を無色に抜いて印刷するというような手段によらざるを得ない。

ともかく即席揚げめんの包装と店頭における陳列販売の方式は経済上の関係もあって簡単に解決できないだけに脂質の酸化に対して非常に大きな問題である。

なお揚げめんに限らないが、油脂および油脂食品の光線による劣化試験用として、ケイ光灯を使用した光線変敗試験器が林²⁰⁾により紹介されている。

終 わ り に

以上即席揚げめんの脂肪酸化について、総説とまでゆかないが、その問題点のおもなものについて述べたつもりである。このほかに油揚げ機の材質などに関連する金属の影響あるいは揚げ機の構造と揚げ油の空気酸化または加水分解の問題など製造に関する問題も多くあると思われるが、製造の実態に詳しくないので一般論になるおそれもあり、ここでは省いた。

なお揚げめんの脂質の酸化に伴う栄養価の損失、さらには一時間問題となった中毒などに関しては著者の受持ち外でもあり諸般の事情から触れぬことにした。

(昭和 40 年 10 月 5 日受理)

文 献

- 1) 熊沢, 油化学, **9**, 380 (1960)
- 2) J.E. Magoffin, R.W. Bentz, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **26**, 687 (1949)
- 3) 梶本, 栄養と食糧, **13**, 82 (1960)
- 4) 中村, 富田, 油化学, **7**, 293 (1958)
- 5) 太田, 油化学, **12**, 444 (1963)
- 6) 梶本, 油化学, **13**, 631 (1964)
- 7) 梶本, 向井, 食品工誌, **11**, 97 (1964)
- 8) 梶本, 栄養と食糧, **15**, 221 (1962)
- 9) 梶本, 栄養と食糧, **15**, 382 (1962)
- 10) 梶本, 向井, 栄養と食糧, **16**, 425 (1963)
- 11) B. Lowe, "Experimental Cookery, 邦訳" p. 636-7 (1964) 柴田書店
- 12) R.B. Koch, "Lipids and their Oxidation, Symposium on Foods" p. 231 (1962) AVI, Westpoint, Conn.
- 13) H. Salwin, *Food Technol.*, **13**, 594 (1959)
- 14) S.A. Saletore, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **24**, 359 (1949)
- 15) 梶本, 加茂, 栄養と食糧, **16**, 510 (1963)
- 16) H.S. Olcott, "Lipids and their Oxidation, Symposium on Foods" p. 173 (1962) AVI, Westpoint, Conn.
- 17) I. Chang, B.M. Watts, *Food Research*, **15**, 313 (1950)
- 18) 小松, *Japan Food Science*, **4**, 6, 48 (1965)
- 19) 鈴木, *Japan Food Science*, **4**, 9, 40 (1965)
- 20) 林, 食品包装, **4**, 6, 29 (1965)

水産物における油脂の酸化とその防止

外 山 健 三

東京水産大学 (東京都港区港南 4 丁目)

Problems Arising from the Oil Oxidation in the Marine Products and its Prevention

Kenzō TOYAMA

Tokyo University of Fisheries (Kōnan-4, Minato-ku, Tokyo)

油脂の酸化に基づく水産物の変敗現象は古くから「油焼け」の名称で知られており、その防止は腐敗とともに水産業界における重要な課題とされている。もともと水産動物には、高度不飽和酸の種類や含有量の多い不安定な油脂が含まれており、そのうえ自動酸化を促進する色素 (hemoglobin), 筋肉色素 (myoglobin), 酵素などが含まれている。したがってこのような水産動物を原料とする水産加工品が、貯蔵中ばかりでなく製造加工過程においてさえ、油脂の酸化による問題を起こしやすいことはまったく当然といえよう。

近年に至って、変敗機構の解明、処理技術の改良、強力な酸化防止剤の開拓などが急速に進展し、その結果このような変敗現象の防止もようやく実現できるようになってきたが、本稿ではこれらの問題をできるだけ広範囲にわたって簡単に解説するように努めた。

1 油脂の酸化による水産物の変色

「油焼け」ということばは、本来油脂の酸化に基づく水産物の変敗現象を総合的に意味するものであるが、変色現象に限定して使用されることが多い。この変色現象を解明してみると油脂成分の変色と肉質の変色に一応区分できるが、実際にはこれらの両者が総合的に起きるものであろう。

酸化による魚油の変色については先に野中順三九教授 (東京水産大学) が本誌特集号 (7 巻 5 号) で詳細に述べておられる¹⁾から、ここではその概略を簡単に紹介する。酸化した魚油が赤カッ色に着色するには、アンモニア、トリメチルアミンなどの揮発性塩基窒素化合物の存在が必要であることは、かなり以前に認められていた²⁾が、野中はこれを確認し³⁾、魚油の変色に関与すると考えられる酸化酸を分別した結果、暗カッ色のカルボニ

