

油脂の酸化劣化に關与する光波長と 包装材料の遮光性について

土屋博隆* 坂元寿*
中村文子* 吉田企世子**

Studies on Light Wavelength Enhancing Oxidization of Fats and Light Protection Performance of Packaging Films

Hiroataka TSUCHIYA*, Hisashi SAKAMOTO*,
Ayako NAKAMURA*, Kiyoko YOSHIDA**

Various vacuum coated gas-barrier films were over-printed with colour ink to reduce a light transmission rate below 0.2% at 560nm or less. Pouches with the printed film and non-printed film were used to pack with 65g/pouch of potato chips. The pouches were sealed and stored for 6-months under a controlled exposure of fluorescent light for the comparison test of anti-oxidising effect of the film and printing.

Evaluation indices involved sensory test (odor), oxygen concentration in the pouch, peroxide values (POV) and TBA values of fats and fatty oils extracted from the potato chips. The POV values of the extracts from the potato chips packed in transparent pouches exceeded 100meq/kg within a month. The POVs in the printed pouches reached 100meq/kg after nearly 4-months storage. The result was coordinated with the result of sensory test.

The anti-oxidizing effect of the printing on the aluminum metalized films was also observed by showing a reduction of the oxidizing rate.

Keywords : Light wavelength, Light protection performance, Oxidization of fats, SiO_x coating film, Al₂O₃ coating film

各種の蒸着バリアー性フィルムに、印刷によって波長560nm以下の光透過度が、0.2%以下となるように遮光性を付与した包装材料を用いてパウチを作成し、ポテトチップスを1袋あたり65g充填し、光照射条件下で、フィルム及び印刷の酸化抑制効果を調べるために保存試験を行った(期間:6ヶ月間)。

保存期間中、官能(臭気)評価、パウチ内酸素濃度及びポテトチップス抽出油脂の過酸化物価(POV)及びTBA値の測定を行った。この結果、無印刷(透明)包装材料中のポテトチップス抽出油脂は1ヶ月未満でPOVが100 (meq/kg)を超えたが、印刷包装材料を用いたものは、同じくPOVが100を超えたのが約4ヶ月後であり、これは臭気の官能評価の結果とも一致していた。

基材に遮光性のあるアルミ蒸着包装材料についても、印刷の有無によって、酸化の進行に遅速がみられ、印刷による酸化抑制効果が観察された。

キーワード : 光波長、遮光性、油脂酸化、シリカ蒸着フィルム、アルミ蒸着フィルム

* 大日本印刷(株)包装研究所 (〒350-13 埼玉県狭山市上広瀬591-10): Packaging Research Institute DAI NIPPON PRINTING CO., LTD., 591-10, Kamihirose, Sayama-city, Saitama, 350-13 ** 女子栄養大学食品学第二研究室 (350-02 埼玉県坂戸市千代田3-9-21): Laboratory of Food Science Department of Nutrition, KAGAWA NUTRITION UNIVERSITY (JOSHI EIYO DAIGAKU), 3-9-21, Chiyoda, Sakado-city, Saitama, 350-02

1. 緒言

油脂含有食品にとって、油脂の酸化劣化は、品質保持上の重要な問題である。油脂の変敗は、酸素の存在、光、熱または金属の触媒によって生じ、その速度は加速度的に進行するので、変敗防止には、その基となる発生要因をなくすことが必要である。

そのひとつとして、必要な機能を有する包装材料中に、食品を密封することが一般的に行われている。これらの食品に用いられる包装材料に必要な機能として、劣化の原因となる酸素に対する遮断性、紫外線を主とする光に対する不透過性がある¹⁾。

現在、スナック菓子の包装に多く使用されているアルミ蒸着フィルムは、以上の2点に関して非常に効果的であるといえる。

しかし、近年環境問題への関心が高まり、廃棄時や焼却時の問題から、アルミ蒸着フィルムを見直す考え方があり、代替として、シリカ蒸着のような無機酸化物蒸着フィルムが研究されている。しかし、無機酸化物系蒸着フィルムは、酸素遮断性には優れているが、透明で光に対する透過性が高いことが難点となっている。その為、これらのフィルムを油脂含有食品の包装材料として使用する場合には、印刷インキ等により光透過性を遮断する必要がある。

