

水産物の酸化防止に関する試験 - VI

BHT調製品(固体)の適用性について

辻本敏雄

I 諸言

水産物に使用許可されている酸化防止剤のうちで、とくに抗酸化力の有効なBHA (Butylated Hydroxy Anisole)とBHT (Di-Butyl Hydroxy Toluene) は、油脂および有機溶剤に良く溶けるが、水には殆んどとけないから、使用に際して困難を伴い、効果が不均一の場合が多い。この欠点を補い、人体に有毒な物質の形成、刺激性の異味、異臭を呈したり、強く着色する油焼け現象を防止するため、これらの酸化防止剤に界面活性剤を油脂類とともに混合した乳化酸化防止剤は安定した油焼け防止の効果をもたらすことを確認した。¹⁾

酸化防止調製品として、その後輸送および取扱が便利なように粉末の固体で、安定したエマルジョンができることを目標に、界面活性剤その他の配合物を加えた、高濃度の酸化防止剤を配合した新しい形式のものが開発された。本報告ではこのような形式の調製剤について、従来から実施されてきた長時間浸漬法及び瞬間浸漬法について行つた酸化防止試験の結果を報告する。

II 実験方法

1 酸化防止剤

1) BHT製剤

3,5-di-tert-butyl-4-hydroxytoluene, 武田薬品工業株式会社製品, 商品名 BHT「タゲダ」

2) BHT調整品

i) 固体調整剤

BHT 80%

Calcium Lactate 15.6%

Sucrose Fatty Acid Ester 4.4%

武田薬品工業株式会社, 試薬品 AA-1

ii) 乳化調製剤

BHT 10%を植物油, 界面活性剤および天然ガムを配合して調製したBHT乳化調製剤, 株式会社千代田化学工業所製品, 商品名, アネビートル T

2 試料の調整

原料魚は、油脂含有量の多い、サンマ、イワシを使用した。原料魚は鮮魚良好なものを選び、サンマは常法により背開きとし、内臓を除いて良く洗つて水切りしたもの、イワシは水洗いして水切り

したものをご供試酸化防止剤および酸化防止調製品の計算量を添加した食塩濃度22%の浸漬液に2時間浸漬した従来法と酸化防止剤、無添加の漬込液に従来法と同様に浸漬後酸化防止剤を加えて調製した浸漬液に瞬間浸漬を行つてから、晴天下4時間天日乾燥したものを、ホーローバットに並べ室温に放置した。

3 酸化防止効果の測定

貯蔵期間中、官能検査及び抽出した油脂の性状測定を行い、使用した酸化防止剤の影響を酸化防止剤を使用しない対照と比較して検討した。

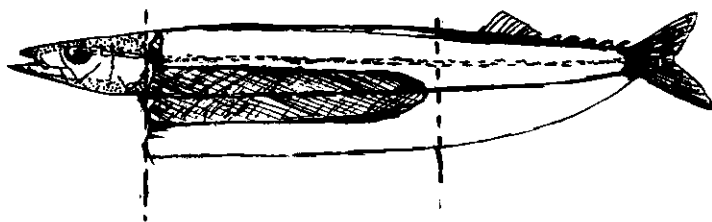
1) 官能検査

サンマ製品については、内側表面、とくに脂肪含有量の多い腹控壁部分の変化を色相、臭について観察を行い、皮側表面は鰹蓋と軀間中の腹びれと両腹びれ間の色相を観察した。

イワシ製品については、サンマ製品の皮側表面と同様に観察した。

2) 油脂の抽出

1試料について2個体の魚体から第1図の腹控部のみを採取し、チョッパーで細切混合したもの



第1図 試料の採取箇所-----サンマ

に無水硫酸ナトリウムを加えて混合し、過酸化物を除いたエーテルを使用し、ソックスレー法で14時間抽出してから、エーテルを減圧下で除去して分析試料とした。

3) 油脂の性状測定

過酸化物価.....LEA法の改良法²⁾(International Chemical Union Method)により測定し、結果を油脂1kgあたりの過酸化物態酸素のミリ当量数(meq/kg)であらわした。

