

イワシみりん干しの油焼け防止—II

製造後の品質保持

田 辺 伸

はじめに

イワシみりん干しおよび煮干しイワシ等水産加工乾製品の品質劣化の大きな要因は、脂質酸化に伴う油焼けである。このため、原料から消費に至るまでの各段階における油焼け防止対策が、品質維持の上で重要である。

筆者は、先にイワシみりん干しの品質向上を目的として、製造段階での抗酸化剤の添加及び油焼け促進因子の排除について報告した¹⁾。

一方製造後のイワシみりん干しは、産地で2kg入りダンボール5箱、計10kgを大型ダンボール箱に詰め、消費地市場に出荷されている。また300gないし600g入りの小型ダンボール箱に詰められ、地元のお土産用としても少量小売されている。

消費地に出荷された10kgダンボール箱は、さらに少量に分けて再包装され、店頭で陳列される。この小型包装の一般的な形態は、ポリスチレン等の発泡トレイに並べられた後、ポリ塩化ビニール等のストレッチフィルムで巻かれるか、直接このストレッチフィルムで巻かれている。

しかしこれらの包材は、酸素透過性および水蒸気透過性が高く²⁾、品質の保持に困難を伴うものと推察される。しかもみりん干しは水分量が20%前後と乾燥の程度が高く、一般的に微生物が発育しにくいところから、流通上煮干しイワシに準じた扱いを受け易い。冷蔵ショーケースに陳列される際にも温度の高いところに押しやられ、さらに悪い例では、常温の棚に陳列されることもある。このような保管条件は脂質酸化に引き続く油焼けの進行が憂慮されるところである。

既に農産物では、落花生³⁾、みそ⁴⁾、漬物⁵⁾において、また水産物では、各種削節等でガスバリアーフィルム密封包装技術が確立し、商品に応用されている。

しかし水産加工乾製品については、煮干しイワシ⁶⁻¹⁰⁾を除いて、いまだ検討が加えられていない。

そこで製造後のイワシみりん干しの品質保持を目的としてガスバリアー性フィルムおよび脱酸素剤を用いた包装と保存温度について検討した。この結果若干の知見を得たのでここに報告する。

材料と方法

イワシみりん干し製品を3種類の方法で包装し、それぞれを2種類の温度に80日間保存、その間の脂質酸化状況の測定および官能値の評価を行った。

原料魚は、1986年1月、千葉県片貝漁港で水揚げされたカタクチイワシ(平均体長9.9cm,平均体重8.9g,平均粗脂肪量3.3%)を、約1か月間-15~-20℃に冷凍保管したものをを用いた。製品は、イワシみりん干し加工場にて常法により製造した。乾燥は天日で2日半行い、仕上り後は1日間冷凍保管した。なお抗酸化剤は使用しなかった。

試料は、上記製品を半分に切断し、3枚分(70~80g)を1袋として、表1の試験区分にしたがって各区分20袋を作成した。含気包装および脱酸素剤封入包装内の空気容量は、おおむね240mlだった。

包装フィルムは、EVALEF-XL₁₅/PE₆₀の構成、サイズが25×17.5cm、四方シール型を使用し、

表1 試験区分

保存温度	包装方法
5℃	通気包装
	含気包装
	脱酸素剤封入包装
30℃	通気包装
	含気包装
	脱酸素剤封入包装

脱酸素剤は、酸素吸収容量100mlの速効型を用いた。また含気包装および脱酸素剤封入包装には、酸素検知剤を封入した。なお通気包装には、上記フィルムに直径約

5mmの穴を20箇所あけた袋を用いた。

包装内酸素濃度は、酸素検知剤で観察するとともに、東レエンジニアリング社製、ジルコニア式酸素濃度計、LC-700F型機を用い、1試験区分あたり5袋を計測して、この平均値で求めた。

各区分の脂質酸化状況は、尾崎ら¹¹⁾の方法によるPOV測定と、表2に示すとおり高度不飽和脂肪酸で組成比率の高いC_{20:5}酸およびC_{22:6}酸の残存率から求めた。

C_{20:5}酸およびC_{22:6}酸の残存率は、熱ベンゼン抽出法によって得られた脂質を、ピロガロールの存在下で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、次いで三フッ化ホウ素-メタノールで脂肪酸メチルエステルとし、表3の条件でGC分析した。

