

油脂の光酸化における加熱の影響と GL-AE フィルムの酸化防止効果

福島正子, 渡貫愛子, 竹山恵美子, 新海シズ*, 中川善博**

(昭和女子大学生生活科学部, * 飯田女子短期大学, ** 凸版印刷(株)包装研究所)

原稿受付平成 13 年 8 月 6 日; 原稿受理平成 13 年 12 月 17 日

Influence of Heat Treatment on the Photo-Oxidation of Fat and Oil and the Antioxidative Effect of GL-AE Film

Masako FUKUSHIMA, Aiko WATANUKI, Emiko TAKEYAMA,
Shizu SHINKAI* and Yoshihiro NAKAGAWA**

Faculty of Practical Arts and Science, Showa Women's University, Setagaya-ku, Tokyo 154-8533

** Iida Women's Junior College, Iida, Nagano 395-8567*

*** Toppan Printing Co. Ltd., Packaging Research Laboratory, Kitakatsushika-gun, Saitama 354-0046*

The deterioration of frozen foods exposed to fluorescent light was investigated by a storage test on heated soybean oil, heated lard and deep-fried cuttlefish. Comparative tests on the storage stability of these foods were performed with GL-AE and VM-PET film. The soybean oil and lard were each heated to 80, 120 and 180°C for 1 h. Soybean oil stored at 23°C and -20°C showed extremely high sensitivity to the lipid peroxidation induced by fluorescent light. Light irradiation for 30 days of the vacuum-packed soybean oil and lard resulted in a slight increase in peroxidation. The quality of the deep fried cuttlefish coating vacuum-packed with the GL-AE film retained as good a condition as that with metalized aluminium packaging.

(Received August 6, 2001; Accepted in revised form December 17, 2001)

Keywords: oxidation 酸化, soybean oil 大豆油, lard ラード, light irradiation 光照射, packaging film フィルム包材.

1. 緒言

小売業における店内の照度推薦基準は, 日本工業規格により 750~1,000 lx, 重点部分においては 1,000~3,000 lx と設定されている. 著者らが調べたいいくつかのスーパーマーケットおよびコンビニエンスストアの陳列食品には 40~1,200 lx, なかには 2,000 lx に達する光が照射されていることが確認された.

油脂は光, なかでも特に紫外線¹⁾によって酸化が促進されるが, 可視光領域においても 450~550 nm の光によって特に劣化しやすいことが認められている²⁾. また, 山田ら³⁾は冷凍保存下でも油脂は酸化すると報告している. 一方, 冷凍食品の中には, 光遮断性の弱いプラスチックフィルムに包装されているものもあり, 蛍光灯等の光による影響を受けると考えられる. そこで冷凍食品の光による影響を加熱油脂およびイカフラ

イ衣を用いて検討した. 油脂は特にトコフェロールを多く含む大豆油とほとんど含まないラード⁴⁾を用いた. さらに従来から用いられているアルミ蒸着フィルムに代替し得るよう開発された, 環境対応型 GL-AE フィルムの食品保存性についても検討した.

2. 試料および実験方法

油脂は日華油脂(株)製で 99.9%以上の工業用精製大豆油, 月島食品工業(株)の 99.6%ラードを用いた. 大豆油には 2 ppm, ラードには 1 ppm のシリコーン樹脂が消泡剤として添加されていた. これらは 80, 120, 180°C, また一部のものは 200±10°Cで, 1時間および 2時間加熱した. 加熱温度は, 油脂をスプレーして造る加工食品についても考慮し, 80, 120°Cの比較的低温の条件も加えた. 加熱には内径 22 cm 深さ 7 cm の

Table 1. Packaging materials used for the soybean oil, lard and deep-fried cuttlefish coating

Packaging material	Abbreviation	Oxygen permeability ^{*4} (ml/m ² ·atm·day)	Water vapor ^{*5} (g/m ² ·day)	Transmittance ^{*6} (%)
VM-PET ^{12μ*1} /LDPE ^{60μ}	VM-PET	0.35	0.65	0.3
GL-AE ^{*2} /LDPE ^{60μ}	GL-AE	0.50	0.70	87.9
LDPE ^{60μ*3}	PE	4000.00	—	90.5

^{*1} Metalized aluminium polyethylene terephthalate. ^{*2} Al₂O₃ vapor-deposited polyethylene terephthalate.

