

## 15 食品の変敗評価ならびに変敗防止に関する研究 (第 4 報)

重合リン酸塩の加熱鯨脂肉に対する抗酸化効果 (II)

15 Studies on the evaluation and prevention of rancidity in foods (Part 4)

The antioxidant effect of polyphosphates on the keeping quality of cooked whale fatty meat (II)

北海道立衛生研究所 (所長 中村 豊)  
技 師 秋 山 尚 子

### I 緒 言

筆者は前報告<sup>1)</sup>において、重合リン酸塩の混合サンプルを用いて重合リン酸塩の加熱鯨脂肉に対する諸効果を極く大まかに検討した。その結果、重合リン酸塩は加熱鯨脂肉に対して抗酸化性を示すこと、結着性をいちじるしく強めること、加熱の際の脂肪の溶出を若干防止することなどが解つた。今回はこの中、各種の重合リン酸塩の加熱鯨脂肉に対する抗酸化効果について、個々の立場から明らかにするために、重合リン酸塩の単一試薬をもちいてこの効果を検討した。また前報告<sup>1)</sup>においては、試料調製の際、試料の変敗に影響をおよぼす種々の因子の作用については検討していなかった。試料調製の際の原因により、加熱調製時、あるいはその後不均等に変敗が促進されることがあれば、実験の主目的である重合リン酸塩の変敗防止作用を定量的に測定し得なくなる。その意味で今回は、主題の検討の前に、試料調製の際に変敗を促進させる可能性があると考えられる種々の因子についてその作用力を検討し、その結果を考察して試料調製法を確立した。したがって本報告では、主題の報告の前に、鯨脂肉の調理加熱に際する変敗因子についての検討結果を報告する。

### 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氷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で、表皮をはがした層から肉に至る迄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質の極く濃厚な部分、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。これを分けずに金属製の肉挽機で 2 回挽き、混合して均一試料とした。(以下に試料と記すのはこのことをいう。) 試料の組成<sup>\*)</sup>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 1.50, 過酸化価は 7.20m equiv/kg であった。

#### 2) 重合リン酸塩、抗酸化剤、シネルギスト剤の添加法

試験にもちいた重合リン酸塩は、トリポリリン酸ソーダ、ヘキサメタリン酸ソーダ、ピロリン酸ソーダ、トリポリリン酸カリ、

ヘキサメタリン酸カリ、ピロリン酸カリの 6 種である。添加量は 0.5%<sup>\*\*)</sup>とした。添加法は試料に重合リン酸塩を粉末のまま添加し、2 min ガラス棒でよくかき混ぜた。なお、重合リン酸塩は特級試薬を使用した。

BHA (tert-butyl-4-hydroxy anisole), BHT (tert-butyl-4-hydroxy toluene) はわが国の添加許可限量である 0.02% を添加した。添加法は 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、2 min 攪拌して均一な試料とした。なお、BHA, BHT は市販品をそのままもちいた。

アスコルビン酸およびクエン酸は添加量とともに 0.1% とした。添加方法は試料に混合する前に重合リン酸塩と混ぜ合わせた粉末をそのまま試料に添加し、2 min ガラス棒でよくかき混ぜた。なお、アスコルビン酸、クエン酸は特級試薬を使用した。

#### 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つた。

試薬を添加した調製試料 50g をとり、シヤレに密閉し、水浴上で内部温度 85°C で 30min 加熱し、冷却後冷蔵庫中に貯蔵した。なお、貯蔵は冷蔵庫 (0~5°C) 中で出来るだけ光線を遮断しておこなつた。

#### 4) 変敗度の試験方法

貯蔵期間中の加熱試料の変敗度の評価は 2-thiobarbituric acid (TBA) 試験でおこなつた。試験方法は筆者の TBA 試薬による鯨脂肉の変敗度評価法<sup>2)</sup>にしたがつた。その概略を記すと、試料 2g に 20%-トリクロル酢酸-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 535m $\mu$  の波長で比色する法である。

