

水産物の酸化防止に関する試験—III

抗酸化剤添加食塩による塩蔵サンマの酸化防止並びに食塩の浸透について

辻本敏雄・竹浦紀子・本多末雄・月井康雄*

The Protection Method of Marine Products from their Deterioration Due to the Oxidation of Oil...III
The Protection of Salted Saury by Coarse crystalline Salt from their Deterioration Due to the
Oxidation of Oil and Permeation in Salting of Meat

Toshio Tsujimoto · Toshiko Takeura · Sueo Honda · Yasuo Tsukii

I 緒 言

塩蔵魚の「油焼」の防止について多くの研究が行われ、猿谷、外山^{1),2)}等は多くの抗酸化剤を塩蔵魚に使用して比較試験を行い、Buthylated hydroxyanisole (B. H. A.) 或は Di-butyl hydroxytoluene (B. H. T.) が有効なことを認めている。筆者³⁾も塩乾サンマの製造に使用して酸化防止効果の優れていることを見た。

塩蔵サンマに Buthylated hydroxyanisole (B. H. A.) を 0.02% 添加 (60~70メッシュの食塩粒子に付着) した抗酸化剤添加食塩 (以下漁業用塩と略称) を使用して、酸化防止効果並びに食塩の浸透について試験を行ったのでその結果を報告する。

II 実験材料と方法

1. 供 試 魚

昭和33年10月14日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 30.17cm、体重 132.3g、粗脂肪量 13.55% であつた。

2. 試験品の製造

サンマ 27,000kg を水洗、水切後選別して、7.5kg を 1 群として、仙化紙を用いた生箱に漁業用塩を魚体重量の 15% 用塩で塩漬処理した。実験用供試魚として任意に 10 箱を抽出して腐敗による変化を防ぐため -4°C の冷蔵庫に保管し、残余は -15°C の冷蔵庫内に保管、翌 10 月 15 日及び 10 月 23 日に半量宛を夫々白塩を使用して試験品同様に処理した対照塩蔵サンマと冷凍貨車に混積出荷した。

3. 試験方法

前記試験品を、官能検査により外観、色、臭、食味等について漁業用塩の使用に伴う影響を検討し、対照が酸敗を起したと認められた後は、酸化防止の効果を判断した。同時に試料の油脂を抽出し分析して、酸化防止の効力並びに魚肉中の食塩量を測定して食塩の浸透効果を検討する資料とした。

4. 測定方法

試料油脂の抽出方：試料をチョッパーで細切して常法に従い、ethyl ether により Soxhlet 氏法を使用した。

酸価：常法

過酸化価：Lea 氏改良法⁴⁾ 油脂 1g に要する 0.01Nチオ硫酸ソーダ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液の c. c. 数を以て示した。

B. H. A. の定量：Mahon and Chapman 法⁵⁾ B. H. A. と 2,6-Di-chloroquinonechloroimide との呈色反応

* 茨城県漁業協同組合連合会那珂湊冷凍工場

を 620m μ のフィルターを用いて吸光度を、伊藤超短波製光電比色計により測定した。

食塩量：Fajans 法⁹⁾ Fluorescein を指示薬として 0.1N AgNO₃ で滴定し、NaCl として算出した。

水分量：常法による。105~110°C の乾燥減量を以つて水分量とした。

III 実験結果並びに考察

1. 酸化防止効果

(1) 官能検査

製品の貯蔵中における官能検査の結果は、第 1 表の如くである。

第 1 表 官能検査による酸化防止効果

区 分	検査項目	貯 蔵 日 数									
		1	3	6	10	15	20	30	40	50	60
漁業用塩による塩蔵区	色調度	良好	良好	良好	良好	良好	微黄色	淡黄色	淡黄色	黄色	黄色
	臭及び味	—	—	—	—	—	±	+	+	++	++
対 照 区 (白塩による塩蔵)	色調度	良好	良好	良好	微黄色	淡黄色	淡黄色	黄色	黄色	黄色	黄褐色
	臭及び味	—	—	—	±	+	+	+	++	++	+++

(註) 1) 色調度は「油焼」のしていないものを良好とし、次の順序とした。

微黄色<淡黄色<黄色<黄褐色

2) 臭及び味は次の通りとした。

—：油焼のしていないもの

±：わずかに油焼の徴候が感じられるもの

＋：酸敗臭又は食味上油焼が認められるもの

++：酸敗臭が相当強く感じ、酸敗油の刺戟味を感ずるもので酸化が相当進行しているもの

+++：酸化の程度が++より進んでいるもの

対照区は貯蔵 10 日後に腹部に微黄色の発色が見られ、貯蔵期間の経過に伴い色調度を増加したが、B. H. A. を添加した漁業用塩区は処理後 20 日まで原色に近い色調を保持して対照区より良好な結果を示した。

