

マヨネーズの品質におよぼす鉄の影響について

河村 フ ジ 子

Effects of Iron on the Quality of Mayonnaise

Fujiko KAWAMURA

〔内容抄録〕

マヨネーズの品質におよぼす鉄の影響について

マヨネーズを手作りをする際、調理器具より混入または溶出する鉄が製品の色、味、テクスチャー、酸化度におよぼす影響を検討し次の結果を得た。

1) 一般の調理には十分使用できる腐食泡立器やほうろろボールでマヨネーズを作ると0.4~0.8 mgの鉄(ほとんど Fe^{2+})が調製過程で混入または溶出し、対照との色差、粘度、POV、TBA値を高くする。

2) マヨネーズに添加された2価、3価の鉄塩は粘度に影響をおよぼし、油を劣化させるが、冷蔵すれば或程度劣化を抑制させ得る。製品を容器に充たし密封して保存しても、表面は中間部よりかなり劣化しやすい。

3) 官能検査によると、0.4~0.8mg%の鉄がマヨネーズに移行しても、色以外は有意差は認められなかった。

I 結 言

マヨネーズに関する研究は、油の濃度や食酢添加の影響および卵黄、からし等の乳化剤の影響等製造技術や材料配合と製品の乳化状態、粘性等に関するもの^{1)~4)}が多い。

一方、日常の調理では、マヨネーズは市販品を用いることが多いので、市販品の選別法、保存法、利用法が問題になるが、他方では大量にマヨネーズを用いる場合やその調理に合う味およびテクスチャーをだしたい場合には、マヨネーズを手作りをすることがある。ところがこの際、調理過程において金属が混入したと思われる場合があるので、マヨネーズの色、味、テクスチャー、酸化度におよぼす鉄の影響について検討を加えたので報告する。

II 実 験 方 法

1. 試 料 調 製

マヨネーズの材料配合は、調理書や後藤等の報告⁵⁾を参考にして予備実験を行い、表1のようにした。なお副材料特に香辛料等抗酸化性を示すもの⁶⁾の添加をさけて調製した。

卵黄は市販の新鮮卵より分取し、数个を均質化し、秤量して用い、食塩は市販精製塩を、食酢はミツカン醸造酢を、油は日清サラダ油(酸価0.08、過酸化物質0.10、TBA値0.03、鉄含

表1 マヨネーズの材料配合

材 料	分 量 (g)
卵 黄	15
食 塩	2
食 酢	15
油	118

量0.05mg%)を用いた。

使用したほうろろ製ボールは、数年間使用してきたもので、金属面が泡立器等による衝撃で線状に細かく露出しているが、一般の調理には十分使用できるものであり、泡立器は、ステンレス製で、金属光沢のある比較的新しいものと、外観がやや黒ずんでいるが一般の調理には使用している古いものを用いた。なお対照試料調製用として、硬質ガラス製ボールと木杓子を用いた。

調製方法は、はじめにボールに卵黄と食塩を加えて攪拌し、次いで $\frac{1}{3}$ 量の食酢を加えて攪拌してから漸次油と残りの食酢を加えたが、加え方による試料差特にエマルジョン中の油滴の粒径と空気含量をできるだけ一定にするために、攪拌速度、加える油量と速度、食酢添加の時期を一定にして調製し、全材料を加えた時点で、さらに100回攪拌して顕微鏡観察によりO/W型のエマルジョンであることおよび油滴の粒径が等しいことを確認して試料とした。

酢水中に溶出または混入してくる鉄量を定量したものは、ボールに10%の酢水を入れて、各泡立器または木杓子で一定速度で5分間攪拌して試料とした。

2. 鉄の定量

マヨネーズは、5gをるつぼに秤取して、バーナーで予備加熱を行った後 $550^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$ で灰化し、塩酸で溶解後、クエン酸ソーダでpHを3.5に調整して、2.5%塩酸ヒドロキシルアミン溶液1mlを加えてよく混合して15分放置後0.25%オルトフェナントロリン溶液2mlを加えて蒸留水で25mlにメスアップし、 20°C で1時間放置後、510m μ における吸光度を測定し、検量線より算出した。酢水中に溶出または混入してくる鉄の中、2価の鉄量は、試料10ml(pH約3.5)に直ちにオルトフェナントロリン溶液を加えて発色させて求め、3価の鉄量は、試料10mlに還元剤を加えてから発色させて全鉄量を求めて、2価の鉄量との差より求めた。

