

煮干しイワシの油焼け防止—VI

天日乾燥について

田 辺 伸

はじめに

筆者らは先に、煮干しイワシの酸化を防止するため、比較的濃度の高い天然トコフェロール乳化液を、乾燥初期に噴霧付着させる方法(スプレー法)について報告した¹⁾。またスプレー法は天然トコフェロールの煮干しイワシへの移行量を高めるとともに、酸化防止力をも強めることも明らかにした。^{2),3)}

しかしスプレー法が、煮干し加工業界に普及する過程で、複数の加工業者から、この方法による煮干しイワシは油焼けが進むとの指摘が出された。これらの指摘に共通するところは、いずれも天日乾燥を行っている点であった。

そこで本報告では、天日乾燥が煮干しイワシ脂質および天然トコフェロールに及ぼす影響を検討した。その結果若干の知見が得られたのでここに報告する。

材料と方法

試験は表1のとおり、乾燥方法および天然トコフェロール添加の有無によって試験区を4区分(A, A', B, B')設定し、次のように行った。

原料魚は1986年6月28日、千葉県館山港で蓄養されていたカツオ一本釣り用カタクチイワシ(平均体長、9.3cm、平均体重7.0g、平均粗脂肪量4.0%)を氷水で即殺、冷凍パンに薄く広げて-40℃冷蔵庫に凍結保管後、試験直前に解凍して用いた。

煮熟は、この原料約6kgを、80℃に熱した3%食塩水46ℓ中で10分間行った。トコフェロール添加区は、スプレー法に若干のムラが出るため、ムラの出ない浸漬

法を採用し、浸漬は水切り放冷した後、トコフェロール15%含有乳剤の2%希釈液に1分間行った。

乾燥は1987年2月25日~4月14日までの間、天気の頃合を見て日中に行い、夜間および天候不順時には、-40℃冷蔵庫に入庫した。入庫に際しては、煮干しイワシをセイロごとプラスチックフィルムに包装した。次いで出庫時には、結露を防ぐため、包装したまま外気温に慣らした後、開封して乾燥した。

乾燥中は千野製作所製熱電対式自記温度計により、各種温度の測定を行った。なお天日庶光下乾燥は、通称寒冷紗と呼ばれる黒色合成樹脂製遮光幕下で行った。

天日直射下乾燥のAおよびA'は、4月6日に乾燥が終了したものとし、天日遮光下乾燥のBおよびB'は、天日直射下乾燥区の水分量とほぼ同一にするため4月14日の1日間、さらに乾燥を行った。

測定サンプルの採取は、乾燥中に適宜行くとともに、乾燥終了後に行い、1区分当たり25尾の全魚体を粉碎・混合した。次いで測定は、水分量、POV、高度不飽和脂肪酸の残存率およびトコフェロール残存量について行った。これらは前報^{2),3)}に述べた方法によった。

高度不飽和脂肪酸の残存率は、トコフェロール抽出中に得られたケン化区分を石油エーテルで抽出、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2の条件でGC分析した。得られたC₁₆:0酸、C₁₈:0酸、C₂₀:5およびC₂₂:6酸のピーク面積から次のように求めた。

表2 GCの条件

カラム	15% DEGS on Chromosorb WAW. 60/80 3mm×3mm, ガラスカラム×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 ³ MΩ
装置	島津GC-4BM

表1 試験区分

試験区分略称	乾燥方法	トコフェロール添加の有無
A	天日直射下乾燥	有
A'	〃	無
B	天日遮光下乾燥	有
B'	〃	無

$$\text{高度不飽和脂肪酸の残存率} = \frac{\frac{tC_{20:5} + tC_{22:6}}{oC_{20:5} + oC_{22:6}} + \frac{tC_{16:0} + tC_{18:0}}{oC_{16:0} + oC_{18:0}}}{2} \times 100$$

$oC_{16:0}, oC_{18:0}, oC_{20:5}, oC_{22:6}$ = 乾燥前のそれぞれの脂肪酸のピーク面積

$tC_{16:0}, tC_{18:0}, tC_{20:5}, tC_{22:6}$ = 乾燥t時間後のそれぞれの脂肪酸のピーク面積

トコフェロールを添加した区分の乾燥が終了した煮干しについては、さらに図1に示す部位をナイフで削り表面部と内部に分け、それぞれについて高度不飽和脂肪酸比およびトコフェロール残存量を測定した。

