

14 食品の変敗評価ならびに変敗防止に関する研究 (第3報)

変敗魚肉中のカルボニル化合物の比色定量法 (I)

14 Studies on the evaluation and prevention of rancidity of foods (Part III)

Colorimetric determination of carbonyl compounds in rancid fish meat (I)

北海道立衛生研究所 (所長 中村 豊)
技師 秋山 尚子

I 緒 言

食用油脂ならびに脂肪含有食品の酸化変敗に関係した臭味は主にカルボニル化合物によることが認められ、酸化変敗した食品から多くのアルデヒド、ケトンが分離確認されている。そして多くの研究者がカルボニル試験を食用油脂および脂肪含有食品の酸敗度の定量的試験方法の一つとして研究を試み、種々の食品中のカルボニル化合物の定量方法の検討、検出カルボニル化合物の分類あるいは確認、およびその消長について研究をおこなっている^{1) 2) 3) 4) 5) 6) 7) 8) 9) 10) 11)} etc. これらの研究は、外国では食用油脂および獣肉類に、わが国では主として食用油脂関係においておこなわれ、魚肉に関する研究は比較的少い。海産国のわが国では、魚肉がそのまま、あるいは加工食品として蛋白質、脂肪の重要な栄養源となつていることから、魚肉の風味の低下ということは食品衛生研究上の大きな課題であると思われる。

また食用油脂ならびに脂肪含有食品では変敗によつて生じる風味の低下という問題ばかりでなしに、それによつて生じる毒性、および保存性の減少ということからも、変敗現象は食品衛生上防止しなければならない問題となつてくる。特に魚肉類の加工食品はその保存性ということから大きな需要を生み出しているのであるから、それらの酸化変敗の防止という問題はわが国ではもう少し追求されなければならないと考えられる。

筆者は日本特有の海産食品の酸化変敗現象および変敗防止についての検討を続けているが、加熱した魚肉および水産加工食品が貯蔵中に風味低下の現象を起すことから、魚肉類の貯蔵中の変敗過程の分解生成物の一つであるカルボニル化合物についての検討は、それらの変敗現象の研究上に重要な因子となると思われる。そこで筆者はまず実験の基礎として、貯蔵変敗した魚肉中のカルボニル化合物の定量法について検討し、従来のカルボニル試験を変敗した魚肉に応用を試みた。

ここで実際に求められている試験法は食品衛生研究上の検討の一手段として多試料の貯蔵試験をおこなうための実験方法であるから、先ず操作が簡単で、実験が迅速である

ことが望まれる。また現在の段階では、検出されたカルボニル化合物の一つ一つの物質名の確認よりは貯蔵中に発生あるいは減少したカルボニル化合物の分類およびその量の測定を主目的とする。これらの意味から、定量法としては、2,4-ジニトロフェニールヒドラジン試薬を用いる試験で、クロマトによる分離操作を省いた比色法を採用した。

モノカルボニルの2,4-ジニトロフェニールヒドラジン(以下 Carbonyl-2,4-DNPH と略す)がアルコール性アルカリと反応し、赤褐色の特異な色調を呈するということが知られている。したがつて2,4-DNPHによる方法には、過剰の試薬から Carbonyl-2,4-DNPH を中性溶媒で抽出し、そのまま比色する場合^{6) 13)}と、Carbonyl-2,4-DNPH をアルカリ溶液で赤褐色に発色させて比色する場合^{1) 2) 3) 4) 7) 12) 13)} etc がある。アルカリによる Carbonyl-2,4-DNPH の発色度が中性溶媒中のその発色度よりも著しく強いため、一般にアルカリ発色の方がおこなわれているが、この方法は発色後の溶液が不安定で褪色が速いため、一定時間に比色定量をおこなわなければならないという不便を伴う。

筆者は中性溶媒中の比色は Lohman¹²⁾の方法に従つてヘキサンのより Carbonyl-2,4-DNPH を抽出して、ヘキサン溶液中でおこなつた。この方法は抽出にかなりの時間と溶媒を必要とするが、比色溶液が長時間安定なため、測定時間による定量誤差が少く、全体として非常に正確度がある方法といえるが、今なお検討中である。

