水産食糧の化學的保藏の研究 第 1 報

鮮魚貝類の化學的防腐の研究*

(昭和 23 年 10 月 1 日受理)

鐵 本 總 吾 ・ 山 田 金 次 郎

Studies on Preservation of Marine Products by Chemicals,

I. Preservation of the Fresh fish and Shells by

Capric Acid and Others

S. TETSUMOTO and K. YAMADA

SYNOPSIS

The flesh of aquatic products, more easily affected by decay than in land animals, often bring food poisoning or cause infectious disease such as cholera and typhoid. To avoid these defects from fish meat we made an experimental preservation by using some chemicals which have no disagreeable nor harmful effect on human body.

The senior author has published his studies on this line of research and also found that capric acid, undecylenic acid and their esters had a strong sterilizing and preserving effect which was superior over the esters of p-oxy-benzoic acid. SABALITSCHKA also reported the esters of p-oxy-benzoic acid are the best preservative for food material.

The present article embodies the results of some experiment on the undersigned chemicals: capric acid, undecylenic acid, p-oxy-benzoic acid butyl ester, salicylic acid, citronellol, perillartin.

The results obtained by chemical and bacteriological test were shown in Fig. 1~6 and the organoleptic observation was presented in Table 4.

These results were summarized as follows.

(1) The strength of preserving effect was found in the following order.

perillartin > undecylenic acid > capric acid > citronellol > p-oxy-butylbenzoate.

Hypochlorite had weak preserving effect and salicylic acid and dilute hydrochloric acid had almost none.

(2) Acidified perillartin, undecylenic acid and capric acid could preserve flesh of tuna almost for 3 to 5 days longer than the untreated control which stood 1 to 2 days on decaying, in the summer room temperature 24~34.5°C.

(3) But for the flesh of cuttle fish we could not obtain the same results as in tuna or oyster. As the reason we believe that the preservatives were presented

* 水産試験場業績 第 89 号 (1948)。

from penetration in to the flesh as the skin of cuttle fish was very mucus and delicate.

(4) To the results of organoleptic observation it was obtained that preserving effect on whole fish about 2~3 kg was not so satisfactory as the filleted meat.

(5) The preservation treatment indicated that the application of preservatives such as acidified perillartin, undecylenic acid or capric acid on the fresh fish kept the palatable state of meat in good condition as long as 50 hours, which was approved by organoleptic observation.

魚貝類は不潔になり易く、極めて悪条件下に大量短時間内に処理される爲め及び自己消化作用急速な爲め鳥獸の肉に比べて極めて腐敗し易い。腐敗の結果集團的 ptomaine 中毒を起させ、又折々腸チフス・コレラ等の傳染病菌の媒介物となり易い。之等の欠陥を可及的除く爲め中毒の恐れなく且使用法簡單にして一時に大量の魚貝類を防腐し得る化学的殺菌防腐の研究を行つた。魚貝類の化学的防腐の研究に就いては Sabalitschka¹⁾、鐵本²⁾、岩垂³⁾、中江・高田⁴⁾、中江⁵⁾ 等の研究がある。Sabal. 氏は p. o-benzoic acid の ester 類を世界最良の防腐剤とした鐵本は caprin 酸 undecylen 酸の中級 ester 類が p. o-benz 酸の ester 類よりも魚貝類の殺菌防腐力が優秀なことを立証した⁶⁾。岩垂氏³⁾は木醋による液燻法を魚の保藏上有効なりとして居るが、鮮魚に於ては余り効果的でないと報告して居る。中江氏⁵⁾は鹽酸により鱈の防腐を行つた。筆者等は既報の研究を参考とし、更に各種の改良を加へ殺菌防腐成績の向上を計り、実用化の爲め此の研究を施行した。

(1) 供試殺菌防腐剤

第1表 供試殺菌防腐剤並に 0.02% 水溶液の味、臭氣。

Capric acid	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	無味、微汗臭
Undecylenic acid	$\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	〃
P-oxy-butyl benzoate	$\text{OH} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{CO}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_9$	無味、無臭
Salicylic acid	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	微酸味、無臭
Citronellol	$\text{CH}_3 - \text{C}(\text{CH}_2)_5 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} - \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3 - \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH}(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ $\text{HON}=\text{CH}$ $\begin{array}{c} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \cdot \text{CH}_2 \end{array}$	無味香料臭
Perillartin	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \cdot \text{CH}_2 \end{array}$	甘味香料臭
漂白粉水溶液		無味、鹽素臭
鹽酸 pH 4.4 水溶液		微酸味、無臭

