

未利用広葉樹の木材乾燥方法の検討 —アベマキの人工乾燥—

大北 一也

天然乾燥後の厚さ 60 mm の県産広葉樹のアベマキについて、目標含水率を 10% として人工乾燥試験を行った。その結果、乾球温度 70℃、乾湿球温度差 0~17℃ の条件で 17 日間人工乾燥を行うことにより、試験体の木材含水率（以下含水率とする）は 17% から 8.2% となった。しかし、人工乾燥後、調湿を経た後の試験体中央部から採取した試験片の中心部の含水率は、16% 及び 19% と目標含水率に達しておらず、また外周部の含水率は 11~14% で、試験体の中心部と外周部との水分傾斜が生じた。

1 緒言

県内の森林には十分な活用方法が見いだせていない広葉樹がある。これらの活用を進めるため、既報¹⁾ではアベマキなど 7 樹種の厚さ 30mm の広葉樹材について人工乾燥実験と強度試験並びに試作を行った。その結果、木製の皿等の原材料として活用できる可能性があることが分かった。

本研究では、さらに家具用材等に用途を広げることを目的として、厚さ 60 mm のアベマキ板材について天然乾燥及び人工乾燥を行ったので結果を報告する。

2 実験方法

2.1 人工乾燥試験体

実験に供したアベマキは、香川県三豊市の森林から伐採されたものである。この丸太を厚さ 6cm、長さ 1.5m に製材した後、木口面にシリコンシーリング剤を塗布して、香川県産業技術センター実験棟内で積みし、天然乾燥を行った。天然乾燥期間は 2022 年 3 月から 2023 年 1 月までの約 10 か月である。その中から幅が約 30 cm の板材 No.1 と No.2 の 2 枚を選び、人工乾燥実験に供した。天然乾燥及び人工乾燥試験体の形状を図 1 に示す。

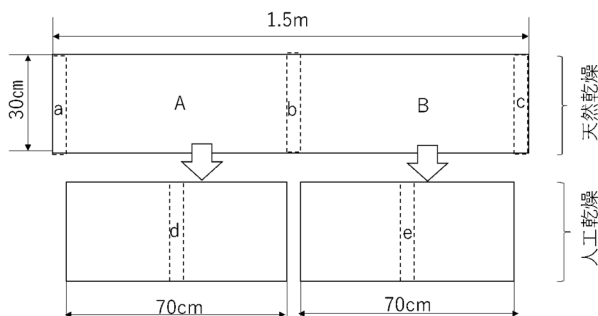


図 1 天然乾燥及び人工乾燥試験体の形状

a, b, c, 天然乾燥後の木材含水率測定位置
d, e, 人工乾燥後の木材含水率測定位置

人工乾燥試験体の形状は、長さ 70cm、幅 30 cm、厚さ 60 mm の板材で、試験体数は 4 枚である。また、人工乾燥試験前の試験体含水率は、例えば図 1 の A 試験体の場合、図の A 試験体の両端に当たる a 及び b の位置から試験片を採取して全乾法で含水率を算出し、その平均値とした。

人工乾燥後の試験体の含水率は、図 1 の A の場合、中央部の試験片 d を採取して、全乾法で算出した。

2.2 人工乾燥スケジュール

木材の人工乾燥スケジュールを表 1 に示す。天然乾燥後の試験体の含水率は 16.4~17.5% と、ほぼ気候値平衡含水率の 15% に近い値となっていた。そのため人工乾燥スケジュールは、乾燥開始時から乾燥終了までの乾球温度を 70℃ 一定、昇温段階で乾湿球温度差 0℃ から乾燥末期の同 16℃ まで進める変則的なものになった。また乾燥後の残留応力の除去の目的で実施した調湿は、厚材のため乾湿球温度差 4℃ で 72 時間と、通常の 20 時間より長く設定した。

人工乾燥の目標含水率は 10% とし、人工乾燥試験には木材乾燥試験機 (DK-1E-HT 型: 日本電化工機株式会社製) を用いた。

表 1 人工乾燥スケジュール

含水率%	乾球温度℃	乾湿球温度差℃
昇温	70	0~16
15~終末	70	20
調湿	70	4

3 結果と考察

3.1 人工乾燥経過

図 2 に人工乾燥経過を示す。4 枚の試験体はいずれも同様な乾燥経過であったため、図には一例として No.1 の A 試験体を示す。A 試験体の初期含水率は 16.4% で、409 時間（約 17 日）後に含水率 8.2% になったため乾燥工程を終了した。その後、72 時間の調湿後、人工乾燥試験機を停止させ、試験体を乾燥機内で 29 時間冷却させ、搬出した。

図 2 の a は電気設備点検のため、やむを得ず人工乾燥機を停止させた期間で、その時間は 42 時間であった。この停止期間が人工乾燥の経過時間や試験体の含水率、及び割れ等の結果にどのような影響を与えたかは、今後検討していく必要がある。

また、人工乾燥スケジュールの乾燥末期の乾湿球温度差を 20℃ に設定していたが、機器の不調で実際は、

17°Cまでしか下げられなかった。平衡含水率の比較では1%程度の違いであるが、これは乾燥時間の長期化に影響したと考えられる。

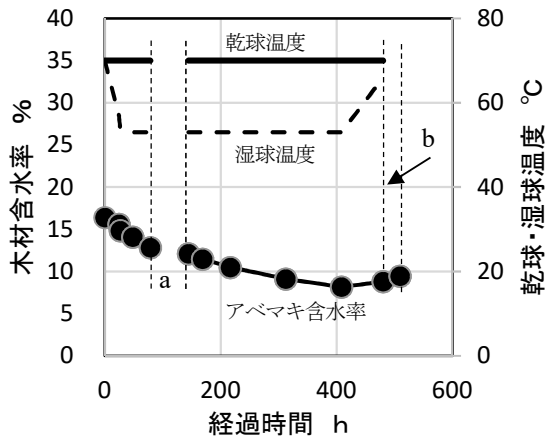


図2 アベマキ (No.1 の A 試験体) の人工乾燥経過
a : 人工乾燥機停止期間, b : 冷却期間

3. 2 人工乾燥後の試験体の状況

図3に人工乾燥後の試験体の一例を示す。試験体は天然乾燥中から心材部分に割れ（木口面からの裂け）が生じていた。これは木材が肥大成長するにしたがって樹幹内部に生じる成長応力の影響と思われる。成長応力は伐採し製材した際に開放され、これに起因する割れが発生することが知られている²⁾。

天然乾燥中の割れが大きく、人工乾燥の影響で生じた割れとの識別が困難であったため、今回測定項目から除外した。しかし割れは歩留まりを低下させるため、適正な測定方法の検討が必要である。また、乾燥中に割れやすいアベマキについて、割れが生じにくい木取り、天然乾燥方法などの検討も今後必要である。



図3 人工乾燥後の試験体の状況

3. 3 人工乾燥前後の水分分布の変化

図4に人工乾燥前（天然乾燥後）の板材中央部（図1のb）の含水率分布と人工乾燥後の板材中央部（図1のd）の含水率分布を示す。

図4の上段に示した人工乾燥前の板材中心部の含水率は31~32%、外周部は16~17%で、中心部は外周部の2倍の含水率を示し、水分傾斜が大きい。図4の下段に人工乾燥後の含水率分布を示す。No.1, 2とも外周部の含水率の範囲は11%~14%であるが、中心部分は16%及び19%と、目標含水率に達していなかった。

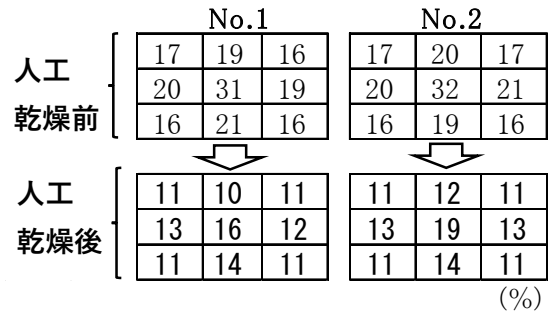


図4 人工乾燥前後の含水率分布

※人工乾燥後の試験体は、どちらも試験体Aである。

また、天然乾燥後の外周部と中心部との水分傾斜が大きい状況は、人工乾燥後も解消できていなかった。これはアベマキが乾燥しにくい特性を持つこと¹⁾や、60mmの板厚では、中心部の水分が表層まで移動するために時間を要することが影響していると考えられる。

また人工乾燥後、アベマキに生じやすい内部割れは生じていなかった。板目材における内部割れは、乾燥末期に木材内部の板幅方向の収縮が、表層部の収縮より大きいときに発生する³⁾。今回の人工乾燥では内部の含水率が十分低下していなかったため、まだ内部に収縮が生じていなかったことが、内部割れが生じていなかった原因と考えられる。

4 結言

厚さ60mmのアベマキについて、目標含水率を10%として人工乾燥実験を行い、以下の知見を得た。

乾球温度70°C、乾湿球温度差0~17°Cの条件で17日間人工乾燥を行うことにより、試験体の木材含水率（以下含水率とする）は17%から8.2%となった。しかし、人工乾燥後、調湿を経た後の試験体中央部から採取した試験片の中心部の含水率は、目標含水率に達しておらず、試験体の中心部と外周部との水分傾斜も解消できていなかった。

参考文献

- 1) 大北一也：未利用広葉樹の活用技術，香川県産業技術センター研究報告，No.21，pp.39-41（2020）。
- 2) 松村順司：木材科学講座3 木材の物理，海青社，p.25（2017）。
- 3) 寺沢真，筒本卓造：木材の人工乾燥（改訂版），社団法人日本木材加工技術協会，p.52（1992）。

Deep Learningによる画像異常検知の可視化

—異常検知へのPatchCore手法適用—

長谷見 健太郎, 高原 茂幸, 坂東 慎之介, 小林 宏明, 竹中 慎, 福本 靖彦, 神内 杜夫

AI, 特にDeep Learningによる画像処理技術は, ものづくり企業において工業製品の目視検査への応用が期待されている. 工業製品では異常が出にくく, 異常データが集まりにくいという状況が起こりやすい. そこで正常データのみを使用して学習し, 異常検知を行うことができれば望ましい. これまでの研究では正常か異常かの判定のみ高精度に行う手法や, 対象物によって精度は劣るものの異常部を可視化することができる手法などを検証してきた. 今回, さらに高精度に異常判定および異常部の可視化を行うことのできるPatchCore手法を実装し, その実用性を検証した.

1 緒言

ものづくり企業における画像処理技術の応用分野として期待されている一つが目視検査である. 目視検査は, 製品を正常か異常かに判別することであるが, 工業製品では正常に比べて異常の発生数が少ない場合が多い. そこで, これまでの研究では, 正常データのみを使って学習を行うことができるMetric Learningという手法を実装し, その精度を検証した¹⁾. この手法は, 従来手法を上回る精度で正常・異常の判定ができていたが, 画像中のどの部分を異常と判断したかを可視化することができなかった. またその後, 画像中の異常部と判断した部分を可視化することのできるSPADEという手法を実装し, その精度を検証した²⁾. 本手法は正常・異常の判定に加え, 画像中の異常部を可視化が可能だが, 対象物によってはMetric Learningよりも異常検知精度が劣っており, 精度面で課題を残していた.

本研究では, SPADEを発展させ精度を向上させた手法であるPatchCore³⁾を実装し, 正常・異常の判定精度や, 異常部をどれだけ正しく可視化できるかを検証した.

2 PatchCoreについて

PatchCoreは, SPADEと同様にDeep Learningによる画像の特徴抽出を異常検知に応用した手法である. SPADEを発展させた手法であるため, まずSPADEによる異常検知について簡単に説明し, それに比較する形でPatchCoreについて説明する.

2. 1 SPADEによる異常検知

SPADEでは, 最初に画像の特徴抽出を行う. ここでいう画像の特徴とは, Deep Learningの画像認識モデルを通して得られたベクトル値のことである. SPADEではImageNetで学習済みのWide-ResNet50x2⁴⁾における最後のCNN層にGlobal Average Poolingをかけたあとのベクトルを, 画像全体の特徴量として画像が異常であるかどうかの判定に用いる. また, 同じWide-ResNet50x2における3つのグループ(Group1, Group2, Group3)の最終CNN層の出力を, 画像の細かい部分の特徴量として異常部の判定に用いる. この特徴量抽出のイメージを図1に示す.

異常検知のステップとしては, まず複数の正常画像

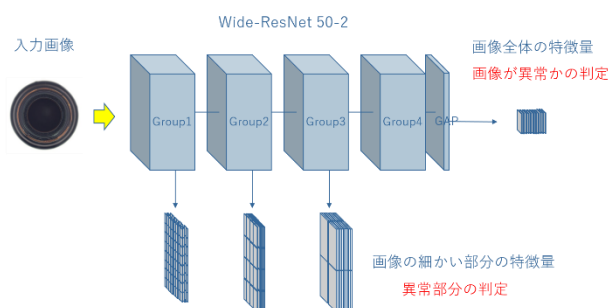


図1 SPADEにおける特徴量の抽出

の特徴量を抽出し, それらを保存しておく. 次に異常検知を行いたい画像(テスト画像)の特徴量を抽出する. 保存している正常画像の特徴量の中から, テスト画像の特徴量とユークリッド距離が最も近いものを選び出し, その距離を異常度とする. この距離が近ければテスト画像と正常画像は似ていると考えられるため正常とし, 距離が遠ければ異常と判定する.

2. 2 PatchCoreによる特徴量抽出

PatchCoreではSPADEと同様にImageNetで学習済みのWide-ResNet50x2を用いて特徴量の抽出を行う. ただしSPADEと異なり, Global Average Poolingをかけたあとのベクトルを用いない. このベクトルはWide-ResNet50x2の最終層に近く, 学習に用いたデータセット, すなわちImageNetに大きく影響を受けていると考えられる. ImageNetは自然画像であり, 今回のターゲットである工業製品画像とは特徴が異なっているため, この影響は好ましくない. またCNNの性質上, 最終層に近いほど解像度が低くなるが, 工業製品画像の異常は画像中のわずかな違いを捉えることが重要なため, 低解像度は適していない. これらのことから, このベクトルを異常検知に採用しない. また, SPADEで用いていたGroup1の最終CNN層の出力も用いない. このような浅い層は単純な形状の特徴を捉えており, 異常検知に用いるには一般的すぎると考えられるためである. したがってPatchCoreではGroup2, Group3の最終CNN層の出力を, 画像の特徴量として用いる. (図2)

PatchCoreでは次に, 抽出した特徴量に対してパッチ化を行う. パッチ化とは, 特徴量のある要素の周囲3x3

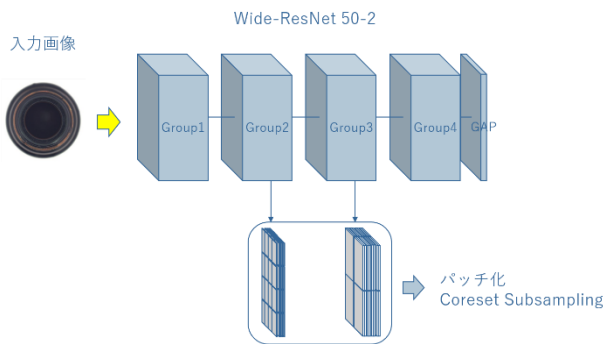


図2 PatchCoreにおける特徴量の抽出

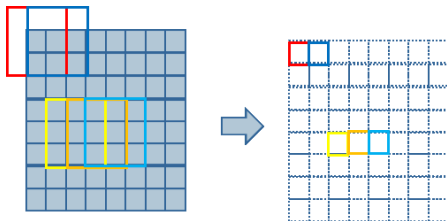


図3 パッチ化のイメージ

を平均化し、新たな要素とすることである。角や端の要素で 3x3 の位置に要素がない場合は、存在する要素のみを平均化する。全要素に対して行うため、新たな要素の数は変わらない(図3)。このパッチ化は、1つの要素が表現する領域を広げることを狙いとしている。

次に PatchCore では、Coreset Subsampling を行う。SPADE では、正常画像の特徴量をすべて保存し、異常検知に用いていたが、正常画像の増加に伴い必要なメモリと計算量が大きく増加していた。PatchCore では、Coreset Subsampling によって、正常画像の表現力をなるべく維持しつつ特徴量の間引きを行い、必要なメモリと計算量を抑えている。すべての正常画像の特徴量の集合を \mathcal{M} 、間引いたあとの特徴量の集合 (Coreset) を \mathcal{M}_C とすると、以下の計算式 (1) のように \mathcal{M}_C が選択される。ここで m は \mathcal{M} に、 n は \mathcal{M}_C に含まれる要素を、 $\|m - n\|_2$ は m と n のユークリッド距離を表す。

$$\mathcal{M}_C = \operatorname{argmin}_{\mathcal{M}_C \subset \mathcal{M}} \max_{m \in \mathcal{M}} \min_{n \in \mathcal{M}_C} \|m - n\|_2 \quad (1)$$

