つくだ煮製造中および保存中における

ソルビン酸系保存料の挙動

前重静彦*・岡田規行*・戸谷哲雄*

つくだ煮にたいして法的に使用が許可されている食品保存料は、ソルビン酸とそのカリウム塩ならびにナトリウム塩である。これらの薬剤のつくだ煮にたいする保存効果については、すでにかなりの資料が提出されている^{1)~3)}。しかし、これらの保存料が実際に用いられる現場の条件を考慮し、薬剤の経済的かつ効果的な使用法を確立するのに必要な基礎的知見はほとんど皆無といえる状態である。

われわれは、つくだ煮にたいするソルビン酸系保存料の適正使用法を確立することを目的として、まずつくだ煮の製造工程中および保存中のソルビン酸系保存料の挙動を調べたので、その結果を報告する。

実験方法

実験 1.

煎り付け煮法による細切りコンブつくだ煮におけるソルビン酸の分散性を調べるための実験である。

(1) 供試保存料

ソルビン酸（食品添加物・田辺製薬製）をそのまま用いた。

(2) 試料の調製

試料は広島県下の工場で煎り付け煮法に準じて調製した細切りコンブつくだ煮であって、その調製法はつぎのとおりである。

まず、2 倍希釈のしょう油に 1 夜浸漬しておいた細切りコンブ 50 kg を、沸騰している調味液（しょう油 70 kg、水 6 kg、人工甘味料 80 g、ソルビン酸 160 g よりなる）中へ投入して 50 分間煮熟したのち、放冷台上へ取り上げて送風冷却した。煮熟後のコンブは 59 kg、残液は 41.5 kg であった。なお、この残液のうち 2 kg は、まぶし液を調製するために用いた。

つぎに、冷却しておいたコンブを 2 等分して、いっぽうにはソルビン酸無添加のまぶし液を混合し、他にはソ

ルビン酸添加のまぶし液を混合して製品とした。収量は、前者（試料 A とする）が 28.7 kg、後（試料 B とする）が 29.6 kg であった。

試料 A に用いたまぶし液の原料配合は、コンブの煮熟残液 1 kg、カラメル 900 g、しょう油 500 g、化学調味料 300 g、寒天 20 g であって、試料 B にたいするまぶし液は、前者にソルビン酸を 30 g 追加した。いずれも 20 分間煮沸してから、ただちにコンブへ混合した。

(3) 分析検体の採取

便宜上、試料 A はおよそ 130×85×6 cm、試料 B はおよそ 145×85×6 cm の大きさに堆積したのち、第 1 図に示した部分（各 1 kg 相当）を採取した。

(4) ソルビン酸の定量

蒸留法-紫外外部吸収法 ($\lambda_{\max}$ 256 m μ)⁴⁾ で行なった。

実験 2.

コンブつくだ煮用まぶし液へのソルビン酸の分散性を調べるための実験である。

(1) 供試保存料

実験 1 と同じものを用いた。

(2) 試料の調製

まず、しょう油 20 kg、水 7 kg、寒天 750 g、ソルビン酸 300 g を 15 分間煮熟し、ついでカラメル 14 kg と化学調味料 4.5 kg を追加してから 5 分間煮熟した。煮熟物はアルマイト製丸型パット（深さ 34、径 38 cm）に流し込み、密閉してから室温に 25 時間放置した。冷後はゼリー化しており、収量は 40.95 kg であった。

(3) 分析検体の採取

第 2 図に示した部分（各 500 g 相当）を、L 字型の鉄片で順次かき取った。常用されるまぶし液よりも堅く仕上げたので、対象部分を採取するのは比較的容易であった。

(4) ソルビン酸の定量

実験 1 と同じ方法で行なった。

* 広島県食品工業試験場（広島市比治山本町 12-70）

On the Behavior of Sorbic Acid and Potassium Sorbate During the Processing and the Storage of "Tsukudani". By SHIZUHIKO MAESHIGE, NORIYUKI OKADA and TETSUO TODANI.

試料 A 試料 B , 単位: cm

試料 { A ソルビン酸無添加のまぶし液を混合した
B ソルビン酸添加のまぶし液を混合した

第1図 煎り付け煮法による細切りコンブつくだ煮の検体採取部位

第2図 まぶし液の検体採取部位

実験 3.

