

鶏骨スープの油脂に対する香辛料の抗酸化性について

河村 フジ子・加藤 和子

(昭和61年9月25日受理)

Antioxidative Activity of Various Spices on Fats of Chicken Bone Soup.

Fujiko KAWAMURA and Kazuko KATO

(Received September 25, 1986)

I 緒 言

調理において香辛料を用いるのは、主として魚臭、畜肉臭等のマスキング効果とそれ自体の芳香を賞味するためであるが、一方、長時間加熱または保存する調理食品においては、油脂に対する抗酸化性にも注目すべきである。

筆者らは、既に鶏骨スープによく用いられるローリエ¹⁾、クローブ²⁾、タイム³⁾、コショウ⁴⁾について、その加熱香気と同定と経時変化ならびにマスキング効果について報告した。その研究過程で、これらの香辛料が鶏骨臭を抑制するのみならず、油脂の酸化を抑制し、それがスープとして好まれるのではないかと考えるに至った。油脂の抗酸化性については、近年、食品添加物が再検討されるようになり、天然物である香辛料の利用が注目されつつある。香辛料の油脂に対する抗酸化性については、平原ら⁵⁾、斉藤ら⁶⁾の報告など多数あるが、調理の実用条件で研究されたものは少なく、また、鶏脂について検討したものは見当たらない。そこで、筆者らは、香辛料添加鶏骨スープ中の油脂の特性をみるために、鶏脂の加熱過程および保存中の油脂の特性値および脂肪酸組成について実験し、スープや煮込み料理における香辛料の用法について検討した。

II 実験方法

1. 試料調製

実験に用いた香辛料は、一般にスープや煮込み料理によく用いられるものとし、既報の結果より、粉末状のものは、長時間加熱には不適であることがわかったので原

調理学第4研究室

形または粒状のものを用いた。

油脂の特性値測定用試料：鶏の脂身を2cm角に切り、150gを秤量し、水(蒸留水)300mlを加え、それぞれに、ローリエ(地中海産)、クローブ(インドネシア産)、タイム(フランス産)、白コショウ(マレーシア産)を7.5gずつ加え、無添加を対照として、500ml容のビーカーに入れ、電熱器(300W)にかけ、98℃で蒸発分を補いつつ、1、2、3時間加熱して綿布で濾した。濾液を冷ましてエーテルを加えて分液ロートにとりよく振って上層部を分離し、エーテルを留去して加熱に伴う油脂の特性値測定用試料とした。さらに、この試料のうち、3時間加熱したものを一定量ずつ、一定容のビーカーに入れ、パラフィルムでおおって、10、30℃にそれぞれ保存し、保存に伴う油脂の特性値測定用試料とした。なお、脂身にエーテルを加えて油脂を抽出したものを加熱前試料とした。

油脂の脂肪酸分析用試料：鶏の脂身に水のみ加えたもの(対照)と水、クローブを加えてそれぞれ98℃で3時間加熱し、30℃で24日保存したもの(両者の酸化特性値に顕著な差が生じた時点のもの)を、次のようにメチルエステル化してガスクロマトグラフィによる脂肪酸分析用試料とした。すなわち、油脂100mgをナス型フラスコに取り、1N水酸化カリウムエタノール溶液15mlを加えて還流冷却器を付け、1時間加熱還流した。次に、フラスコをそのままロータリーエバポレーターに接続し、エタノールを除き、生成したセッケンを水20mlに溶解し、20mlのエチルエーテルで2回、分液ロートを用いて不ケン化物を抽出した。次に、水層に6N硫酸を加え、pH2.0に調整し、脂肪酸を20mlの石油エーテルで2回抽出し、無水硫酸ナトリウムで脱水した。分析操作直前に石油エー

テルを留去し、脂肪酸混合試料とした。次に、この試料を共栓付き試験管に取り、三フッ化ホウ素メタノール溶液 1 ml (東京化成工業㈱製)を加え、冷却器を付け5分間、80°Cで加熱し、放冷後、塩化ナトリウム飽和溶液 3 mlを加え、さらに、ヘキサン 3 mlを加えた。試験管を振り混ぜ、静置して2層に分けた後、上層を分け取り、無水硫酸ナトリウムで脱水して、試料とした。