図4は Coreset Subsampling のイメージである。実際は正常画像の特徴量は高次元ベクトルであるが、図4では便宜的に正常画像の特徴量を2次元で表現している。図のように、似たような特徴量が複数ある場合

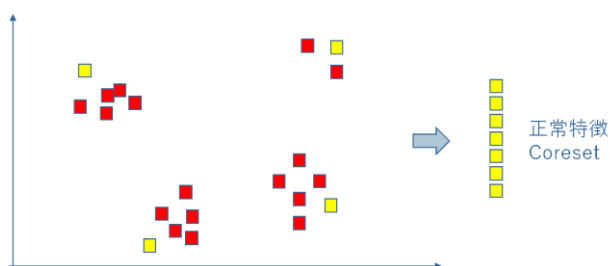
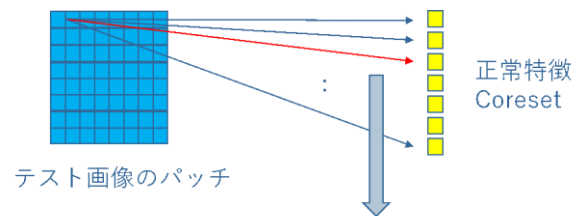


図4 Coreset Subsampling のイメージ

は、それを代表するような特徴量が Coreset として選択され、それ以外の特徴量は間引かれる。つまり代表的な特徴量だけを保持することで必要なメモリを削減し、2.3で後述する異常度の計算量も削減する。

2.3 PatchCore での異常検知

2.2における特徴量の抽出と同様に、まずテスト画像を Wide-ResNet50x2 に入力し、Group2, Group3 の最終 CNN 層の出力を得る。得られた出力をパッチ化し、これをテスト画像の特徴量とする。領域ごとの特徴量と、2.2で取得した正常画像の Coreset それぞれとのユークリッド距離を比較し、最も短い距離をその領域の異常度とする。このプロセスにおける最も短い距離とは、特徴が最も近いと考えられる正常画像を選出することである。特徴が最も近い正常画像であっても距離が遠ければ、それは正常画像が持たない特徴、つまり異常であると考えられる。また、テスト画像の全領域の中で最も大きい異常度を、その画像の異常度とする(図5)。



最も短い距離を、その領域の異常度とする
各領域で最大の異常度を、テスト画像の異常度とする

図5 PatchCore での異常検知

最終的には、領域と画像単位それぞれにおいてある閾値を設定し、異常度が閾値を上回れば異常、そうでなければ正常として異常検知を行う。

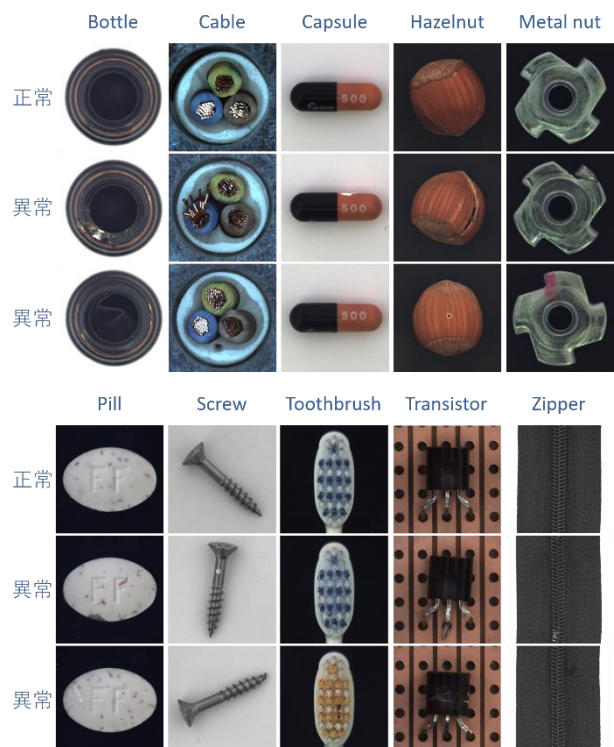


図6 MVTec AD の Object 画像例

3 実験

3.1 データ

本研究はものづくり企業における工業製品の目視検査をターゲットにしている。このようなタスクで用いられるデータとして MVTec AD⁵⁾ というデータセットがある。これは工業製品の正常および異常画像を集めたデータセットで、正常画像のみを学習させて異常検知を行うことを意図して作られている。図6に正常および異常の画像例を示す。データセットには Object が 10 種類、Texture が 5 種類含まれているが、これまでの研究^{1), 2)}と同様に Object のみを使用した。

3.2 パラメータ

PatchCore では任意のパラメータとして、2.2の Coreset Subsampling において、どの程度の特徴量を間引くかを選択できる。本研究では 90%を間引いて、10%のみを Coreset として使用した。

3.3 画像が異常であるかの精度

精度には様々な評価指標があるが、これまでの研究と比較するために、本研究でも同様に Accuracy を用いた。Accuracy は表1の混同行列において以下の式(2)で表される。すべての予想が実際と合っていれば 1、逆にすべての予想が実際と合っていなければ 0 となる。

表1 混同行列

		予測	
		正常	異常
実際	正常	True Positive (TP)	False Negative (FN)
	異常	False Positive (FP)	True Negative (TN)

$$Accuracy = \frac{TP + TN}{TP + TN + FP + FN} \quad (2)$$

得られた結果を表2に示す。Auto Encoder(AE), AnoGAN の精度は論文⁵⁾に、また L2-Constrained および ArcFace, SPADE の精度はこれまでの研究^{1), 2)}に記載された値である。それぞれの Object において最も精度の良い手法を太字で記載している。これまでの研究では Object によって手法間の精度が一長一短であった。一

表2 画像が異常であるかの判定精度 (Accuracy)

手法\Object名	bottle	cable	capsule	hazelnut	metal_nut	pill	screw	toothbrush	transistor	zipper
Legacy	0.565	-	0.515	-	0.575	0.565	0.550	0.800	-	-
AE_SSIM	0.875	0.610	0.605	0.535	0.540	0.600	0.600	0.740	0.515	0.800
AE_L2	0.795	0.555	0.620	0.885	0.725	0.615	0.685	0.985	0.710	0.800
AnoGAN	0.69	0.525	0.580	0.495	0.495	0.620	0.345	0.565	0.665	0.590
L2-Constrained	0.945	0.768	0.655	0.817	0.734	0.681	0.542	0.753	0.803	0.829
ArcFace	0.966	0.818	0.785	0.911	0.796	0.725	0.609	0.831	0.835	0.788
SPADE	0.912	0.772	0.789	0.793	0.661	0.752	0.548	0.783	0.796	0.908
PatchCore	1.000	0.973	0.962	1.000	0.991	0.916	0.956	1.000	0.990	0.967

方 PatchCore では、すべての Object において精度が最も高い結果となった。このことから、PatchCore の画像単位での異常検知精度は非常に高いと考えられる。

3.4 異常部の可視化の精度

可視化精度の評価指標は、これまでの研究²⁾と同様に ROC AUC (AUROC とも言われる)を用いた。ROC AUC のうち ROC とは Receiver Operating Characteristic の略で、縦軸に TPR(True Positive Rate)、横軸に FPR(False Positive Rate) の割合をプロットした曲線である。AUC は Area Under Curve の略で、ROC の曲線の下部分の面を表し、AUC の面積が大きいほど機械学習の性能が良い事を意味している。ROC AUC は最大で 1 となる。ROC と AUC は図7のような形で示される。

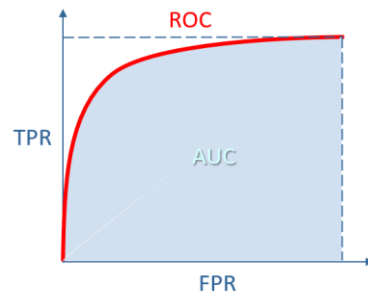


図7 ROC AUC

得られた結果を表3に示す。Auto Encoder (AE), AnoGAN の精度は論文⁵⁾に、また SPADE の精度はこれまでの研究²⁾に記載された値である。それぞれの Object において最も精度の良い手法を太字で記載している。これまでの研究において SPADE は 10 種類の Object のうち 9 種類において最も高い精度であった。一方 PatchCore では、toothbrush 以外の Object において SPADE をさらに上回る精度となった。このことから、PatchCore は異常部の可視化においても有効な手法であると考えられる。

また可視化した例を図8に示す。この例は左側の1列目から順番に、元画像、データセットに示された異常部の正解位置、PatchCore が予測した異常部の位置、そして予測された異常部と元画像を重ね合わせたものである。上の3行は bottle と capsule, screw の予測例であり、細かい異常であっても異常部をほぼ正確に捉えられてい

表3 異常部の可視化の精度 (ROC AUG)

手法\Object名	bottle	cable	capsule	hazelnut	metal_nut	pill	screw	toothbrush	transistor	zipper
AE_SSIM	0.93	0.82	0.94	0.97	0.89	0.91	0.96	0.92	0.90	0.88
AE_L2	0.86	0.86	0.88	0.95	0.86	0.85	0.96	0.93	0.86	0.77
AnoGAN	0.86	0.78	0.84	0.87	0.76	0.87	0.80	0.90	0.80	0.78
SPADE	0.976	0.937	0.987	0.987	0.973	0.956	0.993	0.989	0.891	0.989
PatchCore	0.985	0.984	0.990	0.987	0.983	0.978	0.995	0.986	0.961	0.989

ることがわかる. 一方で4行目のpillは, 一部の異常は捉えられているものの, 他の異常を取りこぼしている. また5行目のtransistorでは正常部を誤って異常と判定している部分もある. 6行目のscrewに関しては, 異常部を捉えることができていない.

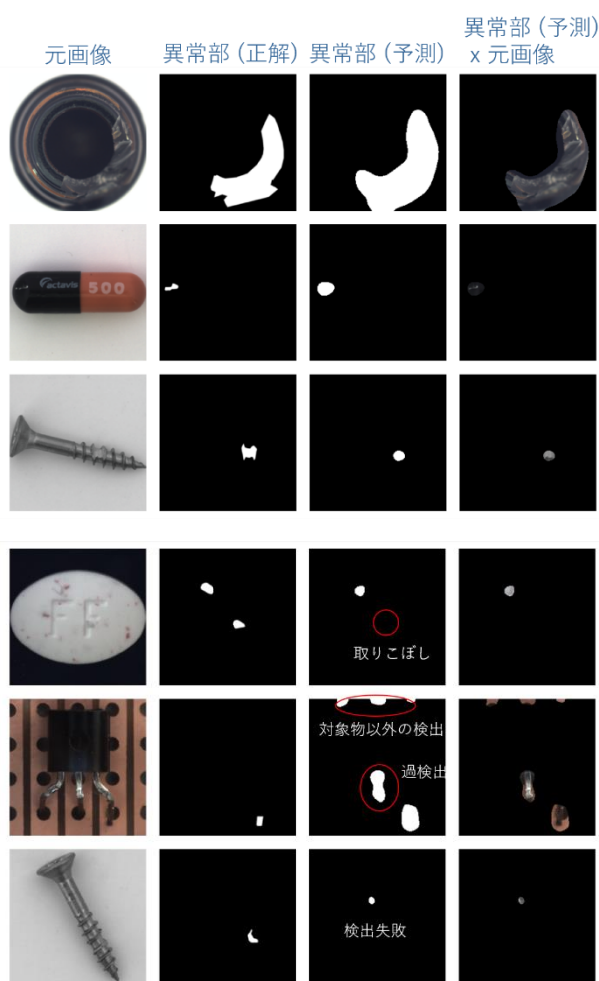


図8 異常部の可視化例

4 考察

3.3では, 画像が異常であるかの精度について検証を行った. その結果, PatchCoreはすべてのObjectにおいて他の手法よりも高精度に異常検知ができた. このことからPatchCoreは異常検知において有効な手法であるといえる.

また3.4では, 画像の異常部を可視化する精度について検証を行った. Objectによって, 正確に可視化できているものと, そうでないものがあった.

PatchCoreは, テスト画像のある領域が正常画像の特徴に近いかどうかを異常の判断材料としている. 対象物以外の部分においても同様の判断をするため, 図8のtransistorのような対象物以外が過検出されてしまうような例では, 対象物だけを従来の画像処理手法などによって切り出してからPatchCoreに入力することによって精度の向上が期待できると考えられる.

5 結言

本研究では, Deep Learningによる工業製品画像の異常検知で, PatchCore手法を検証した. これまでの研究でのMetric LearningやSPADE, その他の手法よりも優れた異常検知精度となった. また可視化の精度においても, ほとんどのObjectにおいてSPADEをはじめとする従来の手法を上回っていたことから, PatchCore手法の有効性を確かめることができた. PatchCoreのようなDeep Learningの手法単体だけではなく, 従来手法などと併用しながら実用性を上げていくことも有効であると考えられる.

参考文献

- 1) 長谷見ほか: Deep Learningによる工業製品画像の異常検知—異常検知へのMetric Learning適用—, 香川県産業技術センター研究報告, No. 20, pp. 47-51 (2019).
- 2) 長谷見ほか: Deep Learningによる画像異常検知の可視化—異常検知へのSPADE手法適用—, 香川県産業技術センター研究報告, No. 21, pp. 43-46 (2020).
- 3) K. Roth, L. Pemula, J. Zepeda, B. Scholkopf, T. Brox, P. Gehler: Towards Total Recall in Industrial Anomaly Detection, *arXiv 2106.08265* (2021).
- 4) S. Zagoruyko, and N. Komodakis: Wide Residual Networks, *arXiv 1605.07146* (2016).
- 5) P. Bergmann, M. Fauser, D. Sattlegger, C. Steger: MVTec AD - A Comprehensive Real-World Dataset for Unsupervised Anomaly Detection, *IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR)* (2019).

減塩オリーブイリコの開発

— 栄養成分, 遊離アミノ酸, イノシン酸, EPA, DHA 含量の比較 —

松原 保仁, 田村 章, 浅井 貴子, 久保 和子, 松原 梓, 西村 冨加

減塩志向の消費者に訴求する煮干を開発するため, オリーブイリコの煮熟条件を改変して減塩オリーブイリコの製造を試みた. 減塩オリーブイリコは, オリーブ葉を添加する 5%塩水を水道水に変更してカタクチイワシを煮熟処理し, 乾燥することで製造した. 減塩オリーブイリコの栄養成分(タンパク質, 脂質, 炭水化物)は, オリーブイリコの値とほぼ同じであったが, 食塩相当量は1.9g/100gとなり, オリーブイリコと比較して塩分が約半分に減少していることを確認した. また, 遊離アミノ酸, イノシン酸, 高度不飽和脂肪酸のEPA, DHA 含量についても, 両者間で大きな差は認められなかった. 今回, 製造した減塩オリーブイリコは, オリーブイリコの栄養成分, 遊離アミノ酸, イノシン酸, EPA, DHA 含量と類似し, 食塩相当量のみ半減していたことから, 減塩志向の消費者に訴求できる品質を保持していると考えられた.

1 緒言

我々は, 塩水にオリーブ葉を添加し煮熟処理後, 乾燥する新たな煮干魚の製造方法¹⁾を開発し, この製法により製造した煮干(商品名:オリーブイリコ)は, 従来製法の煮干に比べてカタクチイワシ特有の魚臭と苦味が減少することを明らかにしている²⁻⁷⁾. さらにオリーブイリコ出汁の香りは, ヒト試験において心理・生理的な鎮静効果を有し, 心身両面に影響することを明らかにしている⁸⁾.

煮干は, カタクチイワシを約 5%の塩水中で煮熟処理して製造するため, 煮干製品の塩分濃度は約 4~5g/100g である⁹⁾. 煮干を丸ごと食べる製品は, 前述の通り塩分濃度が高いため, 健常者であっても食したときに塩味を強く感じるとともに, 喫食することで塩分摂取量を気にする消費者も少なくない. 食塩摂取の制限は, 正常血圧の人にとっても, 高血圧の予防のために意義が大きいと考えられており, 日本では一般の人の食塩摂取量について, 男性は1日7.5g未満, 女性は6.5g未満とされているが, 欧米のいくつかの国では, 一般の人にも6g未満を推奨している. このように塩分摂取量を気にすることなく喫食できる煮干製品として, 食塩を含まない水でカタクチイワシを煮熟することで従来製法の煮干に比べて減塩された煮干が製造されており, 人だけでなく犬, 猫などのペット向けに多くの商品が販売されている.

そこで本研究では, 減塩志向の消費者に訴求可能な減塩オリーブイリコの製造を試み, オリーブイリコと減塩オリーブイリコの栄養成分, 食塩相当量, 遊離アミノ酸, 旨味成分のイノシン酸, 高度不飽和脂肪酸のエICOSAペンタエン酸(EPA), ドコサヘキサエン酸(DHA)を測定し, 両者間での比較を行ったので報告する.

