油脂食品の窒素ガス置換包装における実用的考察

湯 木 悦 二*・和 高 等*

Practical Studies on the Nitrogen Gas Exchange Package for Preventing the Oxidative Rancidity of Fatty Foods

ETSUJI YUKI and HITOSHI WADAKA

The nitrogen gas exchange package was applied to the oil sprayed ARARE (wheat flour chips) and the effective condition for preventing the oxidative rancidity were examined.

When the chips sprayed with stable lard or coconut oil were stored even in the atmosphere of 1% oxygen concentration, the oxidation was promoted by the repeating exposures to sunshine for one hour a day, indicating that storage of fatty foods in the dark is effective to prevent them from oxidation. In the case of unstable corn oil, it was necessary to keep them in the lower oxygen concentration in addition to in the dark.

The relative rate of oxidation decreased linearly with the decreasing concentration of the oxygen in the bag in the range of 5.0~0.2%, when corn oil sprayed chips were stored at 37°C in the dark. This fact suggests that reduction of the oxygen to the extremely low content may not be the essential condition, and lowering the ratio of oxygen to the fat content may be rather important. (Received Nov. 11, 1971)

変敗しやすい油脂食品の保存性を向上させる方法として、窒素ガス置換包装が最も直接的かつ効果的と考えられる。現在、窒素ガス置換包装による食品の酸化防止は粉乳、茶など特殊な食品を除いて実用されていない。しかし、栄養の見地から油脂食品の品質向上が要求され、包装機械および材料が改良されるならば、一般の油脂食品についても実用化されるようになるものと考えられる。

低酸素分圧における油脂の酸化について、GOLDBLITH¹⁾および MARCUSE²⁾の報告があり、実際の食品について DEOBALD³⁾、日吉⁴⁾および金森⁵⁾の報告がある。

本報において、油脂食品の窒素ガス置換包装について実用的見地から検討する目的で、油かけあられを用いて窒素ガス置換包装による酸化防止効果を試験し、2, 3の知見を得たので報告する。

実験と結果

実験 1. 窒素ガス置換包装の効果と日光照射の関係

* 広島県食品工業試験場 (広島市比治山本町 12 番 70 号)

Food Industrial Experimental Station, Hiroshima Prefecture. (Hiroshima-shi)

(1) 供試あられ

焼き上げた小麦粉あられに市販のコーン油、ラードおよびヤシ油を各 15% 添加したものを使用した。あられおよび使用油の性状を Table 1 および Table 2 に示す。

(2) 包装用フィルム

塩化ビニリデンクロライド系ポリセロ (MST #350-PE 0.05) を使用した。大きさは 10×15 cm であり、酸素

Table 1. Properties of the "ARARE"* used for the test

Moisture content	(%)	4.0
Protein	(%)	12.0
Starch	(%)	81.5
Reducing sugar	(%)	0.2
Crude oil	(%)	1.2
Ash	(%)	0.5
Relative volume	(ml/g)	5.6
Size		
Width · Thickness · Length	(cm)	0.8 · 0.6 · 3.5

* Wheat flour chips

Table 2. Properties of the fats used for the test

	Corn oil	Lard	Coconut oil
Acid value	0.08	0.06	0.03
Iodine value	113.3	61.0	8.2
Total carbonyl value* (m-eq/kg)	8.0	4.5	3.0
Peroxide value (m-eq/kg)	1.5	1.2	0.8
Induction period (hr) (AOM**)	18.0	86.0	172.0

* Kumazawa's method⁶⁾, ** Active Oxygen Method.

透過度は $8 \sim 12 \text{ cc/m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$. 22°C と称されている。

(3) 包装機

チャンバー式ガス置換包装機（西原製作所製）を使用した。窒素ガス（99.9%）を使用し、真空度およびガス調整目盛を加減して酸素濃度が1%になるように包装した。

(4) 分析方法

酸素濃度は、充填剤にモレキュラシーブ 5 A（60～80メッシュ）を用いてガスクロマトグラフィーを行ない、窒素に対するピーク面積比から求めた。酸素濃度2%以下の場合、濃度既知のもののピークの高さに対する比から求めた。

