

# 乳と抗酸化

藤井 智 幸・金野 直 樹・舟橋 治 幸\*

(雪印メグミルク株式会社 ミルクサイエンス研究所, 〒350-1165 埼玉県川越市南台 1-1-2)

## Milk and antioxidants

Tomoyuki FUJII, Naoki KONNO, and Haruyuki FUNAHASHI\*

(MEGMILK SNOW BRAND Co., Ltd. Milk Science Research Institute, 1-1-2, Minamidai,  
Kawagoe-shi, Saitama 350-1165, Japan)

### 要約

搾乳されたフレッシュな生乳は時間が経つと加熱や光増感反応, 脂肪分解, 酸化等によりオフフレーバーを生じる。製造工程中および保存中の酸化を低減することで, 生乳本来のおいしさを保つことができる。牛乳は乳等省令により抗酸化剤を添加できないため, 牛乳の酸化を抑制するには牛乳中の酸素を除去することが重要となる。その方法として, 低温脱気法, 不活性ガスを利用した溶存酸素の除去法を紹介する。

一方, 保存中の光照射に起因する光増感酸化によりオフフレーバーを生ずるため, 光をできるだけ遮断する必要がある。紙容器の遮光性を高める代表的な方法として印刷による方法および紙の材質構成による方法がある。一例としてブランドイメージ等に配慮し, 印刷インクに酸化鉄を用いた赤色印刷による遮光性紙容器を紹介する。牛乳の溶存酸素除去と遮光性容器を組み合わせることで, 本来の風味を保ったままの牛乳を食卓に届けることができる。

### 1. はじめに

牛乳の製造プロセスは, 予備加熱, 均質化, 加熱殺菌, 冷却, 充填工程から成り, 近年, 機械化, 自動化, 大型化が進められてきた。そして, 各乳業メーカーは, 品質面において, 生乳本来の風味を保ちながら, 高い品質の牛乳を製造し, その美味しさを食卓まで届けることができる技術開発を行ってきた<sup>1)</sup>。

搾乳されたフレッシュな生乳は, 時間が経つと, 品質変化により風味が変わるオフフレーバーを生じ

る。牛乳のオフフレーバーは, 加熱臭, 光酸化臭, 脂肪分解臭, 酸化臭等に分類される<sup>2)</sup>。オフフレーバーの原因の一つとして考えられるのは, 牛乳成分の酸化である<sup>3)</sup>。酸化は, 牛乳成分と酸素, 熱, そして光等との結びつきにより進行する<sup>4)</sup>。搾乳直後の生乳には, 酸素が含まれていて<sup>5)</sup>, 製造工程中, そして保蔵中の酸化を低減することにより, 生乳本来の風味をより保つことができる。

本稿では, 牛乳の酸化を低減する方法として, 加熱殺菌前に生乳中の溶存酸素を低温で除去する製造プロセスの開発, そして充填以降に照明等で受ける光照射の影響を低減できる容器の開発を中心に解説する。

\* Tel : 049-242-8111

E-mail: funahashi@meg-snow.com

## 2. 牛乳の酸化と品質

牛乳のオフフレーバーは、牛乳成分の酸化により生じ、特に脂質の酸化が影響する。脂質の酸化には、自動酸化、光増感酸化、酵素的酸化等があり、反応機構が異なる<sup>6)</sup>。

自動酸化は、不飽和脂肪酸と酸素との反応であり、先ず、ラジカルの生成から開始される。以降、連鎖的に反応し、最終的に、不安定なラジカル同士が結合し、安定な非ラジカル性の化合物が形成され、この連鎖反応は停止する<sup>6)</sup>。自動酸化には、酸素が必須であり、酸素の他に、熱、光、そして鉄や銅などの金属が連鎖反応や反応促進に影響する。牛乳は、「乳及び乳製品の成分規格等に関する省令(乳等省令)」により、成分が定められているため、酸化を防止するために抗酸化剤等を添加することはできない。酸素自体は、脂肪の自動酸化に必須の因子であるため、牛乳の酸化を抑制するには、可能な限り牛乳中の酸素を除去することが重要である<sup>7)</sup>。

光増感酸化では、光照射により、脂肪酸からヘキサナール等のアルデヒド類の生成やメチオニン等の含硫アミノ酸の分解を生じる。また、牛乳中の成分の中でリボフラビン(ビタミンB2)が光照射の影響を受けやすく、低い酸素濃度であっても、光増感物質であるリボフラビンを含有する牛乳に光照射すると、活性酸素が生成し、酸化を促進する<sup>8,9)</sup>。