3. 色の測定

日本電色工業のカラースタジオCS-K5型を用いて、UCS系-L, a, b値で表面色を測定し、対照との色差 ΔE を $\sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$ により算出した。

4. 粘度の測定

マヨネーズは非ニュートン粘性で、チクソトロピー性を有するので、東京計器製造所製のC形粘度計を用いて、no4ローターで20rpm、 30°C でローター回転開始後2分の値をよみこれを見かけの粘度として示した。なお、予備実験として、ローター回転開始後、15秒毎に見かけの粘度を測定したが、90秒以後はほぼ値が平衡状態となるので、2分後の値をとることにした。また、保存用容器から試料を測定用容器に移した場合や測定前に均質化するために攪拌した場合は、みかけの粘度は高くなる場合が多いが再現性に乏しい。従って、試料は、50mlのビーカーに50gずつ空間のないように入れ表面を平にしてラップで封じて保存し、このまま測定した。

5. 過酸化物質の測定

保存中の試料については、部分差がでるため、あらかじめ試料1gを精秤して小型ペトリ皿に入れてラップで封じ、常法により測定した。

6. TBA値の測定

上記の場合と同様に、試料0.5gを精秤してペトリ皿にとり一定期間保存後、常法によりTBA試薬で発色させたがこの場合加熱時間は1時間とした。

7. 官能検査

本学調理研究員および卒論研究生をパネルとして、二点識別試験法により行った。

Ⅲ 実験結果と考察

1. 器具よりマヨネーズ中に移行した鉄量とマヨネーズの諸特性

ガラスボールと木杓子(対照), ガラスボールと金属光沢のある比較的新しい泡立器(以下単に泡立器と記す), ガラスボールにやや黒ずんでいて腐食していると思われる泡立器(以下腐食泡立器と記す), ほうろうが細かい線状に傷ついているボール(以下単に, ほうろうボールと記す)に泡立器という組合せでマヨネーズを調製し, 含有鉄量と70時間30°Cで保存した場合の諸特性を表1に示した。

表2 マヨネーズの鉄含量と諸特性

器具 鉄量と特性	ガラスボール 木 杓子	ガラスボール 泡 立器	ガラスボール 腐食泡立器	ほうろうボール 泡 立器
鉄含量 (mg%)	0.40	0.53	1.16	0.81
表面色 L	79.8	79.4	79.6	76.3
a	-3.4	-3.4	-3.2	-4.1
b	24.0	22.2	20.6	19.5
※色 差 (ΔE)	0	1.9	3.4	5.8
粘 度 (cP)	0.8×10^4	1.0×10^4	1.4×10^4	1.2×10^4
POV(meq/kg)	6.4	7.1	10.6	7.9
T B A 値	0.284	0.298	0.450	0.307

※ガラスボールと木杓子(対照)との色差

表2より, マヨネーズ調製中に, 泡立器から0.13mg%, 腐食泡立器から0.76mg%, ほうろうボールから0.41mg%の鉄が溶出また混入したことになる。その結果, 彩度(a)がグリーン系の方に傾き, 色相(b)が小さくなり黄色が減少してくる。また, ほうろうボールの場合は, さらに明度(L)が小さくなる。次に各試料と対照との色差をみると, 泡立器の場合は感知できる程度に, 腐食泡立器の場合やほうろうボールの場合は, 目立つ程度の差異があることがわかる。

試料中の鉄の影響を明確に捉えるために, 各試料を30°Cの定温器内に70時間入れて粘度, 過酸化価(POV), TBA値を測定したところ, 粘度は鉄が混入したものは高くなり, POV, TBA値も各々対照よりは値が大きく, 油が劣化していることがわかった。油中に共存する金属が, 油の自動酸化を促進させることは, 古くから知られており, その金属の果たす役割は, ラジカルを発生させてヒドロパーオキシドの生成に導く場合と, ヒドロパーオキシドを分解してラジカルを生成し, 連鎖反応に寄与する場合が推定されており⁷⁾その結果油中にヒドロパーオキシドや分解物であるアルデヒド類や重合物が増加するためPOVやTBA値が高くなると考えられる。次に試料中の鉄の形態と各器具より溶出または混入してくる鉄量を確認するために, マヨネーズの調製時と同じ器具の組合せで酢水中の鉄量を定量し, 表3に示した。

