

煮干しイワシの油焼け防止-I

スプレー法の開発

田辺 伸・堀口辰司

はじめに

煮干しイワシの酸化防止剤として使用されてきたBHA(Butyl-hydroxy anisol)は、煮干し製造工程中の煮熟水に、おおむね0.02%以下の濃度で添加して用いられるが、この油焼け防止効果は大きく、^{1,2,3)}しかもコストが低廉である。

しかしBHAは、発癌性の疑いがあるとして、1982年5月10日付けの厚生省通達で、使用自粛の措置がとられた。

このため、BHAを使用してきた油脂関連業界等は、これに即応、一斉に代替酸化防止剤に転換したと言われている。

しかし煮干し業界では、酸化防止効果及び薬剤コストの両面でBHAにかわり得る酸化防止剤がなく、混乱を招いている。

煮干しイワシは本県水産加工品の中でも重要な位置にあり、その生産数量は年間2000~3000トン、加工経営体数はおおよそ130を数え、この対策は大きな問題となっている。

そこで緊急課題として、BHAに替わる煮干しイワシの酸化防止を検討することとした。

最初に、従来から行われてきた酸化防止剤を煮熟水中に添加する方法(以下煮熟法と言う)で試験を行った。しかしこの方法では、油焼け防止効果が低く、しかも費用の試算で、酸化防止剤のコストがかなり高くなると予想され⁴⁾、他県の試験結果と変わるところがなかった^{5,6,7)}。

このため次に、製造コストを低く抑え、油焼け防止効果を高める目的で、乾燥初期の煮干しに酸化防止剤を噴霧付着させる方法(以下スプレー法と言う)を新たに試みた。

以下スプレー法について、その効果と実用性を調べるため、酸化防止剤の選定、スプレー時期の選定及び現場でのスプレー法の適用性の3項目について試験を

行ったので、ここに結果を報告する。

なお報告に先き立ち、本試験に御協力いただいた渡辺酉蔵氏、四之宮衛氏、ならびに九十九里町、大網白里町、白子町及び大原町の水産加工業協同組合の方々に感謝の意を表する。

1. スプレー用酸化防止剤の選定試験

この試験では、代表的な酸化防止剤を配合した市販の製剤を用い、その酸化防止効果の比較を行った。

方 法

原料はカタクチイワシ(平均体長6.0cm・平均体重2.0g)をあらかじめ薄くパンに広げて凍結保蔵し、試験直前に氷水中で解凍して用いた。

製造方法は、80℃に保った5%食塩水中で7分間煮熟、その後乾燥は、初めの7時間を30~40℃で温風乾燥し、それ以降は2時間おきに30~40℃及び室温の間欠乾燥を繰り返した。

そして表-1に示す4種類の市販酸化防止剤製剤及びPH調整剤を組み合わせ、表-2に示す合計10区分を設定し、温風乾燥中水分量が約50%になった時に、酸化防止剤を噴霧した。噴霧は、一旦魚体を並べ、家庭用霧吹器を用いて表面がぬれる程度に行い、その後魚体を裏返して再び行った。偶数番号の試験区分は、油焼け原因物質の一つと考えられている揮発性窒素及びこれを生成する細菌の繁殖を防止することを期待して、噴霧液を酸性(PH4付近)にしたものである。

乾燥終了時の水分量は約15%で粗脂肪量は6.8%であった。

保存試験は室温で行い、その間の品質変化を官能判定及びPOV測定で調べた。官能判定は、筆者ら及び複数の煮干し加工業者の判定で、POVは、四塩化炭素抽出による簡便法によった。

表-1 市販酸化防止剤製剤の成分概要

製剤名	成分概要	%
A 製剤	BHT (Dibutyl-hydroxy-toluene)	80
	乳酸カルシウム	15.6
	蔗糖脂肪酸エステル	4.4
B 製剤	天然トコフェロール	14
	グリセリン脂肪酸エステル	1.5
	ポリサッカライド	11.5
	天然物(ガム質、食塩他)	73
C 製剤	dl- α -トコフェロール	20
	L-アスコルビン酸	2
	グリセリン脂肪酸エステル	1
	天然物(天然没食子酸他)	77
D 製剤	BHT	50
	エリソルビン酸ナトリウム	20
	天然物	30
PH調整剤	dl-リンゴ酸	38
	dl-リンゴ酸ナトリウム	47
	メタリン酸ナトリウム	9
	天然物	6

結果及び考察

試験結果は表-2 官能判定結果及び表-3 POVの経時変化に示した。

官能判定結果から、天然トコフェロールを主剤とする5区及び6区は、変色が遅く酸化防止効果が優れており、次いでdl- α -トコフェロール、L-アスコルビン酸及び天然没食子酸を主剤とする7区及び8区が優れていた。一方無添加の1区及び2区は、最も変色が早かった。またBHT及びエリソルビン酸ナトリウムを主剤とする9区及び10区は、無添加の両区分に比較するとやや効果が認められるものの、5区及び6区に比較すると大きく劣っていた。そしてBHTを主剤とする3区及び4区は、無添加の両区分とほとんど差がなく、酸化防止効果は認め難かった。

なお、PH調整剤を加えた区分と、加えない区分では、明確な差は見られなかった。

一方POVの経時変化では、5区及び6区の乾燥終了時の値が低く、また保存中も6区の値の減少が速やかなことから、これの酸化防止効果が優れていると判断された。無添加の1区及び2区は、乾燥終了時から値が高く、酸化が進んでいることを示していた。他の6区分は、それぞれ上記5区及び6区と無添加の1区及び2区の間の変色を示していた。

