

水産製品の油焼け防止に関する研究 (第3報)*

敦賀花人・新田忠雄

Studies on the Prevention of Reddish Discoloration of Fish-products (III)

Hanato TSURUGA, Tadao NITTA

Discolorations of oxidized fatty acids caused by NH_4OH varied according to its type, free or salt. The discoloration developed by free ammonia was sixteen times in the color intensity as much as that developed by ammonium salt.

Saponification and mineral acid's processes to separate the discolored substances altered their characters, showing those processes must be avoided.

著者等は既報(1)の実験の結果、不飽和脂肪酸の酸化生成物に塩基性の窒素化合物が作用して赤褐色に着色することが、所謂油焼けの大部分(少くとも一部分)を占める現象であるとした。酸化生成物が種々の原因によって着色する現象(野中氏の報告(2)に詳述されている)は数多く、又その光学的研究(3, 4, 5)も若干あるが、その着色の程度の絶対量から云うと塩基による着色が最も著しいものの一つであり、然も魚肉中で起り得る条件はKOH等ではなくて NH_4OH (此の場合の NH_4OH はアミノ基の総代の意味で使っているのであって、魚肉中のアミン、アミノ酸、及び魚肉蛋白質のアミノ酸残基等を代表しているものである)を考えるのが妥当であって、油焼けと云う種々の現象が複合された油の着色現象を考える際に、脂肪酸の酸化生成物と NH_4OH との接触による着色をその(油焼けの)一部分を占める現象として考えたわけである。

以上の様な考え方から塩基性窒素化合物の吟味を(1)に於いて多少行ったが、それを補足する意味でKOH, NH_4Cl , NH_4OH , $\text{NH}_4\text{OH} + \text{KOH}$ を夫々脂肪酸の酸化生成物に作用させてその影響を比較した。

次に脂肪酸の酸化の過程、及び酸化生成物が非常に不安定である事から着色物質の分離に従来用いられて来た鹼化、及び鉍酸による分離の操作が着色物に何等かの影響を与えることを懸念して之等の操作によって調製した着色物質の性質を比較吟味した。

実験及びその結果の考察

I 脂肪酸の酸化生成物に及ぼすKOH, NH_4Cl , NH_4OH , $\text{NH}_4\text{OH} + \text{KOH}$ の着色作用の比較

鱈油脂肪酸メチルエステルを磁製バットに薄く拡げて室内(室温 20°C 前後)に約100時間放置後乾燥濾紙で数回濾過して試料とした。試料25gr宛にKOH, NH_4Cl , NH_4OH 夫々 0.003mol を含む水溶液15ml($\text{NH}_4\text{OH} + \text{KOH}$ のみは $\text{NH}_4\text{OH} : 0.003\text{mol}$, $\text{KOH} : 0.001\text{mol}$)を加え時々振盪し乍ら 40°C に48時間保った後稀塩酸で酸性とし、石油エーテルで抽出して石油エーテル可溶、不溶の両区分に分けた。

石油エーテル層は水洗後溶媒を溜去し、石油エーテル不溶物は石油エーテルで数回洗滌後、少量の酒精に溶解、多量の水を加えて沈澱させる事数回の後乾燥した。KOH, $\text{NH}_4\text{OH} + \text{KOH}$ で処理したものは乾燥後その

第1表

| 試料 | 石油エーテル可溶区分 | | | | 石油エーテル不溶区分 | | |
|---------------------------------------|------------|--------|--------|------------|--------------------------|--------------------------|-------------|
| | A. V. | S. V. | I. V. | $^{20}_nD$ | 色調($E_{1cm}^{1\%S43}$) | 色調($E_{1cm}^{1\%S43}$) | 全窒素 mg/g |
| 試料 | 1.54 | 176.25 | 214.92 | 1.4670 | 0.0023 | | |
| 試料酸化物 | 2.39 | 184.51 | 194.42 | 1.4680 | 0.0017 | | |
| KOH 処理 | 69.37 | 178.98 | 185.75 | 1.4710 | 0.0266 | 2.6201 | — |
| NH_4Cl " | 1.49 | 187.94 | 171.03 | 1.4680 | 0.0301 | 1.0001 | 0.318 |
| NH_4OH " | 2.01 | 185.62 | 177.07 | 1.4658 | 0.0365 | 16.6941 | 5.925 |
| $\text{NH}_4\text{OH} + \text{KOH}$ " | 44.06 | 179.22 | 190.15 | 1.4701 | 0.0352 | 18.0020 | 3.721 |

