

乾製品に含まれる油脂の変化について—I

包装が油脂の変化に及ぼす影響

大 山 重 信

Changes of Oil Contained in Dried Fish Muscle—I

The Effect of Packaging on the Changes of Oil

Shigenobu ŌYAMA

Abstract

Sun-dried horse-mackerel or mackerel muscle slices were vacuum-packed or packed together with air or nitrogen gas in cellophane polyethylen bags, and stored at 5–12°C. The changes of oil contained in fish muscles during the period of drying of the muscles and storage of the dried muscles were studied by organoleptic test and measuring 2-thiobarbituric acid (TBA) value and peroxide value (POV). Both TBA value and POV increased through the period of drying, but decreased through the period of storage in the bag. Among the types of packaging, there was no clear difference in the effect on the changes of the oil in dried fish muscle.

Both TBA value and POV, however, of fish oil which was packed under vacuum or packed together with air in the bag, increased through the period of storage. The values of the vacuum-packed oil were lower than those of the oil packed together with air. This shows that vacuum packaging is effective in retarding the changes of the oil.

従来食品を貯蔵するためには乾燥、燻煙、塩蔵、冷凍および缶詰等の方法がとられると共に、種々の抗酸化剤、防腐剤等を使用し食品の品質の低下を防いで来たが、近年においては新しい技術や包装材料が考案され新しい貯蔵方法がとられるようになって来ている。真空包装などはその一例であり、食品から空気を遮断して食品の酸敗、変色、変味、香気の逸散、発黴その他の悪変化を防止して食品の品質を維持しようとするものであって、水産製品ではタコ、イカ、ニシンの燻製品やカツオブシその他のものの包装に応用されている。しかしながら真空包装による食品の品質保持効果については細菌学的に研究した報告があり、効果を認めたもの、¹⁾ 余り効果を認めないもの、²⁾ 効果はない³⁾ とするものなどがあって、一致した結果は得られていない。

筆者はアジおよびサバの乾製品を作り、これをポリセロに入れ包装して低温に貯蔵し、2-チオバービツール酸 (TBA) 試験および乾製品から抽出した油脂の過酸化価を測定し、併せて官能検査をすることにより包装が油脂の変化におよぼす影響をみることにした。

実 験 方 法

1. 乾 製 品 の 製 造

市販の鮮度良好なアジ又はサバを3枚に卸し、肉部のみをとり、厚さ2乃至3mm程度

に切断し、ビニールスグレ上で水分量が20%以下になるまで、2乃至3日間天日乾燥した。製造時期は11月乃至12月であった。

2. 乾製品の包装および貯蔵

乾製品は真空包装用のポリセロ 3040 に入れ、真空包装、含気包装、窒素ガス封入および開封の各区分に分けて包装し、5乃至12°Cに貯蔵し、所定の測定日毎に夫々の区分から一袋宛取出して測定に供した。真空包装機は西原製作所製特殊真空包装機 SIB 型を用いた。

3. 煮取油の調製

乾製品から煮取油をとるには、乾製品に蒸留水を加え、釜で約2時間煮て浮上油をとり、魚肉はガーゼを用いて手絞りして搾油した。両者の油は合わせて分液漏斗にとり、水洗した後乾燥器に入れ、90°Cで水分を除いた。

4. 煮取油の包装と貯蔵

包装材料は乾製品の場合と同様にポリセロ 3040 を用いたが、真空包装すると膜が完全に密着し魚油が出てしまい包装出来ないのので、ポリエチレンの袋に魚油を入れ、出来るだけ膜を密着させて空気を除き、シールしたものをポリセロに入れ真空包装した。貯蔵温度は10乃至15°Cであった。

5. 乾製品の一般成分分析

粗蛋白、粗脂肪、灰分および水分について測定した。

粗蛋白は Kjeldahl 法、粗脂肪は Soxhlet 抽出器によるエーテル抽出法、水分は三和電気科学研究所製赤外線水分計 KETT F-1A 型により測定した。

