報 文

油温脱水（てんぷら）法による食品残渣の利用化と
その保存性について

吉田 善彦*・亀岡 俊則**・福島 成彦*

*大阪府立公衆衛生研究所（〒537 大阪市東成区中道 1-3-69）

**大阪府農林技術センター（〒442 羽曳野市尺度 442）

Utilization by Fry Dehydration in Oil to Feed for Stockbreeding or
Aquaculture from Leftover Meal or Food Processing
By products and It's Preservation

Yoshihiko YOSHIDA*, Toshinori KAMEOKA**, and Sigeihiko HUKUSHIMA*

* Osaka Prefectural Institute of Public Health

(1-3-69 Nakamichi, Higashinari-ku, Osaka-shi, 〒537)

** Osaka Agricultural Research Center (442 Syakudo Habikino-shi, 〒583)

Leftover meals, have been used to make feed for domestic animals. This report describes fried garbage manufacturing with fat under reduced pressure and repeated runs. The level of saturated and mono-unsaturated fatty acid increased with usage, while polyunsaturated fatty acid level decreased. As for fatty acids of fried meal fat, this was not observed but under storage at 37°C, it was. The determination of chemical components, mineral and PCB of raw or fried garbage was conducted. A comparison with other data, indicated fried ones have as high qualities as the other guaranteed feeds for animals.

Two meals were made for sea bream aquaculture. One was made of soluble fish, fish meal, dried Tofu cake (bean curd lees), wheat meal, crab-processing waste, corn meal and fish oil. The other one was made from dried garbage, crab shells, wheat meal, corn meal and crab-processing waste. These meals were examined for preservation with or without antioxidant. Preservative conditions were day-light irradiation, fixed 40°C (dark), cold-storage (-20°C, dark) for 20, 40, and 60 d. Acid, peroxide and fatty acid profile and carotenoidal coloring matters were determined. Under conditions of day-light irradiation or of a temperature of 40°C, feed containing garbage without antioxidant showed inferior fat quality (POV; 26.1 → 79.7, 26.1 → 42.3), but with antioxidant, improvement was noted (POV : 26.1 → 30.1).

1 緒 言

我々の食べ残した残飯や、食品製造事業場から排出されるかす(粕)類は、従来安価に入手できる飼料として都市近郊の畜産業に利用されていた。しかし世界経済の変動から配合飼料の価格が低下し、含水率が高いため、残飯や粕類の利用は減り、廃棄物化の方向にある。また食べ残した残飯は水質汚濁の原因となる。実際に含水率が高く(約80%)、栄養に富んでいるので、微生物の増殖が活発で腐敗が速いため、悪臭が発生しやすく、取り扱い

も困難である。これら残飯や粕類の水分率を下げることは、これらの品質を高め保存性や流通性を向上させ、また環境保全の改善に役立ち、低・未利用資源の健全な拡大利用に到るのである。

まず、食品残さ(渣)を脱水乾燥するための手段として、今回使用した油温脱水法は、減圧状況下で空揚げの調理法を応用したもので、食用油を熱媒体として用い食品残渣等の水分を速やかに脱水する乾燥処理法である。この処理実験に使用した装置は、蒸気ボイラーから蒸気を二重かま(釜)に導入する構造とは違って、蒸気に変わる熱媒体(Sk-260: 綜研化学製)使用によるヒートポン

連絡者: 吉田善彦

Fig.-1 Fried garbage manufacturing line.

プ方式で、設置面積の節約と放熱損失及びボイラー設置によるイニシャルコストの低減を図って縦型とした。クッキング時間は約1 hで、食品残渣50 kgに処理用油量50 Lを使用した、熱効率率は約60~70%であった。この装置についてFig.-1にフロー図を示す。

この調理に用いる油脂及び、調理済み製品に含有する油脂の劣化について検討した。また食品残渣やこの乾燥品について一般成分分析、更にこの中の灰分に関連した無機物の分析を行った。このほかに安全性を確認する指標として、PCBの分析を行った。

養殖用のじ(餌)料は、いまだいわし等の生え(餌)が大部分であるが、給与餌料のロスと、これに伴う水質汚濁の防止から、生餌と配合餌料を混合したモイスチャーペレットの給与が多く見られる。更に省管理が図られる配合餌料の使用が合理的と考えられている。ところが配合餌料単一給与では、発育がやや劣り、病気の発生もみられ、生産現場では生餌との混合給与を欠かすことができない状態である。この配合餌料に魚粉が約65%使われている。我々はこの魚粉に替えて、残飯、豆腐粕、フィッシュソルブル等の低・未利用資源の活用を考え、まず増肉用餌料を目指した。更に、まだい発育増進効果に併せ、表皮の赤身の体色強化をおきあみ(甲殻類)の生餌に替えてかに殻を使用して、この効果を調査した。これらについて報告する。

2 実 験

2.1 試 料

残飯はスーパーマーケットの食堂や病院給食から排出され養豚向けの飼料として収集したものを使用した。これらを上記記載のクッカーを使用して調理、搾油、粉碎して乾燥残飯とした。次に採取した調理済み残飯をポリアミド(PA)、ポリエチレン(PE)、ポリ(塩化ビニリデン)(PVDC)、クラフト紙、アルミホイルに包装、37℃で保存実験を行った。

