水産物の油焼防止に関する研究—I. 塩乾サシマに対する酸化防止剤の効果の比較

猿谷九万・外山健三・安藤一夫

(東京水産大学・製造学教室)

The Protection Method of Marine Products from their Deterioration Due to the Oxidation of Oil—II. Relative Efficacy of Some Antioxidants Applied to Salted and Dried Saury Kuman SARUYA, Kenzō TOYAMA and Kazuo ANDO

In this work, the authors compare these antioxidants each other, which have been tested in the preceding work regarding their efficacy at the "marginal use" as defined there.

B.H.A. was found to be most recommendable in the case of salted and dried saury. B.H.A.", N.D.G.A., N.D.G.A.", and E.P. were also effective but tended to be accompanied by red or brown colour development. V.C and P.L. proved to be but of little efficacy.

緒 言

前報に於て著者等は数種の酸化防止剤を使用して、塩乾サシマに対するそれらの適効濃度を判定した。本報に於ては、前報に於て得られた酸化防止剤の適効濃度に於ける効果を相互に比較検討したので、その結果を報告する。

実験の部

使用した酸化防止剤とその試験濃度(第I報に於ける適効濃度)は次の通りである。(Vitamin Cは0.05%を、Pix liquidaは0.01%を採用した。)即ち

B.H.A. (Butylated hydroxyanisol) 0.010%

B.H.A." (B.H.A. 67%, Propyl gallate. 20%, Citric acid 13%) 0.010%

N.D.G.A. (Nordihydroguaiaretic acid) 0.025%

N.D.G.A." (N.D.G.A. 75%, Citric acid 25%) 0.025%

E.P. (Ethyl Protocatechuate) 0.025%

V.C (Vitamin C) 0.050%

P.L. (Pix liquida) 0.010%

実験方法

乾製品の試験に際して原形のまゝ貯蔵する方法は、五官検査を行うのに適当であり、その表面の状態や臭に就いての比較判定が極めて容易であるが、試料の油脂を抽出する際に各個体差に影響され易い欠点を伴う。これに対して、試料を処理後細切しよく混淆し、貯蔵して試験に供すれば、五官検査にやゝ欠点があるが、試料の個体差に基く誤差が除かれ、従つて更に満足すべき結果が得られるのではないかと考えられる。依つて

本研究に於ては貯蔵に際して乾燥終了後の試料を

(I) 原形のまゝ暗所に並べて室温で貯蔵

(II) チョッパーで細切しよく混淆し、蓋付容器に収めて室温で貯蔵

の二方法で試験した。

その他、研究材料魚並びにその処理は大体前報に記載した方法に準じて行つたが、次の点を変更した。

1) 浸漬液の NaCl 濃度を 7.5 %とした。

2) 製品の油脂の性状としては過酸化価の測定に重点をおき、その方法には LEA の "Hot method" を採用した。但し前報と同様に油脂 1gr. に要する 0.01N チオ硫酸ソーダ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の c.c. 数を以つて表した。¹⁾

3) 五官検査の項目に新たに製品表面の油の粘性を加え、味による判定を省略した。

実験結果

(I) 原形のまゝの試料を用いた場合

1) 五官検査

(イ) 製品の色 (第1表参照)

製品の貯蔵の初期に於いては V.C, P.L. を使用したもの (No.7,8) は対照 (No.1) よりもすぐれており、B.H.A. を使用したもの (No. 2) も幾分すぐれている様であつた。これに対して B.H.A.", N.D.G.A., N.D.G.A.", E. P. を使用したもの (No.3,4,5,6) は何れも製品に赤色乃至暗色を与える傾向が見られた。

