HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	サケ罐詰の製造に関する研究：第3報 冷凍魚を原料としたサケ水煮罐詰の冷凍臭について (3)サケ冷凍貯蔵中の油脂の変化
Author(s)	谷川, 英一; 元廣, 輝重; 庄司, 滋夫
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 6(4), 325-330
Issue Date	1956-02
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22941
Type	departmental bulletin paper
File Information	6(4)_P325-330.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

サケ罐詰の製造に関する研究

第3報　冷凍魚を原料としたサケ水煮罐詰の冷凍臭について

(3)　サケ冷凍貯蔵中の油脂の変化

谷川英一・元廣輝重・庄司滋夫
(北海道大学水産学部水産食品製造学教室)

Studies on the Manufacture of Canned Salmon

III. The odor in canned salmon manufactured from frozen fish as the raw material

(3) On the oxidative rancidity of salmon fats during cold storage

Eiichi TANIKAWA, Terushige MOTOHIRO and Shigeo SHOJI

Abstract

Fish which were fresh or unfresh in initial quality, and fish to which was added "Sustane 1-F" (B. H. A.; Butylated hydroxyanisole) were stored in a refrigerated room at −15°C, and oxidative changes in these three sorts of material were observed.

The results obtained are summarized as followed:

(1) From variations in values of acid, saponification, iodine, ether extracts and peroxide-oxygen respectively, it seems clear that the oxidation process occurred in comparatively early period of the storage, and that the process was inactive in the later period in each kind of sample.

(2) Oxides and peroxides has tended to increase throughout the storage period. In later part of that time, however, the oxides and peroxides once formed have decreased, due to the occurrence of the chemical reaction of decomposition or polymerization.

(3) It was observed that fish added "Sustane 1-F" had inhibited the oxidation as compared with non treated material. This is considered to be due to the fact that the unsaturated fatty acids in salmon fats were made non-subject to oxidation by the addition of the "Sustane 1-F".

(4) Sample which was unfresh in initial quality, was oxidized more easily throughout the storing period than that which was fresh. This is considered to be caused by the increase of the amount of free fatty acids in salmon fats owing to decrease in the freshness of salmon.

(5) Through the periods of the freezing storage, salmon fats have suffered hydrolysis, and higher fatty acids formed have further decomposed to lower fatty acids or aldehydes which became the constituents of the odor of the refrigerated warehouse.

著者等は前報において[1] サケを収容した冷蔵室中には所謂冷蔵庫臭以外の臭気成分の存在することを認めた。而してその臭気成分は恐らくサケ肉より生成されたものと考えたが，その生成機構を解明するに至らなかつた。そこで，斯の点を明らかにするため，サケを冷凍貯蔵した際の成分の変化をみた。

本報ではその中，魚体脂肪の冷凍貯蔵中の変化について述べる。

実　　験

試　料：

供試サケは北海道で漁獲された鮮度の良好なものを市場より購入し，内臓を除去した後-15°C の冷蔵庫内に放置し，実験の都度，魚体の一部を截切して材料に供した。又別の個体を実験室内に一夜放置して鮮度を人工的に低下させ，その肉中の揮発性塩基窒素量が 15mg% 程度となつた後，内臓を除去し，-15°C の冷蔵庫内に貯蔵した。此の外，冷凍貯蔵中にサケ体油の酸敗を防止するため butylated hydroxyanisole (3-tert-butyl-4-hydroxyanisole 及び 2-tert-butyl-4-hydroxyanisole の混合物，商品名 "sustane 1-F") 0.008g を 80cc のエタノールに溶解し，之を更に 8,000cc の水溶液としたもの，即ち 1/10000 の濃度の水溶液を調製し，鮮度良好なサケを上記の如く内臓を除去した後，此の溶液中に1時間浸漬した。浸漬後のサケは-15°C の冷蔵庫内に貯蔵し，前記2試料と同じく脂肪の変化をみた。

