変敗油の調理に及ぼす影響 (第13報)

Influence of Rancid Oil on the Cooking (Part 13)

変敗油による揚げ鯨肉のたん白質の変性および消化率について

Studies on Denaturation and Digestibility of Protein
in Whale Meat Fried with Rancid Oil

(昭和36年9月30日受理)

梶 本 五 郎 谷 田 博 美
(Goroh Kajimoto) (Hiromi Tanida)

The properties of whale meats fried at 170°C for 4 minutes with rancid or non-rancid soybean oils were compared.

The digestibility of protein of those fried with rancid oil was greater than those with non-rancid oil. Lowering of the solubility in water and decrease of the amount of cystine were especially remarkable in those with rancid oils.

緒 言

野菜および肉類の油揚げなどで揚げ油を何度も使用していると、次第に加熱重合され、粘稠性を帯びてくる。あるいは空气中に放置していると、次第に変敗して行く。気がつかぬ内に、このような変敗油を使用していることが多い。著者らは変敗油を使用したときの調理に及ぼす影響について、3~4¹⁾ 報告してきた。引続き一連の研究として、今回肉類を揚げた場合の変化について調べた。

まず栄養学的考察の面から、予め未変敗油および変敗油で油揚げした鯨肉のたん白質の消化性を調べ、変敗油揚げ鯨肉の方が消化性よく、その原因がたん白変性によるものと考えた。

たん白変性の研究は、従来多くの研究者により行なわれ、Hardy²⁾ は加熱によって起こるとのべ、Chich, Martin³⁾ らは力学的な説明を行ない、Mines, Thomas, Norvis⁴⁾ らは重金属によっても起こるとし、さらにHopkins⁵⁾ は機械的な振盪でも変性すると報告している。そして変性の結果、溶解度の減少が起こるとWu⁶⁾ はのべ、Mirsky, Anson⁷⁾ はSHの出現と、その定量を行ない、Bateman⁸⁾ は、たん白水解酵素によって消化されやすくなると報告し、Linderström-Lang⁹⁾ およびLundgren¹⁰⁾ は加熱変性を受けた場合、ペプチド連鎖がより簡単な結合になっているため、酵素作用が受けやすくなったので

あろうと報告している。

これらの観点から、変性の尺度である溶解率、シスチン量、SH基の定量を試みた結果、変敗油揚げ鯨肉のほうが、溶解率およびシスチン量が減少し、すなわちたん白変性度合が大きいことを知り、たん白変性と消化性について一知見を得たので、それらの結果を報告する。

実 験 の 部

1. 試料および試料の調整

揚げ油として大豆油を選び、大豆油に乾燥した空気を吹込み変敗油を調整した。その性状は第1表のとおりである。

第1表 揚げ油の性状

性 状	試 料 油	
	未 変 敗 油	変敗大豆油
過酸化価 M. E/kg	5.9	220
酸 価	0.6	6.8
鹼 化 価	196.4	186.2
沃 素 価	135.1	106.8

揚げ肉として市販冷凍赤鯨肉を選び、10cm²、厚さ0.7cmのものを揚げた。

油揚げした鯨肉は、直ちに倍量のエーテルにて3回洗滌（生鯨肉中の油脂量とほぼ同量になる。）したものと、さらにソックスレーにて10時間抽出し、完全に脱脂した鯨肉を、それぞれ乳鉢にてすりつぶしたもののについて、

第2表 供試鯨肉の一般成分

性 状	試 料	生 鯨 肉			未 変 敗 油 鯨 肉			変 敗 油 鯨 肉		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3
水	分 %	72.0	69.5	73.1	43.4	49.6	57.8	46.6	56.0	61.4
総窒素量 (Kjeldahl 法)	%	13.3	13.5	14.5	15.4	13.3	14.5	15.0	13.3	15.4
水溶性窒素量 (Kjeldahl 法)	%	1.0	2.1	2.5	0.8	0.9	1.5	0.6	0.6	1.0
油	脂 量 %	11.0	15.8	8.2	10.2	13.9	7.7	9.5	12.8	6.7
灰	分 %	2.6	2.2	3.5	2.0	1.6	2.6	1.7	1.3	2.4