養殖魚用の餌料については、次表の様な配合割合で乾

燥豆腐粕、小麦粉、とうもろこし粉、フィッシュソリユブル、魚粉、かに汚泥、魚油配合のA餌料と、乾燥豆腐粕、乾燥残飯、フィッシュソリユブル、魚粉、かに殻、魚油配合のB餌料の2種に各々酸化防止剤(エトキシキン)の添加、無添加の計4種を試作した。これら4種を各約300 gずつ透明なナイロン・ポリエチレン重層(0.055 mm厚)のレンジバックに入れ、日光のよく当たる南側窓際(晩秋~初冬、気温=品温10~40℃)、40℃恒温槽(暗所)、冷凍庫(-20℃)の3か所に放置した。20 dごとにこれら検体から約100 gを採取し、試料とした。

また、これらA, B 2餌料の給与試験を行った。

2.2 試 薬

α , β , γ , δ -トコフェロール(α , β , γ , δ -Toc.): メルク製ビタミンE定量用標準品; 脂肪酸メチルエステル: ガスクロ工業製定量用混合標準脂肪酸メチルエステル

ジエチルエーテル: 同仁化学研究所製油脂酸価、過酸化価測定用; ベンゼン: 同仁化学研究所製油脂カルボニル価測定用; メタノール, エタノール, ヘキサン, 石油エーテル, 硫酸ナトリウム(無水物), ジエチルエーテル, ベンゼン, アセトニトリル, ジクロロメタン: 残留農薬試験用; 酢酸, クロロホルム: 和光純薬社製精密分析用; 水酸化ナトリウム, 炭酸水素ナトリウム: 和光純薬製特級試薬; ナリウムメトキシド: 和光純薬製; フロリジール: Floridin製, その他の試薬については和光純薬製を中心にして特級試薬を使った。

2.3 装置及び測定用カラム

日立製U-321型自記分光光度計, International Plasma Corporation製1101 B型低温灰化装置, セイコー電子工業製SPS-1200 A型高周波誘導結合プラズマ(ICP)発光分析装置, Nippon Jarrell-Ash製AA-781型原子吸光分析装置を使用した。

水銀分析にはNippon Jarrell-Ash製微量水銀装置AMD-A 1, AMD-B 1, AMD-F 1を使った。

ガスクロマトグラフ(GC)はVarian製2100型, 島津製作所製GC-7 A型を使用した。

高速液体クロマトグラフィーには島津製RF-535型検出器と日本分光製880-PU型ポンプにメルク製Li-Chrosorb Si-60 4 mm×25 cmを使った。

2.4 分析法

酸価, 過酸化価: 食品, 添加物等の規格基準, 即席めん類の成分規格, 酸価の測定法, 過酸化価の測定法¹⁾に従って油脂の抽出及び測定を行った。

カルボニル価: 上記酸価・過酸化価の測定法に従って抽出した脂質を, 「過酸化脂質実験法」総カルボニル測定法²⁾に従った。

脂肪酸組成: ナリウムメトキシドを用いて, 脂質を

Table-1 Compositions of feed for sea bream.

	Composition of feedstuff											
	Tofu kasu	Fried garbage	Wheat meal	Corn meal	Fish-soluble	Fish meal	Fish oil	Vitamin	Mineral	Lysin	Crab shell	Crab waste
Feed A	13		12	5	32.16	27	3	0.45	0.09	0.3		7
Feed B	12	16			31.16	26	3	0.45	0.09	0.3	11	

直接トランスメチル化した³⁾。できた脂肪酸メチルエステルはヘキサンに溶解し、島津 GC-7 A 型ガスクロマトグラフに日本クロマト製 Diasoid ZF 80~100 の 3 mm I. D. × 1.5 mm パックドカラムで 220→240°C, 2°C/min 昇温、及びガスクロ工業製 Unisole 3000/Uniport 80~100 の 3 mm I. D. × 3.0 mm パックドカラムで 220°C 恒温によりガスクロマトグラフィーを行った。検出脂肪酸ピークの百分率計算は島津クロマトパック C-RA 3 で行った。

ビタミン E: 日本薬学会編, 衛生試験法注解に準じて抽出, 前処理を行い高速液体クロマトグラフィーを使って分析した⁴⁾。抽出に使用した石油エーテルは, BHT 100 ppm を含ませた。移動相として *n*-ヘキサン・テトラヒドロフラン・エタノール (97.68 : 2.20 : 0.12) を流速 1.5 mL/mm とし, 試料注入量は 20 μ L で定量した。換算には α , β , γ , δ -Toc. に係数 1.0, 0.3, 0.1, 0.01 を使って算出した。

一般成分の分析は飼料の一般成分分析法⁵⁾に従って水分, 粗タンパク質, 粗脂肪, 粗繊維, 粗灰分, 可溶無窒素物を測定した。粗繊維の分析に当たってグーチャーつばに代わって柴田科学製 1 G 3.5 るつぽ型ガラス汙過器を使用した。

PCB の分析は試料 (10~50 g) をアルカリ分解法により前処理し⁶⁾, Varian 製 2100 型ガスクロマトグラフに 2% OV-1 (Varaport 30 100/120 AW-DMCS) · 1.8 mm × 2 mm ϕ を装着して分析を行い, KC-300~600 (1:1:1:1) を標準とする数値化⁷⁾により測定した。

