

# 煮干しイワシの油焼け防止—V

## ガスバリアー性フィルム包装及び 脱酸素剤の併用による油焼け防止効果

田 辺 伸

### はじめに

煮干しイワシの酸化は、乾燥工程中に急速に進行し引き続く保存期間中に除々に進行する<sup>1)</sup>。乾燥工程中及び保存中の酸化防止には、酸化防止剤の効果的な添加が必要である<sup>2-4)</sup>。

製造後の酸化は、乾燥工程中の酸化に比較して少ないとはいえ、酸素あるいは光線に曝露される場合の品質低下は否ない。さらに煮干しイワシの相対湿度は、外気の相対湿度に影響を受け、とりわけ後者が低い場合には、乾燥がより進行し、さながら乾燥工程を再び繰り返す体がある。

そこで本報告では、煮干しイワシの製造から消費に至るまでの油焼け防止策の一環として、製造後の無添加及び天然トコフェロールスプレー処理煮干しにつき、ガスバリアー性の比較的高いフィルムと、脱酸素剤を用いた包装について油焼け防止試験を行い、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、本試験に包材及び脱酸素剤等の提供を受けた、三菱瓦斯化学株式会社、播間良彦、内田洋二の両氏に感謝の意を表す。

### 方 法

#### 1.材 料

##### 1) 原料魚

昭和59年5月26日に千葉県鴨川漁港で水揚げされたマイワシ(図-1)を、予じめ薄く冷凍パンに広げて凍結保蔵し、試験直前に海水水中で解凍して用いた。

##### 2) 製造方法

600ℓ容の釜を用い、原料約80kgを3%食塩水中で80℃10分間加熱した。乾燥は、40℃～45℃の温風と室温の組み合わせで、合計20時間行った。

酸化防止剤の添加は、スプレー法を用い、表-1

に示す天然トコフェロール乳剤を4,200ppm濃度に希釈、乾燥1時間20分後に、魚体表面がぬれる程度に表裏それぞれ1回スプレーした。

なお試験で用いた包材等は次のとおりである。

包材：KON/PE、三方シール型

包材容積：約500cm<sup>3</sup>

内容量：煮干しイワシ80g/袋、(比重0.89)

脱酸素剤：三菱瓦斯化学社製エージレスZ-100

酸素検知剤：三菱瓦斯化学社製エージレス・アイ

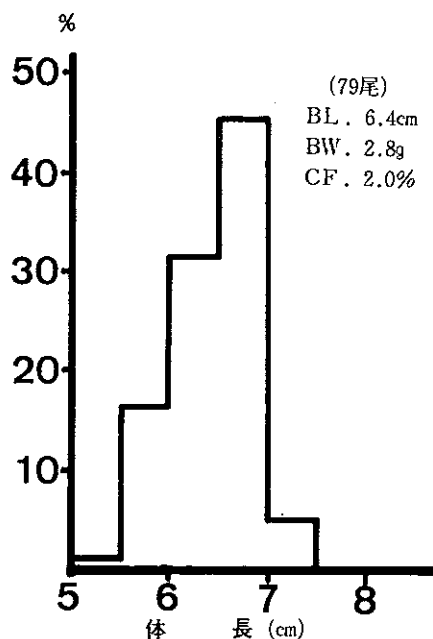


図1 マイワシ原料魚の体長組成

表-1 酸化防止剤の組成

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

## 2. 試験方法

包装の時期による油焼け防止効果, 包装と酸化防止剤の油焼け防止効果, 包装方法による油焼け防止効果及び包装内酸素の挙動について次のように試験した。

## 1) 試験区分

無処理(以下無添加と言う)とスプレー処理(以下スプレーと言う)について, 表-2のとおり10区分を設定した。

表-2 試験区分

包装のタイミングによる分類	酸化防止剤添加の有無による分類	試験区分
通気包装 ※	①無添加	
	②スプレー	
製造直後包装	無添加	③密封 ※※
		④脱酸素剤封入 ※※※
	スプレー	⑤密封
		⑥脱酸素剤封入
製造12日後包装	無添加	⑦密封
		⑧脱酸素剤封入
	スプレー	⑨密封
		⑩脱酸素剤封入

