油脂含有食品の酸化変性に関する研究

Studies of Oxidizing Denaturation of Fat Contained in the Food

即席ラーメンの光線と温度による影響について

Effects of Light and Temperature on the "Instant Lamen"

(昭和44年7月24日受理)

日 下 兵 爾* 深 沢 輝* 松 尾 登*
(Hyozi Kusaka) (Akira Fukazawa) (Noboru Matsuo)

Preservation of commercial "instant lamen" has been studied from a practical point of view with special regard to oxidizing denaturation.

"Instant lamen" was wrapped with color cellophane (red or green) as filter and then was exposed to sunlight and fluorescent lamp.

The peroxide value of fat that was extracted with ether from the sample was measured at regular time intervals.

Consideration of the transmittance of the color cellophane in ultraviolet and visible regions and of the relative energy of sunlight and the fluorescent lamp showed that 450~550m μ and ultraviolet region near 385 m μ had considerable influence on the denaturation of the lamen.

The denaturation of the lamen was also carried out about the influence of various temperatures (room temp., 30, 40 and 50°C) under sealed condition in a paste-board box—that is, in the same condition as in that of transportation and storage.

As the result, in the case of the room temperature and 30°C, the fat extracted did not show any great change of the peroxide value. Under conditions of 40 and 50°C, however, the peroxide value gradually increased.

As above mentioned, it has been found out that no matter how high the surrounding temperature may be, for instance, during the summer season, if the light of 450~550m μ of visible portion and ultraviolet region near 385 m μ are eliminated the preservation of the "instant lamen" under vacuum, is possible without oxidizing denaturation over a period of a month.

緒 言

近年大衆食品として普及している即席ラーメンの品質に関して種々の問題がおきている。即席ラーメンは大部分が油揚げ処理されていることから品質面での問題は脂質の変性にもとづく製品の劣化がそのほとんどであると考えられる。

市販即席ラーメンの脂質の酸化程度を調査した山下¹⁾の報告によると、ラーメン中の脂質含量は14~26%の範囲にあり、これらの過酸化価は大部分が10me/kg以下であったが、あきらかに不良品と判断しうるものは過酸化価、酸化とも非常に高く、過酸化価の最高値を示したものは504me/kgの市販品もあったと報告されている。

これらの変性の原因が油揚げ時の揚げ油にある場合と、製品となった以後の保存条件や日数の経過により含有脂質の変敗による製品の劣化とが考えられる。保存条件や経過日数を考慮した場合、製品を劣化させる素因は本質的に含有脂質の自動酸化にあるので、包装状態および保存する環境として温度、湿度、光線によってうける影響が大である。

同じく山下¹⁾は同一サンプルの長期間にわたる経時的観察により、即席ラーメンの保存試験を行ない、室温密封状態で45日経過の時点で過酸化価296.7me/kg、酸価17.5の最高値に達したことを示しており、さらに光線による影響では紫外部よりも可視部の光線の影響を重視し、紫外線防止加工を施したフィルムにより包装されたものでも白色蛍光灯下における脂質の酸化防止効果はほとんどなく、濃い赤色フィルムでは明らかに効果があっ

* 成蹊大学工学部

たと述べている。

渡辺²⁾はフィルム包装における光線の影響に関して、大豆油をスポンジに吸収させ、7種類のフィルムで含気密封したものについて光線による変性を調べた結果、385m μ の紫外線はいずれのフィルムにおいても直射日光よりも過酸化価値にして約3倍の変性を与えることを示し、250m μ の紫外線ではほとんど影響はなかったと報告している。また同報告によると、真空包装の場合は紫外線の透過率を考えるよりも、包装フィルムの酸素透過率の方がより考慮されるべきであり、共存酸素量が高い場合は紫外線の透過性が問題となると言及している。

これらのごとく食品中に含有する脂質の変性に関する研究は数多くなされているが、著者らはより実際的な場合を想定して、市販即席揚げめんの保存条件を検討するため、色セロハンのフィルター効果を自然光線下と白色蛍光灯線下による影響と、さらに温度による変性を、主に過酸化価値をその示標として経時的に測定した結果について報告する。

