

# 煮干しイワシの油焼け防止—Ⅳ

## スプレー法における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

筆者らは、BHAに替わる煮干しイワシの酸化防止方法を検討してきた。その結果は、BHA以外の酸化防止剤を煮熱水中に添加する方法では、油焼け防止及びコストの両面で、BHAに比較しかなり劣るものであった。<sup>1)</sup> このため天然トコフェロール乳剤を用い、従来の酸化防止剤の添加方法と全く異なるスプレー法を試みた。この方法で、BHA代替としておおむね所期の効果を得ることができた<sup>2)</sup>。

筆者は先に、BHA煮熱法に煮干しイワシの油焼け防止に効果が認められるのは、その特異な移行性と酸化防止力にあり、天然トコフェロール煮熱法にそれが低いのは、それ自体に酸化防止力があるものの、移行性が低いことによることを明らかにした<sup>3)</sup>。

本報告では、さらに天然トコフェロールスプレー法の油焼け防止効果がどこに起因するかを調べるため、天然トコフェロールの挙動と油焼け防止効果を調べ、併せて前報<sup>2)</sup> でできなかった高濃度添加のBHA煮熱法とスプレー法の比較について検討し、若干の知見を得たのでここに報告する。

なお報告に先き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、杉井麒三郎技官の両氏に深謝する。

### 方 法

#### 1. 試験1

- ①スプレー法の油焼け防止効果がどこに起因するか、
- ②天然トコフェロール残存量<sup>\*</sup> に係る1, 2の因子、

③BHA煮熱法とスプレー法の油焼け防止効果を調べるため、次のように行った。

#### 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、試験直前に氷水中で解凍した。

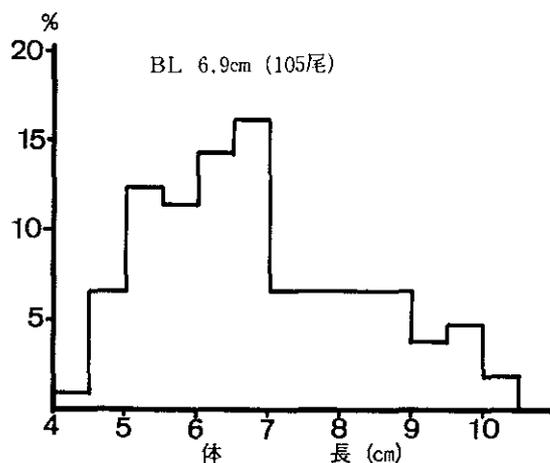


図1 カタクチイワシ原料魚の体長組成

#### 2) 製造方法

46l 容の釜に対し、約6kgの原料魚を用い、3%食塩水中で80℃10分間加熱した。BHA煮熱法区分は、試験区分に従って煮熱水中に結晶状のBHAを添加した。

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。スプレー法区分は、表—1の天然トコフェロール乳剤を試験区分に従って希釈、乾燥2時間後に魚体表面が濡れる程度に表裏それぞれ1回スプレーした。

<sup>\*</sup>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。

表-1 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2,800ppmスプレー

天然トコフェロール4,200ppmスプレー

BHA 50ppm煮熟水添加

BHA 100ppm煮熟水添加

BHA 200ppm煮熟水添加

BHA 400ppm煮熟水添加

## 4) 保存方法

ポリエチレン袋に入れ25℃暗黒保存した。

## 2. 試験 2

①スプレー時期と油焼け防止効果, ②天然トコフェロール残存量の経日変化を調べるため次のように行った。

## 1) 原料魚

昭和59年6月15日に、千葉県館山港のカツオー本釣り用として蓄養されていたカタクチイワシ(図-2)を氷で即殺、薄く冷凍パンに広げ凍結保蔵した後、試験直前に水氷中で解凍して用いた。

## 2) 製造方法

600ℓ容の釜に対し、約60kgの原料魚を用い、3%食塩水中で80℃10分間加熱した。

乾燥は、初めの7時間は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。スプレーは、表-1の天然トコフェロール乳剤を4,200ppmに希釈し、試験区分に従って、魚体表面が濡れる程度に表裏それぞれ1回行った。

