

## 「ラップ乾燥法」に関する研究一Ⅱ

### サンマ開き干し製品における市販酸化防止剤との比較について

網 仲 仁

#### はじめに

塩干品の品質については、従来から製品の色沢、臭気が重視されている。このため、主としてこれらと密接な関連がある脂質酸化や色調の悪変を抑制することが、製品の品質の向上や保持を図る上で重要である。

筆者は先に、品質劣下が最も著しい乾燥工程の改良対策として、サンマ、サバ、アジ開き干し製品を対象としたラップ乾燥法の効果について検討し、同法が開き干し製品の乾燥速度にほとんど支障を与えず、乾燥・貯蔵中の肌あれ、身割れを防止すると共に、脂質酸化や色調の悪変を抑えて外観を良くし、商品性の向上に効果的であること等を報告した。

一方、塩干品の脂質酸化、変色防止には従来から酸化防止剤を使用する例が多い。従ってラップ乾燥法の速やかな業界対応を図るには、これら酸化防止剤との効果の比較を把握しておく必要がある。

特に、各種市販製剤の中でも茶葉抽出物製剤<sup>1)</sup>もしくは天然トコフェロール製剤<sup>2)</sup>はアジ開き干し、イワシの

煮干し<sup>3)4)5)</sup>、みりん干し<sup>6)</sup>等において脂質酸化、変色防止に効果が認められている。

そこで今回は、サンマ開き干し製品を対象にラップ乾燥法との比較試験を実施したので報告する。

なお、天然トコフェロールの分析は同室の水産加工研究室、田辺 伸研究員の協力を得た。ここに感謝の意を表す。

#### 材料と方法

##### 1) 原料

昭和63年10月25日に宮城県金華山沖で漁獲、翌日千葉県勝浦漁港に水揚げされた体重120~130gのサンマを-35℃で2日間凍結したものを使用した。

##### 2) 製品の製造および貯蔵法

原料を室温で半解凍し、三枚に身卸ししたフィレーを15%食塩水(3~6℃)に50分間浸漬後、水洗いし、表1の試験区分に従って試験用製品を用意した。処理に用いた酸化防止製剤はそれぞれ表2、表3に示した。

乾燥は天日で5時間行い、途中所定時間ごとにサン

表1 試験区分

区 分	処 理 方 法
1. 対照区	無処理
2. ラップ区	厚さ20μのセロファンフィルムで包装
3. 茶葉抽出物浸漬区	表2の茶葉抽出物製剤1%希釈液に約5分間浸漬
4. 天然トコフェロール浸漬区	表3の天然トコフェロール乳剤1%希釈液に約5分間浸漬
5. 天然トコフェロールとラップ併用区	上記4の天然トコフェロール浸漬区を厚さ20μのセロファンフィルムで包装

表2 茶葉抽出物製剤の組成

成 分	組成 (%)
カテキン類	10
クエン酸	2
その他天然物	88

表3 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
グリセリン	38
D-ソルビット	28
グリセリン脂肪酸エステル	2
その他天然物	12

プリングし、発泡スチロール箱に並べて $-35^{\circ}\text{C}$ で3日間凍結後、測定に供した。

また、貯蔵中の品質変化を調べるため、乾燥1.5時間後の製品を $5^{\circ}\text{C}$ の恒温器中で7日間貯蔵した。

### 3) 測定方法

分析には、1検体当たり5~8枚の試料を使用し、特記した以外は全可食部を日本精機社製のマルチブレンダーで均一に混合して供試した。水分、食塩、粗脂肪量、乾燥重量変化、POVの測定は前報の方法に従った。

官能判定：色、つやおよび臭いについて筆者らが判定した。

脂肪酸組成：熱ベンゼン抽出脂質を用いて基準油脂分析試験法による。

天然トコフェロール残存量：食品中の特殊成分分析方法の確立に関する総合研究に準じ、トコロールを内部標準に、表4の条件で、HPLCにより分析し、試料重量に対する百分率(mg%)で表した。

