変敗油の調理に及ぼす影響 (第24報)

Influence of Rancid Oil on the Cooking (Part 24)

油脂酸敗に及ぼす食品成分の影響

Influence of food constituents on the rancidification of oil

(昭和38年8月12日受理)

梶 本 五 郎 加 茂 公 子
(Goroh Kajimoto) (Kimiko Kamo)

To investigate the influence of food constituents on the rancidification of oil, non-fat casein, gluten, albumin and soluble starch were mixed with distilled water (pH 6.0) individually or in combination, and then admixed with oil, and the variation of peroxide value and acid value was measured with varying standing periods.

1. If the casein was mixed with oil in the ratio of more than 1:1, the peroxide value of oil raised with the standing period (day), but in the case of less than 1:5, the peroxide value remained in low.

2. When casein, starch and water were mixed with each other or altogether in equal quantities and co-existed with oil, the acid value increased markedly in the case of casein and water, followed by the three component mixtures and also respective mixtures of casein, albumin and gluten with water. The amount of increase was highest in the case of casein, and it was followed by albumin and gluten.

油脂の酸敗に及ぼす因子として、熱、空気、光、金属などで、不飽和脂肪酸含有量の多いほど、その影響は大きい。

ところで食品中に含有する油脂は、たん白質、澱粉、無機物および水などの成分と共存し、フライ油も同様、揚げ物との接触、成分の溶解とその分解物により、著しく酸敗を促進させている。

このように、食品成分が油脂の劣化に関与することは知られ、従来たん白質、鉄、水分の接触は酸敗を促進するが、たん白質については酸敗促進と防止との両説があり、著者¹⁾は鯨肉をあげ、調理油との劣化状態を調べたが、鯨肉中の窒素化合物が調理油に0.01%移行した場合は調理油は安定であるが、さらに加熱を続ければ、酸敗を著しく促進させることを知り、さらにグロビン、鉄、ピロールとの接触影響について報告してきた。しかし、水分、たん白質、澱粉質およびそれらの混合物などで、いずれの成分混合物が最も酸敗を促進させるのか、またたん白質、油脂の種類などについても相異なるものと思われ、これらについては検討されていないので、引き続きたん白質(カゼイン、アルブミン、グルテン)、澱粉(可溶性澱粉)、水の単一およびそれらの混合と油脂の酸敗とについて調べたので、それらの結果を報告する。

実 験 の 部

1. 試料およびその調製

i) 供試油：大豆油をえらんだ。(過酸化価価 2.0, 酸価0.3, 沃素価124.8, 鹼化価189.3)

ii) 食品成分：油脂と混合させる食品成分として、以下のものを選んだ。

カゼイン(ミルク製) 広瀬化学製

アルブミン(卵製) 和光純薬工業製

グルテン(小麦) 小麦粉より常法通りグルテンを分離調製し、いずれも $\frac{1}{2}$ mmのふるいをととした。

可溶性澱粉：和光純薬工業製

なお、カゼイン、アルブミン、グルテンはエーテルにて10時間抽出を行ない、エーテル飛散後、減圧(760mm Hg, 60°C)にて乾燥した。

実 験 方 法

1. 試料の混合

200ml 容ビーカーに油脂20gを入れ、その上にカゼインを200g(10倍量)、80g(4倍量)、40g(2倍量)を入れ良く混合し、また100cc容ビーカーに油脂50gを入れカゼイン、グルテン、アルブミン、澱粉、水をそれぞれ

10 g (20%に当る), 5 g (10%)の割に加えさらにカゼイン, 澱粉, 水をそれぞれ2種および3種の等量混合物を20 g (40%)を良く混和し, 25°Cの室内にて放置した。

なお, 放置中5時間ごとに攪拌を繰返えした。

2. 油脂酸敗度の測定

上記の方法にて, カゼイン, グルテン, アルブミン, 澱粉, 水と混合させた油脂の過酸化物価, 酸価を測定した。

なお, 油脂に対し, カゼインを10倍, 4倍, 2倍量を加え混合させたものは, エーテルにて油脂を抽出し, エーテル飛散後測定に用い, 20%添加のものは上澄油脂を用いた。

実験結果および考察

1. カゼイン量と油脂の酸敗について

食品成分が常温において油脂に対し, いかなる影響を及ぼすかを検討するため, まずカゼインを油脂に対し, 10倍, 4倍, 2倍, 20%, 10%, と種々の割合に混合して放置日数と油脂の過酸化物価との関係を調べた。