無機物の分析については低温灰化・ICP 発光分析⁸⁾, 低温灰化・原子吸光分析⁸⁾, 還元気化法⁹⁾, 硫硝酸灰化・グトツァイト法¹⁰⁾により行った。

すなわち, モリブデン (Mo), クロム (Cr), カドミウム (Cd), 鉛 (Pb), コバルト (Co), ニッケル (Ni), バナジウム (V), アルミニウム (Al), ストロンチウム (Sr), バリウム (Ba), リン (P), 亜鉛 (Zn), マンガン (Mn), 鉄 (Fe), マグネシウム (Mg), カルシウム (Ca), 銅 (Cu) については飼料 5 g 水分の多い生残飯は 20 g 採取し水溶上で乾固後, 減圧下で低温灰化を行った。灰分を 0.5 N HNO₃ 10 mL に定容し ICP 装置で測定した⁸⁾。

ナトリウム (Na), カリウム (K) は飼料, 残飯を各 5

g, 20 g 採取し, 水溶上で乾固後, 低温灰化装置で灰化した。灰分を 0.5 N HNO₃ 10 mL に定容して原子吸光分析により測定した⁸⁾。食塩含量については Na 値に係数 2.54 を掛けて算出した。

水銀 (Hg) は飼料, 残飯を各 0.5 g, 2 g 採取, 一夜放置し風乾後, 水銀分析装置で還元気化法により測定した⁹⁾。

ヒ素 (As) は同じく飼料, 残飯を各 0.5 g, 2 g 分解フラスコに採取し, 硫酸・硝酸による湿式灰化を行い, グトツァイト法により測定した¹⁰⁾。

カロテノイド色素の測定は, 5 g の試料を採取し, アセトン抽出した。その他水分の多い生魚体については硫酸ナトリウム (無水物) で脱水後, アセトン抽出を行った。アセトンを蒸散後, β -カロテン等の試験溶液の調製法¹¹⁾に準拠してけん化を行った。残った不けん化物を BHT 100 ppm 含有石油エーテルに抽出溶解し, 40 mL に定容後, 468 nm で吸光度測定を, 350~550 nm で吸光曲線を測定した。

酸化防止剤の測定は日本薬学会編, 衛生試験法注解に準じて行った¹²⁾。すなわち, 試料 5 g を採取し, ペンタン抽出, アセトニトリル抽出, フロリジールカラム処理を行い, 5% OV-1 パックドカラム使用のガスクロマトグラフにより分析した。

3 結果と考察

3.1 油温脱水

食品残渣の飼料化処理には, 他にロータリードライヤーによる蒸気の間接加熱で乾燥処理した事例^{13), 14)}もあるが, 当油温脱水法で家畜への給与割合の高い製品が得られた¹⁵⁾。循環使用した油脂は植物性 2 号油 50 L で調理を始め 6 回目に 20 L を, 20 回目に 36 L を追加している。この追加, 差し油の点を含め連続使用に伴う脂肪酸組成の変化についての分析結果を百分率表示した中で C₁₆, C₁₈ について Fig. -2 に示す。

また脂質の酸化程度を表すものとして酸価, 過酸化物価, カルボニル価等があるが, これらの消長を Fig. -3 に示す。

この図から調理油について, さし油を行った事を考え併せ循環回数の増加に伴い脂肪酸組成 C₁₆ の含有率上昇, C_{18:2} の含有率下降がみられ, またビタミン E に

Fig.-2 Changes in C_{16} , C_{18} fatty acid components to the number of times for repeatedly used cooking oil.

については減少傾向であった。これらの間の相関関係を計算すると、多価不飽和脂肪酸とビタミン E の間には $r=0.863$, 他方、多価不飽和脂肪酸と過酸化価値の間では $r=-0.777$ の逆相関がみられ、これらの関係数値を Table -2 に示した。

これらの脂肪酸組成の変化については、広く言われているように劣化に伴う多価不飽和酸の減少傾向¹⁶⁾として伺うことができた。調理に供した残飯については、初回、6 回、12 回目の際の 3 回搬入され、作業日程の都合により初回から 5 回目まで、10, 11 回目、16 から 20 回目は、搬入後およそ 10 d 経過 (冬期) した残飯を使用した。平均 56 kg の残飯から処理品 10.4 kg を得た。得た乾燥品の測定値について Fig.-4, Fig.-5 に示す。

得られた乾燥品についての変質関連測定では変動激しく、調理油の傾向と似ている所もあるが、酸価が順次高くなっていること以外は、格別傾向らしきものは見られず、相関関係についても、その係数の絶対値は 0.5 以下

Fig.-3 Measurement of oil deterioration to the number of times for repeatedly used cooking oil.

Fig.-4 Changes in C_{16} , C_{18} fatty acid component on the fried garbage.

であった。脂肪酸組成については Fig.-4 に見られる様に変動が少なかった。調理油と乾燥処理品の油との間には、酸価、飽和脂肪酸、一価不飽和脂肪酸で 0.7~0.6

Table-2 Correlative coefficient for repeatedly used cooking oil.

	VE ^a	POV ^b	COV ^c	AV ^d	SFA ^e	MUSFA ^f	PUSFA ^g
VE							
POV	-0.747						
COV	-0.933	0.820					
AV	-0.732	-0.540	0.730				
SFA	-0.880	0.836	0.941	0.660			
MUSFA	-0.655	0.774	0.788	0.583	0.797		
PUSFA	0.863	-0.777	-0.899	-0.740	-0.967	-0.767	

a) VE : Vitamin E, b) POV : Peroxide value, c) COV : Carbonyl value, d) AV : Acid value, e) SFA : Saturated fatty acid, f) MUSFA : Monounsaturated fatty acid, g) PUSFA : Polyunsaturated fatty acid

Fig.-5 Measurement of oil deterioration on the fried garbage.

