

日水研年報 (4): 277-281, 1958.

Ann. Rept. Jap. Sea Reg. Fish. Res. Lab. (4): 277-281, 1958.

ヒノキチオールの魚体内への浸透量とその自然減耗について

野口 榮三郎・山 添 健 一

Penetration of Hinokitiol into the Fish Flesh and its Natural Decrease

BY

EIZABURO NOGUCHI AND KENICHI YAMAZOE

Abstract

We have already reported that Hinokitiol is markedly effective to keep freshness of fresh and salted fish.

The present work is intended to elucidate the amount of sodium hinokitiolate which is penetrated into the fish flesh and to discuss its natural decrease.

The result obtained indicates that the amount of sodium hinokitiolate penetrated into the fish flesh is of trace and the effect of keeping freshness may be caused by Hinokitiol covering the epidermis of fish.

Sodium hinokitiolate penetrated into fish flesh decreases quickly and in all likelihood growth of bacteria may be responsible for its rapid decay.

I. 緒 言

ヒノキチオール及びそのソーダ塩が鮮魚及び塩蔵魚に対して優れた防腐効果を有することについては既に著者等 (1958) が報告した。一方ヒノキチオールは人体に対する毒性が極めて小さい (桂, 1930) と云われているが、ヒノキチオールで処理した魚を食した場合、経口的に体内に入る量を把握することは食品衛生の見地より見て極めて重要なことである。又、魚体内への浸透量を知ることもヒノキチオールを実際に使用する場合の基礎的な知識となるので、魚体内へのヒノキチオールの浸透量の定量を試みた。

ヒノキチオールで魚体を処理する方法としてはヒノキチオール溶液への浸漬、ヒノキチオール氷による貯蔵、用塩にヒノキチオールを混じて使用する方法等があるが、今回は魚体を浸漬した場合の浸透量についてのみ測定を行った。

また魚体内に浸透したヒノキチオールは顕著にその量が減少するので、その原因の一部についての観察を行った。

II. 定 量 法

ヒノキチオールは2価又は3価の金属イオンと容易に結合し分子内錯塩を作り、結合した金属イオンにより夫々特有の発色をする。特に鉄とは鋭敏に結合発色する。このような錯塩中塩化第二鉄による **Ferrihinokitiol (Hinokitin)** は赤褐色の結晶性物質で、ピリジン、加温せるアセトン、クロロフォルム及びベンツオールに溶解し、エーテル及び石油エーテルには溶解し難く、また水には溶解しない(野副, 1936; 飯沼, 1943)。と言われている。

以上の点を応用して魚肉中のヒノキチオールを定量するために種々の条件を吟味した結果、下記のような方法が最も適していることが判明したので、この方法に従って実験を行った。

試 薬 プタノール：一級プタノールを再蒸留して使用する。塩化第二鉄水溶液：特級塩化第二鉄を蒸溜水にて1%水溶液とする。これは褐色瓶に入れ冷蔵庫中で保存する。緩衝液：酢酸、酢酸ナトリウム緩衝液(pH 5)を使用する。標準液：ヒノキチオール・ソーダ100mg. を正確にとり、100c.c. の水溶液とし、これを原液として 0.2~0.01 mg./ml. の標準液を作成した。

実施方法及び標準曲線 検液 5 c.c. を分液ロートにとり、これにプタノール 10 c.c. を加えて強く50回振盪する。魚肉の場合には魚肉 5 gr. をとり、これにプタノール 10 c.c. を加えて時々振盪しながら1時間抽出する。これに1%塩化第二鉄水溶液 0.5 c.c. と緩衝液 5 c.c. を加え、再び50回振盪する。約10分後に 2000 R.P.M. で5分間遠心分離し、この上澄液をとり分光光度計(日立分光光度計 EPV-2 型)を使用し、波長 430m μ で吸光度を測定し比色定量する。同様の方法で標準液を用い標準曲線を作成した。この方法で定量出来る範囲は 10~150 p.p.m. である。

