殻付鶏卵の鮮度保持に関する研究

第2報 鶏卵殻に塗布した食用植物油の酸化と 可食部(卵白・卵黄)への浸透について

山内 清*・村田 寿*・奥山正高**
重永錦二**・日高敏郎*・大塚一止*

*宮崎大学農学部, 宮崎市 880

**宮崎県総合農業試験場, 宮崎県宮崎郡佐土原町 880-02

鶏卵の流通過程において、内部卵質低下を促進する要因として夏期の高湿多湿の気象条件が挙げられるが、特に、温度との相関が高いことが明らかにされている¹⁾。この鶏卵の内部卵質低下を防止する方法として、流動パラフィンと同様に食用植物油が有効であることが明らかにされて来た^{2,3)}。わが国では鶏卵への流動パラフィンの使用が許可されていないことから、食用植物油の鶏卵への利用が有望視されている。

食用植物油を鶏卵殻に塗布したときの食品衛生上の問題点として、まず、油脂の酸化及び酸化分解物の可食部(卵白・卵黄)への浸透、並びに油脂の可食部への浸透などが挙げられる。しかし、これらの問題点については、ほとんど明らかにされていない。

そこで今回、鶏卵殻に塗布した食用植物油の酸化の程度、並びに可食部への浸透について調べたので、その結果について報告する。

材料と方法

供試卵: 1978年6月16日に10カ月齢の産卵鶏(シェパード)群から420個の卵を採取し、70個ずつの6区に分け、その内の1区は無処理のままとし(無処理区)、他の5区は産卵後5～8時間以内に、下記の5種類の食用植物油を前報³⁾と同様にそれぞれ鶏卵殻に塗布した。この塗布卵を実験室内の暗所(温度25～31°C, 相対湿度60～93%)に35日間保存し、7日間毎に、卵殻・卵殻膜及び卵白・卵黄部分の脂質の酸化の程度を過酸化価(POV)で測定した。

食用植物油: 食用植物油としては、前報³⁾と同じく、分別蒸留したバーム油、サフラワー油及びヤシ油から、バーム油とサフラワー油の混合油(S油)、ヤシ油(Y油)、およびバーム油とヤシ油とサフラワー油の混合油(M油)を調製して用いた。なお、S油については、 α -トコフェロールを0, 150, および300 ppm添加し、

それぞれS-0油、S-150油、およびS-300油とした。

可食部への浸透試験: 可食部(卵白・卵黄)への浸透については、植物油の主成分がトリグリセリドであることから、カルボキシ¹⁴C-トリパルミチン(40～50 mCi/m mole)を食用植物油(S-0油)に添加溶解し、比放射能を2,890 cpm/mg植物油とし、産卵後24時間以内の鶏卵殻にスポンジを用いて塗布した。平均塗布量は52.2 mg/卵であった。塗布後実験室内(温度14～28°C)に60日間保存し、測定日毎に5個ずつを割卵し、卵殻及び卵殻膜、卵白、卵黄の3部分について放射能を測定した。これらとは別に、保存13日目と26日目には3個の卵を割卵し、卵殻と卵殻膜に分け、さらに、保存60日目には3個の卵を15分間煮沸してゆで卵とした後、卵殻及び卵殻膜、卵白、卵黄に分け、これらの放射能を測定した。

脂質の抽出法: 卵殻及び卵殻膜の脂質は、クロロホルム:メタノール(2:1, V/V)混液で抽出⁴⁾した。卵白及び卵黄の脂質については、クロロホルム:メタノール(1:1, V/V)混液で抽出⁵⁾した。なお、放射能測定のための卵殻、卵殻膜、卵白および卵黄の脂質は、上記の卵数について、卵1個ずつから抽出した脂質を用いたが、過酸化価(POV)とTBA値の測定に際しては、各処理区とも卵殻・卵殻膜の脂質は卵13～14個分をまとめて抽出した脂質を、また、卵白・卵黄の脂質は卵5個分をまとめて抽出した脂質を分析に供した。

過酸化価(POV)の測定法: TAKAGIらのPOV測定法⁶⁾に準じて測定した。脂質抽出液(クロロホルム)5 ml(脂質量約50～130 mg)を25 ml容共栓試験管(茶)に入れた後、氷酢酸10 mlを加え、炭酸ガスを1分間通気した。つぎに、50% (W/V) 沃化カリウム水溶液を1 ml添加後、直ちに、炭酸ガスを1分間通気し、正確に5分間静置した。10 mlの2% (W/V) 酢酸カドミウム水溶液を加え、直ちに、試験管を転倒攪拌した。上層液を遠心分離し、その上澄液の410 nmでの吸光度を蒸留

