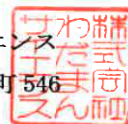


2020 年 7 月

御取引先様各位

株式会社わだまんサイエンス

本社：〒604-0845 京都市中京区烏丸御池上る二条殿町 546



リグナンリッチ黒ごま油中にカプセル内のモヤ状の物質の確認について

前略

平素よりリグナンリッチ黒胡麻油をご利用頂きありがとうございます。

以前より、リグナン胡麻油中の白濁、沈殿、またオリが発生することがあり、その原因はリグナン類に起因している点、ご説明をしてきました。

また、モヤ状のものが原料中のリン脂質に由来することでもありますので、実際の 2014 年の実例をもとに、日本食品分析センターの検査結果を御提示させていただきます。

1：検体①調査依頼品カプセルロット 20183

②C 保存サンプル（カプセルメーカーの保存ロット）ロット 20183

※原料は弊社製造ロット 2012.8.9 太田油脂(株)製造の「リグナンリッチ黒ごま油」を使用しております。

2：分析、同定方法および分析機関

① 外観および顕微鏡観察

② 赤外吸収スペクトルの測定

③ エネルギー分散型 X 線分析法による元素の定性試験を一般財団法人 日本食品分析センターにて測定致しました。

※上記の方法については、以前油中の結晶物および種子と思われる物質の定性にも実施した経緯があるため、今回もこの方法をとらせて頂きました。

※試験成績書 NO：10096938001-01、2080609993-001

3：結果

別紙成績書 NO：14078079001 の報告書のとおり、胡麻種子由来のレシチンということが確認されました。

4：モヤ状の物質の発生、混入原因

胡麻の搾油工程では、胡麻種皮および油脂由来以外の物質を除去するため、焙煎、圧搾、脱ガム、洗浄、静置濾過、充填という工程をとります。（別紙油脂の搾油工程参照）

精製油の場合は、製造工程において、脱ガム工程で残存したレシチンは、次工程の脱酸工程で、除去されます。その後、脱色・脱臭工程を経て、残存レシチンは最終製品中には、品質に影響を及ぼす量の残存はしないとされています。（別紙参照下さい）

リグナンリッチ黒胡麻油の場合は、その特徴的な成分リグナン、(セサミン等)を脱ガム、脱臭、洗

浄工程で失なわれないよう、脱臭工程をとらず、種皮を圧搾法にて搾油し、脱ガム工程、洗浄工程においてもその成分の保持を目的とした製法にて製造しております。

そのため、胡麻種子由来のレシチン、場合によってはガム質が残存し、製造時は懸濁、浮遊している物質が経時ともに、今回の物質のようにモヤ状の物質となり、浮遊することが予想されます。

(株)和田萬商店、太田油脂(株)の見解では、精製しない「ごま油」の一般的な特性とのことです。

現在も、リグナン類の保持と浮遊懸濁物をできる限り除去すべく静置と濾過の調整により製造をしております。

そのため、完全にガム質およびレシチン類を除去してしまうことは、リグナン類の低下につながるため現行の製造方法を継続させて頂く予定であります。

但し、レシチン（リン脂質）については、分析センターのコメントにもあるように、胡麻種子由来物質であり、食用としても全く問題がない物質です。

経時とともに、仮に今後もモヤ状の物質が発生した場合についても、未精製ごま油の特性である点、また食しても健康上問題ない点を御理解を頂き、末端のお客様にご説明を頂きたく御願ひする次第です。

原料の品質については、今後も留意していく所存ですが、今後ともお気づきの点については、御指摘、ご鞭撻を賜りたく御願ひ致します。

※参考資料：「油脂・脂質の基礎と応用」(社)日本油化学会より

異物検査

1 依頼者

株式会社 わだまんサイエンス

2 検 体

- 1) I調査依頼品カプセル ロット 20183
- 2) C保存サンプル(カプセル) ロット 20183

3 試験目的

検体1)及び2)のカプセル内の油に見られる浮遊物が何であることを調べる。

4 試験概要

- 1) 外観及び顕微鏡観察
- 2) 赤外吸収スペクトルの測定
- 3) エネルギー分散型X線分析法による元素の定性試験

5 試験結果及び考察

1) 外観及び顕微鏡観察

検体1)及び2)の浮遊物はいずれも褐色でもや状の物質であった(写真-1~4)。また、顕微鏡観察の結果、いずれにも何であるかを特定できる特徴的な形状は認められなかった(写真-5及び6)。

2) 赤外吸収スペクトルの測定

検体1)及び2)の浮遊物はいずれも崩れやすいものであったため、油ごと採取したのについて赤外吸収スペクトルを測定した(図-1及び2)。そのため、浮遊物のスペクトルからカプセル内の油のスペクトルを差し引く処理を行った(図-3~5)。得られた差スペクトルの全体的な吸収パターンはいずれもレシチンのスペクトルと類似性が認められた(図-6)。

3) エネルギー分散型X線分析法による元素の定性試験

レシチンはリン脂質であることから、リンの存在を確認するため元素の定性試験を行った。その結果、検体1)及び2)の浮遊物のいずれからもリンが検出された(図-7及び8)。なお、カプセル内の油からはリンは検出されなかった(図-9)。

以上の結果から、検体1)及び2)のカプセル内の油に見られる浮遊物はいずれも主な構成成分としてレシチン(リン脂質)を含有するものであると考えられた。

なお、レシチンは生体膜の構成成分として植物、動物に広く分布する物質であり、ごま油など植物油の製造時に植物から取り出した油に含まれる。



写真-1 検体1)の外観の一例(1目盛=1 mm)



写真-2 検体2)の外観の一例(1目盛=1 mm)

