

## サンマみりん干しの焙焼およびその後の貯蔵中に おける揮発性カルボニルの変化

網 伸 仁

### はじめに

イワシ、サンマ等多獲性魚を用いた塩干品や調味干し品、切り身類等は本県水産加工品の中で主要な位置を占めており、これら製品の消費拡大を図るうえで、最近では、消費者ニーズの簡便化、包装や流通技術等の発達に伴い焼き魚としても供給しようという試みがなされている。

しかし、イワシ等の赤身魚は脂質中に不安定な高度不飽和脂肪酸を多く含むため、焙焼処理やその後の流通・貯蔵中に脂質変敗が進行し、臭いや味の変化に伴う商品価値の低下が懸念される。

今回は、サンマみりん干しを対象に、焙焼からその後の貯蔵中における品質変化の中で、脂質変敗に伴う臭気<sup>(1)</sup>の主要因とされる揮発性カルボニル<sup>(2)</sup>の変化について調べるとともに、包装の効果についても検討したので報告する。

### 材料と方法

#### 1. 原料魚

平成元年10月に銚子沖で漁獲後、約10か月間-30℃で凍結保管した体重130~139g、平均粗脂肪量12.5%のサンマを用いた。

#### 2. 試料の調整および貯蔵温度

原料魚は室温で半解凍して三枚に卸し、醤油、砂糖、味醂を配合した冷却調味液に1晩浸漬し、27.8~30.2℃の温風で約4時間乾燥した。そして、焙焼はあらかじめ赤熱してある松下電器産業社製NF-637型テーブルロースター(600W)を用いて3分間行い、室温で約30分間放冷した。

焙焼試料は発泡スチロール製のトレーに入れ、PVDC<sup>\*</sup>フィルムを用いて貯蔵中の乾燥を防止する程度の簡易な通気包装と、ON15/OV15/PE60<sup>\*\*</sup>をラミネートしたサイズ30.0×12.0cmの非通気性フィ

ルムを使用して脱酸素剤封入包装および真空包装を行った。脱酸素剤は、酸素吸収量100mlの速攻型を用いた。なお、包装した試料は2~3℃で貯蔵した。

#### 3. 測定方法

分析には、1検体当たり2~5枚の試料を使用し、日本精機社製のマルチブレンダーでホモジナイズして脂肪酸組成と過酸化物価(以下POVと略す)、揮発性カルボニルの測定を行った。

脂肪酸組成:クロロホルム・メタノール抽出脂質をケン化、メチル化し、島津製作所社製GC-9A型ガスクロマトグラフィー(以下GLCと略す)で測定した。

POV:四塩化炭素抽出による簡便法によった。

揮発性カルボニル(以下カルボニルと略す):滝口らの方法<sup>(1)</sup>に準じて行った。すなわち、試料20~50gを水とともに加熱し、留出液中の揮発性カルボニルを2-4-ジニトロフェニールヒドラジンと反応させ、2-4-ジニトロフェニールヒドラゾン(2-4-DNP)として捕集し、内部標準にオクタデカンを用いヤترون社製TH-10型薄層クロマトグラフィー自動検出装置および上記ガスクロマトグラフィーで測定した。

### 結 果

製造工程および貯蔵経過中のPOVとカルボニルの変化を図1と図2に、製造工程中の脂肪酸組成の変化を表1に示した。

乾燥終了直後のPOVは7.2、焙焼処理直後のそれは1.7で、焙焼処理によりPOVは約4分の1に減少し、カルボニルは乾燥終了直後が1.3、焙焼処理直後のそれは2.5で約2倍に増加した。脂肪酸組成のうち酸化し易い多不飽和酸は焙焼前後で47.9%と47.5%ではほぼ変化しなかった。

