

水産物の酸化防止に関する試験—V

乳化酸化防止剤による油焼防止効果の比較について

辻 本 敏 雄 本 多 末 雄
竹 浦 紀 子 * 月 井 康 雄

I 緒 言

水産加工品の“油焼”の防止について多くの研究が行われ、猿谷、外山¹⁾²⁾³⁾ 金田⁴⁾ 宇野⁵⁾ は多くの酸化防止剤を使用して比較試験を行い、Buthylated hydroxy anisole (BHA) 或は Di-butyl hydroxy toluene (BHT) が有効な事を認め、宇野等⁵⁾ は BHA 並びに BHT 製剤相互間の油焼防止効果には、製剤の種類別 (銘柄別) の差異の認められないことを見ている。筆者⁶⁾ も塩乾品及び煮乾品の製造に使用して油焼防止効果の優れていることを見た。

酸化防止製剤の BHA 或は BHT が水産加工品の油焼防止に有効であることが多くの試験研究の結果認められているが、水産加工品に一部の製品を除いて殆んど利用されていないのが現況である。水産加工品の場合その製品への効果が均一でないこと、或は使用法が繁雑である事等が使用を阻んでいる理由の原因であると考え、BHA 或は BHT の酸化防止剤を乳化して、浸漬液又は煮熟液に添加して、その効果を試験した。

II 実験及び結果

1 煮乾シラス (シラウオを含む) に対する効果の比較

イ 試 料

昭和34年6月18日から8月20日大洗近海で漁獲されたシラスを使用した。試料群の平均粗脂肪量は表1のとおりである。

表1 シラス試料の脂肪量

群 別	平均粗脂肪量
1	7.28 %
2	8.04
3	8.55
4	8.84
5	7.52
6	6.00

□ 処理方法

食塩5%を溶解した煮沸水を沸騰させ、これに各種酸化防止剤を試料区分の如く添加し、よく攪拌して均一となし、原料を投入して4~7分間煮沸後、掬い上げ簾上に掛けて日乾し、製品は22~27℃室温に貯蔵した。

効果を比較検討する試料として、水産加工業者のA工場において、実験室で製造した製品の試料区分に準じて、沸騰した煮沸水中に酸化防止剤を添加し、煮沸し、日乾して製し、製品の一部を任意に採り貯蔵して試料とした。

△ 試料区分

酸化防止剤を煮沸水に対し、BHAは1/10,000に、BHTは1/10,000及び1/5,000の濃度になるように添加し、その効果を比較した。またBHA及びBHT製剤を配合した場合の効果を検討するために、その等量混合物の濃度を1/10,000とした。これらの酸化防止剤はニチルアルコールに飽和溶液として原料魚投入直前に煮沸水に添加した。

酸化防止剤の乳化製剤は、BHAはサステン及びタイリヨウA、BHTはアイオノール及びサステンBHT並びにタイリヨウT、アネビトールT等、各銘柄別に乳化製剤としたもの並びにBHA、BHTを綿実油に溶解し、界面活性剤として、Sorbitan monolaurate、(Span 20 … HLB 8.6) Polyoxyethylene Sorbitan monolaurate、(Tween 20 … HLB 16.7) Polyoxyethylene Sorbitan monooleate、(Tween 80 … HLB 15)を混合してHLBを調整乳化して乳化製剤同様に使用した。

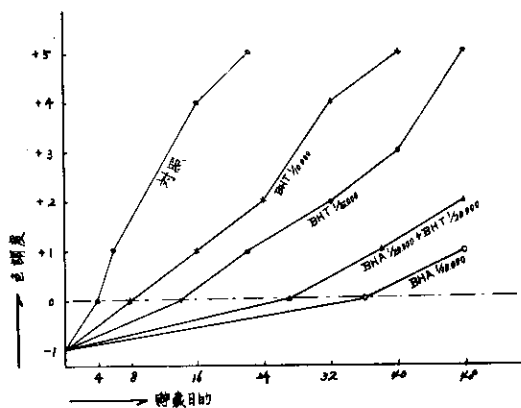
＝ 判定方法

官能検査により外観、臭、食味等について検討するとともに、エーテルを用いて脂肪を抽出し、前報⁷⁾に準じて過酸化価をLeaのHot Methodにより、酸化酸はFahrionの方法で、BHA及びBHTの定量はMahon and Chapmanの方法により2,6-Di-Chloroquinone-chloroimide Method及びFerric Chloride-2,2-Bipyridine Methodにより測定した。