酵素的酸化は、リパーゼ等の酵素による分解である。微生物由来のリパーゼの場合、耐熱性が高く、失活させることは難しい<sup>3)</sup>。そのため、製造工程中の温度を管理し、微生物増殖を制御する必要がある。生乳由来のリパーゼの場合、酸化は、脂肪球皮膜の損傷に影響されるため、攪拌等の操作で牛乳中に酸素を取り込まないように工夫をすることで抑制することができる<sup>3)</sup>。

よって、生乳本来の風味を保つためには、生乳中の溶存酸素を除去し、その後、遮光することにより酸化を抑制することが重要である。

## 3. 溶存酸素の除去

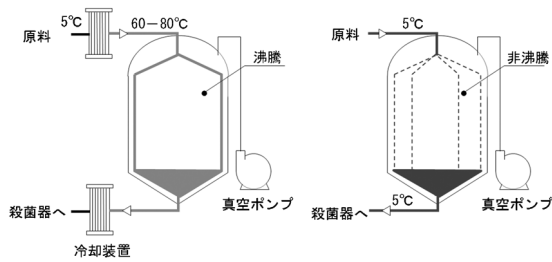
### (1) 低温での酸素除去

牛乳の保存を実現するために、殺菌が必要となるが、高温殺菌(例えば130℃、2秒間)によって加熱臭といわれるオフフレーバーが発生する。加熱臭は牛乳成分が酸素と結合する酸化反応により発生する。加熱臭は主にタンパク質から生成し、イオウ臭、こげ臭、ボイル臭などと表現される含硫化合物が主体である。溶存酸素を低減するために、当社は低温脱気法(おいしさキープ製法)をイズミフードマシナリ株式会社と共同で開発した<sup>10,11)</sup>。

溶存酸素を除去する目的は、牛乳の製造工程において最も熱のかかる殺菌工程の直前に脱気処理をして生乳中に溶存する酸素の量を減らすことで、殺菌の加熱時における乳成分の酸化を抑制することである。その脱気方法として、一般的には、減圧下で加熱脱気とする方法が用いられるが、この方法では生乳を60℃～80℃に加温し、減圧したタンク内に送り込み、沸騰させて脱気を行う。そのため、以下の4点の問題が懸念される。①処理温度が高いため工程トラブルが発生した場合、温度が高い状態で保持され、微生物増殖リスクがある。②加熱や冷却にかかる設備コストや運転コストがかかる。③60℃以上の温度帯は、ホエイタンパク質が熱変性する温度帯である。④沸騰による香気成分のロスなどが発生する<sup>11)</sup>。

上記の4つの問題を解決するために開発されたのが低温脱気法および低温脱気装置である。低温脱気法は生乳を低温のまま圧力噴霧によって微細な液滴(50～1000μm)にし、表面積を拡大することで脱気効率を高めて、減圧雰囲気下にさらすことにより、沸騰させることなく低温の生乳から瞬間的に酸素を除去する方法である(図1)<sup>11)</sup>。この処理方法では、生乳の温度は凍結点から20℃以下としているが、特に、6～7℃で良好な脱酸素効果が得られている。この方法では、当初約10ppm存在した牛乳中の溶存酸素濃度が2ppm以下に減少している。

低温脱気処理を行った時の官能評価の結果を図2



	減圧脱気法	低温脱気法
トラブル時の微生物増殖リスク	有	無
設備・運転コスト	高	低
乳成分の熱変性	有	無
香気ロス	有	無

図1 減圧脱気法と低温脱気法の比較<sup>11)</sup>

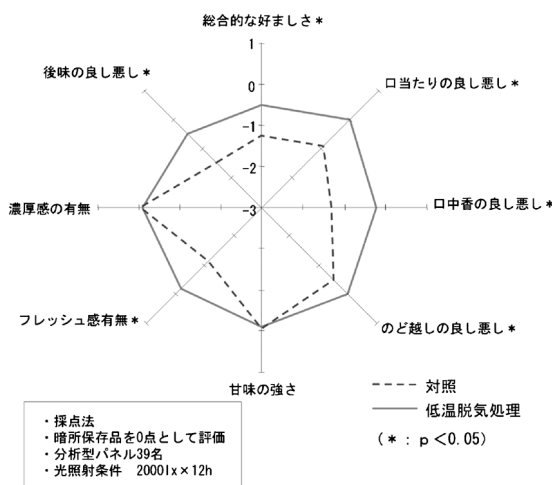


図2 低温脱気処理を行った時の官能評価結果<sup>11)</sup>

に示す。評価は採点法で行い、暗所保存品を基準(0点)として評価している。光照射条件は2000 lx、12時間を1日分としている。外側の実線が低温脱気処理をした牛乳、内側の点線が低温脱気処理をしていない対照品を表している。低温脱気処理した牛乳では各項目において評点の低下が少なく、対照品に対して有意に良好な結果が示された<sup>11)</sup>。

