水産物の油焼け防止に関する研究—IX.

界面活性剤を配合した酸化防止剤調製品の適用について

(その1) 瞬間浸漬法による乾製品の油焼け防止

外 山 健 三・猿 谷 九 万

(1962 年 7 月 7 日受理)

THE PROTECTION OF MARINE PRODUCTS FROM THEIR DETERIORATION
DUE TO THE OXIDATION OF OIL—IX.

APPLICATION OF ANTIOXIDANT PREPARATIONS CONTAINING
SURFACE ACTIVE AGENTS (PART 1)

THE MOMENT DIPPING METHOD FOR PROTECTING DRIED FISH
FROM THEIR DETERIORATION DUE TO OIL OXIDATION

Kenzo TOYAMA and Kuman SARUYA*

Recently, several antioxidant preparations containing some surface active agents have commercially been developed in Japan, which are to be used in fish manufacturing process for keeping the antioxidant as homogenized in curing solution. In the application of these preparations to the protection of marine products from oil oxidation, the authors have devised a practical method they have named "moment dipping method". This method is very simple, labor-saving and needs no special apparatus. Thus, merely dipping the raw fish in a solution of a comparatively high antioxidant concentration, 0.05 to 0.10 %, made by using said antioxidant preparations is effective enough to cause a considerable amount of antioxidant to be fixed on the fish body.

In this paper is presented the effect of "moment dipping method" obtained for salted-and-dried fish (saury), the results being as follows:

1) With dried fish having high moisture contents, BHA-preparations were found to be more effective than BHT-preparations, but the difference in efficacy between these two antioxidant preparations was quite small. So, application of the latter preparation, less expensive, is thought to be preferable.

2) On the other hand, with dried fish having low moisture contents, BHA-preparations are far superior to BHT-preparations. So, application of the former preparation seems to be desirable. Since 20% addition of BHT-preparation to BHA-preparation brought no appreciable reduction in efficacy thus in treating well dried fish, the cost of antioxidant addition will slightly but certainly be curtailed by such addition.

3) With dried fish having moisture content whether high or low, the efficacy of "moment dipping method" was found in either case to be slightly inferior to that of the long-time immersing method usually adopted in Japan. The difference may be attributed to the rather small fixation of antioxidant on fish body realized by said new method. So, if an increased amount of antioxidant in immersing solution up to above 0.10% or by increasing the viscosity of the solution by means of some material as, for instance, CMC, a much greater effect is expected to be attained.

4) The amount of antioxidant fixed on fish body calculated from the weight increase taking place in the moment dipping process showed that there is no danger in the "moment

---

* 東京水産大学 (Tokyo Univ. Fish., Shiba Kaigandori 6, Minato-ku, Tokyo, Japan).

dipping method” even when an amount over the usage limit fixed by Japanese Welfare Ministry is used insofar as it is in the range here tested (0.05 to 0.10% as antioxidant concentration).

現在、水産物に使用を許可されている酸化防止剤のうちで、とくに有効な BHA と BHT は、いずれも水に対する溶解度がきわめて低いから、使用にさいして困難を伴う場合が多い^{1),2)}。この欠点を補うために、最近、これらの酸化防止剤に界面活性剤（食品に使用を許可されているもの）を単独または油脂類とともに配合した調製品が完成され、市販されるようになった。このような調製品を使用するときは、これまでのように、有機溶剤にとかしただけの酸化防止剤を水に分散させた場合に比べて、高濃度で均一、しかもはるかに安定なエマルジョンを、きわめて簡単に調製できる。したがって、このような調製品の出現は、従来よりもさらに広い範囲にわたって、水産物の油焼け防止を可能ならしめるはずである。たとえば、これらの調製品を用いて濃度の比較的高い浸漬液を用意し、これに原料魚を瞬間的に浸しただけでも、かなりの量の酸化防止剤をその表面に付着させることができるから、その後一般に行なわれている方法で乾燥または塩蔵、あるいは冷凍などの処理を行なえば、付着した酸化防止剤はその期間に製品に浸透し、油焼け防止を十分達成できるように思われる。この方法は非常に簡単で、酸化防止剤添加のために特別の装置や技術を必要としないから、その実用化については期待されるところがきわめて大きい。著者らは、これを“瞬間浸漬法”と名づけ、その実用性を、まず乾製品について検討したので、結果をここに報告する。

