

水産製品の油焼け防止に関する研究 (4報)*

敦賀 花 人・新 田 忠 雄

Studies on the Prevention of Reddish Discoloration of Fish Products. (IV)

Hanato TSURUGA, Tadao NITTA

Peroxidized fatty acids and carbonyl compounds in oxidized fish oils play a part of discolorations of these in contact with ammonia.

We presumed that these discolorations are due, in a part, to reactions analogous to amine-aldehyde's one.

著者等は既報(1)の如く不飽和脂肪酸の酸化生成物に塩基性窒素化合物が作用して着色することが、所謂油焼けなる現象の大部分を占めると考えて実験を行って来た。不飽和脂肪酸の酸化生成物と云っても多種多様なものを含んでいるから、その中の如何なる性質のものが着色にあずかっているかを明らかにする為に、鱈油脂脂肪酸メチルエステルの自己酸化物をNaHSO₃水で処理したもののNH₃による着色を吟味した所が此の処理によって過酸化物質酸素素及びアルデヒドの減少したものはそのNH₃による着色が著しく少ないことを知ったので、此の結果酸化脂肪酸のNH₃による着色に重大なる関係のあると考えられる此の両者と着色の時間的關係を調べた。

実験及びその結果の考察

I. 酸化脂肪酸のNaHSO₃処理がそのNH₃による着色に及ぼす影響に就いて

前報(1)と同じ方法で鱈油脂脂肪酸メチルエステルの酸化物を調製して試料とした。その50grを200ml、褐色共栓瓶に採りベンゼン50mlに溶解、5NのNaHSO₃水50ml、を加えて2時間振盪後ベンゼン層を数回水洗した後、乾燥、減圧下にベンゼンを溜去したものを上述の処理を行はないう脂肪酸酸化物と比較した。即ち両者20gr宛にNH₄OH水(比重0.900)2mlを加えて24時間40°Cに保った後稀塩酸で酸性にしてクロロホルムで抽出したものの性質を比較した。クロロホルムは着色物質を完全に溶解するわけではないけれども水に溶解せず、然も割合に無機性の大きい溶媒として之を選んだわけである。クロロホルム抽出の際、NaHSO₃水で処理したものはクロロホルムに不溶の黒褐色固体が微量沈殿し、且つ水層は淡赤色であったが処理しなかったものからは多量の不溶性黒褐色固体を生じ、且つ水層は濃赤褐色になることが観察された。その結果は第1表に示したが、NH₃処理によって何れも過酸化物質酸素素(2)、アルデヒド(3)が著しく減少すると共にNaHSO₃処理を行ったものは行わないものに較べて倍の着色を示し、同時にその含有窒素量にも相当の差が見られた。クロロホルム抽出では変化していない脂肪酸を含めると共に、上述のクロロホルムに不溶化した着色物質は除いて扱っているから更に適当な操作によればその相違がより著しくなることは想像に難くない。

第1表

	A. V.	S. V.	I. V.	全窒素 mg/g	過酸化物質 酸素素 mg/g	アルデヒド ×10 ⁻⁶ mol/g	20 °D	色調 E ₁ ¹ % (S 43)
原 試 料	1.00	198.23	149.80	—	—	57.17	1.4552	0.0156
試 料 酸 化 油	2.32	208.43	122.48	—	5.18	251.77	1.4563	0.0219
NaHSO ₃ 処 理 油	1.32	200.18	117.75	—	1.01	72.01	1.4545	0.0217
アンモニア処理酸化油	—	199.39	130.91	0.556	0.46	29.61	1.4547	0.1471
アンモニア処理 NaHSO ₃ 処 理 油	—	194.64	127.91	0.297	-0.14	5.52	1.4534	0.0834

*内海区水産研究所業績第46号

第2表

	過酸化物態酸素 mg/g	アルデヒド $\times 10^{-6} \text{ mol/g}$	色調 E $\frac{1\%}{1 \text{ cm}}$ (S43)
酸化油	4.408	399.78	0.0047
アンモニア処理酸化油	0.300	88.26	0.0596
水処理酸化油	2.959	337.60	0.0073

第2表はクロロホルム抽出に伴う種々の操作によって、試料中のアルデヒド、過酸化物態酸素が失われたかも知れない懸念を解く為に NH_4OH 処理と併行して NH_4OH の代わりに水を加えたものを

同様にクロロホルム抽出の操作を施したものの示した数値である。之によれば多少のものは失われるけれども、第1表の示す過酸化物態酸素、アルデヒドの減少の大部分は何れも之等のアンモニア処理による着色にもなって失われた事を示している。

