

魚肉ソーセージの脂質酸化に及ぼすキレート剤および抗酸化剤の影響

誌名	日本水産學會誌
ISSN	00215392
著者	里見, 弘治 佐々木, 明男 横山, 理雄
巻/号	54巻1号
掲載ページ	p. 107-112
発行年月	1988年1月

魚肉ソーセージの脂質酸化に及ぼすキレート剤および抗酸化剤の影響^{*1}

里見弘治, 佐々木明男, 横山理雄

(1987年8月21日受理)

Effect of Chelating Agents and Antioxidants on the Lipid Oxidation in Fish Sausage

Koji Satomi,^{*2} Akio Sasaki,^{*2} and Michio Yokoyama^{*2}

Sodium polyphosphate, EDTA-2Na, BHT and sodium ascorbate were evaluated for their antioxidative activity in fish sausage with and without addition of sodium nitrite. Sausages were stored at 37°C in darkness and the surface portion of the sausages were used for analysis. Sodium polyphosphate and EDTA-2Na suppressed increase in TBA value to some degree, but did not inhibit development of oxidized odor. BHT suppressed more effectively increase in TBA value than the chelating agents, but did not inhibit the development of oxidized odor. These results suggest that oxidation products that cannot be estimated by TBA value, also participate in the off-flavor of the sausage. Sodium ascorbate inhibited both the increase in TBA value and the development of oxidized odor. Among the four additives examined, sodium ascorbate was most effective, especially when sodium nitrite coexisted. The experimental findings that the addition of sodium ascorbate favored the formation of nitrosopigment in the sausage during cooking process and that there was a higher correlation between nitrosopigment content and flavor score of the sausage, indicating the important role of nitrosopigment in the inhibition of oxidative deterioration of the flavor of the sausage.

原料肉にヘム蛋白が含まれる場合は魚肉ソーセージにおいても脂質の酸化が促進され、それに伴ってフレーバーの劣化が生ずること、亜硝酸塩はヘム蛋白と結合してニトロソ色素となりこのものは抗酸化的に作用するが保存中にしだいに分解され、それに伴って再び酸化が進むこと、フレーバーの劣化とニトロソ色素の量との間には明確な相関が認められることなどについては既に報告した。^{1,2)}

本報ではキレート剤と抗酸化剤の魚肉ソーセージに含まれる脂質の酸化防止効果ならびにそれら薬剤のニトロソ色素に対する影響等について検討したので、その結果を報告する。

実験方法

試料の配合と製造 供試魚肉ソーセージは Table 1 に示した基本配合で、前報¹⁾と同様にして製造した。キレート剤および抗酸化剤の効果に関しては、Table 2 に示したように、亜硝酸塩添加(塩漬)区と無添加区に分け

て試験した。なお、試料は 37°C 暗所に保存して試験した。

脂質酸化度の測定 前報¹⁾と同様、TBA-水蒸気蒸留法によった。測定は表層部分(表面から約 2 mm 以内)について行った。

ニトロソ色素(nitrosopigment)の測定 表層部分について Hornsey の方法³⁾に準じて行った。すなわち、試料 10 g をアセトン 40 ml、水 3 ml と共にホモジナイズ、抽出し、濾過後 530 nm での吸光度を測定した。

Table 1. Recipe of fish sausage

Black marlin	45
Whale meat	30
Water	15
Starch	10
Cane sugar	3
Common salt	2.5

Fat and moisture contents of the sausage were 0.5% and 70.4%, respectively.

*1 魚肉ソーセージの脂質酸化と酸化防止—III (Lipid Oxidation in Fish Sausage and Its Inhibition—III) 本研究の概要は 1982 年 4 月、日本水産学会春季大会において発表した。

*2 呉羽化学工業株式会社食品研究所 (Lab. Food Sci. and Technol., KUREHA Chem. Ind. Co. Ltd., 3-26-2, Hyakunincho, Shinjuku, Tokyo 160, Japan).

