

漁獲物の鮮度保持に関する研究 (第6報)

2～3防腐剤の鮮度保持効果

山本常治・野口栄三郎

Studies on the freshness of fish (6)

On the effect of some preservatives on keeping quality of fishes.

Joji YAMAMOTO and Eizaburo NOGUCHI

Synopsis

In this report, we have treated with some preservatives on keeping quality of fish and fish products.

The effectiveness of Dehydroacetyl Acetic Acid (3-iso valeryl-4-hydroxy-6-iso butyl-pyrone (2)) was not remarkable, but Chloramphenicol (Chloromycetin) was shown considerably. The results indicate that the storage life of the fish was prolonged about two times over that of the control, but in the case of boiled fish and fish-cake (KAMABOKO), it was small.

食品防腐剤の効果に関する研究、特に鮮魚については既に極めて多くの研究報告がなされ、最近では防腐の目的でオーレオマイシンの如き抗生物質を使用する試み¹⁾も行われている。たまたま著者等は新潟大学農学部で新に合成された Dehydroacetyl Acetic Acid の誘導体である²⁾ 3-iso valeryl-4-hydroxy-6-iso butyl-pyrone の鮮魚及び水産加工品に対する防腐効果の試験を依頼されたので、同時に抗生物質である Chlorotetracycline (オーレオマイシン)、Chloramphenicol (クロロマイセチン) 等の効果をも比較する機会を得たのでその結果の概要を報告する。尙この研究に対し研究費の一部に御援助を頂いた新潟大学農学部玉利勤治郎教授、一部試薬の提供を得た三共株式会社新潟出張所ならびに実験の一部を担当された宮沢玲子嬢に厚く感謝の意を表する。

実験方法

1. 使用した防腐剤

(1) 3-iso valeryl-4-hydroxy-6-iso butyl-pyrone (2)

Dehydroacetyl Acetic Acid の誘導体で、以下 DHA-T と記す。50%エチルアルコールに溶解させたもので水に溶解する。

(2) デハイドロ醋酸ソーダ

DHA-Na (台糖株式会社製) を使用。

(3) 5-nitro-2-furfuryl acryl

Zフラン (上野製薬製) を使用。

(4) Chlorotetracycline

魚類処理用オーレオマイシン末(武田薬品製)を適当に稀釈して使用。

(5) Chloramphenicol

筋注用クロロマイセチン末(三共薬業製)を適当に稀釈して使用。

2. 効果の認定

外観、臭気等の肉眼観察の外、pH値はベックマンの硝子電極により、アムモニヤ態窒素量はConwayの微量拡散法により、揮発酸はA.O.A.Cの改良法²⁾により測定し、これらの総合によつて判断した。

3. 供試魚種及び処理方法

第1回 防腐剤の濃度の影響について

市場に陸揚げされた漁獲後10時間(この間氷水処理)内外の新鮮な穴アジを使用した。3枚に身卸しした後、各肉片を種々の濃度の防腐液に室温(23°C)で60分間浸漬した後取揚げ、大型シャーレーに入れて20°Cの恒温器に放置し観察した。

第2回 浸漬時間の影響

漁獲後10時間以内の新鮮なスルメイカの胸肉部のみを使用した。イカ肉のpH値は6.20、筋肉中のアムモニヤ態窒素量は12.9mg%で比較的新鮮なものであつた。対照は3.5%の食塩溶液に30分間浸漬し、オーレオマイシン、クロロマイセチンは各20p.p.mを含む3.5%食塩液に30分間浸漬し、D.H.A-Tは100p.p.mを含む3.5%食塩液に所定時間浸漬した後肉片を取揚げ、大型シャーレーに入れて冷蔵庫(0°C~4°C)に保管した。浸漬保存の場合は250ccの前記各溶液中にイカ胸肉を浸漬し、そのまま同じ冷蔵庫に放置し随時取出して調査した。

第3回 各種防腐剤の効力比較

市場より購入した小アジ(巾着網で漁獲され、漁獲後氷水で処理された10時間以内のもの)で鮮度は極めて良好であつた。このものを次の各種防腐液中に室温(23°C)で60分間浸漬し、後これを取揚げ大型シャーレーに入れ、30°Cの恒温器及び0°C~5°Cの冷蔵庫内に放置して実験に供した。