表2 身取後原料魚の脂肪酸組成

脂 肪 酸	組 成
14:0	5.3 (%)
:1	0.6
16:0	22.3
:1	6.0
:2	1.2
17:0	1.4
18:0	5.8
:1	7.8
:2	1.1
19:0	1.2
UKKNOWN	0.2
UNKNOWN	0.6
20:0	0.8
:1	1.5
:5	13.3
22:0	1.3
1	trace
6	29.6

表3 GCの条件

カラム	15% DEGS on Chromosorb W.AW 60/80 3mm ϕ ×3m ガラス×2本
カラム温度	160℃~205℃ 3℃/min 昇温
試料室温度	230℃
キャリアーガス	N ₂ 40ml/min
検出器	FID
レンジ	10.24V
感度	10 ⁹ M
装置	島津GC-4BM

得られたC_{16:0}酸、C_{20:5}酸およびC_{22:6}酸のピーク面積から、庄野らの方法に準じて次のように求めた。

C_{20:5}酸およびC_{22:6}酸の残存率(%) =

$$\frac{\frac{tC_{20:5} + tC_{22:6}}{tC_{16:0}}}{\frac{oC_{20:5} + oC_{22:6}}{oC_{16:0}}} \times 100$$

oC_{16:0}: 身取り後原料のC_{16:0}酸のピーク面積

oC_{20:5}: " C_{20:5}酸 "

oC_{22:6}: " C_{22:6}酸 "

tC_{16:0}: 保存t 日後のC_{16:0}酸のピーク面積

tC_{20:5}: " C_{20:5}酸 "

tC_{22:6}: " C_{22:6}酸 "

水分量は、105℃ 15時間常圧加熱乾燥法により求めた。

官能判定は、色、つやおよび臭いについては筆者が、食味および食感(固さ)については、試験開始45日目に、筆者を含め、5人が判定した。

結 果

各試料の包装内酸素濃度の推移を図1に示した。

通気包装区分は、5℃および30℃保存とも、80日の期間中、酸素濃度はほぼ21%であった。

一方脱酸素剤封入包装区分は、両保存温度とも丸1日を経過する前に0.01%以下となり、その後もこのレ

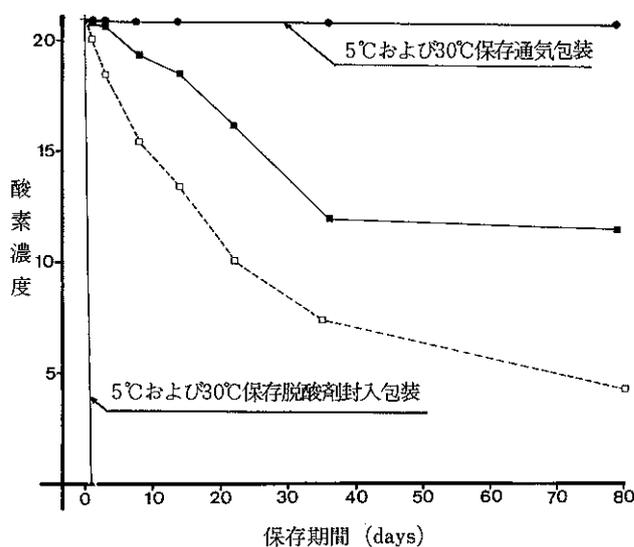


図1 包装内酸素濃度の推移

- 5℃保存通気包装 ○—○ 30℃保存通気包装
- 5℃保存含気包装 □—□ 30℃保存含気包装
- ▲—▲ 5℃保存脱酸素剤封入包装 △—△ 30℃保存脱酸素剤封入包装

