

## アカアマダイ塩干品の褪色防止方法の検討

清原 満, 山口 陽

### Studies on the Method of Preventing the Discoloration of Salted and Dried Red Tilefish

Mituru Kiyohara and Akira Yamaguchi

Effects of salting and treatment of some antioxidants on the discoloration in the integument of red tilefish were studied.

Thiobarbituric acid value (TBA value) and carotenoid content in the salted or some antioxidants treated integuments were measured periodically during storage at  $-3^{\circ}\text{C}$ .

1. Carotenoid content decreased with increase of TBA value in the salted integument of red tilefish during storage for 13 days.
2. The treatment of some antioxidants prevented the increase of TBA value and the decrease of carotenoid content in integument of red tilefish during storage for 21 days.

長崎県ではアカアマダイの塩干品加工が行われている。これらの原料は東シナ海で延縄や以西底曳網漁業で漁獲されて長崎魚市場に水揚げされるが、品質にばらつきが多く、塩干品の加工や貯蔵過程で褪色しやすいため、その対策が業界から求められている。

アカアマダイ表皮の赤や黄色の色調はカロチノイド色素によることが<sup>1)</sup>、またカロチノイドの褪色要因の一つに酸化があることが知られている<sup>2)</sup>。水産物の抗酸化剤処理による褪色防止方法についての報告例<sup>3,4)</sup>はあるが、これらの色調評価方法は官能検査によるもので、カロチノイド量変化についての知見<sup>5)</sup>は少ない。

そこで本研究では、アカアマダイ塩干品の褪色に及ぼす塩漬および抗酸化剤処理の影響について、表皮のカロチノイド量とTBA値を指標として検討した。

### 実験方法

**供試魚の調製** 塩漬試験では平成12年7月18日、長崎魚市場に水揚げされた死後硬直中のアカアマダイ(体長:  $27.7 \pm 3.0\text{cm}$ , 体重:  $531.1 \pm 176.9\text{g}$ )の表皮を採取し、これをFig. 1のように背部と体側部に分けた。一方、抗酸化試験区では平成12年8月7日に同魚市場に水揚げされた死後硬直中のアカアマダイ(体長:  $29.8 \pm 2.8\text{cm}$ , 体重:  $635.0 \pm 190.8\text{g}$ )の背部表皮のみを採取した。採取した表皮は10~20×20mmに細切して、それぞれの試験に供した。

**塩漬試験** 細切した表皮を3倍量の10%、または20%食塩水で20分間塩漬(対照区は未処理)を行った後、冷蒸留水中で10分間水洗し、吸水紙(キムタオル)で表面の水分を除去し、測定用試料とした。

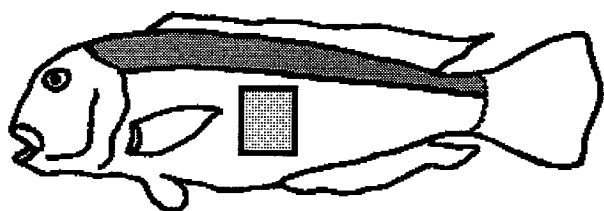


Fig. 1. The integument parts of red tilefish used for the examination.

- , Dorsal part
- ▨, Lateral part of body

**抗酸化試験** 今回の試験では抗酸化剤として、便宜上 Table 1 に示した市販の抗酸化剤を使用した。抗酸化剤はそれぞれ0.5% (W/V%) になるように10%食塩水に溶解し、その1/3量の細切した表皮を20分間塩漬、その他の操作は塩漬試験と同様に行った。なお、対照区は抗酸化剤未添加の10%食塩水を用いて同様に行った。

**試料の保存条件** 前述した各試験に供した試料はポリエチレン製の袋（密封せず、外気が入るようにした）に入れた後、発泡スチロール箱に収容し、-3℃の恒温槽中で保存した。

**全カロチノイド量** 中添らの方法<sup>9)</sup>を準用した。すなわち、試料より、アセトンでカロチノイド色素を抽出し、石油エーテルに転溶したものを全カロチノイド抽出物とした。全カロチノイド色素量は石油エーテル溶液の468nmにおける吸光度から、 $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 2,000$ として求めた。なお値は試料より水分（便宜上、加工当日の水分を用いた）を除いた乾物換