酸化酸量.....FAHRIN法³⁾により測定し、結果を油脂に対する百分率であらわした。

4) 酸化防止剤の測定

酸化防止剤の分散濃度を確認するため、BHTの測定を行つた。

BHTの測定はFerric Chloride・2,2'-Bipyridine Method^{4) 5)}により分析した。界面活性剤等の影響を防ぐため活性アルミナ⁶⁾を使用した。

III 実験結果及び考察

1 酸化防止剤の分散性

酸化防止剤のBHT製剤およびBHT調製品を、飽和および20%食塩水に0.2~0.01%分散、2時間放置して分散液中のBHT濃度を測定した。BHT製剤はアルコール溶液として分散した。測定の結果は第1, 第2表に示すとおり、食塩水中の上, 中, 下各層のBHT濃度は固体調製品, 乳化調製品ともに食塩濃度が高くなるに従い、僅かであるが上層の濃度も高く、各層間の差も大きくなる傾向がみられた。BHTの添加量による影響もまた同様の傾向を示した。

BHT製剤およびBHT調製品の分散性は固体調製品より乳化調製品が僅かであるが、本実験の結果では優れている。BHT製剤はアルコール溶液として添加しても分散することなく再結晶してその殆んどが溶液の表面に浮上することが見られた。

第1表 食塩水中への酸化防止剤(BHT)の分散-I

試料 No.	食塩水の濃度	食塩水に対するBHT添加量	BHT及びBHT調製品の種類	試料採取箇所	食塩水中のBHT濃度
1 - 1	飽和食塩水 (26%)	0.2%	BHT製剤 (20%エタノール 溶液として添加)	上層	2.0200
				中層	0.
				下層	0.0002
2 - 1	"	"	BHT調製品 80%固体調製品	上層	0.2010
				中層	0.1878
				下層	0.1806
3 - 1	"	"	BHT調製品 10%エマルジョン	上層	0.2002
				中層	0.1868
				下層	0.1934
4 - 1	"	0.1	BHT製剤	上層	1.1220
				中層	0.
				下層	0.
5 - 1	"	"	BHT固体調製品	上層	0.1012
				中層	0.0841
				下層	0.0811
6 - 1	"	"	BHT乳化調製品	上層	0.1021
				中層	0.0984
				下層	0.0962
7 - 1	"	0.01	BHT製剤	上層	0.1142
				中層	0.
				下層	0.
8 - 1	"	"	BHT固体調製品	上層	0.0112
				中層	0.0094
				下層	0.0095
9 - 1	"	"	BHT乳化調製品	上層	0.0100
				中層	0.0097
				下層	0.0097

Note. 1 1000gの食塩水を上中下各層から100gあて採取減圧濃縮して実験用資料とした。

第2表 食塩水中への酸化防止剤(BHT)の分散-II

試料 №	食塩水の濃度	食塩水中に対する BHT添加量	BHT及びBHT 調製剤の種類	試料採取箇所	食塩水中の BHT濃度
10 - 1 2 3	20%食塩水	0.2%	BHT製剤 20%エタノール溶液	上層 中層 下層	1.9820 0. 0.0012
11 - 1 2 3	"	"	BHT調製剤 80%固体調製剤	上層 中層 下層	0.1980 0.1915 0.2010
12 - 1 2 3	"	"	BHT調製剤 10%エルマジョン	上層 中層 下層	0.1988 0.1960 0.1977
13 - 1 2 3	"	0.1	BHT製剤	上層 中層 下層	1.0151 0. 0.0002
14 - 1 2 3	"	"	BHT固体調製剤	上層 中層 下層	0.1060 0.0971 0.0984
15 - 1 2 3	"	"	BHT乳化調製剤	上層 中層 下層	0.0989 0.0979 0.0981
16 - 1 2 3	"	0.01	BHT製剤	上層 中層 下層	0.1145 0. 0.
17 - 1 2 3	"	"	BHT固体調製剤	上層 中層 下層	0.0100 0.0096 0.0095
18 - 1 2 3	"	"	BHT乳化調製剤	上層 中層 下層	0.0099 0.0098 0.0098