Table 2. Design of the experiments

Group	Number	Sodium nitrite	Chelating agent and antioxidant
A	1	0 (%)	Not added
	2	0	0.3% Sodium polyphosphate
	3	0	0.02% EDTA-2Na
	4	0	0.02% BHT
	5	0	0.2% Sodium ascorbate
B	1	0.015 (%)	Not added
	2	0.015	0.3% Sodium polyphosphate
	3	0.015	0.02% EDTA-2Na
	4	0.015	0.02% BHT
	5	0.015	0.2% Sodium ascorbate

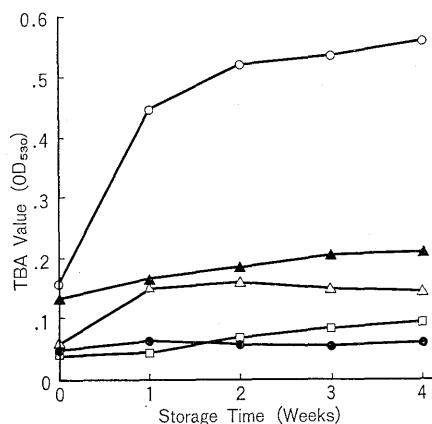


Fig. 1. Effect of antioxidants and chelating agents on the TBA value of the fish sausage (group A) during storage at 37°C. Symbols are: A-1 (○), A-2 (▲), A-3 (△), A-4 (□), and A-5 (●) (See Table 1 for the experimental numbers).

フレーバーの官能検査 前報²⁾と同様にして行った。

結 果

TBA 値の変化 Fig. 1 に亜硝酸塩無添加区におけるソーセージ保蔵中の TBA 値の変化を示した。

対照においては加熱直後でも TBA 値はかなり高い値を示しており、ソーセージの加熱殺菌中においても脂質の酸化が生じている。貯蔵 1 週間で急増し、その後も増加傾向にある。ポリリン酸を添加したのも加熱殺菌中の酸化が認められた。貯蔵中も漸増する。EDTA を添加したものは加熱中の変化は小さいが、貯蔵 1 週間でもかなり増加する。その後はほとんど変化しない。抗酸化剤に分類される BHT とアスコルビン酸をそれぞれ添加したのものにおいては TBA 値の変化は小さく、特にアスコルビン酸添加の試料では 4 週間の貯蔵中ほとんど変化がみられなかった。

亜硝酸塩添加区の TBA 値の変化は Fig. 2 に示した。いずれの試料においても製造直後の TBA 値は低く、加

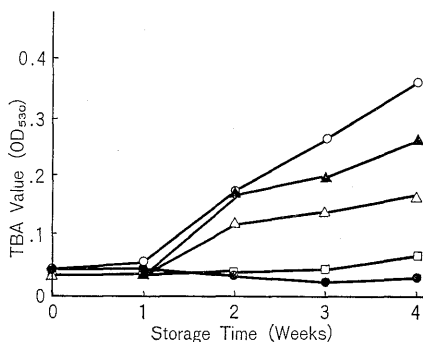


Fig. 2. Effect of antioxidants and chelating agents on the TBA value of the fish sausage (group B) during storage at 37°C. Symbols are: B-1 (○), B-2 (▲), B-3 (△), B-4 (□), and B-5 (●) (See Table 1 for the experimental numbers).

熱殺菌中の酸化は抑えられている。また貯蔵 1 週間後においても、全試料とも TBA 値の増加はなく、亜硝酸塩の添加に基づく酸化防止効果が明らかである。貯蔵 2 週間以降は、対照、ポリリン酸および EDTA を添加したものでは、TBA 値はかなりの増加を示した。増加の程度は対照が最も大きく、次いでポリリン酸添加、EDTA 添加の順であった。BHT を添加したものでは 4 週間後にわずかに増加したが、アスコルビン酸を添加したものは全く変化しなかった。

以上の結果から、TBA 値のみを酸化の指標としてみた場合、BHT、アスコルビン酸は優れた抗酸化効果を示すが、ポリリン酸、EDTA などのキレート剤の効果はそれほど顕著でないことが明らかとなった。