消化試験、溶解率、シスチンおよび SH 基定量などに供した。

供試鯨肉の名称を便宜上、3回エーテルにて油脂分を簡単に除いたものを、未変敗油鯨肉、変敗油鯨肉と呼称し、ソックスレーにて10時間抽出した鯨肉を、生脱脂鯨肉、未変敗油脱脂鯨肉、変敗油脱脂鯨肉とそれぞれ呼称した。

それらの一般成分は第2～3表のとおりである。

第3表 脱脂鯨肉の成分

試 料	生脱脂鯨肉		未 変 敗 油 脱 脂 鯨 肉		変 敗 油 脱 脂 鯨 肉	
	1	2	1	2	1	2
水分 %	61.8	63.4	22.9	20.0	22.3	21.2
総窒素量 %	14.8	15.2	16.0	15.6	15.8	15.3

なお総窒素量、アミノ態窒素量、水溶性窒素、溶解率などは、全乾物に対する百分率で表わした。

水溶性窒素量は溶比 1:50 で5時間浸漬後、求めた。

生鯨肉に比べ、油揚げ鯨肉の総窒素量が増加している。恐らく加熱により他の成分の減少により増加したか、あるいは油脂中の複合たん白質が揚げ物に吸着したためと考えられる。また変敗油処理は灰分の減少がいちじるしく、油脂中の遊離酸により溶解したと考えられる。このことは揚げ油の着色と関係あるように思われるので、以上のことについては別報する。

なお抽出した各鯨肉の過酸化価および酸価は、生鯨肉で過酸化価が100.2、未変敗鯨肉で135、変敗油鯨油で113、酸価はそれぞれ、16.5、21.5、33.7であった。

2. 実験方法

イ) 揚げ方

2l 入の鉄鍋中に各油脂を 1l ずつ入れ、未変敗油および変敗油をできるだけ同速度で 170℃ にあげ 170℃ にて 4 分間鯨肉を揚げた。なお 4 分間は、食事に適した揚げの時間であった。

ロ) 消化性

生鯨肉 2g、各油あげ鯨肉をそれぞれ 1g ずつとり、大高⁸⁾の方法にしたがひ、pH を 8.6 に調整し、次に 0.5g

のパンクレアチンを加え、38℃ にて 24 時間消化せしめた。消化の程度を比較するには Pope-Stevens の加銅法によりアミノ態窒素量を求め、消化率として比較する場合も大高の方法に準じた。すなわち、同方法を記載すると、消化後中和し、10% CCl₃COOH 溶液 30ml を加えなお水にて全容を 250ml としたる後、濾過し、Kjeldahl 法によって定量し (この窒素量を a とする)、別に試料 2g ないし 1g に水 220ml および 10% CCl₃COOH 溶液 30ml を加えて、直ちに濾過したものについて、消化前の可溶性窒素量を定量し (b)、またパンクレアチンの窒素は消化試験に用いたものと同量 0.5g をとり、これに 0.05 N-NaOH 溶液および水を加えて、全容を 200ml とし、次にこれを中和してから、10% CCl₃COOH 溶液 30ml を加え、さらに水にて全容を 250ml とし、この濾液の一定量について窒素量を定量する (c)。消化率は $\frac{a - (b + c)}{\text{試料の全窒素} - b} \times 100$ より算出した。

ハ) 溶解性について

それぞれの鯨肉を 2g ずつとり、水 100ml を加え、40℃ で 5 時間、放置後の水に溶解する量を求めた。

放置途中は 30 分毎に攪拌した。

ニ) 溶液の pH

上記の水に溶解した溶液について、水素電極 pH メーターで測定した。

なお使用した水の pH は 6.8 のものである。

ホ) シスチンの定量

シスチンがリンタングステン酸と反応して、青色を示すので、その濃淡を光電比色計にて定量した。

すなわち、生鯨肉 2g、未変敗油鯨肉および変敗油鯨肉を 1g ずつとり、130℃、油浴中還流冷却器下、20% 塩酸 10ml を加え、三角フラスコ中で 4 時間加水分解する。加水分解の着色はカオリン約 300mg で振ることにより、大部分は脱色される。若干の着色は測定時において数倍にて希釈されるから、測定誤差にはならない。またカオリンはシスチンを吸着しない。カオリンを数回水洗し、濾液に 20% NaOH を加えて pH を 6.0 にし、その濾液を適当に希釈して発色させた。

