大豆油の酸化安定性に対する高圧電場処理の影響

張 菡*・橋永文男*

Effect of High Electric Fields on the Oxidative Stability of Soybean Oil

ZHANG Han * and HASHINAGA Fumio*

*Faculty of Agriculture, Kagoshima University
1-21-24, Korimoto, Kagoshima 890-0065*

The effect of AC high electric field on the oxidative stability of soybean oil was investigated. Four intensities of electric fields of alternating current with a frequency of 60Hz, ranging from 10 to 105kV/m, were applied to soybean oil at different times (10, 30, 60, 120, 480 min, and continuously), which were stored in the dark at 60°C. The increase of the oil weight was determined by weighting method (JOCS), and the conjugated diene and carbonyl value (COV) were determined by absorbance at 234nm and 440nm, respectively. When the soybean oils were treated with 10, 15 and 50kV/m for 60, 120 and 480 min by plate electrode, the oxidative stabilities increased on storage at 60°C, and a preventive effect of oxidation was also shown during storage at high temperature (120°C). But by treatment with 15kV/m for continuity and 105kV/m for 120 min in plate electrode, or treatment with 15kV/m or 50kV/m for 120 and 480 min by wire electrode, the oxidative stability decreased. Consequently, the shelf life of soybean oil was considerably improved by treatment with moderate electric fields.

(Received Apr. 28, 1997)

大豆油などの食品油脂の酸化は微生物による腐敗と並んで食品の品質低下を招く大きな要因であり、その酸化を抑制することは栄養、健康および資源の有効利用の面から重要な課題である。現在、食品油脂の酸化反応機構についてはほぼ明らかにされ、その防止方法として酸化防止剤あるいは脱酸素剤がよく使われている。しかし、これらには違和感、異物感および誤食の危険性があり¹⁾、また酸化防止剤は加熱により容易に分解し^{2),3)}、油処理食品ではその効果は期待できない⁴⁾と報告されている。これに対して物理的な処理手段としては高圧電場が利用され、重畳波の下で油脂の酸化が防止できること⁵⁾、また酸化した油脂が還元されること⁶⁾などが報告されているが、詳細な報告は見当たらない。

本研究では、高度不飽和脂肪酸を含む大豆油に対する高圧電場処理の効果を明らかにするため、板状および線状電極を用いて、種々の処理条件下で高圧電場処理を行い、処理した大豆油の安定性について検討した。

実験方法

1. 試料

実験には和光純薬工業株式会社から購入した大豆油(試薬特級)を使用した。

2. 電場処理装置

高圧交流電場の処理装置をFig. 1に示した。周波数60Hzの電源から、所定の交流電界を発生させるようにスライド式トランスを用いて、高圧トランス(大洋電機

Fig. 1 Schematic diagram of circuit for electric field generation

- 1 : electric source of alternating current (60Hz, 100V)
 2 : regulator,
 3 : electrode of plate (30cm×20cm),
 4 : electrode of wire (ϕ 0.1cm×0.5cm),
 5 : plastic support (10cm), 6 : sample, 7 : ground.

製造株式会社)の電圧を上げ、100mm間隔で設置した銅板製の板状電極(300mm×240mm)に印加した。また銅の線状電極(ϕ 1mm×5mm)を垂直に用いて、一端を接地電極とした。

3. 試料油の処理

各試験区の試料油を50mlのビーカーに10gずつとり、次のように試料油を処理した。

① 15kV/mの高圧交流電場(板状電極)で10分、30分、60分、120分および480分間処理したのち、対照区とともに $60 \pm 1^\circ\text{C}$ の電機恒温器に保存した。

② 10kV/m, 15kV/m, 50kV/mおよび105kV/mの4段階の電場強度(板状電極)で120分間処理したのち、対照区とともに $60 \pm 1^\circ\text{C}$ の電機恒温器に保存した。

③ 15kV/mおよび50kV/mの板状または線状電極で120分間処理したのち、対照区とともに $60 \pm 1^\circ\text{C}$ または $120 \pm 1^\circ\text{C}$ の電機恒温器に保存した。

4. 測定項目

(1) 油脂の安定性測定 試験油の自動酸化に対する安定性の試験は基準油脂分析試験法⁷⁾に準じて行い、試料油の重量が試験開始時の重量より0.5%増加した時点を変敗点として、変敗点までの保存経過日数で表示した。

