食品の悪変に及ぼす油脂の酸化の影響

(第2報) リノール酸酸化に及ぼす各種食品成分の影響

後藤美代子*・柴崎一雄**

Effect of the Oxidation of Oils on the Deterioration of Foods

Part II. Effects of the food components on linoleic acid oxidation

MIYOKO GOTO and KAZUO SHIBAZAKI

The models for experiment were prepared replacing the food with a support of Celite as a structural component, impregnating this with glucose, sucrose, soluble starch, glycine, monosodium glutamate, pepton and ovalbumin at the concentration of 0.1, 1.0, 5.0 and 10.0% to the oil. Effects of the added components on the TBA value and the change of the weight were investigated at 30°C.

Subsequently it was found that glucose, sucrose and soluble starch had no effect at all even in the higher concentration. While, glycine, monosodium glutamate, peptone and ovalbumin had a protective effect from the oxidation. Such a protective effect was remarkable in the high concentration in the range of 0.1 to 5.0%. When the nitrogenous compounds were used, a yellowish color and the uncomfortable smell, which was different from rancidity-smell caused by linoleic acid oxidation, were developed and they were more remarkable in the higher concentration than 5%.

(Received Nov. 30, 1970)

前報¹⁾でセライトを骨格としたモデル食品を作り、油脂の酸化、色、臭、状態の変化に及ぼす食品成分の影響を検討することにして、まず油脂および脂肪酸それぞれの単独の場合の TBA 値、および POV の変化について報告した。

本報では各種成分を各種濃度に添加してその影響を検討した。成分としてはグルコース、シュクロース、可溶性デンプン、グリシン、グルタミン酸ナトリウム、ペプトン、卵白アルブミンを用い、油脂としては酸化の最も基礎となるものとしてリノール酸を用いて 30°C に保蔵、酸化度合は TBA 法によって測定した。詳細は別に報告する予定であるが、併せて色、臭、状態などの変化を官能的に調べた。また保蔵中の重量変化が酸化度合と直接関係するのではないかと考え、モデル食品を同様 30°C に保蔵してその重量変化を求めた。

実験方法

1. セライトの精製方法

セライトには油脂の酸化に触媒的に働く鉄その他の金属が微量含まれているので、PALMATTEER ら²⁾の方法に準じて、市販セライト (JM 社, No. 545) に王水を加え、室温で 48 時間処理後、塩素反応がなくなるまで洗浄し、100°C 48 時間通風乾燥し精製して用いた。

2. 試料調製

(1) セライトへの食品成分の添加

成分として次の 7 種を用いた。グルコース、シュクロース、可溶性デンプン、グリシン、グルタミン酸ナトリウム、ペプトン、卵白アルブミン。これらのものを油に対して 0.1, 1.0, 5.0, 10.0% に相当する量を水に溶かし、各々セライトに加えて 50°C (可溶性デンプン、

* 現在: 尚絢女学院短期大学家政科 (宮城県仙台市八幡 1-9-15)

Present address: Shokei Women's Junior College- Sendai, Miyagi.

** 東北大学農学部食糧化学科 (宮城県仙台市堤通雨宮町 1-1)

Department of Food Chemistry, Faculty of Agriculture, Tohoku University. Sendai, Miyagi.

卵白アルブミンは 40°C で通風乾燥後、粉末としよく混合した。

(2) モデル食品の調製

リノール酸 1g を前報¹⁾と同様ペトリシャーレに秤量し、乾燥石油エーテルを約 10ml 加えて溶解し、これに前記添加セライト約 3g を加えて混合、試料とし、これを 30°C の恒温器に保蔵し経時的に取出し測定した。

3. 測定方法

(1) 酸化度測定

前報¹⁾と同様、SIDWELL らの方法³⁾に準じ TBA 法にて行なった。値はリノール酸 1g に相当する 532 mμ における吸光値で表わした。

(2) 重量変化

ペトリシャーレにリノール酸 1g を秤量し、これに添加セライト (各々 5.0% 添加) 約 3g を加えてリノール酸を付着させたのち再び精秤し、30°C 恒温器に保蔵した。これを毎日一定時刻に精秤し、リノール酸 1g 当たりの重量増加を測定した。

