

釜揚げシラス缶詰試作品の保存における品質変化

食品科 渡瀬隆也 三宅健司 袴田雅俊 油上 保*
山梨罐詰株式会社 松村英功

Quality change during storage of canned boiled whitebait

Takaya WATASE, Kenji MIYAKE, Masatoshi HAKAMATA, Tamotsu YUGAMI
and Hidenori MATSUMURA

Chilled boiled whitebait lasts only for six days when kept at 4° C. This study evaluated the quality of boiled whitebait up to six months after production to aim to develop new, high quality products of chilled boiled whitebait that can be kept chilled for a long period of time.

A trial product of canned boiled whitebait was analyzed in terms of color, amino acid content, hardness and aroma to investigate the difference in pasteurization conditions of temperature and pressure, as well as quality during a long storage period. The results suggested that a pasteurization temperature of 85° C or higher is required from the standpoint of aroma components in order to commercialize canned boiled whitebait that can be kept for long period of time.

Keywords : boiled whitebaite, chilled can

キーワード：釜揚げシラス、チルド缶

1 はじめに

静岡県における重要な地場産品の一つである釜揚げシラスは、チルド状態（4度保持）で賞味期限が6日間と非常に短い。そのため、販売・流通規模の拡大および市場への安定供給が困難となっている。また、過剰量の釜揚げシラスを市場に供給すると価格に低下を招くことから、シラスの漁獲量を制限しているのが現状である。もし、釜揚げシラスの賞味期限を長期化できれば、輸出も視野に入れた市場の拡大を図ることができ、また釜揚げシラスを過剰量生産しても市場への供給量を調整することで価格の低下を防ぐことができる。

山梨罐詰株式会社では、「静岡県産釜揚げシラスのためのパイロットスケール殺菌装置の開発」について公益財団法人静岡県産業振興財団の地域活性化事業助成金産学官連携研究開発助成事業を受け、高品質で6か月程度チルド保存可能な釜揚げシラス缶詰の開発を行っている。

本研究では、山梨罐詰より委託を受け缶詰シラスの品質（製品の色の变化、アミノ酸、香気成分の評価）について受託研究にて実施した。

2 方法

2.1 分析用試料

山梨罐詰株式会社で試作した釜揚げシラス缶詰を分析に用いた。未殺菌チルド、未殺菌冷凍、65℃常圧殺菌、65℃減圧殺菌、75℃常圧殺菌、75℃減圧殺菌、85℃常圧殺菌及び85℃減圧殺菌の8種類について、0ヶ月から6ヶ月まで毎月1回、同社にてチルドまたは冷凍保存したサンプルを試験に供した。

2.2 色彩色差測定

測色計（CM-5：コニカミノルタ光学株式会社）を用いて測定した。サンプルを専用ガラスシャーレ（ガラスシャーレCM-A128：コニカミノルタ光学株式会社、ガラスシャーレ用ターゲットマスクCM-A203：コニカミノルタ光学株式会社）に充填し、測定直径30mm、L a * b * 表色系、D65光源、視野角10°、平均測定回数5回とした。

2.3 遊離アミノ酸と関連物質測定

高速液体クロマトグラフ（LC-9Aアミノ酸分析システム：島津製作所製）により、ポストカラム誘導体化法にて36成分を測定した。標準品はアミノ酸混合標準液AN-2型とB型、L-グルタミン（試薬特級）、L-ア

*) 現 企画調整部

スパラギン一水和物（試薬特級）を用いた。分析サンプルは、50ml遠沈管に釜揚げシラス缶詰試作品を約2g精秤し、70%エタノールを10ml加え、機械式ホモジナイザー（NS-50、シャフトNS-10：池本理化㈱）で1分間粉碎した。50mlメスフラスコへ移し、シャフトを供洗いした蒸留水と、追加の蒸留水を加えて50mlにメスアップ後、遠沈管に全量戻し、遠心分離機（05P-21：㈱日立製作所）で3,000rpm、10分間固液分離し、表面の油層を避け水層をシリンジで約5ml取り、0.45 μ mメンブランフィルターでろ過して分析用1mlディスポバイアルへ分取して用いた。1つの缶詰から2回サンプリングを行い（N=2）、平均値を比較した。