- | | |
|--------------|-----------------------|
| 1. 対 照 | 3.5%食塩液 |
| 2. オーレオマイシン液 | 20ppm を含む 3.5% 食塩液 |
| 3. クロロマイセチン液 | 〃 |
| 4. Z フラン液 | 〃 |
| 5. DHA-Na 液 | 1,000ppm を含む 3.5% 食塩液 |
| 6. DHA-T 液 | 100ppm を含む 3.5% 食塩液 |

第4回 煮干イワシに対する効果

煮干イワシ製造の際雨天の場合には乾燥することが出来ず、往々にして製品を腐敗させることが多いので、この実験を行った。原料魚は巾着網で漁獲された中羽イワシ(体長10cm内外)で、防腐液に30分間浸漬後新しい同じ防腐液で20分間煮熟(90°C~95°C)し、網にのせて水切りし、1夜放置してから共栓燥中に密封し、室温(20°C前後)に放置した。貯蔵開始時のイワシ肉の水分量は71.5%、アムモニヤ態窒素量は15.4mg%、トリメチルアミン窒素量は0.62mg%であつた。尙分析はイワシ2尾の精肉を一給にして行った。

第5回 練製品に使用した場合

市販カマボコと同じ原料猪肉(スケソータラ肉に澱粉14%、砂糖その他の調味料を混入したもの)500匁に各防腐剤を溶解させた水溶液100cc(クロロマイセチンの場合は10万分の5.3、DHA-Tの場合は1万分の5.3の濃度で製品中に含有する形となる)を添加し、10分間撪混後板付けし、常法により50分間蒸煮した。これをそのまま25°Cの恒温器及び冷蔵庫(0°C~8°C)内に保管し調査した。

結果と考察

第1回 防腐剤の濃度の影響について
実験結果は第1表に示す。

第1表 防腐液の濃度の影響

経過時間 調査項目 処理方法	15時間				24時間				27時間		
	筋肉の pH値	筋肉中のア ンモニヤ態 窒素量 mg%	肉眼観察		筋肉の pH値	筋肉中のア ンモニヤ態 窒素量 mg%	肉眼観察		筋肉の pH値	筋肉中のア ンモニヤ態 窒素量 mg%	肉眼観察
対 照	6.97	38.8	腐敗臭強し ※		7.30	109.3	軟化, 完全 に腐敗す				
3.5% 食 塩 液	6.67	51.1	同 様		7.13	95.1	同 様				
DHA-T 食塩液 濃度20ppm	6.92	62.3	同 様		7.50	95.3	同 様				
DHA-T 食塩液 濃度50ppm	6.60	41.3	腐敗臭を感 ずるが対照 よりは良好 +		7.35	87.2	同 様				
DHA-T 食塩液 濃度100ppm	6.40	28.1	僅に腐敗臭 を感ずる		7.30	88.1	同 様				
DHA-T 食塩液 濃度200ppm	6.25	27.9	同 様		7.08	82.5	同 様				
クロロマイチン食 塩液 濃度20ppm	6.25	13.3	極めて新鮮 で殆んど変 化なし		6.52	15.8	皮膚に光沢 があり未だ 良好である ±		6.65	15.8	僅に腐 敗を感 ずる程 度 ±

備考 ※腐敗の程度
- 極めて新鮮
± 初期腐敗の程度
+ 腐敗
++ 腐敗進行
+++ 完全に腐敗したもの

即ち D.H.A-T 液の場合には濃度の高い程防腐の効果が見られるが、僅に 100ppm 濃度以上の場合に実用的に価値ある効果が認められた程度で著しい効果は期待されない。また 100ppm と 200ppm との間にも顕著な差異は見られなかった。しかしクロロマイセチンの 20ppm 液浸漬の場合には極めて顕著な効果が見られている。