定量法の精度 上記定量方法によつて魚肉中のヒノキチオール・ソーダが完全に回収出来るか否かを吟味するために、魚肉をヒノキチオール・ソーダの水溶液に浸漬し取出した後、魚肉中に浸透したヒノキチオール・ソーダと浸漬液中に残ったヒノキチオール・ソーダを定量し、この和と先に調整した浸漬液中のヒノキチオール・ソーダの量を比較しての百分率を回収率とした。この結果は第1表に示した。浸漬中の温度は 0°C で浸漬時間は24時間である。この結果は第1表に示すように 97~102% の高率を示し、高い精度で魚肉中のヒノキチオールソーダが定量出来ることが判明した。

第 1 表 ヒノキチオールソーダの回収率

材 料 魚 種 名	浸漬前の浸漬液中のヒノキチオールソーダ量 (A)	浸漬後の浸漬液中のヒノキチオールソーダ量 (B)	魚肉中に浸透したヒノキチオールソーダ量 (C)	回 収 率 (D)
スケトウダラ	10.00mg.	8.76mg.	0.93mg.	97%
イワシ	10.00	9.60	0.58	102%
キス	9.66	7.52	2.24	101%

$$\text{回収率 (D)} = \frac{(B) + (C)}{(A)} \times 100 (\%)$$

III. ヒノキチオールソーダの魚体内への浸透量

この実験ではヒノキチオールソーダ水溶液に丸のまま魚体を浸漬した場合の浸透量についてのみ実験を行った。実験材料は市販の比較的新鮮と思われる魚体を用い、浸漬液中のヒノキチオールソーダの濃度は 100 p.p.m. である。浸漬時間と浸透量の関係は第二表に示す。

表に見られる様に **round fish** では多くの場合内部にはこの定量法で測定出来る範囲の量では浸透していない。ただニギス及びカタクチイワシにおいては少量浸透しているが、これはこれ等の魚の表皮が極めて薄くかつくずれやすいので内部が露出していたためと思われる。又肉塊をヒノキチオールソーダ水溶液に浸漬した場合にはヒノキチオールソーダは迅速に肉塊中に浸透するので、ヒノキチオールソーダの魚体内への浸透を妨害するのは鱗及び表皮であると思われる。

第 2 表 ヒノキチオールソーダ水溶液に魚体又は魚肉を浸漬した場合に魚体内又は魚肉内中に浸透したヒノキチオールソーダの量 (mg/g.)

魚種(体重)	浸漬時間								
	0	0.5	1	2	3	4	5	24時間	
ニギス (45gr.)	0	0.018	0.030	0.043	0.059	0.057	0.078	0.085	
ニギス (15gr.)	0	0.020	0.041	-	0.056	0.052	0.060	0.076	
イロシ (120gr.)	0	0	0	0	0	0	-	0.052	
キス (25gr.)	0	0	0	0	0	0	-	0.008	
カタクチイワシ (20gr.)	0	0	0.010	-	0.034	0.086	-	-	
サバ (80gr.)	0	0	0	0	0	0	-	-	
アジ (60gr.)	0	0	0	0	0	0	-	-	
スズキ (20gr.)	0	0	0	0	0	0	0	0.036	
キス肉 (7 gr.)	0	0.016	0.023	0.030	-	0.047	-	0.061	

先に著者等 (1958) は 200 乃至 100 p.p.m. のヒノキチオール水溶液に魚体を 30 分乃至 1 時間浸漬しただけで鮮度保持の効果があることを報告したが、以上の点より見てヒノキチオールは表面に附着しただけで相当の鮮度保持の効果があることになる。即ち **round fish** をヒノキチオールソーダ水溶液に浸漬した場合、ヒノキチオールソーダは魚体表面に附着し、魚体表面の細菌の発育を妨げ、魚肉内への細菌の浸入を遅らせることによつて鮮度保持の効果を表すもので、既に魚体内に浸入してしまった細菌に対してはその抑制効果はそれ程期待出来ない。即ちヒノキチオールを使用する場合には漁獲直後より早期に行うことが必要である。またこの結果ヒノキチオールは表面に附着するのみであるから浸漬時間よりも浸漬液の濃度が問題となり、また浸漬後の魚体を水洗する場合には、当然表面に附着したヒノキチオールは洗い流されるのでその効果は小さくなるものと思われる。また浸漬液中のヒノキチオールソーダの魚体浸漬による消耗は少ないと思われるので、浸漬液は反覆使用出来ると思われるが、この点については更に実験を行なわなければならない。