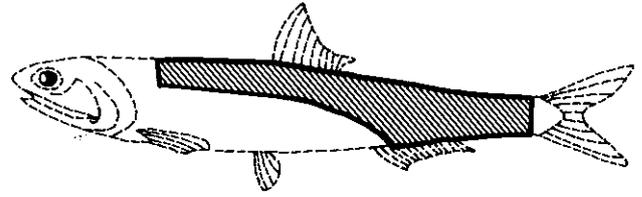


図1. 煮干しイワシ試料採取部位
実線内斜線部分を採取し、表面部および内部について高度不飽和脂肪酸およびトコフェロールの測定を行った。

官能判定にあたっては、乾燥が終了した煮干しイワシをON15/PE20/BOV14/PE20/LLDPE50の構成の4方シール袋にN₂ガス置換および脱酸素剤を

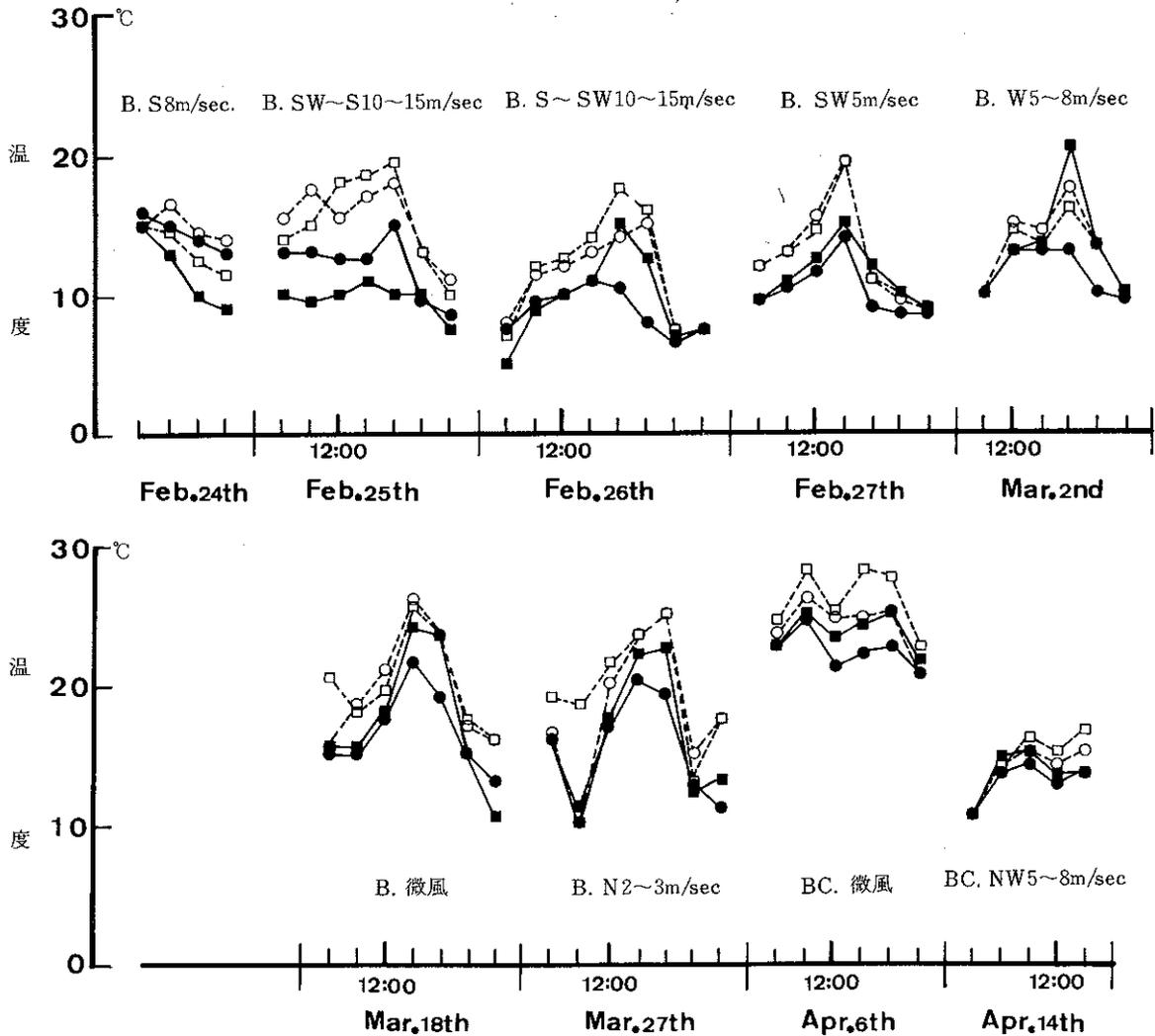


図2. 天日乾燥中の気温および魚体温の推移

○---○ 天日直射下気温 □---□ 天日直射下魚体温度 ●---● 天日遮光下気温 ■---■ 天日遮光下魚体温度

併用した包装を施し、可能な限り乾燥後の酸化の影響を避けた。判定は、乾燥直後および乾燥後1か月目に行い、その間は室温で保存した。

結 果

天日乾燥中の温度変化を図2に示した。乾燥中は、期間の大半に渡って南ないし南西の強風が吹いており、この季節としては気温が高めに推移した。直射下で9.0~26.0℃、6.5~24.5℃で、直射下と遮光下の気温差は、最大4~6℃程度であった。魚体温度は、直射下で7.5~28.0℃、遮光下で5.0~25.0℃で推移した。魚体温度の直射下と遮光下に差は、乾燥2日目が大きく、最大で8.0℃前後あったが、中盤から後半にかけては小さくなり、最大でも4.0℃程度であった。

