フィッシュミールの油脂について—I

ブラウンミールの製造過程における油脂の酸化と 酸化防止剤の効果

外山健三*・河戸義宣*・荒井玄蕃**・猿谷九万*
(1964 年 7 月 7 日受理)

ON THE OIL OF FISH MEAL—I OXIDATION OF OIL IN MANUFACTURING OF BROWN FISH MEAL AND THE EFFECT OF ANTIOXIDANT APPLICATION THEREON.

Kenzo TOYAMA, Yoshinobu KAWATO, Genba ARAI and Kuman SARUYA

It is well known that the oxidation of oil in fish meal results in not only accumulation of toxic peroxidal oxygen detrimental to animal or fish but also the reduction protein digestibility of the meal. However, about such deteriorative changes of the meal, especially peroxide value of fish meal oil which is possible to proceed in the manufacturing process and also in the storage period, a reliable information have scarcely been presented as yet. In addition, even though several investigations suggested the protection of fish meal from these deterioration with the aid of some chemical antioxidants, none of them did not distinctly point out the merit or behavior of these additives.

To throw light on these problems, the authors tentatively prepared brown fish meal samples in the laboratory under the conditions described in Table 1, and investigated the stability of oil in the presence or absence of antioxidant added there to.

The results shown in Tables 2-4 indicate that the oxidation of oil in fish meal advances most readily in the drying process, the products proving just after the completion of drying to have peroxide values 90-120 meq/kg even when prepared from comparatively fresh raw fish.

These undesirable changes, however, could be inhibited to a satisfactory extent by adding BHA to the boiling water in 0.10% concentration (samples No. 2 and 4), although in a lower concentration, 0.01% (No. 6), the result was rather negative.

Since the results of estimation of BHA (Table 5) indicate that the amount of BHA found in the meal and in pressed oil were equal to 1% and 10%, respectively, referred to the total amount of BHA applied, a large amount of BHA may certainly remained in boiling water and be discarded. So, to save the loss of BHA, it may be better that an antioxidant is applied to the fish cake rather than to boiling water.

フィッシュミールを養魚飼料として利用することが産業上重要視されるようになってきたが、その油脂の酸化生成物である過酸化物の毒性がしばしば問題にされている¹⁾²⁾。なかでも、ブラウンミールはホワイトミールに比べて価格が安い反面、油脂の含有量が多く、その酸化による品質の低下がいちじるしいばかりでなく、消化率も低い³⁾し、養魚飼料としての効果も低いことが報告されている⁴⁾。

ところが、フィッシュミールの過酸化物についての知見はきわめて少なく、とくにミールの製造および貯蔵過程におけるその変化については、ほとんど検討されていない。また、フィッシュミールの油脂を安定化

* 東京水産大学 (Tokyo Univ. of Fisheries)

** 日本冷蔵株式会社 (Nippon Reizo Co.)

本報の要旨は、昭和 39 年 4 月、日本水産学会年会において発表した。

するために酸化防止剤を適用することについては、すでに二三の報告がある⁵⁾⁶⁾⁷⁾が、その条件および効果について十分な検討が行なわれていないようである。

そこで、これらの問題を一括して、あらためて検討することを企て、まず、実験室において試験を行なつたところ、かなり明らかな結果をえたので次に報告する。

実 験

フィッシュミールの製造法

漁獲後石巻市で凍結された冷凍サンマを原料とし、研究室において非連続的方法によりフィッシュミールを製造したが、その方法は次のとおりである。

Table 1. Condition of fish meal preparation.

Experimental No.	Sample No.	Conc. of BHA in boiling water	Drying process*	
			Temp.	Time
I	1 2	0 0.10 %	90 °C	min. 90
II	3 4	0 0.10	70	120
III	5 6	0 0.01	80	90

*In each case of drying, evaporated moisture from the sample was exhausted through a window in initial 15 minutes of drying time, followed by the hot air circulation maintaining the inscribed temperatures for remaining times.