油脂の酸化劣化に影響を与える光波長は、紫外線域 (~380nm) 及び可視光線域の一部 (~500、600nm) が主要なものであるとされている^{2) 4)}。

本研究では、各種の蒸着フィルムへの遮光性の付与が、油脂食品の酸化劣化を抑制する効果について検討を行った。遮光性の付与

は、各種の蒸着フィルムに、光波長340nm以下を遮光する白色インキ及び560nm以下を遮光する金赤色インキを印刷し、その効果を実験的に評価した。

2. 実験材料

2.1 油脂含有食品

保存試験に用いる油脂含有食品として、ポテトチップス（「うすしお」カルビー株式会社製）を使用した。

ポテトチップスは、市販品と同様の形態でカルビー株式会社より提供されたものを使用し、製造日より3日後に保存試験を開始した。

2.2 包装材料

包装材料は、現行スナック食品に用いられている、5層ラミネートフィルムを想定して、以下に示すような6種類の包装材料を、熱溶解ラミネート法により作成した。

また、油脂酸化へ影響を及ぼすとされている、波長500nm以下の光線^{3) 5)} について、印刷によって遮光性を与えるために、金赤色及び白色のベタ印刷を行った。

① OPP/PE/VMPET/PE/ CPP

② OPP(印：金赤・白)/PE/VMPET/PE/ CPP

③ OPP/PE/SiO_xPET/PE/ CPP

④ OPP(印：金赤・白)/PE/SiO_xPET/PE /CPP

⑤ OPP/PE/Al₂O₃PET/PE/ CPP

⑥ OPP(印：金赤・白)/PE/Al₂O₃PET/PE /CPP

* ①～④；厚さ90 μ、⑤、⑥；厚さ105 μ
なお、各包装材料の種類については Table

1に示す通りとする。Table 1に用いた番号①～⑥を各包装材料の番号とし、以下の本文及び図表中の包装材料はこの番号によって表すものとする。

Table 1 Specifications of test films

No.	Coating	Print
①	Aluminium	Non-print
②	Aluminium	Printed
③	Silicon oxide	Non-print
④	Silicon oxide	Printed
⑤	Aluminium oxide	Non-print
⑥	Aluminium oxide	Printed

3. 実験方法

3.1 光透過度及び気体透過度測定

試作した包装材料の、光透過性を分光光度計(島津自記分光光度計UV-2200)で、波長190~900nmにわたって測定した(スリット幅:2.0nm)。

また、包装材料の気体透過度を、等圧法酸素透過度測定装置(OXTRAN、MOCON社)及び等圧法赤外線検知器測定装置(PERMATRAN、MOCON社)を用いて、それぞれ酸素透過度(23℃、90%RH、パージ3日、JIS-Z 7126)と水蒸気透過度(40℃、90%RH、パージ3日、JIS-Z 7129)を測定した。

