

製あん排液膜処理物のリノール酸に対する抗酸化力 (その1)

山口直彦・水野広二*・白井孝子*
内藤稚之*・堀北弘之**・服部宣之**

近年、消費者の天然物に対する指向は強く、抗酸化剤の分野でも従来広く使用されていた BHT、BHA も殆んど用いられなくなった。これら合成品に代って、研究開発された天然抗酸化物質は数多くあるが、その中心的な存在はトコフェロールである。

一般的にフェノール系の水酸基を有する化合物は還元力を示し、抗酸化性を発揮することはよく知られた事実である。今回、製あん排水の処理を目的に排液を3種の膜(マイクロフィルター、限外ろ過膜、逆浸透膜)で順次処理したが、その透過液、保持液は多量のタンニン、アミノ化合物を含有するので抗酸化力が期待される。本実験においては製あん排液のマイクロフィルターの透過液、限外ろ過膜及び逆浸透膜の保持液の凍結乾燥物を用いてリノール酸に対する抗酸化力ならびにトコフェロールとの相乗性を試験したので報告する。

実 験 方 法

1. 実験材料

1. 1. マイクロフィルター、限外ろ過膜、逆浸透膜 使用した膜の特性値は、マイクロフィルター：ミリポア社製で孔径10 μ m、限外ろ過膜：SIP 1013 (旭化成^(株)製)は分画分子量6,000、MOLSEP ファイバー (ダイセル化学^(株)製)は分画分子量30,000である。なお、前者は第6及び9回実験に使用し、後者は第10回実験に用いた。逆浸透膜：東レ^(株)製の SC-L を用いた。この膜の食塩の阻止率は70%である。

1. 2. 天然トコフェロール エーザイ^(株)製であり純度は80%である。

1. 3. リノール酸 関東化学^(株)製で純度は95%以上、抗酸化剤は無添加品である。

2. 測定方法

2. 1. 製あん排液のマイクロフィルター透過液、限外ろ過膜及び逆浸透膜の保持液の凍結乾燥 製あん排液120~150 ℓ を、マイクロフィルター→限外ろ過膜→逆浸透膜の順に処理した後、凍結乾燥した。これらの膜の使用目的はマイクロフィルターについては SS の除去、限外ろ過膜はタンニンを中心とした成分の回収、さらに逆浸透膜はアミノ酸を主とし、限外ろ過で残ったタンニンの回収である。以後、ミク