Table 1. Colour of salted and dried saury treated with antioxidant

No.	Antioxidant	Days of storage of samples				
		a=4, b=1.	a=6, b=3.	a=10, b=7.	a=14, b=11.	a=20, b=17.
1	Control	yellowish brown	brown	light reddish brown	light reddish brown	reddish brown
2	B.H.A.	light yellowish brown	light yellowish brown	yellowish brown	yellowish brown	yellowish brown
3	B.H.A."	yellowish brown tinged slight red	yellowish brown tinged slight red	light brown tinged light red	light brown tinged light red	light brown tinged black
4	N.D.G.A.	yellowish brown tinged light red	light brown tinged red	light brown tinged red	light brown tinged slight black	light brown tinged black
5	N.D.G.A."	yellowish brown tinged light red	light brown tinged light red	light brown tinged light red	light brown tinged slight black	light brown tinged black
6	E. P.	yellowish brown tinged light red	light brown tinged red	light reddish brown	light reddish brown	reddish brown
7	V.C	light yellow	light yellowish brown	yellowish brown	light reddish brown	reddish brown
8	P.L.	light yellow	light yellowish brown	yellowish brown	light reddish brown	reddish brown

a=Days after the treatment ; b=Days after the becoming dry of sample. Average temperature $12 \pm 5^\circ\text{C}$.

貯蔵期間の経過に伴い暗色を増加したが、B.H.A., V.C,P.L. を使用したものは原色に近い色を相当期間保持し、対照よりも良好であつた。

処理後 20 日に於ては、B.H.A. を使用したもののみが原色に近い色を保持して対照よりも遙かに良好であり、他は何れも暗色がまさつて対照と殆んど同様であり、B.H.A.", N.D.G.A., N.D.G.A." を使用したものは黒色を帯びて、対照に比し著しく外観を損じていた。

(ロ) 製品の臭 (第 2 表参照)

製品の貯蔵初期には、対照(No.1)及び E.P., V.C, P.L. を使用したもの(No.6,7,8)は既に酸敗臭が幾分感ぜられ、貯蔵期間の経過と共に次第に増加した。これに反して B.H.A., B.H.A.", N.D.G.A., N.D.G.A." を使用したもの(No.2,3,4,5)は、処理後 20 日の貯蔵の末期に至るも殆んど酸敗臭は感ぜられなかつた。

Table 2. Odour of rancid of salted and dried saury treated with antioxidant

No.	Antioxidant	Days of storage of sample				
		a=4, b=1.	a=6, b=3.	a=10, b=7.	a=14, b=11.	a=20, b=17.
1	Control	+	+	++	++	++
2	B.H.A.	-	-	-	-	-
3	B.H.A."	-	-	-	-	-
4	N.D.G.A.	-	-	-	-	-
5	N.D.G.A."	-	-	-	-	-
6	E.P.	+	+	+	+	+
7	V.C	±	+	++	++	++
8	P.L.	+	+	+	++	++

a=Days after the treatment; b=Days after the becoming dry of sample.

Average temperature $12 \pm 5^\circ\text{C}$.

(ハ) 製品表面の油の粘性 (第 3 表参照)

製品の表面に滲み出してくる油に指を触れて感ずるその粘性の強弱を第 3 表に示した。およそ油の粘性と重合作用を関連して考えると、その粘性の強弱は酸化防止剤の効力と結びつけて考える事が出来よう。本研究に於ても貯蔵期間の経過に伴つて増加してくる製品表面の油の粘性は、大体製品の酸敗臭と同様の傾向を示

Table 3. The influence of various antioxidants upon the viscosity of oil oozed from salted and dried saury

No.	Antioxidant	Days of storage of sample				
		a=4, b=1.	a=6, b=3.	a=10, b=7.	a=14, b=11.	a=20, b=17.
1	Control	+	++	++	++	++
2	B.H.A.	-	-	-	±	±
3	B.H.A."	-	-	-	-	±
4	N.D.G.A.	+	+	+	+	±
5	N.D.G.A."	-	+	+	+	±
6	E.P.	+	+	+	+	+
7	V.C	±	++	++	++	++
8	P.L.	±	+	+	+	++

a=Days after the treatment; b=Days after the becoming dry of sample.

