



生活衛生ニュース

July 2015
Vol. 2 / No.7(通巻19号)

発行：(株) 静環検査センター
静岡県藤枝市高柳2310番地 tel.054-634-1000 fax.054-634-1010

油脂の劣化と健康影響

1. 油脂の劣化とは

油脂は味覚的にも栄養的にも食生活には欠かすことのできない重要な食品素材の一つです。しかし、油脂を多く含む食品を不適切な条件下に放置すると、不快な臭いを発するとともに味も劣化し、商品価値の低下を招きます。この状況が進行した食品では健康被害を及ぼすことさえあります。

油脂の劣化は加水分解、酸化、分解、重合などの様々な酸化経路を経て、過酸化物質ばかりでなくアルデヒド、カルボン酸、ケトン体、重合体等の酸化生成物を生じます。この劣化の評価は過酸化物質価、酸価、カルボニル価などによって行われます。

なお、油脂の酸化的劣化の現象は、「変敗」或いは「酸敗」とも言われます。

2. 酸化促進の要因とその対策

油脂の酸化は、「酸素」の他、「温度」「光」「水分」「金属イオン」或いは「微生物」などの外的要因の影響を受けて促進されます¹⁾。そのうち酸素は最大要因で、空気中の酸素濃度でも十分に酸化は進行します。そのため酸素透過性の低い包装資材を使用するとともに食品中の酸素を除去する必要があるため、真空、窒素置換、脱酸素剤封入等の包装が施されます。なお、酸素による劣化は0℃以下でも起こり、表面積の大きい場合にはその影響は大きく、冷凍食品の「油焼け」はその例です。

次に、温度が高いほど酸化が促進されることが知られています。そのため製造工程における加熱温度とその時間の管理²⁾には十分に注意しなければなりません(表1)。更に、太陽光ばかりか蛍光灯などの光による影響を完全に遮断するためには、アルミ箔等の遮光包装の利用

が効果的です。

その他、製品中の水分、また食材・水中の金属イオン含有量についても定期的に検査し、その管理により劣化要因の削減に努めることが求められます。

表1 加熱時間の過酸化物質価への影響²⁾

加熱時間	トウモロコシ油	大豆油
加熱前	1.3	4.3
6時間	80.8	14.4
10時間	275.5	81.0
14時間	560.2	141.8

※加熱温度:99℃

3. 油脂性食品に係る規格基準等

油脂含量の多い食品は油脂の劣化を招きやすいため、表2に示すように食品衛生法で成分規格等が設けられています。

また、賞味期限を設定する際には、経験則に頼ることなく、食品(油脂)の劣化の指標として過酸化物質価や酸価などを検査し、その科学的根拠に基づくことが求められています。

4. 劣化油脂による健康被害

劣化油脂による食中毒は嘔吐、腹痛、下痢などの症状を呈しますが、その原因は過酸化物質だけでなく、劣化の過程で生成する二次生成物による影響が大きいと考えられています¹⁾。

過去、即席めんやクッキー等による食中毒が発生しましたが、その起因食品の過酸化物質価は即席めんでは568~805、クッキーでは290で、またこれらの酸価はそれぞれ28.8、23.3であったと報告¹⁾されています。油脂の劣化した食品では色調の変化や鼻を突くような独特な変敗臭がしますので、官能的に確認が可能な場合もあります。

なお、酸化で生成した過酸化物質は安定なものではないため、加熱した油脂あるいは変質程度の進んだ油脂の場合でも、その過酸化物質価が低いこともあります。この場合には生成した有害物質による影響も考えられますので注意が必要です。(文責：山本 政利)

(参考資料)

- 1) 日本食品衛生学会編：食品安全の事典、p.23 (2009)
- 2) 日本薬学会編：衛生試験法・注解 p.225(2015)

表2 食品の規格基準等

食品の種類	規格基準等の内容	根拠法令等
即席めん類	<ul style="list-style-type: none"> 成分規格：含有油脂の酸価3以下、または過酸化物質価30以下 保存基準：直射日光を避けて保存 	食品衛生法
油脂処理した菓子	<ul style="list-style-type: none"> 製品中油脂の酸価が3を超え、かつ過酸化物質価が30を超えないこと 製品中油脂の酸価が5を超え、又は過酸化物質価が50を超えないこと 	指導要領(昭和52年、環食第248号)
弁当及び惣菜	<ul style="list-style-type: none"> 原材料の油脂：過酸化物質価10以下、酸価1以下 	衛生規範(昭和54年、環食第161号)

トマトの異臭味は農薬の分解物だった

農薬が食品中に残留し、人の健康に害を及ぼすことのないよう、厚生労働省は食品衛生法で食品中の残留基準を設定しています。一方、農林水産省は、農作物の生産者に対し、農薬取締法により適用作物、散布時期、回数、濃度などの使用基準を設け規制しています。

