

フィルム包装食品の殺菌とその保存性—Ⅵ

透明レトルトパウチ詰食用油脂の酸化について

西郷 英昭・久延 義弘・門田 和子・鈴木 保治

Heat Processing of Film Packaged Foods and Their Storage Stability—Ⅵ

On the oxidation of fats packed in retortable pouches

Hideaki Saigo, Yoshihiro Hisanobu, Kazuko Kadota and Yasuji Suzuki

The quality of packed fats in retortable pouches is influenced by preservation temperature and oxygen permeated through film.

Soybean oil and lard were packed in five kind of retortable pouches shown in Table 2.

The packed samples, after heat processing at 121°C under 1.5 kg/cm² total pressure for 30 minutes, were divided into two groups.

The pouches in the first group were preserved at 40°C, 90% RH in the dark for six months (Fig. 1, 2, 5).

And those in the second group at room temperature in the dark (15~30°C, 50~90% RH) for same period (Fig. 3, 4, 6).

The above results indicate that fats packed in transparent retortable pouches are greatly affected by preservation temperature, oxygen permeability and light (Table 6, No. 4), but those in aluminum foil laminated retortable pouches are less affected.

It is concluded that fatty foods in aluminum foil laminated plastic film pouches can be preserved safer than those in transparent plastic film pouches.

For oil and fat and foods containing fats oxygen attacks directly, it is important to keep fatty foods from oxygen by using sealed packages to obtain long shelf lives.

食品のフィルム包装では中味が見えることを要求されることが多くあるもので、一般の包装食品のみならず、レトルト食品においても透明ものも多く見られる。

この透明フィルムで包装した食品の保存性については今まで多くの機関で試験されており、その結果から、フィルムの透過性（湿気、空気、光）により内容食品の変質が促進されるということは周知の通りであり、包装食品の中味を見ようとする要求は食品の変質防止という立場からは相反する要求である。

このように透明フィルムで包装した食品は酸化により栄養価、味、ニオイ、色など広い範囲で影響を受けることは知られているが、その保存性の限界はということになると明確にあらわすことはなかなか難しい問題であり、規定する指標のないのが現状である。

しかし、このたび厚生省は透明パウチ包装食品について製造、販売の基準作りを検討しており、これに関連してその資料作成に協力した。実験では、気体透過性の異なる数種の透明レトルトパウチを用いて食用油脂を包装し、各種の条件下に保存して経時変化をしらべた。

この結果に以前に私達が行っていた透明レトルトパウチ詰油脂食品の結果を加え検討したので報告する。

実験方法

1. 試料油脂

試験に使った油脂は精製大豆油とラードで、その性状を表1に示す。

Table 1 Properties of fats used for the test

Soybean oil		Lard	
Color	Y 4, R 0.4	Acid value	0.04
Moisture	0.008	Iodine value	65.9
Specific gravity	0.9195	Melting point	32.0
Refractive index (25°C)	1.4773	Peroxide value	0.25
Acid value	0.06	Moisture	0.03
Saponification value	188.7	Stability	55
Iodine value	134.6	Color (Lovibond 5¼ cell)	Y 4, R 0.2
Unsaponifiable matter	0.47	Bömer number	73.4
Peroxide value	0.00	Untioxidants	90 ppm BHA, 60 ppm BHT
		Smokeing point	240°C

2. 包装材料

包装材料は表2に示す通り、透明レトルトパウチ4種類の他に、気体透過性のないアルミ箔を積層したレトルトパウチと無包装のものを対照として加え試験を行った。

Table 2 Packaging films tested

Films	Thickness (μ)	Size (mm)	Oxygen permeabilities (ml/m ² . 24 hrs. atm at 27°C, 90% RH)
Polyester/polypropylene	85	130×170	about 100
Nylone/polypropylene	75	120×180	about 50
Polyester/nylone/polypropylene	77	130×170	about 25
Polyester/saran/polypropylene	87	130×170	about 16
Polyester/aluminum foil/nylone/polypropylene	86	130×170	about 0

3. 保存試験

パウチサイズ 130×170mm には 170g, 120×180mm には 166g の油脂を入れ、脱気包装したのち、121°C、圧力 1.5 kg/cm² で30分レトルト加熱し、直ちに 40°C、90% RH 暗所、室温（昭和51年3月～9月=15～30°C、50～90% RH）暗所の条件下に保存した。