2.4 貫入応力測定

クリープメータ（RE33005：㈱山電製）を用いて突き刺し試験により、応力を測定した。ポリアセタール樹脂製の直径2mm長さ20mmの円柱状の冶具（山電No.14）を用い、テーブル速度は1mm/secとした。試料温度（20 $\pm$ 2） $^{\circ}$ Cで測定した。

1匹ごと、胸部最厚部の厚さを同装置にて測定後、厚さの90%まで突き刺した際の50%通過点応力を比較した。試料台に乗せた際に台とサンプルの間に隙間ができるものと、目視で全体の10%未満と思われた極端に大きさが異なるものは除外した。各15回測定し平均値を比較した。

2.5 香気分析

ダイナミックヘッドスペース法を用いてガスクロマトグラフ質量分析計（GC7890-5975MSD：AgilentにオートサンプラーMPS2：Gerstelとダイナミックヘッドスペースサンプリング装置DHS（以下DHS）：Gerstel、加熱脱着装置TDU（以下TDU）：Gerstel、クライオフォーカス装置CIS4（以下CIS）：Gerstelを搭載）を用いて香気成分を分析した。成分はMSスペクトルの類似度がデータベースのNISTライブラリと90%以上であることで同定した。

3 結果および考察

3.1 測色計によるL* a* b*値の測定

釜揚げシラス缶詰の保存期間と明度L*の変化について、測定結果を図1に示した。

未殺菌チルドの明度が高く、未殺菌冷凍の明度が低かった。密閉加熱した試作品は、常圧、減圧、温度の条件の違いによる明度の差はみられない傾向だった。

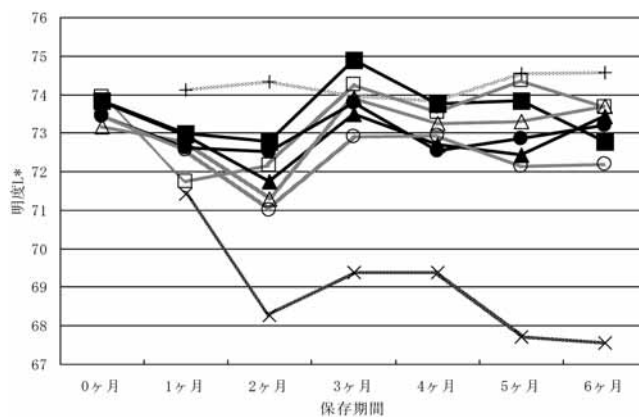


図1 釜揚げシラス缶詰の保存期間と明度L*の変化

○85 $^{\circ}$ C減圧加熱処理、●85 $^{\circ}$ C常圧加熱処理、△75 $^{\circ}$ C減圧加熱処理、▲75 $^{\circ}$ C常圧加熱処理、□65 $^{\circ}$ C減圧加熱処理、■65 $^{\circ}$ C常圧加熱処理、×未殺菌冷凍保存、+未殺菌チルド保存

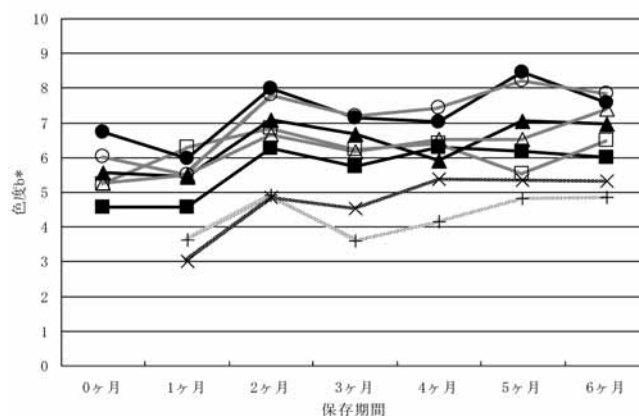
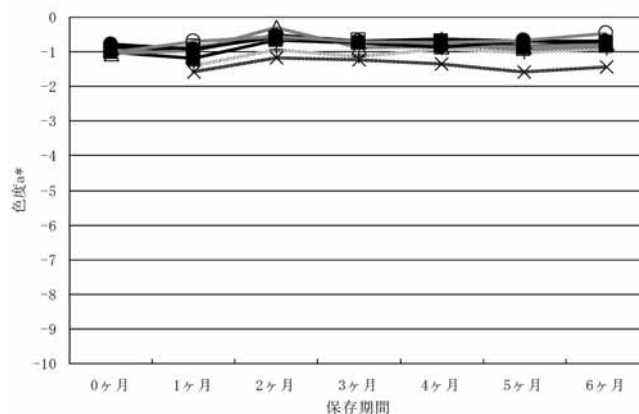