実 験

1. 酸化防止剤

1) BHA

butyl hydroxyanisole, 主成分は、3-異性体で、数 % の 2-異性体を含んでいる。米国 UOP 社製品。商品名 Sústane 1-F.

2) BHT

3,5-di-tert-butyl-4-hydroxytoluene, 米国 UOP 社製品。商品名 Sústane BHT.

3) 乳液 BHA

BHA 10%, 植物油 40%, ソルビタン脂肪酸エステル 5%, 水 45% よりなる調製品。日本揮発油株式会社製品。商品名 Sústane 乳液 A.

4) 乳液 BHT

BHT 15%, 植物油 35%, ソルビタン脂肪酸エステル 5%, 水 45% よりなる調製品。日本揮発油株式会社製品。商品名 Sústane 乳液 T.

2. 試料塩乾品の調製

原料魚としては、便宜上、油脂含有量の多いサンマを使用した。水道水で解凍した冷凍品のなかから、鮮度の良好なものをえらんで処理した。

なお、最近市販されている乾製品には、その製造にさいして、製品の風味に重点をおいて、ごく簡単に乾燥を行なつたものと、貯蔵性に重点をおいて、十分に乾燥を行なつたものの2種類がある。これらの両者が製造および貯蔵の過程において環境からうける温度、光線などの影響には当然大きな相異があり、その油焼けを防止するに必要な酸化防止剤処理の条件を同一に論ずることはできないように思われる。そこで、本研究においては、とくにこれら二つの場合に相当する試料を調製し、検討を行なつた。その方法はつぎのとおりである。

1) 水分量の多いもの

頭および内臓をとりさつたサンマを脊開きにし、Fig. 1 に示すように脊骨を切りとつてから水洗したのち、10尾ずつ 7.5% 食塩水 1 l に 16 時間浸漬した。これを簡単に水洗したのち供試酸化防止剤調製品(乳液)をうすめて調製した浸漬液により“瞬間浸漬”(1~2 秒間液中にひたす)を行なつてから、6 時間天日乾燥をし、

水分がおよそ 60% になったものを、1 尾ずつポリエチレンの袋に入れて $0^{\circ}\sim+2^{\circ}\text{C}$ の冷蔵庫内で貯蔵した。

2) 水分量の少ないもの

前記 1) の試料と同様に処理して“瞬間浸漬”の終わったサンマを 1 日 6 時間ずつ 2~3 日間、天日乾燥をし、水分がおよそ 40~45% になったものを、そのまま蓋付き容器に入れ室温で貯蔵した。

3. 油焼け防止効力の評価方法

貯蔵期間中、適当の間隔をおいて、製品の官能検査および抽出した油脂の性状測定を行ない、使用した酸化防止剤の影響を、これを使用しない対照のそれと比較して検討したが、その方法はつぎのとおりである。

1) 官能検査

製品表面（肉側）、とくに油脂含有量の多い腹腔壁部分の変化を、色相、臭、味などについて観察を行なうとともに製品の裏面（表皮側）、とくに変色のはつきりしているはらびれの色相を観察し、これらの結果を Table 1 に示す基準にしたがつて、番号によつて表示した（数値が増加するほど劣化した状態を示すことになる）。

Table 1. A rule conveniently proposed for expressing the organoleptic evaluation as integer.*

No.	1	2	3	4	5	6	7	8
Color	normal (looks fresh), or white	faintly yellow	slightly yellow	distinctly yellow	somewhat reddish	reddish yellow	tinged brown	dark
Odor and Taste	normal	slightly rancid	rancid	strongly rancid	...	...	...	...