原料を水道水で約1時間解凍した後、7.5 kg ずつ1群として、各魚体を1/4の大きさに切断し、倍量(15 l)の沸騰水中に投入し、煮熟水が再沸騰するまで(およそ20分間)加熱した。なお、酸化防止剤(BHA)の効力を検討するときは、その計算量を煮熟水にそのまま添加して使用した。煮熟終了した試料は水切り後キリン式小型圧搾機(容量約5 l)を使用して人力によりよく圧搾したのち、手動式チョッパーで粉碎し、南星式乾燥機で乾燥した。なお、乾燥温度、酸化防止剤添加量などの製造条件を多少加減して試料を調製し、実験を反復したが、その詳細を

Table 1 に示す。乾燥終了した試料は、さらに播潰、混和し、分析および貯蔵に供した。

試料の分析法

試料ミールの製造過程における油脂性状の変化を追求するとともに、分析試料について一般性状の確認を行なつた。それらの方法は次のとおりである。

1) 油脂性状の検討法

過酸化物を除去したエーテルを使用し、試料からソックスレー法で抽出した粗脂肪を、できるだけ減圧下でエーテルを除去したのち、分析に供した。(なお、抽出にさきだつて、播潰した試料の水分量に応じて試料の2~4倍量の無水芒硝を混和した。)

酸価：常法

過酸化物価：LEAの簡便法⁸⁾。

酸化酸量：FAHRION法⁹⁾。

2) BHAの定量

試料の一定量をソックスレー法により精製エーテルで抽出してえられた粗脂肪に、ANGLINらの水蒸気蒸留法¹⁰⁾を適用し、BHAを分離して定量した¹¹⁾¹²⁾。

なお、ソックスレー法の抽出時間は、回収率を測定した結果、実験の条件においては20時間で98%以上となることが判明したので、本報では20時間を採用した。

3) 一般性状の測定法

水分：赤外線照射式水分計による。

Table 2. The results of experiment I. (Changes of oil in fish meal in their manufacturing process and the efficacy of antioxidant applied; drying temperature is 90°C).*

Sample No.	Antioxidant	Quality measured	Before boiling	After boiling	After pressing	After 30 min. drying	After 60 min. drying	After 90 min. drying
1	None	Moisture, %	60.2	59.2	52.2	31.5	10.0	5.0
		Crude fat, %	20.2 (51.3)	—	11.9 (24.9)	—	22.5 (25.0)	23.6 (24.9)
		Total N, %	3.68 (9.34)	3.26 (7.99)	5.07 (10.61)	7.08 (10.34)	9.62 (10.69)	9.86 (10.38)
		Volatile basic N, mg %	14.51 (36.83)	—	13.27 (27.76)	—	11.87 (13.19)	5.99 (6.31)
		Acid value	9.4	8.2	18.6	14.6	14.0	13.7
		Peroxide value, meq/kg	11.4	25.0	37.0	76.1	96.1	112.6
		Oxidized acid, %	1.0	1.4	4.6	5.3	7.1	6.5
2	BHA 0.10 % in boiling water	Moisture, %		61.1	52.0	33.0	11.9	4.9
		Crude fat, %		—	12.9 (26.9)	—	24.0 (27.3)	24.8 (26.1)
		Total N, %		2.91 (7.48)	4.78 (9.96)	6.79 (11.03)	9.21 (10.45)	9.67 (10.17)
		Volatile basic N, mg %		—	11.53 (24.02)	—	14.91 (16.92)	10.56 (10.11)
		Acid value		7.8	15.8	15.0	12.2	11.7
		Peroxide value, meq/kg		11.2	13.1	16.9	22.4	18.9
		Oxidized acid, %		1.1	1.4	1.5	1.9	2.6

* Parenthesized number is calculated on the dry basis.

Table 3. The results of experiment II. (Changes of oil in fish meal in their manufacturing process and the efficacy of antioxidant applied; drying temperature is 70°C).*