実 験

1. 光による影響とフィルター効果

(1) 実験に供した試料はM社製の即席ラーメンであって、同一製造過程のもので製造直後のものを直接工場より購入して使用した。これはスープ部分は粉末として別添されているので実験の対象より除外した。サンプルはすべて販売時と同様に包装されたままの状態種々の保存実験を行なった。原試料よりエーテル抽出した油脂をケン化、酸分解、エチルエステルとしたものについてGLC分析を行なった結果の脂肪酸組成を表1に示す。

表1 ラーメン抽出油の脂肪酸組成

成 分	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2
含有量						
%	3.7	29	8.5	4.5	45.1	9.3

(2) 太陽光線下におけるフィルター効果

試料即席ラーメンを二階南面の風雨を避け得る場所に日光が均等に照射されるように配列し、これらの半分に赤色セロハンを、他の半分に緑色セロハンをもって覆い曝光した。実験期間は7月から9月にかけて行なった。

(3) 蛍光灯線下におけるフィルター効果

図1に示した蛍光灯照射装置を2台自作し、そのうち1台に試料を底に一列に配し、その上を赤色セロハンで完全に覆った。2台の蛍光灯照射装置は同時に点滅出来るようにして1日平均8時間の照射を行なった。

これらの実験にフィルターとして用いた赤色セロハン

図1 蛍光灯照射装置

図2 色セロハンの可視部スペクトル

図3 色セロハンの紫外部スペクトル

および緑色セロハンの可視部および紫外部の吸収スペクトルを図2、図3に示した。

2. 加熱変性実験

(1) 試料はM社製即席ラーメンの市販されているものを購入して実験に供した。これは製造後すでに2カ月を経過したもので購入時のPOVおよびAVはそれぞれ11.8、0.7であった。

(2) 加熱条件

上記即席ラーメンを出荷時と同状態の段ボールケースに入れたまま各温度の恒温器に格納し、測定のためケースを開封した場合はテープで前と同状態に密封した。温度条件は、室温放置、30℃、40℃および50℃の温度とし、室温以外は各温度とも各々の電気恒温器中に放置した。

3. 測定方法

過酸化価と酸価を測定するために試料即席ラーメンの1袋の全量をフードチョッパーによって微細な粉末とし、よく混合した後その20~30gを円筒濾紙に秤り採り100mlのエーテルを使用し、ソックスレー抽出器を用いて55°C、4時間の抽出を行ない、後エーテルを普通蒸留により留去し、さらに真空下に痕跡のエーテルを除去して抽出油脂を得た。

過酸化価および酸価の測定は「油脂化学便覧」の試験法によった。

結果および考察

日光下においての赤色セロハンと緑色セロハンをフィルターとして用いた場合の効果を図4に示した。赤色セ

図4 日光下フィルター効果

ロハンで覆ったものは45日経過でPOV: 25me/kgまで徐々に上昇し、それ以後は平坦となり80日経過後においてもPOV: 30me/kgを越えなかった。これに対し緑色フィルターを用いた場合は45日経過で約35me/kg、80日経過で60me/kgに達し、なおも上昇を続けている。赤色セロハンの酸化抑制が緑色のそれよりも顕著であること

図5 蛍光灯下フィルター効果

を認めた。

次に蛍光灯下における影響についてみても図5に示したように赤色セロハンで覆った即席ラーメンはコントロールのセロハンで覆わなかった場合と比較して、かなりPOVの上昇は抑制されている。

コントロールは700時間の蛍光灯照射で約55me/kgを示しなおも上昇を続けている。一方赤色セロハンを用いた場合はスタート時のPOV: 0.9me/kgのものが、100時間の照射で10me/kgに上昇し、以後過酸化物の生成は抑制され、700時間の経過においても約15me/kgとPOVは高い値を示さず、日光下の影響と同様に赤色セロハンの酸化防止効果を明らかにした。