の順相関が、カルボニル価、多価不飽和脂肪酸に 0.4 の、また過酸化値、ビタミン E には低い順関係が見られた。

他に、調理油、残飯、調理済みの残飯に関連しては、Table-3 に示す様に、調理油の脂肪酸組成が製品のそれにより強く影響していた。

37℃ で保管した場合の脂肪酸組成の百分率変化については、Table-4 に見られるように飽和、一価不飽和脂肪酸の増加と多価不飽和脂肪酸の減少が見られた。

上の試験は植物性 2 号油を使っている結果であるが、硬化魚油を使用した調理製品の保存では、脂肪酸組成の変化状況は違っていた。

3・2 乾燥残飯の測定

生残飯及び調理済み乾燥残飯（飼料）についての一般成分分析値を次表に示す。8/18 の飼料は調理後油切りのみ行い、搾油、粉碎を行っていないので、油脂分が約 50 % と高かった。水分は約 80 % から 6~10 % になっていた。

Table-3 Fatty acid component of cooking oil, raw and fried garbage on 8/18, 11/5.

	Fatty acid (% basis)															
8/18	14:0	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	20:1	20:2	20:5	22:0	22:1	22:6	24:0	24:1
Cooking oil	2.8	16.0	3.3	5.5	32.4	25.6	6.4	0.3	1.9	0.1	0.6		2.5			
Raw garbage	2.5	28.6	3.2	6.3	26.1	23.8	5.0		0.4		0.7		0.6	1.9		
Fried garbage	2.7	16.0	3.2	5.5	32.3	25.8	6.6	0.4	2.0	0.1	0.4	0.1	2.4			0.1
11/5	14:0	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	20:1	20:2	20:5	22:0	22:1	22:6	24:0	24:1
Cooking oil	0.9	14.7	1.6	5.0	39.7	30.9	6.0	0.2	0.6	0.1			0.3			
Raw garbage	0.8	13.4	0.8	5.3	36.7	35.1	6.9	0.1	0.5	0.1			0.1			
Fried garbage	0.9	15.5	1.5	5.3	38.3	31.2	6.1	0.2	0.6			0.1	0.3			

Table-4 Deterioration on oil at storage test of fried garbage.

37℃, 30 d storage (Packing material)	SFA (%)	MUSFA (%)	PUSFA (%)	AV	POV	COV (meq/kg)	VE (ppm)
Storage start	19.2	37.4	43.0	6.2	59.4	45.8	10.6
PA ^a	19.6	38.5	41.3	5.6	39.3	45.9	10.6
PE ^b	19.9	38.2	41.4	7.7	54.6	54.3	5.3
PVDC ^c	20.1	38.2	41.2	8.1	83.7	61.6	5.2
Paper・PA	19.9	38.2	41.5	5.5	54.1	49.9	11.3
Paper・PE	20.0	38.1	41.4	7.3	65.3	54.8	5.7
Paper・PVDC	20.0	38.3	41.2	8.6	74.7	59.1	5.9

a) PA : Nylon b) PE : Polyethylene c) PVDC : Poly (vinylidene chloride)

Table-5 Chemical experiments and PCB analysis of raw and fried garbage.

	Moisture	Crude protein	Crude fat	NFE	Crude Fiber	Ash	PCB
			(%)				(ppm)
3/25 raw	83.6	4.9	1.9	8.3	0.2	1.1	0.0010
No. 14 fried	6.9	23.9	15.6	46.7	1.5	5.4	0.0018
No. 15 fried	6.1	22.6	12.1	51.3	2.4	5.5	0.0018
7/22 fried	12.1	23.9	11.4	44.8	2.4	5.4	0.0005
8/18 raw	79.9	3.9	1.9	13.2	0.2	0.9	0.0006
8/18 fried	5.9	11.4	49.8	29.1	1.0	2.8	0.0026
9/10 fried	10.4	20.2	19.1	44.4	1.6	4.3	0.0016

PCB の検査では、配合飼料 0.5 ppm, 魚粉 5.0 ppm の暫定基準よりはるかに低濃度の 0.3~1.8 ppb が乾燥残飯から、また生残飯では <0.1~0.6 ppb (検出限界 0.1 ppb) が検出された (Table-5 参照)。

無機成分の測定で、灰化に低温灰化装置を採用したのは、減圧下で高周波エネルギーによる原子状酸素を試料に接触させて酸化を行うと、目標元素の揮散、不溶性化や、試薬による汚染の恐れが少ない¹⁷⁾からである。結果については Table-6 に示す。

乾燥残飯の As, Hg は 0.04~0.38 ppm, 0.01~0.05 ppm で、実験動物用飼料中の重金属類の分布例¹⁸⁾に見られる測定件数各 237, 107 の As, Hg 測定では 0.004~0.340 ppm, 0.050~0.064 ppm であった。また Cd, Pb については乾燥残飯で 0.054~0.092 ppm, 0.52~1.20 ppm が検出されたが、同じ分布例の各 245, 243 測定数からでは各 0.01~0.46 ppm, 0.10~2.00 ppm で、これら 4 元素は乾燥残飯と実験動物用飼料にほぼ同範囲圏量存在すると見なされる。