2. POV (過酸化値) の測定

Wheeler²⁾法により行い、次式によりPOVを求めた。

$$\text{試料のPOV} = \frac{(A - B) \times F}{C} \times 10$$

A: 本試験のN/100チオ硫酸ナトリウム液使用量 (ml)

B: 空試験のN/100チオ硫酸ナトリウム液使用量 (ml)

C: 試料採取量 (g)

F: N/100チオ硫酸ナトリウム液の力価

3. TBA値の測定

F. W. Turnerによるチオバルビツール酸 (TBA) を用いた改良法³⁾で行い、試料100mg当たりの吸光度で示した。

4. ガスクロマトグラフィによる分析

水素炎イオン化型検出器を備えたガスクロマトグラフィ (日立263-30型) を用い、試料0.5 μlを注入して測定した。カラム: FS-WCOOTキャピラリーカラム、液相名 cyanopropyl. polysiloxane φ0.25mm, 長さ50m, 厚膜0.20 μm, キャリアガス: N₂, 流速1.0ml/min, カラム温度: 200°C, 検出器温度: 220°Cとした。

ガスクロマトグラムの記録およびピーク面積の計算は、クロマトパック (島津CR-1B型) を用いた。

脂肪酸の同定は、標準品 (脂肪酸メチルエステルの定量用混合試料) との相対保持時間の一致により行った。

III 実験結果および考察

1. 鶏脂の加熱に伴う油脂の特性値の変化

油脂の酸化によって生成される過酸化物は有害であるばかりか、さらに酸化分解を受けて不快な味、においなどの起因となるアルデヒド、ケトン、アルコール、カルボン酸などを生ずる。そこで、鶏脂を水煮した場合を対照として、ローリエ、クローブ、タイム、コショウを加えて98°Cで1, 2, 3時間加熱した場合の油脂のPOVを測定して図1に示した。