図2 釜揚げシラス缶詰の保存期間と色度a*、b*の変化

○85 $^{\circ}$ C減圧加熱処理、●85 $^{\circ}$ C常圧加熱処理、△75 $^{\circ}$ C減圧加熱処理、▲75 $^{\circ}$ C常圧加熱処理、□65 $^{\circ}$ C減圧加熱処理、■65 $^{\circ}$ C常圧加熱処理、×未殺菌冷凍保存、+未殺菌チルド保存

図2に、釜揚げシラス缶詰の保存期間と色度a*、b*の変化を示した。未殺菌冷凍の色度a*が若干低く、色度b*は未殺菌チルドが低く、次いで未殺菌冷凍、65 $^{\circ}$ C、75 $^{\circ}$ C、85 $^{\circ}$ Cの順に高くなっていた。加熱処理

の影響が現れていると考えられた。

3.2 遊離アミノ酸と関連物質測定

釜揚げシラスに含まれる遊離アミノ酸について分析した。対象としたアミノ酸は36成分（ホスホセリン、タウリン、ホスホエタノールアミン、アスパラギン酸、ヒドロキシプロリン、スレオニン、セリン、アスパラギン、グルタミン酸、グルタミン、ザルコシン、 α -アミノアジピン酸、プロリン、グリシン、アラニン、シトルリン、 α -アミノ酪酸、バリン、シスチン、メチオニン、イソロイシン、ロイシン、チロシン、フェニルアラニン、 β -アラニン、 β -アミノイソ酪酸、 γ -アミノ酪酸、ヒスチジン、3-メチルヒスチジン、1-メチルヒスチジン、カルノシン、アンセリン、ヒドロキシリジン、オルニチン、リジン、アルギニン）とした。釜揚げシラスの主に含まれるアミノ酸はタウリン、プロリンおよびヒスチジンであり、それぞれ61.8mg/100g、47.7mg/100g、35.9mg/100gであった。（全部の合計値は275.2mg/100gであった）。遊離アミノ酸等については未殺菌チルドと比較して、いずれの試作品も殺菌条件による差は見られなかった。長期保存の影響と思われる成分変動は見られなかった。

3.3 貫入応力測定

シラス最厚部への50%貫入応力を測定した結果を図3に示した。

提供されて保存サンプルのうち、保存期間が長くな

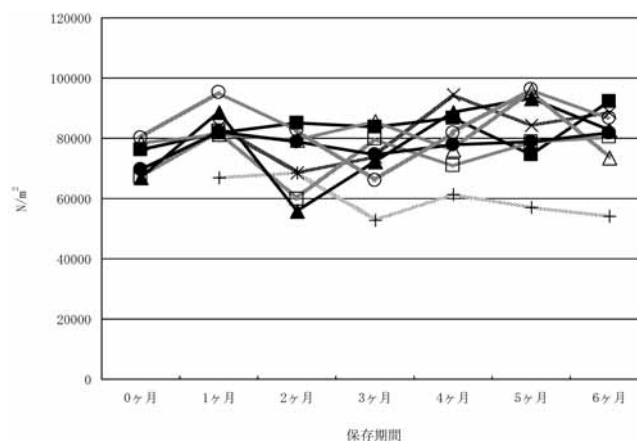


図3 シラス最厚部への50%突き刺貫入にかかる応力

○85℃減圧加熱処理、●85℃常圧加熱処理、△75℃減圧加熱処理、▲75℃常圧加熱処理、□65℃減圧加熱処理、■65℃常圧加熱処理、×未殺菌冷凍保存、+未殺菌チルド保存

るに従い未殺菌チルドの貫入応力低下傾向が観察された。65℃減圧と75℃常圧の2ヶ月保存で貫入応力の低下が見られたものの、概ね80,000N/m²の応力を保持した。未殺菌チルドは保存により強度が低下する傾向が見られた。