また Ca : P について飼料として有効であるには 2 : 1 ~ 1 : 1 であると言われている¹⁹⁾が、この飼料の測定結果は 1.04 : 1~1.58 : 1 で、有効範囲内であった。

3.3 養殖魚用試作餌料

養殖魚用に試作した餌料の各原料のなかで乾燥残飯は、前述のように飲食店等から出た食品残渣を、油温脱水法により処理したものである。乾燥豆腐粕については熱風式乾燥法により、黄白色で水分 9 % 以下に仕上がったものを原料とした。これらに魚粉製造の副生物で、養魚の摂餌誘引物質があるとされているフィッシュソリュブル²⁰⁾を加え低・未利用資源の使用を図った。

乾燥残飯に代えて小麦粉ととうもろこし粉を配合した餌料を作ったのは、一般市場での処理済み残飯製品の入手困難を考えたからである。

かに殻、かに汚泥はまだい表皮の赤身強化²¹⁾に加えた。かに殻はべにずわいがに等を加工食品化する際の副産物で、かに汚泥もかに殻からキトサンを生産する際の副産物でまだい表皮の赤身色素が含まれているからである。

他に、魚油を魚の必須脂肪酸としての高度不飽和脂肪酸 (HUFA) を補充するために使用した²²⁾。

これら原料を配合した試作餌料につき成分試験、油脂の変質試験及び有効成分の損失調査を実施した。

3.3.1 試作餌料の成分分析及び PCB 分析

測定した試作餌料の一般組成成分、及び PCB 含量については Table-7 に示す通りである。水分が高く出ているのは、餌料調製時の乾燥度合い²³⁾と実測時までの保管条件によると考えられる。PCB の測定値も前述の乾燥残飯に比べて高いが、これは魚粉、フィッシュソリュブルが乾燥換算約 50 % 配合のためと考える。これはまだいのタンパク要求量が餌料中のタンパク質量 40~45 % とされ、また餌量中のアミノ酸バランスが魚体中のそれと一致するものが餌料効果がよいとされるためである²⁴⁾。

3.3.2 試作餌料の経時変化試験

高度不飽和酸含有の魚油を添加したため、魚類には酸化変質した脂肪の害が現れる恐れがあるので²⁵⁾、油脂の酸化防止に着目し、保存性、流通性対策として酸化安定性について検討した。保管 3 条件による酸価・過酸化物質・カルボニル価・脂肪酸組成を、またカロテノイド系着色物吸光度の各測定値の消長について調べた。この吸光度については、Fig.-6 に示す様に、各群の右側が抽出物 (溶媒: 石油エーテル) のスペクトルで、その左はけん化後再び石油エーテルに溶解してスペクトルを撮ったものである。

日光の当たる南側窓際放置 (10~40℃) では Table-8 に示す様に B 餌料の油脂の酸価、過酸化物質、カルボニル価が高くなり、特に酸化防止剤無添加品で顕著であった。また、高度不飽和脂肪酸やカロテノイド系着色の低下が著しかった。

40℃ の暗所放置では、B 餌料の油脂の当初低かった酸化の上昇、及び高度不飽和脂肪酸、カロテノイド系着色の減少が見られた (Table-9 参照)。

冷凍庫 (暗所, -20℃) 内保管では、Table-10 に示す様にいずれの餌料とも変動 (化) は少なかった。強い

Table-6 Analysis list of several elements for raw and fried garbage.

	As	Hg	Mo	Cr	Cd	Pb	Co	Ni	V	Al	Sr	Ba	P	Zn	Mn	Fe	Mg	Ca	Cu	K	Na (NaCl %)	(ppm)
3/25 raw	0.05	N.D.*	0.074	0.062	0.018	0.14	0.012	0.134	0.012	1.78	2.44	0.28	600	9.8	2.5	104	121	750	0.8	848	2729 (0.69)	
No.14(3/25)fried	0.23	0.03	0.404	1.658	0.092	0.70	0.050	1.098	0.050	11.48	11.36	1.12	3430	94.0	12.2	257	548	4610	3.9	4066	10552 (2.68)	
No.15(3/25)fried	0.30	0.03	0.468	4.696	0.096	0.52	0.080	2.420	0.080	8.94	9.80	1.26	3670	55.0	13.7	375	625	3800	4.3	4531	12476 (3.17)	
7/22 fried	0.38	0.01	0.338	1.942	0.090	1.06	0.182	1.440	0.114	11.58	13.14	1.50	3420	167.0	11.6	233	621	5390	4.6	4937	8449 (2.15)	
8/18 raw	0.04	N.D.*	0.086	0.086	0.018	0.06	0.006	0.112	0.016	2.72	3.18	0.42	640	5.7	2.2	73	101	770	0.8	722	2658 (0.68)	
8/18 fried	0.04	0.01	0.258	1.448	0.054	1.20	0.042	0.894	0.034	7.04	7.52	1.30	1570	99.0	5.9	249	299	2230	10.7	2664	9524 (2.42)	
9/10 fried	0.08	0.05	0.350	0.982	0.088	0.54	0.044	0.778	0.030	9.30	6.76	0.98	2950	61.0	9.1	380	462	3060	4.1	3781	7421 (1.88)	

N.D.* : under 0.01 ppm

Table-7 Chemical experiments and PCB analysis of feed for sea bream.