連続浮かし煮法による細切りコンブつくだ煮の煮熟工程中に、毎回、ソルビン酸カリウムがどれほどコンブに移行するかを調べるための実験である。

(1) 供試保存料

ソルビン酸カリウム（食品添加物・田辺製薬製）をそのまま用いた。

(2) 試料の調製

試料は広島県下の工場で連続浮かし煮法によって調製した細切りコンブつくだ煮であって、その調製法はつぎ

のとおりである。

調味液は、直分解アミノ酸液 3,973 kg, 2号アミノ酸液 3,973 kg, しょう油 3,814 kg およびソルビン酸カリウム 7.5 kg を配合したもので、このものを本実験を通じて用いた。なお、この調味液の薬剤濃度の実測値（紫外外部吸収法による）は 0.43 g/kg であった。

浸漬工程：実験の都合上、コンブの処理は2区に分けて行なった。

A区：原藻 75 kg を水洗いしたのち、別のコンブ煮熟残液 120 kg と調味液 312 kg との混合液（90℃ に加温）に 24 時間浸漬した。経時後のコンブ取り上げ量は 222 kg, 残液は 360 kg であった。ここでコンブのほうは 4 等分して、順次、煮熟工程へ流した。ただし、4 分の 1 量のコンブは製品化しなかった。これはのちに要するまぶし液用の煮熟残液を取るために煮熟したにすぎないからである。

B区：原藻 75 kg を水洗いしたのち、90℃ に加温したA区の残液 360 kg 中に投入し、ついで調味液 108 kg を追加してから 18 時間浸漬した。経時後のコンブ取り上げ量は 218 kg, 残液は 366 kg であった。ここでコンブのほうは 4 等分して、順次、煮熟工程へ流した。

煮熟工程：煮熟するときの調味液量は、毎回、80 kg とした。初回の煮熟は新たにくみ取った調味液のみで行なったが、2 回目以降は蒸散とコンブに吸収されて減少した液量および変動した比重を、調味液と水を加えて補正しては煮熟を続行した。コンブは煮熟液の比重が 19°Be'（沸騰時）になったときに取りあげた。このような操作を 7 回続けたのであるが、この間の状況は第1表にまとめて示した。

仕上げ工程：半製品 1 点にたいしてまぶし液 3.5 kg とゴマ 500 g を混合して製品とした。製品の収量は第1表に併記したとおりであった。

まぶし液の原料配合は、調味液 135 kg, カラメル 10 kg, 化学調味料 3.1 kg, A 区のコンブを煮熟した残液 3 kg, 合成糊料 400 g, 人工甘味料 135 g, 寒天 200 g, ソルビン酸カリウム 100 g である。これらの原料を、現場の手法に準じて煮熟、放冷して、まぶし液を得た。得られたまぶし液の薬剤濃度の実測値（紫外外部吸収法による）は 1.40 g/kg であった。

(3) 分析検体の採取

煮熟残液 7 点、半製品 7 点および製品 7 点から、1 kg あてを分取した。

(4) ソルビン酸カリウムの定量

実験 1 と同じ方法で行なった。

第1表 連続浮かし煮法による細切りコンブつくだ煮の製造状況

浸漬および 煮熟区分	煮 熟 前		煮 熟 後		補添液量* (kg)	製 品 (kg)
	調味液(kg)	コンブ(kg)	調味液(kg)	コンブ(kg)		
A-1	80	55.5	50.0	61.5	{ 25 5	61.0
A-2	80	55.5	55.0	57.0	{ 20 5	57.3
A-3	80	55.5	58.0	59.0	{ 14 8	59.3
B-1	80	54.5	55.0	59.0	{ 17 8	59.0
B-2	80	54.5	50.0	57.5	{ 22 8	57.0
B-3	80	54.5	50.0	56.0	{ 22 8	56.0
B-4	80	54.5	47.0	61.0		59.5

注：* 上段の数字は調味液量を，下段の数字は水量を示す

実 験 4.

ノリつくだ煮を煮熟する間にソルビン酸がどれほど揮散するかを知るために，この実験を行なうものである。

(1) 供試保存料

ソルビン酸(食品添加物・台糖製)をそのまま用いた。

(2) 試料の調製

ノリつくだ煮(保存料不含；食塩 13%，pH 5.2) 150 g をミキサーに秤取し，ついでソルビン酸 150 mg (225 mg と 300 mg 添加区も設定した) と水 150 ml を加えてから 10 分間混合したものを試料とした。これを 3 等分して，それぞれを蒸留フラスコ (200 ml) に取り，油浴 (130℃) 中で加熱して留出液を捕集した。加熱時間は 30, 60, 90 分の3段階とした。加熱中に試料が焦げつくのを防ぐために，毛細管をフラスコ内に入れておいた。各留出液中の薬剤量をチオバルビツール酸による比色法⁵⁾で定量し，これを各加熱時間に対応して揮散した薬剤量とした。

この実験は小規模であるし，また薬剤のわずかな変化を調べるのであるから，薬剤の定量法としては，共存物質(主として炭水化物の分解物)の妨害を受けにくく，精度もよいといわれる比色法を用いることにしたのである。後述の実験5においても，同じような意味からして，比色法を適用した。

実 験 5.