なお TBA 価は 5g の試料をイソアミールアルコール-ピ

\*) A 漁業株式会社研究所の分析による。

\*\*) わが国では重合リン酸塩の食品添加の限量は決められていないが、実際には 0.5% が最高限度とされている。またアメリカの添加許可量は 0.5% である。

リジン混液 15cc で抽出し、1 cm 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。

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

### III 結果ならびに考察

#### 1) 試料調製時の酸化変敗に関する諸事項の検討

##### i) 調理加熱による影響

試料調製の際、加熱時間の変敗への影響を知るために、同一温度 (85°C) における加熱時間による TBA 値の変化をしらべた。その結果を 表-1 に示す。

表-1 鯨脂肉の加熱時間による TBA 値の変化

加熱時間	TBA 値
0 (生のまま)	3.35
30 min (85°C)	3.90
1.5 hr (85°C)	4.25

表-1 よりあきらかなように、加熱時間が長くなると TBA 値が増大する。加熱によりいちじるしく酸化が促進されることがみとめられる。

したがって加熱時間は全検試料につき一定にする必要がある。

加熱温度については、温度の高低により TBA 値に変化を示すと想像されるが、ここでは検討を省略し、殺菌および加工の一般的基準から全試料につき内部温度を 85°C、加熱時間を 30min とした。

##### ii) 重金属の影響

重金属は食品の酸化変敗をいちじるしく促進させる。したがって試料調整時の重金属の食品への混入は最少限にしなければならない。そこで使用器具の洗浄方法の相異による変敗度の変化を知るため、次の実験をおこなった。すなわち試料調製時に用いられるシャーレ、ガラス棒、ピーカーその他のガラス器具を蒸留水で普通に洗浄した場合と硝酸および脱イオン水で洗浄した場合とに分け、これらの器具をもちいて調理加熱し、両試料の TBA 値を測定した。その結果を 表-2 に示す。

表-2 使用器具の洗浄方法による TBA 値の変化

洗浄方法	試料採取箇所	TBA 値
硝酸, 脱イオン水による洗浄	シャーレ壁に触れる箇所	3.375
硝酸, 脱イオン水による洗浄	内部のシャーレ壁に触れない箇所	3.345
蒸留水による普通洗浄	シャーレ壁に触れる箇所	3.350
蒸留水による普通洗浄	内部のシャーレ壁に触れない箇所	3.375

表-2 によれば、蒸留水による普通洗浄と硝酸、脱イオン水による洗浄操作との間には大きな変化が認められない。また試料のシャーレ壁に触れる箇所と内部の触れない箇所とではほぼ同じ TBA 値を示した。

なお加熱鯨脂肉中の重金属の含量を測定したが銅はカルバメート抽出法<sup>3)</sup>、鉄は 0-フェナントロリン法<sup>4)</sup>によった。その結果を表-3 に示す。

表-3 加熱鯨脂肉中の Cu, Fe 含有量

器具の洗浄法	Cu (ppm)	Fe (ppm)
蒸留水による普通洗浄	3.62	15.31
硝酸, 脱イオン水による洗浄	3.50	15.20

表-3 より、両洗浄による場合、試料中の Cu, Fe とその含有量に大差はないことが解つた。

したがって試料の調製には、蒸留水で普通に洗浄した器具を注意してもちいることにした。

なお、表-3 によれば、加熱試料中には Fe, Cu がかなり含まれているが、これは鯨の脂肉部を試料粒にする時に金属製の肉挽機で 2 回挽いたので、この時重金属が試料中に混入されたのではないと思われる。

