酸化條件による魚油の性状について

安 藤 一 夫

(東京水産大学)

Some Properties of Oxidizing Fish Oil Concerning to
Its Condition of Oxidation

Kazuo ANDO

Butter and lard are seldom subject to rusting even they have become rancid. When oily fishes are dried and stored, however, they suffer rusting, often becoming a little rancid. In the present work the author has dealt with difference in chemical mechanism between "rancidity" and "rusting" of fish oil and obtained a result supporting the Nonaka's assumption.¹⁾²⁾

普通陸上動植物油が空気中で変敗する時には、主として味と臭いの悪変化即ち酸敗 (Rancidity) を起すけれども色調の著しい変化即ち変色 (Rusting) を伴う事は稀である。然るに水産動物の乾製品、塩蔵品、冷凍冷蔵品等の油脂が貯蔵中に変敗する時には酸敗以外に変色を起して赤褐色になりやすく、酸敗と変色が相伴つて観察されるのが常である。その為に水産物の油脂では一見、酸敗と変色とが不可分の関係にあるかのような印象を与えているが、野中³⁾は先にトーションバランスを用いた半定量的な実験の結果から、水産物の油脂の場合でも酸敗と変色とは発生機構を異にする別個の現象として取扱うべきものであらうとの考を述べている。

著者は油脂の酸化と FAHRION 氏⁴⁾の所謂酸化酸生成量との関係について研究中、偶々野中の推論を強く支持する様な結果が得られたので、二、三の知見と共に茲に報告する。

実 験 の 部

予めカゼインの炭酸ソーダ水溶液中に浸漬してから風乾した濾紙と、無処理の濾紙の各々に供試油を塗布し、之を室内散乱光の下に懸垂し室温に放置し一定時間毎にその油脂を Peroxide free のエーテルで抽出して、化学的諸性質を調べると共に色調、臭い等の変化を観察した。尚、酸価、鹼化価、アセチル価は常法により沃素価は WIJS 氏法によつた。酸化酸は FAHRION 氏法によつて定量した結果を油脂に対する百分率で表わし、Peroxide Value は油脂 1g の消費した N/100 チオ硫酸ソーダの ml 数で表わした。第一表は新鮮な淡黄色の鯖油を用いた結果であり、第二表は新鮮なせぐろ鱈煮取油を用いた結果である。

結 果 の 考 察

表に明らかなように、此の様な方式による魚油の自効酸化に於いては何れの場合も無処理の濾紙に塗布した油脂の色調は酸化の進むにつれて薄くなるか或は多少色着いてもその程度は僅かであるが、カゼイン処理を行つた濾紙に塗布した油脂は褐色乃至赤褐色に変色している。然るに酸敗臭は之とは逆に無処理の濾紙に塗布した油脂では、比較的速かに、酸敗特有の刺激臭を発し、しかもその程度は酸化の進むと共に強まってい

Table 1. Scomber Oil

Time in Hours	Acid Value		Saponification Value		Iodine value		Acetyl Value		Peroxide Value		Oxidized Acid %	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
0	0.90	0.90	176.9	176.9	182.7	182.7	7.0	7.0	5.7	5.7	0.13	0.13
24	1.63	1.11	178.1	176.7	159.5	172.5	21.6	25.7	37.4	44.0	3.6	2.3
48	3.99	10.3	192.2	180.4	152.5	160.3	20.9	35.7	28.6	58.3	10.6	13.5
144	4.53	—	180.5	—	137.2	—	33.5	—	18.0	—	9.3	—

Table 1. Continued

Time in Hours	Appearance of the Oil	
	A	B
0	Straw-yellow liquid.	Straw-yellow, liquid.
24	Reddish orange	Straw yellow, liquid.
48	Brown	Straw yellow, viscous. Somewhat rancid
144	Dark brown, somewhat viscous,	Straw yellow, half Solid, rancid.

Table 2. Anchovy Oil

Time in Hours	Acid Value		Saponification Value		Iodine Value		Acetyl Value		Peroxide Value		Oxidized acid %	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
0	2.90	2.90	182.5	182.5	162.7	162.7	15.8	15.8	1.5	1.5	0	0
12	3.39	3.57	180.9	182.0	158.1	155.7	34.1	21.9	18.6	18.9	trace	trace
24	5.08	4.93	198.2	196.2	142.5	144.8	41.7	66.8	34.7	55.1	3.72	3.31
72	22.7	22.2	223.9	240.9	76.9	77.0	104.8	140.8	74.1	81.2	25.79	23.24
168	36.2	37.5	236.6	242.7	73.3	73.6	254.4	250.0	65.4	98.8	26.10	24.21
264	39.9	45.0	436.2	387.3	70.5	71.0	29.7	56.3	77.2	83.3	26.43	26.97

Table 2. Continued

Time in Hours	Appearance of the Oil.	
	A	B
0	Reddish orange	Reddish orange
12	Brownish orange	"
24	"	Orange
72	Reddish brown	" Somewhat rancid
168	" Somewhat viscous.	Reddish orange, ranc'd, viscous
264	Brown, fishy smell but not rancid.	" Very viscous.

