

# 水産製品の油焼け防止に関する研究(第2報)\*

敦賀 花人・新田 忠雄

Studies on the Prevention of Reddish Discoloration of Fish-Products  
Hanato TSURUGA, Tadao NITTA

According several reports and our experiments it was recognized that the reddish discoloration of fish-products occur when somewhat oxidized fatty acids of the fish oil were in contact with the basic nitrogen, and in these discolored fatty acids there were found out considerable amounts of nitrogen in proportion to these color densities, and these nitrogen were not able to remove by saponification and treating with mineral acids. On the other hand, proportionally to oxidation, petroleum-ether insoluble black oxidized acids are separated from oxidized fish-oils by saponification and treating with mineral acids.

Two petroleum-ether insoluble oxidized acids prepared by treating same oxidized methyl ester of sardine-oil fatty acids with alcoholic potassium hydroxide and alcoholic ammonia were apparently different in several properties, namely color densities, iodine values and etc.

Considerable differences in I. V., S. V., Acetyl V. color density and containing nitrogen were detected in the ammonia and methylamine treated methyl ester of sardine-oil fatty acids.

## 緒 言

水産物の保蔵に当ってその油焼けを防止すると云うことは重要な問題であって、従来からも種々論議され且つ研究されて来たのであるが未だに解決されていない現状である。

野中氏等は(1、2)魚油の酸化が油焼けの前提であることを認め、その酸化魚油が含窒素化合物に接触放置される時に此の現象が起ることを確めた。

次に野中氏等(1)(3)、大谷氏等(4)は相次いで揮発性塩基性窒素化合物 Trimethylamine, methyl amine, Ammoniaを魚油に吹込む時、魚油が赤褐変する事を報告している。その後野中氏(5)は油焼けの赤褐変色の機構を説明して、酸化魚油中の oxide が揮発性塩基性窒素化合物のみならず、苛性アルカリに依っても、赤褐色酸化酸になるものであるとした。

著者等も此の油焼け現象の機構を知らんとして、数種の水素添加鱈油及び空気吹込酸化鱈油を吸着させた脱脂煮干鱈粉末の諸種の成分の消長の比較定量を行った結果は、前報(6)に報告した処であるが、それは不飽和脂肪酸の酸化物に塩基性窒素が作用して赤褐変すると云う前記諸氏の説を肯定するものであった。

然りとすれば、前報(6)で報告した様な魚油の赤褐色調と比例して増大して魚油中に見出された窒素は実際に赤褐着色化合物を構成している因子なのであろうか。即ち着色因子と考えられた塩基性窒素化合物は野中氏(5)の云う様に塩基性と云う点で魚油の赤褐変色にあづかっているのか(例えばアルデヒドがアルカリに依ってアルデヒド樹脂に縮合する様に)、或いはその窒素までもが反応にあづかっているのであろうか。と云うのは、魚油の酸化には carbonyl 化合物の生成が必ず伴い且つ之等の化合物は諸種の条件で容易に縮合するものであり、そして酸化魚油から石油エーテル不溶性の黒褐色酸化酸が得られるが之をアルカリに溶解すると甚だしく着色すると云う我々の常に経験する事実等から、此の様な疑問を当然抱いた次第である。

此の疑問を明かにする事は殊に実際に油焼けの防止方法を考える場合に必要と考えられたので、二三行った実験の結果を報告する。

## 実 験 之 部

I. 魚油を  $\text{NH}_3$  処理して生ずる着色化合物中に含まれる窒素の量

油焼けした魚粉から抽出した魚油中にはその色調に比例して相当量の N が検出された(6)がそのうちの

\*内海区水産研究所業績第18号

幾分かのNは鹼化及び鉍酸処理に依っても除く事が出来ない、著者等は鯷油脂肪酸メチルエステルに空気及びNH<sub>3</sub>を吹込んで得られた茶褐色沈澱より得た着色脂肪酸を数回アルカリ及び酸と処理してその都度そのN含量を定量した。尚次にそれを2N-NH<sub>3</sub>アルコールに溶解して48時間放置後アルコールを溜去、脂肪酸を分離してそのNを定量した、以上の結果は第一表に示したが殆んど変化が無いと云えよう。

Table I

N-content of oxidized acid after treating with dil-NaOH, dil-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 2N-NH<sub>3</sub>·alcohol.

