

魚肉低温貯蔵中の脂質の変化 と、2～3の抗酸化剤の効果

金津良一・森井秀昭・福原忠信

Lipid Changes of Fish Muscles during the Storage in Low Temperature and the Effect of Several Antioxidants

Ryoichi KANAZU, Hideaki MORII and Tadanobu FUKUHARA

We measured the POV and TBA values of ground ordinary muscles of horse mackerel and mackerel which had been stored at about 10°C or 0°C with or without mixing powdered antioxidant, i. e., BHA, Na-Erythorbate or mixture of BHA, BHT and Na-Erythorbate. The results as follows:

With the samples stored at about 10°C, lipid Changes were rapid and variations of the TBA values were somewhat complicated.

With the samples stored at about 0°C, lipid Changes were also rapid and the POV displayed rise and fall on the 7th day of storage but the TBA values hardly displayed any decrease throughout 10 days of storage.

The antioxidants used in these experiments were all effective. It appeared that BHA was superior followed by the mixture and Na-Erythorbate, in that order.

The addition of Na-Erythorbate both by itself and in mixture to the sample stored at about 0°C accompanied decomposition of peroxides like in the case of non-addition of antioxidants. However, the addition of BHA by itself appeared not to accompany decomposition of peroxides.

魚貝類の低温貯蔵において、脂質の変化は重大な関心事であるが、最近では脂質の変化と蛋白質の変性との関係も注目を集めており¹⁻⁵⁾、抗酸化剤の効果についてもあらためて検討されている。以上のような点を含めて脂質の変化についてはなお不明な点も多く、したがって異なった角度から研究を進めることも必要と考える。

著者らは搗潰した魚肉を凍結に至らない温度に貯蔵して、脂質の変化をしらべ、同時に2～3の抗酸化剤による脂質酸化防止効果についても検討したので報告する。

実 験 方 法

供試魚肉 長崎市魚市場よりマアジおよびマサバの各約 5 kg を得て、それぞれ3枚にお

ろし、皮および血合肉をできるだけ除いたものを肉挽きにかけて、さらに真空擂潰機（真空度：約 50 mmHg）で約 10分間擂潰した。

擂潰肉にたいして BHA, Na-Erythorbate および抗酸化剤混合物（BHA, BHT および Na-Erythorbate）を粉末のまま加え、小型擂潰機にかけ約 4分間混和した。なお対照魚肉についても同様に処理した。肉量にたいする抗酸化剤の添加量その他を Table 1 に示す。

Table 1. Quantities of ground fish muscles and antioxidants

Samples No.	Muscles (g)	Antioxidants added		
		BHA (g)	BHT (g)	Na-Erythorbate (g)
1	800	—	—	—
2	450	0.01	—	—
3	450	—	—	0.05
4	450	0.003	0.023	0.025

貯蔵方法 Table 1 に示した各試料をペトリ皿に詰め、次のように貯蔵した。

鰯肉：暗室内（10° ~ 13°C）

鯖肉：冷蔵庫（0° ~ -1°C）

POV の測定 各試料の約 50 g をとり BLIGH ら⁶⁾ の方法に従って、Chloroform-Methanol 系で脂質を抽出し、加温減圧のもとで溶媒を除去し、その一部をとり WHEELER⁷⁾ の改良法によって測定した。

TBA 値の測定 TARLADGIS ら⁸⁾ の蒸留法をもちい、さらに CASTELL ら⁹⁾ に従って金属イオンの影響を除いた。すなわち、サンプル約 10 g をとり、ブレンダー中で 50 ml の水と 2分間混和を行なった。混合物を 47.5 ml の水で 200 ml 容ケルダールフラスコに洗い込み、さらに Propyl gallate および EDTA 各 0.5 g、突沸防止用ガラス玉および 4 N HCl 2.5 ml を加え、次に消泡用としてシリコン溶液を粉霧した。フラスコをセットして蒸留を行ない、7~10分間に留出液 50 ml を定容フラスコに集めた。なお蒸留時間を短縮するため、飛沫捕集用トラップの使用をさけた。次に留出液の 5 ml を試験管にとり、これに TBA 試薬（0.02 M TBA の 90% 醋酸溶液）の 5 ml を加え、密栓して沸騰水中に 35分間加熱、冷却後 538 m μ の吸光度を測定した。

