

各種フィルムで包装された大豆油の酸化変質について—II

松 井 悦 造
清 水 義 弘

On the Oxidation of Soybean Oil Packed in Plastic Films -II

Etsuzo Matsui, and Yoshihiro Shimizu,

Soybean oils, packed in seven kinds of plastic films, as shown in Table 1, were preserved at room temperature in the dark and also in the light for three months. And the same oil samples in three kind of films were preserved in an incubator (37°C, dark) and in an electric refrigerator (5°C, dark) for the same period.

On packaging oil with films, care was taken not to enclose any air bubbles in the pouches.

As the results:

(1) when the pouches were preserved in the dark at room temperature, or in an electric refrigerator (5°C), the peroxide values (POV) and carbonyl values of the oils packed in any kinds of films and the oil in a glass vacuum sealed tube showed no significant increase,

(2) when the oil preserved in the light at room temperature or in an incubator (37°C), the POV and carbonyl values of oils packed in PE and P. carbo. (which are highly permeable to gases) rapidly increased during preservation, while POV and carbonyl value of the oils packed in PVdC film (of low permeabilities to gases) were very low,

(3) and it is concluded the molecules of oil are activated strongly by light or temperature and absorb oxygen from outer air through films.

1. 緒 言

著者らは前回は大豆油を高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニール、ポリ塩化ビニリデンおよびポリアミド-6のフィルムで作った袋に入れ、空気を追出しながら密封して、室温暗所および室温明所に保存したところ、室温暗所ではいずれのフィルムで包装した大豆油も3カ月を経過しても、過酸化値はほとんど増さず、フィルムを通過して外から酸素が浸入して袋の中の油を酸化することはほとんどなかった。しかし室温明所では通気性の大きなフィルム（すなわち低密度ポリエチレンなど）で包装した油は3カ月間保存すると過酸化値が甚だしく増大するが、通気性の小さなフィルム（ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド-6）で包装した油は極めて僅かしか過酸化値が上がらないことを知った¹⁾。

日本缶詰協会第20回技術大会（1971）に発表、缶詰時報、50、1031（1971）に掲載

今回は新しい大豆油を入手して、やはり各種プラスチック・フィルムで密封包装した大豆油を室温暗所および室温明所の外にふ卵器内 (37°C, 暗所) と電気冷蔵庫内 (5°C, 暗所) に保存して、過酸化物価とカルボニル価を測定して、フィルムを通して外から酸素が浸入して袋内の油をいかに酸化するかを調べ、これらをガラス封管に真空充填した油と対比してみた。

文献によれば、浦上ら²⁾はガラス管に大豆油と空気とを封入し、-25°, -5° および +25°C に180日間貯蔵して、油の酸化、過酸化物価、カルボニル価および酸化し始めるまでの誘導期間 (貯蔵した油が50°Cで酸素を吸収し始めるまでの時間) を測定した。(これらの値と油の味覚による初期変敗とを関係づけようとしたが成功しなかった) 西郷ら³⁾は容器の外装に赤色セロファンを使うことにより、光による過酸化物価の増加を、ある程度押えるのに効果があるとし、堀川ら⁴⁾も室温で油を貯蔵する場合、無色透明の容器より褐色容器の方が過酸化物価が低いと報告している。

2. 実験の部

2-1. プラスチック包装材料

Table 1 に示す如く、通気性の大きなフィルムとして低密度ポリエチレン、通気性の小さなフィルムとしてポリ塩化ビニリデン、その中間のものとしてポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリ弗化ビニリデンを用いた。これらのフィルムで三方をヒートシールして袋を造る。別にガラス封管を比較のため用いた。

Table 1 Permeabilities of plastic films

| Kind of films | Thickness mm | Permeability (1) to gas (air) cc/cm. sec. cm. Hg | Permeability (2) to water vapor g/m ² /day |
|--|-----------------|--|---|
| Polyethylene, low density (PE. ld.) | 0.042 | 1.82 10 ⁻¹¹ | 10.6 |
| Polyvinyl chloride (P V C) | 0.055 | 0.03 " | 28.9 |
| Polyvinylidene chloride (PVdC) | 0.041 | 0.004 " | 7.3 |
| Polycarbonate (P. carbo.) | 0.050 | 0.65 " | 78.9 |
| Polyvinylidene fluoride (PVdF) | 0.025 | 0.09 " | 40.0 |

(1) Method of General Foods.

