

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、生成される過酸化価と、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 (30℃~40℃温風及び室
 (80~85℃, 7.5分) (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

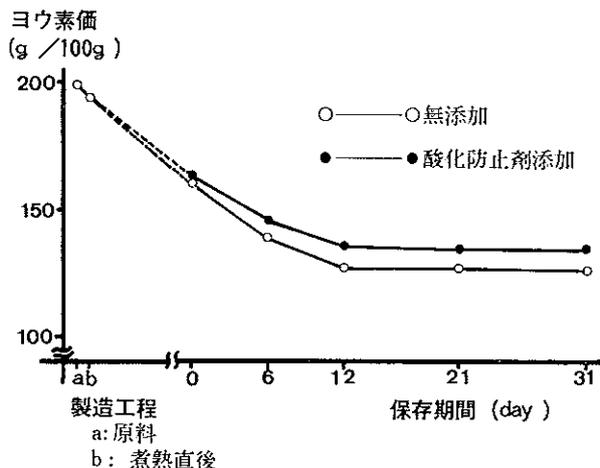


図-1 ヨウ素価の製造工程及び保存中の変化

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。

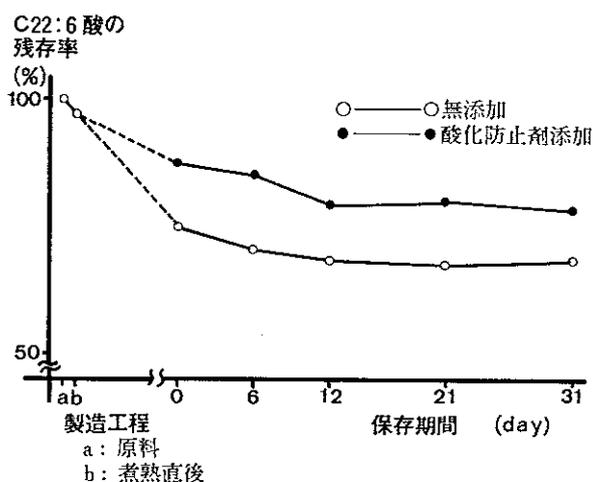


図-2 C_{22:6} 酸の製造工程及び保存中の変化

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。

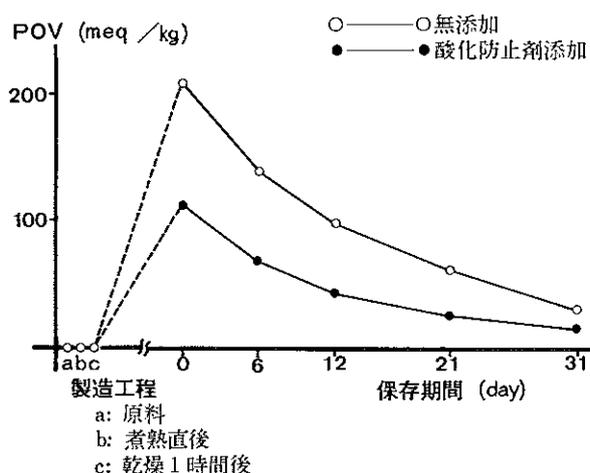


図-3 POVの製造工程中及び保存中の変化

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。

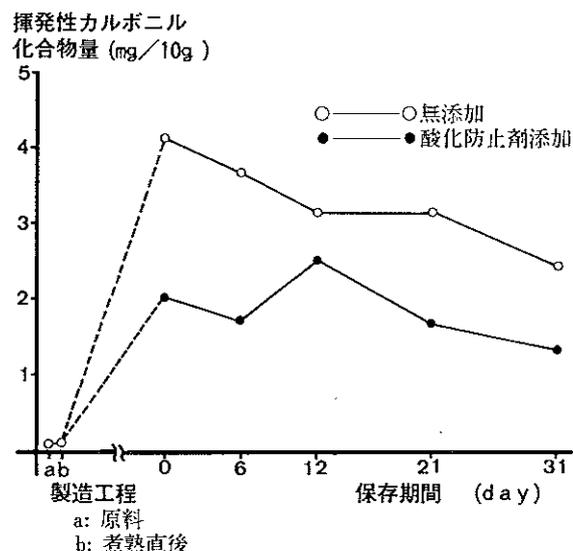


図-4 揮発性カルボニル化合物量の製造工程中及び保存中の変化

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.