酸化防止剤の間接添加法による油脂食品の保存(第4報)

放置温度と BHA の損失および食品への移行量

梶本 五郎・* 井上 昭・** 湯本 甫**

酸化防止剤は油脂および油脂を含む食品に広く用いられており、使用方法についても、油脂、油脂食品、水産物、煮干品、塩蔵品などの食品の種類により効果的な方法が検討されている。

ただ、フライ物、揚げ菓子などの製造時にはフライ油中の酸化防止剤が加熱により急速に飛散および分解¹⁾、その効果は少ない。したがって、その対策も考えられており、包装紙への適用²⁾も試みられているが、今のところ酸化防止剤をポリエチレンにコーティングすることが技術的に容易でなく、BHT は保存中に黄変したり、またラミネートに少し難点があるなどの欠点³⁾があげられている。この点、木村ら⁴⁾がカロチン、リコピンおよび乾燥食品の保存に行なってきた間接添加法は簡便である。

著者ら⁵⁾⁷⁾も同氏の方法に準じて、オコノミアラレ、フライ豆、即席麺、ピーナッツなどの油脂食品について試験を行ない、油脂の酸敗防止に役立つことを認めた。さらに酸敗防止性の効果理由を追求するため、間接添加した酸化防止剤 BHA の貯蔵中における損失と食品への移行量⁸⁾などについて検討した結果、貯蔵日数の増加とともに BHA 吸収紙中の BHA は次第に減少し、放置 30 日目で約 30%、50 日目で 45% が減少し、逆に食品中の BHA は除々に増加し、移行率は 30 日目で約 10%、50 日目で約 15% であった。

今回は引き続き、放置温度と BHA の損失、食品への移行量および食品の保存性などについて検討した。また、油脂中の BHA が加熱により急速に減少することは経験的あるいは定性的には確かめられていたが、定量的には求められていなかったため、あわせて実験を行なったので、それらの結果を報告する。

1. 実験方法

(1) 酸化防止剤

間接添加法による油脂食品の保存実験では、使用した 3 種の酸化防止剤のうち⁶⁾ butyl hydroxyanisole (BHA) がもっとも酸敗防止性に富んでいたため、前回同様 BHA のみを用いた。

(2) 揚げ物

オコノミアラレ、フライ豆を前報同様、酸化防止剤を含まない大豆油にて揚げ調製した。

(3) BHA 吸収紙の調製

洋半紙 (25×75 mm、厚さ 0.01 mm) を 1、1.5、2.0、および 4% BHA アルコール溶液に 30 分間浸漬し、それぞれ 1.2、2.0、2.8 および 5.2 mg/枚の BHA 吸収量の吸収紙を調製した。

2. 間接添加法による食品の包装方法

ナイロンとセロファン製のラミネート包装紙を用い、オコノミアラレ 100 g に BHA 濃度が 0.02% になるよう、すなわち BHA 吸収量が 2.8 mg の吸収紙を 7 枚適当にいれ、包装口を電気コテにて融着させた。

3. BHA 吸収紙の放置条件

(1) BHA 吸収濃度と損失量

吸収紙の BHA 濃度と放置による BHA の損失は室内 (およそ 25°~30°C) に放置し、経時的に損失量を求めた。

(2) 放置温度と BHA の損失および食品への移行

10°C (冷蔵庫内放置)、25°C、35°C (いずれもフラスコ内) にて BHA 吸収紙 (2.8 mg/枚) のままおよび食品に間接添加した状態で放置し、放置温度と BHA の損失および食品への移行量を検討した。

4. 酸化防止剤 BHA の定量

(1) BHA 吸収紙中の BHA の定量

BHA 吸収紙のままおよび食品に間接添加した BHA 吸収紙を定期的に取り出し、温アルコールにて可及的に抽出し、一定に希釈後、分光光度計 (291 mμ) にて測定

* 神戸学院大学栄養学部 (神戸市垂水区伊川谷町有瀬)

** オリエン特化学工業株式会社 (大阪市旭区新森小路南 1-45)

Studies on the Preservation of Oily Foodstuffs by Indirect Method of Antioxidant. Part IV. Keeping temperature and the amount of BHA lost and transmigrated of foods during storage transmigrated. By GORO KAJIMOTO, AKIRA INOUE and HAJIME YUMOTO.