肉色：均一に混合した背側普通肉の色調を日本電色工業社製のND101型測色色差計を用いて、直径30mmのa,b値を測定し、a/b値(色相)で表した。

表4 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 $\mu\text{m}$
移動相	n-Hexane: Isopropylether 85: 15v/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 Slit10nm Em: 330nm Slit10nm 感度 0.1~1 PMGain ③

表7 乾燥中の温湿度、重量変化

時間(hr)	0	1.5	3	5
乾燥温度( $^{\circ}\text{C}$ )	23.0	26.5	24.2	22.5
湿度(%)	50	40	40	45
魚体温度( $^{\circ}\text{C}$ )	13.0	26.0	29.4	23.5
重量変化(%)	100.0	87.8	82.2	77.5

## 結 果

製品の乾燥前の一般成分値を表5、脂肪酸組成を表6に、乾燥中の温湿度、重量変化を表7に示した。

乾燥前の試料の一般成分は、脂肪量は天日で乾燥を行う試料としてはやや多かった。食塩量は水分蒸発に伴う濃縮を考慮すれば、乾燥1.5~5時間のもので1.8~2.0%となり、市販のサンマ開き干し製品(約2%)とほぼ同レベルにあった。なお、乾燥中は快晴で気温は $22.5\sim 26.5^{\circ}\text{C}$ であった。

乾燥中の魚体中心温度は $13.0\sim 29.4^{\circ}\text{C}$ で、乾燥初期は気温に比べて低いが、乾燥1.5時間以降は気温よりも高い傾向を示した。

官能的には、乾燥中はいずれの区分も時間の経過に伴い色調が濃くなり、対照区は他の区分に比べて黄みがあり、それに対して茶葉抽出物浸漬区と天然トコフェロール浸漬区は肉色にやや赤みがあって色調が良かった。しかし天然トコフェロール浸漬区に比べて茶葉抽出物浸漬区は、乾燥に伴う肌あれが進行してつやが劣った。一方、ラップ乾燥した2区および5区の製品は肉色に赤みがあってつやが良く、いずれもみずみずしい

表5 乾燥前試料の一般成分値(%)

水分	粗脂肪	食塩
61.7	17.3	1.6

表6 脂肪酸組成

脂肪酸	組成(%)
14:0	6.9
:1	0.7
15:0	0.8
16:0	10.6
:1	5.3
:2	0.9
17:0	1.3
18:0	2.0
:1	7.6
:2	2.4
20:0	1.6
:1	14.4
:2	7.8
:5	7.4
22:1	20.1
:6	10.1

感じ、他の区分の製品に比べて良い外観を呈していた。ラップ乾燥区での比較では天然トコフェロールを併用した5区のほうに若干肉色に赤みのある傾向がみられた。

また、対照区の製品では乾燥3時間目に、茶葉抽出物浸漬区と天然トコフェロール区はそれぞれ5時間目に酸化臭が感じられたのに対し、ラップ乾燥区は両区とも5時間目以降においても酸化臭は感じられなかった。

次に貯蔵中の製品の経過については、いずれの区分も褪色が進行し、肉色は赤みが減少したが、ラップ乾燥の両区の製品は、その他の区分に比べてその褪色が遅く、保色効果が高い傾向がみられた。しかも、貯蔵7日目においてもつやはほとんど変わらず、肉質に透明感があって良好な品質を維持した。それに対して茶葉抽出物浸漬区と天然トコフェロール浸漬区は対照区に比べて肉色に赤みがあるものの、対照区と同様に貯蔵中につやが低下した。

また、茶葉抽出物浸漬区に比べて天然トコフェロール浸漬区は、貯蔵前にやや赤みがあり、貯蔵中は褪色して白さが増す。一方、茶葉抽出物浸漬区は赤みが消失すると共に褐変化する傾向がみられた。