(2) 共役不飽和脂肪酸含量の測定 各処理区および対照区の試料油5mgを50mlのビーカーにそれぞれはかり取り、エーテル/エタノール(1:3 v/v)を加えて溶かしたのち、234nm(UV-160 紫外可視分光光度計、島津製作所)における吸収度を測定し、計算式から算出した値を百分率で表した⁸⁾。

(3) カルボニル価の測定 熊沢らの方法⁹⁾に準じて測定を行った。すなわち、各対照区と処理区の試料油2~50mgを50ml容の共栓フラスコに精秤し、5mlのベンゼンを試料油に加えてよく溶解させた。つづいて0.05%の2,4-DNPH(2,4-ジニトロフェニールヒドラジ

ン)のベンゼン溶液5ml, 4.3%トリクロル酢酸ベンゼン溶液3mlを正確に加えて栓をし、 60°C 湯浴中で30分間加温した。加温後室温に冷却してから4%水酸化カリウム・アルコール溶液10mlを加えて発色させ、440nm(UV-160A 紫外可視分光光度計、島津製作所)の吸光度を測定し、熊沢らの計算式でカルボニル価を求めた。

結果および考察

1. 電場処理時間の影響

油脂の酸化誘導期後の急激な酸素吸収による重量増加(一般的には0.5%)に至るまでの日数から、油脂の安定性を測定することができる。Fig. 2には15kV/mの高圧交流電場(板状電極)で10分、30分、60分、120分および480分間処理した大豆油の重量の増加率を12日まで示した。10分および30分間の処理区は対照区の重量増加率と比べて大差なかったが、60分、120分および480分間処理した試験区の重量増加率は対照区と比べて低下し、0.5%の重量増加に至るまでの時間がそれぞれ14時間、24時間および19時間長くなり、酸化誘導期を延長する効果がみられた。特に120分の処理効果は顕著であった。

次に15kV/mで10分、30分、60分、120分および480分間の処理区に連続処理の試験区を加えた6処理区および対照区を 60°C の暗所で保存し、処理後2, 4, 6, 日の共役不飽和脂肪酸の含量およびカルボニル価を測定した。Fig. 3に示したように、2日間保存した場合、10分間、30分間、60分間の処理区の共役不飽和脂肪酸の含量およびカルボニル価は対照区とほぼ同じで、有意差は見られなかった。しかしながら120分と480分間処理の場合は対照区に比べて低くなり、また4日間保存の場合も、60分、120分および480分間処理の試験区では過酸化物質および二次酸化物の生成を抑制する効果が観察された。さらに6日間の保存の結果から、120分およ

Fig. 2 Effect of treatment-times by the AC electric field (15kV/m) on the oxidative stability of soybean oil. The rate of weight increase was obtained by JOCS method.

□ non-treatment, ▨ 10-min treatment,
 ▤ 30-min treatment, ▩ 60-min treatment,
 ▦ 120-min treatment, ▪ 480-min treatment,

Fig. 3 Effect of different treatment-times by the AC electric field (15kV/m) on the conjugated diene and carbonyl value of soybean oil. Treated samples were held in the dark at 60°C. Data represent mean $\pm$ SD, $n = 3$.

CT: continuity treatment for 2 and 4 days.

▨ 2-days after treatment, ▤ 4-days after treatment,
 ▦ 6-days after treatment,

び480分間の処理区は対照区に比べて、共役不飽和脂肪酸の含量はそれぞれ21.5%および16.8%低く、カルボニル価はそれぞれ16.9%および12.6%低くなり、大豆油に対する酸化抑制効果が認められた。また、異なる時

間で処理した油を貯蔵したとき、共役不飽和脂肪酸含量およびカルボニル価の変化は重量の変化のパターンとよく類似し、120分間処理が酸化に対する最も良好な結果を示した。しかし、2日間および4日間の連続処理は油

