B. H. A. による魚油の酸化防止試験—I.

尾谷茂・高柳健・松橋鉄治郎

(千葉県水産試験所)

Studies on the Preventing Oxidation of Fish Oils and Fish Products—I.

Effects of Butylhydroxyanisole (B. H. A.) on Fish Oils

Shigeru OTANI, Ken TAKAYANAGI and Tetsujiro MATSUHASHI

It has been reported that Butylhydroxyanisole (B. H. A.) is a good antioxidant not only for the fat and oil themselves, but also for the food products containing them.

The authors have attempted to confirm the antioxidigenic effect of B. H. A. on fish oils and fish products.

The results are summerized as follows :

(1) When B. H. A. is used in proportion of 0.02% to the sardin oil, it is very effective to prevent the oxidation of the oil stored in various conditions.

(2) There is no difference in the antioxidigenic effects, whether the addition of B. H. A. is before the preparation of the oil or after that. Considering fish oil refining, however, it is assumed more suitable to add B. H. A. while fish are being cooked.

(3) Peroxide Number is considered as a good scale for the expression of the antioxidigenic effect of B. H. A.

食用油脂及び油脂製品の抗酸化剤として、Butylhydroxyanisole (以下、B. H. A. と略す。)が有効であることは種々報告されており、その有効濃度は油脂の 0.01 % (重量) 前後とされている²⁾。又著者等は、B. H. A. がサメ肝油に対して、N. D. G. A. よりも抗酸化効力の大きいこと³⁾、及び千葉県沿岸に於て、「煮干いわし」等の魚類乾製品の油焼防止に使用して甚だ好結果をもたらしていること⁴⁾を見ている。

著者等は、B. H. A. を使用して魚油貯蔵中の悪変防止効果を調べ、又、搾油後或は魚体の煮熟中に抗酸化剤を使用するときの効果を比較したので、ここに報告する。

実 験

I. 試料油

マイワシ *Sardinia melanosticta* (体長平均 20 cm.) を原料として、次の a, b の二方法によつて搾油したものを、湯洗、アルカリ精製によつて精製し供試油とした。

a. 常法によつて煮熟、搾油、精製したもの : [Oil-A]

b. 魚体の煮熟中に、B. H. A. を煮熟水に添加し、(生イワシ・7 kg., 煮熟水・約 10 l. に対して、B. H. A. の濃度 5 % のプロピレングリコール溶液 20 cc. — 即ち、結晶 B. H. A. 1 g. に相当 — を添加した。), 以後常法に従つて搾油精製したもの : [Oil-B]

かくして得た試料油の性質は、Table 1. の通りである。

Table 1. Characteristics of Sample Oils.

	Acid Value	Iodine Value	Refractive Index	Peroxide Number
Oil-A	1.37	141.3	$N_D^{25} 1.4809$	0.590
Oil-B	2.25	143.5	$N_D^{25} 1.4809$	0.168

Both of the sample oils were prepared from the fresh sardin,

置、或は搾油の際の煮汁附加等) 下に 1,000 時間放置し、その期間数度に亘り諸性質を測定した。(Table 2. 参照)

Table 2. Conditions of the experiment performed.

No.	Sample oils	Antioxidants added and their solvents	Oxidizing Conditions
1	Oil-A : 25g.	None	Kept in a dark incubator at 70°C during the first 300 hours, and the at the room temperature (30°C±5°C) in the subsequent period.
2	"	5 mg. BHA	
3	"	5 mg. BHA in 0.2c, c, of P. G. *	
4	"	5 mg. BHA in 0.05c, c, of Alc. *	
5	"	5 mg. BHA''	
6	Oil-B : 25g.	None	Kept in a dispersed light at the room temp. (30°C±5°C),
7	Oil-A : 25g.	"	
8	Oil-B : 25g.	"	Added 20cc. of the stock water, (a). " " Added 20cc. of the stock water, (b). Kept in a dispersed light at the same room temp
9	Oil-A ; 25g.	"	
10	Oil-B ; 25g.	"	
11	"	"	

* P. G. propylene Glycol. Alc. : Ethyl Alcohol (95%vol.).