保存中の試料は積重ねることなく格子状棚上に平面にならべた。

（なお、無包装対照品は、油脂をアルミ箔積層レトルトパウチ詰にして一旦レトルト加熱したのちシャーレに15mmの油層になる様に移し実験に供した。）

この40°C、90% RH というような保存条件は一般的にいて苛酷な様であるが、夏期の倉庫や店頭ではこの様な条件のところがあるということで決められた。

4. 保存期間

6カ月として開封時期は、レトルト直後、15日、30日、60日、90日、120日、180日とした。

5. 測定項目および方法

1) 過酸化価値：日本油化学協会法 2. 4. 12-71¹⁾

2) 酸価：日本油化学協会法 2. 4. 1-71¹⁾

測定項目の過酸化価値，酸価については，各包装材料で包装したものの2袋を測定した平均値で表わした。

実験結果

1. レトルト加熱中の酸化

121°C, 1.5kg/cm², 30分のレトルト加熱中の酸化については表3に示す。

Table 3 Influence of heat processing (at 121°C, 1.5kg/cm², 30 minutes) upon the oxidation of fats packed in retortable pouches.

	Films	Soybean oil		Lard	
		Initial	after heat processing	Initial	after heat processing
Peroxide value (meq/kg)	Polyester/polypropylene	0.21	0.79	0.49	0.58
	Nylone/polypropylene	0.21	0.78	0.49	0.55
	Polyester/nylone/polypropylene	0.21	0.76	0.49	0.60
	Polyester/saran/polypropylene	0.21	0.85	0.49	0.51
	Polyester/aluminum foil/nylone/polypropylene	0.21	0.57	0.49	0.52
Acid value (mg/g)	Polyester/polypropylene	0.6	0.7	0.04	0.04
	Nylone/polypropylene	0.6	0.7	0.04	0.04
	Polyester/nylone/polypropylene	0.6	0.7	0.04	0.04
	Polyester/saran/polypropylene	0.6	0.7	0.04	0.04
	Polyester/aluminum foil/nylone/polypropylene	0.6	0.7	0.04	0.04

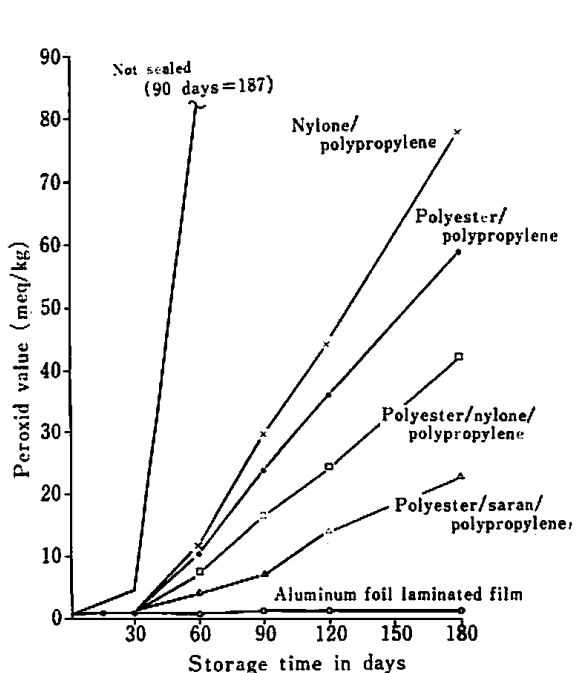


Fig. 1 Peroxide values of soybean oil packed in retortable pouches after storage at 40°C, 90% RH in the dark.

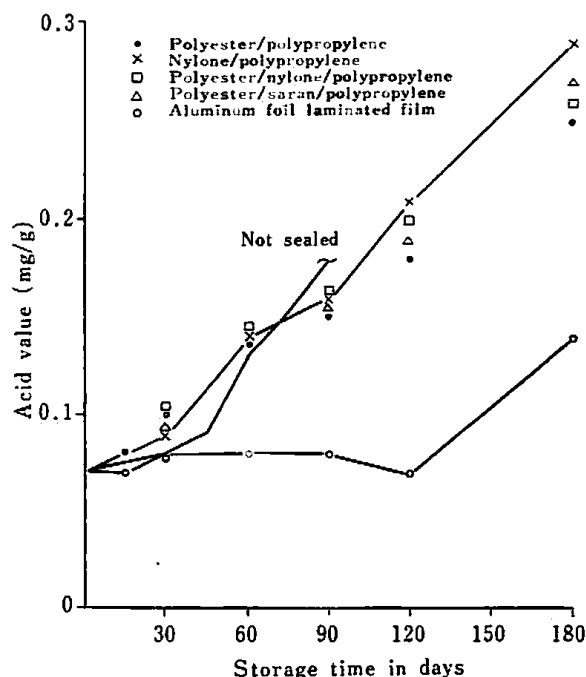


Fig. 2 Acid values of soybean oil packed in retortable pouches after storage at 40°C, 90% RH in the dark.