2 実験方法

2.1 カタクチイワシ

カタクチイワシは, 令和4年6月下旬に瀬戸内海の

燧灘海域で漁獲した体長8~10 cmのものを用いた.

2.2 オリーブ葉

オリーブ葉低温乾燥粉末は株式会社ヤマヒサから購入し, オリーブイリコおよび減塩オリーブイリコの製造に用いた. 低温乾燥オリーブ葉粉末のオレウロペイン濃度は, 約7g/100g(新鮮重量)であった.

2.3 オリーブイリコ

オリーブイリコの製造は, カタクチイワシの表面を海水で洗浄後, 専用の機械で金網の上に重ならないように静置し, 12枚の金網を上下方向に積層した状態で, 0.2%(w/v)のオリーブ葉を添加した5%塩水中に浸漬し, 3分間煮熟を行った. 煮熟処理したカタクチイワシは, 扇風機で送風することで品温を下げた後, 工場に設置した煮干専用の乾燥機で45°C, 17~20時間の乾燥を行い, オリーブイリコを調製した.

2.4 減塩オリーブイリコ

減塩オリーブイリコは, 0.2%(w/v)のオリーブ葉を添加した水道水中に浸漬する条件のみを変更し, それ以外の条件は2.3項に記載した方法で製造した.

2.5 栄養成分

2.3項および2.4項で調製した煮干の水分, タンパク質, 脂質および灰分は新食品分析法¹⁰⁾に準じて分析した. 食塩相当量は, 原子吸光法により, ナトリウム含量を測定し, 分析値に2.54を乗じて算出した.

2.6 遊離アミノ酸

2.3項および2.4項で調製したオリーブイリコ, 減塩オリーブイリコを用いた. 煮干の頭部と内臓を除去せず, 500 mlの蒸留水に対して各々15gを鍋に入れ, 室温で2時間浸漬した. 電磁調理器(KZ-PH33, パナソニック社製)を用いてレベル5で加熱し, 沸騰後にレベル3の出力で3分間煮出した. 加熱を停止し, 鍋ごと氷水中に2分間静置して冷却し, No.2のろ紙を用いて吸引ろ過を行い, ろ液を回収し, 蒸留水にて500 mlに定容し, 2種類の試料液を調製した.

2種類の試料液を蒸留水で10倍に希釈し, アミノ酸分析システム(島津製作所 LC-PROMINENCE)を用いて

ポストカラム誘導体化法により 17 種の遊離アミノ酸を分析し、イリコ 100g 当たりの mg 数で遊離アミノ酸含量を算出した。

2. 7 イノシン酸

2. 3 項および 2. 4 項で調製した煮干（頭、胴体、尾びれがすべてある個体）を 10 尾、ミキサーで粉碎し、得られた粉末を各々 0.5 g 精秤し、15 ml 容スピッツ管に採取した。抽出溶媒の 50mM リン酸一カリウム溶液（pH3.1）を 10 ml 添加し、室温にてボルテックスミキサーで 30 秒攪拌後、室温で 5 分放置の操作を 3 回繰り返す。遠心分離機（LCX-100, トミー工業）を用いて遠心分離（3,000 rpm, 10 分間）を行い、上清を 50 ml 容メスフラスコに回収した。上記の操作をさらに 2 回繰り返し、回収した上清を抽出溶媒で 50 ml に定容して試料液とした。試料液は、清澄化するために 2.0 ml 容量のエッペンチューブに各々 2.0 ml 採取し、遠心処理（13,000 rpm, 10 分間, Kendro 社製）を行い、得られた上清液 1.0 ml を 0.45 μm のメンブランフィルター（セルロースアセテート）でろ過し、HPLC 分析に供した。

表 1 HPLC 分析条件

カラム	Shim-pack WAX1(島津製作所) (4.0 mm 内径 x 50 mm 長さ 3μm 粒子径)
移動相	50mM リン酸一カリウム溶液(pH3.1)
流速	0.8 ml/min
オープン	50°C
検出	UV260nm
注入量	10 μl

2. 8 エイコサペンタエン酸 (EPA), ドコサヘキサエン酸 (DHA)

2. 3 項および 2. 4 項で調製した煮干を各々ミキサーで粉末化し、約 200 mg を精秤し、脂肪酸メチル化キット（ナカライテスク株式会社）付属の抽出試薬 1.5 ml および内部標準として 1 mg/ml ヘプタデカン酸ヘキサン溶液 0.5 ml を加えてボルテックスミキサーで攪拌後、上澄み液を 1ml 回収し、窒素ガスを吹きつけて溶媒を蒸発させたものを試料とした。試料のメチル化は、脂肪酸メチル化キットを用いて行った。試料にキット付属のメチル化試薬を加えて 37 °C で 1 時間反応させ、さらにメチル化試薬を加え 37 °C で 20 分間反応させた。抽出試薬 1.0 ml を加えてボルテックスミキサーで混合し、上層を回収した。そこに蒸留水 1.0 ml を加えボルテックスミキサーで攪拌洗浄した後、上層をメチル化脂肪酸精製キット（ナカライテスク株式会社）により精製し、表 2 の条件でガスクロマトグラフ（GC-2010Plus, 株式会社島津製作所）により分析した。また、ヘプタデカン酸無添加の試験も同時に行った。

表 2 GC 分析条件

カラム	Agilent J&W DB-23, 30 m 長さ×0.25 mm 内径, 0.25 μm 膜厚
キャリアガス流量	ヘリウム, 14psi, 定圧モード
注入口	250°C, スプリット比 50:1
オープン	0 °C(1分保持), 25°C/分で170°Cまで昇温, 4°C/分で 230°Cまで昇温(5min 保持)
FID	280 °C, 水素:40 ml/min 空気:400 ml/min メークアップガス:25 ml/min
注入量	1 μl

3 結果および考察

3. 1 栄養成分, 食塩相当量

表 3 にオリーブイリコと減塩オリーブイリコの栄養成分, 食塩相当量の結果を示す。

減塩オリーブイリコの栄養成分であるタンパク質, 脂質, 炭水化物の値は、オリーブイリコの値と類似していた。一方で、減塩オリーブイリコの食塩相当量は、1.9 g/100g となり、オリーブイリコの 4.1 g/100g と比較し、塩分が約 54% 減少した。カタクチイワシの煮熟処理を約 5% の塩水から水道水に変更して煮干を製造した結果、オリーブイリコの塩分が約 50% 以上減少することが明らかとなった。

表 3 栄養成分, 食塩相当量の比較

	タンパク質	脂質	炭水化物	灰分	水分	食塩相当量
オリーブイリコ	69.2	4.3	0.3	12.5	13.7	4.1
減塩オリーブイリコ	68.4	4.7	0.3	12.9	13.7	1.9

g/100g

3. 2 遊離アミノ酸, イノシン酸, EPA, DHA の比較

表 4 にオリーブイリコと減塩オリーブイリコの遊離アミノ酸, イノシン酸, EPA, DHA 含量の結果を示す。

オリーブイリコと減塩オリーブイリコに含まれるアミノ酸含量は、多い順にヒスチジン, アラニン, グルタミン酸であった。また、両者間の遊離アミノ酸含量は、非常に類似していた。山本¹¹⁾は伊吹産煮干の遊離アミノ酸含量は、主にタウリン, ヒスチジン, アラニン, グルタミン酸であることを報告しており、本研究の結果も同様の傾向を示した。

オリーブイリコと減塩オリーブイリコのイノシン酸含量も、両者間で大きな差異は認められず、山本の報告¹⁰⁾した伊吹産煮干のイノシン酸含量を超える値であった。更に、オリーブイリコと減塩オリーブイリコの EPA および DHA 含量も、両者間で大きな差異は認められなかった。

表4 遊離アミノ酸, イノシン酸, EPA, DHA の比較

	オリーブイリコ	減塩オリーブイリコ
遊離アミノ酸		
Asp	10	11
Thr	27	31
Ser	14	16
Glu	55	57
Pro	0	0
Gly	23	29
Ala	70	71
Cys	5	5
Val	18	19
Met	9	9
Ile	12	13
Leu	20	23
Tyr	3	3
Phe	14	15
Lys	20	20
His	298	258
Arg	14	17
イノシン酸	780	828
エイコサペンタエン酸(EPA)	137	151
ドコサヘキサエン酸(DHA)	532	669
頭部と内臓を含む		mg/100g

4 結言

減塩オリーブイリコを試作したところ、オリーブイリコと比較して、食塩相当量を50%以上削減できた。

一方、栄養成分であるタンパク質、脂質、炭水化物、遊離アミノ酸、イノシン酸、EPA、DHAは保持されており、減塩志向の消費者に訴求可能な煮干の製造ができることを明らかにした。

参考文献

1) 松原保仁, 柴崎博行: 特許第 6439116 号(煮干魚

の製造方法)。

- 2) 松原保仁, 柴崎博行: 乾燥オリーブ葉を活用した煮干しの高品質化 (第2報), 香川県産業技術センター研究報告, **15**, 92-94(2014).
- 3) 松原保仁, 柴崎博行: 乾燥オリーブ葉を活用した煮干しの高品質化 (第3報), 香川県産業技術センター研究報告, **16**, 71-73(2015).
- 4) 松原保仁, 柴崎博行: 乾燥オリーブ葉を活用した煮干しの高品質化 (第4報), 香川県産業技術センター研究報告, **17**, 73-74(2016).
- 5) 松原保仁, 大西茂彦, 柴崎博行: 乾燥オリーブ葉を活用した煮干しの高品質化 (第5報), 香川県産業技術センター研究報告, **18**, 88-90(2017).
- 6) 松原保仁, 大西茂彦, 樺島文恵: 乾燥オリーブ葉を活用した煮干しの高品質化 (第6報), 香川県産業技術センター研究報告, **19**, 76-8(2018).
- 7) 松原保仁: イリコの魚臭と苦味が低減する新たな煮干魚(オリーブイリコ)の開発, ふーま, **35(4)**, 6-29(2019).
- 8) 松原保仁, 大西茂彦, 鬼頭量平, 小野寺麻友, 井上賢治, 矢田幸博: オリーブイリコ出汁の心理・生理的効果について, 香川県産業技術センター研究報告, **21**, 52-54(2020).
- 9) 文部科学省科学技術・学術審議会資源調査分科会編, 「日本食品標準成分表 2015年版(7訂)」(全国官報販売協同組合, 東京) pp. 122-123(2017).
- 10) 日本食品科学工学会 新・食品分析法編集委員会編, 新・食品分析法, (光琳, 東京), pp. 6-105(1996).
- 11) 山本昌幸: カタクチイワシ煮干しにおける異なる産地のうま味成分の比較, 香川県水産試験場研究報告, **15**, 21-23(2014).

オリーブ葉処理がマイワシの冷凍保存に及ぼす効果の検討

松岡 博美, 久保 和子, 松原 梓

オリーブ葉処理が冷凍保存中のマイワシの脂肪酸含量および香気成分に及ぼす効果を検討した。冷凍保存期間が長くなると油の酸化が進み、酸化臭が多くなることが示唆されたが、オリーブ葉処理により酸化の程度を遅らせることができる可能性が示唆された。

1 緒言

香川県の伊吹島周辺海域で漁獲されるカタクチイワシは、漁獲後直ちに煮干しに加工され、高品質な「伊吹いりこ」として全国に出荷され高い評価を受けているが、近年、海水温の上昇とともに煮干しの製造に適さない脂質含量の多いカタクチイワシ、すなわち「脂イワシ」の漁獲が多くなってきたことが問題となっている。そのため、県内企業の中には煮干しに加工されなかった蒸煮後の脂イワシを「釜揚げいりこ」として開発し、直ちに冷凍し流通・販売するところが増えてきた¹⁾。さらに、この釜揚げいりこは魚に含まれる脂肪酸の一種である EPA・DHA を機能性関与成分とした機能性表示食品として消費者庁に届出受理される²⁾など、健康志向に適した食品としての付加価値も見出されており、脂イワシの新たな活用法が模索されている。

一方、本県では塩水に低温乾燥オリーブ葉を添加し煮熟処理後、乾燥する新たな煮干魚の製造方法（特許第 6439116 号）を開発し³⁾、この特許により製造した煮干（商品名：オリーブイリコ）は、従来製法のイリコに比べて原料であるカタクチイワシ特有の魚臭と苦味が少ない特徴を有していることを明らかにしている⁴⁻⁶⁾。本技術を「釜揚げいりこ」にも適用できれば、オリーブイリコと同様に従来品と異なる特徴をもつ「オリーブ釜揚げいりこ」が製造できるのではないかと考えられる。

そこで、本研究ではモデル試験として、塩水に低温乾燥オリーブ葉を添加し煮熟処理（オリーブ葉処理）したマイワシを冷凍保存した際に、オリーブ葉処理が魚肉中の EPA および DHA 含量および香気成分にどのような影響を及ぼすのか検討したので報告する。

2 実験方法

2.1 分析試料

マイワシは 2021 年 2 月に香川県水産試験場で養殖していた 13 匹を用いた。三枚おろしにした身をそれぞれ 3 等分し均一になるよう 3 群に分けた。オリーブ葉粉末（0%、0.5%および1%）を添加して3分間煮熟した後、初発分析用と保存分析用にそれぞれ2等分した。初発分析用は直ちに、保存分析用は-20℃で9か月間保存後、凍結乾燥したものを分析試料とした。

2.2 脂質測定

脂質含量は、既報⁷⁾に従いソックスレー抽出法により測定し、結果は生鮮重あたりに換算した。

2.3 脂肪酸（EPA および DHA）測定

脂肪酸含量は、既報⁷⁾に従い脂肪酸メチル化キット

およびメチル化脂肪酸精製キット（ナカライテスク（株）製）を用いてメチル化・精製を行った後、ガスクロマトグラフ（GC-2010Plus, (株)島津製作所製）で測定し、結果は生鮮重あたりに換算した。

2.4 香気成分分析

各試料 0.5 g を 20 ml 容量のバイアルに入れて密封し、ヘッドスペース（HS）の香気成分を SPME ファイバー（DVB/CAR/PDMS）（Sigma-Aldrich）に 50 °C、30 分間捕集した後、松原らの方法⁸⁾に従い GC-TOFMS（Pegasus BT, LECO ジャパン合同会社製）で分析した。各試料につき繰り返し 3 回測定を行い、得られたクロマトグラムから、ChromaTOF ソフトウェア（LECO）の自動解析機能デコンボリューションによるピーク検出およびライブラリー検索を行った。検体間比較を行うため、Statistical Compare ソフトウェア（LECO）を用い、データアライメントおよび全検出化合物の分散比に基づく Fisher Ratio（FR）値を算出し、検体間で差があると判断された化合物を抽出した。更に有意差の高い FR 値 5.0 以上の化合物を用いて、EXCEL 多変量解析 Ver. 8.0（（株）エスミ）により主成分分析を行った。

3 結果と考察

3.1 脂質および脂肪酸（EPA・DHA）含量

脂質含量および脂肪酸（EPA および DHA）含量を測定した結果について図 1 に示した。

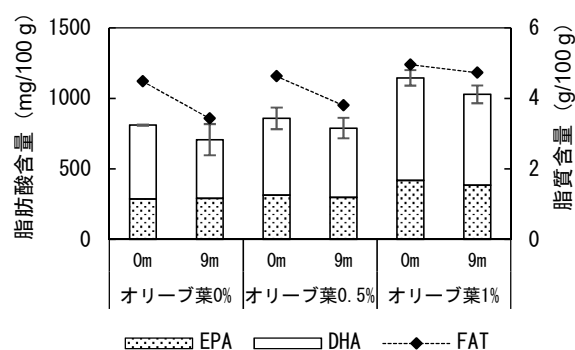


図 1 冷凍保存中の脂質および脂肪酸含量の変動

オリーブ葉 0%、0.5%、1% で処理した製造直後のマイワシの脂質含量はそれぞれ 100 g あたり 4.5 g、4.6 g、5.0 g であった。一般的に脂質含量が 2% 以上のカタクチイワシを脂イワシと呼んでいる⁹⁾ ことから、今回試験に用いたマイワシは脂イワシよりも脂質が多く、モデル試験としては適していると考えられた。9 か月保存後のマイ

ワシの脂質含量はそれぞれ 100 g あたり 3.4 g, 3.8 g, 4.7 g であった。一般に脂質が酸化すると重量は増加するといわれているが、赤身の生鮮魚において冷凍保存中に飽和脂肪酸の遊離や酸化分解が亢進し脂質含量の低下が生じたという報告¹⁰⁾や、生鮮魚肉の脂質の加水分解は凍結解凍により進むという報告¹¹⁾がある一方で、熱処理によりこれら脂質の分解に関与する酵素を失活させることができるため脂質酸化が抑えられると報告¹²⁾されている。今回の実験に用いたサンプルは生鮮ではなく煮熟後の魚肉であったが、いずれの試験区も冷凍保存後の脂質含量が低くなっていた。