^{*3} Low-density polyethylene. ^{*4} Oxygen permeability measured at 30℃ and 70% RH. ^{*5} Water vapor measured at 40℃ and 90% RH. ^{*6} Transmittance measured at a wavelength of 200-800 nm.

テフロン加工製フライパン（表面積 380 cm²）を用いた。加熱は都市ガスで温度は熱電対で測定した。

有酸素条件下での油脂の保存実験は、これらを 80℃まで冷却したのち直径 90 mm 板シャーレ（表面積 63.6 cm²）に約 5 g ずつ分注し、深さ 1~2 mm の均一にした状態で行った。光照射試料はシャーレ上部をセロファンで覆い、輪ゴムで止めた。光遮断試料はさらにアルミホイルで、密閉しない程度に全体を覆った。対照として非加熱の油脂を用いた。またセロファンは全光線透過率が 92%，酸素透過率が 1,800 cc/m²·atm·day のものを用いた。これらのシャーレを室温保存用では 23±1℃に管理された室内で蛍光灯を照射し、全体が 950~1,050 lx、または 1,950~2,050 lx の照度を保つよう設定したのち 20 日間保存し、5 日毎に POV を測定した。また、冷凍保存用では冷凍ショーケース内を -20±1℃とし、庫内に設置した蛍光灯を、950~1,050 lx の照度で照射しながら 30 日間保存し、10 日毎に POV を測定した。なお蛍光灯の照度は毎日確認した。

包材別真空包装による冷凍保存用には、10×10 cm（表面積 100 cm²）の袋状にした包材に油脂 5 g を入れ、サランラップ販売（株）製 SQ-101 業務用バキュームシーラーで脱気後、ヒートシール（油脂の厚みは 2~3 mm）した。冷凍保存は前述の方法と同様に行い、蛍光灯は片面からのみの照射とした。包装に用いたフィルムは Table 1 に示した。

イカフライ衣の冷凍保存実験では、イカ 700 g の約 15%に相当する衣（薄力粉、全卵、生パン粉=1:1:1）をつけたものを、大豆油またはラード 1 l で 180℃約 3 分間揚げたのち、順次衣を剥がし、60℃前後になるまで放置し、VM-PET, GL-AE, PE フィルムの袋に詰めた。1 袋に入れた衣は約 10 g、厚みは 3~4 mm で、前述のバキュームシーラーを用いて脱気後ヒートシールした。保存条件は油脂の場合と同様で、期

間は 90 日とし、30 日毎に POV を測定した。

なお各試料とも初回には酸価（AV）、ケン化価（SV）、ヨウ素価（IV）、過酸化値（POV）の測定を行った。AV, SV は衛生試験法⁵⁾、IV はウイス法⁵⁾、POV は日本油化学協会法⁵⁾により分析した。

試料の初期値は大豆油が SV 195, IV 128, AV 0.04, POV 2, ラードは SV 197, IV 62, AV 0.06, POV 1 であった。なお各試料の測定は 6 回以上とし、図には平均値を示した。

3. 結果および考察

(1) 大豆油とラードの酸化に及ぼす加熱条件と光照射の影響

Fig. 1 に 80, 120, 180℃で各々 1 時間加熱処理した大豆油に、室温（23℃）で 1,000 lx の光を照射した時の POV の経時変化を示した。空気は特に遮断していない。

大豆油では光照射したものの POV が光遮断したものより著しく高く、POV は光照射日数に比例して上昇した。一方熱履歴による差は小さく、非加熱と加熱処理においても大きな差は認められなかったが、180℃加熱したものの POV が最も低く、120℃処理の POV が最も高くなった。大豆油は加熱時間によって重合物や極性物質が増加するが、含有するトコフェロールが 180℃程度の熱には安定で過酸化物の生成を抑制し⁶⁾、また、たとえ過酸化物が生成しても高熱で一部が分解され大豆油の POV は非加熱のものと同程度に低くなったと考えられる。それに対して 120℃処理したものでは加熱直後から POV が 10 を示し、以後 15 日目まで他のものより常に高い値を示した。高岡ら⁷⁾は不飽和トリアシルグリセリン薄膜を加熱した場合、120℃付近において最も多く空気を取り込み熱酸化重合物を生成しやすかったと報告している。大豆油の場合も加熱中に取り込まれた空気中の酸素から過酸