第2回 浸漬時間の影響

結果は第2表及び第3表に示す。

即ち対照として食塩水に30分間浸漬したものと DHA-T 液に10分間浸漬したものは全く同様に腐敗が進行して、0°C~4°C の低温でも7日後には完全に腐敗の状態を示している。次にオーレオマイシンと DHA-T 液に30分間浸漬したものは共に5日後に僅に腐敗が進行しておるのが見られるが、オーレオマイシンの方はその後も腐敗の進行が遅く、7日後においてもまだ食用が可能であるのに対して、DHA-T 浸漬のもののはそのまま腐敗が進行して既に食用に耐え難くなっている。DHA-T 液に60分間浸漬したものも5日までは完全に腐敗の進行を防いであるようであるが、7日後には急速に腐敗の進行が認めら

第2表 浸漬時間の影響 貯蔵温度 0°C~4°C

経過日数	3 日			5 日			7 日		
	筋肉のpH値	筋肉中のアミノ酸量	肉眼観察	筋肉のpH値	筋肉中のアミノ酸量	肉眼観察	筋肉のpH値	筋肉中のアミノ酸量	肉眼観察
3.5% 食塩浸漬	6.42	17.1 mg%	色彩鮮度共に良好	6.57	35.0 mg%	色彩鮮かに不良, 微臭がある+	7.28	119.0	腐敗進み悪臭甚し
クロロマイセチン食塩浸漬	6.47	12.0	色彩最も良好	6.59	17.6	3日目と変化なし	6.48	16.8	色彩鮮かに不良とな る鮮度は良好-
オーレオマイシン食塩浸漬	6.53	14.7	色彩鮮度共に良好	6.58	21.0	色彩鮮かに不良, 初期腐敗の傾向±	6.60	20.3	5日目と同様
DHA-T 10分食塩浸漬	6.40	15.4	同上	6.61	34.4	色彩鮮かに不良, 微臭がある+	7.15	103.6	腐敗進み悪臭甚し
DHA-T 30分食塩浸漬	6.48	17.6	同上	6.55	27.2	色彩鮮かに不良, 初期腐敗の傾向±	6.95	86.8	可成り腐敗進む悪臭
DHA-T 60分食塩浸漬	6.28	11.2	同上	6.32	17.9	3日目と変化なし	6.88	68.0	急に腐敗進む悪臭

第3表 浸漬したまま放置した場合の変化 貯蔵温度 0°C~4°C

経過日数	3 日			5 日			7 日		
	筋肉のpH値	筋肉中のアミノ酸量	肉眼観察	筋肉のpH値	筋肉中のアミノ酸量	肉眼観察	筋肉のpH値	筋肉中のアミノ酸量	肉眼観察
3.5% 食塩浸漬	6.27	4.8 mg%	肉質は膨潤してお るが鮮度は良好- 斑点は黄褐色	6.69	22.7	微悪臭, 液は薄桃 色 +	7.52	37.8	悪臭食用に耐えず
クロロマイセチン食塩浸漬 (20ppm)	6.02	5.3	同様	6.01	3.4	殆んど変化なし	6.06	4.8	芳香を呈し著るし い変化は見られな い
オーレオマイシン食塩浸漬 (20ppm)	6.09	3.5	同様	6.07	3.8	殆んど変化なし	6.10	3.4	同様
DHA-T 100ppm食塩浸漬	6.22	3.9	同様 斑点は黄褐色を呈す	6.32	11.8	液は薄桃色著るし い変化なし ±	6.69	31.4	微悪臭を呈し不快 感を与える ±

第 4 表—1 各種防腐剤の効果 貯蔵温度 0°C の場合

経過時間	5 時間	11 時間	15 時間	23 時間
調査項目	筋肉中の アンモニ ヤ態窒素 量	筋肉中の アンモニ ヤ態窒素 量	筋肉中の アンモニ ヤ態窒素 量	筋肉中の アンモニ ヤ態窒素 量
防腐剤の種類	肉眼 観察	肉眼 観察	肉眼 観察	肉眼 観察
対照 (3.5%食塩水)	18.60	79.2	187.9	—
DHA—Na	16.8	40.0	159.3	—
DHA—T	18.2	45.4	173.9	—
Z フラソ	13.4	70.8	163.4	—
オーレオマイシン	16.5	13.2	53.2	166.9
クロロマイセチン	18.8	17.6	—	143.1