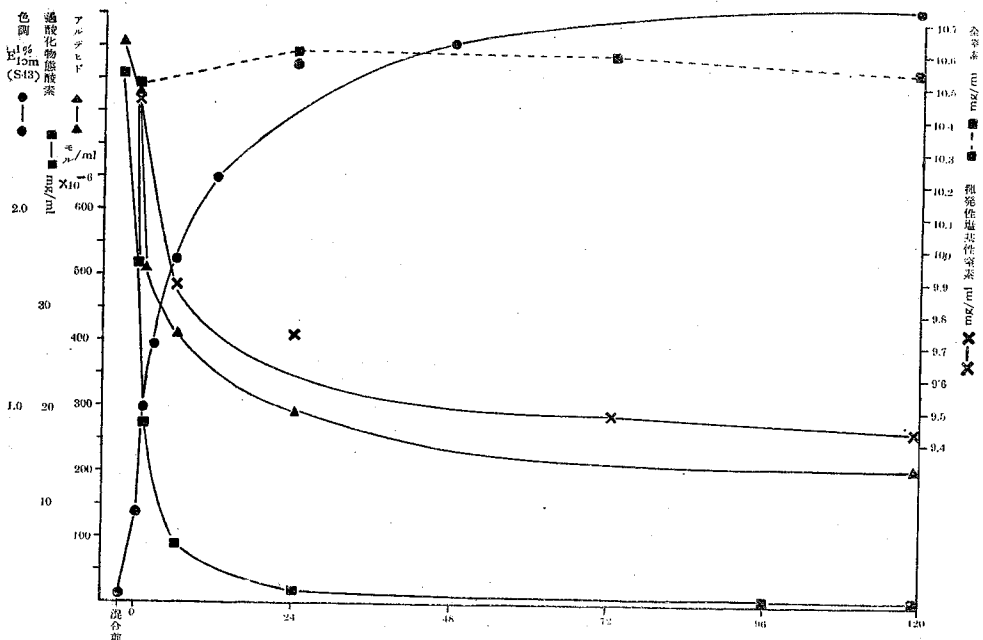
II 過酸化物態酸素及びアルデヒドとそれの塩基性窒素化合物による着色との時間的消長

室温薄層酸化させた鯷油脂脂肪酸メチルエステルをPrivett (2) に従って5回抽出を行って比較的濃厚な酸化生成物を調製した。その性質は次に示す通りであった。

- 色調 E $\frac{1\%}{1 \text{ cm}}$ (S43) : 0.0202
- n_D^{20} : 1.5110
- 過酸化物態酸素 (1g中) : 54.814mg
- アルデヒド (1g中) : $859.258 \times 10^{-6} \text{ mol}$
- A. V. : 23.27
- I. V. : 159.56
- S. V. : 300.40

上記の試料4.0gr, デエチルアミン4.0mlを酒精に溶解して50mlに定容したものを30°Cに保ちつつ一定時間毎にその色調、過酸化物態酸素、アルデヒド、揮発性窒素を定量した。第1図はその結果を図示したものである。揮発性塩基性窒素は試料に石灰乳を加え、減圧30mm(浴温40°C)で30分間蒸溜して定量した。

第1図



中村氏(4)に依れば過酸化脂酸とアルデヒドとは全く別個のものであるけれども此の両者が如何なる関係に於いて着色にあずかっているのかは全く明らかでない。ただ、此處で明らかにされている様に過酸化脂酸と共にアルデヒドが着色にあずかり、且つ前報(1)に示した着色物の吸収曲線の形状が乾燥鶏卵の脂質の着色(5)のそれと近似している事などは所謂アミン・アルデヒド反応に類似した着色現象が起っている事を思わせる。一方、第1図の示す様に酸化生成物にアミンを加えた瞬間に相当の着色を起す事実は上述の予想と必ずしも一致しない様に考えられるが、酸化生成物の性質の著しい不安定さから考えてただ一種の予想を基にして此の複雑な着色現象全部を論ずるのは正しいとは思えない。何れにしても此の点に関しては更に正確な実験的基礎が必要であると考え、更に実験を進めるつもりである。

要 約

1. 不飽和脂肪酸の酸化生成物が塩基性窒素化合物と接触して着色する現象には、その中の過酸化脂酸及びアルデヒドが大いにあずかっている。
2. 此の着色現象の少くとも一因をなすものとして、所謂アミン・アルデヒド反応を予想した。

参 考 文 献

1. 敦賀, 新田; 内海区水産研究所研究報告 第6号 105 (1954)
2. Privett, O. S.; J. Am. Oil Chem. Soc. 30, 17 (1953)
3. Lea, C. H.; I. E. C. Anal. Ed. 6, 241 (1934)
4. 中 村; 工業化学雑誌 40, 442 (1937)
5. Edward. B. G.; I. E. C. 37, 1119, 1121, 1123 (1945)