算値で示した。

**TBA値** Vynckeの方法<sup>7)</sup>を準用した。すなわち、試料5gを25mlの7.5%トリクロロ酢酸溶液（0.1%没食子酸プロピル，0.1%エチレンジアミン四酢酸含有）とともに1分間ホモジナイズ後、ろ紙（アドバンテック社製 No.5A）でろ過し、ろ液5mlに等量のTBA試薬を加えて、沸騰水中で40分間加熱後、直ちに流水中で10分間冷却し、10mmセルを用いて、分光光度計（日本分光工業社製 Ubest-35）で531nmの吸光度を測定し、TBA値とした。

**水分** 試料を精秤後、105℃で恒量にして求めた。

**塩分** 試料を精秤後、純水を加えて100mlに定容し、十分に振とう攪拌した後、ろ紙（アドバンテック社製 No.5A）でろ過したろ液を塩分濃度計（住友化学社製 Sumisalt-300）で測定した。

## 結果および考察

**表皮色調** 今回試験に用いたアカアマダイの表皮色調は入手した時点で個体差がみられた。また、同一個体でも背部と体側部といったように部位により色調が異なり前者は暗赤色、後者は黄色を呈していた。今回の試験では部位と個体差による色調の違いを考慮して平均化を図るために表皮のみを採取し、背部と体側部に分けてそれぞれを細切、均一にして実験に供した。

Table 1. The composition of antioxidants used for the antioxidative examination

No.	Antioxidant	Maker	Composition
①	Tea extract	M	Tea extract 10.0%, Glycerol 30.0%, Ethanol 30.0%, Water 30.0%
②	Tea extract	T	Tea extract 5.0%, Other food materials 95.0%
③	L-ascorbic acid	M	Sodium L-ascorbic acid 35.0%, Sodium acetate 30.0%, Sodium carbonate 20.0%, Sodium hydrogencarbonate 5.0%, Ferulic acid 2.0%, Dextrin 8.0%
④	L-ascorbic acid	M	Sodium L-ascorbic acid 30.0%, Oil licorice extract 5.0%, Citric acid 1.0%, Quillaia extract 0.2%, Glycerin fatty acid ester 1.6%, Other food materials 62.2%
⑤	L-ascorbic acid	TN	Sodium L-ascorbic acid 30.0%, Sodium hydrogencarbonate 40.0%, Other food materials 30.0%

Table 2. Moisture, NaCl, Carotenoid contents and TBA value in the integuments of red tilefish used for salting examination

	Dorsal part			Lateral part of body		
	no salting	10% salt water salting	20% salt water salting	no salting	10% salt water salting	20% salt water salting
Moisture(%)	66.7	68.4	67.3	63.4	64.2	63.7
NaCl(%)	0.32	1.34	2.65	0.36	1.42	2.63
Carotenoid (mg/100g dried matter)	9.07	n.d.*	n.d.*	11.8	n.d.*	n.d.*
TBA value (OD <sub>531</sub> )	0.015	n.d.*	n.d.*	0.025	n.d.*	n.d.*

\* n.d.: means not determined.

塩漬の影響 TBA値は脂質の初期酸化の指標として用いられているが、夾雑物が多く脂肪酸組成が変動する水産食品には不向きであるとの指摘がある<sup>8)</sup>。今回用いた方法では夾雑物の影響は極力排除しているが、脂肪酸組成の検討を行っていない、および抽出した脂質ではなく表皮ホモジネートを測定したので、脂肪酸由来以外のアルデヒド類も測定されている可能性も考えられた。したがって、本試験におけるTBA値は脂質の酸化指標として用いることはできないと判断し、本試験でのTBA値は表皮中のTBA反応物質量を表す指標と解することにした。

塩漬試験の加工当日の各分析結果をTable 2に示したが、カロチノイド量とTBA値については塩漬区と対照区との試料間の差は少ないと考えて対照区のみでの測定を行った。カロチノイド量は体側部が背部より高く、水分は対照、塩漬区とも背部が体側部よりも高い結果となった。

-3℃保存におけるカロチノイド量は、Fig. 2に示したように背部、体側部とも減少傾向を示したが、対照区と比較して塩漬区の減少割合が大きかった。また、体側部では表皮中の食塩含有が高い高塩漬区の方が大きな減少割合を示した。TBA値は、Fig. 3に示すように背部、体側部とも対照区では漸増したが、塩漬区では6日目まで急激に上昇しその後は平衡状態となった。また、塩漬区でも表皮の食塩含有が高い高塩漬区の方が上昇が速く、高い値を示した。また、Fig. 2と3に示したカロチノイド量とT