水に対して測定した。あらかじめ作成した活性酸素の検量線から活性酸素量を求め、下式によって POV を算出した。

$$\text{POV (meq/kg)} = \frac{\text{活性酸素量}}{8 \times \text{脂質量}} \times 1000$$

TBA 価の測定法：卵白・卵黄の過酸化脂質量を調べるため、POV 以外に卵白・卵黄の脂質の TBA 価（脂質 1 kg 中のマロナルデヒドの mg 数）を浅川らの方法⁷⁾に準じて測定した。

放射能の測定法：脂質抽出液の 1 ml を放射能測定用バイアルに採り、これに Ista-gel（パッカード社製）を 10 ml 加え、液体シンチレーションカウンターで放射能を測定した。なお、放射能活性は、カルボキシル-¹⁴C-トリパルミチンを含まない S-O 油を塗布した卵から抽出した脂質の放射能（back ground 値）を差し引いた値で示した。

実験結果

1. 卵殻・卵殻膜および卵白・卵黄の脂質の酸化

供試食用植物油 S-O 油、S-150 油、S-300 油、Y 油、および M 油の POV は、それぞれ 0.23, 0.14, 0.51, 0.09, および 0.42 であった。これら植物油を鶏卵殻に塗布後、卵殻・卵殻膜の脂質の POV を 1 週間毎に測定した。

第 1 図に示すように、S-0 油、S-150 油および M 油の各区では、塗布後 1 週目に POV の増加を示し、その後 3 週目まで POV の著しい変化はなく、4 週目からまた徐々に POV が増加する傾向を示した。S-300 油区では、2 週目まで POV は増加し、3 週目に POV は減少したが、4 週目と 5 週目の POV は 2 週目の POV とほとんど差がなかった。Y 油区は、S-300 油区と同じ傾向を示した。

5 週間の保存期間を通じて、Y 油区の POV が最も低い値を示し、他の 4 種類の油区の POV の間には大きな差を認めなかった（第 1 図）。また、S 油区では、トコフェロール添加による影響は認められなかった（第 1 図）。

つぎに、卵殻に塗布した植物油由来の過酸化物質あるいはその分解生成物が可食部（卵白・卵黄）に浸透して卵白・卵黄の脂質の酸化を促進する可能性を推量し、まず、卵白・卵黄の脂質の POV を測定した（第 2 図）。

無処理区の卵白・卵黄の脂質には、0 週目では過酸化物質がほとんど認められなかった。無処理卵および植物油処理卵とも、POV は 1 週目まで 0 であったが、2 週目に増加の傾向を示し、その後 5 週目まで著しい変化はなかった（第 2 図）。そして、無処理卵では、2 週目から

第 1 図 植物油塗布鶏卵の卵殻・卵殻膜脂質の過酸化物質の保存中の変化
鶏卵殻に塗布した植物油の量は約 30~40 mg であった。
S-0 油：分別蒸留したパーム油とサフラワー油の混合油
S-150 油：150 ppm のトコフェロールを添加した S-0 油
S-300 油：300 ppm のトコフェロールを添加した S-0 油
Y 油：ヤシ油
M 油：ヤシ油および分別蒸留したパーム油とサフラワー油から調製した混合油

Fig. 1. Changes in peroxide values of lipids of shell with shell membrane from eggs coated with various vegetable oils during storage. About 30 to 40 mg of the oils were applied to eggs, respectively.
S-0 Oil: Oil mixture prepared from a palm oil and a safflower oil which were subjected to fractional distillation
S-150 Oil: S-0 Oil supplemented with 150 ppm of α -tocopherol
S-300 Oil: S-0 Oil supplemented with 300 ppm of α -tocopherol
Y Oil: A coconut oil
M Oil: Oil mixture prepared from a palm oil and a safflower oil, which were subjected to fractional distillation, and a coconut oil.

5 週目まで POV は約 0.1 を示し、植物油処理卵に比較して低い傾向にあった (第 2 図)。

一方、供試卵の卵白・卵黄の脂質の TBA 価は、0 日目から高い値を示し、無処理卵および植物油処理卵の卵

第 2 図 植物油塗布および無塗布鶏卵の可食部 (卵白および卵黄) の脂質の過酸化物質の保存中の変化 説明文は第 1 図を見よ

Fig. 2. Changes in peroxide values of lipids of edible part (albumen and yolk) from eggs coated with or without various edible vegetable oils. See the legend of Fig. 1.