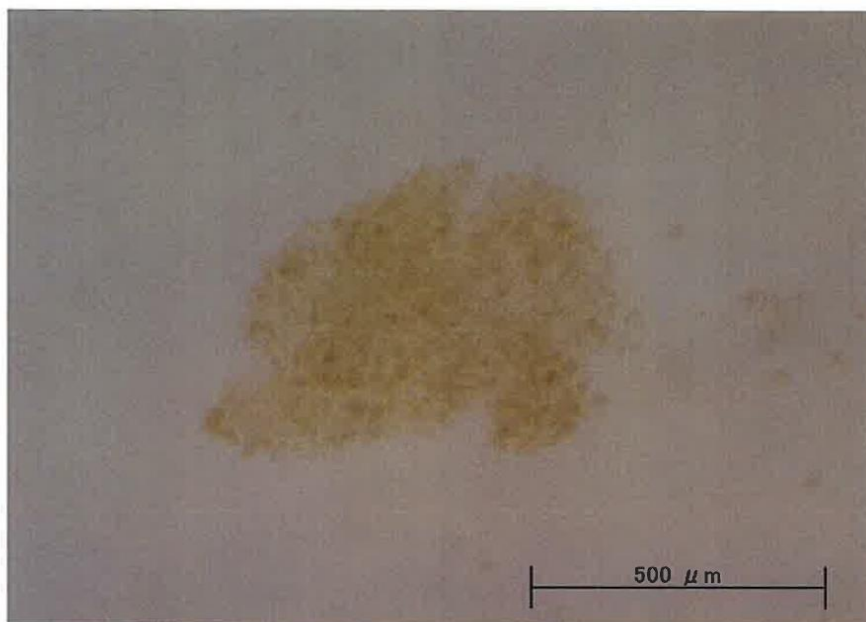


写真-3 検体1)の浮遊物の外観の一例

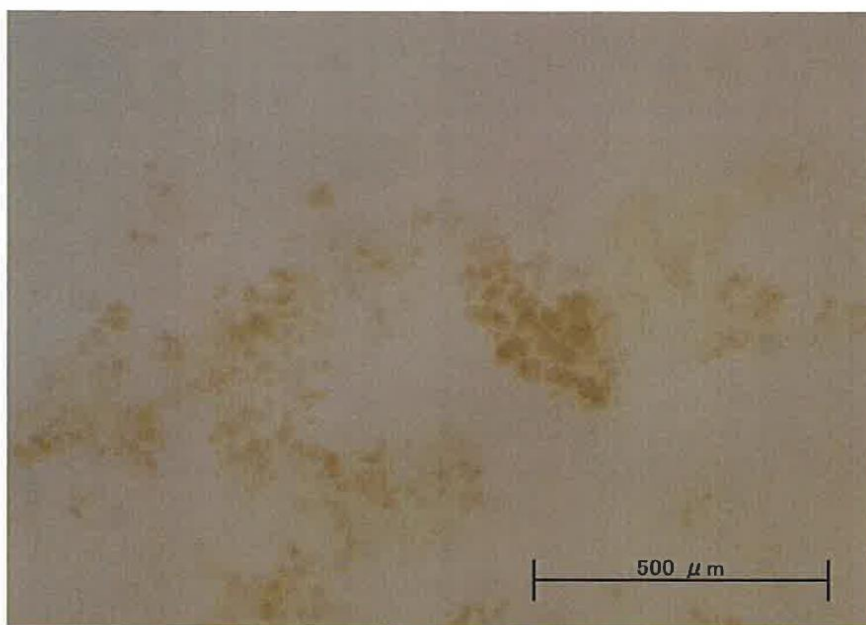


写真-4 検体2)の浮遊物の外観の一例

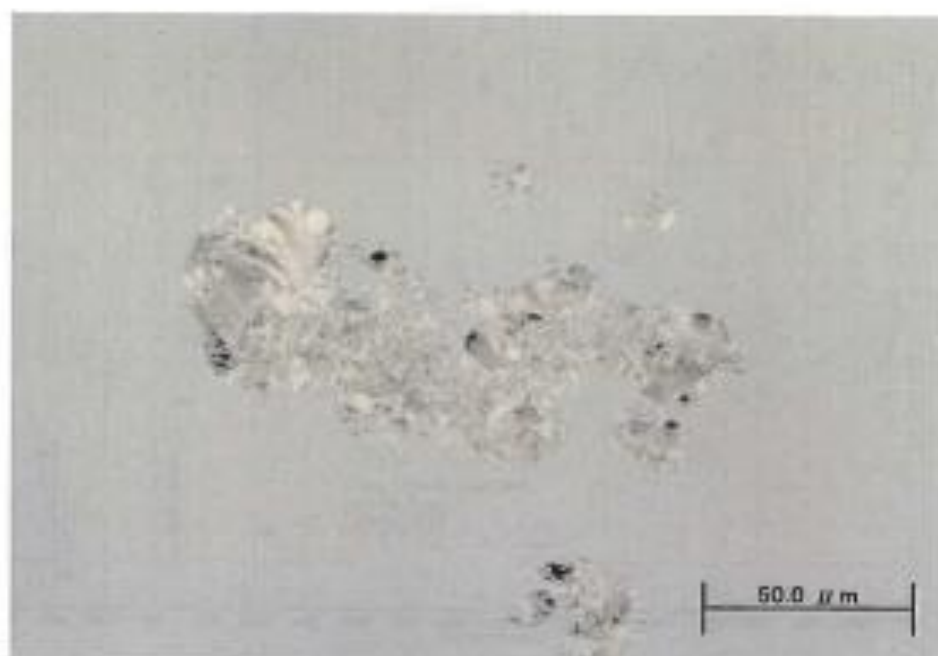


写真-5 検体1)の浮遊物の顕微鏡写真

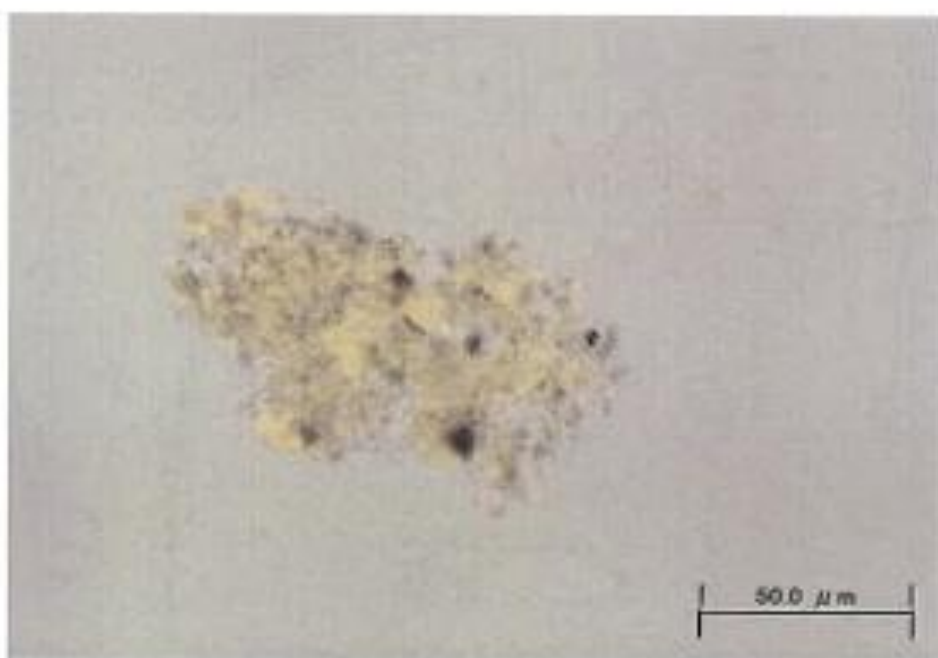


写真-6 検体2)の浮遊物の顕微鏡写真