* 敷島製パン^(株)中央研究所

** 日本ガイシ^(株)エンジニアリング事業本部開発部技術開発研究所

ロフィルター透過液，限外ろ過膜及び逆浸透膜保持液の凍結乾燥物を MF, UF, RO とそれぞれ略す。

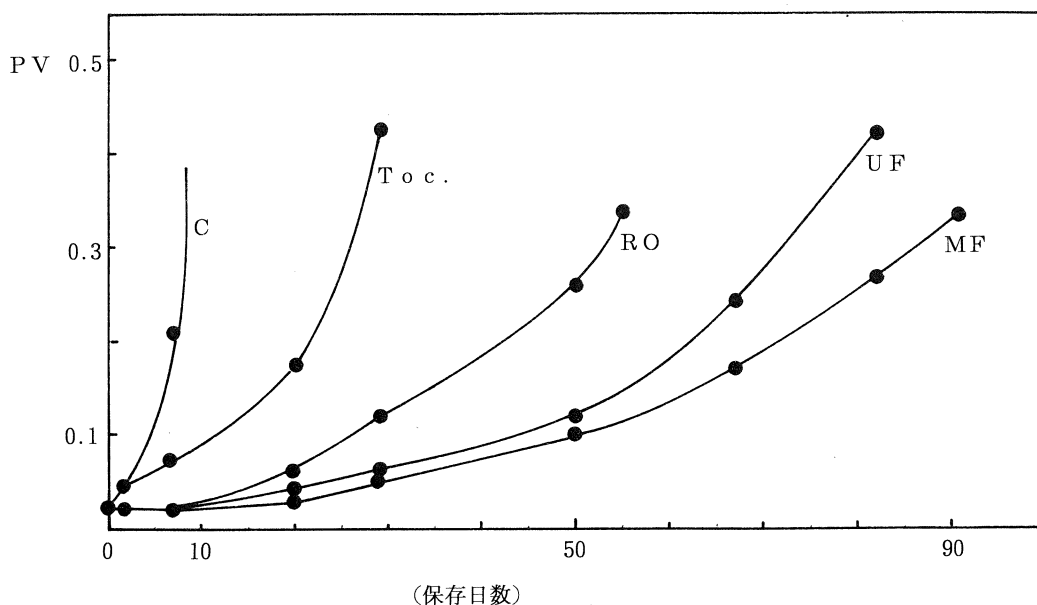
2. 2. タンニンの測定 福場の方法¹⁾にしたがって測定した。

2. 3. MF, UF, RO のリノール酸に対する抗酸化試験 山口²⁾らの方法にしたがった。なお，保存試験は50℃の恒温器中で行った。

2. 4. リノール酸の過酸化価 (PV) の測定 ロダン鉄法³⁾によって測定した。なお，PV が0.3に達するまでの日数を誘導期間とした。

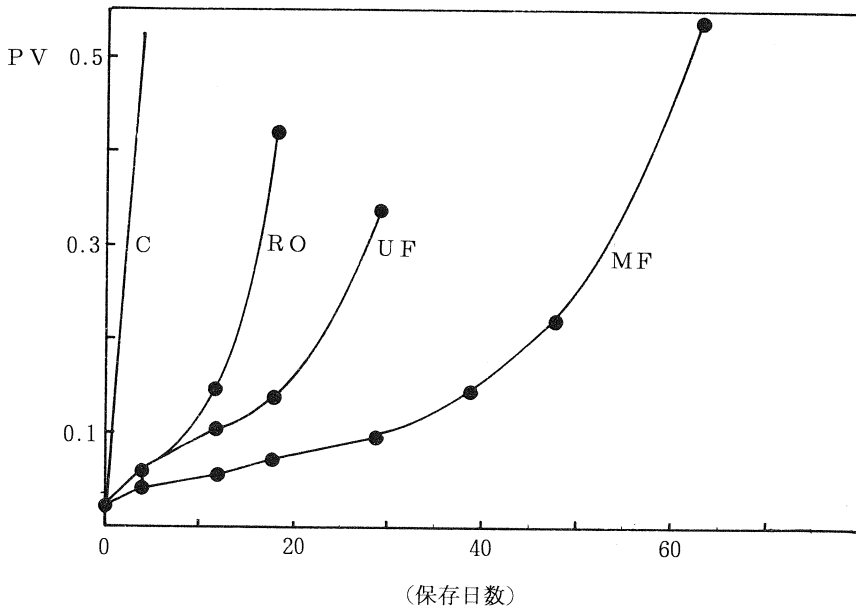
実験結果及び考察

1. 第6回製あん煮熟排液膜実験における MF, UF 及び RO のリノール酸に対する抗酸化力 結果を第1図に示す。MF, UF 及び RO 区共に対照区に比較して著しく酸化安定性が向上した。即ち，対照区には誘導期間も認められず実験開始後数日で PV は急上昇を示したが，RO 区は50日，UF 区は70日，MF 区には85日のそれぞれ誘導期間が認められた。なお，比較のために試験した天然トコフェロール (Toc.) の効力は各膜処理物より弱く，26日の誘導期間を示すにすぎなかった。一方，これら3試料のタンニン及び遊離アミノ酸含量を第1表に示す。本実験のデータから製あん排液膜処理物の抗酸化力



C : 対照区 Toc. : 天然トコフェロール MF : ミクロフィルター透過液の凍結乾燥物
 UF : 限外ろ過膜保持液の凍結乾燥物 RO : 逆浸透膜保持液の凍結乾燥物

第1図 第6回製あん煮熟排液膜実験における MF, UF 及び RO のリノール酸に対する抗酸化力 (添加量: 1 mg)



第2図 第10回製あん煮熟排液膜実験における MF, UF 及び RO のリノール酸に対する抗酸化力(添加量: 1 mg)