酸化による変敗の程度は抽出油の総カルボニル価⁶⁾によって評価した。あられからの油の抽出は次のように行なった。あられ約15gを乳鉢にて粉碎し、100mlのビーカーにとり、少量の芒硝を加えてエチルエーテル50mlを添加し、2時間静置したのちろ過する。次に、エーテル30mlを加えて30分静置後ろ過する操作を3回繰返し、エーテル抽出液を合わせ、 50°C においてエーテルを留去し、水流ポンプで2回吸引して残留エーテルを除去して抽出油とした。

(5) 実験方法および結果

前記の油かけあられ各15gを包装フィルムに入れ、一部は含空気包装を行ない、一部は窒素ガス置換包装を行なって 60°C 、50% RHの暗所に40日間保存した。窒素ガス置換包装のものの半分については1日1時間の日光照射を行なった。日光の強さは、晴天の日で約60,000ルクス、曇天の日で10,000～20,000ルクスであった。40日間に晴天29日、曇天6日および雨天5日であった。経日的に試料をとりだし、包装内気体の酸素濃度を測定し、抽出油の総カルボニル価を測定した。その結果をFig. 1に示す。

実験 2. 酸素濃度の影響

Fig. 1. Relation of the oxidative rancidity of fat sprayed on "ARARE" which was packed in polyvinylidene chloride type laminated film with the change of the oxygen content in the bag.

- (A) Corn oil, (B) Lard, (C) Coconut oil,
 — Total carbonyl value.
 --- Oxygen content. An arrow show the appearance of clear rancid odor.
 ● Packed in air and stored at 60°C in the dark.
 ▲ Packed in nitrogen with 1% of oxygen and stored at 60°C in the dark.
 ■ Packed in nitrogen with 1% of oxygen and stored at 60°C in the dark and exposed to sunlight for 1 hr every day.

(1) 供試あられ

実験1に使用した小麦粉あられに市販のコーン油を15%添加したものを使用した。

Fig. 2. Increases of oxygen content in the bag of various films which was packed with "ARARE" before oil spraying.

- Polyvinylalcohol type laminated film (OPP 0.018-PVA 0.02-PE 0.05)
- ▲ Polyvinylidene chloride type laminated film (MST #350-PE 0.06)
- 30°C, 50% RH, ---- 30°C, 80% RH,
- - - 60°C, 50% RH.

(2) 包装用フィルム

実験1に使用したフィルムは窒素ガス置換包装のフィルムとしては酸素透過度がやや大き過ぎると思われたので、本実験においてはポリビニルアルコール系ラミネートフィルム (OPP 0.018-PVA 0.02-PE 0.05) を使用した。大きさは 10×15 cm であり、酸素透過度は $0.55 \sim 1.1 \text{ cc/m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$. (35°C , $0 \sim 80\% \text{ RH}$) と称されている。実際の条件における酸素透過度を明らかにするため、このフィルムおよび実験1に使用したフィルムに油を添加していないあられ 13.5 g を入れて包装し、各種条件に保存したときの酸素濃度の変化を Fig. 2 に示す。図に示すようにポリビニルアルコール系ラミネートフィルムは酸素ガスのしゃ断性が非常に良好である。

(3) 酸素濃度の異なる包装の作り方

実験1と同じ包装機を使用し、窒素ガス (99.9%) および酸素濃度各 1.0, 2.0 および 5.0% の酸素窒素混合ガスを使用し、包装機を置換度最高の条件に調整して操作した。そのときの包装内気体の酸素濃度はそれぞれ 1.3, 2.3 および 5.0% であった。

(4) 実験方法および結果

前記油かけあられ 15 g を、含空気および酸素濃度 5.0, 2.3, 1.3 および 0.2% において包装し、 37°C , 50% RH および 60°C , 50% RH の暗所に保存し、経目的にとりだして包装内気体の酸素濃度および抽出油の過酸化価および総カルボニル価を測定した。その結果を Fig. 3 に示す。

次に、Fig. 3 から過酸化価が一定量増加するまでに

要する時間の逆数の比を求め、酸素濃度による酸化の速度比とし Fig. 4 に示す。油かけあられにおいては、抽出油の過酸化価が 20 前後増加すれば変敗臭を発生するようになるので、その時点を計算の基準とした。