臭気については、対照区が2日目、茶葉抽出物浸漬区と天然トコフェロール浸漬区が3日目に、明らかに酸化臭が感じられた。これに対し、ラップ乾燥した2

区、5区はいずれも4~5日目まで臭いの変化はあまり感じられなかった。

乾燥・貯蔵中の肉色の変化を図1に示した。乾燥中はいずれの区分も時間経過に伴い値が増加し、赤みが増した。ラップ乾燥の2区、5区はいずれも他の茶葉抽出物浸漬区や天然トコフェロール浸漬区に比べて高く、また天然トコフェロール浸漬区も茶葉抽出物浸漬区よりは高く、官能判定の色調評価と同様の傾向を示した。

一方、乾燥を1.5時間行った製品の貯蔵中の変化は乾燥中とは異なり、いずれの区分も時間経過に伴い値が減少し、官能判定と同様に赤みの薄れる傾向がみられたが、ラップ乾燥した両区は茶葉抽出物浸漬区や天然トコフェロール浸漬区に比べて高い値で推移した。しかし貯蔵7日目には、対照区を除けばいずれの区分もa/b値が3.8~4.5の範囲に達し、処理方法の相違による差はみられなくなった。

脂質の酸化指標としてPOVの変化を図2に示した。乾燥中では、ラップ乾燥区は2区、5区共に他に比べて極めて低い値を示し、5時間乾燥してもほとんどPOVの上昇はみられなかった。一方、ラップ乾燥区を除いた他の区の試料ではいずれも変化が早い。ただ天然トコフェロール浸漬区は茶葉抽出物浸漬区や対照区に比べれば低い値で推移し、乾燥中の脂質酸化を抑制していると考えられた。

貯蔵中では、POVの上昇はいずれの区も同様の変

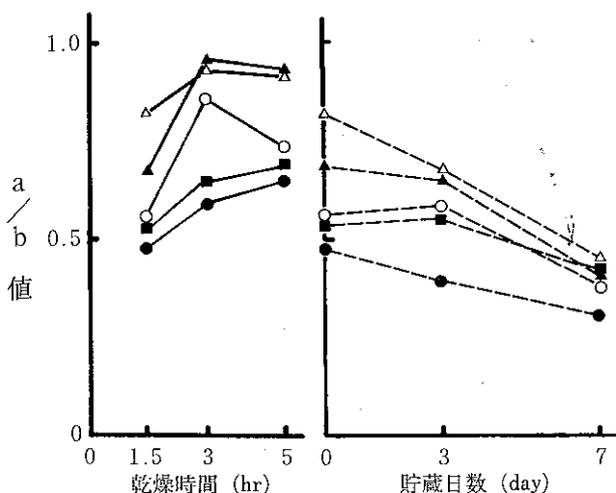


図1 色調の変化

- 対照区
- ▲ ラップ区
- 茶葉抽出物浸漬区
- 天然トコフェロール浸漬区
- △ 天然トコフェロールとラップ併用区

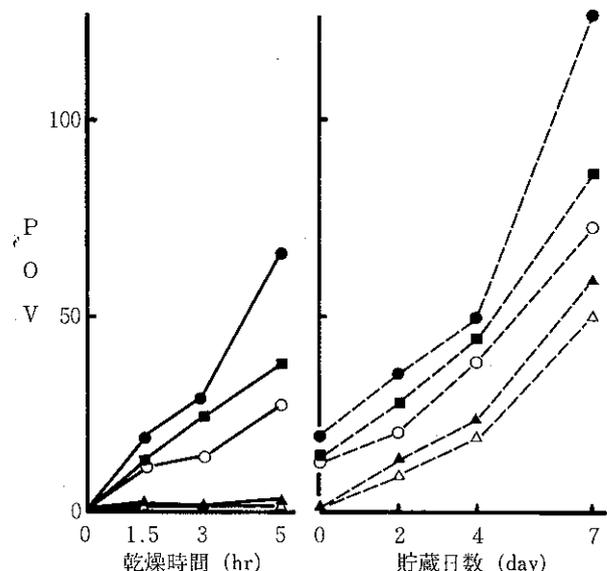


図2 POVの変化

- 対照区
- ▲ ラップ区
- 茶葉抽出物浸漬区
- 天然トコフェロール浸漬区
- △ 天然トコフェロールとラップ併用区

表8 天然トコフェロール乳剤処理前後の天然トコフェロール量(mg%)