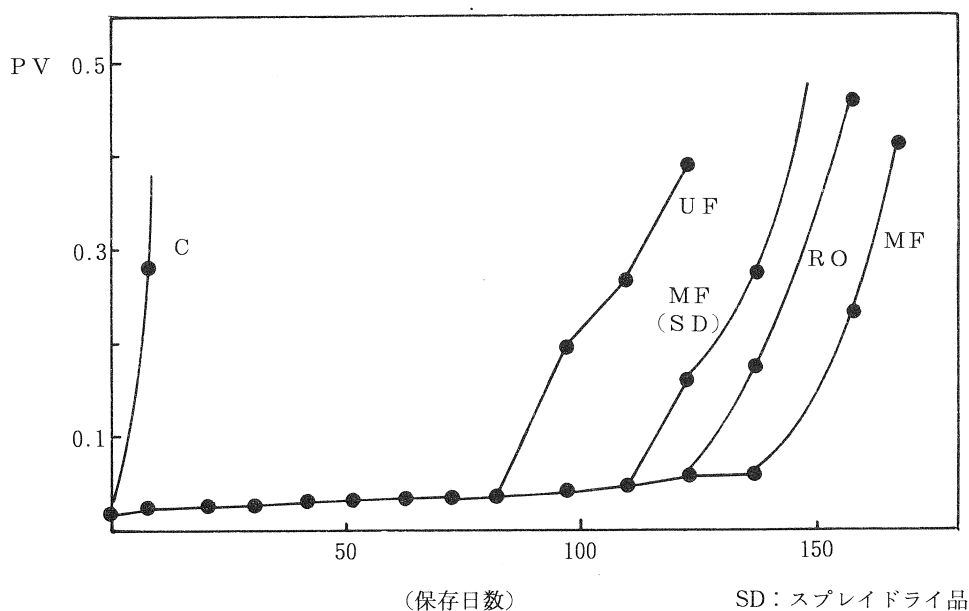
は、そのタンニン含量と平行な関係にあることが理解できる。また、アミノ酸の抗酸化力に関しても多くの報告⁴⁾がみられ、フェノール系の抗酸化物質と相乗性を示すことが知られている。これらのデータから製あん排液の各膜処理物の抗酸化力にはタンニンとアミノ酸との相乗性が寄与していると推察される。

2. 第10回製あん煮熟排液膜実験における MF, UF 及び RO のリノール酸に対する抗酸化力 結果は第2図に示すように各試験区共に対照区に比較して酸化安定性が著しく向上し、その効力の順位は前項の実験結果と同じように MF>UF>RO であった。1.項の実験では3試料区の抗酸化力は、そのタンニン含量によって説明できたが、本実験においてはタンニン含量が最も多い UF 区 (2.9%) に比較して、少ない MF 区 (2.3%) の方が著しく強い抗酸化力を示している。一方、両試料区のアミノ酸含量は大きな差があり MF 区の方が2倍以上多い。本実験に用いた限外ろ過膜の分画分子量は上記したように30,000であり、前項の実験に用いたその6,000とは大きく異なることから、同じタンニンという表現では示されているが、タンニンの分子量、構造は異なる。これらの事実から製あん煮熟排液膜処理物の抗酸化力は、そのタンニン含量のみによって推察することはできないと考える。

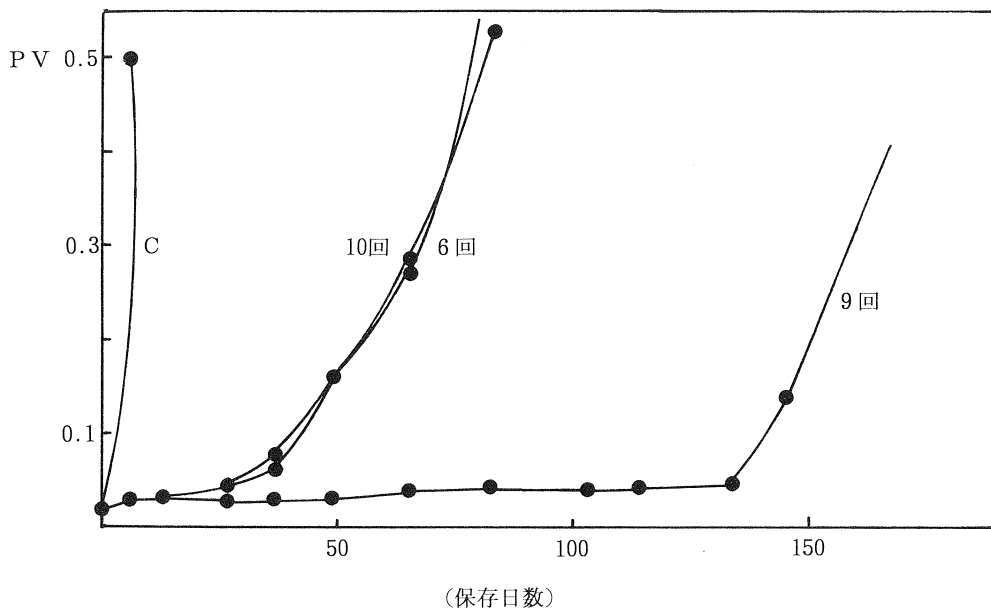
第1表 製あん排液膜処理物の全タンニン及び遊離アミノ酸

		MF	UF	RO
全タンニン (カテキンとして)	第6回実験	2.5%	2.1%	1.8%
	第9回 "	19.8	17.7	21.4
	第10回 "	2.3	2.9	2.0
遊離アミノ酸	第6回実験	2.0	0.8	2.8
	第9回 "	—	—	—
	第10回 "	2.4	1.1	3.0

