

## 報 文

鉄板焼き調理の油脂の変質に対するアミノ酸の影響  
Effects of Amino Acids on the Deterioration of Oil during Pan-Frying湯 木 悦 二  
(Etsuji Yuki\*)

Corn oil was emulsified with aqueous solution of fifteen different amino acids and glucose by the use of Tween 80 as a emulsifier. The oil was thermally oxidized under the simulated pan-frying conditions and the following results were obtained.

- 1) Amino acids such as phenylalanine, proline and tryptophan markedly inhibited the thermal oxidation of the oil in the presence of glucose. Lysine and histidine hydrochlorates, however, remarkably accelerated the thermal oxidation. Alginate and glycine did not show any effect.
- 2) The inhibitory effect of phenylalanine and proline against thermal oxidation of oil was apparently higher in the presence of glucose than in its absence, but this relation was reversed in the case of tryptophan.
- 3) When the oil was heated at 180°C for 5 min, tryptophan showed a remarkable inhibitory effect, but was not effective at 200°C for 3 min.

鉄板焼きあるいは炒め物調理において、食品材料が加熱されるにつれて水分が組織から遊離して油中に分散し、蒸発揮散する過程が考えられる。このとき、水に溶解している糖やアミノ酸が油脂の熱酸化的変質に対してどのような影響を与えるかということは興味のある問題である。

アミノ酸の抗酸化性については多くの研究が行われているが、アミノ酸の油脂に対する溶解度が小さいため、溶液系、エマルジョン系、非水系、乾燥系などの試験方法の違いによってかなり異なる結果が得られている。このことに関して、太田<sup>1)</sup>山口<sup>2)</sup>の総説がある。また、アミノ酸はトコフェロールなどのフェノール性抗酸化剤と相乗効果を有することがよく知られている<sup>3,4)</sup>。著者ら<sup>5)</sup>もアミノ酸およびそのエステルの抗酸化性について試験を行い次の結果を認めている。すなわちアミノ酸およびそのエステルは、非水系(AOM, 重量法)の試験において、単独ではほとんど抗酸化性を示さない。しか

し、トコフェロールと共存する場合には、アミノ酸ではメチオニン、フェニルアラニン、プロリン、トリプトファンなどが相乗効果を示し、アミノ酸エステルはほとんどのものが相乗効果を示した。特に、メチオニン、リジン、ヒスチジン、トリプトファンなどのエステルが強い相乗効果を示した。

次に、アミノ酸の抗酸化性に関連して重要なことは、糖とアミノ酸の間のアミノ・カルボニル反応によって生成するメラノイジンの抗酸化性である。このことについて、加藤<sup>6)</sup>、山口<sup>7)</sup>の総説がある。食品材料を加熱する場合には、含有される糖やアミノ酸によって常にこの反応が進行し油脂の酸化に影響を与えているものと考えられる。

このように、アミノ酸およびその誘導体の抗酸化性について多くの研究がなされているが、いずれも油脂の自動酸化条件で行われており、鉄板焼き調理のような過酷な熱酸化条件で行われた研究は認められない。

本研究では、コーン油を用い、鉄板焼き調理に類似の条件での熱酸化的変質に対する15種のアミノ酸の影響について試験した。

\* 山陽女子短期大学

## 実験方法

### 1. 供試試料

#### 1) 油脂

味の素(株)から提供されたコーンサラダ油で、その性状は前報<sup>8)</sup>のとおりである。総トコフェロール含量は84.3mg/100gであり、同族体の割合は、 $\alpha$ ; 18.0,  $\beta$ ; 0.4,  $\gamma$ ; 77.6,  $\delta$ ; 4.0%である。

#### 2) アミノ酸などの試料

アミノ酸は、アラニン(L-Ala)、アルギニン(L-Arg)、アスパラギン酸(L-Asp)、グリシン(L-Gly)、グルタミン酸(L-Glu)、ヒスチジン塩酸塩(L-His·HCl)、ロイシン(L-Leu)、リジン塩酸塩(L-Lys·HCl)、メチオニン(L-Met)、フェニルアラニン(L-Phe)、プロリン(L-Pro)、セリン(L-Ser)、トレオニン(L-Thr)、トリプトファン(L-Trp)、バリン(L-Val)の15種で、いずれも味の素(株)より提供された白色結晶状のものである。ブドウ糖(Glucose)は味の素(株)から提供された白色結晶状のものである。ツイーン80(Tween 80)は片山化学工業(株)製の試薬特級品を用いた。