結果および考察

10°C 付近の貯蔵中における脂質の変化と抗酸化剤の効果 貯蔵した鰯肉は 4日目頃より腐敗臭が認められたため、POV の測定は 4日目、TBA 値の測定は 7日目に中止した。

貯蔵中の POV の変化、TBA 値および TBA 平均値の変化をそれぞれ Fig. 1, Table 2 および Fig. 2 に示す。なお POV 測定における各サンプルの含油量は 1.5% 前後であった。

POV の変化はかなり急速で、直線的な増加を示す。

TBA 値は再現性が充分でなく、測定法その他に検討を要するものと思われるが、Table

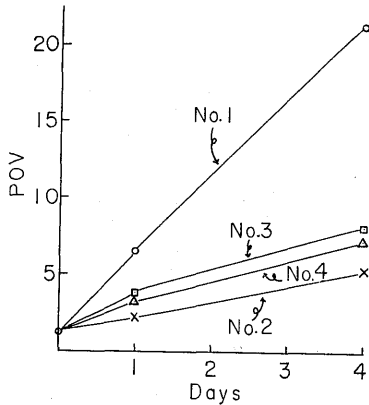


Fig. 1. Variations of POV of lipids from ground ordinary muscles of horse mackerel stored at 10°~13°C.
No. : No. of samples in Table 1.

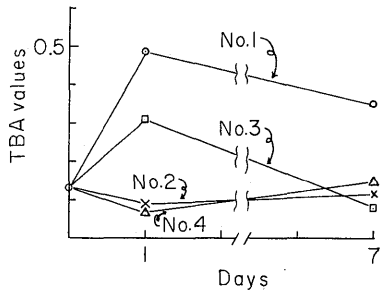


Fig. 2. Variations of TBA values of ground ordinary muscles of horse mackerel stored at 10°~13°C.
No. : No. of samples in Table 1.

Table 2. TBA values of ground ordinary muscle of horse mackerel stored at 10°~13°C.

Stored time days	* Samples No.	Ranges of optical densities	** Mean values of optical densities
0	1	0.114~0.137	0.127
1	1	0.460~0.530	0.487
	2	0.070~0.110	0.092
	3	0.246~0.350	0.305
	4	0.058~0.086	0.068
7	1	0.301~0.370	0.346
	2	0.095~0.136	0.114
	3	0.063~0.104	0.077
	4	0.120~0.199	0.149

* See Table 1.; ** Arithmetic mean values.

2および Fig. 2 に見られるように、その変化は POV の変化に比べて複雑であると言える。これは測定期間が POV に比べて長く、腐敗臭発現の2日後に測定を行なったことにもよるが、BHA および混合抗酸化剤を加えた試料においては、貯蔵後1日目の測定において、減少することがほぼ明瞭に見られる。食品貯蔵の初期に TBA 値の減少することは他の報告^{10,11)} にも見られるが理由は不明である。

用いた抗酸化剤はいずれも効果を現わしているが、Na-Erythorbate は他の2つに比べて劣る。混合抗酸化剤としての効果は明らかでない。

0°C 付近の貯蔵中における脂質の変化と抗酸化剤の効果 貯蔵中の鯖肉は10日目頃より腐敗臭が認められたので、POV の測定は11日目、TBA 値の測定は13日目に中止した。貯蔵中の POV の変化、TBA 値および TBA 値平均値の変化をそれぞれ Fig. 3, Table 3 および Fig. 4 に示す。なお POV 測定における各試料の含油量は3%前後であった。