へ) SH 基定量

各鯨肉 1.5g を 60ml 容の着色すり合わせ瓶にとり、蒸溜水 15ml を加えて懸濁せしめ、これに 0.1 モルの第一および第二リンサンソーダの等量溶液を 10ml 加えて、pH6.8 に調整し、0.1 モルのフェリシアン加里 1ml を加えて、よく振盪し、40℃ で 20 分間放置後、10ml の蒸溜水と、10ml の 0.1N-三塩化酢酸とを加え、10 分間放置せる後、濾過し、遊離した SH-group をもって、Ferricyanide を還元し、Ferrocyanide とし、これと硫酸第二鉄と反応させ、Prussian blue の比色法により求めた。

実験結果および考察

未変敗油および変敗油 (II) であげた鯨肉の栄養学的考察の面から、まず消化性を比較した。その結果は第 4～5 表のとおりである。

第 4 表 各鯨肉のアミノ態窒素量 (%)

実験回数	1	2	3	平均	指数
生 鯨 肉	4.8	5.2	5.6	5.2	100.0
未変敗油鯨肉	5.6	6.0	5.7	5.8	111.6
変敗油鯨肉	5.8	6.8	6.4	6.3	121.0

第 5 表 アミノ態窒素量よりみた消化性

$$\frac{\text{アミノ態窒素量}}{\text{全窒素量}} \times 100 (\%)$$

試料	実験数	1	2	3	平均
生 鯨 肉		36.1	38.5	38.5	37.7
未変敗油鯨肉		36.2	45.0	40.0	40.4
変敗油鯨肉		38.6	51.2	41.7	43.8

3 回の各実験共、生鯨肉に比べ、油揚げ鯨肉の方が消化性よく、特に変敗油鯨肉の方が消化性がよかった。

次いで消化率をみると第 6 表のとおりである。

第 6 表 各鯨肉の消化率 (%)

試料	実験数	1	2	3	平均
生 鯨 肉		61.8	63.1	63.4	63.0
未変敗油鯨肉		62.0	72.5	65.0	66.5
変敗油鯨肉		62.9	74.2	79.2	72.1

消化性同様、消化率も変敗油鯨肉の方が良い。

脱脂鯨肉の消化性をみると第 7～9 表のとおりである。

第 7 表 各脱脂鯨肉中のアミノ態窒素量 (%)

試料	実験数	1	2	平均	指数
生 脱 脂 鯨 肉		6.9	6.3	6.5	100
未 変 敗 油 脱 脂 鯨 肉		6.7	6.4	6.5	100
変敗油脱脂鯨肉		7.5	6.9	7.2	110

第 8 表 各脱脂鯨肉の消化性

$$\frac{\text{アミノ態窒素量}}{\text{全窒素量}} \times 100 (\%)$$

試料	実験数	1	2	平均
生 脱 脂 鯨 肉		46.6	41.3	44.0
未 変 敗 油 脱 脂 鯨 肉		42.0	41.0	41.5
変 敗 油 脱 脂 鯨 肉		47.7	45.1	46.4

第 9 表 各脱脂鯨肉の消化率 (%)

試料	実験数	1	2	平均
生 脱 脂 鯨 肉		73.8	71.4	72.6
未 変 敗 油 脱 脂 鯨 肉		71.1	72.2	71.6
変 敗 油 脱 脂 鯨 肉		75.6	74.7	75.2

消化性、消化率共に変敗油脱脂鯨肉のほうが、未変敗脱脂鯨肉より良い。また脱脂しない鯨肉に比べ、消化性、消化率共によくなっていることは、脱脂したためか、あるいは脱脂のための抽出時間、温度などの原因により良くなったものと推察される。ただし、生脱脂鯨肉に比べ、未変敗油脱脂鯨肉の消化率はわずかながら減少した。

一般に油あげ鯨肉の方が生鯨肉より消化性良く、油揚げ時の加熱の影響と考えられる。

このように加熱による消化性については、従来より研究がなされ、Grinley⁹⁾は種々の調理で処理した牛肉の消化を人間について実験した結果、消化率に差がなく、80～85℃に 2～5 時間水煮し、ペプシンの消化試験では大差ないが、生肉よりは消化よく、恐らく水溶性窒素化合物が多少失なわれたためであろうと報告している。