通常の条件下で保存中の細切りコンブつくだ煮中におけるソルビン酸とソルビン酸カリウムの残存量の変化を調べるための実験である。

(1) 供試保存料

ソルビン酸とソルビン酸カリウム(食品添加物・台糖

製)をそのまま用いた。

(2) 試料の調製

細切りコンブつくだ煮 100 g とソルビン酸(ソルビン酸カリウムのばあいにはソルビン酸として)の1%無水プロピレングリコール溶液 10 ml をポリエチレン袋(低密度，厚さ 0.07 mm)中でよく混合したのち，輪ゴムで口を封じたものを試料とした。両種の試料はそれぞれ2群に分けて，いっぽうは実験室内の日光のよく射す窓ぎわにおき，他は実験台の下部の戸棚に密閉し，経日的に任意の1袋を取って，チオバルビツール酸による比色法によって残存薬剤の定量を行なった。

実験結果と考察

実 験 1.

結果は第2表に示したとおり，試料Aについての変動

第2表 ソルビン酸の煎り付け煮法による細切りコンブつくだ煮への分散性

検 体	ソルビン酸定量値(g/kg)	
	試料A*	試料B**
1	1.31	2.08
2	1.34	2.11
3	1.33	2.15
4	1.36	2.07
5	1.23	2.13
平 均	1.31	2.11
標準偏差	0.050	0.033
変動係数 (%)	3.84	1.59

注：*，** 第1図の注を参照

第3表 ソルビン酸のコンブつくだ煮用まぶし液への分散性

検 体	1	2	3	4	5	6	7	平 均	標 準 偏 差	変動係 数(%)
ソルビン酸 定量値(g/kg)	6.30	6.20	6.37	6.15	6.30	6.72	6.20	6.32	0.19	3.04

係数は 3.84% であり、試料Bのほうは 1.59% であって、後者における薬剤の分散はかなり均一になっていることが推定される。つまり、コンブつくだ煮のように煮熟後において固形物と煮熟液を分離する工程を含む製品のばあいには、ソルビン酸を煮熟工程と仕上げ工程とに 2 分して用いることによって、製品中に薬剤を均一に分散させることができるということである。

実 験 2.

結果は第 3 表に示したとおりで、変動係数は 3.04% とやや大きく、まぶし液中でのソルビン酸の均一性はあまりよいとはいえない。煮熟中によくかきまぜれば、もっと均一に薬剤を分散させることができると思われる。しかし、まぶし液は熱時でもかなり高粘性の流動体であって、しかも一度に多量の原料を短時間内に煮熟するのであるから、かきまぜ操作も容易に行なうことはできない。幸いなことに、まぶし液は使用時にはよくかきまぜて泥状にしてコンブへ混合するのであるから、この段階で薬剤を再分散させることができる。したがって、調製直後には薬剤が多少偏在しておっても、実用上はさしたる不都合は生じないと思われる。

実 験 3.

連続浮かし煮法によってコンブつくだ煮を製造するばあい、主要工程である煮熟工程でのソルビン酸カリウムの消長はどのようなものであるかを調べたところ、第 4 表に示したような結果が得られた。7 連の煮熟操作によって得

第4表 連続浮かし煮法による細切りコンブつくだ煮製造中におけるソルビン酸カリウムの消長

検 体	ソルビン酸カリウム定量値(g/kg)		
	煮熟残液	半 製 品	製 品
A-1	0.52	0.32	0.36
A-2	0.43	0.23	0.27
A-3	0.31	0.25	0.29
B-1	0.33	0.24	0.40
B-2	0.33	0.23	0.42
B-3	0.40	0.24	0.36
B-4	0.19	0.28	0.28

られた煮熟残液、半製品および製品について薬剤濃度の範囲(最大値-最小値)をみると、それぞれ 0.33, 0.09 よおよび 0.15 g/kg である。この範囲からすると、残液中の薬剤濃度は多少まちまちであるが、コンブのほうへは毎回ほぼ同濃度の薬剤が煮熟液から移行するようである。

連続浮かし煮法の操作は定常的に行なうことができるから、固形物へ移行する薬剤量が明確にされれば、薬剤の添加は煎り付け煮法のばあいに比べて能率よく行なうことができると思われる。

実 験 4.