	A	B	C	D
N-content	4.15%	4.07%	4.26%	4.31%

Note: A; oxidized acid separated from decanted material prepared by blowing NH<sub>3</sub> and air into methyl-ester of sardine-oil fatty acids.

B; boiled sample A with dil-NaOH and dil-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C; separated by dil-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> after treating sample B with 2N-NH<sub>3</sub> alcohol.

D; boiled sample C with dil-NaOH and dil-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

II 酸化魚油をKOH及びNH<sub>4</sub>OHで処理した時生ずる赤褐着色脂肪酸の比較

a) 試料は鯷油脂肪酸メチルエステルをシャーレに薄く容れて45°C恒温器中に3日放置したものを使用した。

試料を8gづつ2箇のフラスコに採りそれに夫々、N/2 alc·KOH (Sample A) 及びN/2 alc·NH<sub>4</sub>OH (Sample B) を50ccづつ加へて時々振盪しつつ2日間室温に放置後、アルコールを溜去、稀硫酸で酸性にして数回多量の石油エーテルと振盪石油エーテル不溶性赤褐着色酸化酸を分離した。之を5% NaOH水溶液に溶解、稀硫酸を加へて煮沸、数回水洗後アルコールを減圧溜去乾燥した。此の様にして得た二種の試料に就て観察した結果は次の如くである。

	Sample A		Sample B	
酸化鯷油メチルエステルにアルカリを加へた時	忽ち黒褐色に變じ暫く放置すると悉く鹼化された		僅に紅褐色を帯び漸次濃くなつたが黄色の未變化エステル層は分離したままであつた。	
硫酸酸性にして石油エーテル振盪した時	水層: 黄色 (アルカリ性にする) と赤色に變ずる 石油エーテル層: 黄色		: 赤褐色 (アルカリ性にして) も殆ど變化ない : "	
赤褐着色物の取量	3.2%		2.2%	
赤褐着色物の色相	alc溶液	5% NaOH水溶液	alc溶液	5% NaOH水溶液
E 1% / 1cm (S47)	4.32	9.70	15.90	15.60
赤褐着色物中の窒素量	0.02%		2.69%	

b) a) と同じ条件で調製した鯷油脂肪酸メチルエステルを70gづつ採りそれに夫々2N alc·KOH (Sample A) 及び2N alc·NH<sub>4</sub>OH (Sample B) を300ccづつ加へて45°C恒温器中に時々振盪し乍ら、48時間放置後、Sample A はそのまま石油エーテルで酸化酸を分離、Sample B は更にKOHを加へて鹼化後石油エーテル不溶性酸化酸を分離した。此の両者を比較すると次の通りである。

Table II

Differences between petroleum-ether insoluble oxidized fatty acids separated from KOH-alcohol (Sample A) and NH<sub>4</sub>OH alcohol (Sample B) treated oxidized methyl ester of sardine-oil fatty acids.

	Sample A		Sample B	
appearance	red-brown solid		black solid	
E 1% / 1cm (S47)	alc-sol	dil-NaOH-sol	alc-sol	dil-NaOH-sol
	5.90	15.40	9.55	11.13
			(filtered off undissolved material)	

I. V.	139.5	168.1
N-content	0.07	3.39
N. V.	215.2	192.6

### III 鱈油脂肪酸メチルエステルを酸化させつつNH<sub>3</sub>及びCH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>を吹き込んだ時の比較

鱈油脂肪酸メチルエステル30gづつ3箇のフラスコに採り、100°Cで5時間空気と共にKMnO<sub>4</sub>100gづつより酸素を発生させたものを吸引させたもの (Sample A), 上の酸素に加へてNH<sub>3</sub>ガスを同時に吸引させたもの (Sample B), CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>ガスを吸引させたもの (Sample C) に就いて夫々特数を測定した結果がTable IIIである。尚通気量は完全とは云えないが条件を同じにして Sample A. B. C 共に等しくなる様に努めた。吹込後は夫々のガスを除く為に毛細管より水素を通じ乍ら100°Cで1時間減圧で引いて夫々のガスを除いた。

NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>を吹込んでた場合には夫々1g内外の黒褐色沈澱を生じたので沈澱は石油エーテルで洗滌乾燥した。

Table III

Properties of sardine-oil fatty acids methyl ester blown with (O<sub>2</sub>) (Sample A), (O<sub>2</sub> plus NH<sub>3</sub>) (Sample B) and (O<sub>2</sub> plus CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>) (Sample C).