Talarico¹⁰⁾も生肉、煮肉とも消化性には変わらないといい、Haurowitz¹¹⁾は繊維性たん白質に富むから、熱変性しても消化性が変わらないのだと報告している。

大高⁸⁾は 60℃ または 95℃ に 1 時間水煮処理したものは、生の牛肉に比べ、その消化性は変わらないが、120℃ に 1 時間処理したものは、消化率が非常に低下すると報告している。Linderström-Lang⁶⁾ および Lundgren⁷⁾ の報告のように加熱変性を受けた場合、ペプチド連鎖がより簡単な結合になっているため、酵素作用が受けやすくなったのであろう。また、Cohn¹²⁾ は加熱卵白はトリプシンまたはペプシンとトリプシンによって 30 分以内にきわめて早く消化されると報告している。

以上加熱による消化性は、各研究者により異なるようで、加熱によるたん白変性の有無、変性度合、凝固現象などによって相違したものと考えられる。

著者らのように油揚げ (170℃, 4 分間) による肉の消

化性の報告はほとんど見ず、高温、短時間処理によってたん白変性が起こっているか、また起こっているとすれば、変敗油は酸化物、過酸化物などを含むゆえ、その変性度合も異なるものと推察される。そこで一般的な変性特徴として、溶解性、シスチン量およびSH基などについて調べてみた。

まず溶解性とその溶液のpHをみると、第10～11表のとおりである。

第10表 各鯨肉の溶解性(%)

試料	実験数	1	2	3	平均	指 数
生 鯨 肉		33.2	30.9	27.8	30.6	100.0
未 変 敗 油 鯨 肉		10.7	18.3	21.0	16.6	54.2
変 敗 油 鯨 肉		9.5	13.6	15.7	12.9	42.1

第11表 溶 液 の pH

試料	実験数	1	2	3	平 均
生 鯨 肉		6.2	6.0	5.9	6.0
未 変 敗 油 鯨 肉		5.7	5.8	5.8	5.8
変 敗 油 鯨 肉		5.4	5.6	5.2	5.4

生鯨肉に比べ、油揚げ鯨肉の溶解性はいちじるしく減少し、その減少率は変敗油鯨肉のほうが大きい。

溶液のpHは、変敗油鯨肉の方が酸性側にあった。シスチン量を求めると第12表のとおりである。

第12表 各鯨肉中のシスチン量(%)

試料	実験数	1	2	3	平均	分解率(%)
生 鯨 肉		0.94	0.97	1.08	1.00	0
未 変 敗 油 鯨 肉		0.92	0.93	0.94	0.93	7
変 敗 油 鯨 肉		0.90	0.89	0.91	0.90	9

未変敗油鯨肉、変敗油鯨肉共、生鯨肉に比べシスチン量が減少している。その減少率は変敗油鯨肉の方が大きい。恐らく加熱およびその他の因子により、シスチンが分解したものと考えられる。

通常S-S結合の切断は、還元剤、加熱蒸気(電髪の理論)、酸化剤の濃度の高いような場合および過度の伸張により切断されるが、油揚げの場合は加熱と、変敗油中の酸化物および過酸化物らが働き、S-Sに攻撃し未変敗油鯨肉よりもシスチンを多く分解したものと推察される。

したがってシスチンの分解と溶解性の減少から、たん白変性が起こったものと思われ、その変性度は変敗油鯨肉のほうが大きい。

シスチンが分解すれば、分解に比例しSH基が増加すると考えられるので、SH基を求めた。

その結果は第13表のとおりである。

第13表 各鯨肉中のSH基量

(モル数)

試料	実験数	1	2	3	平 均
生 鯨 肉		10 ⁻³	10 ⁻³	10 ⁻³	10 ⁻³
未 変 敗 油 鯨 肉		10 ⁻²	9×10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻²
変 敗 油 鯨 肉		10 ⁻²	5×10 ⁻³	7×10 ⁻³	7×10 ⁻³

生鯨肉中のSH基より、油揚げ鯨肉中のSH基のほうが増加しているのはシスチンの分解に比例し、増加したものと考えられる。ところがシスチンの分解に比例するとすれば、変敗油鯨肉の方がSH基が多くなければならないのに未変敗油鯨肉より少なくなっている。恐らくいったんできたSH基がさらに油脂中の酸化物により分解されたものと考えられる。