の共役不飽和脂肪酸含量およびカルボニル価を急速に高かめ、大豆油の酸化を促進させることがわかった。

2. 電場強度および貯蔵温度の影響

大豆油の酸化に及ぼす電場強度の影響をFig. 4に示した。10kV/m, 15kV/m, 50kV/mおよび105kV/mの4段階の電場強度(板状電極)で120分間処理した大豆油を対照区とともに60℃の暗所で保持しながら、共役不飽和脂肪酸の含量およびカルボニル価を測定した。2日間保存した場合、10kV/m, 15kV/mおよび50kV/mの電場強度で処理した試験区では対照区との有意差はみられなかったが、105kV/mの処理区は共役不飽和脂肪酸含量およびカルボニル価が対照区に比べて有意に高くなり、油の酸化促進作用が観察された。3日間保存の場合、10, 15および50kV/mの処理区の共役不飽和脂肪酸の含量およびカルボニル価は対照区より低くなり、5日間の保存では、共役不飽和脂肪酸の含量は対照区のそれに比べ、それぞれ23.0%、23.9%および18.2%、カルボニル価は対照区のそれに比べ、それぞれ16.2%、16.5%および11.2%低下し、明らかに酸化抑制効果を示した。また10kV/mと15kV/mの処理区では、5日間の保存期間中はほぼ同じ数値を示し、酸化抑制効果の差は観察されなかった。105kV/mの処理区では、5日間で保存した場合、共役不飽和脂肪酸の含量およびカルボニル価が対照区より13.6%および10.9%高くなり、大豆油の酸化が促進された。

さらに15および50kV/mの電場強度(板状電極)で

120分間処理した大豆油を120℃の暗所で貯蔵しながら、共役不飽和脂肪酸の含量およびカルボニル価の変化(Fig. 5)を測定した。15kV/m処理の場合、共役不飽和脂肪酸およびカルボニル価の含量は対照区のそれに比べ、それぞれ22.2%、16.4%低く、50kV/mの場合は対照区のそれに比べ、それぞれ15.4%、7.0%低下した。15および50kV/mの板状電極の処理は120℃の全貯蔵期間中に油の酸化を抑制する効果があったが、15kV/mの処理は酸化に対する安定性を高める効果が顕著であった。

以上のことから、120分間の板状電極の処理では、貯蔵温度にかかわらず10および15kV/mの電場強度において最も良い酸化抑制効果が得られた。

3. 電極形状の影響

一般に板状電極間の電界分布は電極の周辺を除けば、どこも一様な電界となるが、線状電極の電界分布は線状電極を中心として広がっている。大豆油の酸化安定性に対する電極形状の効果を調べるため、板状および線状電極で大豆油を処理し、60℃の暗所で保存したときの共役不飽和脂肪酸の含量およびカルボニル価の変化をFig. 6に示した。15kV/mおよび50kV/mの板状電極で120分間処理した試験区では、1日間の貯蔵では共役不飽和脂肪酸の含量およびカルボニル価は対照区とほとんど変わらなかったが、その後処理区は対照区より少なくなり、5日後は対照区との差が有意になった。このように板状電極による処理は電場強度にかかわらず油の

Fig. 4 Effect of different field-strength of the AC electric field treatment for 2hr on conjugated diene and carbonyl value of soybean oil. Treated samples were held in the dark at 60℃. Data represent mean $\pm$ SD, $n = 3$.

□ 2 days after treatment, ▨ 3 days after treatment,
 ▩ 4 days after treatment, ■ 5 days after treatment,

Fig. 5 Changes in the conjugated diene and carbonyl values of soybean oil in the dark at 120°C. Samples were treated with plate electric fields of 15kV/m and 50kV/m for 2hr. Data represent mean $\pm$ SD, $n = 3$.

Fig. 6 Effect of the AC electric field treatment with plate electrode and wire electrode for 2hr on the conjugated diene and carbonyl value of soybean oil. Treated samples were held in the dark at 60°C. Data represent mean $\pm$ SD, $n = 3$.

—■— non-treatment, ...○... 15kV/m, wire,
—△— 50kV/m, wire, ...●... 15kV/m, plate,
...▲... 50kV/m, plate.

