

煮干しイワシの油焼け防止—Ⅲ

煮熟法におけるBHA及び天然トコフェロールの挙動とその油焼け防止効果

田 辺 伸

はじめに

煮干しイワシの油焼け防止には、従来からBHAを煮熟水中に添加する方法がとられてきた。BHAは煮熟水中で油滴として浮遊し、均一に分散していないにもかかわらず、その油焼け防止効果は顕著である。

一方BHA以外の酸化防止剤は、トコフェロール、BHT等種々のものがあり、これらは数種の加工品に相当の油焼け防止効果のあることが実証されている。^{1~4)}各地の試験研究機関は、煮干しイワシの油焼け防止を図るため、これらの酸化防止剤を煮熟水に添加する方法で、濃度を変え、複数を組み合わせて効果を試験してきた。^{5~8)}しかしこれらはいずれもBHAに比較すると効果が低く、しかもコストがかなり高くなると予想された。

そこで本報告では、BHAの油焼け防止効果がどこに起因するかを調べるため、BHAの挙動と油焼け防止効果について検討し、併せて天然トコフェロール煮熟法に油焼け防止効果の低い原因についても検討、若干の知見を得たのでここに報告する。

なお、報告に先立ち本試験を行ううえで、天然トコフェロールの分析等を御教授いただいた、水産庁東海区水産研究所ビタミン研究室、山田充阿弥室長、杉井麟三郎技官の両氏に深謝する。

BHA煮熟法に関する試験

①BHA煮熟水添加濃度と残存量* ②BHA残存量と油焼け、③原料特性とBHA残存量及び④BHA残存量の経日変化について試験した。

方 法

1. 原料魚

昭和58年12月8日に千葉県飯岡漁港で水揚げされたカタクチイワシ(図-1)を、予じめ薄く冷凍パンに広げ凍結保蔵し、試験直前に水水中で解凍して用いた。

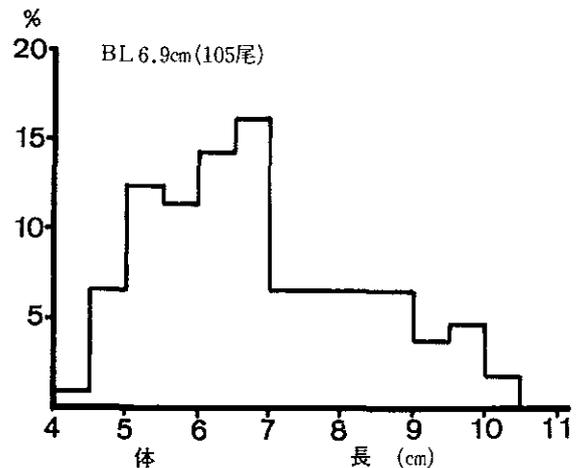


図1 カタクチイワシ原料魚の体長組成

2. 製造方法

46ℓ容の釜に対し、約6kgの原料魚を用い、下記の試験区分に従って結晶状のBHAを添加した3%食塩水中で、80℃10分間加熱した。乾燥は、2時間置きに室温と30℃温風の間欠乾燥を26時間行った。

*残存量：本来は移行量ないしは付着量とすべきであるが、乾燥による濃縮及び乾燥中の酸化による減少を考慮して残存量とした。

3. 試験区分

control

BHA 50ppm 煮熱水添加

BHA 100ppm 煮熱水添加

BHA 200ppm 煮熱水添加

BHA 400ppm 煮熱水添加

4. 保存方法

ポリエチレン袋に入れ、25℃ 暗黒保存した。

5. 判定及び測定方法

官能判定：筆者の五感測定によった。

単位重量あたりの体表面積：原料魚を予じめ体長、肥満の程度によって区分け、それぞれについて5～8尾の体重を測定するとともに、魚拓法によって体表面積を測定し、1尾あたりの平均体表面積 (cm²/尾) を算出した。これに100gあたりの尾数(尾/100g) を乗じ、cm²/100g として求めた。