3.4 香気分析

釜揚げシラス特有の香気成分を調べた。生シラスと釜揚げシラスのGCMS分析によるトータルイオンクロマト（TIC）結果を図4に示した。生シラスにはほとんど含

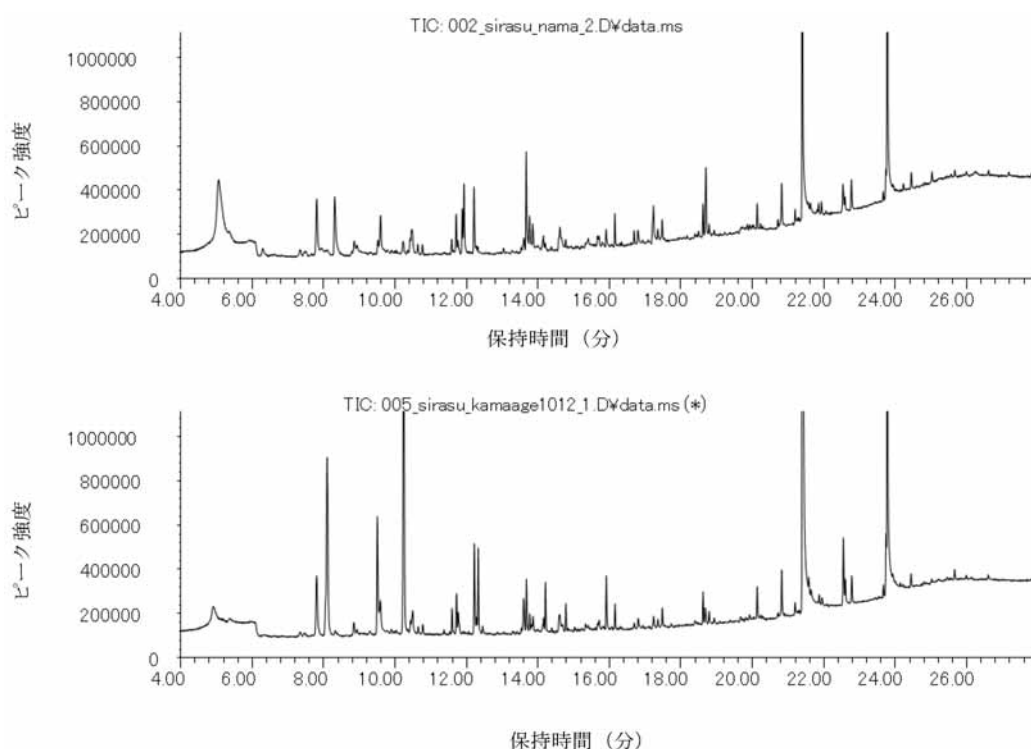


図4 生シラスと釜揚げシラスのGCMSクロマトグラム
(上：生シラス 下：釜揚げシラス)

まれず、釜揚げシラスに多く含まれる香気成分 5 成分を検出した (表 1)。特に多く釜揚げシラスに含まれていたのは 1-Pentanol と Hexanal であった。

表 1 釜揚げシラスに多く含まれる香気成分

成分名	保持時間 (分)
Pentanal	8.10
1-Pentanol	9.51
Hexanal	10.23
Heptanal	12.31
Methional	12.44

次に腐敗による香気成分の変化を調べた。未殺菌の釜揚げシラスの腐敗による香気成分 (TIC) の変化を図 5 に示した。製造後 0 日から腐敗することにより増加する成分を表 2 に示した。製造後 1 日室温に放置すると主に 2-Pentanone、3-Methyl 1-butanol、Indole が増加し、2 日後に Dimethyl disulfide、Phenylethyl Alcohol が増加した。一方、Indole は 2 日後から減少していた。

表 2 腐敗すると増加する香気成分

成分名	保持時間 (分)
2-Pentanone	7.96
3-Methyl 1-butanol	8.95
Dimethyl disulfide	9.22
2-Heptanone	12.16
Dimethyl trisulfide	13.91
Phenylethyl Alcohol	16.27
Indole	19.03

殺菌後長期保存期間における香気成分の変化を調べた。殺菌温度の異なる缶詰釜揚げシラスの長期保存期間における香気成分として、保存 1 ヶ月と保存 6 ヶ月の TIC の変化を図 6 ～ 図 9 に示した。

未殺菌 (図 6) については、保存期間 1 ヶ月で既に 3-Methyl-1-butanol、2-Heptanone、Phenylethyl Alcohol が多く検出され、チルド保存状態でも腐敗が進行していると示唆された。一方、釜揚げシラス特有の香気成分である 1-Pentanol、Hexanal は保存期間 6