3.2 保存試験

各種包装材料を用いて、内径260×160mmのパウチを作成し、試料(ポテトチップス)60gを充填し、保存試験に供試した。

保存は白色蛍光灯下1500LXの光照射条件の下で、恒温層内37℃一定とし、6ヶ月間行った。なお、本試験に使用した白色蛍光灯の

分光分布は、波長300~800nmにわたり、紫外線域に相当する380nm以下の放射照度は分布全光線中3.6%である。

3.3 酸化度測定試験

3.3.1 POV測定

粉碎した試料より、エーテル抽出した油脂5.0gを用いて、Lea法⁶⁾に従い、過酸化価(P OV)を測定した。

3.3.2 TBA測定

POV測定と同じく、試料抽出油脂3.0gを用いて、C. G. Sidwellらの方法⁶⁾に従い、チオバルビツール酸(TBA)値を測定した。

3.3.3 酸素濃度測定

パウチ内ガスを、シリンジで5mlサンプリングし、ジルコニア式酸素濃度計(LC-700L、東レエンジニアリング)で測定を行った。

3.3.4 官能検査

保存試験に供試したサンプルの、開封時の臭気について、3名以上の消費者パネラーにより官能評価を行った。官能評価は、保存試験後の経時評価段階で、前回との比較が不可能である為に、開封時毎の各サンプルの相対評価であり、評価判定は通常品と変わらないとされるものを○とし、以下△、×、××(→順に悪い方へ進む)とした。

4. 結果及び考察

4.1 光透過スペクトル

各包装材料の光透過スペクトルをFig. 1に示す。アルミ蒸着仕様に遮光用印刷を行わなかった包装材料①の透過率は、波長310~600nmの範囲で1~3%程度であるが、遮光用印刷を施した包装材料②では、波長190~

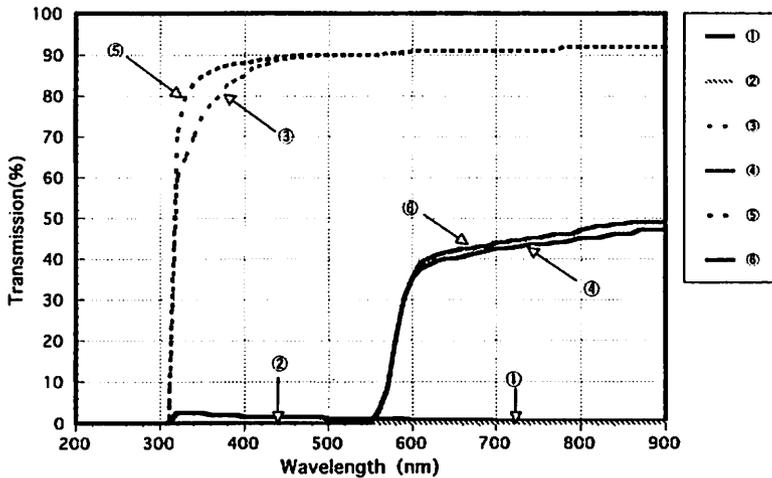


Fig. 1 Light-transmission spectra of barrier films with or without solid colour printing

900nmの紫外、可視、近赤外線域にわたって透過率1%以下の透過率であった。

印刷のないシリカ蒸着③及びアルミナ蒸着⑤のフィルムは、ほぼ透明であり、可視、赤外光線域である380nm以上の波長に対して、90%の透過率を示している。しかし、遮光用の印刷を行ったシリカ蒸着④及びアルミナ蒸着⑥のフィルムでは560nm以下の波長に対して、透過率約0.2%以下の透過率が得られた。

4.2 気体透過性

各包装材料の、保存試験前後の気体透過度(酸素透過度及び水蒸気透過度)の変化をTable 2に示す。

各包装材料は、仕様による差異や、試験後の包装材料⑥の酸素透過度の上昇はあるものの、保存試験前後での気体透過性に大きな変化はみられなかった。

酸素、水蒸気共に、アルミ蒸着仕様である包装材料①及び②が気体透過性が低く、酸素透過度は約 $5\text{cm}^3/\text{m}^2/\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下、水蒸気

透過度は約 $1\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下であった。シリカ蒸着仕様の包装材料③、④とアルミナ蒸着仕様の包装材料⑤、⑥との比較では、シリカ蒸着の方が透過度が低かった。アルミナ蒸着仕様は、特に水蒸気透過度が高く、シリカ蒸着仕様の包装材料との比較では約2倍、アルミ蒸着仕様の包装材料と比較すると約2.5倍であった。

