイプによって試料中の油脂の酸化の程度は著しく異なること、乳化タイプは分離タイプにくらべ酸化され易い結果が得られた。

今回はM社ドレッシングを用い分離タイプと乳化タイプの2種類について主に保存時の光線および空気中の酸素の影響を調べた。その結果光線および空気中の酸素による試料中の油脂の酸化の程度はドレッシングのタイプによって著しく異なることが分った。

実 験

1 試料

試料としてM社のフレンチドレッシング分離タイプおよび乳化タイプの2種類を用い製造直後のものを用意した。またコーンサラダ油のみ、コーンサラダ油と醸造酢の分離および乳化タイプの試料を調製し比較試料とした。比較試料のうち分離タイプの試料はコーンサラダ油を重量で35%醸造酢に混ぜたものであり、乳化タイプ試料は同上材料に乳化安定剤としてキサンタンガムを0.3%の割合で添加し5分間ミキサーにかけて乳化したものである。これら比較試料は市販試料と容器および容量を同じにし同一条件になるようにした。表1に試料の種類と材料内容を示した。

表1. 試料の材料内容

種 類	材 料 内 容	
市販試料	フレンチドレッシング (分離タイプ)	食用植物油, 醸造酢, 糖類 (砂糖・ブドウ糖), 食塩, 化学調味料, 酸味料, 乳化安定剤, 香辛料, こしょう, トコフェロール
	フレンチドレッシング (乳化タイプ)	食用植物油, 醸造酢, 糖類 (砂糖・ブドウ糖), 食塩, 化学調味料, 酸味料, 乳化安定剤, 香辛料, こしょう
比較試料	分離タイプ	コーンサラダ油, 醸造酢
	乳化タイプ	コーンサラダ油, 醸造酢, 乳化安定剤 (キサンタンガム)
	油脂のみ	コーンサラダ油

表1に示すように市販ドレッシングでは分離タイプにトコフェロール (以下, Tocと略す) が添加されている他は両試料とも材料内容は同じである。

2 保存方法

表2に各試料の保存条件を示した。「明るい場所」とは窓辺より3mの室内、「暗い場所」とはほぼ同じ場所で物で陰をつくり更に試料ビンの表面をアルミハクで完全に覆って光線を遮断したものである。なお試験期間中

表2. 試料の保存条件

種類	保存場所	栓			
		明	暗	有	無
市販試料	分離タイプ	○		○	
		○			○
		○	○	○	○
		○	○		○
乳化タイプ	○		○		
	○		○	○	
比較試料	分離タイプ	○		○	
	乳化タイプ	○		○	
	油脂のみ	○	○	○	○

の保存温度は20°C付近であった。

3 過酸化価およびトコフェロールの測定

各試料は90日間上記条件で保存したが保存期間中経日的にドレッシングの一部につき過酸化価（以下、POVと略す）を測定した。また市販分離タイプの試料については総TocおよびToc同族体を測定した。

POVはWheeler法の変法²⁾により、総TocおよびToc同族体は津郷らの方法³⁾に準じた。なお光線、空気中の酸素などによる油脂の初期酸化は過酸化物の生成から始まるのでPOVを測定すれば油脂の酸敗の程度を知る事が出来る。またPOVの測定に際し分離タイプのドレッシングは一度よく試料を混ぜた後静置し上層の油脂をそのまま試料としたが、乳化タイプのドレッシングはドレッシングから油脂を分取する処理過程で油脂の劣化を招く恐れがあるのでドレッシングを一度よく混ぜた後そのまま試料として用い、前回¹⁾同様の方法で測定したドレッシング中の油脂含量からPOVを算出した。乳化タイプのドレッシングから抽出した油脂含量は35%であった。なお上記理由により乳化タイプの試料はエマルジョンの状態のままPOVを測定したが、油脂以外の成分を含む状態のままPOVを測定した場合正しい測定値が得られるかどうかの検討を次のように行なった。