6. 過酸化物価 (POV)

LEA 改良法⁴⁾ に準じて POV を求めた。

共栓三角フラスコに油脂約 1g を正確に測り取り、クロロフォルム 15ml を加えて油脂を溶解し、次いで窒素ガスを通じながら氷醋酸 15ml、KI 飽和液 1ml を加え、栓をして1分間振盪し、暗所に5分間放置した。その後水 75ml を加えて激しく振盪し、1%澱粉液を指示薬として加え 0.01N チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し POV を算出した。

乾製品の場合は、先ず乾製品を乳鉢で磨砕した後、エーテル抽出して得られた油脂について測定した。

7. 2-チオバービトゥール酸 (TBA) 試験

B. G. TARLADGIS 等の方法⁵⁾ を検討し一部改変して用いた。

乳鉢で磨砕した乾製品 2g を日本精機製ホモジナイザーの 220ml 容金属カップにとり、水 50ml を加え2分間ホモジナイズしたものを水 50ml を用いてフラスコに洗い込み、HCl を加えて pH 1.5 にして、これにシリコン消泡剤3滴を加えて蒸留し、最初の留出液が出始めてから10分間で 50ml の留出液が得られるようにした。この留出液 5ml を共栓試験管にとり、90%氷醋酸 -0.025M TBA 溶液 5ml を加え、よく振盪し、沸騰水中で1時間加熱して発色させた後流水中で冷却し、日立製作所製分光光度計 EPU 2 A 型により 531m μ (セル厚 1cm) における吸光値を測定した。

測定値は試料 1g 当りの吸光値で表わした。試料が油脂の場合は、ホモジナイズおよびシリコン消泡剤は省略して、油脂 1g について行なった。

実 験 結 果

1. TBA 試験についての検討

(イ) 吸 収 曲 線

留出液に氷醋酸-TBA 溶液を加えて加熱発色させたものの吸収曲線は Fig. 1 に示すようになり、その最大吸収は原法よりやや低波長側にあり 531 m μ にあった。

(ロ) 発色のための加熱時間

発色させるための加熱時間と吸光値との関係は Fig. 2 に示すようになった。原法においては加熱時間は 35 分となっているが、Fig. 2 より明らかなように 35 分間では、まだ加熱時間が不足であって約 1 時間を要した。

(ハ) 氷醋酸-TBA 溶液の濃度

留出液への氷醋酸-TBA 溶液の添加量について検討したところ、原法のように 90%氷醋酸-0.02M TBA 溶液を留出液に対して等量加えると、僅かに試薬量が不足するようであったので、TBA 濃度を増して 0.025M とした。

(ニ) 醋酸量について

氷醋酸-TBA 溶液 5 ml に、留出液と水又は 90%氷醋酸を加えて全容を 10ml とし、加熱発色させ、醋酸量が発色におよぼす影響をみると、Fig. 3 に示すように、醋酸量が増加すると吸光値は低下し、発色の阻害が起った。

(ホ) LAMBERT-BEER の法則への適合性

TARLADGIS 等の方法を検討し一部改変した前記の方法により、試料濃度と吸光値との間に、どの程度迄 LAMBERT-BEER の法則が成立するかを調べると、Fig. 4 に示すように、少くとも $E_{531}=3.3$ までは直線関係が得られ、可成りの範囲まで法則が成立した。

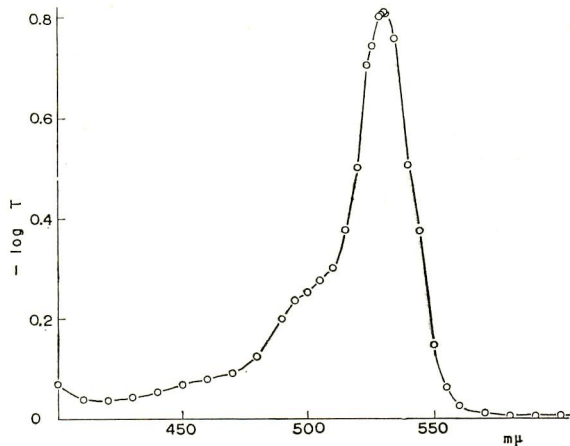


Fig. 1. The absorption spectrum of the color produced with TBA and distillate.

