Co⁶⁰ γ-線照射の生揚げに及ぼす影響 (IV)Effects of Co⁶⁰ γ-Rays on Fried Bean Curd (IV)揮発酸及び H₂S についてVolatile Acids and H₂S

(昭和 35 年 4 月 25 日受理)

浦上 智子
(Chieko Urakami)原 都 美
(Satomi Hara)高 橋 瞳
(Hitomi Takahashi)

Samples of fried bean curd were irradiated with Co⁶⁰ γ-rays at the levels of 1, 1.5, and 3×10⁶ r. under ice cooling, and the outer crust and protein were examined separately for steam volatile acids and sulfhydryl group.

The values obtained for both were not significantly different when the irradiated samples were compared with the non-irradiated. The results of the paper chromatographic examination showed the presence of only a single acid, presumably acetic acid, in the steam distillate of both irradiated and non-irradiated samples.

Sensory tests of the cooked irradiated samples were carried out.

緒 言

さきに生揚げの皮と実と混合磨砕した試料について揮発酸を定量した結果¹⁾では、対照と 4×10⁵ r. 照射試料との間には実験誤差範囲で意味ある差はなかった。すなわち Co⁶⁰ γ-線照射により揮発酸は生成されていないと考えられる。しかし考察において指摘したごとく、もし微量の揮発酸が表皮に生成されていたとしても蛋白質の部分の割合が大きいため検出されなかったのではないかという疑問が起る。もし微量の揮発酸が生成されているとするならば、照射による異臭に関係するのでくわしく検討して見る必要がある。そこで今回は外皮と蛋白質部分とを分離し、それぞれを前回と同様な水蒸気蒸溜法により揮発酸の定量を行ない、併せてペーパークロマト法による揮発成分の分離を試みた。

揮発酸のペーパークロマト法には多くの方法が報告されているが、いずれも長所短所がある。既知試料を用いてナトリウム塩として扱う方法²⁾、ハイドロキザムにする方法³⁾及びアンモニウム塩にする方法⁴⁾を検討した結果、最後の方法が分離能率がよく、また数多くの試料を扱うのに簡便であるのでこれを採用した。

前回の実験に用いた照射設備では温度調節が困難であり、また総照射線量も 4×10⁵ r. 以上は無理であったが、今回はプール型照射装置を用い、試料は氷詰にし、1, 1.5, 及び 3×10⁶ r. 照射を行なった。このような照

射試料について前述の揮発酸以外に H₂S を定量し、官能検査の結果と併せて異臭について検討した。

実 験 方 法

1. 試料及び照射方法 試料の大きさは 4×4×1.5 cm で、重量は 7.8~14g であった。包装は前報告⁵⁾の場合と同じで、包装後一夜冷蔵庫に保存し、翌日照射を行った。運搬中も氷冷し、できるだけ温度変化を小さくするように注意した。

照射装置は大阪大学産業科学研究所に設置されたプール型のもので、試料は氷詰にしたままで照射できた。総照射線量 1.05×10⁶ r. の線量率は 1.5×10⁴ r./hr. で、1.5×10⁶ r. の場合は 1.2×10⁵ r./hr.、また 3×10⁶ r. では 2.2×10⁵ r./hr であった。

2. 揮発酸の測定 水蒸気蒸溜法によるもので、前報¹⁾と同じ方法である。外皮と蛋白質とにわけ、各々 5g 試料について検討した。外皮のみの場合はクングステンソーダは用いなかった。

3. ペーパークロマト 約 230g の生揚げ (20ヶ分) を外皮と蛋白質部分とに分離し、各々を別々に蒸溜した。方法は揮発酸の測定の方法に準じたが、受器には 20 cc のアンモニア水を入れ、200 cc 程度の溜液を集めた。この溜液を 30~40°C で減圧濃縮し、残渣のアンモニウム塩をテールで洗滌乾燥した。アンモニウム塩の生成量はごく僅かで、秤量できなかった。これを約 1~2 cc の

蒸留水に溶解し、クロマト用の試料液とした。

もし低級脂肪酸が表皮に生成しているならば、ソーダ塩として除去できるのではないかと考え、20ケの生揚げの外皮を炭酸ソーダ水メタノール混液 20 cc でよく洗滌した。これを水蒸気蒸溜装置に入れ、硫酸酸性にして蒸溜を行い、溜液をアンモニア水中に集めた。前述同様の方法で、クロマト用試料を作った。