表3より, 腐食泡立器からは多量の鉄が酢水中に移行するが, 泡立器, ほうろうボールからは, マヨネーズ中の鉄含量に比べると少量の鉄しか溶出または混入してこない。これは, 粘性のない液

表3 酢水中の鉄量

器具	ガラスボール 木杓子	ガラスボール 泡立器	ガラスボール 腐食泡立器	ほうろうボール 泡立器
鉄量				
全量 (mg%)	0.023	0.048	1.440	0.211
Fe ²⁺ (mg%)	0.021	0.045	1.431	0.201
Fe ³⁺ (mg%)	0.002	0.003	0.009	0.010

※ボールに10%酢水を100ml入れ、5分間攪拌した。

体を攪拌したために起る差ではないかと考えられる。いずれの場合も90%以上は2価の鉄であることがわかったが、これは当然マヨネーズの保存中に変化すると思われるので、液体とエマルジョンではかなり酸化の程度も異なるが、参考として調製後の酢水を冷暗所に密封しておき、経過日数に伴う鉄の形態の変化をみて図1に示した。

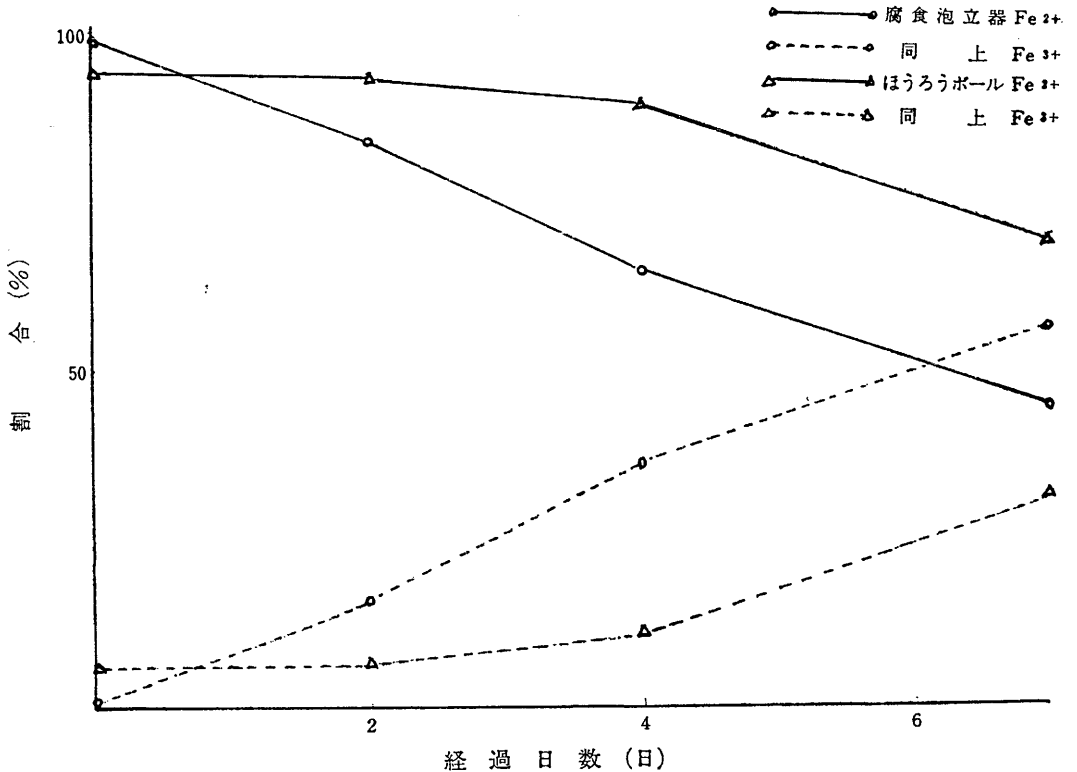


図1 経過日数に伴う酢水中の鉄の変化

図1より、いずれの場合にも経過日数に伴って2価の鉄が減少し、3価の鉄が増加するがこの傾向は腐食泡立器の場合が顕著である。以上のことから金属製器具で手作りしたマヨネーズ中には、保存日数、温度、容器等の諸条件で異なるが、2価と3価の鉄が混在していると思われる。