(2) JIS Z 0208

2-2. 大豆油

吉原製油会社から新しく大豆油を分譲して貰った。袋に詰める直前に測定した特性は、過酸化物価 0.42 meq/kg, カルボニル価 4.1 meq/kg, 波長 450 m μ における透光率は82.9%であった。

2-3. 包装試料

プラスチック・フィルムで作った袋に大豆油 50 cc を詰め、手で内部の空気を押し出ししながら口をヒートシールする。袋の寸法はタテ・ヨコ 8 × 8 cm である。ガラスアンプルにも大豆油 30cc を入れ、真空ポンプに連結して、強度真空に30分間保つてのち、そのまま熔封した。

2-4. 保存条件

低密度ポリエチレン、ポリ塩化ビニール、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリ弗化ビニリデン および ガラスアンプルに詰めた6種類の試料で、室温暗所および室温明所の保存試験を、また低密度ポリエチレン、ポリ塩化ビニール、ポリ塩化ビニリデンの3種類の試料で、ふ卵器内(37°C、暗所)と電気冷蔵庫内(5°C、暗所)との保存試験を行なった。

2-5. 測定項目

過酸化値(POV) 油の中の過酸化物が沃素カリと反応したとき、遊離する沃素を滴定するに要するチオ硫酸ナトリウムのmg当量を以って表わす。前回もこの方法によったが、八木・秋谷共著「食品の酸化とその防止」に記載、また吉原製油会社でも採用している。

カルボニル値 熊沢ら⁵⁾が推奨している2,4-ジニトロフェニルヒドラジンを使用した方法によった。

3. 実験結果と考察

この実験は昭和45年12月1日より始めた。暖房装置によって室温はおよそ18~23°Cであった。実験結果はTable 2およびTable 3に掲げる。これを解り易くしたのがFig. 1~6である。

Table 2 Peroxide values of soybean oil packed in plastic films

POV (m eq/Kg)

| Conditions of preservation | Kinds of films | After | After | After | After | After |
|--------------------------------------|----------------|--------|---------|---------|----------|----------|
| | | 1 week | 2 weeks | 1 month | 2 months | 3 months |
| in the dark, at room temp. | PE. ld. | 0.9 | 1.4 | 2.1 | 3.7 | 5.3 |
| | PVC | 0.8 | 1.3 | 2.0 | 3.4 | 4.8 |
| | PVdC | 0.8 | 1.2 | 1.9 | 3.2 | 4.6 |
| | P. carbo. | 0.9 | 1.4 | 2.1 | 3.7 | 5.2 |
| | PVdF | 0.8 | 1.3 | 2.0 | 3.5 | 4.8 |
| | glass tube | 0.6 | 0.7 | 0.9 | 1.2 | 1.4 |
| in the light, at room temp. | PE ld. | 17.7 | 50.5 | 204.5 | 562.0 | 960.3 |
| | PVC | 3.5 | 6.4 | 16.4 | 34.2 | 53.9 |
| | PVdC | 3.0 | 3.6 | 5.3 | 9.8 | 12.8 |
| | P. carbo. | 16.5 | 36.0 | 103.9 | 260.3 | 483.6 |
| | PVdF | 3.1 | 5.1 | 11.9 | 26.0 | 41.3 |
| | glass tube | 0.9 | 1.2 | 1.8 | 3.0 | 3.3 |
| in incubator, (37°C, dark) | PE. ld. | 2.0 | 2.8 | 12.0 | 52.9 | 104.6 |
| | PVC | 1.5 | 1.7 | 6.1 | 20.3 | 44.4 |
| | PVdC | 0.9 | 1.4 | 2.7 | 3.9 | 10.4 |
| in elec. refrigerator (5°C, dark) | PE. ld. | 0.8 | 0.9 | 1.0 | 1.2 | 1.3 |
| | PVC | 0.7 | 0.8 | 0.9 | 1.1 | 1.2 |
| | PVdC | 0.5 | 0.7 | 0.8 | 0.9 | 1.0 |
| control | | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 |