アルミ箔を積層したレトルトパウチに包装した大豆油の過酸化物価が他のものよりやや少ない数値を示す。

気体透過性のないだけ加熱中の酸化が少ないといえる様であるが、全般的にいてレトルト加熱中における油脂の酸化はごくわずかである。

2. 精製大豆油の保存性

1) 40°C, 90% RH 保存区

過酸化物価と酸価の経時変化を図1, 2に示す。無包装の大豆油は保存90日で過酸化物価187meq/kg, 酸価 0.18mg/g であるが、透明レトルトパウチで包装したものでは、ナイロン/ポリプロピレンが最も変化が早く、保存90日で過酸化物価 30meq/kg, 酸価 0.16mg/g であり、次にポリエステル/ポリプロピレン、以下グラフに示す通りで、アルミ箔を積層したレトルトパウチで包装したものでは変化がなかった。

透明レトルトパウチで包装した大豆油の酸化順は概ね気体透過性の大きい包装材料ほど変化が早いのはいうまでもないが、その順序からいうならば、ナイロン/ポリプロピレンで包装したものが、ポリエステル/ポリプロピレンで包装したものより変化が早いのはおかしいが、これはナイロンやセロファンのような親水性のプラスチックは気体透過性の湿度依存性が高く、90% RH の様な高湿度下では気体透過性が大きくなるためである(表4)。

Table 4 Oxygen permeabilities of plastic films under various humidities.

Films	Thickness (μ)	Oxygen permeabilities ($\text{ml}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hrs. atm at } 27^\circ\text{C}$)		
		0% RH	65% RH	90% RH
Nylone/polyethylene	85	30	50	55
Nylone/saran/polyethylene	70	10	—	15
K-cellophane/polyethylene	75	<1	15	25

逆に低湿度下では気体透過性が小さくなるので、高湿度下保存と低湿度下保存では包材別酸化順序が変わることも起りうる。

一般にプラスチックフィルムは大なり小なり高湿度下ほど気体透過性が大きくなる傾向がある。

2) 室温保存区

室温保存は昭和51年3月～9月中旬の間に行った。

その間の温度は15～30°C、湿度は50～90% RH の範囲であった。

この条件で保存した大豆油の過酸化物価と酸価の経時変化を図3, 4に示す。

無包装で保存したものの過酸化物価は保存120日より急上昇し、180日では14.47 meq/kg となり、透明レトルトパウチで包装したものは保存180日で2～3 meq/kg の値となる。

先の40°Cの条件にくらべ、保存温度が低くなると酸化の進行が相当遅くなることがわかる。

酸価は遊離脂肪酸が最終産物であることから保存180日でもまだ変化がみられない。

この結果からは包装した大豆油の室温暗所保存180日では酸化はほとんど進んでいないといえる。

3. 精製ラードの保存性

1) 40°C, 90% RH 保存区

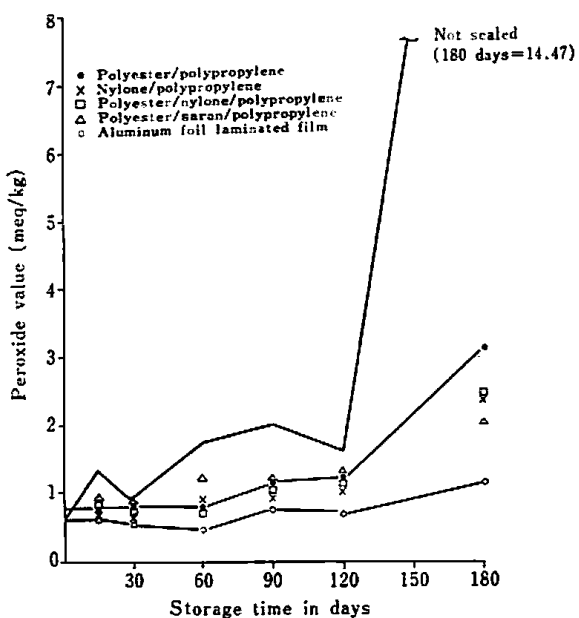


Fig. 3 Peroxide values of soybean oil packed in retortable pouches after storage at room temperature in the dark.