水分量の推移を図3に示した。天日直射下乾燥と天日遮光下乾燥の乾燥速度は、前者のほうが速かった。これら両者が同一の水分量に達するまでの時間差は、乾燥が進むにつれ大きくなる傾向を見せたが、最終的におおむね9時間の差が見られた。同一乾燥方法のトコフェロール添加と無添加には、乾燥速度の差が殆ど

見られなかった。なお乾燥終了時の各試験区分の水分量は、10~11%であった。

POVの推移を図4に示した。無添加のA'およびB'の両区は高い値で推移し、このうちA'は立ち上がりから高い値を示した。トコフェロールを添加したA及びBの両区は前2者に比べ低い値で推移したが、これらの両区ではAが高い値で推移した。

高度不飽和脂肪酸残存率の推移を図5に示した。天日直射下乾燥のAおよびA'は、天日遮光下乾燥のBおよびB'に比べ減少が大きく、また無添加はトコフェロール添加により減少が大きかった。なおAは僅かながらB'より減少が大きかった。

トコフェロール含量の推移を図6に示した。トコフェロール添加のA、B両区分のトコフェロール組成は、 γ -トコフェロールおよび δ -トコフェロールが大部分を占め、一方無添加のA'、B'のそれはほぼ全部が α -トコフェロールで占められている。Aはトコフェロールの減少が大きく、またA'も減少の傾向を示した。

官能評価を表3に示した。トコフェロール添加および無添加とも天日直射下乾燥は天日遮光下乾燥に比べ

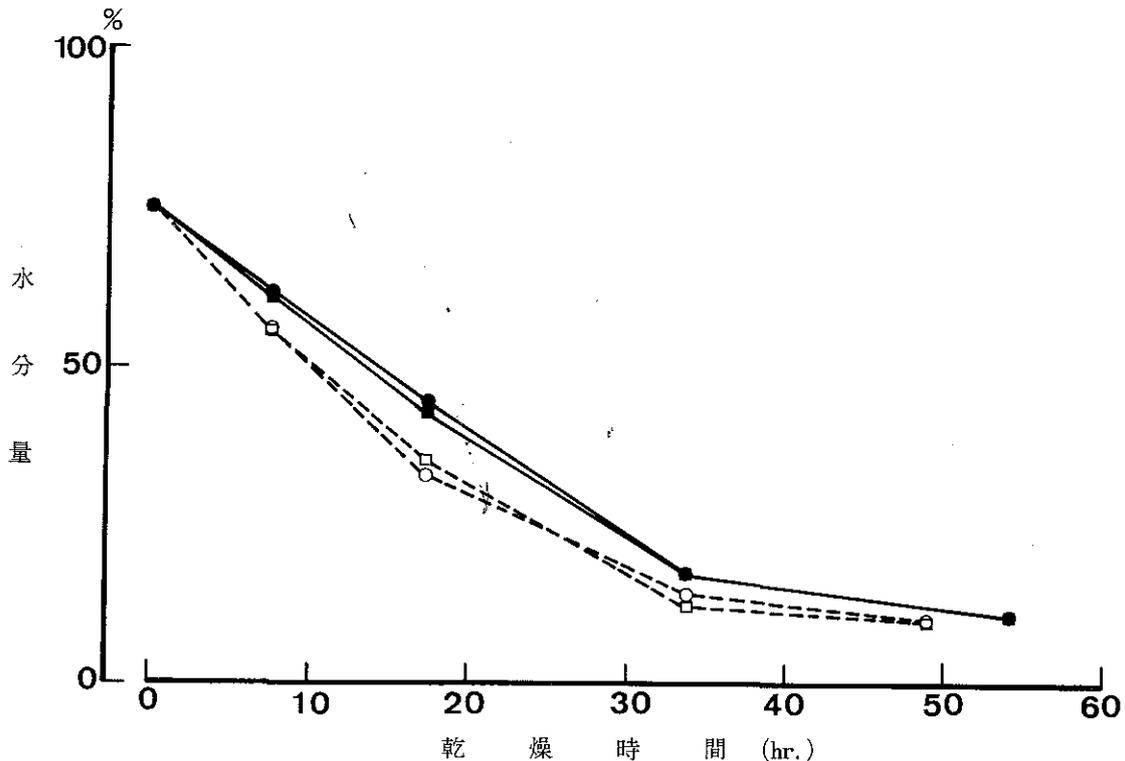


図3 水分量の推移

○—○ A: 天日直射下乾燥・トコフェロール添加 □—□ A': 天日直射下乾燥無添加 ●—● B: 天日遮光下乾燥・トコフェロール添加 ■—■ B': 天日遮光下乾燥無添加