2. マヨネーズに鉄塩を添加した場合の特性の変化

手作りマヨネーズの場合、調製方法を統一してもなお油の粒径や空気含量等に試料差があると考えられるので、同一試料に塩化第一鉄および塩化第二鉄を、実際に金属器具より移行する鉄量に合わせて、鉄量として0.5mg%、1mg%ずつ加えたものと、さらに鉄の影響を確認するため5mg%ずつ加えたものを30°Cに保存して、経過日数に伴う粘度、POV、TBA値の変化を図2～図4に示した。なお表面色については、試料間および経過日数に伴う変化が認められなかったので省略した。また鉄塩溶液と同量の水を加えたものを対照とした。

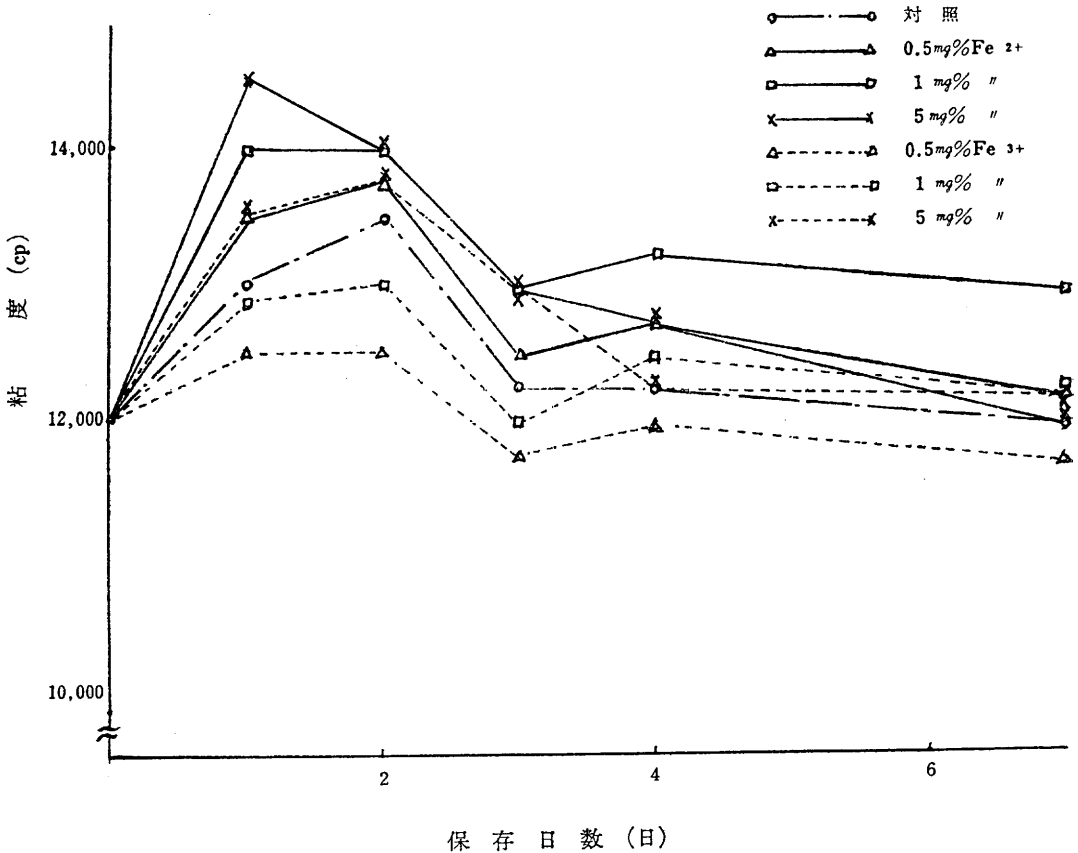


図2 鉄塩添加マヨネーズの粘度の変化

図2より、マヨネーズに微量の2価の鉄が加わると粘度が高くなるが3価の鉄は逆に粘度を低下させる。この際、保存1～2日で粘度が最高になり3日目に一時低下しその後やや上昇後漸次再び低下しはじめる。これは油の粒径または油の変化によるものと推定される。2価、3価共に添加量が多くなると、保存の初期において粘度が増加するが、次第に減少し、いわゆる分離しやすくなる。なお試料を攪拌後に粘度を測定すると、3価の鉄の場合も対照より粘度は高くなる。