※通気包装は, 他の包装区分と同一の包材に5mmφの穴を数十箇所あけ, 通気を良くした包装。

※※密封は, 含気状態でのガスバリアー性フィルム包装。

※※※脱酸素剤封入は, 密封に脱酸素剤を併用した包装。

## 2) 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<sup>5)</sup>の方法に準じた。

**C<sub>20:5</sub> 酸及びC<sub>22:6</sub> 酸の残存率:** 熱ベンゼン法によって得られた脂質を, ピロガロールの存在下に脂肪酸の酸化を避けつつケン化し, 石油エーテルで脂肪酸を抽出した。次に三フッ化ホウ素-メタノールにて脂肪酸メチルエステルとし, 表-3の条件でGC分析した。得られたクロマトグラムピーク面積から庄野ら<sup>6)</sup>の方法に準じて, 次のように求めた。

$$C_{20:5} \text{ 酸の残存率}(\%) = \frac{tC_{20:5} / oC_{20:5}}{tC_{16:0} / oC_{16:0}} \times 100$$

$oC_{16:0}$ : C<sub>16:0</sub> 酸の原料時のピーク面積

$oC_{20:5}$ : C<sub>20:5</sub> 酸の原料時のピーク面積

$tC_{16:0}$ : C<sub>16:0</sub> 酸の t 日後のピーク面積

$tC_{20:5}$ : C<sub>20:5</sub> 酸の t 日後のピーク面積

$$C_{22:6} \text{ 酸の残存率}(\%) = \frac{tC_{22:6} / oC_{22:6}}{tC_{16:0} / oC_{16:0}} \times 100$$

$oC_{16:0}$ : 上記と同じ

$oC_{22:6}$ : C<sub>22:6</sub> 酸の原料時のピーク面積

$tC_{16:0}$ : 上記と同じ

$tC_{22:6}$ : C<sub>22:6</sub> 酸の t 日後のピーク面積

表-3 GCの条件

カラム	15% DEGS on Chromosorb WAW 60/80, 3mmφ×3.0m ガラス
カラム温度	195℃
検出器温度	230℃
キャリアーガス	N <sub>2</sub> 40ml/min
検出器	FID
レンジ	10.24V
感度	10 <sup>3</sup> MΩ
装置	島津GC-4BM

**酸化酸含有量:** 熱ベンゼン法によって得られた脂質を, ピロガロール存在下にケン化し, ケン化区分にHClを加え分解後, 石油エーテルで酸化酸を分離, 秤量して抽出油に占める%で表わした。

**酸素検知剤の色相変化:** 酸素濃度0.5%以上でブルー, 0.1%以下でピンクの色相を示す検知剤を用い, 逐次色相の変化を調べ, 色相変化に要した日数であらわした。

**粗脂肪量:** Laboman Jeneco 社製Ex-fat でエーテルによる簡易抽出を行った。

## 3) 保存方法

室温で75日間暗黒保存した。

## 結 果

## 1. 官能判定の推移

官能判定結果を表-4に示した。

包装の時期が早い程, 変色の程度が低かった。

通気包装, 製造直後包装及び製造12日後包装のいずれにおいても, 無添加とスプレーには大きな差が見られた。また製造直後包装・無添加・脱酸素剤封入(④)より通気包装・スプレー(②)のほうが変色の程度が低かった。

それぞれの密封と脱酸素剤封入には差が見られなかった。

## 2. POVの推移

POVの推移を表-5に示した。

包装の時期が早い程, POVが速やかに検出されなくなる傾向が見られた。

通気包装では, スプレーが無添加より低い値で推移

し、両区分とも保存期間を通して検出された。

製造直後包装及び製造12日後包装とも脱酸素剤封入区分は、密封区分よりPOVが速やかに検出されなくなる傾向が見られた。またこれらの密封包装では、スプレーは、無添加より検出されなくなるまでの期間が長かった。