## 3) 試験区分

control

煮熟直後スプレー

乾燥1時間後スプレー

乾燥2時間後スプレー

乾燥3時間後スプレー

乾燥5時間後スプレー

## 4) 保存方法

ポリエチレン袋に入れ室温で暗黒保存した。

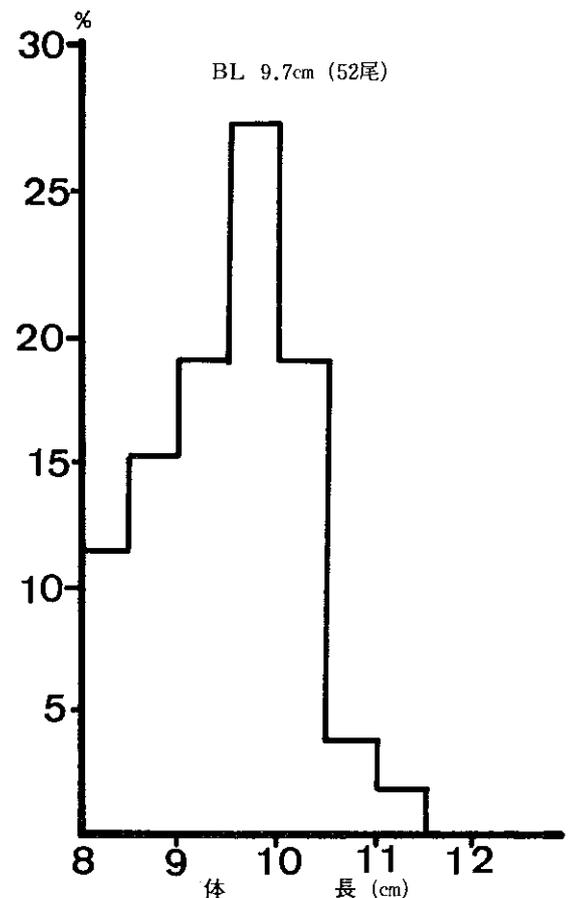


図2 カタクチイワシ原料魚の体長組成

## 3. 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<sup>4)</sup>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法の確立に関する総合研究<sup>5)</sup>に準じ、トコロールを内部標準に、表-2の条件で、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。

BHAの残存量：食品衛生検査指針-I<sup>6)</sup>に準じ、アセトアニリドを内部標準に、表-3の条件で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。

粗脂肪量：Laboman Jeneco社製 Exfat でエーテルによる簡単抽出を行った。

水分量：105℃15時間常圧加熱乾燥法によった。

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 (cm<sup>2</sup>/尾)を算出した。これに100gあたりの尾数(尾/100g)を乗じ、cm<sup>2</sup>/100gとして求めた。

表-2 HPLCの条件

カラム	4mm $\phi$ ×25cmステンレス
カラム充填剤	LiChrosorb SI 100, 5 $\mu$ m
移動相	n-Hexane: Isopropylether 85:15 v/v
流速	1ml/min
圧力	30~40kg/cm <sup>2</sup>
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

表-3 GCの条件

カラム	10% PEG-20M on Uniport B 60/80, 3mm $\phi$ ×2mガラスカラム
カラム温度	210 $^{\circ}$ C ~ 230 $^{\circ}$ C 昇温2 $^{\circ}$ C/min
検出器温度	280 $^{\circ}$ C
キャリアーガス	N <sub>2</sub> 30ml/min
検出器	FID
レンジ	0.16~0.32V
感度	10 <sup>2</sup> M $\Omega$
装置	島津製作所 GC-4BM

## 結果及び考察

## スプレー法の油焼け防止効果(試験1)

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の酸化防止力に起因するのではなく、BHAに比較して移行性が著しく低いためであり、従って煮熟水中の天然トコフェロール濃度を高めれば、残存量が高くなり相当の効果が現われることが解っている<sup>3)</sup>。

そこでスプレー法に油焼け防止効果が認められる原因を、天然トコフェロール残存量によって検討した。

2段階の濃度を設定し、その残存量を測定した(表-4)。スプレー液濃度が高いと残存量が高くなる傾向が見られ、その量は、いずれの区分もかなり高いと判断された。そして後述するBHA煮熟法との比較でも