これらのことから市販の酸化防止剤では、天然トコ

フェロールを主剤とするものが煮干しイワシの酸化防止に効果が大きいと判断された。

表-2 官能判定結果

試験区分	経過日数	0日	11日	14日	18日	32日	48日
1) 無添加		—	±	+	++	+++	+++
2) 無添加+PH調整剤		—	±	+	++	+++	+++
3) A	0.4%	—	±	+	++	+++	+++
4) A0.4%+PH調整剤		—	±	+	++	++	+++
5) B	0.5%	—	—	±	±	±	++
6) B0.5%+PH調整剤		—	—	±	±	±	++
7) C	0.5%	—	—	±	+	++	++ (+++)
8) C0.5%+PH調整剤		—	—	±	+	++	++ (+++)
9) D	0.5%	—	±	+	++	++	+++
10) D0.5%+PH調整剤		—	±	+	++	++	+++

—:変化なし、±:わずかに変色、+:少し変色、++:変色、+++:大きく変色。

表-3 POVの経時変化

試験区分	経過日数	0日	8日	17日	30日
1) 無添加		175	—	—	—
2) 無添加+PH調整剤		162	117	80	51
3) A	0.4%	105	—	—	—
4) A0.4%+PH調整剤		108	121	77	73
5) B	0.5%	76	—	—	—
6) B0.5%+PH調整剤		73	76	48	26
7) C	0.5%	121	—	—	—
8) C0.5%+PH調整剤		118	95	67	51
9) D	0.5%	89	—	—	—
10) D0.5%+PH調整剤		86	98	69	52

meq/kg —は測定せず

2. スプレー時期の選定試験

酸化防止剤の添加は、既に酸化した脂質に行っても、油焼け防止効果が低いことが知られている。従って酸化防止剤を乾燥工程中に添加するには、効果的な時期のあることが推察できる。

そこで2番目の試験は、酸化防止剤の添加時期の検討を行った。この試験では、脂質の酸化が乾燥工程中にどのように変化するかを調べ、同時に煮熟直後から、時間を追って酸化防止剤を添加した区分の、保存中の変色を調べた。

方 法

原料は前試験と同一のものをを用い、製造方法も前試

験と同様に行った。

乾燥工程中の脂質の変化を調べるために、経過時間に従って水分量とPOVを測定した。また同時に酸化防止剤添加時期による油焼け防止効果を調べるため、表-4に示すように、その都度前記試験で用いた天然トコフェロール製剤0.5%分散液を噴霧した。なお、対照として無添加及び煮熟法区(天然トコフェロール製剤を煮熟水に0.06%濃度で添加した区分)を設けた。

乾燥終了時の水分量は12.6%で、粗脂肪量は7.0%であった。

保存試験は室温で行い、前試験同様その品質変化を官能判定及びPOV測定で調べた。

表-4 試験区分の概要

試験区分	酸化防止剤の添加濃度	酸化防止剤添加時の水分量 (%)	酸化防止剤添加時のPOV (meq/kg)
1) 無添加	—	—	—
2) 煮熟法	煮熟液にB製剤0.06%を添加	77.6	0
3) 煮熟直後噴霧	B製剤0.5%稀釈液	77.6	0
4) 乾燥1時間後噴霧	〃	62.2	0
5) 乾燥2時間後噴霧	〃	45.3	0
6) 乾燥3時間後噴霧	〃	38.7	0
7) 乾燥5時間後噴霧	〃	27.1	77
8) 乾燥8時間後噴霧	〃	19.0	121

結果及び考察

乾燥中の水分量と脂質のPOVの変化を図-1に示した。

乾燥開始の水分量77.6%から、38.7%となった3時間後までは、POVの上昇が見られなかった。その後乾燥が進行するにつれ上昇し、水分量19.0%となった8時間後には121、そして水分量12.6%の乾燥終了時には242を示していた。

この結果から、脂質の酸化生成物であるPOVは、乾燥初期には生成されず、魚体の表面水分量の低下、あるいは環境温度等によって生成され始める。そしてその後生成が急速になり、乾燥終了時付近で最大値を示すものと考えられた。

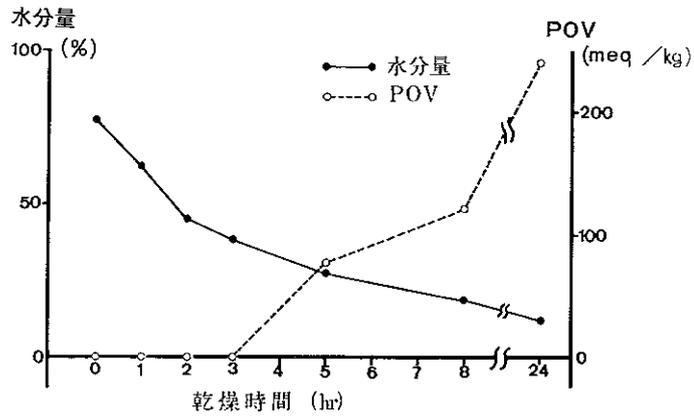


図-1 乾燥工程中の水分量とPOVの変化

次に、煮熟直後から時間を追って酸化防止剤を噴霧したものが、保存中にどのように変化するかを、官能判定及びPOVで調べ、表-5及び表-6に示した。

官能判定結果では、乾燥1~3時間後に酸化防止剤を噴霧した区分が優れており、煮熟直後及び乾燥が進んだ段階で噴霧したものは、その効果がやや劣っていた。そして煮熟法の区分は変色の度合が大きく、無添加はさらに変色の度合が大きかった。