ここでは Henick¹¹⁾および熊沢⁹⁾の方法にはほぼ準拠した Carbonyl-2,4-DNPH のアルコール-アルカリ発色法により、変敗した魚肉中の飽和、不飽和カルボニル化合物の定量法について検討した。その結果を報告する。

II 試薬、装置および操作法

1 試 薬

- 1) 4.3%トリクロール酢酸-ベンゼン溶液: 特級トリクロール酢酸 4.3g を特級ベンゼンに溶かして 100cc とする。
- 2) 0.05% 2,4-ジニトロフェニールヒドラジン-ベンゼン溶液: 特級 2,4-ジニトロフェニールヒドラジン 0.05g を特級ベンゼンに溶かして 100cc とする。
- 3) 4% 苛性カリ-アルコール溶液: 特級苛性カリ 4g を

特級エチルアルコールに溶かして 100cc とし、3G-4 ガラスフィルターで吸引濾過して澄明な溶液とする。使用の都度調製する。

4) 飽和カルボニル標準試液：プロピオンアルデヒドを特級ベンゼンに溶かして製す。使用の都度調製する。

5) 不飽和カルボニル標準試液：クロトンアルデヒドを特級ベンゼンに溶かして製す。使用の都度調整する。

2 装 置

比色には島津製作所製 QB-50 型の光電分光光度計およびガラス製厚さ 1cm の吸収セルをもちいた。

3 操 作 法

1) Henick ら¹⁾ および熊沢²⁾ の基本操作法

試料の一定量をベンゼンに溶かし、その 5cc, 4.3% トリクロール酢酸-ベンゼン溶液 3cc および 0.05% 2,4-ジニトロフェールヒドラジン-ベンゼン溶液 5cc を内容 50cc の三角フラスコに取り、栓をして密閉し、60°C の水浴上に 30 min 加温し、放冷後 4% 苛性カリ-アルコール溶液 10cc を加えて発色させ、正確に 10min 後に分光光度計で空実験試料を対照として極大吸収波長およびその吸光度を求める。

2) 魚肉中のカルボニル化合物の定量操作法

1) の操作法を基本として実験したⅢ項の結果および諸検討から魚肉中のカルボニル化合物定量の全操作を次のごとく確立した。

50cc の三角フラスコに特級ベンゼン 5cc, 4.3% トリクロール酢酸-ベンゼン溶液 3cc, 0.05% ジニトロフェールヒドラジン-ベンゼン溶液 5cc を取り、コルク栓をしてこの総重量を秤量する。次に 0.05~0.2g (試料中のカルボニル含有量により適当に増減する) のあらかじめすり潰しておいた可検魚肉をこの中に入れ、すばやく栓をして再びこの総重量を秤量し、重量の差を試料の重量とする。次に三角フラスコを振り魚肉がほぐれる場合はそのまま、ほぐれない場合はガラス棒ですばやく中の魚肉をほぐす。これを密閉して水浴上に内部温度 60°C で 30min 加温し、放冷後 4% 苛性カリアルコール溶液 10cc を加えて発色させ、液層の部分を吸い上げてキューベットに移し、極大吸収波長を求め、発色後正確に 10min 経過した時、極大吸収波長における吸光度を測定する。

Ⅲ 結果および検討

1 標準試薬および試料の吸収スペクトル

本研究の目的は魚肉中に含まれる飽和、不飽和カルボニルのおおの総量の測定であるが、検出されたカルボニルを数値で表現するために、はじめに標準試薬で検量に必要な数値を求めた。

Lappin ら¹²⁾ は飽和モノアルデヒド、モノケトンおよびジケトン計 18 種の Carbonyl-2,4-DNPH の極大吸収波長および吸光度を測定して、これらの Carbonyl-2,4-DNPH が 480m μ 付近にほぼ一致した極大吸収部を示し、また

molar absorbcency index は一つのカルボニルグループにつき 27,000 で、上記 18 種のカルボニルにおいてほぼ一致した数値を出している。また熊沢²⁾ はヘキサナルとプロピオンアルデヒドの 2,4-DNPH の極大吸収波長は 430m μ に一致し、同モル濃度で吸光度には僅かな相異を認めるに過ぎなかつたと報告している。