ル区分が 12% にすぎないこと、また自動酸化させたオレイン酸では酸性カルボニル化合物だけがアンモニアで暗カッ色となり、しかも塩酸処理で脱色しないことから、酸化酸の着色成分の母体となるものは、油脂の自動酸化により生成したカルボニル化合物であろうと考え⁶⁾ 脂肪族飽和アルデヒド、ケトン、半アルデヒド、不飽和アルデヒドの代表的なものを選んでモデル実験により検討し、それが C₈ 以上の半アルデヒドであるとの結論を得た⁷⁾ が、実際にオレイン酸、リノール酸、イワシ油の自動酸化生成物について、アゼライン酸およびセバシン酸の半アルデヒドの存在を確認した⁸⁾。これによって野中は、魚油の変色（油焼け）が、その酸化により生成したカルボニル化合物に、第二次因子として魚肉中の揮発性塩基性窒素化合物が作用してカッ色の樹脂体を生成する反応に負うところがすこぶる大きいという結論を提出した。

ところで油脂含量の少ない魚肉の変色現象として重要視されているアミノカルボニル反応 (Maillard 反応) は、魚肉中の還元糖とアミノ酸あるいはタンパク質とが反応してカッ色を呈する現象であるが、最近その一部に、油脂の酸化によって生成したカルボニル化合物がタンパク質と作用して変色する形式のものが問題となっている。これがいわゆる Maillard 反応と異なる点は油脂の自動酸化が関与する点であり、魚肉の油焼けによる変色機構の主要な部分と考えられる。大谷ら⁹⁾は油焼けに関する初期の研究で、純粋のカゼインと酸化油についてこの現象を認めているが、近年になって Tappel¹⁰⁾はリノール酸の酸化によって生じたアルデヒドがタンパク質の活性アミノ基と結合して、比較的安定なカッ色の複合体を形成することを認め、Narayan ら¹¹⁾は酸化したリノール酸と卵アルブミンとが水素結合によって安定なカッ色の複合体を形成することを報告している。また、Venolia ら¹²⁾は卵アルブミンの存在下における酸化魚油の重合による変色機構について検討した。小泉ら¹³⁾は、このような変色が実際に水産物においても発生することを立証するために、脂質、エキス分、還元糖を除去した乾燥ヒラメ肉にアルデヒドを添加し、29°C に放置したときの変色を検討したところ、油脂の自動酸化生成物として確認されているアセトアルデヒド、クロトンアルデヒドが著しいカッ変を起こすことを認めた。一方豊水¹⁴⁾は、酸化イカ肝油メチルエステルと卵タンパクが、37°C 3 hr で複合体を形成するのに対して、未酸化イカ肝油のメチルエステルでは複合体を形成しないこと、卵タンパクの代わりにペプトンを使用すると複合体の収率が悪く、タンパク質の加水分解物では複合体をまったく形成しないことを認めた。また富安ら¹⁵⁾は、肉エキスと酵母エキスを添加したペプトン培地にイカ肝油メチルエステルを添加して細菌を培養したときの変色を検討し、細菌の増殖が変色を促進す

ることを認め、それが、揮発性塩基窒素物の生成によるものではなく、魚油に対する酸化促進の結果であり、細菌による揮発性塩基窒素物が存在しなくても変色が起こることを認めている。なお、豊水¹⁶⁾は以上のような着色複合体の形成がタンパク質と不飽和カルボニルの結合と、不飽和カルボニルと酸化油の結合の 2 種類の結合による累積膜形成反応によって行なわれることを想定している。最近 Narayan らは、油脂、脂肪酸およびそれらを酸化したものと、数種のタンパク性物質について、pH、温度、反応時間、濃度などの複合体形成条件を追究し、基質の種類による反応性の差異や、最適条件を確認した¹⁷⁾が、さらに複合体の形成にはケト基、エポキシ基が重要な役割を演じ、水酸基やヒドロパーオキシド基の反応性はきわめて少ないことを報告している¹⁸⁾。

油脂の酸化が関与する水産物の変色には、以上のほかかつおぶしの灰白色化があげられる。業者はこれを「しらた」と呼んでいるが、その原因について小泉ら¹⁹⁾はかつおぶしが貯蔵中に乾燥し、表面の脂肪組織から酸化した油が内部に浸入し、過酸化物によって筋肉色素が破壊されるものと推定している。

2 油脂の酸化によるフィッシュミールの発熱

最近飼料として広く使用されているフィッシュミールは、魚を蒸煮、圧搾、乾燥、粉碎して製造されるが、(1) 原料として一時期に多獲される魚（したがって成熟した油脂含量の多い魚）が使われる機会が多い。(2) 圧搾によって不飽和度の高い組織脂肪が魚カス（粕）中に残される。(3) 製造にさいしての加熱が激しい。(4) 形状が粉末であるから空気との接触が多い。などの理由で当然油脂の酸化が他の水産加工品よりも激しいと考えられる。なかでも、脂肪含量の多いイワシ、ニシン、サンマなどを原料とするブラウンミールは、魚肉中に脂肪の少ないタラ、カレイ類を原料とするホワイトミールよりも酸化による被害が大きいのはあたりまえであろう。

フィッシュミールは飼料として使われるので、その油脂が酸化すると、過酸化物の毒性²⁰⁾、消化率や飼料効果の低下^{21), 22)} など品質の低下が問題となり、その防止法が最近しばしば取り上げられている²³⁾が、それ以前の重要な問題として、フィッシュミールの発熱について簡単に述べることにする。