ホ 実験結果

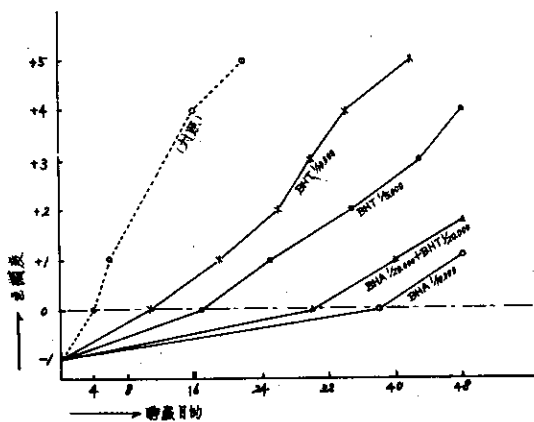
a 官能検査

製品の貯蔵中における変化はオ1図からオ3図のとおりである。

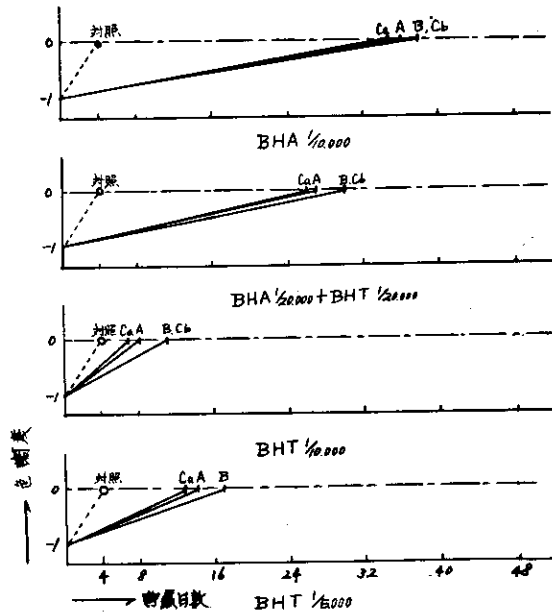


オ1図 煮干シラスの色調による酸化防止効果

Note - 良好, 0 微黄色, +1 淡黄色
 +2 黄色, +3 黄褐色, +4 淡赤褐色
 +5 赤褐色



オ2図 煮干シラスの色調による乳化酸化防止剤の効果



オ3図 煮干シラスの処理方法別酸化防止効果の比較

NoteA製剤, B乳化製剤

Ca 加工工場において防止処理(製剤)

Cb 加工工場において防止処理(乳化製剤)

官能検査によると、対照区は貯蔵4日後に油焼の徴候が認められ、22日後には魚体全体が赤褐色となり完全に油焼けした。試験区においては、実験室で製造したA試験群では製剤をアルコール飽和溶液として添加した。a試験区のBHA製剤サステン及びタイリヨウA区が貯蔵36日後に油焼の徴候が認められ、対照区より32日間油焼が延長された。次にサステン、サステンBHT配合区及びタイリヨウA及びT配合区並びにサステン、アネビトールT配合区が良好で貯蔵27日後に油焼けし、対照区より23日の延長効果が認められ、サステンBHT、タイリヨウT及びアイオノールC P並びにアネビトールT 1/10,000区は8日後に、1/5,000区は14日後に油焼しその油焼防止効果は少なかつた。