ペーパークロマトは Mukerjee⁴⁾の方法に従った。すなわち東洋口紙 No. 50 を 1% 酢酸溶液に浸し、数回蒸溜水で洗滌後風乾した。展開液は 100 cc のエタノールに 3% のアンモニア水 1 cc を加えたもので、4 時間降下法で展開した。発色にはブロムフェノールブルーのエタノール溶液にクエン酸 200 mg を加えたものを用いた。

4. 蟻酸のスポットテスト 次項で述べるごとく、ペーパークロマトの結果、一ケのスポットの Rf 値は酢酸に似ているが、実験の度毎に Rf が変動し、蟻酸とまぎらわしいので、Feigl⁵⁾の塩化水銀によるスポットテストを試みた。

5. H₂S の定量 前報¹⁾で 5 g の試料を用いた場合 4×10^5 r 照射試料からごくわずかに H₂S が生成されているようであった。今回は氷冷下に照射した試料を用いるため、その生成量はあまり多くないものと予想し、意味ある結果を得る目的で、試料 10 g. を用いた。定量方法は前回同様 Marbach-Doty⁶⁾の方法にしたがった。

結 果 と 考 察

1. 揮発酸 定量の結果は第 1 及び 2 表に示す通りである。測定日は照射後 24 日まで経過したもので、いずれも腐敗現象の起っていないものである。前報⁷⁾と同様、PEF 密封した対照試料は冷蔵庫内の温度で 40 日程度保存できることが再確認されたので、測定日の差による揮発酸量の変化は著しいものではないと考えられる。

第 1 表 照射による揮発酸量(酢酸の mg 当量)の変化

	対 照		1.5 × 10 ⁶ r.	
	皮	実	皮	実
	39.4	26.1	26.8	32.8
	36.9	28.5	25.8	35.9
	27.6	33.4	25.8	49.3
	18.5		42.8	29.4
			34.1	24.0
			22.6	22.6
			21.3	15.1
			15.1	
平 均	30.6±3.6	29.3±2.1	26.8±2.9	29.8±2.1

前報告¹⁾の場合と同時に試料による差がかなりある。しかし標準偏差を考慮に入れると、外皮も蛋白質部分も対照と照射試料との間には差は見られない。したがって氷冷下に 3×10^6 r. 照射した試料においても揮発酸は生成されていないといえる。

2. ペーパークロマトグラム 既知試料を用いて Rf を求め、文献値と比較した結果を第 3 表に示す。水蒸気蒸溜により得た試料のペーパークロマトの結果は第 4 表に示す通りで、対照も照射試料も単一のスポットを与え、その Rf 値は酢酸の値に近似していた。そこで既知

第 2 表 照射による揮発酸量(酢酸の mg 当量)の変化

	対 照		3 × 10 ⁶ r.	
	皮	実	皮	実
	34.2	17.7	47.1	22.1
	21.3	20.5	57.3	11.0
	22.8	33.8	48.3	23.5
			22.3	16.4
			12.4	
平 均	26.1±4.0	24.0±4.9	37.5±8.5	20.7±3.4

第 3 表 低級脂肪酸アンモニウム塩の Rf 値

酸	実 験 値	文献値 ⁴⁾
ギ 酸	0.30, 0.30, 0.32, 0.18	0.56
酢 酸	0.50, 0.41, 0.31, 0.31	0.65
プロピオン酸	0.39, 0.40, 0.39	0.70
酪 酸	0.47, 0.48, 0.46	0.73

の酢酸試料と併行して展開を行なったところ、表に示すように、Rf 値はよく一致している。しかしこれらの Rf 値は第 3 表の既知試料の Rf 値と比較すると、ギ酸あるいはプロピオン酸とまぎらわしい嫌いがある。そこで Feigl のスポットテストによりギ酸でないことを確認した。プロピオン酸に関する検討は、今後更に大量の試料を用いて行う考えである。酢酸と未知試料とを混合してペーパークロマトを行なった場合にも酢酸の Rf 値のところに単一スポットが得られたので、第 4 表に示した Rf 値のものは酢酸であろうと思われる。