BHAの残存量：食品衛生検査指針-I⁹⁾ に準じ、アセトアニリドを内部標準に、表-1に示す条件で、GCにより分析し、煮干しイワシ重量に対するppmで表わした。

表-1 GCの条件

カラム	10% PEG-20 M on Uniport B 60/80, 3mm ϕ × 2m ガラスカラム
カラム温度	210℃ ~ 230℃ 昇温 2℃/min
検出器温度	280℃
キャリアーガス	N ₂ 30ml/min
検出器	FID
レンジ	0.16 ~ 0.32V
感度	10 ² M Ω
装置	島津製作所 GC-4BM

POV：尾崎らの方法¹⁰⁾ に準じた。

粗脂肪量：Laboman Jeneco社袋 Exfat でエーテルによる簡易抽出を行った。

結 果

1. BHAの煮熱水添加濃度と煮干しイワシ中の残存量

BHAの煮熱水添加濃度と製造直後の煮干し中の残存量の関係を、図-2に示した。

体長8～10cmの原料を試料とした場合、BHA添加濃度が50, 100, 200ppmについては、残存量がそれぞれ69, 97, 130ppmと、ほぼ直線的な関係が見られた。さらに添加濃度が400ppmでは、残存量が590ppmと飛躍的に増加した。

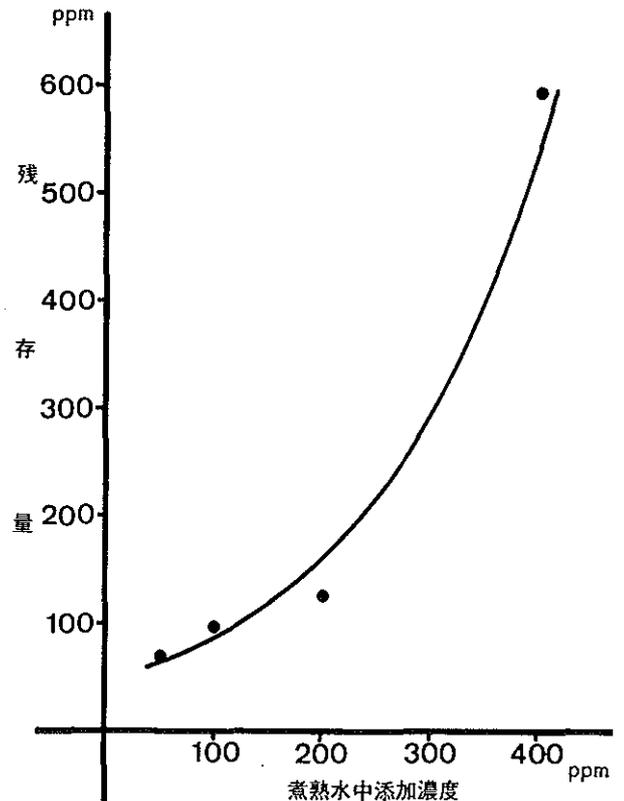


図2 BHAの煮熱水添加濃度と煮干しイワシ中の残存量

2. BHAの煮干しイワシ中の残存量と油焼けの推移

上記の残存量と煮干しイワシの油焼けの推移をPOV及び官能判断で調べ、表-2及び表-3に示した。

POVは、BHAの残存量が高い程、低い値を示し、そして変色の度合は、BHAの残存量が高い程、少ない傾向が見られた。

しかしBHAの残存量が590ppmのものは、褐変とは異なる退色傾向が観察されるとともに、身が脆くなり、BHA特有の刺激臭が感じられた。

3. 原料特性とBHA残存量

原料の特性とBHA残存量を調べるため、はじめに原料を体長及び体重を基準として表-4のとおり分類した。体長が大きく体重の多いグループほど単位重量あたりの体表面積が小さく、一方粗脂肪量が多かった。

次に上記4グループが混在した原料を、BHA 400ppm濃度で一括煮熟、乾燥した後、製品を上記グループに対応して仕分け、それぞれのBHA残存量を調べた。

単位重量あたりの体表面積とBHA残存量には、図-3の関係が見られ、単位重量あたりの体表面積が大きくなる程、残存量が高くなった。さらにcm²あたりの

表-2 BHA残存量とPOVの変化

煮熱濃度	残存量	経過日数	
		0日	14日
control	検出せず	351	130
50ppm	69ppm	258	61.0
100ppm	97ppm	198	52.0
200ppm	130ppm	135	40.0
400ppm	590ppm	103	28.0

meq/kg

表-3 BHA残存量と官能判定

BHA残存量	経過日数	1日	13日	23日	54日
		検出せず	±	++	+++
69ppm		—	+	++	+++
97ppm		—	+	+	++
130ppm		—	±	+	+
590ppm		—	—	±	+

