

# 冷凍食品技術研究

(Frozen Foods Technical Research)

NO.21

1992年1月  
発行

## 別冊

【製造技術】 冷凍フライ食品の劣化とその防止

北里大学名誉教授 農学博士

太田 静行

冷凍食品技術研究会

# 冷凍フライ食品の劣化とその防止

北里大学名誉教授 農学博士

太田 静 行

冷凍食品は食品のもっとも理想的な保存法だといわれている。<sup>1)2)</sup>しかし、冷凍フライ食品のように油分を多量に含むものでは、油脂の酸化が、低温であるから徐々にではあるが、進行し、これが問題となる。この場合、魚油のように高度不飽和脂肪酸を多量に含むものでは、酸化が目立って、においの劣化や油焼けなどが製品の品質の劣化ということになる。

本稿では冷凍フライ食品における油脂の劣化現象とその防止のためにとられる諸方策について紹介する。

## 1. 油脂の劣化<sup>3)4)</sup>

油脂そのもの、あるいは油脂を多量に含む食品では、初めは無臭でも長期間保存すると種々のにおいが発現して、そのために食品価値が減ずる。この油の保存中に発現するにおいは変敗臭(rancid flavor)、戻り臭(flavor reversion)などと呼ばれている。油の極めて初期の酸化で生ずるにおいを戻り臭と呼び、かなり酸化が進んだ状態のにおいが変敗臭である。

プラスチックの容器に入った天ぷら油などが、青くさい、あるいは魚くさいようなにおいになることがある。天ぷらなどの揚物に使えばあまり問題はないが、この油をサラダドレッシングなどに使うと、いやにおいがどうも気になるというようなにおいである。このようにおいが“戻り臭”である。このにおいが戻るという

現象は大豆油の場合に特によく見られるようであって、これらの油脂のごくわずかの酸化によって戻り臭が生成する。

変敗臭などのにおいは不飽和の油脂ほど出やすく、またにおいが強い。不飽和脂肪酸が飽和脂肪酸よりも変化しやすいのは二重結合をもつため、不飽和酸は飽和酸に比べて酸化されやすく、特に二重結合の数が2個以上あるものは1個のものよりもかなり速く酸化される。不飽和酸が酸化するときに過酸化物ができる。この過酸化物にはいくつかの型があるが、通常の油脂に生成するものは大部分がヒドロペルオキシドである。

不飽和酸の酸化の形式は自動酸化と呼ばれるものである。不飽和酸の酸化が始まると、ヒドロペルオキシドは次々と連鎖反応を起こして生成される。この過酸化物そのものはにおいのないものであるが、過酸化物は比較的不安定なものであるから、過酸化物は生成後、その一部は分解を始める。過酸化物が分解すると、いやにおいを強く感じるようになる。このにおいの成分は極めて複雑であるが、その主要なものはアルデヒドである。油脂は酸化するとにおいが悪くなるだけでなく、味も悪くなるが、この味の劣化にもアルデヒド類が関与している。

過酸化物は分解するだけでなく、図-1に示すように、重合して分子量の大きなものに変わってゆく。量的には分解よりも重合の方向に進むものの方が多い。

古くなった油脂類は栄養的に劣り、その程度がひどいものは毒性を呈するようになる。この毒性の主体は種々の過酸化物であることが知られている。

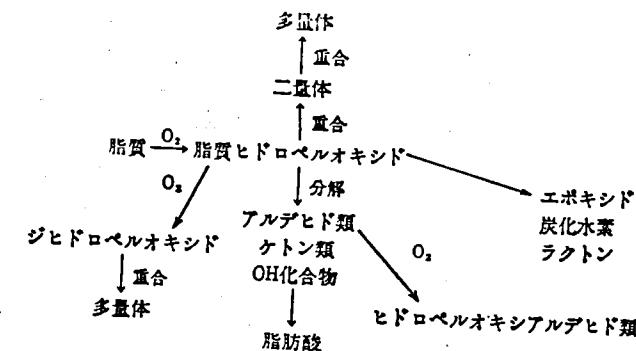
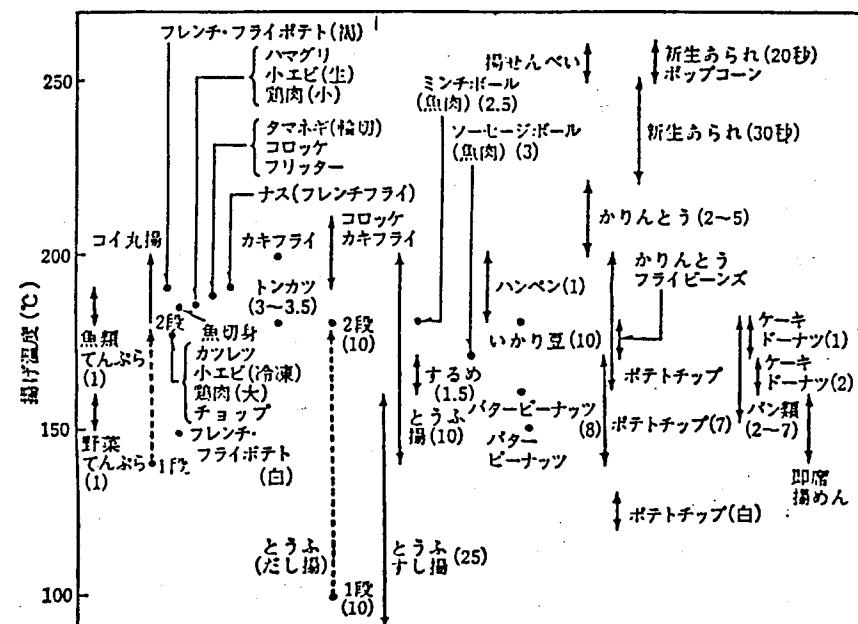


図1 脂質ヒドロペルオキシドの変化

## 2. フライ油の劣化

一般的の揚物の場合の適温は160～140℃程度の比較的低温で行なわれる例、および揚せんべいの場合のように260～270℃程度の極端に高温で行なわれる例を含め図-2に示したように130～270℃が揚物の行なわれる温度である。したがって、揚鍋中の油は消費されるまでに、このような高い温度に長時間さらされるので、油中では酸化を主にした種々の反応が進行し、外観上および実用上種々の変化が見られる。この変化は栄養の問題も含めて、すべて望ましからぬ方向に進む。<sup>4)</sup>

