

殺菌灯照射による脂質の酸化について

長坂啓助・山本喜啓・小松原紀子
(食品学研究室)

Studies on the Oxidation of Lipid Applied Ultra-violet Light.

Keisuke NAGASAKA, Yoshihira YAMAMOTO
and Noriko KOMATSUBARA

I. 緒言

食品の微生物による腐敗変質を防止する目的で、殺菌灯を利用する場合がしばしばある。しかし殺菌灯というものはもともと紫外線照射器であり、紫外線は放射線の1種で電離作用を持つものであるから、その照射は殺菌効果以外にも食品の品質になんらかの影響を与えるであろうことは当然予想される。さらに、その ionizing 効果によって、食品を包む周囲の空気中の酸素がオゾン化され、これが食品中の種々の成分の酸化を促進することも十分に考えられる。その際、食品成分中最も影響を受け易いと思われるものの1つとして脂質が挙げられる。脂質を構成する脂肪酸の2重結合にもとづく電子スペクトルは $253.7 m\mu$ 附近の波長域において吸収を持つことからその可能性は容易に肯定できる。

そこで、本実験は殺菌灯照射が食品中の脂質の酸化におよぼす影響についての基礎資料を得るために行なったものである。オリーブ油およびアマニ油をそれぞれ脱脂綿にしましたものを模擬食品として用い、これに殺菌灯を照射し、その酸化の様子を分析調査したものである。

II. 実験材料および実験方法

局方のオリーブ油およびアマニ油をそれぞれ約20gを脱脂綿にしましたものを模擬食品として、これに殺菌灯を照射した。使用した殺菌灯はナショナル殺菌灯(Ultra-violet light)で、使用ランプはGL-10, 10Wのもので、波長は 2537\AA のものである。

実験区は、殺菌灯照射区と、対照区として殺菌灯を照射しない区との2区を設けた。それぞれの区は、さらに

密封区と開放区とに分けた。密封区は模擬食品を管びん中に入れゴム栓を施して、外界と遮断した状態にしたものである。開放区は模擬食品をシャーレに入れてふたをせず、外気と自由に接触できる状態にしたものである。

殺菌灯照射に際して、これら各区の Sample を高さ20cmの箱内に収め、平面にならべた上から高さ20cmの距離で殺菌灯照射を行なった。箱の内壁は殺菌灯の照射効率を高めるためにアルミ箔をはった。このようにして28日間殺菌灯照射を行ない、照射開始後7日目と28日目に Sample を取り出して分析し、酸価と過酸化物価を測定し、その値を照射開始前の値と比較し、かつ、殺菌灯照射区と対照区の殺菌灯非照射区とを比較することによって、殺菌灯照射が脂質の酸化におよぼす影響をみたのである。以上の照射実験は6月8日より7月6日までの期間に室温下で行なったものである。また、各区とも3個体をもって1区とし、表示した実験結果は3個体の測定値の算術平均をもって示したものである。

酸価の測定：脱脂綿よりしぼり出した試料10gを用い、常法にしたがって水酸化カリウムのアルコール溶液中で中和滴定を行なって、その滴定値より酸価を算出した。

過酸化物価：試料1gを用い、Lea法改良法によって過酸化物価を測定した。ただし、開放区の28日目の測定においては、試料の供試量は100mgとした。

III. 実験結果ならびに考察

アマニ油に対する殺菌灯照射の影響については、その酸価および過酸化物価の変化を測定し、それぞれ第1表および第2表に示した。

第1表 アマニ油の殺菌灯照射による酸価の変化

試験区 測定期日	殺菌灯照射区		対照区(非照射区)	
	開放区	密封区	開放区	密封区
実験開始時	0.03	0.03	0.03	0.03
1週間後	0.04	0.04	0.03	0.02
4週間後	13.95	0.04	0.10	0.07

第2表 アマニ油の殺菌灯照射による過酸化物価の変化

試験区 測定期日	殺菌灯照射区		対照区(非照射区)	
	開放区	密封区	開放区	密封区
実験開始時	11.52	11.52	11.52	11.52
1週間後	5089.77	14.29	9.42	8.05
4週間後	895.38	71.72	39.10	15.48