Sample No.	Antioxidant	Quality measured	Before boiling	After boiling	After pressing	After 30 min. drying	After 60 min. drying	After 90 min. drying	After 120 min. drying
3	None	Moisture, %	65.2	59.4	55.4	40.9	35.4	18.7	7.2
		Crude fat, %	17.3 (49.7)	—	10.6 (23.8)	—	15.0 (23.2)	18.6 (22.9)	21.1 (22.7)
		Total N, %	3.16 (9.08)	3.40 (8.37)	5.60 (12.56)	6.52 (11.03)	6.80 (10.52)	8.34 (10.26)	9.97 (10.74)
		Volatile basic N, mg %	15.54 (44.66)	—	11.68 (26.19)	—	16.71 (25.87)	17.02 (20.91)	18.47 (19.90)
		Acid value	11.1	9.1	16.2	17.7	18.6	19.2	15.4
		Peroxide value, meq/kg	8.9	30.4	49.9	69.6	89.6	109.2	143.5
		Oxidized acid, %	1.6	2.7	5.0	5.5	6.5	7.8	10.0
4	BHA 0.10 % in boiling water	Moisture, %		60.0	54.5	40.8	35.3	16.4	6.5
		Crude fat, %		—	11.6 (25.4)	—	15.6 (24.1)	20.1 (24.0)	22.7 (24.3)
		Total N, %		33.55 (8.80)	5.21 (11.45)	5.76 (9.73)	6.81 (10.55)	9.14 (10.93)	10.06 (10.76)
		Volatile basic N, mg %		—	11.14 (24.48)	—	17.42 (26.92)	18.65 (23.50)	17.59 (18.81)
		Acid value		8.9	12.6	13.4	13.7	14.9	11.7
		Peroxide value, meq/kg		8.7	9.9	11.5	15.5	19.1	19.2
		Oxidized acid, %		1.8	2.5	2.4	2.8	2.7	2.3

* Parenthesized number is calculated on the dry basis.

Table 4. The results of experiment III. (Changes of oil in fish meal in their manufacturing process and the efficacy of antioxidant applied; drying temperature is 80°C).*

Sample No.	Antioxidant	Quality measured	Before boiling	After boiling	After pressing	After 30 min. drying	After 60 min. drying	After 90 min. drying
5	None	Moisture, %	65.6	60.0	51.4	36.6	8.9	3.6
		Crude fat, %	18.1 (52.6)	—	13.6 (28.0)	—	25.8 (28.3)	27.3 (28.3)
		Total N, %	2.83 (8.23)	2.61 (6.52)	4.57 (9.40)	5.89 (9.29)	8.38 (9.20)	8.92 (9.25)
		Volatile basic N, mg %	12.29 (35.73)	—	—	—	—	11.16 (11.58)
		Acid value	11.2	9.1	15.8	13.4	12.8	10.8
		Peroxide value, meq/kg	10.3	29.5	65.0	74.8	82.3	90.6
		Oxidized acid, %	1.1	2.4	3.3	3.9	4.6	5.0
6	BHA 0.01 % in boiling water	Moisture, %		59.2	55.8	36.0	8.1	3.6
		Crude fat, %		—	12.8 (29.0)	—	27.0 (29.4)	28.3 (29.4)
		Total N, %		2.98 (7.30)	5.10 (11.58)	5.68 (8.87)	9.20 (10.10)	9.45 (9.80)
		Volatile basic N, mg %		—	—	—	—	8.07 (8.37)
		Acid value		7.3	13.4	10.1	10.4	8.2
		Peroxide value, meq/kg		9.3	9.3	28.2	26.6	31.1
		Oxidized acid, %		2.7	3.3	3.3	3.9	4.5

* Parenthesized number is calculated on the dry basis.

粗脂肪 (エーテル抽出物): ソックスレー法 (抽出時間 16 時間)

全窒素: キェルダール法

揮発性塩基態窒素: 減圧蒸留法¹³⁾

結果および考察

Table 1 に示した 3 組の実験条件により調製した試料について、油脂の性状ならびに一般成分の変化を測定した結果を、それぞれ、Table 2, 3, 4 にまとめて示した。

これらの試料の製造にさいしては、水分、粗脂肪量などの一般成分が、少なくとも同一組の一对の試料ごとに、なるべく同程度になるようにつとめたが、多少の差をさけることができなかった。また製品の粗脂肪量は、原料の粗脂肪含有量がかなり多かつたこと、および圧搾機が不完全であつたことなどのために、一般製品に比べて、やや高い結果となつた。しかしながら、これらのことは、実験の結果をいくぶん強調する傾向があることのほか、とくに大きな支障を与えることはないように考えられる。

ミール製造過程における油脂の変化

フィッシュミール製造過程における酸価の変化は、比較的緩慢で、煮熟によりいくぶん減少するが、圧搾終了時における試料では、それよりもかなり高い値を示した。その後の乾燥過程で、しだいに減少する傾向が認められ、とくに大きな変動は認められなかつた。