区 分	$\alpha$ - Tocophrol	$\beta$ - Tocophrol	$\gamma$ - Tocophrol	$\delta$ - Tocophrol	Total- Tocophrol
浸 漬 前	2.3	—	—	—	2.3
天然トコフェロール浸漬後	2.6	Trace	1.9	1.8	6.3

化を示し、比較的早く値が上昇したが、それでも茶葉抽出物浸漬区や天然トコフェロール浸漬区よりも低い値で推移し、貯蔵中においてもラップ乾燥法は、進行度合は同様でもPOV値が低く、酸化防止剤より脂質酸化防止効果の高い傾向を示した。

天然トコフェロールの浸漬処理前後の付着量を表8に、その後の乾燥・貯蔵中の残存量の変化を図3に示した。

浸漬前のサンマ肉中の天然トコフェロール量は2.3mg%で $\alpha$ -トコフェロールのみであったが、浸漬後の総量は6.3mg%であった。

天然トコフェロールは乾燥・貯蔵中に著しく減少し非常に不安定な傾向がみられるが、ラップ乾燥は乾燥中の減少を効果的に抑制し、その後の貯蔵中の残存率も比較的高い値で推移して、他の方法によるものよりも天然トコフェロールの残存を高く維持できることを示した。

### 考 察

本試験の結果において、ラップ乾燥法は茶葉抽出物製剤や天然トコフェロール乳剤を用いる方法に比べて極めて優れていた。その理由は、ラップ乾燥法が開き干し製品の乾燥速度に殆ど支障がなく、乾燥・貯蔵中に脂質の酸化や色調の劣化を抑制することができるからである。セロファンフィルムが天然繊維素を原料とした再生セルロースフィルムで、親水性で透湿性および紫外線の透過性は高いものの、酸素等のガス透過性は低い性質があり、これを用いて製品を覆えば、魚体表面が空気酸化の影響を受け難いためと考えられる。乾燥中は酸素や光線等の影響によりミオグロビン色素の分解や褪色が進む一方、水分蒸発に伴う色素の濃縮が起こる。それに対して貯蔵中は水分の蒸発がないため色素の分解、褪色だけが進行する。このため乾燥中の製品の色調は赤みが増し、貯蔵中は赤みが漸減すると考えられるが、ラップ乾燥法では、空気酸化の影響が他の区分に比べて少ないため肉色に赤みがあり、脂質酸化に伴う臭いの変化も少ない。

しかし、貯蔵中は魚体内の水分拡散や環境からの吸

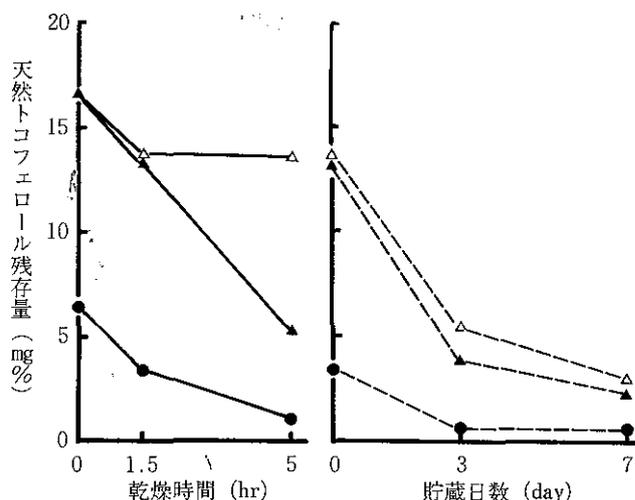


図3 天然トコフェロール残存量の変化  
(無水物中のmg%)

- 対照区
- ▲ 天然トコフェロール浸漬区
- △ 天然トコフェロールとラップ併用区

湿によってフィルムの酸素遮断性が低下するため、ラップ乾燥法においても色素の褪色に伴う赤みの消失や脂質酸化が比較的早く進行する。従って塩干品の品質の向上や保持を図るためには、空気酸化の影響を極力防止することが重要であり、脱酸素包装や不活性ガス封入包装等との併用は高く期待される。