これらの結果をみると、殺菌灯を照射しなかった対照区では、密封区は1週間後では酸価および過酸化物価ともにほとんど変化がみられないが、4週間目になると、酸価および過酸化物価両方ともわずかに値が高くなっている。また、対照区の開放区では傾向としては密封区と同様であるが、しかし4週間目の測定値は明らかに高い値を示し、空気との自由な接触が酸化を促進することをはっきりと示している。一方殺菌灯を照射した場合、密封区では4週間目に過酸化物価がかなり高い値を示した以外は大きな変化はみられない。しかし開放区では1週間目で既に過酸化物価は異常に高い値を示している。第1表および第2表の結果から総合的にいえることは、開放区、密封区とも何れも殺菌灯照射区の方が酸価にしても過酸化物価にしても対照区に比してより高い値を示しており、殺菌灯照射の影響が明らかに認められる。そしてこのことは特に過酸化物価において顕著で、殺菌灯照射がアマニ油の酸化を促進していることがうかがわれる。

つぎにオリーブ油に対する殺菌灯照射の影響については、その酸価および過酸化物価の変化を測定してそれぞれ第3表および第4表に示した。

第3表 オリーブ油の殺菌灯照射による酸価の変化

試験区 測定期日	殺菌灯照射区		対照区(非照射区)	
	開放区	密封区	開放区	密封区
実験開始時	0.04	0.04	0.04	0.04
1週間後	0.03	0.04	0.04	0.05
4週間後	0.83	0.04	0.06	0.06

第4表 オリーブ油の殺菌灯照射による過酸化物価の変化

試験区 測定期日	殺菌灯照射区		対照区(非照射区)	
	開放区	密封区	開放区	密封区
実験開始時	2.86	2.86	2.86	2.86
1週間後	283.53	9.54	8.46	6.51
4週間後	736.82	30.02	111.87	70.76

これらの表から殺菌灯を照射しなかった対照区の場合も、殺菌灯照射区も、酸価の変化についてはほとんど差が認められない。しかし過酸化物価については、すべての区についてかなり経時的な変化がみられ酸化の進んでいることがわかる。そしてその程度は密封区よりは開放区の方がより変化が大きく、対照区より殺菌灯照射区の方がより変化の大きいことがわかる。

ところで、第1表および第2表より、アマニ油の変化をみても、酸価は開放区、密封区とも実験開始時から1週間目ぐらいまではあまり変化していないが、4週間目までには徐々に変化している。この時の過酸化物価は、殺菌灯照射区の開放区以外は大体酸価の変化と同様の傾向を示し1週間目ぐらいまではあまり大きな変化はない。しかしその後は経時的に次第に酸化が進んで行くようである。このことは、乾性油が酸化される場合、最初の一定期間の誘導期(天然に含まれる抗酸化剤の作用する期間)があり、その間は酸化の進まないことがわかる。ただ、殺菌灯照射区で開放区だけは1週間目に既に過酸化物価が異常に高い値を示しているということは、酸素が十分に供給される状態で殺菌灯の照射を受けた場合は、たとえ抗酸化剤が存在したとしても、それより以上に紫外線の影響がより強よく、最初の脱水素反応が起って油は自動酸化の連鎖反応を起すものようである。

ところで、殺菌灯照射区の開放区では過酸化物価が1週間目の値より4週間目の値の方が低くなっているが、これは過酸化物がある程度蓄積したところで二次的に分解しているためと考えられる。

つぎに第3表および第4表よりオリーブ油の変化をみると、酸価の方はあまり大きな変化はないが、過酸化物価の方はいずれの区も1週間目で既に変化があらわれ酸化が徐々に進んでいることがわかる。そして殺菌灯照射区の開放区では1週間目で非常に高い値を示していることはアマニ油の場合と同様である。このことから天然の抗酸化剤的な作用をもつものがアマニ油よりもオリーブ油の方に少ないのではなからうか。そしてそれが原因でオリーブ油の場合誘導期間がアマニ油よりさらに短期間で、そのため1週間後には既に徐々にではあるが酸化が

進行したものと考えられる。

ところで、アマニ油とオリーブ油の脂肪酸組成をみると、オリーブ油の場合大部分(84.6%)はオレイン酸であり、アマニ油の場合はリノール酸およびリノレン酸が多い。このことはそのヨウ素価にもあらわれ、オリーブ油のヨウ素価は75~88で不乾性油に属するが、アマニ油のヨウ素価は180前後で乾性油に属し、その構成脂肪酸の不飽和度はアマニ油の方がはるかに高い。それ故酸化に対してはアマニ油の方がオリーブ油よりも不安定な筈であるのに殺菌灯非照射区の過酸化物価を比較するとアマニ油の方が低く酸化が進んでいないのは、前述の天然に含まれる抗酸化剤の含量の多少によるものと考えれば容易に理解できる。しかし、殺菌灯照射区にあっては、やはりアマニ油の過酸化物価の増大はオリーブ油のそれよりもより急激であり、その値も大きく、酸化の進んでいることがうかがわれる。これは紫外線照射の影響が天然の抗酸化剤の含有量の差を無視できるほどに強大であることを示すものであろう。このことから脂質の酸化に対して紫外線すなわち殺菌灯の照射の影響がいかに大きいものであるかがよくわかる。