#### 2. アミノ酸などの油への添加方法

アミノ酸およびブドウ糖それぞれ1m-molおよびツイーン80, 0.5gを含有する水溶液10mlを調製し、コーン油100gに対し2mlの割合で加え、ホモゲナイザーを用いて3000rpmで3分混合して乳化油(エマルジョン)とした。対照油はツイーン80のみを含む乳化油とした。このとき、各試料の油100gに対する添加量は、アミノ酸およびブドウ糖0.2m-mol、ツイーン80, 0.1gとなる。アミノ酸を水に溶解するとき、アスパラギン酸、グルタミン酸、トリプトファンは加温溶解し、その他のアミノ酸は水に容易に溶解した。

#### 3. 鉄板焼き調理に類似の加熱方法

鉄板焼き調理試験装置<sup>9)</sup>を用い、前項で調製した乳化油を熱酸化させた。実験条件は、温度180または200°C、空気接触面積55cm<sup>2</sup>/g(乳化油3.06g使用)、加熱時間3または5分とし、実験操作は全て前報<sup>9)</sup>のとおりに行った。乳化油使用量を3.06gとした理由は、加熱操作中に0.06gの水分が蒸発して3gの油が残留し、油の空気接触面積が55cm<sup>2</sup>/gになるようにするためである。

本装置により乳化油を加熱するときの状態は次のとおりである。まず最初に、油中の水分がおだやかに蒸発して油は透明となり、同時にそれぞれのアミノ酸に特有のかおりが発生し、また、アミノ酸の種類によっては油の着色が認められた。発生するかおりの例を示すと、アルギニンからはこうばしい感じのかおり、ロイシンからは汗のようなにおい、リジン塩酸塩からは生くさいにおい、

メチオニンからは甘い花のかおり、プロリンからは爪を焼くようなにおいなどである。油の着色については、グリシン、ヒスチジン塩酸塩、リジン塩酸塩、セリン、トリプトファンの場合に淡褐色に着色した。

#### 4. 油脂の変質度合の測定および分析方法

油脂の変質度合の比較は、過酸化価(POV)および総カルボニル価(CV)によって行った。

POVおよびトコフェロールは日本油化学協会編、基準油脂分析試験法<sup>10)</sup>により、また、CVはHenickら<sup>11)</sup>の方法によって測定した。