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

表-4 煮干し原料魚のグループ分類

グループ	体長	体重	単位重量あたりの体表面積*	粗脂肪量
①	4.5~5.5 cm	0.6~1.3 g	787 cm ² /100g	1.8 %
②	5.5~6.5	1.3~2.3	642	2.0
③	8.0~9.0	4.7~7.1	438	3.1
④	9.0~10.0	7.1~10.1	388	4.8

*単位重量あたりの体表面積は、各グループについて、体長の間中値に対応して算出した。

BHA残存量を求めたところ、表-5に示すとおり、体表9.0~10.0cmのグループと除いては、cmあたりほぼ 2×10^{-4} g 前後であった。

また粗脂肪量とBHA残存量は、図-4に示すとおり、粗脂肪量の多いもの程低い傾向が見られた。

4. BHA残存量の経日変化

製造直後から62日目までのBHA残存量の変化は、BHA 200ppm煮熱水添加区分の表-4による③グループについて測定し、図-5に示した。

製造直後から62日後まで若干の減少が認められたのみであったが、前半に大きく、後半に小さく減少する

表-5 グループ別cmあたりのBHA残存量

グループ	cmあたりのBHA残存量
①	2.07 $\times 10^{-4}$
②	1.92
③	2.05
④	1.15

傾向がみられた。

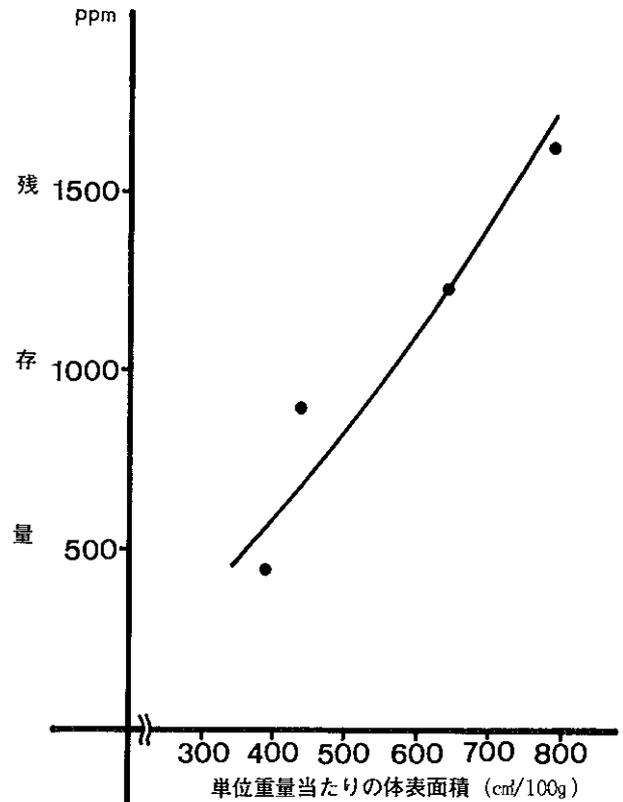


図3 単位重量当たりの体表面積とBHA残存量

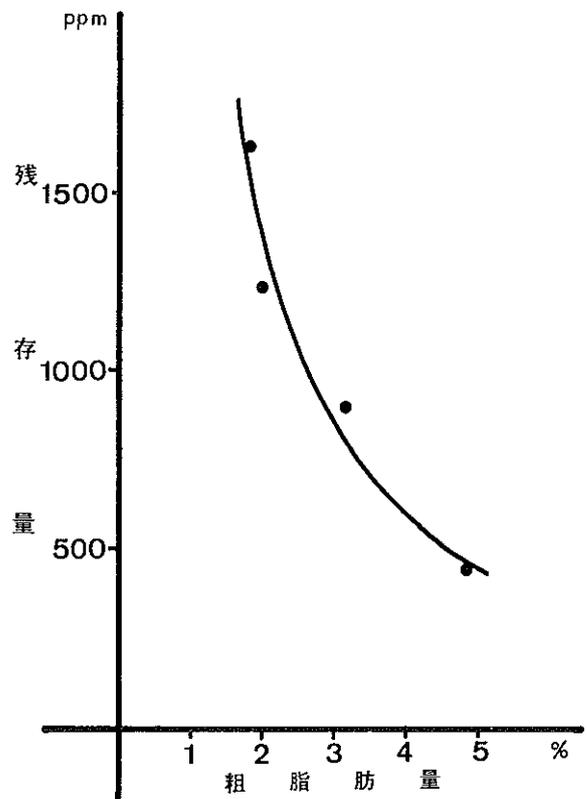


図4 粗脂肪量とBHA残存量

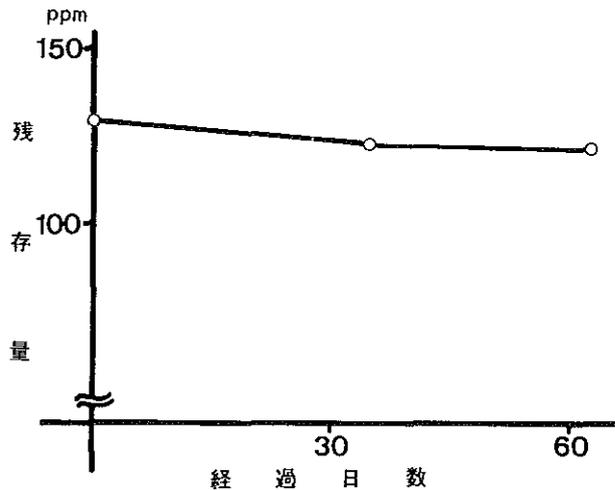


図5 BHA残存量の経日変化

考 察

BHA煮熱水濃度と煮干しイワシ中の残存量には、200ppm以下の低濃度では直線的に、400ppm濃度では飛躍的に残存量が増大する傾向がみられた。そして残存量が高くなるにつれ、煮干しイワシの油焼けの程度が少なくなった(図-2, 表-2, 表-3)。