* The greater the integer as grade index, the higher the degree of rancidity and rusting.

2) 油脂の抽出法

1 試料について 2~3 個体の魚体から Fig. 1 に示す部分のみを採取し、チョツパーで細切、混合したものに倍量の無水硫酸ソーダを加えて混合し、あらかじめ過酸化物を除去したエーテルを用い、ソックスレー法で 16 時間抽出してから、エーテルを、できるだけ減圧下で除いて分析に供した。

Fig. 1. Showing the portion of fish body (salted-and-dried saury) examined.

- ①: Abdominal cavity wand. ②: Ventral fin.
③: Section of fish flesh used for oil extraction.

た長時間浸漬法 (BHA のアルコール溶液を分散させた食塩水に原料を 16 時間浸漬する)¹⁾ のそれと比較して検討した。その結果は Table 3 に示すように、製品の的外観および抽出油の性状のいずれにおいても、長時間浸漬法のほうがいくらかすぐれていた。これは、おそらく瞬間浸漬法による酸化防止剤の付着量が長時間浸漬法による場合の酸化防止剤浸入量よりも少ないためと考えられる。したがって、浸漬液の酸化防止剤濃度をさらに高くするか、または、その粘性を増加させることによつて、長時間浸漬法と同じ程度か、あるいはさらにまさる結果がえられるものと期待される。

[II] 水分の少ない塩乾品

1. 瞬間浸漬法における乳液 BHA と乳液 BHT の比較

乳液 BHA および乳液 BHT を用いて調製した浸漬液 (BHA または BHT としてそれぞれ 0.05% および 0.10%) による“瞬間浸漬”の効果を Table 4 に示す。

Table 4. Comparison of protective efficacy of moment dipping method (salted-and-dried saury having a comparatively low moisture content).

No. of sample	Antioxidant			Before storage					After 5 days storage**					
	Kind	Conc. as preparation	Conc. as anti-oxidant	Color*		Odor	Taste	Per-oxide value	Oxi-dized acid	Color*		Odor	Per-oxide value	Oxi-dized acid
				(I)	(II)					(I)	(II)			
9	Control	0	0	5	2	3	3	236.2	1.07	6	6	4	286.7	1.59
10	BHA	0.50	0.05	3	1	2	2	88.8	0.47	4	4	3	244.2	0.92
11	"	1.00	0.10	2	1	1	1	64.3	0.29	3	2	1	101.4	0.78
12	BHT	0.33	0.05	4	2	2	2	104.8	0.37	5	5	3	204.7	...
13	"	0.66	0.10	4	2	1	2	102.3	0.34	4	2	2	186.4	...

No. of sample	After 10 days storage**				
	Color* (I) (II)		Odor	Per-oxide value	
				meq/kg	%
9	7	6	4	309.7	2.54
10	6	4	4	229.0	0.98
11	4	3	4	123.6	0.71
12	6	4	4	255.1	1.00
13	6	4	3	203.9	0.93

* (I) Abdominal cavity wand.

(II) Ventral fin shown in Fig. 1.

** In a room temperature of winter (10 ± 5°C).

* (I) Abdominal cavity wand.

(II) Ventral fin shown in Fig. 1.

** In a room temperature of winter ($10 \pm 5^\circ\text{C}$).

酸化防止剤を使用しない対照においては、乾燥終了時においてすでに油焼けがおきているのに対して“瞬間浸漬”処理をしたものは、いずれも変化が少なく、あきらかにその効果が認められる。乳液 BHA と乳液 BHT の効力を比較すると、同一濃度においては前者のほうがすぐれており、長時間浸漬法について報告されている結果⁵⁾と一致している。したがって、このように製造および貯蔵過程において、環境からかなりはげしい影響をうける製品に対して“瞬間浸漬法”を適用するときは、乳液 BHA を高濃度 (BHA として 0.10%) で使用することがのぞましい。