Note 1 1,000gの食塩水を上中下各層から100gあて
採取減圧濃縮して実験用試料とした。

2 酸化防止効果

[1] 従来法(長時間浸漬法)による効果

BHT製剤はアルコール溶液とし、BHT調製品はそのまま0.02%の濃度になるように添加した漬込用食塩水に、調理した原料魚を浸漬後乾燥した試料を検討した。官能検査および油脂の性状測定結果は第3、4表のとおりである。

処理直後における各試料の外観には相違は認められないが、油脂の性状から酸化防止剤を使用しない対照はすでに油焼けが認められるのに対し、酸化防止剤を使用したものは変化が少く、その効果が認められる。酸化防止剤の効力を比較すると製剤はサンマの場合、貯蔵2日で外観にも変化が見られ、貯蔵日数の経過に伴い、調製品との効力の差は大きくなり、貯蔵5日で酸化防止剤を使用しない対照とほぼ同じ結果を示した。又イワシは外観、油脂の性状ともに対照と殆んど変りがなかつた。調製品について、固体調製剤と乳化調製剤との効力を較べると同一濃度においては乳化調製剤

第3表 長時間浸漬法による酸化防止剤の効果の比較—サンマ

No.	酸化防止剤 区 分	BHT 濃 度	処 理 後			貯 蔵 2 日			貯 蔵 5 日			貯 蔵 10 日			貯 蔵 17 日							
			色 調		過酸化 物 価	酸化酸	色 調		過酸化 物 価	酸化酸	色 調		過酸化 物 価	酸化酸	色 調		過酸化 物 価	酸化酸				
			I	II			I	II			I	II			I	II						
1	対 照	0%	2	1	54.2	0.38	3	2	78.8	0.46	4	2	88.1	0.81	5	3	140.1	1.07	7	3	161.5	1.98
2	BHT 製 剤	0.02	2	1	53.8	0.27	3	2	69.8	0.48	4	2	89.2	0.77	5	3	121.1	0.99	7	3	146.2	1.67
3	個体BHT調製剤	0.02	2	1	36.5	0.19	2	1	40.2	0.30	2	1	48.0	0.29	2	1	69.0	0.38	2	1	92.6	0.50
4	乳化BHT調製剤	0.02	2	1	35.4	0.16	2	1	40.3	0.26	2	1	46.4	0.30	2	1	60.0	0.46	2	1	90.1	0.56

Note. 1 色調Iは内側表面の腹控壁部分の変化, IIは皮側表面の蓋と駆間中両腹びれ間の色調の変化を示した。

2 色調は次の基準を番号で示した。

1.通常の色(鮮度良好時の白色) 2.微黄色 3.淡黄色 4.黄色 5.微黄赤色 6.淡赤褐色

7.赤褐色 8.褐色 9.暗褐色

日本敏雄：水産物の酸化防止に関する試験 VI

第4表 長時間浸漬法による酸化防止剤の効果の比較—イワシ

No.	酸化防止剤		処 理 後			貯 蔵 5 日			貯 蔵 10 日			貯 蔵 17 日		
	区 分	BHT濃度	色調II	過酸化物価	酸化酸	色調II	過酸化物価	酸化酸	色調II	過酸化物価	酸化酸	色調II	過酸化物価	酸化酸
5	対 照	0%	1	46.6	0.82	2	79.2	0.89	3	128.1	1.21	3	169.6	2.02
6	BHT製剤	0.02	1	44.4	0.80	2	69.6	0.81	2	108.4	0.96	3	138.3	1.32
7	個体BHT調製剤	0.02	1	31.5	0.62	1	38.8	0.66	1	50.5	0.72	2	78.6	0.81
8	乳化BHT調製剤	0.02	1	33.8	0.58	1	37.3	0.64	1	48.2	0.76	1	78.4	0.76

