

鹽乾鱈氧化防止試驗

——Phytic acid 之適用性檢討——

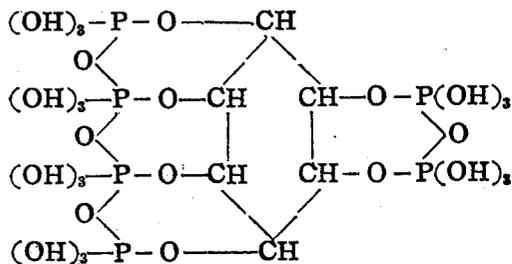
陳 茂 松

在水產物所用的氧化防止劑中，為吾人熟知者有 BHA、BHT，其他尚有 IAG、Erythorbic acid 則次之①。此種氧化防止劑在實用上必須具有毒性少、用法方便、廉價等條件，然 BHA 與 BHT 雖有其強力的氧化防止效力，但未必能合乎上述的各種條件。因此，對於新興氧化防止劑的開發，各有關方面均在不斷地進行。

筆者自 1966 年 4 至 10 月之間，曾在東京水產大學水產工業化學講座研究室從事此項研究，所用的試料為當時該國食品加工界所矚目的 Phytic acid②，經研究結果已略知其做為氧化防止劑之適否，茲報告於下以供參考。

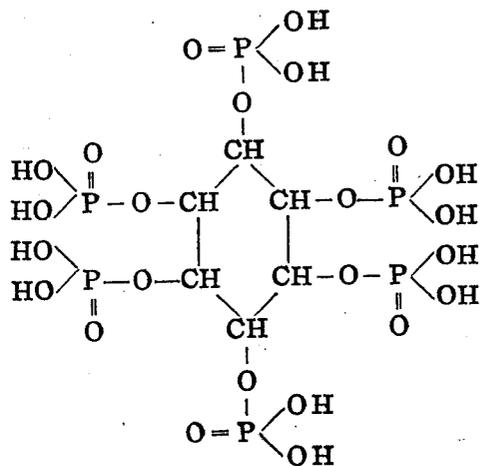
Phytic acid 之最適原料係為 Phytine，此為 Inositol 六磷酸酯的 Phytic acid 之 Ca、Mg 及 K 鹽，係為 POSTERNAK、WINTERSTEIN 所證實，STARKEINSTEIN (S 式) 與 ANDERSON (A 式) 則分別提出如下之構造式：

S 式



分子式 $C_6H_{24}O_{27}P_6$
MW 714.13
P % 26.02%
 P_2O_5 % 59.63%

A 式



分子式 $C_6H_{18}O_{24}P_6$
MW 660.08
P % 28.16%
 P_2O_5 % 64.51%

上式中之 A 式係由 S 式減去 $3H_2O$ 而得，POSTERNAK 認為 Phytic acid 之式與 A 式相同，且由 Ca 及 Ba Phytine 分析結果獲知 Phytic acid 分與 S 式之 $C_6H_{24}O_{27}P_6$ 頗能一致，乃說明 Ca 及 Ba Phytine 有 $3H_2O$ 結合，此說已為多數學者所支持，故目前以 A 式為通用。

Phytine 頗廣泛分布於穀類、胚芽、米糠等植物體中，據木村調查日本各地出產約 200 種米糠結果，Phytine 含量有 9.5—14.5 wt% 之譜，略與灰分量相同，可見米糠為 Phytine 及 Phytic acid 之最適原料。Phytic acid 之主要用途為威士忌等酒類及其他食品中所含鐵、銅之除金屬劑以及

做爲析出食品中鹽類之遮蔽劑等，其加水分解物 Inositol 在很久以前即列載於美國藥典中，日本藥典 1961年第7改正亦已列入。因爲 Phytic acid 係採自天然植物尤以米糠爲多的關係，一般人所嫌惡的毒性或副作用少，當較少或幾無，只要效果良好即可爲優秀的食品添加物，是爲實施本試驗主要動機之一。