フレーバーの変化 Fig. 3 に亜硝酸塩無添加区におけるソーセージ貯蔵中のフレーバーの変化を、Fig. 4 には亜硝酸塩添加区のフレーバーの変化を示した。亜硝酸塩添加の有無は製造直後のフレーバーに大きく影響し、亜硝酸塩添加区ではいずれの試料もマグロ類を原料とするソーセージに特有の好ましい香りが感じられたのに対して、亜硝酸塩無添加区ではアスコルビン酸を添加したも

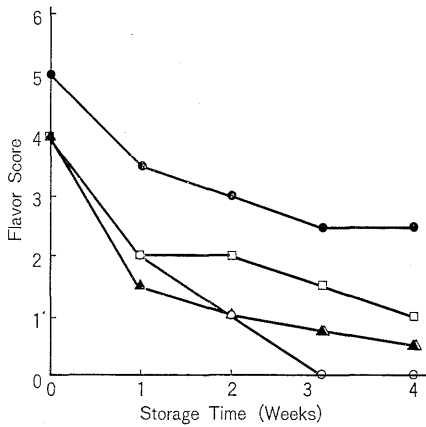


Fig. 3. Effect of antioxidants and chelating agents on the flavor score of the fish sausage (group A) during storage at 37°C. Symbols are the same as in Fig. 1.

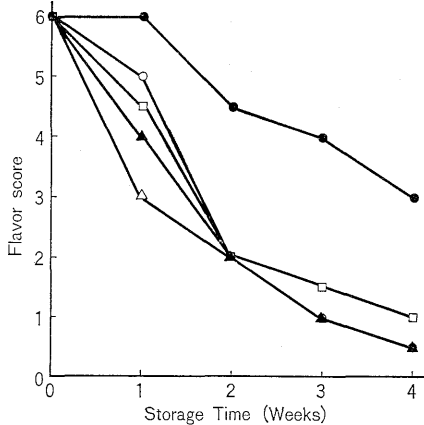


Fig. 4. Effect of antioxidants and chelating agents on the flavor score of the fish sausage (group B) during storage at 37°C. Symbols are the same as in Fig. 2.

の以外は、いずれの試料においてもこの好ましい香りが感じられなかった。

貯蔵中のフレーバー変化に関しては、亜硝酸塩無添加区では1週間後に、アスコルビン酸添加以外の試料は酸化臭が明らかに感じられた。アスコルビン酸添加試料においても2週間以降は酸化臭が発生した。しかし、4週間後も酸化臭はそれほど強いものではなかった。

亜硝酸塩添加区においては、1週間後ではEDTA添加試料に軽度酸化臭が感じられた以外、他の試料では酸化臭は生じなかった。2週間以後はアスコルビン酸添加試料以外はかなりの酸化臭が発生した。アスコルビン酸添加試料では4週間後に軽度の酸化臭が生じた。

ニトロソ色素量の変化 Fig. 5 に亜硝酸塩添加区にお

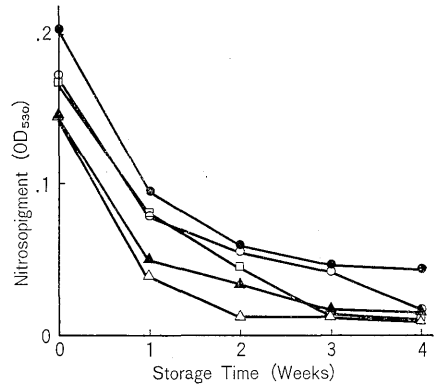


Fig. 5. Effect of antioxidants and chelating agents on the nitrosopigment of the fish sausage with added NaNO₂ during storage at 37°C. Symbols are the same as in Fig. 2.

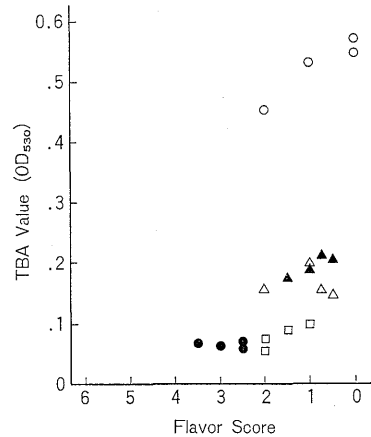


Fig. 6. Relation between the TBA value and the flavor score in the fish sausage without added NaNO₂ after storage at 37°C for one to four weeks. Symbols are the same as in Fig. 1.