製品の臭及び食味共に対照区は貯蔵 10 日後には酸化の徴候が見られ、15 日後には既に酸敗臭が感ぜられ、貯蔵期間の経過と共に次第に増加した。漁業用塩による試験区は、貯蔵後 30 日まで酸敗臭及び刺戟味は感じられなかった。

(2) 製品の油脂の性状

製品の貯蔵中における油脂の過酸化物価及び酸価の変化は第 2 表のとおりである。

第 2 表 貯蔵中における含有油脂の過酸化物価及び酸化の変化

区 分		貯 蔵 日 数									
		1	3	6	10	15	20	30	40	50	60
過酸化物価	漁業用塩区	3.70	3.71	4.95	6.90	5.05	4.00	4.81	7.12	8.34	8.78
	対 照 区	4.95	10.21	28.47	26.72	21.99	11.76	14.62	15.52	18.56	20.42
酸 価 (%)	漁業用塩区	0.71	1.34	1.69	2.67	2.76	2.54	3.94	4.19	5.32	5.88
	対 照 区	1.77	1.77	2.66	3.34	3.41	4.63	5.28	9.37	11.04	12.02

サンマ油脂中に生成する過酸化物価の量は、対照区においては貯蔵初期の 6 日後に最も多く、貯蔵日数の経過につれて減少して 20 日後には最少を示し、更に貯蔵期間の経過に伴い漸増の傾向を認めた。B. H. A. を添

加した漁業用塩区は何れも低い値を示し、その増加量も対照区に比して極めて少ない。金田、酒井等⁷⁾はサンマ干物油について、初期の生干し程度の時に著しく増加し、日数の経過につれて減少することを見ている。

酸価の変化は、過酸化物価と同様に酸化防止の効果を示している。即ち漁業用塩区は対照区に比して何れも低い値を示し、その増加量も極めて少なく、貯蔵期間の経過に伴いその差は大きくなっている。

(3) B. H. A. の魚体への浸透量

貯蔵中の製品について、Sohoxlet 氏法により抽出した油脂を、2,6-Di-chloroquinonechloroimide 法⁹⁾により B. H. A. の浸透量を測定して第3表の結果を得た。

第3表 貯蔵中における含有油脂への B. H. A. の浸透量

	貯 蔵 日 数									
	1	3	6	10	15	20	30	40	50	60
油脂中のB. H. A. 量(mg%)	0.027	0.038	0.025	0.031	0.033	0.029	0.025	0.023	0.017	0.025

B. H. A. の魚体への浸透速度はかなり早く、貯蔵初期に最も高い値を示し、貯蔵日数の経過に伴い減少する傾向が見られた。之は一旦油脂中に吸収された B. H. A. が酸化分解して行くためと考えられている。ラードについて Mahon 及び Chapman⁹⁾ が、塩干サンマについて猿谷、安藤等⁹⁾ が貯蔵中に減少して行く事を報告している。

2. 食塩の浸透効果

製品の貯蔵期間に魚肉中に浸透する食塩量の変化は、漁業用塩区、対照区ともに貯蔵初期における浸透率は極めて高く、貯蔵20日後は緩慢となり、40日後は平衡となつて殆んど変化は見られない。漁業用塩区と対照区との浸透効果の差は極めて小さく、対照区の白塩は僅かであるが何れも低い値を示した。

第4表 貯蔵中における食塩の浸透度と水分量

区 分	貯 蔵 日 数											
	1	3	6	10	15	20	30	40	50	60		
食 塩 浸 透 度 (%)	漁業用塩区	塩蔵肉	1.83	3.12	5.27	6.94	7.69	9.34	9.45	11.35	11.26	12.27
		無水肉	4.38	7.09	11.85	14.42	15.89	18.21	18.71	22.07	22.46	23.90
	対 照 区	塩蔵肉	1.85	2.38	4.30	5.82	6.81	7.87	8.31	9.91	10.09	11.90
		無水肉	4.60	5.41	9.68	12.55	14.19	15.73	15.51	18.74	20.00	22.66
水 分 (%)	漁 業 用 塩 区	58.72	56.04	55.70	52.19	51.55	48.61	49.67	48.07	49.99	48.66	
	対 照 区	59.32	56.70	55.47	53.78	52.18	50.15	46.23	47.55	49.48	49.76	