一、實 驗

1. 試 料：

1) Phytic acid：爲日本東洋高壓工業株式會社製品，其分析測定結果如下③：

水 分	50%
Phytic acid	50%
Phytine 態磷	14.0%
無 機 磷	0.01%以下
鐵	0.01%以下
氯 化 物	0.07%以下
重金屬(Pb)	0.002%以下
砷	0.0002%以下
比重 (25°C)	1.298
pH(1%sol.)	1.5-1.6

2) BHA (Sustane)：主成分爲 Butyl hydroxy anisole，日揮ユニバサル株式會社出品。

2. 濾紙吸着預備試驗

1) 供試魚油之精製：取秋刀魚油 (AV 3.07) 500g於1,000ml 燒杯中，加熱至 60°C，徐徐加入 25% NaOHsol. 以中和遊離脂肪酸，繼續保持溫度攪拌 30min，而後予以靜置使油份與水份分離，並將水份棄却，再用溫水反覆洗滌至鹼性消失爲度，次將魚油加熱至 70°C，加 5% 的酸性白土，提高溫度至 110°C，攪拌 30min 後予以吸引過濾之，所得之精製魚油中加其 5% 重量之活性礬土 (Activated alumina)，在3mm 真空度下以 230°C 加熱 30min，使原有之過氧化物破壞，然後在減壓狀態下放冷，繼以吸引過濾之，由此所得之精製魚油做爲試料。

2) 吸着供試魚油濾紙之調製

將濾紙 (7×20cm) 先浸漬於各種不同濃度的 Phytic acid sol 中，即取出予以陰乾，然後再予浸入上述精製魚油中；在第 2 次試驗中，部份魚油裡面並溶有 BHA，以便觀察 Phytic acid 與 BHA 是否有相乘效果。經浸漬後之濾紙用鉛線串聯起來 (互不相縱貼)，掛於室內有充份光線之窗戶邊，但避免直射日光之照射，以貯藏之。

3) 油燒防止效力之判定

採用外山、猿谷之方法④ 在貯藏期間中，每隔一定時日予以實施官能檢查及測定抽出油之性狀，以便將氧化防止劑之效果與對照品做一比較，所採用之方法如下：

A) 官能檢查：概就抽出油實施，按所見到之顏色以下列號碼表示之。

第 1 表 魚體及魚油變色之判定基準

No.	1	2	3	4	5	6
Color	normal (looks fresh or white)	faintly yellow	slightly yellow	distinctly yellow	somewhat reddish	reddish yellow

B) 油脂之抽出法：每一試驗區各取兩張紙料濾紙，置 Soxhlet 管中，以預先除去過氧化物的乙醚抽出 16hr，然後在水流幫浦減壓下除去乙醚，所得之油脂以供分析。

C) 油脂之性狀測定法：過氧化物價(Peroxide value 略寫 POV) 係按 LEA 之 "Cold method" 測定，以油脂 1kg 所含過氧化物態氧之毫克當量數 (meq/kg) 表示，氧化酸 (Oxidized acid 略寫 OA) 則依 FAHRION 之方法測定，所得數量以在油脂中之含量百分率表示，酸價 (Acid value 略寫 AV) 係依常法測定，以中和油脂 1g 所含遊離脂肪酸所需 KOH 之 mg 數表示之。

3. 鱈魚鹽乾品試驗，

1) 試料鹽乾品之調製：

本試驗以使用真鱈 (平均每尾重量約 180.0g) 做為原料，選擇新鮮而油脂含量多的鮮魚，先切除頭部，見第 1 圖(1)，然後予以背開取除內臟，經水洗，滴乾水份後即分別浸漬於含有氧化防止劑的 5% 或 7.5% 食鹽水中，浸漬 16hr 後取出，排列於竹簍上日乾，時時換面，至水份含量約剩為 30% 為度，即收置於室內，每隔一定時間予以抽油分析之。