一方POVの比較では、乾燥3時間後に酸化防止剤を噴霧したものの値が最も低く、次いで乾燥2時間後、乾燥1時間後の順で値が低かった。煮熟直後、乾燥5時間後及び乾燥8時間後に酸化防止剤を噴霧した区分は、上記3区分より高い値を示し、また無添加及び煮熟法区分はさらに高い値を示した。

これらの結果から乾燥途中の早い時期に酸化防止剤を噴霧したものに油焼け防止効果が認められ、一方煮熟直後及び乾燥が進んだ時期に噴霧したものは、その効果が低いと判断された。

乾燥が進んだ時期に噴霧したものに効果が低かったのは、乾燥が進行するにつれ脂質の酸化が進行し、こ

表-5 官能判定結果

試験区分	経過日数			
	0日	4日	18日	35日
1) 無添加	—	±	+	++
2) 煮熟法	—	±	+	++
3) 煮熟直後噴霧	—	—	±	++
4) 乾燥1時間後噴霧	—	—	±	+
5) 乾燥2時間後噴霧	—	—	±	+
6) 乾燥3時間後噴霧	—	—	±	+
7) 乾燥5時間後噴霧	—	±	±	+
8) 乾燥8時間後噴霧	—	±	+	+

—:変化なし, ±:わずかに変色, +:少し変色, ++:変色, +++:大きく変色

表-6 POVの経時変化

試験区分	経過日数	0 日	10 日
		1) 無 添 加	242
2) 煮 熟 法	209	186	
3) 煮熟直後噴霧	166	122	
4) 乾燥1時間後噴霧	146	76	
5) 乾燥2時間後噴霧	107	72	
6) 乾燥3時間後噴霧	80	62	
7) 乾燥5時間後噴霧	186	101	
8) 乾燥8時間後噴霧	173	85	

meq/kg

の酸化生成物が油焼けに関与したものと思われる。また煮熟直後に噴霧したものに効果が少なかったのは、煮熟水が魚体の表面に付着しており、酸化防止剤の稀釈あるいは、分離が起きたためと推察されるが、これは今後の検討課題としたい。

3. 企業現場でのスプレー法の適用性試験

上記両試験の結果をもとに、煮干し製造工場においてスプレー法の実用性試験を行った。この試験では、次の5点に課題を置いた。

- (1) 企業規模におけるスプレー法の効果の有無
- (2) 天日乾燥におけるスプレー時期の検討
- (3) 乾し簀上の魚体が重なった箇所の油焼け防止効果

表-7 企業現場でのスプレー法の適用性試験日程

日 程	1 日 目	2 日 目			3 日 目	4 日 目			5 日 目
	13:00	8:00	12:30	16:00	15:00	11:30	16:00	22:00	17:00
摘 要	煮 熟	乾燥開始	1 番 目 噴 霧	2 番 目 噴 霧	3 番 目 噴 霧	4 番 目 噴 霧		5 番 目 噴 霧	乾燥終了
水 分 量			68.3%	64.7%	59.0%	57.6%		43.4%	15~17%
乾燥方法	← 天日乾燥 →						← 温風乾燥 →		

表-8 官能判定結果

試験区分	経過日数	0 日	4 日	20 日	45 日
		1) 無 添 加	+	+	++
2) B H A 煮熟法	-	±	+	+	
3) 1 番 目 噴 霧	-	-	-	±	
4) 2 番 目 噴 霧	-	-	±	±	
5) 3 番 目 噴 霧	-	-	±	±(+)	
6) 4 番 目 噴 霧	-	±	±	+	
7) 5 番 目 噴 霧	-	±	+	++(+)	

: 変化なし, ±: わずかに変色, +: 少し変色, ++: 変色

(4) BHAとの油焼け防止効果の比較

(5) 薬剤コスト及び作業性

方 法

原料はウルメイワシ混じりのカタクチイワシ(平均体長9.7cm・平均体重13g, 乾燥後粗脂肪量6.1%)を用いた。

噴霧液はB製剤100倍稀釈液を用い、10ℓ容の手動式農薬散布器で、簀返し作業に合わせ、乾燥中の魚体の表裏にまんべんなく噴霧した。

そしてスプレー法の効果的な時期を検討するため、表-7に示す日程表に従い、時間を追って噴霧したものを5区分設けた。また対照として、無添加及びBHA煮熟法区(煮熟水に対し50p. p. m.)を設けた。

結果及び考察

現場でのスプレー法の適用性試験の結果を、表-8官能判定結果及び表-9 POVの経時変化に示した。

官能判定結果では、1番目噴霧区分が最も優れており、2番目及び3番目噴霧区分がこれに次ぎ、4番目噴霧区分及びBHA煮熟法区はやや劣っていた。また無添加区は、乾燥終了時から変色傾向を示しており、5番目噴霧区分は、無添加より良かったが、他の区分と比較して劣っていた。

表-9 POVの経時変化

試験区分	経過日数	0 日	2 日	15 日
		1) 無 添 加	198	176
2) B H A 煮熟法	131	147	122	
3) 1 番 目 噴 霧	115	117	58	
4) 2 番 目 噴 霧	128	105	54	
5) 3 番 目 噴 霧	106	121	72	
6) 4 番 目 噴 霧	123	122	109	
7) 5 番 目 噴 霧	166	141	114	

meq/kg

一方POVの経時変化は、官能判定の順位と異ったが、次のようであった。乾燥終了時のPOVは、3番目噴霧区分が最も低く、次いで1番目、4番目、2番目噴霧区分、そしてBHA煮熟法区分の順であった。5番目噴霧区分及び無添加区分は、上記区分に比較すると高い値を示した。またPOVの保存中の変化は、1番目及び2番目噴霧区分の減少が顕著であった。

