

水産物の酸化防止に関する試験—I

塩乾サンマに対する酸化防止剤の効果の比較

辻 本 敏 雄

The Protection Method of Marine Products from Deterioration Due to the Oxidation of Oil-I
Relative Efficacy of Some Antioxidants Applied to Salted and Dried Saury

By
Toshio Tsujimoto

I. 緒 言

各種水産物の貯蔵中に起る「油焼」の防止について、これまでに薬品を応用した試験研究が多数行われ、各種酸化防止剤の適効濃度の比較研究も報告¹⁾されている。

動物性脂肪及び食用油脂の酸化防止剤として、2, 6-di-tert-butyl-Paracresol (BHT) が優れた抗酸化作用を有することが報告されており²⁾ BHT の濃度増加により安定度も又増加するとしている。Butylated hydroxyanisole (BHA) との配合により抗酸化作用を更に増大すると報告されている。塩乾サンマについて BHT の酸化防止効果を BHA と比較試験を行つたのでその結果を報告する。

II. 実験方法

使用した酸化防止剤は次のとおりである。

BHT : butylated hydroxytoluene 即ち 2,6-di-tert-butyl-paracresol
米国 SHELL Chemical Co 製品 (IONOL)

BHA : butylated hydroxyanisole 即ち 3-tert-butyl-4-hydroxyanisole
米国 U. O. P. Co 製品 (Sustane)

1 試料

試験材料として、昭和31年10月三陸沖で漁獲された冷凍サンマを試料としたサンマの体長、体重、含油率及び油脂の一般性状は第1表及び第2表のとおりであり、魚体は比較的大型で多脂肪であつた。

2 試験用塩乾サンマの製造

冷凍サンマを流水中で解凍し、常法により背開きにし内蔵を除き水洗し、血抜きを行い、木製樽に用意した浸漬液3立中にサンマ約2.5kg (20尾) 宛16時間浸漬し、簡単に水洗し、竹箆上に皮側を下にして5時間日乾した製品は腐敗による変化を防ぐため4°Cの貯水庫に貯蔵した。

浸漬液は15%食塩水に計算量の酸化防止剤 BHT 及び BHA アルコール溶

第1表 試料サンマの組成

資料 No	体長 cm	体重 gr	水分 %	粗脂肪%
1	31.6	144.6	63.82	17.36
2	31.4	152.5	64.53	14.28
3	29.5	129.7	59.86	9.53
4	30.2	131.0	57.51	21.35
5	31.0	148.0	62.68	15.06
6	32.5	150.3	67.73	14.64

第2表 供試油の一般性状

資料油	酸 価	鹼 化 価	沃 素 価	過酸価物価
サンマ原油	1.4	184.5	155.5	12.5

液を、攪拌機により食塩水を激しく攪拌しつつ注下し、略均一な混合液を調整してこれを浸漬液とした。

酸化防止剤の濃度は食塩水に対して BHT 0.01% (1/10,000), 0.02% (1/5,000), BHA 0.01% (1/10,000) 及び BHT, BHA 1:1 0.02% とした。

3 判定方法

官能検査により外観, 臭, 食味等について, 酸化防止剤使用に伴う影響を検討した後, 溶剤を用いて油脂を抽出して分析を行い酸化防止剤の効力を検討する資料とした。

4 測定法

試料油脂の抽出法; 試料を細切して無水硫酸ソーダーを加えて脱水し, エチルエーテルにより Soxhlet 氏法を使用した。

酸価; 常法

過酸化物価; Lea 氏改良法の "Hot Method" により油脂 1gr に要する 0.01N チオ硫酸ソーダー ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 溶液の cc で表わした。

III. 実験結果

1 官能検査

(1) 製品の的外観

製品の的外観の変化による酸化防止剤の効力は第3表の如くで, 対照区, 酸化防止剤使用区ともに腹部の肉部が皮部より油焼の進行は早く, 色調の変化も2日乃至4日肉側が早い。

第3表 色調による酸化防止剤の効果

No 酸化防止剤	貯蔵日数				
	1 対 照	2 BHA 1/10,000	3 BHT 1/10,000	4 BHT 1/5,000	5 BHT 1/10,000 BHA 1/10,000
4	黄褐色	淡黄褐色	淡黄褐色	淡黄褐色	淡黄褐色
7	褐色 微黄色	淡黄褐色	黄褐色	淡黄褐色	淡黄褐色
14	淡赤褐色 淡黄色	黄褐色	黄褐色	淡黄褐色	淡黄褐色
21	赤褐色 淡黄色	黄褐色	褐色	黄褐色	淡黄褐色
28	赤褐色 黄色	褐色	赤褐色 微黄色	黄褐色	淡黄褐色
35	暗赤褐色 黄色	褐色 微黄色	赤褐色 微黄色	褐色	黄褐色
42	暗赤褐色 黄色	褐色 淡黄色	赤褐色 淡黄色	褐色 微黄色	褐色
50	暗赤褐色 黄褐色	赤褐色 淡黄色	暗赤褐色 淡黄色	褐色 黄色	褐色 微黄色

otos 1) 上段は肉側の色調を下段は皮側の色調を示す (空欄は色調の変化のないもの)