ミールの発熱は乾燥直後から急激に起こり²⁴⁾ 6~12 hr で温度が 30~50°C も上昇することがある。燃焼点以下の温度で発熱が持続されると、ミールはしだいに暗カッ色となって固化し、ついには炭化してしまうが放熱の悪い条件下では発火するので、船舶によるミールの輸送については特に注意が必要とされてきた²⁵⁾。

このような発熱の原因は微生物によることもまれには

ら赤色になると述べている。Hess ら⁹⁴⁾は乾性油中で生成したヒドロペーオキシドの開裂によってアルデヒドを生じ、この物質が同様な開裂によって生成したアセトアルデヒドと縮合し、生成物がこのような縮合を繰り返すことによって高度不飽和共役物質を生成し、この物質が着色の原因になると考えている。同時に乾性油の黄色化の際に酸素量 がかなり増加することが認められている⁹⁴⁾。Fisher ら⁹³⁾は共役エチレン基と共役位置にあるケトンが共役エチレン基数の増加とともに黄色から赤橙色になることを述べ、McAdie ら⁹⁶⁾も不飽和酸エステルについての紫外線分析の結果から酸化により環化が起こり、キノン構造を持つ物質が生ずることを報告している。

以上の点で、揚物油の着色は特定の単純な物質の生成によるものではなく、脂肪酸基の酸化重合に基づく複雑な反応生成物本体であると考えられる。

油をただ加熱するときに比べて実際に種物を揚げるときには油は著しく着色する^{37), 94)}。油脂の着色現象に窒素化合物が関係することは古くから知られており、窒素化合物としてはアンモニア、トリメチルアミン、ピロール環化合物(血液の分解物)などが検討されている⁶⁵⁾。アミノ-カルボニル反応生成物が着色に関係する可能性は充分に考えられる。

揚物油の着色と揚物製品の色との関係についてはあまり調べられていないようである。揚物製品の色は揚物の条件によって非常に異なるものであって¹⁾、揚物製品の色は主として揚物条件に左右され、揚物油の色度の影響は副次的なものである。一般に疲れた油の着色は一般的な油の疲れと平行するが、油によっては着色のみが目立つものがあり、その理由はあまり明白にはなっていないようである。

4 揚物油の発煙

揚物工場で油の発煙のために作業上ぐあいが悪く、衛生上問題になることがある。

大豆油、ナタネ油系のヨウ素価が比較的高い油では揚物による油の変質は酸化重合が主反応であるが、ヤシ油、パーム油のようなヨウ素価の低い油では加水分解が主反応になるといわれている^{72)~74)}。油を加熱した場合¹⁷⁾および油を揚物に使用した場合⁶⁷⁾に加熱時間あるいは揚げの回数の増加に伴い、発煙点が低下することはよく知られており、油の酸価の増加との関連性が論じられ⁶⁷⁾、また、その原因としては遊離脂肪酸、低級カルボニル化合物などの蒸発によるものとされている⁸⁾。発煙点の低下に対して HBA などの抗酸化剤の添加は効果がない⁶⁷⁾。

ドーナツ工場における揚油の発煙点の経日的変化を調べた結果では、数日の使用により、油の発煙点はかなり低

下するが、以後大体平衡状態に達する。この場合の油の酸価の上昇も大体このころに平衡に達するようである。

発煙の成分は油脂の揮発性分解生成物であって、脂肪酸、アルデヒド、ケトン、アルコール、炭化水素などきわめて多種類のものからなる^{98), 99), 101), 102)}が、量的にはきわめてわずかなものである¹⁰⁰⁾。発煙の成分は油の種類により、また油の劣化の程度により多少相違がある¹⁰²⁾。

各種の合成トリグリセリドを 200°C で加熱酸化して、その際、生成した揮発性成分の検索を行なった F.A. Kummerow ら^{97), 98)}の実験および A. Crossley らの実験⁹⁹⁾によると、完全に飽和しているトリグリセリドでも分解が起こるが、不飽和グリセリドでは二重結合またはその近辺に開裂が起こって、さらに簡単に変質することが示されている。

5 揚物の現場における使用油の劣化の実態

揚物油の劣化には加熱温度^{15), 21)}、空気との接触面積^{15), 59)} が大きな影響を持つが、種物の種類⁶³⁾、揚なべの材質²⁷⁾、加熱方法^{37), 60)}なども関係する。油の種類、銘柄^{18), 104)}などによって劣化の速さに相違がある。また、さし油の程度(新油添加率)も無視できない問題である。

日本における揚物油の利用の状況を見ると、正確な統計はないが、家庭で揚物が行なわれるほかに、集団給食でも揚物が利用され、揚物食品を製造して販売する業者も少なくない。

日本では比較的小さな揚物業者が多く、ここでは比較的小型の揚なべが使用されているので、さし油の量が比較的に多いために、結果的には割合に劣化していない油で揚物が行なわれていることになる。しかし、最近では種々の事情から、揚物業者もしだいに作業を機械化し、種々の連続式フライヤーを導入することが多くなり、このため揚物作業はかなり容易になったが、一方、フライヤーによる揚物の連続化は多くの場合、揚物油の変質を助長する因子を含み、特に張込油量大であるため、新油添加率は著しく減少する。