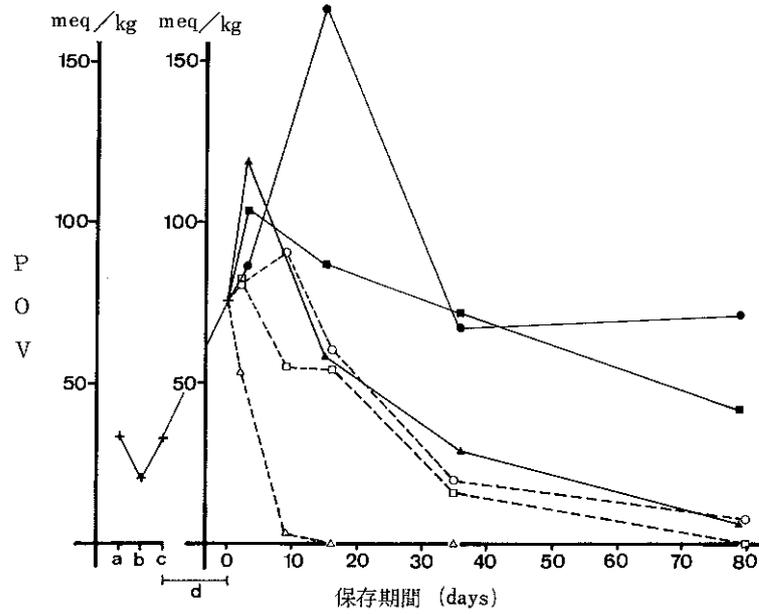


図2 POVの推移

a:原料 c:調味料浸漬後 ●—● 5℃保存通気包装 ○- - -○ 30℃保存通気包装
 b:身取後原料d:乾燥工程 ■—■ 5℃保存含気包装 □- - -□ 30℃保存含気包装
 ※5℃保存RH38%,30℃保存RH44% ▲—▲ 5℃保存脱酸素剤封入包装 △- - -△ 30℃保存脱酸素剤封入包装

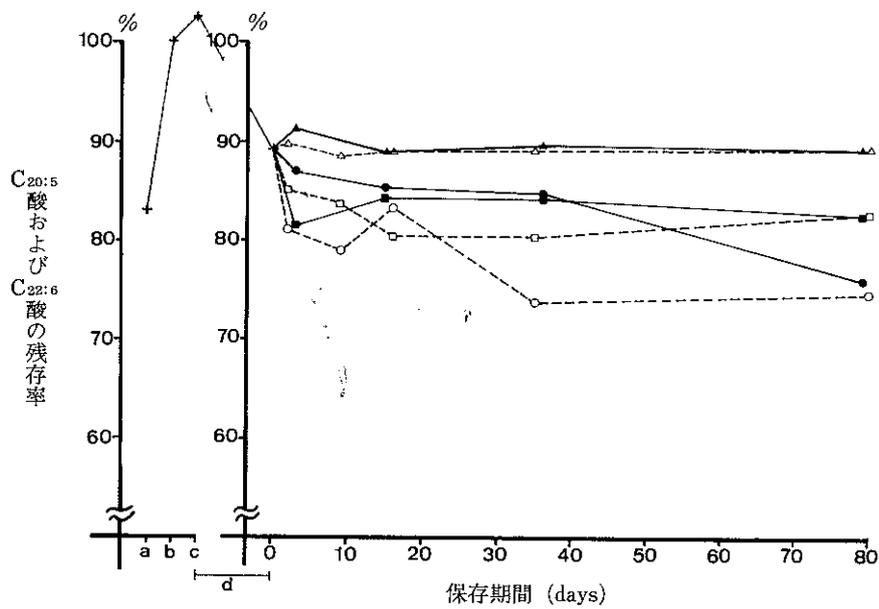


図3 C_{20:5}酸およびC_{22:6}酸の残存率

a:原料 c:調味料浸漬後 ●—● 5℃保存通気包装 ○- - -○ 30℃保存通気包装
 b:身取後原料d:乾燥工程 ■—■ 5℃保存含気包装 □- - -□ 30℃保存含気包装
 ▲—▲ 5℃保存脱酸素剤封入包装 △- - -△ 30℃保存脱酸素剤封入包装