表-4 天然トコフェロールのスプレー濃度と残存量 ppm

スプレー濃度	残 存 量
2,800	308
4,200	480

これらの区分はBHA煮熟法よりも、油焼け防止効果が優れていた。

これらのことからスプレー法は、高濃度の天然トコフェロールを付着させるため、残存量が高くなり、従って油焼け防止効果が高くなるものと判断される。

## スプレー時期と油焼け防止効果(試験2)

前報<sup>2)</sup>で煮熟直後スプレーの区分は、同一濃度の乾燥初期スプレー区分より油焼け防止効果が低かった。この原因は、付着した煮熟水によるスプレー液の希釈または分離によると推察したが、これを今後の検討課題とした。

そこでスプレー時期による天然トコフェロール残存量(図-3)と、それぞれの油焼けの程度(表-5, 表-6)を測定し、スプレー時期によって油焼け防止効果が異なった原因を検討した。

天然トコフェロール残存量は煮熟直後スプレーが最も低く、一方乾燥2時間後スプレーが最も高かった。乾燥1時間後、乾燥3時間後及び乾燥5時間後の各スプレーの天然トコフェロール残存量は、煮熟直後スプレーよりかなり高いものの乾燥2時間後スプレーには及ばなかった。

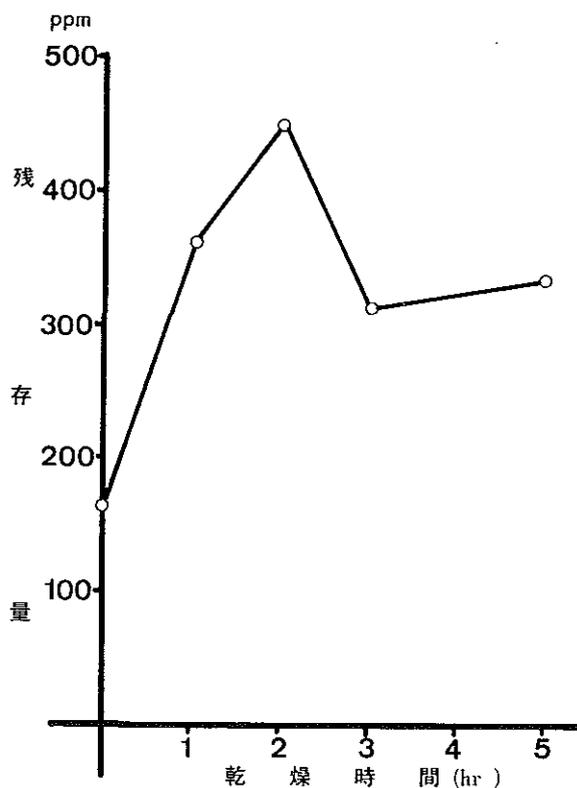


図3 スプレー時期と天然トコフェロール残存量

各スプレー区分の油焼けは、官能判定で煮熟直後及び乾燥5時間後スプレーが若干劣っており、POVも上記両区分が高い傾向が見られた。

これらのことから煮熟直後スプレーに油焼け防止効果が若干低かったのは、天然トコフェロール残存量が低かったためと判断される。

また乾燥5時間後スプレーのものに油焼け防止効果

表-5 スプレー時期と官能判定

試験区分	経過日数	2日	8日	21日	56日
control		++	+++	+++	+++
煮熟直後スプレー		—	±	±	+ (++)
乾燥1時間後スプレー		—	±	±	+
乾燥2時間後スプレー		—	±	±	+
乾燥3時間後スプレー		—	±	±	+
乾燥5時間後スプレー		—	±	±	+ (++)

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

表-6 スプレー時期とPOVの変化

試験区分	経過日数	2日	9日	24日
control		138	117	44
煮熟直後スプレー		75.0	51.0	37.0
乾燥1時間後スプレー		71.0	32.0	25.0
乾燥2時間後スプレー		53.0	37.0	14.0
乾燥3時間後スプレー		72.0	34.0	23.0
乾燥5時間後スプレー		64.0	50.0	35.0

meq/kg

が若干低かったのは、前報<sup>2)</sup>で明らかにしたとおり、スプレーに至るまで、既に脂質が酸化しており(表-7)、この酸化生成物が油焼けに関与した結果である。

表-7 スプレー時期の水分量とPOV

スプレー時期	水分量	POV
原 料	74.5 %	— <sup>meq/kg</sup>
煮熟直後	71.0	—
乾燥1時間後	67.4	—
乾燥2時間後	62.9	—
乾燥3時間後	60.9	—
乾燥5時間後	56.8	6.0