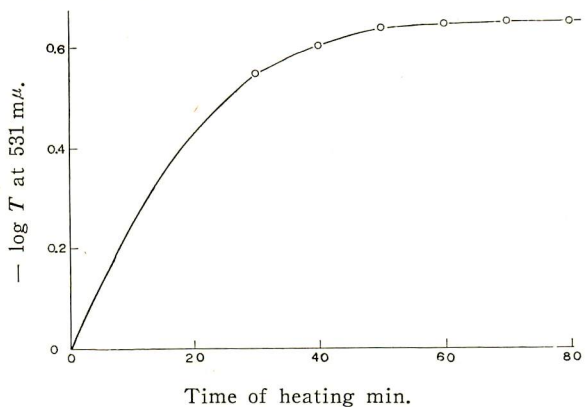


Fig. 2. Relationship between the time of heating and color development.

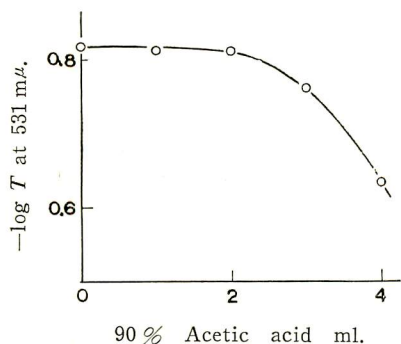


Fig. 3. Relationship between the volume of added 90% acetic acid and color development.

Various volumes of 90% acetic acid were added to 1 ml. of distillate and 5 ml. of 90% acetic acid-0.02 M TBA solution. Total volume of reaction system was 10 ml.

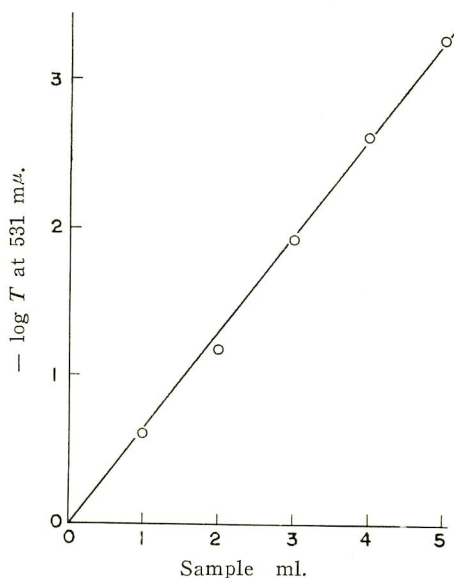


Fig. 4. Adaptability to LAMBERT-BEER'S law of TBA test.

2. 乾製品貯蔵中の油脂の変化

脂肪量の少ない魚種としてアジを選び、乾製品を作り、一般成分を分析した結果は、粗蛋白 72.7, 粗脂肪 7.6, 水分 16.6, 灰分 6.6%であった。

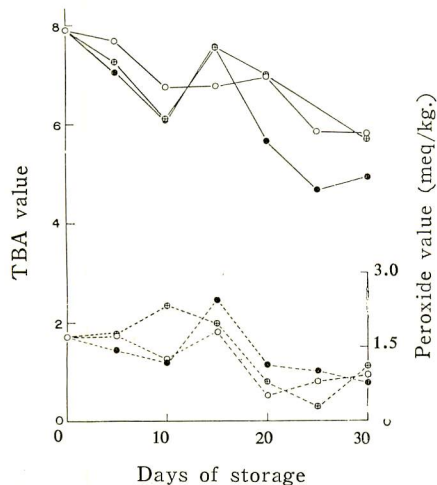


Fig. 5. Changes in POV and TBA value during storage of the dried muscle of horse-mackerel.