*内海区水産研究所業績第45号

一部分が酒精に不溶化したがそれは除いて供試した。之等のものの性質を第一表に示す。

即ち同じ NH_3 であっても遊離のものと塩になっているものとは勿論、 KOH が存在していてもその着色に差が生ずる。脂肪酸の酸化生成物と NH_4OH とを作用させる時、その着色はそれの medium の水素イオン濃度に左右され（第一図を参照）上記の実験結果も之と軌を一にしたものと考えられるが、此の事実は実際に加工の際に簡単に適用出来て而も効果あるものである。第一図は鱈油脂脂肪酸メチルエステルの酸化生成物の酒精溶液にジエチルアミンを一定量づつ加え、更に水醋酸でpHを調節したものの着色の時間的経過を示したものである。

II 鹼化及び鉍酸による分離が酸化脂肪酸の塩基による着色物の性質に及ぼす影響に就いて

実験 I と全く同じ方法で調製した鱈油脂脂肪酸メチルエステルの酸化生成物（酸化時間は約60時間）を50gr宛採り夫々に塩基を作用させた後、次の4種の方法で着色物質を分離した。

- 1) NH_4OH を48時間作用 _____ 石油エーテルで着色物を沈殿
- 2) NH_4OH " _____ 稀HClで酸性にする _____ "
- 3) NH_4OH " KOH を加えて鹼化 _____ " _____
- 4) KOH " _____ " _____

上記の4種の操作で得られた着色物質の夫々の性質を第二表に、吸収スペクトル曲線を第二図に示す。

第2表

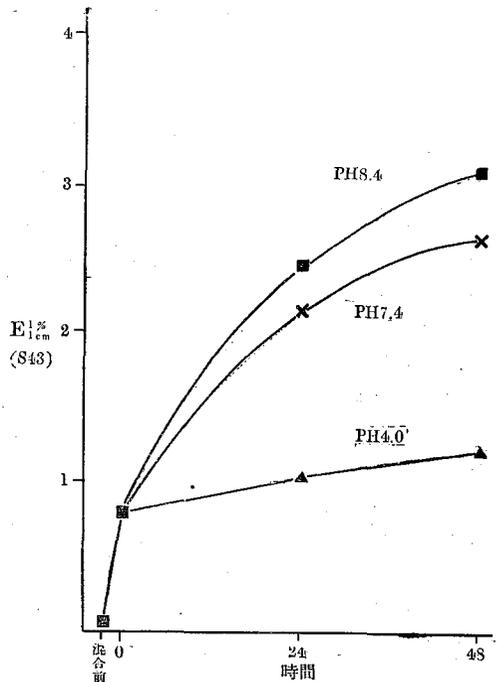
| | 石油エーテル可溶区分 | | | 石油エーテル不溶区分 | | | | |
|------|------------|--------|------------|------------|--------------------|--------|---------------------------|----------|
| | S. V. | I. V. | n_D^{20} | 分解点 | 平均分子量 [*] | I. V. | $E_{1\%}^{1cm}$ (440m pr) | 全窒素 mg/g |
| 試料 | 184.19 | 252.23 | 1.4750 | | 350 | | | |
| 酸化試料 | 199.24 | 223.51 | 1.4767 | | 348 | | | |
| 1) | | 236.22 | 1.4740 | 85° C | 807 | 164.47 | 12.95 | 45.44 |
| 2) | | 234.86 | 1.4738 | 114° C | 1061 | 161.40 | 14.27 | 39.46 |
| 3) | | 242.28 | 1.4798 | 123° C | 1508 | 163.21 | 16.08 | 35.65 |
| 4) | | 245.82 | 1.4800 | 75° C | 660 | 130.96 | 5.04 | 0.55 |