おり、その差は僅かである。

BHT製剤はアルコール溶液として添加しても分散することなく、針状又は雪片状に再結晶して、その殆んどが浸漬液表面に浮上し、容器の周辺に付着することから浸漬液中のBHT濃度は第1、2表のとおり添加量より極めて微量か、含まれていない部位があることになり、魚体には部分的に結晶が付着するところもあつて、その結晶が付着した箇所は高濃度のBHTの影響を受けるが酸化防止効果は低くなるものと考えられる。

固体調製剤と乳化調製剤との効力は、乳化調製剤が僅かにまさっているが、分散性がともに優れていること、現在市販されている乳化調製剤の分散性に差異があること、経費、取扱等を加味すれば固体調製剤の方が優れていると考えられる。

① 瞬間浸漬法による効果

BHT製剤はアルコール溶液とし、調製品はそのまま、BHTとして0.1、0.04、0.02%の濃度になるように調製した3%食塩水に漬込み後水洗い、水切りした試料を瞬間(2-3秒)浸漬、乾燥して効果を比較した結果は第5、6表のとおりである。

乾燥終了時におけるこれら試料の官能検査結果および油脂の性状測定は〔I〕従来法(長時間浸漬法)による効果の結果とおおむね同様の結果を示した。外観による油脂の変敗は認められないが、油脂の性状から酸化防止剤を使用しない対照はすでに油焼けが認められるのに対して酸化防止剤を使用して瞬間浸漬処理した試料はBHT製剤を使用した試験区を除いた各試料ともにいずれも変化が少く、その効果が認められた。BHT製剤は酸化防止剤を使用しない対照と殆んど変りがなかつた。

BHT調製品は、BHTとして0.1%の濃度で処理した試料は貯蔵17日0.04%で処理した試料は貯蔵10日後においても外観に殆んど差が認められなかつた。固体調製剤と乳化調製剤との効力の差は外観では殆んど認められず、油脂の性状においても殆んど差異は認められなかつた。

瞬間浸漬法では、これらのことから調製品をBHT0.02%の濃度では酸化防止効力が弱く、0.1%以上の高濃度で使用することが効果的である。半乾製品等の貯蔵性の低い加工品には0.04%の濃度で使用しても実用上油焼け防止の効果が期待できる。

② 瞬間浸漬法と従来法との効果の比較

瞬間浸漬法〔II〕と従来から実施されてきた従来法〔I〕についてBHTの酸化防止効果を比較すると、サンマの場合第2、3図、イワシの場合第4、5図のとおりである。

第5表 瞬間浸漬法による酸化防止剤の効果の比較—サンマ

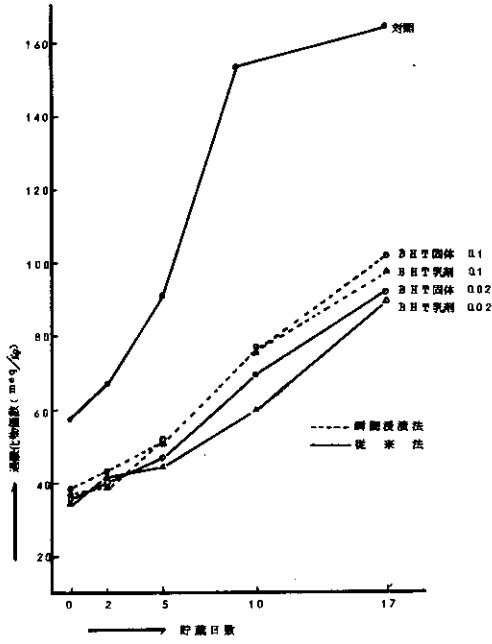
No	酸化防止剤 区 分	BHT 濃 度	処 理 後			貯 蔵 2 日			貯 蔵 5 日			貯 蔵 10 日			貯 蔵 17 日								
			色 調		過酸化 物 価	酸化酸	色 調		過酸化 物 価	酸化酸	色 調		過酸化 物 価	酸化酸	色 調		過酸化 物 価	酸化酸					
			I	II			I	II			I	II			I	II							
9	対 象 BHT製剤	0.1	2	1	58.1	0.38	3	1	69.6	0.40	4	2	91.2	0.46	5	3	153.6	0.92	8	3	161.1	1.81	
10			2	1	57.3	0.36	3	1	68.8	0.41	4	2	90.6	0.48	5	3	137.6	0.96	7	3	160.8	1.72	
11	固体BHT調製剤	0.1	2	1	38.0	0.22	2	1	42.6	0.28	2	1	51.8	0.33	3	1	77.9	0.41	4	2	101.7	0.52	
12			0.04	2	1	38.2	0.22	2	1	48.6	0.30	2	1	74.6	0.41	4	2	95.2	0.52	4	2	144.8	0.90
13			0.02	2	1	51.1	0.28	3	1	69.2	0.40	3	2	81.2	0.44	5	3	130.3	0.88	6	3	156.1	1.01
14			0.1	2	1	36.7	0.20	2	1	39.2	0.28	2	1	52.4	0.34	2	1	77.5	0.46	2	1	98.6	0.48
15	乳化BHT調製剤	0.04	2	1	40.4	0.14	2	1	48.4	0.29	3	1	70.4	0.39	4	2	92.8	0.52	4	2	130.0	0.66	
16			0.02	2	1	51.7	0.31	3	1	62.9	0.37	3	2	81.7	0.48	5	3	126.0	0.82	6	3	149.2	0.90