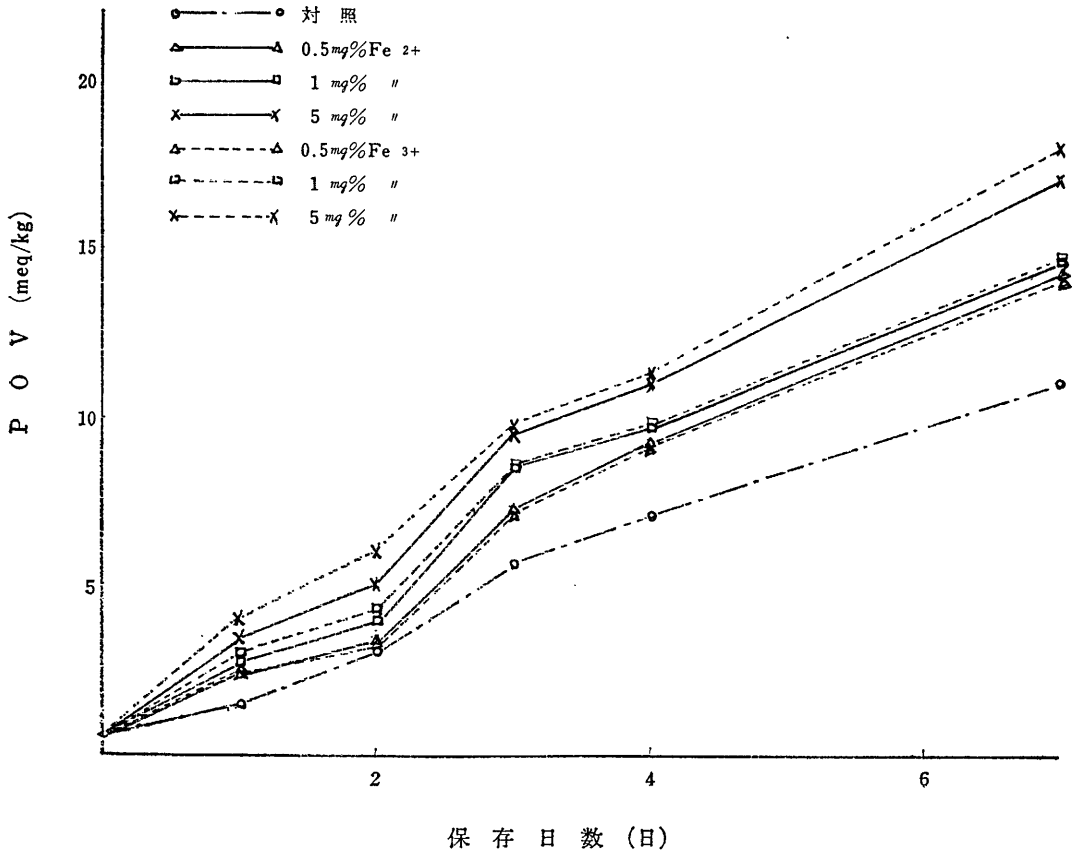


図3 鉄塩添加マヨネーズのPOVの変化

図3より、マヨネーズに鉄が加わると、経過日数に伴って過酸化価が高くなるが、2価、3価の鉄の間にはほとんど差は認められない。

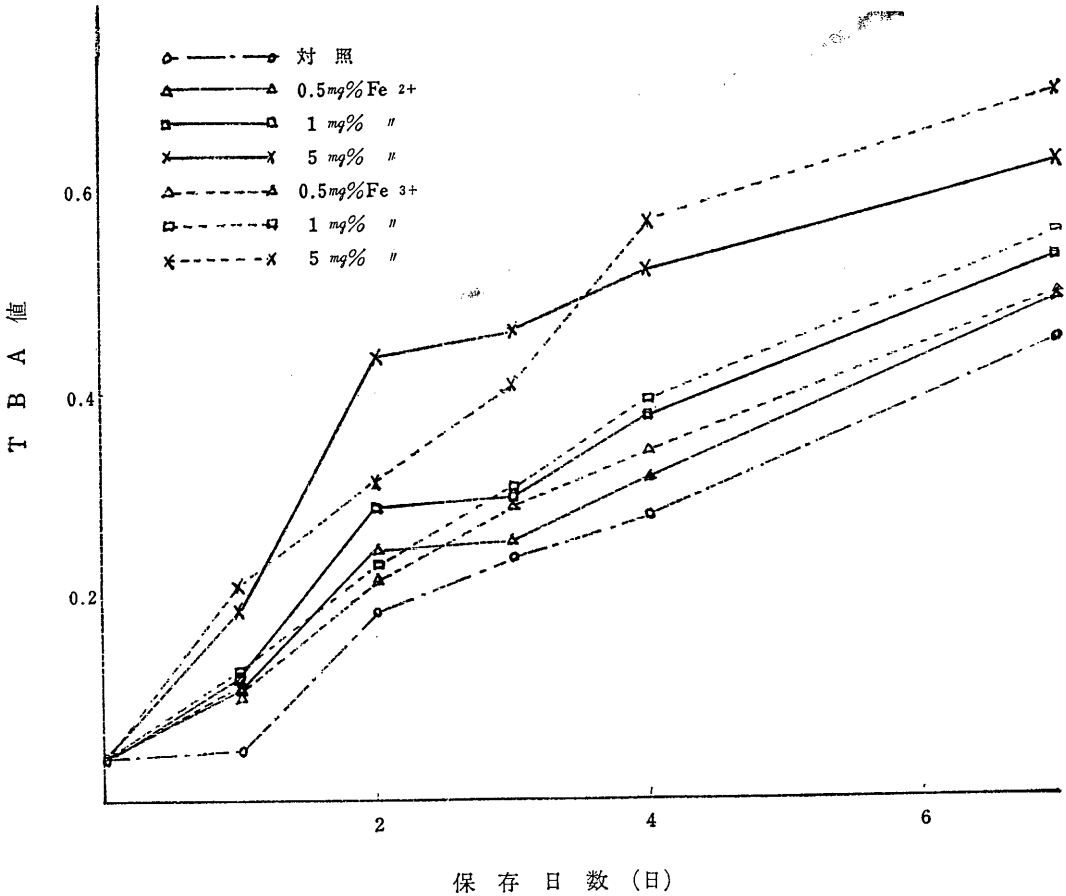


図4 鉄塩添加マヨネーズのTBA値の変化

図4より、マヨネーズに鉄が加わると、経過日数に伴ってTBA値が高くなるが、2価の鉄の場合は保存の初期に急速に変化するが、3価の鉄の場合は、期間中漸次変化し、後半では2価の鉄より値が高くなることからわかる。

以上、過酸化価、TBA値の変化より、マヨネーズ中に溶出または混入した鉄は、2価、3価共に油の劣化を促進させるといえる。これは、主として分散媒中に分散していると考えられる鉄イオンが油の劣化に関与する反応系を吸着して、触媒として作用し、過氧化物およびその分解物や重合生成物の生成を促進するためと考える。従って一般によく知られているクエン酸のような金属キレート剤を加えると、触媒活性に変化をもたらすものと思われるがこの点に関しては、今後さらに研究を進めてゆきたい。

3. 鉄塩添加マヨネーズの保存法による劣化の差異について

以上の実験結果は、短期間で鉄の影響を捉えるために、30°Cで保存し、且、試料の部分差を少なくするようはじめに特性測定用試料を秤取したので、空気接触割合が大きく、実際に家庭で調製したマヨネーズをまとめて器に入れ、冷蔵する場合より変質しやすいと思われる。そこで、塩化第二鉄を鉄量とし 5mg%加えたものを秤取して、4日間5°Cと30°Cで保存したものと、50mgのビーカ