(3) 水分測定

精製セライトおよび各添加セライト約 0.5g を秤量し、脱水メタノールで約 10 分間抽出後カールフィッシャー法⁴⁾で定量した。

実験結果および考察

1. 添加成分の影響

(1) グルコース

TBA 値のグルコース添加による変化を第1図に示した。無添加の場合ピークは 5~7 日の間にあり、9 日以後は急激に減少した。これに対し添加した場合は各濃度ともピークの位置および TBA 値の増加、減少とも無添加のものとはほぼ同じ傾向を示しており、ただ酸化の初期段階においては、添加したものの方がいずれも無添加のものより高い値を示していた。21 日以後は添加した方が各濃度とも値が低くなっていた。

以上のようにグルコース添加の場合あまり大きな影響はなく、また添加濃度の差も認められなかった。しかし官能的には影響大きく、1 日目の 10 前後の値では酸敗臭はほとんど認められず、状態もまださらさらしていたが、2 日目の 50 前後の値では酸敗臭が非常に強くなり、試料はシャーレ壁面に付着してきた。5 日目の 120 を超えた値になると酸敗臭は非常に強烈となり、シャーレにこびりつき、無理に取りろうとすると広い層の形ではがれるような状態になった。

(2) シュクロース

シュクロース添加 (第2図) による大きな影響はグルコースの場合と同様認められなかったが、酸化の初期段階では無添加のものより各濃度とも値が高く、弱い酸化促進性を示していた。また 23 日以後は添加した方が

第1図 グルコース添加の影響

第2図 シュクロース添加の影響

各濃度とも値が低く、減少の仕方が急であった。ピークの位置は添加、無添加ともほぼ7日目近辺にあり、添加濃度間の差も認められなかった。官能的には1日目はほとんど変化がなく非常にさらさらしていたが、10.0%添加の場合はやや湿った感じであった。3日目になると鼻をさすような不快な酸敗臭を生じ、試料も濁った感じとなりシャーレ壁面への付着性も出て来た。4日目になると酸敗臭はますます強烈となり試料自体の結着性やシャーレへの付着性も大となった。別に報告するが、2日目まではTBA反応による発色はピンク系の赤色であったのに対し、4日目からはオレンジ系の赤色となり、452 m μ における吸収が増大していた。

(3) 可溶性デンプン

可溶性デンプン添加（第3図）の場合も同様に大きな影響は認められず、ただ酸化のごく初期では添加したものの方がいずれも値が高かった点も、グルコース、シュクロースの場合と共通していた。官能的にもほとんど差は認められなかったが、1.0%よりは5.0%添加の方がシャーレ壁面に付着する状態などが強く現われていた。

以上の結果から本実験の条件下ではグルコース、シュクロース、可溶性デンプンはいずれもリノール酸酸化の初期段階においては酸化にやや促進的に働くようであるが、その他に明らかな影響は見られなかった。またこれらのことは添加濃度には無関係のようであった。

八木⁵⁾によると糖は抗酸化的に働く場合と促進的に働く場合とがあるという。MABROUKら⁶⁾は、リノール酸メチルエステルのエマルジョンに比較的低濃度の糖を加えると促進が見られ、反応速度と濃度は直線関係にありフ

ラクトースが効果が最大でグルコース、シュクロースの順となっているが、糖濃度を高めると共役酸化によるpHの変化および溶存酸素量の変化のため直線関係は成立しなくなると述べている。またBISHOVら^{7),8)}は乾燥エマルジョンにおける大豆油の酸敗と分散剤の効果をモデル実験で検討し、デンプンは促進的であるが、卵白やゼラチンなどの蛋白質は逆に誘導期が長く酸敗を抑制すると報告している。

(4) グリシン

第4図に示されたように無添加の場合のTBA値は6日目が最も高く、ピークは4~6日にあるものと思われた。これに対してグリシンを添加した場合は0.1%では4~6日、1.0、5.0、10.0%では4日近辺にピークが見られ、無添加の場合とほぼ同時期かまたはやや早くにピークが現われた。しかしいずれの濃度の場合も無添加より値が低く、また官能的にも2日目の25~30の値では無添加および0.1%はやや酸敗臭が感じられたが、1.0%以上添加した場合は全く認められず、4日目にやっと感じられるようになったことから、グリシンはリノール酸の酸化をかなり抑制する作用があるものと思われた。添加濃度を比較すると、0.1%は無添加の場合より値がやや低い以外は非常によく似た傾向を示しており、また5.0と10.0%も似た傾向を示していた。1.0%はこの両群のほぼ中間の値を示した。これらのことは0.1%程度の低濃度ではグリシンの影響はあまり見られず、また5.0%以上の高濃度になると濃度の違いによる影響の差が小さくなっていくことを示しているものと思われる。グリシンの場合前述の添加物と異なり、単なるリノール酸酸化による酸敗臭とは異なった不快臭および着色が見られた。すなわち、6日目に無添加および0.1、1.0、