揚油の劣化のなかで実用上一番目につく問題は図-3に示したような油の泡立ち性の変化である。油の発煙、油の減りの増加、油の着色、油の保存安定性の低下などが問題になることもある。揚油の劣化は油の栄養価の低下を伴い、さらに進めば酸化重合油の毒性が問題となる。保存性を要するフライ食品の場合には油の保存性が問題となる。これらの現象は図-4に示したように揚油の熱酸化、熱重合、熱分解、加水分解などによって発現する。そのほか揚油の泡立ち性の変化には、種物中のリン脂質の揚油への移行が原因になることがある。<sup>4)</sup>



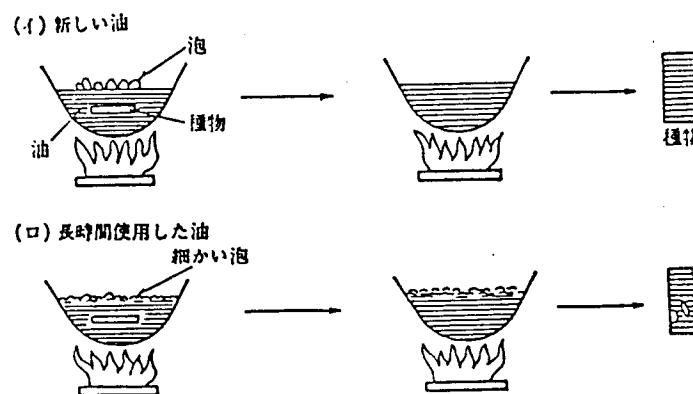


図-3 持続性泡立ちの現象

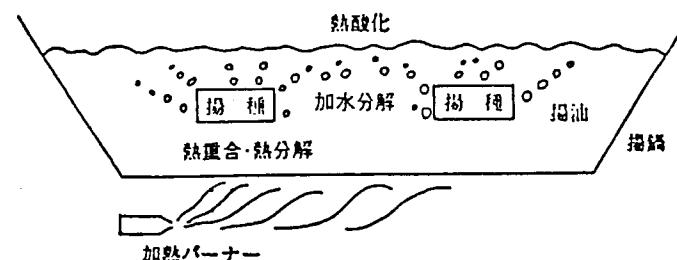


図-4 フライ油変質の機構

### 3. 油脂系食品の劣化に影響する諸因子

油脂系食品の劣化の程度は食品の種類により、また、流通期間の長短により相違がある。たとえば、缶や瓶に入ったサラダ油や、冷蔵庫に入れたマーガリンやバターでは、においの劣化などの問題はほとんど生じていない。一方、揚せんべいやポテトチップなどの揚物製品では変敗臭がよく問題にされる。これはフライ食品は一般に多孔質のものとなっているため、全体として表面積が大きくなり、したがって、空気との接触面積が広くなっているためである。油脂系食品の劣化に影響する諸因子は、このほかにも表-1に示したように種々のものがあり、油脂系食品の保存に当って充分に考慮しなければならない。<sup>4)</sup>特にフライ食品では、それに用いる揚油が高温で長時間加熱されるため、フライ油中では種々の変化がおこり、室温における保存安定性も低下しているので、保存には充分な注意を必要とする。

#### 3.1 油脂の面から

##### 1) 油の種類と脂肪酸組成

油脂の酸化に対する安定性が油脂によってそれぞれ異なることは経験的にもよく知られ、多くの報告もある。図-5は日常広く使われる油脂の保存安定性を比較した一例で、各種の油で調製したお好みあらの保存試験結果である。

油脂の保存安定性の良否はその脂肪酸組成によって大体の判定ができる。

食用油脂は比較的限られた種類の脂肪酸から構成されているが、脂肪酸の酸化に対する安定性は表-2に示すように著しい開きがある。表-2において、各脂肪酸の酸化の速さは便宜上リノレン酸を100とし、これを基準として他のものを表わした。

表-2にも見られるように、自動酸化に対して飽和脂肪酸は非常に安定である。また同じモノエン酸でも、オレイン酸メチル(シス型)に比較してエライジン酸メチル(トランス型)の

表-1 油脂の劣化現象とそれらに影響する諸因子

温度	現象	機構	影響する諸因子	
室温	においの劣化 においの戻り 変敗 色の変化 毒性の発現	酸化 自動酸化 その他の酸化 加水分解	使用油脂 食品の性質 保存条件	種類 脂肪酸組成など 微量成分 劣化の程度 水分(水分活性) 食品構成素材 添加物 pH 油の存在状態 温度 光 酸素の有無 N <sub>2</sub> ガス置換 酵素、微生物の作用
高温	泡立ち 着色 発煙 製品の品質の劣化 毒性の発現	熱酸化 熱重合 熱分解 加水分解 他成分の混入	油脂 揚げ条件 植物の性質	構成脂肪酸組成 油の経歴 微量成分 酸化促進物質 酸化抑制物質 温度 表面積 脂溶性の回転率↔吸油量 付着水分および発生する水分 溶出成分および微細粒子

安定度が大きい。近年、液状植物油を部分水添した後溶剤分別し、比較的融点の低い高安定性油脂が販売されている。

##### 2) フライ油の劣化の程度

長時間加熱されたフライ油でフライされた食品は新油でのフライ食品に比べて保存性が著しく劣ることが経験上知られている。

この理由としては、フライ油中の酸化防止剤の揮発あるいは分解による減少とフライ油中に酸化促進性の諸物質が蓄積することがあげられる。フライ油には加熱中に種々の極性成分が蓄積するが、これらの水酸基やケトン基をもつ諸成分は油脂の劣化を促進することが種々報告されている。また、フライ油中にはフライ鍋や種物の搬送基盤から鉄などの金属が混入していくが、これらの微量金属も油脂の保存性を低下させる。