オリーブ葉 0%, 0.5%, 1% で処理したマイワシの脂肪酸 (EPA+DHA) 含量は製造直後と比べて保存後でそれぞれ 12.7%, 8.0%, 10.2% 減少していた。オリーブ葉処理をしなかった場合と比べてオリーブ葉処理した場合に冷凍保存後のマイワシの脂肪酸含量の減少が抑えられた傾向がみられたもののその差はわずかであった。また、EPA 含量の減少率が製造直後と比べて保存後でそれぞれ -1.7%, 4.7%, 7.8% であるのに対し、DHA 含量の減少率は 20.7%, 9.9%, 11.6% と DHA 含量の減少率の方が大きかった。これは、EPA も DHA も多価不飽和脂肪酸の一種であるが、DHA の方が二重結合数が多い脂肪酸であるため、より酸化されやすいためと考えられた。

今回の試験ではサンプル調製時にできるだけ個体差をなくすため、均一になるようサンプリングに注意していたが、マイワシの脂質含量はオリーブ葉の添加濃度に比例して高くなっていた。そのため、これがサンプリング誤差によるものなのか、それともオリーブ葉添加に煮熟時の脂質の流出を防ぐ効果があるのか今後検討が必要であると考へた。

3. 2 香気成分

各凍結乾燥粉末の HS 香気成分を ChromaTOF ソフトウェアにより自動ピーク同定を行った結果、263 のピークが同定された。同定された成分のうち香気特性を評価するため有意差の高い FR 値 5.0 以上の 237 成分を用いて主成分分析を行った。得られたスコアプロット (図 2) より、第 1 主成分 (72.5%) および第 2 主成分 (10.5%) で分散の約 83% を説明できた。第 1 主成分の正側に製造直後、負側に冷凍保存後が分類されたことから、第 1 主成分で保存期間による違いが説明できることが示唆された。また、得られたローディングプロット (図 3) において特徴的な香りを持つ成分を記載した。中でも赤字で記載した成分は、魚の酸化臭として知られているアルデヒド類やケトン類であり、第 1 主成分の負側に多くプロットされたことから、冷凍保存期間が長くなると魚中の油の酸化が進み、酸化臭が多くなることが示唆された。一方で、マイワシを煮熟する際にオリーブ葉を添加した濃度が 0%, 0.5%, 1% の順でスコアプロットの第 1 主成分の負側から正側にプロットされたことから、オリーブ葉の添加濃度が高いほど製造直後の香気成分に近いと考えられた。したがって、煮熟時にオリーブ葉を添加することで冷凍保存中の魚の酸化の程度を遅らせることができる可能性が考えられた。

4 結言

本研究では、煮熟時にオリーブ葉を添加したマイワ

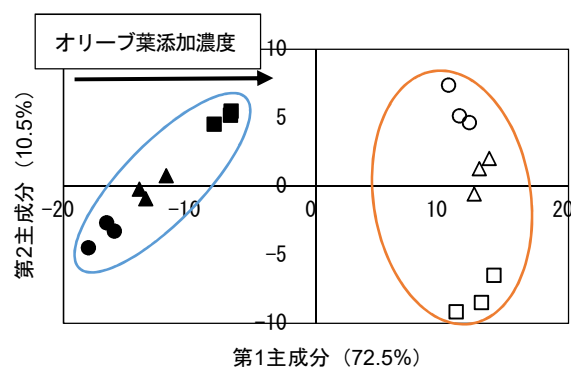


図 2 主成分分析のスコアプロット

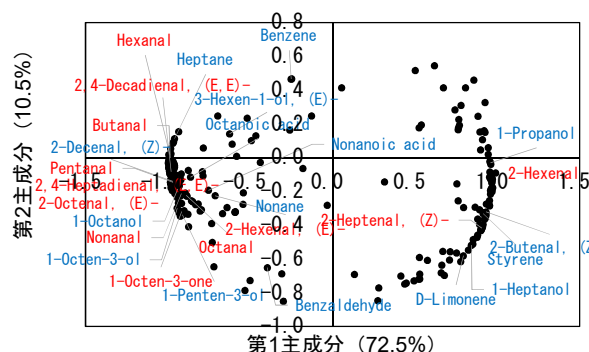


図 3 主成分分析のローディングプロット

シを冷凍保存した際に、オリーブ葉処理が魚肉中の脂肪酸含量および香気成分に及ぼす影響を検討した。オリーブ葉処理により冷凍保存中の脂肪酸含量の減少低減効果は低かったものの、香気成分においては酸化の程度を遅らせることができる可能性が示唆された。このため、オリーブ葉処理により従来品と異なる特徴をもたせた新しい「オリーブ釜揚げいりこ」の開発の可能性が期待できると考えられた。

謝辞

本研究を行うにあたり、サンプルを提供いただいた香川県水産試験場吉田誠主席研究員およびサンプル調製にご協力いただいた香川県産業技術センター食品研究所松原保仁主席研究員に深謝いたします。

参考文献

- 1) <https://ibukijima.com/kamaage> (検索日: 2023. 3. 16).
- 2) 機能性表示食品の届出情報検索 <https://www.fld.caa.go.jp/caaks/cssc02/?recordSeq=42208230490200> (検索日: 2023. 3. 16).
- 3) 松原保仁, 柴崎博行: 特許第 6439116 号 (煮干魚の製造方法).
- 4) 松原保仁, 柴崎博行: 乾燥オリーブ葉を活用した煮干しの高品質化 (第 1 報), 香川県産業技術センター研究報告, 14, 102-105 (2013).
- 5) 松原保仁, 柴崎博行: 乾燥オリーブ葉を活用した煮干しの高品質化 (第 2 報), 香川県産業技術センター研究報告, 15, 92-94 (2014).

- 6) 松原保仁, 柴崎博行: 乾燥オリーブ葉を活用した煮干しの高品質化(第3報), 香川県産業技術センター研究報告, **16**, 71-73(2015).
- 7) 松岡博美, 久保和子, 栩野秀平, 松原梓: 機能性表示食品に対応した製品化支援, 香川県産業技術センター研究報告, **21**, 60-61 (2020).
- 8) 松原保仁, 藤本伸一, 稲津忠雄, 大西茂彦, 柴崎博行, 藤川護: 乾燥オリーブ葉を活用した煮干しの高品質化(第7報), 香川県産業技術センター研究報告, **20**, 71-74 (2019).
- 9) 山本昌幸ら: カタクチイワシ煮干しにおける「脂イワシ」の評価基準の検討, 水産技術, **5**, 179-182 (2013).
- 10) 佐二木順子, 高橋勝弘: 異なる低温度下で保存された魚の遊離多価不飽和脂肪酸量の差異, 千葉県衛生研究所研究報告, **18**, 6-9(1994).
- 11) 小泉千秋, 張俊明, 大島敏明, 和田俊: マイワシおよびマアジの冷蔵中における鮮度低下ならびに脂質劣化に及ぼす凍結・解凍処理の影響, 日本水産学会誌, **54**, 2203-2210(1988).
- 12) 遠藤泰志, 藤本健四郎, 趙舜榮, 金田尚志: 脱脂凍結乾燥魚肉を用いた食品モデル系におけるエイコサペンタエン酸の酸化, 日本水産学会誌, **55**, 545-552(1989).

冷蔵保存中における馬鈴薯の呈味成分の変動調査

松岡 博美, 西村 冨加, 浅井 貴子, 松原 梓, 久保 和子

年間を通して供給される馬鈴薯 4 品種の冷蔵保存中の成分変化を比較するために、呈味成分である糖およびアミノ酸の変動調査を行った。その結果、品種により糖の増加程度が異なることや、保存中のアミノ酸の組成変化等が明らかとなった。また、馬鈴薯に含まれる GABA は蒸芋に加工しても安定して含まれており、馬鈴薯を主原料とする加工食品を機能性表示食品として開発できる可能性が示唆された。

1 緒言

コロッケの原料である馬鈴薯は、収穫後、低温温保存しながら年間を通して供給される。馬鈴薯は低温保存中にデンプンの一部が分解し、糖が増加することが知られており^{1, 2)}、年間を通して供給するには品質を安定させる必要がある。そのため、品種や保存期間ごとの特性を把握することは重要である。

筆者らは既報³⁾で保存期間の異なる馬鈴薯の特性調査を行い、品種による呈味成分の増減特性や香气成分の変動の傾向を明らかにした。しかしながら、異なる収穫年度の馬鈴薯を用いた試験であったため、保存期間以外の影響を受けた可能性が考えられた。

そこで本試験では、同一年度に収穫した馬鈴薯の冷蔵保存中の呈味成分の特性調査を行うことを目的とし、収穫直後、6 か月保存後、1 年保存後の各種成分の経時変化を調査した結果について報告する。

2 実験方法

2. 1 分析試料

2021 年 9 月に収穫した収穫直後の馬鈴薯と 6 か月間および 1 年間 5°C で冷蔵保存した馬鈴薯を生芋と蒸芋の状態ですべて県内食品企業より入手した。蒸芋の調理は生芋を所定の期間保存した後にに行った。品種は北あかり、男爵、豊白、ワセシロの 4 種類を用い、生芋および蒸芋は皮を除いて分析に供した。

2. 2 水分分析

試料 2 g をアルミ缶に精秤し、乾燥助剤添加法により 100°C で 5 時間乾燥した。

2. 3 糖分析

試料 2.5 g に 50% エタノール水溶液 13 ml を加え、30 分間超音波抽出を行った。遠心分離 (7,000 rpm, 10 分) を行い、上清を 25 ml メスフラスコへ移した。残渣に 50% エタノール水溶液 10 ml を加え、同様の操作を行い、上清を先程の 25 ml メスフラスコへ移し、50% エタノール水溶液で 25 ml に定容した。得られた抽出液を 0.45 μm の PTFE メンブランフィルターでろ過後、

表 1 HPLC 分析条件

カラム : TSK gel Amide-80
注入量 : 20 μl
カラム温度 : 80°C
検出器 : RI
溶離液 : アセトニトリル : 水 = 75 : 25
流速 : 1.0 ml/min

表 1 の条件により HPLC (Prominence, (株) 島津製作所製) で分析した。

2. 4 遊離アミノ酸およびγ-アミノ酪酸 (GABA) 分析

試料 10 g に 75% エタノール水溶液 30 ml を加え、80°C の湯浴中で 20 分間抽出した。さらに残渣に 75% エタノール水溶液 20 ml を加え、80°C で 20 分間抽出し、上清を 100 ml メスフラスコへ移した。上記の操作をもう一度行った後、75% エタノール水溶液で 100 ml に定容した。この抽出液 5 ml を試験管濃縮機用試験管にとり、溶媒を留去した後、0.02 N 塩酸水溶液 5 ml で溶解した。得られた抽出液を 0.45 μm の PTFE メンブランフィルターでろ過後、10 μl をアミノ酸分析システム (Prominence, (株) 島津製作所製) に供し、OPA-ポストカラム法⁴⁾ で分析した。

3 結果と考察

3. 1 水分含量

生芋および蒸芋の水分含量を図 1 および図 2 に示した。ワセシロは他の 3 品種に比べてやや水分含量が低く、蒸芋に加工しても同様の傾向がみられた。

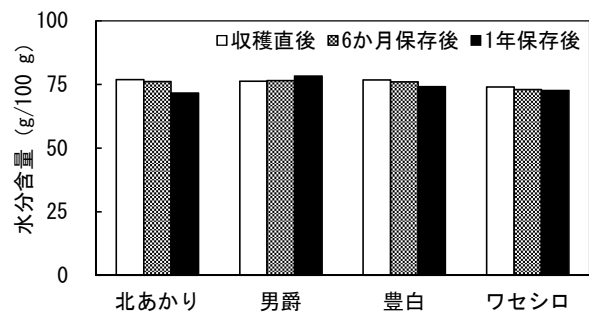


図 1 生芋の水分含量

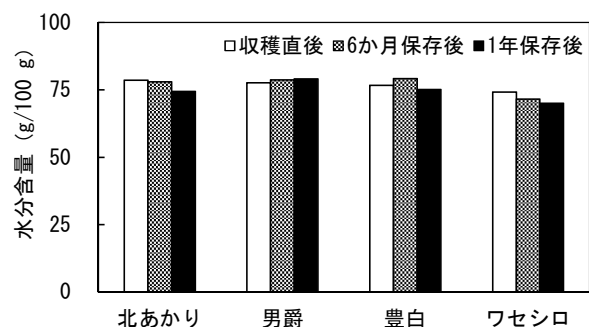


図 2 蒸芋の水分含量

3. 2 糖含量

馬鈴薯に含まれる糖はぶどう糖、果糖、しょ糖の3種類であり、これらの糖は呈味成分の一つである。生芋および蒸芋の糖含量を図3および図4に示した。生芋ではワセシロ以外の3品種は冷蔵保存中に糖含量が増加しており、特に男爵および豊白でぶどう糖および果糖（還元糖）の増加が大きかった。蒸芋では収穫直後はしょ糖の割合が最も高かったが、保存後は還元糖の割合が高くなっていた。

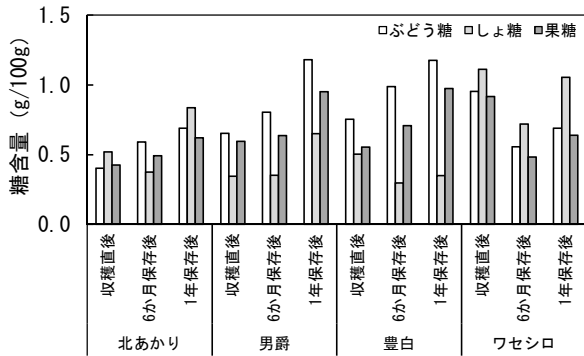


図3 生芋の糖含量

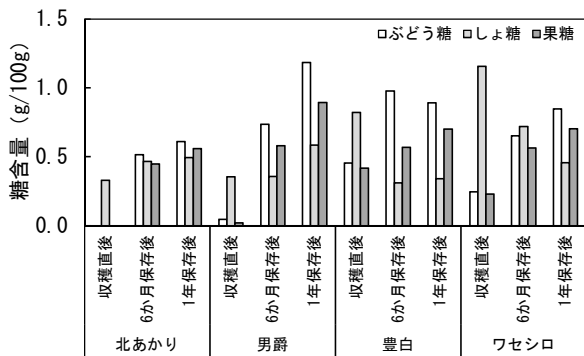


図4 蒸芋の糖含量

低温貯蔵した馬鈴薯は甘くなるという現象は、植物生理学的にもよく知られた現象であり「低温糖化」と呼ばれている。そのメカニズムの一つとして、低温保存中に塊茎に蓄えられたデンプンの一部がぶどう糖に分解され、その一部が果糖に変換され、その後ぶどう糖と果糖が結合してしょ糖となり、しょ糖は酵素により再びぶどう糖と果糖に分解され、結果として還元糖が増加していくことが明らかになっている¹⁾。一方で、加工用品種はメイラード反応による焦げ色が付きにくい品種育成を行ってきたため、生食用の品種は還元糖の増加が起りやすく、加工用の品種は還元糖があまり増加しないことが報告されている^{1, 2)}。したがって、今回の試験で加工用品種の豊白の還元糖の増加が大きかったのは、収穫直後のぶどう糖含量が他の品種と比べて高いことや、保存中にしょ糖含量が減少していることが影響している可能性が考えられた。

3. 3 遊離アミノ酸含量およびγ-アミノ酪酸(GABA)含量

糖だけでなくアミノ酸も馬鈴薯の呈味成分の一つであり、甘味系アミノ酸(スレオニン, セリン, プロリン, グ

リシン, アラニン, リジン), 旨味系アミノ酸(アスパラギン酸, グルタミン酸), 苦味系アミノ酸(バリン, メチオニン, イソロイシン, ロイシン, フェニルアラニン, アルギニン), その他(システイン, チロシン, ヒスチジン)の4グループに分類できる。そこで、アミノ酸の一種であり機能性成分でもあるγ-アミノ酪酸(GABA)を加えた5グループに分類し、生芋および蒸芋の遊離アミノ酸含量を図5および図6に示した。生芋では全ての品種において冷蔵保存後の遊離アミノ酸含量が増加していた。また、収穫直後は旨味系アミノ酸の割合が高かったが、保存後には甘味系アミノ酸の割合が高くなっていた。蒸芋に加工しても遊離アミノ酸含量はあまり変化しなかったが、保存後は旨味系および甘味系アミノ酸の割合が高くなっていた。これまでに冷蔵保存中の馬鈴薯の特性を調査した報告は糖に関するものが多く、遊離アミノ酸について調査した報告はほとんどなかった。本試験により、冷蔵保存中において糖だけでなくアミノ酸にも増加特性があり、加工した際にも糖と比べて変動が少ないことが明らかとなった。