焙焼処理後の貯蔵中の変化は、通気包装ではPOVと

\* PVDC: ポリ塩化ビニリデン

\*\* ON: 二軸延伸ナイロン, OV: 二軸延伸ビニロン PE: ポリエチレン

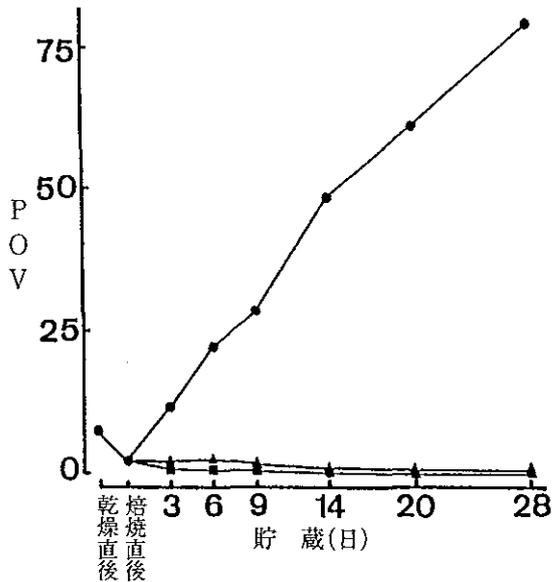


図1 製造・貯蔵中のPOVの変化

- 通気包装
- ▲ 脱酸素剤封入包装
- 真空包装

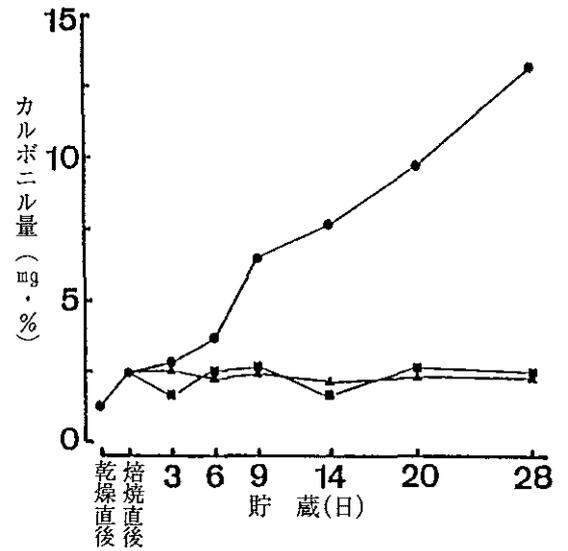


図2 製造・貯蔵中の揮発性カルボニル量の変化

- 通気包装
- ▲ 脱酸素剤封入包装
- 真空包装

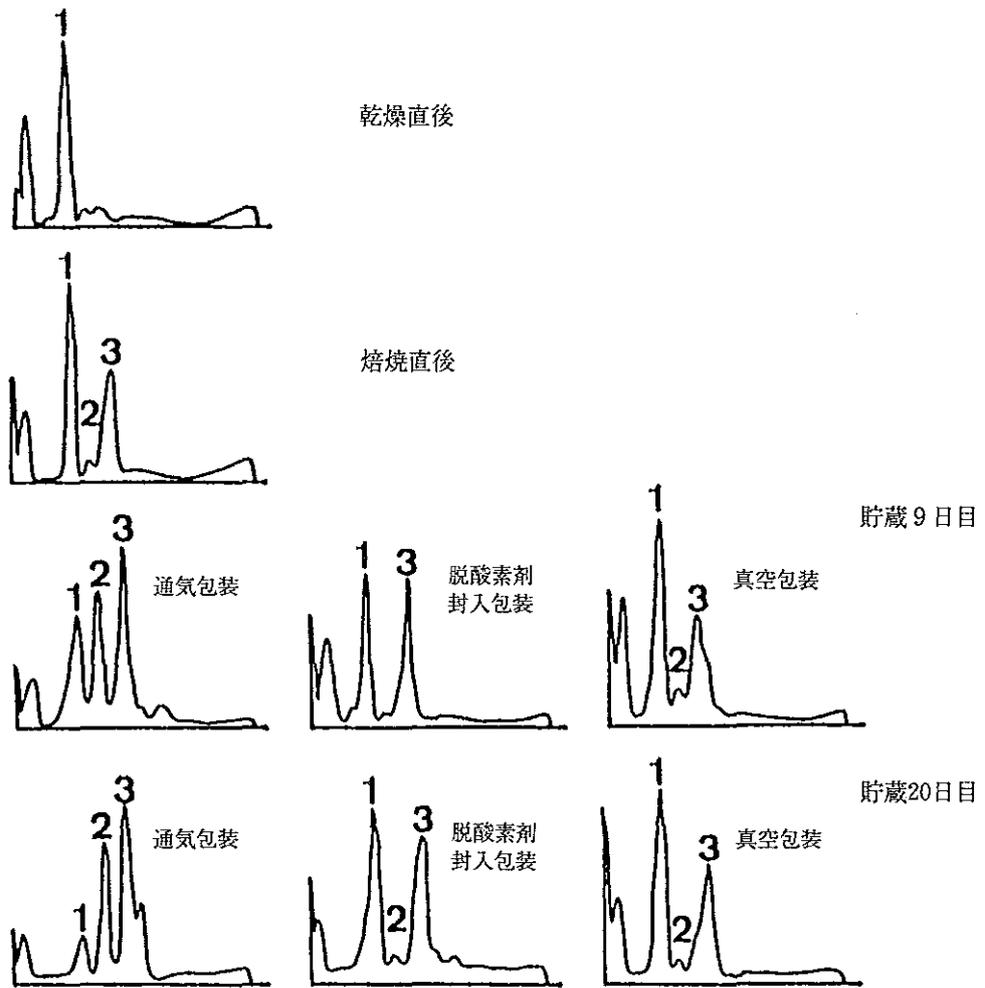


図3 揮発性カルボニルの薄層クロマトグラフィーの変化

表1 焙焼処理前後の脂肪酸組成 (%)