Table 3 Carbonyl values of soybean oil packed in plastic films
Carbonyl value (m eq/Kg)

| Conditions of preservation | Kinds of films | After | After | After | After | After |
|---------------------------------------|----------------|--------|---------|---------|----------|----------|
| | | 1 week | 2 weeks | 1 month | 2 months | 3 months |
| in the dark, at room tempe. | PE. ld. | 7.4 | 7.8 | 8.2 | 8.6 | 9.7 |
| | P V C | 6.4 | 7.4 | 7.7 | 8.1 | 9.2 |
| | PVdC | 4.9 | 7.1 | 7.5 | 8.0 | 8.9 |
| | P. carbo. | 7.4 | 7.8 | 7.9 | 8.3 | 9.6 |
| | PVdF | 7.1 | 7.6 | 7.8 | 8.2 | 9.6 |
| | glass tube | 4.4 | 4.6 | 5.0 | 6.2 | 7.7 |
| in the light, at room temp. | PE. ld. | 11.6 | 14.4 | 33.1 | 69.0 | 121.7 |
| | P V C | 9.1 | 9.4 | 11.3 | 14.6 | 19.6 |
| | PVdC | 9.2 | 9.4 | 10.1 | 11.2 | 12.4 |
| | P. carbo. | 9.9 | 12.9 | 27.4 | 57.1 | 97.0 |
| | PVdF | 8.8 | 9.3 | 10.7 | 13.9 | 18.1 |
| | glass tube | 4.6 | 6.8 | 7.1 | 7.4 | 8.1 |
| in incubator (37°C, dark) | PE. ld. | 7.6 | 8.8 | 12.9 | 21.5 | 37.2 |
| | P V C | 7.7 | 8.1 | 9.4 | 12.2 | 20.3 |
| | PVdC | 7.0 | 7.9 | 8.2 | 8.7 | 10.6 |
| in elec. refrigerator (50°C, dark) | PE. ld. | 5.5 | 6.4 | 6.8 | 7.7 | 9.1 |
| | P V C | 4.9 | 6.0 | 6.6 | 7.5 | 8.3 |
| | PVdC | 4.5 | 5.4 | 5.8 | 6.7 | 7.9 |
| control | | 4.1 | 4.1 | 4.1 | 4.1 | 4.1 |

3-1. 過酸化値 (POV) について

3-1-1 室温暗所で保存したときは Fig. 1 に示す如く、どの種類のプラスチック・フィルムで包装した大豆油も POV はほとんどあがらなかった。フィルムを通して外から酸素の侵入がほとんどなかったのであると思われる。ガラス封管内の大豆油もまたほとんど変化なかった。

3-1-2 室温明所で保存のときは Fig. 2 にある如くポリエチレンおよびポリカーボネートで包装した油の POV は甚だしく上昇した。袋の中の油がフィルムを通して外の酸素を多量にとったのである。ポリ塩化ビニリデンで包装のものは POV が僅かばかり増したに過ぎぬ。

フィルムが酸素をほとんど通さなかったのである。ポリ塩化ビニルとポリ弗化ビニリデンで包装のものの POV はその中間であった。Table 1 に示す通気性の測定値の順序通りであった。ガラス封管

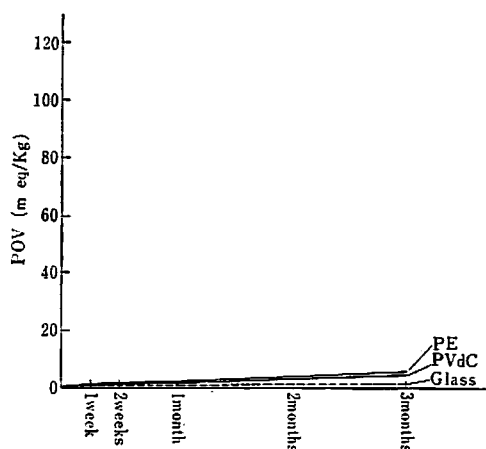


Fig. 1 Peroxide values (POV) of soy-bean oil packed in plastic films (preserved in the dark at room temperature)

