

水産製品の油焼け防止に関する研究 (第1報)*

敦賀花人・新田忠雄・島崎令子・寺本一男

Studies on the Prevention of Reddish Discoloration of Fish-Products (I)

Hanato TSURUGA, Tadao NITTA, Reiko SHIMAZAKI and Kazuo TERAMOTO

Reddish discoloration of fish-products are attributed only by some unsaturated fatty acids in the several components of fish-oil, and these oxidative products—the precursor of the discoloration products—may be the early oxidative products. Hydrogenated sardine-oil which Iodine value is below 80 could not develop the discoloration in our experiments.

The other side, in the components of fish-muscle, not only the volatile basic nitrogen but the other basic nitrogen may affect on this phenomenon.

瀬戸内海各地に饅壺するカタクタイワシは専らイリコと称する煮干鱈に製造されているが、その貯蔵中殊に梅雨期より夏季にかけて製造される製品は旬日を出でずして所謂油焼け現象を起して赤褐色を呈し、その品質低下著しいものがある。著者等は之の適当な防止法を得んとして実験を試み、二三の知見を得たので茲に報告する次第である。

此の油焼け現象に就ては数氏の研究(1~7)が既に発表されて居るがそれ等をまとめると次の様に要約される。

1) 鱈、鯵等多脂肪魚の素干、塩干、煮干品或いは魚粉等を保存する際、貯蔵期間が長びくにつれて製品は赤褐色調を帯びそのエーテル抽出物量は減少すると共に赤褐色調増大し、又脂肪酸の酸化の一般現象(酸価及び鹼化価の増加、沃素価の低下、酸化度の増加、屈折率の増大等)を呈する。そして此の現象は温度及び湿度(水分)の増大によって促進される様である。

2) 上述の現象のうち、エーテル抽出粗脂油の著しき黒褐色化(油焼け現象)は魚油が魚粉、カゼインの如き蛋白質(含窒素化合物)に接触している場合のみ起るもの如く、魚油をアンモニア水と煮沸、或いはメチルアミン、トリメチルアミンを吹込むと赤褐色を帯び且つその魚油中には相当量の窒素が検出される。

3) 即ち、酸化魚油にアンモニア、トリメチルアミンの如き揮発性塩基性窒素が作用する時油焼け現象が起るらしい。

著者等は魚油成分中、不飽和脂肪酸が専ら油焼けを起す因子であることを確めたので水素添加程度を数段階異にした鱈油を脱脂煮干鱈粉末に吸着させてその色調増加の傾向及びその含有する各種の形態の窒素の変化を追求して、油焼けとそれに関与するらしい含窒素化合物との関係を調べると共に、酸化程度を漸次大にした数種の吹込酸化鱈油を同様に脱脂煮干鱈粉末に吸着させて、油脂の酸化と油焼けとの関係を解明せんとした。

実 験 の 部

1. 油焼け程度の定量方法

アルコール、エーテルで脱脂乾燥した煮干鱈粉末(60メッシュの篩でふるった)に魚油及び水を夫々含量が20%となる様に添加して広口硝子共栓瓶中に密閉し、40°Cの恒温に保存し、随時その1~2gを秤取し、ベンゼンで数回浸出し、浸出液を50c.c.に定容し之を比色(S43フィルターを用いた)に供した。数値は比較の便宜上すべて試料中に含まれる油に対する $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ (Extinction coefficient) を以て表した。此の方法に

*内海区水産研究所業績第16号

よれば室温では数拾日要して油焼けするものが極めて短時日内に条件を種々変えたものを比較検討出来ることを知った。即ち鱈油を添加した場合には試料魚油及び魚粉の性状にも依るが48時間後に既に著るしい赤褐色化が見られる。

2. 魚油成分中油焼け現象に關与するものの検索

鱈油及びそれに脱色処理（油に対して10%量の酸性白土と共に10分間、80°Cで攪拌後静置、濾過）を3回行ったもの、及び同一鱈油から分離した不鹼化物を夫々脱脂煮干鱈粉末に添加したものを前述の方法に従って比較した。（Table I）

Table I

Discoloration developments of sardine-oil, decolorize doil and its unsaponifiable matter by treating with fat-extracted fish-meal.