1) 油燒防止效力之判定

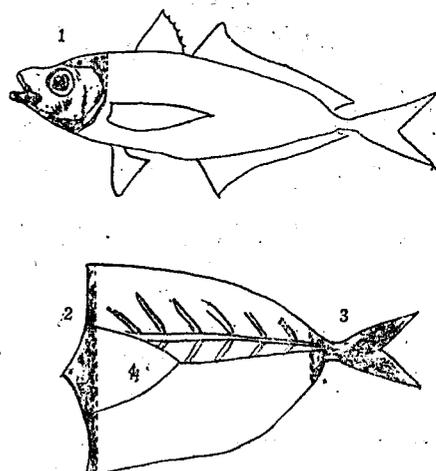
概依照濾紙吸着予備試驗項實施之。

A) 官能檢查：試驗品為觀察油脂變化最激烈之腹腔壁部份，見第 1 圖(4)，其所抽出之油脂等仍以第 1 表號碼表示之，至其臭氣則依第 2 表之號碼表示。

第 2 表 魚體臭變化之判定基準

NO.	1	2	3	4
Odor	normal	slightly rancid	rancid	strongly rancid

B) 油脂之抽出法：每一試驗區各取一個體，依第 1 圖(2)(3)所示，先直截魚體之靠頭部部份及尾鰭基部以下部份，而後用絞碎機絞碎，加同量之無水硫酸鈉細磨，裝入圓筒濾紙中仍用 Soxhlet 脂肪抽出器抽出 16hr，將所得之油脂予以分析之。



1. 鹽水漬前切除部份
2. 抽油前切除部份
3. 同, 上
4. 觀察色相部份

第 1 圖 供試鱈魚之處理說明

C) 油脂之性狀測定法：參照濾紙吸着予備試驗該項測定法實施之。

二、實驗結果及考察

1. 在濾紙吸着油脂上之效果

在實施鱈鹽乾品氧化防止效力試驗之前，先讓精製秋刀魚油被吸着於濾紙上，以實施予備模型實驗，因魚油與空氣之接觸面頗大，故魚油之氧化甚速，不關有否抗氧化物處理均為如此，惟可以窺出BHA處理區較佳，Phytic acid區之效果不明顯，而兩者併用區亦然，即Phytic acid之效果有待商榷。

第3表 Phytic acid 或與 BHA 併用對於魚油氧化防止之效果

試驗區	氧化防止劑		貯藏前				貯藏6小時				貯藏30小時			
	種類	濃度	POV	AV	OA	Color	POV	AV	OA	Color	POV	AV	OA	Color
1	Control	%	meq/kg	%			meq/kg	%			meq/kg	%		
			0.28	0.49	0.97	1	486.72	2.07	3.69	4	1,914.01	17.43	13.37	4
2	Phytic acid	0.5					600.52	2.40	4.30	4	1,947.17	18.67	11.69	4
3	◇	0.05					697.79	2.24	4.10	4	2,033.96	19.81	19.40	4
4	Control	BHA 0.01					63.75	1.33	0.89	4	1,667.35	9.38	5.78	4
5	Phytic acid	0.5 + ◇ 0.01					48.62	1.25	1.15	4	1,083.60	4.51	6.74	4
6	Phytic acid	0.05 + ◇ 0.01					50.21	1.42	1.19	4	1,629.25	8.97	11.82	4

第4表 Phytic acid 對於魚油氧化防止效果

試驗區	氧化防止劑		貯藏前				貯藏3天				貯藏4天			
	種類	濃度	POV	AV	OA	Color	POV	AV	OA	Color	POV	AV	OA	Color
7	Control	%	meq/kg	%			meq/kg	%			meq/kg	%		
			1.55	2.28	1.83	1	2,294.45	23.34	30.86	4	1,877.87	31.72	40.14	4
8	Phytic acid	0.5					2,212.02	13.20	22.79	4	1,986.91	33.92	58.76	4
9	◇	0.05					2,109.51	21.68	22.61	4	1,969.00	32.35	55.67	4
10	BHA	0.05					1,007.90	3.30	6.64	4	2,312.65	22.75	46.38	4