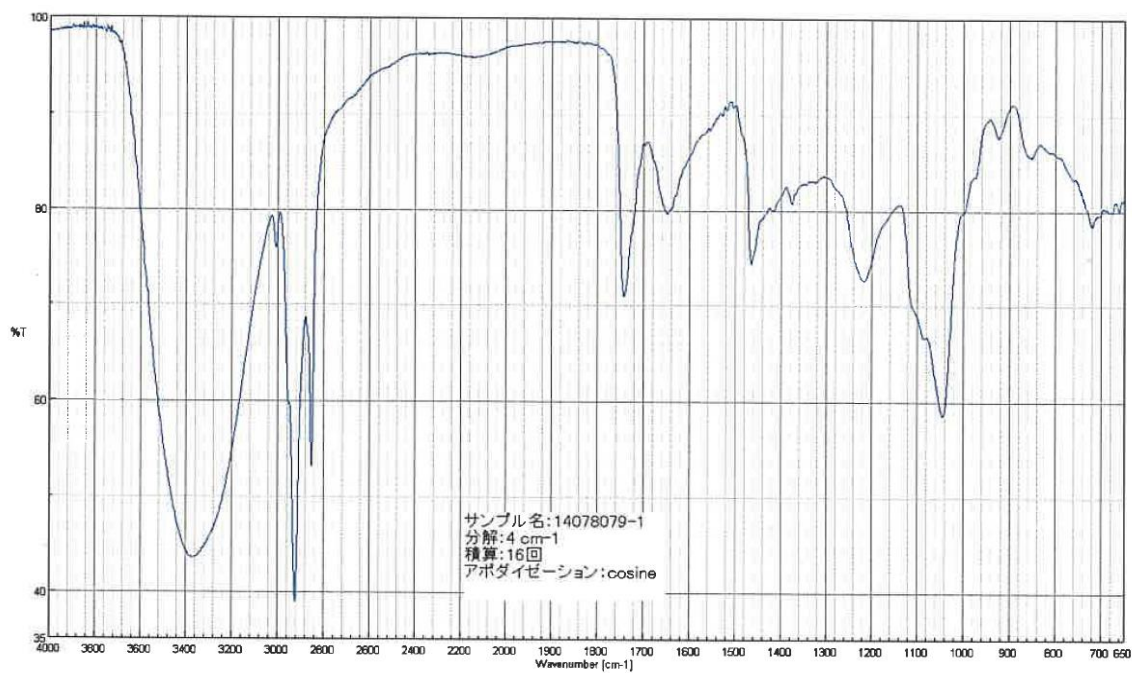


図-1 検体1)の浮遊物の赤外吸収スペクトル

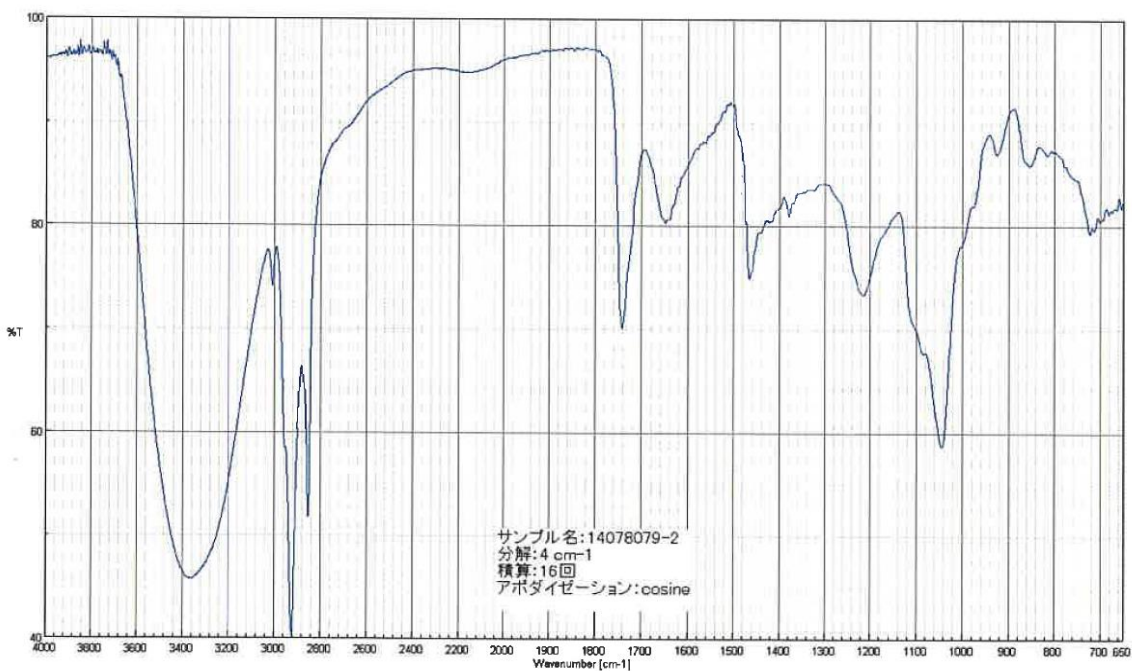


図-2 検体2)の浮遊物の赤外吸収スペクトル

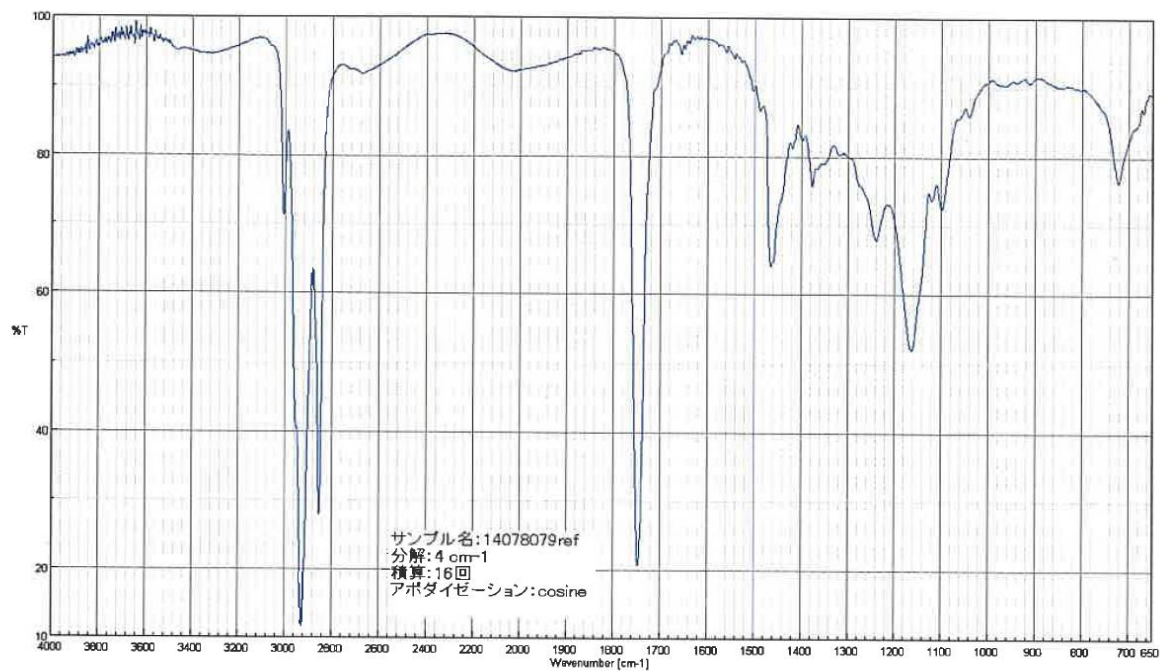


図-3 カプセル内の油の赤外吸収スペクトル

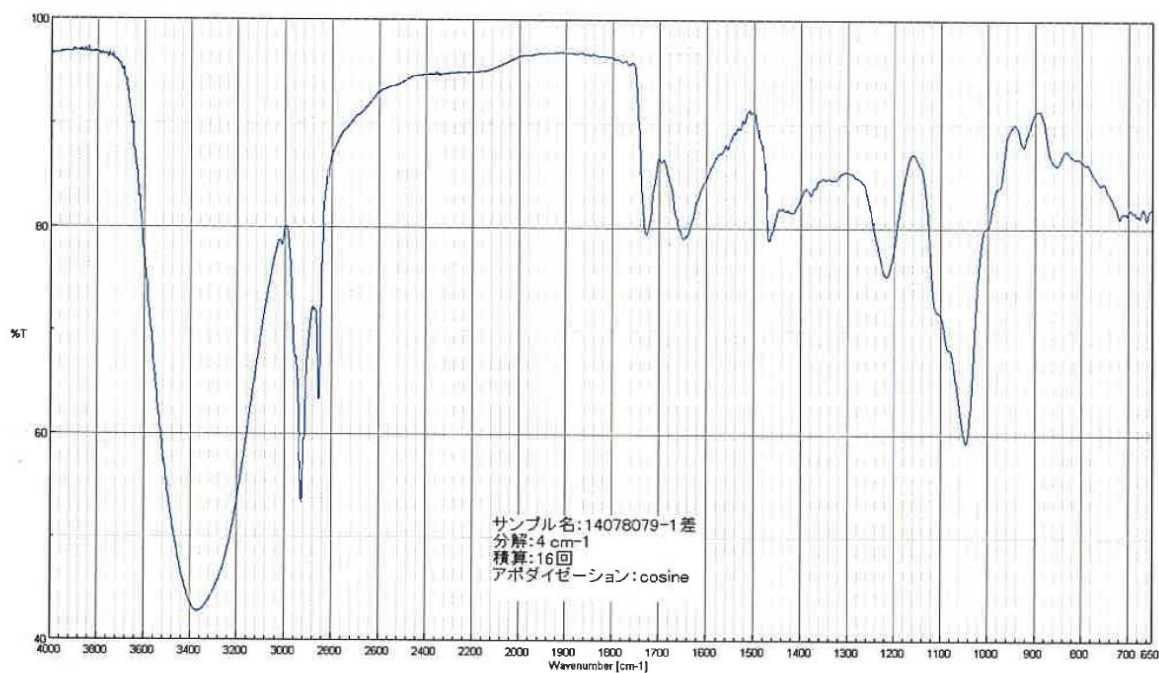


図-4 図-1及び図-3の差スペクトル

