

# 残存酸素が食品の劣化に与える影響に関する研究

杉山信之<sup>\*1</sup>、角田有紀<sup>\*2</sup>、木村與司雄<sup>\*1</sup>、竹内啓子<sup>\*1</sup>

## Study on Influence of Residual Oxygen on Food Deterioration

Nobuyuki SUGIYAMA<sup>\*1</sup>, Yuki KAKUDA<sup>\*2</sup>, Yoshio KIMURA<sup>\*1</sup> and Keiko TAKEUCHI<sup>\*1</sup>

Food Research Center, AITEC<sup>\*1\*2</sup>

長期保存可能な食品を、初期酸素濃度が0%、2%、21%の3条件で室温暗所に保存し、食品の劣化度合いを分析した。その結果、保存したすべての食品において、初期酸素濃度が高いほど劣化が進行した。このことから、比較的長期間保存する食品の劣化には保存中の酸素濃度が深く関わっており、品質保持期限どおりに商品の保存性を持たせるためには、初期酸素濃度の制御が重要であることが確認できた。

### 1. はじめに

#### 1.1 食品期限表示の設定のためのガイドラインについて

平成17年2月に、厚生労働省と農林水産省が共同で、食品期限表示の設定のためのガイドラインを発表した。これは、各社が独自の方法で行っていた品質表示期限の設定の方法に一定の指針を設けたものである。その中で、食品期限表示の設定のためには次の4点が基本的な考え方として示されている。

- 食品の特性に配慮した客観的な項目（指標）の設定
- 食品の特性に応じた「安全係数」の設定
- 特性が類似している食品に関する期限の設定
- 情報の提供

からの詳細を以下に示す。酸素による劣化が著しい食品、微生物による腐敗が起こりやすい食品等、食品の特性はそれぞれで異なっている。よって、すべての食品をひとつの項目で網羅することはできず、食品の特性に応じた試験項目を設定し、試験を行わなければならない（ ）。客観的な試験項目としては、**図1**のような項目が挙げられる。また、特性に応じた試験項目を行って得られた期間をそのまま賞味期限とするのではなく、1未満の安全係数を乗じるのが基本である（ ）。すべての種類の食品に対して試験を行うことは、商品の数やサイクルを考慮すると現実的ではないため、特性が類似している食品については、賞味期限を決定するために類似食品の検査結果等を参考にすることも可能である（ ）。最後に、期限表示を行う業者は、その根拠となった資料や検査結果を、消費者等から求められたときには提示できるように努めるべきである（ ）。

このガイドラインは、食品を製造する業者が常に心が

けるべき指針のひとつである。また、適切な包装や商品管理と、それらによる期限内の食品の品質の維持作業も、安全で安心な食品を消費者に提供する上で不可欠である。

#### 1.2 研究の目的

食品期限表示の設定のためのガイドラインの発表を受けて、これまで包装が適正かどうか確認しないままに脱酸素剤の使用や不活性ガスの封入などで対応してきた業者も、ガイドラインで求められている食品期限表示の設定作業や正しい保管技術の確立が求められるようになる。そこで、本研究では、食品の保存性に残存酸素が与える影響を評価することを目的とした。具体的には、残存酸素濃度を変えて包装した食品の保存試験を行い、それらの劣化度をいくつかの指標を用いて測定した。