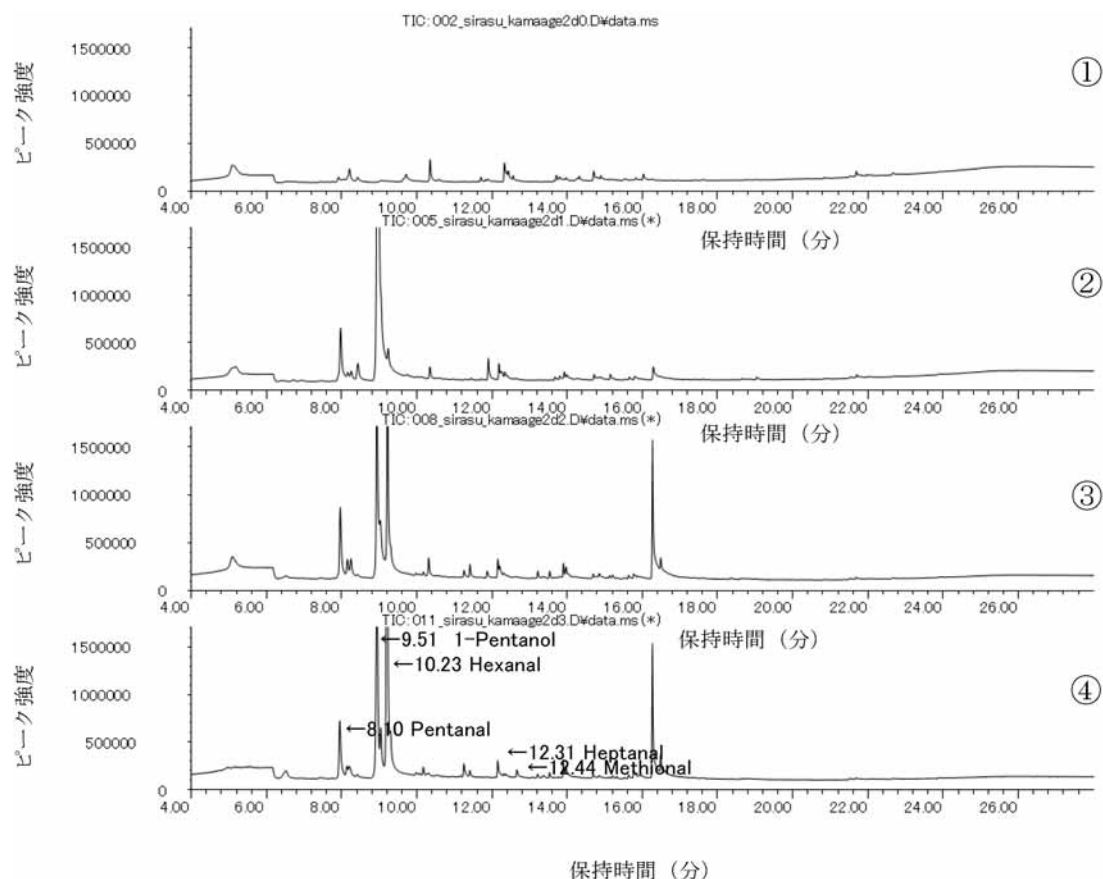


図 5 腐敗による香気成分変化 (TIC)

(① : 製造後 0 日、② : 1 日後、③ : 2 日後、④ 3 日後)

【報告】

ヶ月の間、同程度（ピーク面積値）残存していた。

65℃常圧殺菌（図7）については、未殺菌と同様に保存期間1ヶ月で3-Methyl-1-butanolが検出され、チルド保存状態でも腐敗の進行が示唆された。しかし、未殺菌のものとは異なり2-Heptanone、Phenylethyl Alcoholは下限値以下であった。一方、1-Pentanol、Hexanalは未殺菌と同様に、保存期間6ヶ月の間、同程度（ピーク面積値）残存していた。

75℃殺菌の結果を図8に示した。65℃殺菌と異なり保存期間1ヶ月で3-Methyl-1-butanolが下限値以下であったが、2-Heptanoneは増加していた。また、保存期間6ヶ月では、逆に2-Heptanoneは下限値以下であったが、3-Methyl-1-butanolが増加していた。

Phenylethyl Alcoholについては65℃殺菌と同様に下限値以下であった。一方、1-Pentanolは65℃殺菌と同様に、保存期間6ヶ月の間、同程度（ピーク面積値）残存していたが、Hexanalは保存期間が長く（6ヶ月）なるとのものについてはピーク面積が減少する傾向が見られた。