図1より、加熱時間の経過に伴うPOVの変化は、い

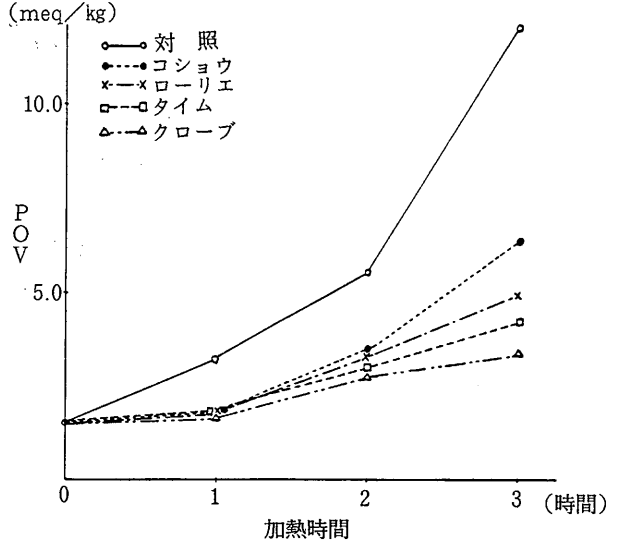


図1 加熱時間の経過に伴う POV の変化

ずれも経時的に上昇するが、その程度は、対照は顕著であり、クローブ、タイムは緩慢であり、ローリエ、コショウは、これらよりやや高い値を示すが、いずれも3時間加熱では対照より低い値となる。これは、これらの香辛料が抗酸化性をもつことを示すもので、それに関与する成分として、クローブの主要香気成分であるオイゲノール、イソオイゲノールやタイムの主要香気成分であるチモール、カルバクロールなどのフェノール化合物が知られている。筆者らの研究によると、98°C—60分加熱の場合クローブの香気成分⁴⁾は、収量が多く、その90%がオイゲノールで0.5%がイソオイゲノールであり、タイムの香気成分⁵⁾は、クローブの約1/4で、その22%がチモールで、3%弱がカルバクロールであった。また、ローリエにもオイゲノールが含まれている⁶⁾。コショウの主要香気成分⁷⁾は、α,β-ピネン、β-カリオフィレンであるが、これらの抗酸化性については不明である。なお、斉藤ら⁸⁾による精製ラードを用いた場合、クローブとタイムは顕著に抗酸化性が認められたが、ローリエ、コショウについては、その効果は認められないという。これは、実験条件の違いによるのではないかと考えられる。次に、過酸化物の分解物で不快臭を発するマロンジアルデヒドをTBA試薬で発色させて得たTBA値を、上記と同一試料について測定した結果を図2に示す。

図2より、加熱時間の経過に伴うTBA値は、対照が経時的に上昇するのに対して、香辛料を添加したものは、いずれもその変化が少なく、特にクローブ、タイム添加

鶏骨スープの油脂に対する香辛料の抗酸化性について

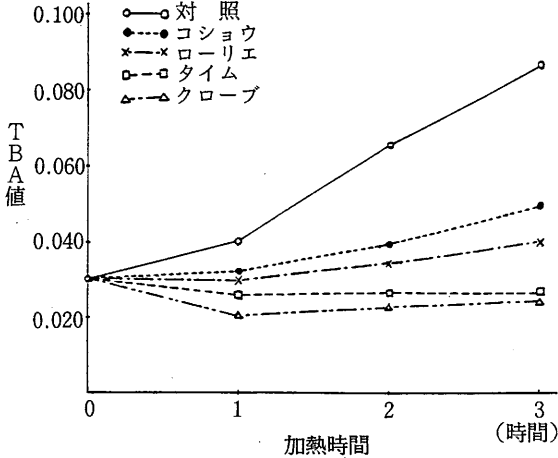


図2 加熱時間の経過に伴うTBA値の変化は、加熱前とほぼ同じかまたはやや低い値を保持する。吉松ら⁸⁾は、揚げ物の味を官能検査で判定し、この結果がTBA値とよく相関することを報告している。したがって、鶏脂の加熱調理にこれらの香辛料を加えることは、油脂の酸化を抑制して、おいしくするために意義があるといえる。

2. 鶏脂の保存に伴う油脂の特性値の変化

1. で用いた98℃—3時間加熱の対照と各香辛料添加試

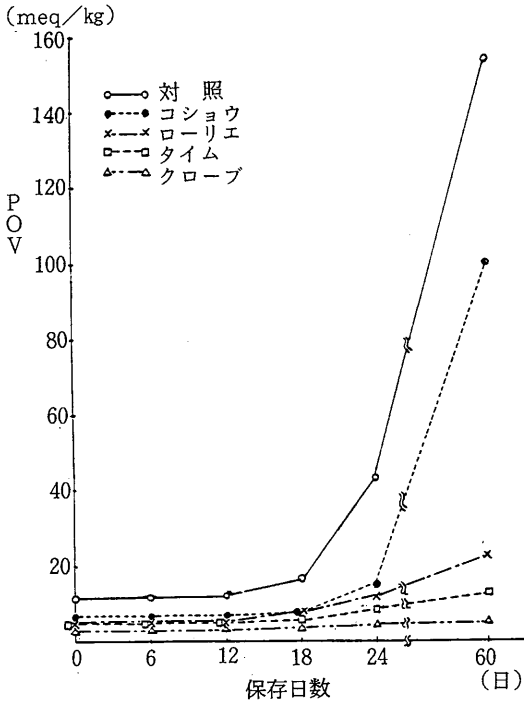


図3 保存(30℃)に伴うPOVの変化

料を30℃に保って経日的にPOVの変化をみたものが図3である。

図3より、保存によるPOVの変化は、対照は、保存日数が18日を過ぎる頃から急速に上昇するのに対して、クローブ、タイム、ローリエを添加したものは、保存60日でも低い値を保持している。一方、コショウを添加したものは、保存24日以降、急速に高い値となり、他の香辛料のような抗酸化性は認められなくなる。一般に油脂を空気のある状態で保存すると、はじめは誘導期に当り変化がみられないが、この誘導期を過ぎると急速に酸化が進むことが知られている。本実験に用いた対照では、誘導期は12日位であるが、クローブ、タイム、ローリエを添加したものは、やや長くなり、しかもその後の変化が緩慢であることから、これらの香辛料は、長期保存用食品の抗酸化剤としても有効であるといえる。

