凍結乾燥食品の油脂の酸化防止法に関する研究

(第3報) 凍結乾燥食品における香辛料と野菜の抗酸化性について

藤尾秀治*・日吉 明**・浅利喬泰*・住江金之*

Studies on the Preventive Method of Lipid Oxidation in Freeze-dried Foods

Part III. Antioxidative effects of spices and vegetables

HIDEHARU FUJIO, AKIRA HIYOSHI, TAKAYASU ASARI and KINSHI SUMINOE

Several essential oils, components of these oils, and three vegetables (welsh onion, chinese garlic and ginger) were tested for their antioxidative effects on both dehydrated model based on carboxymethylcellulose and dehydrated pork. Samples treated with each materials mentioned above by various means were packed in cans under an atmospheric pressure after freeze-dehydration. The cans were stored at 37°C and the rancidity of the contents was measured at intervals by thiobarbituric acid and peroxide value test or by the oxygen analysis of the head space. Both clove and thyme oil exhibited apparent antioxidative effects and similar results were obtained with eugenol and thymol, the major components in respective oils. When the model system or pork was dehydrated with welsh onion or garlic which was placed separately on the same shelf of the dryer during dehydration, the process of oxidation was retarded even in the absence of welsh onion or garlic themselves in the cans. However, much higher effects were obtained in cans packed with dehydrated welsh onion or garlic, and the addition of allyl sulfide or allyl disulfide prior to the dehydration revealed the highest antioxidative effects. With ginger, the effect was lower than with welsh onion or garlic, but the addition of the components of ginger, shogaol and zingeron, proved to have an excellent antioxidative effect comparable to that of allyl sulfide or allyl disulfide.

豚汁や味付け肉のような調理済み凍結乾燥食品には通常各種の香辛料や野菜類を混合使用する。このことは本来、嗜好上の要求によるものであるが、保存中の酸化が著しい凍結乾燥食品にとって、混合使用する香辛料や野菜類の抗酸化性は重視されるべきであろう。

香辛料や野菜類の抗酸化性については LOTFY ら¹⁾ がマスタードオイルに関して、CHIPAULT ら²⁻⁸⁾ が天然スパイス類に関して、RAMSEY ら⁴⁾ が野菜エキスに関して、LEWIS ら⁵⁾ がネギに関して、PRATT ら⁶⁻⁷⁾ が野菜類に関して、それぞれ報告している。しかし、これらはいずれも凍結乾燥状態の試料ではないので、われわれは凍結乾燥状態の試料で香辛料や野菜類の抗酸化効果を知るため

に以下のような実験を行なった。

まず、各種香辛料精油の抗酸化効果を比較し、同時にそれらに含まれる主要精油成分別の効果を求めた。試料はラードと CMC のモデル食品および豚肉に上記の精油およびその成分を加えて凍結乾燥したもので、缶に密封後 37°C 恒温器に保存してその間における各試料の酸化の動向から、それぞれの抗酸化性を検討した。ついで、辛辣性香辛料としてのネギ、ニンニク、ショウガを同じくモデル食品と豚肉に混入して凍結乾燥した試料、および混入せず側に並べて凍結乾燥した試料、あるいは凍結乾燥野菜として、別に凍結乾燥した豚肉とともに缶に同封した試料などについても上と同様の実験を行ない、若干

* 東京農業大学農学部 (世田谷区桜丘 1-1)

** 防衛庁技術研究本部 (世田谷区池尻)

* Dept. of Agricultural Chemistry, Tokyo University of Agriculture. Setagaya-ku, Tokyo.

** Food Lab. Second Research Center. Technical Research and Development Institute. Japan Defence Agency. Setagaya-ku, Tokyo.

の知見を得たので報告する。

実験方法

1. 試料およびその調製

本実験に供した試料の基材は前報⁹⁾と同様、抗酸化剤無添加のラード、CMC、水を1:1:8の割合で混合し、均一なエマルジョンとしたモデル食品、および約10×10×10 mmの大きさに切り3分間ボイルした新鮮な豚バラ肉を使用した。これらは以下のように香辛料などで処理したのち、前報⁹⁾と同様に凍結乾燥を行なって保存試料とした。