カルキ臭のトマト

昭和 55 年の春先に、複数の消費者から「買ったトマトにカルキ臭・消毒臭のするものがあるが食べられるか？」と相談がありました。そのトマトを調査したところ、異臭味は農薬であるプロチオホス (prothiofos) の分解物と確認されました。これに類似した異臭味の苦情相談は、30 余年過ぎた今日でも散見されます。

プロチオホスは有機リン系殺虫剤で、キャベツ、みかん等を適用作物とする残効性の高い農薬として昭和 51 年 4 月に販売開始されたものです。

当時の調査¹⁾では、トマトの残留農薬検査を実施したところ、有機リン系物質を確認できましたが、高度な分析機器のない時代でしたので、その物質の特定までには至りませんでした。

当初、生産者は当該農薬の使用を否定しましたが、生産現場を調査したところ、納屋にプロチオホス乳剤が確認され、さらに、キャベツの散布に使用したプロチオホス残液をトマトに散布したことも認めました。この農薬はキャベツには適用可能でしたが、トマトには適用外でした。

異臭味の原因は

プロチオホスの化学構造を図 (a) に示しましたが、その構造の一部に 2, 4-ジクロロフェノール (2,4-DCP) があります。そこで、このトマトを分析したところ、微量の 2,4-DCP が検出され、これが異臭味の原因物質であると推測されました。また、異臭味が

トマトの蒂 (ヘタ) の窪み周辺に強く感じられましたが、それは、窪みに溜まったプロチオホスが分解し、その分解物の 2,4-DCP によって異臭味が呈されたものと推測されました。

2,4-DCP とは

2,4-DCP はフェノールの 2 位 (オルト位) に塩素を有するため、その認知域値 (※注) はクロロフェノール類の中でも特に低いとされています。そのため、極微量 (ppb レベル) でも存在すると、毒性は低いものの不快感を与えることが知られています。

なお、2,4-DCP をはじめとしたクロロフェノール類は、飲用水に特異的な臭いを与えるとの観点から、水道法でも規制 (水質基準; 0.005mg/L 以下) されています。

苦情のあったトマトは、冬期に温室で栽培され、プロチオホス散布 100 日目に収穫されたものでしたが、これからプロチオホス 4ppb 及び 2,4-DCP 40ppb がそれぞれ検出されました。

また、トマト栽培の再現実験で、プロチオホス及び 2,4-DCP の残留量は温室栽培 (冬季) の方が露地栽培 (夏季) に比べ、10 倍程度高いことが確認されました。このことは、異臭味の苦情発生が春先に集中していたことを裏付けていました。

類似した異臭味事例

類似したトマトの苦情事例として、有機リン系殺菌剤であるトルクロホスメチル (TLCM; 図 (b)) に起因するものが報告されています。

TLCM のトマト栽培での適用方法は、は種時の土壌灌注、土壌混和、又は種子粉衣ですが、調査の結果、生産者は適用外の生育期のトマトに TLCM を散布しておりました。また、当該トマトから TLCM 及びその分解物である 2,6-ジクロロ-p-クレゾール (2,6-DCPC) が検出されました。これらのことから、異臭味は 2,6-DCPC に起因するものであったと報告されています²⁾。

なお、この 2,6-DCPC は、2,4-DCP と同様に 2 位に塩素を有する化学構造をしています。

※注：認知域値：どのような「におい」であるか識別可能な最低濃度。

(文責：山本 政利)

(参考資料)

- 1) 静岡県衛生環境センター報告、27、63-66 (1984)
- 2) 食衛誌、38(5)、323-238(1997)

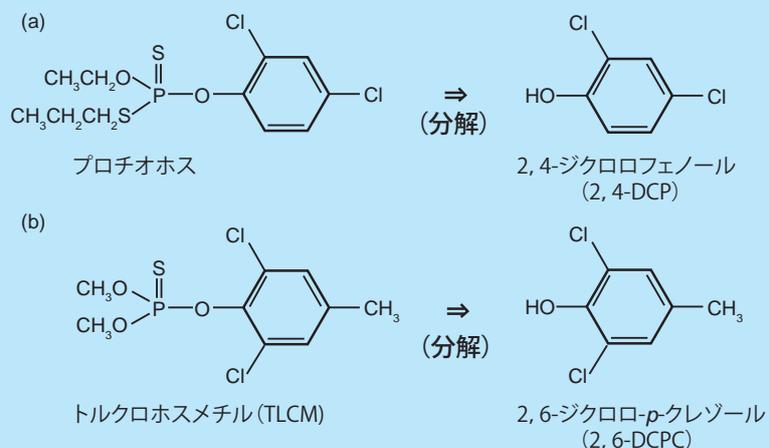


図 異臭味を呈する有機リン農薬の分解物

お問い合わせ

TEL 054-634-1000 FAX 054-634-1010
http://www.seikankensa.co.jp

最新の分析機器と高精度な技術で暮らしの安心、安全をサポートする

株式会社 静環検査センター

静岡県藤枝市高柳2310番地