由預備實驗面看，因油着受氧化較迅速，各種氧化防止劑未能見有顯著之效果，但 BHA 以及 Phytic acid 與 BHA 併用區則顯然較未經任何處理者及單用 Phytic acid 者為優，因此而認為如果將此等氧化防止劑應用於水產物，或許可獲得良好的效果，故予繼續實施下列試驗。

2. 在鱈魚鹽乾品之效果

本項鹽乾品之製造以風味為主，非以貯藏性為目的，故水份含量較一般乾製品為高，在日本此項鹽乾品自出廠到消費者手裡僅約 5 天而已，雖然此段時間短暫，但其油質的進行則甚快，故以本品來試驗氧化防止劑的效果在短期內即可明瞭。

本試驗之目的仍以觀察 Phytic acid 之氧化防止效果，且與 BHA 效果作一比較，並檢討兩者併用之相乘效果。茲將所得結果列表如下：

第5表 Phytic acid 與 BHA 對於鱈鹽乾品之氧化防止效果

試驗區	氧化防止劑		鮮魚				貯藏1天				貯藏2天				貯藏5天						
	種類	濃度	POV	AV	OA	Color	POV	AV	OA	odor	Color	POV	AV	OA	odor	Color	POV	AV	OA	Color	body odor
11	Control	%	meq/kg	%			meq/kg	%			meq/kg	%			meq/kg	%					
			5.62	3.99	0.77		55.65	5.78	1.50	1 1 3	88.42	14.22	5.02	2 2 4	57.63	13.29	4.31	3 6 6			
12	BHA	0.01					—	—	—	1 1 3	8.91	5.98	2.29	1 1 3	10.56	23.29	6.51	1 3 4			
13	Phytic acid	0.1					41.98	4.52	1.95	1 1 3	79.03	10.43	5.48	2 3 5	76.06	18.16	4.12	4 6 6			
14	BHA Phytic acid	0.01 0.1					1.16	8.21	1.46	1 1 2	5.08	9.59	2.00	1 1 4	14.58	8.41	4.22	1 3 4			

上列之氧化防止劑，係按表列之濃度溶於 5% 食鹽水中，歷時 16hr，並予日乾 6.5hr 後即供第 1 次抽油測定，爾後則均放在室內。每次供試之樣品僅 1 尾，故難免因個體差而發生測定值之不準確及不連續性；惟大體上仍可獲知氧化防止劑之功效。就上表而言：測定值之差異較明顯者為 POV，此與外觀觀察記錄略為一致，即氧化防止效果以 BHA 區最佳，BHA 與 Phytic acid 區次之，Phytic acid 單獨區又次之。如果就官能檢查結果來說，Phytic acid 單獨區則更次於 Control 區。

在此次鱈鹽乾品的氧化防止試驗結果，Phytic acid 區並無良好成績，筆者假設其原因與濃度有關，乃繼續以數種濃度實施下列試驗，以求印證。

第 6 表 浸漬不同濃度之 Phytic acid 對於鱈鹽乾品之氧化防止效果

試驗區	氧化防止劑		鮮 魚					貯 藏 1 天					貯 藏 2 天					貯 藏 7 天						
	種類	濃度	POV	AV	OA	odor	Color obdy oil	POV	AV	OA	odor	Color body oil	POV	AV	OA	odor	Color body oil	POV	AV	OA	odor	Color body oil		
15	Control	% meq/kg	0.94	8.12	1.31		23.55	71.49	2.18	1	1	3	77.50	27.69	2.43	2	2	5	80.58	52.93	2.59	4	6	5
16	Phytic acid	0.01					40.75	9.71	2.70	1	1	3	15.53	36.59	3.60	2	2	5	67.05	38.39	1.95	3	6	5
17	∕	0.05					24.21	26.84	3.47	1	1	4	60.13	24.91	3.33	2	3	5	95.34	47.35	3.01	3	6	5
18	∕	0.10					19.15	29.87	2.59	1	1	3	70.26	30.47	4.22	2	3	5	97.35	24.07	1.96	3	7	6