試料調製法：

冷蔵庫内に貯蔵したサケは実験の都度，その一部を截切し実験室に持ち帰り，冷水中で解凍し，表皮を除去し，乳鉢で磨細した。肉組成から体油を抽出する際，一般には乾燥させた肉に溶媒を用い，即ち連続抽出装置によつて抽出操作を行つている。然し此の操作の欠点は多くの研究者により夙に指摘されている如く，乾燥中及び長時間に亘る熱抽出操作中に油脂の酸化が進行し，生成途次にある過酸化物が熱溶媒中で分解される。それ故，著者等は Rockwood[2], Watts & Peng[3] 等の方法に従い脱水芒硝並びにエーテルをサケの肉組成に加え waring blendor に移し，周囲を氷で冷却し乍ら10分間攪拌抽出した。然し此の方法によれば，サケ肉組成中の油脂抽出率は熱抽出法に比し幾分劣つていて操作終了後も猶，肉組成中に脂肪分が残留するので，エーテル抽出物量を求める場合はソックスレー脂肪浸出器により熱抽出を行つた。

実験方法：

酸価及び鹸化価の測定： 抽出油脂2gをフラスコ中に秤量し，予め中和したアルコール25ccを加えて温めフエノールフタレンを指示薬として N/2 アルコール性カリ液で滴定して酸価を測定し，次にアルコール性カリを注加して50ccとなし，湯浴上で1時間鹸化し，N/2 塩酸で滴定した。

沃素価： Wijs 法により測定した。

過酸化物酸素量[4]： 抽出油脂を氷醋酸6，四塩化炭素4の割合で混合した液 50cc に溶解し，次に飽和沃度カリ1cc を加え，1時間冷暗所に放置した後 N/100 チオ硫酸ソーダで滴定した。N/.0, チオ硫酸ソーダ1cc は 0.00008g の活性酸素に相当する。

結果並に考察

サケ冷凍貯蔵中の成分油脂特数の変化は第1表に総括した。又第1図から第3図までは夫々，酸価，鹸化価，沃素価の変化の状態を示した。

第1図にみられる如く，新鮮時に冷凍貯蔵したサケの酸価は，貯蔵開始後40日頃まで徐々に増加するが，40日以後は大体一定の値を示している。然るに鮮度低下したサケを冷凍貯蔵した場合は，貯蔵開始後，約100日を経過しても酸価は猶増加の傾向を示した。又，酸敗防止のため sustane 1-F を加えたサケは新鮮試料の場合と同様に，貯蔵の初期段階では酸価は稍々増加するが，貯蔵日数の経過に伴いその増加は抑制され 100日後でも2.08以上とはならなかつた。此の結果よりサケを低温度で貯蔵しても油脂の酸敗は徐々に進行し，特にこの傾向は貯蔵初期に著しいことがわかる。而かも，鮮度低下した試料では鮮度良好な試料と異なり酸敗の進行程度が激しい。酸価は遊離脂肪酸量を表わすものである故，貯蔵初期には之が増加するのが当然と思われるが，後期に至り増加しなかつたのは，里館[5]の報告した如く，一旦生じた遊離脂肪酸が重合するか他の物質と化合して斯様な現象を呈したと思われる。

第2図では新鮮試料並に sustane 1-F 添加試料は何れも同様な傾向を有することが認められる。即ち冷凍貯蔵後40日頃までは減少し，酸価と逆の状態を示したが，貯蔵中期では増加し，更に貯蔵後期に至つて再び減少している。此のことは，サケを冷凍貯蔵中，初期段階では油脂が酸化分解したため脂肪酸総量は減少するが，冷凍期間が長期化すれば，酸化的分解が一旦停止し，再び脂肪酸の蓄積が始まり，更に長期間冷凍貯

Table 1. Changes in the specific numbers of salmon fats during cold storage

Sample		Days stored						
Fresh salmon in initial quality		0	15	38	50	65	82	108
	Acid value	1.23	1.85	2.4	2.6	2.3	2.5	2.6
	Saponification value	181.2	176.8	167.2	179.2	183.2	188.0	169.3
	Iodine value	142.2	121.7	114.1	101.8	107.2	103.5	81.9
Unfresh salmon in initial quality		0	27	40	65	80	100	
	Acid value	1.3	2.3	2.1	3.0	3.2	2.7	
	Saponification value	183.0	178.3	153.4	191.1	180.3	178.5	
	Iodine value	136.3	126.4	116.4	90.7	80.2	83.6	
Sustane 1-F added salmon		0	22	40	69	80	108	
	Acid value	1.6	2.2	1.9	1.6	2.1	2.1	
	Saponification value	183.0	189.0	178.4	185.6	177.2	168.1	
	Iodine value	142.4	145.0	140.8	136.9	111.3	107.9	