2) 色調度は次の順序とした

a) 肉の色調度は, 淡黄褐色<黄褐色<褐色<淡赤褐色<赤褐色<暗赤褐色

淡黄褐色, 及び褐色は原色又は原色に近い色調である。

b) 皮の色調度は, 微黄色<淡黄色<黄色<黄褐色の順とした。

対照区は, 肉部は4日に, 皮部は6日後 (以下皮部の日数又は色調度は () を付して表わす。) に "油焼" の徴候が現れ, 21日で赤褐色 (淡黄) になり, 35日後には暗赤褐色 (黄色) と貯蔵期間の経過に伴い暗色を増加

した。BHT 1/10,000 区が 22 日 (25 日), BHA 区は 30 日 (34 日), BHT 1/5,000 区は 35 日 (39 日), BHA, BHT 配合区は 41 日 (45 日) と長い期間に亘つて夫々原色又は原色に近い色調を保持して, 対照区より良好であつた。

貯蔵初期において BHA 0.01% 区と BHA, BHT 配合区のものは青色を帯びた黄色を示したが, 直ぐ消えて原色に戻つた。

(2) 製品の臭及び食味

製品の臭及び食味による“油焼”の変化は第 4 表のとおりである。貯蔵初期に, 対照区は酸敗臭を少しではあるが感じられ, 貯蔵期間の経過に伴い次第に増加した。各酸化防止剤使用区は, (1) 製品の外観の変化と同じ傾向を示し, 対照区より良好であつた。

第 4 表 臭及び食味による酸化防止剤の効果

No 酸化防止剤	対 照	1 BHA 1/10,000	2 BHT 1/10,000	3 BHT 1/5,000	4 BHT 1/10,000 BHA 1/10,000	5 BHT 1/10,000 BHA 1/10,000
4	—	—(+)	—	—	—	—(+)
7	±	—(±)	—	—	—	—(±)
14	+	—(±)	—	—	—	—(±)
21	++	—(±)	—	—	—	—(±)
28	++	—(±)	—	—	—	—(±)
35	+++	+	++	±	±	—
42	+++	+	++	++	+	—
50	+++	++	++	++	+	+

- Notes 1) —: “油焼”の徴候のないもの
 ±: わずかに“油焼”の徴候の感じられるもの
 +: 酸敗臭又は食味上“油焼”が認められるもの
 ++: 酸敗臭は相当程度感じ酸敗油の刺戟味を感じるもので“油焼”が相当進行しているもの
 +++: “油焼”の程度が++より進んでいるもの
 2) () は BHA 特有の薬品臭及び刺戟味を示し+は製品の状態で, ±は焼いた時に感ずるもの

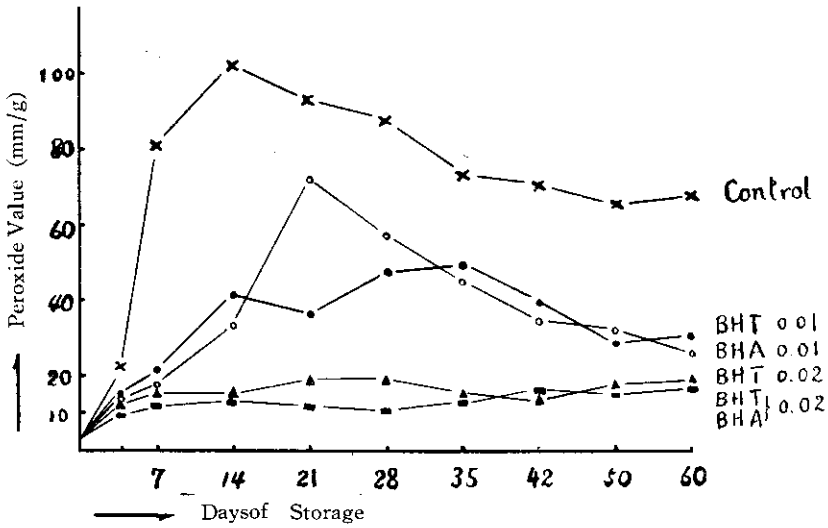
BHA 1/10,000 を使用したものは, 貯蔵初期において僅かではあるが BHA 特有の薬品臭と刺戟味が現われており, 焼くことにより臭及び味は相当強く感じられ, 約 30 日その臭と味は残つた。