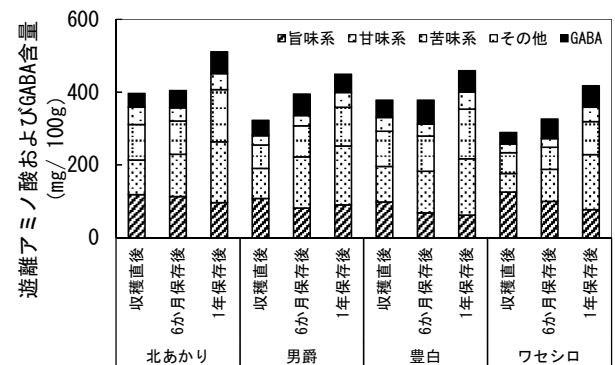


図5 生芋の遊離アミノ酸およびGABA含量

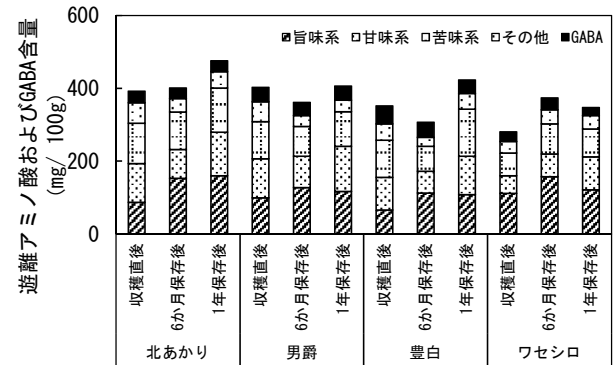


図6 蒸芋の遊離アミノ酸およびGABA含量

機能性成分であるGABA含量も遊離アミノ酸含量と同様に冷蔵保存により増加する傾向がみられ、蒸芋に加工しても安定していた。GABA含量については品種間差が認められ、塊茎の大きさに関わらずほぼ一定の割合でGABAが含まれていることが示唆されている⁵⁾が、保存や加工段階における成分の変動については十分に明らかにされていない。本試験において、蒸芋のGABA含量は1年を通して100gあたり北あかりが30~32mg, 男爵が36~40mg, 豊白が37~49mg, ワセシロが23~32mgと機能性表示食品になり得る量(12.3mg/100g)が安定して含まれていることが明らかとなった。現在、機能性表示食品においてGABAを機能性関与成分とする商品が最も多く届出・

受理されている⁶⁾。その中で馬鈴薯を主原料とし、GABA を機能性関与成分とする加工食品としてポテトサラダ (75 g/食) が開発されている。コロケやハッシュドポテトなど馬鈴薯が主原料である加工食品は他にも様々あるため、これらの製品も機能性表示食品として開発できる可能性が示唆された。

4 結言

冷蔵保存中の 4 品種の馬鈴薯の呈味成分を分析した結果、ワセシロ以外の 3 品種で糖含量の増加が、全品種で遊離アミノ酸含量の増加がみられた。また、糖では収穫直後はしょ糖の割合が高いのに対し、保存後は還元糖の割合が高くなる傾向がみられた。遊離アミノ酸では収穫直後は甘味系アミノ酸の割合が高いのに対し、保存後は旨味系アミノ酸の割合が高くなっていった。機能性成分である GABA 含量は保存中も変動は少なく、機能性表示食品になり得る量が安定して含まれていることが明らかとなった。

謝辞

本試験を行うにあたり、馬鈴薯サンプルを提供していただいた株式会社味のちぬや様に深謝いたします。

参考文献

- 1) 遠藤千絵：ジャガイモは生（なま）ものであり貯蔵中も変化する, いも類振興情報, **99**, 24-28 (2009).
- 2) 遠藤千絵, 石黒浩二, 瀧川重信, 野田高弘, 波佐康弘：生食用ジャガイモ品種の低温貯蔵による糖含量の増加特性, 日本食品科学工学会誌, **62**, 50-55 (2015).
- 3) 松岡博美, 西村冨加, 浅井貴子, 松原梓, 久保和子：保存期間の異なる馬鈴薯の特性調査, 香川県産業技術センター研究報告, **22**, 66-68 (2021).
- 4) (株) 日立ハイテクノロジーズ：OPA-ポストカラム法を用いたアミノ酸の分析, TECHNICAL DATA, LC NO. 181.
- 5) 中村和哉, 奈良一寛, 野口智紀, 大城哲也, 古賀秀徳：ジャガイモおよびその加工品のγ-アミノ酪酸 (GABA) 含量, 日本食品科学工学会誌, **53**, 514-517 (2015).
- 6) 消費者庁：機能性表示食品の検索, <https://www.fld.caa.go.jp/caaks/cssc01/> (検索日：2023. 3. 16).

冷凍カタクチイワシの加工条件の検討（第3報）

田村 章，松原 保仁

冷凍カタクチイワシの適正な加工条件を得るため，ペースト試料中のエイコサペンタエン酸（EPA）およびドコサヘキサエン酸（DHA）含有量を指標として，気体接触，液体接触，マイクロ波処理による解凍条件の比較を行った．また，乾燥粉末試料の保存温度の違いによる EPA および DHA 含有量変化を調査した．その結果，気体接触および液体接触の解凍では，EPA および DHA 含有量の減少は認められなかった．一方，マイクロ波処理 500W以上の解凍では，ドリップが流出することにより EPA および DHA 含有量が大幅に減少することが明らかとなった．また，凍結乾燥した粉末試料の保存試験では，保存温度が 4℃および 25℃では，EPA および DHA の含有量が 90%以上減少し，-30℃保存では 2 か月保存で約 1/5 に減少していた．

1 緒言

本県は「伊吹いりこ」に代表される全国有数のイワシの産地であるが，近年煮干しの製造に不向きな脂肪分が過多のカタクチイワシが多く漁獲される問題が発生している．これらは，生食には適しているものの鮮度低下が速く鮮魚の流通が困難であることから，冷凍による販売が期待されている．

そこで，本研究では，特に EPA および DHA を指標として冷凍品の品質を評価し，その結果を踏まえた適切な冷凍・解凍・その他の加工条件を確立提案することを目的とした．今年度は，冷凍カタクチイワシの EPA および DHA 含有量を指標として，解凍条件の比較を行った．また，EPA および DHA 含有量が冷凍保存中に減少^{1~2)}したことから，保存温度の違いによる含有量の変化を調査した．

2 実験方法

2. 1 供試試料

冷凍釜揚げイリコ中羽（㈱キョーワ製造）

2. 2 試料の前処理

2. 2. 1 試料の調製

試料を半解凍後フードプロセッサーでペースト状にし，約 10g ずつガスバリアチャック袋（T310W160，アズワン㈱製）に小分けして-20℃で冷凍した．

2. 2. 2 試料の解凍試験

気体接触による解凍は，-20℃で冷凍保存していた試料を，一旦，皿の上に全量取り出し，冷蔵庫内 4℃ 24 時間，恒温槽内 25℃ 2 時間，50℃ 1 時間，80℃ 20 分間および 100℃ 10 分間の 5 条件で解凍した．液体接触による解凍は，冷凍保存試料をガスバリアチャック袋に入れたまま氷水内 0℃ 2 時間，ウォーターバス内 25℃ 20 分間，50℃ 20 分間，50℃ 10 分間，80℃ 3 分間および 100℃ 2 分間の 5 条件で解凍した．マイクロ波（電子レンジ：SHARP オープンレンジ RE-SS8B）解凍は，ペースト冷凍試料を一旦皿の上に取り出し，200W 6 分間，500W 1 分間，600W 40 秒間および 1000W 20 秒間の 4 条件で解凍した．

2. 2. 3 試料の保存試験

冷凍試料を凍結乾燥後，粉末にした試料をガスバリアチャック袋に入れ，冷凍庫内-30℃，-20℃，冷蔵庫内 4℃，恒温槽内 25℃で 1 ヶ月および 2 ヶ月保存した試料を分析試料とした．

2. 3 ガスクロマトグラフによる EPA および DHA の分析方法

各種条件で解凍した試料は，-20℃で再び冷凍した後，凍結乾燥を行い粉末とし分析試料にした．ブランクは，ペーストにした冷凍試料を凍結乾燥し分析試料とした．それぞれの粉末試料約 200 mg を蓋付き試験管に取り，脂肪酸メチル化キット（ナカライテスク㈱）付属の抽出試薬 1.5 ml および内部標準として 1 mg/ml ヘプタデカン酸を含むヘキサン溶液 0.5 ml を加えてボルテックスミキサーで攪拌後，上澄み液を 1ml 回収し，窒素ガスを吹きつけてヘキサンを蒸発させた．メチル化は，脂肪酸メチル化キットを用いて行った．キット付属のメチル化試薬を加えて 37℃で 1 時間反応させ，さらにメチル化試薬を加え 37℃で 20 分間反応させ

表 1 GC分析条件

カラム	Agilent J&W DB-23, 30 m (長さ) × 0.25 mm (内径), 0.25 μm (膜厚)
キャリアガス流量	ヘリウム, 14psi, 定圧モード
注入口	250℃, スプリット比50:1
オープン	50℃ (1min保持), 25℃/minで170℃まで昇温, 4℃/minで230℃まで昇温 (5min保持)
FID	280℃, 水素:40 ml/min 空気:400 ml/min メイクアップガス:25 ml/min
注入量	1 μl

た。抽出試薬 1.0 ml を加えてボルテックスミキサーで混合し、上層を回収した。そこに蒸留水 1.0 ml を加えボルテックスミキサーで攪拌洗浄した後、上層をメチル化脂肪酸精製キット（ナカライテスク株）により精製し、表 1 の条件でガスクロマトグラフ（GC-2010Plus, 株島津製作所）により分析した。また、ヘプタデカン酸無添加の試験も同時に行った。水分含有量は、凍結乾燥前後の重量差から求めた。

3 結果と考察

3. 1 各種解凍条件での EPA および DHA 含有量変化

3. 1. 1 気体接触による解凍結果

気体接触による解凍後の EPA および DHA 含有量を図 1 に示した。含有量は、試料採取量および水分含有量で補正し、水分を含んだペースト試料 100g 当たりの mg で示した。解凍した状態は、指にかかる試料の柔らかさおよび水分含有量により評価し、各温度の解凍時間は、試料の柔らかさおよび水分含有量に差異がない時間で行った。

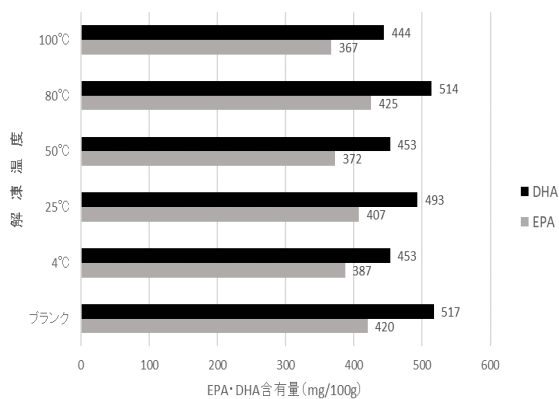


図 1 気体接触による解凍後の EPA および DHA 含有量

各温度での解凍は、指にかかる試料の柔らかさに差異がなく、ブランクの水分含有量が 74.2% に対して、各温度の水分含有量は 73.8~74.3% となっていたことから、各解凍温度での試料状態は、試料調製時のペースト状であると評価できた。EPA および DHA 含有量は、ブランクを 100 とすると、EPA が 87.4~101.2, DHA が 85.9~99.4 であり、100°C での解凍において、EPA および DHA 含有量が最も少ない結果となったが、4°C から 100°C までの各温度による解凍では、試料中の EPA および DHA 含有量の顕著な減少は認められなかった。

3. 1. 2 液体接触による解凍結果

液体接触による解凍後の EPA および DHA 含有量を図 2 に示した。含有量は、試料採取量および水分含有量で補正し、水分を含んだペースト試料 100g 当たりの mg で示した。解凍した状態は、気体接触と同様に、指にかかる試料の柔らかさおよび水分含有量により評価し、各温度の解凍時間は、試料

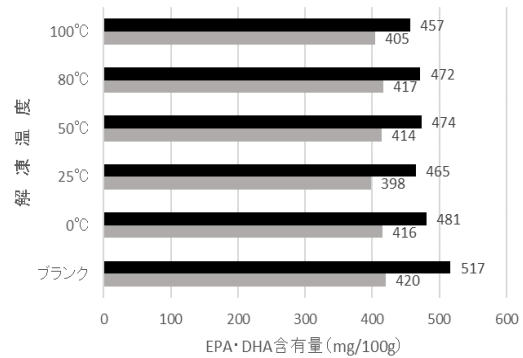


図 2 液体接触による解凍後の EPA および DHA 含有量

の柔らかさおよび水分含有量に差異がない時間で行った。

各温度での解凍は、指にかかる試料の柔らかさに差異がなく、水分含有量が 73.2~74.0% となっていたことから、各解凍温度での試料状態は、試料調製時のペースト状であると評価できた。EPA および DHA 含有量は、ブランクを 100 とすると、EPA が 94.8~99.3, DHA が 88.4~93.0 であった。液体接触による解凍において、0°C から 100°C までの解凍では、気体接触と同様に EPA および DHA 含有量の顕著な減少は認められず、熱による分解の影響がないものと考えられた。

3. 1. 3 マイクロ波処理による解凍結果

マイクロ波処理による解凍後の EPA および DHA 含有量を図 3 に示した。含有量は、試料採取量および水分含有量で補正し、水分を含んだペースト試料 100g 当たりの mg で示した。解凍した状態は、指にかかる試料の柔らかさおよび水分含有量により評価した。200W では、解凍時間を 3 分間にしていったところ、試料の水分が蒸発して硬くなったことから、解凍条件を厳しくするために、さらに解凍時間を 3 分間延長し、分析試料とした。500W 以上の解凍は、試料の柔らかさおよび水分含有量に差異がない時間で行った。

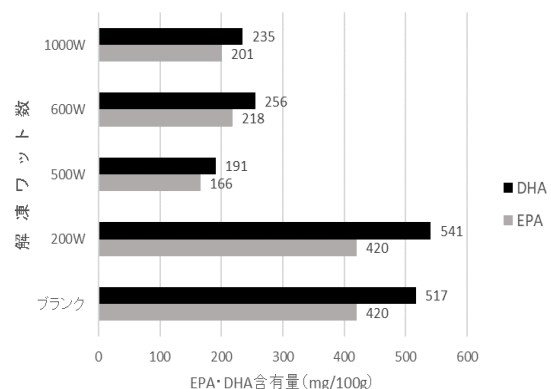


図 3 マイクロ波処理による解凍後の EPA および DHA 含有量

200Wでの試料の解凍に6分を要したため、水分含有量が3.1%となり、約70%の水分が蒸発したが、EPAおよびDHA含有量は、ブランクと同程度となり、水分量の減少による脂肪酸の分解は認められなかった。500W以上の解凍では、指にかかる試料の柔らかさに差異がなく、水分含有量が62.5~71.2%となり、水分が約3~12%蒸発し、ドリップの流出が認められ、試料中のEPAおよびDHA含有量が大幅に減少した。両成分の減少は、マイクロ波による脂肪酸の分解でなく、試料中からEPAおよびDHAを含む脂肪酸類が液状化して分離したためと推察した。マイクロ波処理による解凍では、ドリップが流出しない低W数での解凍が望ましいと考えられた。