すなわちドレッシング15gを少量の水と共に分液ロー

トに移し抽出溶剤として精製ベンゼン、エーテル、四塩化炭素などを用い油脂を抽出し油層を水洗後窒素気流中で減圧下で溶剤を除去し得られた油脂についてPOVを測定した。その結果ドレッシングを直接試料とした場合と抽出油脂を試料とした場合、両試料より得られたPOVは近似した値が得られた。従ってPOVの測定には乳化タイプの試料をそのまま用いてさしつかえないと判断した。

結果および考察

各条件で90日間市販試料を保存した時の試料中の油脂のPOV測定結果を図1にまた比較試料についての結果を図2に示した。

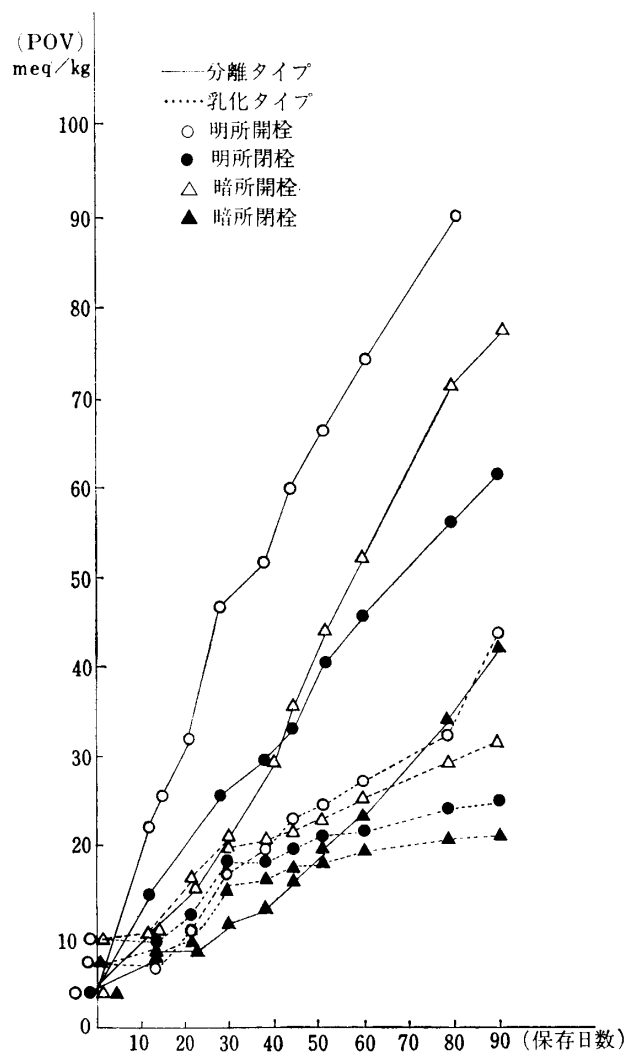


図1. 市販試料保存中のPOVの経日変化

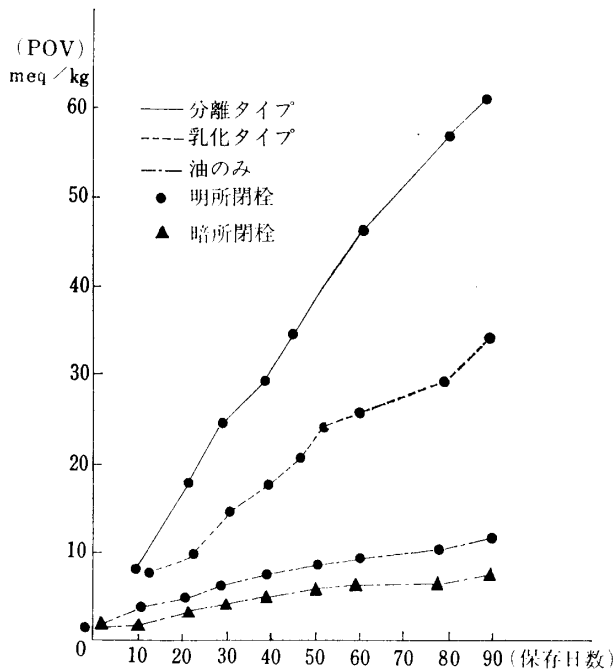


図2. 比較試料保存中の経日変化

図1からドレッシングのタイプの違いによる油脂の酸化の程度は著しく異なり分離タイプは乳化タイプより油脂の酸化が著しかった。また両タイプとも試料中の油脂の酸化の程度は保存条件により大差を示したが、保存期間中両タイプとも同一タイプの試料相互の間に一貫した酸化の傾向はみられず40日前後で試料によっては酸化の傾向が変化した。すなわち分離タイプでは保存期間中明所開栓試料と暗所閉栓試料の油脂では酸化速度の遅速が著しかったが、明所閉栓試料は前半期、暗所開栓試料は後半期の方が試料中の油脂の酸化は進んだ。