第 4 表—2 各種防腐剤の効果 貯蔵温度 0°C の場合

経過時間	3 日	5 日	7 日	8 日	9 日	10 日	12 日
調査項目	筋肉中の アンモニ ヤ態窒素 量	筋肉中の アンモニ ヤ態窒素 量	筋肉中の アンモニ ヤ態窒素 量	筋肉中の アンモニ ヤ態窒素 量	筋肉中の アンモニ ヤ態窒素 量	筋肉中の アンモニ ヤ態窒素 量	筋肉中の アンモニ ヤ態窒素 量
防腐剤の種類	肉眼 観察	肉眼 観察	肉眼 観察	肉眼 観察	肉眼 観察	肉眼 観察	肉眼 観察
対 照	19.6	23.8	53.6	71.1	94.0	118.2	—
DHA—Na	18.5	24.6	40.2	56.3	73.4	101.6	—
DHA—T	22.1	30.0	64.1	86.7	108.4	142.0	—
Z フラソ	17.2	22.12	37.5	53.5	64.7	86.2	155.7
オーレオマイシン	18.6	25.8	25.2	32.4	37.2	47.0	87.1
クロロマイセチン	17.9	17.6	20.7	16.0	20.4	22.4	55.2

第5表 煮干イワシに対する効果

経過日数	2 日 後		4 日 後		5 日 後		7 日 後	
調査項目	筋肉中のアミン窒素量 mg%	筋肉中のトリメチールアミン窒素量 mg%	筋肉中のアミン窒素量 mg%	筋肉中のトリメチールアミン窒素量 mg%	筋肉中のアミン窒素量 mg%	筋肉中のトリメチールアミン窒素量 mg%	筋肉中のアミン窒素量 mg%	筋肉中のトリメチールアミン窒素量 mg%
防腐剤								
対 照	16.1	0.88	31.5	1.35 ±	81.6	1.38	164.2	1.84
DHA-T	13.4	0.84	23.1	1.04	39.9	1.12 ±	71.8	1.20
クロロマイセチン	11.6	0.92	31.5	0.68 ±	48.3	1.10	128.1	1.28

第6表 一 煉製品に対する効果 室温 (25°C) 放置の場合

経過時間	1 日		2 日		3 日		4 日	
調査項目	アミン窒素量 mg%	揮発酸量 mg%	アミン窒素量 mg%	揮発酸量 mg%	アミン窒素量 mg%	揮発酸量 mg%	アミン窒素量 mg%	揮発酸量 mg%
防腐剤の種類								
対 照	4.9	20.0	6.0	33.1	6.3	63.5	—	—
DHA-T	6.3	26.8	9.8	35.6	9.1	38.3	5.2	65.9
クロロマイセチン	9.1	6.8	6.3	9.6	6.0	12.9	—	—

筋肉中のアミン窒素量 mg%
 筋肉中のトリメチールアミン窒素量 mg%
 揮発酸量 mg%
 表面にネト、酸臭を呈し、食用不能
 ネト僅かに発生、酸臭はない、洗えば食用が可能
 ネト酸臭なし、食用可能
 前日と同様
 酸臭なし、洗いは食用可能
 ネト酸臭なし、青カビ発生
 全面にカビ発生、食用不能