3. 2 乾燥粉末の各保存温度での EPA および DHA 含有量変化

図4に保存温度の違いによるEPAおよびDHA含有量を乾燥粉末試料採取量および水分含有量で補正し、水分を含んだ100g当たりのmgで示した。

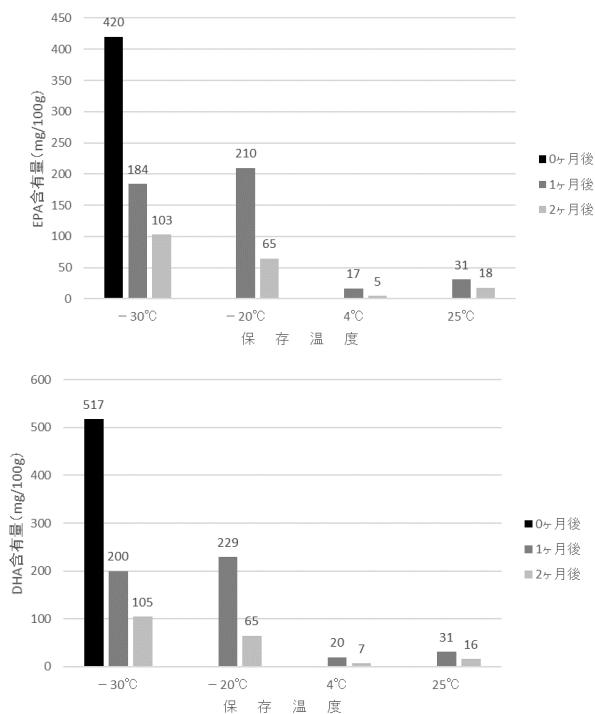


図4 保存温度の違いによる EPA および DHA 含有量

凍結乾燥した粉末試料の EPA および DHA 含有量は、-30°C、1ヶ月後の保存において、ブランクとの比較で EPA が 43.8%、DHA が 38.7%となり、-30°C、2か月の保存では、EPA が 24.5%、DHA が 20.3%となった。4°C、1ヶ月の保存においては、EPA が 4.1%、DHA が 3.9%となり、4°C、2か月の保存では、EPA が 1.2%、DHA が 1.6%となった。更に、25°C、1ヶ月の保存においては、EPA が 7.3%、DHA が 6.5%となり、25°C、2か月の保存では、EPA が 4.3%、DHA が 3.1%となった。凍結乾燥した粉末試料中の EPA および DHA 含有量は、-30°Cおよび-20°Cの冷凍保存であっても1ヶ月後には50%以下に減少し、4°Cおよび25°Cにおいては10%以下に減少し、約74%の水分を含むペースト状の試料に比べて、分解を受けやすいと確認された。

4 結言

約74%水分を含むペースト状の試料中の EPA および DHA 含有量は、気体接触による4~100°Cでの解凍、液体接触による0~100°Cでの解凍において、ほとんど分解されることなく保持されることが明らかとなった。一方で、マイクロ波処理による解凍においては、500~1000Wの解凍でドリップが流出し、試料から脂肪酸類が流出することでEPAおよびDHA含有量が約50%以下に減少したことから、より低いW数での解凍が望ましいと考えられた。凍結乾燥した粉末試料中の EPA および DHA 含有量は、-30°Cおよび-20°Cの冷凍温度帯の保存であっても酸素による酸化分解の影響が大きく、残存率が50%以下に減少した。そのため、凍結乾燥処理した試料の保存は、EPA および DHA の酸化分解を防止するため、酸素の非存在下で保存することが必要と考えられた。

参考文献

- 1) 田村章, 松岡博美: 冷凍カタクチイワシの加工条件の検討(第1報), 香川県産業技術センター研究報告, 21, 49-51 (2020).
- 2) 田村章, 松岡博美: 冷凍カタクチイワシの加工条件の検討(第2報), 香川県産業技術センター研究報告, 22, 69-71 (2021).

配布酵母の品質について

— 醤油培養酵母の生菌数 —

岡崎 賢志, 吉岡 直美, 大谷 尚美, 藤井 浩子, 立住 千賀香

発酵食品研究所では、月に一度醤油酵母の大量培養を行い醤油製造企業に有料で配布している（配布酵母）。平成24年度にメインタンクの培養タンク温度自動コントロール装置を導入し、それまでできなかった培養温度の調節が可能となり、それ以後の配布酵母の生菌数はそれ以前に比べ高く、品質が高いものを製造することが可能となった。ただし、夏季の生菌数が低い傾向を示したので、今後検討する必要が認められた。

1 緒言

発酵食品研究所では、月に一度醤油酵母を大量培養し、醤油製造企業に、有料で配布している。その品質で最も重要であるのが生菌数であり、その都度測定し、確認を行っている。

平成24年度に、それまで以上に安定した品質の酵母を培養するために、培養タンク温度自動コントロール装置（株式会社クニチカ製、特注品）を導入し、メインタンクの温度調節（温調）が可能となった。

今回、醤油酵母の大量培養について、温調ができなかった平成18年度から平成23年度までと、温調ができるようになった平成25年度から令和3年度までの期間の各月の生菌数についてまとめたので報告する。

2 醤油酵母の培養方法について

2-1 菌株

発酵食品研究所保存菌株 *Zygosaccharomyces rouxii* ZR510 株を用いた。

2-2 培地の組成

表1に培地の組成を示す。*Zygosaccharomyces rouxii* は、耐塩性を有する酵母菌であることから、培地の塩分濃度を15% (w/v) とした。また、リン酸水素二カリウム（米山化学工業株式会社製）及びシリコーン消泡剤（信越化学工業株式会社製）は食品添加物を用いた。

表1 培地の組成

成分	配合比
食塩	15.0 w/v %
生揚げ醤油	5.7 v/v%
ブドウ糖	2.0 w/v%
リン酸水素二カリウム	0.1 w/v%
消泡剤	0.1 v/v%

2-3 培養方法

表1の培養液10mlをΦ20×250mm試験管に入れ、保存菌を白金耳植菌し、30℃で1週間静置培養した。これを容量400mlの坂口フラスコに入れた培地200ml4本に移し、30℃で2日間振とう培養した。これをさらに容量2Lの坂口フラスコに1Lを入れた培地4本に移

し、30℃で2日間振とう培養した。これを全量150Lのシードタンクで48時間25℃で通気培養し、この全量を容量1500Lのメインタンクに移し、24時間27℃で通気培養した。培養液は18Lのポリ容器で出荷した。

2-4 酵母生菌数の測定

生揚げ培地（表2）を用いた塗抹平板法によって測定した。

なお、配布酵母の品質規格は生菌数として 1×10^7 cfu/ml以上である。

表2 酵母生菌数測定用培地

成分	配合比
NaCl	0.13 w/v%
生揚げ醤油	10 v/v%
PDA	3.9 w/v%
寒天	1.0 w/v %
クロラムフェニコール	0.01 w/v%
pH 5.5	

3 結果及び考察

図1に平成18年度～平成23年度（温調培養無し）と平成25年度～令和3年度（温調培養）の各月の酵母生菌数の平均値を示す。

温調以前の生菌数はすべての月で温調開始後の生菌数を下回っており、通年では11月が最も高かった。温度が上がる8月でも生菌数が低く、培養温度が恐らく30℃を超えていたと思われ、温度が上がり過ぎるのも酵母の培養において良くないことが認められた。

温調以後の酵母の生菌数はすべての月で10の7乗の後半以上であり、生菌数の高い品質の酵母を培養することができた。しかしながら、特に気温が上がる夏季の生菌数が低い傾向が認められた。培養温度は一定に設定しているが、今後検討を要する。

4 結言

発酵食品研究所の配布酵母の生産においては、平成24年度にメインタンクの培養タンク温度自動コントロール装置を導入し、それまでできなかった培養温度の調節が可能となり、それ以後の配布酵母の生菌数は

それ以前に比べ高く、品質が高いものを製造することが可能となった。ただし夏季の生菌数が低い傾向を示

したので、今後検討する必要があると認められた。

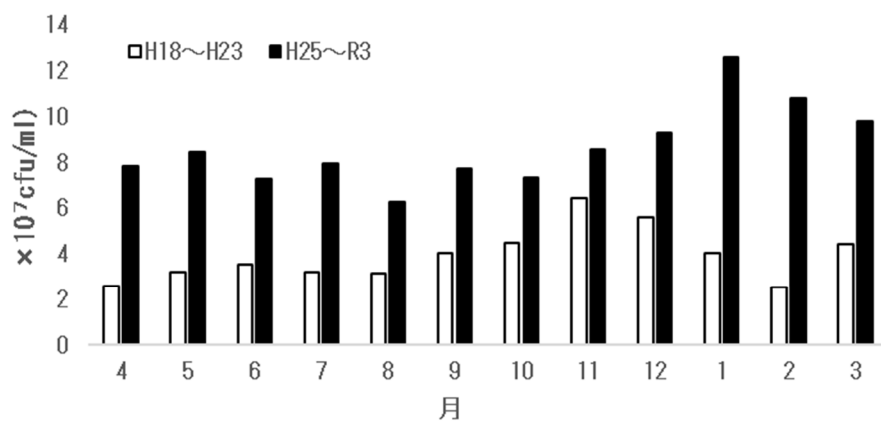


図1 H18 ~H23年度及びH25~R3年度までの各月の酵母の生菌数の平均値

レトルト加熱処理済み麺製品の製造技術検討

石井 宏志, 大谷 尚美, 立住 千賀香

麺と調味液を同封しレトルト加熱を実施した場合でも、一般的な麺同様に喫食することが可能になる加工食品の製法について検討を行った。麺と同封している調味液にイヌリンを添加することで、一般的な麺を使用しながらも、レトルト加熱後に麺の食感を維持もしくは強化できることが示唆された。

1 緒言

日本は自然災害の多い国である¹⁾。大規模災害が発生し、世間の注目が集まる度に、防災に対する備えの重要性が再認識されている。中でも「非常時こそいつもと変わらない、温かく、栄養バランスのとれた食事があれば、心と体が満たされる」²⁾という考えは非常に重要になってきており、ますます被災時における食の重要性は増している。そのような背景の下、近年防災食への注目度が高まっている。

一方で小豆島は手延そうめんの産地であり、乾麺は長期保存が可能で調理も比較的簡単である。しかし被災時に喫食する場合、一度別茹でする必要があり手間がかかる上に貴重な水を浪費してしまうことが懸念される。このことから、乾麺は保存食としては適しているものの、防災食としては適さないと想定される。

防災食としては、飲料水は浪費せず簡便調理で喫食可能な製品が強く要望され、その条件を満たす防災食として缶詰やレトルト食品が候補に挙げられる。

以上のことより、防災食としての麺製品は麺類のレトルト食品や缶詰が考えられるが、一般的に、麺類のレトルト加熱調理済みの加工食品においては、煮崩れを防止し適度なコシ(硬さ)を維持することは難しい。先行特許として、調味液にでん粉分解物を添加することで適度なコシを維持したレトルト加熱処理麺を提供する技術は公開されているが、そのメカニズムと代替製法については明らかとなっていない³⁾。

そこで本研究では、防災食として喫食可能な麺製品を提供することを目的とし、麺と調味液を同封しレトルト加熱処理をした上で、麺として違和感なく喫食可能な麺製品の製造に関する新たな技術について検討したので報告する。

2 実験方法

今回、レトルト加熱処理した麺製品としてカレーうどんをモデル系に採用し、既存特許ででん粉分解物を使用している部分については、類似原料としてイヌリンを採用し検討を進めることとした。

2.1 試料

麺は市販の乾麺(機械切り、石丸製麺(株)製)、カレー粉は市販のカレールウ(ジャワカレー辛口、ハウス食品(株)製)、めんつゆは市販のめんつゆ(2倍濃縮、ヤマキ(株)製)、コーンスターチは市販のコーンスターチ(株)マエダ製)、イヌリンはFuji FF(フジ日本精糖(株)製)を用いた。

2.2 試作

麺はボイル加熱処理工程、調味液は調味液調製工程にてそれぞれ調製し、同封した後に加熱殺菌処理工程を実施した。

2.2.1 ボイル加熱処理工程

乾麺を10倍以上の沸騰したお湯の中に投入し、ほぐしながらインストラクション記載の半分の時間(インストラクションに15分と記載のため7分30秒)ボイル加熱処理した。

2.2.2 調味液調製工程

水33.7質量%、イヌリン30.4質量%、めんつゆ27.0質量%、カレー粉8.1質量%、コーンスターチ0.8質量%を配合した調味液を調製した。調整方法は各原料を計量後、水、イヌリン、めんつゆ、コーンスターチを鍋に入れ加熱混合し、イヌリンを溶解、沸騰させる。その後火を止め、カレー粉を加え、約10分加熱する。

表1 調味液配合

原料名	配合割合
水	33.7 %
イヌリン	30.4 %
めんつゆ	27.0 %
カレー粉	8.1 %
コーンスターチ	0.8 %
計	100.0 %

2.2.3 加熱殺菌処理工程

調味液60gをレトルト容器(透明レトルト用スタンド袋BRS-1624S、明和産商(株)製)に充填し、ボイル加熱処理後の麺30gも同様に充填した。卓上真空包装機(株)古川製作所製)を用いてレトルト容器の開口部を密封し、シャワー式レトルト殺菌装置(小型レトルト高圧蒸気滅菌器RK-3030S型、アルプ(株)製)を用いて加熱殺菌処理しサンプルを作製した。加圧加熱殺菌処理条件は最大圧力0.18MPa、装置内の温度が125℃に到達した後9分間加熱とした。

2.3 破断強度の測定

パウチ包装された状態で沸騰水に10分間投入し、開封した直後に麺表面に残ったカレーを流水で洗い流し、レオメーター(RHEONER II RE2-3305B、(株)山電製)を用いて破断に関する応力を測定した。なお、本サンプル作製に使用した乾麺と同様の乾麺を、10倍以上の沸騰したお湯の中に投入し、ほぐしながら15分間ボイル加熱したものの(通常加熱処理麺)をコントロールとして準備した。

(a) 測定条件

レオメーター(使用プランジャー;No.49(くさび))を用いて、麺の破断荷重(N)及び破断応力(MPa)を測定した。測定は4本の麺を各2箇所ずつ測定、全8回行った。

3 結果と考察

レオメーターで測定した破断応力(Pa)の結果と測定開始からの経過時間(min)について表2に示した。

表2 破断応力測定結果

n	コントロール (通常処理うどん)		テスト品 (レトルト処理カレーうどん)	
	経過時間 [min]	破断応力 [kPa]	経過時間 [min]	破断応力 [kPa]
1	0	519.9	0	621.5
2	3	489.6	1	637.6
3	4	471.4	3	536.2
4	6	451.0	5	521.2
5	8	444.4	6	532.4
6	9	416.2	7	542.8
7	11	421.5	9	503.6
8	13	406.5	11	576.7

コントロール(通常処理うどん)とテスト品(レトルト処理カレーうどん)それぞれの破断応力の平均値を比較したものを図1に示した。コントロールと比較し、テスト品は破断応力が有意に高いことが確認された。これにより、イヌリンを添加することで、食感を維持するのみでなく強化可能である可能性が示唆された。添加量を調整することでコントロールと同等程度に揃えることも可能であると推測された。

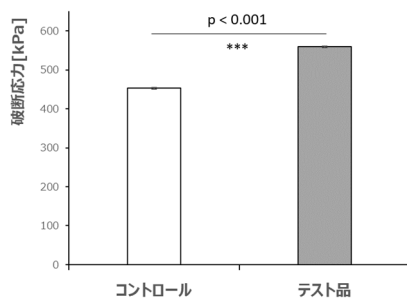


図1 破断応力比較

また、コントロール、テスト品ともにサンプル準備完了以降、経時で破断応力が低下する傾向が見られた(表2)。そこで破断応力と経過時間の関係を図2に示した。特にコントロールにおいては、時間経過に相関して破断応力が低下しており、相関係数は $R=-0.9728$ と非常に高い相関が確認された。一方でテスト品においては、破断応力の低下は一定の水準で留まっていることが推測された。これは、麺の食感を特徴付けるメカニズムが異なるためであると考えられる。一般的な茹で麺は、表面から中心部にかけて水分勾配(表面部で水分率が高く、中心部で水分率が低い)が生じており、この水分率の差に由来する、内と外の食感差によりコシを感じると思われる。一方でテスト品は、レトルト加熱を経ることで、水分は全体に均一に行き渡っていると考えられるが、それにも関わらず適度な弾力を有している状態であると推測される。そのため、コントロールでは水洗い後に表面に付着した水分が時間経過とともに麺に浸透しつつ、麺の表面から中心部にかけて水分が移行・均一化していくことで、破断応力が徐々に低下していると考えられる。一方テスト品では、表面に付着した水分が麺に浸透することで破断応力の低下は発生するものの、麺の中での水分移行・均一化が発生しないため、破断応力が一定の水準で留まっているものと推測された。

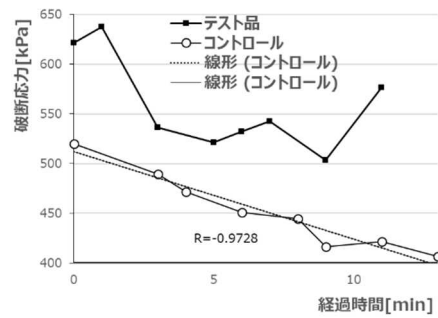


図2 破断応力の経時変化

コントロール、テスト品ともにサンプル準備完了後、最初の測定時の波形(ひずみ-荷重曲線)を抽出し、比較したものを図3に示した。破断応力はテスト品の方が大きいことは既に確認しているが、波形の特徴に大きな差異は見られなかった。上述した通り、2品の間で食感をデザインする機構は異なることが推測されるが、それにも関わらず波形に大きな差異が見られないことから、喫食時に人が感じる食感としても大きな差異がなく、テスト品は麺として違和感のない食感であることが推測された。