Time Hr.	0.	.96	144	192	336	Remarks
Sample						
No. 1	0.065	0.295	0.378	0.421	0.565	Original oil
No. 2	0.016	0.304	0.401	0.450	0.592	Decolorized No.1. by treating with acid clay
No. 3	0.383	—	—	—	0.364	Unsaponifiable matter of the original oil.

即ち不鹼化物は殆んど変化なく又脱色処理に依る変化も認められない。次に此の鱈油の混合脂肪酸メチルエステルを調製して原グリセライドと比較した処、着色メチルエステルはベンゼンに溶解せず従って上記の方法では比色出来なかつたが、2週間にわたって、肉眼的に観察した結果では殆んど混合脂肪酸メチルエステルと原グリセライドとの差を認められなかつた。以上の実験結果から油焼け現象に關与するものが魚油成分中の色素、不鹼化物、グリセリン等ではなく、脂肪酸であることを知り得た。

3. 魚油脂肪酸の性質（不飽和度）と油焼けとの關係

添加水素量を加減した5種の硬化油を用いてその油焼けを起す程度を比較した。（Table. II）

Table II

Properties of hydrogenated sardine-oils and their developments of discoloration by treating with fat-extracted fish-meal.

	Acid value	Sopo. value	Iodine value	E ₁ ^{1%} / _{cm}					Remarks
				0Hr.	48Hr.	96Hr.	168Hr.	216Hr.	
No.1	1.86	179.3	151.7	0.016	0.047	0.122	0.155	0.213	Original oil
No.2	0.99	177.0	123.9	0.016	0.028	0.064	0.093	0.120	
No.3	0.96	177.8	106.3	0.016	0.016	0.036	0.055	0.071	
No.4	0.90	179.8	80.0	0.015	0.015	—	0.022	0.022	
No.5	0.75	179.3	63.5	0.014	0.010	0.019	0.020	0.022	

試料硬化鱈油の不飽和度の低下と共に発色の程度は減少を示し、試料No.4、及びNo.5は殆んど着色していない様に見受けられる。

4. 油焼けと魚粉中の各種形態の窒素との關係

実験3)に用いたのと同じ試料を10日間、40°Cに保存したものについて揮発性塩基性窒素、ベンゼン抽出液の色調並びにその含有窒素量、ベンゼン抽出残渣の熱水浸出液に就ては全窒素量、アミノ態窒素量（Formol 滴定法によつた）、磷タングステン酸によつて沈殿する窒素の量を定量した。

Table III

Changes of the several type's Nitrogen included in fat-extracted fish-meal treated with the hydrogenated sardine-oil.*

	Volatiles basic N.	pH	Water sol. N. of Benzene unextracted matter	Amino-N in water exts.	H ₇ [P(W ₂ O ₇) ₆] - Precipitated-N in water exts.	E ₁ % of Benzene exts.	Benzene sol-N.
No.1	0.062	6.2	—	0.6228	—	0.277	0.4575
No.2	0.1078	6.2	4.338	0.5547	1.811	0.167	0.3053
No.3	0.1407	6.3	5.058	0.4864	2.224	0.099	0.1186
No.4	0.1827	6.4	5.838	0.2534	2.802	0.022	0.046
No.5	0.1850	6.4	6.325	—	2.930	0.020	0.037

*all the figures about nitrogen are presented as the mg of Nitrogen per 1g of the fish-meal which absorbed hydrogenated sardine oil.

即ち揮発性塩基性窒素、全窒素、磷タンゲステン酸沈澱態窒素はその絶対量では相当の差があるが何れも油焼けの色調と逆比例的に増大し、ベンゼン可溶性窒素及びアミノ態窒素が色調に比例して増加している。

5. 魚油の酸化と油焼けとの関係

鱈油を80°Cに加熱しつつ空気を吹込み順次適量づつ取出して7種の酸化程度を異にする鱈油 (Table IVを参照) を調製し之等を前回と同様に脱脂煮干鱈粉末に吸着させてその油焼けを比較した。(Table V.)

Table IV

Properties of the blownd sardine-oils.

