

魚類燻製品の研究

—燻製品中のホルムアルデヒド量について—

越 智 通 秋

Studies on the Smoked Fish

—The Amount of Formaldehyde in the Smoked Fish—

Michitoshi OCHI

In the process of Saury-Hot-Smoking, the amount of formaldehyde contained was put under measurement.

It was after the lapse of about 6 hours, and at the temperature of 50°C reached through a crescent heating that 7~15mg% of the contained amount was left; with the fish-meat heated into a edible state.

No increase in the amount was to be seen in case of the fall of the temperature once lifted up to a fixed degree took place.

Though needless to say, in considering the preservative capacity of smoked goods the decreasing rate of moisture should be a main factor.

魚類燻製品についての研究、報告は従来数多くなされている。だがその保蔵性、芳香、色沢等についてのものは少ない。特に保蔵性の関係についてのものは畑¹⁾ 石尾²⁾ によって食品取扱いの研究がなされ、増田等³⁾ によって魚脂と抗酸化性についての貴重な研究がなされているに過ぎないと思う。

而して以上は何れもその保蔵力を主とした、いわゆる冷くん法についてのものである。最近、嗜好の向上と消費の迅速性は香味を主とし保蔵力を軽くみる美味な温くん法によるものが発展登場し、時々罐詰製造の前処理にもなりつつある。

そこでこの温くん製について、一応冷くんの考察のもとにその保蔵効力成分と認められているところのホルムアルデヒドについて、温くん製造過程と並行して些少な定量実験を行った。

実験方法

1. くん材は本来のかし材は求められぬので樹脂少なしと判断して杉鋸屑と火力誘導材として樗の粗朶を用いた。温度の上昇を図るためにはこのそだを量多く用いた。くん室はブロック建 1k×1.5k のものによった。

2. 試料はサンマでこれは水戸業者による鹿児島市場物で 1 函 2 貫 48 尾 (1 尾平均 150g.) のうす塩ものを用いた。

3. 測定部位は皮部と肉部とした。

4. 定量法

Carbonyl value を求めて定量値をホルムアルデヒドとして算出した。

その方法は G. R. LAPPIN & L. C. CLARK⁴⁾ 法を太田⁵⁾ により改良法とせられたものに従った。

試料は予め 2~10g. 採って 100c.c. に蒸気蒸溜し、その溜液 5c.c. に 2,4 Dinitrophenyl-hidrzine 液 (2N-HCl 中に 0.5% 量溶解) 0.2cc. を加え、100°C にて 2 分間加熱し直ちに

冷却し、さらに氷水中にて5分間以上冷却して、これに予め冷却しておいた5% NaOH1c.c.を加えて混和し、そのまま氷水中におき、その後5~10分間の間に Filter BG. 5 μ にて比色した。その吸光値を表照してホルムアルデハイド量とした。

実験結果

第1表はその結果で第2表はくん煙時間及びその時の温度経過である。

Table 1. Formaldehyde content in hot-smoked fish
(Saury サンマ: *Cololabis saira*)

hrs.		skin	muscle	moisture
		mg. %	mg. %	%
a)	0	3.5	4.2 (Dressed)	74
	2	5.2	—	—
	6	—	7.4 (")	58
	18	13.6	6.0 (")	52
b)	4	15.0	1.8 (Round)	67
	12	11.5	1.4 (")	—
	24	14.2	5.8 (")	39~44
c) Cold smoked herring		4.2	1.55 (Round)	34

Table 2. Smoked hours and temperature

Days	1		2			3		
	hrs.	clock	hrs.	clock	temp. c	3hrs.	clock	temp. c
0		8 am.	(Cool and dry)			(Cool and dry)		
2		10						
4		12		12	22		12	(Finish)
6		14	16	14	50			
8		16	18	16	45			
10		18	20	18	48			
12		20	22	20	55			
14		22	24	22	54			
		(Settle)	(Settle)					

考察

以上第1表によれば、a)の肉質部のホルムアルデハイド量は原料を塩蔵後開腹し内臓を除去したものであるからb)より多量な成績を示したものと思われる。

1. 温くん製として完成の程度

肉質が熱凝固することなく、くん温により醗熟し、充分可食の域に達し、美味なるべきものである。

以上の程度に徴して2時間くん温のものは、たとえホルムアルデハイド量がc)の対照としたニシンの冷くんより多くても、未だ魚体中骨附近は生であって勿論可食の域ではない。

4時間経過のものは、そのくん温の上昇が 57°C にも及んだだけに、これは中骨附近肉も醗熟していて、可食美味で、このあたりで(水分58%)一応本来の温くんは小魚の場合完成の限度と考えられる。