油脂の光酸化における加熱の影響と GL-AE フィルムの酸化防止効果

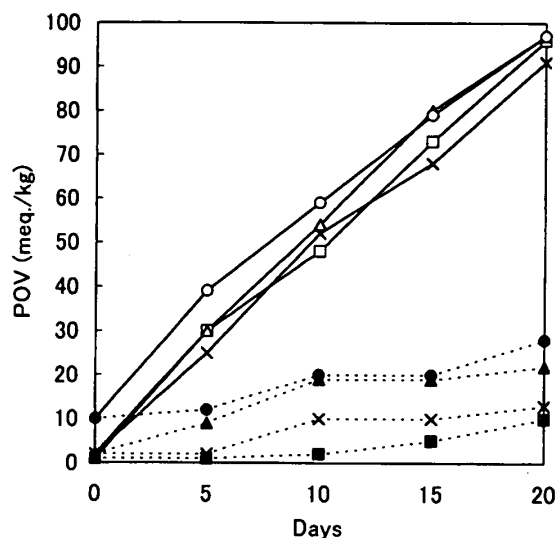


Fig. 1. Change in peroxide value of soybean oil during storage at 23°C under fluorescent light (1,000 lx)

Soybean oil was heated at various temperatures for 1 h. After cooling, the oil was stored under atmospheric conditions. —□— non-heated, irradiated; —△— 80°C, irradiated; —○— 120°C, irradiated; —×— 180°C, irradiated; ...■... non-heated, non-irradiated; ...▲... 80°C, non-irradiated; ...●... 120°C, non-irradiated; ...×... 180°C, non-irradiated.

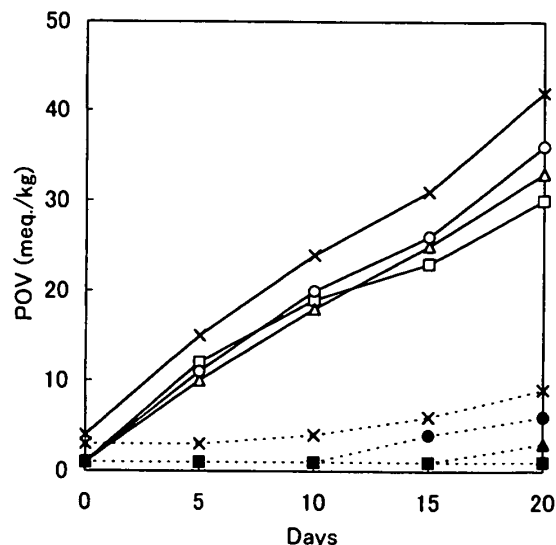


Fig. 2. Change in peroxide value of lard during storage at 23°C under fluorescent light (1,000 lx)

Lard was heated at various temperatures for 1 h. After cooling, the fat was stored under atmospheric conditions. —□— non-heated, irradiated; —△— 80°C, irradiated; —○— 120°C, irradiated; —×— 180°C, irradiated; ...■... non-heated, non-irradiated; ...▲... 80°C, non-irradiated; ...●... 120°C, non-irradiated; ...×... 180°C, non-irradiated.

化物が生成され、しかも熱分解されずに残存したことで自動酸化反応が進み、保存中の POV を他のものより高めたのではないかと推察される。

Fig. 2 に大豆油と同条件下で加熱したラードに空気遮断せず 1,000 lx の光を照射した時の POV の経時変化を示した。ラードは 20 日目まで大豆油に比べていずれも POV は低い値を示した。これはラードがパルミチン酸やステアリン酸等の飽和脂肪酸を主成分としているため、加熱および非加熱のラードを 23°C 下で光照射した場合、大豆油より自動酸化の進行が遅くなったと考えられる。それに対してラードは加熱温度によって POV に差が認められ、20 日目には 180°C 加熱の POV が最も高く、ついで 120°C、80°C、非加熱の順に低くなった。さらに光遮断したものでも加熱処理することで、POV は僅かではあるが上昇した。その傾向は高温処理のもの程顕著であり、市販純正ラードは工業用純正大豆油より加熱温度が過酸化物生成に影響を及ぼしやすいと考えられる。

次に 2,000 lx の光を照射した場合の大豆油とラードの POV の経時変化を Fig. 3, 4 に示した。いずれも空気を遮断せず室温に 15 日間保存した。