したがってここでは、飽和カルボニルおよび不飽和カルボニルの 2,4-DNPH がおのおの間で同一のモル濃度では、一つのカルボニルグループにつき同一の極大吸収波長と吸光度を示すという前提の下に、飽和カルボニルを代表する試薬としてプロピオンアルデヒドを、不飽和カルボニルを代表する試薬としてクロトンアルデヒドを用いた。

そして検出されたカルボニルは飽和カルボニルはプロピオンアルデヒドとして、不飽和カルボニルはクロトンアルデヒドとして数値を算出した。

以下ではプロピオンアルデヒドを飽和カルボニルとして、クロトンアルデヒドを不飽和カルボニルとして表現する。

実験試料としての魚肉には鮪の雑肉の加熱貯蔵物を用いた。

標準試薬および貯蔵鮪肉の上記の方法に従って発色させた溶液の吸収スペクトルを Figure 1 に示す。

Figure 1 Absorption spectra of carbonyl-2,4-DNPH.

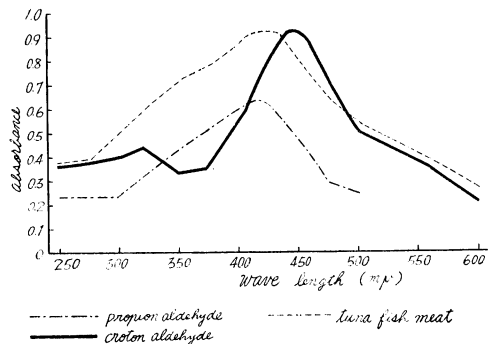


Figure 1 より知られるように、プロピオンアルデヒドでは 417~418m μ に、クロトンアルデヒドでは 447~448m μ に極大吸収を示す。鮪肉の極大吸収部は試料によりやや変化があるが、Figure 1 に示したものは 422m μ に極大吸収を示し、その吸収状態はプロピオンアルデヒドの吸収状態と類似している。

なお、Henick ら¹⁾ はプロピオンアルデヒドでは 432m μ に、クロトンアルデヒドでは 458m μ に、熊沢²⁾ はプロピオンアルデヒドでは 430m μ に、クロトンアルデヒドでは 460m μ に、Louis ら¹³⁾ はプロピオンアルデヒドでは 438m μ に、クロトンアルデヒドでは 452m μ におおの極大吸収を示したと報告していて、筆者の実験結果はいずれもこれらの結果より波長数の小部分に極大吸収を示している。

2 アルカリによる発色後の測定液の褪色について

本実験の操作は全体として簡単であり、かつ正確度も比較的優れているが、ただ一つ難点とされていることは Carbonyl-2,4-DNPH がアルコール性アルカリ溶液によって赤褐色に発色された後、この溶液が非常に不安定で時間と共に褪色することである。

標準試薬および試料についてIIの3項の操作法に従って実験処理した溶液のアルカリ発色後の時間経過による吸光度の変化を測定した。その結果を Figure 2 に示す。

Figure 2 Decrease of absorbance of carbonyl 2,4-DNPH with time in alkali solution.

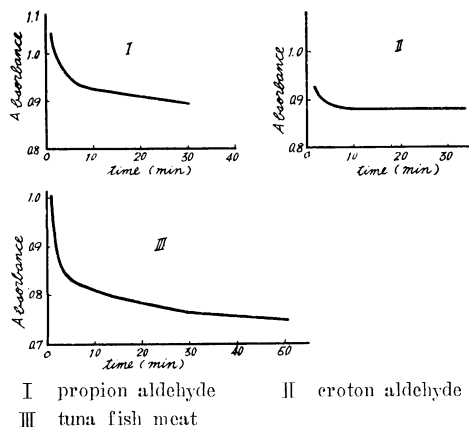


Figure 2 の結果より知られることは、標準試薬、試料とも、発色直後は褪色が著しく、時間が経つにしたがつて褪色の度合いは緩慢になる傾向がある。プロピオンアルデヒドは発色後 5min 間の褪色度が著しく、7~8min の間に一応落ち着き、8min を過ぎてからはやや一定の褪色度でその吸光度が下つて行く。クロトンアルデヒドでは、褪色度はプロピオンアルデヒドの時示したほどは著しくなく、発色後 5~6min の間に一応落ち着き、10min 後からは 30 min 途同じ吸光度を示した。鮪肉試料の場合はプロピオンアルデヒドと同じような結果を示した。