これに対して、過酸化価は、きわめていちじるしい変化を示した。煮熟、圧搾過程においては、その増加程度は少ないが、加熱の進行とともに、急激に増大する。その結果、製造終了時において、すでに 90 ~ 140 meq/kg という、きわめて高い値を示すことが判つた。

また、酸化酸の変化も、過酸化価とほぼ同様の傾向を示し、その量も長期間貯蔵した煮干しいわし以外の水産物ではほとんど認められないようなきわめて高い値を示した。

これらの結果は、一般的な乾燥方法によるミールの製造過程においては、油脂の酸化が従来考えられているよりもきわめてはげしいものであり、比較的新鮮な原料を使用した場合においても、製造終了時においてすでに相当の油焼けをおこしていることを示すにほかならないといえよう。

ミール製造過程において適用した酸化防止剤の効果

煮熟過程において BHA を煮熟水に対して 0.1 % 添加したミール (No. 2, No. 4) は、これを使用しない対照 (No. 1, No. 3) が製造終了時においてつよい酸敗臭を呈しているのに対して、むしろ焼き魚のような香ばしいにおいがつく、ほとんど油脂が酸化していないことを予想させた。はたして、これらの油脂を抽出して分析した結果は、Table 2 および 3 にあきらかなように、過酸化価は 20 meq/kg 前後にすぎず、酸化酸量もきわめて少なかった。また、Table には表示できなかったが、石油エーテルで分離した酸化酸の色は、白色または、きわめてうすいカッ色を呈しており、酸化防止剤を添加しない対照のそれが、暗カッ色であるのと比べて、まったく異なっていた。

これに対して、BHA の使用量を 0.01 % にへらした場合 (No. 6) には、0.1 % の場合に比べてその影響がかなりよわく、製造終了時における官能検査 (におい) においても、いくぶん酸化していることが感じられたが、油脂を抽出して分析した結果 (Table 4) を見ると、過酸化価 31.1 meq/kg、酸化酸量 4.5 % であり、対照ほどひどくはないが、すでに酸化がはじまっていることがわかる。したがって、この実験に使用した程度では、BHA の添加量が、ミールの油脂の酸化を抑制するには不十分であると考えられる。

なお、以上の試料のいずれにおいても、BHA を添加したもののほうが、これを使用しない対照に比べて酸価が低く、その変動も少ない傾向が認められたが、過酸化価ほどいちじるしい影響は認められない。

以上の結果から、BHA をフィッシュミールに添加することは、その濃度さえ適正であれば、油脂の酸化を十分に抑制し、過酸化物含量の少ない、飼料用として品質優良な製品を製造することを可能ならしめるものと思われる。

ミールの製造過程における BHA の行動

煮熟過程において添加した BHA を、ミールおよび圧搾油について定量した結果を、Table 5 に示す。

Table 5. The results of estimation of BHA applied to fish meal in manufacturing.

Sample No.	Conc. of BHA added in boiling water	Temp. of drying	Time of drying	Amount of BHA estimated		
				in oil squeezed out of meal	in extracted oil of meal	in fish meal
	%	°C	min.	%	%	%
2	0.10	90	90	—	0.067	0.0166
4	0.10	70	90 120	0.206	0.051 0.048	0.0103 0.0109
6	0.01	80	90	0.016	0.002	0.0006

これらの結果を、さらに粗脂肪量、水分量などくみあわせて計算してみると、煮熟水に添加した BHA のうち、ミールの油脂中に残存している量はわずかに 1 % 前後にすぎず、10 % 程度が搾油中に溶存していることになるから、添加 BHA の 89 % のものが、煮熟水とともに流失、あるいは製造工程中に揮散または分解していることになる。したがって、煮熟水に酸化防止剤を添加して使用する方法是、効力の点は別として、経済的な立場から考えると適当とは思われなし、この煮熟水を濃縮してソリュブルを製造するときには、当然多量の酸化防止剤がソリュブルに入る結果となるから、その影響を考慮しなくてはなるまい。

なお、Table 5 の結果から考えると、フィッシュミールの製造過程における油脂の酸化を抑制するためには、その油脂中に 0.5 % 程度の BHA が存在することが効果的であると思われる。

結 論

フィッシュミール製造過程における油脂の酸化は、一般の水産加工品のそれと比べて、きわめてはげしい。

ものであり、ミール油脂中の過酸化物は加熱乾燥過程において急速に増加する。したがって、たとえ新鮮な原料を使用した場合でも製造終了時においてすでに相当の酸化を経ていることが考えられる。