表-4 官能判定の推移

試験区分		経過日数			
		0日	12日	30日	75日
通気包装	①無添加	+	++	+++	+++
	②スプレー	-	±	+	+(++)
製造直後包装	無添加	③密封	+	+(++)	+++(+)
		④脱酸素剤封入	+	+(++)	+++(+)
	スプレー	⑤密封	±	±	±
		⑥脱酸素剤封入	±	±	±
製造12日後包装	無添加	⑦密封		++	++
		⑧脱酸素剤封入		++	++
	スプレー	⑨密封		+	+
		⑩脱酸素剤封入		+	+

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

表-5 POVの推移

試験区分		経過日数			
		0日	12日	30日	75日
通気包装	①無添加	193.7	61.6	39.0	33.1
	②スプレー	54.9	11.7	19.6	14.0
製造直後包装	無添加	③密封	25.2	0	0
		④脱酸素剤封入	0	0	0
	スプレー	⑤密封	4.4	2.9	0
		⑥脱酸素剤封入	0	0	0
製造12日後包装	無添加	⑦密封		23.4	0
		⑧脱酸素剤封入		3.3	0
	スプレー	⑨密封		16.8	11.3
		⑩脱酸素剤封入		5.3	0

3. C<sub>20:5</sub> 酸及びC<sub>22:6</sub> 酸の残存率の推移

C<sub>20:5</sub> 酸及びC<sub>22:6</sub> 酸の残存率の推移を表-6及び表-7に示した。

包装の時期が早い程、両者の残存率が高い傾向が見られた。

通気包装、製造直後包装及び製造12日後包装のいずれにおいても、無添加とスプレーには大きな差が見られた。また製造直後包装・無添加・脱酸素剤封入(④)より、通気包装スプレー(②)のほうが残存率が高かった。

密封と脱酸素剤封入の残存率は、製造直後包装で、後者に若干高い傾向が見られたものの、製造12日後包装では、両者に明確な差が見られなかった。

4. 酸化酸含有量の推移

酸化酸含有量の推移を表-8に示した。

表-6 C<sub>20:5</sub> 酸の残存率の推移

試験区分		経過日数				
		0日	12日	30日	75日	
通気包装	①無添加	69.9	49.6	47.5	40.2	
	②スプレー	92.4	95.6	88.3	78.3	
製造直後包装	無添加	③密封		57.7	69.7	64.1
		④脱酸素剤封入		70.3	73.8	66.3
	スプレー	⑤密封		96.7	90.5	90.0
		⑥脱酸素剤封入		98.3	98.1	96.5
製造12日後包装	無添加	⑦密封			50.0	42.3
		⑧脱酸素剤封入			46.5	52.8
	スプレー	⑨密封			88.8	86.6
		⑩脱酸素剤封入			86.4	88.8

表-7 C<sub>22:6</sub> 酸の残存率の推移

試験区分		経過日数				
		0日	12日	30日	75日	
通気包装	①無添加	70.1	48.7	41.7	36.0	
	②スプレー	91.4	85.2	79.3	75.9	
製造直後包装	無添加	③密封		63.4	69.3	65.8
		④脱酸素剤封入		65.9	69.3	66.2
	スプレー	⑤密封		90.7	87.7	84.3
		⑥脱酸素剤封入		90.2	91.8	89.2
製造12日後包装	無添加	⑦密封			46.7	40.4
		⑧脱酸素剤封入			48.1	49.1
	スプレー	⑨密封			79.8	77.9
		⑩脱酸素剤封入			75.2	77.2

明確ではなかったが、包装の時期が早い程、酸化酸含有量が低い傾向が見られた。

通気包装、製造直後包装及び製造12日後包装のいずれにおいても、無添加とスプレーには、大きな差が見られた。またこれらの密封及び脱酸素剤封入には、差が認められなかった。