日本敵雄：水産物の酸化防止に関する試験

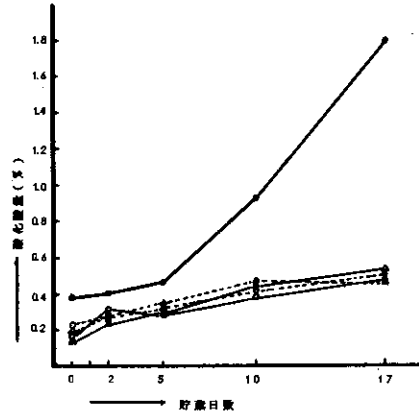
第6表 瞬間浸漬法による酸化防止剤の効果の比較—イワシ

No	酸化防止剤 区 分	BHT 濃 度	処 理 後			貯 蔵 5 日			貯 蔵 10 日			貯 蔵 17 日			
			色調II	過酸化 物 価	酸化酸	色調II	過酸化 物 価	酸化酸	色調II	過酸化 物 価	酸化酸	色調II	過酸化 物 価	酸化酸	
17	対 象 BHT製剤	0.1	1	56.8	0.74	2	70.1	0.86	3	132.8	1.21	3	153.8	2.12	
18			1	56.2	0.70	2	81.7	0.79	3	127.4	1.18	3	140.1	1.88	
19	固体BHT調製剤	0.1	1	38.1	0.54	1	50.2	0.56	1	78.1	0.72	1	101.6	0.78	
20			0.04	1	40.3	0.56	1	52.2	0.63	2	89.5	0.77	2	112.7	0.89
21			0.02	1	58.6	0.62	2	60.4	0.72	2	96.7	0.85	3	136.4	1.01
22			0.1	1	36.8	0.51	1	50.0	0.52	1	72.2	0.74	1	98.2	0.70
23	乳化BHT調製剤	0.04	1	41.2	0.50	1	54.1	0.60	2	77.7	0.71	2	100.8	0.87	
24			0.02	1	52.7	0.59	2	58.3	0.71	2	84.5	0.90	3	110.4	1.00