—:検出せず。

従って前項目、「スプレー法の油焼け防止効果」で述べたことと併わせ、スプレー法は天然トコフェロールの低い移行性を、濃度を高めること及び乾燥初期の移行しやすい時期に添加することで、強制的に高める方法である。

なお、乾燥3時間後及び乾燥5時間後スプレーに残存量が低かったのは、スプレーに至るまでに行った簀返えし作業のため、魚体同士が離れ、スプレー液が保持できなくなったこと、あるいは単位重量あたりの体表面積と残存量のところで後述するが、乾燥のため、魚体に移行する面積が減少した結果と考える。

### 天然トコフェロール残存量に関する1, 2の因子(試験1)

天然トコフェロール残存量に関する因子を調べるため、試験1の、試験区分「天然トコフェロール4,200 ppmスプレー」の乾燥試料を、表-8の原料時組成に対応して仕分け、それぞれの天然トコフェロール残存量を測定した。

表-8 煮干し原料魚のグループ分類

グループ	体 長 cm	体 重 g	単位重量あたりの体表面積 cm <sup>2</sup> /100g	粗脂肪量 %
1	4.5~5.5	0.6~1.3	787	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、体長の中間値に対応して算出した。

単位重量あたりの体表面積が大きい程、残存量が高かった(図-4)。

このことから、スプレー法での天然トコフェロールは、魚体の体表面積に比例して移行すると判断される。一方粗脂肪量の多いもの程残存量が低かった(図-5)。これは粗脂肪量の多い原料程、乾燥中の天然トコフェロール消費が多いこと、及び単位重量あたりの体表面積が小さかったためと考えられる。

### 天然トコフェロール残存量の経日変化(試験2)

製造直後から122日までの天然トコフェロール残存量の変化を測定した(図-6)。

残存量は前半に大きく、後半に小さく減少する傾向が見られた。

この減少幅は、BHAのそれ<sup>3)</sup>に比較して大きかったが、原料性状、乾燥条件の相違の他、天然トコフェロールの単位重量あたりの酸化防止力がBHAのそれに比べて低いため、より多く消費された結果と考える。