第 1 表 カルボキシル- ^{14}C -トリパルミチンを含むパーム油とサフラワー油の混合油を塗布した鶏卵へのカルボキシル- ^{14}C -トリパルミチンの浸透

Table 1. Migration of carboxyl- ^{14}C -tripalmitin into the chicken shell eggs coated with a palm oil and safflower oil mixture containing carboxyl- ^{14}C -tripalmitin.

保存日数 Storage in days	卵 数 Number of eggs	卵殻および卵殻膜 Shell and shell membrane	放 射 能 Radioactivity (%)		
			卵 白 Albumen	卵 黄 Yolk	卵白および卵黄 Albumen and yolk
2	5	99.88 $\pm$ 0.07 ^b	0.08 $\pm$ 0.09	0.04 $\pm$ 0.05	0.12 $\pm$ 0.07
10	5	99.93 $\pm$ 0.01	0.03 $\pm$ 0.03	0.03 $\pm$ 0.03	0.07 $\pm$ 0.01
20	5	99.61 $\pm$ 0.20	0.14 $\pm$ 0.09	0.25 $\pm$ 0.15	0.39 $\pm$ 0.20
30	5	99.88 $\pm$ 0.06	0.11 $\pm$ 0.07	0.01 $\pm$ 0.02	0.12 $\pm$ 0.06
60	5	99.82 $\pm$ 0.16	0.16 $\pm$ 0.16	0.02 $\pm$ 0.02	0.18 $\pm$ 0.16
60 ^a	3	99.32 $\pm$ 0.27	0.68 $\pm$ 0.27	0	—

a: 保存 60 日後にゆで卵にした卵

a: The eggs boiled after 60 days of storage.

b: 平均値 $\pm$ 標準偏差

b: Mean $\pm$ standard deviation.

鶏卵は約 52 mg のパーム油とサフラワー油の混合油で塗布された。鶏卵、卵殻・卵殻膜、卵白、および卵黄の重さは、それぞれ 49.75, 7.25, 27.35 および 15.13 g であった。

Each egg was coated with about 52 mg of a palm oil and safflower oil mixture which has a radioactivity of 2890 cpm of carboxyl- ^{14}C -tripalmitin per mg. The weight of egg, shell and shell membrane, albumen, and yolk averaged 49.75, 7.25, 27.35, and 15.13 g, respectively.

白・卵黄の脂質の TBA 価は、保存 5 週間を通じて 0.80~1.99 の範囲であった。そして、無処理卵と植物油処理卵の TBA 価の間に、明らかな差は認められなかった。

2. カルボキシル- ^{14}C -トリパルミチンの可食部への浸透

カルボキシル- ^{14}C -トリパルミチンを食用植物油 S-0 油に添加溶解し、鶏卵殻に塗布したときのカルボキシル- ^{14}C -トリパルミチンの可食部 (卵白・卵黄) への浸透量は、第 1 表に示すとおりであった。

保存 60 日間における卵白および卵黄へのトリパルミチンの浸透量は、それぞれ塗布量の 0.03~0.16% および 0.01~0.25% で僅少であった。さらに、これらの値を合計しても 0.07~0.39% にとどまった。また、保存 60 日目での卵をゆで卵にしても、トリパルミチンの可食部への浸透量は僅かの増加であった (第 1 表)。

なお、第 2 表に示すように、保存 13 日目と 26 日目のいずれでも、トリパルミチンは卵殻と卵殻膜にそれぞれほぼ同一量存在することが明らかであった。

考 察

穀付卵の内部卵質低下を防止するため、食用植物油を鶏卵殻に塗布したときの食品衛生上の問題、すなわち、油脂の酸化と可食部 (卵白・卵黄) への浸透が調べられた。

第2表 カルボキシル- ^{14}C -トリパルミチンを含むパーム油とサフラワー油の混合油を塗布した鶏卵の卵殻と卵殻膜におけるカルボキシル- ^{14}C -トリパルミチンの存在比

Table 2. Ration of carboxyl- ^{14}C -tripalmitin between shell and shell membrane of the egg coated with a palm oil and safflower oil mixture containing carboxyl- ^{14}C -tripalmitin.

保存日数 Storage in days	卵 数 Number of eggs	放 射 能 Radioactivity (%)	
		卵 殻 Shell	卵 殻 膜 Shell membrane
13	3	49.7 $\pm$ 7.9*	50.3 $\pm$ 7.9
26	3	49.8 $\pm$ 7.6	50.2 $\pm$ 7.6

* 平均値 $\pm$ 標準偏差

* Mean $\pm$ standard deviation

植物油の混合油，塗油量，および鶏卵試料は，第1表に示したのと同じであった。

The oil mixture, the amount of oiling, and the sample of egg were the same as shown in Table 1.