また、殺菌灯照射区で開放区と密封区の過酸化物価の値を比較すると、いずれの場合も開放区の方が高い値を示していた。これは紫外線がガラスを透過しにくいために殺菌灯照射の影響が開放区ほど大きくなかったことによるものであろう。そこで、密封区の外界との遮断材料としてガラスのかわりにポリエチレンフィルムの袋を用いて4週間殺菌灯を照射した後に酸価を測定した結果を第5表に示した。この実験は10月28日より11月26日の間に室温で行なったものであるから、温度条件は前述の夏期に行なった実験の時と異なっておりかなり低いものであった。

第5表 ポリエチレンフィルムで密封して殺菌灯を照射した場合の油の酸価の変化

試験区	アマニ油		オリーブ油	
	開放区	密封区	開放区	密封区
測定期日				
実験開始時	0.03	0.03	0.05	0.05
1週間後	—	—	—	—
4週間後	0.61	0.31	0.57	0.33

註：ポリエチレンフィルムの厚さ=5/100 mm

第5表の値と第1表、第3表との値を比較するとよくわかるが、殺菌灯照射の影響は密封材料によってかなり異なり、紫外線はガラスよりはポリエチレンフィルムの方

が透過し易いようで、油の酸価の変化もポリエチレンの場合の方がガラスの場合よりも大きい。しかしそれでも開放区と比較すると、まだ密封区の方が変化が少ない。それ故食品に殺菌灯を照射する場合は多少殺菌効果は低減しても包装した状態で照射すれば、食品成分の変質は少ないといえる。

以上の結果から、殺菌灯の照射によって脂質は大きく影響を受けその酸化が促進されるように思われるが、実際の食品の場合には種々の物質の保護作用もあって、その中に含まれる脂質は本実験の場合ほどには直接に殺菌灯照射の影響を強く受けることはないであろう。しかし、その影響はかなり強いもののように、無視できるようなものでないことだけは本実験の結果から十分にうかがうことができる。したがって、微生物による食品の腐敗変質を防止する目的で殺菌灯を使用する場合には常に食品成分に対する殺菌灯の影響ということを考慮して十分の注意を払う必要がある。

IV. 要約

食品の微生物による腐敗変質を防止する目的で殺菌灯を使用する場合があるが、殺菌灯はもともと紫外線であり、たとえ微生物の活動を抑え得たとしても一方で食品成分に与える好ましからぬ副作用のあることも十分に考えられる。そこで本実験では、食品成分中でも比較的殺菌灯照射の影響を受け易いと思われる脂質をとりあげ、脂質に対する殺菌灯照射の影響を調べてみた。実験材料としてオリーブ油とアマニ油を用い、これに殺菌灯を照射してその酸価ならびに過酸化物価の変化を測定した。測定方法として、酸価は定法に従い、過酸化物価はLea法改良法によった。結果は

1. アマニ油およびオリーブ油とも酸価ならびに過酸化物価は経時的に増大し、殺菌灯を照射した場合その傾向は一層顕著であった。その際特にアマニ油の過酸化物価の変化が急激で、酸化が急速に進むようであった。
2. 周囲の空気と自由に接触できる状態の開放区と、ガラスの管びん中に試料を封入した密封区とを比較すると当然のことながら開放区の方が何れの場合も経時的変化が大きかったが、その差は殺菌灯の照射により一層大きくなった。
3. 密封材料としてガラスとポリエチレンを比較するとガラスの方が紫外線透過を妨げる比率が大きく、ポリエチレン包装ではたとえ包装密封していても、ある程度は殺菌灯照射の影響を受けるようである。

以上殺菌灯の照射は脂質の酸化に対して著しい影響を持つことがわかった。それ故食品に殺菌灯を照射した場

合、微生物の活動を抑えることができたとしても、その副作用として食品に含まれる脂質の酸化はまぬがれ難いようで、この点殺菌灯使用に際しては十分の注意が必要と思われる。

V. 文 献

1. 小原哲二郎ほか：食品分析ハンドブック, 建帛社, (1969)
2. 桑田 勉 : 油脂化学, 岩波全書, (1968)

(昭和50年1月17日受理)