フィッシュミールに関する研究 (第三報)

燻烟及び木タールの魚油酸化防止力

大 谷 武 夫

(水 産 講 習 所)

Studies on the Sardine Meal. III.

Antioxidation of Fish Oil by Smoking and with Wood-tar.

Takeo ÔYA

SYNOPSIS

Rancidity in fats and fat-bearing materials, the development of which is known to be associated with certain oxidative changes in the fat, with the characteristic odors and flavours due to formation of various aldehydes, ketones and acids, raises a problem particularly in the fishery industry, because fish oils are highly unsaturated and therefore extremely susceptible to the oxidative deterioration. Though many antioxidant substances have been reported by various authors, the action of smoking or of wood-tar to reduce the rancidity of fish oil, has not yet been noticed. Such property of the smoking process can, nevertheless, easily be supposed to exist, seeing from the fact that smoked fishery products do not develop unpleasant odor in preservation.

The present paper reports that smoking, adding of wood-tar (Pix Liquida), and that of creosote show indeed the specific power to retard oxidative changes in fish oils. To indicate the rancidity, the determination of peroxide, KREIS test after TAFTEL method and determination of iodine value by WIJS method were carried out with the results as shown in Table I and Figs. 1 to 5.

フィッシュミールは其含有する脂肪が高度不飽和酸を含有して居る爲め空氣中に於て酸化酸敗して惡臭惡味を帶び食料として不適當である。従つて之れを食料化する爲めには其含有する脂肪の酸化酸敗を防ぐことが必要である。一般脂肪類の酸化防止剤に関する研究は可なり多く MATTILL 及び CRAWFORD⁽¹⁾, 田中及び中村⁽²⁾, MATTILL⁽³⁾, WAGNER 及び BRIER⁽⁴⁾, BROCKLESBY 及び BAILEY⁽⁵⁾, BRADWAY 及び MATTILL⁽⁶⁾, HOLMES, CORBET 及び HARTZLER⁽⁷⁾ EVAN⁽⁸⁾, LOWEN ANDERSON 及び HARRISON⁽⁹⁾ 等の報告がある。

余は魚油並びに、魚製品が一般に其脂肪の酸化酸敗の爲めに惡臭を帶ぶるに反し、燻製品並びに鰹節の如きものが脂肪の酸化酸敗による惡臭を帶びざることよりして、燻烟が脂肪の酸化酸敗を防止する力を有するものなるべきことを豫想し、鰹油を燻烟して其酸化が著しく、防止されることを見、其實験結果の一部を既に“魚油”に發表しておいた⁽¹⁰⁾。其後高橋及び増田⁽¹¹⁾の兩氏は鰹燻製の際に燻烟が魚油の酸化を防止し且つ烟の成分であるクレオソート、グッヤコールの如きフェノール類が魚油の酸化を防止し得ることを報告してゐる。

余はフィッシュミールを燻烟したる場合と然らざる場合とに於ける其含有脂肪の性質の相違、魚油に對する燻烟、木タール及びクレオソートの酸化酸敗防止力の有無を測定したるにより其結果を茲に報告する。

實 験

魚油の酸化酸敗の程度を測定する爲めに沃度数の減少、不安定に結合してゐる過酸化物質酸素の増加及び KREIS test に於ける赤色の増加を測定した。沃度数は WIJS 法により、不安定に結合してゐる酸素の定量及び KREIS test は TAPPER⁽¹²⁾ 法によつて行ひ、KREIS test に於ける赤色の程度は LOVIBOND の Tintometer を用ひ R 單位にて表はした。

1. **フィッシュミールの燻煙試験** 鰵粕を碎き、其一半を燻煙乾燥し他の一半は同一状況の下に於て燻煙することなしに乾燥し、兩者を細挫して空氣中に約 1 ケ年間放置せしめたる後各粉末の含有する脂肪をエーテルにて抽出し、得たるエーテル抽出物の沃度数を測定して第 1 表の如き結果を得た。

第 1 表に示す様に、貯藏前に於けるエーテル抽出物の沃度数は測定しなかつたが、乾燥して約 1 ケ年間貯藏せる後のエーテル抽出物の沃度数は燻煙せる場合と然らざる場合とで著しく異なり、燻煙せる場合のものは約 152 なるに反し、燻煙せざる場合のものは約 137 である。且又燻煙せるものの抽出物は常溫に於ては半液狀であつて流動するも、然らざるものの抽出物は半固體で流動しない。

第 1 表

	使用せる抽出物量	沃度数
燻煙せる場合	0.1655 g	152.6
	0.1607	152.8
	0.1657	153.1
燻煙せざる場合	0.1603	137.2
	0.1628	137.0
	0.1653	137.6

2. **鰵油を燻煙した場合** 徑約 9 cm のペトリシャーレに約 2 cm の層に煮取法によつて得たる鰵油を入れ、シャーレの一部を約 1 時間燻煙室内に放置したる後、2 g にて過酸化物質酸素を、1 cc にて KREIS test を、0.14~0.2 g にて沃度数を測定して第 1 圖に示すが如き結果を得た。