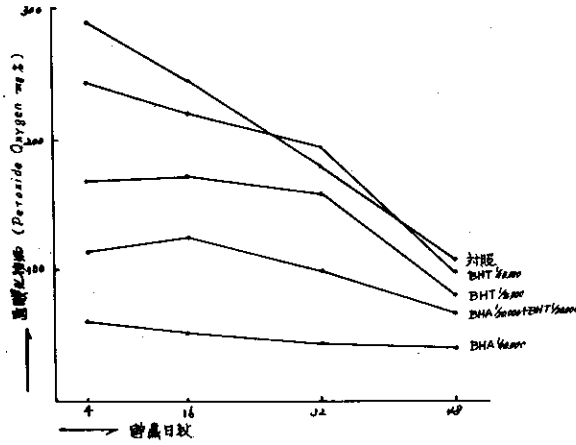
乳化製剤のB試験群はサステン及びタイリヨウA区が貯蔵38日後に、サステン+サステンBHT、タイリヨウA+タイリヨウT、サステン+アネビトールT、タイリヨウA+アイオノールC P配合区が30日後に、次いで4種のBHT製剤1/5,000区が17日、1/10,000区が11日に油焼けし、乳化製剤群が製剤群より夫々2~3日間の油焼延長の効果が認められた。

水産加工業者の工場で製造したC試験群では、a試験区はBHA製剤区、配合区、BHT1/5,000区、BHT1/10,000区ともに1日短い貯蔵35日、26日、13日、7日後に油焼けした。乳化製剤のb試験は、a試験区と同様に貯蔵38日、30日及び17日、11日後に油焼けし、実験室で製造したA試験群より3~2日の油焼防止効果の延長が認められ、B試験群との効果の差

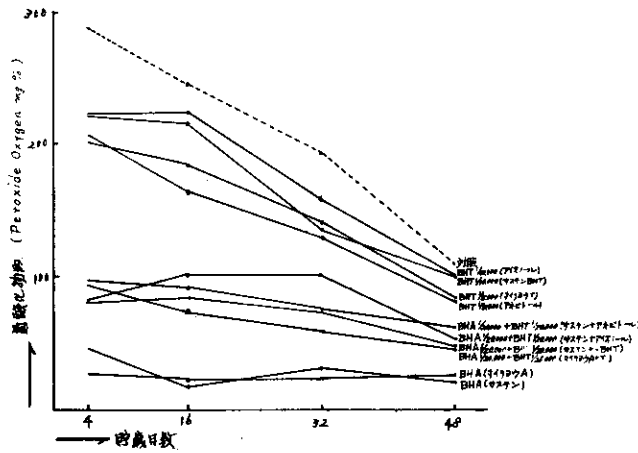
異がなかつた。

b 製品の油脂の性状

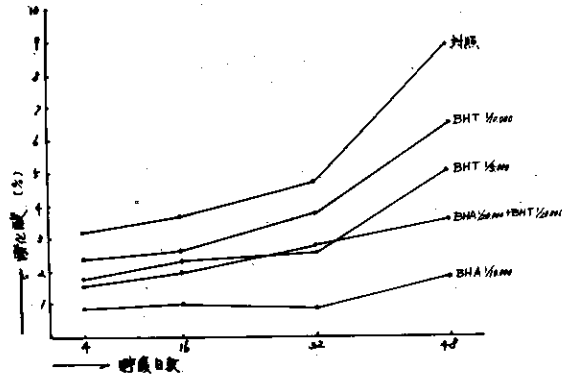
製品の貯蔵中に試料より抽出した油脂の過酸化物価及び酸化酸の変化はオ4図～オ7図のとおりである。



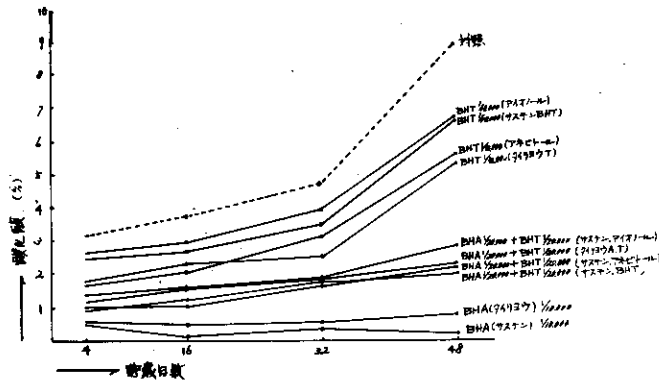
オ4図 煮干シラスの貯蔵中における過酸化物価の変化-1)
(製剤)