これらの結果を考え合わせて、測定は発色後 10min が適当と思われるが、発色後の測定時間を決めたら、それは全試験を通して正確に守ることが望ましい。

3 ブランクテストについての検討

Henick ら¹⁾ および熊沢²⁾ の報告によれば、試験に使用するベンゼンとエチルアルコールは、カルボニルおよび水分を完全に除くために精製、再蒸溜することが必要であると示されているが、これは市販特級試薬を注意して使用した場合はブランクテストの溶液は、水を対照として 417.5m μ および 447.5m μ で測定したところ、その吸光度は常に 0.35 以下であり、精製、再蒸溜の必要は認められなかった。

また同氏らの研究によれば、比色の際は空実験の調製溶液を対照として測定しているが、筆者の検討によれば、極大吸収を求める場合および比色をおこなう場合共、水を対照として測定する方がよい結果が出た。ただし、実験条件は

常に同一になるように心掛けなければならない。

4 標準試薬の検量線の作成

標準試薬の量を種々変えて、両試薬のおおのの極大吸収部における検量線を作成した。その結果を Figure 3 に示す。

Figure 3 Calibration curves of propion aldehyde(A)-, crotonaldehyde(B)- 2,4-DNPH in alkali solution

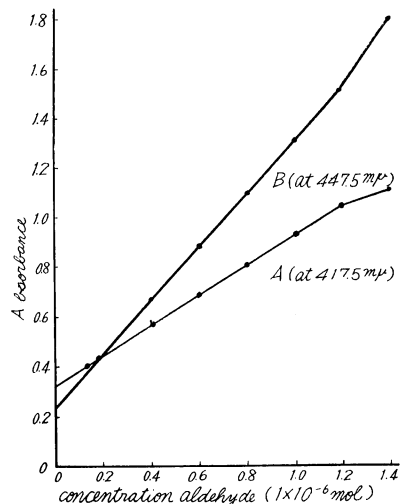


Figure 3 より、この試験は $0 \sim 1.2 \times 10^{-6}$ mol の範囲で Beer の法則に従うことが知られる。

5 飽和、不飽和カルボニル混合物の極大吸収波長

両試薬の種々な配合比の混合物を作り、これらの極大吸収付近の吸収スペクトルを測定した。その結果を Figure 4 に示す。Figure 4 における極大吸収波長と両カルボニルの

Figure 4 Absorption spectra of 2,4-DNPH of various mixtures of propion and croton aldehyde.

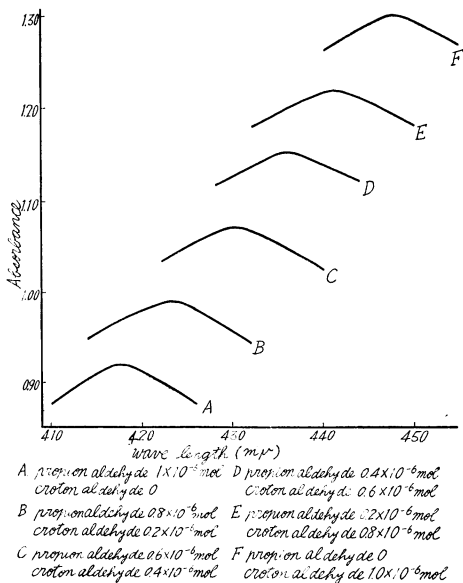
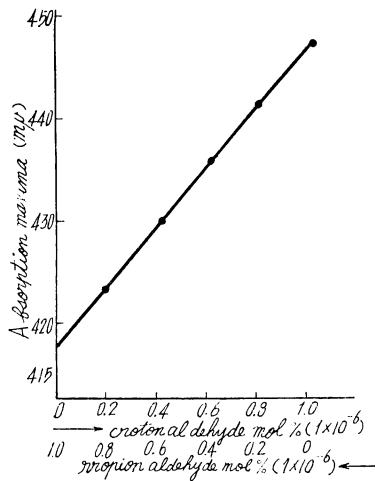


Figure 5 Relation between absorption maxima and content of saturated, unsaturated carbonyls.