ベルで推移した。

また含気包装は、両保存温度とも、30~40日頃までは急に、その後は緩やかに減少した。なお、含気包装は、5℃保存より30℃保存の減少が急であった。

各試料のPOVの推移を図2に示した。

包装区分別には、脱酸素剤封入包装のPOVが最も低く、次いで含気包装、通気包装の順で値が高かった。保存温度別には、30℃保存より5℃保存の値が高かった。

C_{20:5}酸およびC_{22:6}酸の残存率の推移を図3に示した。なお身取り後原料の当該値を100%として比較した。

通気包装区分は、両保存温度とも80日後の減少が大きく、また保存温度別には、30℃保存が5℃保存より、先きに酸化が進む傾向が見られた。

含気包装区分は、通気包装区分より減少の程度が少なかった。また保存温度別には通気包装区分とほぼ同様の傾向が見られた。

脱酸素剤封入包装区分は、5℃および30℃保存とも、わずかに減少したのみで、保存温度による差は認められなかった。

水分量の推移を図4に示した。なお、5℃および30℃保管庫の相対湿度は、それぞれ38%および44%であった。

通気包装区分は、5℃および30℃保存とも水分量の減少が著しかった。

その他の区分は、若干減少傾向が見られた。

色、つやおよび臭いの官能評価を表4に示した。

変色の度合は次のとおりで包装区分別には、脱酸素剤封入包装区分が小さく、次いで含気包装区分、通気包装区分の順で大きかった。

また保存温度別には、5℃区分が小さく、30℃区分で大きく、変色は、包装方法による影響よりも保存温度に大きく影響を受けた。

←変色小 変色大→

5℃脱酸素剤 ≤ 5℃含気 ≤ 5℃通気 << 30℃脱酸素剤 < 30℃含気 < 30℃通気

つやについては、30℃区分より5℃区分が良く、日数経過とともにその差が大きくなった。また包装方法によるつやの差異は認められなかった。

油焼け臭は、包装方法別に、脱酸素剤封入包装区分が期間を通して感じられず、含気包装区分、通気包装区分の順で強く感じられた。

保存温度別には、5℃区分が30℃区分より弱かった。なお、通気包装は、両保存温度とも、一担強くなった油焼け臭が、日数経過とともに弱くなるのが見受けられた。

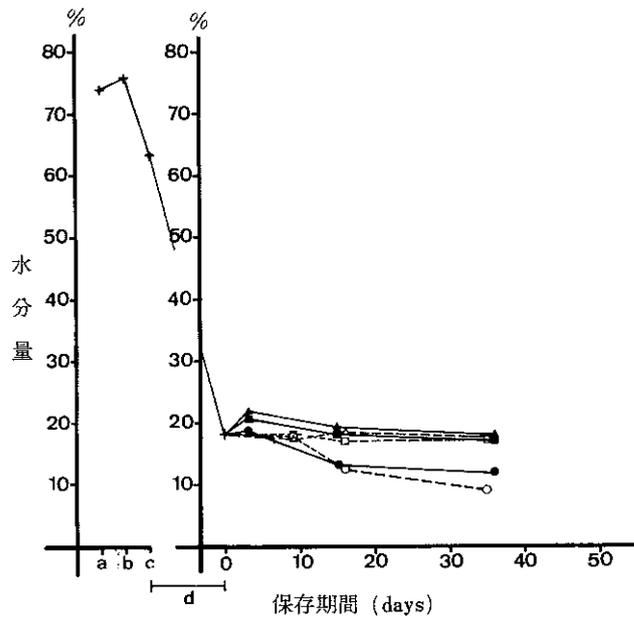


図4 水分量の推移

- a: 原料 c: 調味料浸漬後 ●—● 5℃保存通気包装 ○---○ 30℃保存通気包装
- d: 身取り後原料 d: 乾燥工程 ■—■ 5℃保存含気包装 □---□ 30℃保存含気包装
- ▲—▲ 5℃保存脱酸素剤封入包装 ○---○ 30℃保存脱酸素剤封入包装

表4 官能評価1 (色・つや・臭い)

区分	経過日数									
	0日	2日	3日	8日	14日	22日	35日	80日		
5℃ 保存	通気包装	—		— つやあり わずかに 焼け臭	± つやあり わずかに 焼け臭	± つやあり 焼け臭あり	± つやあり 焼け臭あり	± つやあり 弱い焼け臭	+	つやあり 弱い焼け臭
	含気包装	—		— つやあり 焼け臭なし	± つやあり 焼け臭なし	± つやあり 焼け臭なし	± つやあり 焼け臭なし	± つやあり 焼け臭あり	+	つやあり 焼け臭あり
	脱酸素剤 封入包装	—		— つやあり 焼け臭なし	± つやあり 焼け臭なし	± つやあり 焼け臭なし	± つやあり 焼け臭なし	± つやあり 焼け臭なし	+	つやあり 焼け臭なし
30℃ 保存	通気包装	—	+		++ つやなし 焼け臭あり	+++ つやなし 焼け臭強い	+++ つや全くなし 焼け臭やや 弱まる	+++ つやなく粉 をふく 弱い焼け臭	+++	つやなく粉 をふく わずかに 焼け臭
	含気包装	—	+		++ つやなし 焼け臭あり	++ つやなし 焼け臭あり	++ (+++) つやなし 焼け臭あり	+++ つや全くなし 焼け臭あり	+++	つや全くなし 焼け臭あり
	脱酸素剤 封入包装	—	±		+	++ (+) つやなし わずかに 焼け臭	++ (+) つやなし わずかに 焼け臭	+++ つや全くなし わずかに 焼け臭	+++	つや全くなし わずかに 焼け臭