	Moisture	Crude protein	Crude fat	NFE	Crude fiber	Ash	PCB
	(% basis · by Osaka Agr. Res. Cent.)						(ppm)
A Feed	14.3	37.8 (44.1)	10.3 (12.0)	24.1 (28.1)	2.3 (2.7)	11.2 (13.1)	0.014
B Feed	17.6	37.4 (45.4)	8.5 (10.3)	18.8 (22.9)	5.3 (6.4)	12.4 (15.0)	0.009

て言えば、他の2つの保存条件の場合と同様の傾向がみられた。すなわち、酸化防止剤無添加のB餌料が他に比較してPOVが高く、これに伴いカロテノイド、DHA (C_{22:6})が低くなっていた。

これらの中でPOV：カロテノイド、POV：HUFA、COV：HUFAの相関図をFig.-7に示す。

またC_{16:0}、AV、 α -tocopherol、ethoxyquinについては係数も低く明らかな関係は見られなかった。

試作餌料の経時変化について以上のことから、酸化防止剤無添加の場合、光暴露でPOV、COV等が増加していた。

これに対してDHA (C_{22:6})、EPA (C_{20:5})等の多価不飽和脂肪酸やカロテノイドが減少していた。

配合原料の種類が異なると、経時変化の程度に差が出ていた。

これらのことからA、B両餌料は増肉と色揚げ両方の特色を有する餌料と考える。

3・4 給与試験

試作A、B餌料を給与(89/10/29→90/1/7)したまだい表皮のカロテノイド系着色度をTable-11に示す。また、これらの餌料を給与したまだいの成長曲線をFig.-7に示す。

5月にふ(孵)化した当歳魚(平均体重110g/尾)に体重の3%相当量を午前、午後に2分割して77d給与した。A餌料区はC市販餌料区に対し約17%、B餌料区はC市販餌料区に対し約7%の増体重が見られた。

これは、試作餌料は市販餌料に対し粗タンパクが10%少なく、粗脂肪5%、炭水化物4%多かった。すなわち、植物性原料が加わって、栄養バランスの改善、消化吸収性の効果が考えられる。

餌料A、B間の差は、Bはかに殻が11%とAに比べ4%多く、従って粗繊維も3%多い。これに反し炭水化物約5.3%、粗脂肪約1.8%低いためと考えられる。

餌料A、Bによる赤身着色の差は、計算上ではA餌料2ppm、B餌料2.25ppmかに殻由来のカロテノイド添加量の差によると考えられる。

B餌料については保存条件が良くない場合、油脂の劣化及び有効成分の損失が見られた。これが酸化防止剤の添加(飼料安全法での規制値は1t当たり150gで、今

Table-8 Elapsing experiment of feed by keeping at south side window under day-light radiating.

Elapsing change of ethoxyquin (ppm)			Elapsing change of α -tocopherol (ppm)			Elapsing change of carotinoidal coloring matter (O. D.)		
A feed + A feed - B feed + B feed - Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi.			A feed + A feed - B feed + B feed - Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi.			A feed + A feed - B feed + B feed - Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi.		
Start	508	-	963	-	-	Start	-	0.278
20 d	500	-	500	-	2620	20 d	0.312	0.183
40 d	192	-	300	-	2100	40 d	0.271	0.146
60 d	50	-	125	-	1180	60 d	0.221	0.160
Elapsing change of peroxide value (meq/kg)			Elapsing change of carbonyl value (meq/kg)			Elapsing change of acid value (mg/g)		
A feed + A feed - B feed + B feed - Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi.			A feed + A feed - B feed + B feed - Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi.			A feed + A feed - B feed + B feed - Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi.		
Start	15.1	16.4	20.4	26.1	39.9	Start	25.5	29.7
20 d	17.9	20.5	18.3	45.5	35.7	20 d	22.7	29.1
40 d	14.9	14.4	29.3	48.7	42.2	40 d	22.8	27.8
60 d	26.6	26.6	46.0	79.7	59.2	60 d	24.5	28.1
Elapsing change of arachidonic acid (Ara. A./Total fatty A. %)			Elapsing change of icosapentaenoic acid (EPA/Total fatty A. %)			Elapsing change of docosahexaenoic acid (DHA/Total fatty A. %)		
A feed + A feed - B feed + B feed - Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi.			A feed + A feed - B feed + B feed - Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi.			A feed + A feed - B feed + B feed - Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi.		
Start	1.1	1.1	0.8	0.9	9.7	Start	8.9	9.0
20 d	1.0	1.0	0.9	0.9	9.8	20 d	8.7	8.7
40 d	1.0	1.0	0.9	0.9	9.5	40 d	8.7	8.4
60 d	0.9	0.9	0.8	0.8	9.3	60 d	8.2	7.4
Elapsing change of docosapentaenoic acid (DPA/Total fatty A. %)			Elapsing change of docosapentaenoic acid (DPA/Total fatty A. %)			Elapsing change of docosapentaenoic acid (DPA/Total fatty A. %)		
A feed + A feed - B feed + B feed - Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi.			A feed + A feed - B feed + B feed - Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi.			A feed + A feed - B feed + B feed - Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi.		
Start	1.6	1.6	1.4	1.4	1.4	Start	8.9	9.0
20 d	1.6	1.6	1.5	1.5	1.5	20 d	8.7	8.7
40 d	1.7	1.6	1.5	1.4	1.4	40 d	8.7	8.4
60 d	1.2	1.5	1.5	1.4	1.4	60 d	8.2	7.1

Table-9 Elapsing experiment of feed by keeping at 40°C, dark.