連続式フライヤーには種々の形態のものがあり、その材質、加熱方法、伝熱方法、種物の移動形式、揚なべの構造、揚物作業終了後の張込油の処理方法などにおいて、かなりの相違がある。これら連続式フライヤーについての調査結果はきわめて数が少ないが、湯木²⁷⁾は豆腐油揚げ、あられ、かりんとう、ポテトチップ、バターピーナッツ、ドーナツ、さつま揚げ(ハンペンと呼ぶ地域もある)するめフライなどの種々の食品にわたって連続フライヤーの調査結果をまとめている。実際の作業場における適確なデータを得ることは非常に困難であったと思われるが、その調査結果によると、現在使用されている連続式のフライヤーは一般的にいって、鉄分の影響が強くでること、および装置が複雑で掃じが困難であるこ

化防止剤は、BHA、BHT、IAG（没食子酸イソアミルエステル）、D-イソアスコルビン酸（およびそのナトリウム塩）の 4 種類であり、その使用対象は（1）魚貝乾製品、（2）魚貝醃蔵品、（3）同冷凍品に制限されている。また、使用量についての制限は、BHA、BHT では（1）、（2）について製品 1 kg 中 0.2 g 以下、IAG は 0.1 g 以下となっており、（3）についてはこれらの酸化防止剤について浸セキ液 1 kg 中 1 g 以下と定められている⁶⁷⁾。D-イソアスコルビン酸（およびそのナトリウム塩）だけは、使用量についての制限は設けられず、使用対象にも上記のもののほか魚肉加工品が認められている。

ところが実際にはこれらの酸化防止剤のうち、IAG だけは、鉄イオンと反応して製品を暗色化させることと、BHA、BHT に比べて効果が顕著でないことのためにほとんど使用されず、D-イソアスコルビン酸は、フィッシュソーセージと冷凍品の一部に使用されているにすぎない。これに対して、BHA と BHT の使用量はこの 10 年間に急激な上昇を示しており、効力においては BHA のほうが一般に BHT にまさっているが、高価であるから両者を適当に配合して使用することが多い。その使用対象となるものはなんといっても南氷洋で生産される鯨の醃蔵肉が筆頭で、北洋の醃蔵サケ、マスおよび各地方で季節的に生産される煮干しイワシ、開き干しおよび冷凍魚の一部などがおもなものである。魚カス、フィッシュミールなどにおけるその使用は、当然必要と思われるがまだ検討の段階にすぎない。なお、標題からいささかはずれるが近年タイのような赤色魚類の表皮色素（カロチノイド）の酸化による退色を防止するために、その生鮮品および冷凍品に対して BHT と BHA が多量に使用されていることを付け加えておく。

5 酸化防止剤の適用方法

酸化防止剤を水産物に適用するためには特別の操作を加えるよりも、従来行なわれてきた処理過程のうちから適当な単位操作を選んで、これを利用するほうが、設備、労力、時間などを節約し、経費が少なくすむのは当然であろう。現在では原料の浸セキ、煮熟、乾燥、などの操作を利用し、浸セキ液（開き干しに使われる…淡水、食塩水、調味液、冷凍品に使われるグレーズ用水など）煮熟水（煮干しに使われる…食塩水）、食塩（醃蔵品）などに酸化防止剤またはその調製品を添加して使用することが広く行なわれている。このような場合、酸化防止剤が魚に浸入する量や速度は温度、濃度、脂肪含有量、浸セキ液と魚体の比率などさまざまな条件に支配されるから、適正使用量を計算によって正確に決定することは困難であり、経験的に得られた条件が尊重されることになる（上記の場合浸セキ液や食塩に対して 0.01%

程度の場合が多い）。

水産加工における酸化防止剤の使用を今日のように飛躍的に促進させた原因の一つに界面活性剤を配合した酸化防止剤調製品の出現があげられるが、このような調製品はおそらくわが国独得のものであろう。法定酸化防止剤のうち、水産加工において特に威力を発揮する BHA と BHT はいずれも水溶性に乏しく、そのままでは上述の処理方法で使用しにくい欠点がある。アルコールやプロピレングリコールを併用すれば簡単なエマルションが調製できる⁶⁴⁾が、このような分散液は不安定で濃度の均一性に乏しく、低濃度のものしか調製できない。これらの欠点を除くために界面活性剤の配合が検討され、酸化防止剤乳液の名称で現在広く使用されている調製品を完成させた。その代表的なものは酸化防止剤（BHA 10%、BHT では 15%）に植物油と界面活性剤（ソルビタン脂肪酸エステルとかアラビアゴムなど）を配合したもの⁶⁸⁾で、BHT をソルビットなどと溶融させた微粉状のものもある⁶⁹⁾。

このような酸化防止剤調製品を使用すると、高濃度でしかも安定な酸化防止剤の浸セキ液を調製できるから、油焼けの防止に必要な酸化防止剤を魚体に浸入させる時間を短縮することができる。外山らは前処理の終わった魚を 0.1% 浸セキ液（酸化防止剤として）にほんの 1~2 sec 浸セキして表面に酸化防止剤を付着させたのち、乾燥あるいは醃蔵をする方法（瞬間浸セキ法）を提案し、その効果が充分実用できることを確認した^{68), 69)}。