第3図 可溶性デンプン添加の影響

第4図 グリシン添加の影響

%は酸敗臭が強いのに対し、5.0, 10.0%のものは試料の色も異なり、特異な不快臭が感じられた。8日目には10.0%のものは淡黄色に着色し異臭も強くなり、壁面への付着性も増大した。10日目には5.0%も淡黄色となり、1.0%では着色は見られなかったがやや異臭を発生し、結着性が大となり、27日目には1.0%にも黄色の斑点を生じ、10.0%は濃い黄褐色となった。この色は5.0%の場合よりも明らかに濃くグリシン濃度に関係しており、ベンゼンにその大部分が可溶であった。

(5) グルタミン酸ナトリウム

無添加および0.1%添加の場合のピークは6日近辺に見られ、0.1%の方が2日目を除いていずれもTBA値は低かったが非常によく似た傾向を示した(第5図)。1.0および5.0, 10.0%のピークは無添加のものよりやや早く4日目ごろにあるものと思われるが、いずれも値はかなり低く、官能的な結果からも酸化を抑制する作用が強いものと思われた。5.0および10.0%はよく似た傾向を示し、とくに値が低く、強い抑制作用が見られた。1.0は0.1%と5.0%のほぼ中間の値を示していた。以上のことはグリシンの傾向とよく似ており、5.0%以上の高濃度の影響の差はあまりないものと思われる。またグリシンと同様に、6日目ごろから5.0%のものはかすかに黄色を帯び、10.0%は淡黄色となり、いずれもリノール酸の酸敗臭とは異なる不快な刺激臭を生じた。8日目には黄色はさらに強くなって、溶出したベンゼン液も黄色となり異臭も強くなった。28日目には1.0%も異臭を発生し着色した。以上のグルタミン酸ナトリウム添加によるTBA値の変化および官能的な変化は、グリシン添加による変化と非常によく似た傾向を示していた。

(6) ペプトン

無添加の場合のピークは7日近辺に見られた(第6図)。

第5図 グルタミン酸ナトリウム添加の影響

ペプトンを添加した場合もいずれの濃度でも7日近辺にピークがあり、無添加とほとんど差は見られなかった。しかしTBA値はいずれの時期でもかなり低く、官能的な結果からも強い酸化抑制作用があるものと思われた。ペプトンの場合も7日目ごろから5.0および10.0%で着色が見られ、徐々に黄色に変化していった。30日を過ぎるころには1.0%も着色した。臭はペプトンそのものの臭が強かったためにグリシン、グルタミン酸ナトリウムの場合のようにはっきりしなかったが、リノール酸の酸敗臭とは本質的に異なる不快臭が感じられた。

(7) 卵白アルブミン

無添加も添加した場合もいずれもピークは6日近辺に見られ、添加によるピークの位置への影響は見られなかった(第7図)。しかしTBA値は1.0, 5.0%いずれの場合も低く、官能的な結果からも酸化をかなり抑制する作用があるものと思われた。なお添加によって着色や酸

第6図 ペプトン添加の影響

第7図 卵白アルブミンの影響

敗臭とは異なる不快な臭の発生が認められ、前述の窒素化合物に共通した傾向が見られた。これらの窒素化合物を同時に 30°C に保蔵してその着色度を比較すると、グリシンが最も濃く、次にグルタミン酸ナトリウム、ペプトン、卵白アルブミンの順となっており、とくに卵白アルブミンの場合は着色するのが遅く、その度合も弱かった。