ソルビン酸は昇華する性質があり、またその水溶液を加熱すると水蒸気とともに飛散することは周知のとおりである。ことに低 pH 溶液や高塩類溶液中では揮散性は著しく助長されることも知られている⁶⁾⁷⁾。このような性質を持つソルビン酸を、つくだ煮の煮熟工程に用いたばあい、薬剤がどれほど大気中に揮散するかを知っておくことは、薬剤を実用する上で必要なことと考えられる。このような観点から、煮熟時間の比較的長いノリつくだ煮を対象として、ソルビン酸の揮散率を調べたところ、第 5 表に示したような結果が得られた。ソルビン酸は高濃度であるほど、また加熱時間が長くなるほど、揮散率は大きくなる傾向が認められる。概括すれば、加熱 30 分で 5~6%, 60 分で 9~11%, 90 分で 17~19% が揮

第5表 ノリつくだ煮煮熟中におけるソルビン酸の揮散状態

試料中のソ ルビン酸量 (mg/100g)	加 熱 時 間 (130°C・分)	揮 散 ソ ルビン 酸 量 (mg/100g)	ソ ル ビ ン 酸 揮 散 率 (%)
50.3	30	2.5	4.9
	60	4.4	8.7
	90	8.6	17.0
74.8	30	4.2	5.6
	60	6.8	9.0
	90	14.3	19.1
96.3	30	6.2	6.4
	60	10.5	10.9
	90	16.2	16.8

散して失なわれている。ただし、この結果はモデル実験によって得られたものであるから、そのままが大規模な現場に通用するとは思われないが、かきまぜながら蒸発面積の大きい釜で煮熱が行なわれる現場的条件下では、かなり揮散率は大きなものとなろう。このようなことからすれば、ソルビン酸を添加してから長時間の加熱はさけるべきであって、ノリつくだ煮のように数 10 分も煮熱するものであれば、かきまぜが十分に行なわれるかぎりは煮熱の後半に薬剤を添加することが得策といえよう。または、ソルビン酸ほどの揮散性を持たないソルビン酸カリウムを代用するののひとつの策であろう。

実験 5.

ソルビン酸添加試料は 28 日間、いっぽうのソルビン酸カリウム添加試料は 15 日間それぞれ保存して、その間における薬剤残存量の変化を調べたところ、第 6 表と第 7 表に示したような結果が得られた。両種の薬剤とも、保存中に減少して行くが、その傾向は暗所におけるよりも日光をあてたほうが著しいことがわかる。第 6 表の結果によると、保存 4 週間目のソルビン酸の残存率は、日光を毎日あてたほうの試料では約 50%，また暗所における試料では約 80% である。ソルビン酸カリウムのほうは、保存日数が短いから、ソルビン酸と対比す

ることはむずかしいけれども、15 日間にみられた残存率の推移からして、日光下ではソルビン酸よりも不安定であると推定できる。若井ら⁹⁾は、プロピレングリコール、水、淡口しょう油に溶解したソルビン酸系保存料の太陽光線にたいする安定性を調べて、淡口しょう油におけるばあいには薬剤残存率は最小であったとしている。この点は、つくだ煮のようにしょう油が多量に用いられるばあい、留意すべきことと思われる。

ソルビン酸は共役二重結合を持つ不飽和脂肪酸であるから、光線（とくに紫外線）を吸収し、また他の不飽和脂肪酸と同じように非酵素的な酸化作用をうけて変質するであろうことが考えられる。このたびの結果からすれば、ソルビン酸の分解をもっとも促進させる要因は光線であろうと思われる。しかし、暗所における試料中에서도ソルビン酸の残存量は徐々に減少しているのであるから、空気酸化、昇華あるいは微生物による代謝分解⁹⁾という要素も無視できないようである。

保存期間中の薬剤の減少については、つくだ煮の種類や品質、包装材料、包装方法ならびに保存条件などを考慮して、より詳細に観察する必要がある。また、薬剤残存量とその防腐効果についても検討を加える必要があると思われる。

第 6 表 保存中* の細切りコンブつくだ煮におけるソルビン酸の残存率変化

保存期間 (日)	暗 所 放 置		日 光 下 放 置	
	ソルビン酸定量値 (mg/100g)	ソルビン酸残存率 (%)	ソルビン酸定量値 (mg/100g)	ソルビン酸残存率 (%)
0	104.0	100.0	102.0	100.0
7	100.0	96.0	92.3	90.5
14	95.3	92.0	79.6	78.0
21	86.8	83.5	51.3	50.0
28	82.5	79.5	50.4	49.4