BHAは、融点57℃~62℃でエタノール等には溶解するが、水には溶けない性質¹¹⁾を持つ。BHA製剤は結晶、顆粒あるいは乳化の各種が市販されている。本試験では、結晶タイプのBHAを使用した。煮干し煮熱水中に添加すると油滴となり、水中に漂っているのが観察される。このような挙動を示すBHAが、煮干しイワシに移行するメカニズムについて、次のように試算し、実験値と照らし合わせて検討した。

筆者は、予備試験で煮熟後の魚体に付着する煮水の量は、原料魚重量の2~3%以下であることを得ている。BHA 200ppm濃度の煮熱水添加、乾燥歩留り25%の条件で、BHAが煮熱水に一樣に分散し、付着水中のBHAが全て煮干しイワシに移行したと仮定すると、煮干しイワシ製品中のBHAは16~24ppm以下という試算がでる。しかもBHAは、煮熟直後より乾燥後のほうが低くなる¹²⁾ことから、残存量はこの値よりさらに低くなることが予想される。

しかし実験値では、200ppm濃度煮熟の乾燥後のBHA残存量は、上記試算より一桁上の130ppmに達しており、移行性がかなり高かった。

一方猿谷ら¹²⁾はBHAを追加しないで煮熟した場合、その1回目の滲入量は、2回目のそれより約3倍高かったとしている。これもBHAの高い移行性の裏付けといえる。

これらのことから、BHAは煮熟中の魚体へ単に付着水を介して移行するのではなく、選択的に魚体へ吸着する性質を持つものと判断される。

そして残存量が高くなるにつれその油焼け防止効果が高くなったことから、BHAの煮干しイワシへの油焼け防止効果は、この特異ともいえる移行性と高い酸化防止力に起因するものと判断される(表-2, 表-3)。

BHAの魚体への高い移行性は、その添加濃度との関係で明らかにしたが、さらに、原料魚特性とは、単位重量あたりの体表面積と正の相関が認められ、(図-3)1cmあたりの移行量は、一部を除いてほぼ 2×10^{-4} gであった(表-5)。このことから、BHAの魚体への移行は、表皮に行われるものと判断される。移行したBHAは、体表面の脂質酸化を抑え、乾燥中あるいは保存中に、魚体内部へ浸透し、内部の脂質酸化も抑えるものと推察される。