*Rastの樟腦法により、毛細管中で全試料が完全に融解し、メニスカスを完全に形式した温度を以て融点とした。

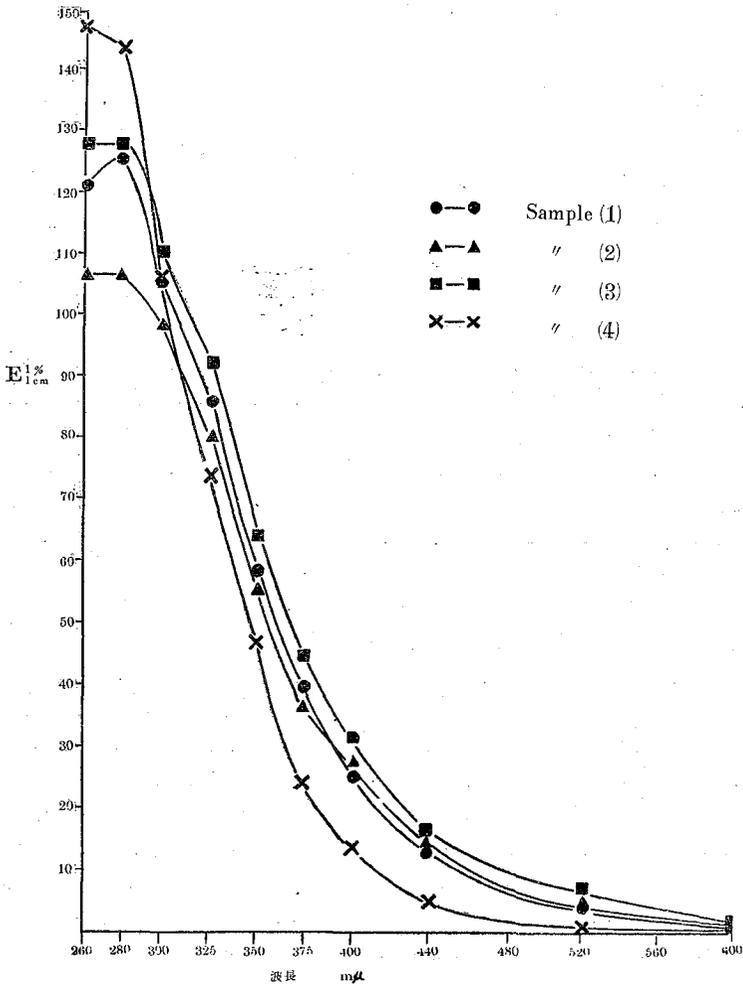
第1表、第2表に示す石油エーテル可溶区分は酸化試料の成分の中で着色物中に移行するものが除かれた残りと言えるが、それらの示す諸々の数値に就いての解釈は現在の処全く困難である。

著者等は此の着色物の示す色の原因として、脂肪酸の酸化生成物が縮或いは重合する際に生ずる発色団を予想するのであるが、Fahrion氏の謂う酸化酸にしても酸化生成物が鹼化操作によって縮重合したものであることは想像に難くない。その両者が外観的には酷似したもの（酸化酸は黒味勝ちであるが、 NH_4OH による着色物は赤味を帯びている）であっても、第2表及び第2図に示す様に少くとも若干の点で異っている処

第1図



第2図



があるとなると、その中に含まれている窒素がその構成にあずかっているか或いは不純物であるかは問題外としても、油焼けによる着色を論じ、その着色物を扱う為にはアルカリによる鹼化及び鉍酸による酸性化の操作が着色物の性質を著しく変化させる以上、避けるべきであると考えられる。

次に著者等の予想する処を附記すれば、各種の発色団のうちで窒素を含む基がその他の基(例えばカルボニル、エチレン結合等)に比較すると一般に著しく強い吸収を示す事から考えて、此の着色物質中の窒素を一概に不純物として考えるのは問題ではなからうか。そして又、脂肪酸の同じ様な酸化生成物が縮或いは重合によって外観的には酷似した不定形の着色物質を生成する事は、恰も糖のみの分解によって生ずる caramel と所謂 maillard 反応(6)によって生成される melanoidin、更に蛋白質の加水分解の際に生ずるフミン質等が相互に類似

性を示すのと同じ様な現象であろうと考えている。

要約

遊離アンモニアとアンモニウム塩との脂肪酸酸化生成物に及ぼす着色作用を比較したが、遊離のそれによるものは塩によるものに比して著しいものがあった。

脂肪酸の酸化生成物にアンモニアが作用して生ずる着色物質の分離の際に鹼化及び鉍酸で処理する操作は着色物を変化させるから之等の操作の避けるべきことを述べた。

参考文献

1. 敦賀, 新田: 内海区水産研究所研究報告 第2号 34, 43 (1952)
2. 野中, 安藤, 小松: 日水会誌 20, 40 (1954)
3. Norris, F. A. et al: J. B. C. 147, 273 (1943)
4. Brauer, R. W. et al: J. A. C. S. 66, 563 (1944)
5. Elm, A. C.: I. E. C. 23, 881 (1931)
6. J. P. Danehy: Advances in Food Research Vol. III p. 241 (1952)