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

保存45日目の渋味, 油焼け臭および食感(固さ)等食味の官能評価を表5に示した。

渋味および油焼け臭の評価は次のとおりで, 包装方法別には, 脱酸素剤封入包装区分でわずかに渋味がある程度と少なく, 次いで含気包装区分, 通気包装区分の順に多くなった。

保存温度別には, 5℃区分が30℃区分より少なかったが, 保存温度による影響は小さかった。

←良好 食味評価 不良→

5℃脱酸素剤 > 30℃脱酸素剤 > 5℃含気 > 30℃含気 > 5℃通気 > 30℃通気

なお通気包装は, 5℃および30℃保存区分とも焙焼後固くて食べられない状況にあった。

考 察

包装方法について

保存期間中の酸素濃度が21%と高かった通気包装は, 脂質酸化が大きく, 官能評価も低かった。一方酸素濃度が期間を通じて0.01%以下と低かった脱酸素剤封入包装は, 脂質酸化が少なく, 官能評価の低下も小さかった。含気包装は, これら2者の中間に位置し, 包装

表5 官能評価2 (食味および食感, 保存45日目)

		官 能 評 価
5℃ 保存	通 気 包 装	渋味あり, 固い
	含 気 包 装	渋味あり, 若干固い
	脱酸素剤封入包装	わずかに渋味, 若干固い
30℃ 保存	通 気 包 装	強い渋味, 固い
	含 気 包 装	渋味あり, 若干固い
	脱酸素剤封入包装	若干渋味, 若干固い

内酸素濃度の低下とともに, 脂質酸化が進み, 官能評価の低下が認められた。

イワシみりん干しの商品としての品質は, 脂質が少酸化し, また官能評価が多少低下したとしても, 即商品性が損なわれたとは判断し難いところである。しかし本試験の結果からは, 脂質酸化とそれに基づく油焼けが, 包装内酸素分圧との間に深い関係が認められ, したがって外気が流入する通気包装の品質は急速に低下し, 商品性もそれに伴って失われると判断される。

同様に含気包装でも, 70~80gのみりん干し(脂質

量換算 3~4g) と包装内の約50mlの酸素の反応が品質に大きな影響を与えることが分かる。

このため、イワシみりん干しの包装には、製造後できる限り早目に酸素遮断性フィルムを使用し、脱酸素剤封入または不活性ガス置換等を併用して、包装内の酸素分圧を急速に低下させる処置を行うことが重要であると考える。

一方水分量の推移および食感の評価から、包装は乾燥からのバリアーとしての役目も担っている。またみりん干しは水分が少く、糖、塩が添加されているため、相対湿度の高い環境では逆に吸湿し、カビ等が生じるおそれがある。したがって包装は吸湿によるカビ等の発生防止にも必要と考える。

なお、本試験では酸素遮断を目的としてEVALF-XL₁₅/PE₆₀を用いたが、若干の水分量減少が認められる。このことから包装材料の設計にあたっては、さらに水蒸気バリアー性の高いものを考慮する必要がある。

保存温度について

通気包装は、保存期間の初期から中期にかけて、5℃区分より30℃区分の脂質酸化が大きかった。また含気包装は、保存温度による影響が通気包装ほど大きくはないものの、同様の傾向が認められた。しかし両包装区分とも、保存後期には、保存温度による差が見られず、また脱酸素剤封入包装は、保存期間を通して保存温度による脂質酸化の差が認められなかった。

これらの包装内酸素濃度と脂質酸化の推移から、保存初期から中期の脂質酸化は、酸素分圧と同時に保存温度の影響を受けるものと考えられる。また保存後期には、脂質酸化がほとんど停止し、さらにこの時点の値が、保存温度に関係なく、同一包装方法でほぼ同様の値をとっていた。このことから保存後期の脂質酸化は、酸素分圧のみに支配されると考えられる。

なおPOVは、C_{20:5}酸およびC_{22:6}酸残存率とは逆に、5℃保存の試料に酸化が進んだ現象がみられた。これはパーオキサイドが酸化によって生成される一方それ自身が分解・重合等によって減少する不安定な物質であることによるもので、温度が高いほど減少の割合が大きい¹³⁾。その結果として、5℃保存の酸化が進行したように見えたため、ここでは酸化の判断材料から除外した。