その結果は第1図のとおりである。

第1図 カゼイン量と油脂の過酸化物価

(1)コントロール (2)カゼイン10倍量 (3)カゼイン4倍量 (4)カゼイン2倍量 (5)カゼイン20%量

カゼイン量の割合が多くなるにしたがい, 油脂の過酸化物価が高く, カゼイン量が油脂に対し, 2倍以上の場合にはその価は著しく, 20%およびそれ以下ではむしろ過酸化物価は低い。したがって, たん白質の量が多い場合には油脂の酸敗を促進させる。

2. たん白質の種類と油脂の酸敗について

前実験では, カゼイン量が多くなるにしたがい油脂の過酸化物価が高く, 少なくなるとむしろ過酸化物価は低い。ところで, たん白質の種類によってもそれぞれ酸敗度および酸化防止性が相違するものと思われるので, つ

いで, たん白質の種類をかえ, すなわちカゼイン, アルブミン, グルテンをえらんでみて, 油脂に対し, 20%の割合に混合し, 放置日数と油脂の過酸化物価, 酸価との関係を調べた。

その結果は第2図のとおりである。

第2図 カゼイン, アルブミン, グルテンと油脂の過酸化物価および酸価

(1)コントロール (2)カゼイン (3)グルテン (4)アルブミン

カゼイン, グルテン, アルブミンをそれぞれ大豆油に対し20%添加した場合, 3たん白質は, それぞれ異なった過酸化物価の増加傾向を示し, 放置初期では無添加に比べわずかに高く, 30日すぎから増加量は逆に低い。

酸価に於いては, 3物質添加とも殆んど差はないが, 放置初期ではアルブミンがわずかに酸価が高い。

3. たん白質, 澱粉, 水の混合と油脂の酸敗について
食品中の油脂と接触および乳化状態で存在する食品成分では, たん白質, 炭水化物, 水, 無機質などであるので便宜上, カゼイン, 可溶性澱粉, 水をえらび, 油脂に対し20%になるよう混合し, 放置日数と油脂の過酸化物価, 酸価を求めた。

その結果は第3図のとおりである。

カゼイン, 澱粉, 水をそれぞれ油脂と単一混合した場合, 油脂の過酸化物価, 酸価はわずかず高くなる程度

第3図 カゼイン、澱粉、水と油脂の過酸化物価および酸価

で、酸敗に及ぼす影響は少ない。おそらくカゼイン、澱粉、水に於いて、特に水は攪拌後直ちに油と分離するので、酸敗に殆んど影響しなかったものと思われる。ただしこれらも乳化分散状態になれば、また、相異なるものと考えられる。

なお、第2、3、5、6図の各図表中、過酸化物価の増加傾向が必ず同一の傾向を示さず、例えばカゼインと混合の場合、放置初期では対照油に比べ過酸化物価は高いが30日すぎから逆に対照油に比べ低くなっている。いわゆる逆転している。それら逆転現象から推察されることは通常油脂のみの場合は誘導期間をすぎてから次第に過酸化物価は増加するが、たん白質と共存する場合には、生成した過酸化物がたん白質に作用するためと考えられ（マヨネーズの調製に際し、油脂中の過酸化物が卵黄たん白に作用することを別報²⁾によって報告した）、その結果過酸化物価増減傾向を示したものと思われる。また、たん白質および水を含む場合には、油脂は自働酸化のみでなく、急激な酸価の増加からみてケトン酸敗、微性物による分解も同時に行なわれるため、以上のような逆転現象を示したものと思われる。

4. カゼイン、澱粉、水の各混合と油脂の酸敗について

カゼイン、澱粉、水とそれぞれ単一物であれば、油脂をわずかに酸敗させた程度であった。

引き続き、カゼイン、澱粉、水の混合などの等量混合物を油脂に40%ずつ添加し、同様油脂の酸敗度合を比較した。その結果は第4図のとおりである。

第4図 カゼイン、澱粉、水の各混合と油脂の過酸化物価および酸価

(1)カゼイン、澱粉の混合 (2)澱粉、水の混合
(3)カゼイン、水の混合 (4)カゼイン、澱粉、水の混合

カゼイン、澱粉、水をそれぞれ2種および3種を等量混合させた場合には、過酸化物価は、カゼイン、澱粉、水の3物質混合が最も急激に増加し、15日目をピークに以後減少し、カゼインと水の混合も同様、わずかながら増加し、25日目をピークにそれ以後減少していく。これに対し、カゼインと澱粉、または澱粉と水混合では減少することなく増加し、特にカゼインと澱粉混合では40日すぎから急激に増加している。