抗酸化剤を加えない試料および Na-Erythorbate を単独あるいは混合抗酸化剤として加えた試料の POV は、7日目を境として増減を示しており、peroxide が生成蓄積後、分

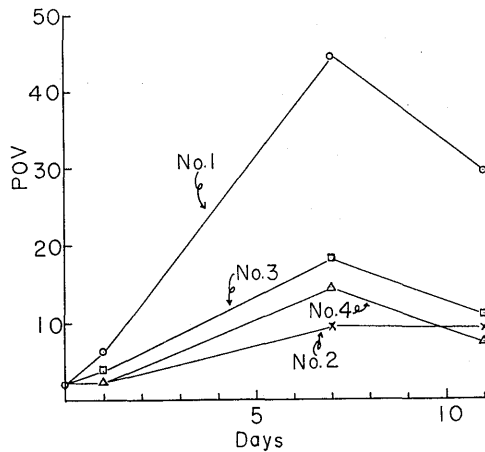


Fig. 3. Variations of POV of lipids from ground ordinary muscles of mackerel stored at 0°~ -1°C. No. : No. of samples in Table 1.; Lipid content of each sample is about 3%.

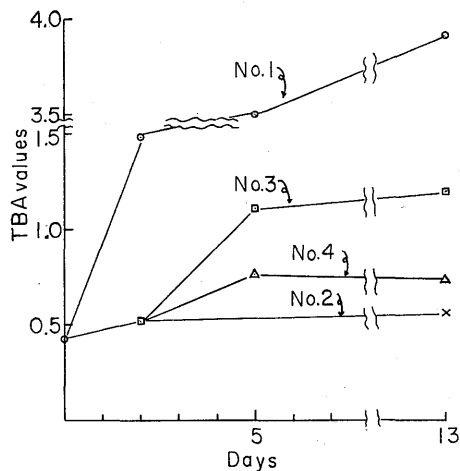


Fig. 4. Variations of TBA values of ground ordinary muscles of mackerel stored at 0° ~ -1°C. No. : No. of samples in Table 1.

Table 3. TBA value of ground ordinary muscles of mackerel stored at 0°~ 0°C.

Stoaged time days	* Samples No.	Ranges of optical densities	** Mean values of optical densities
0	1	0.410~0.436	0.424
2	1	1.410~1.530	1.480
	2	0.530~0.530	0.537
	3	0.501~0.545	0.528
	4	0.530~0.548	0.538
7	1	2.755~4.00	3.493
	2	—	—
	3	0.780~1.300	1.107
	4	0.770~0.780	0.775
13	1	3.250~4.400	3.825
	2	0.428~0.740	0.570
	3	1.180~1.222	1.201
	4	0.726~0.746	0.736

* See Table 1.; ** Arithmetic mean values.

解することを示すものと考えられる⁵⁾。

上に述べたような POV の変化は、凍結魚の貯蔵中における既往の報告^{1, 2, 5)} にも見られ、凍結魚の貯蔵の初期 (例えば DYER らの報告¹⁾ では、-10°C に貯蔵した rose fish において約 40 週) に通常見られる変化と同様のものと思われる。DYER らの報告にはアスコルビン酸を添加した試料についても同様な変化が示されており、また HAASE らによる新しい報告¹²⁾ によれば、アスコルビン酸をリノール酸にたいして抗酸化的に働かせるためには、或る濃度の Cu²⁺ を必要とし、その場合には一部の hydroperoxide の分解を伴うようである。これらの報告のいずれも、Na-Erythorbate のような異性体塩類を添加

した場合における脂質 peroxide の分解の可能性を示すものと思われるが、これらの点についてはさらに検討を必要とする。

POV の変化と対照的に、抗酸化剤を加えない試料および Na-Erythorbate を単独あるいは混合抗酸化剤として加えた試料の TBA 値の変化には、途中で減少する傾向は、ほぼ見られない。TBA 値を peroxide につづく 2 次的酸化物を示すものと考えれば^{12,13)}、peroxide 分解後の変化が特に高次にわたるものでないことを示すものと思われる。