表-8 酸化酸含有量の推移

試験区分		経過日数				
		0日	12日	30日	75日	
通気包装	①無添加	6.4	6.0	8.1	6.7	
	②スプレー	4.6	3.5	4.6	4.9	
製造直後包装	無添加	③密封		4.9	6.5	5.8
		④脱酸素剤封入		5.9	7.1	5.3
	スプレー	⑤密封		4.1	3.0	4.3
		⑥脱酸素剤封入		4.6	3.3	3.2
製造12日後包装	無添加	⑦密封			7.9	6.9
		⑧脱酸素剤封入			7.5	6.1
	スプレー	⑨密封			4.8	3.5
		⑩脱酸素剤封入			3.6	4.1

5. 酸素検知剤の色相変化

酸素検知剤の色相変化を表-9に示した。

脱酸素剤封入の全区分は、いずれも3日前後で酸素濃度0.1%以下を示すピンク色になった。

製造直後包装・無添加(③)密封は、10日前後でピン

ク色になり、製造12日後包装・無添加・密封(⑦)は、55日前後を要してピンク色になった。

また製造直後包装・スプレー・密封(⑤)は、35日前後を要してピンク色になったが、製造12日後包装・スプレー・密封(⑩)は、保存期間の倍の150日前後においてもブルーのままだった。

表-9 酸素検知剤の色相変化の所要日数

包装のタイミングによる分類	酸化防止剤添加の有無による分類	試験区分	所要日数
通気包装	① 無添加		—
	② スプレー		—
製造直後包装	無添加	③ 密封	10日前後
		④ 脱酸素剤封入	3日前後
	スプレー	⑤ 密封	35日前後
		⑥ 脱酸素剤封入	3日前後
製造12日後包装	無添加	⑦ 密封	55日前後
		⑧ 脱酸素剤封入	3日前後
	スプレー	⑨ 密封	150日前後
		⑩ 脱酸素剤封入	3日前後

## 考 察

### 1. 包装の時期による油焼け防止効果

包装の時期による油焼けの進行は、官能判定及び脂質の酸化進行状況からみて、製造直後包装のものが最も低く、次いで製造12日後包装、通気包装の順であった。

これは煮干し脂質の酸化が乾燥終了後も徐々に進行する<sup>1)</sup>ことから、製造直後包装では、包材に若干の酸素透過性があるものの、包装後からの新たな酸素の補給がわずかなため、油焼けの度が最も低かったものと考えられる。一方製造12日後包装は、包装までの間、酸素に曝露され、一部酸化が進んでから包装されたため、油焼けがある程度進んだものと考えられる。また通気包装に最も油焼けが進んだのは、常に新しい酸素に曝露されていたためである。

これらのことから、ガスバリアー性フィルム包装は煮干しイワシの油焼け防止効果があり、その包装は、極力乾燥後の脂質酸化が進行していない時期に行うのが良いと判断される。

### 2. 包装と酸化防止剤の油焼け防止効果

無添加とスプレーの比較については、官能判定及び脂質の酸化状態から判断すると、通気包装、製造直後包装及び製造12日後包装の全てについて、スプレーの油焼け程度が低かった。

また、通気包装・スプレー(②)と製造直後包装・無添加・脱酸素剤封入(④)の比較でも、前者は常に酸素に曝露された状態にあつたにもかかわらず、後者よりも油焼けの程度が低かった。これらは煮干し脂質の酸化が乾燥工程で最も激しく<sup>1)</sup>製造直後既に、無添加とスプレーには大きな差が生じていたことに起因すると判断される。

これらのことから、煮干しイワシの品質保持は製造後の包装処理より、製造中の酸化防止処置がより重要であると言える。

### 3. 包装方法による油焼け防止効果

脱酸素剤封入包装の目的は、包装内の酸素濃度を低くし、油焼け防止を図ることにあると考えられるが、官能判定では、密封との差が認められなかった。一方脂質の酸化状態からは、POVで脱酸素剤封入が早期に検出されなくなった。またC<sub>20:5</sub>酸及びC<sub>22:6</sub>酸の残存率については、製造直後包装で密封より脱酸素剤封入のほうが若干高い値を示した。しかし製造12日後包装の両者のC<sub>20:5</sub>酸及びC<sub>22:6</sub>酸の残存率には明確な差が見られず、また酸化酸含有量でも、製造直後及び製造12日後包装の密封と脱酸素剤封入に明確な差がみられなかった。