(2) 供試細菌

常に一定の生活力・抵抗力を持つて居る Staph. c. pyogenes aureus, Bac. subtilis, Prot. vulgaris, Bac. typhosus, 及び Vib. cholerae の5種を供試細菌として挾定し、前記(1)の殺菌防腐剤の殺菌効力を比較した。

(3) 殺菌試験方法 上記の(1)の殺菌防腐剤を夫々 0.02% 含む鹽酸酸性 pH 4.4 水溶液を造り、

各 10cc に対して供試細菌の standard bouillon 培養液³⁾を夫々 0.2cc 宛加へ、一様に供試菌を殺菌剤中に混合せしめ 20°C に放置し、一定時間毎に後培養をして菌の生死を調べた。殺菌水を対照とした。猶参考の爲め 1% の石炭酸水溶液にも同様の試験をした。成績は第 2 表に示す通りである。

第 2 表 各種殺菌防腐剤の殺菌力比較 20°C

殺菌防腐剤	供試細菌	生 存 期 間				
		B. subtil.	Staph. aur.	P. vulgar.	B. typhos.	V. cholerae
Cap.	pH 4.4	3 ^d +4 ^d -	5 ^m +10 ^m -	2.5 ^m +5 ^m -	2.5 ^m +5 ^m -	1 ^m -
Und.	"	3±4-	"	"	"	"
P-o-b-b.	"	5+7-	20 ^m +30 ^m -	15+20-	20+30-	2.5+5-
Citron.	"	5+6-	10+20-	5+10-	10+20-	1 ^m +2.5 ^m -
Peril.	"	3+5-	5+10-	2.5+20-	5+10-	1 ^m -
Salciyl.	pH 3.4	10+15-	30+60-	15+20-	10+20-	2.5+5-
HCl	pH 4.4	30+35-	3 ^d +5 ^d -	2 ^d ±3 ^d -	2 ^d +3 ^d -	3 ^h +6 ^h -
Phenol	1%	20+30-	20 ^m +30 ^m -	5 ^m ±10 ^m -	10 ^m ±15 ^m -	1 ^m ±2.5 ^m -
Control		60+	15 ^d +	15 ^d +	15 ^d +	4 ^d ±

註：d…日数，h…時間数，m…分数，+…菌生存，±…菌生存又は死滅，-…菌死滅。

即ちカブリン酸，ウンデシレン酸 Perillartin，Citronellol 等の微酸性液は Salicyl 酸，鹽酸，石炭酸等の水溶液よりも遙に殺菌力が強力なことを知り得た。

(4) 供試魚貝類並にその一般成分及び細菌数は第 3 表に示す通りである。

第 3 表 供試魚貝類及びその一般成分，細菌数

一般成分	水 分	粗蛋白質	脂 肪	炭水化物	無 機 物	肉 0.01g 中 の 細 菌 数
供 試 料						
鮪	73.6	19.8	4.8	—	1.4	39
真 鳥 賊	79.8	9.6	2.3	0.6	1.1	58
牡 蠣 剥・身	80.6	8.8	2.2	4.1	1.8	0.001g 中 468,800

(5) 防腐剤による防腐効力の定量的比較

鮪及鳥賊は夏 (24~32.5°C)，牡蠣剥身は凍結したものをとかして 4 月中旬 (11~15°C) 供試した。同鮮度等質の供試魚貝類を可及的均一にとり細刻し，更にすりつぶしてうらごしをして paste 状にし，夫々大試験管中に一定量とり，各種の殺菌防腐剤を供試料の重量の半量加へ均一に混合し，稀釈した鹽酸で pH を 4.4 とし，夏期室温に放置した。牡蠣は放置中比較的急速に肉中に酸が生じて pH が 4 台に低下する性質があるから，鹽酸酸性とすることなく剥身を paste にしたまゝ防腐処理をした。一定時毎に夫々一定量とり，定法に従つて細菌数，basic volatile N の定量をした。防腐処理した供試料を夫々水で 10 倍に稀釈し電氣的に pH を測定した。防腐中の細菌数の変化は第 1 図及び第 4 図に示