食品衛生法では，即席めんの油の POV は 30 以下，酸価は 3 以下と規定されている。一方，日本農林規格 (JAS) では，即席めんの油について，酸価が 1.8 以下と規制されているが，POV については何ら言及していない。最近，環食第 248 号 (昭和 52 年 11 月 16 日付)⁸⁾ をもって，油脂で処理した油脂分を多く含む葉子の POV は 30 以下で酸価は 3 以下でなければならないと規制している。ドイツでは食用油脂の規格として POV が 10 以下という規制があるとされている⁹⁾ が，松尾によると「油脂含有食品中の油脂の POV は 30 あたりにその限界をおくのが適当であり，POV の立場からすれば，30 meq/kg 以上は食用としないと決めるべきである」と考える。」と結論づけている⁹⁾。

今回供試した食用植物油では，鶏卵殻に塗布後，その卵殻・卵殻膜の脂質の POV は保存 5 週間を通じて S-0 油で 3.03~6.71，S-150 油で 3.39~6.59，S-300 油で 2.43~5.64，Y 油で 1.27~3.30，M 油で 2.84~5.82 であった (第 1 図)。また，可食部の脂質の POV は無処理卵で 0~0.1，S-0 油で 0~0.30，S-150 油で 0~0.41，S-300 油で 0~0.22，Y 油で 0~0.37，M 油で 0~0.24 であった (第 2 図)。すなわち，保存 5 週間を通じて，植物油塗布鶏卵の卵殻・卵殻膜の脂質の POV は最高 7 以下であり，一方，可食部の脂質の POV は約 0.4 以下であった。これらの事実から，今回鶏卵殻の塗布に用いた食用植物油は，前述した POV に照らしていえば，食品衛生上の問題はないものと考えられる。

また，鶏卵殻に塗布した食用植物油の可食部への浸透について，鶏卵殻に塗布したトリパルミチンが卵殻膜まで容易に到達し (第 2 表)，その極く一部，すなわち，塗布した量の 0.07~0.39% がさらに可食部に浸透することが明らかとなった (第 1 表)。西川ら¹⁰⁾は，流動パ

ラフィンを鶏卵殻に塗布後，保存 60 日間を通じて可食部への流動パラフィンの浸透量を調べ，1.5~3.4% の流動パラフィンが可食部に浸透することを明らかにした。今回のトリパルミチンの可食部への浸透量は，流動パラフィンの浸透量の約 1/20~1/10 で，食用植物油の主成分であるトリグリセリドが流動パラフィンより浸透しにくいことを示唆した。このことは，卵殻膜には安定なケラチン様タンパク質 (隔膜タンパク質) が多量存在している¹¹⁾ こと，およびトリパルミチンの分子量が大であることから，トリパルミチンとタンパク質の化学結合よりもむしろ両者の簡単な吸着反応，あるいはケラチン様タンパク質の網目構造の閉塞によって，トリパルミチンの可食部への浸透が抑制されたものと推測される。

供試食用植物油の POV が高く，かつ，植物油塗布後の鶏卵の保存条件が悪いとき，卵殻・卵殻膜の脂質の POV が 30 以上に達し，その結果不飽和脂質の低分子の酸化分解生成物が多量に生じる場合は，その可食部への浸透が問題となる可能性が予測されるので，十分な注意が払われなければならないだろう。

今回の実験条件下で，食用植物油を鶏卵殻に塗布し，鶏卵の鮮度を保持することは，可食部の POV およびカルボキシル- ^{14}C -トリパルミチンの可食部への浸透量に限って言及すれば，食品衛生上問題が少ないものと考えられる。

要 約

鶏卵の鮮度を保持するため，食用植物油を鶏卵殻に塗布した場合の卵殻および卵殻膜，並びに卵白および卵黄の脂質の酸化の程度を調べ，同時に，植物油の主成分であるトリグリセリドの可食部への浸透について，カルボキシル- ^{14}C -トリパルミチンを用いて検討した。

脂質の酸化の程度については、保存 35 日間を通じて、卵殻・卵殻膜の脂質の過酸化価 (POV) は 1.3~6.7 meq/kg であった。また、可食部 (卵白・卵黄) の POV は 0.4 meq/kg 以下であった。