外皮をアルカリで洗滌した試料について同様なペーパークロマトを行なったが、スポットは得られなかった。このことは生揚げの表皮には揮発酸は存在しないことを意味するのではないかと考えられる。むしろすでに存在している油脂酸化物、例えばパーオキシドなどが水蒸気的作用により酢酸様物質を与えたのではないかと考えられる。

第4表 照射試料の揮発酸アンモニウム塩の
ペーパークロマトによる Rf 値

対 照		照 射		照射線量
皮	実	皮	実	
0.36 (0.36)	0.38 (0.37)	0.37 (0.37)	0.36 (0.36)	1×10^6 r.
0.35 (0.36)	0.38 (0.37)	0.37 (0.38)	0.36 (0.36)	
0.35 (0.36)	0.26 (0.26)	0.37 (0.38)	0.36 (0.36)	
	0.26 (0.26)	0.29 (0.29)	0.27 (0.27)	
		0.29 (0.29)	0.27 (0.27)	1.5×10^6 r.
		0.29 (0.29)	0.27 (0.27)	
		0.29 (0.29)	0.26 (0.26)	
		0.29 (0.29)	0.30 (0.30)	
		0.29 (0.29)	0.37 (0.37)	3×10^6 r.
		0.29 (0.29)	0.31 (0.31)	
		0.29 (0.29)	0.34 (0.34)	

() 内の数値は同時に行なった酢酸の Rf 値。

3. H_2S について 今回の実験では H_2S 量を γ 単位で求めることは困難であったので、吸光度により対照と照射試料とを比較した。結果は第5表に示す通りで、対照と照射試料との間には差は見られない。前回の実験結果では 4×10^6 r 照射試料から少し H_2S が生成されていた。今回 3×10^6 r 照射しても H_2S が生成されていないことは、氷冷下に照射したためであると考えられる。

4. 官能検査 照射直後の異臭は氷冷下の照射でも照射線量の増加とともに強くなっていた。そこで 1×10^6 r 照射試料のみについて、13人の検者（主として未熟練者）の回答を求めた。照射と対照試料各4ケづつをランダムに番号をつけ、外観、異臭について検討した結果、

第5表 H_2S 生成量の測定結果、吸光度

1×10^6 r	1.5×10^6 r	3×10^6 r
0.007 (0.011)	0.016 (0.016)	0.022 (0.016)
0.017 (0.026)	0.015 (0.022)	0.006 (0.017)

() は対照試料の吸光度。

測定は照射後1～9日まで経過したものについて行なった。

第6表 調理揚げにした照射試料の官能検査、百分率

	対 照 [×]	1.5×10^6 r [×]	3×10^6 r [×]
外 観 変化あり	25	17	8
香 気 異臭を感じる	25	42	8
味 覚 異味を感じる	33	58	23

[×] 照射日より3日後に検査した。[×] 3×10^6 r 照射後17日経過した試料について検査した。

外観には変化は認めていなかったが、異臭について7.7%が対照試料に、86%が照射試料に異臭があることを認めた。

1.5 及び 3×10^6 r 照射試料を前と同様な方法⁷⁾で調理揚げにした。調理中に強い異臭が感じられた。これについて12人の検者の結果をまとめると第6表のようになる。検者は未熟練者が多いため、対照試料にさえ変化を感じているものがあつた。これは神経的な作用によるものと思われる。しかし 3×10^6 r 照射し、17日経過した試料についての結果は、その半分の線量照射試料の場合よりも良好な結果を示している。この場合は神経的な作用ではなく、異臭や異味が時日の経過とともに感じていたためと思われる。このことは前回の結果で、照射後保存日数が長くなるにつれて異臭が減少していたことに関連しているようである。このことについては、今後更にくわしく検討してみる必要がある。

5. 揮発成分と異臭との関係 照射試料の蛋白質の部分には H_2S は生成されていないし、また揮発酸としては対照試料と同様な酢酸と思われるものが生成されているから、照射による生揚げの異臭はこれらのものによるのではないと考えられる。また照射試料の外皮から得た揮発酸も対照試料から得たものと同じであるから、これも異臭に関係していないと考えられる。前にも述べたごとく、もしこの揮発酸が外皮油脂に生成されている酸化物が水蒸気の影響を受け分解して生成されたものであると考えるならば、異臭の原因はパーオキサイドやカルボニルによるのではないかと考えられる。