一方粗脂肪量と残存量には負の相関が認められ、粗脂肪量が多くなる程残存量が低くなった(図-4)。これは粗脂肪量の多い魚体が大型で、従って単位重量あたりの体表面積が小さかったこと、あるいは粗脂肪量が多いため、乾燥中のBHA消費が速やかに進んだ結果とも考えられる。猿谷ら¹²⁾は、BHAの滲入量は、脂質に高く、肉部に低いとしているが、当試験の結果と異っている。今後モデル試験等で明らかにして行きたい。

BHA残存量の経日変化は、保存の前半に減少がやや大きく、後半に小さい傾向が見られたが、その幅は僅かであった(図-5)。BHAは保存中に僅かずつ減少するものであるが、このことはBHAの油焼け防止効果の特続性を示すものと考えられる。また、脂質酸化抑制には、酸化防止剤がどのような挙動を示すのか、今後煮熟直後から保存期間を通して、BHAの減衰と脂質の酸化進行状況を調べて行きたい。

天然トコフェロール煮熟法に関する試験

- ①天然トコフェロール煮熟水添加濃度と残存量及び
- ②残存量と油焼けについて試験した。

方 法

1.原料魚

昭和59年6月15日に、千葉県館山港のカツオ一本釣り用として蓄養されていたカタクチイワシ(図-6)を氷で即殺、薄く冷凍パンに広げ凍結保蔵した後、試験直前に水水中で解凍して用いた。

2.製造方法

46ℓ容の釜に対し、約6kgの原料を用い、試験区分に従って表-6の天然トコフェロール乳剤を添加した3%食塩水中で、約80℃10分間加熱した。

乾燥は、始めの7時間を35℃～45℃の温風のみで、その後は室温及び35℃～45℃の間欠乾燥で、合計32時間行った。

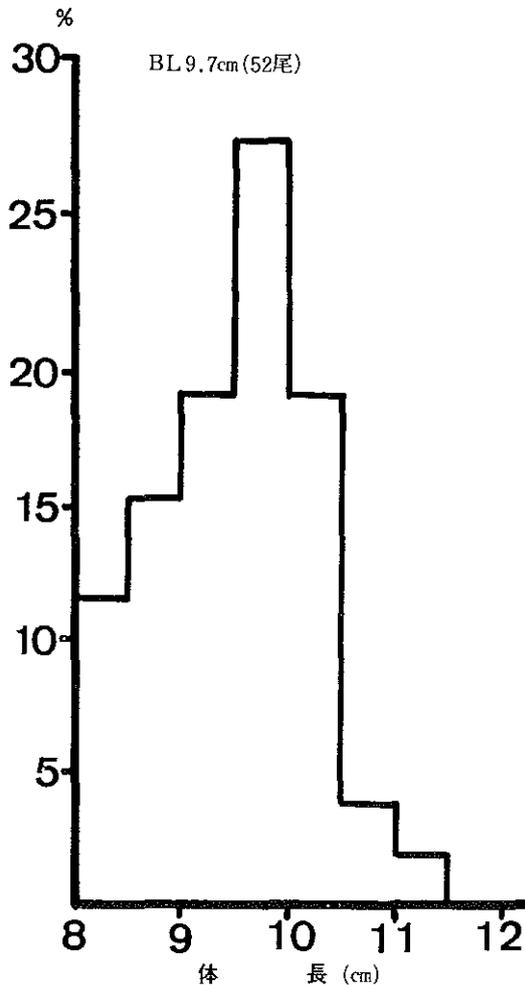


図6 カタクチイワシ原料魚の体長組成

表-6 天然トコフェロール乳剤の組成

成分	組成 (%)
天然トコフェロール	14.0
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)	73.0