△ BHA'' : A mixture of B. H. A. (66.7%), propylgallate (20.0%), and Citric Acid (13.3%).

** The stock water, (a) had not B. H. A. at all.

The stock water, (b) was assumed to contain B. H. A., more or less, for Oil-B was prepared with B. H. A.,

b) 測定法

Peroxide Number⁵⁾: R. N. Moore 等の方法によつた。油脂 1 g. 中の *reducible oxygen* の mg. 数で Peroxide Number を表わした。Iodine : Value 臭化ビリジジ法 (反応 30 分) によつた。

実 験 結 果

Peroxide Number

Fig. 1 に見られるように、

イ. 対照油即ち B. H. A. を使用しない油脂は、いずれも時間と共に P. no. が直線的乃至は二次曲線的に急増し、1,000 時間後には初の値の 5~10 倍となつた。遮光、加熱 (70°C) のもの (No. 1) と、30°C 室内放置のもの (No. 7) とでは、P. no. は後者の方が常に大きく、又煮汁附加のものの中、No. 9 は、No. 1 とほぼ同値を示した。

II. 実験方法

a) 条件

結晶 B. H. A. 5 mg. 宛を夫々 50 cc. 容ビーカーにとり、溶剤にて溶解した後、又は溶剤を使わずに Oil-A を夫々 25 g. 宛に加え、又 Oil-B のみを 25 g. 宛夫々別の 50cc. 容ビーカーにとり、夫々の条件 (孵卵器を使用しての遮光、加熱 (70°C)、単なる室内放

ロ. B.H.A. を加えた油脂 (No. 2~No. 5) は、いずれも対照油に比べて P.no. が著しく小さく、その増加率も小さい。

即ち、最初の 500 時間は P.no. は殆ど不変であり、1,000 時間後に於て初めの値の概ね 2 倍となつた。対照油と比較すると、500 時間後の P.no. は対照油の $1/2 \sim 1/5$ 、1,000 時間後に於ては $1/2 \sim 1/3$ であつた。

ハ. 前記「ロ。」の結果は、魚体の煮熟中に B.H.A. を添加して採油した油脂 (Oil-B 即ち No. 6 及び No. 8) についても全く同様である。煮汁附加のもの (No. 10, 11) も概ね同様の P.no. を示した。

即ち、P.no. に関しては、B.H.A. の効果はその使用方法に関係しない。

ニ. P.no. の時間的变化の状況は、五感的検査の結果と一致している。即ち、P.no. の大きなもの程、見掛けの粘度が大きくなり、刺戟臭乃至は悪臭が強くなるように思われた。又 P.no. の増加に呼応して夫々の油脂の酸価は増加し、沃素価は減少した。

Fig. 1 Effects of B.H.A. on the Peroxide Numbers of the oils in their storage.

変か、又は減少しても対照油より変化が少なかった。

3. 屈折率

屈折率はいずれも 140 時間後に於て僅かに増大し、以後再び減少をたどり、800 時間後にはいずれも初めの値より減少した。

(2) 酸価, 沃素価, 屈折率, (Table 3 参照)

1. 酸価

B.H.A. を使用した油脂は、酸価の増量が僅少であつた。即ち、1,000 時間後に於ける酸価の増量は、対照油 (No. 1 及び No. 7) が $6.3 \sim 5.2$ であるのに、B.H.A. 処理の Oil-B (No. 6 及び No. 8) は $0.4 \sim 1.1$ 、Oil-A に B.H.A. を加えたもの (No. 2~No. 5) は $1.4 \sim 2.2$ である。

この結果は、遮光、 70°C に加熱のものと、 30°C 室内放置のものとの大差を認めない。

煮汁を附加した油脂は、B.H.A. を使用しても酸価の増量が大きく、対照油に近い値を示した。

2. 沃素価

800 時間後に於て、対照油 (No. 1 及び No. 7) は $15.2 \sim 11.1$ 減少した。一方、B.H.A. を使用した油脂 (No. 2~No. 6 及び No. 8) は殆ど不

Table 3. Effects of B. H. A. on the Acid Values, Iodine Values, and Refractive Indexes of the oils in their storage.