酸価では、過酸化物価との傾向とは逆に、カゼインと澱粉、澱粉と水混合では殆んど一定で、カゼインと水混合になると著しく増加し、腐敗臭を強く感ずる。

したがって、水が混在する場合でも、澱粉質とは酸敗に関係せずたん白質が存在することにより、酸敗することが何われ、空気酸化よりも加水分解による影響の方が大きいと考えられる。

5. たん白質の種類と水混合による油脂の酸敗について

カゼインと水が混合することにより、油脂の酸敗を著しく促進させていたので、カゼイン、アルブミン、グルテンなど、たん白質の種類をかえ、同様、水と混合し、放置日数と油脂の過酸化価、酸価を調べた。

その結果は第5図のとおりである。

第5図 たん白質の種類と水混合による油脂の過酸化価および酸価

(1)カゼインと水 (2)アルブミンと水 (3)グルテンと水

カゼイン、アルブミン、グルテンに水を混合させることにより、いずれも酸価は急激に増加し、過酸化価は15日～20日をピークに減下している。

3種のたん白質中、カゼインが最も酸価を高め、グルテンがやや低い。しかし、たん白質成分であれば種類をとわず水が共存すれば酸価を高めることが何われ、たん白質が水と共存している食品であれば、その食品中の油

脂の酸敗が著しいことが考えられ、経験的に魚肉類、その加工品、練製品などが放置された場合、腐敗、酸敗の著しいことと一致する。

6. カゼインに対する水の混合割合と、油脂の酸敗について

食品は通常、たん白質、水分、澱粉、油脂、無機質、ビタミン類の組成からなっているが、食品によりそれぞれの含有量は異なっている。

ところで、油脂の酸敗には、たん白質と水の共存が著しく作用し、たん白質、水の単一共存ではわずかに酸敗させる程度であった。したがって、たん白質に対する水の量如何がまた油脂の酸敗に大きく影響するものと思われる。

市場には魚肉類、その加工品、練製品はもとより、近年チキンラーメン、ポテトチップ、ドーナツなど比較的永く放置される食品があり、それだけに、これら食品中の水含有量如何が、また酸敗に大きく関与すると考えられ、ひいては酸敗油による毒性が問題ともなってくる。

そこで、水の含有割合と酸敗との関係について検討するため、あらかじめ、カゼインに対し、水を同量、半量、 $\frac{1}{4}$ 、 $\frac{1}{10}$ になるよう添加し、良く混合後、油脂と共存させ、同様、放置と油脂の過酸化価、酸価について調べた。

その結果は第6図のとおりである。

なお、添加量は便宜上、油脂に対しカゼイン量としてそれぞれ20%ずつ添加混合し、水の添加量を計算にいとると、カゼインと水同量混合の場合で油脂に対し40%となり、水半量の場合で30%、水 $\frac{1}{4}$ 量の場合で25%、水 $\frac{1}{10}$ 量の場合で22%となる。

カゼインに添加する水の混合割合を種々かえた場合も同様、過酸化価と酸価は逆の傾向にあり、すなわち過酸化価は放置後15～20日目をピークにそれ以後減少し酸価は増加していく。

その増加割合は、水の添加量が多くなるにしたがい高い。カゼインに対し水が $\frac{1}{10}$ 量であればわずかに酸価を高める程度である。ただし、カゼインに水が半量混合の場合最も酸価を高めている。

その理由は不明であるが、おそらく油脂の加水分解に適した混合比率と推察される。

以上の結果から考えて、食品を保存する場合、たん白質、水の含有量を知り、その対策を講ずるのもおもしろいと思う。

7. 油脂の種類とカゼイン、水混合による油脂の酸敗について

水産、獣鳥、植物食品では、それぞれ油脂の脂肪酸組成が異なり、不飽和度の高い油脂ほど酸敗され易いとき

第6図 カゼインに対する水の添加割合と油脂の過酸化価および酸価

- (a)カゼイン, 水(1:1) (b)カゼイン, 水(1:0.5)
(c)カゼイン, 水(1:0.25) (d)カゼイン, 水(1:0.1)
(e)コントロール

れている。

ついで、これら脂肪酸の相違する油脂に、たん白質、水の混合物が共存する場合、各油脂の酸敗度が如何に変化するかについて検討した。

すなわち、油脂として、大豆油、鯨油、オリーブ油をえらび、これにカゼイン、水の等量混合物を油脂に対し40%になるよう加え、良く混和後、同様、放置日数と油脂の過酸化価と酸価を求めた。

その結果は第7図のとおりである。

酸価をみると、大豆油、オリーブ油、鯨油のみでは殆んど高くないが、3油脂を比較すれば鯨油、大豆油、オリーブ油の順に高くなっている。それぞれの油脂にカゼイン、水が共存すればいずれも酸価は急激に増加し、その増加割合は、オリーブ油、大豆油、鯨油の順で、油