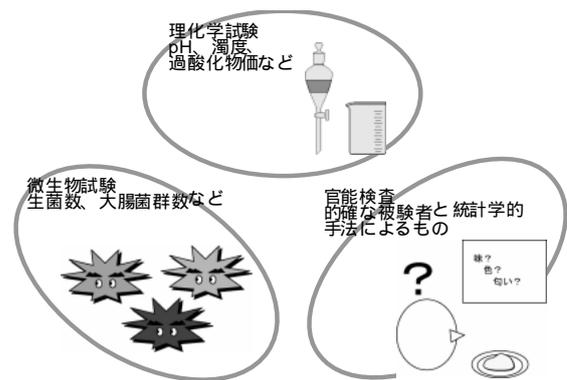


図1 食品期限表示の決定のための客観的な試験方法の種類

### 2. 実験方法

#### 2.1 保存試験の設定

食品の保存性が酸素濃度にどの程度影響を受けるか

\*1 食品工業技術センター 応用技術室 \*2 食品工業技術センター 応用技術部（現環境部 水地盤環境課）

を検討するために、比較的長期間保存することが可能で、酸素による劣化を数値化しやすく、かつ品質の劣化が食品の価値を著しく損なう食品を対象に保存試験を行った。対象食品として、かつお節削り節、ポテトチップス、茶葉及びコーヒー豆を用いた。かつお節削り節、茶葉、コーヒー豆については常温で、ポテトチップスについては30℃で保存した。各食品のサンプリング回数と、品質の劣化度の測定項目を表1に示す。

食品の保存には、包材を透過する酸素の影響をなくすため、アルミニウム箔入りのハイバリアフィルムを用いた。初期の酸素濃度は、0%、2%、21%とした。

**表1 対象食品と試験項目、サンプリング回数**

サンプル名	試験項目	サンプリング回数	保存温度
かつお節削り節	GC(ヘッドスペース)測色計による分析	月1回	室温(20℃)
ポテトチップス	POV 味	2週間に1回	30℃
茶葉	ビタミンC濃度 味 測色計による分析 フェオフィチン変換率	月1回	室温(20℃)
コーヒー	GC(ヘッドスペース)色調	週1回	室温(20℃)

## 2.2 食品の劣化度の測定法

### 2.2.1 かつお節削り節

試料の保存袋ごと60℃の恒温器で30分間温めた後のヘッドスペースガスについて、表2に示す測定条件でガスクロマトグラフィー(GC)分析を行った。また、測色計による分析は、かつお節を小型粉碎器で粉碎後に行った。

**表2 かつお節のGC分析の測定条件**

Model	: Shimadzu GC-17A
Column	: CBP-20 0.32mm × 25m
Column Temp.	: 60 (2min) - 6℃/min - 210 (20min)
Det.	: FID
Inj./Det. Temp.	: 230
Carrier Gas	: He
Inj. Volume	: 0.5mL
Split Ratio	: 1/10

### 2.2.2 ポテトチップス

ポテトチップスは、食品衛生検査指針に準拠して油脂を抽出後、過酸化値(POV)を飯島電子工業社製POVメータPOV-1000で測定した。また、食品工業技術センターの職員及び研修生をパネルとし、保存開始から45日経過したポテトチップスを試料として官能検査を行った。歯ごたえ、香り、味、総合の各項目について、それぞれ好ましいと思われる順番に順位を付ける方法(順位法)を採用した。

### 2.2.3 茶葉

ビタミンCは、空気中の酸素などの影響で徐々に酸化され、還元型から酸化型であるデヒドロアスコルビン酸

に変換される。よって、還元型アスコルビン酸の割合を調べることで酸化の進行度を測定した。サンプル溶液の調製は文献<sup>1)</sup>に従って行い、表3の条件で液体クロマトグラフィー(HPLC)分析を行った。測色計による分析は、試料を粉碎した粉について行った。また、クロロフィルから中心金属であるマグネシウムイオンが外れてできるフェオフィチンへの変換率の測定を、文献<sup>2)</sup>に従って行った。

また、食品工業技術センターの職員及び研修生をパネルとし、保存開始から2か月間経過したお茶を対象とした官能検査も行った。色、香り、味、総合の各項目について、それぞれ好ましいと思うものから順番に順位を付ける方法(順位法)を採用した。

**表3 アスコルビン酸のLC分析の測定条件**

Column	: 資生堂 Capcell PAK C18 UG120 4.6mm × 250mm
Column Temp.	: 40
Det.	: UV242nm
Eluent	: 1%メタリン酸溶液 1mL/min
Inj. Volume	: 10µL