以上のようにスプレー法は、企業規模及び天日乾燥においても、効果のあることが判明した。

スプレー適期については、水分量で判断すると、前試験よりも全体的に高い値となっていた。これは原料魚の大小による表面水分量と魚体全体の平均水分量に差が生じたため、あるいは温風乾燥と天日乾燥との違いによるものと考えられる。いずれにしても乾燥初期に噴霧することが効果的と判断された。

また魚体の重った箇所も、簀返し作業時に表裏の両面に噴霧することで、噴霧液が浸透し、均一な効果が期待できることが解った。

一方BHAとの比較では、乾燥初期に噴霧した区分が官能判定及びPOVの測定値からBHAより優れていると判断された。しかし、この試験で用いたBHAの濃度50p.p.m.は、当該試験に協力してくれた煮干し加工業者が、魚体の推定脂肪量に対応して経験的に設定した濃度であるが、BHAとの酸化防止効果の比較を行うには、より高濃度のそれとの比較も検討する必要があると考える。

また薬剤コストの検討については、噴霧量がおおむね原料時の魚体重量の2~3%との結果を得た。

100倍稀釈液を使用したとして、製品1kgの薬剤コストは2.8~4.2円と算出され、ほぼBHA煮熟法のそれと同等※と判断された。

作業性については、天日乾燥中の原料魚5~6トンに対して、噴霧に要する時間が、表裏の両面で、ほぼ1時間以内に完了することが実証されている。

以上の結果、今後より高濃度のBHA煮熟法との比較検討が必要と考えられるが、現場でのスプレー法は、さしたる支障もなく実効のある方法と判断された。

論 議

従来から魚介類の乾製品の油焼け防止には、乾燥前に酸化防止剤を添加する方法がとられている。BHAを煮干し煮熟水に添加する方法もこの一例で、煮干しイ

ワシの油焼け防止に有効である。

BHA以外の酸化防止剤としては、BHT、トコフェロール等が知られており、これらを煮熟水に添加する方法で、煮干しの油焼け防止試験が試みられてきた。しかしこの方法では、他の試験研究機関と同様、本場の試験結果でも見るべき成果は得られなかった。

BHTあるいはトコフェロールについては、数種の加工品に相当の油焼け防止効果が実証されている。^{8,9,10,11}しかしBHTは、水分量の少ない加工品には効果の低いことが知られており、¹²トコフェロールは煮熟法における付着量に問題があるように思われる。このためトコフェロールについては濃度を高めれば優れた効果が望めるものと推察されるが、BHAのコストと比較して薬剤費用が著しく高くなり、実用性は乏しい。

そこで乾燥途中の魚体に酸化防止剤を噴霧添加する方法を開発した。この方法は、従来の乾燥前に酸化防止剤を添加する方法とは、著しく概念を異にする新しい方法である。そしてこの方法を用いて、煮干しの油焼け防止に、おおむね所期の効果を得ることができた。

筆者らはこの報告の中で、本法の有効性と適用法を述べた。

スプレー法の利点は、薬剤費用がBHA同様低廉であることその他、全製品に均一な油焼け防止効果が望めることである。煮熟法では数十回に達する作業工程中に、煮熟水の酸化防止剤濃度を一定に保つことは困難で¹³、さらに回数を重ねる毎に煮熟水が汚れ、製品にこれが移行する欠点がある。一方スプレー法は、一定濃度の酸化防止剤を付着させることから、均一な油焼け防止効果があり、また煮熟水の汚れが噴霧液で洗われる効果もある。

しかし反面、欠点として、乾燥機で一貫生産する工場での、作業の繁雑性を指摘する声もある。生産方式に合った個別対応は、今後も検討する必要がある。

さらに残された問題として、煮熟直後に酸化防止剤を添加した煮干しに油焼け防止効果が低かったことの究明、油焼け防止効果を論ずるときに欠かせない原料粗脂肪量に対応した酸化防止剤濃度の検討、及び法定規制値に近い高濃度のBHA煮熟法との比較も追試していかなければならない。

そしてスプレー法は、煮干しイワシばかりでなく、調味干し、塩干、塩蔵等の加工品への応用も可能と考える。今後これらも含めて油焼け防止方法の研究を進

※ B 製剤の単価3500円/kg

BHA煮熟法の薬剤コスト約3円/製品1kg

めたいと考える。

要 約

- 1) BHA以外の酸化防止剤を煮熟釜に添加する方法は、油焼け防止効果が低く、また製造コストが高くなるため、新たに高濃度・少量の酸化防止剤分散液を、乾燥工程中の煮干しに噴霧付着させる方法(スプレー法)を試みた。
- 2) スプレー法で4種類の酸化防止剤製剤の効果比較試験を行ったところ、天然トコフェロールを主成分とする製剤に最も効果が認められた。
- 3) 乾燥工程中の脂質の変化をPOVで調べた。POVは乾燥初期には検出されず、乾燥途中から生成され、乾燥の進行とともに増加、そして乾燥終了時付近に最大値を示すものと思われた。
- 4) 油焼け防止のための効果的な酸化防止剤噴霧時期について検討した。煮熟直後及び乾燥が進んだ時期にこれを行うのは効果が少く、これらの中間の早い時期に行うと効果的であった。
- 5) 企業現場でのスプレー法の適用性試験を行った。この結果、酸化防止剤の噴霧は、1回目または2回目の簀返し作業時に表裏の両面に行うと効果的であった。そして薬剤コスト及び作業性の検討結果とも併わせて、スプレー法は企業的にも適用性があると認められた。

文 献

- 1) 辻本敏雄(1957, 1958): 水産物の酸化防止に関する試験-I, カタクチイワシ煮干に対する酸化防止剤の効果比較. 茨水試報, 147~150.
- 2) 伊佐良信(1958): イカナゴ及びカタクチイワシ煮干に対する酸化防止剤の適用. 日水会誌, 23(9), 585~588.
- 3) 福富康・森本嗣郎(1963): 水産加工品の油焼け防止に関する研究(第2報), いろいろの油焼け防止試験.