一方乳化タイプでは明所開栓試料を除いて他の試料中の油脂は前半期はほぼ同程度の酸化を示したが後半期には試料間相互で酸化速度の遅速がやや大きくなった。しかし分離タイプの試料より保存条件の違いによる差異は少なかった。

両タイプとも長期間保存した場合は光線と空気中の酸素の両影響を受けた明所開栓試料は最も酸化され、空気中の酸素の影響を受けた暗所開栓試料、光線の影響を受けた明所閉栓試料がこれにつき、光線、空気中の酸素の両影響を受けない暗所閉栓試料は他の試料にくらべて酸化の程度が最少であった。また分離タイプの暗所閉栓試料は50日近くまでは両タイプの全ての試料中油脂の酸化の程度は最も小さかった。

また図2にみるように調製試料でも分離タイプは乳化タイプより試料中の油脂は酸化された。しかし油脂のみの試料では殆んど酸化はみられなかった。また分離タイプでは市販試料と調製試料の油脂の酸化はほぼ同じ程度であったが乳化タイプでは調製試料中の油脂は前半期は安定で後半期に酸化がやや進んだ。

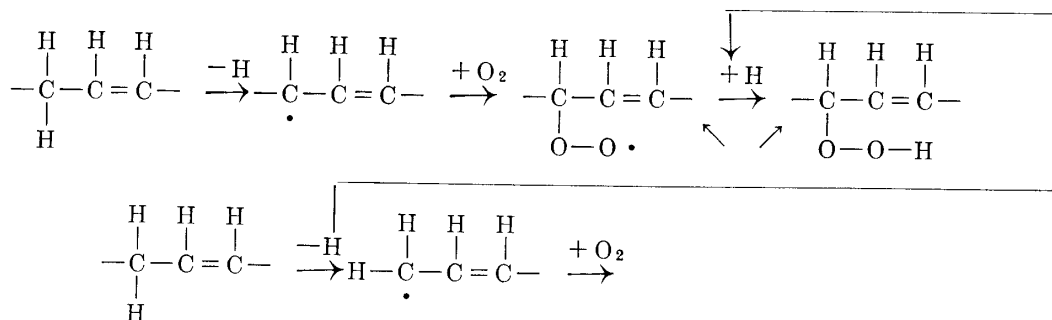
各条件で保存した試料中の油脂の酸化の比較を表3に示した。

表3. 試料中油脂の酸化の比較

保存条件	45日		90日			
	分離	乳化	分離 乳化	分離	乳化 分離	
明所開栓	5.7	2.2	2.6	10.1	4.0	2.5
明所閉栓	3.4	2.0	1.7	5.9	2.4	2.4
暗所開栓	5.0	3.0	1.7	10.3	4.3	2.4
暗所閉栓	2.3	2.3	1.0	5.5	3.3	1.7