### BHA煮熟法と天然トコフェロールスプレー法の油焼け防止効果の比較(試験1)

前報<sup>2)</sup> でできなかった高濃度のBHA煮熟法と、天然トコフェロールスプレー法の油焼け防止効果を比較した(表-9, 表-10)。

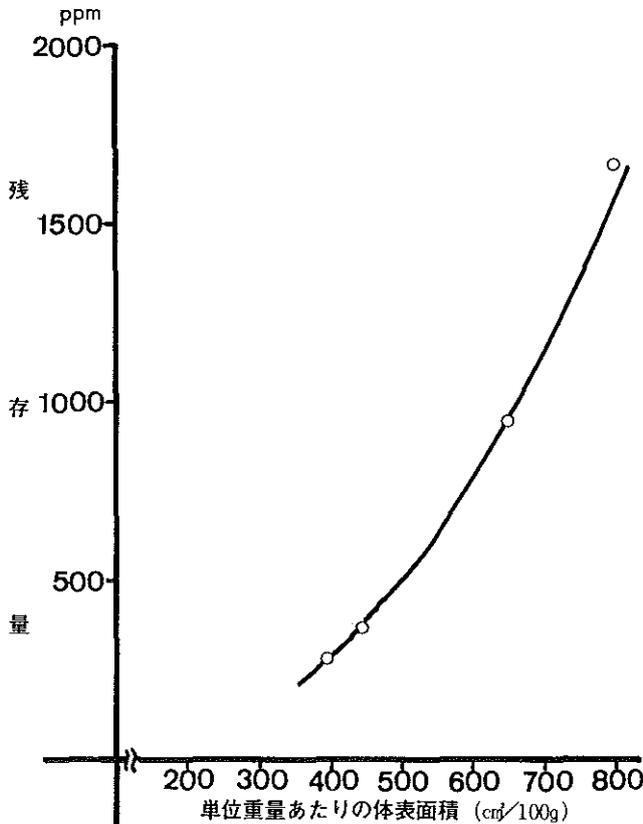


図4 単位重量あたりの体表面積と天然トコフェロール残存量

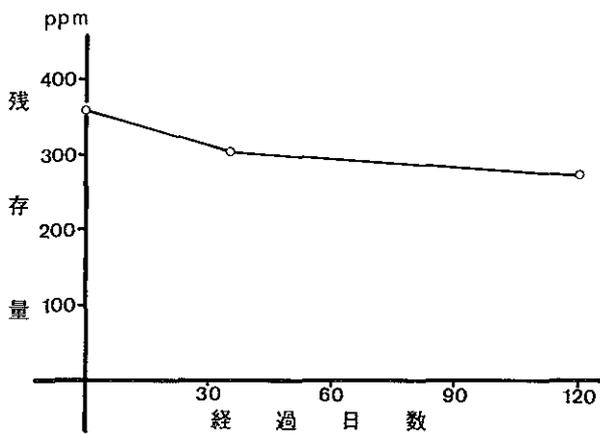


図6 天然トコフェロール残存量の経日変化

BHA煮熟法は、添加濃度が高くなるに従って残存量が高くなり、油焼けの程度は低くなった。しかし規制値の約3倍の590ppmが残存した試料は、POVが低いものの、官能的には褐変とは異なる退色傾向、身の脆さ、BHAの刺激臭があった。

一方スプレー法の両区分は、いずれもBHA煮熟法

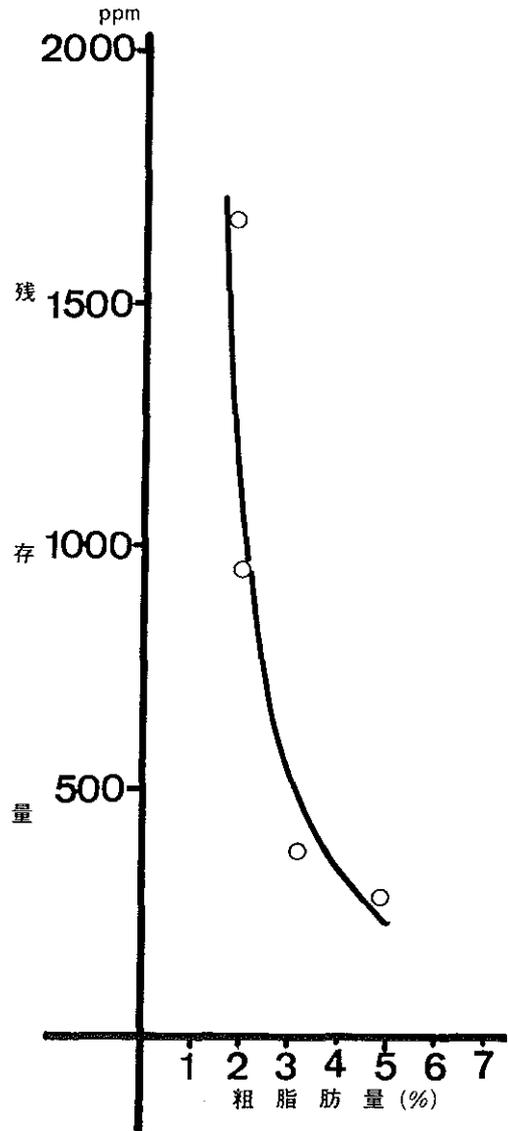


図5 粗脂肪量と天然トコフェロール残存量

表-9 BHA煮熟法とスプレー法の比較(官能判定)

試験区分	酸化防止剤残存量 —ppm	経過日数			
		1日	13日	23日	54日
control	—	±	++	+++	+++
天然トコフェロール 2,800ppm スプレー	308	—	±	±	+
4,200ppm	480	—	±	±	+
BHA 50ppm煮熟	69.0	—	++	++	+++
BHA100ppm煮熟	97.0	—	+	+	++
BHA200ppm煮熟	130	—	±	+	+ (+)
BHA400ppm煮熟	590	—	±	+	+ (+)

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

より油焼け防止効果が認められた。

これらのことからスプレー法は、BHA代替酸化防止剤の煮熟法で達成できなかった、BHAの油焼け防止効果を超えるものと言える。

表-10 BHA煮熱法とスプレー法の比較(POVの変化)