広島食工試報告, 7, 26~27.

- 4) 千葉県水産試験場(1982): 煮干しの酸化防止に関する試験. 水産加工研修会資料.
- 5) 浅原充雄・田中良治・菅昭人(1983): 煮干しイワシの油焼け防止に関する研究, 抗酸化剤の適用性. 第17回水産物利用加工試験研究全国連絡会議資料, 58~61.
- 6) 兵庫県但馬水産事務所試験研究室(1982): 煮干しイワシに対する酸化防止剤の効果. 第30回日本海水産物利用担当者会議資料.
- 7) 長崎県水産試験場(1982): 煮干の酸化防止試験-I(1), (2). 九州ブロック水産試験場会議資料.
- 8) 外山健三・山口典之・猿谷九万(1956): 水産物の油焼け防止に関する研究-VII, BHTによる新巻サケの油焼け防止について. 日水会誌, 22(6), 383~385.
- 9) 外山健三・猿谷九万(1963): 水産物の油焼け防止に関する研究-X, 界面活性剤を配合した酸化防止剤調製品の適用について(その2), 瞬間浸漬法による塩蔵品の油焼け防止. 日水会誌, 29(7), 675~681.
- 10) 外山健三・猿谷九万(1963): 水産物の油焼け防止に関する研究, 界面活性剤を配合した酸化防止剤の調製品の適用について(その3), 新BHT調製品(固体)の適用性. 日水会誌, 29(9), 870~873.
- 11) 外山健三・島津正子(1972): 水産物の油焼け防止に関する研究-VIII, 天然トコフェロール混合物の適用性. 日水会誌, 38(5), 487~495.
- 12) 外山健三・猿谷九万(1962): 水産物の油焼け防止に関する研究-IX, 界面活性剤を配合した酸化防止剤調製品の適用について(その1), 瞬間浸漬法による乾製品の油焼け防止. 日水会誌, 28(10), 1020~1027.
- 13) 猿谷九万・安藤一夫・繁宮治夫(1954): 水産物の油焼け防止に関する研究-III, 魚類に対するB.H.Aの使用法とその製品への滲入量について-I. 日水会誌, 20(1), 73~78.

煮干しイワシの油焼け防止—II

煮干しイワシの脂質の酸化と変色

田辺 伸・滝口明秀・堀口辰司

はじめに

煮干しイワシに関する報告は、酸化防止剤としてBHA (Butyl-hydroxy anisol) が使用され始めた1955年頃と、BHAに発癌性の疑いがあるとされた1982年頃に比較的多く見られる。^{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9)}。これらはいずれも煮干しイワシの保存試験中の脂質酸化と変色について報告しており、製造工程の脂質酸化については言及していない。

一方筆者らは、前報で¹⁰⁾ 煮干しイワシの過酸化価 (POV) は乾燥工程中に急激に上昇し、乾燥終了時付近に最大値と推察される値をとることから、脂質の酸化は、乾燥工程中にも進行することを示唆した。

しかしPOVは酸化生成物で、生成される過酸化物と、減少するそれとの収支として現われる。従って脂質の酸化状態を直接反映するものでなく、客観的判断材料とはしがたい。

そこでこの報告では、脂質の酸化状態を明確にするため、製造工程から保存中にかけて、一連の脂質酸化をPOVを含めた数種の酸化指標で調べることを目的に、酸化防止剤を添加した煮干しイワシと無添加のその脂質変化を比較し、併せて変色との関連について調べたので報告する。

なお報告に先立ち、本試験に協力いただいた全国煮干商業組合 大田秀治氏、中富水産株式会社 中川雅雄氏に感謝の意を表す。

方 法

(1) 原料

千葉県鴨川地先で漁獲されたカタクチイワシ (体長平均9.2cm・体重平均7.3g) を薄く冷凍パンに広げて凍結し、試験直前に解凍して用いた。

(2) 煮干しの製造方法

解凍——煮熟——乾燥

(氷水中) (5%食塩水 (80~85℃, 7.5分) (30℃~40℃温風及び室温の間欠乾燥48時間)

(3) 保存

25℃暗黒保蔵

(4) 試験区分

無添加区 : 対照

酸化防止剤添加区 : 乾燥開始1時間後に表—1の組成の酸化防止剤100倍稀釈液をスプレー法で添加した。

表-1 酸化防止剤の組成

天然トコフェロール	14 %
グリセリン脂肪酸エステル	1.5
ポリサツカライド	11.5
天然物(ガム質, 食塩水)	73

(5) 判定または測定方法

官能判定：筆者らの五感判定と築地市場仲卸中川雅雄氏の当時の推定卸売価格によった。

ヨウ素価：ウィイス法によった。

C_{22:6} 酸の残存率：庄野らの方法¹¹⁾に準じ、残存率としてガスクロマトグラフィーで測定したC_{22:6}及びC_{16:0} 酸のクロマトグラフィ面積から次のように求めた。