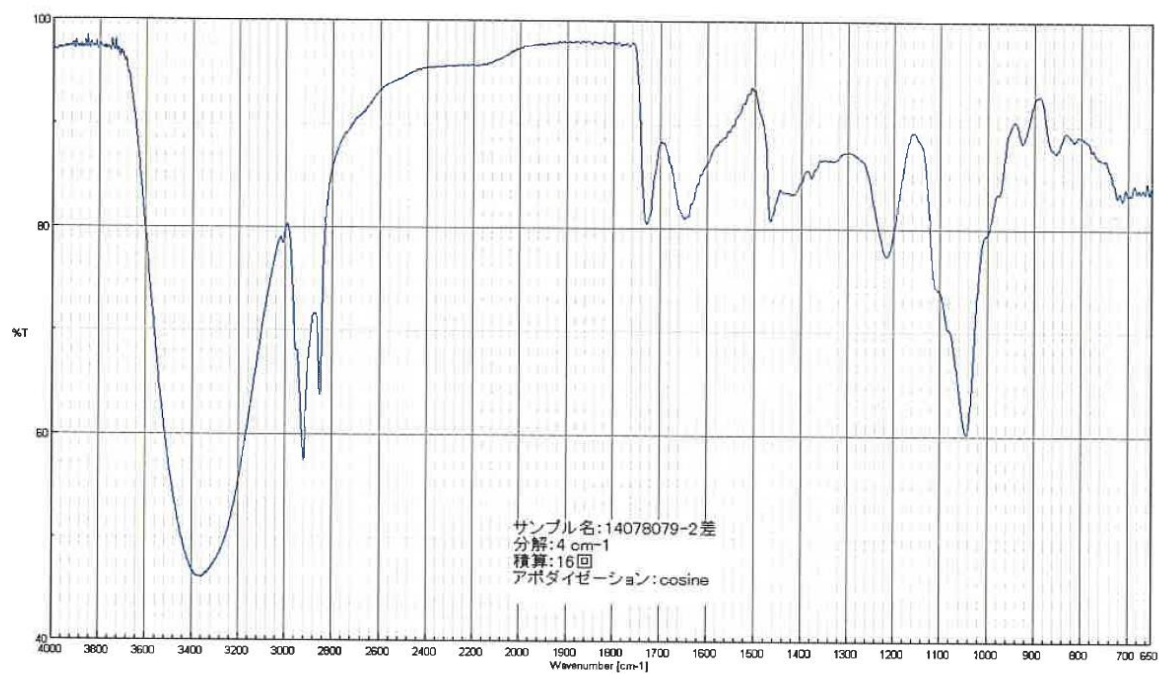


図-5 図-2及び図-3の差スペクトル

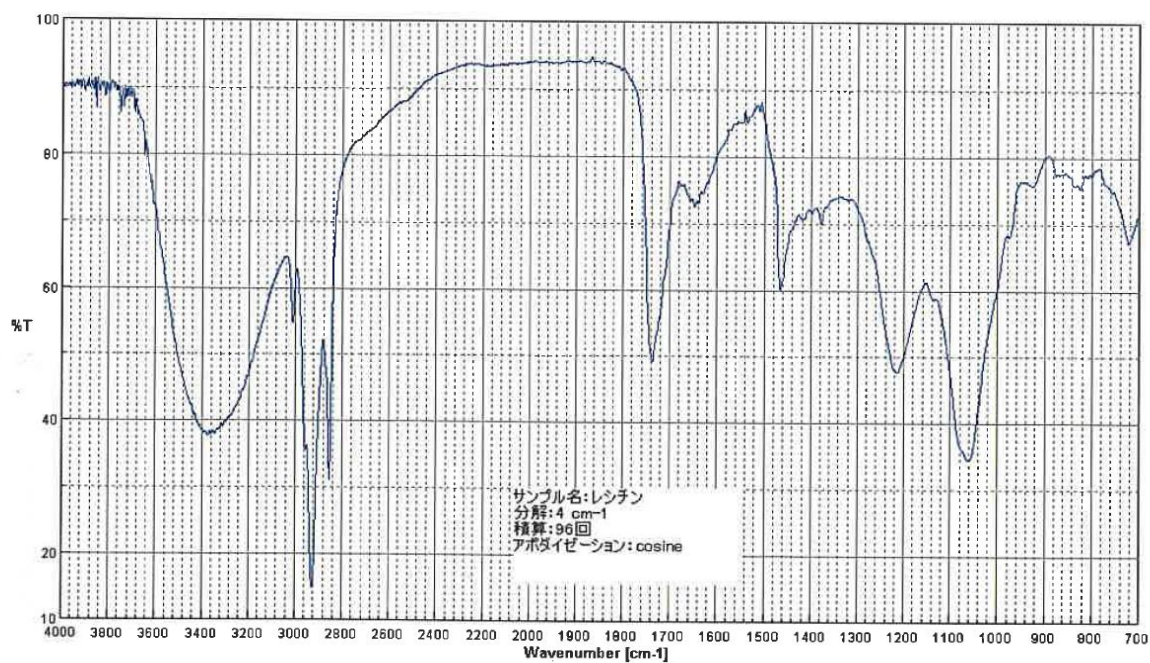


図-6 レシチンの赤外吸収スペクトルの一例

A: 14078079-1

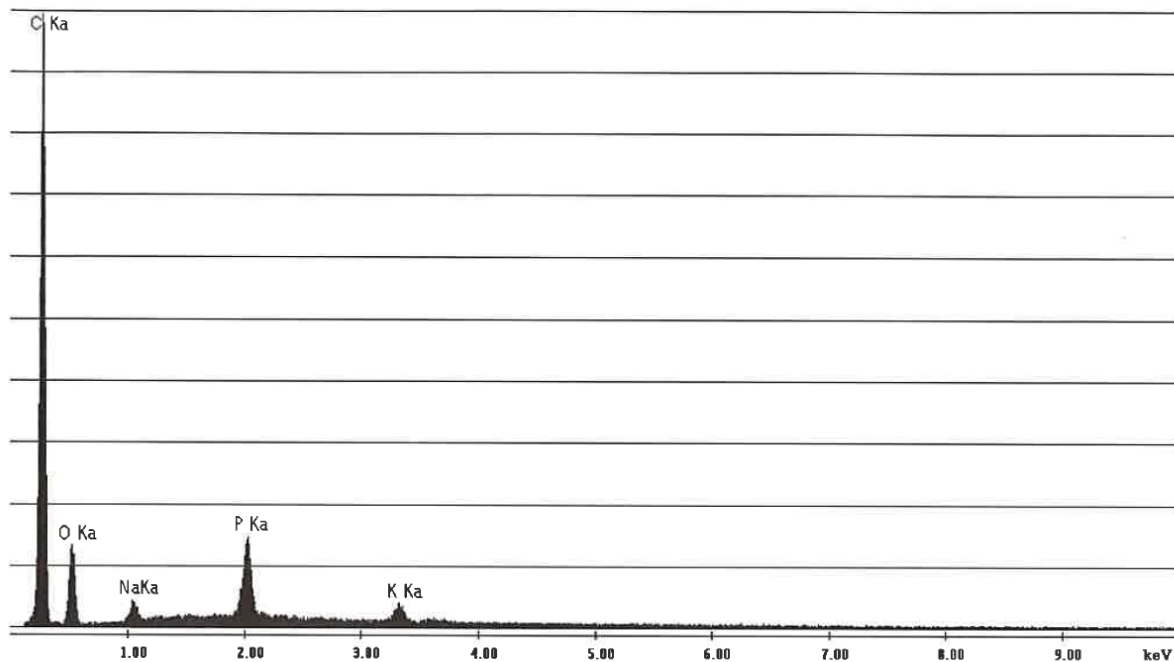


図-7 検体1)の浮遊物のX線エネルギースペクトル

A: 14078079-2

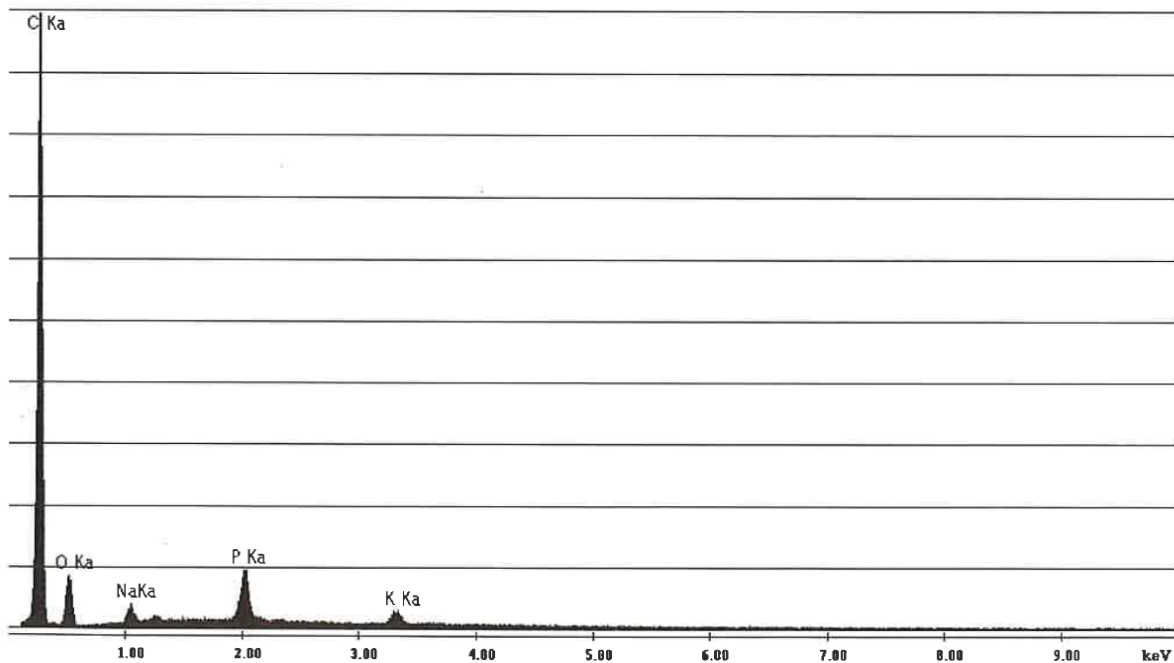