し求めた。

(2) 油脂中の BHA の定量

前報²⁾に準じて求めた。すなわち油脂食品中の油脂はエーテルにて抽出し、エーテル飛散後、径 2.5 cm、長さ 50 cm のガラス管にクロマト用シリカゲルを半量ほど詰め、石油ベンゼンにて溶解した先の抽出油 20 g を注ぎ、さらに石油ベンゼン 300 ml を注ぎ、大部分の油脂を溶出させ、続いてメタノールにて BHA を含む部分を溶出し、得られた溶出液を水蒸気蒸留し、2,6-dichloroquinone chloride にて発色させ求めた。

5. 間接添加した食品の保存試験

オコノミアラレ、フライ豆中の油脂の酸敗は、すでに行なった実験結果では、PO. V, CO. V を測定すれば追求できることを見い出したので、本実験においては PO. V, CO. V を測定し、酸敗の程度を追究した。

6. BHA 添加油の加熱

BHA を少量のアルコールにて溶解し、2 kg のラードに 0.02% になるよう添加し、マグネチックスターラーで2時間攪拌し、さらに3日間静止したのち、そのうちより 500 g を径 25 cm、深さ 6 cm の鉄鍋にとり、150°C と 200°C にて加熱し、経時的に測定試料を秤取し、加熱による BHA の損失を求めた。

実験結果および考察

1. BHA 濃度と損失量

吸収紙中の BHA 濃度と放置による損失量（残存率）との関係を調べるため、BHA の吸収量 1.2, 2.0, 2.8 および 5.2 mg/枚の吸収紙を室内に放置し、経時的に残存量を求めた。

その結果は第1図のとおりである。

吸収紙中の BHA 濃度と放置による損失量は、それぞれ大差がなく、わずかに BHA 濃度の低いものほど損失量は多い。おそらく BHA 濃度の低い場合には、吸収紙

第1図 BHA 濃度と放置による BHA の残存率

—○— 1.2 mg - - -△- - 2.8 mg
- - ●- - 2.0 mg - - -x- - 5.2 mg

表面に BHA の薄い層となって存在するため飛散しやすいのであろう。

以後、比較的实验しやすい 2.8 mg/枚の吸収紙を用いる。

2. 放置温度と BHA の損失および食品への移行

BHA 吸収紙 (2.8 mg/枚) を 10°, 25°, 35°C にそのままの状態に放置したもの、オコノミアラレに間接添加した状態に放置し、放置温度と BHA の損失および食品への移行量を求めた。

その結果は第2, 3図のとおりで、第2図は BHA 吸収紙のまま放置したときの放置日数と残存率で、第3図は間接添加した BHA 吸収紙中の BHA の残存率と食品への移行率である。なお、移行率の表わし方は第3報²⁾のとおりである。

放置温度の高いほど BHA の残存率は少なくなる。すなわち、損失量は多い。またオコノミアラレに間接添加した場合も同様、BHA の損失量は多い。これとは逆に、

第2図 放置温度と BHA の残存率

—○— 10°C 放置
- - -△- - 25°C 放置
- - -x- - 35°C 放置

第3図 放置温度と BHA の損失および食品への移行量

—○— 10°C 放置
- - -△- - 25°C 放置
- - -x- - 35°C 放置

オコノミアレにはわずかずつではあるが BHA が増加する。すなわち間接添加した BHA が蒸散し、食品に移行したためと考えられ、放置温度の高い場合ほど移行は多い。ただし減少量に比例して多くなく、わずかに増加するにすぎない。おそらく蒸散した BHA は一部は食品に、一部は包装紙に付着したり、あるいは包装紙を透し、飛散するものと思われる。包装紙に付着する BHA 量および包装紙を透し、飛散する量については検討していないが、保存実験中、間接添加した包装紙の外側にも BHA の特臭気があり、また食品をとりだしたあとの包装紙内面にも BHA の特臭気を認めた。

3. 放置温度と BHA の間接添加した食品の保存性

オコノミアレ 100 g に BHA 濃度が 0.02% になるよう BHA 吸収紙 (2.8 mg/枚) を 7 枚いれ包装後、10°, 25°, 35°C にそれぞれ放置し、保存性を検討した。

その結果は第 4 図のとおりである。

放置温度が高くなるに従がいオコノミアレ中の油脂の PO. V, CO. V は高い。すなわち酸敗しやすいことで、既知の事実であるが、いずれも BHA を間接添加することにより、保存性を高めている。ただし低温放置の場合には放置初期では酸敗防止効果は目立たないが、放置日数が永くなるに従い効果は顕著である。

4. 加熱温度、時間と油脂中の BHA の損失

酸化防止剤の間接添加による食品の保存目的は、従来、フライ物、揚げ菓子などでは、製造時に油脂中の BHA が加熱のため飛散および分解し、そのため効果が少なく、ことに長時間加熱油では、その製品はまったく酸敗防止性がないことから、フライ物、揚げ菓子類、油脂を含む食品に用いることにより保存性を高めることか