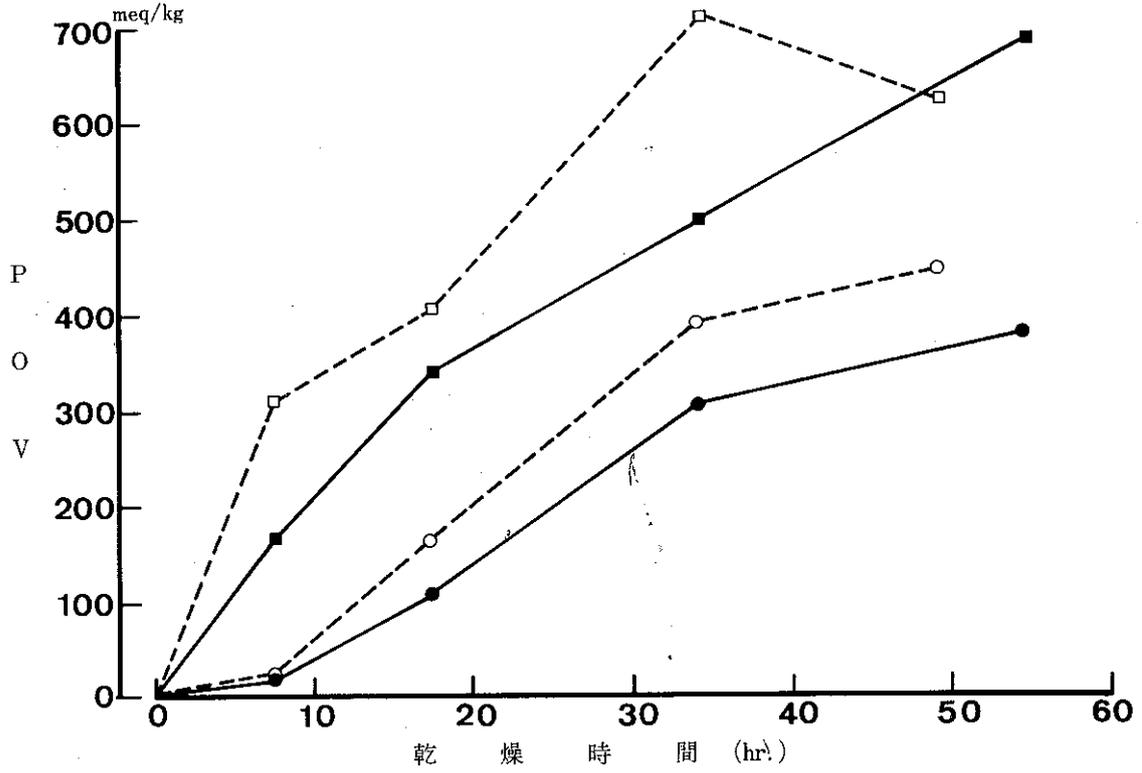


図4. POVの推移

○—○ A 天日直射下乾燥・トコフェロール添加 □—□ A' 天日直射下乾燥無添加 ●—● B 天日遮光下乾燥・トコフェロール添加 ■—■ B' 天日遮光下乾燥無添加