$$C_{22:6} \text{ 酸の残存率} = \frac{tC_{22:6} / tC_{22:0}}{oC_{22:6} / oC_{22:0}} \times 100$$

oC_{16:0}, oC_{22:6} : 原料時のC_{16:0}, C_{22:6} 酸のピーク面積

tC_{16:0}, tC_{22:6} : t時(日)におけるC_{16:0}, C_{22:6} 酸のピーク面積

POV : 四塩化炭素抽出による簡便法によった。

揮発性カルボニル化合物量：滝口らの方法¹²⁾によった。

結 果

1. ヨウ素価の製造工程及び保存中の変化

ヨウ素価の製造工程及び保存中の変化は図—1に示

した。原料時のヨウ素価は199, 煮熟直後のそれは194と若干減少した。乾燥終了時は, 無添加区が160, 酸化防止剤添加区が163であった。

その後の保存中の変化は, 12日目まで酸化防止剤添加区が無添加区よりやや高い値を保ちながらそれぞれ徐々に減少した。しかし12日目以降31日目までは, 両区分とも減少が認められず, 平行関係で推移した。

2, C_{22:6} 酸の製造工程及び保存中の変化

C_{22:6} 酸の製造工程及び保存中の変化を残存率と

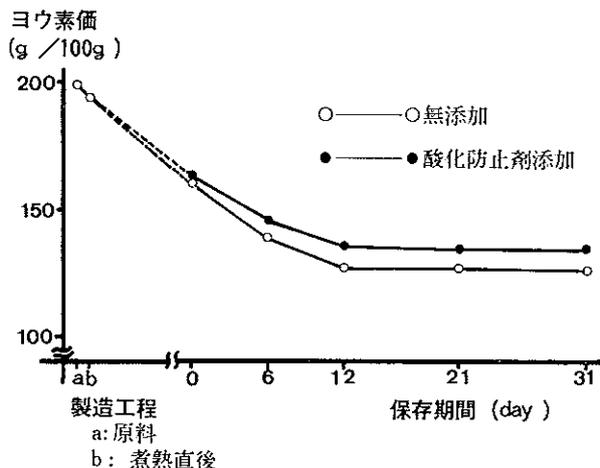


図-1 ヨウ素価の製造工程及び保存中の変化

して図-2 に示した。

原料時の残存率を100%として, 煮熟直後のそれは97.5%と若干減少した。乾燥終了時は, 無添加が75.2%, 酸化防止剤添加区が87.8%であった。その後の保存中の変化は, 12日目まで酸化防止剤添加区が無添加区より高いレベルで, それぞれ徐々に減少した。しかし12日目以降31日目までは, 両区分とも減少が認められず, 平行関係で推移した。

なお参考のため, 表-2 に脂肪酸組成の変化を示した。

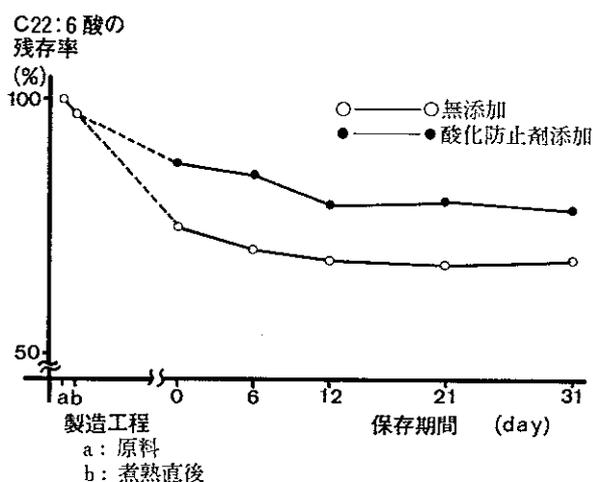


図-2 C_{22:6} 酸の製造工程及び保存中の変化

表2 脂肪酸組成の変化

	原料	煮熟直後	脂肪酸組成 (%)					
			① 無 添 加			② 酸 化 防 止 剤 添 加		
			0 日	12 日	31 日	0 日	12 日	31 日
14:0	7.2	8.6	7.2	8.0	5.9	8.1	7.7	7.1
:1	0.4	0.2	0.2	0.1	0.4	0.1	0.1	0.1
15:0	0.6	0.5	0.5	0.6	0.7	0.6	0.5	0.6
16:0	22.0	22.4	24.8	27.5	27.3	24.4	25.2	25.8
:1	8.6	7.5	7.9	6.2	8.1	7.5	7.5	7.1
:2	1.7	1.3	1.6	1.1	1.2	1.5	1.3	1.2
17:0	0.6	0.6	0.8	0.8	0.9	0.2	0.6	0.7
18:0	6.4	6.4	7.1	6.3	7.2	5.6	5.9	6.6
:1	12.3	11.1	14.1	14.7	14.9	12.1	13.9	13.8
:2	2.3	2.2	2.0	1.4	1.5	1.7	1.2	1.4
19:0	0.3	0.2	0.4	0.4	0.8	0.3	0.6	0.8
20:0	1.2	1.3	1.1	0.9	1.2	1.3	1.0	1.0
:1	2.0	3.5	3.1	3.2	2.0	3.5	3.7	3.1
:5	14.7	14.7	12.3	11.7	10.8	13.9	12.8	11.8
22:0	—	—	0.2	0.1	0.2	tr.	tr.	0.6
:1	—	—	tr.	0.1	0.1	tr.	tr.	0.1
:6	19.7	19.5	16.7	16.9	16.8	19.2	18.0	18.2
C _{22:6} 酸の 残 存 率	100	97.28	75.21	68.67	68.73	87.78	79.77	78.78