脂肪酸	焙焼前	焙焼後
14:0	10.3	10.4
15:0	0.7	0.7
16:0	13.1	13.1
16:1	2.6	2.6
18:0	2.1	2.2
18:1	5.5	5.6
18:2	1.3	1.3
18:3	1.1	1.0
18:4	3.7	3.6
20:0	0.2	0.4
20:1	17.2	17.1
20:4	5.2	5.3
20:5	24.2	24.5
22:1	0.4	0.4
22:5	1.3	1.5
22:6	11.1	10.3
飽和酸	26.4	26.8
一不飽和酸	25.7	25.7
多不飽和酸	47.9	47.5

カルボニルが全期間を通して増加したが、脱酸素剤封入包装と真空包装ではPOVが徐々に減少し、カルボニルはバラツキがあるもののほとんど平行関係で推移した。

このときの脱酸素剤封入包装内の酸素濃度は、貯蔵1日目以降0.01%以下で推移した。

なお、官能的な臭気変化をみると、脱酸素剤封入包装と真空包装では、貯蔵後28日経過しても貯蔵初期と同様に香ばしい香りがあり、酸化臭は感じられなかったが、通気包装ではPOVが50、カルボニルが7近くに達する貯蔵14日目に僅かに酸化臭が感じられ、その

後徐々に強くなり、貯蔵20日目には明らかに酸化臭が感じられた。

図3に乾燥終了直後と焙焼処理直後、および貯蔵9日目、20日目のカルボニルの薄層クロマトグラフィーの典型例を示した。

乾燥終了直後のものは、第1区分のみが大きく分離され、焙焼処理直後には、第1と第3の大きな区分と第2の微少な区分が分離された。そして貯蔵期間中に通気包装では、経日的に第1区分が減少し、第2区分および第3区分が増加したのに対し、脱酸素剤封入包装と真空包装では、貯蔵20日目においても焙焼処理直後のものとほぼ変わらないパターンを示した。

図4にこの3区分の経日的な量の変化を示した。

乾燥終了直後のものは、カルボニル量は少なく、第1区分のみの臭気成分であったが、焙焼処理により微少な第2区分と全体の過半量を占める第3区分の臭気成分が生成し、カルボニル量は増加した。そして貯蔵経過とともに通気包装では、第2区分と第3区分が増加し、相対的に第1区分の割合は減少した。一方、脱酸素剤封入包装と真空包装では、全期間を通してカルボニル量および各区分の組成比はほとんど変化がみられなかった。

これら3区分をGLCで分析した結果、第1区分はアセトアルデヒド、第2区分はプロピオンアルデヒド、第3区分はブチルアルデヒドおよびそれ以上の炭素数のアルデヒドであったが、図5に示すように、貯蔵20日目の脱酸素剤封入包装と真空包装の第3区分で検出されたアルデヒドは、イソブチルアルデヒドとn-ブチルアルデヒド、ヘプトアルデヒドで、焙焼処理直後のものとほとんど変わらないパターンを示したのに対し、通気包装ではさらにn-バレルアルデヒドやカブ