オ5図 煮干シラスの貯蔵中における過酸化物価の変化-2)
(乳化製剤)



オ6図 煮干シラスの貯蔵中における酸化酸の変化一(1)
(製剤)



オ7図 煮干シラスの貯蔵中における酸化酸の変化一(2)
(乳化製剤)

試料より抽出した油脂の過酸化物価は貯蔵初期に最も多く貯蔵期間の経過に伴い減少する。対照区に最も多く、次に BHT 1/10,000 区、BHT 1/5,000 区、BHA 1/20,000 + BHT 1/20,000 区、BHA 1/10,000 の順序であり、製剤のアルコール飽和溶液添加の A 群と乳化製剤添加の B 群とは同様の傾向を示す。製剤名による試験区においては、いずれもその測定値の差が少く近似していた。

酸化酸含有量は、過酸化物価の減少に伴い増加し、対照区、BHT 1/10,000 区、BHT 1/5,000 区、BHA、BHT 配合区、BHA 区の順序であり、製剤群と乳化製剤群との差及び製剤銘柄別の試験区との測定値の差は過酸化物価と同様の傾向を示している。

c 酸化防止剤の試料中への浸透量

試料の貯蔵中にSohoxlet 氏法により50℃ Ethyl Ether で16時間抽出した油脂をBHAは2,6-Di-chloroquinonechloroimide Methodにより620 μ のフィルターを用い、BHTはFerric Chloride-2,2'-Bipyridine Methodにより515 μ フィルターの吸光度を測定してオ2表の結果を得た。

オ2表 酸化防止剤の煮干シラス試料中への浸透量

酸化防止剤	添加の形	貯 蔵 日 数				
		0	4	16	32	48
油脂中のBHA量 (mg%)	アルコール飽和溶剤	0.022	0.022	0.019	0.017	0.016
	乳 化 溶 剤	0.023	0.022	0.020	0.017	0.016
油脂中のBHT量 (mg%)	アルコール飽和溶剤	0.013	0.012	0.008	0.006	0.003
	乳 化 溶 剤	0.014	0.012	0.010	0.006	0.004

BHAはBHTに較べ、試料中に浸透する量は多い。貯蔵日数の経過に伴い減少する傾向はBHA及びBHTともに同様でその差も殆んど変らない。

2 塩乾サンマ（開乾サンマ）に対する効果の比較

イ 試 料

昭和34年10月12日から11月15日の間に漁獲され那珂湊港に水揚げされたサンマを試料とした。試料サンマの平均値は、体長30.52cm、体重132.1g、粗脂肪量14.62%であつた。

ロ 処理方法

試料サンマを、常法により背開きとし、鰓、内臓を除去、水洗後血抜を行い、水切後72ℓ（4斗）樽中の浸漬液30ℓに30kgを3時間浸漬して水洗し、竹簀簾上に並べて日乾した製品は腐敗による変化を防ぐため4℃の冷蔵庫に貯蔵した。

浸漬液は2%食塩水に各種酸化防止剤を試料区分の如く添加し、よく攪拌して出来るだけ均一に混合して、これを浸漬液とした。

ハ 試料区分

試料区分は次のとおりとした。

a 対 照

b A 群……製剤のアルコール飽和溶液として添加

- i BHA 1/10,000（サステンを使用）（濃度は浸漬液中の濃度）
- ii BHA 1/20,000 + BHT 1/20,000（タイリョウA, T）
- iii BHT 1/10,000（アイオノールCP）
- iv BHT 1/5,000（アネビートルT）

c B 群……乳化製剤

- i BHA 1/10,000（サステン、タイリョウA）
- ii BHA 1/20,000 + BHT 1/20,000（サステン+サステンBHT, タイリョウA+T, サステン+アネビートルT, タイリョウA+アイオノールCP）
- iii BHT 1/10,000（サステンBHT, タイリョウT, アネビートルT, アイオノールCP）
- iv BHT 1/5,000