### 2.2.4 コーヒー

30mLのバイアル瓶にコーヒー豆を5g加えて密栓した後、50℃の恒温器で1時間加熱した後のヘッドスペースガスについて、表4に示す測定条件を用いてGC分析を行った。

**表4 コーヒーのGC分析の測定条件**

Model	: Shimadzu GC-17A
Column	: CBP-20 0.32mm × 25m
Column Temp.	: 50 (2min) - 12℃/min - 160 (2min)
Det.	: FID
Inj./Det. Temp.	: 230
Carrier Gas	: He
Inj. Volume	: 0.3mL
Split Ratio	: 1/10

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 かつお節削り節

3か月保存品をGC分析して得られたクロマトグラムを図2に示す。いくつかのピークの中から、酸素濃度の違いによるピークの高さの違いがもっとも顕著に表れていたリテンションタイムが4.86分のピークを選び、酸素濃度、保存期間との関係を示したのが図3である。酸素0%条件下で保存したものに比べて酸素21%条件下で保存したものは、保存後1か月という短い期間においても明らかにピーク面積が増加しており、残存酸素の影響が商品の変質に強く影響していることが確認できた。

かつお節削り節を粉碎し、測色計にて色調の計測を行った。L<sup>\*</sup>、a<sup>\*</sup>、b<sup>\*</sup>の測定結果のうち、変化が大きかったのは黄色系の色の強度を示すb<sup>\*</sup>であった(図4)。いずれの酸素濃度条件下においても時間経過に伴って初期の状態から変化していることがわかるが、酸素濃度が大きい

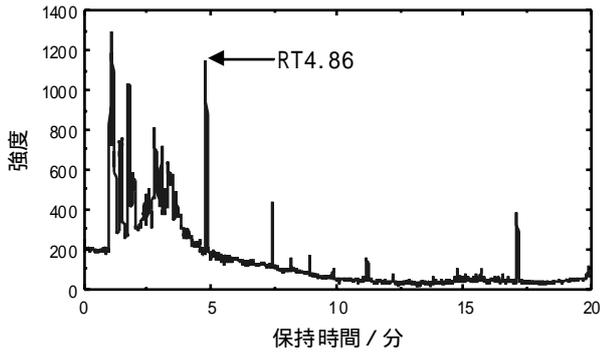


図2 かつお節削り節 (3 か月保存品) のガスクロマトグラム

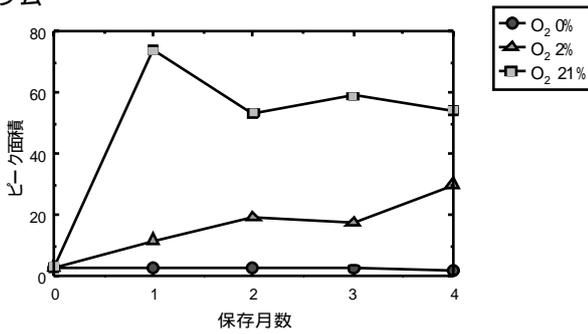


図3 4.86 分のピーク面積の変遷

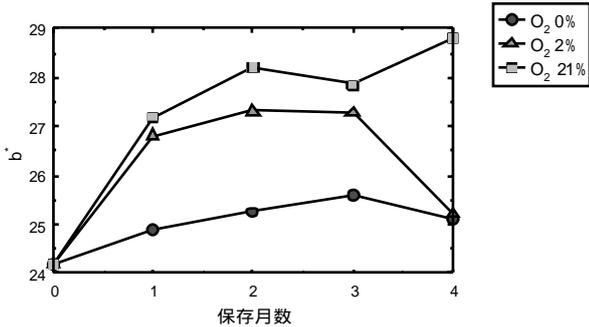


図4 かつお節の測色計での測定結果 ( $b^*$ )