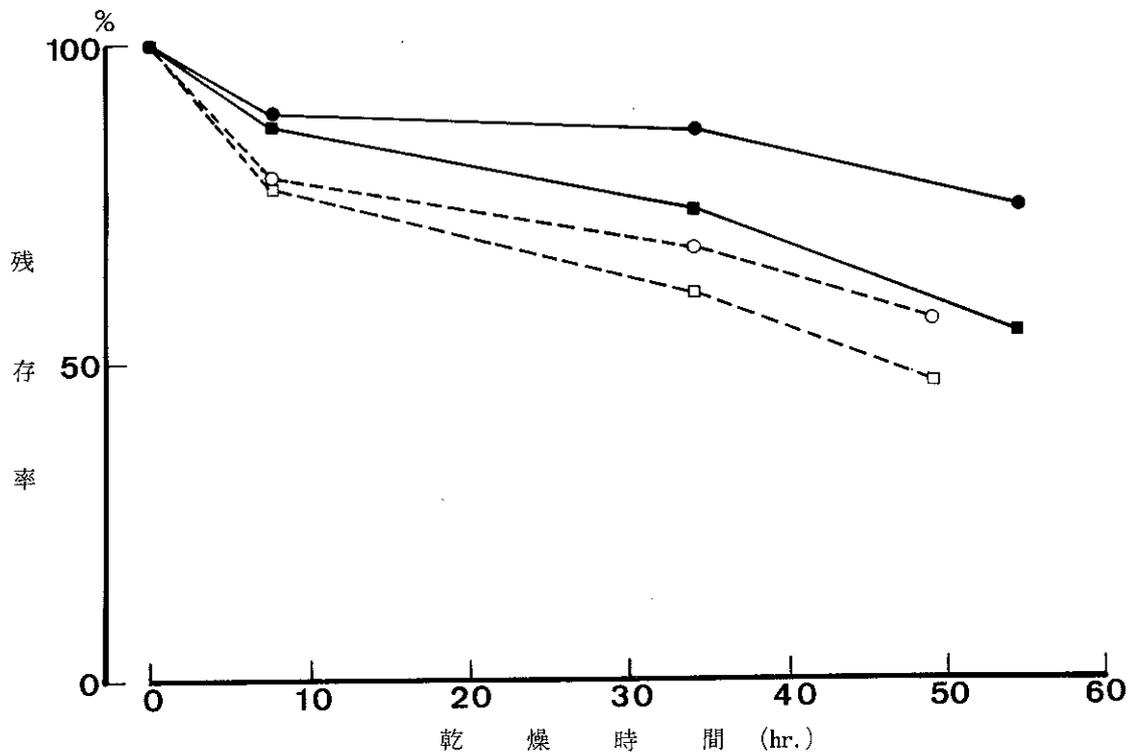


図5. 高度不飽和脂肪酸残存率の推移

○—○ A 天日直射下乾燥・トコフェロール添加 □—□ A' 天日直射下乾燥無添加 ●—● B 天日遮光下乾燥・トコフェロール添加 ■—■ B' 天日遮光下乾燥無添加

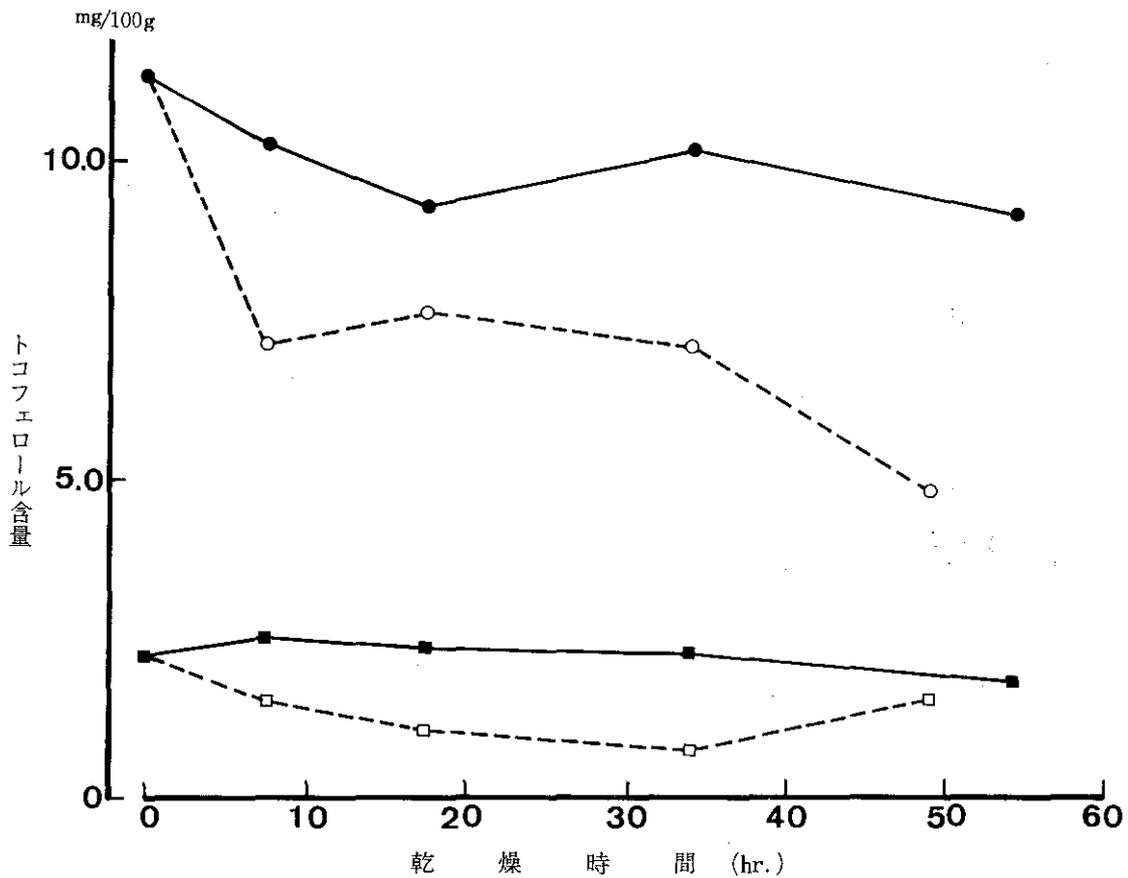


図6. トコフェロール含量の推移 (*水分量15%換算)