Fig. 3 の大豆油では 1,000 lx の場合と同様 POV は 120°C で最も高く、次いで 80°C、非加熱、180°C 加熱の順だった。また 120°C 加熱大豆油の POV は光遮断したものにおいても最も高かったが、これは初期値の高さが影響したものと考えられる。2,000 lx の光を照射したものはいずれも 1,000 lx 照射より POV は高く、大豆油の光による酸化は照度によっても左右されることが認められた。大豆油には精製後も僅かながらクロロフィルが残存する⁸⁾。このクロロフィルが光増感効果をもたらす⁹⁾、蛍光灯のようなそれ程強くない光線に暴露されただけでも大豆油の POV を経時的に増大させたと考えられる。また、その影響は 1,000 lx より 2,000 lx においてやや大きかった。

ラードに 2,000 lx の光を照射した場合の POV の経時変化を Fig. 4 に示した。加熱および保存条件は 1,000 lx の場合と同じとした。2,000 lx の場合も 1,000 lx より POV が 10 前後高い値であったが、1,000 lx と同様加熱温度の高いもの程 POV は高くなり、非加熱のもので最も低くなった。また大豆油に比べてラードは 180、120、80°C および非加熱のいずれにおいても POV は低かった。なお今回特に図示しな

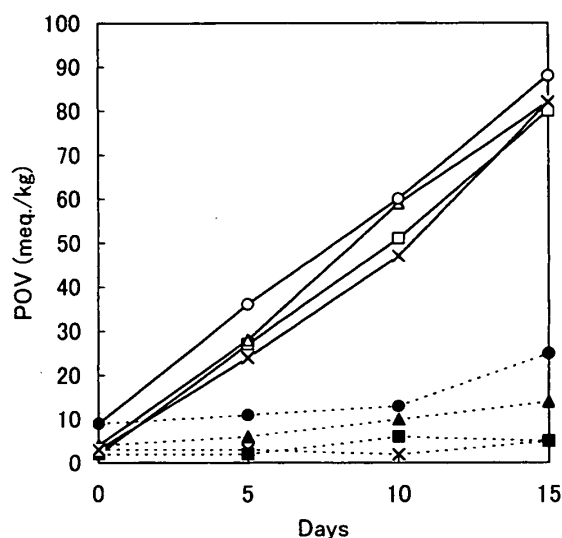


Fig. 3. Change in peroxide value of soybean oil during storage at 23°C under fluorescent light (2,000 lx)

Soybean oil was heated at various temperatures for 1 h. After cooling, the oil was stored under atmospheric conditions. —□— non-heated, irradiated; —△— 80°C, irradiated; —○— 120°C, irradiated; —×— 180°C, irradiated; —■— non-heated, non-irradiated; —▲— 80°C, non-irradiated; —●— 120°C, non-irradiated; —×— 180°C, non-irradiated.

かったが、ラードをさらに $200 \pm 10^\circ\text{C}$ で加熱した場合、1 時間加熱したものは光照射 10 日目で POV が約 170、2 時間加熱したものでは 10 日目に POV が約 390 を示し、同温処理した大豆油の約 4 倍の値となった。トコフェロール等をほとんど含まないラードでは高温長時間処理することにより、大豆油よりもさらに過酸化物質生成速度が上昇すると考えられる。

以上室温で空気を遮断しなかった場合の大豆油とラードの加熱温度と光酸化の関係を示したが、 180°C までの加熱ではラードより大豆油の方がより光の影響を受けやすいことが明らかになった。さらに、図には示さなかったが大豆油は 20 日間保存しても熱履歴の影響をそれ程受けなかった。そこでラードにおいて最も光の影響を受けた 180°C 加熱油脂と最も影響を受けなかった非加熱の両者を用いて、大豆油とラードの -20°C 下における光の影響を調べた。光照射は $1,000\text{ lx}$ とし、Fig. 5 にその結果を示した。保存期間は最長 30 日で、空気の遮断は行わなかった。冷凍下では室温保存に比べて POV は著しく低かったが、大豆油およびラードともに光遮断より光照射の方が高く、その差は保存日数とともに大きくなった。大豆油はラードより