##### 3) 酸化防止剤

油脂の保存性は酸化防止剤によって著しく改善される。一般にはBHAとかトコフェロールなどが用いられている。しかし、フライの場合

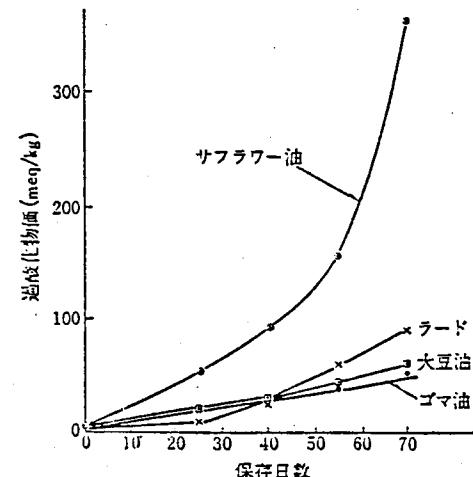


図-5 各種油脂で調製したお好みあらの保存性

には、フライ時に揮発したり、分解するが多いので、フライ食品の保存時には酸化防止剤の効果を期待できないことがしばしばある。平成元年に化学的合成品以外の食品添加物リストが発表され、その中に酸化防止剤として表-3

表-2 各脂肪酸の酸化速度の比較

脂肪酸	Sterton (100°C)	Holman (37°C)	Gunstone (20°C)
ステアリン酸	0.6	—	—
オレイン酸	6	—	4
リノール酸	64	42	48
リノレン酸	100	100	100
アラキドン酸	—	199	—

のようなものがあげられている。

これらの酸化防止剤の中には、オリザノールのように加熱後も酸化防止性を示すものもあるが、多くのものはフライ処理後その効力をなくしてしまうので、フライ食品用としてはその選択が必要である。

### 3.2 フライ食品の物理的性質

フライ食品の保存性にはフライ食品の諸成分だけでなく、その物理的性質も大きな影響を及ぼす。

揚物原料の成分は、揚物製品の安定性に直接または間接に影響を及ぼしている。例えば鉄や銅などの金属を含む原料では、揚物の保存安定性が悪い。またイカ揚、エビせんべいなどの魚類、獣肉を含む原料を揚げる場合には、原料中の高度不飽和脂肪酸により製品の保存安定性は悪くなる。一方、製品の保存安定性を悪化する因子として、製品の表面積と表面形態など食品の物理的性質を無視できない。あらねのように表面積の大きいものは揚せんべいよりも保存安定性が悪い。また、表面が多孔質で空気を通しやすいものは、かりんとうのようにそうでないものより変敗しやすい。揚せんべいでは製品の状態は生地の水分に依存していて、水分が少ない方が俗に“花が咲く”といわれている状態で伸びが良いが、より多孔質になるので生地の水分を調整することが必要である。

#### 1) 生地の状態

フライ食品の性状によっても保存性が相違する。例えば、ポテトチップなどとエビせんべいのように多孔質のものを比べると、後者の方はるかに速く変敗する。

また、例えば同じ米菓でも、その比容積、浮

上がりの大小も大きく関係する。

以上のように、米菓のような性状の食品においては、①製品容積の大小、②同一製品容積の場合は含油率の高低、③含油率が同一の場合は製品容積の大小、などに影響されることが知られており、米菓中の含有空気量に対する油脂量の比率の高いものほど安定な製品となる。

#### 2) 油の存在状態

焼きのり、味付けのりなどはかなり長期間保存される食品であるが、これまで油脂の酸化が問題になったことはないようである。のりの油脂にはかなりの量の高度不飽和脂肪酸が含まれているにもかかわらず、その油脂の酸化が問題とならないのは、のり中では油脂は細胞の内部に存在して、空気に触れにくいためである。

えびせんべいのように多孔質で、表面積が広くまた油脂が表面に存在するものは、クッキー類のように油脂が組織の中に存在するものに比べて変敗しやすい。

#### 3) 被覆の有無

フライ食品のなかには、かりんとうのようにフライ後に砂糖の蜜で処理することにより全表面がこれで被覆されるものがある。かりんとうが比較的保存性がよいのは、この被覆効果によるものと考えられる。表-4は種々の被覆材を比較した結果である。

フライ食品を酸化安定性のよい物質で被覆して内部の保存性を高めることはバターピーナッツなどで実用されており、応用範囲が広いと思われるが、発表された実例は少ないようである。

## 化学的合成品以外の食品添加物リスト

アオイ花抽出物	カチキン	米糠油抽出物	セリ抽出物	テンペ抽出物	抽出コフェロール	プロポリス抽出物	抽出トコフェロール	ヘスマベレチン	リンドウ根抽出物	ユーカリ葉抽出物
アスペルギルスチレウス抽出物	カシナウ油性抽出物	ゴマ油抽出物	塩・アミノ酸複合物	トコトリエノール	ナタネ油抽出物	没食子酸	ペハイー抽出物	ルチン(抽出物)	エンジュ油出物	シバ全草抽出物
イソケルセチン	クローブ抽出物	ゴマ油不ケン化物	セサモール	セサモリン	ノルジドロゲアヤレチニアク酸	メラロイカ精油	モリン	アズキ全草抽出物	ローズマリー抽出物	アズキ分解物
エラグ酸	グアヤク脂	食用カシナ抽出物	ミックストコフェロール	ビメンタ抽出物	ビーバー油	ブルーベリー葉抽出物	セージ抽出物	ルチン	ローズマリー抽出物	ブルーベリー葉抽出物
アーリザノール	酵素処理ルチン	生コーヒードラム	ダ-ロ-ドコフェロール	ダ-ロ-ドコフェロール	ダ-ロ-ドコフェロール	ダ-ロ-ドコフェロール	ダ-ロ-ドコフェロール	ダ-ロ-ドコフェロール	ダ-ロ-ドコフェロール	ダ-ロ-ドコフェロール

表-4 30℃貯蔵によるかりんと中の油脂のPOVの経時変化

貯蔵日数 試験区	当初	30日	45日	60日	75日	90日	110日	125日
对照区	3.21	8.92	15.01	23.76	32.56	43.65	80.27	124.52
上白糖蜜膜区	3.05	8.27	12.90	18.97	24.02	30.78	51.37	80.84
・結晶区	3.16	8.53	13.76	19.27	26.53	34.30	55.64	83.45
黒糖蜜膜区	3.25	7.04	9.95	13.08	18.14	24.31	33.51	50.67
・結晶区	3.10	7.78	12.81	17.64	23.72	28.74	38.81	55.90
ぶどう糖蜜膜区	3.07	8.52	12.24	19.56	25.41	32.05	52.47	81.00