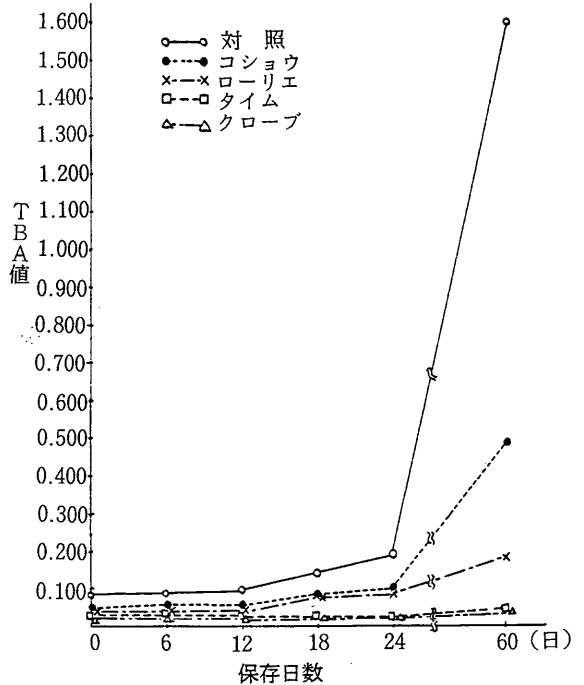


図4 保存(30℃)に伴うTBA値の変化

次に、同一試料についてTBA値の変化をみたものを図4に示した。

図4より、保存に伴うTBA値の変化も、POVの場合とほぼ同じ結果で、特に、クローブ、タイムは、その効果が顕著である。

油脂の酸化には、多くの因子が関与するが特に温度の影響は大きく、調理上も問題にすべきことである。そこ

表1 10℃-60日保存における油脂の特性値 ()は保存前の特性値

項目	試料	対 照	ローリエ	クローブ	タイム	コショウ
P O V (meq/kg)		14.35 (12.00)	7.12 (6.40)	4.00 (3.40)	5.05 (4.20)	7.00 (6.35)
T B A 値		0.101 (0.087)	0.063 (0.040)	0.027 (0.024)	0.025 (0.026)	0.054 (0.050)

で次に、1.で用いた98℃-3時間加熱の各試料を10℃で60日間保った場合の油脂の各特性値を表1に示した。

表1より、10℃に保存した場合は、POV、TBA値ともに保存前とほとんど変わらず、調理済み油脂食品を冷蔵することの効果を確認できた。

3. 鶏脂の脂肪酸組成

油脂の酸化速度は、脂肪酸組成によって異なることが知られている。Stirton⁹⁾は、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸メチルの100℃における酸化率は、1:11:114:179で、リノール酸、リノレン酸がオレイン酸より非常に酸化されやすいと述べている。一般に不飽和度の高い脂肪酸ほど早く酸化する¹⁰⁾。そこで本

実験に用いた鶏脂の脂肪酸組成をみるとともに、酸化によって脂肪酸組成に差が生ずるとも考えられるので、30℃-24日保存の対照のガスクロマトグラムを図5にガスクロマトグラムより算出した対照とクローブ添加鶏脂の各脂肪酸組成を表2に示した。