第4図 放置温度と BHA の間接添加したオコノミアレの保存性

10°C { —○— コントロール
—●— 間接添加
25°C { - - -△- コントロール
- - -▲- 間接添加
35°C { - - -×- コントロール
- - -×- 間接添加

第5図 加熱温度および時間と油脂中の BHA の損失

—●— 200°C 加熱
- - -▲- 150°C 加熱

ら出発したのである。

もちろん、間接添加した酸化防止剤も上述のごとく、放置により次第に減少していくが、完全になくなるにはかなりの日数がある。

そこで、加熱による油脂中の BHA の損失速度を求め、間接添加時の損失速度と比較してみようとした。同時に加熱による油脂中の BHA の損失は、定性的には検討されているが、定量的には調べられていないので、今回、加熱温度、加熱時間と減少量について検討した。

その結果は第 5 図のとおりである。

加熱温度が高いほど油脂中の BHA の減少ははやく、ことに加熱初期にて著しく、200°C、30 分加熱で 75% 減少している。

完全になくなるまでの時間は 200°C 加熱で 120 分、150°C 加熱で 180 分であった。このように BHA の減少は加熱により飛散あるいは分解したものと考えられるが、分解の有無については検討していない。飛散は BHA 臭気の確認と、飛散確認実験を目的に、本実験とは別に第 6 図に示すごとく 500 ml 容のピーカーに 0.02% BHA を含むラード 200 g をとり、200°C で加熱しピーカー上にシリカゲル入りガラス管 (径 2 cm, 長さ 10 cm) をとりつけた漏斗をのせ、アスピレーターにて吸引し、2 時間後シリカゲルをとりだし、アルコールにて抽出した液について 2,6-dichloroquinone-chlorimide およびリンモリブデン酸による発色有無により確かめた。その結果、発色を認めた。したがって加熱により油脂中の BHA が飛散することがわかったが、飛散率を求

第6図 飛散 BHA 捕集装置

める定量的な検討は今回行なわなかった。

以上のことから加熱下にある油脂は BHA が短時間にて飛散しているため、揚げ物の保存にはほとんど効果のないことがうかがわれる。

要 約

洋半紙に BHA を吸収させ、その BHA 吸収紙を食品とともに包装し、いわゆる間接添加にて食品の保存性を高める方法である。今回は BHA 濃度および放置温度と BHA の損失、食品への移行あるいは加熱による油脂中の BHA の損失などについて検討した。

(1) BHA 吸収量 1.2, 2.0, 2.8 および 5.2 mg/枚の吸収紙を室内に放置し、経時的に損失量を比較すると、それぞれ大差なく、わずかに BHA 濃度の低いものほど損失量が多い。

(2) BHA 吸収量 2.8 mg/枚のものを 10°, 25°, 35°C にそのままの状態およびオコノミアラレに間接添加した状態で放置し、放置温度と BHA の損失および食品への移行量を求めてみると、放置温度の高いほど BHA

の損失量は多く、逆に食品への移行量が多い。ただし損失量に比例して多くなく、低温の場合よりわずかに増加するにすぎない。

(3) 放置温度 (10°, 25°, 35°C) とオコノミアラレの保存性は、放置温度の高いほどオコノミアラレ中の油脂の PO. V, CO. V は高く、いわゆる保存性が低いが、BHA を間接添加することにより、いずれの放置温度にても保存性を高めた。

(4) 少量のアルコールにて溶解した BHA をラードに 0.02% になるよう添加し、よく攪拌後、500 g を鉄鍋にとり、150°C および 200°C にて加熱し、加熱温度および時間と BHA の損失量を検討した結果、200°C, 30 分加熱で 75% が減少し、120 分で完全に消滅した。150°C, 30 分加熱では 17% が減少し、180 分で完全になくなった。

文 献

- 1) 梶本五郎：栄養と食糧，13, 82 (1960).
- 2) CALDWELL, E.F. and SHMIGELSKY, S.: *Modern Pach.*, 32, III (1959).
- 3) 遠藤義臣：日本食品工業学会第 13 回大会シンポジウム講演集，p. 31 (1966).
- 4) 木村 進・塩田和子：食品工誌，10, 276 (1963).
- 5) 木村 進：特許公報，昭 39-2963
- 6) 梶本五郎ら：食品工誌，12, 527 (1965).
- 7) 梶本五郎ら：食品工誌，13, 28 (1966).
- 8) 梶本五郎ら：食品工誌，13, 411 (1966).

(1966 年 10 月 13 日受理)