(3) 油脂の性状

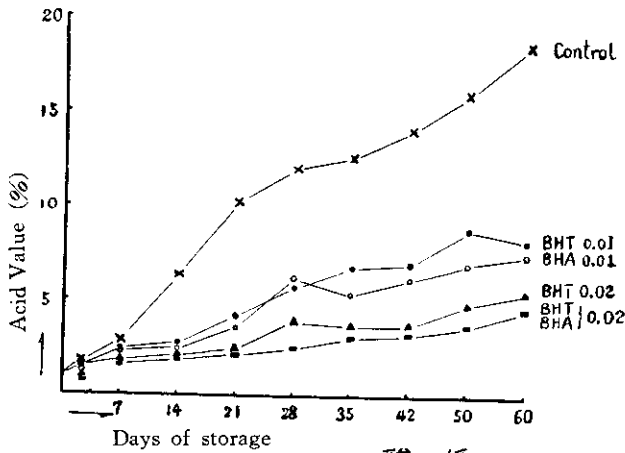
製品の貯蔵中における油脂の性状の変化は第 1~2 図に示すとおりである。

過酸化価の変化は, 官能検査の結果と略一致している様である。貯蔵初期における対照区の過酸化価は急激に増加し, その後徐々に減少している。酸化防止剤を使用したものは何れも対照区に比べて相当低い値を示し, 増加率も亦緩慢であつた。酸化防止剤の中 BHT, BHA 配合区のもの是最も低い値を示し, その変化量も亦最も少ない。次に BHT 0.02% 区がこれに次ぎ, BHA 0.01%区, BHT 0.01%区の順となり, BHA 区の過酸化価の変化は対照と近似した傾向を示した。

酸価の変化は過酸化価より更に対照区と各酸化防止剤使用区との差を表わしており, 酸化防止剤を使用したものは酸化防止剤を使用しない対照区に比して増加量は極めて少く, 時間の経過とともにその差は増大している酸化防止剤の中, BHT, BHA 配合区が最低を示し, 増加率及び変化が少くない。次いで, BHT 0.02% 区, BHA 0.01%区, BHT 0.01%区の順序となつているのも過酸化価と同じ傾向を示している。



第1図 塩干サンマ貯蔵中の過酸化物質の変化



第2図 塩干サンマ貯蔵中の過酸化物質の変化

IV. 考 察

BHT 0.01% (1/10,000) を使用したものは BHA 0.01% を使用したものより効果は劣っているが、使用濃度を 0.02% (1/5,000) に増加することによつて酸化防止効力は増加しており、BHT と BHA を配合 (BHT + Synergist) したものは更に効力が増加している。

以上を総合考察すると

BHT は水産物中塩乾品に使用しても、ラードその他一般食用油脂に適用した場合と略同様に酸化防止効力はすぐれており、酸化防止剤として適当であると考えられる。

BHA は 0.01% の濃度で酸化防止効果はあるが貯蔵初期に特有の薬品臭と刺戟味が現われており、焼くと相当強く感じられるので使用濃度を 0.01% より下げる必要があると考えられる。

塩干サンマは製造能率等を考案して浸漬食塩水の濃度、浸漬時間に差異があり、製品も甘塩で製造後比較的早期に消費される傾向にあるのでこれらを考慮して今後更に検討したい。

V. 要 約

塩干サンマについて、酸化防止剤 BHT 及び BHA の効果の比較をした結果は次のとおりである。

- 1 製品の官能検査、並びに油脂の化学的性状の測定を行い、0.01%の濃度では BHT は BHA より酸化防止効力は劣るが 0.02% に濃度を増加すると、その効力は増大した。
- 2 BHT と BHA の配合区は同濃度の BHT 単用区より優れていた。
- 3 BHA 0.01% 及び BHT, BHA (BHA 0.01%) は、共に製品に特有の臭及び味を現した。

VI. 文 献

- 1) 猿谷, 外山, 安藤; 日水誌 Vol 20, No 1
- 2) KRAYBILL. H. R. and DUGAN L. R.; J. Agr Food Chem 28
- 3) 金田他 3 名; 東海水研報告 (12) (1955)
- 4) 岩手水試; 水産加工品酸化防止試験 昭 31. 7