図5、表2より、鶏脂の脂肪酸組成は、油脂の酸化によってほとんど変化することがなく、その主なものは、二重結合を1個もつオレイン酸で、酸化されやすいリノール酸も他の動物脂よりは多いことがわかる。したがって、鶏肉、鶏骨を用いた長時間加熱調理では、特にクローブ、タイムのような抗酸化性の強い香辛料を添加して油脂の変敗を抑制するとよい。

表2 保存鶏脂の脂肪酸組成 (%)

脂肪酸組成 試料	ミリスチン酸 C ₁₄ H ₂₈ O ₂	パルミチン酸 C ₁₆ H ₃₂ O ₂	パルミトレイン酸 C ₁₈ H ₃₀ O ₂	ステアリン酸 C ₁₈ H ₃₆ O ₂	オレイン酸 C ₁₈ H ₃₄ O ₂	リノール酸 C ₁₈ H ₃₂ O ₂	リノレン酸 C ₁₈ H ₃₀ O ₂	アラキドン酸 C ₂₀ H ₃₂ O ₂
対 照	0.67	24.70	7.43	5.45	43.28	14.72	1.40	0.15
クローブ添加	0.59	22.15	7.31	5.45	43.75	15.54	1.34	0.14

IV 要 約

鶏脂に対する香辛料の抗酸化性について検討した結果を要約すると次のようになる。

1. 鶏脂に水を加えて長時間加熱すると、POV、TBA値ともに経時的に上昇するが、クローブ、タイムを添加した場合は、特にTBA値が変化せず、強い抗酸化性を示す。また、ローリエ、コショウにも抗酸化性が認められた。

2. 鶏脂を30℃で保存すると、クローブ、タイム、ローリエは、対照より誘導期が長く、その後の変化も緩慢で、抗酸化性が認められた。一方、コショウを添加したものはその効果が認められない。

3. 鶏脂を10℃で60日間保存した場合は、対照、香辛料添加のいずれの油脂もほとんど変化しない。

4. 鶏脂の脂肪酸組成は、オレイン酸、リノール酸の

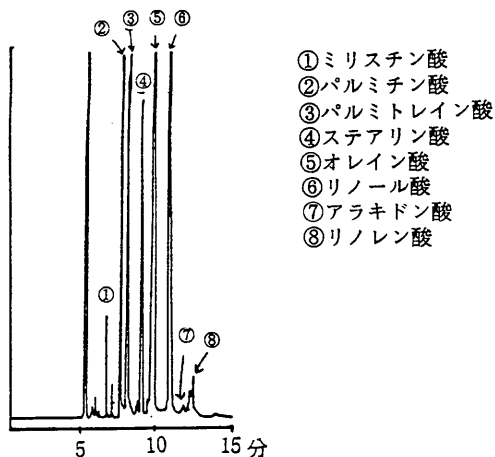


図5 鶏脂のガスクロマトグラム

ような不飽和脂肪酸が多いが、油脂の酸化によってその割合は、ほとんど変化しない。

引用文献

- 1) 河村フジ子, 河村としみ, 加藤和子, 松本睦子, 小林彰夫: 家政誌, **34**, 387 (1983)
- 2) 河村フジ子, 加藤和子, 松本睦子, 河村としみ, 小林彰夫: 家政誌, **35**, 7 (1984)
- 3) 河村フジ子, 畑中としみ, 松本睦子, 加藤和子, 小林彰夫: 家政誌, **35**, 681 (1984)
- 4) 松本睦子, 河村フジ子: 東京家政大学研究紀要, **24**, 145 (1984)

- 5) 平原文子, 高居百合子, 岩尾裕之: 栄養誌, **32**, 1 (1974)
- 6) 斉藤浩, 木村雄吉, 坂本知紀: 栄養と食糧, **29**, 404 (1976)
- 7) 山西貞編著: 食品学実験, 109, 産業図書, 東京 (1969)
- 8) 吉松藤子, 新垣昌子, 倉賀野歌子: 家政誌, **13**, 245 (1962)
- 9) A. J. stirton et al: Oil and Soap **22**, 81 (1945)
- 10) 調理科学研究会編: 調理科学, 500 光生館, 東京 (1984)