BHA を単独に使用した場合には、POV および TBA 値のいずれも途中で減少する傾向は、ほぼ見られない。

0°C 付近では、BHA が最も効果的で、混合抗酸化剤はこれにつき、Na-Erythorbate は劣るようであった。また混合抗酸化剤としての効果は明らかでない。

安藤ら¹⁴⁾の報告によれば、Na-Erythorbate を種々の方法で塩蔵魚に使用した場合、いずれも貯蔵の初期に効果を示し、また BHA 等にたいする synergism も明らかに認められるようになって、著者らの結果との間に著しい相異が見られる。これらの相異は主として試料および抗酸化剤使用法の相異によるものと考えるが、この点についてもさらに検討を必要とする。

おわりに、実験中御援助をお願いした本学部助教田端義明氏ならびに実験を分担された本学部学生伊藤金重および小西正俊の諸君に深謝の意を表します。

要 約

マアジおよびマサバの普通肉を搗潰したもの、およびこれらに、BHA、Na-Erythorbate または混合抗酸化剤 (BHA、BHT および Na-Erythorbate) をそれぞれ粉末のまま混和したものを、0°C または 10°C 付近に貯蔵して、その間における POV および TBA 値を測定した。その結果：

10°C 付近で貯蔵した場合の脂質の変化は急速で、TBA 値の変化は複雑であった。

0°C 付近で貯蔵した場合の脂質の変化もかなり急速であるが、約 10 日間の貯蔵においては、POV は貯蔵後 7 日目を境として増減を示し、その間において、TBA 値の変化には途中で減少することがほぼ見られなかった。

使用した抗酸化剤はいずれも効果を示したが、これら実験の範囲では BHA が最も効果的で、混合抗酸化剤がこれにつき、Na-Erythorbate は劣っている。

0°C 付近の貯蔵においては Na-Erythorbate を単独あるいは混合抗酸化剤として使用したいずれの場合も peroxide の分解を伴う。これらの点は抗酸化剤を使用しない場合と同様であった。しかし BHA を単独に使用した場合には、peroxide の分解は、ほぼ見られなかった。

文 献

- 1) W. J. DYER, M. L. MORTON, D. I. FRASER and E. G. BLIGH : *J. Fis. Res. Bd. Canada*, 13 569~579 (1956)
- 2) 西元淳一：鹿児島大学水産学部紀要, 11, 41~64 (1962)
- 3) 太田冬雄・西元淳一：鹿児島大学水産学部紀要, 13, 45~51 (1964)

- 4) 池田静徳・田口武：日水誌, **34**, 335~339 (1968)
- 5) A. AWUD, W. D. POWRIE and O. FENNEMA : *T. Food Sci*, **34**, 1~9 (1969)
- 6) E. G. BLIGH and W. J. DYER : *Can. J. Biochem. Physiol.*, **37**, 911~917 (1959)
- 7) 土屋知太郎：实用油脂便覧, P 124 (1956)
- 8) B. G. TARLADGIS, B. M. WATTS, M. T. YONATHAN and L. DOUGAN : *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **37**, 44~48 (1966)
- 9) G. H. CASTELL and G. A. BOYLE : *J. Fis. Res. Bd. Canada*, **23**, 1587~1598 (1966)
- 10) M. J. TIMS and B. M. WATTS : *Food Technol.*, **12**, 240~243 (1958)
- 11) 大山重信：鹿児島大学水産学部紀要, **12**, 7~13 (1963)
- 12) G. HAASE and W. L. DUNKLEY : *J. Lipid Res.*, **10**, 568~576 (1969)
- 13) G. HAASE and W. L. DUNKLEY : *ibid.*, 555~560 (1969)
- 14) 安藤一夫・塩谷紘二・猿谷九万：日水誌, **28**, 823~827 (1962)