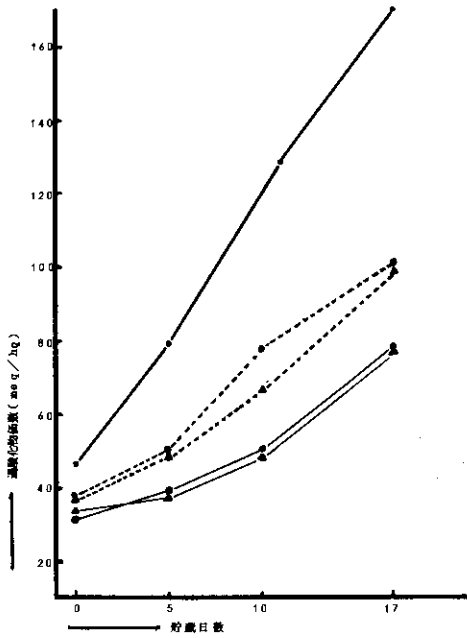
VI



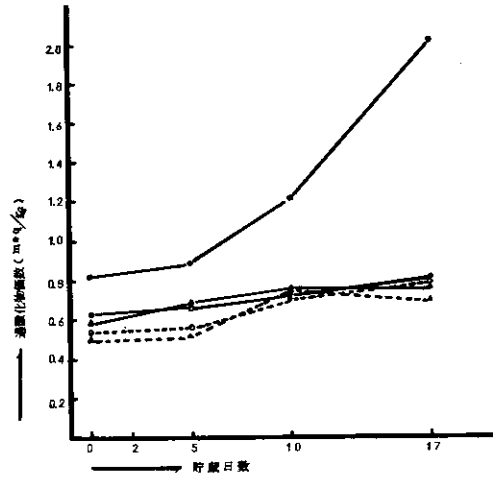
第2図 従来法と瞬間浸漬法との酸化防止効果の比較—サンマー（過酸化亜硫酸）



第3図 従来法と瞬間浸漬法との酸化防止効果の比較—サンマー（過酸化亜硫酸）



第4図 従来法と瞬間浸漬法との酸化防止効果の比較—イワシ（過酸化亜硫酸）



第5図 従来法と瞬間浸漬法との酸化防止効果の比較—イワシ（過酸化亜硫酸）

サンマ、イワシともに乾燥終了時における製品の状態は、BHT調製品で処理した試料の外観では殆んどその差が認められないが、油脂の性状からBHT濃度が同一の場合には長時間浸漬による従来法の方が瞬間浸漬法より優れており、その差はBHT濃度が低くなるに従い大きくなる。

この傾向は貯蔵中における製品の品質についても同様で貯蔵日数の経過にもなつて、油脂の性状は勿論のこと外観にも影響を与える。BHT 0.1%の濃度で瞬間浸漬した試料で効果を比較した場合の効力の差は僅かであるが支障がないものと考えられる。BHT製剤は両方法とも酸化防止効果はあまり期待できないが、とくに瞬間浸漬法では酸化防止効果は認められなかつた。

IV 結 論

水産物の油焼けを防止する方法として粉末状の酸化防止剤固体調製剤を従来から実施してきた漬込用の食塩水に添加してエマルジョンの浸漬液とし、原料魚を浸漬後、乾燥処理したもの、酸化防止剤を加えて調製した溶液に、塩漬処理後の原料魚を瞬間的に浸漬、乾燥処理を行う塩乾品（サンマ、イワシ）に適用して検討した結果、実用できることを認めた。

- 1 従来法による長時間浸漬法により油焼け防止処理を施したものは、固体調製剤、乳化調製剤ともに優れた酸化防止効果が得られる。
- 2 瞬間浸漬法を適用して処理した場合、BHT 0.1%以上の高濃度の溶液で処理したものは従来法と同様の酸化防止効果が得られる。
- 3 固体調製剤と乳化調製剤との酸化防止効果の差は殆んど認められず、BHTの分散性の効果と略同一の結果を示している。
- 4 BHT製剤は、両方法とも酸化防止効果はあまり期待できない。
- 5 固体調製剤、乳化調製剤ともに酸化防止、分散性に略同一の効果を示しているが、調製品の安全性、価格等の経済性、取扱法を考慮に入れると固体調製剤の方が優れている。

V 文 献

- 1) 辻本敏雄 茨城水試報告(1961)
- 2) J. Am. Oil Chem. Soc., 26.152 (1964)
- 3) W. FAHRION : 2. Ang. 4 (1891)
- 4) MAHON, J. H., CHAPMAN, R. A., Anal. Chem, 23, (1951)
- 5) MAHON, J. H., CHAPMAN, R. A., J, Am. Oil Chemists.: Soc 31 (1954)
- 6) 外山健三, 猿谷九万: 日本水産学会誌, 29 (1963)