Average temperature $12 \pm 5^\circ\text{C}$.

している様に思われた。即ち B. H. A., B. H. A. " を使用したもの (No. 2, 3) は貯蔵末期に至るも殆んど粘性が感ぜられなく、最もすぐれていた。N. D. G. A., N. D. G. A. " を使用したもの (No. 4, 5) はこれらに次いですぐれており、E. P., P. L. を使用したものは対照 (No. 1) よりいくらかすぐれており、V. C を使用したものの (No. 7) は対照と大差なく、相当の粘性が感ぜられた。

2) 製品の油脂の性状 (第4表参照)

製品の貯蔵中に於ける油脂の過酸化価値の変化は極めて明瞭に各酸化防止剤の効力の差を示しており、五官検査の結果と一致している様である。即ち酸化防止剤を使用しない対照に於ては過酸化価値の増加は急激であるのに対して、酸化防止剤を使用したものは何れも低い値を示し、その増加も対照に比し緩慢であつた。中でも B. H. A., B. H. A. " を使用したもの (No. 2, 3) は極めて低い値を示し、その変化量も最も少ない。N. D. G. A. 及び N. D. G. A. " を使用したもの (No. 4, 5) はこれに次ぎ、E. P., V. C, P. L. を使用したものの (No. 6, 7, 8) は対照 (No. 1) より幾分低い値を示している。

Table 4. Peroxide value of oil salted and dried saury treated with antioxidant

No.	Antioxidant.	Days of storage of sample				
		a=4, b=1.	a=6, b=3.	a=10, b=7.	a=14, b=11.	a=20, b=17.
1	Control	6.61	12.62	15.65	17.36	24.02
2	B. H. A.	2.10	2.09	2.86	2.51	2.68
3	B. H. A. "	0.82	2.28	3.19	1.78	2.01
5	N. D. G. A.	0.97	2.38	1.98	3.56	3.88
5	N. D. G. A. "	0.93	4.82	2.17	6.36	4.69
6	E. P.	1.46	8.70	12.55	11.46	14.09
7	V. C	8.27	10.36	15.54	14.43	16.57
8	P. L.	7.68	7.46	16.66	12.06	15.57

a=Days after the treatment; b=Days after the becoming dry of sample.

Average temperature $12 \pm 5^\circ \text{C}$.

(II) チョッパーで細切混合した試料を用いた場合

1) 五官検査

Table 5. Peroxide value of oil of salted and dried saury treated with antioxidant

(The fish flesh was comminuted with chopper before storage)

No.	Antioxidant	Days of storage of sample			
		a=4, b=1.	a=6, b=3.	a=8, b=5.	a=10, b=7.
1	Control	8.63	21.38	30.16	46.89
2	B. H. A.	2.01	4.47	6.03	10.73
3	B. H. A. "	1.53	4.57	6.35	10.61
4	N. D. G. A.	4.20	12.85	21.22	40.39
5	N. D. G. A. "	3.23	10.78	23.02	41.12
6	E. P.	3.76	14.87	24.96	45.56
7	V. C	7.89	20.67	34.59	53.82
8	P. L.	5.57	17.93	28.72	53.31

a=Days after the treatment; b=Days after the becoming dry of sample.

Average temperature $6 \pm 5^\circ \text{C}$.

チョッパーで細切した試料についての五官検査は(Ⅰ)の原形のまゝの試料を用いた場合に比べると困難で、各試料間の差を適確に表現しにくい。(Ⅰ)の場合には製品の表面のみが次第に変化する為色相も臭も識別容易であつたのに反し、一様の細粒となつて空気との接触面が大である為変敗は急激に進み、各試料間の差異は僅少となつて判別しにくかつた。従つて油焼の程度を示す規準とは出来ないのこれを省略する。

2) 製品の油脂の性状

(イ) 過酸化価値(第5表参照)