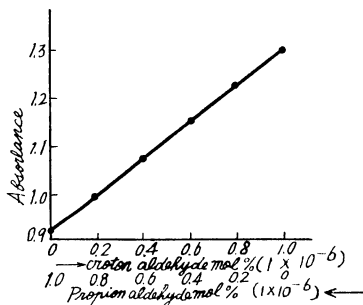


混合比の関係を示せば Figure 5 を得る。Figure 5 より、飽和、不飽和カルボニルの混合比と極大吸収波長数の関係は直線関係を示し、両混合物の極大吸収波長は常に 417.5 m μ と 447.5 m μ の間にあり、それは不飽和カルボニルの混合比が多くなるにしたがつて 417.5 m μ より 447.5 m μ に移行することを認めた。

6 標準試薬による飽和、不飽和カルボニルの混合比と吸光度の関係

Figure 4 における飽和、不飽和カルボニルの混合物の各極大吸収部における吸光度と混合比の関係を示せば Figure 6 を得る。Figure 6 より飽和、不飽和カルボニルの混合比

Figure 6 Relation between absorbance and content of saturated, unsaturated carbonyls.

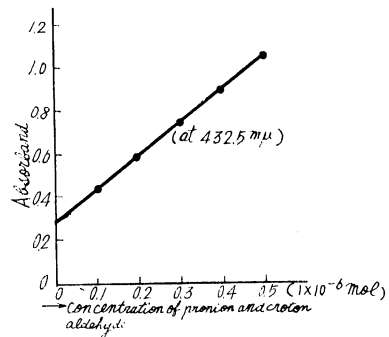


と吸光度は直線関係を示すことがわかる。すなわち飽和、不飽和カルボニルの混合物は常に同 mol 数の単一のカルボニルの時示した吸光度の間にあり、不飽和カルボニルの混合比が多くなるにしたがつて吸光度は増大して行く。

7 標準試薬による飽和、不飽和カルボニルの混合物の検量線の作成

飽和、不飽和カルボニルの混合比を一定にしてその量を変えて極大吸収部における検量線を求めた。プロピオンアルデヒドとクロトンアルデヒドを等モルずつ混合し、各々

Figure 7 Calibration curve of 2,4-DNPH of propion and crotonaldehyde mixture



の濃度が 0 から 0.5×10^{-6} モル迄の試料の吸光度を Figure 5 より求めた極大吸収部 432.5 m μ において測定した。その結果を Figure 7 に示す。Figure 7 より飽和、不飽和カルボニルの混合物はその極大吸収部において Beer の法則に従い、各濃度における吸光度は、プロピオン、クロトンアルデヒドの各々が同モル数で単一の時示した吸光度のちよと中間にある。

この結果より、両カルボニルの混合比が種々異なる場合も、Figure 3, Figure 5, Figure 6 の数値を基にして理論的に検量線を作成できる。

III の 4. より 7. 迄の結果から、飽和、不飽和カルボニル混合物中のおおのの含有率は発色溶液の極大吸収波長を測定することにより求められ、飽和、不飽和カルボニルの総量および各量は吸光度を測定することによつて知ることができる。したがつてこの方法により、飽和、不飽和カルボニル量を同時に簡単に定量することができる。

なお、Figure 3 より Figure 7 までの実験は、同一試薬で 60°C 加温迄の操作を同時におこなつた。加温後は放冷後 3 試料ずつ測定に移した。

8 変敗魚肉中のカルボニル化合物測定への応用

本研究にもちいた試料は魚肉ハム、ソーセージ類の一原料である鮭の雑肉である。新鮮な鮭から刺身として切り取つた残りのうちの肉の部分をもちいた。この部分は市場から購入したものであり、それ迄の試料の経過は不明である。これを 1~2cm の大きさに切り、シヤール中に密閉して水浴上で 85°C で 15min 加熱した。これを冷蔵庫中に放置して試験の部取り出してもちいたが、多くの場合変敗臭が感じられた。