一方、茶葉抽出物製剤や天然トコフェロール乳剤を用いた場合に脂質の酸化、色調の劣化防止効果が低いのは、それ自体には抑制効果があるものの、乾燥・貯蔵中の天然トコフェロールの残存量の変化から推察されるように、酸素や光線等の影響によって酸化防止剤の酸化、分解が進み、その抑制効果が低下するためと考えられる。これについて、天然トコフェロール等の酸化防止効果は、原料の脂肪量や脂肪酸組成等によって相違することが知られているので、酸化防止剤の効果判定を行うにはなお条件を種々設定して十分に検討する必要がある。

また、茶葉抽出物浸漬区の製品には褐変現象がみられるが、茶葉中には抗酸化性作用を持つ没食子酸誘導

体であるカテキン類が多く含まれていることから、この褐変はカテキン類と処理溶液や魚肉中等の鉄分との反応によって起きたものと推察される。さらにそのつやが劣るのは、浸漬液のpHが4.0と低いことから、カテキン類と鉄分の褐変反応を防止したり、鉄および銅等の金属とキレート化合物をつくって、その酸化促進作用を不活性にする目的で添加してあるクエン酸が影響し、浸漬処理中にたん白変性が進んで保水性が低下したもののよう考えられる。

### おわりに

ラップ乾燥法は茶葉抽出物製剤や天然トコフェロール乳剤に比べて開き干し製品の脂質酸化、色調の劣化抑制に効果があり、最近消費者が望む無添加で品質の良い塩干品を造ることが可能である。しかも本法は簡便かつ特別の設備を必要としない等多くの利点があり、現在の塩干品の加工工程中に組み込むことは至極容易で、実用性の高い技術といえよう。

### 要 約

- 1) 塩干品の品質向上を図る一環として、サンマ開き干し製品を対象に乾燥・貯蔵中のラップ乾燥法と市販酸化防止製剤との効果を比較した。
- 2) ラップ乾燥法は茶葉抽出物製剤および天然トコフェロール乳剤に比べて乾燥・貯蔵中共に脂質酸化、色調の悪変を抑制し、品質保持効果が優れていた。
- 3) 天然トコフェロール乳剤は茶葉抽出物製剤に比べると品質の劣化を抑制するものの、乾燥・貯蔵中に著しく減少し、天然酸化防止剤としての安定性が低く、ラップ乾燥法によるものには及ばなかつ

た。

- 4) 乾燥中の脂質酸化および色調の劣化には空気酸化の影響が大きい傾向がみられた。

### 文 献

- 1) 網伸 仁(1988):ラップ乾燥法に関する研究—I. 開き干し製品の品質に及ぼすセロファンフィルム包装の効果について. 千葉水試研報, 46,65~73
- 2) 和田 卓・山田信夫・沢田敏雄・島本淳司(1988): アジ塩干品に対する茶葉抽出物製剤の品質保持効果. 第22回水産物利用加工試験研究全国連絡会議資料, 22,35~37.
- 3) 田辺 伸・堀口辰司(1984): 煮干イワシの油焼け防止—I. スプレー法の開発. 千葉水試研報, 42, 77~82.
- 4) 田辺 伸・滝口明秀・堀口辰司(1984): 煮干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. 千葉水試研報, 42,83~87.
- 5) 田辺 伸(1985): 煮干イワシの油焼け防止—IV. 天日乾燥について. 千葉水試研報, 43,97~103.
- 6) 田辺 伸(1985): イワシみりん干しの油焼け防止. 千葉水試研報, 43,81~87.
- 7) 日本油脂化学協会(1977): 基準油脂分析試験法. 2.4.20.2—77.
- 8) 科学技術庁研究調整局(1979): 水産食品中のビタミンEの定量法に関する研究. 食品中の特殊成分分析法の確立に関する総合研究, 85~98.
- 9) 加工技術研究会(1978): ラミネート加工便覧.
- 10) 太田静行(1985): 天然物中の酸化防止剤—1. New Food Industry, 27,2, 53~60.