ガスクロマトグラフィー条件

カラム: DEGS15% on クロモソルプW 60/80メッシュ 3mmφ×3m

気化室温度: 195°C

検出器温度: 205°C

キャリアガス: N₂15ml/m in 検出器: FID

3. POVの製造工程及び保存中の変化

POVの製造工程及び保存中の変化は図-3に示した。

原料時、煮熟直後及び乾燥1時間後まで、POVは検出されなかった。乾燥終了時は、無添加区が、211、酸化防止剤添加区が114を示した。その後これを最大値に、酸化防止剤添加区が無添加区より低いところで、両区分とも減少傾向を示した。

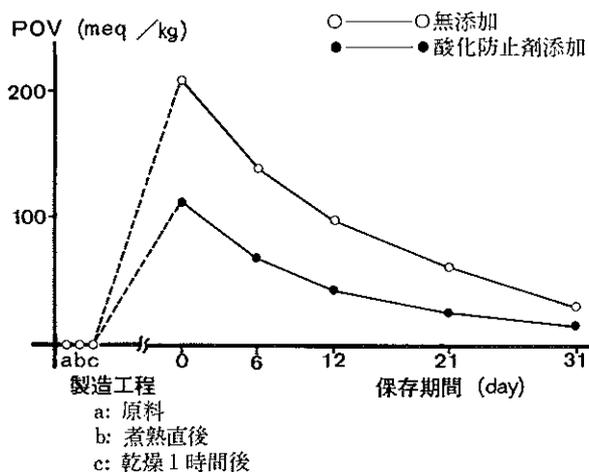


図-3 POVの製造工程中及び保存中の変化

4. 揮発性カルボニル化合物の製造工程及び保存中の変化

揮発性カルボニル化合物の製造工程及び保存中の変化は図-4に示した。

揮発性カルボニル化合物量は、原料時及び煮熟直後とも0.1と微量が測定された。乾燥終了時は、無添加区が4.1、酸化防止剤添加区が、2.1であった。その後これらの値を最大値に、多少の増減はあるものの酸化防止剤添加区が無添加区より低いところで、両区分ともおむね減少傾向を示した。

5. 官能判定結果

官能判定結果は表-3に示した。

製造直後は、無添加区及び酸化防止剤添加区の両区分とも変色の傾向は見られなかった。しかし6日目ないし12日目から変色の傾向が現われた。そして日を追う毎にその傾向は強くなった。

無添加区及び酸化防止剤添加区の比較では、無添加区のほうが変色の傾向が強かった。また保存26日目での築地仲卸の推定卸売価格は、無添加区300~350円/kg、酸化防止剤添加区450~500円/kgであった。

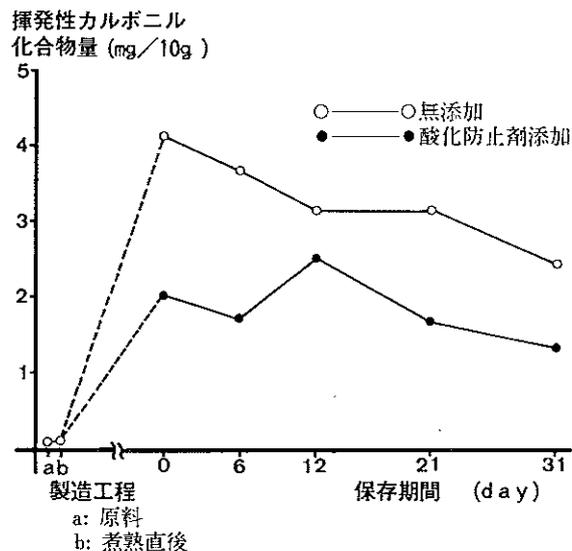


図-4 揮発性カルボニル化合物量の製造工程中及び保存中の変化

表-3 官能判定結果

試験区分	経過日数					築地仲卸の価格による判定(26日目)
	0日	6日	12日	21日	31日	
①無添加	-	+	++	+++	+++	300~350円/kg
②酸化防止剤添加	-	-	+	+	++	450~500円/kg

-: 変化なし, ±: わずかに変色, +: 少し変色, ++: 変色, +++: 大きく変色

考 察

1. 製造工程及び保存中の煮干し脂質の変化

酸化防止剤添加区と無添加区のヨウ素価及びC 22:6 酸の残存率の推移から、煮干しイワシの酸化プロセスは、3段階に分けられると考えられる。すなわち第1段階は急激に酸化が進行する乾燥工程で、この工程では酸化速度が特に速い。そして酸化される脂質のうち、かなりの量が酸化される。第2段階は緩慢な酸化が進行する保存初期で、この段階までに酸化されるべき脂質のほとんどが酸化される。第3段階は酸化がほとんど起こらない保存中期から後期で、この時期には安定期に入り、未酸化脂質がかなり残存している。そしてこの未酸化脂質は、保存後期のヨウ素価及びC 22:6 酸の残存率が安定していたことから引き続き残存するものと思われる。

2. 製造工程及び保存中の酸化生成物の変化

酸化生成物であるPOV及び揮発性カルボニル化合物量は、乾燥開始1時間後には、ほとんど変化がみら

れず、乾燥終了時に無添加区及び酸化防止剤添加区とも最大値と思われる値に達している。そしてそれ以降、変動はあるものの減少傾向を示している。

このことは脂質の酸化が乾燥とともに進行、これに伴い値が増加し、乾燥終了時に最大値を示したものである。またこれ以降減少傾向を示したのは、脂質の酸化が緩慢ないしは停止する一方、POVについては、重合等で減少したこと、揮発性カルボニル化合物については、揮発あるいはアミノ基等との反応により減少したためと考えられる。