もの程、その変化の割合が大きいことが判明した。酸素濃度 2% の状態においても劣化の速度は大きく、かつお節削り節を初期状態のまま保管するためには、酸素濃度を 0% に近づけることが重要であることが明らかとなった。

### 3.2 ポテトチップス

ポテトチップスの POV の測定結果を図 5 に示す。保存開始後 1 か月の試料から、酸素濃度 0% の試料と 21% の試料の間で有意な差が現れた。

保存開始後 45 日経過したポテトチップスの官能検査の結果を表 5 に示す。順位の総和であるので、好感度の高いものほど数値が小さくなっている。歯ごたえ、味や総合評価の点では好感度に有意差は見られなかったが、香りについては、酸素濃度 21% 条件下で保存したものの好感度が危険率 5% で有意に低かった。この結果は、油の酸化に起因する酸化臭によるものであると思われる。

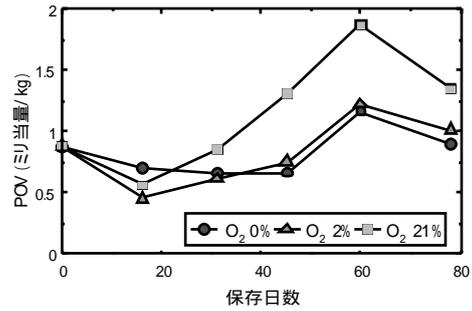


図5 ポテトチップスの過酸化価測定結果

表5 ポテトチップス官能検査の結果 (順位の総和)

	初期酸素濃度		
	0%	2%	21%
歯ごたえ	59	55	66
香り	47	51	82*
味	55	58	67
総合	57	56	67

(\* 有意水準 5% で有意差あり)

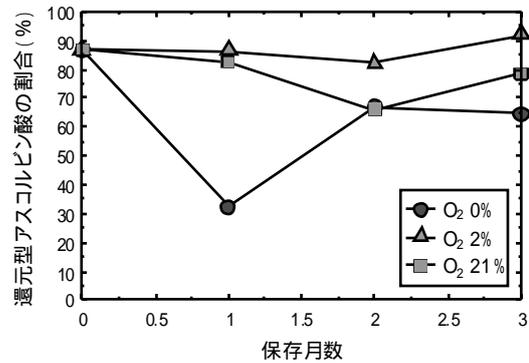


図6 茶葉中の還元型アスコルビン酸の割合

### 3.3 茶葉

茶葉中のアスコルビン酸のうち、還元型の割合を図 6 に示す。還元型アスコルビン酸の割合と、保存期間や保存時の酸素濃度の違いとの間に関連性は見出されなかった。

粉碎した茶葉の色調を測色計で測定した結果、保存期間が長くなるほど  $L^*$  と  $b^*$  は増加する傾向が見られ、 $a^*$  は減少する傾向が見られた。しかし、いずれも酸素濃度の違いとの間に相関性を見出すことはできなかった。後述のように、フェオフィチン変換率や官能検査の結果では酸素濃度による差が認められたことから、茶葉の粉碎物ではなく抽出物を利用した色調の計測を行えば、検出感度が上昇し、酸素濃度の違いによる色調の差が検出可能となると考えられる。

緑色成分であるクロロフィルのフェオフィチンへの変換率を図 7 に示す。この結果から、酸素 21% 条件下で 4 か月保存後の試料で劣化が進行していることが判明した。

保存開始から2か月間経過した茶葉から抽出したお茶の官能検査の結果を表6に示す。順位の総和であるので、好感度の高かったものほど小さな値となる。香り、味、総合評価の各項目については酸素濃度の影響は確認できなかったが、色の好感度は、酸素21%条件での保存品で5%の危険率で有意に低いことが判明した。