### 3.3 保存条件の影響

油脂系食品の劣化に対して温度、光線、酸素濃度などの保存条件は大きな影響をもっている。

#### 1) 温度の影響

油脂の酸化は温度の上昇により著しく増進される。温度と酸化速度の関係は、温度が10℃上昇するごとにほぼ2倍になる。

Paschke らの大豆油脂肪酸メチルにおける試験では、酸化速度は15~75℃の間で12℃ごとに2倍になっている。Mehlenbacher の種々の動植物性ショートニングの平均値では、110℃

の酸化率は97.8℃の場合の2.5倍で、9℃ごとに2倍になっている。また、Thompson の植物性ショートニングのふ卵貯蔵試験によると、酸化率は21~63℃の間で16℃ごとに2倍になっている。Gunstone らのオレイン酸メチルによる試験では、60℃前後で酸化率が著しく変化しているが、60℃以上では11℃ごとに2倍になっている。光永、島村両氏はこれらのデータをまとめて、図-6のように温度と保存期間の関係がいずれの場合も対数直線の関係にあたることを示している。

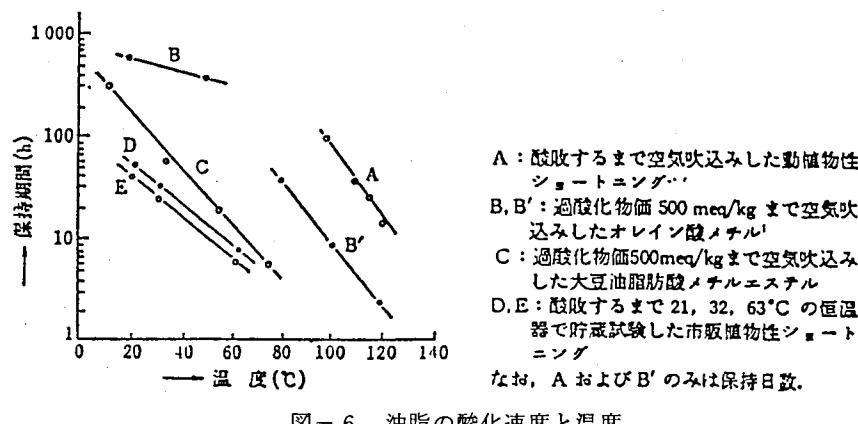


図-6 油脂の酸化速度と温度

我々が揚げせんべいについて保存試験を行なった結果でも、酸化速度は温度10℃の相違で、明らかに2倍となっていた。

一方、冷凍食品の保存では、少くとも-20℃前後で保存されるので、上記の割合でいくと、0℃の場合に比べて、-20℃では1/4となる。

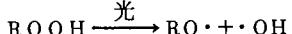
20℃の場合に比べれば-20℃なら1/16の酸

化速度である。コーン油や米油などのリノール酸系植物油を用いたフライ食品は20℃ならば少くとも3ヶ月は大丈夫であるから、単純に計算しても-20℃ならば48月は保存できることになり、この程度の不飽和の油脂を用いたフライ食品は、冷凍保存ならば実用上心配は要らないということになる。

問題は魚油のような高度不飽和脂肪酸を含むものの場合である。それで、水産物の冷凍保存の場合の脂質の酸化については後の項で論ずる。

#### 2) 光線の影響

光、特に紫外線は食品に含まれる脂質の酸化を促進する。光線による酸化促進作用は実際上よく経験するところで、その作用は強烈である。光は脂質中の痕跡程度のヒドロペルオキシドに作用し、これを分解し、ラジカルを生ぜしめる。



ここに生じたラジカルは連鎖の反応系に入る。また、ポリエン酸はラジカル転位により共役酸となりUVを強く吸収するのでヒドロペルオキシドの分解は促進され、酸化反応は爆発的に進行する。さらにヒドロペルオキシドの分解により生成したカルボニル化合物は、光により新たなラジカルを生ずると考えられる。

### 4. 冷凍貯蔵中の魚類の脂質の変化

魚が腐敗しやすいことは衆知のことであるが、冷凍保存しても、その脂質が酸化される。図-7、表-5にみられるように、冷凍貯蔵中に、一般的の食物油や畜肉脂の酸化は問題とならないと考えられるが、心配なのは魚類脂質のように高度不飽和脂肪酸を含有するものである。すなわち、冷凍貯蔵中における魚類の脂質変化については充分な知見を必要とすると思われる。

#### 4.1 冷凍貯蔵中の魚類の脂質の酸化

魚類の低温貯蔵中の脂質変化の主なものは加水分解と酸化である。これらの変化は表-5に示したように、-20℃以下の低温においても進行する。<sup>5) 7)</sup> 表-5はマイワシのラウンドおよび細切肉をそれぞれ貯蔵した場合の結果である。表-5においてSは皮の部、Dは血合肉、Oは普通肉についてである。<sup>5)</sup> 変化のパーセンテージは魚種により異なる。

少脂魚では構成脂質の主成分がリン脂質であり、ホスホリバーゼ活性が強いため、リン脂質の加水分解により遊離脂肪酸が生成されるが、多脂魚ではリン脂質のほかに中性脂質も加水分解される。

表-5の多脂マイワシについての結果では、

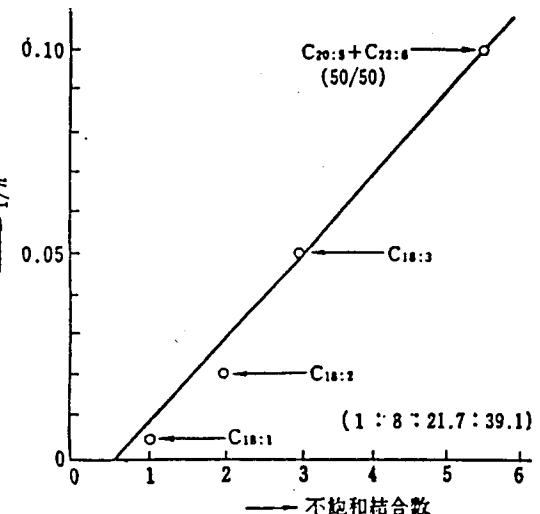


図-7 不飽和脂肪酸メチルエステルの相対酸化速度

冷凍貯蔵中におけるリン脂質の加水分解は普通肉、血合肉、皮ともに著しく緩慢であり、酸価の増加も僅少である。したがって、冷凍貯蔵中、マイワシ筋肉への遊離脂肪酸の顕著な蓄積は起らないものと考えられる。マイワシ脂質は冷凍貯蔵中に主として酸化により劣化するもので、この脂質酸化は中性脂質よりも極性脂質で著しく、組織別では皮脂質が最も酸化されやすく、普通肉脂質が最も安定である。