日光下および蛍光灯下ともPOVの測定と併せて酸価の測定を行なった。日光下の場合の酸価(以後AVと略す)の変化を表2に示したが、実験開始時のAV: 0.1の試料は赤色セロハンの場合6日目で0.9、12日目で1.5と上昇し、その後降下ぎみとなったが、曝光期間全体を通しての大きな変化は見られず、緑色セロハンの場合も6日目で1.6と赤色セロハンの場合よりも上昇しているが以後は下降している。しかしいずれの場合もAVは著しい変化を示さず、これは蛍光灯下の照射においても同様であった。

表2 日光下フィルター効果実験における酸価の変化

セロハン \ 日数	0	6	12	23	33	44	65	86
赤	0.09	0.86	1.51	1.50	1.51	1.03	1.03	1.08
緑	0.09	1.59	1.32	1.20	1.11	1.07	—	1.04

以上のごとく自然光線または蛍光灯光線下において赤色セロハンは緑色のそれよりも即席ラーメン中の脂質の酸化を抑制することが明らかであるが、図2、図3に示したように各々のセロハンの可視部および紫外部の領域における透過度の差異をみると、緑色セロハンは515mμに透過光を有するが、その波長領域において赤色セロハンはほとんど透過光をもたない。また紫外部において緑色セロハンは260mμ付近より400mμにわたって比較的強く透過光をもち、赤色セロハンにおいては緑色のそれよりも強くはないが300~400mμにかけて透過光を有し、緑色セロハンにおいて紫外部の最大透過領域となっている284mμ付近では非常に弱くなっている。

これらのことより赤色セロハンは紫外部の284mμ付近、可視部においては450~550mμに透過光をもたない故に緑色のセロハンよりも油脂の酸化を顕著に抑制する

ものと考えられるが、渡辺³⁾の $250\text{m}\mu$ の紫外線は油脂の変性に全く関与せず $385\text{m}\mu$ の光線が酸素共存の場合重大な影響を及ぼすという事実を考慮すれば、 $284\text{m}\mu$ の透過光は油脂の酸化にそれほどの影響を与えないと考え、結局 $385\text{m}\mu$ 付近の紫外部と $450\sim 550\text{m}\mu$ の可視部の光線が油脂の酸化変性を促進すると思われる。

さらにこれらの光線による酸化変質の影響を自然光線と蛍光灯光線の可視部における相対エネルギー論的な面より考察すれば図 6、図 7 に示した通り自然光の分光エネルギー分布はその時の天候にもよるが青空よりの反射光線が強い場合は短波長側の相対エネルギーが強く、長波長側が次第に弱くなっている。また太陽よりの直射光の場合は $500\text{m}\mu$ 付近の相対エネルギーは $400\text{m}\mu$ のそれよりも 2 倍以上の強度をもっている。白色蛍光灯の分光エネルギー分布では $430\text{m}\mu$ 、 $550\text{m}\mu$ および $580\text{m}\mu$ 付近の波長領域の相対エネルギーが比較的強い。光の各波長領域における相対エネルギーの強度が油脂の酸化に関係するならば、可視領域における相対エネルギーの比較的強い $580\text{m}\mu$ 以下の領域を吸収する赤色セロハンの効果は明瞭である。また蛍光灯の光線も赤色部より短波長側に相対エネルギーの強い領域があるので同様に考えられる。

加熱変性実験における即席ラーメンの温度変化による

図 6 白色蛍光灯のスペクトルエネルギー分布³⁾

図 7 自然光の分光エネルギー分布

保存試験の結果を図 8 に示した。 50°C 、 40°C の条件では 30°C 、および室温の場合と比較して過酸化価の上昇は大きい。室温では実験開始時の $\text{POV} : 11.8\text{me/kg}$ に対し 60 日経過してもほとんど変化なく、 30°C の場合は室温保存とさしたる差はないが、60 日経過頃よりやや上昇の傾向にある。