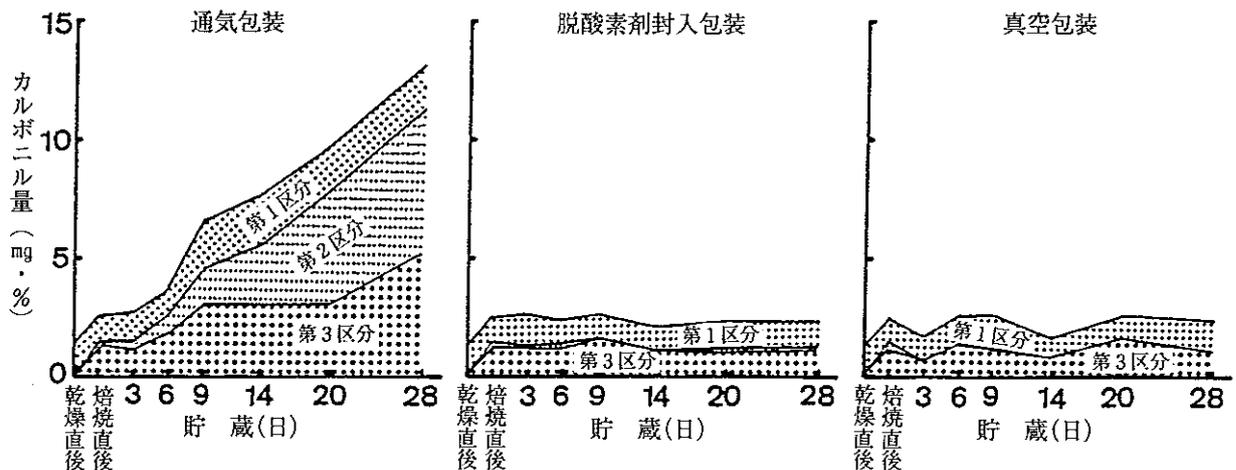


図4 揮発性カルボニル各区分の変化

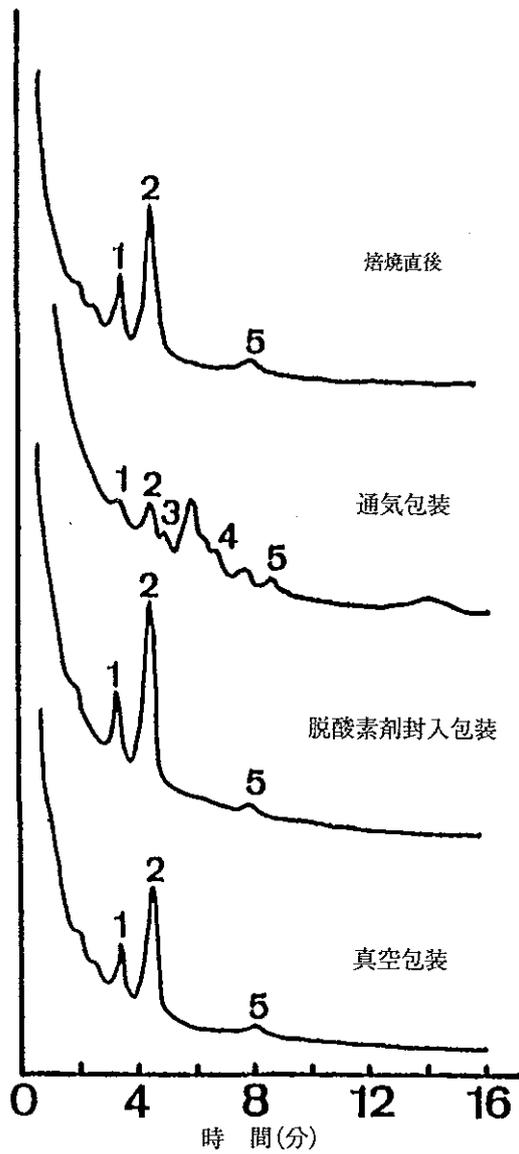


図5 包装法による揮発性カルボニルのガスクロマトグラフィーの変化

- 1 イソブチルアルデヒド
- 2 n-ブチルアルデヒド
- 3 n-バレルアルデヒド
- 4 カプロアルデヒド
- 5 ヘプトアルデヒド

ロアルデヒド等多くの種類のアルデヒドが検出され、より複雑化したカルボニル組成を示した。

### 考 察

イワシ、サンマ等多脂性赤身魚の臭いの変化し易い原因としては、脂質中に多く含まれている高度不飽和脂肪酸が、酸化によって悪臭を伴うカルボニル<sup>1)2)3)</sup>を主成分とする揮発性物質に変化するためであるといわれている。

また、魚の照焼き、蒲焼きの甘みのある香気も、糖

とアミノ酸の多い調味液が焙焼によりアミノ・カルボニル反応を起こし、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、イソバレルアルデヒド等のカルボニルが著しく生成されるためであると考えられている。

従って、本実験の焙焼処理によりみられたカルボニルの増加は、表1に示すように、酸化し易い多不飽和酸が焙焼前後でほぼ変わらないことから、脂質の酸化分解に伴うものよりも、主に調味液のアミノ・カルボニル反応に起因する影響が大きかったと考えられ、サンマみりん干し等糖とアミノ酸の多い製品では、焙焼処理によるカルボニルの増加が必ずしも脂質酸化に伴う品質低下に結びつくとはいい難い。