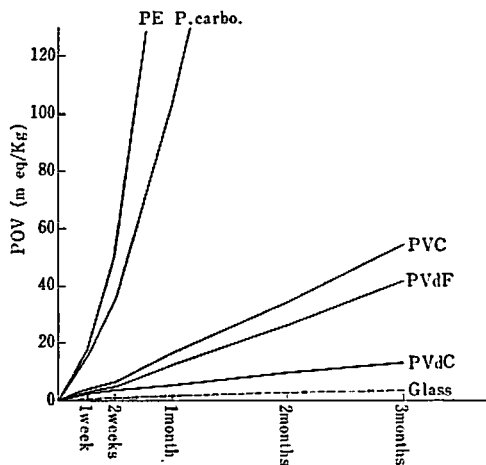


Fig. 2 Peroxide values (POV) of soy-bean oil packed in plastic films (preserved in the light at room temperature)

に真空状態で保存された油は、管内に酸素がなく、またガラスはガス通をさないのでPOVはゼロに近かったのは当然である。

3-1-3 ふ卵器内 (37°C, 暗所) に保存のものは Fig. 3 に示す通り保存温度がやや高いので袋の中の油は活性化してフィルムを通して外から酸素を多く吸収したのでPOVが増大した。またフィルムも温度が高いと通気性が増す筈である。通気性の大きなポリエチレン・フィルムで包装の油はPOVが大であったが、通気性の小さなポリ塩化ビニルで包装のものはPOVが小であった。包装材料によって大差があった。

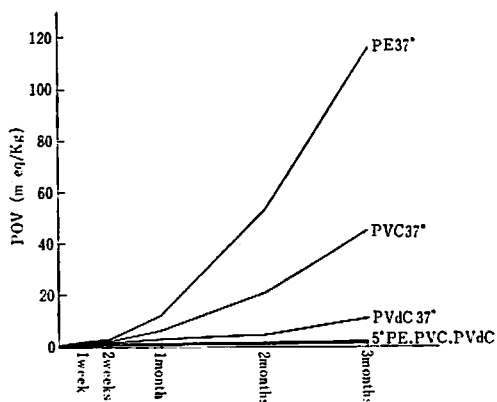


Fig. 3 Peroxide values (POV) of soy-bean oil packed in plastic films (preserved in an incubator at 37°C. and in an elec. refrigerator at 5°C)

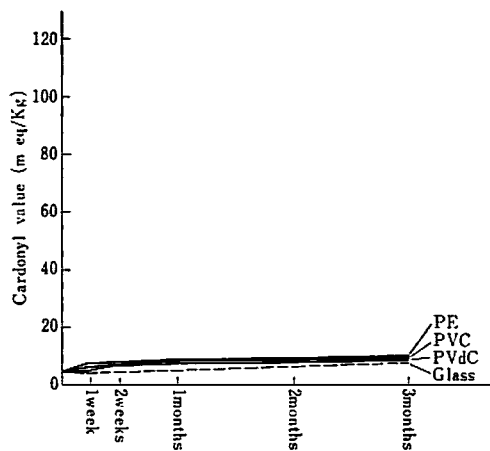


Fig. 4 Carbonyl values of soy-bean oil packed in the plastic films (preserved in the dark at room temperature)

3-1-4 電気冷蔵庫内 (5°C, 暗所) に保存、やはり Fig. 3 の中に示す。どのフィルムで包装した油もPOVは増していない。低い温度では大豆油は活性化せず、フィルムを通して酸素をとらなかった。

3-2. カルボニル値について

3-2-1 室温暗所保存 Fig. 4 において見られるように、3か月間保存してもカルボニル値はどのフィルムで包装した大豆油もほとんど増しなかった。

3-2-2 室温明所保存 Fig. 5 において、ポリエチレンとポリカーボネート・フィルムで包装した大豆油のカルボニル値は保存期間が長くなるほど増大した。ポリ塩化ビニル、ポリ弗化ビニ

リデンで包装の油のカルボニル価は3カ月経過しても小であった。

3-2-3 ふ卵器内 (37°C, 暗所) に保存。Fig. 6 において, ポリエチレンで包装した大豆油のカルボニル価は3カ月保存すると少し高くなった。ポリ塩化ビニリデンで包装の油のカルボニル価はほとんど変らなかった。ポリ塩化ビニルで包装のものはその中間であった。

3-2-4 電気冷蔵庫内 (5°C, 暗所) に保存, やはり Fig. 6 において, どのフィルムで包装の油もそのカルボニル価はいつまでも小であって, ほとんど増さなかった。