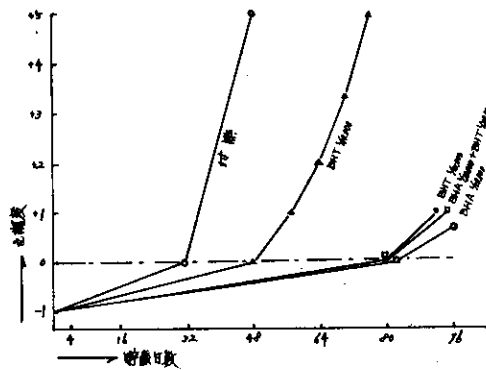
ニ 判定方法

判定方法は、「1 煮乾シラスに対する効果の比較」と同様に行つた。

ホ 実験結果

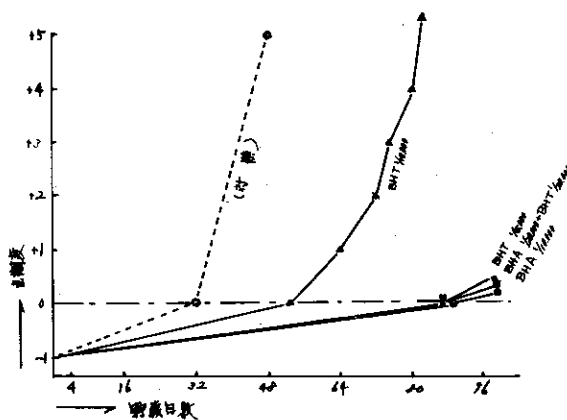
a 官能検査

製品の貯蔵中における変化はオ8図～オ9図のとおりである。



オ8図 塩干サンマの外観による酸化防止効果(製剤)……(1)

Note ……-1良好, 0酸化徴候が見られる, 一微黄色
 +1淡黄色, +2黄色, +3黄褐色, +4淡赤褐色
 +5赤褐色



オ9図 塩干サンマの外観による酸化防止効果(乳化製剤)……(2)

外観検査によると、対照区は貯蔵32日後に腹部微黄色となり、油焼の徴候が認められ、48日後には赤褐色となつた。製剤をアルコール溶液としたA群のBHT 1/10,000区は48日後に、

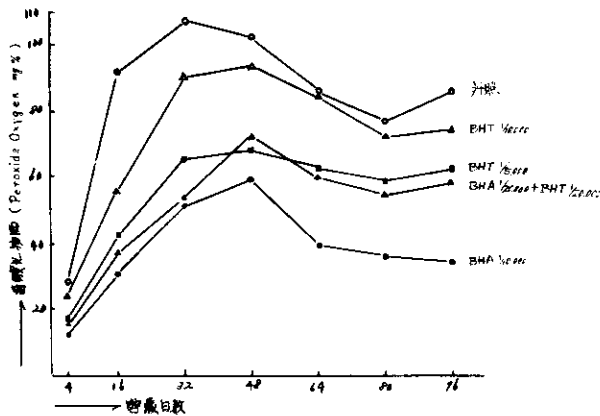
BHT 1/5,000 区、BHA 1/20,000 + BHT 1/20,000 区は 80 日後に油焼し始め、BHA 1/10,000 区は 82 日後に油焼の徴候が見られ、対照区に較べて夫々 16 日、48 日、50 日間油焼が延長された。乳化剤の B 群では、BHT 1/10,000 区は平均 53 日後に、BHT 1/5,000 区、BHA 1/20,000 + BHT 1/20,000 区が平均 87 日、BHA 1/10,000 区 90 日後に油焼の徴候が見られ、対照区に較べて 21 日、55 日、58 日と油焼が防止され、A 群よりそれぞれ 5 日、7 日、8 日間と酸化防止効果が大きい。

乳化剤の B 群で BHT 1/5,000 区及び BHA 1/20,000 + BHT 1/20,000 区では製剤銘柄により 4 日間の効果の差が認められ、アネビートル T 及び同剤を含む混合区が最も良く、アイオノール CP 及び同剤を含む混合区が劣っていた。