けるニトロソ色素量の変化を示した。ニトロソ色素の量は製造直後から試料間に差が認められ、その量の多い順に添加した薬剤名で記すと、アスコルビン酸>対照≒BHT>EDTA≒ポリリン酸となった。これは肉眼による色の濃さの判定とも一致した。還元力を有するアスコルビン酸はニトロソ色素の生成を増加させるが、EDTAやポリリン酸はこれを妨げる結果となった。保蔵中のニトロソ色素の減少傾向は試料間において相対的に大差はないが、EDTA、BHT添加試料においてやや減少度合が大きかった。アスコルビン酸添加区では保蔵4週間後においても比較的良好にニトロソ色素を保持していた。

フレーバースコアとTBA値との相関性 Fig. 6, 7にそれぞれ亜硝酸塩を添加しない場合と添加した場合について、ソーセージ保蔵中のフレーバースコアとTBA値

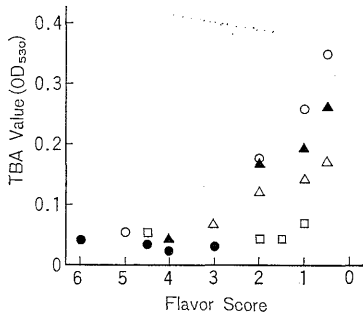


Fig. 7. Relation between the TBA value and the flavor score in the fish sausage with added NaNO_2 after storage at 37°C for one to four weeks. Symbols are the same as in Fig. 2.

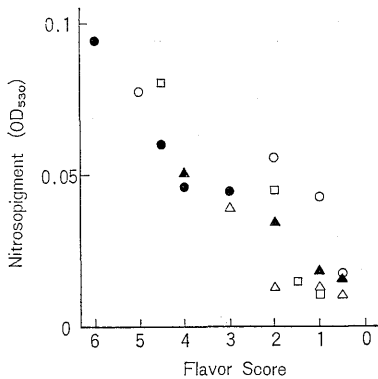


Fig. 8. Relation between the nitrosopigment and the flavor score in the fish sausage with added NaNO_2 after storage at 37°C for one to four weeks. Symbols are the same as in Fig. 2.

の相関性を示した。それぞれの場合について、保蔵 1~4 週の全試料をひとまとめにして相関係数を求めたところ、亜硝酸塩無添加区では $r=0.579$ (危険率 5% で有意) 亜硝酸塩添加区では $r=0.707$ (危険率 1% で有意) となり、全体としては亜硝酸塩を添加した場合の方が相関性は大きかった。しかしながら、個々の試料についてみた場合、特に BHT 添加試料に代表されるように、TBA 値が低く抑えられていてもかなりの程度の酸化臭が発生している例もあり、試料間でのばらつきが大きかった。

フレーバースコアとニトロソ色素量との相関性 Fig. 8 にソーセージ保蔵中のフレーバースコアとニトロソ色素量との相関性を示した。全試料をひとまとめにした場合の相関係数は $r=0.898$ (1% 有意) で、フレーバースコアは TBA 値との間よりも、ニトロソ色素量との間により高い相関性が存在することが明らかとなった。このことから、ニトロソ色素はフレーバーの劣化をもたらす魚肉ソーセージの脂質酸化を防止する上で重要な役割を果たしていると考えられ、筋肉色素タンパクを含むソーセー

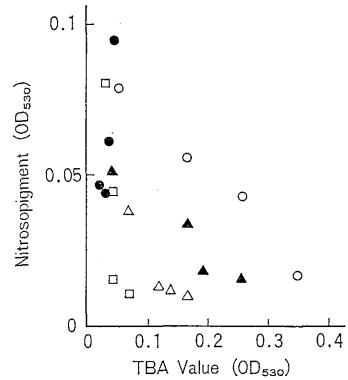


Fig. 9. Relation between the nitrosopigment and the TBA value in the fish sausage with added NaNO_2 after storage at 37°C for one to four weeks. Symbols are the same as in Fig. 2.