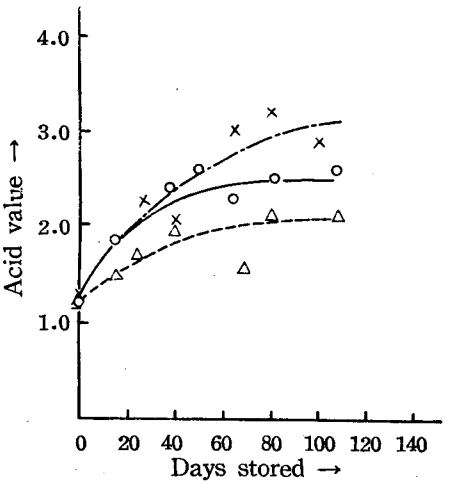

Fig. 1. Changes in the acid value of salmon fats during cold storage
—○— Fresh salmon in initial quality
--×-- Unfresh salmon in initial quality
--△-- Sustane 1-F added salmon

蔵すれば一旦蓄積された脂肪酸は自働酸化の如き分解過程を経て徐々に減少するものと思われる。然し此の事に関しては尚不明な点が多く，後日詳細に検討されなければならない。

第3図はサケ冷凍貯蔵中の沃素価の変化を示したが，何れの試料も経過日数に伴つて漸次減少している。新鮮試料及び不鮮試料は略々同様な減少の傾向を有しているのに対し sustare 1-F 添加試料では比較的緩慢に減少する如く見受けられた。斯様に沃素価が冷凍貯蔵中減少を示したのは，酸価の増加と云う点を考慮して酸素吸収の現象を意味すると考えられる。

Lovern[6] によればサケ体油中の脂肪酸の種類は飽和脂肪酸としてはミリスチン酸（C_{14}），パルミチン酸（C_{16}），ステアリン酸（C_{18}）等であり，不飽和脂肪酸としてはゾーマリン酸（C_{16}），オレイン酸（C_{18}），ガドレイン酸（C_{20}），セトレイン酸（C_{22}）等でありその含有割合は不飽和度の高い脂肪酸の多いことが知られている。従つて冷凍貯蔵中に魚体中の脂肪が酸化し，酸化物及び過酸化物の生成が予想され，しかも本実験における油脂の特数の変化からも或る程度首肯されるが，此の点を明らかにするためエーテル抽出物量及び過酸化物量を測定したが，その結果は第2表，第4図及び第5図に示された如くである。

第4図は過酸化物酸素量の変化を示した。各試料共経過時間に伴つて増加しているが，不鮮試料では最も多く過酸化物を生成し，新鮮試料並に sustane 1-F 添加試料は略々同程度に増加した。即ち油脂は漸次，酸化されるものと思われる。然し sustane 1-F 添加試料は貯蔵後期に減少の傾向を示しており，このことは酸価の変化で認められた如く，一旦生成した過酸化物が分解したことによると思われる。第5図はエーテル抽出物量

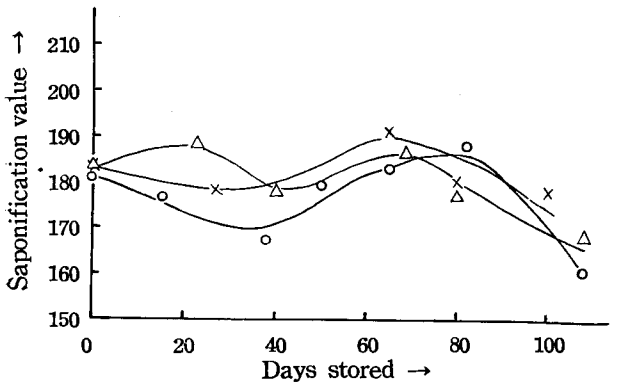

Fig. 2. Changes in the saponification value of salmon fats during cold storage

—○— Fresh salmon in initial quality
—×— Unfresh salmon in initial quality
—△— Sastane 1-F added salmon