従ってこれらの値も、脂質の酸化が乾燥工程中もしくは保蔵初期に起り、それ以降緩慢ないしは停止することを裏付けている。

3 煮干しの脂質の酸化と変色の進行

脂質の酸化は前項で述べたように、製造工程で急速に進行し、保存初期は緩慢に、そして保存中期以降には進行が認められない。

一方官能判定結果では、変色は製造工程中あるいは保存開始時には見られず、6~12日目頃から見られている。

これらのことから、変色は、脂質の酸化と同時に起るものではなく、酸化が進行し、その速度が緩慢になった頃から現われると判断される。

滝口ら¹³⁾はモデル試験を設定し、酸化指標をヨウ素価で、褐変の指標を色差計のa値及びb値で、酸化と褐変の関係を述べている。この中でヨウ素価と $\sqrt{a^2+b^2}$ には負の相関が認められ、また視覚的に褐変と判断されるa値の上昇は、酸化がある程度進んだ段階で生じるとしている。

このことは上記で述べた、脂質の酸化と変色には時間的なズレがある、という結果と一致しており、視覚的な変色は脂質の酸化が進行した後には起るものと判断される。

4 酸化防止剤添加による酸化及び変色の抑制

製造工程から保存期間を通したヨウ素価、C₂₂:₆酸の残存率、POV及び揮発性カルボニル化合物量の4つの酸化指標は、いずれも酸化防止剤添加区が無添加区より酸化が抑制されていることを示しており、また官能判定結果からも、酸化防止剤添加区が無添加区より変色の度合いが少ない。

これらのことから酸化防止剤は、脂質の酸化防止に効果がありその結果変色と防止するものと判断される。

従って、この添加時期は、酸化指標の値から製造工

程の早い時期に行うことが効果的と思われ、前報の結果と一致する。

要 約

煮干しイワシの製造工程及び保存中の脂質の酸化を、酸化防止剤を添加した煮干しイワシと無添加のそれとで調べるとともに、併せて脂質酸化と変色との関係について調べた。

- 1) 煮干しの酸化プロセスは3つの段階に分けられると考えられた。
- 2) 第1段階は急激な酸化が起きる製造工程で、全過程を通して酸化される脂質の半分以上がこの工程中に酸化される。
- 3) 第2段階は緩慢な酸化が進行する保存初期で、全過程を通して酸化される脂質の残りがこの期間中に酸化される。
- 4) 第3段階は脂質の酸化がほとんど進行しない保存中期以降で、この時期では未酸化脂質がかなり残存している。
- 5) 煮干しイワシの変色は、脂質の酸化がかなり進んだ保存初期以降に起こり、脂質の酸化と変色には時間的なズレがある。
- 6) 酸化防止剤は、製造工程及び保存中の脂質の酸化と保存中の変色を抑制する。
- 7) 酸化防止剤の添加は、製造工程の早い時期に行うのが良い。

文 献

- 1) 猿谷九万・安藤一夫・繁宮治夫 (1954) : 水産物の油焼防止に関する研究—Ⅲ, 魚類に対するB.H.Aの使用法とその製品への滲入量について—I. 日水会誌, 20, (1), 73~78.
- 2) 安藤一夫 (1956) : 煮乾の油焼程度と酸化酸含有量について, 日水会誌, 22, (10), 206~209.
- 3) 辻本敏雄 (1956, 1957) : 水産物の酸化防止に関する試験—Ⅱ, カタクチイワシ煮干に対する酸化防止剤の効果比較. 茨城水試報告, 147~150.
- 4) 伊佐良信 (1958) : イカナゴ及びカタクチイワシ煮干に対する酸化防止剤の適用. 日水会誌, 23, (9), 585~588.
- 5) 福富康・森本嗣郎 (1963) : 水産加工品の油焼け防止に関する研究 (第2報), いりこの油焼け防止試験. 広島食工試報告, 7, 26~27.
- 6) 外山健三・島津正子 (1972) : 水産物の油焼け防止に関する研究—XⅢ, 天然トコフェロール混合

- 物の適用性. 日水会誌, **38**, (5), 487~495.
- 7) 金井由美子 (1982) : スパイスの抗酸化性とこれを利用した抗酸化剤について. NEW FOOD. INDUSTRY, **24**, (8), 8~12.
- 8) 浅原充雄・田中良治・菅昭人 (1983) : 煮干しイワシの油焼け防止に関する研究, 抗酸化剤の適用性. 第17回水産物利用加工試験研究全国連絡会議資料, 58~61.
- 9) 兵庫県但馬水産事務所試験研究室 (1982) : 煮干しイワシに対する酸化防止剤の効果. 第30回日本海水産物利用担当者会議資料.
- 10) 田辺伸・堀口辰司 (1984) : 煮干しイワシの油焼け防止-I, スプレー法の開発. 千水試研報, **42**, 77~82.
- 11) 庄野寿彦・堀水正道 (1971) : 魚肉の低温貯蔵 (5℃) 中における脂質構成脂肪酸の変化, 脂質酸化指標としてのC22:6酸減少率. 日水会誌, **37**, (9), 912~918.
- 12) 滝口明秀・堀口辰司 (1984) : マイワシの揮発性カルボニル測定による品質判定, 千水試研報, **42**, 73~76.
- 13) 滝口明秀・堀口辰司 (1984) : 煮干しイワシの酸化による褐変-I, マイワシ普通肉を用いたモデル試験, 千水試研報, **42**, 89~96.