第7図 油脂の種類とカゼイン、水混合による油脂の酸価および過酸化価

- (1)大豆油, (1')大豆油, カゼイン, 水混合 (2)オリーブ油
(2')オリーブ油, カゼイン, 水混合 (3)鯨油
(3')鯨油, カゼイン, 水混合

脂のみの単一酸敗と異なった結果が得られた。いいかえると、安定と考えられる油脂ほど酸価が高くなり、鯨油はむしろ低い。したがって油脂のみでは不飽和度に比例し、空気酸化されるが、たん白質、水が共存すれば、不飽和度に比例し、加水分解され難いものと思われる。

要 約

油脂の酸敗に食品成分が影響するか否かを検討するため、あらかじめ、たん白質として脱脂したカゼイン、グルテン、アルブミン、澱粉質として可溶性澱粉をえらびさらに蒸留水 (pH, 6.0) を用い、それぞれを単一および混合し、油脂と混和し、放置日数と油脂の過酸化価および酸価を求めた。その結果、

1. 油脂に対しカゼインが同量以上の混合添加になると、放置日数とともに油脂の過酸化価は高く、20%以下の添加混合になれば、むしろコントロールに比べ過酸化価は低い。
2. カゼイン、グルテン、アルブミンをそれぞれ油脂

に20%添加混合し、放置日数と油脂の過酸化価を調べたが、いずれも異なったAOM酸化曲線を示した。

3. カゼイン、澱粉、水をそれぞれ2種および3種を等量混合させ、油脂と混ぜ、放置日数と油脂の過酸化価、酸価を調べると、カゼインと水の混合が著しく酸価を高め、ついで3種の混合物で、カゼインと澱粉、澱粉と水の混合では殆んど酸価を高めなかった。また過酸化価は酸価とは逆にカゼイン、水の混合油は減少し、カゼインと澱粉、澱粉と水混合油では増加した。

4. カゼイン、アルブミン、グルテンのそれぞれに水を混合させた場合も同様、混合油の酸価は急激に増加しその増加量はカゼインが最も大で、次いでアルブミン、グルテンの順である。

5. カゼインに対し、水を同量、 $\frac{1}{2}$ 、 $\frac{1}{4}$ 、 $\frac{1}{10}$ 量ずつ

添加混合した場合、水の割合が多くなるにしたがい酸価を高めるが、 $\frac{1}{10}$ 量であれば、わずかに酸価を高める程度である。

6. 大豆油、オリーブ、鯨油のみではわずかに酸価が増加する程度で、その増加は、鯨油、大豆油、オリーブ油の順である。これに反し、カゼイン、水を添加混合すれば、著しく酸価は増加し、その増加割合はオリーブ油、大豆油、鯨油の順で、油脂のみの放置による酸敗と異なった結果が得られた。

文 献

- 1) 梶本：本誌，15，382 (1963)
- 2) 梶本，向井：食品工誌，10，89 (1963)

(神戸森女子短期大学)

蛋白，リジン，およびトリプトファンを強化した石灰処理トウモロコシ粉の栄養価

石灰処理をしたトウモロコシ粉に、栄養価改善の目的で、魚粉3%，肉粉末5%，全卵粉3%，カゼイン5%，脱脂粉乳8%，大豆蛋白8%，大豆粉8%，綿実粉9%，ペビトリア粉9%，およびトルラ酵母3%を強化した食餌と、基本食餌（石灰処理トウモロコシ粉90.0%，混合無機塩4%，綿実油4%，タラ肝油2%）でラッテを飼育して比較し、加えてビタミン類の添加試験も行なった。いずれの試験も基本食餌より好結果が得られ、石灰処理トウモロコシ粉に上記の物質の添加は有効である。このトウモロコシ粉の蛋白にとって制限アミノ酸と考えられるリジン，トリプトファン，およびイソロイシンを補強する目的からすれば、動物質製品を添加するほうがより有効である。蛋白効率と補強したリジン量

との間には、高い相関 ($r=0.874$) が認められた。このトウモロコシ粉の蛋白効率を最適に改良するには、窒素の0.6 g，リジンの0.25 g，トリプトファンの0.045 g，イソロイシンの0.20 g および0.075 g のメチオニンを添加するとよい。またその上にビタミン類とくにリボフラビンを強化するとよい。

The Enrichment of Lime-Treated Corn Flour with Proteins, Lysine and Tryptophan, and Vitamins.

Ricardo Bressani and Emelina Marenco :

J. of Agr. Food Chem., 11, (6) p.517~522 (1963)

(提)