#### 4.2 魚類フライ製品の冷凍貯蔵中の変化

前述の事項は、魚類そのもの、あるいはその細切肉を冷凍保存した場合についてであるが、魚類のフライ製品の場合には、通常、魚体は衣で被覆されるものであるし、空揚げであればフライ油と魚油が混合し、相対的に高度不飽和脂肪酸の含量は減少することになる。魚類フライ製品の冷凍貯蔵中の変化について調べた結果を以下に紹介する。

##### 1) 冷凍油漬魚フライの冷凍保存<sup>8)</sup>

表-6はマダラとベニザケについて、それらの冷凍油漬魚フライをそれぞれの温度で半年保存して、経時に衣中の油脂の過酸化物価を測定した結果である。

表-6の冷凍油漬魚フライの保存中の衣中の油脂の過酸化物価の変化にみられるように、衣中の油脂の過酸化物価はほとんど増加しない。

表-5 マイワシ冷凍保存中の各部の脂質の変化

Properties of lipids	Tissue		Storage time (days)							
			at -10°C			at -20°C			at -20°C (Minced flesh)	
			0	30	60	120	60	120	210	30
IV**	S*	176	172	168	170	164	162	165		
	D*	175	175	169	170	168	169	167	174	167
	O*	175	173	172	171	169	170	166	174	172
AV**	S	0.25	0.30	0.32	0.40	0.18	0.35	0.45	0.78	1.35
	D	0.68	0.85	1.28	1.56	0.98	1.10	1.70	2.02	2.58
	O	0.62	0.99	0.98	1.86	0.76	1.94	3.18	0.99	0.86
POV**	S	16.2	74.1	43.8	46.4	32.5	53.5	29.7	57.4	76.2
	D	20.7	45.8	62.0	44.4	12.4	24.4	20.3	46.1	94.0
	O	7.6	21.8	28.6	16.7	5.6	6.6	7.7	24.3	26.9
TBA**	S	21.9	28.3	46.4	55.8	28.5	25.9	103		
	D	24.1	28.3	44.4	27.5	34.1	34.2	67.7	23.0	50.5
	O	19.6	13.5	16.7	26.0	20.6	22.2	46.3	26.8	29.6

\* S, D, O: See the footnote in table 1.

\*\* IV: Iodine value AV: Acid value POV: Peroxide value (meq/kg)

TBA: Thiobarbituric acid value (O.D./3 g)

表-6 衣中の油脂の過酸化物価の経時的变化

項目	日数	日数				
		0	45	90日	135日	180日
マダラ衣	-20°C 保存区	6	7	8	8	11
	-20°C ~0°C 保存区	—	6	8	8	11
	脱酸素剤使用 -20°C 保存区	—	6	8	8	12
ベニザケ衣	-20°C 保存区	9	9	10	10	11
	脱酸素剤使用 -20°C 保存区	—	8	9	9	11
	参考					
フライ油	0	—	—	—	—	—
マダラ油膜後の油	3	—	—	—	—	—
マダラ・ベニザケ油膜後の油	4	—	—	—	—	—

官能検査の結果でも、正常な保管条件であれば、冷凍油漬魚フライは6か月の保存には充分耐えうることが示されている。フライ後の衣中には種々の油脂が少量は移行しているが、ベンタエン酸、ヘキサエン酸のような高度不飽和脂肪酸の量はわずかであり、全体としてみれば一般的

食用植物油と同程度の脂肪酸組成となっているので、このような脂肪酸組成であれば、冷凍保存の条件ならば、従来の植物油の保存の実績からしても、半年程度の保存は充分に可能である。

ただし、種々の面からみると、種々の衣の中には、酸素にふれる表面積は少ないとして

も、ベニザケは含油量も多く高度不飽和脂肪酸もかなりの量を含むので、従来の魚類や魚類加工品の低温保存の結果などから類推して、あまり長期間の保管は好ましくないと思われる。

## 2) イワシポーションの冷凍保存

イワシポーション（マイワシ肉片にスケトウダラ冷凍すり身を7:3の割合に混ぜて成型した加工品）の保存とフライについて検討した。<sup>9)</sup>

(1) イワシポーションにトコフェロールを添加あるいは添加せずに2つの条件で貯蔵した。すなわち(1)-27°C、(2)-27°Cに3週間保存後+5°Cに一夜放置のくりかえし、の条件で保存し、経時的にイワシポーション中のイワシ油の

過酸化物価と酸価を測定し、官能検査的におい、味、色などの性質をしらべた。

この+5°Cに一夜放置という条件は、冷凍食品保管中に、時には停電などの結果として、一時的に品温が0°C以上になることもありうるとみなして、その流通段階での一時的な解凍のモデルとしたものである。