要 約

1. 生揚げを氷冷下に Co^{60} γ -線で1, 1.5, 及び 3×10^6 r 照射した。

2. 照射により揮発酸は生揚げの外皮にも蛋白質部分にも生成されていない。また H_2S の生成も見られなかった。

3. 対照及び照射試料の水蒸気蒸溜溜液中には酢酸様物質のみの存在が認められた。

4. 調理揚げの官能検査を試みた。

なお、照射に御協力頂いた大阪大学産業科学研究所浅田研究室の諸氏に感謝の意を表す。

文 献

- 1) 浦上智子・その他；栄養と食糧 **12**, 141 (1959)
- 2) A. T. H. Burness and H. K. King: Biochem. J. **68**, 32 (1958)

- 3) 井上吉行, 野田万次郎: 日農 **25**, 496 (1951)
- 4) H. Mukerjee: Anal. Chem. **31**, 1284 (1959)
- 5) F. Feigl: "Spot Tests" II, (Elsevier Publishing Co., New York,) p. 245. (1954)
- 6) E. P. Marbach and D. M. Doty, J. Agr. Food Chem. **4**, 881 (1956)
- 7) 浦上智子・その他；栄養と食糧 **12**, 134 (1959)

(大阪市立大学家政学部)

食 餌 調 査 の 方 法 に つ い て

1953年から54年の冬期間に, Minneapolis-st. Paul の職業人について, 食餌の摂取量とその栄養価の計算の調査結果を検討した。先ず, 1週間の調査結果と2週間の調査結果を比較した結果, 39人の平均値が両者間にほとんど差がないことをみた。すなわち, 食餌調査は1週間行なえば十分であることがわかる。また食餌の内容をいちいち記録しておいて計算した場合と, きき取り方法によってきき正して得た数値をもとにして計算した場合とは, ほとんど差がないという結果を得た。この調査は59人の被験者について1週間分をしらべたものである。ただしこの場合ききとり調査をしたものは調査の

ためにとくべつに訓練した栄養士または家政学士である。

これらの結果から, 食餌調査の方法として, 先ず1週間で十分であること, ききとり方法でかなり正しい値が得られることがわかった。

Some Problems in Collecting Dietary Data From Individuals

By. S. F. Adelson

The J. of am Diet assoc. **36**, 453 (1960)

(小 池)

ステアリンのグリセライドの吸収性

一般にステアリン酸を多量に含む脂肪は吸収が悪く, 殊にステアリン酸が, Tristearin glyceride になっている場合吸収が悪いといわれている。そこで, サフラワ油と水添亜麻仁油を種々の割合で混合して, Tristearin および, Distearin monounsaturated glyceride が各種の割合で含まれている脂肪混合物を作り, 白鼠でその吸収を調べた。混合脂肪中の総ステアリン酸に対する脂肪の吸収率は35%まで含有されている場合は吸収率は低下しなかったが, それ以上含まれていると低下した。また, Tristearin 含量に対して, 吸収率は全く反比例

を示した。これに反して, Distearin monounsaturated glyceride 含量と吸収率は殆ど関係を示さなかった。これらから, Tristearin としてのステアリン酸は吸収されないが, 混合グリセライドになった場合は, ほぼ完全に吸収されることを見た。

The Absorbability of Stearic Acid when Fed as a Simple or Mixed Triglyceride. F. H. Mattson, J. Nutrition, **69**, 338 (1959)

(小 畠)

雛の血漿コレステロールおよび血清たん白組成に対する, たん白, 脂肪およびコレステロールの影響

低たん白食による飼育は血漿コレステロールの値を高め, 全血清たん白および血清アルブミンの値を減少させた。

脂肪では穀物油よりも椰子油で飼育した雛は血漿コレステロールのレベルが高くなった。

体重は穀物油で飼育した雛より椰子油で飼育した方が少なかった。

濾紙電気泳動でわけた血清たん白分画は食餌性脂肪によって変らなかった。

β -lipoprotein に結合した lipid の量はコレステロー

ルを与えることによって増加し, 食餌性脂肪の型に関係せず低たん白コレステロールの給養によっても増加した。

The effect of dietary protein fat and cholesterol on plasma cholesterol and serum protein components of the growing chick

by G. A. Leveille, A. S. Feigenbaum, H. Fisher

Arch. Biochem & Biophys. **86**, 67 (1960)

(五 島)