表3から保存条件が開栓の状態すなわち酸素の供給が充分ある時は、長期間保存するほど両タイプとも油脂の酸化は促進していることが分る。

常温付近では油脂は自動酸化により酸化変質が進むが、この自動酸化は次のメカニズム⁴⁾⁵⁾⁶⁾によるといわれ



ている。すなわち不飽和脂肪酸の二重結合に隣接する反応性に富むメチレン基の水素ひきぬきによるフリーラジカルの生成にはじまり空気中の酸素分子がこれに付加してパーオキシラジカルとなり、これが他の不飽和脂肪酸の水素をひきぬいて新たなラジカルをつくと同時に自らはヒドロパーオキシドとなる。このような反応を繰返して自動酸化は進行するがこの自動酸化の誘起剤である熱、光、微量の金属、酸素、水分活性など種々の因子が油脂の自動酸化に相互に影響を与えていると考えられる。光線による酸化促進作用は実際によく経験するが本実験での室内明所では紫外線よりむしろ可視光線による酸化が主なものであるが一般に油脂は500nm以下の波長の光線の影響が大きいことから光線は脂質中の痕跡程度のヒドロパーオキシドに作用し、これを分解しラジカルを生ぜしめここに生じたラジカルは連鎖の反応系に入ると思われる。しかし、これら油脂の自動酸化の開始、進行は、①油脂の存在状態、②試料の水分活性、③pH、④添加物などの諸因子の影響を受け複雑になっていることが示唆される。すなわち表3又は図1、図2の結果からタイプの違いによる油脂の酸化促進の程度が異なるのは、①空気中の酸素および光線の攻撃の受け方が油脂の存在状態によって異なる。②添加物(酢、糖類、香辛料)の酸化促進又は抑制効果が油脂の存在状態によって異なる。③①と②の両因子が相互に関係しているなどの事が考えられる。

本実験結果、油脂と食酢の系の試料をエマルジョン(w/o)にした場合、光線および空気中の酸素によって試料中の油脂が酸化されにくいのは油脂がw/oのエマルジョンになると光線および空気中の酸素の攻撃を受けにくい状態をつくるためと思う。それはw/oであるエマルジョンの分散相である粒子が皆同じ大きさの球であると考えた場合、粒子と連続相との体積比は74:26となり分散相の占める体積の方が大きいといえる。これはエマルジョンの状態の方が分離試料より遙かに試料中の油脂は光線および酸素に攻撃されにくい状態をつくっていることになる。また②の添加物の酸化抑制効果については分離タイプではその効果が全く認められなかったが乳化タイプでは添加物の酸化抑制効果がみられた。なおドレッシングに於ける添加物は糖類(ブドウ糖、砂糖)、食塩、食酢、香辛料、Tocなど種類が多い。

糖類および食塩については初期段階でわずかに酸化促進的な作用があるという報告と影響がないという報告があるが本実験ではこれらについては確かめていない。

食酢は試料中の水分活性(Aw)、pHなどの関係因

子として油脂の酸化に影響を与えている。Maloney⁷⁾、Salwinら⁸⁾によると食品における脂質の自動酸化に対する水の抑制作用として、水蒸気による酸素拡散に対する妨害、金属触媒との水和による触媒作用の不活性化、食品表面に単分子膜層を形成して酸素の攻撃を防止する、脂質酸化中間生成物のヒドロパーオキシドと水素結合によるヒドロパーオキシドの安定化などをあげている。しかし彼等の脂質酸化における水の抑制効果はモデル系に於ける水が単分子層や多分子層を形成している時でありAwが比較的低い所でのことである。しかし多くの食品ではAwは高いものが多い。

Awの高い場合の水と脂質の酸化に関してはJjhioら⁹⁾、Heidelbaughら¹⁰⁾、豊水¹¹⁾らの報告があり水の脂質酸化抑制作用には臨界Awが存在すること、Awが高く遊離水が存在する状態ではこの遊離水は金属触媒を溶解してその移動を増し触媒作用を高める働きを持つと述べている。