B A値の間には背部で  $Y=10.547-43.656X$  ( $r=-0.718$ ,  $p<0.01$ ,  $N=13$ ), 体側部で  $Y=12.024-51.688X$  ( $r=-0.842$ ,  $p<0.05$ ,  $N=7$ ) の式が成立し(ただしXはTBA値, Yはカロチノイド量), 負の相関が認められた。

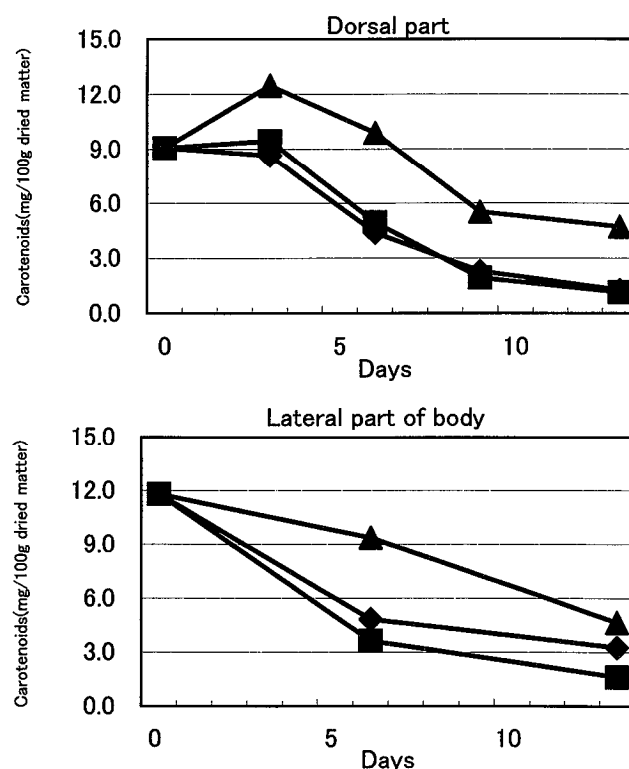


Fig. 2. Changes of carotenoid content in the salted integument of red tilefish during storage at -3℃. ▲, no salting ◆, 10% salt water salting ■, 20% salt water salting

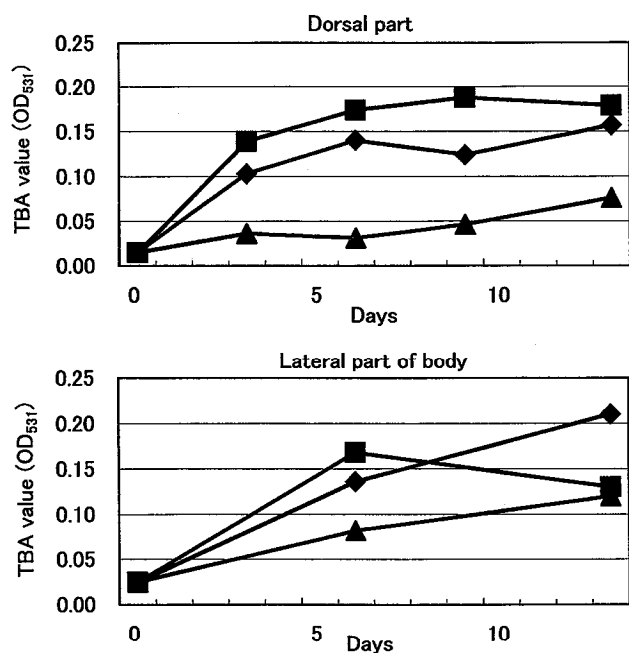


Fig. 3. Changes of TBA value in the salted integument of red tilefish during storage at  $-3^{\circ}\text{C}$ . Symbols in the figure are the same as in Fig. 2.