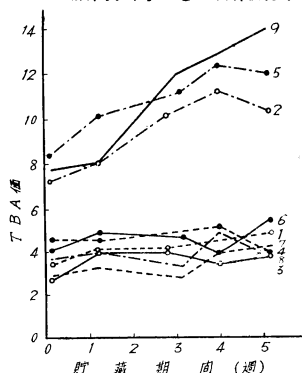
##### iii) 加熱調製時の場所による TBA 値の変化

試料加熱時のシャーレ内の場所による酸化変敗度の相違を検討した。その結果、密閉して加熱したシャーレ内での A) 表面およびその附近の上層部では TBA 値は 3.450、B) 空気ならびにシャーレ壁に触れない内部の箇所では TBA 値は 3.375、C) シャーレ壁に触れる下層部ならびにその周辺の箇所では TBA 値は 3.350 を示した。この結果より、密閉加熱した試料でも A) は幾分酸化されているが、三箇所の TBA 値に大きな差はみとめられなかった。

#### 2) 重合磷酸塩の抗酸化効果

前記 6 種の重合磷酸塩の加熱鯨脂肉に対する抗酸化効果を TBA 試験で検討した。その結果を 図-1 に示す。

図-1 重合磷酸塩、抗酸化剤の加熱鯨脂肉に対する抗酸化効果



- 1 --- トリポリ磷酸ソーダ 0.5% 添加
- 2 --- ヘキサメタ磷酸ソーダ 0.5% 添加
- 3 --- ピロ磷酸ソーダ 0.5% 添加
- 4 --- トリポリ磷酸カリ 0.5% 添加
- 5 --- ヘキサメタ磷酸カリ 0.5% 添加
- 6 --- ピロ磷酸カリ 0.5% 添加
- 7 --- BHA 0.02% 添加
- 8 --- BHT 0.02% 添加
- 9 --- 無添加 (対照)

図-1 より、つぎのことが明らかになった。

ピロリン酸塩、トリポリリン酸塩 0.5% は加熱鯨脂肉の TBA 試験に対し抗酸化効果を有するが、ヘキサメタリン酸塩の 0.5% 添加では前 2 種の重合リン酸塩に比べほとんどその効果を示さない。ピロリン酸塩とトリポリリン酸塩ではわずかにピロリン酸塩の方がその効果が優れている。またこの 3 種の重合リン酸塩で重合度が同じものではソーダ塩はカリ塩より抗酸化効果が優れている。図-1 にみられるように、ピロリン酸ソーダあるいはトリポリリン酸ソーダの 0.5% を添加した場合は法定の抗酸化剤 BHT の 0.02% を添加した場合と同程度の抗酸化力を示すが、これらのカリ塩は、その差はわずかであるが、ソーダ塩よりやや劣る。またヘキサメタリン酸ソーダを 0.5% 添加した場合は無添加の場合よりわずかに抗酸化力が認められるが、ヘキサメタリン酸カリを 0.5% 添加した場合はほとんど作用が認められない。