第5図 牡蠣肉中の basic Vol N の変化
11 ~ 15°C

第6図 牡蠣肉中の pH の変化
11 ~ 15°C

し、basic volatile N の変化は第2図及び第5図に、pH の変化は第3図及び第6図に示す。烏賊肉の防腐中の細菌数、basic vol. N の量、pH の変化を表はす図は、鮭防腐中の定量の図と略同様の傾向であるから、紙面の都合上ここに省略する。

(6) 防腐効力の定量比較試験成績に関する所見

1) 細菌数 鮭肉中の細菌数の増加抑制力の最大なものは Peril. で Und. 及び Cap. 二酸の酸性液之に次ぐ但し防腐の初めより3日目までは晒粉から造つた鹽素水の細菌の繁殖抑制力が最大で Und. 及び Cap. の二酸が夫々之に次ぐ、3日目頃から急激に鹽素水の抑制効力が減少する。Salicyl. 及稀釈鹽酸水に殆ど殺菌力がない様である。(第1図参照)

牡蠣肉に於ても Peril. は細菌の繁殖阻止力が最強で Und. 及び Cap. が夫々之に次ぐ。鹽素水の殺菌力は使用当初は最大であるが、1日経過後は急激にその効力を減少する。Citron. の細菌の繁殖阻止力も大である P. o-b-b. の効力は鮭に於ても亦牡蠣に於ても供試防腐剤中位にあるものゝ如し。Sal. 及び稀鹽酸の菌の繁殖阻止力は甚だ微弱である。牡蠣は処理後3~5日目に於て一時増加した細菌が比較的著しく減少し、然る後再び増加する。此の現象は牡蠣肉中の Glycogen が醗酵して酸を形成し、細菌の生存を害した爲めである。しかし一方牡蠣肉中の蛋白質が腐敗して次第に鹽基性物質が増加し新に生じた酸を中和する結果、腐敗細菌が増加して行く。

2) basic volatile N. 防腐剤の揮発性塩基 N の発生阻止作用から見て次の事実を知ることが出来た。酸性 Und. 及び Cap. 二酸の防腐力が特に強く Peril. も略之等と同等の防腐力を示す。Citron., P. o-b-b. 鹽素水等順次上記の防腐剤に次ぐ防腐力を示す。Sal. 及び鹽酸の防腐効力は甚だ微弱である。(第2図第5図参照)

3) pH. 供試料は腐敗の爲め pH が漸増する。鮭の場合は最初 pH を特に 4.4 にした牡蠣に於ては放置中酸が生じ、pH が 4.2~4.8 となる故、特に pH を修正することがなく、そのまま防腐剤を加へて試験した。防腐効果を pH の変化から判断すれば第3及第6図表に示す通り pH の変化阻止力の最大なものは Peril. で Und. 酸、Cap. 酸 Citron. 等逐次之に次ぎ P. o-b-b. は防腐力中位にあるものゝ如し。塩素水は更に p. o-b-b よりも劣る。(牡蠣の如く肉中に蛋白質が少く比較的炭水化物の多いものに於ては、初期腐敗の pH を 4.6 とするのが妥当と思ふ) Sal. 酸及び鹽酸