製品の貯蔵中に於ける油脂の過酸化価値の変化は、前記(Ⅰ)の原形のまゝ貯蔵した場合と比べると遙かに急激ではあつたが、その傾向は大体同様で且つ各試料間に於ける差異は極めて明瞭であつた。即ち酸化防止剤を使用したものは何れも貯蔵の初期に於ては対照よりも低い値を示したが、貯蔵期間の経過に伴つて B. H. A. 及び B. H. A. " を使用したもの(No. 2, 3) 以外は何れも急激な変化を示して、遂には対照と大体同程度を示すに至つた。即ち B. H. A., B. H. A. " を使用したものは試験の全期間を通じて最も変化が少なく、最も低い値を示し、N. D. G. A., N. D. G. A. " を使用したものはそれ等よりも幾分高い値を示した。E. P. を使用したものは(No. 6)は貯蔵期間に於ては低い値を示し、その効果が期待されたが、時日の経過に伴い著しく増加した。V. C, P. L. を使用したものはその増加最も著しく、対照に略近い値を示した。

(ロ) 酸価(第6表参照)

酸化防止剤を使用したものは何れも対照より低い値を示した。即ち B. H. A., N. D. G. A. " を使用したものは常に最も低い値を示し、B. H. A. ", N. D. G. A., E. P. を使用したものはこれに次ぎ V. C, P. L. を使用したものは殆んど対照と大差なかつた。

Table 6. Acid value of oil salted and dried saury treated with antioxidant
(The fish flesh was comminuted with chopper before storage)

No.	Antioxidant	Days of storage of samples			
		a=4, b=1.	a=6, b=3.	a=8, b=3.	a=10, b=7.
1	Control	18.22	18.83	19.90	22.84
2	B. H. A.	12.23	12.54	13.43	15.31
3	B. H. A. "	15.45	16.29	17.03	17.19
4	N. D. G. A.	15.58	15.80	17.95	18.67
5	N. D. G. A. "	12.01	12.54	13.48	15.26
6	E. P.	14.52	16.14	17.74	18.88
7	V. C	16.43	18.83	20.21	21.45
8	P. L.	16.27	16.63	18.84	19.52

a=Days after the treatment; b=Days after the becoming dry of sample.

Average temperature $12 \pm 5^\circ\text{C}$.

考 察

以上を綜合考察すれば

塩乾サンマに対する酸化防止剤の油焼防止効果を比較するに當つて、原形のまゝ貯蔵しその中より試料を採つて試験に供する方法、及びチョッパーを用いて細切混淆して貯蔵した製品の中から試料を採つて試験に供する方法の両者に依つて研究を進めた処、両者それぞれの長短はあつたが、その結果は全く同様であつた。

即ち B. H. A. を使用したものは、五官検査並びにその油脂の性状に於ても最もすぐれており、塩乾品の

油焼防止に最も適当であると思われる。

B. H. A. "を使用したものは、塩乾品の油焼防止に関して **B. H. A.** 同様極めてすぐれていたが、製品の色相に稍褐色を与える欠点があり、好ましくない様であつた。**Synergist** (増強剤) の配合に依る効果は特に認められず、寧ろ **Propyl gallate** の添加に依る悪影響 (前報参照) が現われている様であつた。**Synergist** の脂溶性が小さい事も、その効果が認められない原因の一つと推考される。

N. D. G. A. 及び **N. D. G. A. "**を使用したものはその効果は認められるが **B. H. A.** 及び **B. H. A. "** には劣る様であつた。その上、製品に赤色を附与する欠点があり、塩乾品には余り適当ではない様に思われる。

油脂に直接使用した場合には、同濃度に於て **N. D. G. A.** は **B. H. A.** よりも有効であつたと報告されているが、³⁾ 本研究に於ては寧ろ **B. H. A.** よりも劣つていた。これは、その脂溶性が **B. H. A.** よりも劣る為に製品への吸収が悪い事に基因するのではないかと考えられる。又 **Synergist** の配合による効果は本研究に於ては殆んど認められない様であつた。