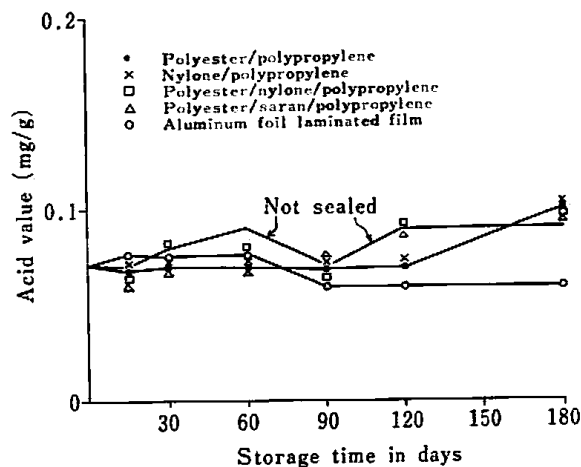


Fig. 4 Acid values of soybean oil packed in retortable pouches after storage at room temperature in the dark.

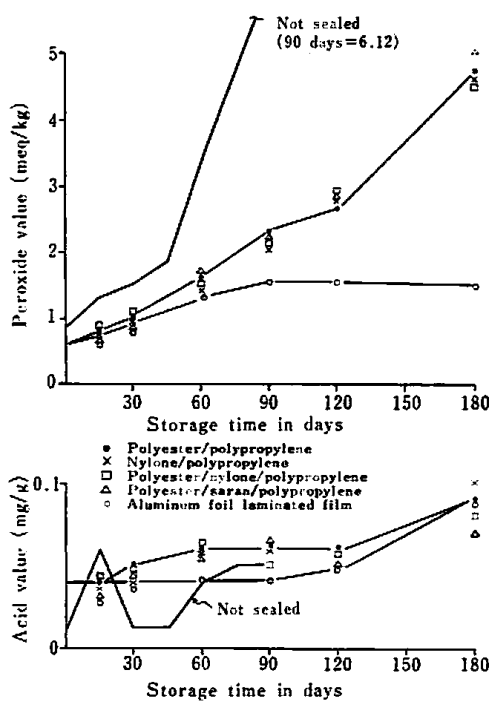


Fig. 5 Peroxide and acid values of lard packed in retortable pouches after storage at 40°C, 90% RH in the dark.

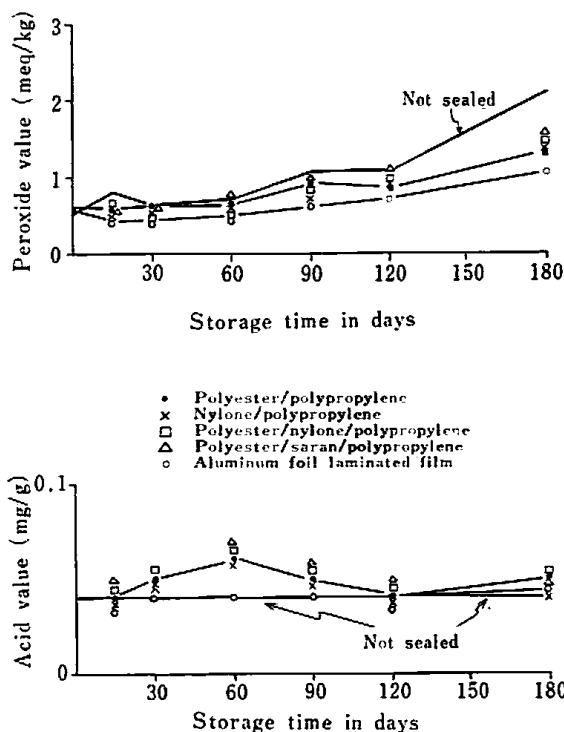


Fig. 6 Peroxide and acid values of lard packed in retortable pouches after storage at room temperature in the dark.