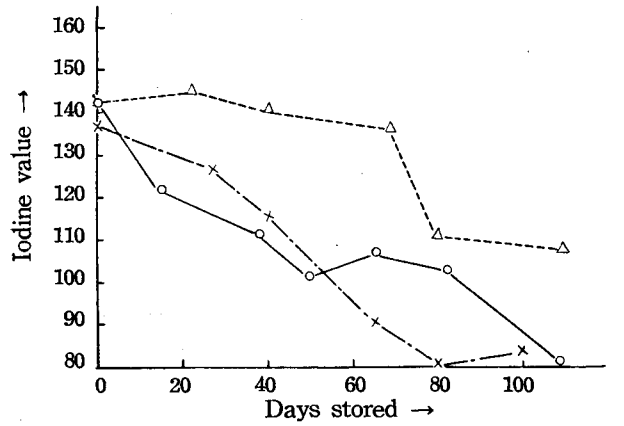

Fig. 3. Changes in the iodine value of salmon fats during cold storage

—○— Fresh salmon in initial quality
--×-- Unfresh salmon in initial quality
--△-- Sustane 1-F added salmon

の変化を示したが，新鮮試料では貯蔵開始後50日頃までは殆んど変化なく，後期に至り減少した。又 sustane 1-F 添加試料は70日頃迄は変化なく，以後減少している。かかる現象は沃素価の変化及び過酸化物酸素量の変化と同様に初期段階では空気中の酸素を吸収し後期では酸素吸収により生じた酸化物乃至は過酸化物が分解したため生起したものとも考えられる。

サケより抽出した油脂の性状は外山[7]が白サケより採油したものについての実験があるが，その結果と本実験結果を比較すれば第3表の如くである。其の他，広瀬[8]はサケ油の市販品は一般に沃素価が高く，140～160であり，鹸化価は180～190のものが多いと報告している。

第3表にみられる如く，著者等により得られた結果は，外山の報告とよく一致している。然し著者等の実験結果で，酸価が稍々小さい値を示したのは油脂の抽出時に waring blendor により抽出し，熱抽出を行わなかつたためと考えられる。

sustane 1-F による抗酸化効果は，既に多くの研究者により報告されているところであり，不飽和脂肪酸又はそのグリセライドに対して効果を有することが知られている。従つてサケの如く，高度不飽和酸に富む油脂に対して有効であると思われ，事実本実験結果においても sustane 1-F添加原料は無添加原料に比し，その酸化が抑制される如く見受けられた。而かも此の効果は貯蔵初期では充分に認められないが，貯蔵日数の経過に伴つて次第に明らかとなつている。此の事は Filer *et al.*[9], Lundberg *et al.*[10], Mahon & Chapman[11] 等の述べた如く，sustane 1-F が脂肪の過酸化物の活性化エネルギーの吸収，又は不飽和脂肪酸分子の連鎖反応を破断することによるものと考えられる。

以上の実験結果より明らかな如く，サケを-15°Cに冷凍貯蔵してもその脂肪分は緩徐ではあるが，化学的変化を受け変敗するものと思われる。斯様な変敗現象成立の素因としては，冷蔵庫内の水分及び酸素の存在が考えられ脂肪は加水分解により，グリセリン及び脂肪酸を生成し，此の中高級脂肪酸は更に分解して，低級脂肪酸，アルデヒド等を生じ，冷蔵庫臭の構成物質となると思われる。

Table 2. Changes in the amounts of peroxide-oxygen and ether extracts in frozen salmon

Sample		Days stored						
Fresh salmon in initial quality		0	15	38	50	65	82	108
	Peroxide–O_2	0.24	0.31	0.45	0.36	0.39	0.43	0.54
	Ether extract	7.24	7.69	7.25	7.15	6.25	6.58	6.20
Unfresh salmon in initial quality		0	26	40	65	80	100	
	Peroxide–O_2	0.25	0.3	0.48	0.63	0.77	0.80	
	Ether extract	7.58	10.41	6.75	7.38	6.75	6.35	
Sustane 1-F added salmon		0	22	40	69	80	108	
	Peroxide–O_2	0.24	0.29	0.34	0.43	0.50	0.48	
	Ether extract	7.40	7.03	7.36	7.51	6.83	7.00	