図-1 によれば、重合リン酸塩の単一試薬を 0.5% 添加した

図-2 アスコルビン酸、クエン酸の加熱鯨脂肉に対する作用

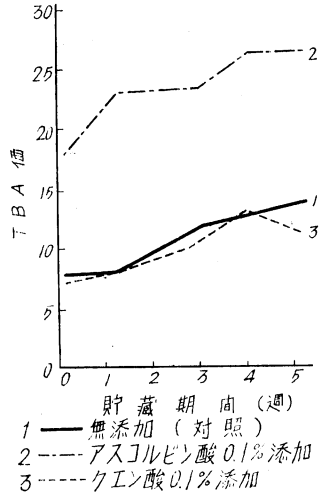


図-3 トリポリリン酸ソーダとアスコルビン酸、クエン酸との相互作用

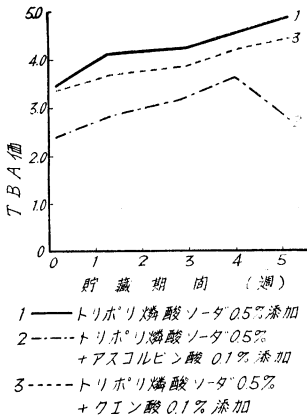


図-5 ピロリン酸ソーダとアスコルビン酸、クエン酸との相互作用

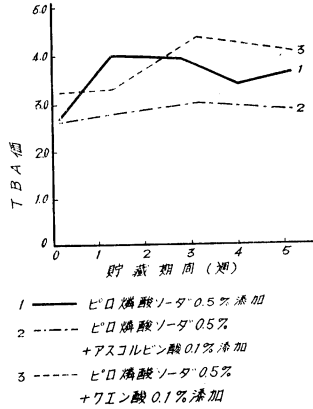


図-7 ヘキサメタリン酸カリとアスコルビン酸、クエン酸との相互作用

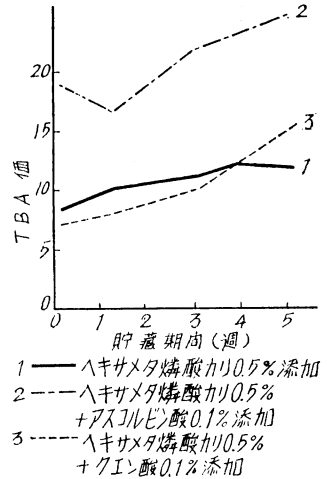


図-4 ヘキサメタリン酸ソーダとアスコルビン酸、クエン酸との相互作用

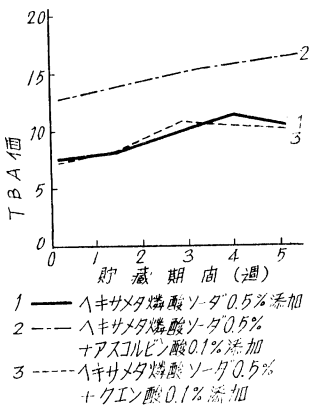


図-6 トリポリリン酸カリとアスコルビン酸、クエン酸との相互作用

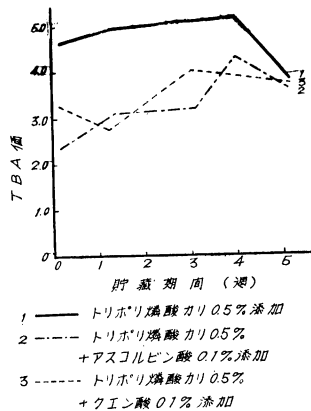
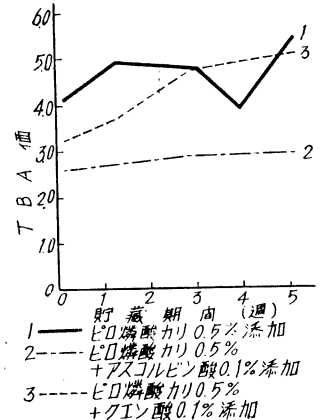


図-8 ピロリン酸カリとアスコルビン酸、クエン酸との相互作用



場合の TBA 値は抗酸化剤 BHA あるいは BHT を 0.02% 添加した場合と同等あるいはそれ以上に出ているが、筆者の前報告<sup>1)</sup>の実験では、重合リン酸塩混合試薬を 0.5% 添加した場合は BHA あるいは BHT を 0.02% 添加した場合よりも TBA 値が低く出ている。前報告の実験と図-1の実験で、BHA, BHT を基準として考察すると、重合リン酸塩混合試薬は同量の重合リン酸塩の単一試薬よりも抗酸化効果が優れた作用を示す。このことより、各重合リン酸塩間にはシネルギスト効果があるのではないかと考えられる。

### 3) 重合リン酸塩とアスコルビン酸、クエン酸とのシネルギズムについて

加熱鯨脂肉における重合リン酸塩の単一試薬とアスコルビン酸、クエン酸とのシネルギスト効果についての実験結果を前頁図-2より図-8に示す。

図-2によれば、アスコルビン酸は加熱鯨脂肉の強い酸化促進剤として働いている。前記のように、試料中にはかなりの量の銅が含有されているから、アスコルビン酸が鯨脂肉に対して酸化促進作用を示すのは、銅共存のためではないかと思われる。