以上のように窒素化合物が共存すると着色するという現象は興味あることであり、さきに述べたグルコース、シュクロース、可溶性デンプンを添加した際には見られなかった現象だけに、アミノ・カルボニル反応による褐変が起きているのではないかと推測される。Kwon⁹⁾ はマロンアルデヒド（TBA 反応物質のおもなものといわれている）と食品成分との反応性について検討を試みており、鶏やまぐろ肉の水溶性蛋白質とマロンアルデヒドをある一定温度、中性で反応させると、マロンアルデヒドが結合した形で存在する黄色沈澱が得られたと報告している。Tappel¹⁰⁾ は脂肪の酸化と蛋白質との関係について調べ、酸化脂肪と蛋白質との共重合物である黄褐色の膜が生成されたことを報告している。八木⁵⁾ はこの色について、不飽和脂肪の酸化によって生じるアルデヒドと蛋白質のアミノ基とが結合してメラノイジンを生成するためではないかと考察している。

以上の結果から、用いた窒素化合物は炭素化合物とは異なって、この実験条件の下ではいずれもリノール酸酸化を抑制する作用があるようであった。この作用は添加度の高いものほど大きい、リノール酸に対して 0.1% の場合は無添加のものとの差が小さく、5.0% 以上になると濃度の差の影響はあまり大きくないようであった。乾燥エマルジョンにおいて蛋白質が酸化を抑制することは Bishov^{7), 8)} の報告にもあるが、近年 Kwon⁹⁾ は冷凍まぐろから蛋白質と結合した TBA 反応物質を見出し⁹⁾、また乾燥全卵の粉末を貯蔵した際に生成される TBA 反応物質が蛋白質、とくにリボ蛋白質と結合した型として存在すること¹¹⁾を報告している。本実験で用いた窒素化合物自体は TBA 反応に直接影響しなかったことから、リノール酸が酸化するある過程でこれらの窒素化合物と結合またはそれに近い形をとるならば、添加濃度に従って TBA 値が低くなったという現象を説明できると思われる。TBA 値が低いということは、前報¹⁾で述べたような TBA 反応物質の生成・分解のバランスが、窒素化合物を加えることにより分解へかたむくことも考えられるが、官能的な結果を併せ考えると、おそらく窒素化合物を加えることによってアミノ・カルボニル

反応が起これ、その結果添加濃度に従って TBA 値が低いという結果が生じたものと思われる。

2. 重量変化

モデル食品が保蔵中に重量変化を起こした際、その変化が酸素吸収による結果ならば前述の TBA 値変化による酸化度合となんらかの密接な関係があるのではないかと考え、各添加セライト（5.0% 添加したもの）を用いたモデル食品を同様に 30°C に保蔵して、その重量変化をリノール酸 1g 当たりの重量増加量（mg）で求めた。結果は第 8, 9 図に示した。無添加の場合は 0~1 日目にかけて徐々に、1 日目以後は急激に重量増加し、ほぼ 5 日目に最高値に達し、リノール酸 1g 当たり約 137 mg も増加していた。その後一定した値をとっていたが、12 日目ではやや減少し約 129 mg となっていた。グルコース、シュクロース、可溶性デンプンを添加した場合は第 8 図から明らかなように無添加の場合とほぼ同じ傾向を示していたが、窒素化合物の場合は無添加より値はかなり低くなっていた（第 9 図）。グリシンと卵白アルブミンはほぼ同一の傾向を示し、2 日目までは無添加のものと同様であったのに 3 日目からカーブがなだらかと

第 8 図 重量変化 (I)

第 9 図 重量変化 (II)

なり、5日目の最高値は120~125 mgであり、5日目をピークとして徐々にまた減少していった。グルタミン酸ナトリウムの場合は最初から増加の仕方が速く、カーブが急であって3日目にはほぼ一定値に達したが、値は他の場合に比べ最も低く101 mgであって、5日目以後はまた減少し12日目には約86 mgとなった。これとは逆に、ペプトンの場合は増加の仕方は最もゆるやかであったが、5日目には同様に一定値に達し、この4種の中では値は無添加のものより低いが最も似た傾向を示していた。以上の結果は重量の増加が全て酸素吸収によるものと考えた際、前述のTBA値の変化とかなり相関性があるものと思われる。すなわち、モデル食品を保蔵した時期によりやや変動は見られるが、TBA値のピークの時期と重量増加が最高値に達したときはほぼ同じであり、またTBA値のピークの時期が添加物の違いによってほとんど影響されなかったという現象も重量増加の結果によくあてはまっている。また、グルコースなどの炭素化合物の添加の影響があまり見られなかったことも共通した傾向である。窒素化合物を添加した場合のTBA値は無添加のものとピークの時期はほぼ同じであるのに対し、値はどの時期でも低く、とくにピークの値がかなり低かったことは重量変化における最高値がかなり低いことと関連性があるものと思われ、窒素化合物が酸化に抑制的に働くことを示すものと考えられる。MARCUSE¹²⁾はニシン油のエマルジョンに添加したアミノ酸の効果について酸素吸収の相対値から検討し、ヒスチジンが最も抗酸化性が強いと報告している。本実験では油脂に対する割合で各成分を添加しているためにこの相対値を比較検討することができないが、グリシンよりはグルタミン酸ナトリウムの方が抑制作用は強いように思えた。