A: Fish oil absorbed on the filter paper, which is coated casein solution on its surface and then dried.

B: Fish oil absorbed on the ordinary filter paper.

るが、カゼイン処理した濾紙に塗布した油脂の場合には、酸敗臭は殆んど感じられない。粘度も又明かな差異を示し、酸敗臭を強く発するような油脂は著るしく粘度が増大し、甚だしい場合には、第一表の無処理濾紙に塗布した油脂の場合のように、測定のための採油が不可能になる事さえある。之に反して、酸敗臭を発せず、赤褐色化するような油脂の場合には、粘度は、或程度増大するが、前者程ひどくはならない。酸敗は味

と臭いの悪変化であると定義され、味の悪変化の中には、渋味、粘度（にちやつき）等が挙げられているが、酸敗した油脂が口中でにちやつく原因は或種の重合が起るためであろうと考えられるが、重合が起れば当然粘度は増大する等であつて、酸敗臭の強く感じられる油脂では粘度の増加が著るしいにも不拘、変色を起した油脂では、粘度の増加がさほど著るしくないという事は、前者の重合状態と後者の重合状態とは、構造的に異つて居るだろうと考えられる。又以上の事から変色なる現象は五感的な酸敗現象が強くなくても生ずる事、即ち、油の変色は変敗とは関係はあるが、変敗^{*}の一現象である酸敗とは発現過程に差があり、条件によつては魚油の場合も酸敗と変色とを別々に起させ得る可能性を示すものである。著者の経験によれば上記の如き実験方法に於いては、たとえ同一条件で同時に酸化せしめても同じ程度の酸化速度を示すことは極めて稀で、その間に或程度の差の起るのが普通であつて、その例は第一表に見られている。然るに偶とせぐろいわし油を用いた実験では第二表に示すように、酸価、鹼化価、沃素価、Peroxide Value、アセチル価等何れの点から見ても同程度の酸化の経過を示す例が得られた。此の場合カゼイン処理した濾紙に塗布した油脂が明かに変色を起しているに対し、無処理の濾紙に塗布した油脂が変色して来ない理由は、各方面から比較した化学的性質に殆んど、有意の差が認められないのであるから少くとも、酸化の程度が直接変色に影響を及ぼしているとは考えられない。カゼイン濾紙に附着せしめた油脂が変色を起す原因について野中¹⁾はカゼイン中に不純物として含まれているアムモウム塩の解離によつて生ずるアムモニアであることを証明しているから、本実験に於いて、変色を起すか、起さぬかの岐路は酸化の経過中にアムモニアの作用を受けたか、受けなかつたかにかゝつて居たと考えられる。即ち酸敗と変色とは、現象の面から見ても、発現過程の点から見ても明かに区別されるべきものである。

次に野中²⁾は魚油が変色を起した時の呈色物質の本体——少くとも主体をなすもの——は赤褐色の酸化酸であつて、油脂は自働酸化によつて先ず無色の酸化酸前駆体を生じ、此前駆体はそれ自身徐々に、或は塩基性物質の作用によつて着色した酸化酸に急速に変化すると仮定した。此実験に於いて、第二表に示す如く、A、B両油脂は相当着色度（変色度）を異にするにも拘らず、酸化酸の量に事実上有意の差が見られない。此事は、酸化条件を異にすれば、たとえ、酸化程度が等しくても魚油の酸化酸の量は、変色度とは必ずしも一致しないことを示している。又同じく第二表に於いて着色油の着色度が、酸化酸量の増加と共に増加して行く事が示されているが、此事より、油の着色物質は、酸化酸か又は之と非常に関係の深いものであることが考えられる。以上二つの観点より、着色油の方には、既に塩基性物質によつて着色した酸化酸が存在し、着色せざる油の方には、鹼化によつて、着色した酸化酸になる前の酸化生成物、即ち野中の仮定せる酸化酸前駆体が存在すると云う説を支持することが出来ると思う。即ち FAHRION 氏の方法によつて定量される酸化酸の量は、既に酸化酸として、着色物質として油中に存在するものは勿論、未だ着色せざる酸化酸前駆体も、酸化酸として定量されることを意味する。酸化酸は此様に、油の変色度とは必ずしも一致はしないが、酸化の程度が等しければその量に殆んど差がないのみならず、その増加は、酸化のある時期に飛躍的な増加が見られることと、此の時期に油の変色、臭気等の五感的な変化が顕著になるので、酸化酸の量の測定によつても、油の変敗度を知ることが出来ると思われる。

文 献

- 1) 野中；日水会誌 18, 105 (1952).
- 2) 野中；日水会誌 16, 299 (1950).
- 3) 野中、水野、日水会誌 14, 105 (1948).
- 4) FAHRION；Z. Ang., 4, 540 (1891).

* 変敗とは此処では変色と酸敗の両方を綜合したものとする。