今回の試験で用いた原料の粗脂肪量が2.0%と、それ程多い部類でなく、従って変色の程度も低かったこと、また使用した脱酸素剤の酸素吸収に要する日数が約3日と遅効性であったこと等から、一概には言えないが、ガスバリアー性のフィルムに脱酸素剤を併用することは、煮干しイワシの油焼け防止において大きな効果は期待できないものとする。

なお脱酸素剤は、酸素除去効果の他、カビ及び虫の発生防止に有効なため、引き続き検討していきたい。

### 4. 包装内酸素の挙動

酸素検知剤の色相の変化を指標に、おおまかな各包装内の酸素減少速度を調べた。

落花生<sup>7)</sup>や煮干し<sup>8)</sup>等、脂質を含む食品では、そのもの自体が酸化されることによって、包装内の酸素濃度が低下することが知られている。

本試験で脱酸素剤を封入した各包装は3日前後で、製造直後包装・無添加・密封(③)は10日前後で酸素検知剤の色相がブルーからピンクに変った。前者では、脱酸素剤及び煮干しが酸素を消費した結果で、また後者では、煮干し自体が単独で酸素を消費した結果と考える。

一方製造12日後包装・無添加・密封(⑦)は、55日前後を要して色相の変化が観察された。これは包装までの間、一部の脂質等が既に酸素を消費しており、包装後脂質等が消費する酸素の容量が小さかったためと考える。

製造直後包装・スプレー・密封(⑤)は、35日前後を要して色相の変化が観察された。これは天然トコフェロールが添加されているため、酸化の速度が遅くなったことに一つの原因があると考えられる。また製造12日後包装・スプレー・密封(⑨)に色相の変化が観察されなかったことについては、酸素消費容量が減少していたこと及び天然トコフェロールによる酸化速度の遅延が考えられるが、前記の事項と併わせ、今後の問題としたい。

以上述べた袋内酸素の挙動からも、包装の時期は、極力早くする必要があると考えられる。

なお付記として、酸化防止剤の使用及び包装時期の問題程重要性は低いと考えられるが、包装内の脱酸素方法について、約3日を要する遅効性の脱酸素剤より、酸素の模透過性の良い速効性のそれを使用すること、さらに瞬時にこれが行える不活性ガス置換を行えば、より有効と思われる。

### 要 約

製造から消費に至る、煮干しイワシの油焼け防止策の一環として、ガスバリアー性フィルム包装と、これに脱酸素剤を併用した油焼け防止効果について検討した。

- 1) ガスバリアー性フィルム包装は、乾燥後の油焼けを抑える効果があり、包装は極力乾燥後の脂質酸化が進行していない時期に行うのが良いと判断された。
- 2) 煮干しイワシの酸化は乾燥工程中に大であるため、製造中の有効な酸化防止処置が必要と判断された。
- 3) 脱酸素剤は、包装内の酸素濃度低下を大幅に早めた。

- 4) 油焼け防止に脱酸素剤の併用が有効と考えられるが、その効果は低かった。
- 5) 煮干しイワシは、それ自体が包装内の酸素を消費し、その脱酸素速度は、包装時期によって大幅に異なった。
- 6) 煮干しイワシの油焼け防止は、製造中の有効な酸化防止処置、次いで包装時期、包装内の酸素除去方法の順で重要と考えられた。

### 文 献

- 1) 田辺伸・滝口明秀・堀口辰司(1984)：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．千水試研報，42，83～87．
- 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) 田辺伸(1985)：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．本誌．
- 5) 尾崎直臣・山田恵子(1968)：食品中脂質の過酸化物価測定法．栄養と食糧，21，89～93．
- 6) 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C<sub>22:6</sub>酸減少率．日水会誌，37，(9)，912～918．
- 7) 田中正男(1983)：落花生加工品の脱酸素剤による酸化防止．千工試報，31～34．
- 8) 染川巖・正司茂・森脇百合雄・高橋雅文・静間直・水津隆市・永山正和(1984)：煮干しの油焼け防止についての一考察．食品衛生研究，34，9，67～71．