3-3. 過酸化価とカルボニル価

本実験では, 過酸化価の大なる包装大豆油は総てカルボニル価も大であった。その逆の過酸化価の小なる包装大豆油は総てカルボニル価もまた小であった。

3-4. プラスチック・フィルムの種類と大豆油の過酸化価

通気性の大なるポリエチレンとポリカーボネートで包装の大豆油は室温明所および 37°C 暗所で保存の場合は過酸化価は大であって, 袋の中の大豆油は光または温度によって活性化されて, フィルムを通して外から酸素をとったことが明らかである。ポリ塩化ビニリデン・フィルムは通気性が最小であって, それで包装された大豆油の過酸化価は最小であって, 長時間保存されてもほとんど増加していない。フィルムを通して酸素が外から侵入することがなかったのである。真空密封されたガラス封管内の大豆油は光または熱によって活性化しても, ガラス壁からは酸素は絶対に侵入できないので, 油の酸化は起らず, 常に過酸化価もカルボニル価もゼロに近い値であった。

4. 総 括

(i) 各種プラスチック・フィルムで空気を排除しながら密封包装した大豆油を室温暗所および

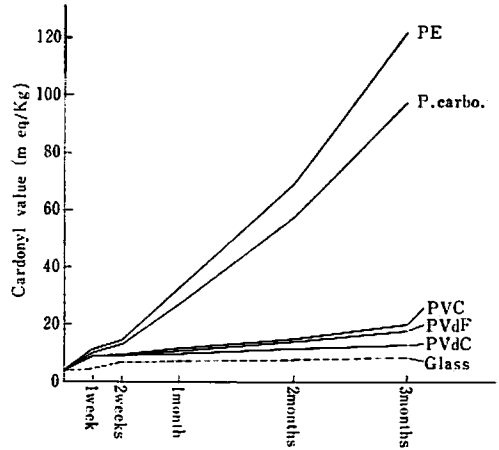


Fig. 5 Carbonyl values of soy-bean oil packed in plastic films (preserved in the light at room temperature)

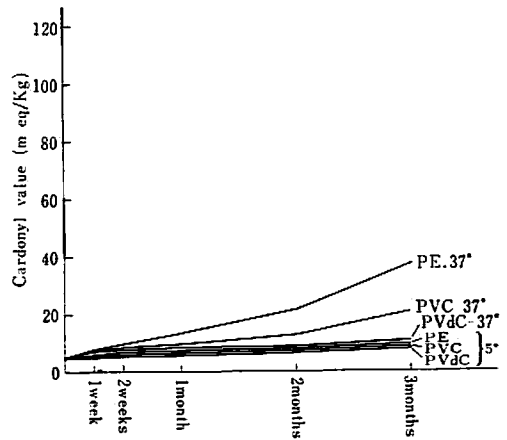


Fig. 6 Carbonyl values of soy-bean oil packed in plastic films (preserved in an incubator at 37°C. and in an elec. refrigerator at 5°C)

冷蔵庫内に3カ月保存しても、油の過酸化物価もカルボニル価もほとんど増加しなかった。

(ii) 室温明所またはやや高温(37°C)暗所におくと通気性の大きなポリエチレンとポリカーボネートで包装した油は過酸化物価もカルボニル価も著しく増大した。フィルムを通過して外から酸素が侵入したのである。しかしながら通気性の小なるポリ塩化ビニリデン・フィルムで包装した油は過酸化物価もカルボニル価もほとんど増加しなかった。フィルムを通して外から酸素が侵入できなかったためである。

(iii) この実験では大豆油の過酸化物価が大なるときはカルボニル価も大であった。

終りに臨み試料の大豆油を頂いた吉原製油株式会社に御礼申し上げる。

引用文献

- 1) 松井悦造, 清水義弘: 第3回包装研究発表会に発表, 昭和45.11.13
- 2) 浦上智子, 梅村和子, 後藤喜子: 油化学, 18, 750 (1969)
- 3) 西郷英昭, 松井悦造: 本書, 8, 120 (1968)
- 4) 堀川和夫, 益山新六: 科学と工業, 35, 96 (1961)
- 5) 熊沢恒, 大山保: 油化学, 14, 167 (1965)