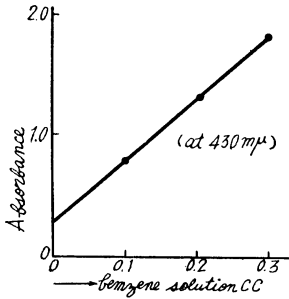
(1) Heniek ら¹⁾の方法の鮭肉への応用

Heniek ら¹⁾の方法によれば、固体食品は粉碎して一定量をベンゼンに溶かして遠心分離した澄明な液を分析操作に移している。この方法を鮭肉に応用した。

上記のとおり調製して貯蔵した鮭肉を乳鉢中ですりつぶし、この 0.5g を特級ベンゼン 10cc を加えてよく振り、3000r.p.m で 15min 遠心分離した上澄液（これを検液とす

る)の 1cc, 2cc, 3cc をとつて II の 3 の 1) の基本方法に従つて試験した。極大吸収波長は 430m μ であつた。検液の量と吸光度の関係を Figure 8 に示す。Figure 8 より、この

Figure 8 Relation between absorbance and volume of benzene extract solution.



方法では鮪肉の試料中のカルボニル化合物が Beer の法則に従つて出てくることがわかる。

(2) 迅速試験法の検討

上記結果より Henick¹⁾ らの方法の応用は正確さにおいて優れた方法といえる。しかし実際に食品衛生研究の手段としては多試料を迅速に試験する方法が必要である。したがつてこの要求に適する方法を確立すべく、遠心分離操作を省いた迅速で試験可能な方法を検討した。

一般に酸敗度の試験をおこなうに当たり、最も注意しなければならないことは可検試料が実験操作中に酸化されてはならないということである。したがつて実験器具あるいは容器に微量の重金属類を附着させておいてはならないことは勿論であるが、このほかに実験過程中に試料を直接空気に当てること、および酸化の大きな原因となる日光を試料に当てることは最小限にしなければならない。そのため以下の実験では試料の空気および日光からの遮断ということを念頭に置いて検討した。

まず、加熱鮪肉を乳鉢中で手早く搗り潰し、同時に試料

を均一して褐色瓶中に密閉する。試料秤量の際の空気酸化をなるべく少くするために、三角フラスコ中に各試薬をセットしてあらかじめ重量を測定しておき、ここに素早く試料を入れて再び重量を測り、その差を試料の重量とした。試料がわりに水分が少く、かつ粘着性のないもの※)であれば、乳鉢中で搗り潰した試料はベンゼン溶液中で振られると直径平均 0.15cm 程度の粒となり、溶液中に一樣に分散する。したがつて密閉して以下の操作を続けて行くことができる。しかし、水分の多い、または粘着性のある試料であると、乳鉢中で搗り潰した試料はベンゼン溶液中で一つの塊となつていて振つても容易にほぐれない。そこで試料秤量後ガラス棒で注意して素早く内容物をほごさなければならぬ。しかし、このような方法を施してもなかなか一様の大きさにはならず、1~5mm 迄の大きさにすることが出来る程度であつた。これ以後は Henick¹⁾ および熊沢²⁾ の方法に準拠して試験をおこなうが、注意すべきことは、60°C、30min 加熱したベンゼン溶液は急冷すると脂肪分が白色に析出して来て比色定量が不可能となるから、必ず室温で自然冷却しなければならない。また、最後の発色溶液には試料粒が懸濁しているから、これが入らないように発色液を静置させてから液の上澄部を注意してキューベットに移さなければならない。このようにすれば測定液には混濁がなく、比色が可能であつた。

(3) 試験の再現性

II の 3 の (2) に確立した方法の再現性の試験をおこなつた。Table I にその結果を示す。

試料 I は水分、粘着性共少い、やや乾燥した感じの試料、

※) 試料により水分の多いものと少いもの、あるいは粘着性があるものとないものがあり、また一つの魚からとつた肉でも採取した場所によりこれらに違いがあつた。また高温 (27°C 位) に長時間貯蔵した試料は乾燥し、水分、粘着性とも失なわれた。

Table I Replicate analyses of tuna fish meat.