また、Fig. 3 の 60°C 保存の場合において、包装内気体の酸素濃度が 0 になったときの過酸化価および総カルボニル価の増加量から、油脂量に対する酸素消費量とそれらの生成量の関係性を求め、Fig. 5 に示す。酸素量は、包装内の全容積から油かけあられの容積 (比重を 1 とする) を差し引いて包装内の気体容積 (実測値 $155 \text{ ml}/25^\circ\text{C}$) とし、そのときの酸素濃度から包装時の酸素量を求め、フィルムの酸素透過量 (Fig. 2 による) を加えて算出した。

考 察

実験 1. Fig. 1 の結果から次のことが考察される。

油かけあられにおいて、油脂の酸化を防止する最も効果的な方法は暗所に保存することである。1日1時間の日光照射を行なうと、ラードおよびヤシ油のような安定度のよい油脂を使用し、かつ、包装内の酸素濃度を 1% に低下させても酸化が進行する。一方、コーン油のように誘導期の短い油脂の場合には窒素ガス置換包装が効果的である。すなわち、暗所保存において、含空気包装の場合は 10 日目に誘導期に達し、著しく酸化が進行するが、窒素ガス置換包装の場合は 20 日目ごろ誘導期の徴候を示し、その後は酸素量の不足のため酸化が抑制されている。

コーン油の場合、日光照射を行なったものは 10 日目に酸素濃度が 0 に近くなり、暗所保存のもの (40 日目に酸素濃度が 0) に比較して非常に早く変敗臭を発生した。しかし、その後の総カルボニル価の増加は両者ともあまり差が見られない。これは、包装内に存在する油の量に対する酸素の絶対量が同じであり、制限された酸素量における酸化であるためと考えられる。

コーン油製品およびラード製品の日光照射の場合に、包装内気体の酸素濃度がほとんど 0 に近くなったのちも総カルボニル価の徐々に増加していること、およびヤシ油製品暗所保存の場合に、包装内気体の酸素濃度が徐々に増加し 40 日目に約 2% に増加していることから実験 1 に使用したフィルムは窒素ガス置換包装用のフィルムとして酸素透過度が大き過ぎるものと考えられる。

実験 2. Fig. 3 に示すように、 60°C 保存の場合、 37°C 保存の場合に比較して酸化速度が大きく、また明確な誘導期が認められた。そして、酸素濃度によって誘

Fig. 3. The oxidative rancidity of corn oil sprayed on "ARARE" which was packed in polyvinylalcohol type laminated film at various oxygen concentrations at 37°C and 60°C in the dark.

(A) Oxygen content, (B) Peroxide value, (C) Total carbonyl value.
 ● Air, ▲ 5%, ■ 2.3%, ○ 1.3%, △ 0.2% oxygen content.

導期の長さに差があるが、いずれの場合も誘導期の終点において包装内気体の酸素含量はほとんど0となり、以後は過酸化物価および総カルボニル価ともに減少する傾向を示した。37°C 保存の場合は酸化はゆるやかにおこり、最初の間はフィルムを透過する酸素によって酸素濃度がやや増加するが、90日以後は酸化速度が大きくなり酸素濃度は減少する傾向が見られた。そして、初期酸素濃度の0.2~1.3%のものは、180日保存後において新鮮な風味は失なわれているが変敗臭はほとんど感じられなかった。このことから、酸素透過度 $1 \text{ cc/m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$ 。以下のフィルムを使用し、初期酸素濃度を1% 前

後にすれば、コーン油使用の油かけあられにおいても6ヶ月の保存が可能と考えられる。

一方、Fig. 4 に示すように、酸化速度に対する酸素濃度の影響は以外に小さかった。すなわち、37°C 保存の場合、0.2~0.4% という実用的最低値と考えられる酸素濃度において、その酸化速度は空気の場合に比較して約 $1/3$ であった。そして、5.0~0.2% の範囲において速度比の低下はほぼ直線であった。このことは、油脂食品の酸化が比較的長い期間における反応であり、包装内気体の低酸素濃度は酸化速度に対してほとんど律速効果をもたないことを示している。60°C 保存の場合は、低

Fig. 4. Relative rate of the oxidative rancidity as a function of oxygen concentration

Relative rate was calculated from the following equation: $\frac{1}{t_a} / \frac{1}{t_{air}}$, t_a : The time required when peroxide value increases in the amount of 20 m-eq/kg tested in the various oxygen concentration, t_{air} : Tested in the air. — 37°C, ---- 60°C. The width of the mark, |—|, shows the changes in the oxygen concentration in these periods.

