

13 食品の変敗評価ならびに変敗防止に関する研究 (第2報)

重合リン酸塩の加熱鯨脂肉に対する抗酸化効果 (I)

13 Studies on the evaluation and prevention of rancidity in foods. (Part II)

The antioxidant effect of polyphosphates on the keeping quality of heated whale fatty meat (I)

北海道立衛生研究所 (所長 中村 豊)
技 師 秋 山 尚 子

I 緒 言

重合リン酸塩がわが国の食品工業界に着目され、登場して来たのは比較的新しい。特に昭和32年8月1日厚生省から結着剤として食品への添加が許可になり¹⁾、それ以後実際の食品工業界で使用される段階に入った。この発展はめざましく、北海道内においても、筆者が調査した範囲では、ハム・ソーゼージ、蒲鉾類製造業者のほとんどが重合リン酸塩を使用している状態である。しかし重合リン酸塩の食品工業上における歴史はまだ新しく、これに関する基礎的研究は目下追求中の段階であるが、応用面においてもまだまだ研究しなければならない問題が残されていて今後の研究にまつところが多い。

重合リン酸塩の一般的な顕著な性質は金属イオンの封鎖作用、結晶の生成阻止作用、分散作用、防蝕作用などであり、これらの性質が食肉を加工する上に保水性、結着性の増大、脂肪の乳化性、変色および変敗防止、香辛料、調味料の分散および浸透性の向上、栄養価の維持、ビタミンの保護、粗悪肉、屑肉の利用度増大と多方面に効果を発揮すると報告されている²⁾。そのうち保水性、結着性については実際の食品製造業者間で、筆者が調査した範囲ではその効果が認識されているが、変敗防止についてはあまり認識されていない現状である。

重合リン酸塩が食品加工の多方面に効果をもち、それらの効果と共に抗酸化剤としての作用が法定抗酸化剤と匹敵するくらい有するならば、あきらかに重合リン酸塩は現状の法定抗酸化剤よりも優れた添加物ということが出来る。またもし、その効果が法定の抗酸化剤以下であるとしても、その定量的知見を得ることは、食肉加工製品の実際の貯蔵保存の問題を解決する上に役立つことが多い。

したがって筆者はここでは重合リン酸塩の効果の中、特に抗酸化効果についてしらべた。すなわち、水産国のわが国で加工食肉、食脂肪の原料として利用されることが多い鯨の食用可能な部分のうち、その脂肉部を使ってこの効果を定量的にしらべた。またこの他に重合リン酸塩の液体保水性と結着性におよぼす効果について調査をおこなった。以下それらの結果を報告する。

II 実験材料および実験方法

1) 試 験 材 料

実験に供した試料は南水洋で捕獲された長須鯨の脂肉部である。これはウネスハムの原料となるもので、表皮をはがした箇所から肉に至るまでの脂肉部と呼ばれている部分であるが、大きく分けると表皮のすぐ下の層で脂肪分の極く濃厚な部分、脂肪に繊維質が含まれている部分および肉質部の3部より成る。これを金属製の肉挽機にかけて2回挽き、均一試料とした。(以下に試料と記すのはこのことをいう。) 試料の組成³⁾は、水分24.07%、蛋白質12.86%、脂肪62.36%、無機質0.71%で、他に微量の繊維成分を含む。試料の酸価は1.20、過酸化価は6.28m equiv/kgであつた。試料の一粒の大きさは2.2mmであつた。

2) 重合リン酸塩、抗酸化剤およびシネルギスト剤の添加法

重合リン酸塩は某商会発行の重合リン酸塩の混合試薬をもちいた。その内容組成は表-1に示すとおりである。ただし、C.f., C.v., C.f.g.はこれらの試薬の商品名の頭文字と中心文字をとつてこのように略した。添加量は0.5%ずつとした。添加法は試料に試薬粉末をそのまま添加し、充分に攪

表-1 重合リン酸塩混合試薬の内容組成

試薬略名	内 容	組 成
C.f.	トリポリリン酸ソーダ	85%
	ヘキサメタリン酸ソーダ	12%
	ピロリン酸ソーダ	3%
C.v.	トリポリリン酸ソーダ	30%
	トリポリリン酸カリ	3%
	ヘキサメタリン酸ソーダ	37%
	ヘキサメタリン酸カリ	30%
C.f.g.	トリポリリン酸ソーダ	26%
	ヘキサメタリン酸ソーダ	72%
	ピロリン酸ソーダ	2%

※) A社研究所の分析による。

拌した。

抗酸化剤は市販品をそのままちいた。BHA(*tert*-butyl-4-hydroxy anisole) および BHT (*tert*-butyl-4-hydroxy toluene) はわが国の添加許可限量である 0.02% ずつを使用した。添加方法は BHA および BHT を少量のエチルアルコールに溶かして試料に加え、よく攪拌して均一な試料とした。