3. 試験区分

Control

天然トコフェロール70ppm煮熟水添加

天然トコフェロール700ppm煮熟水添加

天然トコフェロール1,400ppm煮熟水添加

天然トコフェロール4,200ppm煮熟水添加

4. 保存方法

ポリエチレン袋に入れ室温で暗黒保蔵した。

5. 判定及び測定方法

官能判定：筆者の五感測定によった。

POV：尾崎らの方法¹⁰⁾に準じた。

天然トコフェロールの残存量：食品中の特殊成分分析方法の確立に関する総合研究¹³⁾に準じ、トコロールを内部標準に、表-7に示す条件で、HPLCにより分析し、煮干しイワシ重量に対するppmで表わした。

表-7 HPLCの条件

カラム	4mmφ×25cmステンレス
カラム充填剤	LiChrosorb SI 100, 5μm
移動相	n-Hexane: Isopropylether 85:15 v/v
流速	1ml/min
圧力	30~40kg/cm ²
装置	日立製作所 638-30
検出器	分光蛍光光度計 日立製作所 204-A Ex: 298nm Slit 10nm Em: 330nm Slit 10nm 感度 0.1~1 PMGain ③

結果

1. 天然トコフェロール煮熟水添加濃度と煮干しイワシ中の残存量

天然トコフェロールの煮熟水添加濃度と製造直後の煮干し中の残存量を、図-7及び表-8に示した。

体長9.2~10.2cmの比較的やせた原料を用いた場合、天然トコフェロール添加濃度が70, 700, 1,400, 4,200 ppmでは、残存量がそれぞれ、3.8, 24, 54, 216 ppmと、ほぼ直線的な関係がみられた。controlの残存量は、4.1ppmであった。

2. 天然トコフェロール残存量と油焼けの推移

上記の区分毎に、油焼けの推移をPOV及び官能判定で調べ、表-9、及び表-10に示した。

POVは煮熟水中の濃度が高い程、低い値を示し、また、変色の度合は、当該濃度が高い程、少ない傾向がみられた。しかし70ppm添加とcontrolには差が見られなかった。

考察

天然トコフェロール煮熟法の試験では、BHA煮熟

法よりかなり高い濃度設定をしたものの、その残存量は著しく低かった。そして天然トコフェロールは、移行すれば効果が現われるが、効果が出るまでに要する天然トコフェロールの薬剤コストは、表-11に示すとおり、煮干しイワシの売上げ額とほぼ同等の、現実と

はかけ離れたものになる。

このように天然トコフェロールには、酸化防止力があるものの、BHAに見られる特異な移行性が無いため、コストの許容範囲内での使用濃度において効果が低かったものと判断される。

表-8 天然トコフェロール煮熟水添加濃度と煮干しイワシ中の残存量 ppm

区分	α-Tocopherol	β-Tocopherol	γ-Tocopherol	δ-Tocopherol	Total Tocopherol
control	4.1	—	trace	—	4.1
70ppm濃度煮熟	3.3	—	0.1	0.4	3.8
700ppm濃度煮熟	2.9	0.1	7.6	13.6	24.2
1,400ppm濃度煮熟	1.7	0.3	21.7	30.4	54.1
4,200ppm濃度煮熟	8.2	2.4	96.6	108.6	215.8

—:検出せず

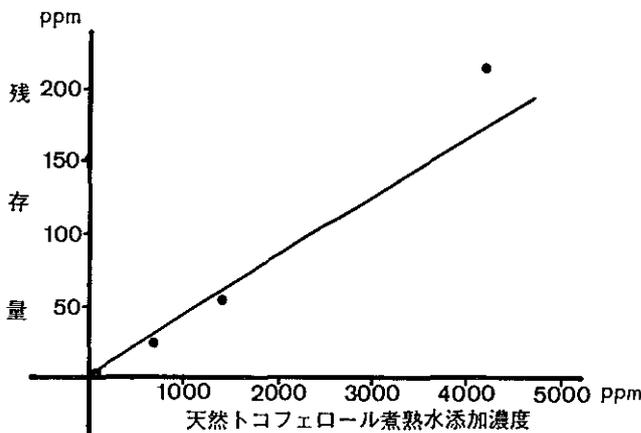


図7 天然トコフェロール煮熟水添加濃度と煮干しイワシ中の残存量

表-9 天然トコフェロール煮熟水濃度とPOVの変化

煮熟濃度	経過日数		
	2日	9日	24日
control	138	117	44
70ppm煮熟	146	146	68.0
700ppm煮熟	119	119	70.0
1,400ppm煮熟	93.0	74.0	50.0
4,200ppm煮熟	36.0	60.0	26.0

meq/kg

表-10 天然トコフェロール煮熟水濃度と官能判定

煮熟濃度	経過日数			
	2日	8日	21日	56日
control	++	+++	+++	+++
70ppm煮熟	++	+++	+++	+++
700ppm煮熟	+	++	+++	+++
1,400ppm煮熟	—	+	+	++
4,200ppm煮熟	—	+	+	++