2. 瞬間浸漬法の評価

前記 1. においてもつともすぐれていた乳液 BHA 1.0% (BHA として 0.10%) による瞬間浸漬法の効力を、従来行なってきた長時間浸漬法のそれと比較して検討した。その結果を Table 5 に示す。

水分の多い塩乾品について検討した前項の結果と同様に、乾燥終了時 (3 日間乾燥処理を行なった直後) におけるこれら両者の状態は、製品の的外観においてはほとんど差別が認められないが、抽出した油脂の性状から判断すると、長時間浸漬法のほうが、乳液による瞬間浸漬法よりも、いくぶんすぐれているように思われる。この傾向は、そのまま、その後の貯蔵中における製品の品質についてもあてはまるようである。

Table 5. Comparison of efficacy between moment dipping method and long time immersing method (salted-and-dried saury having a comparatively low moisture content).

No. of sample	Antioxidant treatment			Before storage					After 5 days storage**					
	Kind	Conc. as antioxidant	Method	Color*		Odor	Per-oxide value	Oxi-dized acid	Color*		Odor	Per-oxide value	Oxi-dized acid	
				(I)	(II)				(I)	(II)				
14	Control	0	%	4	3	2	meq/kg 169.2	1.14	%	6	6	4	meq/kg 316.8	2.56
15	BHA—	0.01	16 hrs'	3	1	1	92.6	0.99		5	3	3	92.1	0.98
16	BHA	0.10	immersing moment. dipping	3	1	1	92.6	1.18		5	3	3	173.8	1.37
No. of sample	After 10 days storage**													
	Color*		Odor	Peroxide value										
	(I)	(II)												
14	7	6	4	meq/kg 222.7										
15	6	4	3	172.8										
16	6	4	4	167.3										

* (I) Abdominal cavity wand.

(II) Ventral fin shown in Fig. 1.

** In a room temperature of winter ($10 \pm 5^{\circ}\text{C}$).

* (I) Abdominal cavity wand.

(II) Ventral fin shown in Fig. 1.

** In a room temperature of winter ($10 \pm 5^\circ\text{C}$).

したがって、長時間浸漬法のほうが、効力において瞬間浸漬法よりもまさるよう考えられるが、その差は実用上からみればわずかであり、瞬間浸漬法で十分間にあうように思われる。したがって、すでに述べたように、操作、経費など多くの利点を加味すれば、瞬間浸漬法のほうが有利であり、そのうえ酸化防止剤の付着量を増加させることができれば、長時間浸漬法をしのぐ効果をあげることも十分期待される。

3. 酸化防止剤乳液混合効果の検討

油脂の場合、BHA と BHT を混合して使用すると、これらのものをそれぞれ単独で使ったときよりもすぐれた効果を示す⁶⁾ことが報告されている。このような酸化防止剤の相乗作用を水産物について検討した例はきわめて少なく^{1,5,7,8)}、その結果を見ると乾製品については否定的なものが多い。ところが、市販酸化防止剤調製品のなかには、単価をひき下げるために、BHA に、価格の安い BHT を混合しているものが見られる。そこで BHA と BHT の相乗作用が、はたして乳液による瞬間浸漬法においても発揮されるかどうかを検討するために、これらの酸化防止剤を混合したものの合計が、0.1% になるように調合した浸漬液を使用して実験を行ない、それぞれを単独で使った場合と比較した。結果を Table 6 に示す。

はたして、BHA と BHT の混合による効果は、相乗作用と断定できるほどあきらかではなかつた。たし

Table 6. Synergistic effect of antioxidant preparation.