(1) 天然香辛料精油とそれらの主要精油成分を使用した試料の調製

使用した精油は、マスタード、ナッツメグ（以上、マグナス社製、U.S.A.）、タイム、ペッパー（以上、フレボ社製、オランダ）、クローブ（I.F.F.社製、U.S.A.）、シンナモンセイロン（三栄化学工業社製）で、いずれも市販品である。また、それらの成分であるピペリン、ゲラニオール、リナロール、カンフェン、シネオール、アリルサルファイド（以上、東京化成工業社製）、シンナモンアルデヒド、チモール、オイゲノール（以上、和光純薬工業社製）は、いずれも試薬特級または1級の単品を用い、ジンゲロン、ショーガオール、アリルジサルファイドはそれぞれ、野村⁹⁾、大平¹⁰⁾、MILLERら¹¹⁾の方法に準じて筆者らが合成したものを使用した。

i) モデル食品の場合

ラード量の0.2%（重量）に相当する各精油およびそれらの各成分は、それぞれまずラードに溶解したのち、CMCと水を混合してホモゲナイザーで均一なエマルジョンとした。

ii) 豚肉の場合

豚肉脂肪の0.2%（重量）に相当する各精油およびそれらの各成分を、それぞれ20%アルコールに溶解し、それらに豚肉を10分間浸漬した。なお、アリルサルファイドとアリルジサルファイドは、20%アルコールに各1%（重量）を加えた溶液を用い、上と同様に処理した。

(2) 野菜類を使用した試料の調製

使用した野菜は、ネギ、ニンニク、ショウガ（三種とも市販の生鮮品）でいずれもおろしがねでおろし、次に示すように基材のモデル食品および豚肉に混入したもの（以下、混入区とする）と、基材とは離して第1図の要領で近くにならべ同時に凍結乾燥したもの（以下、分置区とする）の2種の処理を行なった。

第1図 乾燥棚上における基材とおろし野菜の配置図

混入区：モデル食品では、ラードに10%（重量）の各おろし野菜を加えてエマルジョンとした。豚肉については、脂肪の10%（重量）に相当する各おろし野菜を豚肉重量の7倍の水に加えて、40～50℃に加熱し、その液中に豚肉を3分間浸漬した。

分置区：基材を凍結乾燥するとき、前記の要領で、モデル食品中のラード、および豚肉脂肪の50%（重量）に相当する各おろし野菜を、基材に触れぬように4個のシャーレに配分し（1 cm 前後の厚さになる）、同じ乾燥棚上に並べて乾燥した。

2. 乾燥試料の保存および酸化度の測定

(1) 試料の保存法

前記のように処理した各乾燥試料は、前報¹²⁾と同様、それぞれ10 gずつ標準5号缶に封入し、37℃恒温器中に保存した。なお、別に豚肉脂肪の20%（乾燥重量）に相当する凍結乾燥ネギ（長さ、3～4 cmに切ったもの）、ニンニク、ショウガ（いずれも皮をむいて2～3 mmの厚さにスライスしたもの）を、それぞれ未処理の凍結乾燥豚肉とともに缶に同封して、上と同様に保存した。

(2) 酸化度の測定

保存中の試料における酸化の動向は、下記の方法で測定した。

酸素消費量：缶内雰囲気に残存酸素濃度（%）を、密封容器上部空間ガス試料採取装置および、溶存酸素分析計777型（東芝ベックマン社製）で測定し、その値と空気中の酸素濃度21%との差を、缶内試料の酸素消費量とした。

過酸化値（以下、POVと記す）およびTBA値：

前報⁹⁾と同様、油脂の抽出はソックスレー抽出器で1時間湯温抽出したのち、窒素ガスを吹き込み、残余の微量エーテルを除去して油脂を求め、POV と TBA 値を測定した。

実験結果および考察

1. 天然香辛料精油の抗酸化性

香辛料精油を添加したモデル食品および豚肉の保存中における酸化の動向は第2～5図に示したとおりである。マスタードとペッパーを除く精油添加区分は、いずれの場合も無添加区に比べ酸化が抑制されており、とくにクローブとタイムは、POV、酸素消費量の両結果とも著しい抑制力を示した。この傾向は、CHIPAULT ら³⁾ ガラードに対するAOM試験で、クローブ、タイム、ナッツメッグの順に抗酸化性を認めている報告とほとんど一致している。しかし、マスタードに関しては、LOTFY ら¹⁾ のアマニ油に対して抗酸化性を認めた報告とは異なるが、この原因については不明である。

第2図 天然香辛料精油と保存中の POV 変化 (基材はモデル食品)

第3図 天然香辛料精油と保存中の酸素消費量変化 (基材はモデル食品)