第 1 圖によつて判る様に、夏期溫室に 16 日間放置したるに燻煙せる鰵油に於ては沃度数が 185 より 153 に減じ、KREIS test に於ける赤色は R 1.5 から 17.5 に増加し、過酸化物質酸素は 1.2 mg から 5.9 mg に増加せるに反し、燻煙せざる鰵油に於ては沃度数は 185 より 121 に減じ、KREIS test の赤色は R 1.5 から 28 に増加し、過酸化物質酸素は 1.2 mg から 16 mg に増加した。

3. **鰵油に市販クレオソートを添加せる場合** 煮取法によつて得たる鰵に市販クレオソート (Merek 製) を 0.05~0.9% 添加し、夏期室溫に 17 日間放置して不安定なる酸素の増加を測定して第 2 圖に示すが如き結果を得、次に 0.1% 及び 0.3% 添加し 20 日間放置し、不安定なる酸素の増加、沃度数の減少及び KREIS test の赤色の増加を測定して第 3 圖に示すが如き結果を得た。兩圖によつて判る様にクレオソートは魚油の酸化防止力を有し、0.05% の如き微量にても可なり強き酸化防止力を有し、其添加量が増加するに従つて其酸化防止力も増加し、不安定なる酸素の増加程度、沃度数の減少程度、KREIS test の赤色増加程度は其添加量の増加と共に

第 1 圖 燻 煙
I 沃度数 O 過酸化物質酸素
R KREIS test
----- 燻煙せる鰵油
———— 燻煙せざる鰵油

増加する。

4. 鰵油に木タールを添加せる場合 煮取法によつて得たる鰵油に薬局法木タール (Pix Liquida) を 0.05~1% 添加し、室温に 16 日間放置し、過氧化物酸素を測定して第 4 圖に示すが如き結果を得た。

第 4 圖によつて判る様に Pix Liquida もクレオソートと同様に魚油酸化防止力を有し、0.05% の如き少量にても其力を示し、之れを添加せざるものに於ては不安定なる酸素は 35mg より 237mg に増加せるに反し、0.05% を添加せるものにては 33mg より 70mg に、0.5% 及び 1% を添加せるものにては 33mg より 40mg に増加せるに過ぎない。

5. 木タールとクレオソート

との酸化防止力の比較 木タ

ール Pix Liquida (薬局法) とクレオソート (Merck 製) との魚油酸化防止力を比較する爲め、煮取法によつて得たる鰵油に Pix Liquida 及び クレオソートを 0.6% 宛添加し室内に 16 日間放置したる後、不安定なる酸素の増加、沃度数の減少及び KREIS test の赤色の増加を測定して第 5 圖に示すが如き結果を得た。圖に於て示す様に添加せる量が多過ぎた爲めか、又は放置期間が短か過ぎた爲めか、木タールとクレオソートとの酸化防止力に差異が認められず、唯だ不安定なる酸素の増加が幾分か木タールに比しクレオソートの場合の方が多い傾向を示してゐる。

第 2 圖

第 3 圖

第 4 圖

第 5 圖

總 括

以上の實驗結果よりして高橋及び増田兩氏の研究結果と同様に煙烟が魚油の酸化酸敗を防止する力を有し、烟の一成分なる木タール及びクレオソートも同様に魚油酸化防止力を有することが判つたが、烟中の木タール以外の沸點の低い成分も此魚油酸化防止力を有つてゐるものであるか、又木タール中の如何なる成分が其力が最も大きいのか、或は其物質が如何なる

ものであるかは不明であるから今後之れについて研究してみるつもりである。

終りに臨み此研究をなすに當り御助力を受けた島田清氏, 中島久氏, 小林節子氏, 三好禮治氏に感謝の意を表す。

文 献

- (1) MATTILL and CRAWFORD; Ind. Eng. Chem., 22, 1930.
- (2) 田中・中村; 工化, 33, 1930.
- (3) MATTILL; J. Biol. Chem., 90, 1931.
- (4) WAGNER and BRIER; Ind. Eng. Chem., 23, 1931.
- (5) BROCKLESBY and BAILEY; Bulletin 46, Biol. Board, Canada, 1933.
- (6) BRADWAY and MATTILL; J. Am. Chem. Soc., 56, 1934; 58, 1936.
- (7) HOLMES, CORBET and HARTZLER; Ind. Eng. Chem., 28, 1936.
- (8) EVAN; Ind. Eng. Chem., 27, 1937.
- (9) LOWEN, ANDERSON and HARRISON; Ind. Eng. Chem. 29, 1937.
- (10) 大谷; 魚油, 1937, p. 67.
- (11) 高橋・増田; 日農化, 14, 1938, 19.
- (12) TAFFEL; J. Soc. Chem. Ind., Trans. and Comm., 50, 1931, 87 T.