以上の結果からみて変敗油鯨肉の方が、たん白変性度大きく、したがって消化性が良くなったと思われる。

次いで油脂の変敗度と消化性をみると、第1図のとおりである。

第1図 油脂の変敗度と揚げ鯨肉の消化性
 $\frac{\text{アミノ態窒素量}}{\text{全窒素量}} \times 100$

油脂の変敗にしたがい徐々に消化性は良くなり、過酸化物価100から170までは同消化性を示し、200以後になるとかえって消化性がわるくなってくるようで、ある程度以上たん白変性が起これば消化性が劣るものと考えられる。しかしどの程度の変性が起これば、消化性がよくなり、あるいは逆にわるくなったりするのかはなお決定しがたく、かつ使用する鯨肉の新鮮度、揚げ肉の厚さ揚げの時間なども関係してくるであろう。

要 約

1. 鯨肉を未変敗大豆油および変敗油で、それぞれ170℃で4分間揚げ、直ちにエーテルにて3回洗滌したものと、完全に脱脂した鯨肉についてパンクレアチンで、消化性および消化率を調べた結果、生鯨肉よりも油揚げ鯨肉の方が消化性および消化率が共に良く、また未変敗油

鯨肉よりも変敗油鯨肉の方が消化性および消化率良く、変敗度が高くなるにしたがい、徐々に消化性はよくなり、過酸化価 200 をこえると逆に消化性は悪くなっていった。

2. 水に対する溶解率は生鯨肉に比べ、未変敗油鯨肉は半減し、さらに変敗油鯨肉の方が減少率が大い。

溶液の pH は変敗油鯨肉程、酸性側にあった。

3. 各処理鯨肉中のシスチン量は、生鯨肉に比べ油揚げ鯨肉の方が減少し、さらに変敗油鯨肉の方が減少率が大い。

4. SH 基は油揚げ処理により鯨肉中に多く出現したが、未変敗油鯨肉の方が変敗油鯨肉よりも多く出現した。

文 献

- 1) 梶本：本誌 12, (1960), 13, (1961)
- 2) W. B. Hardy: *J. Physiol.*, 24, 158 (1899)
- 3) H. Chich, C. J. Martin: *J. Physiol.*, 40, 404 (1910). *ibid.*, 43, 1 (1911)
- 4) H. Wu: *Chinese J. Physiol.*, 5, 321 (1931)
- 5) M. L. Anson: *The Chemistry of the Amino Acid and Proteins*.
- 6) K. Linderström-Lang: *Annual Review of Biochemistry*, vol. 8, p. 45 (1939)
- 7) H. P. Lundgren: *J. Biol. Chem.*, 183, 293 (1941)
- 8) 大高：本誌 13, (1961), 12, (1959)
- 9) H. S. Grindley: *U. S. Dept. of Agr., Bulletin*, 193 (1907)
- 10) J. Talarico: *Compt. rend. soc. biol.*, 68, 662, 932 (1910)
- 11) F. Haurowitz: *J. Biol. Chem.*, 157, 621 (1945)
- 12) Cohn: 食物化学, 共立全書

(神戸蕨女子短期大学)

ビ タ ミ ン B₁ の 生 合 成

Ⅲ ヒドロキシメチルピリミジンのピロリン酸エステル の生成

酵母におけるビタミンB₁の生合成の機序はおおむね明らかになったが、その中最初の反応

についてはなお不明の点が多かった。

考えられることは hydroxymethylpyrimidine に与えられる PP が、① ATP から直接与えられるか、②二段のカロリン酸段階を経て与えられるかであるが、本研究の結果、後者によることが判明した。すなわち

(1)

(1) には hydroxymethylpyrimidine kinase (A) が関与し、(2) には hydroxymethylpyrimidine phosphokinase (B) が関与する。(A) は 55° 10 分間の加熱に安定であるが、(B) 不安定。また p-hydroxy-mercuric benzoate 処理に (A) は安定 (B) は不安定。ATP 以外の nucleosidetriphosphate を (A) は利用できるが (B) は利用できない。

The Biosynthesis of Thiamine.

Ⅲ Mechanism of Enzymatic Formation of the Pyrophosphate Ester of 2-Methyl-4-amino-5-hydroxymethylpyrimidine.

by L. M. Lewin and G. M. Brown.

J. Biol. Chem., 236, 2768 (1961)

(岡)