B. H. A. 0.02% 添加では食塩の浸透に影響はないものと考えられる。

漁業用塩区と対照区の食塩浸透効果を比較検討する資料として、食塩飽和度を下式により算出して第5表に示した。

$$\text{食塩飽和度} = \frac{Sd}{Sd + Wd} \times 100 \div \frac{S}{S} \times 100$$

但し、 Sd は d 日の魚肉塩分%, Wd は d 日の魚肉水分%, S は魚肉中の飽和塩水濃度、第5表では 15°C の魚肉の S は 26.3% ¹⁰⁾ と仮定して算出した。

各区とも食塩は魚肉中へ順次浸透し飽和点近くまで達することが判る。貯蔵6日まで急激に以降は徐々に浸透して行く。漁業用塩区と対照区を比較すると常に試験区の飽和度が高く、貯蔵20日後には 61.3 と 51.6 の

第 5 表 貯蔵中における魚肉食塩飽和度

区 分	貯 蔵 日 数									
	1	3	6	10	15	20	30	40	50	60
漁業用塩区	11.5	20.0	32.9	44.6	49.4	61.3	60.8	72.6	69.9	76.6
対 照 区	11.5	15.3	27.4	37.1	43.9	51.6	57.9	65.6	64.4	73.4

数値差となつている。即ち白塩は B. H. A. 0.02% 添加食塩より浸透効果が劣つている。黒田, 北¹⁾も白塩が他の食塩より浸透効果が劣る事を見ている。

3. 経済効果

(1) 使用上の利点

漁業用塩は吸湿度が小さく、又吸湿により結晶が崩れることは殆んどない。撒塩漬の行程で平均した用塩と計画量の使用を可能とし、同一規格の製品を製造する事ができた。

(2) 製品の経済効果

昭和 33 年のサンマ漁獲量は 538,424 屯で過去において最も豊漁であつた昭和 30 年の 497,000 屯を遙かに凌駕して記録を樹立した年であり、又空前の大漁貧乏の年でもあつた。

漁業用塩を使用した塩蔵半凍結された試験品は、広島市 F 市場及び長崎市 N 市場に白塩を使用した対照品と冷凍貨車に混積出荷したが、前記豊漁による低魚価に禍いされ経済効果の判定を困難とした。

IV 要 約

酸化防止剤 B. H. A. を添加した漁業用塩を塩蔵サンマに適用して、酸化防止効果、並びに食塩の浸透効果等について試験を行い、次の結果を得た。

1. 製品の貯蔵中における、官能検査並びに油脂の化学的性状においても酸化防止効果が期待できる。且つその適用方法も極めて容易であると考えられる。
2. 製品の貯蔵期間中何れの期間においても、魚肉中への食塩の浸透効果は優れており、B. H. A. 添加による阻害作用は認められない。

終りに臨み、日本専売公社、塩脳部からの依頼を受け、茨城県漁業協同組合連合会那珂湊冷凍工場の協力と B. H. A. の定量について御指導を賜つた 東海区水産研究所金田尚志博士並びに B. H. A. 及び関係文献を提供された日本揮発油 K. K. に厚く御礼を申し上げる。

V 文 献

- 1) 猿谷, 外山他; 日水誌 20, 58, 66, 73 (1954)
- 2) " ; 日水誌 21, 198, 248 (1955)
- 3) 辻本 ; 昭和 31, 32 年度試報, 茨城県水産試験場 (1959)
- 4) Adam Banks; J. Soc. Chem. Ind. 56, 13 (1937)
- 5) Mahon, J. H., Chapman, R. A; Anal. Chem, 23, 1116 (1951)
- 6) 高木 ; 定量分析の実験, 共立出版 1956 (5 版)
- 7) 金田, 酒井他; 日水誌 20, 664 (1954)
- 8) Mahon, J. H., Chapman, R. A; J. American Oil Chem, Soc, 30. No. 1, 34 (1934)
- 9) 猿谷, 安藤他; 日水誌 20, 73 (1954)
- 10) 藤井 ; 日本海洋業 K. K. 研究所報告, No. 2, 34 (1944)
- 11) 黒田, 北 ; 北水誌月報 Vol. 10, No. 5, 11 (1943)