## 結果と考察

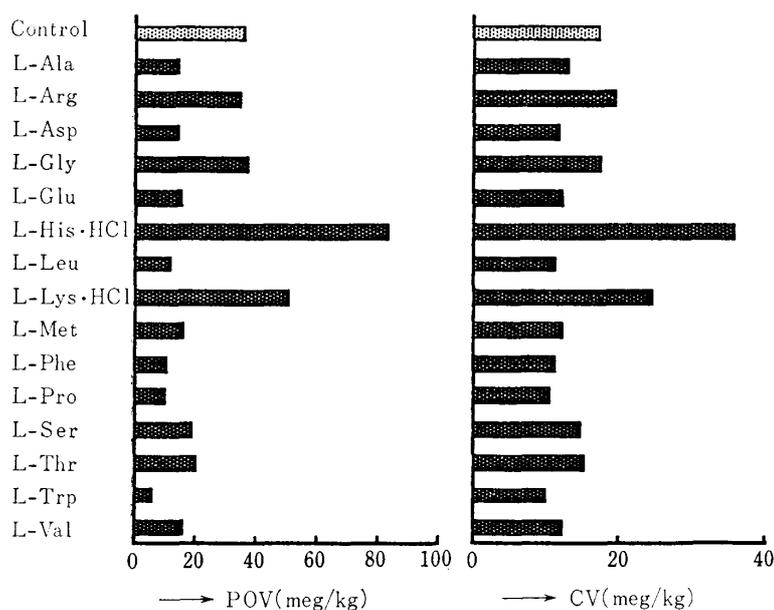
### 1. 各種アミノ酸とブドウ糖を併用した場合の影響

15種のアミノ酸にブドウ糖を併用して調製した乳化油を鉄板焼き調理に類似の条件で加熱した。そのときの油の変質度合を比較した結果をFig.1に示す。

ヒスチジン塩酸塩とリジン塩酸塩は顕著な熱酸化促進作用を示した。これは、ヒスチジン、リジンというアミノ酸の種類によるものではなく、共存する塩酸の影響によるものと考えられる。何故ならば、著者らの報告<sup>5)</sup>において、ヒスチジンのエチルエステル、リジンのエチルおよびラウリルエステルがAOM条件でトコフェロールと顕著な相乗効果を示しているからである。次に、アルギニンとグリシンにはほとんど影響がみられなかったが、その他のアミノ酸は、いずれもコーン油の熱酸化を抑制する効果を示した。特に顕著な効果を示したものは、フェニルアラニン、プロリンおよびトリプトファンであった。このような結果は、前報<sup>8)</sup>において、野菜や香辛料の油溶成分のほとんどのものがコーン油の熱酸化を促進したのに比較して大きな違いである。

本試験の条件では、各種アミノ酸とブドウ糖の水溶液がエマルジョンとしてコーン油中に均一に分散されており、その乳化油が薄膜状で瞬間的に180°Cあるいは200°Cという高温に加熱された。その加熱中に各種アミノ酸から特有のかおりが発生したことから考えると、アミノ酸の分解が起こっていることは確かである。また、コーン油中には多量のトコフェロールが存在している。したがって、本試験におけるコーン油の熱酸化防止効果はアミノ酸およびアミノ酸の分解生成物とトコフェロールの相乗効果によってもたらされたものと考えられる。

一方において、アミノ酸の分解にブドウ糖が関与し、アミノ・カルボニル反応生成物がトコフェロールと相乗効果を示すことも当然予想されることである。山口らの報告<sup>12)</sup>では、焼菓子の安定性試験において、グリシンとブドウ糖の系が顕著な酸化抑制効果を示している。しかし、本試験ではグリシンとブドウ糖の系にほとんど効



**Fig.1** Effects of amino acids on the changes of peroxide and total carbonyl values of emulsified corn oil treated under the simulated pan-frying conditions.

One hundred grams of corn oil were added with 2 ml of water containing amino acid (0.2 m-mol), glucose (0.2 m-mol) and Tween 80 (0.1g). Control oil contained only Tween 80. After emulsified with a homogenizer at 3000 rpm for 3 min, the oil was heated at the following conditions: Temperature;  $180 \pm 5^\circ\text{C}$ , Specific surface area of oil to air;  $55\text{cm}^2/\text{g}$ , Heating time; 5 min.

**Table 1.** Inhibitory effects of three amino acids on the thermal oxidation of emulsified corn oil with or without glucose.

Amino acids	Without glucose		With glucose	
	POV*	CV*	POV	CV
L-Phe	18.3	14.2	11.8	11.0
L-Pro	17.8	13.5	12.0	10.6
L-Trp	3.5	8.2	5.6	9.0

\* meq/kg. Experimental conditions were the same as shown in Fig. 1.

果が示されていない。これらのことから、本試験の場合、アミノ・カルボニル反応とは異なる因子も考えられる。

## 2. アミノ酸単独とブドウ糖併用の効果の比較

前項の試験で顕著な効果を示したフェニルアラニン、プロリン、トリプトファンについて、アミノ酸単独の場合とアミノ酸にブドウ糖を併用した場合の熱酸化抑制効果を比較した。その結果を Table 1 に示す。

フェニルアラニンとプロリンについては、明らかにブドウ糖と併用した場合の方が、アミノ酸単独の場合よりも強い熱酸化抑制効果を示した。しかし、トリプトファンについては、アミノ酸単独の場合の方が、ブドウ糖と併用した場合よりもむしろ強い熱酸化抑制効果を示すことが認められた。

## 3. トリプトファンの各種条件における効果

前項までの試験により、15種のアミノ酸の中でトリプトファンの効果が最も大きく、しかも、ブドウ糖と併用しなくても単独で顕著な効果をもつことが認められた。したがって、トリプトファンについて、加熱条件や添加物の配合量などを変えて試験を行った。その結果を Table 2 に示す。