Sample	Weight of Sample(g)	Absorption maxima(m μ)	Absorbance	Total carbonyls 10 ⁻⁶ mol/g	Saturated carbonyl 10 ⁻⁶ mol/g	Unsaturated carbonyl 10 ⁻⁶ mol/g	
I	1	0.0958	425	0.954	9.58	75.0	25.0
	2	0.0904	425	0.908	9.49	75.0	25.0
	3	0.0977	425	0.963	9.54	75.0	25.0
	4	0.1001	425	0.980	9.47	75.0	25.0
	5	0.1014	425	0.992	9.54	75.0	25.0
	6	0.1061	425	1.025	9.57	75.0	25.0
	7	0.1018	425	0.992	9.46	75.0	25.0
	8	0.0963	425	0.960	9.63	75.0	25.0
				(9.535 \pm 0.039) \times 10 ⁻⁶ mol/g			
II	1	0.1647	422	1.11	7.30	85.3	14.7
	2	0.1186	422	0.888	7.30	85.3	14.7
	3	0.1249	422	0.901	7.12	85.3	14.7
	4	0.1574	422	1.12	7.69	85.3	14.7
	5	0.1251	422	0.935	7.52	85.3	14.7
	6	0.1088	422	0.861	7.62	85.3	14.7
				(7.425 \pm 0.163) \times 10 ⁻⁶ mol/g			

試料Ⅱは水分、粘着性とも多い試料である。したがって試料Ⅱは先に示したようにベンゼン溶液中で機械的に一度ほごしてから以下の実験操作に移した。

Table I に見られるように、試料Ⅰ、試料Ⅱともに同試料では極大吸収波長は一定している。またこの試験の95%信頼度の範囲で総カルボニル量は、試料Ⅰでは $(9.535 \pm 0.039) \times 10^{-6}$ モル/g、試料Ⅱでは $(7.425 \pm 0.163) \times 10^{-6}$ モル/g であり、試料Ⅱについての試験の感度は試料Ⅰの

場合よりもやや落ちる。しかし、食品中のカルボニルの発生比はかなり大きいので、実際の食品衛生研究の際のカルボニル量の消長の判定にはこの程度の感度で差し支えないと思われる。

(4) 変敗鯖肉からの飽和、不飽和カルボニルの検出率

この試料中のカルボニル総量に対する割合を求めるために、試料にあらかじめカルボニル試薬を加えて実験をおこなった。その結果 Table II を得た。

Table II Recovery of saturated, unsaturated carbonyls from tuna fish meat.

Sample number	Weight of tuna fish meat (g)	Added carbonyls 10^{-6} mol		Calculated carbonyls 10^{-6} mol		Found carbonyls 10^{-6} mol		Error (%)	
		Sat. carbonyl (propion aldehyde)	Unsat. carbonyl (croton aldehyde)	Saturated carbonyl	Unsaturated carbonyl	Saturated carbonyl	Unsaturated carbonyl	Saturated carbonyl	Unsaturated carbonyl
1	0.0630	0	0	-	-	0.455	0.160	-	-
2	0.0625	0	0	-	-	0.452	0.160	-	-
3	0.0708	0	0	-	-	0.508	0.178	-	-
4	0.1488	0	0	-	-	1.00	0.372	-	-
5	0.0626	0.5	0	0.949	0.158	0.947	0.157	0	0
6	0.0658	0.4	0.1	0.872	0.266	0.846	0.258	- 3	- 3
7	0.0635	0.3	0.2	0.755	0.360	0.763	0.364	+ 1	+ 1
8	0.0632	0.2	0.3	0.653	0.459	0.666	0.468	+ 2	+ 2
9	0.0737	0.1	0.4	0.628	0.586	0.564	0.545	- 7	- 7
10	0.0727	0	0.5	0.521	0.683	0.490	0.642	- 6	- 6

ただし Table II におけるカルボニルの計算量とは、試料番号1, 2, 3, 4の実験結果より、試料中のカルボニルの含有量の平均値を求め、これより5以下のカルボニル量の理論値を計算で出したものである。