図-8 検体2)の浮遊物のX線エネルギースペクトル

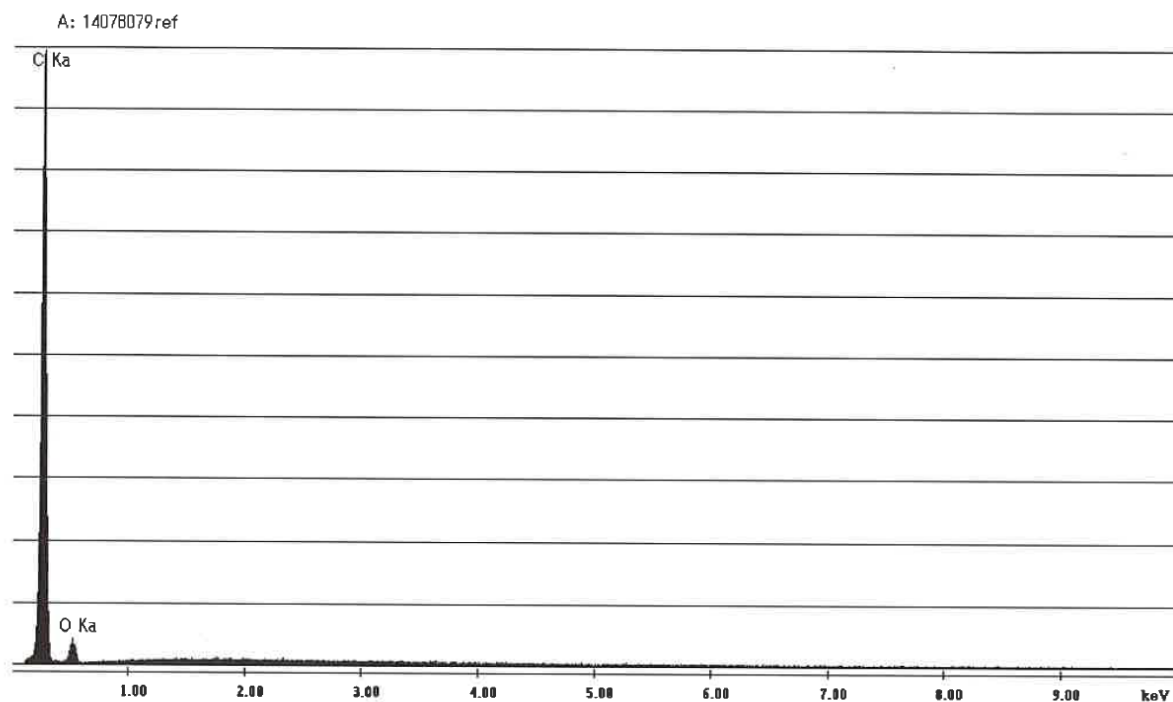


図-9 カプセル内の油のX線エネルギースペクトル

以 上

11.2.2 脱ガム工程

粗油中のリン脂質（レシチン等）、リボプロテイン、粘質物など水和すると膨張して水和ガムとして析出するものを除くことが、脱ガム工程の目的である。これらガム質は、0.03～3%程度、粗油中に含まれるが、油の濁り、沈殿を生じるばかりか、加熱による着色、風味劣化の原因になる。またフライ用途に使用した場合、泡立ちの原因にもなる。

さらに、水和したガム質は乳化を助ける効果があるため、次の脱酸工程で油とせっけんの分離を悪くし、精製ロスが増えるので、十分に除去しておく必要がある。ガム質の除去は、水和しコロイド状になって油から分離しやすい性質を利用する。

表 11.3 粗油中の成分と品質への影響

成分	品質への影響
油脂分解物	味・臭気・発煙
臭気成分	臭気
レシチン	フライ時の泡立ち、着色
色素	酸化促進・着色
微量金属	酸化促進・着色
ワックス分	冷却特性の悪化