○—○ A 天日直射下乾燥・トコフェロール添加 □—□ A' 天日直射下乾燥無添加 ●—● B 天日遮光下乾燥・トコフェロール添加 ■—■ B' 天日遮光下乾燥無添加

表3 官能評価

	乾燥直後	乾燥1か月後
A: 天日直射下乾燥 トコフェロール 添 加	± (+)	++
A': 天日直射下乾燥 無 天 加	± (+)	+++
B: 天日遮光下乾燥 トコフェロール 添 加	—	+
B': 天日遮光下乾燥 無 添 加	±	++

—: 変化無し, ±: 僅かに変色, +: 少し変色, ++: 変色, +++: 大きく変色

変色の度合いが大きかった。また無添加区はトコフェロール添加区より変色が大きかった。

トコフェロール添加煮干しを乾燥終了後、各部位に分割した。その重量割合は図7のとおりで、AおよびBの表面部と内部のサンプル重量比には大きな差は見られなかった。なおそれぞれの粗脂肪量（熱ベンゼン抽出法）は、Aでは表面部が18.1%、内部が10.6

%、Bでは表面部が16.8%、内部が9.2%であった。

AおよびBの表面部および内部の高度不飽和脂肪酸の比を図8に示した。Aの表面部の値が他に比べ低かった。

同様にこれらのトコフェロール残存量を図9に示した。AはBに比べ表面部および内部とも残存量が低く、とりわけ表面部にこの傾向が顕著であった。

考 察

本試験は、天日乾燥が煮干しイワシ脂質および天然トコフェロールに及ぼす影響を検討することを目的とし、天日直射下での乾燥と天日遮光下での乾燥を設定した。前者と後者の相違点は太陽光線の受光量とそれに伴う魚体温度にある。

化学反応速度は、一般的に温度が10℃上昇すると2～3倍速くなるとされている。Paschke⁴⁾は大豆脂肪酸メチルの自動酸化速度に対する加熱温度の影響について、15～75℃の間で12℃毎に速度が倍増することを認めている。

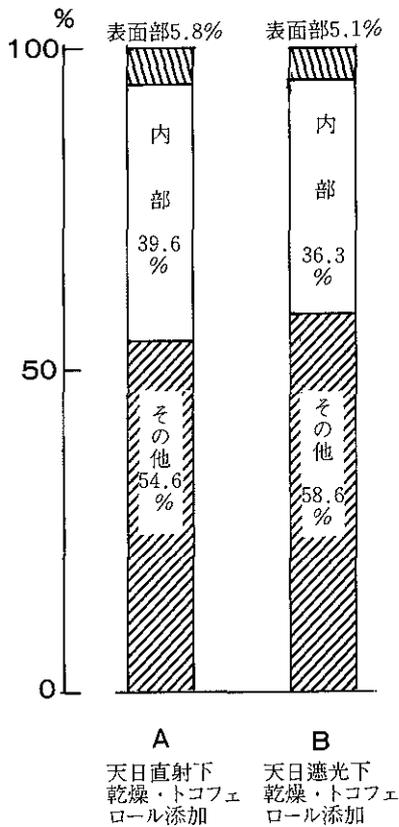


図7. 各部位の割合

しかし本試験において、乾燥初日の3時間15分では蒸発潜熱もつたって、天日直射下乾燥と天日遮光下乾燥では最大2.5℃、2日目の6時間20分の乾燥中では8℃の差が2時間生じているが、それ以降はほぼ同じか最大でも4℃の差が生じているのみである。加えて天日遮光下乾燥は、乾燥終了時の水分量を天日直射下乾燥のそれとほぼ同一にするため、1日(4時間50分)乾燥時間を延長しており、本試験における温度差にもとづく脂質酸化速度の上昇は、上記2例ほどには達していないと言える。

異なる温度条件下での、脂質酸化の進行に関する知見は、製造後貯蔵中についてはかなり見受けられるが、製造工程中あるいは本試験での温度領域、または温度差での比較データは見受けられない。一方、梶本らは⁵⁾Mix-トコフェロールを2456ppm添加した精製大豆油を試験管中 200℃で加熱した時のトコフェロール含量を測定し、この際のα-トコフェロール(mg)と高度不飽和脂肪酸(sum of 18:2 and 18:3) (g)の比を出しており、10時間まで高度不飽和脂肪酸の量的変化は見られていないとしている。この結果は熱酸化におけるも