Elapsing change of ethoxyquin (ppm)		Elapsing change of α -tocopherol (ppm)		Elapsing change of carotinoidal coloring matter (O. D.)	
A feed + A feed - B feed + B feed - Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi.		A feed + A feed - B feed + B feed - Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi.		A feed + A feed - B feed + B feed - Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi.	
Start	508	1980	Start	-	0.278
20 d	469	1620	20 d	0.326	0.185
40 d	225	1140	40 d	0.317	0.042
60 d	292	400	60 d	0.332	0.035
Elapsing change of peroxide value (meq/kg)		Elapsing change of carbonyl value (meq/kg)		Elapsing change of acid value (mg/g)	
A feed + A feed - B feed + B feed - Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi.		A feed + A feed - B feed + B feed - Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi.		A feed + A feed - B feed + B feed - Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi.	
Start	15.1	29.7	Start	25.5	29.7
20 d	18.3	27.6	20 d	24.5	27.4
40 d	19.8	23.8	40 d	23.9	29.5
60 d	15.9	19.3	60 d	25.1	30.4
Elapsing change of arachidonic acid (Ara. A./Total fatty A. %)		Elapsing change of icosapentaenoic acid (EPA/Total fatty A. %)		Elapsing change of docosahexaenoic acid (DHA/Total fatty A. %)	
A feed + A feed - B feed + B feed - Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi.		A feed + A feed - B feed + B feed - Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi.		A feed + A feed - B feed + B feed - Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi.	
Start	1.1	11.4	Start	8.9	8.9
20 d	1.0	11.3	20 d	8.6	8.3
40 d	1.0	11.4	40 d	8.1	8.0
60 d	0.9	11.9	60 d	8.3	8.0
Elapsing change of docosapentaenoic acid (DPA/Total fatty A. %)		Elapsing change of docosapentaenoic acid (DPA/Total fatty A. %)		Elapsing change of docosapentaenoic acid (DPA/Total fatty A. %)	
A feed + A feed - B feed + B feed - Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi.		A feed + A feed - B feed + B feed - Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi.		A feed + A feed - B feed + B feed - Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi.	
Start	1.6	1.6	Start	1.6	1.4
20 d	1.7	1.6	20 d	1.5	1.5
40 d	1.6	1.6	40 d	1.5	1.4
60 d	1.4	1.3	60 d	1.5	1.4

Table-10 Elapsing experiment of feed in refrigerator (-20°C , dark) keeping.
Elapsing change of ethoxyquin (ppm) Elapsing change of α -tocopherol (ppm) Elapsing change of carotinoidal coloring matter (O. D.)

Elapsing change of ethoxyquin (ppm)		Elapsing change of α -tocopherol (ppm)		Elapsing change of carotinoidal coloring matter (O. D.)	
A feed + A feed - B feed + B feed - Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi.		A feed + A feed - B feed + B feed - Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi.		A feed + A feed - B feed + B feed - Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi.	
Start	508	Start	1980	Start	—
20 d	513	20 d	1620	20 d	0.336
40 d	438	40 d	1300	40 d	0.340
60 d	467	60 d	440	60 d	0.349
Elapsing change of peroxide value (meq/kg)		Elapsing change of carbonyl value (meq/kg)		Elapsing change of acid value (mg/g)	
A feed + A feed - B feed + B feed - Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi.		A feed + A feed - B feed + B feed - Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi.		A feed + A feed - B feed + B feed - Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi.	
Start	15.1	Start	29.7	Start	25.5
20 d	14.8	20 d	28.3	20 d	22.4
40 d	10.4	40 d	22.9	40 d	21.7
60 d	10.6	60 d	22.2	60 d	22.8
Elapsing change of arachidonic Acid (Ara. A./Total fatty A. %)		Elapsing change of icosapentaenoic acid (EPA/Total fatty A. %)		Elapsing change of docosahexaenoic acid (DHA/Total fatty A. %)	
A feed + A feed - B feed + B feed - Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi.		A feed + A feed - B feed + B feed - Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi.		A feed + A feed - B feed + B feed - Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi.	
Start	1.1	Start	11.4	Start	8.9
20 d	1.1	20 d	11.5	20 d	9.1
40 d	0.9	40 d	11.8	40 d	8.9
60 d	1.1	60 d	11.8	60 d	8.9
Elapsing change of docosapentaenoic acid (DPA/Total fatty A. %)		Elapsing change of docosapentaenoic acid (DPA/Total fatty A. %)		Elapsing change of docosapentaenoic acid (DPA/Total fatty A. %)	
A feed + A feed - B feed + B feed - Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi.		A feed + A feed - B feed + B feed - Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi.		A feed + A feed - B feed + B feed - Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi. Anti-oxi.	
Start	1.6	Start	1.6	Start	1.6
20d	1.7	20d	1.7	20d	1.7
40 d	1.7	40 d	1.7	40 d	1.7
60 d	1.7	60 d	1.7	60 d	1.7

Fig.-6 Carotinoidal absorption spectra of extracts and their saponified.