なお、水産加工を目的としてわが国で開拓された特殊なものにはこのほか BHT 混合塩があげられる。醃蔵品の油焼け防止法としては、醃蔵用塩に酸化防止剤を直接混合したり、そのアルコールまたはプロピレングリコール溶液を醃蔵用塩に噴霧することが行なわれてきたがこのようにして調製された醃蔵用塩では、酸化防止剤の分布が不均一になりやすく、しかも酸化防止剤自体の減少が起りやすい⁷⁰⁾。これを解決するために、BHT を均一に含有する特殊の醃蔵用塩が専売公社によって開発された⁷¹⁾。その方法は、親水性と親油性の非イオン界面活性剤で酸化防止剤を分散させた飽和食塩水溶液に食塩の結晶を浸セキしたのち、母液と分離して食塩の結晶面に酸化防止剤の皮膜を均一に析出させるものである。このようにして得られた BHT 混合塩の油焼け防止効力は、あらまきサケなどについて確認された^{72), 73)}が、価格が高いばかりでなく、貯蔵中に黄色または橙色に着色する欠点がある（これは BHT を単独に貯蔵した場合の変化と同じで、酸化により cyclohexadienone または, stylobenquinone を生じたため EDTA の添加によって防止できるといわれる⁷²⁾）。

以上のほか、漁獲した魚の冷蔵に酸化防止剤添加水を製造し、浸セキ液と併用して効果をあげた研究例⁷⁴⁾もあ

る。また真空凍結乾燥による水産物の処理では油脂の酸化が問題となっている⁷⁵⁾が、これを防止するには原料に酸化防止剤 (BHA) を添加しても処理中に消失する⁷⁶⁾ので包装材料に酸化防止剤を添加したり⁷⁷⁾、揮発性の大きい酸化防止剤を封入する方法⁷⁸⁾の利用を今後検討する必要がある。

6 水産物における酸化防止剤の効力についての問題点

水産物に使用した酸化防止剤の効力について特に注目される現象は、BHA の効力が全般的に BHT よりもはるかに強力であるという点であろう。

その原因としては、まず第一に、油脂-水系に対する酸化防止剤の溶解度に差があることが考えられる。水産物に添加された酸化防止剤がその効力を発揮するためには、なんといっても水産物の油脂中に浸透しなければならない。それには、油脂-水系に対する溶解度が大きいものほど有利であるように思われる (油脂類や有機溶剤に対する BHA と BHT の溶解度にはほとんど差がないといわれてきた⁷⁹⁾が、実際には BHA のほうが BHT よりもいくぶん脂溶性が大きく、温度が上昇するほどその差が大きくなるし、アルコールに対する溶解度も 25°C で BHA 71.1 に対して BHT は 37.6 にすぎず、水が存在するときはこれがさらに強調された結果となる⁸⁰⁾。魚と酸化防止剤が長期間接触して十分な浸透が遂げられると脂溶性の低い酸化防止剤 (BHT⁸¹⁾, 3,5-di-BHA⁸¹⁾) の効力がかなり強く発揮されることは上述の考えを支持するように思われる (ただしこの場合には、油脂中における酸化防止剤の濃度が増加するとき、BHA では効力がほとんど変わらないが BHT のそれはしだいに増大する⁸²⁾という説明が考えられなくもない)。

第二に、遊離脂肪酸の影響があげられる。Olcott⁸²⁾ は油脂中に存在する遊離酸によって酸化防止剤の効力が低下することを認めその程度は酸化防止剤の種類によって異なることを報告している。水産物の油脂は原料の鮮度低下に伴って遊離酸含量が比較的急速に増大するが、通常の加工原料においてもかなり高い酸価を示すことはめずらしくないので、その影響も無視できないように思われる。

また、BHT はフェノールの OH に対してオルトに二つの第三ブチル基を有するが、BHA にはこれが一つしかないので、後者は天然の酸化防止剤 (この場合には魚に含まれるリン脂質、トコフェロールなど) と複合体を形成しやすいが、前者では立体障害のためにこれを形成しないこと⁸³⁾や、油脂-水系における効力は酸化防止剤の種類によって異なること⁸⁴⁾などもこの場合の説明に充分あてはまるように思われるので、今後の検討を期待したい。

なお水産物における酸化防止剤の効力を阻害する因子としては重金属イオンの影響があげられる。没食子酸系統の酸化防止剤が鉄と反応してタンニン鉄系統の着色物を形成することは油脂の場合にも報告されている⁸⁵⁾が、水産物の場合には、原料魚の血色素 (hemoglobin) や筋肉色素 (myoglobin) から遊離されるヘム (heme)、食塩中の不純物としての鉄、あるいは煮熱釜など鉄製の器具の使用がこのような酸化防止剤の使用を妨げることになる^{86), 87)}。また、BHA や BHT のように金属イオンによって直接着色物を形成しない酸化防止剤でも食塩に添加して放置するときは金属イオンの存在によってそれ自身が酸化減少するので、多リン酸塩の併用が提唱されている⁷⁹⁾。

ところでビタミン A においては、高単位のものほど高濃度の酸化防止剤を必要とすることが知られているが、その作用機構は電子の供与体としてではなく直接結合することが予想されている⁸⁸⁾。一方フィッシュミールにおいても高濃度の酸化防止剤が有効とされており^{23), 37)}、魚油についての A.O.M. による試験の結果でも高濃度の酸化防止剤が必要とされている⁸⁹⁾。これらの事項をあわせて考えると、水産物に添加された酸化防止剤がその油脂と作用する機構には、量的な関係を含めて検討の余地があるように思われる。