## (2) 不活性ガスを利用した溶存酸素の除去

低温での酸素除去の他に、減圧脱気法の問題を回避するために、窒素ガスなどの不活性ガスを接触させて溶存酸素と置換することで溶存酸素量を低下させ、その後殺菌することにより実現する方法もある。この方法では、気体の吹き込みによって生乳の発泡が問題となるため、工程トラブルを防止するために泡を取り除く工程が必要となる。脱泡工程は窒

素を含む牛乳を脱泡タンクに導入して大部分の窒素を分離しつつ、液面上の泡の層を消すために窒素投入前の生乳の一部を分岐して噴霧する構成となっている。噴霧される乳は工程上、事前に窒素が吹き込まれないが、脱泡タンク中で噴霧される際にタンク内の窒素と接触するため脱酸素されるとしている<sup>12)</sup>。この溶存酸素の低減工程については、特許が取得されている<sup>13,14)</sup>。

また、殺菌工程以降で脱酸素を行うという方法も実現されている。加熱殺菌工程の前よりも加熱殺菌工程を経た後、および保存における溶存酸素による影響が大きいという考えに基づき、脱酸素を実施せず、生乳を加熱殺菌後に不活性ガス(窒素が好ましいとしている)で置換された無菌タンクに貯留し、さらにその生乳を大気から遮蔽して酸素バリア製のある包装容器に充填する方法が実用化されている。なお、この方法では、加熱殺菌法についてはチューブラー式熱交換方式やプレート式熱交換方式などの間接加熱殺菌法でもよいが、風味をより良くするためにはスチームインジェクション方式やスチームインフュージョン方式の直接加熱殺菌法がより好ましいとしている<sup>15)</sup>。

## 4. 容器による光劣化防止技術

### (1) 光照射による酸化

乳を酸化させる要因の一つに光による影響がある。牛乳は蛍光灯の光照射を受けると、揮発性物質の生成によるオフフレーバー(光酸化臭生成)、成分の分解による栄養価の低下などが起こる可能性がある<sup>16)</sup>。光増感酸化の酸化機構は低温、低酸素下でも光があれば反応が進行することが特徴である<sup>17,18)</sup>。そのため、光酸化臭を防止するには、脱酸素工程を経るだけでは十分でなく、光を遮断する以外に有効な対策が無いことから、容器包装による遮光が酸化を防ぐ上で重要となる<sup>19)</sup>。牛乳成分の中では、ビタミン、タンパク質、脂質などが光照射によりさまざまな影響を受け、オフフレーバーを引き起こすことが知られている。その中でも水溶性ビタミンのリボフラビン(ビタミンB2)が蛍光灯によ

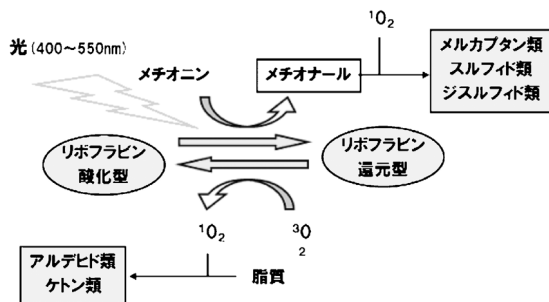


図3 光による牛乳風味の劣化機構

る光照射によって分解し、風味に影響することが確認されている<sup>16)</sup> (図3)。

リボフラビンの分解は照射波長の影響を強く受け、520 nm 以下の波長、特に450 nm の照射光において最も分解することが知られている。また、光照射によるリボフラビンの酸化還元反応は牛乳中アミノ酸の分解反応に関与しており、この分解生成物がオフフレーバーを感じさせる原因物質の一つとなると考えられている<sup>19)</sup>。光は酸素があることで酸化還元反応に与える影響が大きくなるが<sup>20)</sup>、牛乳の Karton 包材で酸素を遮断することは難しいため、光による酸化を防止する方法としては遮光性の高い包材の利用が効果的である。また、波長が300 nm 以下の紫外線が光劣化に寄与する対象物では、可視光を透過し、紫外線のみを遮断する紫外線透過防止剤も有効である。