実際の脱ガム工程では、水を加えて水和・沈殿させて除去する。大豆粗油中のリン脂質量は1～3%程度あり、75～80℃で水を1～3%添加して脱ガムを行う。水の代わりに蒸気でもよい。水分は、リン脂質の約75%が目安である。水が少ないと、ガムの残存が多くなり、多すぎると分離時に3層となり、ガム質の分離が困難になる。添加後、しばらくするとガム質が凝集するので、静置もしくは遠心分離機で除去する。分離温度は、50～70℃で行う。一般的には、水脱ガムし、乾燥させてタンクにて蓄えられる。この油を、原油と呼び、除去されたガム質が大豆レシチンの原料となる。

水を加えることでリン脂質が除去されるが、全てが除去されるわけではない。リン脂質の中には、水と水和し難いものも存在する。たとえば、主要なリン脂質で、ホスファチジルコリン（PC）、ホスファチジルイノシトール（PI）が水和し易いのに対して、ホスファチジルエタノールアミン（PE）やホスファチジン酸（PA）が溶け難い。特に、2価の金属と塩を形成しているときは、PA、PEは全く水に溶けない。そこで、酸を使用して、CaやMgと結合しているPA、PEを遊離させ、除去する。このとき鉄や銅などの微量金属も、同時に除去される。

油に対して、0.05～0.5%程度の酸を80℃前後で添加し、遠心分離でガム質を除去する。国内では、リン酸を使うのが一般的であるが、酢酸、クエン酸、シュウ酸

等の有機酸で除去することも可能である。

非水和性リン脂質は、PCやPEからホスホリパーゼDの作用により生成するPAが、主成分となる。PA含量は、大豆が収穫されてからの保管条件および採油における条件によって変化する。一般的には、早霜の害を受けた大豆や、収穫期の雨、輸送中に高温にさらされると、原油の非水和性リン脂質含量が高くなる。例えば、赤道を越えてくる南米産の大豆は北米産の大豆より、これらの成分が高い傾向にある。

11.2.3 ガムコンディショニング工程

非水和性リン脂質の脱ガムは、リン酸やクエン酸などを添加して、遠心分離等で除去するが、大豆やなたねの場合のように、水和脱ガムによってガム質自体が少なくなる場合などは、酸を添加した後で遠心分離せずに、アルカリを添加して脱酸工程を行い、石けん等を含むアルカリフーズとして除去されるのが一般的である。これがガムコンディショニングである。

例えば、70～90℃の粗油に対して約0.2%程度のリン酸を加えて、よく混合し、脱酸工程に移行する。

11.2.4 脱酸工程

日本において標準的な精製方法は、アルカリにより遊離脂肪酸を除去し、活性白土で脱色した後に、高温・高真空で水蒸気蒸留する脱臭工程を行う、アルカリリファイニング（ケミカルリファイニング）である。一方、アルカリによる脂肪酸除去の代わりに沸点差を利用して蒸留脱酸するのが、フィジカルリファイニング（スチームリファイニング）である。

a. アルカリ法による精製

脱酸工程は遊離脂肪酸を除去することが目的である。遊離脂肪酸は油溶性で水には溶けないが、強アルカリで石けんにすることで水溶性に変えることができる。また、この工程では、表 11.4 に示すとおり残存するリン脂質や金属塩、着色成分等も除去される。

表 11.4 大豆油精製工程における微量成分の変化

	遊離脂肪酸 (%)	リン (ppm)	金属 Fe (ppm)
原油	0.61	600	2.8
脱ガム油	0.31	58	2.1
脱酸油	0.05	13.1	0.2
脱臭油	0.02	0.16	0.2

葛田衛, New Food Ind., 23 (9), p.2 (1981)

代表的な、脱酸方法はガムコンディショニング後に、約10%の濃度のアルカリ水溶液を添加、接触させた後、

遠心分離機でアルカリフーツとしてせっけんを除去する方法である。アルカリフーツを除去した後は、温水でよく洗い、油中の石けんを極力除去して、乾燥する。

アルカリ添加量は、遊離脂肪酸の量によって決定される。酸価を測定して、遊離脂肪酸量を算出し、遊離脂肪酸を中和するのに必要なアルカリ量を求め、過剰量を考慮して決定する。アルカリが大過剰だと油脂がけん化分解し、余分な石けんができ、アルカリフーツの分離が悪くなり、収量の低下を招く。過剰量は、中和等量に対して最大 40 % 程度までである。

アルカリ脱酸の問題点は、前述のアルカリによるけん化分解と水洗にとともなる収量の低下である。また、遠心分離機を使用するのでかなりエネルギーコストも高い。それを回避する目的で、スウェーデンの Zenith 社でゼニスプロセスが開発されている。この方法は、1960 年からヨーロッパでなたねの脱酸に利用されている。中和ユニット中で、2 ~ 3 % 濃度の希アルカリ水溶液の中を直径 1 ~ 2 mm にした油滴を上昇させ、油滴界面において脱酸させる方法である。アルカリフーツは、アルカリ水溶液中に残り、中和ユニットの上部に脱酸油がたまる。この方法は、品質の良い原油である必要がある。酸価が低く、ガム質等が少ない原油に適用しているが、酸価が高い原油などは、乳化により分離ができない。

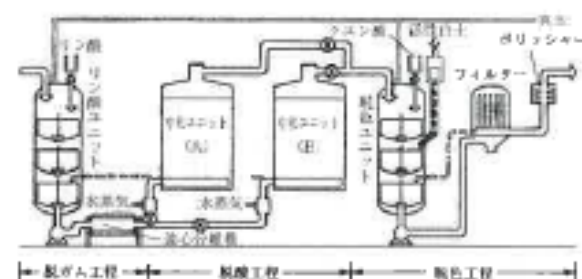


図 11.8 ゼニスプロセス

安田耕作 “食用油とその生産”，辛書房（1992）
（三浦エンジニアリングカタログ）

一方、ゴシボールが多い綿実油は、加熱や酸素により着色し、またその色素が油脂に固定されて、脱色され難い。脱酸において、濃度の高いアルカリ溶液を使用して、意図的にけん化分解を行い、色素を除去することが行われる。しかし、乳化しやすくなるため、抽出時の溶剤が入ったまま脱酸するというミセラ脱酸が開発されている。また、酸価の高い米油等には、ヘキサノールとアルコールの混合溶剤を用いたミセラ脱酸が行われている。

b. 蒸留法による精製

アルカリ脱酸では、酸価の高いパーム油やラウリン酸を多く含むヤシ油、パーム核油は、多量の石けんが生成し、油も石けんとともにアルカリフーツとして除去されてしまうので、収量が低下するという問題があった。そ