**抗酸化処理の効果** 抗酸化試験では天然系抗酸化剤のうち、取扱いが簡単である水溶性の茶抽出物系とビタミンC系の2つを使用することにしたが、Table 1に示したように、抗酸化主成分が同じでも各メーカーによりその副原料組成が異なっていた。

抗酸化試験の加工当日の各分析結果をTable 3に示したが、各試料の平均値は水分が $68.0 \pm 1.3\%$ 、塩分が $1.98 \pm 0.18\%$ 、カロチノイド量が $12.45 \pm 1.60\text{mg}/100\text{g}$ 、TBA値が $0.016 \pm 0.004$ であった。

塩漬試験時において表皮の乾燥を認めたので、抗酸化試験では保存中の試料の重量変化を測定し、以

後のカロチノイド量は乾燥による重量の変化を考慮して、次式で算出した。

$$\cdot \text{真のカロチノイド量} = \text{カロチノイド量} \times (\text{保存中の表皮重量} / \text{保存前の表皮重量})$$

$-3^{\circ}\text{C}$ 保存におけるカロチノイド量は、Fig. 4に示したように対照区では急激に減少したが、抗酸化剤処理区では保存中に若干の上下変動が認められるものの全体的には緩やかな減少傾向を示し、21日後においても、対照区と比較すると高水準に維持されていた。TBA値は、Fig. 5に示したように対照区では上昇が速く、高い値を示したが抗酸化剤処理区では上昇は遅く、対照区と比較するとかなり低い値を示した。

塩漬試験において、カロチノイド量とTBA値の間に負の相関が認められたこと、および抗酸化剤処理によりTBA値の上昇を抑制した場合はカロチノイド量の減少がかなり抑制されたことから、TBA値の上昇を抑制することが、褪色防止に有効であることが示唆された。

アカアマダイには特有の塩素臭に類似した臭いがあるが、茶抽出物系抗酸化剤で処理すると官能的にこの軽減が認められたが、これは魚臭の代表的な成分であるトリメチルアミンの消臭効果が確認されているカテキン<sup>9)</sup>によるものと推察された。また、表皮の赤色色調の顕色化も認められたが、この要因については不明であった。

Table 3. Moisture, NaCl, Carotenoid contents and TBA value in the integuments of Red Tilefish used for the antioxidative examination

	No treating	Tea extract antioxidant treating		L-ascorbic acid antioxidant treating		
		①*	②*	③*	④*	⑤*
Moisture(%)	69.2	68.0	67.8	68.1	65.9	69.3
NaCl(%)	2.10	2.30	1.90	1.90	1.80	1.90
Carotenoid (mg/100g dried matter)	11.82	11.53	12.89	14.17	10.12	14.17
TBA value (OD <sub>531</sub> )	0.019	0.015	0.013	0.021	0.013	0.012

\* Numerals in the table are the same as in Table 1.

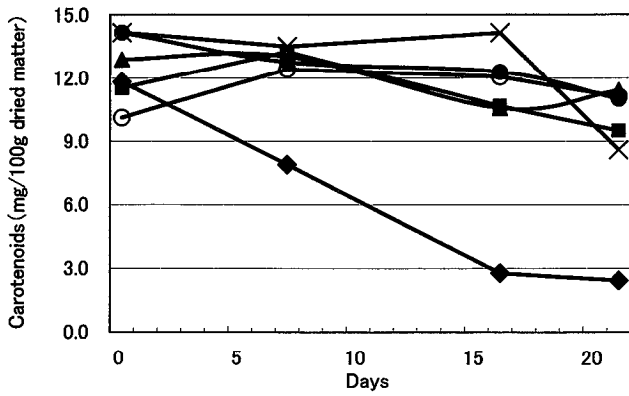


Fig. 4. Changes of carotenoid content in the integument of red tilefish treated with antioxidant during storage at  $-3^{\circ}\text{C}$ .  
 ◆, no treating    ■, ①\*    ▲, ②\*  
 ×, ③\*    ○, ④\*    ●, ⑤\*  
 \*Numerals in the figure are the same as in Table 1.

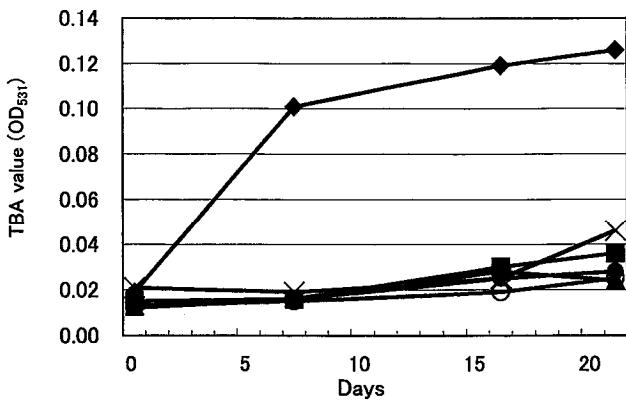


Fig. 5. Changes of TBA value in the integument of red tilefish treated with antioxidant during storage at  $-3^{\circ}\text{C}$ . Symbols in the figure are the same as Fig. 4.