E. P. の効果は製品の貯蔵初期に認められるが、**B. H. A.** , **B. H. A. "** , **N. D. G. A.** , **N. D. G. A. "** 等比べて劣る様であつた。**E. P.** は一般の油脂に使用した場合には、**Synergist** の配合に依つて相当の効果を示しているが、³⁾ 本研究に於ては単独で使用した処、塩乾サンマに対して効果が顕著でない事が明らかになった。これはその脂溶性が小さい為ではないかと考えられる。他方 **Synergist** の配合についても、前の **B. H. A.** や **N. D. G. A.** に於て明らかな如く、難脂溶性のものではその効果は期待出来ないと思う。この点については今後の研究に俟つ外はない。現段階に於ては、**E. P.** は製品に赤色を与える傾向がある事及びその効力が発揮されない事等からして、塩乾品には適当でないと思われる。

V. C. の効果は製品の色相に於て他の酸化防止剤よりもすぐれている様であつた。しかし乍らその他の油焼防止効果はさほど著しくなかつた。その原因としては、(1) **V. C.** が水溶性であつて油脂には吸収され難いこと。(2) 本研究に於ける使用濃度が充分でなかつたのではないかと云う事が考えられる。塩乾品への適用についてはまだ研究の余地があると思われる。

P. L. の効果は本法による時は余り顕著ではなかつた。従来酸化防止剤の代表的なものと認められていたこのものの効果がこの様に他の酸化防止剤に比して劣る事によつて、新しい酸化防止剤が如何にすぐれたものであるかを知るに足ると思う。

要 約

1) 塩乾サンマに対して **B. H. A.** , **B. H. A. "** (**B. H. A.** + **Synergist**) , **N. D. G. A.** , **N. D. G. A. "** (**N. D. G. A.** + **Synergist**) , **E. P.** , **V. C.** , **P. L.** (**Pix liquida**) の各酸化防止剤を、前報に於て報告した適効濃度に於て適用し、その効果を比較検討した。

2) 製品を原形のまゝ貯蔵して試験する方法と、チョッパーで細切混淆した後試験する方法の両者を用いて、化学的検査並びに五官検査を行つた処、それぞれの長短はあつたが、略一致した結果が得られた。

3) **B. H. A.** は供試験酸化防止剤の中で最もすぐれており、塩乾サンマに最も適当であると考えられた。

4) **N. D. G. A.** の効果は **B. H. A.** について顕著であつたが、製品の色を僅かに赤くする欠点を伴うことは避けられなかつた。

5) **B. H. A.** 及び **N. D. G. A.** に **Synergist** として配合した **citric acid** の効果は、殆んど認められなかつた。これはその脂溶性が小さい為に、本体単独の場合と大差なかつたものと思われる。

6) **E. P.** の効果はさほど顕著でなかつた。

7) **V. C.** , **P. L.** の効果は製品の色点ではよいが、油焼防止効果は一般に微弱な様であつた。

本研究に際しては、本教室助教授野中順三九氏の有力な御示唆を仰いだ。又、酸化防止剤の入手その他に

ついでに東京大学農学部水産化学教室内藤幸次氏及び日本揮発油株式会社の遠藤義臣博士の御援助を頂き、又材料魚の入手については日魯漁業株式会社久里浜支所の御配慮を頂いた。尚報文の作成に際して本教室助教授平野弘氏の御援助を頂いた。

以上の諸氏に対して深甚なる感謝の意を表する。

終りに臨み、本研究は水産庁より農林省水産業技術試験研究費の補助を受けた事を附記して感謝の意を表する。

引用文献

- 1) C. H. LEA: J. Soc. Chem. Ind. **65**, 286-291 (1946).
- 2) R. MOORE, W. BICKFORD: J. Am. Oil Chem. Soc., **29** 1, (1952).
- 3) 舟橋: 香料, **22**, 1—8 (1952).