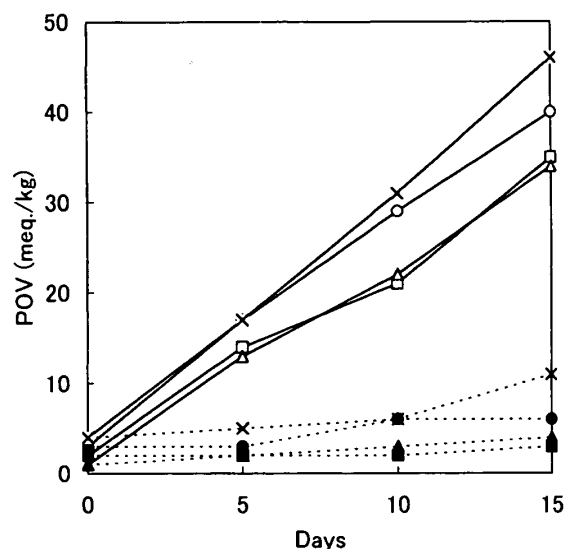


Fig. 4. Change in peroxide value of lard during storage at 23°C under fluorescent light (2,000 lx)

Lard was heated at various temperatures for 1 h. After cooling, the fat was stored under atmospheric conditions. —□— non-heated, irradiated; —△— 80°C, irradiated; —○— 120°C, irradiated; —×— 180°C, irradiated; —■— non-heated, non-irradiated; —▲— 80°C, non-irradiated; —●— 120°C, non-irradiated; —×— 180°C, non-irradiated.

常に POV が高く、冷凍下においても大豆油は光による酸化を受けやすいと考えられた。さらに大豆油の光による酸化は熱履歴にはほとんど関係なく進行することが認められた。それに対してラードでは初期値から、30 日目まで加熱油脂の POV が非加熱より常に高く、室温保存したものと同様、冷凍下でも熱履歴が光酸化に大きく影響すると考えられる。

(2) GL-AE フィルムに真空包装した冷凍イカフライ衣の光酸化

次にこれらの油脂を脱気保存した時の POV の変化を Fig. 6 に示した。VM-PET はアルミニウムを蒸着したフィルムであり、光と酸素をほぼ遮断できる。それに対して GL-AE は光を 88% 透過し、酸素はほぼ遮断できるフィルムである。ラード、大豆油の両者とも袋中の酸素を取り除いたことで、加熱および光の有無に関わらず POV の上昇が著しく抑制された。

次に実際の食品を想定し、イカフライ衣を -20°C 下で一定期間保持したのち、衣から抽出した油脂の POV を測定し、光照射による影響を調べた。VM-PET と GL-AE、PE フィルムの 3 種のパッケージに業務用バキュームシーラーを用いて真空包装したイカフライ

油脂の光酸化における加熱の影響と GL-AE フィルムの酸化防止効果

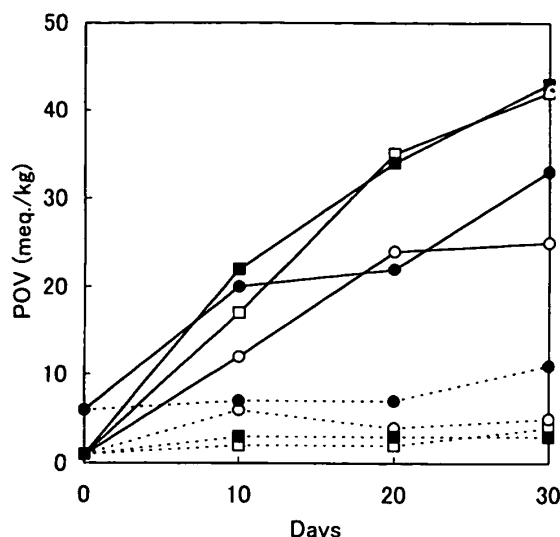


Fig. 5. Change in peroxide value of soybean oil and lard during storage at -20°C under fluorescent light (1,000 lx)

Soybean oil and lard were each heated at 180°C for 1 h. After cooling, the oil and fat were stored under atmospheric conditions. Soybean oil: $\square$ — non-heated, irradiated; $\square$... non-heated, non-irradiated; $\blacksquare$ — 1 h heated, irradiated; $\blacksquare$... 1 h heated, non-irradiated. Lard: $\circ$ — non-heated, irradiated; $\circ$... non-heated, non-irradiated; $\bullet$ — 1 h heated, irradiated; $\bullet$... 1 h heated, non-irradiated.