つぎに、カルボキシル- ^{14}C -トリパルミチンの可食部への浸透については、保存 60 日間を通じて、塗布した量 (平均 52 mg) の 0.07~0.39% が浸透し、従来の流動パラフィンの可食部への浸透量の約 1/20~1/10 であった。

以上の結果から、可食部の POV およびカルボキシル- ^{14}C -トリパルミチンの可食部への浸透量に限って言及すれば、今回の食用植物油を鶏卵殻に塗布し、鶏卵の鮮度を保持することは、食品衛生上問題が少ないものと考えられる。

本実験を行なうにあたり、供試卵を提供して頂いた児湯養鶏農業協同組合長大富芳郎氏並びに RI の取扱いにご協力頂いた宮崎大学放射線実験室長竹井国雄教授に深

謝の意を表します。

文 献

- 1) 西川邦夫・田名部雄一・高橋敏夫：家禽会誌，**9**，51，1972.
- 2) 田名部尚子・小川宣子：家禽会誌，**15**，199，1978.
- 3) 奥山正高・重永錦二・山内 清・村田 寿・日高敏郎・大塚一止：家禽会誌，**16**，210，1979.
- 4) FOLCH, J., M. LEES and G. H. S. STANLEY: J. Biol. Chem., **226**, 497, 1957.
- 5) 西島正弘・野島庄七：代謝，**12**，1443，1975.
- 6) TAKAGI, T., Y. MITSUNO and M. MASUMURA: Lipids, **13**, 147, 1978.
- 7) 浅川具美・野村幸弘・松下雪郎：油化学，**24**，481，1975.
- 8) 東島弘明：食品衛生研究，**28**，90，1978.
- 9) 日農化誌，**51**，N155，1977.
- 10) 西川邦夫・田名部雄一・中村孝雄・高橋敏夫：家禽会誌，**9**，221，1972.
- 11) BAKER, J. R. and D. A. BALCH: Biochem. J., **82**，352，1962.

Studies on the Keeping Interior Quality of Chicken Eggs

2. Lipid Peroxidation and Migration into the Edible Part (Albumen and Yolk) of Vegetable Oil on the Coated Eggs

Kiyoshi YAMAUCHI*, Hisashi MURATA*, Masataka OKUYAMA**,
Kinji SHIGENAGA**, Toshiro HIDAKA* and Hitoshi OHTSUKA*

* Faculty of Agriculture, Miyazaki University, Miyazaki-shi 880

** Miyazaki Agricultural Experiment station, Sadowara-cho, Miyazaki 880-02.

From the food hygienic point of view, we have investigated on the problems of lipid peroxidation and migration into edible part (albumen and yolk) of edible vegetable oils coated to egg shell.

The peroxide values were measured colorimetrically for lipids from shell with shell membrane and the edible part of eggs coated with five kinds of edible vegetable oils, which were prepared from a palm oil and a safflower oil which were subjected to fractional distillation, and from a coconut oil, as three kinds of a palm oil and safflower oil mixtures supplemented with 0, 150, and 300 ppm of α -tocopherol, a coconut oil, and a palm oil, coconut oil and safflower oil mixture. The coated and uncoated eggs were held in a box at a room (temperature: 25-31°C; relative humidity: 60-93%) for 5 weeks in summer, and the peroxide values were determined weekly. The peroxide values of lipids from shell with shell membrane of the coated eggs ranged from 1.3 to 6.7 meq/kg among the five kinds of oils used through storage period for 5 weeks. The corresponding figures for the edible parts gave less than 0.4 meq/kg, while the edible part from the coated eggs tended to have peroxide value a slightly higher than that from the uncoated eggs from 2nd week through 5th week, with the latter remaining at about 0.1 meq/kg.

The migration amount of the palm oil and safflower oil mixture, which has a radioactivity of 2,890 cpm of carboxyl- ^{14}C -tripalmitin per mg, into the edible part have been investigated next. The coated eggs were held in a room (temperature: 14-28°C) for 60 days in early summer, and the respective radioactivities for the portions of egg shell, shell membrane and edible part (albumen and yolk) were measured. The migration amount of carboxyl- ^{14}C -tripalmitin into the edible part ranged from 0.07 to 0.39% of the amount (about 52 mg) used for coating egg shell, but most of the radioactivity remained in egg shell and shell membrane. The obtained migration amounts of carboxyl- ^{14}C -tripalmitin in this experiment were found to be about one-twentieth to one-tenth of the migration amount for mineral oil (liquid paraffin) reported in the literatures.

(Japan. Poultry Sci., **16**, 160~165, 1979)