2. 香辛料に含まれる各成分の抗酸化性

香辛料に含まれるそれぞれの成分を添加した各凍結乾燥試料の保存中における酸化の動向は、第6～9図に示したとおりである。モデル食品、豚肉とも、まずチモール、オイゲノール、次いでゲラニオールの順に抗酸化性が認められた。これらフェノール系化合物は、それぞれ、タイム、クローブ、ナッツメッグの主要精油成分であり、予想されるように前述した精油の効果とほぼ一致していた。このうち、オイゲノールについては、木村ら¹⁰⁾が「酸化防止剤間接添加法による酸化防止剤の検索(その1)」において報告している。いっぽう、ショウガ、ジャパニーズシナモン、ナッツメッグ、セージなど多くの香辛料に含まれているリナロール、シネオール、カンフェンには、モデル食品、豚肉ともほとんど抗酸化性が認められなかった。

なお、カンフェンおよびピペリンのモデル食品と豚肉

第4図 天然香辛料精油と保存中の POV 変化 (基材は豚肉)

第5図 天然香辛料精油と保存中の酸素消費量変化 (基材は豚肉)

第6図 香辛料の成分と保存中における POV 変化 (基材はモデル食品)

第9図 香辛料の成分と保存中における酸価消費量変化 (基材は豚肉)

第7図 香辛料の成分と保存中における酸価消費量変化 (基材はモデル食品)

第8図 香辛料の成分と保存中における POV 変化 (基材は豚肉)

第1表 野菜類の混入区と分置区別酸化動向 (基材はモデル食品)

保存 日数	野菜類	混入区		分置区		添加値	
		POV	TBA値	POV	TBA値	POV	TBA値
0	{ネギ ニンニク ショウガ}	0.6	2.0	1.5	2.0	3.3	2.4
		0.6	2.0	1.5	2.0		
		0.6	2.0	1.5	2.0		
3	{ネギ ニンニク ショウガ}	2.6	2.2	2.8	2.3	3.2	2.3
		2.4	2.0	3.1	1.7		
		3.2	3.3	3.6	2.9		
6	{ネギ ニンニク ショウガ}	3.1	2.0	3.0	1.9	4.1	2.2
		3.5	2.9	3.4	2.1		
		4.4	3.7	3.9	1.8		
9	{ネギ ニンニク ショウガ}	4.5	2.0	3.2	1.7	4.3	3.4
		3.7	2.6	3.6	2.3		
		3.8	3.3	3.7	2.3		
12	{ネギ ニンニク ショウガ}	3.7	2.6	3.4	2.2	5.9	3.4
		4.5	3.0	3.7	2.1		
		4.5	2.8	3.8	1.6		
15	{ネギ ニンニク ショウガ}	5.0	2.1	3.9	1.8	15.9	3.9
		4.6	2.8	3.9	1.9		
		5.2	3.0	4.8	1.6		
18	{ネギ ニンニク ショウガ}	4.6	2.7	3.6	1.8	23.3	4.3
		5.3	2.9	4.1	2.3		
		5.9	3.3	5.0	2.0		

注: POV…(meq./kg. oil), TBA値…(TBA/50 mg. oil) × 10⁻²

のとおりである。

ネギ、ニンニク、ショウガは混入区、分置区とも、無添加区に比べ、酸化抑制効果が認められ、かつ、混入区、分置区の保存中の酸化の動向は、POV, TBA 値の両結果ともほとんど差がみられないことから、両区分に用いた野菜類はいずれもその揮発成分が、抗酸化の主役を果たしたものと考えられる。

(2) 野菜類の成分別抗酸化性

豚肉を使用して、野菜類の混入区、分置区、および揮発成分と辛味成分添加区の各試料における酸化の動向は第10～12図に示したとおりである。ネギは分置区がわずかに混入区より酸化を抑制しており、ニンニクではそ

の間に生じた抗酸化性の差異については未検討である。

3. 野菜類の抗酸化性

(1) 混入区と分置区別酸化の動向

野菜全体の成分を基材に混入した混入区とそれらの揮発成分の移行による分置区についての実験結果は第1表

第10図 豚肉の酸化におよぼすネギ等の抗酸化効果

第13図 豚肉保存時における野菜同封のPOV変化

第11図 豚肉の酸化におよぼすニンニク等の抗酸化効果

第14図 豚肉保存時における野菜同封の酸素消費量変化

第12図 豚肉の酸化におよぼすショウガなどの抗酸化効果

の傾向が逆になったが、両者の揮発成分であるアリルサルファイドとアリルジサルファイドはともに著しい抗酸化性を示した。いっぽう、ショウガについての第12図の結果では、混入区および辛味成分であるショウガオール、ジゲロンが抗酸化力性を示したのに対し、分置区および揮発成分の1種であるシネオールは無処理に近かった。この結果から、ショウガにおいては、ネギ、ニンニクとは異なり、揮発成分よりも辛味成分に抗酸化効果があるものといえよう。なお、ネギとニンニクの間で、混入区と分置区の酸化の傾向が逆になっているが、この実験条件の範囲内では考察がむずかしい。