回の添加量は1t当たり100g)でかなり防止できた。なお、餌料に添加した酸化防止剤につきまだいでの残留を調べたが検出されなかった(検出限界, 1 ppm)。

4 総 括

生残飯を減圧下で加温油脂を使って脱水乾燥し飼料とした。この操作で循環使用に伴って調理油の多価不飽和脂肪酸(主に $C_{18:2}$, $C_{18:3}$)組成は減少した。飽和脂肪酸(主に $C_{16:0}$, $C_{18:0}$)組成は増加を示し、一価不飽和脂肪酸(主に $C_{18:1}$)組成はほとんど変わらなかった。この生残飯及び飼料の一般成分、金属、変異原活性、PCB分析を行い、他の動物用飼料と比較して遜色のない測定結果を得た。

作った乾燥残飯等を使いまだい養殖用餌料を試作した。この試作餌料につき経時変化試験を行った。その結果は、酸化防止剤無添加の場合、光暴露でPOV, COV等が増加していた。これに対してDHA($C_{22:6}$), EPA($C_{20:5}$)等の多価不飽和脂肪酸やカロテノイドが減少していた。

配合原料の種類が異なると、経時変化の程度に差が出

ていた。すなわち、油脂が変質して過酸化物質、カルボニル価が高くなって来ると同時に、高度不飽和脂肪酸は減少し、カロテノイド系着色物が消失することが予測される。

又、まだいへの給与試験から、A, B両餌料は増肉と色揚げ両方の特色を有する餌料と考える。

本報告は大阪府立公衆衛生研究所、農林技術センター、産業技術総合研究所の共同研究の一部で、また全大阪魚蛋白事業共同組合が活路開拓事業として企画した養殖魚用餌料の開発研究に参画して得たものである。又、本報の一部は第60回日本食品衛生学会(1990)札幌で報告した。

謝 辞

本研究を実施するにあたり、試料の調製並びに採取に御協力いただいた農林技術センター畜産部の方々、及び金属分析に御協力いただいた公衆衛生研究所食品化学課池辺克彦、田中之雄両氏に深謝します。

[平成3年(1991年)5月23日受理]

Correlation between carotinoid coloring and POV

Correlation between HUFA and POV

Correlation between HUFA and COV

Fig.-7 Correlative figures of related measurements on feed (POV : carotinoid, POV : HUFA, COV : HUFA)

文 献

- 1) 厚生省生活衛生局食品保健課 乳肉衛生課 食品化学課 監修, "89 年版 食品衛生小六法" 新日本法規 (1989) p. 223
- 2) 金田尚志, 植田伸夫編集, "過酸化脂質実験法" 医歯薬出版 (1984) p. 60
- 3) 吉田綾子, 住本建夫, 田中凉一, 大阪府立公衛研所報, 食品衛生編, 16, 39 (1985)
- 4) 日本薬学会編, "衛生試験法・注解 (1980) 追補" 金原出版 (1983) p. 1293
- 5) 森本宏編, "改著・飼料学" 養賢堂 (1985) p. 46
- 6) 池田克彦, 西宗高弘, 田中凉一, 大阪府立公衛研所報, 食品衛生編, 20, 57 (1989)
- 7) 田中之雄, 池田克彦, 田中凉一, 国田信治, 食衛誌,

Table-11 Carotinoid absorption of sea bream cuticle with three feeds breeding.

Breeding (10/29→1/7)	A Feed	B Feed	Marketing sea bream feed
Abs (O.D.) (dry calcu.)	1.450	2.089	1.496

Fig.-8 Growth curve of sea bream.

- 15, 386 (1974)
- 8) 日本薬学会編, "衛生試験法・注解 1980 追補" 金原出版 (1983) p. 45
- 9) 薬師寺積ら, 大阪府立公衛研所報, 食品衛生編, 4, 1 (1973)
- 10) 鶴川昌弘, 中村彰夫, 榎本 隆, 食衛誌, 14, 415 (1973)
- 11) 日本薬学会編, "衛生試験法・注解, 1980 補填" 金原出版 (1983) p. 1288
- 12) 日本薬学会編, "衛生試験法・注解" 金原出版 (1980) p. 348
- 13) 古谷修, 飼料, 20, 80 (1983)
- 14) 大木正, 飼料と飼料工業, 19, 57 (1979)
- 15) 亀岡俊則, 大阪農業, 25 (2), 21 (1988)
- 16) 日本薬学会編, "衛生試験法・注解" 金原出版 (1980) p. 186
- 17) 日本薬学会編, "衛生試験法・注解 1980 追補" 金原出版 (1983) p. 404
- 18) 森本 宏編, "改著・飼料学" 養賢堂 (1985) p. 516
- 19) 森本 宏編, "改著・飼料学" 養賢堂 (1985) p. 19
- 20) 全大阪魚蛋白事業協同組合, 未利用資源の「新餌料・飼料」化開発に関する調査研究, 昭和 63 年度活路開拓調査指導事業 [ビジョン実現化] 報告書, p. 32 (1989)
- 21) 平野茂博, 化学と生物, 21, 635 (1983)
- 22) 渡辺 武, 油化学, 31, 77 (1982)
- 23) 全大阪魚蛋白事業協同組合, 豆腐粕等低・未利資源用を活用したマダイ仕上げ用配合餌料の開発, 平成元年度新技術・新製品研究開発調査事業報告書, (1990) p. 11
- 24) 全大阪魚蛋白事業協同組合, 豆腐粕等低・未利資源用を活用したマダイ仕上げ用配合餌料の開発, 平成元年度新技術・新製品研究開発調査事業報告書, (1990) p. 66
- 25) 森本 宏編, "科学飼料" (社) 日本科学飼料協会 (1973) p. 331