○ vacuum-packed.
 ⊕ packed together with air.
 ● not sealed.
 — TAB value. - - - - - POV.

これをポリセロに入れ真空包装, 含気包装および開封したままのものの三区分に分けて, 5乃至12°Cで貯蔵し, 5日毎に1カ月間に亘り, POVおよびTBA値を測定した。Fig. 5はその結果を示す。図に見られるように, 測定日によって測定値の上下はあるが, POVおよびTBA値は貯蔵日数と共に下降した。POVおよびTBA値は最初は夫々約1.7および8であったが, 1カ月後には包装の種類に拘わらず夫々約1および5.5となり, 包装の種類による差は明確には認め難い。なお, 開封したままのものは, 貯蔵中に乾製品が吸湿することが考えられるので, 水分量も併せて測定したが著しい変化はなかった。

又, 脂肪量の多いものとして, サバを用い, アジの場合と同様にして乾製品を作り, 一般成分を分析した結果は, 粗蛋白 51.2, 粗脂肪 29.1, 水分 17.5, 灰分 3.9%であって, 脂肪

量はアジの約4倍であった。

これをポリセロに入れ、真空包装、気含包装、窒素ガス封入および開封したままのものの4区分に分け、アジの場合と同様にして、POV、TBA値および水分を測定した。その結果はFig. 6に示すように、初日のPOVおよびTBA値はアジの場合より高く、夫々約5.7および11であったが、これらの値は、貯蔵日数と共に、アジの場合と同様に、包装の種類如何に拘わらず下降した。POVは貯蔵10日目迄は急激に下降し、以後殆んど変らない値を示し、一方TBAは5乃至10日間の間に急激に下降した後、漸減する傾向があった。水分量は殆んど変らなかった。

3. 乾製品製造中の油脂の変化

アジおよびサバ乾製品の貯蔵中におけるPOVおよびTBA値は、上述のように下降した。しかし、乾製品製造中においては、両者の値は上昇することが予想される。実際Fig. 7に示すように、乾製品製造中には、両者の値は共に上昇したが、製了後貯蔵し始めると両者の値は下降した。

考 察

食品中に含有される油脂は貯蔵日数を経ると共に悪変化を起すから、POVおよびTBA値は上昇すると考えられ易い。

TBA値に関しては、乾製品ではないが、生カキ、⁶⁾豚肉、⁷⁾牛肉、⁷⁾鶏肉、⁷⁾ボラ⁸⁾マダロ⁹⁾やヒラメ類のミール¹⁰⁾などについての報告があるが、何れもTBA値は大きな変化は無いか乃至は上昇し、又は上昇した後徐々に下降することが示されており、筆者の場合のように、乾製品を貯蔵し始めると同時にTBA値が下降する報告は見当たらない。

POVに関しては、金田¹¹⁾はサンマの乾物を室温に放置し、乾物に含有される油脂のPOVの日変化について測定し、POVは生干し程度の時が最も高く、日数を経るにつれて減少す

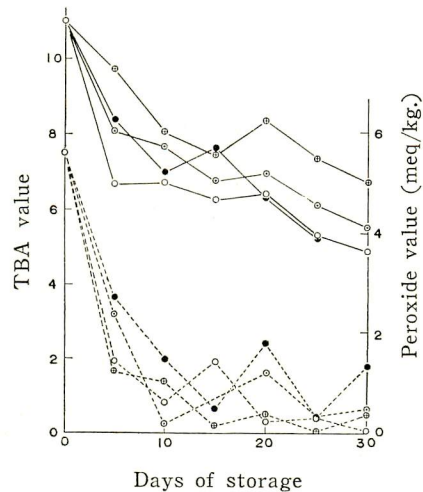


Fig. 6. Changes in POV and TBA value during storage of the dried muscle of mackerel.