Table II の結果からは、試料数が少ないので絶対的な確認はできないが、カルボニル量が多くなると、特に 1.2×10^{-6} mol を越える場合は誤差がかなり大きく出ている。検量線の上からも、試験はカルボニル量 1.2×10^{-6} モル以下でおこなうことが望ましい。Table II より、カルボニル量がこれ以下の場合、試験誤差は3%を越えず、この範囲では魚肉の食品衛生試験に充分使用できる。

IV 結 論

貯蔵中の魚肉の変敗、臭気の発生などには、その期間中に発生するカルボニル化合物が重要な因子となるので、ここではカルボニル化合物の定量法を検討した。

定量法は Henick らおよび熊沢の方法にはほぼ従い、カルボニル類を酸性液層中で2,4-ジニトロフェニールヒドラジンと反応させ、これにアルコール性アルカリ溶液を加えて発色させてから10min後に比色定量する。

この方法についてなお検討し、貯蔵魚肉中の飽和、不飽和カルボニル化合物の総量の同時測定に応用した。

極大吸収部は飽和カルボニルでは $417.5m\mu$ に、不飽和カルボニルでは $447.5m\mu$ に示され、各極大吸収部におけ

る吸光度は同モル濃度では不飽和カルボニルの方が常に高い値を示す。両カルボニル化合物はおおの極大吸収部において $0 \sim 1.2 \times 10^{-6}$ モル濃度の範囲でベールの法則に従う。両カルボニルのモル混合比の異なる試料の極大吸収部はいずれも $417.5m\mu$ と $447.5m\mu$ の間に示され、それは不飽和カルボニルのモル混合比の増加にしたがつて $417.5m\mu$ より $447.5m\mu$ の方に移行する。またこれら混合試料の吸光度は不飽和カルボニルのモル混合比の増加にしたがつて高い値を示す。混合試料はその極大吸収部においてBeerの法則に従う。

これらの結果より、極大吸収波長および吸光度を測定して飽和、不飽和カルボニルの各量を同時定量することができた。

そこで本試験を加熱、貯蔵した鯖肉のカルボニル試験に応用し、迅速方法の確立について検討した。

鯖肉の同試料では常に同じ極大吸収波長、すなわち飽和、不飽和カルボニルの同じ混合比を示す。カルボニルの定量では比較的水分の少ない、かつ粘着性のない試料では優れた再現性を示す。水分の多い、あるいは粘着性のある試料では前者と較べると多少感度が劣るが、魚肉中のカルボニル量の消長試験には充分使用できる。

なお、カルボニルの総量が 1.2×10^{-6} モルを越える場合は定量にかなりの誤差が生じるから、試験はカルボニル量が 1.2×10^{-6} モル以下の量でおこなうことが望ましい。

文 献

- 1) A. S. Henick, M. F. Benca, and J. H. Mitchell : J. Am. Oil Chemists Soc., 31, 88 (1954)
- 2) 熊沢 : 名古屋市衛生研究所報, 5, 53 (1958)
- 3) Neumer, J. F., and Dugan, L. R. : Food Technol., 7, 191 (1953)
- 4) Chang, S. S., and Kummerow, F. A. : J. Am. Oil Chemists Soc., 32, 341 (1955)
- 5) Phippen, E. L., Nonaka, M., Jones, F. F., and Stitt, F. : Food Research, 23, 103 (1958)
- 6) F. H. Lohman : Anal. Chem. 30, 972 (1958)
- 7) Pool, M. F., and Klose, A. A. : J. Am. Oil Chemists Soc., 28, 215 (1951)
- 8) 熊沢 : 油化学, 7, 99 (1958)
- 9) A. M. Caddis, Rex Ellis, and George T. Currie : Food Research, 24, 283 (1959)
- 10) A. M. Gaddis and Rex Ellis : Food Research, 24, 392 (1959)
- 11) A. M. Gaddis, Rex Ellis, and George T. Currie : Food Research, 25, 495 (1960)
- 12) Lappin, G. R., and Clark, L. C. : Anal. Chem., 23, 541 (1951)
- 13) Louis A. Tones, Joseph C. Holmes, and Robert B. Seligman : Anal. Chem. 28, 191 (1956)