ラードは構成脂肪酸の不飽和度が小さいためであろう、大豆油にくらべ酸化がおそい(図5)。透明レトルトパウチで包装したラードの保存180日での過氧化物価は4.5~5 meq/kg と少なく、また酸価はほとんど変化がない。

2) 室温保存区

室温保存における透明レトルトパウチ包装ラードは、すべてのものが保存180日でも過酸化価値が1~2 meq/kgの範囲であり変化なく、酸価も変化がない(図6)。

今回の試験では保存の条件が暗所であったが、明所であると油脂の酸化に対する光の影響は非常に強く(表6のNo.4)、どのように安定のよい油脂も日光の直射を受けると直ちに酸化する様であり、光線の影響を受けた場合、比較的軽微の酸化でも特有なひなた臭を与えるといわれ、この光線による酸化の促進は紫外線が最も強いといわれるが、可視光線も当然この作用をもち(図7. A~Bの範囲)、実際強い紫外線が油脂に照射されることはなく、可視光線の短波長のものが油脂の劣化に与える影響が大きい。

今回の試験項目より外れるが、図7に透明な着色フィルムの光線の透過率を示し、これから光線の防止を考えてみると、赤色が光線の防止に効果があるが、これでは包装の中味をありのまま見ようとするところからは反することであり、また、フィルムを着色せず光線の透過を防ぐ紫外線吸収剤の入ったフィルムもあるが、文字通り紫外線のみに対して防止効果があるだけで長波長の光に対しては防止できないので、包装の中味を見ようとする場合は光の影響を防ぐということはむづかしい問題である。

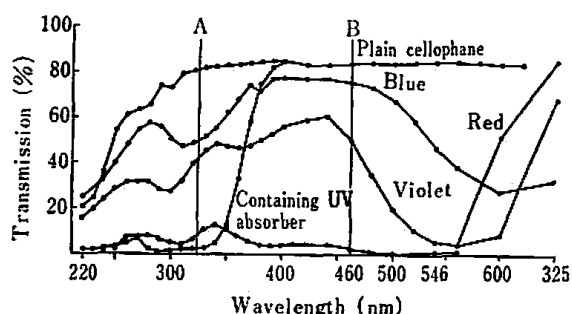


Fig. 7 The transmission spectra of cellophane films.
A~B: Visible range

透明フィルムの気体透過性はアルミ箔など金属箔を積層しない限りわずかながらも透過があるので、油の酸化も透明フィルムで包装する限り進行するものであるが、表5の胡麻油の窒素充填包装効果に示す通り、窒素充填包装すると油の酸化を幾分遅らせることができるということがわかる。

Table 5 Effect of nitrogen-packed on storage of sesame oil.

Packaging film: polyester/polyethylene

Pack	Initial value (meq/kg)	Storage time in days			
		14	26	45	60
Air	4.3	4.9	6.5	10.7	20.0
Vacuum	4.3	4.7	5.9	9.0	17.3
N ₂	4.3	4.4	4.8	6.1	7.9

Stored at 30°C, 80% RH in the dark.

実際窒素充填包装を行なっている食品に、かつおのけずり節やポテトチップ、粉乳などがある。窒素充填包装を行う場合も包装材料は気体透過性の少ないフィルムを使うことが最良であることはいうまでもない。

最後に、今回の試験と私達が以前より行って来た透明レトルトパウチ詰油脂食品の保存性についての比較を表6に示す。

包装材料はポリエステル/ポリプロピレン、ポリエステル/ポリエチレンを選んだ。

両者の気体透過性や他の物性はほぼ同一である。

表6のNo.1~3が今回の試験で、No.4~7がこれまで行って来た試験結果であり、まずNo.2とNo.4がほぼ同一条件の試験であるが、同じ大豆油であっても製造、精製方法によって酸化の

Table 6 Change of the peroxide value of fats and fatty foods packed in plastic film pouches.

No.	POV (meq/kg)							
	1	2	3	4		5	6	7
Storage time in days	Soybean oil in polyester/polypropylene stored at 40°C, 90% RH in the dark.	Soybean oil in polyester/polypropylene stored at 15~30°C, 90% RH in the dark.	Lard in polyester/polypropylene stored at 40°C, 90% RH in the dark.	Soybean oil (comatial) in polyester/polyethylene stored at 30°C		Smoked oyster in cotton seed oil in polyester/polyethylene Stored at 30°C, 80% RH in the dark.	Tuna in cotton seed oil in polyester/polyethylene stored at room temperature in the dark.	Potato chips in K-cellophane/polyethylene stored at 30°C, 80% RH in the dark.
				In the dark	Exposed to light 1500~2000 Lux (300~750nm)			
0	0.8	1.79	0.45	3	3	11.6	1.3	4.5
30	1.3	3.42	1.1	12	23	82.3		28.5
60	10.8	3.78	1.8			222.3		
90	23.8	8.06	2.2					
120	36.1		2.7					
180	58.9		4.7			10.0*	52.8	

* Aluminum foil laminated film (Polyester/aluminum foil/polyethylene)