round fish の場合ヒノキチオールが魚体内に浸透し難い原因については不明の点が多いが、この原因については更に追及しなければ判らない。しかし、いずれにしても一部のものを除いてはヒノキチオールソーダは筋肉内へはほとんど浸透していないので、ヒノキチオールソーダで処理した **round fish** の場合にはその肉を食してもヒノキチオールソーダを摂取する量は非常に微量なものとなり、さほど懸念する必要はないと思われる。

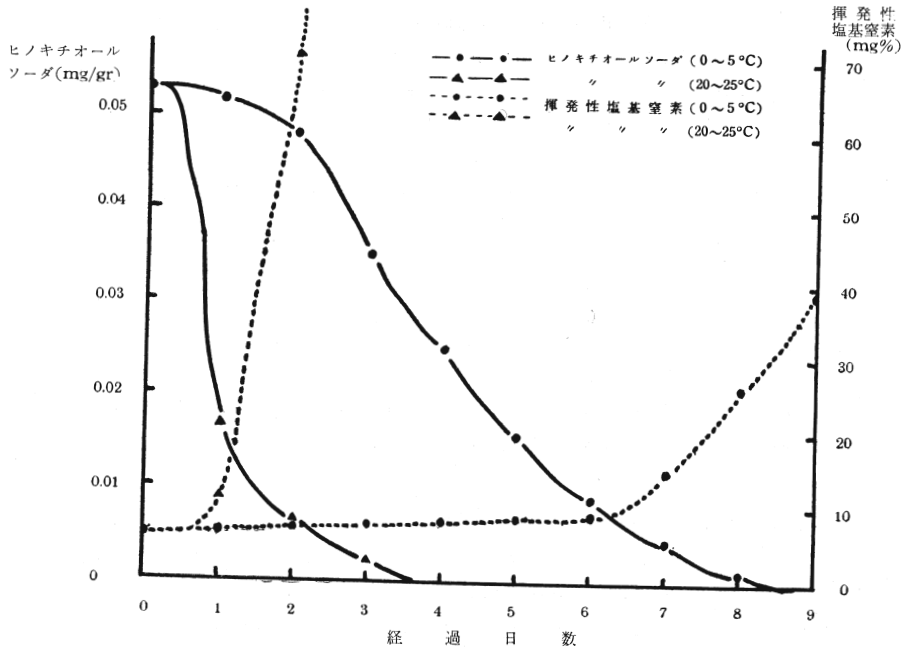
VI. ヒノキチオールソーダの自然減耗について

ヒノキチオールソーダを使用して魚体の鮮度保持を行つた場合、附着又は浸透したヒノキチオールソーダはそのまま残るものか又は減少するかを見たところ、ヒノキチオールソーダは意外に速く減耗することが判つた。

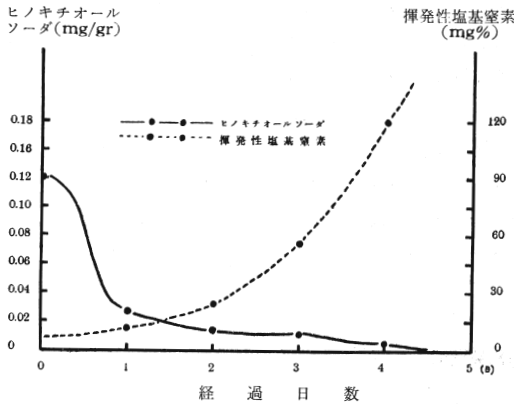
市販のマツダイの側筋をとり、0°C にて 100 p.p.m. のヒノキチオールソーダ水溶液に 24 時間浸漬した後取り出し、一部を冷蔵庫中 (0~5°C) におき、一部を室温 (20~25°C) に放置し、24 時間ごとにヒノキチオールソーダの量と揮発性塩基窒素の量を定量した。結果は第 1 図に示すようであつた。