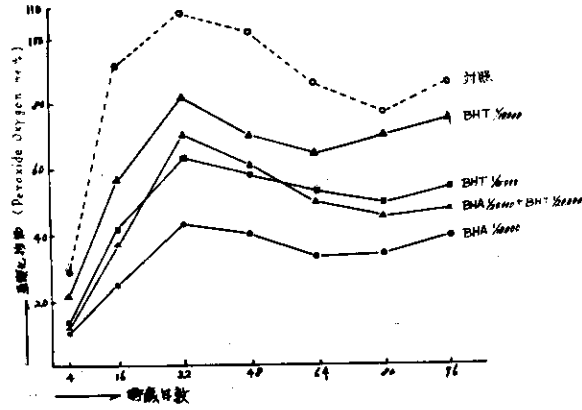
b 製品の油脂の性状

製品の貯蔵中に試料より抽出した油脂の過酸化物質及び酸化酸の変化はオ 10 図～オ 13 図のとおりである。

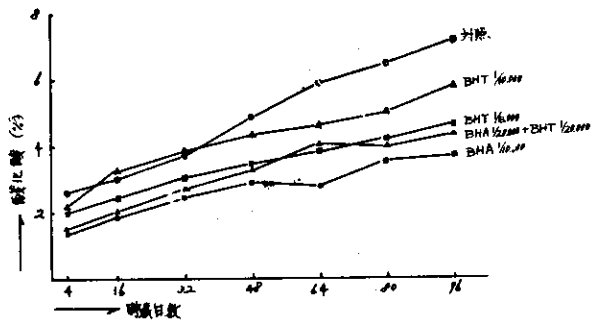
4



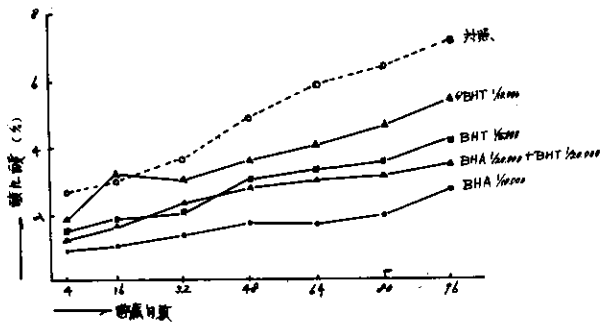
オ 10 図 塩干サンマの貯蔵中における過酸化物質の変化 (製剤) ……(1)



オ 1 1 図 塩干サンマの貯蔵中における過酸化物価の変化(乳代製剤) ……(2)



オ 1 2 図 塩干サンマの貯蔵中における酸化酸の変化(製剤) ……(1)



オ 1 3 図 塩干サンマの貯蔵中における酸化酸の変化(乳化製剤) ……(2)

過酸化物価は、貯蔵初期には低いのが、急激に増加して貯蔵32日後には最高となり、その後は徐々に減少している。この傾向は煮乾シラスと趣を異にしている。製剤のA群及び乳化製剤のB群ともにBHT 1/10,000区が多く、次いでBHT 1/5,000区、BHA 1/20,000 + BHT 1/20,000混合区、BHA区となり、A群、B群とも同様の傾向を示している。又製剤（銘柄別）の測定値の差が少く近似している。

酸化酸は、シラス煮干の場合と同じ傾向を示し、過酸化物価の減少と逆に増加して、その含有量は対照区及びBHT 1/10,000区が多く、BHA 1/10,000区が最も少ないが、BHT 1/5,000区及びBHA、BHT混合区との大きな差はない。A群とB群との測定値は過酸化物価と同様の傾向を示した。

c. 酸化防止剤の試料中への浸透量

試料の貯蔵中に抽出した油脂を、BHAは2,6-Di-chloroquinonechloroimide Methodにより、BATはFerric Chloride-2,2'-Bipyridine Methodにより吸光度を測定して才3表の結果を得た。