第 4 表 防腐剤の防腐効力に関する外観的比較試験成績一覽表
23~28°C 防腐処理後 50 時間目の所見比較

供試料	比較事項	防腐剤	Cap.	Und.	Per.	Citr.	P. o-b-b.	Sal.	酸素水	HCl. pH 4.4	対照
鯖 各3尾 1尾平均 586瓦	腐敗臭		-	-	±	+	+	+++	+	++++	++++
	藥品臭		-	-	微香料臭	微香料臭	-	-	-	-	-
	表皮色彩惡變度		-	-	-	-	-	-	少しく褪	-	-
	鰓		暗紫色	暗紫色	暗紫色	暗紫色	暗紫色	暗紫色	暗灰色	暗紫色	暗泥色
	眼球潤濁度		+	+	+	+	+	++	灰色	+++	+++
	腹部膨脹度		-	-	-	-	-	+	-	+	++
	体彈力度		-	-	-	-	-	-	-	-	-
	体浸出液の濁度		+	+	+	++	++	+++	++	++++	++++
車 蝦 各2尾 1尾平均 48瓦	腐敗臭		?	?	?	+	+	++	++	+++	++++
	藥品臭		-	-	微香料臭	微香料臭	-	-	-	-	-
	表皮色彩惡變度		-	-	-	-	-	-	少しく褪	-	-
	環節黑變度		±	±	-	±	+	++	+	+++	++++
	体彈力度		+	+	+	+	-	-	-	-	-
	体浸出液の濁度		+	+	+	+	+	++	++	++	+++
	食用可否, 味		可	可	可	?	?	不可	不可	不可	不良
	綜合成績順位		1	1	1	2	3	5	5	6	8
烏 賊 各3尾 1尾平均 284瓦	腐敗臭		?	-	±	?	+	++	+	++	+++
	藥品臭		-	-	+	?	-	-	-	-	-
	表皮赤變度		+	+	+	+	++	++	褪色	+++	++++
	頭胸部軟化度		+	+	++	+	+++	++++	++	++++	++++
	眼球潤濁度		+	+	+	++	++	+++	+++	++++	++++
	体彈力度		-	-	-	-	-	-	-	-	-
	体浸出液の濁度		+	+	+	+	++	+++	++	++++	++++
	食用可否, 味		?	?	?	不可	不可	不可	不可	不良	不良
	綜合成績順位		1	1	2	3	4	5	6	7	9

?……疑問, -……無, +……微弱, ++……中等度, +++……著明, +++++……強度。

の効力は甚だ弱い。

真鳥賊の防腐効力の定量比較成績を見るに、鮪や牡蠣の場合よりも効果が甚だ悪い。其の主要な原因は鳥賊の Paste は頗る粘着力が強く、防腐剤が一樣に肉中に作用せぬ爲めである。図表は紙面の都合上鳥賊の場合省略する。

(7) 防腐剤の魚貝類に対する防腐効力の外観的比較試験

大量の魚貝類の防腐処理を目的とした基本的防腐試験の爲め、下記の鮮魚貝類を防腐剤 1 種につき各 2 乃至 3 疋を供試した。

鰯	3 疋	1 尾平均 95 瓦、漁獲後 3 日氷藏したもの		
鯖	2	585	2 日	〃
車 蝦	2	58	〃	〃
真 鳥 賊	3	284	〃	〃

鰯と鯖とは略同様の成績であつたから、用紙の都合上鯖の成績のみを記載し、鰯の成績を省略する。

(8) 外観的比較試験の実施方法

略々同形・同大・同鮮度の供試魚貝類を水洗、水切後防腐剤 1 種につき 3 疋づゝ（車蝦は 2 疋）容器にとり鹽酸性水溶液を 1,900cc づゝ加へ、供試料と鹽酸水溶液との含量を 5 疋と見做して其の 0.02% の割合に各防腐剤（酒精溶液）を加へ、少量の水を加へ全量を 5 疋とし、摺拌して供試料に一樣に防腐剤を作用させた。2 時間防腐剤処理をした後、防腐剤を捨て、供試料を容器に入れ室温 23~28°C に放置した。一定時日毎に腐敗臭・薬品臭・表皮・鰓・眼球等の色彩の悪変度、肉の弾力、腹部の状態、浸出した体液の濁濁度、食用の可否、味等を觀察比較し、以上の綜合成績を判定して防腐成績の順位を定めた。車蝦に於ては上記の中眼球腹部の色彩・形狀等は余り鮮度に関係がないが、環節の黒変が鮮度に関係があるので其の度合を比較した。実施試験成績は下記第 4 表に記載した通りである。