れを解決する手段が、蒸留により遊離脂肪酸を除去して脱酸を行うフィジカルリファイニングである。

フィジカルリファイニングは、スチームリファイニングとも呼ばれ、パーム油やヤシ油などでよく利用されている。また、国内の大豆油、なたね油は前述のアルカリリファイニングが用いられるが、海外ではフィジカルリファイニングも導入されている。フィジカルリファイニングは、ガム質、リン脂質が低い油に適用することがポイントであり図 11.9 に示すフローで脱ガム工程の後、脱色、脱ろう、脱臭工程を経る。最後の脱臭工程で脱酸が行われる。

フィジカルリファイニングは、精製収量が向上することのほかに、廃水がでないという利点もある。

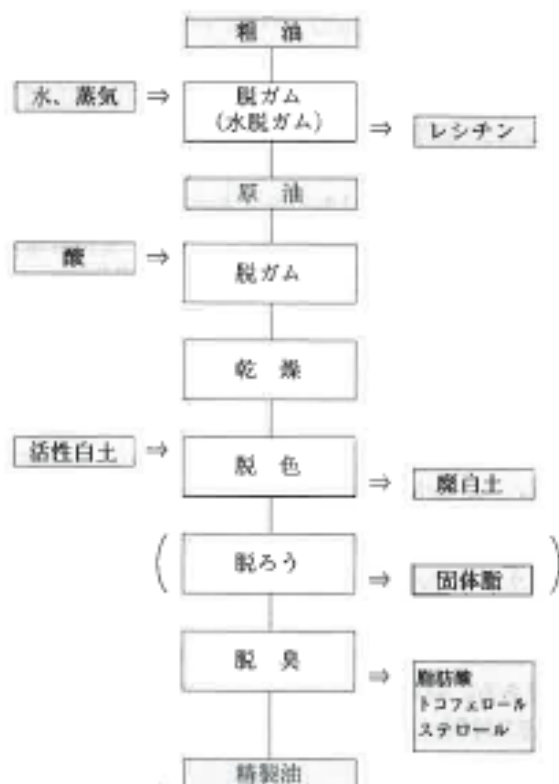


図 11.9 フィジカルリファイニング

11.2.5 脱色工程

脱色工程は、油に含まれる着色成分を吸着除去して、色の薄い精製油を得るための工程である。除去する成分としては、クロロフィル等の着色成分、脱酸時に生成し水洗で除去できなかった 10 ~ 100 ppm の石けん、酸化促進や着色の原因となる各種金属塩、その他の風味や安定性に影響する成分である。なお、通常は吸着剤として、活性白土が用いられているが、そのほかに活性炭を併用する。また、前述のゼニスプロセスでは、活性白土とクエン酸の添加が行われる。

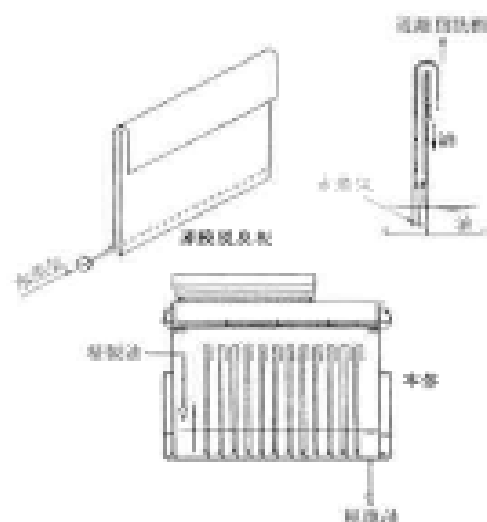


図 11.11 キャンプロ式脱臭装置

宮川高明「食用油製造の実態」, p.141, 辛書房 (1988)

つながっており、連続的に油が供給され、脱臭を行う。一方、半連続式は、図 11.10 に示すようにトレーごとに弁があり、トレー間の油が混ざり難い構造になっている。そのため、同一の脱臭装置を用いて、複数の品種を順次脱臭する場合は、半連続がよく、同一品種を多量に脱臭する場合は連続式が用いられる。

半連続もしくは連続式では、油が上から入り、加熱トレーで加熱され、脱臭トレー下に移り脱臭される。脱臭時の温度は 240～260℃で、蒸気を油中に吹き込みながら、2～4 mmHg 程度の真空にする。

その後、冷却トレーにて冷却される。なお、加熱トレーに入る前の脱色油は、約 100℃であり、250℃まで加

表 11.6 大豆油精製工程における不けん化物の変化

	全トコフェロール (ppm)	ステロール (ppm)	スタアレン (ppm)
原 油	1132	3870	143
脱ガム油	1136	3730	142
脱 酸 油	997	3010	140
脱 色 油	863	3050	137
脱 臭 油	726	2620	89

荒田新, New Food Ind. 23 (9), p.2 (1981)

熱するため、下から2段目のトレーで脱色油と脱臭油の間で熱交換を行い、脱色油の温度を上げ、エネルギーを有効活用する設計になっている。

トレーで脱臭を行う方法のほか、油を薄層にして急流効率を上げた、キャンプロ (Campro) 式 (図 11.11 参照)、Soft Column などがある。

脱臭工程では、脱臭留出物として脱臭スカムが得られる。脱臭スカムは、トコフェロールや植物ステロールの原料として利用されている。植物油中のトコフェロールは脱酸、脱色、脱臭工程で減少し、植物ステロールは脱酸と脱臭での減少が見られるが、表 11.6 に示す濃度等の関係から、栄養的に必要な量は含まれている。なお、これらの成分は脱臭スカムから回収して、商品が製造されている。

参考文献

- 阿部芳郎 監修,「油脂・油種ハンドブック」, 辛書房 (1988)
- 安田耕作,「食用油とその生産」, 辛書房 (1992)
- 宮川高明,「食用油製造の実態」, 辛書房 (1988)
- 荒田新, New Food Ind. 23 (9), p.2 (1981)
- 油化学 28 (10), p.670 (1979)