本試驗之鹽漬所用食鹽水濃度為 7.5%，其中再溶有 Phytic acid，使濃度各成爲 0.01、0.05、0.10% 等，鱈魚經背開後仍與前次相同投入浸漬 16hr，取出後日乾(陰天) 15hr，以供試驗。Phytic acid 各區的氧化酸(OA)值均較區 Control 爲大，此和上述試驗之結果略同，得知 Phytic acid 對於油脂中氧化酸之生成並無防止效力，就官能檢查及 POV、AV 測定值而言，Phytic acid 區亦無效力，但略知 Phytic acid 之濃度低者較高濃度者爲佳，即 0.01% 者優於 0.05 及 0.10% 者。惟尚需多次反覆試驗方能斷定。

在預備實驗裡獲知 Phytic acid 與 BHA 之併用區對於魚油過氧化物之生成，較各該學用區有較佳結果之跡象。爲追跡及確認其效果起見，將 BHA 0.01% 溶液與 Phytic acid 0.01% 及 0.05% 溶液分別混合併用。所有處理概準照上記試驗實施，所得結果如下：

第 7 表 Phytic acid 與 BHA 之併用對於鱈鹽乾品之氧化防止效果

試驗區	氧化防止劑		鮮 魚			貯 藏 2 天							
	種類	濃 度	POV	AV	OA	POV	AV	OA	odor	Color body oil			
19	Control	%	meq/kg	0.68	2.68	0.57	meq/kg	52.24	8.18	2.87	1	2	4
20	BHA	0.01					13.64	7.90	0.98	1	1	3	
21	BHA	0.01					12.17	8.40	1.27	1	1	3	
22	Phytic acid	0.01					12.45	7.38	2.44	1	1	3	
	BHA	0.01											
	Phytic acid	0.05											

此次試驗品僅貯藏 2 天，由上表知氧化防止劑使用區均較 Control 區爲佳，但併用 Phytic acid 之 BHA 區並未較 BHA 單用區爲佳，足可證此次試驗之氧化防止效果純爲 BHA 之添加所致，就氧化酸之生成而言，Phytic acid 似有加速其作用，故 Phytic acid 在魚類乾製品並無抗氧化效力之可言。

三、結 論

防止水產物油燒的氧化防止劑以 BHA，BHT 為最佳而普遍，筆者在本試驗中試用 Phytic acid 於鱈魚鹽乾品中，以與 BHA 效果做一比較，並檢討其適用性，茲將試驗結果摘要如下：

1. 在本試驗裡仍然確認 BHA 為一效果優良的水產物氧化防止劑，並認為在最近的將來效果可超越 BHA 的氧化防止劑之出現與實用化仍有極大困難。
2. Phytic acid 與 BHA 併用區之氧化防止效果和 BHA 單用區相同或稍佳，但其氧化酸之生成則較 BHA 單用區為速，故 Phytic acid 與 BHA 之併用在實用上並無多大意義。
3. Phytic acid 對於鱈鹽乾品在本試驗所用之各種濃度下，並未確認其效果，甚至使外觀益使低劣，由此可推想對於其他水產物當亦無氧化防止效力。

四、謝 辭

本試驗進行時，承蒙東京水產大學製造學科水產工業化學講座講師外山健三博士指導，主任教授猿谷九萬先生助言，並蒙東洋高壓工業（株）、日揮ユニバサル（株）供給試料方能完成，敬表深厚謝意。

五、引用文獻

1. 外山健三：Japan Food Science, 5 (7) 33—37 (1966)
2. 木村午朗：新しい食品加工資料とその利用 4月號 67—88 (1966)
3. 東洋高壓工業（株）化學品市場開發室：Phytic acid 說明書。
4. 外山健三・猿谷九萬：日本水產學會誌31 (4) 286—292 (1965)