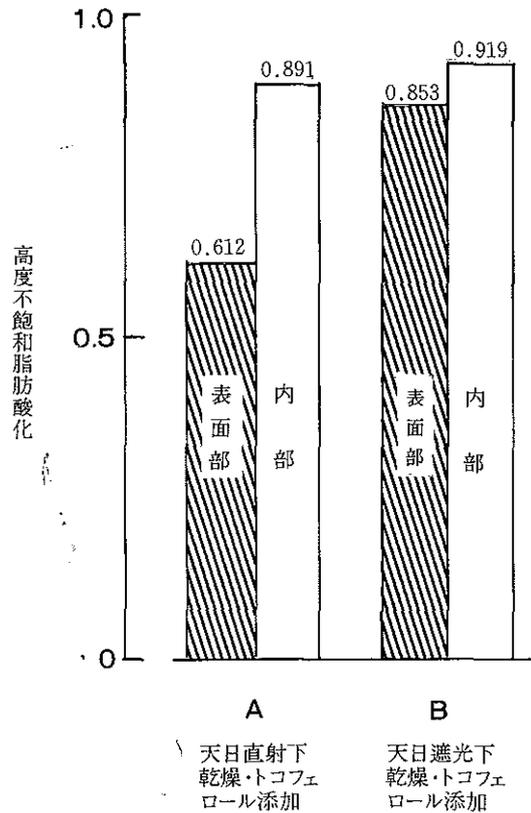


図8. 各部位における高度不飽和脂肪酸化比^{*}

$$* \frac{C_{20:5} + C_{22:5}}{C_{16:0} + C_{18:0}}$$

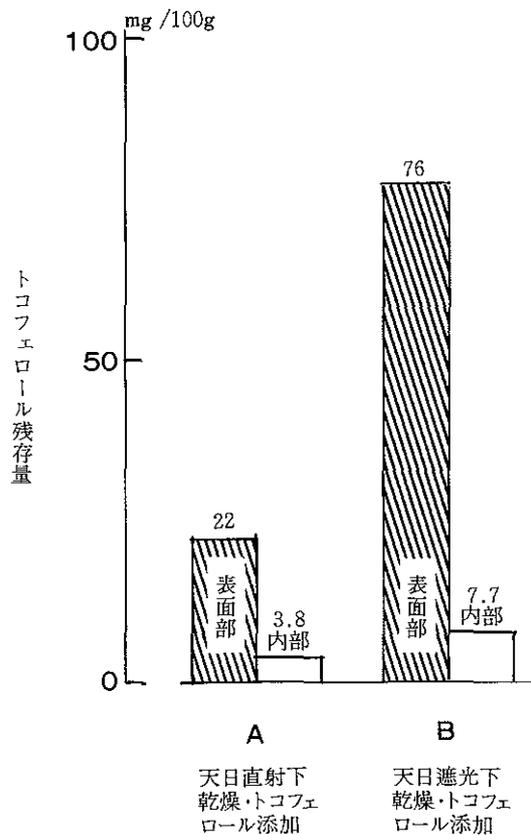


図9. 各部位のトコフェロール残存量

のであるが、本試験の温度領域で、天日直射下乾燥と天日遮光下乾燥それぞれのトコフェロール添加煮干しに、高度不飽和脂肪酸残存率の差が出にくいであろう事を示唆している。

さらに筆者の行った50℃—50%RH, 40℃—50%RH, 20℃—50%RHの3つの乾燥条件下の無添加煮干し製造試験結果では、乾燥終了時の水分量をほぼ同一になるまで乾燥すると、最終的な高度不飽和脂肪酸の残存率には、3条件とも殆ど差が見られなかった。⁶⁾

これらのことから、本試験における天日直射下乾燥および天日遮光下乾燥によって生じた温度領域または温度差が脂質酸化に及ぼす影響は少ないと考えられる。

一方太陽光線の受光量の比は、天日直射下乾燥および天日遮光下乾燥それぞれ1:0.3である。

脂肪酸化において、これを促進する因子中最も影響の大きいものは光りで、微量のHPO(ハイドロ・パーオキシド)に光りがあたるとラジカルを生じ、機能的な脂質酸化が進行し、脂質は短時間に劣化する⁷⁾。その他の酸化促進因子としては、熱、光増感剤、金属、ヘマチン、リポキシゼナーゼおよび放射線が挙げられるが⁷⁾、熱は先の考察で影響が少ないとし、また残りの因子についても同一原料を、同様の加熱処理を施し、近接した場所で乾燥を行ったところから、これらの促進因子の影響を受けたとは考えられない。

このため無添加およびトコフェロール添加とも、天日直射下乾燥は天日遮光下乾燥に比べ太陽光線を多く受け、その結果、脂質の酸化が進んだものとする。

天然トコフェロール残存量の変化については、脂質と同様当該温度領域または温度差でのデータを見受けられず、大部分が160~200℃の熱酸化の領域のものである^{8)~11)}。これらの温度領域中では低温ほど残存量が高いが、いずれも減少速度はやや急激であるとしている。