試験区分	経過日数	0日	14日
	control		351
天然トコフェロール2,800ppmスプレー		97.0	26.0
天然トコフェロール4,200ppmスプレー		85.0	26.0
BHA 50ppm煮熱		258	61.0
BHA100ppm煮熱		198	52.0
BHA200ppm煮熱		135	40.0
BHA400ppm煮熱		103	28.0

meq/kg

## 論 議

本報では、スプレー法が天然トコフェロールの低い移行性を強制的に高める方法であり、天然トコフェロール自体の酸化防止力と相まって、煮干しイワシ油焼け防止効果が認められること、また天然トコフェロール残存量に関与する因子、天然トコフェロール残存量の経日変化及びBHA煮熱法との効果比較等の諸事項について言及した。

スプレー法は前報<sup>2)</sup>で述べたように、薬剤コストが低廉であること(表-11)の他、全製品に均一な油焼け防止効果のあることが長所として挙げられる。反面欠点として、乾燥機で一貫生産する工場での作業の複雑性を指摘する声もある。一部で乾燥機にも適用できるスプレー機の開発が進められているが、実用化には今一步のところである。

表-11 天然トコフェロール煮熱法とスプレー法の薬剤コスト試算

天然トコフェロール 設定濃度	原料4トンあたりの薬剤コスト	
	スプレー法*	煮熱法***
70ppm	— 円	7,000 円
700ppm	2,100	70,000
1,400ppm	4,200	140,000
2,800ppm	8,400	280,000
4,200ppm	12,600	420,000

\*スプレー法の試算根拠：設定濃度に合わせて表裏の両面にスプレーした場合のコスト。スプレー液量120ℓ 天然トコフェロール乳剤の単価3,500円/kg。  
\*\*煮熱法の試算根拠1トン釜で2連で天然トコフェロール乳剤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。

一方BHA煮熱法は、BHAが持つ特異な移行性とそれ自体の酸化防止力によって、煮干しイワシの油焼け防止に効果が認められるところである<sup>3)</sup>。しかしこの高い移行性は、逆に弊害をもたらすこともある。BHAを追加しないで煮熱した場合、その1回目の滲入

量は、2回目のそれより約3倍高い<sup>7)</sup>とされていることから、釜毎に効果のむらが出る。また残存量が高くなりすぎると所謂BHA焼けという現象も起きる。法的規制値も含め、BHAの濃度コントロールは難しい。

しかしBHAは、スプレー法に比べコストがやや低い、作業が簡便、製品のつやが良いと言われている。BHA代替法は、油焼け防止以外にも解決すべき課題がある。

また煮熱法用として、かなりの種類の酸化防止剤が開発され、市販されている。大部分は天然トコフェロールを主剤とするものである。これらを煮熱法で使用した場合、油焼け防止効果及びコストの両面で、BHAに比較してかなり劣る。また天然トコフェロール以外の製剤も開発されつつあるが、筆者の試験では、上記の結果と大差は無い。

煮熱法で天然トコフェロールを利用しようとする試みは、乳化の形の検討、添着剤、シネルギストの検討等が行われているが、天然トコフェロールが本質的にBHA並みの移行性を持たないことから、これらの試みには高い障壁があると考えられる。

最期にこれまでの研究から、筆者は、煮干し用酸化防止剤には次の要件が満たされる必要があることを提案する。

1. 酸化防止剤自体に煮干しイワシに対する酸化防止効果があること。
2. 煮干しイワシに移行すること。
3. 煮干しイワシ製造工程中の加熱によって失効しないこと及び乾燥中の減耗がある程度抑えられること。
4. 効果の持続性があること。
5. コストが低廉であること。
6. 添加作業が簡便であること。

## 要 約

スプレー法における天然トコフェロールの挙動と油焼け防止効果について検討した。

- 1) スプレー法の油焼け防止効果は、天然トコフェロール残存量が高いことに起因すると判断された。
- 2) 天然トコフェロールの残存量は、①スプレー液濃度、②スプレー時期、③原料魚の単位重量あたりの体表面積、④原料魚の粗脂肪量に依存すると判断された。
- 3) 天然トコフェロールの残存量は、保存の前半に大きく、後半に小さく減少した。
- 4) スプレー法は、BHA代替酸化防止剤の煮熱法で達成できなかったBHAの油焼け防止効果を超え

るものであった。

- 5) スプレー法は天然トコフェロールの低い移行性を濃度を高めること及び乾燥初期の移行し易しい時期に添加し、強制的に高める方法であると考えられた。

#### 文 献

- 1) 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。
- 2) 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。
- 3) 田辺伸(1985)：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。本誌。
- 4) 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。
- 5) 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。
- 6) 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。
- 7) 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。