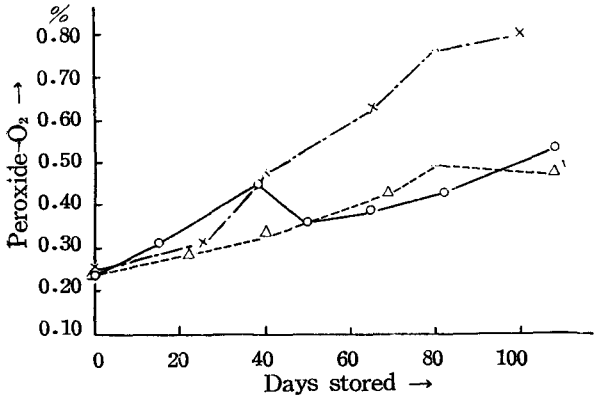

Fig. 4. Changes in the amounts of peroxide-oxygen from frozen salmon

—○— Fresh salmon in initial quality
–·×·– Unfresh salmon in initial quality
– –△– – Sustane 1-F added salmon

要　　約

サケの新鮮な原料，不鮮な原料及び sustane 1-F 添加原料を −15°C の冷蔵庫中に冷凍貯蔵した際の魚体脂肪の変化を測定した結果を要約すれば次の如くである。

(1) 酸価，鹸化価，沃素価，エーテル抽出物量，過酸化物酸素量の変化を綜合し，各原料は貯蔵初期段階では酸化するが，後期に至り酸化が抑制される。

(2) 酸化物及び過酸化物は冷凍期間を通じて増加する。然し貯蔵後期では，一旦生成された酸化物及び過酸化物は減少する。此の現象は分解乃至は重合により生起したものと解される。

(3) sustane 1-F を添加した試料は無添加試料に比し酸化が阻止される。此のことは，サケ体油中には不飽和脂肪酸が多いので，之に対して効果的であるためと考えられる。又 sustane 1-F は短期貯蔵原料に対しては効果が明らかでない。

(4) 不鮮な原料は新鮮原料に比し，冷凍貯蔵中容易に酸化され，これは鮮度低下により体油中に遊離脂肪酸が増加したためと考えられる。

(5) サケを冷凍貯蔵中，魚体脂肪は加水分解され，生じた高級脂肪酸は更に分解して低級脂肪酸，アルデヒド等を生じ，冷蔵庫臭の構成物質となると思われる。

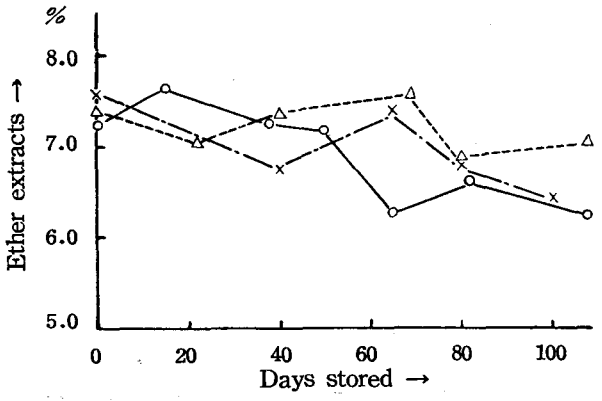

Fig. 5. Changes in the amounts of ether extracts from frozen salmon

—○— Fresh salmon in initial quality
--×-- Unfresh salmon in initial quality
--△-- Sustane 1-F added salmon

Table 3. Properties of the salmon fats

Sample No.	Acid value	Saponification value	Iodine value	Researcher
1	2.21	187.9	131.5	Toyama
2	4.11	188.9	128.3	
3	2.69	191.4	144.1	
4	1.23	181.2	142.2	Authours

文 献

1) 谷川・元広・庄司 (1955). 北大水産彙報 **6** (4), 320.
2) Rockwood, B. N. *et al.* (1947). *Anal. Chem.* **19**, 853.
3) Watts, B. M. & Peng, D. (1947). *J. Home Econ.* **39**, 88.
4) 中村 (1937). 工化雑 **40**, 442.
5) 里館 (1950). 水産科学研究所報告 No. 3, 7.
6) Lovern, J. A. (1932). *Biochem. J.* 26.
7) 外山 (1923). 工化 **26** (303), 597.
8) 広瀬 (1929). 同誌 **33** (5), 535.
9) Filer, L. J. (1944). *Oil & Soap* **21**, 289.
10) Lundberg, W. O. *et al.* (1947). *J. Am. Oil. Chemists' Soc.* **24**, 89.
11) Mahon, J. H. & Chapman, R. A. (1948). *Ibid.* **30**, 34.