85℃殺菌の結果を図9に示した。65℃、75℃殺菌とは異なり保存期間1ヶ月、6ヶ月ともに3-Methyl-1-butanolは下限値以下であった。2-heptanoneについては保存期間1ヶ月では、クロマトグラム上では存在を確認できなかった。また、Phenylethyl Alcoholについては65℃、75℃殺菌のものと同様に確認されなかった。一方、釜揚げシラス特有の香気成分である1-Pentanol

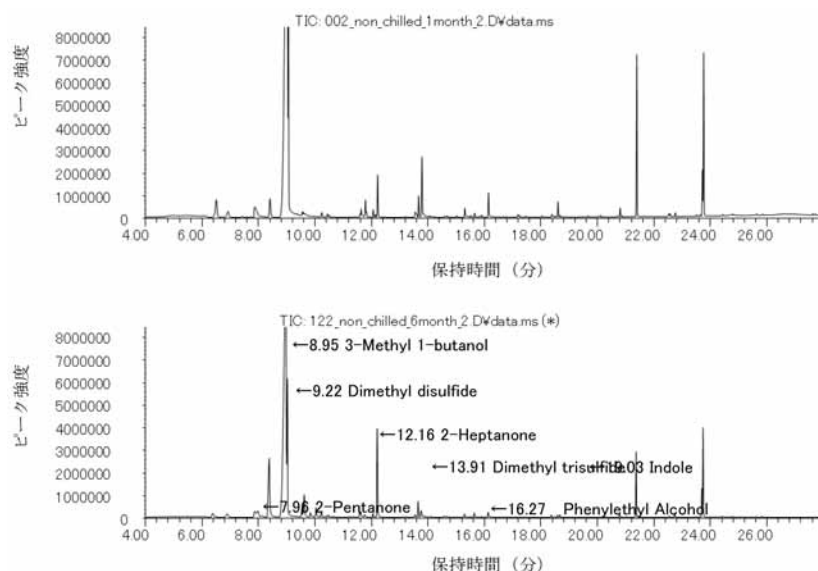


図6 未殺菌の釜揚げシラスの香気成分
(上：保存1ヶ月 下：保存6ヶ月)

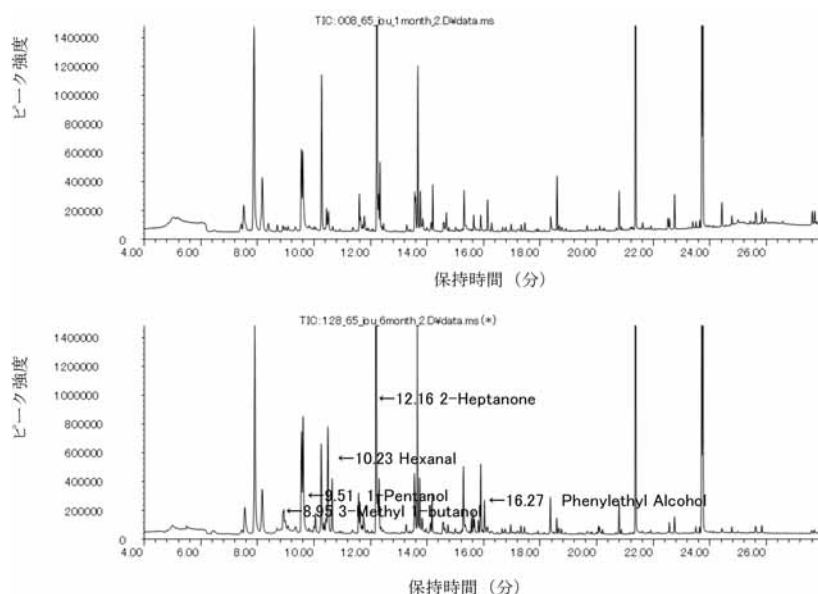


図7 殺菌（65℃）釜揚げシラスの香気成分
(上：保存1ヶ月 下：保存6ヶ月)

