酸化防止剤の間接添加法による油脂食品の保存 (第 5 報)

Preservation of Oily Foodstuffs by Indirect Application

Method of Antioxidants (Part 5)

燻液の間接添加と酸敗防止性

Preservation of Oily Foodstuffs by the Liquid Smoke

(昭和 44 年 6 月 30 日 受理)

梶 本 五 郎* 池 田 美 佐 男*
(Goroh Kajimoto) (Misao Ikeda)

A paper sheet (25×75 mm, 0.01 mm thick) was dipped into liquid smoke for 30 minutes. By this treatment, the paper contained 105 mg of liquid smoke and, after air-dried, 3.2 mg of dry matter of liquid smoke were adsorbed. When fried foodstuffs were stored in a nylon-cellophane bag, this antioxidative paper was also enclosed in the bag, and the antioxidative effect was observed.

Both papers of liquid smoke and air-dried liquid smoke showed some antioxidative activity, and, as phenol, *o*-cresol, *p*-cresol, *m*-cresol, guaiacol, 2, 4-xyleneol, 3, 5-xyleneol and 2, 6-dimethoxy phenol were detected as the antioxidative components of the liquid smoke, these compounds would act as the antioxidant while the storage of these foodstuffs.

酸化防止剤 BHA の間接添加により、油脂を含む食品の酸敗を防止できることを報告してきた^{1)~4)}。

このように BHA, BHT のようなフェノール系化合物が酸敗防止効果を示すことから、燻液にもフェノール類が含有されており、同様の効果が得られるものと考えられる。

いうまでもなく燻液は、食品の防腐剤または芳香賦与剤として使用されているが、直接添加の場合、燻液中に存在するタール等の食品添加剤として好ましくない成分も直接食品に添加されることになり、食品衛生上好ましいものとはいえない。

そこで今回、燻液の間接添加と酸敗防止性について検討を行なったので、それらの結果を報告する。

実 験 方 法

1. 試料およびその調製

燻液 (藤沢薬品株式会社提供品)

一般成分として酢酸 6.3%, メタノール 2.0%, アセトン 0.4%, 溶解性タール 7.1% および水分 83.4% を含む。

2. 燻液吸収紙の調製

燻液はいままで用いてきた BHA, BHT に比べ、単一成分でなく、多成分からなり、それらの中には揮発性成分も含まれているので、洋半紙に吸収した燻液を正確

に定量することは困難であり、また、ある特定の成分を定量し、その含有割合から燻液としての吸収量を推測したとしても、各種成分が均一に吸収されているかは判断しがたい。

そこで、便宜的に重量増加より吸収した燻液量を求めた。すなわち、秤量した 100 枚の洋半紙 (25×75 mm, 厚さ 0.01 mm/枚) を燻液に 30 分間浸漬してから、室内にピンで吊下げ、30 分後再び重量を求め、重量の増加量を燻液の吸収量とし、1 枚当りの吸収量 (105 mg/枚) を算出した。

また、上記の燻液に浸漬した洋半紙を室内に 2 日間吊下げ、風乾した吸収紙を調製した。この吸収紙は前者に比べ、燻液中の水分あるいは揮発性成分がほとんど飛散し、揮発しがたい成分が主に残留し、重量法で増加重量を求めると 3.2 mg/枚であった。

燻液を吸収させたものを燻液吸収紙、その燻液吸収紙を 2 日間風乾して得たものを燻液風乾物吸収紙とそれぞれ呼ぶ。

3. 揚げ物食品

i) フライ豆

市販の乾燥ソラ豆を水に 2 日間浸漬した後、水をきり小刀にてソラ豆の中央部に縦に切りきずを入れ、180°C で 2 分間、大豆油であげ調製した。

ii) 即席麺

生中華麺を豚脂にて 180°C, 1.5 分間あげ調製した。

* 神戸学院大学栄養学部

iii) 煮干いわし

朝網の新鮮生いわしを購入し、水道水にて5分間流下洗滌後、蒸し鍋の中蓋上に置き、100°Cにて10分間処理して後、ビニール製カゴ上に並べ、3日間屋上にて風乾した。

4. 間接添加法による包装方法

燻液を各食品に間接添加した。すなわち、ナイロン・セロファンラミネイト紙にフライ豆、即席麺、煮干いわしをそれぞれ100gずつ入れ、燻液としてそれぞれの材料重量に対して、添加量が0.1~1.0%になるよう燻液吸収紙（吸収量105mg/枚）を添加量に比例し、適宜入れ燻液風乾物吸収紙（吸収量3.2mg/枚）の方は、材料重量に対し燻液風乾物として0.01%および0.08%（燻液に換算すれば0.5%および4.0%に当る）になるよう同様適宜入れ、包装口はビニレット（電気コテの一種）にて融着させ、各包装食品を室内に並べ放置した。