(9) 防腐剤の防腐効力に関する外観的比較（第 4 表参照）

(10) 防腐剤の魚貝類に対する防腐効力の外観的比較試験成績の要約

鰯・鯖・車蝦・鳥賊を夫々各防腐剤 1 種類につき 2~3 疋づゝ供試料とし 23~28°C に於て防腐試験をして上記の表に示す成績を得、次の所見を確めることが出来た。

- 1) 各種の防腐剤のうち鰯及び鯖に対して微酸性 Und. 酸等の防腐力が最も強く、微酸性にした Cap. 酸, Peril., Citron., P. o-b-b. 等の防腐力が順次之につづく。
- 2) P. o-b-b. を除き上記の防腐剤は 23~28°C に於て鰯及び鯖を 50 時間内外食用可能な状態に保蔵することが出来、対照に比較して 30 乃至 32 時間長く防腐することが出来た。
- 3) 車蝦に対する防腐力の強いものを順に挙げれば、微酸性にした Cap. Und. Per. Cit. P. o-b-b. で、前 4 者は約 2 日間食用可能ならしめた。対照に比べて 18 乃至 24 時間長く防腐し得た。
- 4) 鳥賊に於ては防腐処理後 24 乃至 36 時間目に微弱な腐敗臭が発散し、鰯・鯖・車蝦程著明な防腐成績を挙げることが出来なかつた。鳥賊の体の表面が緻密且つ粘液が多く、防腐剤の体組織中に浸透する量が過少の爲めと考へられる。対照は 18 時間目に腐敗臭が発散した。Und. Cap. Per. は対照に比べて 12 乃至 18 時間長く防腐し得た。

II. 鮮魚貝類の化学的防腐の研究第 1 報の摘要

(1) 魚貝類の肉に対する各種の微酸性にした防腐剤の防腐効力を夏期 24~32.5°C に於て定量的に試験比較して次の結果を得た。

- 1) 魚貝類に対する防腐力を強度の順に列挙すれば Und. Cap. Peril. Cit. P. o-b-b. 鹽素水の順

で Und. Cap. Per. の3者は夏期防腐せざる対照よりも4~6日長く魚類を防腐し得た。

2) 牡蠣に対しては4月下旬(11~15°C)対照よりも4乃至7日長く防腐し得た。

3) 烏賊に対しては各防腐剤の防腐効力が比較的弱く、対照よりも1乃至1.5日長く防腐し得たに過ぎなかつた。烏賊肉の Paste は非常に粘着性が強く、化学薬品が肉に均一に作用し得ざる爲めと考へられる。

(2) 略同形・同大・同鮮度の鰯・鯖・車蝦・烏賊を夫々2乃至3疋づゝ上記の各種の防腐剤溶液中に2時間作用させた後取り上げ、初夏 23~28°C に放置して外觀的に鮮度を檢して防腐剤の効果を調べて次の結果を得た。

1) 肉のみの場合には防腐剤の効力が強く、対照に比較して4乃至8日長く防腐し得たが、個体のまゝ比較的多数の魚貝類を防腐剤で処理する時は、防腐剤の体内への浸透が困難な爲めに防腐成績が著しく低下する。

2) 23乃至28°C に於て防腐処理後50時間目に於ても食用可能な効力を有する防腐剤は微酸性にした Und. Per. 及び Cap. で、P. o-b. 之に準ず。Sal. 漂白粉液及び稀薄鹽酸水溶液の防腐効果は甚だ微弱である。

3) 車蝦に対する防腐効果も大体上記と同様である。防腐処理後50時間目に於ても Und. Cap. 及び Per. で処理したものは食用に供し得た。

4) 烏賊に対する防腐効果は余り著明でなく、対照よりも夏期12乃至18時間長く防腐し得ただけである。

文 献

- 1) Sabalitschka : 8. Unt. Lebensm. 77, 256. 1939.
- 2) 鐵本 総 吾 : 日・農化誌. 17, (4~5). 昭 16.
- 3) 岩 垂 莊 二 : 農 産 製 造. 2, (3). 昭 23.
- 4) 中江・高田 : 醸造学雑誌. 21, (9). 630. 1943.
- 5) 中 江 : 醸造学雑誌. 21, (10). 669, 1943.
- 6) 鐵本 総 吾 : 日・農化誌. 9, (1). 昭 8.