才3表 酸化防止剤の塩干サンマ試料中への浸透量

酸化防止剤	添加の形	貯 蔵 日 数 (日)					
		0	4	16	32	64	96
油脂中のBHA量 (mg%)	アルコール飽和溶剤	0.027	0.026	0.023	0.018	0.010	0.006
	乳 化 溶 剤	0.031	0.030	0.027	0.022	0.012	0.007
油脂中のBHT量 (mg%)	アルコール飽和溶剤	0.019	0.019	0.014	0.012	0.009	0.002
	乳 化 溶 剤	0.024	0.023	0.018	0.013	0.014	0.006

浸透量は、BHTよりBHAが多く、乳化製剤のB試験群が製剤のA試験群に較べ優つている。浸透したBHA、BHTともに貯蔵期間の経過に伴つて減少し、煮乾シラスのそれより緩慢であるが略同様の傾向を示した。

III 考 察

以上を考察すると、

BHT 1/10,000 をアルコールに溶解又は乳化製剤として添加した場合も油焼け防止の効果は少く、煮乾シラスの場合にその傾向が強い。BHTの添加濃度を1/5,000に増加しても煮乾シラスでは大きな効果は期待できない。これは4~7分間の煮熟中に魚体に附着し、魚体内の脂質に溶解吸収される量がBHTはBHAより劣るものの如くである。このことについては外山等、宇野等はBHTはBHAに比し脂溶性が低いことにより効果が劣るのでありと推測している。本試験においても酸化防止剤との接触時間の比較的長い塩乾サンマに用いて、BHT 1/5,000でBHAの効果に近い油焼け防止効果を見ており、塩乾サンマの保蔵期間等からBHT 1/10,000でも実用効果が認められた。

BHTを界面活性剤等により乳化して煮熟水又は浸漬液中に均一なエマルジョンとして分散、懸濁した場合にも、煮乾シラスではその効果に製剤との差異は殆んど認められないが、塩乾サンマの如く酸化防止剤との接触時間の長いものは、製剤のアルコール溶液として添加したもののより油焼け防止効果が優れている。これは酸化防止剤のBHA及びBHTをアルコール溶液として添加してもその多くは雪片状に

再結晶して浸漬液面に浮上して、その浸漬槽の内壁に附着、群集し、強く攪拌すると沈殿する傾向を示し、浸漬液又は煮熟水中に均一に分散、懸濁することが困難でロスを生ずることとなる。一方乳化製剤の場合には均一な分散、懸濁液が比較的簡易に得られることと、エマルジョン化に用いる界面活性剤の浸透効果によるものではないかと考えられる。

乳化酸化防止剤を使用して、実験室において製造した製品と、加工場で通常製造した製品との間に油焼防止効果の差は認められない。このことは油焼防止効果が酸化防止剤の使用法の巧拙に左右されないことを意味するものと考えられる。

BHA製剤のサステン、タイリョウA並びにBHT製剤のサステンBHT、タイリョウT、アネビートルT、アイオノールCP等製剤の銘柄別(商品名)の効果の差は、宇野等も見てゐる如くその差異は認められない。

IV 要 約

煮乾シラス及び塩乾サンマについて、BHA及びBHT製剤をアルコール溶液並びに乳化製剤として、煮熟水又は浸漬液に添加して油焼防止の効果を比較した結果は次のとおりである。

- 1 煮乾シラス製造において、BHA製剤が優れており、BHT製剤はその効果が劣っている。乳化製剤とした場合も効果に大差はない。
- 2 BHA及びBHTの乳化製剤として添加した場合、使用方法の相異による効果の差異は認められない。
- 3 塩乾サンマ製造の場合、BHTはBHAより劣るが、BHTで油焼防止の実用効果が認められる。乳化製剤として使用した場合一層効果があり、更にその効果は安定している。

V 文 献

- 1) 猿谷, 外山外 : 日水誌 20, 58 (1954)
- 2) " " : 日水誌 21, 198 (1955)
- 3) " " : 日水誌 22, 6 (1956)
- 4) 金田, 酒井外 : 東海水研報告 (12) (1955)
- 5) 宇野, 中村外 : 北海道水研報告 (16) (1957)
- 6) 辻本 : 茨水試報告 (1959)
- 7) 辻本 : 茨水試報告 (1960)