アスコルビン酸、クエン酸はともにこの特級試薬を 0.1% ずつ添加した。添加方法はアスコルビン酸、クエン酸を重合リン酸塩混合試薬と混ぜ合わせた粉末をそのまま試料に添加して十分に攪拌混合した。

3) 試料の加熱調製法

試料の加熱調製法は次のようにおこなった。すなわち、試薬を添加した調製試料 50g をシャーレにとり、密閉して水浴上で 85°C、30min 加熱し、冷却後内容物を一度攪拌して冷蔵庫中に貯蔵した。

4) 変敗度の試験方法

変敗度の評価には 2-Thiobarbituric acid (TBA) 試験をもちいた。試験方法は筆者の“2-Thiobarbituric acid 試薬による鯨脂肉の変敗度評価法”²⁾ にしたがった。その概略を記すと、試料 2g に 20% トリクロロ酢酸-2 モルリン酸溶液 5cc と 0.01 モル 2-チオバルビツール 酸溶液 10cc を加えて発色させ、発色物をイソアミールアルコール 2 とピリジン 1 の混液 15cc で抽出し、この抽出液を遠心分離して澄明にし、これを同量のイソアミールアルコール-ピリジン混液で稀釈して 595m μ で比色する法である。

比色には島津製作所製 QB-50 型の光電分光光度計と幅 1cm のガラス製キューベットを使用した。

TBA 値は文献³⁾ に定義されているとおり、5g の試料をイソアミールアルコール-ピリジン混液 15cc で抽出し、1cm 幅のキューベットをもちいた時の吸光度として換算した。

5) 溶解脂肪の測定方法

試料を加熱調製後ただちにこの 10g を遠沈管にとり、3000r.p.m で 20min 遠心分離し、上部に分離してきた溶解脂肪をとりわけて測定した。

6) 結着性の測定方法

結着性の測定については松本氏ら⁴⁾ の考察による粘着力測定の方法などがあるが、本実験では感覚による判定のみとした。

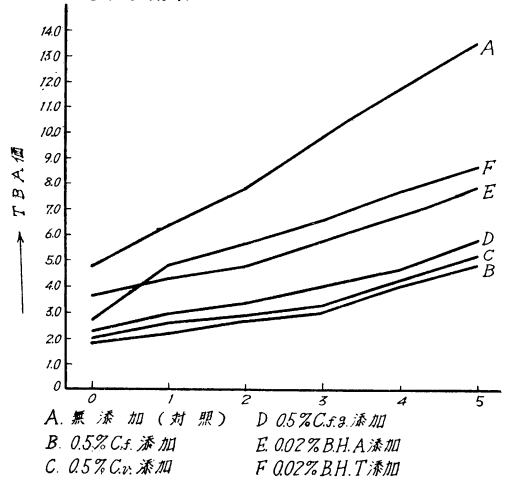
III 結果ならびに考察

1) 重合リン酸塩の抗酸化効果

重合リン酸塩が抗酸化効果を持つということは多くの文献にみられる。たとえば Chang⁷⁾ はポリリン酸塩は食肉に正常肉の pH の範囲内で抗酸化効果があると報告している。また Tims⁸⁾ は調理した豚肉にオルト、トリポリ、ヘキサメタ、ピロリン酸塩を添加して貯蔵試験をおこない、トリポリ、ヘキサメタ、ピロリン酸塩に抗酸化効果がみられたと報告している。しかし、本来の抗酸化剤と比較した場合の定量

的研究は見当たらない。そこで筆者は重合リン酸塩と法定の抗酸化剤添加試料の各貯蔵期間の TBA 値を測定し、両添加物の加熱鯨脂肉に対する抗酸化効果を比較検討した。試料の調製、試薬の添加方法、変敗度の試験方法は II の 1)、2)、3)、4) 項のとおりにおこなった。貯蔵は冷蔵庫 (0~5°C) 中に出来るだけ光線を遮断して行つた。その結果を図-1 に示す。図-1 よりあきらかなように、3 種の重合リン酸塩混合

図-1 重合リン酸塩ならびに抗酸化剤の加熱鯨脂肉の各貯蔵期間における TBA 値の低下におよぼす効果



試薬はあきらかに抗酸化効果を有する。このうち C.f. が抗酸化効果に最も優れ、次で C.v.、C.f.g. の順になっている。またそれらの効果の程度については、重合リン酸塩混合試薬 0.5% は抗酸化剤 BHA、BHT 0.02% よりも大きく TBA 値の低下作用に働いていることがわかる。

抗酸化剤、重合リン酸塩混合試薬を添加した試料の試料調製直後の TBA 値が、同様な操作で加熱調製した無添加の試料の TBA 値よりもそれぞれ小さく出ているのは、これらの添加物が試料調製時の加熱による変敗作用の促進を防止しているためと思われる。