一方Schmidtは比較的低温の70℃で、やや酸化されにくい油として落花生油、酸化されやすい油として大豆油を選び、それぞれにMixed-Tocopherolを添加、経時的にトコフェロール量を測定した。大豆油は落花生油に比べ減少するのが遅く、比較的トコフェロールが残存する結果を得、不飽和脂肪酸を多く含む油脂中のトコフェロール残存率が高いことを示した。さらにYukiらは9種類の植物油を180℃±2℃、10時間加熱し、加熱によるトコフェロール量・AOM値等の変化を測定している。この結果、リノール酸等不飽和脂肪酸を多く含む油はトコフェロール残存率が高く、サフラワー油では91%、大豆油では80%、綿実油では75%、逆に飽和酸に富むパーム油では33%、ヤシ油では0%と著

しく低下したとしている。また藤谷らは180℃±1℃で飽和と不飽和グリセリドにおける各トコフェロールの残存量を比較し、不飽和度の高いグリセリド中におけるほうがトコフェロールの定安性が高いことを確認している。これらの結果はいずれも本試験と比較してかなり高い温度領域のものであるが、温度が高くなるほど残存率が低下すること、および不飽和脂質を多く含む系でのトコフェロール残存率が高いことを示している。

本試験での乾燥温度領域は、脂質変化の項で既に論議したと同様に、低温域でしかも天日直射下乾燥と天日遮光下乾燥の温度差も小さい。またC20:5酸およびC22:6酸等の高度不飽和脂肪酸の多く含まれる系であることから、天日直射下乾燥のみにトコフェロール含量が大きく低下する要因は、受光率の差以外には考えられない。

ちなみに図9にトコフェロールを添加した煮干しイワシの表面部と内部の残存量を示したが、魚体全体のトコフェロール残存量を示した図6に比べて、天日直射下乾燥と天日遮光下乾燥の差がさらに広がっている。太陽光線のうちの波長の電磁波が脂質酸化に影響を与えたのかは特定できないが、紫外線は脂質等の酸化に大きな影響を与えることが広く知られている。紫外線が魚体表面のトコフェロールの減少、また高度不飽和脂肪酸の減少をもたらす、典型的なものとして、図8および図9に見られる差を生んだものと推察する。

いずれにせよ天日直射下乾燥は、太陽光線の影響で脂肪の酸化が進む。酸化防止の目的で天然トコフェロールを添加しても、残存量の低下と酸化防止効果の減少をもたらす、最終的に官能評価が低下する。

このため無添加あるいは天然トコフェロール添加の何れであれ、天日直射下での煮干しイワシの乾燥は極力避けるべきである。

要 約

- 1) 天日乾燥による、煮干しイワシ脂質および天然トコフェロールへの影響について検討した。
- 2) 天日直射下乾燥および天日を70%遮断する遮光幕下での天日遮光下乾燥について、それぞれ無添加と天然トコフェロール添加の合計4試験区分を設定し、乾燥による脂質の酸化、天然トコフェロール残存量の測定および官能評価を行った。
- 3) 天日直射下乾燥は、脂質の酸化、天然トコフェロール残存率および官能評価の低下をもたらした。
- 4) 乾燥時の魚体温度の推移と他の知見から、本試験

における天日直射下乾燥と天日遮光下乾燥の魚体温度の差による影響は少ないとした。

- 5) 天日直射下乾燥と天日遮光下乾燥の太陽光線受光率の差が、煮干しイワシ脂質および天然トコフェロールに影響を及ぼしたとした。
- 6) このため天日直射下の煮干しイワシの乾燥は、極力避けるべきであるとした。

文 献

- 1) 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，千葉県水産試験場研究報告，(42)，77～82.
- 2) 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および天然トコフェロールの挙動とその油焼け防止効果，千葉県水産試験場研究報告，(43)，89～95.
- 3) 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，千葉県水産試験場研究報告，(43)，97～103.
- 4) Paschke R.F.・R.H. Wheeleler (1944)：Oil & Soap (21)，52.
- 5) 梶本五郎・吉田弘美・芝原 章(1984)：日本栄養・食糧学会誌，(37)，37.
- 6) 田辺 伸(1987)：煮干しイワシの乾燥方法と脂質の酸化，未発表.
- 7) 金田尚志・植田伸夫編(1984)：過酸化脂質実験法，4，医歯薬出版.
- 8) Evans C.D.et al. (1959)：J Am Oil Chem Soc.，(36)，73.
- 9) 湯木悦二(1971)：油化学，(20)，488.
- 10) Yuki E.・Y.Isikawa (1976)：JOCS，(53)，673.
- 11) 藤谷 健・安藤久子・湯木悦二・石川行弘(1976)：油化学，(25)，866.
- 12) Schmidt H.E. (1968)：Fette, Seifen, Anstrichm, 70, (2), 63.