進行の違いがみられる。

すなわち、今回の試験の大豆油では保存30日で過酸化価 3.42 meq/kg であり、前試験の市販の大豆油の場合は約 3.5 倍の 12 meq/kg であった。

油脂食品として、No. 5 のかきくん製油漬では保存60日で過酸化価 222.3 meq/kg であり酸化は急激に進むが、これは原料や製造中に含まれる微量の金属が触媒的に作用し、酸化を促進したためであろうと考えられる。

この場合気体透過性のないアルミ箔積層フィルムに包装したものは保存180日でも過酸化価は 10 meq/kg で酸化の進行はみられない。

同じ綿実油を使った No. 6 のまぐる油漬の場合は、かきくん製油漬ほど酸化の進行は早くなく、保存180日でも過酸化価 52.8 meq/kg であり、食品によっても酸化の早い遅いが生じるということがわかる。

以上、以前より行って来た実験結果とくらべると今回の包装油脂の変化は非常に遅いことがわかる。

考 察

透明プラスチックフィルムで包装した油脂および油脂を含む食品の保存性について、湯木^{2,3)} は包装油脂食品の酸化あるいはその防止について述べ、松井^{4,5)} らは単体のプラスチックフィルムを使って大豆油を包装し保存性を調べ、フィルムの気体透過性と保存温度、あるいは光の影響が大なることを報告している。

また、鈴木⁶⁻⁸⁾ らはレトルトパウチに油脂食品を包装し、透明レトルトパウチの保存性を検討している。

今回、同様な課題をとりあげ試験を行ったのは、レトルトパウチ詰食品の製造販売の基準作りを検討（昭和52年8月1日施行された）されている時でもあって、その中でも透明レトルトパウチ詰食品の保存性で、主に油脂および油脂を含む食品ということが問題であろうというもとに4種類の透明レトルトパウチと1種類のアルミ箔積層レトルトパウチで試験をすすめたわけである。

試験の結果は今までの報文と一致するところであり、包装油脂食品の酸化を完全に防ぐには、アルミ箔を積層した包装材料を使って酸素や光の透過を遮断することが必要で、透明パウチで包装する限り油脂食品の酸化が起らないということはないのであるから、保存の限界を決めるべく、個々

の包装食品について各保存条件下における保存性をあらかじめ調べておく必要がある。

なお、昭和52年8月1日よりレトルト容器の規格が設定され、かん詰食品又はびん詰食品以外の容器包装詰加圧加熱殺菌食品の容器包装にあっては、「遮光性を有し、かつ、気体透過性のないものであること。ただし、内容物が油脂の変敗による品質の低下のおそれのない場合にあっては、この限りでない。」⁹⁾と規定された。

要 約

精製大豆油とラードを4種類の透明レトルトパウチと1種類のアルミ箔積層レトルトパウチに包装し、レトルト加熱したのち、室温暗所、40°C、90% RH 暗所の条件下に保存し、油の過酸化価、酸価の経時変化を調べた。

レトルト加熱 121°C、30分による酸化はほとんどなかった。

透明フィルムパウチで包装する限り、油脂および油脂食品の酸化の進行は大なり小なりまぬがれなく、その傾向は、フィルムの気体透過性が大きいほど、保存温度の高いほど、また構成脂肪酸の不飽和度が大きい油ほど過酸化価、酸価の経時変化が大きい。

油脂の酸化に関してはそれを促進するあらゆる要素があるので、透明フィルムパウチ包装油脂食品については個々に保存試験を行って保存期間を検討する必要がある。

長期保存を行うには酸素や光の遮断ができるアルミ箔を積層したパウチを用いるのが安全といえる。

今回用いた油脂は精製度の高いよいもので変化値は小さいといえる。

このことから原料油は出来る限りよいものを使う方が変化も少ない。

文 献

- 1) 日本油化学協会編：基準油脂分析試験法。
- 2) 湯木悦二：第2回食品包装研究協議会資料，82 (1968)。
- 3) 湯木悦二：第3回食品包装研究協議会資料，1 (1969)。
- 4) 松井悦造，清水義弘：本誌，10，27 (1972)。
- 5) 松井悦造，清水義弘：本誌，10，31 (1972)。
- 6) 鈴木保治，西郷英昭，志磨村妙子：本誌，9，56 (1970)。
- 7) 鈴木保治，西郷英昭，志磨村妙子，久延要：本誌，11，73 (1974)。
- 8) 西郷英昭，長田博光，鈴木保治：本誌，11，80 (1974)。
- 9) 官報 第15031号