これらの結果を総合すると、茶葉は保存1か月という短い期間でクロロフィルの変質や色の劣化が表面化するため、残存酸素の影響は商品の劣化に迅速に現れることになる。よって、初期酸素濃度の制御は茶葉の品質を保持する上で重要であることが判明した。

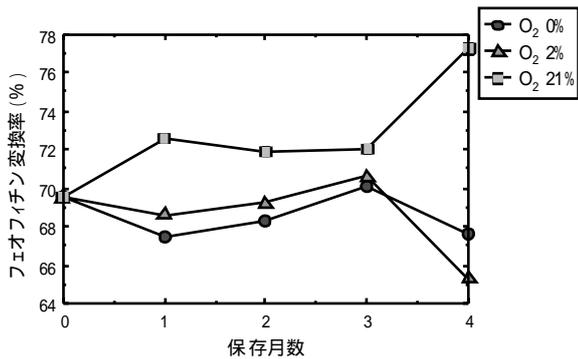


図7 茶葉のフェオフィチン変換率

表6 お茶の官能検査の結果(順位の総和)

	初期酸素濃度		
	0%	2%	21%
色	47	59	74*
香り	56	61	63
味	56	61	63
総合	53	61	66

(\* 有意水準 5%で有意差あり)

### 3.4 コーヒー

3週間保存品のヘッドスペースガスをGC分析して得られたクロマトグラムを図8に示す。このうち、酸素濃度に影響されてピーク面積が変化していると考えられるリテンションタイムが2.04分のピークを選択し、酸素濃度、保存期間との関係を示したのが図9である。保存時の酸素濃度が高いものほど、クロマトグラムのピーク面積の変化が大きくなることが判明した。この変化は、保存開

始後2~3週間で進行しており、コーヒーの空気中での保存では、1か月以内に品質変化が表面化することが確認できた。

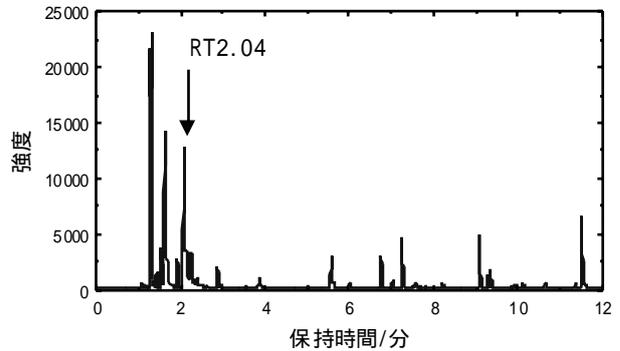


図8 コーヒー(3週間保存品)のガスクロマトグラム

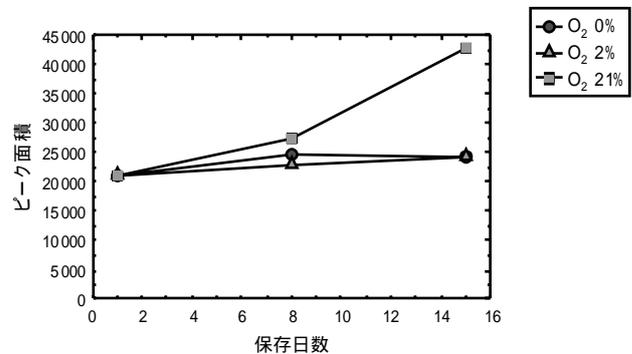


図9 2.04分のピーク面積の変遷

## 4. 結び

対象とした食品、試験項目によってばらつきはあるものの比較的長期間保存する食品の劣化には保存中の酸素濃度が深く関わっており、品質保持期限どおりに商品の保存性を持たせるためには初期酸素濃度の制御が重要であることが確認できた。

## 文献

- 1) 池ヶ谷賢次郎, 高柳博次, 阿南豊正: 茶業研究報告, 71, 43(1990)
- 2) (社)日本食品科学工学会編: 新・食品分析法, P650(1996), 光琳