(3) 凍結乾燥豚肉に同封した凍結乾燥野菜の抗酸化効果

基材の凍結乾燥豚肉とともに凍結乾燥野菜類を同封した区分と、対照の凍結乾燥豚肉だけの区分について保存中の酸化の動向を比較した結果は第13および14図のとおりである。凍結乾燥野菜を同封した区分は、ネギ、ニンニク、ショウガ区とも、POV、酸素消費量において酸化の抑制がみられ、とくにニンニクの抗酸化性が顕著であったことは、前項(2)で認めた揮発成分アリルジサルファイドの移行によるものと思われる。いずれにしても、これら野菜の同封効果はたとえば調理材料としての乾燥牛肉について、保存上有用な方法と考えられるので香辛料を含め、それぞれの特性を考慮した合理的利用についての実験を、さらに続ける予定である。

要 約

凍結乾燥食品に配合される香辛料と野菜類の抗酸化効果を知るため、ラードとCMCからなるモデル食品および豚肉にそれぞれマスタードなど6種の香辛料精油およびそれらの主要精油成分12種、ネギ、ニンニク、ショウガの3種を別個に加えて凍結乾燥した試料を保存し、

その間における酸化の動向を求めた。また、ネギ、ニンニク、ショウガは上記のように混合せず同一乾燥室内で分置乾燥したモデル食品および無処理の凍結乾燥肉に乾燥ネギなどをそれぞれ同封保存したものについても上記と同様に実験を行なった。

(1) 香辛料精油では、クローブ、タイム、ナツメグなどに強い抗酸化性を認め、ペッパー、マスタードにはほとんど認められなかった。

(2) 香辛料に含まれる各種精油成分の抗酸化性は、チモール、オイゲノールなどのフェノール系化合物が強く、リナロール、シネオール、カンフェンなどは弱かった。

(3) ニンニク、ネギの揮発成分は、分置乾燥した場合にも移行によると思われる酸化抑制効果が認められ、かつ、同封保存の場合には、さらにその効果は強く、とくにニンニクにおいて顕著であった。また、これらの揮発成分のうち、ニンニクのアリルジサルファイド、およびネギのアリルサルファイドを混入した場合、著しい抗酸化性が認められた。

(4) ショウガを分置乾燥した場合は、ほとんど酸化抑制効果が認められなかったが、同封保存の場合には、かなりの効果を示した。また、ショウガの辛味成分であるジンゲロン、ショウガオールを混入した場合、著しい抗酸化性が認められた。

終りに、本実験で使用したラードはミヨシ油脂 KK、

各種の天然香辛料精油は三栄化学工業 KK、窒素ガスは日本酸素 KK の御厚意により提供をうけた。ここに厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) LOTFY, M., AREF, H. and HUSSEIN, A.A.: *J. Am. Oil Chemist's Soc.*, **34**, (3), 96 (1957).
- 2) CHIPAULT, J.R., MIZUNO, G.R., HAWKINS, J.M. and LUNDBERG, W.O.: *Food Research*, **17**, 46 (1952).
- 3) CHIPAULT, J.R.: *Food Engineering*, **29**, (4), 134 (1957).
- 4) RAMSEY, M.B. and WATTS, B.M.: *Food Technol.*, **17**, (8), 1056 (1963).
- 5) LEWIS, E.J. and WATTS, B.M.: *Food Research*, **23**, 274 (1958).
- 6) PRATT, D.E. and WATTS, B.M.: *J. of Food Scien.*, **29**, 27 (1964).
- 7) PRATT, D.E.: *Journal of Food Scien.*, **30**, 737 (1965).
- 8) 藤尾秀治・日吉明・浅利喬泰・住江金之: 食品工誌, **15**, (10), 457 (1968).
- 9) 野村博: 東化誌, **38**, 299 (1917).
- 10) 大平敏彦: 香辛料の化学, 増訂版, (生業図書株式会社出版), p. 96 (1959).
- 11) MILLER, CROSSLY and MOORE: *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2323 (1942).
- 12) 藤尾秀治・日吉明・浅利喬泰・住江金之: 食品工誌, **15**, (10), 471 (1968).
- 13) 木村進・塩田和子: 食品工誌, **13**, (2), 95 (1966).
(1968年12月27日受理)