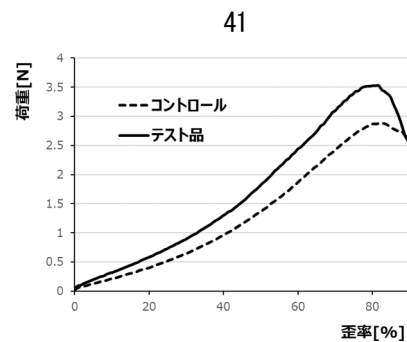


図3 測定波形比較

4 結言

麺と調味液を同封しレトルト加熱処理をする場合、調味液にイヌリンを添加することで、レトルト加熱後の煮崩れを防止し、適度なコシ(硬さ)を維持もしくは強化できることが示唆された。よって、通常の麺に近い食感を再現することも可能であると考えられた。

謝辞

研究・評価にご協力いただいた製麺技術研究会会員の皆様に感謝いたします。

参考文献

- 1) 内閣府 防災情報のページ：世界の災害に比較する日本の災害、
https://www.bousai.go.jp/kaigirep/hakusho/h18/bousai2006/html/zu/zu1_1_01.htm
(検索日：2023. 3. 20)。
- 2) 農林水産省：災害時に備えた食品ストックガイド、
<https://www.maff.go.jp/j/zyukyu/foodstock/guidebook.html> (検索日：2023. 3. 20)。
- 3) 株式会社信玄食品ほか：容器詰麺類入り加工食品の製造方法、特開 2022-145413 号、2022-10-04。

オリーブ果実貯蔵条件の検討(第四報)

—近赤外光処理に関する検討—

柴崎 博行, 藤川 護, 大谷 尚美, 立住 千賀香, 川原 清剛*

塩蔵用オリーブ果実の保存方法として、冷蔵を基本として近赤外光処理と包材の組合せについて検討した。果実の保存性に対する近赤外光処理の明確な影響は認められなかった。包材としてはバリア性のある素材として高密度ポリエチレン(HDPE)が有効であることが示唆された。

1 緒言

本県の特産品であるオリーブの果実は収穫後の日持ち性が低く、「新漬け」と呼ばれる果実塩蔵やオリーブオイルの製造においては、原料果実は収穫後速やかに加工処理を行う必要がある。一方、本県ではオリーブの栽培面積の拡大とともに果実生産量が増大しており、将来、収穫時期に果実の収穫が短期間に集中した場合には、一時的に加工工場の処理能力を超える量の果実が出荷されることが想定される。その対策として生産者や行政からは、原料果実の短～中期的な保存策が求められている。

我々はこれまでに、主に保存温度やガス雰囲気、包材などの条件について保存試験を実施してきた^{1)~3)}。今回、包材に関する再試験と合わせて、農産物の貯蔵に有効な手法として普及しつつある近赤外光照射処理^{4)~6)}の、オリーブ果実の保存に対する効果について検討を行ったので報告する。

2 実験方法

2.1 オリーブ果実

香川県農業試験場小豆オリーブ研究所において栽培されているミッション種のオリーブ樹から10月下旬に収穫した緑果を以下の保存試験に供した。

2.2 果実保存試験

オリーブ果実500gを測り取り不織布製あるいは高密度ポリエチレン(以下HDPE)製の袋に入れ、封をした。近赤外光処理として、近赤外光照射装置iRフレッシュ®(株式会社四国総合研究所)を用いて1秒間近赤外光を照射した果実を近赤外光(以下NIR)試験区とした。

果実は冷凍氷温高湿庫(品番:433HCS1,大和冷機工業(株)製)を用いて、設定温度4℃で冷蔵保存を行った。保存期間は、果実の状態変化(品質低下)を見極めるため、あえて過剰な保存期間として9週間を設定した。

2.3 果実の評価

果実の重量変化については、保存試験に供した果実試料全体の重量を果実の個数で除して平均重量を求め、保存試験開始時の平均重量との比率から変化率を求めた。果実の病傷害果率及び成熟による着色は、前報³⁾

を改変して目視で評価した。すなわち、各試験区の果実全てについて外観を観察し、病果(たんそ病状の病変あるいは褐色～黒色に変色した病変の有無)及び傷果(スポット状あるいは線・面状の傷)と、果実の成熟による色の変化(赤色～赤紫色への着色)の度合いを観察、計数してそれぞれ果実の総量に占める百分率で示した。

3 実験結果及び考察

3.1 オリーブ果実の評価

果実の重量の変化を図1に示した。不織布試験区は経時的に重量が減少し9週目には元の重量の90%にまで達したのに対して、HDPE試験区ではほとんど重量の変化はなく、9週目でも元の重量の約99%であった。NIR処理の影響については、HDPE試験区ではわずかにNIR処理ありのほうがNIR処理なしよりもわずかに重量の減少は小さかった。バリア性の低い不織布では呼吸や乾燥等による果実の水分減少が進むのに対して、バリア性の高いHDPEでは、果実の水分が保たれることが示唆された。

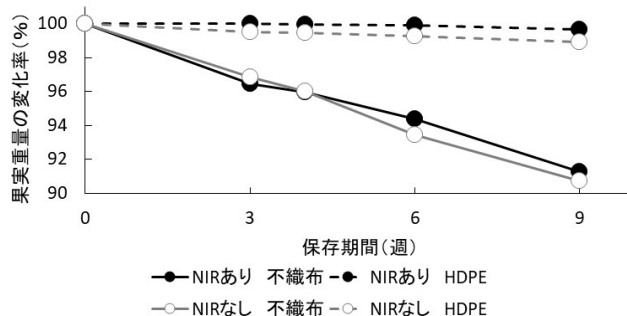


図1 オリーブ果実の重量変化

保存試験における病果及び傷果の推移を表1に示した。病果率はNIR処理の有無による明確な差は認められなかった。HDPEと比べて不織布のほうが病果率は低かった。傷果率についてはNIR処理区のほうがやや低かった。不織布とHDPEでは不織布のほうが低かった。病果については、通気・透水性が高い不織布に対して水蒸気のバリア性が高いHDPEでは蒸れた状態になり、たんそ病菌の増殖が進んだのではないかと考えられた。また傷果については、果実表面の傷ついた箇所が褐色～黒色になったことで判別したが、不織布に比べてHDPEでは蒸れた状態で果実表面の

*香川県農業試験場小豆オリーブ研究所

傷みが進みやすかったのではないかと推測された。

表 1 保存果実の病害果の推移

果実の状態	NIR処理	包材	保存期間(週)			
			3	4	6	9
病果率(%)	あり	不織布	0.0	2.3	4.1	7.9
		HDPE	0.0	0.4	4.6	10.6
	なし	不織布	1.1	1.3	3.5	8.6
		HDPE	0.9	0.9	3.0	10.3
傷果率(%)	あり	不織布	5.7	8.5	10.9	11.1
		HDPE	5.1	9.2	14.2	16.4
	なし	不織布	10.1	13.1	13.1	13.4
		HDPE	8.8	15.1	17.0	17.0

保存試験における果実の成熟による色の経時変化を表 2 に示した。不織布では果実の赤色への着色が 1/2 以下の果実が 6 週目まで増え、9 週目には減じて着色 1/2 以上の果実が漸増した。HDPE では、不織布と比較して着色の進行は緩やかであった。NIR 処理の影響については、不織布では保存期間 6 週目までは着色の進行が速く 6 週目から 9 週目までは緩やかになった。一方 HDPE では、NIR 処理区のほうが着色の進行が速く、総じて今回の試験では NIR 処理の影響は不明確であった。ガスバリア性のない不織布に対してガスバリア性の高い HDPE では保存中に果実の呼吸による酸素の消費と二酸化炭素の生成が起こり、果実の呼吸が阻害される状態になり、追熟が抑制されたのではないかと推測された。

表 2 保存果実の追熟による着色の推移

NIR処理	包材	果実の熟度(着色)	保存期間(週)			
			3	4	6	9
あり	不織布	着色1/2以下	2.8	9.9	64.0	24.5
		着色1/2以上	0.0	0.4	8.5	71.6
	HDPE	着色1/2以下	0.6	3.6	48.4	35.6
		着色1/2以上	0.0	0.0	3.2	57.2
なし	不織布	着色1/2以下	3.6	12.5	50.6	17.5
		着色1/2以上	0.9	2.0	13.4	80.1
	HDPE	着色1/2以下	2.8	1.9	7.9	46.8
		着色1/2以上	0.0	0.0	0.4	12.3

全果実に対する赤～赤紫色に着色した果実の百分率 (%)

図 2 に保存中の果実の写真を示した。どの試験区においても保存期間 3 週間では病傷箇所のほとんどが微小であり、果実の外観に大きな変化はなかった。また HDPE では乾燥による果実のしわもなく、加工原料としては耐えうる品質ではないかと考えられた。一方、不織布では保存期間とともに乾燥による果実の皺の発生や萎縮が生じるとともに追熟による着色が進行し、加工原料としての品質は著しく低下した。

4 結言

オリーブ果実の保存方法として、冷蔵を基本として近赤外光 (NIR) 処理と包材の組合せを検討した。NIR 処理については、様々な農産物の貯蔵についてその有効性が報告されているが、今回オリーブに対しては有効性を確認できなかった。オリーブについては収穫時期が短期間であることから年 1 回の試験しかできず、NIR 処理については試験方法の設定も不慣れな点があったことから、来年度に再度検討を実施する予定である。

包材については、前回の検討³⁾と同様 HDPE の有効

性が示唆された。今回は 9 週間という過剰な長期間にわたり果実の品質低下の差を見極めたが、今後は 3 週間程度の実用的な期間について、果実の詳細な品質変化を観察する予定である。

近赤外光処理について協力、助言いただいた株式会社 四国総合研究所 垣渕 和正、秦 亜矢子両氏に深謝します。

今回の検討は、香川県公設試験研究機関共同研究事業のなかで実施されたものである。

参考文献

- 柴崎 博行, 藤川 護, 大谷 尚美, 立住 千賀香: オリーブ果実貯蔵条件の検討, 香川県産業技術センター研究報告, **19**, 79-81 (2018) .
- 柴崎 博行, 藤川 護: オリーブ果実貯蔵条件の検討 (第二報), 香川県産業技術センター研究報告, **20**, 75-77 (2019) .
- 柴崎 博行, 藤川 護, 大谷 尚美, 立住 千賀香, 豊嶋 貴司: オリーブ果実貯蔵条件の検討 (第三報), 香川県産業技術センター研究報告, **22**, 81-84 (2021) .
- 石田 豊, 秦 亜矢子, 垣渕 和正: 近赤外光照射による青果物鮮度保持技術「iR フレッシュ」の開発, 四国電力, 四国総合研究所研究期報, **104**, 19-25 (2016) .
- 高附 亜矢子, 石田 豊, 垣渕 和正, 櫻井 直樹, 村田 芳行, 中野 龍平, 久保 康隆: 収穫後の近赤外光照射が数種葉菜類の蒸散, 気孔開度および外観品質に及ぼす影響, 園芸学研究, **15(2)**, 197-206 (2016) .
- 小林 航汰, 滝口 祥春, 高塩 仁愛, 武井 俊憲, 垣渕 和正, 秦 亜矢子, 石田 豊, 小川 幸春: 近赤外光照射がカットレタスの保蔵性に及ぼす影響, 日本食品工学会誌, **21(2)**, 75-80 (2020) .

		3週目	6週目	9週目
NIR処理あり	不織布			
	HDPE			
NIR処理なし	不織布			
	HDPE			

図2 保存試験中の果実の写真

新漬けオリーブの軽量化に関する検討

新漬けオリーブの栽培面積の拡大に伴い、今後、オリーブ果実の塩蔵（以下、新漬け）の増産が見込まれており、販路拡大が喫緊の課題となっている。その対策として、常温で長期間の保存が可能なレトルト処理による賞味期限の延長について検討を行い、レトルト処理時に発生する果肉の品質低下対策として、果肉の軟化には乳酸カルシウム（以下、乳酸Ca）、色調の変化には水酸化カルシウム（以下、水酸化Ca）の添加がそれぞれ有効であることを明らかにしている^{1)・2)}。

1 緒言

新漬けをスタンドパウチに包装し製造する場合、80-100 gの果実に対して約100 mLの塩水を封入した後に殺菌処理を行っている。そのため製品に占める塩水の割合が高く、重量や容積がかさむことで流通コストの増加などの問題が懸念されている。流通時の取り扱いを容易にし、流通コストを削減するためには新漬けの軽量化や低容化が必要であり、対策として塩水封入量の削減が効果的であると考えられる。これまでに実施してきたレトルト処理時の品質低下対策では、果実と共に封入する塩水にカルシウム塩（以下、Ca塩）を添加しており、塩水封入量を削減した新漬けに対するレトルト処理による影響や塩水注入量がレトルト処理に及ぼす影響は不明である。

本研究では、レトルト処理を施し、かつ、塩水封入量を削減した新漬けの開発に向け、Ca塩添加による品質低下対策の有効性や、塩水封入量を削減した際に発生する果実の変形に対する最適な塩水封入量について検討を行った。

本研究では、レトルト処理を施し、かつ、塩水封入量を削減した新漬けの開発に向け、Ca塩添加による品質低下対策の有効性や、塩水封入量を削減した際に発生する果実の変形に対する最適な塩水封入量について検討を行った。

2 実験方法

2.1 新漬けの調製

2022年10月中旬に香川県農業試験場小豆オリーブ研究所で収穫したオリーブ果実（品種：ミッション）を用いて、常法³⁾に従って新漬けを試作した。

2.2 殺菌条件の検討

塩水を封入しない試験区は、約80 gの新漬け果実を水切り後、110 mm×170 mm×33 mmのレトルト用スタンド袋に真空包装し、85℃・30分間の殺菌または120℃・4分間のレトルト処理を行い、それぞれ従来区とレトルト区とした。また、レトルト処理時の品質低下対策として、3%塩化ナトリウム（以下、塩化Na）溶液に対し乳酸Ca

と水酸化Caをそれぞれ0.1%と0.01%となるように添加した浸漬液中に一晩浸漬し、翌日、浸漬液を除去した後、従来区やレトルト区と同様に真空包装し、120℃・4分間のレトルト処理を行い、カルシウム塩添加レトルト区（以下、Ca塩添加レトルト区）とした。対照の塩水を封入した試験区は、約80 gの新漬け果実に対し100 mLの3%塩化Na溶液またはCa塩を添加した浸漬液を封入後、同一条件で殺菌処理を行った。殺菌処理後の試料は、分析時まで暗所室温下で保管した。

2.3 色調及び物性の評価

新漬けの色調及び物性は、試験区ごとに1袋当たり15個ずつ2袋で合計30個の果実をそれぞれ既報²⁾に準じて測定し、評価した。

2.4 果実の形状評価

約80 gの新漬け果実に対し、3%塩化Na溶液を0-50 mL封入した試料をそれぞれ3袋調製し、120℃・4分間のレトルト処理を行った。各袋内の変形した果実の数を目視により計測し、果実の変形率を求めた。

2.5 統計処理

得られた結果について統計解析ソフトStatcel 4（有限会社オーエムエス出版製）を用い、多重比較検定（Bonferroni-Dunn）により有意差検定を行った。

3 結果

3.1 レトルト処理による色調の変化

殺菌処理後の各試験区のL*a*b*を図1に示す。明度を表すL*は塩水の有無に関わらず、各処理区の間で有意な差は認められなかった。赤色（+方向）から緑色（-方向）を表すa*は、塩水を封入した試験区では各処理区の間で有意な差は認められなかったが、塩水を封入しなかった試験区では緑色の退色が進行し、従来区と比較してレトルト区とCa塩添加レトルト区は有意に高い値であった。黄色（+方向）から青色（-方向）を表すb*は、塩水の有無に関わらず、各処理区の間で有意な差は認められなかった。

以上の結果より、塩水を封入しない場合、レトルト処理によりL*やb*は影響を受けないが、緑色の退色は進行しa*が上昇したことから、加熱前に一晩Ca塩を添加した浸漬液中に浸漬するのみでは緑色の退色抑制効果は得られないことが判明した。

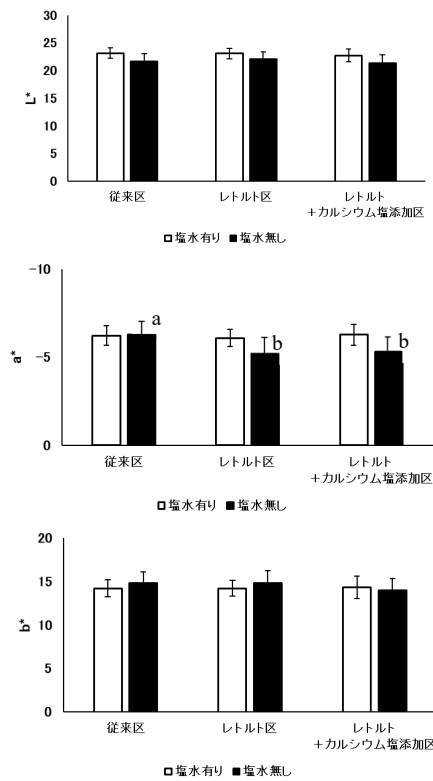


図1 殺菌処理による色調の変化
異符号間は有意差を示す ($p < 0.05$, $n=30$)