○ vacuum-packed.
 ⊕ packed together with air.
 ⊙ packed together with nitrogen gas.
 ● not sealed.
 — TBA value. - - - - - POV.

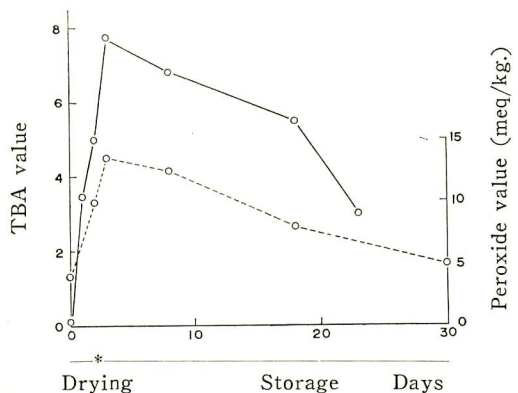


Fig. 7. Changes in POV and TBA value during drying and storage of the muscle of mackerel.

—○— TBA value.
 - - - ○ - - - POV.

ることをみている。須山¹²⁾はカツオ鮮肉中に含まれる油脂がフシ製造工程中に受ける化学変化について調べ、工程中一番火附近に至るまで過酸化状態酸素は急激に増加して最高値となり、次いで急激に減少することを示している。

筆者は毎日測定していないので、各測定日の中間における詳細な変化は不明であるが、乾製品を製造した時には、既にある程度酸敗は起っており、これを低温に貯蔵したのであるから、酸敗が抑制されて、過酸化物は次々に分解し、酸化物になるために POV は下降したのではないと思われる。

乾製品製了後の POV および TBA 値が最も高いことから、乾製品製造中に、これらの値は上昇するものと考えられるので、此の事を確認するために、乾製品製造中における POV および TBA 値の変化について調べたところ、その結果は Fig. 7 のようになり、予想したように、製造中には POV および TBA 値は上昇したが、貯蔵し始めるとこれらの値は下降した。

筆者は又、キビナゴ煮干品についても TBA 試験を試みたが、日乾中には TBA 値は増加し、貯蔵し始めると同時に、アジ、サバ乾製品の場合と同様に、TBA 値は急激に下降した。

しかしながら、筆者の実験のみからでは、乾製品についての POV および TBA 値が低下する原因は到底不明であるが、POV に関しては前述のように過酸化物が次々に分解するために低下するものと思われ、一方 TBA 値に就いては、TBA 試験は高度不飽和脂肪

酸が分解して生ずるマロンアルデヒドが反応に与る¹³⁾ものとされているから、TBA 値が減少するのは、マロンアルデヒドが酸化されてマロン酸を生ずるか又は分解されるためではないかと想像されるので、此の点に関しては更に検討を加える予定である。

アジ乾製品でも、サバ乾製品の場合でも、貯蔵の末期には色が濃褐色となり、油焼け臭が感じられたが、包装の種類による POV および TBA 値の変化の模様の差は明確には認められず、ほぼ同様な傾向で減少した。

製了後の乾製品についての POV および TBA 値は上述のように下降したが、では、乾製品製了後直ちに乾製品より煮取油をとり、これを貯蔵した場合にも POV および TBA 値は減少するであろうか。サバ乾製品より煮取油を採り、真空包装および含気包装して変化を見たと、Fig. 8 に示すように、貯蔵日数と共に両者の値は上昇し、乾製品の場合と

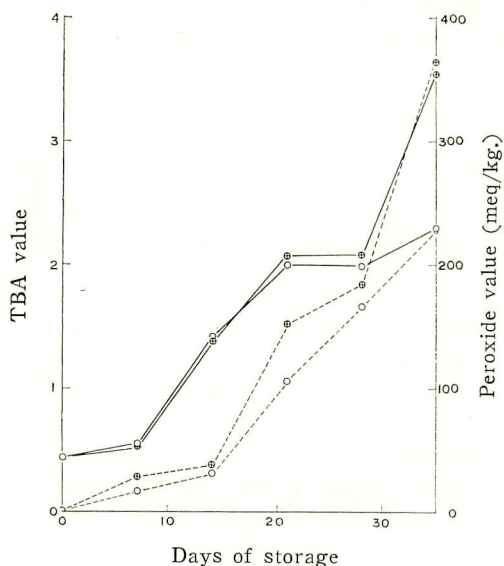


Fig. 8. Changes in POV and TBA value during storage of the oil obtained from the dried muscle of mackerel.