而して保蔵性に関係すべきアルデハイド量もa)肉部では7.4mg%を示し、にしん冷くんよりは遥かに多量である。こうした初期の数時間において滲透含有することを示した。

2. 水分含有量と保蔵性

中間試験として以上の6時間処理の温くん試料をビニール袋に密閉して、室内($\pm 20^{\circ}\text{C}$)に放置したが、約3日間にして水滴を放出し可食やや困難となった。

従って保蔵性を増大するためには、くん蒸による脱水作用を促すことが肝要となる。

而し水分の含有量が55%以下となったものは、すでに温くん製ではなく冷くん製に近いものと断じ得る。

このことはアルデハイドの含有量よりも保蔵効果は脱水による方が遥かに大きいことを冷くんと対比して考える。

3. ホルムアルデハイドの含有量

一応24時間に亘ってくん煙継続により、その経過と共に試料における含有量は増大したが、表示結果のように時間と共に累増せずして4時間目、18時間目、24時間目(第2表対照)における、くん熱の 50°C 以上に達した場合著増を示している。

しかるに4時間目より12時間目までは(表b)明かに減量さえ示している。

即ち一応含有量が増大し、以後停頓乃至は減量するのは、その当時のくん煙温度に大いに関係あるものと考えられる。

それは一応加熱によって油が魚体から滲出し、特に魚肉蛋白の熱凝固変化が 50°C 程度とするならば、その滲出液に対しくん煙成分中のアルデハイド及びくん煙成分の芳香族化合物が、何れも脂溶性であるところから滲透溶解し、これが漸次肉質内細胞間隙乃至は細胞質まで滲透する。ところで一旦上昇した温度がそれより下降すれば、体液の滲出作用が鈍るか停頓するし或はアルデハイドによって反って緊縮もする。しかし依然加温中のことであるから一応溶解したアルデハイドの一部は逆に乾燥という脱水蒸発と共に逸散するであろうと考えるのである。

従ってアルデハイドの含有量を順調に増大させるためには、徐々にそのくん煙温度を上昇せしめる一途をたどり最高温度で終了すべきで、又は脱水を促進して結局濃縮度を考えることが順当と思う。

冷くんの場合は脱水とアルデハイド等による肉緊縮作用に因るところが大きいと思う。

本実験の場合、アルデハイドだけの含有量はすでに4~6時間のくん温で足りていると考えられ、以後は着色その他を兼ねた主に脱水処理とみるべきであろう。

又別にFinnan Haddieのような無脂肪くん製は別例として、一般にくん製原料には多脂魚を適当とすることは、アルデハイド乃至は芳香族化合物が相当脂溶性であることについて首肯し得ると思う。

結 言

魚類の温くん製について、さんまを用いその製造過程と共に含有されるホルムアルデハイドの量を測定した。くん材には杉鋸屑と若干のかしのそだを用いた。

その結果6時間のくん蒸と、最終温度 57°C で醸熟したサンマ温くん製を得た。

アルデハイドの含有量は開腹魚の肉質部で 7.4mg %であった。しかしこれは、ビニールで密閉するも室温 ($\pm 20^{\circ}\text{C}$) で3日間の保持困難であった。その水分含有量は58%であった。従ってくん製の保蔵効果はアルデハイド等によるよりも明かに脱水程度によることの大きいことを示した。

以後同試料を24時間(冷くん同様に)くん乾したが、ホルムアルデハイドは皮部において 14.2mg %が最大量で肉質の含有水分は39~44%であった。

次にアルデハイドの滲透増加量は温度の上昇に伴って増大を示したが、その温度より下降すると増大を示さず反対に減少量さえ示した。水分の減少によりそのままでも含有量としては増大せねばならぬと考えるのに減少をも示した。それはアルデハイドによる肉緊縮にも関係があって滲透作用が一時停頓するのではないかとも考えられるが、主として持続して行われるくん蒸による脱水作用に伴って一部逸散するものと考えた。又アルデハイドが内部に滲透し固定しないのは、油脂の熱による粘稠度が変質するによとも考えた。

終りに本実験に寄与を賜った本教室、製造工場各位に深甚の謝意を表します。

文 献

1. 畑秀太郎：諸燻製肉類(豚鮭鯨秋刀魚)中フオルムアルデヒドの検査について、薬学誌, 432 (1918)
2. 石尾正文：燻製肉に於けるフオルムアルデヒドに就て薬学誌, 443 (1919)
3. 高橋栄治, 増田義一：魚類燻製品の油について(第1報, 燻製鯨油の抗酸化性)日農化, 14 (1938)
4. G. R. LAPPIN & L. C. CLARK : Determination of carbonyl compounds. Anal. Chem. 23. 541 (1951)
5. 太田冬雄：魚介肉中の揮発性カルボニル体について, 日農化, 北海道支部大会 (1955)