4. 水分の影響

水分が酸化に大きな影響を与えるものと考えられたの

で、その含量をカールフィッシャー法により測定した。その結果を第1表に示したが、いずれも非常に含量が小さく無添加セライトは0.07%であるのに対し、最も含量の大きいグルタミン酸ソーダの場合も0.37%であって、この程度の差のゆえに水分の影響は考慮しなかった。なおセライトそのものは吸湿性がほとんどなく、室内に放置して吸湿量を測定したがほとんど変化は見られなかった。

要 約

精製セライトを骨格としてこれにリノール酸を混合し、各種食品成分(グルコース、シュクロース、可溶性デンプン、グリシン、グルタミン酸ナトリウム、ペプトン、卵白アルブミン)をリノール酸に対し0.1, 1.0, 5.0, 10.0%の各濃度に添加したモデル食品を作り、30°Cに保蔵し、添加成分のTBA値および重量変化に対する影響を検討した。

その結果、グルコース、シュクロース、可溶性デンプンは初期段階ではやや酸化促進性が見られたが、その他には明らかな影響はなく、添加濃度にも無関係であった。これに対して、グリシン、グルタミン酸ナトリウム、ペプトン、卵白アルブミンはいずれも抑制作用が見られるようになって、添加濃度の高い方がその作用は大きかったが、リノール酸に対して0.1%添加した場合はあまり影響が見られず、また5.0%以上では、濃度差の影響は大きくないようであった。またこれらの窒素化合物では共通して試料の黄色化と、リノール酸酸化による酸敗臭とは異なった不快臭が見られ、この現象は5.0%以上の添加濃度で顕著であった。

文 献

- 1) 後藤美代子・白浜武人・中川貞志郎・柴崎一雄：食品工誌 18, (6) 272 (1971)。
- 2) PALMATEER, R. E., YU T. C. and SINNHUBER R. O.: *Food Technol.*, 14, 528 (1960)。
- 3) SIDWELL, C. G. SALWIN, H. BENCA, M. and MITCHELL JR. J. H.: *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 31, 603 (1954)。
- 4) 緒方 章・野崎泰彦：化学実験操作法，統編(Ⅲ)，(南江堂)，p. 211 (昭和36年)。
- 5) 八木一文：食品化学の基礎，初版，(共立出版)，p. 94, 99 (昭和38年)。
- 6) MABROUK, A. F. and DUGAN, JR., L. R.: *J. Amer. Oil Chemist Soc.*, 38, 692 (1961)。
- 7) BISHOV, S. J., HENICK, A. S. and KOCH, R. B.: *Food Res.*, 25, 174 (1960)。

第1表 添加セライトの水分含量

添 加 物	水分含量 (%)
無 添 加	0.07
10.0% グルコース	0.25
〃 シュクロース	0.09
5.0% 可溶性デンプン	0.30
10.0% グリシン	0.08
〃 グルタミン酸ソーダ	0.37
〃 ペプトン	0.37
5.0% 卵白アルブミン	0.22

-
8) BISHOV, S. J., HENICK, A. S. and KOCH, R. B.: <i>J. Food Sci.</i> , 26 , 198 (1961).	266 (1955).
9) KWON, T. W., MENZEL, D. B. and OLCTT, H. S.: <i>J. Food Sci.</i> , 30 , (5), 808 (1965).	11) KWON, T. W. and NORGAARD, M. J.: <i>J. Food Sci.</i> , 31 , 223, (1966).
10) TAPPEL, A. L.: <i>Arch. Biochem. Biophys.</i> , 54 ,	12) MARCUSE, R.: <i>Nature</i> , 186 , 886 (1960). (1970 年 11 月 30 日受理)
-