	A. V.	S. V.	I. V.	Acetyl-value	E <sub>1</sub> <sup>1%</sup> / <sub>cm</sub> (S47)	Total Nitrogen
Original methyl ester	—	173.2	171.9	—	0.0168	0.035
Sample A	3.22	181.0	121.5	18.1	0.0378	—
Sample B	2.71	175.6	143.1	10.1	0.0813	0.995
Precipitates of Sample B	—	—	—	—	—	41.022
Sample C	2.39	174.4	156.5	6.0	0.1552	2.852
Precipitates of Sample C	—	—	—	—	—	91.833

Note: Sample A is blownd with O<sub>2</sub>, Sample B is O<sub>2</sub> plus NH<sub>3</sub>, Sample C is O<sub>2</sub> plus NH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>.

When blownd with O<sub>2</sub> plus NH<sub>3</sub> and O<sub>2</sub> plus NH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, Precipitate about one gram were decanted.

### 考 察

第I表に示す様に着色脂肪酸中の窒素の含量が鹼化及び鉍酸処理を繰返し行っても変化しないと云う事は吹込んだNH<sub>3</sub>が脂肪酸の酸化生成物と何等かの結合をしている事を想像させるものであるが、更にNH<sub>4</sub>OH・アルコールと処理してもその窒素含量に変化が生じないことは此の着色脂肪酸中の窒素がNH<sub>3</sub>の形態で紛れ込んでいるものではない事を示したものと考えられる。此の事は又、実験IIが証明した酸化魚油を無機アルカリ及び塩基性窒素化合物と処理して出来る二種の酸化脂肪酸が異なるものであると云う事を重ねて示していると云えよう。常識的に考えて魚油の酸化の際に生じた酸化物乃至 carbonyl 化合物が何等かの反応の結果 (例えば縮合) 着色すると考えても、其処にNが存在するとなしで常に其の色調に2倍の差が生ずる (実験II, 第II表) と云う事は例え同じ縮合と云う反応であるかもしれないにしても違ったものではあるまいか。又実験IIの結果が示す様に Sample B が alc 溶液でも稀 NaOH 溶液でもその色調が変らないのに反して Sample A の場合には稀 NaOH 溶液の方が alc 溶液の倍の色調を示すのは或ひは Sample B が潜在的にでもNに起因する塩基性を有している事を示すものかも知れない。

斯く無機アルカリと塩基性N化合物とによる作用は明かに異なるものと考えた次第であるが、塩基性N化合物同志ではどの様に異なるであろうか。NH<sub>3</sub>とNH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>の違いを実験IIIに依って考えれば、メチルアミンはアンモニアにその色調、N含量共に倍するが、之は此の両者の塩基度の大小によるものではなからうか。その反面I. V. の減少及びS. V. の増大は共に逆の傾向を示している。之は或ひは実験IIの Sample A. B. のI. V. の減少が夫々その色調と逆の傾向を示している事と軌を一にしているのかも知れない。

### 要 約

1) 油揚げした魚油から分離した着色脂肪酸中に含有されるNは鹼化及び鉍酸処理によっては除き得ない。

即ち何等かの形で結合しているものと考えられる。

- 2) 酸化魚油より鹼化及び鉍酸処理によって分離される石油エーテル不溶性酸化酸と、酸化魚油を  $\text{NH}_3$  と処理して得られる石油エーテル不溶性脂肪酸とは二、三の点で異なる性質を有する。
- 3) アンモニアとメチルアミンとを同様に魚油に吸入させた場合を比較するとメチルアミンの場合はアンモニアに倍する赤褐色調を呈し、且つその含N量も同様である。

			文	献
(1)	日. 水. 学.	267,	15	(1949)
(2)	"	270,	"	( " )
(3)	"	805,	15	(1949)
(4)	"	412,	"	( " )
(5)	"	299,	16	(1950)
(6)	内海区水産研究所研究報告	34,	2	(1952)