これらの事からAwがゼロに近い所では水による脂質酸化抑制作用はほとんどなく脂質酸化の進行は速いが、Awが上昇し単分子層、多分子層の形成水の存在では脂質酸化はAwの上昇に伴って抑制され臨界水分で最大となり更に臨界水分以上のAwになると共存する遊離水により水は脂質酸化に対し促進的に作用するようになる。臨界Awは反応系の構成成分によってそれぞれ異なる。

なおLufft社製の水分活性器を用い比較試料のAwを測定した結果、油脂のみおよび分離、乳化タイプの比較試料のAwはそれぞれ0.69、0.90および0.97であった。Aw 0.90~0.97のような高Awでは遊離水による脂質酸化作用が単分子、多分子層を形成している水の脂質抑制作用よりも優越して脂質酸化を促進することになる。本実験での比較試料の油脂のみと、油脂-食酢系の脂質酸化の促進速度の違いはこのことで説明できるがAwの高い乳化タイプの方が分離タイプの試料油脂より脂質が酸化されにくいのは両者のAwが臨界Awを遙かに越えた高Awにあることから両者の脂質の酸化因子はAw以外にあることを示唆している。

香辛料の油脂の酸化防止作用については、数多くの報告¹²⁾¹³⁾がある。著者らもフレンチドレッシングに適すると思われる香辛料について抗酸化性を調べてみた。

すなわちコーンサラダ油と食酢の系(重量で1:1)を試料とし一方は分離、他方はw/o系エマルジョン(キサンタンガムを0.5%添加)を用い、10種類の市販粉末香辛料を0.25%の割合で加え35°Cに保存し香辛料の抗

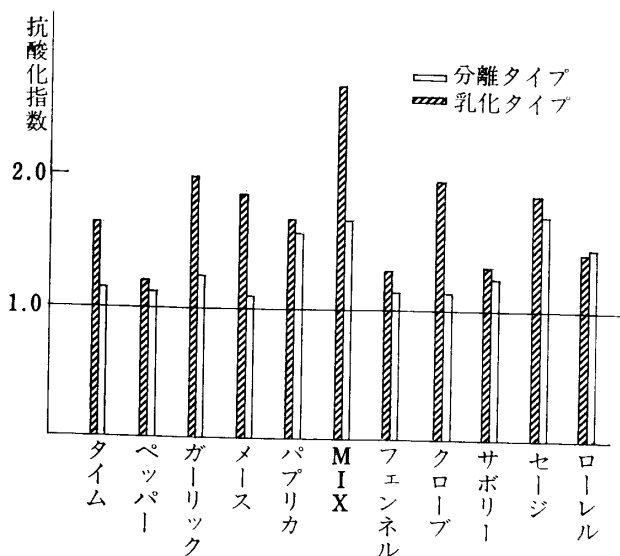


図3. 粉末香辛料の抗酸化力の比較

酸化性の比較を行ない図3の結果を得た。なお香辛料の酸化防止効果を抗酸化指数として示したが、ここでいう抗酸化指数とは香辛料添加試料のPOVが20meq/kgに達する時間を香辛料無添加試料のPOVが同じ20meq/kgに達する時間で割った比較値であり1より大きければ抗酸化性がありその数値が大きいほど効果が強いことを示す。

図3に示すように供試香辛料の全てに酸化防止効果がみられた。また分離系よりw/o系エマルジョンの方がいずれの香辛料も抗酸化性が強く、その効果は香辛料を混合したものが最も強いが単品ではガーリック、クローブ、セージおよびメースの順で酸化防止力を示した。エマルジョンの方が香辛料の抗酸化性が強いことから香辛料の抗酸化性は水溶性成分に強くw/oのエマルジョンでは広げられた分散相に抗酸化性成分が溶解し油脂の酸化防止効果に寄与していると考えられる。また香辛料の抗酸化効力も共存する物質とのシネルギストの効果などのことも考えなければならない。これらの事については現在検討中である。