以上述べた酸化防止剤の直接的な効力とは別に、最近 BHA や BHT には微生物抑制作用が存在すると報告されている^{90)~93)}。このことは細菌の繁殖による油脂の酸化促進作用¹⁵⁾の根源を抑制することにもなるから、酸化防止剤の間接的な効力とも考えられる。

7 水産物に適用した酸化防止剤の効力の評価

酸化防止剤の効力は、それを使用した製品の変敗程度によって判定されるが、その評価方法は一般に製品の色、におい、味などについての官能検査によって行なわれており、その表示に一貫性がないので共通性に乏しく不都合な場合が多い。

科学的な根拠を有する数量的表示法としては、しばしば試料の油脂の酸化程度を測定することが行なわれているが、これについては油焼け (変色) の表示にはならないという意見が多い。しかしながら、酸化防止剤を水産物に適用する目的は、変色の防止ばかりでなく油脂の酸化そのものを抑制することにも重大な意義がある^{20), 94)}ことを忘れてはならない。また油脂の酸化を抑制することが変色の発展を抑制する基盤ともなるのであるから、その点から考えても油脂の酸化程度を確認することが重要であろう (変色程度を科学的に測定する方法としては可視部の反射率測定法^{13), 95)}、メタノール-ベンゼン混液抽出物⁹⁶⁾やエーテル抽出物中の酸化酸⁹⁷⁾の比色法も行なわれている)。そこで水産物の油脂の酸化程度を適正に

表示することが要求されることになるが、現在では過酸化作物価と酸化酸量が広く使われている。酸化により油脂中に形成される過酸化作物は初期には一方的に増大するが、さらに酸化が進んだ段階では分解速度のほうが大きくなり減少を示すから、過酸化作物価の絶対値をもって任意の試料の酸化程度を知ることは不適當であり、酸化酸量は、油脂中のオキシ酸、重合酸、カルボニル化合物などを総合的に定量するものであるから、比較的酸化が進んだ水産製品の油脂の酸化程度を計る尺度として適當であるといわれている¹⁾。

そこで一般には、この両者を測定し、さらに官能検査の結果をあわせて記述し、総合的に判定することが望ましいと考えられるが、冷凍品やあらまきサケのように油脂の酸化の初期段階における油焼けを評価するには過酸化作物価が、また、煮干しイワシやフィッシュミールのように油脂の酸化がかなり進んだ段階の評価には酸化酸量が適していると考えられる。

なお、試料の油脂を抽出するにあたっては、その製品で最も変敗の起こりやすい部分を限定することが、酸化防止剤の効力を判定するために必要であることはいうまでもない。

8 水産物に使用された酸化防止剤の定量

油焼けその他の防止を目的として水産物に使用される酸化防止剤の量は年とともに増加を示しているが、その適正な使用を管理したり、あるいは、作用機構を検討するためには、定量法を確立する必要がある。

現在までに法定酸化防止剤のうち、実際にその定量が報告されているのは BHA⁹⁸⁾ と BHT⁹⁹⁾ だけである。その方法は油脂について報告されているものをそのまま用いたもので、これらの酸化防止剤をソックスレー法によりエーテルで粗脂肪とともに水産物から抽出したのち、溶剤抽出¹⁰⁰⁾あるいは水蒸気蒸留¹⁰¹⁾で分離し、発色試薬と反応させて可視部の吸収を測定するものである(酸化防止剤の純品やこれを添加した油脂について報告されている紫外部¹⁰²⁾や赤外部¹⁰³⁾の吸収を測定する方法、ポーログラフ法¹⁰⁴⁾、ガスクロマト法¹⁰⁵⁾などの定量法を利用することはほとんど検討されていない)。ところがこのようにして水産物から得られた比色試料中には塩化第二鉄-2, 2'-dipyridyl 法で呈色する還元性物質(おそらく油脂の酸化生成物)が混入してくるために、酸化防止剤の存在を過大視したり存在しない場合でも誤認するおそれがあることが確認された^{106), 107)}。これに対して、2, 6-dichloroquinonechloroimide 法ではこのような他物質の影響を受けないので BHA の定量はまず問題がないように思われるが、BHT の定量では上記の塩化第二鉄-2, 2'-dipyridyl 法以外に報告されているジアニシジンによる方法¹⁰⁸⁾でもこのような妨害からまぬかれるこ

とはできないし、ジアゾニウム塩法¹⁰⁹⁾では BHA との分離定量が困難である。したがって、BHT を完全に定量するためにはカラムクロマト法その他の適用によって妨害物質の除去を検討することが必要であろう。BHT は価格が安いので最近特に水産物における使用量が増加している反面、その毒性の再検討が要求されている¹¹⁰⁾ので、定量法の確立は急を要すると思われる。

(昭和 40 年 9 月 22 日受理)