○ vacuum-packed.

⊕ packed together with air.

— TBA value, - - - - - POV.

は全く異なっており、且つ、包装の種類による差が貯蔵日数を経ると共に明確に現われ、含気包装の方が真空包装のものより高い POV および TBA 値を示した。

煮取油に就いての POV および TBA 値は貯蔵中に増加するが、一方乾製品においては、両者の値が製造中には増加しても貯蔵中には減少するから、POV および TBA 試験により、直ちに乾製品の品質を判断することは危険であると考えられる。

総 括

アジ乾製品をポリセロに入れ真空包装，含気包装又は開封して 5~12℃ に保存し，乾製品に含まれる油脂の変化について POV および TBA 値を測定することにより調べた。又，サバ乾製品製造中における POV および TBA 値の変化，並びに製了後ポリセロに入れ真空包装，含気包装，窒素ガス封入又は開封して貯蔵中における POV および TBA 値の変化をアジの場合と同様にして調べた。

その結果，製造中には POV および TBA 値は増加したが，貯蔵中にはアジでもサバでも，両者の値は減少し，包装の種類による変化の模様の差は明確には認められなかった。

一方，サバ乾製品より煮取油を調製し，真空包装，又は含気包装して POV および TBA 値の変化を調べたところ，両者の値は貯蔵日数と共に増加したが，真空包装したものについての値は含気包装したものについての値より低く，真空包装の効果が認められた。

本研究について御指導を賜った本学大城善太郎助教授，越智通秋教授に深く謝意を表す。又，実験に協力された林博義氏，山下哲郎氏および山本竜一氏の各位に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) HALLECK, F. E., C. O. BALL, and E. F. STIR (1958): *Food Technol.*, **12**, 301.
BROWN, W. L. and M. L. SCHMUCKER (1960): *Food Technol.*, **14**, 92.
ALM, F., I. ERICHSEN, and N. MOLIN (1961): *Food Technol.*, **15**, 199.
- 2) LEISTNER, L. (1956): *Fleischwirtschaft*, **8**, 422.
LEISTNER, L. (1957): *Fleischwirtschaft*, **9**, 262.
- 3) LINDERHOLN, K. G. (1960): *Nord. Hygienisk Tidskr.*, XLI (1-2), 17.
- 4) 舟橋三郎 (1958): “脂質化学 I”, 32. (共立出版 KK, 東京, 日本)
- 5) TARLADGIS, B. G., B. M. WATTS, M. T. YOUNATHAN, and L. DUGAN (1960): *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **37**, 44.
- 6) SCHWARZ, M. G., and B. M. WATTS (1957): *Food Res.*, **22**, 76.
- 7) TIMS, M. J. and B. M. WATTS (1958): *Food Technol.*, **12**, 240.
- 8) ZIPSER, M. W., J. DUPONT, and B. M. WATTS (1962): *J. Food Sci.*, **27**, 135.
- 9) SINNHUBER, R. O. and T. C. YU (1958): *Food Technol.*, **12**, 9.
- 10) YU, T. C., and R. O. SINNHUBER (1957): *Food Technol.*, **11**, 104.
- 11) 金田尚志・酒井寿恵・石井清之助(1954): 日水誌., **20**, 664.
- 12) 須山三千三 (1949): 日水誌., **15**, 327.
- 13) SINNHUBER, R. O., T. C. YU, and T. C. YU (1958): *Food Res.*, **23**, 626.