	Time (hr.)	No. 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Acid Value	0	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37	2.25	1.37	2.25	1.37	2.25	2.25
	240	*(+0.74) 2.31	(+0.18) 1.55	(+0.22) 1.59	(+0.51) 1.88	(+0.44) 1.81	(+0.15) 2.40	(+0.14) 1.51	(+0.41) 2.66	(+3.40) 4.77	(+1.34) 3.59	(+3.50) 5.75
	1,000	(+6.30) 7.67	(+1.47) 2.84	(+1.74) 3.11	(+2.02) 3.39	(+2.21) 3.58	(+0.39) 2.64	(+5.20) 6.57	(+1.13) 3.38	(+8.77) 10.14	(+2.98) 5.23	(+5.08) 7.33
Iodine Value	0	141.3	141.3	141.3	141.3	141.3	143.5	141.3	143.5			
	260	—	141.2	141.3	144.1	147.3	145.4	—	—	—	—	—
	790	126.1	140.7	142.5	142.5	134.0	139.6	130.2	145.0	—	—	—
N_D^{25}	0	1.4809	1.4809	1.4809	1.4809	1.4809	1.4809	1.4809	1.4809	1.4809	1.4809	1.4809
	138	1.4817	1.4816	1.4814	1.4812	1.4812	1.4812	1.4813	1.4810	1.4812	1.4811	1.4811
	502	1.4803	1.4791	1.4791	1.4791	1.4791	1.4791	1.4791	1.4789	1.4790	1.4783	1.4783
	786	1.4801	1.4788	1.4787	1.4788	1.4786	1.4785	1.4798	1.4780	1.4787	1.4780	1.4780

* The numbers in the round brackets are the differences between the second or the third rank and the first one.

各時刻に於て、B. H. A. を使用したものは常に対照油より変化量が大きかつた。

(3) 肉眼的検査の結果

対照油、特に No. 1 は比較的短時間の内に粘度の増加するのが認められた。

1,000 時間後に対照油は僅かに刺戟臭を生じたかのものであつたが、B. H. A. を使用したものは殆ど変化がなかつた。但し、煮汁附加のものは凡て悪臭が増大した。

時間の経過と共に、夫々の油脂の色は次第に褪色して淡黄褐色となり、相互の差違は認め難くなつたが、B. H. A. を使用したものは、褪色の度が大きいように思われた。

要 約

1. 精製魚油に重量で 0.02 % の割合に B. H. A. を使用すると、70°C で相当長期間の空气中露出等に抗して安定性を示す。

2. B. H. A. の使用は、搾油前であつても、搾油精製後であつても、その効果はほぼ同様であるが、実際的には取扱上、搾油前に B. H. A. を添加して魚体を煮熟することが望ましいと考えられる。

3. 少なくとも本実験条件に於ては、Peroxide Number は、油脂の他の特数に比し、魚油の酸化経過、或は抗酸化剤の効力を判断する上に、より適當していると思われる。⁶⁾

終りに臨み原稿の校閲を賜つた東京水産大学、野中順三九教授に深謝の意を表する。

又、本試験に於て、B. H. A. 及び関係文献の提供、並びに費用負担等種々御便宜を計つて頂いた日本揮発油株式会社、遠藤義臣博士に厚く御礼申し上げる。

文 献

- 1) L. R. Dugan Jr., Eugenia Hoffert, Grace P. Blumer, Irene Pabkiewicz, and H. R. Kraybill: J. Am. Oil Chem. Soc., **28**, 12 (1951).
- 2) H. R. Kraybill, L. R. Dugan Jr., B. W. Beadle, F. C. Vibrans, Ve Nona Swartz, and Helen Rezabek: J. Am. Oil Chem. Soc., **26**, 9, (1949).
- 3) 千水誌月報: **4**, No. 1, (1953). (印刷中)
- 4) 千水誌月報: **4**, No. 1, (1953). (印刷中)
- 5) Moore, R. N. & W. G. Bickford: J. Am. Oil. Chem. Soc., **29**, No. 1, (1952).
大谷武夫: "魚油化学", 恒星社厚生閣, 東京, (1949), P. 79.
- 6) 田村三郎: "油脂の自己酸化とその防止", 化学の領域, **7**, No. 2, (1953).