$180^\circ\text{C}$ 、5分の加熱条件では、トリプトファンは、コーン油 100g 当たり 0.1m-mol の添加で効果的に熱酸化を抑制した。しかし、 $200^\circ\text{C}$ 、3分になると 0.2m-mol の添加でも効果は十分でなかった。ブドウ糖との併用の効果については、前項と同様に、トリプトファン単独の場合の方が強い効果をもつことが確認された。また、ブドウ糖単独ではほとんど効果は認められなかった。

## 鉄板焼き調理の油脂の変質に対するアミノ酸の影響

**Table 2.** Inhibitory effects of tryptophan on the thermal oxidation of emulsified corn oil under the various conditions

Simulated panfrying conditions**	180°C, 5 min		200°C, 3 min	
	POV*	CV*	POV	CV
Additives				
Control	28.2	16.8	51.1	27.8
L-Trp 0.1 m-mol	5.3	8.2	29.1	19.2
L-Trp 0.2 m-mol	3.2	7.3	19.9	16.4
L-Trp 0.02 m-mol Glucose 0.02 m-mol	6.2	9.5	31.7	17.9
Glucose 0.02 m-mol	24.5	16.0	43.3	22.5

\* meq/kg. \*\* Specific surface area of oil to air; 55 cm<sup>2</sup>/g.

Emulsified and control oils were prepared in the same way as in Fig. 1.

## 要約

コーン油を用い、15種のアミノ酸およびブドウ糖を水溶液として加え、ツイーン80を乳化剤として乳化油を調製した。この乳化油について、鉄板焼き調理に類似の条件における熱酸化に対する影響を試験した。

1. 15種のアミノ酸にブドウ糖を併用した場合、ヒスチジン塩酸塩とリジン塩酸塩は顕著な熱酸化促進作用を示した。アルギニンとグリシンはほとんど影響がなく、その他のアミノ酸はいずれもコーン油の熱酸化を抑制する効果を示した。特に顕著な効果を示したものはフェニルアラニン、プロリン、トリプトファンであった。

2. フェニルアラニン、プロリン、トリプトファンについて、アミノ酸単独の場合とブドウ糖と併用した場合の効果を比較したとき、フェニルアラニンとプロリンは、アミノ酸単独の場合よりブドウ糖と併用した場合の方が明らかに強い熱酸化抑制効果を示した。しかし、トリプトファンについては、ブドウ糖と併用するよりもアミノ酸単独の場合にむしろ強い熱酸化抑制効果が認められた。

3. トリプトファンについて、加熱条件や添加物の配合量などを変えて試験した場合、180°C、5分の加熱では、コーン油100g当り0.1m-molの添加で効果的に熱酸化が抑制された。しかし、200°C、3分の加熱では0.2m-molの添加でも効果は十分でなかった。

本研究の実施に当たり、試料等のご提供をいただいた味の素(株)中央研究所に厚くお礼申し上げます。

本研究の概要は、昭和61年度日本調理科学会総会において発表した。

## 文献

- 1) 太田静行編著：食品と酸化防止剤，p.46~52，(株)食品資材研究会(1987)
- 2) 山口直彦：油脂性食品の新酸化防止技術，日本食品工業学会第25回大会 特別講演ならびにシンポジウム講演集
- 3) Olausen, D. F., W. O. Lundberg and G. O. Burr: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **24**, 403 (1949)
- 4) Olcott, H. S. and E. J. Kuta: *Nature*, **183**, 1812 (1959)
- 5) 湯木悦二，石川行弘，吉和哲朗：油化学，**23**，497，714 (1974)
- 6) 加藤博道：食衛誌，**14**，343 (1973)
- 7) 山口直彦：油化学，**18**，111 (1969)
- 8) 湯木悦二：調理科学，**23**，288 (1990)
- 9) 湯木悦二：調理科学，**22**，217 (1989)
- 10) 日本油化学協会編：基準油脂分析試験法，2.4.12-71，2.4.31-86
- 11) Henick, A. S., M. F. Benca and J. H. Mitchell: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **31**，88 (1954)
- 12) 山口直彦，横尾良夫，小山吉人：日食工誌，**11**，184 (1964)

(平成2年5月1日受理)