Table 2 Barrier profiles of various films

Films		Initial	After 6months
①	O ₂ *	1.7	3.2
	H ₂ O**	0	0.8
②	O ₂	0.9	1.3
	H ₂ O	0.4	0.7
③	O ₂	4.8	4.9***
	H ₂ O	1.4	0.9***
④	O ₂	0.6	0.3
	H ₂ O	0.5	0.5
⑤	O ₂	1.6	1.2***
	H ₂ O	2.7	1.5***
⑥	O ₂	2.7	8.0
	H ₂ O	2.8	2.1

* O₂: $\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$

** H₂O: $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$

*** After 4months (③, ⑤)

4.3 POVの経時変化

ポテトチップス抽出油脂の、POV経時変化をFig. 2に示す。

POVの上昇が最も抑制されていたのは包装材料②である。厚生省環食248号では、油脂で処理した菓子のPOVについて、POVが30meq/kgを超えないことを、管理販売の規準の一つとしている⁷⁾。

POVの上昇が最も抑制されたのは包装材料②であり、保存開始から約3ヶ月後でPOVが30を超える値を示した。

印刷のないアルミ蒸着仕様の包装材料①は、包装材料②と比較して、約2倍の上昇速度を示し、値が30を超えたのは約1.5ヶ月後であった。

透明包材である包装材料③と⑤は、約5日目にPOVが30を超え、その後も急激に上昇し続け、約1ヶ月後にはPOVが160を超えた。しかし、その後POVは徐々に減少し、3ヶ月後にPOVが90まで低下した。

透明包材へ、印刷を施した包装材料④と⑥は、アルミ蒸着仕様の包装材料で印刷のない

ものと同様の傾向でPOVが上昇し、約1.5ヶ月後で30を超え、約5ヶ月後には200のピークに達した。

保存温度及び光照射条件が、通常の店頭想定条件よりも過酷であるため、全体的にPOVの上昇速度は早かったが、中でも包装材料③及び⑤のPOV上昇速度は急激であり、他の包装材料とは明らかに異なる上昇率を示した。これは包装材料の透明性に起因すると考えられ、他の①、②、④、⑥の包装材料についても、そのPOV上昇率はそれぞれの光線透過率の低い順に、より抑制された結果を示し、透過率と内容物POVの上昇には密接な関係があることが認められる。

4.4 TBA値の経時変化

ポテトチップス抽出油脂のTBA値経時変化をFig. 3に示す。

TBA値の結果は、POVの結果と同様に、包装材料②が最も値が低く、酸化が抑制されていたことがわかる。

透明包装材料である③と⑤は、約2週間後

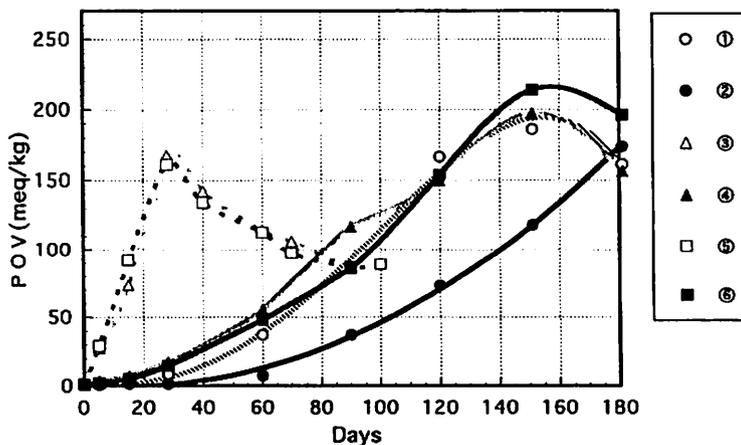


Fig. 2 Fate of per-oxide values of potato chips in various films under controlled light exposing conditions