酸化抑制効果を示した。一方、15kV/m および 50kV/m の線状電極による120分間の処理区では、貯蔵開始1日から5日後まで共役不飽和脂肪酸の含量およびカルボニル価は対照区に比べてすべて高くなり、しかも電場強度が強いほど共役不飽和脂肪酸に与える影響が著しく、油の酸化を促進した。板状電極による処理は電極強度にかかわらず、油の酸化抑制効果を示したが、線状電極の処理は電場強度が強いほど油の酸化を著しく促進した。

4. 電場処理により酸化安定性が高まる要因

通常、油脂の酸化安定性あるいはフレーバーの変動要

因は、油脂の外的要因および内的要因に分けられ、外的要因は温度、光および空気などであり、内的要因は油脂の物理・化学構造だけでなく、油脂中にわずかに存在しているトコフェロール、クロロフィルおよびカロテノイドなどの微量成分も酸化安定性に大きく関与している¹⁰⁾。本実験では、高圧電場で処理した油と未処理の油では、同じ貯蔵環境でも、重量の増加率、および共役不飽和脂肪酸やカルボニル価の増加速度が異なっており、また処理後の油は高温貯蔵に対して高い安定性を示したことから、これらの現象は大豆油の内因的要素によるものと考えられる。大豆油に含有されているトコフェロールは酸

化防止作用があることがよく知られ¹¹⁾、また、クロロフィルは光照射がない条件下では、酸化の初期段階で生じるフリーラジカルを捕捉して、油脂の酸化を防止すること^{12), 13)}、高圧電場処理によって、ウンシュウミカン果皮のクロロフィルの分解が抑制されるなどの報告¹⁴⁾がある。したがって、大豆油の電場処理による酸化安定性を高める要因は、大豆油に含まれている微量のクロロフィルおよびトコフェロールなどの非グリセリド成分あるいはペルオキシドラジカルに高圧電場から放出された電子が作用し、抗酸化性を示したものと考えられる。

今後、電場強度および処理時間と油脂に含まれる微量成分との関係、高圧電場処理後の微量成分の挙動について、詳しく説明する必要がある。

要 約

高圧電場による大豆油の酸化安定性を向上させるため、10, 15, 50および105kV/mの4段階の電場強度を作り、大豆油を板状および線状電場中で10, 30, 60, 120および480分間それぞれ処理し、その後60℃および120℃の暗所の恒温器に保存しながら、油の酸化安定性に対する高圧電場処理の影響を調べた。

① 15kV/mの電場強度(板状電極)で60分間、120分間および480分間処理した場合、大豆油の酸化誘導期は対照区(無処理)と比べて14時間、24時間および19時間延長し、特に120分間処理が顕著な酸化抑制効果を示した。

② 板状電極を用いて異なる電場強度で120分間処理した結果、10, 15および50kV/m電場強度の処理は酸化抑制効果を示した。しかも、15および50kV/m電場強度で120分間処理した大豆油を60℃および120℃に保存した場合も、貯蔵温度の高低にかかわらず酸化安定性が増加した。

③ 以上の結果から、15~50kV/mの高圧電場で大豆油を120分間処理すると酸化抑制効果が高く、これよ

り穏やかな処理条件下では酸化抑制効果が低下し、これより厳しい条件下では逆に酸化を促進することが明らかとなった。高圧電場処理による酸化抑制効果のメカニズムは明らかではないが、油中に含まれるトコフェロールなどの微量物質に高圧電場処理を行うことにより、これらの微量物質が抗酸化性を溶びた可能性が高いと考えられる。

文 献

- 1) 播間良彦：化学総説(学会出版センター、東京) 7, p.224 (1990)
 - 2) 梶本五郎：栄養と食糧, 13, 82 (1960)
 - 3) 梶本五郎・吉田弘美・三宅佐和子：栄養と食糧, 23, 437 (1970)
 - 4) 梶本五郎・笠村貴美子・遠藤義臣：栄養学雑誌, 20, 153 (1962)
 - 5) 金津恭夫：食品と科学, 4, 110 (1976)
 - 6) 梅田圭司・石谷孝佑：日本食品工業学会講演集(第27回大会) 39 (1980)
 - 7) 日本油化学協会(編)：定基準油脂分析試験法, 1 (1981)
 - 8) 金田尚志・植田伸夫：過酸化脂質実験法(医歯薬出版、東京) p.63 (1987)
 - 9) 熊沢 恒・大山 保：油化学, 14 (4), 15 (1965)
 - 10) 遠藤泰志：油化学, 39, 661 (1990)
 - 11) 梶本五郎：油化学, 38, 545 (1989)
 - 12) 張 菡・橋永文男：植物工場学会誌, 9 (2), 114 (1997)
 - 13) ENDO, Y., USUKI, R. and KANEDA, T.: *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 62, 1375 (1985)
 - 14) ENDO, Y., USUKI, R. and KANEDA, T.: *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 62, 1387 (1985)
- (平成9年4月28日受理)