このような変化は製造過程に酸化防止剤を適用すれば、十分に抑制できるから品質の優良な製品がえられると考えられる。しかしながら、この実験で行なつたように煮熟過程において酸化防止剤を添加することはその効果の点では、申しぶんないが、酸化防止剤の損失が大きいので、今後、圧搾終了後、乾燥前の粉碎時に添加することを検討する必要がある。

本研究で検討した試料は、脂肪含有量が一般の製品に比べていくぶん多かつたこと、また、その製造方法が非連続的であるために原料の処理に比較的長時間を要したことなどが、試料の油脂の酸化を促進していることを思わせる。そこで、一般の連続式魚粉製造機械を使用している場合でも、このようにはげしい油脂の酸化が行なわれるものであるかどうかについては、今後の検討によつて解明したい。

また、これらの試料についての貯蔵試験ならびにニジマスについての消化率測定試験を現在実施中であるから、その結果は近い将来に発表できると思われる。

なお、溶剤抽出法によるミールの脱脂が、これまで実用化できなかつた理由の一つとして、ミールの酸化がいちじるしいために抽出した油脂を食用その他に利用することができないことがあげられている。ところが、この実験であきらかにされたように、酸化防止剤を使用すれば製造終了時におけるミール中の油脂を酸化が少なく良好で抽出しやすい状態に保持できるから、酸化防止剤の使用と溶剤抽出法を併用することによつて、さらにすぐれた飼料用もしくは食用フィッシュミールの製造と、抽出した魚油の利用を実現できるように思われる。

摘 要

新鮮なサンマを非連続的方法で処理し、フィッシュミールの製造過程における成分油脂の変化、とくに過酸化物の消長を追究して次の事項を確認した。

- (1) ミールの油脂は加熱乾燥過程でもつともはげしい変化をおこし、急激に過酸化物を蓄積する。その結果、実験の条件下では製造直後のミールでも過酸化物価が 90~120 meq/kg であつた。
- (2) このような変化は、煮熟用水に BHA を 0.1 % 添加することによつて十分に抑制され、同一の条件下で過酸化物価がわずかに 20 meq/kg 前後の、品質優良なミールを製造できる。

本研究にさいして、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、二見徹也、本田保通、杉山建夫、中村拓造の諸氏に感謝の意を表する。また、本研究の一部は文部省科学研究費（試験研究）の補助をうけたことを付記して謝意を表する。

文 献

- 1) T. ONO, F. NAGAYAMA, and T. MASUDA: *J. Tokyo Univ. Fish.*, **46** (1~2) 97~106 (1960).
- 2) 増田 績, 東京都水試調査研究要報 No. 25, 23~34 (1960).
- 3) 猿谷九万・稲葉伝三郎・荒井玄蕃・外山健三・永島良郎・小山茂生: 本誌, **29** (10) 953~956 (1963).
- 4) 猿谷九万・稲葉伝三郎・外山健三・野村 稔・山本正樹・小山茂生: 本誌, **29** (10) 948~952 (1963).
- 5) L. N. EGOROV: V. I. TRESCHEV: *Rybnoe Khozjajstvo*, **37** (11) 76~81 (1961).
- 6) B. E. MARCH, J. BIELY, C. GOUDIE, F. E. CLAGETT, and H. L. A. TARR: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **38** (2) 80~84 (1961).
- 7) B. E. MARCH, J. BIELY, F. E. CLAGETT and H. L. A. TARR: *Poultry Science*, **41** (3) 873~880 (1962).
- 8) C. H. LEA: *J. Sci. Food Agri.*, **11**, 143~150 (1960).
- 9) W. FAHRION: *Z. Ang 4*, 540 (1891).
- 10) C. ANGLIN, J. H. MAHON, and R. A. CHAPMAN: *Agri. Food Chem.*, **4**, 1018~1022 (1956), **5**, 137 (1957).
- 11) 外山健三・中井迪夫・山鹿 宏: 本誌, **25** (3) 212~217 (1959).
- 12) 外山健三・鈴木幹夫: 本誌, **27** (12) 1084~1087 (1961).
- 13) 厚生省編纂, 衛生検査指針 III. 食品衛生検査指針 (I) IV. 化学的検査法, 8~16 (1959).