3. 第9回製あん渋切り排液膜実験におけるMF, UF及びROのリノール酸に対する抗酸化力 本実験においては渋切り排液を用いた。3試料のタンニン含量は第1表に示すように煮熟排液について実験した前2回の試料と比較して約10倍濃度が高い。なお、アミノ酸については未測定である。抗酸化力を測定した結果を第3図に示す。MF区, UF区, RO区共に顕著な抗酸化力が認められ, 各試料共100



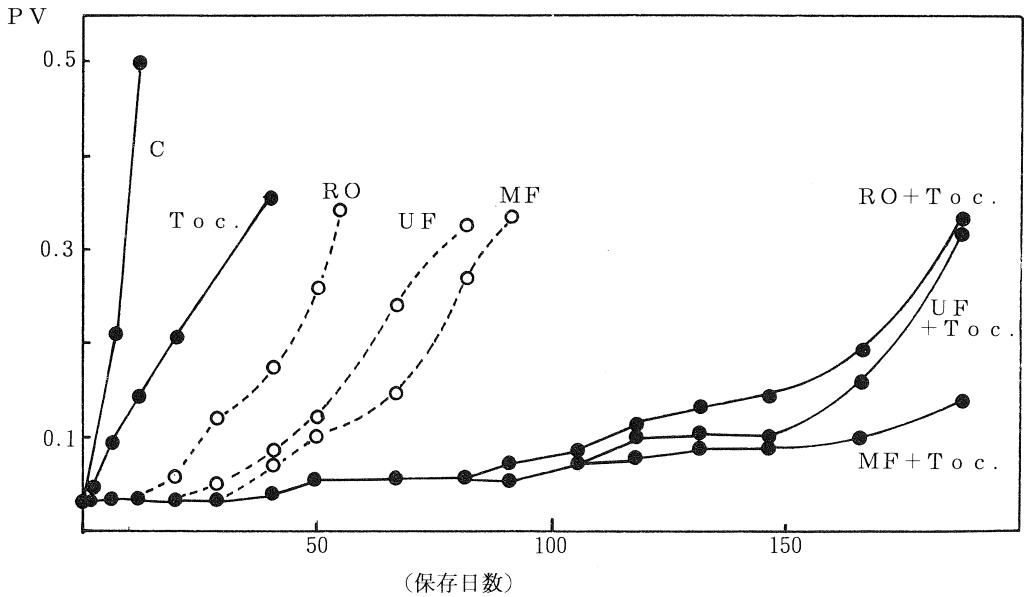
第3図 第9回製あん渋切り排液膜実験におけるMF, UF及びROのリノール酸に対する抗酸化力(添加量: 1 mg)



第4図 第6、9及び10回製あん排液膜実験におけるMFのリノール酸に対する抗酸化力(添加量: 1 mg)

日以上誘導期間の延長を示した。なお、マイクロフィルターの透過液の凍結乾燥物に比してスプレイドライ品は若干抗酸化力が劣った。一方、各膜処理物のタンニン含量と抗酸化力との関係を見ると、タンニン含量が最も少ないUF区の抗酸化力は最低であったが、RO区とMF区の比較ではタンニン含量の少ないMF区の方が抗酸化力は大きかった。

4. 第6、9及び10回製あん排液膜実験におけるMFのリノール酸に対する抗酸化力 前項までに示したように3回の実験におけるMF、UF、ROのリノール酸に対する抗酸化試験では、いずれもMF区に最も強い効力が認められた。本実験においては、それぞれのMFの抗酸化力の比較試験を行った。結果は第4図に示すように第6及び10回膜実験のMF区は殆んど類似した抗酸化力を示し、50日頃よりPVは急上昇した。一方、第9回膜実験のMFは前二者に比較して顕著な効力を示し、150日頃よりPVの上昇傾向が認められた。3者のタンニン含量を比較してみると、前記したように第9回膜実験のMFは第6及び10回のそれよりも約10倍濃度が高い。このことに起因してか誘導期間は約3倍延長した。一方、第6及び10回膜実験MFのタンニン及びアミノ酸含量は共によく類似していることより両者の抗酸化力も殆んど一致したものと思われる。