	Acid value	Saponification value	Iodine value	Acetyl value	Peroxide-O g/1000g *	Kreis ** Test value	E ₁ % /cm
original oil	2.20	168.2	180.0	—	0.307	0.22	0.012
blownd oil							
No.1	2.79	174.9	167.7	—	1.430	0.43	0.006
No.2	3.88	180.8	150.7	4.28	1.019	0.66	0.010
No.3	4.75	188.6	131.0	12.46	0.804	0.42	0.027
No.4	7.55	192.0	116.2	26.28	0.832	0.65	0.036
No.5	10.74	198.7	99.2	—	1.136	—	0.048
No.6	10.75	202.6	84.9	—	1.306	—	—

* Peroxide values were measured by a method of Bittenbender (1950)

** Kreis test values are E₁ % /cm of the oil treated with HCl and phloroglucinol.

Table V

Discoloration developments of various blownd sardine-oils by treating with fat-extracted fish-meal.*

Time Hr.	1 Hr.	48Hr.	96Hr.	168Hr.	264Hr.
original oil					
blownd oil	0.008	0.083	0.299	0.435	0.534
No.1	0.012	0.148	0.286	0.411	0.481
No.2	0.018	0.108	0.229	0.341	0.391
No.3	0.015	0.083	0.153	0.246	0.317
No.4	0.026	0.104	0.154	0.231	0.263
No.5	0.074	0.114	0.077	0.056	0.056
No.6	0.062	0.040	0.037	0.041	0.046

* All the figures is presented as E₁ % /cm of the treated blownd sardine-oil.

試験初期には酸化油の方が色調が濃い4日後にはその傾向が逆転して結局7日以後には原鰵油が最も著しい発色を呈している。即ち脱脂煮干鰵粉末に吸着1時間後には酸化魚油No.5が最も色調濃く、48時間後には酸化魚油No.1及びNo.5がピークを示し、96時間後に至れば原鰵油値に最高を示し、以下吹込酸化程度の順を逐うて色調減じ以後その傾向を変えることなく一様に着色の度を増しているがNo.5及びNo.6は殆んど着色していない。

考 察

Davies and Gill氏等(8)は鰵肝油の腥臭に就て研究を試みた結果、魚油及び魚類製品のエーテル抽出粗脂油の魚臭はそれ等の全窒素及び有機的に結合している窒素に比例して増大し又その含有窒素量の増大と共にその赤褐色調も亦著しく増していることを見出し且つそれらの現象が魚油中の不飽和物、コレステロール及びグリセリンに基づくものではなくて専らその脂肪酸がトリメチルアミノオキシドを還元してトリメチルアミンに変化させる為であると、又Broge氏(9)が鰵油の腥臭に就て行った実験によってもその不飽和物がそれに全くあづからないことを示しているが著者等の場合も全く軌を一にして油焼けには魚油成分中脂肪酸以外のものは全然関与していない。勿論大谷氏(4)の報告(鰵煮取油と鰵メ粕抽出油をデキストリン、カオリン、カゼイン、脱脂鰵粉末に夫々吸着放置したもののエーテル抽出物は両魚油とも担体がカゼイン、脱脂鰵粉末の場合に黒赤褐色を帯びるが特殊な臭気(フィッシュエミール臭)を生ずるのはメ粕抽出油を脱脂鰵粉末に吸着させた場合のみである)によっても明らかな如く著者等の対象とした油焼けと前述の腥臭に関する現象とは別個のものと考えられる。そして之にあづかる脂肪酸にしても、魚油特有の不飽和しかも高度のものであることがTable IIよりも容易にうかがわれる。即ち鰵油の水素添加に関する高野(10)の概論に従えばTable II中の試料No.4及びNo.5の脂肪酸組成を想像して見るに尙相当の不飽和酸の存在が考えられるにも拘らず、油焼けによる発色を認め得ない。此の結果は亦高野氏(3)が鰵の乾燥及び貯藏中の含有鰵油脂肪酸の変化に就ての報告とも一致する様に思はれるが、小幡氏(6)によればオリーブ油脂肪酸エステルにトリメチルアミン、メチルアミンを吸引させても濃橙色に変化するとのことである。此の矛盾は或いは高野氏の新鮮鰵蔵冬期100日間、著者等のアルコール、エーテル脱脂煮干鰵粉末に吸着40°C、8日間貯藏と云う条件と小幡氏の実験条件との差によるものかと考えられる。