## (2) 牛乳容器の遮光

牛乳容器として最も一般的に用いられている紙容器 (図4) は、最近の研究において、スーパー等における店頭陳列状態での光照射でも牛乳にオフフレーバーを生じる可能性が明らかとなっている<sup>21)</sup>。近年では、コンビニエンスストア等24時間営業を行っている店舗も多く見られるようになり、店頭陳列時の光劣化または長時間の光照射の影響は以前にも増して注意すべき品質低下の要因となっている。表1に示す通り、印刷していない紙容器の場合、蛍光灯による2000 lx の光を24時間照射したものは光照射しないものと官能評価を行い比較すると、明らかにオフフレーバーが進んでおり、フレッ



図4 牛乳製品における紙容器

表1 ゲーブルトップ紙容器牛乳における赤色印刷の光劣化抑制効果 (2000 lx 1, 2 時間照射 - 12時間非照射, 2 日間10°C 保存)

	赤色印刷品	印刷無し品
官能評価点 <sup>※1</sup>	-0.26	-1.15
アルデヒド類生成量 <sup>※2</sup> (ppb)	3.0	8.3

- ※1 光照射をしない標準品との比較評価 (30名の社内専用パネラーによる評価)  
-3: かなり好ましくない~3: かなり好ましいの7段階評価
- ※2 2-Heptenal, Octenal, t,2-Heptenal, Nonanal, t,2-Octenal, t,2-Nonenal, t,2-Decenal の合計値  
第41回全日本包装技術研究大会 (2003)

シュ感も損なわれてしまう。また、光照射によりオフフレーバーした牛乳中の微量成分を分析すると、ヘキサナールやヘプテナール、オクテナール等のアルデヒド類が増加しており、これら微量成分の量と官能評価におけるオフフレーバー度合いには高い相関性が認められることが報告されている<sup>21)</sup>。このような知見を踏まえ、紙容器についても牛乳の光によるオフフレーバーを制御するという観点から遮光性を高める研究が進められている。紙容器の遮光性を高める代表的な方法としては大きく分けて二つあり、一つは印刷による方法、もう一つは紙の材質構成の工夫による方法である。中でも前者は容器コストにほとんど影響なく最も効率的且つ効果的に遮光性を高めることが可能な方法である。高い遮光率を付与するには、カーボンブラック等を利用した黒色印刷が最良であるが、印刷色は容器デザイン上非常に重要な要素であり、商品イメージやブランドイ

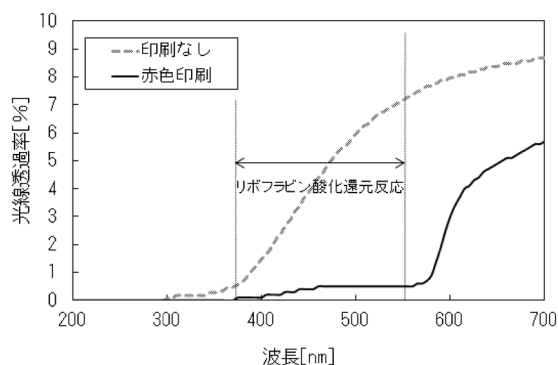


図5 紙容器の全光線透過率（印刷なしと赤色印刷の比較）

メージ、コーポレートカラーにも十分配慮した印刷色の選択が求められる。黒色以外では、濃紺や濃茶、濃赤色なども遮光性を高めるのに有効な色調である。その中でも特に濃赤色はオフフレーバーに寄与する波長領域の遮光率が高く、印刷インクにベンガラを用いた容器が採用されている<sup>22)</sup>。ベンガラとは酸化鉄の別名であり、古くから寺社建築や漆器の朱として広く利用されてきた。高い紫外線散乱効果を有することから、現代では化粧品などにも用途が広がっている。図5は赤色印刷を施したゲブルトップ紙容器の光線透過率を分光光度計にて測定した結果である。印刷していない無地の紙容器では350 nmより長波長の領域において光が透過しているのに対し、赤色印刷したものはリボフラビンの最大吸収波長帯である400～550 nmの波長域においても光を遮断していることが分かる。さらに赤色印刷により遮光性を高めた紙容器は、蛍光灯照射条件下における牛乳の保存性に関して光劣化抑制の効果があることが確認されている。このような印刷による遮光技術が製品に採用された事例は多くみられ、今後も印刷色やインク、顔料の選択、印刷デザインの最適化などさまざまな工夫により新しい遮光紙容器が開発されるものと考えられる<sup>23)</sup>。一方、材質構成による遮光性向上技術については、原紙を厚くして印刷適正向上のためにクレークコート層を配した<sup>24)</sup>、アルミ箔を遮光層として配したゲブルトップ紙容器などが実際に商品化されている。しかしこれらの材質構成は、紙容器をリサイクルする際