文 献

- 1) 野中, 油化学, **7**, 317 (1958)
- 2) R.H. Bedford, *J. Biol. Bd. Can.*, **27**, 11 (1936)
- 3) W.L. Davis, E. Gill, *J. Soc. Chem. Ind.*, **55**, 141 T (1936)
- 4) B. Otto, *Z. Unters. Lebensm.*, **93**, 74 (1937)
- 5) 野中ら, 日水会誌, **14**, 105 (1948); 同誌, **15**, 267, 270 (1949); 805 (1950)
- 6) 野中, 日水会誌, **20**, 319 (1954)
- 7) 野中, 日水会誌, **21**, 1248 (1956)
- 8) 野中, 日水会誌, **21**, 1250 (1956)
- 9) 大谷, 野中, 日水会誌, **7**, 27 (1938)
- 10) L.A. Tappel, *Arch. Biochem. Biophys.*, **54**, 226 (1955)
- 11) K.A. Narayan, F.A. Kummerow, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **35**, 52 (1958)
- 12) A.W. Venolia, A.L. Tappel, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **35**, 135 (1958)
- 13) 小泉, 黒部, 野中, 日水会誌, **25**, 368 (1959)
- 14) 豊水, 日水会誌, **27**, 323 (1961)
- 15) 富安, 豊水, 日水会誌, **27**, 855 (1961)
- 16) 豊水, 日水会誌, **27**, 446 (1961)
- 17) K.A. Narayan, F.A. Kummerow, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **40**, 339 (1963)
- 18) K.A. Narayan, M. Sugai, F.A. Kummerow, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **41**, 254 (1964)
- 19) 小泉, 野中, 日水会誌, **26**, 1210 (1960)
- 20) 金田, 酒井, 石井, 栄養と食糧, **7** (4), 1 (1954)
- 21) 猿谷ら, 日水会誌, **29**, 948 (1963)
- 22) 猿谷ら, 日水会誌, **29**, 953 (1963) など
- 23) 外山ら, 日水会誌, **30**, 831 (1964) など
- 24) R.M. Kyte, *Comm. Fish. Rev.*, **19** (5), 9 (1957)
- 25) C.J.H. van den Broek, *Food Manuf.*, 349, 387 (1959)
- 26) L.L. van Zyl, *Annual Report, FIRI, South Africa*, **15**, 56 (1961)
- 27) L.L. van Zyl et al., *Annual Report, FIRI*, **16**, 60 (1962); *ibid.*, **17**, 53 (1963)
- 28) L.L. van Zyl et al., *Annual Report, FIRI*, **16**, 64 (1962); *ibid.*, **17**, 56 (1963)
- 29) L.L. van Zyl et al., *Annual Report, FIRI*, **16**, 57, 58 (1962)
- 30) R.J. Nachenius, A.R. Pieterse, *Annual Report, FIRI*, **15**, 75 (1961); *ibid.*, **16**, 51 (1962)
- 31) A.N. Rowan, *Annual Report, FIRI*, **12**, 30 (1958)
- 32) B.D.C. le Roux, *Annual Report, FIRI*, **16**, 58 (1962)
- 33) G.M. Dreosti, A.N. Rowan, *Annual Report, FIRI*, **12**, 42 (1958)
- 34) H.L. Almquist, *Agric., Food Chem.*, **4**, 638 (1956)
- 35) H. Astrup, *Acta polytechnica* (Stockholm), **242**, 58 (1958)
- 36) C.H. Lea, L.J. Parr, K.J. Carpenter, *Brit. J.*