一方、色、つや、臭いの官能評価では、保存温度によると考えられる影響が顕著に現われている。変色は酸化によるものと、酸化を伴わず温度に依存するものがある¹⁴⁾が、いずれにしても保存温度による影響はかな

り大きい。

また油焼け臭及び渋味は、酸化に起因するもので、脂質酸化の状況と一致する。なお保存後期に、通気包装で油焼け臭の弱まる傾向がみられたが、これは単に臭気成分が予じめ開けてあった穴を通して揮散したためと考える。

つやは、5℃保存と30℃保存に著しい差が認められたが、ここではその原因を明らかにすることができなかった。

以上のことから、イワシみりん干しの品質維持には、1)製造直後に包装し脂質酸化を抑えること、2)酸素遮断性フィルムと脱酸素剤の併用によって包装系内の酸素分圧を速やかに下げ脂質の酸化を抑えること、3)水蒸気透過性の低いフィルムによって適当な水分量を保持すること、4)低温保存によって変色を抑え、つやを保持すること、の4点を製品に応用することが今後望まれる。これらはイワシみりん干しのシエルライフを延ばすと同時に、製品に付加価値を与えるものと考えられる。

謝 辞

本試験に協力いただいた、水産の花房利夫氏、包装材料を提供された株式会社クラレの玉井万隆氏、三菱瓦斯化学株式会社の播間良彦氏の各位に深く感謝の意を表す。なお、本試験の一部は、昭和60年度千葉県地場産業総合振興事業の委託を受けた。

要 約

- 1) イワシみりん干し製品の製造後、消費者に渡るまでの品質保持を図るため、ガスバリアー性フィルムおよび脱酸素剤を用いた包装と、保存温度について試験した。
- 2) 予じめフィルムに穴をあけた通気包装、含気包装および脱酸素剤封入包装の3種の包装形態を設定し、異なる酸素分圧下でのイワシみりん干し品質を比較した。

脂質酸化とこれに起因する食味(渋味・焼け臭)は、酸素分圧の影響を大きく受ける。このため脱酸素剤封入等によって酸素分圧を極力下げることが必要とした。

- 3) 上記3種の包装物を5℃および30℃に保管し、異なる保存温度でのイワシみりん干し品質を比較した。

保存初期から中期における脂質酸化は、保存温度が高い場合、酸素分圧の影響を受け易い。しかし80日後の保存後期には、温度の影響が見られなくなった。一方色およびつやは、保存温度が高い

場合顕著に劣化が進み、これらのことから低温保存が必要とした。

- 4) 低湿度環境に置かれた上記試料は、乾燥が進行し食感(固さ)に影響を与えた。とりわけ通気包装はこれが顕著であったが、他の包装区分にも若干ながら同様の影響が見られた。このため、包装用フィルムは、水蒸気遮断性も考慮する必要があると判断した。
- 5) 以上のことからイワシみりん干しの品質保持には、現在の流通容器および流通温度を改善する必要があるとした。

文 献

- 1) 田辺伸 (1985):イワシみりん干しの油焼け防止, 千水試研報, **43**, 81~87.
- 2) 三浦敏男 (1981):包装と包装食品, 各論. 食の科学, **61**, 21~27.
- 3) 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.
- 4) 村松信之・大池昶威・米山正・根岸幹雄 (1984):脱酸素剤による味噌の色調変化防止について. フードパッケージング, **28**, 7, 108~115.
- 5) 田丸保夫 (1984):上干したくあんの褐変防止について. フードパッケージング, **28**, 7, 116~120.
- 6) 田辺伸 (1985):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. 千水試研報, **43**, 105~109.
- 7) 田辺伸 (1985):未発表
- 8) 森俊郎・大森秀聡 (1985):煮干しイワシ酸化防止試験, 第19回水産物利用加工試験研究全国連絡会議資料, 53~59.
- 9) 森俊郎・大森秀聡 (1986):煮干しイワシ酸化防止試験. 第20回水産物利用加工試験研究全国連絡会議資料, 55~56.
- 10) 染川巖・正司茂・森脇百合雄・高橋雅文・静岡直・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.
- 11) 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.
- 12) 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 $C_{22:6}$ 酸減少率. 日水会誌, **37**, (9), 912~918.
- 13) 並木満夫・松下雪郎編 (1980):食品成分の相互作用. 講談社刊, 196~198.
- 14) 並木満夫・松下雪郎編 (1980):食品成分の相互作用. 講談社刊, 14.