第 1 図に見られる様に室温に放置したものはわずか 1 日で、また冷蔵庫内に放置したのもわずか数日でヒノキチオールソーダは減少している。また揮発性塩基窒素の量は魚肉に対してヒノキチオールソーダの量が 5 万分の 1 程度の濃度になつた頃から急激に増加を始めている。

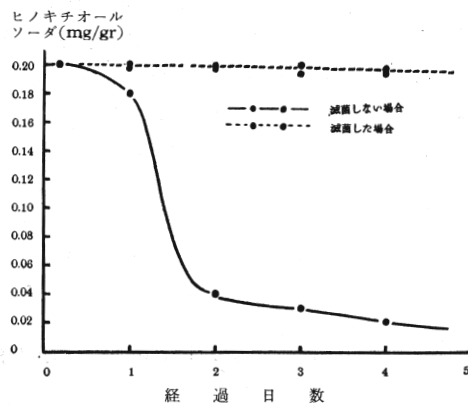
またスケトウダラの背側筋を攪りつぶし、各 5 gr. に 20 c.c. のヒノキチオールソーダ水溶液を加え、室温に放置し、24 時間ごとにこの全体のヒノキチオールソーダの量と揮発性塩基窒素の量を測つた。結果は第 2 図に示すようであつた。



第 1 図 魚肉中のヒノキチオールソーダの減耗と揮発性塩基窒素量との関係



第 2 図 魚肉及び浸漬液全体のヒノキチオールソーダの減耗と揮発性塩基窒素の増加 (材料スケトウダラ)



第 3 図 ヒノキチオールソーダの減耗に及ぼす滅菌の影響

この結果もヒノキチオールソーダの急激な減少に続いて揮発性塩基窒素の増加が見られる。このことはヒノキチオールソーダ浸漬液の濃度が 100 p. p. m. 乃至 200 p. p. m. 程度の際には顕著な鮮度保持効果を示すが、濃度が 20 p. p. m. 程度の場合にはヒノキチオールソーダで処理しなかつたものと殆んど差異のない(野口等, 1958) ことと比較して極めて興味があると思われる。

次にこの減少の原因としては腐敗細菌及び腐敗生産物の影響が考えられるので次の様な実験を行った。Bouillon 培養液を作り、これにヒノキチオールソーダを加え滅菌したもの、Bouillon 液を十分に腐敗させヒノキチオールソーダを加え滅菌したもの、及び充分腐敗せる Bouillon 液にヒノキチオールソーダを加え滅菌しなかつたものの計三種についてヒノキチオールソーダの減少を測定した。この結果は第 3 図に示

すように、滅菌したものはこの期間中ヒノキチオールソーダの量は減少しなかつたが、滅菌しなかつたもの即ち生活している腐敗細菌の入っているものは急激な減少を示した。

この結果ヒノキチオールソーダの自然減耗は敗腐生産物の影響によるものではなくて細菌の影響によるものと思われ、この原因については更に研究の予定である。

V. 要 約

魚肉中のヒノキチオールソーダの定量法を定め、これに従つて魚体内へのヒノキチオールソーダの浸透量を測定した。

この結果、ヒノキチオールソーダは **round fish** の場合にはほとんど浸透せず魚体表面に附着するのみであることが判つた。

従つて **round fish** の場合ヒノキチオールソーダで処理した魚の肉を食しても体内に摂取される量は極めて微量である。

また魚肉中のヒノキチオールソーダは意外に速く減耗し、その濃度が $\frac{1}{10000}$ 程度となると揮発性塩基窒素が急激に増加し魚肉は腐敗する。

この減耗の原因はおそらく敗腐生産物の影響ではなくて生活せる細菌の作用によるものと思われる。

文 献

- 飯沼弘司 (1943). 日化, 64, 742.
桂重鴻 (1930). *Medical time*, 111 (10), 29.
野口栄三郎・山本常治 (1958). 日水会誌, 24 (6~7): 524-530.
野添鉄男 (1936). *Bull. Chem. Soc. Japan*, 11, 295.