No. of sample	Conc. of antioxidant		Before storage				After 5 days storage**			
	as BHA	as BHT	Color*		Odor	Peroxide value	Color*		Odor	Peroxide value
			(I)	(II)			(I)	(II)		
	%	%				meq/kg				meq/kg
17	0	0	3	2	2	99.0	6	5	4	222.3
18	0.10	0	2	1	1	78.5	4	1	2	96.6
19	0.08	0.02	2	1	1	65.5	4	1	2	92.9
20	0.05	0.05	2	1	1	75.4	4	2	2	167.3
21	0.02	0.08	2	1	1	99.3	5	2	3	194.6
22	0	0.10	2	1	1	89.0	6	3	3	183.3

* (I) Abdominal cavity wand. (II) Ventral fin shown in Fig. 1.

** In a room temperature of winter ($10 \pm 5^\circ\text{C}$).

かに、BHA 4 量に対して BHT 1 量を混合したものは、それと同量の BHA を単独で使用したものよりも油脂の性状においては、いくらかすぐれている。しかしながら、その差はきわめてわずかであり、BHA と BHT を混合して使用したものの状態を相互に比較してみると、成分中の BHA 量の多いものほど、油焼けをおこしていないことがわかる。したがって、いま、以上の結果だけから、この問題に結論を与えることは不適当であり、ここではただ、瞬間浸漬法に使用する BHA 乳液には、BHA に対して 25% 程度の BHT を配合しても、十分その効果をあげられることを述べるにとどめたい。

[III] 酸化防止剤の付着量について

現在、厚生省による食品添加物の取締り規則では、BHA や BHT の塩乾品における使用量は、製品 1kg について 0.2g 以下に規定されている。したがって、これまでに述べた瞬間浸漬法を実用化するためには、これに使用する酸化防止剤浸漬液の濃度と、瞬間浸漬による魚体への付着量の関係を、確認しておく必要がある。ところが、魚体に付着した酸化防止剤を化学的に定量することは、試料の調製法その他に困難な点が多く、簡単に実施できないことがわかった。そこで、本報においては便宜的に試料の重量を測定し、浸漬前後の差から計算によつて酸化防止剤の付着量を算出することにした。この際、試料魚の表面積を問題にするのが当然と思われるが、ここでは食品添加物取締り規則に対する一応の知見を与えることが目的であるから、試料魚の重量のみを基準として採用した。測定の結果を Table 7 に示す。

Table 7. Amount of antioxidant fixed on fish body by moment dipping method.

No. of sample	Antioxidant		Weight of individual fish		Amount of antioxidant fixed				
	Kind	Conc. as preparation	Conc. as antioxidant	Before dipping	After dipping	Total (as pre-paration)	Per 100g of fish		
							(as pre-paration)	(as pre-paration)	(as anti-oxidant)
23	BHA	%	%	109.4 g	111.8 g	2.4 g	2.2 g	0.0011 g	
24		0.50	0.05	88.7	90.8	2.1	2.4	0.0012	
25				99.1	101.4	2.3	2.3	0.0012	
26				95.7	99.3	3.6	3.8	0.0038	
27		1.00	0.10	97.2	102.0	4.8	4.9	0.0049	
28				85.4	88.9	3.5	4.1	0.0041	
29		BHT	0.33	0.05	104.9	107.8	2.9	2.8	0.0014
30					82.4	84.8	2.4	2.9	0.0015
31					94.9	97.9	3.0	3.2	0.0032
32	0.66		0.10	90.0	92.9	2.9	3.2	0.0032	

これによると、酸化防止剤の濃度が 0.05% になるように調製した浸漬液を使用したとき、その付着量は厚生省で規定されたものよりはるかに少なく、わずかにその 1/20 量程度にすぎず、0.10% の浸漬液においても、1/4 量以下であつた。したがって、これらの条件においては、酸化防止剤の付着量が厚生省の規制をこえるおそれはほとんどないと思われる。なお、この測定の結果は、試料の乾燥前重量に対して計算されたものであるから、乾燥過程における水分の減少を考慮すると、製品における酸化防止剤の含有量は制限にかなり接近するように思われるが、実際には、付着した酸化防止剤の消費が同時におこることも考えられる。したがって、0.10% 以上の高濃度でも十分使用できるように思われるが、この問題については、化学的な定量法とあわせて今後さらに検討を行ないたい。