ジでは、亜硝酸塩と共にアスコルビン酸のようなニトロソ色素の形成を促進する物質を添加することにより、酸化的なフレーバーの劣化を有効に防止できる可能性が示唆された。

TBA 値とニトロソ色素量との相関性 Fig. 9 にソーセージ保蔵中の TBA 値とニトロソ色素量との相関性を示した。相関係数は $r=0.486$ (5% 有意) であった。

考 察

今回キレート剤や抗酸化剤による魚肉ソーセージの脂質酸化の防止を試みたが、その結果、キレート剤はある程度脂質の酸化を抑制するが顕著ではないこと、抗酸化剤のうち BHT は脂質酸化の程度を示す指標である TBA 値の増加をよく抑制するが酸化臭の発生は抑制し得ないこと、アスコルビン酸においては TBA 値の増加を完全に抑え、かつ酸化臭の発生もかなり防止し得ることなどが判明した。

BHT 添加試料で代表されるように、TBA 値の増加がごくわずかであるにもかかわらず、かなり強い酸化臭の発生が認められることから、TBA 値では捉えられない酸化生成物もオフフレーバーに関与していることが推察された。またアスコルビン酸を添加することにより加熱後ソーセージ中に生じるニトロソ色素量が増えること、貯蔵中のソーセージのニトロソ色素量とフレーバースコアとの間に高い相関がみられることから、ミオグロビンと NaNO_2 が反応して生ずるニトロソ色素がフレーバーの酸化的劣化の抑制に重要な役割を果たしていることが推察された。

キレート剤の食品脂質の酸化防止効果については多くの研究がなされている。EDTA に関しては、例えば Igene ら⁴⁾ は調理肉において 2% の添加で TBA 値の増加が抑制されることを報告している。Tay ら⁵⁾ の結果で

は、豚ひき肉を用いた実験で、2%の添加では同様にTBA値の増加を抑えたが、0.02~0.2%ではほとんど効果が認められず、ひき肉にFeCl₃を添加した系においては、0.02~2%添加では濃度が大きいほど効果が大きく、0.002%添加では逆に酸化を促進した。Leeら⁶⁾はリノール酸のエマルジョンと鶏肉組織のホモジネイトからなる系を用い、酸素吸収速度を酸化の指標としてEDTAの効果を調べたが、0.4%の添加では効果がなかったことを報告している。実験材料や酸化程度の測定方法の違いなど、条件が異なることもありEDTAの添加量と効果の関係については必ずしも明確ではないが、単独使用では例えば1~2%というかなりの量を使う必要があるように思われる。

本実験では、わが国におけるEDTAの食品添加物としての使用限度が、最高で清涼飲料水以外の缶、びん詰の食品に対して0.025%であることを考慮し、0.02%の添加とした。この量では、EDTAはTBA値の増加は幾分抑えたが、フレーバーの変化は対照と同じか、やや悪い結果となった。これにはフレーバーの劣化と相関の大きいニトロソ色素量も影響していると思われる。すなわち、EDTA添加試料では製造直後のニトロソ色素量が対照に比べて少なく、貯蔵2週間で表面部分は完全に退色した。

重合りん酸塩もキレート剤として分類されるものである。本実験ではポリリン酸ナトリウムを0.3%添加した。添加量は通常ソーセージの製造に使用される範囲である。このものはEDTAと似た挙動を示した。すなわち、TBA値は幾分抑えられたが、フレーバー劣化は大きく、製造直後のニトロソ色素量も少なく、ニトロソ色素の形成を妨げる方向に作用している点に注意する必要がある。重合りん酸塩の加熱塩漬肉色への影響に関しては新村ら⁷⁾も畜肉ハムでの試験結果を報告しているが、それによると重合りん酸塩の添加量に応じて発色率(ニトロソ色素の生成率)は直線的に低下する。そしてりん酸塩の添加によるpHの上昇が直接関与していると述べている。色差計による加熱塩漬肉色の測定結果でも、0.5%添加ではL, b値が著しく低下した。