2) 重合リン酸塩とアスコルビン酸、クエン酸とのシネルギスト性について

重合リン酸塩はそれ自体で抗酸化性を有するが、アスコルビン酸との併用によりさらにその効果が増すことが知られている^{1) 10)}。そこで筆者は鯨脂肉における重合リン酸塩とアスコルビン酸、クエン酸とのシネルギスト効果について検討を行つた。その結果を図-2 および図-3 に示す。

アスコルビン酸は C.f. と共存の場合をのぞいて、加熱直後より試料を赤色に変化させることがみとめられた。この着色は日数が経つにしたがつて濃厚になった。C.f. とアスコルビン酸添加のものは加熱後すぐには着色しないが、4 週目より着色がみとめられた。

図-2 に示されるように、アスコルビン酸のみ添加したものは変敗がいちぢるしく速く進行し、それにつれて TBA 値も増大して行つているが、3 週目になると変敗は進み、

図-2 加熱鯨脂肉に対する重合磷酸塩とアスコルビン酸とのシネルギスト効果

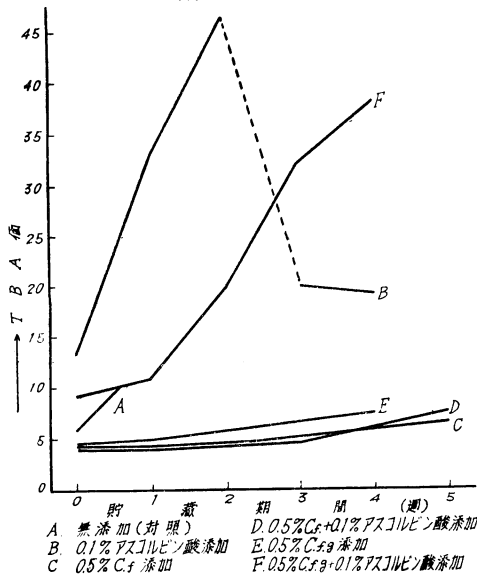
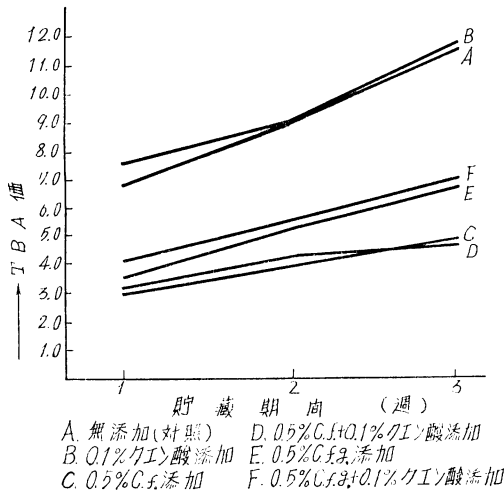


図-3 加熱鯨脂肉に対する重合磷酸塩とクエン酸とのシネルギスト効果



加熱調製試料の赤色度も増して来るが、TBA との反応物はピンク色よりも黄色味が強くなり、したがって535mμにおけるTBA値は低く出ている。これらの結果より、アスコルビン酸は鯨脂肉の変敗の促進作用を働いていることがわかる。アスコルビン酸は還元剤であり、普通は酸化抑制効果を有する¹¹⁾が、銅と共存する場合は酸化促進剤として作用することが報告されている⁹⁾。本研究の結果、アスコルビン酸が酸化促進効果を示したのは、試料中に銅が含まれる為ではないかと推定されるが、試料調製操作において、鯨脂肉部を試験粒とするため金属製の肉挽機で2回挽いたので、この時銅が混入されたのではないと思われる。

試料に関与するプロオキシダント、特に重金属の作用については項をあらためて、もつと詳細に検討を行う予定で

ある。

また図-2より、アスコルビン酸はC.f.g.と併用された場合も変敗の促進剤として働いていることがわかる。C.f., アスコルビン酸共存試料は4週目になると赤色味を呈して来て、TBA値はC.f.のみ添加した試料より高い値を示すようになるが、初期のうちは重合磷酸塩混合試薬C.f.とアスコルビン酸とはわずかにシネルギスト効果を示している。

図-3よりあきらかなように、クエン酸は本実験にもちいた重合磷酸塩混合試薬とはシネルギスト効果を示していない。

以上の1), 2) 項の実験結果から、3種の重合磷酸塩混合試薬は加熱鯨脂肉に対して抗酸化効果を持ち、その中C.f.が特にその効果に優れていることがわかった。しかしこれらの抗酸化効果の程度と3種の重合磷酸塩混合試薬の内容組成との関係を引き出すには実験データが少な過ぎる。