この場合の過酸化物価の測定結果を図-8に示した。

図-8にみられるように-27°Cではイワシポーションは品質低下することなく6ヶ月保存できた。(2)の条件ではトコフェールの抗酸化効果が明らかに認められた。

表-7 イワシポーションを冷凍保存した時の評点

Month	1	2	3	4	5	6
	Temp	-27°C +5°C	0	2	3	4
	-27°C	0	0	1	1	2

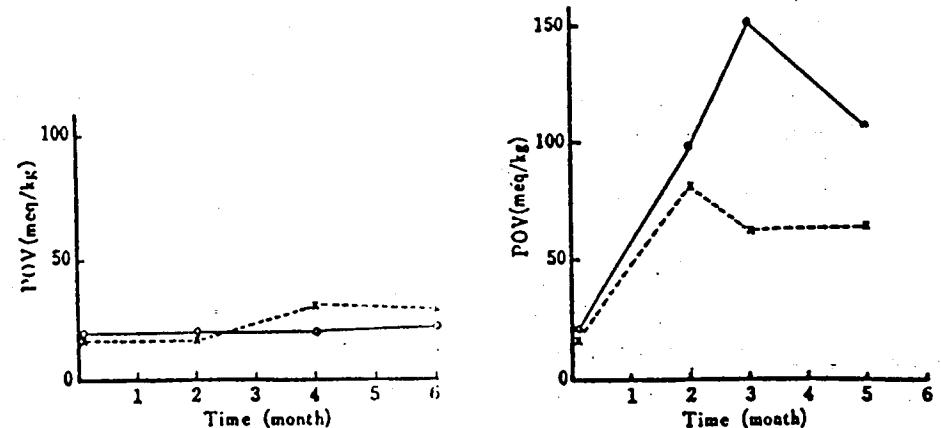


図-8 イワシポーションを保存した時の過酸化物価 (POV) の変化

## 5. フライ食品に関する種々の規制

フライ食品に関しては以下に示すようにいくつかの規制が行なわれている。<sup>10)</sup> 冷凍食品については現在特に規制はないようである。

### 5.1 油脂系食品に関する厚生省の規制

油脂系食品中の油脂が著しく変敗していると、それを食べた人の健康に害がある。このような食品衛生上の被害の発生を防止するため、昭和

52年に油脂系食品に対する規制が行なわれることになった。

この場合、規制の対象となる食品は、(i)麺の油脂で処理した即席めん、(ii)含有粗脂肪量(重量%)が10%以上の菓子類、である。即席めんについては、含有する油脂の酸化が3を超えるもの、または過酸化物価が30を超えるものは市販できない、ということになる。また、油脂

を10%以上含む菓子については、次の二つの条件が示されている。すなわち、①含む油脂の酸価が3を超える、かつ過酸化物価が30を超えるものであってはならない。②含む油脂の油脂が5を超える、または過酸化物価が50を超えるものであってはならない。

この2つの規格基準は読んだだけではよく理解しにくいようであるが、図示すると図-9、10のようだ。斜線の部分のものは市販してはならないという意味である。

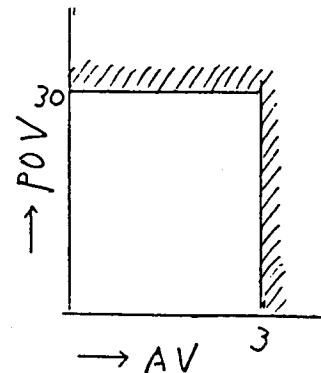
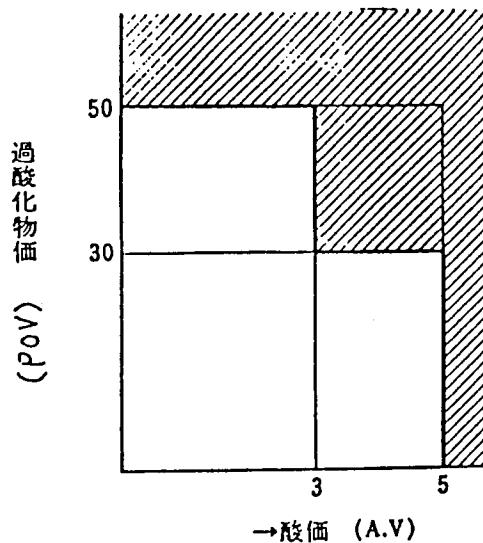


図-9 即席めんの規制



注：斜線部分は市販できない。

図-10 油脂系食品の規制

## 5.2 そうざいについて

弁当及びそうざいの衛生規範について、昭和63年11月に改正されたものが以下のように示されている。ここではそうざいの揚物の中で油脂に関するものについて紹介しておく。

### (1) 油脂の扱い

① 油脂は、特に直射日光及び高温多湿を避けて保存すること。さらに、冷暗所に保存することが望ましい。

② 油脂は、ふたのある容器に入れて密閉する等空気との接触を少なくして保存すること。

③ 油脂（但し、再処理のものは除く。）は、次のア及びイに適合するものを原材料として使用すること。

ア) 酸価1以下（但し、ごま油は除く。）

1) 過酸化物価10以下

2) 油脂による揚げ処理

① 製品の特性に応じて適量の油脂を行い、適正な温度及び時間をもって揚げ処理を行い、不必要な加熱を避けること。特に、200度以上の揚げ処理は行わないことが望ましい。

② 揚げ処理においては、油脂中の揚げかす等の浮遊物や沈澱物を取り除きながら、適量の油脂の量の7%以上が減った場合には、その分の油脂を新たに補充すること。

③ 揚げ処理中の油脂が、発煙、いわゆるカニ泡、粘性等の状態から判断して、次のア～ウに該当するにいたり、明らかに劣化が認められる場合には、その全てを新しい油脂と交換すること。

ア) 発煙点が170度未満となったもの

イ) 酸価が2.5を超えたもの

ウ) カルボニル価が50を超えたもの

④ 揚げ処理に使用した油脂（再使用するものに限る。）は、必ず速やかにろ過する等により揚げかす等の浮遊物及び沈澱物を除去した後、放冷すること。

## 5.3 揚げかまぼこ類の認証基準作成準則

これはミ＝JASとよばれるものである。これによると、機械器具については、油揚げ装置の条件として、「十分に加熱、殺菌のできるものであって、隔測温度計等を備えており、適切な温度管理ができるものであること」と記され

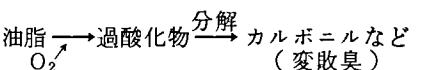
ており、製造管理については、油揚げの工程において、以下の管理基準が記されている。

(1) 加熱が均一に行われ、かつ、殺菌が十分に行なわれるよう温度及び時間を適性に管理すること。

(2) 揚げ油については酸価を3以下となるよう適正に管理する。ただし施設のない場合は分析機関に依頼する。

## 6. フライ食品の劣化の防止

油脂の酸化反応については、既に種々述べたように極めて多くの知見が得られており、自動酸化のメカニズムについては明確な解答が与えられている。それを極めて簡略化して模式的に表わすと次のようになる。



油脂の酸化防止にあたっては、上の式において、

i) 油脂としてなるべく酸化されにくいものを選ぶ。

ii) 酸素供給を少なくする。

iii) 酸化反応をなるべく遅くする。

などの方策が考えられる。酸化防止については既に多くの報告や特許があるが、ここでは上記の見方で、それらを紹介する。

### 6.1 使用する油脂の選択

油脂系食品の保存にあたって、その保存性を大きく支配するものは、ここに使用される油脂の性状である。フライ食品のように製造時に高温加熱工程がいるものは、酸化防止剤の効力は一般に期待できないので、特に油脂固有の保存性の検討が必要である。