衣の POV の経時変化を Fig. 7 に示した。VM-PET 包装のイカフライ衣は 90 日経過しても POV は初期値を維持した。TBA 値にもほとんど変化は認められていない。GL-AE に包装したものは酸素透過性がほとんどないにも関わらず、光照射によって POV は経時的に増加した。90 日経過した時点で大豆油で揚げた衣の POV は 6 であったが、ラードは 13 を示した。

イカフライ衣は、真空包装しても凹凸が生じるため脱気が不十分で、袋内および衣に酸素が残存し、POV を上昇させたと考えられる。つまり残存する空気が微量でしかも -20°C という低温下であってもラードおよび大豆油の光酸化は進行すると考えられる。ただ光線透過率は PE に近い 88% であるが、GL-AE フィルムは酸化に影響を及ぼしやすい波長領域 (450~550 nm) の光を一部カットするため特に大豆油の光増感作用はある程度抑制されたと推察される。このことから、これまでの油脂のみを用いた実験と異なり、イカフライ衣保存 90 日目には大豆油の方がラードより POV が低くなったと考えられる。したがって光増感効果をもたらす波長領域の光線透過率を下げるこ

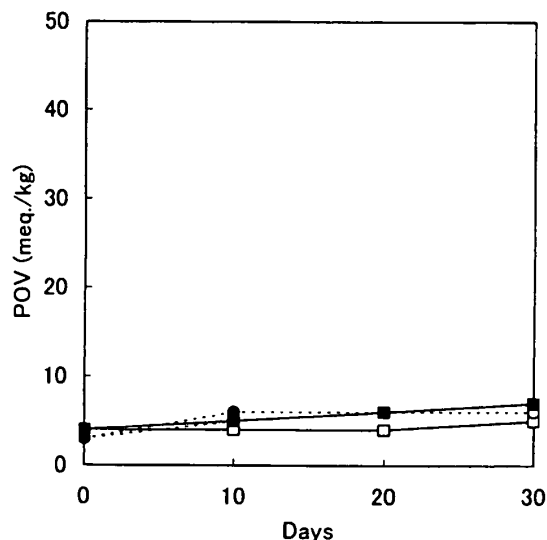


Fig. 6. Change in peroxide value of the soybean oil and lard during storage at -20°C under fluorescent light (1,000 lx)

Soybean oil and lard were each heated at 180°C for 1 h. After cooling, the oil and fat were vacuum-packed in GL-AE or VM-PET film and stored under atmospheric conditions. $\square$ — soybean oil, VM-PET; $\blacksquare$ — soybean oil, GL-AE; $\circ$... lard, VM-PET; $\bullet$... lard, GL-AE.

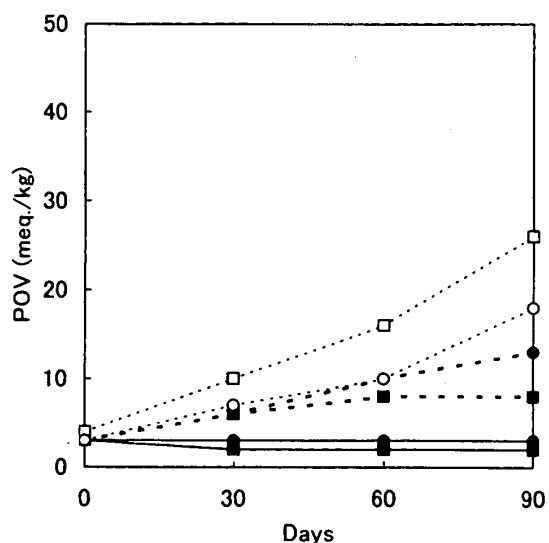


Fig. 7. Change in peroxide value of the deep-fried cuttlefish coating stored at -20°C under fluorescent light (1,000 lx)

Cuttlefish was deep fried in soybean oil or lard at 180°C . After cooling, the deep-fried coating was vacuum-packed in a pouch made from GL-AE, VM-PET or PE film. The samples were stored under atmospheric conditions. Soybean oil: $\blacksquare$ — VM-PET; $\blacksquare$... GL-AE; $\square$... PE. Lard: $\bullet$ — VM-PET; $\bullet$... GL-AE; $\circ$... PE.