第 6 表 — 2 煉 製 品 に 対 す る 効 果 低 温 度 (0°C~8°C) に 放 置 し た 場 合

経過時間	4			11			16			17		
調査項目	アンモニア含量 mg%	揮発酸含量 mg%	肉 眼 観 察	アンモニア含量 mg%	揮発酸含量 mg%	肉 眼 観 察	アンモニア含量 mg%	揮発酸含量 mg%	肉 眼 観 察	アンモニア含量 mg%	揮発酸含量 mg%	肉 眼 観 察
防腐剤の種類												
対 照	6.6	18.0	ネト酸敗臭なし，食用可能	5.4	24.3	変化なし	3.9	25.7	全面にネト発生，内部は食用可能	5.5	45.7	全面にネト発生，黄色となる，食用不能
DHA-T	4.3	36.9	同	5.4	35.6	同上	3.2	24.9	表面に僅にネト発生，洗えば食用可	5.2	34.7	表面にネト甚し，内部は食用不能
クロロマイセチン	8.3	12.0	同	9.6	9.9	同上	7.4	11.0	ネト，悪臭なし，食用可能	6.0	10.7	ネト発生するも洗えば食用可能
経過時間	18			20			23					
調査項目	アンモニア含量 mg%	揮発酸含量 mg%	肉 眼 観 察	アンモニア含量 mg%	揮発酸含量 mg%	肉 眼 観 察	アンモニア含量 mg%	揮発酸含量 mg%	肉 眼 観 察			
防腐剤の種類												
対 照	3.5	56.6	ネト，黄色食用不能	7.7	86.2	腐敗甚し	6.3	97.1	腐敗甚し			
DHA-T	4.9	43.5	ネト，黄色気味内部良好	3.5	54.7	ネト，黄変するも内部は良好である	6.0	104.2	同上			
クロロマイセチン	3.5	11.8	一部ネト内部良好	2.4	14.0	青カビ発生内部は食用可能	4.9	14.8	青カビ紅色カビ発生かなり腐敗進行す			

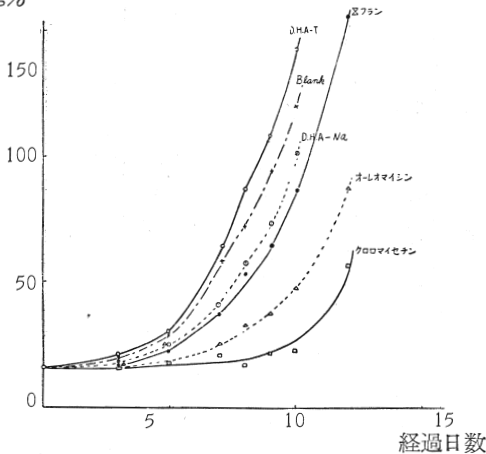
れ、DHA-T 液は或る程度腐敗細菌の発育を抑制するが、或る限度以上に細菌が発育すると急速にその効果を失うもののように見える。一方クロロマイセチンの 20p.p.m 液に 30 分間浸漬したものは極めて良好な状態で 7 日後でも漁獲時と大差のない新鮮さをした。

次に完全にイカ肉を液中に浸漬した（即ち水漬け状）場合の結果は第 3 表に示すようで、この場合にも矢張り他の多くの魚肉の水漬の場合と同様に⁴⁾ 筋肉の pH 値の上昇が遅い。この場合には筋肉中のアムモニア窒素が浸漬液中に溶出していることも考えられるが、特にアムモニアの発生量が少い。しかしこの場合でも矢張りクロロマイセチン液に浸漬したものが最も良好であり、DHA-T 液は殆んど効果を示しておらない。

第 3 回 各種防腐剤の効力比較

オーレオマイシン、クロロマイセチン、Z-フラン、DHA-Na 及び DHA-T の各溶液に 60 分間浸漬したものと、対照として食塩水に浸漬したものを 30°C の室温に放置して比較した結果は第 4 表に示すようで、オーレオマイシン、クロロマイセチンはかなり有効で、18 時間後に初めて腐敗している。しかし Z-フランや D.H.A の誘導体はその効果が割合に小さく、殆んど対照と変わりなく腐敗が進行し、11 時間後には既に初期腐敗の状態を示している。

アンモニア態窒素
mg%



第 1 図 各種防腐剤で処理した場合の筋肉中のアンモニア態窒素量の増加 (原料アジ 0°C~5°C で貯蔵)

次に 0°C~5°C の比較的低温度に放置した場合の結果は第 4 表の 2 及び第 1 図に示すようで、D.H.A-T 液は殆んど対照と変わりなく腐敗が進行し、ついで DHA-Na、Z-フランの順であるが、その効果は極めて少なく、対照と著るしい差を示しておらない。オーレオマイシンはかなり効果的で、1 週間後に初めて初期腐敗の様相が見られる。クロロマイセチンはこの場合も最も良好で、10 日後においても初期腐敗に達せず、12 日後に初めて腐敗している。