保存性を必要とする油脂系食品の製造には、保存安定性の良好な油脂を使用する必要があり、酸化に対して不安定な大豆油やサフラワー油および、これらの油が配合してある調合油は、保存性を要する油脂系食品の製造には向いていない。

保存安定性の要求される食品用として、特に揚物用としてはオレイン酸含量の多いものが適当とされる。天然のものとしてはハイオレイックサフラワー油と呼ばれる品種改良されたサフ

ラワー油が生産されるようになっている。この油の脂肪酸組成はオリーブ油によく似ていて、オレイン酸含量は約80%である。通常、使用されるのは、リノール酸、オレイン酸を主体とするコーン油、綿実油、米油などである。

湯木氏は米国のスナック食品の油脂を分析して、小地域をうけもつ工場ではコーン油または綿実油を使用し、長いシェルフライフの要求される場合はオレイン酸を主体とする高安定性液状油を使用すると推定しているが、一つの傾向を示しているように思われる。

フライ食品の保存性には、上記のように、フライ油の脂肪酸組成の影響が大きいが、それだけでなく、フライ油の劣化の程度に関する配慮も必要である。

フライに使用する油が劣化しているとフライ製品の風味および酸化安定性を著しく悪くするので、さし油や新油との交換を行なう必要がある。フライの場合のさし油の程度や新油との交換の割合を示すのに、脂肪回転速度(fat turnover rate)とか、新油効率という言葉が使われる。

脂肪回転速度とは、揚種に吸収されて減少する油を新鮮な油によって補給するとき、揚鍋の油が新鮮な油によって完全に更新されるに要する日数または時間をいう。Vernonによると、脂肪回転速度の表わし方は次のようにある。400ポンドの油の入る揚鍋で1日(8時間)に1,600ダースのドーナツを揚げると、1ダースのドーナツが4オンスの油を吸収するので1日に400ポンドの新鮮な油を補給することになる。このときの脂肪回転速度は、“1 to 1”または“8時間に1回転”である。仮に、1日に800ダースのドーナツを揚げれば、1日に200ポンドの新鮮な油を補給することになるので、脂肪回転速度は、“1 to 2”または“16時間に1回転”である。また、単位時間当たりに新しく補給する油の、揚鍋の油に対する割合を新油添加率と称して脂肪の回転速度を表現することも行なわれている。これによると前記の場合は、それぞれ新油添加率12.5%/h、6.25%/hとなる。

揚物の条件にもよるが、脂肪回転速度が“1 to 1”または“8時間に1回転”以上(新油添

加率 12.5%/h 以上)であれば非常に良い回転といわれ、揚油の変質は非常に少さい。たとえば、即席ラーメン、小麦粉あられなどは脂肪の回転の良いフライ食品であり新油添加率は 10~25%/h であって揚油の変質は少さい。

一方、とうふ油揚げ、さつまあげなどは脂肪の回転が悪く、新油添加率は 1.5~7%/h であって、フライ油の変質が大きい。

## 6.2 酸素の遮断

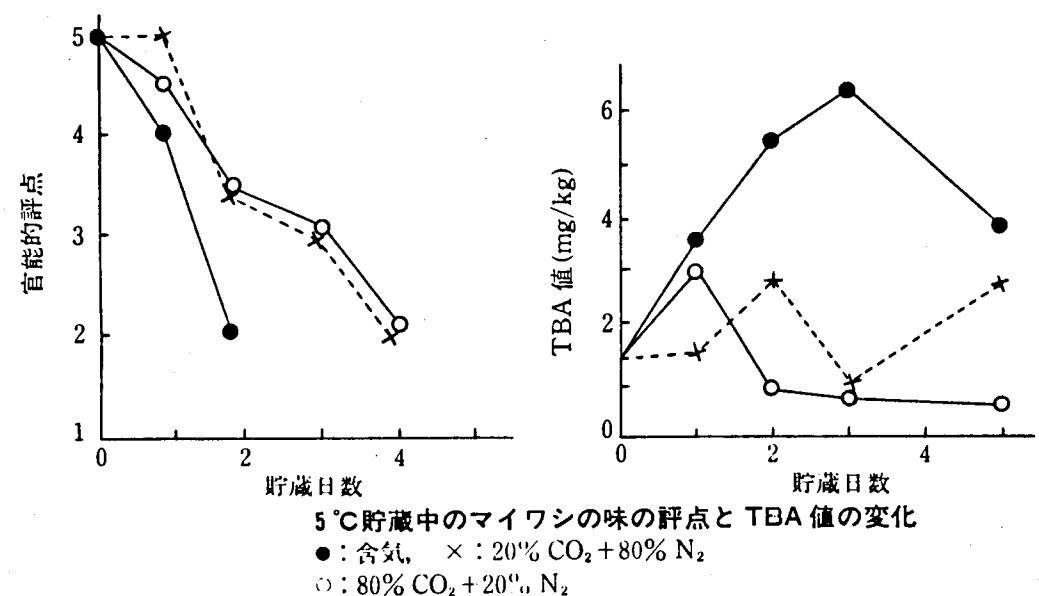
油脂は酸素があると酸化されて種々の問題を生ずるが、酸素がなければ酸化を主体とする変質を起こさない。食品が酸素と遮断されていれば、すべての問題が解決する。そこで行なわれているのが真空包装あるいはチッ素充填である。現在、チッ素充填包装は花がつお、お茶、粉乳、バウムクーヘンなど比較的高価な食品について行なわれている。

水産物の関係でも、冷蔵鮮魚介類やその加工品の保存性を一段と向上させる補助的な方法として、ガス制御貯蔵あるいはガス置換包装などとよばれる貯蔵技術が注目されている。これは密封容器内の気相を  $\text{CO}_2$  や  $\text{N}_2$  ガスで置換して食品を保存(低温貯蔵)するもので、微生物の増殖抑制だけでなく、同時に油脂の酸化抑制、肉色の保持にも有効な貯蔵法である。気相の調整方法の違いなどにより、CA 貯蔵 (controlled

atmosphere storage, 貯蔵中も気相を調整)、MA 貯蔵 (modified atmosphere storage, 気相調整は封入時のみ)、加圧貯蔵(仮称、hyperbaric storage)、減圧貯蔵(仮称、hypobaric storage)などに分けられる。<sup>11)</sup> これらのうち水産物については、MA 貯蔵が最も一般的な方法と考えられる。なお、脱酸素剤や各種のガス置換剤による方法も MA 貯蔵の簡便法と考えることができる。