ところで、瞬間浸漬法における浸漬は、浸漬液を魚体の表面に付着させることが目的であるから、魚体の水分による浸漬液の稀釈を無視すると、浸漬液がなくなるまでくりかえして使用できるはずである。いま、浸漬液 1kg にサンマを 10 尾ずつつける場合を考えると、0.10% 浸漬液による長時間浸漬法ではせいぜい 2~3 回の反復使用しかできないように思われるが、瞬間浸漬法では上の結果から計算すると 0.05% で 40 回、0.10% でも 25 回の反復使用が可能ということになる。したがって、瞬間浸漬法は従来の酸化防止

剤そのものに比べて、高価な乳液調製品を、さらに高濃度で使用するのだけれども、十分採算がとれるように思われる。

結 論

水産物の油焼けを防止するあたらしい方法として、酸化防止剤乳液（酸化防止剤に界面活性剤および植物油などを配合したもの）から調製した比較的高濃度の浸漬液に、原料魚を瞬間的に浸漬させると、その表面にかなりの量の酸化防止剤が付着するから、その後、乾燥、塩蔵、冷凍などの処理を行なう方法（これを“瞬間浸漬法”と名づけた）を考え、まず塩乾品について検討した結果、十分実用できることを認めた。いま、本研究において確認した結果をあげると、つぎのとおりである。

1) 水分の多い乾製品においては、乳液 BHA のほうが乳液 BHT よりも効力がすぐれているが、その差はきわめてわずかであるから、価格の安い後者を使用すれば十分であろう。

2) 水分の少ない乾製品においては、乳液 BHA の効力は乳液 BHT のそれよりはるかに強力であり、前者の使用がのぞましい。この際、BHA に対して 1/4 量の BHT を混合しても十分その効果をあげられるから、これによつて酸化防止剤使用による経費をいくぶん低下させることができる。

3) 水分の少ない乾製品、多い乾製品、いずれにおいても瞬間浸漬法は、従来の長時間浸漬法よりも、いくぶん劣る結果をえた。これは、前者による酸化防止剤の付着量が十分でないことに起因すると思われる。したがつて浸漬液の濃度を 0.1% 以上にあげるか、または CMC のような物質の混合使用により、酸化防止剤付着量の増加をはかることによつて、さらにすぐれた効果を期待できるように思われる。

4) 酸化防止剤が魚体に付着する量を重量法で検討したところ、本実験の範囲内では厚生省の規制（製品 1kg について 0.2g 以下）をこえるおそれはほとんどないと思われる。

なお、以上の結果から考えると、瞬間浸漬法を実際に使用する場合、これを、必要に応じて、高濃度の酸化防止剤溶液を原料の表面に、噴霧、撒布、あるいは塗布する形式に変更しても、油焼け防止の目的をとげることが十分可能であるように思われる。したがつて、瞬間浸漬法の今後に対する期待はきわめて大きいものといえよう。

本研究において、御援助をいただいた日本揮発油株式会社、実験に協力された内海照代氏、および福住幸三氏に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 猿谷九万・外山健三・安藤一夫：本誌，20 (1)，58～72 (1954)。
- 2) 外山健三・山口典之・猿谷九万：本誌，22 (6)，383～385 (1956)。
- 3) C. H. LEA: *J. Soc. Chem. Ind.*, 65 T, 286～291 (1946)。
- 4) W. FAHRION: *Z. Ang.* 4, 540 (1891)。
- 5) 辻本敏雄：茨城水試報告，142～146 (1959)。
- 6) W. M. GEARHART and B. N. STUCKEY: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 32 (7)，386～390 (1955)。
- 7) 宇野 勉・中村全良・徳永俊夫：北水研報告，No. 16，74～83 (1957)。
- 8) 岩手水試：水産加工品酸化防止試験，(私版)，(1955)。