は、より長期の保存をする上で有効な要素になり得る。

酸素および光透過性の高い PE フィルムに包装したイカフライ衣では大豆油、ラードのどちらを使用したものも VM-PET, GL-AE フィルムで保存したものより POV は高くなった。また、大豆油使用の衣の方がラードを使用したものより POV は 10 程度高くなったことから、加熱加工することの多い食品においては使用油脂の各々について加熱温度と光線透過度を考慮する必要があると考えられる。なお、他の油脂の詳細な特徴についても今後さらに検討する必要がある。

以上のことから大豆油では、酸素存在下で光を照射すると POV は経時的に増加するが、それは 180℃、1 時間加熱では熱履歴に関係しない。また、室温に比較して冷凍下での速度は遅いが光酸化は経時的に進行する。それに対してラードは熱履歴の影響を受けやすく加熱温度の高いものほど、より光酸化しやすいことが認められた。

4. 要 約

油脂食品の光による酸化を熱履歴および保存温度の点から検討した。

油脂は大豆油とラードを 80℃、120℃、180℃で 1 時間加熱したものと非加熱のものをを用いた。これをシャーレおよび VM-PET, GL-AE, PE フィルム製袋に注入し開放下または脱気包装して 15～30 日間室温および冷凍下に保存した。また、イカフライを調製し衣のみ冷凍下で 90 日間保存した。

油脂は室温保存したものは 5 日ごとに、冷凍したものは 10 日ごとに POV を測定した。また冷凍イカフライ衣は 30 日ごとに油脂を抽出した後各々 POV を測定し、以下の結果が得られた。

① 大豆油を室温下で、空気を遮断せずに蛍光灯を照射しながら 20 日間保存した場合、非加熱と加熱したもの間で大きな差は認められなかったが、120℃加熱したものの POV が最も高かった。

② ① と同条件下でラードを保存した場合、POV

は 180℃加熱が最も高く、次いで 120℃、80℃、非加熱の順であった。また、POV はいずれも大豆油より低かった。

③ 空気を遮断せずに冷凍下で蛍光灯を光照射した場合、大豆油、ラードともに室温保存より POV は低くなったが室温保存同様ラードより大豆油の方が POV は高かった。

④ 業務用バキュームシーラーで脱気包装した油脂に光照射しても冷凍下では 30 日間 POV の変化は認められなかった。

⑤ 脱気したイカフライ衣を光照射しながら冷凍保存した場合、速度は極めて遅かったが、POV は経時的に上昇した。

引用文献

- 1) Lugasi, A., Hovari, J., Dworschak, E., Neszlényi, K., Lebobics, V., and Zsinka, A. J. N.: Effect of UV Irradiation on Lipid Peroxidation in Edible Fats, *Acta Alimentaria*, **24**, 269-276 (1995)
- 2) 茂木幸夫, 山本尚文, 太田静行:『食品の包装』, 幸書房, 東京, 82-85 (1999)
- 3) 日本冷蔵(株)研究所(山田耕二監修):『要説冷凍食品』, 建帛社, 東京, 53-54 (1978)
- 4) Consumer and Food Economics Institute, Composition of Foods Fats and Oils Raw, Processed, Prepared: *Agriculture Handbook no. 8-4*, U. S. D. A., 21, 50 (1979)
- 5) 日本薬学会(編):『衛生試験法・注解』, 金原出版, 東京, 328, 329, 331, 332 (1990)
- 6) 梶本五郎, 嘉ノ海有紀, 吉田弘美, 芝原 章:油脂中のトコフェロールの熱分解に及ぼす脂肪酸組成の影響, *油化学*, **40**, 196-201 (1991)
- 7) 高岡 京, 高砂子昌久, 小林光一, 多留康矩:不飽和トリアシルグリセリン薄膜の熱酸化反応(第7報), *油化学*, **43**, 484-488 (1994)
- 8) Usuki, R., Suzuki, T., and Kaneda, T.: Residual Amounts of Chlorophylls and Pheophytins in Refined Edible Oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **61**, 785-789 (1984)
- 9) Rawls, H. R., and Santen, P. J. V.: A Possible Role for Singlet Oxygen in the Initiation of Fatty Acid Autoxidation, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **47**, 121-125 (1970)