**褪色防止のための留意点** アカアマダイ塩干品は背開き後、水洗、塩漬、水洗、乾燥の順で製造するのが一般的であるが、その程度や方法は各事業所で異なっている。今回の試験結果より、表皮の色調が商品評価の一翼を担っているアカアマダイなどの赤色魚類の塩干品を製造する際には表皮に存在する食塩はその含量が高いほどTBA値の上昇を促進し、これによりカロチノイド量の減少が起こり褪色につながることを推察されたので、抗酸化剤処理を行うなど何らかの方法でTBA値の上昇を抑制することが

褪色防止に有効であることが示唆された。

抗酸化試験では抗酸化剤処理を塩漬の工程で行ったが、この後の水洗いの工程で、浸透または付着した抗酸化成分が一部流出している可能性が考えられるので、実際の加工では、塩漬水および水洗い水にも抗酸化剤を使用するなどの工夫が必要であろう。また、茶抽出物系の抗酸化剤については水に溶解させると茶本来の色である緑色が強く、アカアマダイのような白身魚には不向きな製品もあるので留意する必要があると示唆された。

本試験では褪色現象を短期日で確認できて、細菌増殖の影響の少ない $-3^{\circ}\text{C}$ の過冷却下で保存を行ったが、現在市販されているアカアマダイ塩干品は低塩分高水分の製品であるため冷蔵での保存性が低く、多くが冷凍で流通・保存されている。冷凍保存時における脂質の酸化は保存温度によって速度が異なるものの進行する<sup>10)</sup>ことが知られていること、および昇華により製品表面が乾燥、多孔質となり酸化表面積が拡大されて脂質の酸化、TBA値の上昇、カロチノイド量の減少が起こりやすい状態になる可能性もあるので、抗酸化剤処理を行うとともに包材などで表面の乾燥を防止する等酸化的条件を抑制する必要性も示唆された。

おわりに、本研究を実施するにあたり、ご助言およびご教示いただいた当水産試験場の水産加工開発指導センターの皆様および本論文の校閲の労を賜った独立行政法人 水産総合研究センターの中添純一氏に深く感謝申し上げます。

## 文 献

- 1) 佃 信夫：赤色魚類の体色変化に関する研究，東海水研報，1972;70:103-174.
- 2) 木村 進：食品の貯蔵および加工中におけるカロチノイドの変化とその防止「食品の変色の化学」

- (木村 進, 中村敏郎, 加藤博通) 光琳, 東京, 1995;216-255.
- 3) 紺野重忠, 田中修: 魚類赤色表皮の褪色とその防止方法に関する試験(I). 北水試月報, 1956;13(5):8-9.
- 4) 中村全良, 木田健治: 冷凍貯蔵中におけるエビの黒変および褪色防止試験. 北水試月報, 1964;21(6):8-9.
- 5) 黒川孝雄, 浦川 孝, 野中 健: あかめ塩干品の褪色防止試験. 平成元年度長崎県水産試験場事業報告, 長崎県水産試験場, 長崎, 1991;66-69.
- 6) 中添純一, 石井清之助, 紙本洋志, 竹内昌昭: 飼料カロチノイドがマダイ養魚のカロチノイド蓄積および体成分に及ぼす影響. 東海水研報, 1984; 113:29-41.
- 7) W.Vyncke. Direct Determination of the Thiobarbituric Acid value in Trichloroacetic Acid Extracts of Fish as Measure of Oxidative Rancidity. *Fette Seifen Anstrichmittel*. 1970;12:1084-1087.
- 8) 齊藤洋昭: 水産脂質劣化の機構と評価法の開発. 中央水研報, 1996;8:61-71.
- 9) 牛谷公郎, 海野知紀, 良辺文久: 茶ポリフェノールの特徴と効能効果. *New Food Industry*. 1999;41:49-54.
- 10) 滝口明秀: 塩干しまいわしの保存中における脂質劣化におよぼす食塩の影響. 日水誌, 1989;55(99):1649-1654.