油焼けを起した魚油中に相当量の窒素が含有されることは既にDavies & Gill氏(8)、野中氏(5)、小幡氏(6)、里館氏(7)、等によって述べられているが著者等の場合にもベンゼン抽出液の色調に比例してその含有窒素量が増加しているのが見られた。之は一方に於て試料中の揮発性塩基性窒素、熱水可溶性窒素、アミノ態窒素、燐タンゲステン酸沈澱態窒素がその発色の度合に比例して減少している結果と共に魚粉中の窒素が何等かの形態でその発色にあづかっていることを予想させるものであるが、各試料の単位量当りのベンゼン抽出液に含有される窒素量が夫々の揮発性塩基性窒素の減少量よりも相当大きいことは、更に大島氏(11)、高野氏(3)、両氏の述べた如くベンゼンが酸敗油脂を完全に抽出し尽し得ない事実を思い合せれば、揮発性以外の塩基性窒素も亦此の油焼け現象にあづかっていることを示す様に考えられる。之等の窒素の作用のしかたは単なる二重結合へのアミノ基の附加(12)、或いは酸アミド結合(13)等に該当するものとは考えられず、里館氏(7)はアムモニウム石鹼なりとし、野中氏(5)はNH₃に限らないアルカリによって生成する酸化酸としているが之は魚油石鹼の黒褐色化或いは鹼化価測定の際に酸化魚油の鹼化液が黒褐色を呈する事実及びF. Pallauf氏(14)の謂うが如く鹼化液の色調は酸敗度及びヒドロキシ化脂肪酸の含量に比例することなどからも考えられることではある。

著者等の場合Table Vの示していることは酸化程度の大小を問はず、過酸化物質態酸素の多いものが脱脂魚粉に吸着後先ず第一に著しい発色を起していることであり、又96時間経過以後は未酸化の原料鰵油を最高とし酸化程度に逆比例して油焼けを起していることであって、前者は油焼け着色物の前駆体が過酸化物質乃至その酸化分解或いは重合物なることを想像させ、後者も亦その想像を裏づけるものの様に考えられる。又、先に野中氏(5)が報告している様に酸化魚油をアンモニア水と処理した場合処理前には相当量存在した過酸化物質態酸素が皆無になる事実、又保存中の明暗によって起る油焼けの程度が異なることなども著者等の此の予想を裏づけるものと考えられる次第である。

摘 要

1. 脱脂煮干鰯粉末に被験魚油を吸着させて40°Cに保存そのベンゼン抽出液を比色する方法で油焼けに就て実験した。

2. 魚油成分中油焼けに関与するものはその不飽和脂肪酸であって、色素、不鹼化物成分及びグリセリンはあつからない様である。沃素価80以下の水添鰯油は此の試験方法では油焼けを起さなかった。

3. 硬化程度を種々変えた水添鰯油を吸着させた魚粉中の揮発性塩基性窒素のみならず、水溶性、アミノ態、隣タンゲステン酸沈澱態窒素の変化が見られた。

4. 空気吹込による酸化及び酸化重合の程度を種々変えた鰯油を吸着させた試料は時間の経過に応じて特異的に発色し結局11日後には未吹込酸化の原鰯油が発色最も著しく以下酸化程度大なるに従って発色が減じていた。

5. 以上の結果から或る程度の不飽和脂肪酸の過酸化物乃至その酸化、分解或いは重合物に揮発性のみならず塩基性の窒素が作用する時油焼けが起ることを推論した。

終りに試料水添鰯油を御恵与下さり且つ御助言を頂いた東海区水産研究所東博士に深謝致します。

参 考 文 献

1. Bedford, R. H. ; Biol. Board. Can, No27, 11 (1936)
2. Otts, B. ; Z. Untersuch. Lebensmit., 73, 74 (1937)
3. 高野 ; 日本水産学会誌 6, 201 (1937)
4. 大谷 ; 日本水産学会誌 7, 27 (1938)
5. 野中 ; 日本水産学会誌 13, 24 (1947), 14, 105 (1948)
15, 267, 270, 805 (1949)
16, 299 (1950)
6. 小幡 ; 日本水産学会誌 15, 412 (1949)
7. 里館 ; 水産科学研究所報告 No. 3 (1950)
8. Davies & Gill ; J. soc. chem. Ind. 141T, 56 (1936)
9. Broge ; Fette u. Seifen, 48, 188 (1941)
10. 高野 ; 工業化学雑誌 38, 642 (1935)
11. 大島 ; 農芸化学雑誌 12, 1152 (1936)
12. E. Fischer ; Ber. 37, 2357 (1904), 38, 3607 (1905)
13. 小田 ; 工業化学雑誌 37, 644 (1937)
14. F. Pallauf ; Seiden-öle-Fette-Wachse. 75, 51 (1949)