5. 間接添加した食品の保存試験

間接添加した各食品中の油脂の酸敗は、すでに行なった実験^{1)~4)}ではエチルエーテル抽出物の過酸化価（P.O.V.）、酸価（A.V.）、カルボニル価（CO.V）を測定すれば追求できることを見出したので、本実験においては室内（4~7月）に放置した各食品を経時的にとりだし、P.O.V.、A.V.、CO.Vを測定し酸敗の程度を追求した。

6. 燻液中の揮発酸およびフェノール化合物

間接添加した燻液中の揮発酸が、食品に付着したか否かを調べるため、エーテル抽出物に0.1N-KOHアルコール溶液を加え、遊離脂肪酸部と中性脂肪酸部とに分別し⁵⁾、遊離脂肪酸中に混在する中性脂肪はアンバライト（IRA-400）のカラムを用い、エーテル洗滌にて中性脂肪除去後、4%硫酸ブタノール溶液を注ぎ、溶出物について常法どおりブチルエステル化した試料についてガスクロマトグラフィー（GC）を行なった。

column はdiethylen glycol succinate 15%, column temperature 196°C, carrier gas He である。

燻液中のフェノール類については城代⁶⁾の方法に準じフェノール分割を行なったものについて、column はシリコン DC 550 をシマライトに25%コーティングしたものを用い、他は揮発酸の場合と同条件で測定を行なった。

実験結果および考察

1. 燻液の間接添加と食品の保存性

フライ豆、煮干いわしに0.1~1.0%になるよう燻液を間接添加して、保存性を検討した。

その結果は、第1~2図のとおりである。

第1図のフライ豆では、燻液を間接添加したものは、

第1図 燻液の間接添加とフライ豆の保存性

第2図 燻液の間接添加と煮干いわしの保存性

対照に比べわずかではあるが P.O.V.、CO.V は低い。たとえば放置100日目では対照の P.O.V.が46に対し、0.5%添加では35、1.0%添加で 32、CO.V も対照で 116、1.0%添加では90である。A.V は放置40日目までは両者ほとんど増加なく、それ以後、次第に増加し、100 日目では、0.5%添加したものは対照より低いが、1.0%添加したものはむしろ高くなっている。

第2図の煮干いわしでは、たとえば放置 100日目の対照の P.O.V は 280 に対し、燻液の 0.5%添加で 190、対照の CO.V が 340 に対し 260 といずれも低く、また添加量が多いほど P.O.V.、CO.V は低い。A.V は、フライ豆と異なり酸敗しやすいため放置初期から次第に高くなり、100 日目では 25 となり、燻液を添加したものはわずかに低い。燻液の添加量と A.V との関係は、0.1%より 0.3% と多くなるほど A.V は低い、0.5%ではむしろ 0.3% より高くなっている。このことは先の第1図にみられたように燻液の 1.0% 添加では対照よりも高くなっていた。したがって、ある濃度以上になると A.V が高くなるのであろう。

特殊なものを除き、一般にフライ食品では酸敗が抑制された場合、P.O.V.、A.V.、CO.V 共に低いのが通常で、水産食品あるいは水分の多い食品では加水分解をうけ、過酸化物の増減変動があり、A.V が急激に高くな

ることはしばしば経験するところである。フライ豆、即席麺では従来の実験^{1)~4)}において、PO. V, CO. V が低く、A. V が高くなるということはない。おそらく燻液中の揮発酸が蒸散し、食品に付着したのではないかとと思われる。そこで揮発酸の確認をGCで行なった。

すなわち、30日放置のフライ豆について調べてみると対照のフライ豆の遊離酸としてミリスチン酸、パルミチン酸、リノール酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノレン酸などを同定し、燻液 1.0%添加したフライ豆では、上記以外に微量ではあるが 2~3 の低級酸(C₂, C₄, イソ酪酸、いずれも推定)を検出した。あるいはこれらの低級酸は燻液中の有機酸とも考えられるが、さらに検討していくと共によりよい燻液の添加法を見出すため、ついで燻液風乾物吸収紙を用い、保存性を検討した。