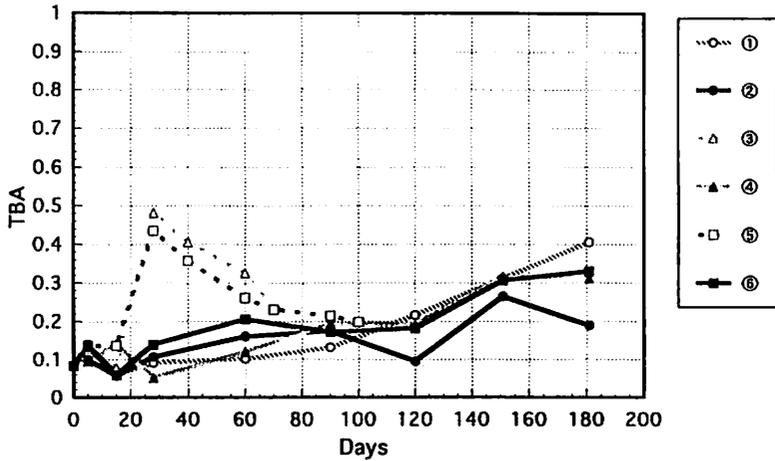


Fig. 3 Fate of TBA values of potato chips in various films under controlled light exposing conditions

から急激に上昇し、1ヶ月後から減少に転じ始めた。包装材料①は3ヶ月後までは大きな変化はみられなかったが、その後上昇する傾向に転じ、6ヶ月終了時点では包装材料④と⑥の値を上回っている。

通常TBA値は、POVがある程度上昇した後に、増加する傾向を示すが、本研究の包装材料③と⑤においては、POVとほとんど同時に上昇していた。これは酸化が急激に進行したためと考えられる。

TBA値の結果の各包装材料による違いは、包装材料②が最も低い値を示し、包装材料③及び⑤が急激に上昇するなど、POVの結果と類似している。

4.5 酸素濃度

酸素濃度の経時変化をFig. 4に示す。

包装材料③と⑤の、パウチ内酸素濃度の減少は著しく、約1ヶ月後には③、⑤共に酸素濃度1%以下となった。この急上昇の時期については、POVやTBA値の上昇時期と一致しており、酸化反応にパウチ内酸素が使用され

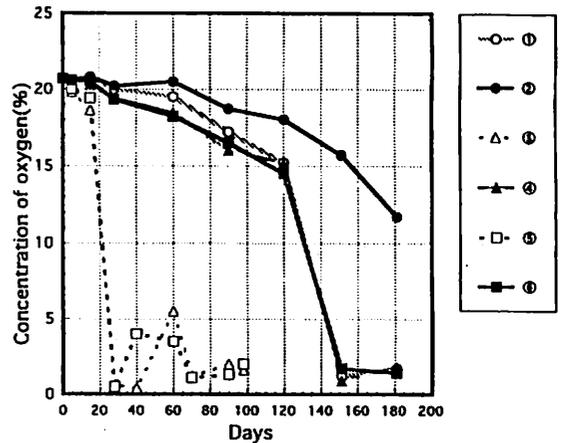


Fig. 4 Periodical changes of oxygen concentration in various pouch films under controlled light exposing conditions

ていると考えられる。

他の包装材料中の酸素濃度についても、徐々に減少している。最も減少率が低かったのは、包装材料②であった。

4.6 官能評価

官能評価結果をTable 3に示す。

包装材料②は約3ヶ月後まではポテトチップス独特の香気を保っていた。透明包材であ

Table 3 Results of sensory (odor) test of potato chips

Films	0	5	15	28	40	60	70	90	98	120	151	181 (Days)
①	○	○	○	○		△		△		×	×	×× ××
②	○	○	○	○		○		△		×	×× ××	×× ××
③	○	○	○	×	××	××	××	××	××			
④	○	○	○	△		△		×		×	××	××
⑤	○	○	○	×	×	××	××	××	××			
⑥	○	○	○	△		△		×		×	××	××

* Sensory level (1:○>2:△>3:×>4:××>5:×××>6:××××)