本実験は即席ラーメンを真空包装した状態で、しかも出荷時と同様に段ボール箱に密封し保存試験を行なったものであって、山下¹⁾が即席ラーメンを室温、明所、しかも包装袋より取り出した状態で保存試験を行なった結果、最初 $\text{POV} : 0.8\text{me/kg}$ のものが 30 日経過で 172.6、60 日経過で 149.6 me/kg であったとの報告は本実験の 50°C 恒温下で行なった場合と比較してもはるかに POV

図 8 即席ラーメンの温度変化による影響

の上昇が大きい。すなわち開封状態のため酸素の吸収量と、明所に保存したことによる光線の影響が変性に大きく関与していると言える。光の影響については前述したが、包装用フィルムについて渡辺²⁾はポリセロフィルムの酸素透過率は 20cc/m^2 , day atm であるが、ポリエチレンやポリプロピレン等の場合は $1700\sim 4000\text{cc/m}^2$, day atm と報告している。このことよりもポリセロフィルムに真空包装され、しかも段ボール中に密封されて保存された場合は、その変性は著しく抑制されるものと思われる。

要 約

以上の結果および考察を要約すると、日光下および蛍光灯光線下において赤色セロハンをそのフィルターとして用いた場合、緑色のセロハンよりもはるかに過酸化物の生成を抑制する。このことはセロハンの可視部および紫外部の吸収曲線と自然光および蛍光灯光線の相対エネルギーとより論ずれば $385\text{m}\mu$ 付近の紫外部と、可視部においては $450\sim 550\text{m}\mu$ の領域の光が油脂の酸化に及ぼす影響が大きい。

またこれらのことと加熱変性実験の結果を考慮すれば油脂を含有する食品は、それが酸素透過率の低いポリセ

ロフィルムにより真空包装されて、しかも暗所に保存されるならば夏季のような時期でも数カ月の保存は可能であるが、明所における保存、陳列は550m μ より短波長の光線を除去することが必要である。

(本論文の要旨は昭和42年5月第21回日本栄養・食糧学会総会(西宮)において発表した)

文 献

- 1) 山下太郎: 油化学, 14, 754 (1965)
- 2) 渡辺 渉, 小林 晃, 久米寿昭, 川北 敏: 日水会誌, 32, 327 (1966)
- 3) 照明学会編: 照明のデーターブック改訂増補版 p. 118 (1962) (オーム社)

カフェイン含有飲料がシロネズミの成長血漿脂質などに及ぼす影響

コーンスターチを基本とし乾燥コーヒーなどを補足した飼料を体重120gの雄シロネズミに54日間与え、体重、肝臓、腎臓、脾臓、心臓、甲状腺の重量を計るとともに、血漿中のコレステロール、リン脂質、およびトリグリセリドを測定した。補足した試料は、飼料100g当り乾燥コーヒー2.3g、凍結乾燥茶1g、あるいは純粋カフェイン140mgである。この添加量は、体重70kgの人が1日に12杯のこれらの飲料を飲んだばあいに相当する。なおでんぷんを蔗糖に置きかえた飼料についても同様の試験を行なった。その結果、これらカフェイン飲料物の添加は、成長率や臓器重量には影響を及ぼさなかったが、血漿脂質は飼料中のカフェイン量に比例して変化した。すなわち、カフェインの摂取量が増すにつれて血

漿中のコレステロールとリン脂質は増え、トリグリセリドは減少した。しかし、でんぷんを蔗糖に置きかえた飼料ではカフェインの摂取量が増すにつれてトリグリセリドが増し、コレステロールやリン脂質は変りなかった。このような相違は、肝臓における脂質合成の割合の異なることに起因するものである。脂質合成の指標として用いられるパイルベイトキナーゼの活性は、でんぷん食ではコーヒーを添加しても変らなかったが、でんぷんを蔗糖に置きかえると倍加した。

Influence of Caffeine-containing Beverages on the Growth, Food Utilization and Plasma Lipids of the Rat. by Naismith, D.J., et al.: *J. Nutr.*, 97, (3), 375~381 (1969) (堀井)