貯蔵中の変化をみると、通気包装では貯蔵の経過に伴いPOVとカルボニル量が増加し、カルボニル組成では第2区分のプロピオンアルデヒド、焙焼処理により生成した第3区分のイソブチルアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、ヘプトアルデヒド以外に、さらにn-バレルアルデヒド、カプロアルデヒド等が生成され、その組成はより複雑化して、官能的には貯蔵20日目に脂質酸化臭も感じられるようになった。

脂質変敗に起因する悪臭は、飯田らがイワシ丸干しの油焼け臭の原因としてプロピオンアルデヒドとn-バレルアルデヒドを挙げているように、単一のカルボニルではなく、数種類のカルボニルが複合して形成されるとともに、各臭気成分の閾値<sup>5)</sup>が大きく影響する。従ってカルボニルを指標に品質判定を行うには、カルボニルの総量とともに特定のカルボニルを指標にすることが重要となろう。

一方、脱酸素剤封入包装と真空包装では、貯蔵1日目以降は酸素濃度が0.01%以下に低下し、全期間をとおしてPOVおよびカルボニル量が低い値で推移するとともに、カルボニル組成の変化も認められず、官能的な臭気の変化も感じられなかった。

このことから、サンマみりん干し焙焼処理後の貯蔵中の脂質の酸化分解に起因する臭気の発生を防止するには、石川ら<sup>6)</sup>が、マアジ開き干しを脱酸素剤封入包装、窒素および炭酸ガス置換包装し、また内山ら<sup>7)</sup>が、トビウオ半乾製品やウナギ白焼き等を脱酸素剤封入包装して冷蔵貯蔵した場合、POV、チオバルビツール酸価の上昇が認められないことから推察されるように、酸素分圧の低い包装系内で酸素の影響を極力抑制することが重要であり、脱酸素剤封入包装や真空包装、窒素、炭酸ガス等の不活性ガス置換包装等の中から作業性や設備費、コスト、製品の出荷販売形態等を考慮し、適切な方法を選定する必要がある。

しかし、臭気変化に伴う品質劣化には、脂質変敗に起因するもの以外にも、細菌や酵素作用等によって生成する揮発性塩基類、揮発性酸類、揮発性含硫化合物等多くの要因が関与しているため、これらの点については焙焼や貯蔵温度等を考慮し、今後さらに検討していく考えである。

以上、サンマみりん干しの焙焼およびその後の貯蔵中における揮発性カルボニルの変化について調べた結果、酸素分圧の低い包装が貯蔵中の脂質変敗に起因するカルボニルの生成を抑制するうえで重要であった。

### 要 約

- 1) サンマみりん干しの焙焼およびその後の冷蔵貯蔵中における揮発性カルボニルの変化について調べるとともに、包装の効果について検討した。
- 2) 焙焼時のカルボニルの増加は、脂質の酸化分解によるものよりも、使用調味液のアミノ・カルボニル反応に起因するものと推察された。
- 3) 焙焼処理後の貯蔵中のカルボニルは、脂質酸化とともに分子量の大きなものが生成され、組成が複雑になり、官能的にも不快臭が増加した。
- 4) 包装系内の酸素分圧の低い脱酸素剤封入包装と真空包装により、貯蔵中のカルボニルの生成は抑制され、貯蔵初期の品質が維持された。

### 文 献

- 1) 滝口明秀・堀口辰司 (1984)：マイワシの揮発性カルボニル測定による品質判定，千水試研報，42，73～76.
- 2) 飯田 遙・中村弘二・徳永俊夫 (1979)：冷凍貯蔵中の丸干しイワシ臭気成分の変化-I，東海区水研報，98，77～85.
- 3) 太田静行編 (1981)：魚臭・畜肉臭～にのいの化学とマスキング～，恒星社厚生閣，57～73.
- 4) 笠原賀代子・西堀幸吉 (1975)：魚肉焼臭成分-I，日水誌，41(1)，43～49.
- 5) 太田静行編 (1981)：魚臭・畜肉臭～にのいの化学とマスキング～，恒星社厚生閣，37～38.
- 6) 石川宣次・中村邦典・藤井建夫 (1983)：水産加工食品のガス置換包装-I，マアジ開き干しの貯蔵効果，東海区水研報，110，59～68.
- 7) 内山 均・江平重男・角田聖齊・内山つね子・中村寿夫・内田洋二 (1980)：水産半乾製品（水分約70%）およびウナギ白焼の長期新貯蔵法，東海区水研報，102，31～49.
- 8) 太田静行 (1980)：魚の生臭さとその抑臭，油化学，29(7)，29～48.