図-11 はマイワシ(粗脂肪 3.4%)を  $\text{CO}_2$  および  $\text{N}_2$  の混合気で MA 貯蔵(5°C)した際の味の官能評価と TBA 値について示したものである。味の官能評価は含気区では貯蔵 1.5 日後に評点 3(刺身としてはやや劣化)に低下したのに対し、MA 区ではさらに 1.5 日味の低下を遅延することができた。この傾向は TBA 値の変化傾向とも一致し、味の低下に油脂酸化が関与していることを裏付けている。なお、高濃度の  $\text{CO}_2$  は魚肉中に溶け込んで苦味を生じるので、酸化防止を目的とする場合には  $\text{N}_2$  のみか、または  $\text{CO}_2$  濃度を 20~40% に減らした混合気が用いられる。<sup>11)</sup>

魚の干物は脂質酸化しやすいため、品質保持の面でその酸化防止が重要視されている。5°C 貯蔵でマジ開き干しについて MA 貯蔵の効果が調べられているが、POV の増加は、空気中



では 8 日程度で 150 に達しているのに対し、 $\text{N}_2 \text{CO}_2$ 、脱酸素剤封入のいずれの場合も顕著に抑制されている。<sup>11)</sup>

マグロなどの肉はその赤色が珍重され、その肉色の保持のために種々の対策が行なわれている。MA 貯蔵もその一つである。 $\text{N}_2$  置換法は四国地方を中心に、養殖ハマチフィレーなどの低温流通に一部実用化されている。<sup>11)</sup>

冷凍食品の場合のように、酸化の心配が比較的少ないものでは、MA 貯蔵の必要は少なく、現実にも行なわれていないようである。しかし、多脂魚関連のものでは、冷凍と MA 貯蔵を併用すれば、保存中の酸化の心配は全くなくなると考えられる。

## 6.3 保存条件への配慮

油脂の酸化は温度の上昇で著しく促進され、酸化の速度は 10°C で 2 倍になる。夏季の簡易な倉庫では、室温が 45°C を越すことも少なくない。このような場所に長期間保存しないように注意が必要である。

いずれにしても、油脂系食品は高温や光線にさらされることは避け、保管条件を適当なものとすること、例えば、なるべく温度の低いところに置く、なるべく光が当らないようにするなどの極めて常識的なことが、油脂系食品の保存性を高める一番適切で、すぐに実施できる方法である。

冷凍食品も正常に保管されていれば問題はないが、停電等による庫内温度の上昇などについては充分な対策が必要である。

## 6.4 油脂系食品の劣化と流通機構

油脂系食品は保存条件によって保存期間が左右されるが、いずれにしても油脂は保存中しだいに劣化することは避けられない。したがって、油脂系食品は保存条件に多くの考慮を払うとともに保存する期間をなるべく短くすることが望ましい。

油脂系食品では販売政策上、理論的には好ましくないことも多く行なわれている。例えば、油脂系食品は光線があたると劣化が促進されることはよく知られているにもかかわらず、一般には中身が見えることを目的として透光性的包材がよく使われている。中が見えないと商

品が売れないというケースが少くないからである。米国ではこの点、色彩が鮮やかな包材を使うことによって、透明性の問題をうまくカバーしているように思われた。

油脂系食品は一般に実用品であって、特に化粧品のように包装をデラックスにして販売を促進するという性格のものではない。この場合、包装は要するに食品をメーカーから消費者に届ける間のコンテナーにすぎないと考えるべきであろう。保存期間を 1 年あるいは 2 年と設定して、そのために耐久性のある油脂を選び、高価な包材を使用するよりも、包装はなるべく簡素にして、数ヶ月以内に商品が消費されるように、よく売れる商品をつくる努力のほうが効率的と考えられる。

冷凍フライ製品の流通に当っても、上記のことはすべてあてはまる。現実的には、デポ、あるいはスーパーマーケットなどにおいて、いわゆる“先入れ、先出し”を励行することが必要であり、また、消費者においても、必要な量だけ買い、なるべく早く消費することが望まれる。

本稿は第 29 回油化学討論会(仙台)において特別講演として「食用油脂の劣化とその防止」の表題で講演したもの、および日本冷凍食品検査協会の研修会で「フライ食品の劣化と防止」の表題で講演した原稿に加筆してまとめたものである。同じ時期に日本冷凍協会からも全く同一の表題<sup>12)</sup>で原稿を依頼されたので、内容が似通ったものになってしまった点、ご了承いただきたい。

## 文 献

- 1) 高橋雅弘編、冷凍食品の種類、P 58 (1982) 幸書房
- 2) 熊谷義光、冷凍食品の製造、P 151(1974) 食品と科学社
- 3) 太田静行、湯木悦二、フライ食品の理論と実際(1989) 幸書房
- 4) 太田静行、油脂食品の劣化とその防止 (1980) 幸書房
- 5) 佃信夫、マイワシ脂質の冷凍貯蔵における変化、東海水研報、No. 94, 51 (1978)

- 6) 豊水正道、高間浩蔵、魚類の脂質、加水分解、酸化、油焼け、日本水産学会編  
魚の品質(水産学シリーズNo.4) P 130  
(1974)
- 7) 河内正通、脂質: 日本水産学会編、多獲性赤身魚の有効利用(水産学シリーズNo.35)  
P 45 (1981)
- 8) 副島 嶽、浜田紀子、赤沢治夫、日下兵爾、  
太田静行、冷凍油ちょう魚フライの保存性  
について、調理科学、13、233 (1980)
- 9) 中島久夫、野崎 恒、小山謹一、日下兵爾、  
太田静行、イワシポーションの保存とフライ  
に関する若干の検討、日食工誌、28, 376  
(1981)
- 10) 太田静行、さつまあげフライ油の後始末と  
使用限界、水産ねり製品技術研究会誌、  
15,(12) 545 (1990)
- 11) 藤井建夫、ガス置換包装による水産物の貯  
蔵、食品と技術、No. 176, 3 (1991-3)
- 12) 太田静行、冷凍フライ食品の劣化とその防  
止、冷凍、66,(3) 70 (1991)