る③と⑤は、約1ヶ月後に既に酸化臭を感じ、2ヶ月後以降は、強い酸化油脂臭を感じるに至った。

臭気の原因は、第2次酸化生成物の一つである、揮発性アルデヒドによる、と報告されている⁸⁾。

以上の試験結果より、包装材料が内容物油脂の酸化劣化へ影響を与え、更に酸化抑制効果をもたらすことが明らかになった。

包装材料の機能としての、気体不透過性及び遮光性については、本試験では気体透過性の差異と油脂酸化の関係は、遮光性と油脂酸化の相関ほど明確には表れなかった。比較した包装材料が全て蒸着フィルムを使用しており、低透過性を保っていたためと考えられる。

包装材料の光透過率と油脂酸化からは、透過率が高いほど酸化が早く進行する相関が得られたが、本研究の目的であった、蒸着フィルムへの印刷による遮光性の付与については、透明蒸着フィルムへ印刷を施したもの

と、アルミ蒸着フィルムの印刷無しのものからほぼ同様の結果が得られたことから、特定波長域の遮光性がより酸化抑制効果に影響を及ぼしているといえる。アルミ蒸着フィルムは、広波長域的(200~900nm)に低透過率を持っているが、特定波長域(310~600nm)において数%の透過性を有するため、印刷により特定波長域に不透過性を与えた透明蒸着フィルムと同等の結果を示した。

5. 結 論

本研究結果より、遮光性の違いによる、内容物酸化への影響が明確に現れた。これは、アルミ蒸着仕様包装材料の結果に示されるように、特定波長域において、透過率数%の差異でも明らかである。

アルミ蒸着仕様フィルムに、印刷加工を施した包装材料が、最も遮光性に優れ、内容物酸化も抑制していた。

シリカ蒸着及びアルミナ蒸着仕様フィルム

に、印刷加工を施した包装材料は、アルミ蒸着フィルム印刷無しのものとはほぼ同様の結果を示し、同等の内容物酸化劣化耐性を持つと考えられる。

なお、本研究は女子栄養大学食品学第2研究室との共同研究であり、第43回日本食品科学工学会にて発表した内容によるものである。

<引用文献>

- 1) 辰野隆、包装システムと衛生、(1), 148 (1979)
 - 2) 安紀雅敏、ジャパンフードサイエンス、(11), 23 (1994)
 - 3) 里見弘治、PACKPIA、(6), 26 (1991)
 - 4) 水口真一、田中明、包装システムと衛生、(2), 115 (1980)
 - 5) Greenbank, G. R. et al., IND. Eng. Chem., 33, 1058 (1941)
 - 6) 小原哲二郎、鈴木隆雄、岩尾裕之監修、改訂食品分析ハンドブック、建帛社、(1982)
 - 7) 厚生省生活衛生局監修、食品衛生小六法平成8年度版
 - 8) 天野立爾、包装システムと衛生、(1), 128 (1979)
- (原稿受付 1996年 6月10日)
(審査受理 1996年10月14日)

《新刊書紹介》

「HACCP 危害分析と重要管理点 プログラムの設立」

—ワークショップ・マニュアル—

田中信正 (翻訳)

本書はアメリカの食品企業を代表する食品加工業協会 NFPA (もと缶詰協会) の教育広報機関である食品加工研究所 (FPI) が1995年に出版したHACCPに係わるマニュアルの邦訳版である。

全部で5編から成り、HACCPの原則、危害要因並びにその管理方法、HACCP作成要領、HACCPプログラムの管理内容の事例入りで極めて現実的に紹介された後、アメリカにおけるHACCPの規制の実情(規制官庁、関連法規、リコール制度など)の解説で締めくくられている。

内容的にはアメリカの食品産業を中心としたのではあるが、日本でも食品衛生法に基づき1996年5月よりHACCPが総合衛生管理製造過程の承認制度という形で乳・乳製品、食肉製品に導入されているし、更に病原性大腸菌O-157による食中毒禍などの対策として野菜、味噌、醤油などの加工食品や魚介類への導入も進められているだけに本書は時節がら利用価値の高いものと思われる。

1996年8月15日発行

A4版/155頁

定価 8,000円

イカリ消毒(株)

(TEL.06-543-0226 FAX.06-533-2062)