なお、比較に燻液吸収紙の試験も併行し、添加量は燻液吸収紙の方は、材料重量に対し燻液として 0.5%、燻液風乾物吸収紙の方は、燻液の風乾物として 0.01%および 0.08% (燻液に換算すれば 0.5%および 4.0%に当る)について行なった。

その結果は、第 3~4 図のとおりである。

第 3 図 燻液風乾物の間接添加とフライ豆の保存性

第 4 図 燻液風乾物の間接添加と即席麺の保存性

燻液風乾物の間接添加にてもフライ豆、即席麺のエーテル抽出物の PO. V, CO. V 共に対照に比べ低く、かつ燻液の間接添加に比べ A. V が低い。すなわち、酸敗防

止効果が認められる。このことから第 1~2 図に示した A. V の増加は、燻液中の有機酸が主原因のように考えられる。ただし今回は、飛散する酸について検討しなかった。

燻液の 0.5%添加とその風乾物の 0.01%添加とでは酸敗防止性に大差なく、また風乾物の添加量が多くなるほど効果は大である。したがって風乾物の方に有効成分が多く含まれているものと考えられる。

燻液の使用上の実用性から考えて、直接添加の場合には燻液そのものを使用出来るが、間接添加の場合には、燻液そのものは使用しがたいように思われる。なぜなら燻液吸収紙を調製しても直ちに使用されず放置されることが多い。また、湿った燻液吸収紙では、実際面では食品と共に包装しがたい。したがって、燻液の風乾物が対象になる。風乾物では食品に対し 0.01%という濃度にて効果があり、さらに燻液の芳香賦与をも兼ねる場合、添加量を増せば一層酸敗防止効果も高まることになる。

ところで、燻液風乾物中の酸敗防止成分を検討するため、フェノール性分割物についてヘキサン、ベンゼン、メタノール、酢酸(40:40:6:3)の混合展開液による薄層クロマトグラフィー、あるいはガスクロマトグラフィーによって成分同定を試みたところ、グアヤコール、フェノール、*m*-, *o*-, *p*-各クレゾール、2,4-キシレノール、3,5-キシレノール、クレオゾール、2,6-ジメトキシフェノールなどを確認した。これら各種のフェノール類が酸敗防止成分の主体と考えられる。

要 約

フライ豆、即席麺および煮干いわしに燻液を間接添加し、保存性を検討した。あわせ燻液中の酸敗防止成分の検索を行なった。

1. 各食品の重量に燻液として 0.1~1.0%になるよう間接添加し、酸敗防止性を検討した結果、添加量が多くなるほど、エチルエーテル抽出物の PO. V, CO. V は低い。

2. 燻液吸収紙を風乾させた、いわゆる燻液風乾吸収紙は、燻液吸収紙の使用よりも酸敗防止性は高い。したがって燻液の風乾物の方に有効成分が多く含まれているものと思われ、フェノール類として、グアヤコール、フェノール、*m*-, *o*-, *p*-各クレゾール、2,4-キシレノール、3,5-キシレノール、クレオゾール、2,6-ジメトキシフェノールなどを TLC, GC で同定した。

文 献

- 1) 梶本五郎ら：食品工誌，12，527 (1965)
- 2) 梶本五郎ら：食品工誌，13，28 (1966)

栄 養 と 食 糧

3) 梶本五郎ら：食品工誌, 13, 411 (1966)	5) 金森正雄：栄養と食糧, 20, 1 (1967)
4) 梶本五郎ら：食品工誌, 14, 72 (1967)	6) 城代 進：食品工誌, 15, 335 (1968)

食 品 の ト リ プ ト フ ァ ン 定 量 法

Gelotte および Porath の方法に基づき、トリプトファンを含む試料を水酸化バリウムで120°C, 8時間、加水分解したのち、塩酸でpH 3~4にする。この分解物をセファデックス G-25を充てんしたアミノ酸自動分析計のカラムに吸着させ、通常のアミノ酸分析と同様にpH 3.25のクエン酸緩衝液で溶出する。セファデックスにはトリプトファンが強く吸着されて、他のアミノ酸とバリウムイオンが先に溶出される。クエン酸バリウムの沈でんをさけるため、バリウムが完全に溶出してしまふ溶出開始

後80分に、ニンヒドリンポンプを始動する。クロマトグラフィー所要時間は 160分。用いる水酸化バリウム水溶液はあらかじめ沸とうさせて溶存空気を除去することが重要である。この方法によるトリプトファン回収率は97~100%。

Determination of Tryptophan in Foods.
by Slump, P., Schreuder, H. A. W. : *Anal. Biochem.*,
27, 182~186 (1969)

(剣持)