BHTは水素供与体として機能する典型的な抗酸化剤のひとつであるが、魚油のような高度に不飽和な系においては、それほどの抗酸化効果を示さないともされている。⁸⁾ 本実験結果では、このものの添加により保蔵中のTBA値の増加はかなりの程度抑えられたが、フレーバーの劣化は進行した。また製造直後のニトロソ色素量は対照とほぼ同じであった。

アスコルビン酸は抗酸化的には酸素除去剤として考えられている。またソーセージ製造においては亜硝酸塩を還元し、ニトロソ色素の形成を促進させる目的で添加さ

れる。本実験結果から考えると、亜硝酸塩添加の有無にかかわらず、アスコルビン酸はソーセージ保蔵中のTBA値の増加を抑制し、フレーバーの劣化防止にもかなり有効に作用した。したがってアスコルビン酸の酸素除去剤としての効果が考えられる。しかしながら、亜硝酸塩添加区においては一層よくTBA値とフレーバー劣化を抑制したことから、亜硝酸塩を還元してニトロソ色素をより多く形成し、このニトロソ色素もまた抗酸化的に作用し、相乗的な効果を示したものと考えられる。このように今回の試験ではアスコルビン酸の酸化防止効果が顕著であったが、アスコルビン酸の効果に関しては、これまでの研究結果からも系や条件の相違により相当に変動することが知られている。Kanner and Mendel⁹⁾はリノール酸とカロチンからなるモデル系において、アスコルビン酸は金属イオン濃度などの影響によって抗酸化的にも、逆に酸化促進的にも作用することを報告している。Dengら¹⁰⁾も魚肉の冷蔵時の脂質酸化に及ぼすアスコルビン酸の影響について検討し、アスコルビン酸の濃度によって抗酸化的にも、酸化促進的にも作用すると報告している。アスコルビン酸の持つこのような相反する酸化様式(oxidant bimodality)は、Mahoney and Graf¹¹⁾によると、アスコルビン酸が例えば鉄イオンをFe³⁺からFe²⁺へ還元することにより酸化を促進するような条件が存在するからであるという。このようにアスコルビン酸の抗酸化作用に関しては、まだ十分に解明されていない部分もあり、今後さらに検討を要するものと考ええる。

本研究を行うにあたりご指導を賜った京都大学農学部千田 貢教授並びに志水 寛教授に深謝致します。

文 献

- 1) 里見弘治, 佐々木明男, 横山理雄: 日水誌, **47**, 599-603 (1981).
- 2) 里見弘治, 佐々木明男, 横山理雄: 日水誌, **47**, 1479-1483 (1981).
- 3) H. C. Hornsey: *J. Sci. Food Agric.*, **7**, 534-540 (1956).
- 4) J. O. Igene, J. A. King, A. M. Pearson, and J. I. Gray: *J. Agric. Food Chem.*, **27**, 838-842 (1979).
- 5) H. C. Tay, E. D. Aberle, and M. D. Judge: *J. Food Sci.*, **48**, 1328-1330 (1983).
- 6) Y. B. Lee, G. L. Hargus, J. A. Kirkpatrick, D. L. Berner, and R. H. Forsythe: *J. Food Sci.*, **40**, 964-967 (1975).
- 7) 新村 裕, 山田順一, 藤井静江, 春日谷郷子, 高坂和久: 日食工誌, **28**, 332-337 (1981).
- 8) B. N. Stuckey: in "Lipid and Their Oxidation" (ed. by H. W. Schultz), The AVI publish-

- ing Co. Inc., Westport, 1962, pp. 139-150.
- 9) J. Kanner, and H. Mendel: *J. Food Sci.*, **42**, 60-64 (1977).
- 10) J. C. Deng, M. Watson, R. P. Bates, and E. Schroeder: *J. Food Sci.*, **43**, 457-460 (1978).
- 11) J. R. Mahoney Jr., and E. Graf: *J. Food Sci.*, **51**, 1293-1296 (1986).