なお Chipault ら¹⁴⁾ はフレンチドレッシングにおいてクローブ、セージ、オルガノが抗酸化力が秀れていると報告している。

Tocは油脂の自動酸化を直接或いは間接に防止する天然の抗酸化剤として知られている。分離試料について各条件で保存した時の総TocおよびToc同族体の測定結果を表4に示した。

表4に示すように各試料中のToc同族体は90日後にはいずれも減少した。実験開始時に対する実験終了時の

表4. 試料のToc含量の変化(分離タイプ)

保存条件	総Toc (ug/oil g)		減少率 (%)	Toc 同族体 (ug/oil g)					
	開栓直後	開栓90日		開栓直後			開栓90日		
			α-	γ-	δ-	α-	γ-	δ-	
明所開栓	575	230	60	109	345	121	35	133	62
明所閉栓	590	283	52	112	352	126	45	170	68
暗所開栓	560	308	55	104	336	120	55	188	65
暗所閉栓	589	315	47	118	353	118	60	198	57

Tocの減少率をくらべると、油脂の酸化が促進されている試料はTocの減少率も高く油脂の酸化とTocの減少は同じ傾向を示した。従って酸化促進の大きい明所開栓試料の総Tocの減少率は最も高い。また保存中試料のToc同族体は各Tocとも減少したがγ-Tocの減少が最も大きかった。保存中Tocが減少するのはTocが抗酸化剤として油脂の酸化防止のために消耗するためであろう。しかしTocが特に添加されている分離タイプの方がToc無添加の乳化タイプより酸化されているのは、Tocの抗酸化力より強力な油脂の酸化促進状態におかれているためといえる。

いずれにしてもドレッシング保存時の油脂の酸化防止の為には冷暗所に密栓して保存することが望ましいといえる。

要 約

市販の分離タイプおよび乳化タイプのドレッシングを明所開栓、明所閉栓、暗所開栓、暗所閉栓の4条件で90日間保存し、試料油脂のPOVを測定して油脂の酸化の程度を調べた。またドレッシングの試料中油脂の酸化と関係を持つと思われる香辛料の抗酸化性、Toc含量の変化、Awの測定などを行いドレッシング試料中の油脂の酸化の原因を考えてみた。

その結果同一条件で保存してもドレッシングのタイプで油脂の酸化に対する安定性は著しく異り、いずれの保存条件でも乳化タイプは分離タイプより油脂は安定であった。

乳化タイプ(w/o)の試料油脂が安定なのは自動酸化の誘起剤としての光線、空気中の酸素による油脂の酸化促進作用を受けにくい様な状態に油脂があると同時に、香辛料の抗酸化効果、Awなどの諸因子の効果が考えられ

る。

文 献

- 1) 寺田和子：駒沢女子短期大学研究紀要 第11号, 65, (1977)
- 2) 太田静行：油化学, 18, 699 (1969)
- 3) 津郷友吉ら：農化, 42, 367 (1968)
- 4) 八木一文：食品化学の基礎 P 1 ~12
- 5) 太田静行：油脂食品の劣化とその防止 P 9 ~20
- 6) 宮川高明：油化学, 14, 662 (1965)
- 7) J. E. Maloneyら, J. Food Sci., 31, 878 (1966)
- 8) H. Salwin : Food Technol., 13, 594 (1959)
- 9) K. H. Tjhio ら, : J. Am oil chemists Soc., 46, 597 (1969)
- 10) N. D. Heidelbaughら : ibid., 47, 539 (1970)
- 11) 豊水正道：食品の水 P124 (1974)
- 12) 湯上進ら：食品工業, 14, 57 (1971)
- 13) 斉藤浩：食の科学, 13, 62 (1973)
- 14) J. R. Chipault ら : Food reserch, 20, 443 (1955)