注：* 低密度ポリエチレン袋に密封して保存した

第 7 表 保存中* の細切りコンブつくだ煮におけるソルビン酸カリウムの残存率変化

保存期間 (日)	暗 所 放 置		日 光 下 放 置	
	ソルビン酸カリウム 定量値**(mg/100g)	ソルビン酸カリウ ム残存率 (%)	ソルビン酸カリウム 定量値**(mg/100g)	ソルビン酸カリウ ム残存率 (%)
0	95.6	100.0	95.5	100.0
5	92.1	96.5	77.1	81.0
10	90.9	95.0	69.8	73.0
15	87.6	91.5	67.5	70.5

注：* 第 6 表の注を参照

** ソルビン酸として表示した

総 括

ソルビン酸系保存料のつくだ煮にたいする適正使用法を確立することを前提として、これらの保存料がつくだ煮の製造中あるいは保存中にどのような挙動を示すかについて、2, 3 の検討を加えた。得られた結果を要約するとつぎのとおりである。

(1) 煎り付け煮法によって細切りコンブつくだ煮を製造する工程でソルビン酸を用いたばあい、煮熟用の調味液とまぶし液とに薬剤を2分して用い、そしてかきまぜを十分に行なえば、製品中に薬剤を均一に分散せさることも可能であることがわかった。

(2) コンブつくだ煮用まぶし液に加えたソルビン酸の分散状態は、まぶし液が高粘性であることと煮熟時間が短いために、かきまぜを十分に行なうことができなかったから期待するほどよいものではなかった。

(3) 連続浮かし煮法によって細切りコンブつくだ煮を製造する工程でソルビン酸カリウムを用いたばあい、毎回、半製品には一定濃度の薬剤が移行することが認められた。

(4) ノリつくだ煮の煮熟工程でのソルビン酸の揮散率は、薬剤濃度が大きなるほど、また煮熟時間が長くなるほど、高くなる傾向が認められた。

(5) つくだ煮の保存期間中、添加したソルビン酸ま

たはソルビン酸カリウムの残存率は低くなって行くが、その傾向は太陽光線下で助長されることが認められた。

この研究を行なうにあたり、堂本食品株式会社、田辺製薬株式会社、台糖ファイザー株式会社から種々便宜を与えられた。ここに記して心からの謝意を表わす。

文 献

- 1) 相磯和嘉・柳沢文徳・柴田鉄郎・中高三之丞・宮木高明・今川 洋・尾谷 茂：腐敗研，4, 9 (1951).
- 2) 前重静彦・戸谷哲雄・岡田規行・川野文子：Japan Food Science, 3, (12), 50 (1964).
- 3) 戸谷哲雄・岡田規行・前重静彦：食品工誌，13, 125 (1966).
- 4) 厚生省編：衛生検査指針 III, 食品衛生検査指針 (II), (III) 保存料検査法，(日本公衆衛生協会)，p. 30 (1963).
- 5) SCHMIDT, S.: Z. Anal. Chem., 178, 173 (1960); Chem. Abst., 56, 13302 f (1962).
- 6) MELNICK, D. and LUCKMAN, F.H.: Food Research, 19, 20 (1954).
- 7) 若井英男・上田 修：New Food Industry, 7, (11), 75 (1965).
- 8) 若井英男・上田 修：New Food Industry 7, (10), 48 (1965).
- 9) MELNICK, D., LUCKMAN, F.M. and GOODING, C.M.: Food Research, 19, 33, 44 (1954).

(1966年1月26日受理)

夏ミカン利用に関する研究 (第5報)

夏ミカン罐詰の殺菌時の温度および糖液組成の変化*

久保 進**・別所康守**・真部孝明**・児玉雅信**

近年ナリギン分解酵素の改良が進み耐酸，耐熱性のすぐれたペクチナーゼを含まないものが開発¹⁾されたので、酵素剤抽出液を糖液に添加して罐内に注入し、通常の殺菌を行ない、残存した酵素によってナリギンを分解するいわゆる1回殺菌法による脱苦味の可能性が認め

られるようになった。この場合もっとも問題となるのは殺菌終了時の残存活性であり、これを知るためには罐内における酵素活性およびその性質とそれらに関連する殺菌時の条件と温度上昇の関係の双方の知識が必要と思われる。本実験に用いたナリギン分解酵素の酵素化学的

* 愛媛総指業第25号

** 愛媛果総合化学技術指導所 (松山市宮西町75)

Studies on the Utilization of Citrus Natudaidai. Part V. Changes of temperature and sugar composition during pasteurization process of canned Citrus Natudaidai. By SUSUMU KUBO, YASUMORI BESSHO, TAKAAKI MANABE and MASANOBU KODAMA.