4) 脂肪溶解の防禦と結着性に対する効果

食肉加工における重合磷酸塩のもう一つの顕著な効果は肉の保水性を高め、結着性を強めることである^{1) 6) 8)} etc.。重合磷酸塩のこの性質が鯨脂肉の加工の際に加熱による脂肪分の溶出を防禦することを予想し、肉の部分における水分と脂肉部における溶出脂肪分を同様に扱って試験をおこなった。その結果を表-2に示す。

表-2 重合磷酸塩の脂肪溶出防禦に対する効果

試料処理	溶出脂肪 (%)	試料処理	溶出脂肪 (%)
無添加(対照)	29.5	0.5% C.v. 添加	27.6
0.5% C.f. 添加	27.8	0.5% C.f.g. 添加	27.0

表-2の実験結果より考察すれば、重合磷酸塩混合試薬0.5%を添加した場合は対照の場合と比べて約2%溶解脂肪が減少している。3種の重合磷酸塩混合試薬はおおよそ同じくらいの効果を持っているが、その中ではC.f.g.が最もその効果に優れ、C.f.の効果が少ない。しかしいずれも重合磷酸塩の加熱食肉に対する保水性の効果¹⁾と比べれば、あまり大きな効果は認められない。そして3種の重合磷酸塩混合試薬の内容組成と脂肪溶出防禦の効果の関係を引き出すには数値に特異性が乏し過ぎる。

結着性は感覚によつて試験をおこなったのであるが、いずれも対照のものに比べていちぢるしく結着性が増加した。その中でもC.v.が一段と優れた効果を持ち、C.f.とC.f.g.はほぼ同程度であるが、C.f.g.がC.f.よりわずかに優れているように感じた。保水性と結着性は深い関係があるといわれる⁶⁾が、上記の方法で測定した溶出脂肪の量と結着性との間には特異な関連性がみとめられなかった。

IV 結 論

重合磷酸塩は食品の加工に多くの有益な効果を持っているが、本報ではその抗酸化効果について鯨脂肉で検討を行った。またこの他の1, 2の効果についてしらべた。実験に

もちいた重合リン酸塩は各種の重合リン酸塩の混合物である。試験材料は長須鯨の脂肉部を使った。主におこなった実験は鯨脂肉に試験試薬を添加し、加熱、貯蔵して、各期間の変敗度を TBA 試験で測定することである。その結果つぎの知見をえた。

1) 重合リン酸塩混合試薬は加熱鯨脂肉に対して抗酸化効果を有し、その 0.5% は BHA, BHT 0.02% を添加したおのおの場合より大きく TBA 値を低下させる。

2) 試験した試薬の中、一つの重合リン酸塩混合試薬はアスコルビン酸とわずかにシネルギスト効果を示した。

試験した重合リン酸塩混合試薬ではクエン酸とシネルギスト効果を示すものはなかつた。

3) 重合リン酸塩は加熱鯨脂肉の結着性をいちぢるしく増大させる。しかし脂肪溶出防禦に対する顕著な効果はみられない。したがってここでは結着性と溶出脂肪量との間には深い関連性はみられなかつた。

この研究は重合リン酸塩として或る会社発売の少数のサンプルをもちいたので、重合リン酸塩の大よその効果については掴むことはできたが、多くの実験試料から重合リン酸塩の各成分の種類による効果を明確に掴むことはできなかつた。現在、重合リン酸塩の各成分の効果について条件を多くして検討中であり、その効果をもつと基礎的な立場からあきらかにしたいと考えている。

本報告の概要は昭和 35 年 11 月 17 日、第 12 回北海道公衆衛生学会において発表した。

文 献

- 1) Margaret J. Tims and Betty M. Watts : Food Technol., 12, 240 (1958)
- 2) 秋山尚子 : 本誌, 12, 113 (1961)
- 3) E. W. Turner, W. D. Paynter, E. J. Montie, M. W. Bessert, G. M. Struck, F. C. Olson : Food Technol., 8, 326 (1954)
- 4) 松本重一郎, 新井とみ子 : 日水誌, 18 (7), 319 (1953)
- 5) 厚生省令, 第 33 号 (昭和 32, 7, 31 官報)
- 6) 福村貞三 : 食品工業, 2, 53 (1959)
- 7) Chang, L., and Watts, B. M. : Food Technol., 3, 332 (1949)
- 8) 小林正光, 平田行, 品川陸明 : 化学の領域, 12, 294 (1958)
- 9) Scarborough D. A., Watts B. M. : Food Technol., 3, 152 (1949)
- 10) Lehman, B. T, Watts, B. M. : J. Am. Oil Chem. Soc., 28, 475 (1951)
- 11) Calkins V. P., mattill H. A. : J. Am. Oil Chem. Soc., 66, 239 (1944)