に50g入れてラップで封じて30°Cで保存した試料の表面と中間部について、各々過酸化価値とTBA値を測定して対照と共に表4に示した。

表4 保存温度と部分差による特性の比較

試料 特性	対 照		鉄 添 加		対 照 (30°C)		鉄添加 (30°C)	
	5°C	30°C	5°C	30°C	表面	中間	表面	中間
POV (meq/kg)	0.5	7.1	1.0	10.5	8.0	7.1	10.5	9.0
T B A 値	0.114	0.287	0.127	0.563	0.292	0.253	0.649	0.375

表4より、油の劣化におよぼす保存温度の影響は極めて大きく、5mg%の鉄が加わった場合でも冷蔵したものは、或程度鮮度を保ち得ることがわかった。また試料の表面にほとんど空間がないように充たして、さらにラップで封じた場合でも、表面と中間では各値に差がみられたことから、調製後のマヨネーズを大きい容器に入れ、空間を作り且、空気接触面積を広くすれば、劣化はかななり進行すると考えられる。その点、調製後速やかに、びん等に充填して、蓋をして冷蔵することは長く鮮度を保持するのに有効である。

4. 金属器具で調製したマヨネーズの官能検査

表2より、調製中にかなり鉄が試料中に移行しているガラスボールと腐食泡立器、ほうろうボールと泡立器の各組合せでマヨネーズを調製し、直ちに官能検査を行なった結果を表5に示した。

なお、設問は、色、味(酸味以外)、においについて、対照との差があるか否かとし、差があると答えた場合は、具体的に記入させるようにした。

表5 マヨネーズの官能検査

(パネル数は16名 表中の数字は人数)

試料 対照と比べて	ガラスボールと腐食泡立器で調製したもの	ほうろうボールと泡立器で調製したもの	左の試料と対照試料を同量ずつ混合したもの
色に差がある	* 13	*** 16	9
味に差がある	3	1	0
においに差がある	6	2	9

*** 危険率0.1%で有意 * 危険率5%で有意

表5より、腐食泡立器や線状に金属面が露出しているほうろうボールで作ったマヨネーズは、色について有意差がみられ、対照より黒っぽいと答えた者が多かった。ほうろうボールで作ったものと対照とを同量ずつ混合した場合、つまり器具から移行する鉄量が0.2mg%以下であれば、色について有意差は認められなくなる。味、においについては、いずれも対照との間に有意差は認められない。しかし、長期間保存した場合には、酸敗臭等による味覚への変化がでてくるものと思われる。

IV 要 約

- 1) やや腐食した泡立器や線状に金属面が露出しているほうろうボールでマヨネーズを作ると、

0.4~0.8mg%の鉄が溶出または混入してくる。これらの鉄は調製直後は2価の鉄であるが徐々に3価の鉄に移行する。

2) 器具よりマヨネーズに移行した鉄は、対照との色差を大きくし、粘度、過酸化値、TBA値を高くする。

3) マヨネーズに添加された2価、3価の各鉄塩は、粘度に影響をおよぼし、油を劣化させる。

4) 鉄添加マヨネーズでも、冷蔵すれば、或程度劣化を抑制することができる。

5) マヨネーズを容器に充たし、密封して保存しても、表面は中間部よりかなり劣化しやすい。

6) 器具より鉄が0.4~0.8mg%マヨネーズ中に移行すると、官能検査で色には有意差が認められるが、味やにおいには有意差は認められない。

終わりに、本研究をすすめるに当って、主として実験を担当して頂いた関谷邦子さんと近藤裕子さんに感謝の意を表します。

なお、本研究は、昭和50年度科学研究費補助金（一般研究）により行なったものであります。

引用文献

- 1) 金谷昭子，石原敏子：農化 36, 11 (1962)
- 2) 金谷昭子，石原敏子：農化 37, 6 (1963)
- 3) 戸井文一，太田静行，鈴木輝子：家政誌 13, 1 (1962)
- 4) 太田静行，高山昭子：家政誌 14, 3 (1963)
- 5) 後藤たへ，松本弘子，玉木コウ子，板沢由美子：宮城学院女子大学生生活科学研究所研究報告 6 (1972)
- 6) 小柳達男：調理化学 共立出版 p. 56 (1973)
- 7) 宮川高明：油化学 14, 12 (1965)