- Nutriton*, **12**, 297 (1958)
- 37) B.E. March *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **38**, 80 (1961)
- 38) 小泉, 野中, 日水会誌, **25**, 204 (1959)
- 39) 大山, 鹿大水紀要, **12**, 7 (1963)
- 40) 立野, 田中, 北御門, ビタミン, **7**, 633, 638, 724, 726 (1954)
- 41) J.R. Cloopon, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **30**, 156 (1953)
- 42) R.E. Henze, W. Quackenbush, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **34**, 1 (1957)
- 43) M. Lotey, H. Aref, A.A. Hussein, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **34**, 96 (1957)
- 44) F.N. Peters, Jr., S. Musher, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **29**, 146 (1937)
- 45) L. Lowen, L. Anderson, R.W. Harrison, *Ind. Eng. Chem.*, **29**, 151 (1937)
- 46) J.M. Lemon, M.E. Stansby, C.E. Swift, *Food Ind.*, **9**, 576 (1937)
- 47) 大谷, “魚油” p. 67 (1937) 日産水産研究所 (小田原)
- 48) 高橋, 増田, 日農化, **14**, 19 (1938)
- 49) 大谷, 日水会誌, **7**, 111 (1938)
- 50) 梶本, 中川, 栄養と食糧, **13**, 246 (1960)
- 51) 木村, “水産製造全書 (上)” p. 382 (1948) 産業評論社, 東京
- 52) 大谷, 安藤, 薄井, 日水会誌, **7**, 217 (1938)
- 53) 安藤, 山田, 日水会誌, **9**, 259 (1941)
- 54) 小幡, 飯田, 日水会誌, **15**, 234 (1949)
- 55) 宇野, 中村, 北水試研報, No. 4, 62 (1950)
- 56) Y. Toriyama *et al.*, *Food Eng.*, **27**, 105, 210 (1955)
- 57) 土屋ら, “水産学集成”, 855 (1957)
- 58) 菰田, 白石, 食衛誌, **5**, 336 (1964)
- 59) O. Bähr, S. Musher, *Ind. Eng. Chem.*, **29**, 146 (1937)
- 60) W.O. Lundberg, H.O. Halvorson, G.O. Burr, *Oil & Soap*, **21**, 33 (1944)
- 61) R.E. Sirver, *Food Ind.*, **17**, 1454, 1596 (1945)
- 62) H.L.A. Tarr, *J. Fish. Res. Bd. Can.*, **7**, 137 (1947)
- 63) H.L.A. Tarr, N.E. Cooke, *J. Fish. Res. Bd. Can.*, **7**, 522 (1949)
- 64) 猿谷, 外山, 安藤, 日水会誌, **20**, 58, 66 (1954)
- 65) 外山, 山口, 猿谷, 日水会誌, **22**, 383 (1956)
- 66) 富山, 合屋, 石尾, “昭 28 総合研報 (農学)” p. 130 (1955) 日本学術振興会, 東京
- 67) 厚生省告示, No. 419 (1954), No. 135 (1956); No. 420 (1957), No. 142 (1963)
- 68) 外山, 猿谷, 日水会誌, **28**, 1020 (1962); 同誌, **29**, 675 (1963)
- 69) 外山, 猿谷, 日水会誌, **29**, 870 (1963)
- 70) K. Toyama, M. Suzuki, *J. Tokyo Univ. Fish.*, **48**, 127 (1962)
- 71) 杉, 増沢, 津田, 専研報, **101**, 72 (1959)
- 72) 杉, 増沢, 津田, 専研報, **101**, 80 (1959)
- 73) 辻本ら, 昭 34 茨城水試報 (別冊), 53 (1960)
- 74) 紺野, 田中, 北水試月報, **13**, 198 (1956)
- 75) 豊水, 松村, 富安, 日水会誌, **29**, 854 (1963)
- 76) 太田, 大野, 西元, 日本水産学会年会講演 (1964)
- 77) R.W. Bentz, *Modern Packaging*, **27**, 141 (1953) など
- 78) 木村, 特許出願公告, 39-2953 (1964)
- 79) W.M. Geahart, B.N. Stucky, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **32**, 386 (1955)
- 80) 外山, 杉山, 林, *J. Tokyo Univ. Fish.*, **51**, 73 (1965)
- 81) 外山, 猿谷, 日水会誌, **31**, 286 (1965)
- 82) H.S. Olcott, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **35**, 597 (1958)
- 83) H.S. Olcott, “Symposium on Foods” lipids and their oxidation, p. 173 (1962), AVI Pub. Co., West port, U.S.A.
- 84) H.J. Lips, *Can. J. Res.*, **27**, 373 (1949)
- 85) L.R. Dugan, Jr., L. Marx, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **30**, 452 (1953)
- 86) 伊佐, 日水会誌, **23**, 585 (1958)
- 87) K. Toyama, K. Saruya, K. Ando, *J. Tokyo Univ. Fish.*, **46**, 107 (1960)
- 88) B.N. Stucky, “Symposium on Foods” lipids and their oxidation, p. 139 (1962), AVI Pub. Co., West port, U.S.A.
- 89) K. Toyama, *J. Tokyo Univ. Fish.*, **48**, 112 (1962)
- 90) 戸谷, 広島食工試報, No. 2, 21 (1955)
- 91) A.A. Liljemark, H.W. Aas, R. Marcuse, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **61**, 465 (1959)
- 92) 梶本, 笠村, 遠藤, 栄養と食糧, **14**, 331, 371, 378, 384 (1962)
- 93) 梶本, 笠村, 遠藤, 日食工学誌, **9**, 118 (1962)
- 94) 金田, 酒井, 石井, 日水会誌, **20**, 664 (1954)
- 95) 増田, 篠原, 西海水研報, No. 17, 17 (1959)
- 96) 増田, 西海水研報, No. 12, 43 (1957)
- 97) 増田, 篠原, 西海水研報, No. 22, 1 (1961)
- 98) 猿谷, 安藤, 繁宮, 日水会誌, **20**, 73 (1954) など
- 99) 辻本ら, 昭 34 茨城水試報, 99 (1961)
- 100) J.H. Mahon, R.A. Chapman, *Annal. Chem.*, **23**, 1116, 1120 (1951)
- 101) C. Anglin, J.H. Mahon, R.A. Chapman, *Agric. Food Chem.*, **4**, 1018 (1956); *ibid.*, **5**, 137 (1957)
- 102) K.B. Whetsel, W.E. Roberson, F.E. Johnson, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **32**, 493 (1955) など
- 103) K. Whetsel, M. Krell, F.E. Johnson, *Agric. Food Chem.*, **5**, 602 (1957) など
- 104) J. Baltes, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **56**, 484 (1954), **57**, 656 (1955) など
- 105) B.N. Stucky, C.E. Osborne, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **42**, 228 (1965) など
- 106) 外山, 中井, 山鹿, 日水会誌, **25**, 212 (1959)
- 107) 外山, 鈴木, 日水会誌, **27**, 1084 (1961)
- 108) C.R. Szalkowsky, J.B. Garber, *Agric. Food Chem.*, **10**, 490 (1962)
- 109) 中村, 吉田, 梶本, 分析化学, **11**, 978 (1962)
- 110) 天野, 食衛誌, **5**, 253 (1964)