—:変化なし, +:わずかに変色, ++:少し変色, +++:大きく変色

表-11 煮熟法における天然トコフェロール製剤の使用濃度によるコスト試算*

煮熟濃度	原料4~5トンあたりのコスト
70ppm	7,000円
700ppm	70,000円
1,400ppm	140,000円
4,200ppm	420,000円

*1トン釜2連で表-6の天然トコフェロール製剤原液を設定濃度に合わせて初釜に添加、さらに追加量を初釜添加量と同量とした場合のコスト。天然トコフェロール製剤の単価は3,500円/kgとした。

要 約

煮熟法におけるBHA及び天然トコフェロールの挙動と煮干しイワシの油焼け防止効果について検討した。

- 1) BHA煮熟水濃度と乾燥直後の煮干し中の残存量は、低濃度添加では、残存量との間にほぼ直線的な傾向が、高濃度添加では、残存量が飛躍的に増加する傾向がみられた。
- 2) BHAの残存量が高くなる程、油焼け防止効果があられた。しかしBHAの過剰添加のものは、退色傾向が観察されるとともに、身が脆くなったり、BHA特有の刺激臭が感じられた。
- 3) 単位重量あたりの体表面積が大きい供試魚程残存量が高く、また単位面積あたりの残存量がほぼ一定であったことから、BHAは魚体の表皮に移行すると判断された。
- 4) 粗脂肪量とBHA残存量には負の相関が認められたが、これは供試魚の粗脂肪量が多いものほど単位重量あたりの体表面積が小さかったこと、あるいは粗脂肪量の多い供試魚程、乾燥中のBHA消費が進んだことによると考えられた。
- 5) BHA残存量の経日変化は、保存の前半に減少が

- 大きく、後半に小さい傾向がみられたが、その幅はわずかであった。
- 6) BHAの移行は、魚体へ付着水を介して単に付着するのではなく、選択的に魚体へ吸着する特異な機構によるもので、BHAの煮干しイワシへの油焼け防止効果は、この特異な移行性と高い酸化防止力に起因するものと判断された。
 - 7) 天然トコフェロール濃度と残存量には、ほぼ直線的な関係がみられた。
 - 8) しかしBHAに比べかなり高い濃度設定にもかかわらず、その残存量は、BHAのそれに比べかなり低いと考えられた。
 - 9) 天然トコフェロールの残存量が高くなる程、油焼け防止効果があらわれた。
 - 10) 天然トコフェロール煮熟法に油焼け防止効果が低いのは、天然トコフェロールには酸化防止力があるものの、BHAと比較して移行性がかなり低いためと判断された。
 - 11) 天然トコフェロール煮熟法で油焼け防止効果をあげるには、莫大なコストが必要と試算された。
- 3) 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調整品の適用について(その3)，新BHT調整品(固体)の適用性．日水会誌，29，(9)，870～873．
 - 4) 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．
 - 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)煮干しの酸化防止試験—(1)，(2)，九州ブロック水産試験場会議資料．
 - 8) 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．
 - 9) 社団法人食品衛生協会(1973)：食品衛生検査指針—Ⅰ，検査法別．495～496．
 - 10) 尾崎直臣・山田恵子(1968)：食品中脂質の過酸化物質測定法．栄養と食糧，21，89～93．
 - 11) 食品と科学社(1982)：食品添加物使覧，207．
 - 12) 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BHAの使用法とその製品への滲入量について—Ⅰ．日水会誌，20，73～78．
 - 13) 科学技術庁研究調整局(1979)：食品中の特殊成分分析法の確立に関する総合研究，水産食品中のビタミンEの定量法に関する研究．85～98．

文 献

- 1) 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．
- 2) 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整品の適用について(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．