Fig. 5. Relation of the increase of peroxide and total carbonyl values with the oxygen consumption

(Corn oil, 60°C dark)
● P.O.V., ▲ Co. V

い酸素濃度の範囲において濃度の影響がやや大きくなっている。これは、油脂の酸化速度が大きくなり、酸素の濃度差による拡散速度の影響が大きくなるためと考えられる。しかし、初期濃度 0.2% の場合は 25 日以後包装内気体の酸素濃度がほとんど 0 となり、酸素の絶対量が不足するため、見かけ上酸化速度が小さくなっているものと考えられる。これらのことから、油脂食品の窒素ガス置換包装において、初期酸素濃度を極度に低下させることは絶対的な条件ではなく、むしろ包装内に存在する

油脂の量に対する酸素の絶対量を小さくすることが有意義と考えられる。そして、包装内に存在する油脂の量が少ないほど、初期酸素濃度およびフィルムの酸素透過度などの条件が厳しくなるものと考えられる。

Fig. 5 に示すように、包装内に存在する油脂に対する酸素消費量と抽出油の過酸化値および総カルボニル値の間には一定の関係がある。たとえば、包装内に存在する油脂量に対して酸素が 0.1% 存在すれば、図から、過酸化値および総カルボニル値はそれぞれ最高 60 および 28 m eq/kg まで増加することが可能であり、酸素が完全に消費されれば明らかな変敗臭が発生することになる。しかし、この関係はコーン油添加小麦粉あられを 60°C 暗所に保存したときのものであり、一般的に通用する関係ではない。各食品について、このような関係を求めておけば、包装設計の一つの因子になるものと考えられる。

要 約

コーン油、ラードおよびヤシ油を添加した小麦粉あられについて、窒素ガス置換包装の実用的試験を行ない、次の結果を得た。

- (1) 油脂の酸化を防止する最も効果的な方法は暗所に保存することであり、1 日 1 時間の日光照射を行なうと、ラードおよびヤシ油のような安定度のよい油脂を使用し、かつ、包装内の酸素濃度を 1% に低下させても酸化が進行する。
- (2) コーン油使用の場合のような誘導期の短いものについては、窒素の置換包装が効果的である。
- (3) コーン油使用の場合について、酸素透過度 $1 \text{ cc/m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm.}$ 以下のフィルムを使用し、初期酸素濃度を 1% 前後にすれば、37°C 暗所カ 6 月の保存が可能である。
- (4) コーン油使用 37°C 暗所保存の場合、酸化速度比は、5.0~0.2% の範囲において酸素濃度と直線関係にあり、初期酸素濃度を極度に低下させることは必須条件でなく、むしろ包装内の油脂量に対する酸素量を小さくすることが有意義と考えられる。

終りに、フィルムの御提供を頂いた大セル株式会社およびサンエー化学工業株式会社、あられ生地御提供を頂いたカルビー製菓株式会社、試料油の御提供を頂いた味の素株式会社、不二製油株式会社および鐘淵化学工業株式会社に厚く御礼申し上げます。

この報告の大部分は昭和 44 年 4 月 18 日、日本食品工業学会第 16 回大会および昭和 45 年 4 月 18 日、日本食

品工業学会第 17 回大会において講演発表した。

文 献

- 1) GOLDBLITH, S. A., et al.: *Food Technol.*, **17**, (2), 21; (3), 22 (1963).
- 2) MARCUSE, R., et al.: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **45**, 400 (1968); **46**, 262 (1969).
- 3) DEOBALD, H. J., et al.: *Food Technol.*, **18**, (5), 145; (12), 146 (1964).
- 4) 日吉 明, 防衛庁技報, **5**, (46), 65 (1966).
- 5) 金森正雄, 植田多津, 後藤英弥: 栄養と食糧, **20**, 1 (1967).
- 6) 熊沢 恒, 大山 保: 油化学, **14**, 167 (1965).

(1971 年 11 月 11 日 受理)