とHexanalは保存期間中の変化はほとんど見られなかった。また全体的なクロマトグラム (TIC) の変化も他の2温度試験と比べ変化が少なかった。

4 まとめ

今回、釜揚げシラス缶詰試作品の殺菌条件の違いと長期保存における品質について、色、アミノ酸、硬さ及び香りについて分析した。色についてはb*の測定結果から加熱温度が高くなるほどやや黄色くなっていることを確認したが、6ヶ月の長期保存による変化はほとんどなかった。遊離のアミノ酸等については未殺菌チルドと比較して、いずれの試作品も殺菌条件による

差は見られなかった。長期保存中のアミノ酸等の変化については、保存の影響とみられる成分変動は見られなかった。香り成分については釜揚げシラスに特徴的な成分、腐敗による変化、殺菌缶詰釜揚げシラスの長期保存における変化を比較した結果、長期保存可能な釜揚げシラス缶詰製品の実用化のためには、85℃以上の殺菌温度条件を要することが示唆された。

謝辞

本研究は、公益財団法人静岡県産業振興財団の地域活性化事業助成金産学官連携研究開発助成事業の一環として実施したものです。

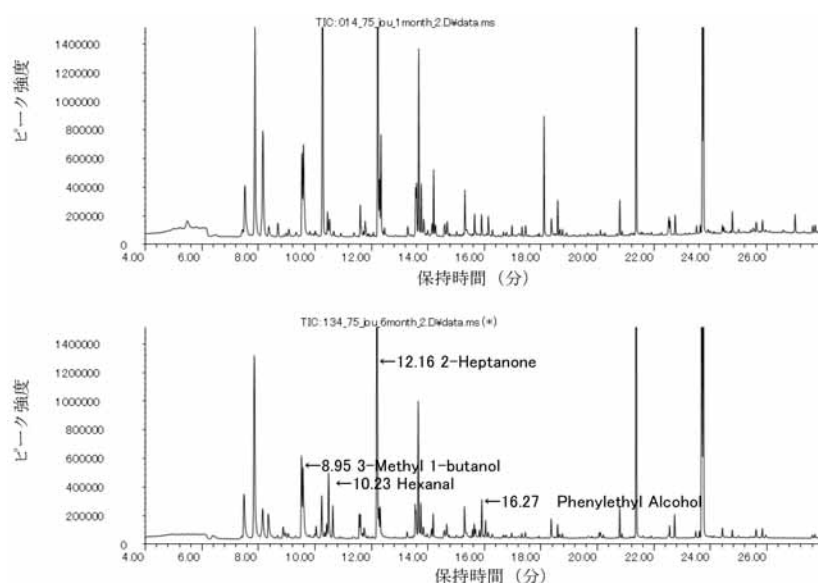


図8 殺菌 (75℃) 釜揚げシラスの香り成分
(上: 保存1ヶ月 下: 保存6ヶ月)

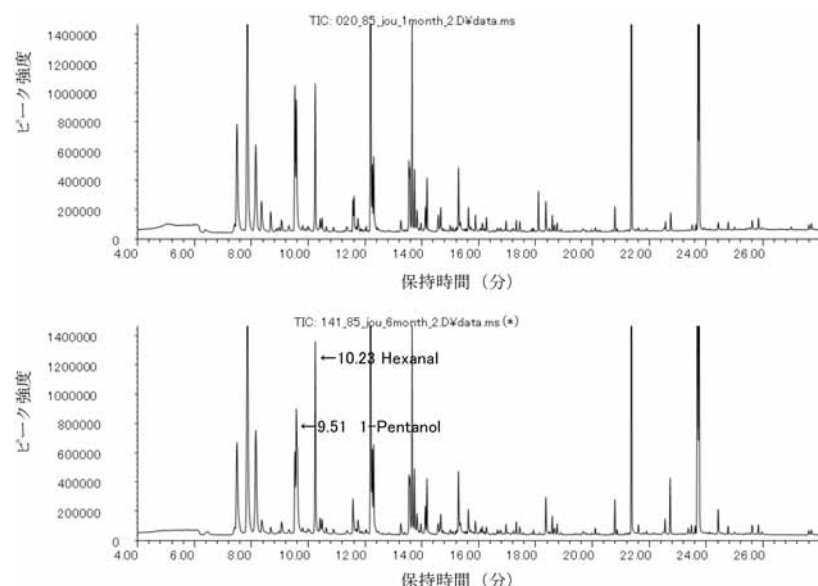


図9 殺菌 (85℃) 釜揚げシラスの香り成分
(上: 保存1ヶ月 下: 保存6ヶ月)