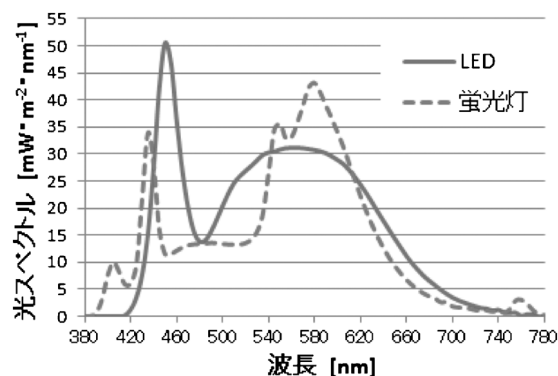


図6 蛍光灯とLED照明の波長による分光照射度

のパルプ品質を低下させる恐れがあることが難点として挙げられている<sup>22)</sup>。

### (3) 蛍光灯からLED照明へ

近年、省エネルギー、長寿命、環境負荷の高い水銀を含まない等の特徴があるLED (Light emitting diode) 照明が多くの店頭で用いられている。経済産業省が掲げる「エネルギー基本計画」等を背景に、照明の主流は蛍光灯からLED照明に移行している。LED照明は蛍光灯と比較すると波長域はほぼ同等であるが、分光放射照度のピークとなる波長と強度が異なる(図6)。また、使用用途によって波形が異なる光源を用いることがあり、例えば生鮮食品や惣菜には店頭での陳列時に美味しく見せるため、ピークの波長の領域を650nm程度の長波長に設計している例も多い。そのため、店頭で使用されている照明波長や陳列方法の実態に合わせた遮光性を有する容器設計が必要となってくる。

## 5. 溶存酸素の除去と遮光技術の組み合わせ

遮光による酸化防止については検討が進められているが、溶存酸素の影響を大きく受けるため、容器の対策のみで酸化の影響を完全に無くすことは難しい。そのため、遮光性容器と加熱殺菌時の酸化の影響を少なくする技法とを組み合わせた研究が行われている。一例を挙げると、生乳を低温、非沸騰の条件下で減圧脱気処理して溶存酸素濃度を2 ppm以下まで低下させたのちに殺菌処理することにより、

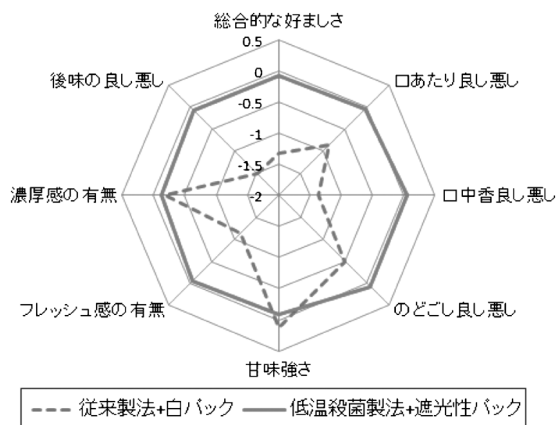


図7 遮光性容器による官能評価結果

アルデヒド類の生成量を非脱気処理品の80%まで抑制し、官能特性において風味やフレッシュ感に優れた牛乳が得られることが報告されている<sup>25)</sup>。この殺菌技術を用いた牛乳は、赤色印刷をした遮光性紙容器と組み合わせることで、「総合的な好ましさ」「口あたり」「口中香」「のどごし」「フレッシュ感」「後味」の項目が大幅に高く、商品に実用化されている(図7)。このように、おいしさで差別化された牛乳の魅力を損なうことなく消費者に提供できる遮光容器の必要性は、今後ますます高まると予想している。