第 4 回 煮干イワシに対する効果

煮熟したイワシ (釜揚げイワシ) に対する試験結果は第 5 表に示すようである。

即ちこの場合は前 3 回の実験と異つて

クロロマイセチンの場合には殆んど効果が認められず、却つて D.H.A-T 液の効果がかなり認められた。この原因としては加熱操作により試薬が変性し、その効果を失うのではないかと考えられるが、クロロマイセチンは熱に対してはかなり安定で、蒸留水中では 4~5 時間の煮沸に耐えるともいわれておるので、試薬に対する安定性の為ではなく、加熱によつて発育する微生物の様相が異なるためであると考えた方がよいようである。

第 5 回 煉製品に使用した場合

D.H.A-T 及びクロロマイセチンをカマボコ肉中に挿込んだ場合の効果は第 6 表に示すようで、DHA-T は余り著るしい効果は期待出来なかつた。クロロマイセチン混入の場合にはカビやネトの発生防止には効果が見られないが、揮発酸の生成が極めて少いことから、内部の酸生成、変敗の防止に対しては極めて効果的である。しかしこの場合クロロマイセチンは一種の苦味を呈するので、現状では煉製品に混入することは出来ない。

第 6 表で貯蔵中アムモニア態窒素の増加が殆んど認められないのは、既に清水⁵⁾が報告しておるように試

験品が含鉛蒲鉾であるので、酸生成要敗を起しておることを示している。また D.H.A—T を混入した場合には最初から揮発酸の量が極めて多いが、これは D.H.A—T を溶解したアルコールが混入した為であろうと思われる。

以上数回の実験結果から従来鮮魚の保藏上極めて効果的であるとされたオーレオマイシンに比較して、クロロマイセチンは更に優秀な防腐効果を示したが、しかし煮干イワシとか煉製品のような加熱食品の防腐に対してはその効果が小さいことが明らかとされた。このことはクロロマイセチンが熱に対して不安定であると云うことではなくて、煮干や蒲鉾のような加熱食品の場合には鮮魚の場合と異つて、加熱によつて多くの水中細菌が死滅し、また水分量も少ないので多くの場合カビやネトの様な微生物による変質が多く、このような微生物に対してはその發育抑制の効果が殆んどないか、或は極めて微弱な為ではないかと思われる。一方 D.H.A—T は *Staphylococcus aureus* や *Bac. Subtilis*、酒火落菌等に対してかなり有効であるとの報告⁹⁾があるが、D.H.A の Na 塩等と同様にカビや酵母等の微生物に対しては効果的であるが、他の一般の細菌に対してはその効果が小さく特にこのような鮮魚及び水産加工品の腐敗変質に及ぼす微生物の種類は極めて多いので、鮮魚に対してはその効果が予期以上に小さかつたのではないかと思われる。しかし 1~2 の実験でその防腐剤が有効であるか無効であるかを断定することは出来ないし、特にこの実験では D.H.A—T は 200ppm 以上の濃度については実験を行つておらず、他の D.H.A—Na 塩等では少く共 0.1% 或はそれ以上の濃度でない¹⁰⁾とも云われておるので、更に高濃度の場合について実験を継続する予定である。

概 要

鮮魚(イカ、アジ)及び煮干イワシ、煉製品等の防腐を目的で 3-iso valeryl-4-hydroxy-6-iso butyl (D.H.A—T と記す)の効果を他のクロロマイセチン、オーレオマイシン等と比較した。その結果鮮魚に対してはクロロマイセチンの効果が最も良好で、単に 20p.p.m 液に 30 分内外浸漬することによつて、その保藏期間を従来の 2 倍以上延長することが出来た。しかし加熱食品である煮干イワシ、煉製品等に対してはその効果は極めて小さかつた。一方 D.H.A—T は 100p.p.m 程度の濃度では鮮魚に対しては殆んどその効果は認められなかつたが、煮干イワシの煮熟に使用すれば幾分その効果が期待された。

参 考 文 献

- 1) 富山哲夫外：日本水産学会誌，22，120~135，1956
- 2) 玉利勤治郎，岩瀬勇雄：新潟大学農学部学術報告第 5 号 43~49，1954
- 3) 内山 均：日本水産学会誌，18，709~717，1953
- 4) 山本常治，野口榮三郎：日本水産学会年会で発表，1956 年 4 月
- 5) 清水 亘：蒲鉾，P 254²⁾
- 6) 内山 均：水検月報第 54 号，1953