また同じく図-2によれば、クエン酸には加熱鯨脂肉に対する特異な効果がみとめられない。

図-3によれば、トリポリリン酸ソーダはアスコルビン酸、クエン酸とシネルギスト効果を示し、その効果はアスコルビン酸の方が強い。

図-6によれば、トリポリリン酸カリはアスコルビン酸、クエン酸ともにシネルギスト効果を示し、その効果は同程度である。

図-4および図-7によれば、ヘキサメタリン酸のソーダ塩ならびにカリ塩はアスコルビン酸と共存の場合はそれらが単独で存在する時よりも加熱鯨脂肉の変敗を促進させる。クエン酸共存の場合はヘキサメタリン酸のみ添加した場合と TBA 値にほとんど変わりなく、したがってクエン酸添加による効果は認められない。

図-5および図-8によれば、ピロリン酸のソーダ塩ならびにカリ塩はアスコルビン酸とシネルギスト効果を示す。クエン酸とは図よりは明確な効果が認められない。

## IV 結 論

種々の重合リン酸塩の加熱鯨脂肉に対する抗酸化効果とアスコルビン酸、クエン酸とのシネルギスト作用について TBA 試験で検討した結果、つぎの知見を得た。

1) ピロリン酸のソーダ塩ならびにカリ塩、トリポリリン酸のソーダ塩ならびにカリ塩は加熱鯨脂肉に対して抗酸化効果を示す。ヘキサメタリン酸塩ではその 0.5% 添加で、ソーダ塩がわずかに抗酸化効果を示すが、その効果は前 4 種の重合リン酸塩と比べるとごくわずかである。ヘキサメタリン酸のカリ塩は 0.5% 添加ではほとんど抗酸化効果を示さない。

リン酸塩の重合度による種類ではピロリン酸塩が最も抗酸化

効果を持ち、わずかの差であるがトリポリリン酸塩より優れた効果を示す。ヘキサメタリン酸塩の形では 0.5% 添加で抗酸化効果は極くわずか、またはほとんど示さない。

アルカリ塩については、リン酸塩の重合度が同じ形のものではソーダ塩はカリ塩より抗酸化効果が優れている。

抗酸化効果の程度は、ピロリン酸ソーダ、あるいはトリポリリン酸ソーダを 0.5% 添加した場合は BHT を 0.02% 添加した場合と匹敵する。ピロリン酸、トリポリリン酸のカリ塩ではその 0.5% 添加で BHT 0.02% 添加の場合よりもやや効果が劣る。

重合リン酸塩の混合物は同量の単一試薬よりも抗酸化効果が強い。

2) トリポリリン酸のソーダ塩ならびにカリ塩は加熱鯨脂肉中でアスコルビン酸、クエン酸とシネルギスト効果を示す。

ヘキサメタリン酸のソーダ塩ならびにカリ塩はアスコルビン酸と共存すると単独で存在する時よりも加熱鯨脂肉の変敗を促進させる。クエン酸とは明確な効果を示さない。

ピロリン酸のソーダ塩ならびにカリ塩はアスコルビン酸とシネルギスト効果を示すが、クエン酸とは明確な効果を示さない。

本研究の概要は昭和 35 年 11 月 17 日、第 12 回北海道公衆衛生学会において発送した。

## 文 献

- 1) 秋山：本誌 12, 119 (1961)
- 2) 秋山：本誌 12, 113 (1961)
- 3) 厚生省編纂：衛生検査指針Ⅲ，食品衛生検査指針(Ⅲ) 70 (1952)
- 4) American Public Health Association：Standard Methods for the Examination of Water, Sewage, and Industrial Wastes 125 (1955)

第 1 報より第 4 報までの稿を終えるに臨み、御便宜を計つていただきました当所中根食品化学科長、種々御協力くださいました杉井、木村両技師、児玉技術補、大洋漁業札幌支社の方々、ならびに試料を提供していただきました札幌市高橋水産株式会社の方々に深く感謝いたします。