また、牛乳の抗酸化について注目すべき技術として、牛乳中の溶存酸素濃度まで考慮したガス制御技術が挙げられる<sup>20)</sup>。近年、酸素吸収機能を有するバリア包材、いわゆるアクティブバリア系包材の開発が積極的に進められており、米飯用トレー容器や飲料用PETボトルなどでは実用化されている<sup>26)</sup>。こうした技術を牛乳容器に応用することで、容器内ヘッドスペースの酸素だけでなく牛乳中の溶存酸素濃度も低減することができれば、その効果として鮮度保持性の向上や賞味期間の延長が期待できる。

## 6. おわりに

今まで論じてきたように、フレッシュな生乳本来の風味を保つためには、牛乳の酸化を可能な限り低減することが重要である。我々は、酸化を低減する方法の一つとして、7℃以下の温度に維持したま

ま、牛乳の様々な酸化反応機構に影響する酸素を短時間で除去する「おいしさキープ製法」を開発した。また、店頭や家庭での保藏中の照明による光誘導酸化を抑えるため、リボフラビン(ビタミンB2)が分解しやすい波長光をカットできる印刷色、インク、顔料を見出し、牛乳容器に採用した。さらに、低温における酸素除去と遮光性容器を組み合わせることで、よりフレッシュな風味を維持することができた。店頭での照明は、蛍光灯からLED照明へ移行が進み、今後、店頭での光照射条件を加味して容器設計を行えば、より酸化を抑えられる可能も出てきた。本稿を起点に、乳業業界としてより一層技術開発が進み、生乳本来の風味を食卓に届けられることができれば幸いである。

## 引用文献

- 1) Jo, Y., Benoist, D. M., Barbano, D. M., and Drake, M. A. J. Dairy Science, 101, 3812–3828 (2018)
- 2) Shipe, W. F., Bassette, R., Deare, D. D., Dunkley, W. L., Hammound, E. G., Harper, W. J., et al. J. Dairy Science, 61, 855–869 (1978)
- 3) 山内邦男, 横山健吉, ミルク総合事典, 朝倉書店, 74–75 (1992)
- 4) 上野川修一ら編集, ミルクの事典, 朝倉書店, 58–64 (2009)
- 5) Walstra, P., Wouters, J. T. M., and Geurts, T. J. Dairy Science and Technology Sccond Edition, CRC Press, 7–11 (2006)
- 6) 上野川修一, 菅野長右エ門, 細野明義, ミルクのサイエンス, 社団法人 全国農協乳業プラント協会, 244–256 (1994)
- 7) Zadow, J. G., and Birtwistle, R. J. Dairy Research, 40, 169–177 (1973)
- 8) Brothersen, C., McMahon, D. J., and Martini S. J. Dairy Sci., 99, 2537–2544 (2016)
- 9) Sandi, B., and Wartheesen, J. J. Int. Dairy Journal, 5, 635–645 (1995)

- 10) 別惣俊二, 杉船大亮, 特許公報, 特許第4015134号 (2007)
- 11) 中川貴之, 伊藤大輔, 新技術展望, 1, 41-42 (2011)
- 12) 竹内幸成, 月刊フードケミカル, Vol. 19 No. 12, 24-25 (2003)
- 13) 伊藤啓人, 大久保絢子, 特許公報, 特許第3083798号 (2000)
- 14) 神谷哲, 豊田活, 稲垣宏樹, 特許公報, 特許第3091752号 (2000)
- 15) 岩附慧二, 溝田泰達, 今野隆道, 特許公報, 特許第3490428号 (2004)
- 16) 津志田藤二郎他, サイエンスフォーラム, 223-229 (2001)
- 17) 松浦輝男, 有機合成化学, 26, 3, 217-236 (1968)
- 18) 小林昇, 農芸化学, 43, 4, 257-262 (1969)
- 19) John, C, Allen., Godfry, Joseph. J. Dairy Research, 52, 469-487 (1985)
- 20) 佐々木敬卓, 食べ物を優しく包むひみつ, 日本包装技術協会, 51 (2014)
- 21) 水上佳也, 第41回全日本包装技術研究大会要旨集, 54-57 (2003)
- 22) 水上佳也, 公開特許公報, 特開2005-178850, (2005)
- 23) 山住弘他, 牛乳容器の現状と将来, Milk Science, 56, 4, 209-218, (2008)
- 24) 東俊二, JPI Journal, 55, 7, 18-22 (2017)
- 25) 池隅雅浩, 日本畜産学会第104回大会要旨集, 23-27 (2005)
- 26) 葛良忠彦, 日本包装学会誌, 20, 4, 310-324 (2011)