第5図 第6回製あん煮熟排液膜実験におけるMF, UF及びROと天然トコフェロールとの抗酸化力の比較及び相乗性（添加量：1mg）

5. 第6回製あん煮熟排液膜実験におけるMF, UF及びROと天然トコフェロールとの抗酸化力の比較及び相乗性 前記したように現在使用されている天然抗酸化剤の中心的な存在はトコフェロールである。本実験においては製あん煮熟排液膜実験におけるMF, UF及びROとToc.との抗酸化力の比較ならびに相乗性を試験した。結果は第5図に示すようにToc.に比較してMF, UF及びROの抗酸化力は優れていた。即ち、Toc.区の誘導期間が30日程度であったのに対しRO区は50日、UF区は70日、MF区は80日のそれぞれ誘導期間を示した。さらに、Toc.とMF, UF及びROとをそれぞれ併用すると著しく酸化安定性の向上を示し、190日経過後も3試料区とも変敗傾向が認められなかった。

6. MF（第6回製あん煮熟排液膜実験）とToc.との各濃度段階での抗酸化力の比較及び相乗性 第6回製あん煮熟排液膜処理物とToc.とが1mgレベルで著しい相乗性のあることを前項で示した。本実験においてはMFとToc.との抗酸化力を4段階の濃度レベルで比較すると共に、両者の各濃度段階のすべての組み合わせ区について併用試験を行った。第2表に示すように、MFとToc.との抗酸化力を0.01, 0.1, 1.0及び10mgレベルで比較した結果、各区共にMFの方がToc.より効力は優り、また、両者共に濃度の上昇に伴って抗酸化力は増大した。一方、MFとToc.との併用試験においては両者共0.01mgレベルでは相乗効果は認められなかったが、0.1及び1.0mgレベルでは相乗性を示し、特に、両者の1.0mgの併用区では最長の誘導期間（156日）が認められた。しかしながら、MF及びToc.とも10mgレベルでは両者を併用することによって誘導期間は短縮した。特に、Toc. 10mg区にMFを添加することに

よって抗酸化力は著しく減少した。一般にフェノール系の抗酸化剤を油脂の酸化防止の目的で使用する場合、最高の効力を示す濃度範囲があり、その濃度を越えた高濃度領域では油脂のラジカルが発生する以前に抗酸化剤がラジカルを生成し、逆に酸化を促進する事例がある。

第2表 MF (第6回製あん煮熟排液膜実験)と天然トコフェ
ロールとの各濃度段階での抗酸化力の比較及び相乗性

		Toc.				
		0	0.01	0.1	1.0	10mg
MF	0	4	5	15	54	125
	0.01	5	5	17	65	104
	0.1	17	20	38	85	35
	1.0	74	73	100	156	26
	10mg	133	129	105	121	20

(表中の数字は誘導期間 (日数))

本実験においても Toc. 10mg区に MF を添加することによって、その効力が著しく減少した。このような現象は上記したようなフェノール系抗酸化剤の過剰な存在のために、抗酸化剤自身がラジカル発生系に傾き酸化を促進したものと思われる。

要 約

製あん排液をマイクロフィルター→限外ろ過膜→逆浸透膜で順次処理し、マイクロフィルターは透過液、限外ろ過膜及び逆浸透膜については保持液をそれぞれ凍結乾燥し、3試料の抗酸化力をリノール酸について測定すると同時に Toc. との相乗性を試験した結果は次のとおりである。

1. 製あん煮熟排液を3種の膜で処理した MF, UF 及び RO はかなりの抗酸化力を示し、その効力の順位は MF>UF>RO であった。一方、3者のタンニン含量は1.8~2.9%、またアミノ酸含量は0.8~3.0%の範囲内にあり、膜処理物の抗酸化力にはタンニン及びアミノ酸の相乗力が寄与していると考えられる。

2. 製あん洪切り排液を膜処理した MF, UF 及び RO のタンニン含量は17.7~21.4%であり煮熟排液の膜処理物に比較して約10倍多かった。また、3者共に著しい抗酸化力を示し、その効力の順位は MF>RO>UF であった。

3. MF と Toc. とをそれぞれ0.01, 0.1, 1.0及び10mgの濃度段階で併用試験を行った結果、両者とも1.0mgの併用区に最高の相乗性が認められた。

文 献

- 1) 福場：豆類加工技術研究会報，5，No.3，37（1985）
- 2) 山口ら：日食工誌，17，136（1970）
- 3) 満田ら：栄養と食糧，19，210（1966）
- 4) 山口：調理科学，9，86（1976）