3. 2 保存期間中の色調の変化

殺菌処理後 1 ヶ月経過した各試験区の $L^*a^*b^*$ を図2に示す。 L^* は塩水を封入した試験区で、従来区、レトルト区と Ca 塩添加レトルト区との間に有意な差が認めら

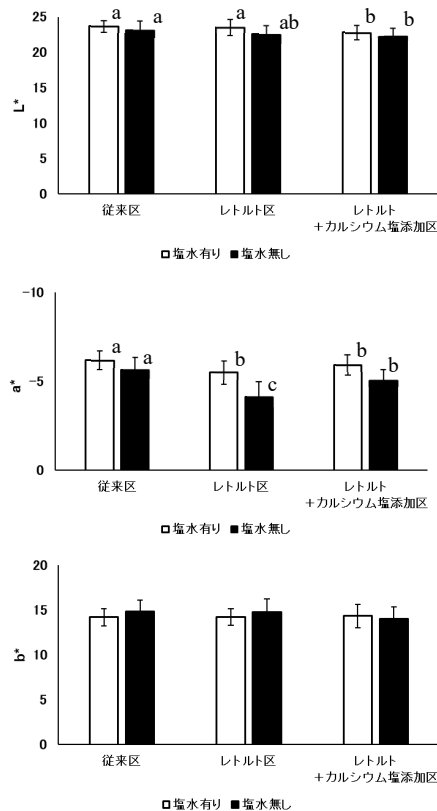


図2 1 ヶ月経過後の色調
異符号間は有意差を示す ($p < 0.05$, $n=30$)

れ、Ca 塩添加レトルト区は他の試験区より低い値であった。塩水を封入しない試験区では、従来区と Ca 塩添加レトルト区との間に有意な差が認められ、塩水を封入した場合と同じく Ca 塩添加レトルト区が低い値であった。 a^* は塩水を封入した試験区で、従来区、Ca 塩添加レトルト区とレトルト区との間で有意な差が認められ、レトルト区は他の試験区と比較して高い値であった。塩水を封入しない試験区では、全ての試験区の間で有意な差が認められ、レトルト区、Ca 塩添加レトルト区、従来区の順で高い値であった。 b^* は塩水の有無に関係無く、従来区、レトルト区及び Ca 塩添加レトルト区との間に有意な差は認められなかった。

以上の結果より、塩水を封入しない場合において、Ca 塩添加レトルト区はレトルト区と比較して保存期間中における緑色の退色を抑制できることが示され、加熱処理前に一晚 Ca 塩を添加した浸漬液中で浸漬するのみで退色抑制効果が得られることが判明した。

3. 3 殺菌処理による破断荷重への影響

殺菌処理直後と 1 ヶ月経過後の各試験区の破断荷重を図3に示す。殺菌処理直後では塩水を封入した試験区は、従来区とレトルト区、Ca 塩添加レトルト区との間に有意な差が認められ、レトルト区と Ca 塩添加レトルト区は従来区と比較して低い値であった。塩水を封入しない試験区では従来区、Ca 塩添加レトルト区とレトルト区との間に有意な差が認められ、レトルト区は他の試験区と比較して低い値であった。殺菌処理 1 ヶ月経過後では塩水の有無に関係無く全ての試験区の間で有意な差が認められ、従来区、Ca 塩添加レトルト区、レトルト区の順で値が高かった。

以上の結果より、殺菌処理時に塩水を封入した場合と比較して、塩水を封入しない場合はレトルト処理による影響を受け、レトルト区で大きく破断荷重が低下したが、加熱処理前に一晚 Ca 塩を添加した浸漬液中で浸漬す

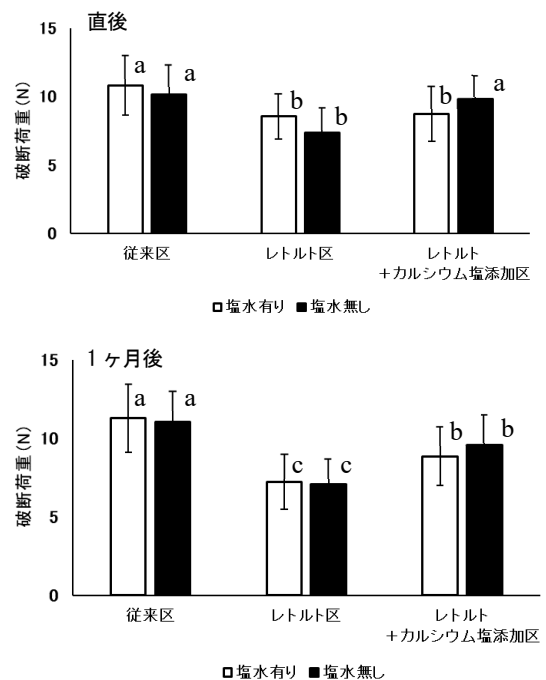


図3 加熱殺菌処理による破断荷重の変化
異符号間は有意差を示す ($p < 0.05$, $n=30$)

ることにより破断荷重の低下を抑制でき、さらに1ヶ月保存後もCa塩添加レトルト区は殺菌処理直後と同程度の破断荷重を維持していることが判明した。

3. 4 塩水の封入による果実の変形率の改善

塩水を封入せずに果実を真空包装する際、果実が圧縮されレトルト処理後に変形を生じることから、塩水を封入し果実同士の密着を防ぐことにより変形の軽減を試みた。レトルト処理後の果実の変形率を表1に示す。80gの果実に対して塩水を20mL加えることで変形率が改善し始め、40mL加えることで変形率を約50%まで低減できた。また、変形率の低下に伴い大きな変形も抑えられ、一定量の塩水を加えることで果実の変形を抑制できることが明らかとなった。

表1 果実の変形率

塩水添加量 (mL)	変形率 (%)
0	100.0 ± 0.0 ^a
10	100.0 ± 0.0 ^a
20	86.3 ± 0.0 ^b
30	65.8 ± 0.1 ^c
40	52.8 ± 0.1 ^d
50	34.6 ± 0.1 ^d

異符号間は有意差を示す ($p < 0.05$, $n=3$)

4 結言

従来はレトルト時の品質低下対策として、果実と共にCa塩を添加した浸漬液を封入後に、レトルト処理を行っていたが、Ca塩を添加した浸漬液中に一晩浸漬することにより、塩水を封入せずとも色調や硬度の保持に一定の効果があることが明らかとなった。ただし、塩水を封入しない場合、レトルト時に緑色が退色するため、今後、レトルト時に発生する退色への対策が必要である。また、果実の変形を抑制するためには、80gの果実に対して塩水を40mL程度封入することが好ましく、新漬けの重量を約30%削減可能なことが判明した。

参考文献

- 1) 松岡博美, 柴崎博行: 新漬けオリーブの硬度保持に関する検討, 香川県産業技術センター報告, **18**, 91-92 (2017).
- 2) 藤川護, 柴崎博行, 大谷尚美: 新漬けオリーブ色調, 硬度保持に関する検討 (第2報), 香川県産業技術センター報告, **20**, 78-80 (2019).
- 3) 香川県農業試験場小豆農業改良普及センターHP: オリーブの新漬 (塩漬) の作り方, <https://www.pref.kagawa.lg.jp/shozu/nogyo/olivecook.html>, (2023年3月17日利用).

オリーブオイルの過酸化物質分析法の改良

富本 和也, 柴崎 博行, 藤川 護, 岡崎 賢志, 木村 功

発酵食品研究所では、国際規格 ISO/IEC 17025 に準拠したオリーブオイルの依頼分析を行っている。過酸化物質はその分析項目のひとつであるが、国際技能試験において他ラボラトリの分析値と比較して低めの値となることが確認されていた。本稿では、その原因の解明と分析法の改良点について報告する。

1 緒言

香川県においてオリーブオイルは重要な特産品のひとつであるが、その生産体制は小規模事業者における労働集約型であり、生産量が少なく総じて高価である。そのため市場においては、安価な輸入オイルよりもその価格に見合った高品質・高付加価値であることが求められている。

このため本県においては、県産オリーブオイルに対する高付加価値化を図り、その普及と需要拡大を目的として「かがわオリーブオイル品質評価・適合表示制度」¹⁾を定め、県産オリーブオイル生産者に対しオイルの化学分析・官能評価結果等に基づく独自認定を行っている。この認定を権威づけるため、本県産業技術センター発酵食品研究所（小豆郡小豆島町所在。以下「当所」という）は2021年11月“ISO/IEC 17025:2017 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories”（対応するJIS規格は「JIS Q 17025:2018 試験所および校正機関の能力に関する一般要求事項」。以下「ISO 17025」という）を取得し、さらにInternational Olive Council（本拠地はスペイン・マドリド。以下「IOC」という）より、オリーブオイル分析機関タイプA（分析項目は酸度、過酸化物質、紫外線吸光度、水分・揮発性物質、不溶性夾雑物）として2022年12月に認定を受けた（なお官能評価については2023年3月1日現在、本県農業試験場小豆オリーブ研究所がISO 17025およびIOCの認定取得済みである）。IOC認定に当たっては、IOC主催のオリーブオイル分析技能試験に参加し、一定以上の成績を収める必要がある。当所は2022年技能試験（COI CHEM/2022）に参加し、その結果先述の通りIOC認定を受けたものの、過酸化物質のZスコアは-2.92であり、分析値が全参加機関の平均分析値よりも低いことに課題を残した（「Zスコア」とは、この場合ある特定の機関の分析値から全参加機関の平均分析値を減じた差が、標準偏差の何倍であるかを示す指標である。一般に、機関の分析能力はZスコアの絶対値が2未満で「満足」、2以上3未満で「疑わしい」、3以上で「不満足」と評価される²⁾）。そこでこの状況を改善すべく、過酸化物質分析法の改良を行うこととした。

油脂の過酸化物質分析法の原理³⁾は、次のとおりである。

(1) 試料油脂の有機溶媒溶液にヨウ化カリウム・少量の水を加えると、油脂中の過酸化脂質がヨウ化カリ

ウムを酸化分解してヨウ素が生じる。(2) 多量の水およびデンプン水溶液を加えて試料溶液を二層分離させ、ヨウ素を水層に移行させる。ヨウ素はデンプンと反応することで呈色する（ヨウ素デンプン反応）。(3) ここにチオ硫酸ナトリウムを加えると、ヨウ素が還元されてデンプンより遊離し、無色となる。

本法は、ヨウ化カリウムの酸化分解で生じるヨウ素（および、そのヨウ素の還元に要するチオ硫酸ナトリウム）の量が、試料油脂中の過酸化脂質の量に比例することを前提としている。しかし、反応系に添加されるヨウ化カリウムの量が過少または過酸化脂質との反応が不十分の場合、その前提が担保されなくなるため、真値より低い分析値が得られることになる。本報告では、当所におけるオリーブオイル過酸化物質分析法における「反応系に加えるヨウ化カリウム量」と「その反応時間」、および「指示薬として用いるデンプンの種類」について再検討を行った。

2 実験方法

試料は市販のエキストラバージンオリーブオイル（日清オイリオ製）を用いた。各試薬は、いずれも富士フィルム和光純薬製のものを使用した（酢酸・イソオクタン・通常デンプン（トウモロコシ・サツマイモ・ジャガイモ・コムギ由来）は「試薬特級」、チオ硫酸ナトリウム標準液・ヨウ素標準液は「容量分析用」、溶性デンプンは「生化学用」のもの）。電位差自動滴定装置はAT-710Sを、それに接続する複合白金電極はC-272を使用した（いずれも京都電子工業製）。

手分析法は基準油脂分析法2013年版（日本油化学会制定）の「2.5.2.1-2013 過酸化物質（酢酸-イソオクタン法）」を、自動滴定分析法は同「2.5.2.2-2013 過酸化物質（電位差滴定法）」をそれぞれ基本法とし、3連で同一人物が分析した。手分析基本法の概略は以下の通りである（カッコ内および※印注記は自動滴定装置分析の場合）。

- (1) 試料約5 g (2.5 g) を200 mL容共栓付フラスコ（100 mL容メディウムビン）に採取し、その重量を記録する。
- (2) 酢酸:イソオクタン (3:2 (v/v)) の混合溶剤50 mL (25 mL) および飽和ヨウ化カリウム水溶液0.1 mLを加え、容器内を窒素ガス置換する。
- (3) 蓋をシマグネチックスターラーで1分間攪拌する。
- (4) 蒸留水30 mL (75 mL) を加え、蓋をしてスターラ

ーで1分間攪拌する。

(5)電子レンジで沸騰させて溶解・冷却した0.1%デンブンプン水溶液0.5 mLを加える。

※手分析のみ。自動滴定装置分析では加えない。

(6)スターラーで攪拌しつつ、0.01 Mチオ硫酸ナトリウム標準液で水層が無色になるまで滴定する。

※自動滴定装置では、滴定に伴う試料溶液の電位変化に基づき自動的に終点判定が行われる。

(7)以下の式で過酸化物価 (meq/kg) を算出する。

$$\text{meq/kg} = (V^s - V^b) / W^s \times F \times 10$$

ここで、 V^s は試料滴定値 (mL)・ V^b はブランク滴定値 (mL)・ W^s は試料重量 (g)・ F はチオ硫酸ナトリウム標準液のファクターである。

改良法として、①(2)の飽和ヨウ化カリウム水溶液を「0.1 mL」から「0.2 mL」に増量、②(3)の「1分間攪拌する」を「20秒攪拌後、5分間暗所で静置する」に変更、③①・②の改良の併用、の3つの方法について、それぞれの基本法の結果と比較した。

またこの検証に先立ち、(5)の0.1%デンブンプン水溶液について、通常(部分的不溶)デンブンプンと溶性デンブンプンのどちらが良いかを模擬的に検証した。混合溶剤50 mL・蒸留水30 mL・0.1%各デンブンプン水溶液0.5 mL・0.01 Mヨウ素標準液0.3 mLを混合し、水層(下層)の呈色を比較した。

3 結果および考察

指示薬として用いるデンブンプンの種類の検証結果を、**図1**に示す。通常デンブンプンの方が、溶性デンブンプンよりも強い呈色を示した。ヨウ素デンブンプン反応による呈色は、デンブンプンの平均分子量が大きいほど強くなるとされる⁴⁾。溶性デンブンプンは水溶性を高めるため部分的に分解されている(平均分子量が小さい)ため、呈色が弱かったものと考えられた。一般的な水系においては溶性デンブンプンでも十分な呈色を示すと推測されるが、過酸化物価分析条件(水層に多量の酢酸・少量のイソオクタンを含む)では、通常デンブンプンよりも顕著に呈色が弱まるものとみられた(通常デンブンプンでも、一般にヨウ素デンブンプン反応の色とされる鮮やかな青紫色ではなく、くすんだ赤紫色になっていた)。なお通常デンブンプンについて、サツマイモ・ジャガイモ・コムギ由来のものも同様に検証したが、トウモロコシ由来のものに比べて呈色に差は見られなかった(結果示さず)。この結果を受け、過酸化物価分析条件の検証は、これまでどおりトウモロコシ由来通常デンブンプンを用いることとした。



図1 模擬的過酸化物価分析条件下におけるヨウ素デンブンプン反応(左:トウモロコシ由来通常デンブンプン, 右:溶性デンブンプン)

手分析基本法およびその改良法により得られた過酸化物価分析結果を**表1**に示す。

表1 手分析の過酸化物価分析結果

方法	試料重量 (g)	滴定値 (mL)	過酸化物価 (meq/kg)		
			個別	平均	標準偏差
基本法	5.3551	4.205	8.01	7.96	0.10
	5.2874	4.165	8.03		
	5.1958	3.995	7.84		
改良法①	4.8697	4.155	8.70	8.40	0.26
	5.0684	4.090	8.23		
	4.9660	4.030	8.28		
改良法②	5.2571	4.640	9.00	8.77	0.20
	5.2619	4.490	8.70		
	5.1090	4.315	8.61		
改良法③	5.1031	4.510	9.01	8.81	0.30
	5.1271	4.500	8.95		
	4.9152	4.080	8.47		

※方法の詳細は「2 実験方法」参照。

※「滴定値 (mL)」はブランク値減算後の値。各ブランク値 (mL) は次の通り。基本法: 0.155, 改良法①: 0.165, 改良法②: 0.290, 改良法③: 0.305。

※0.01 Mチオ硫酸ナトリウム標準液のファクターは1.020。

分析値は、「基本法<改良法①<改良法②≒改良法③」となった。この結果より、基本法では過酸化脂質とヨウ化カリウムの反応が不十分であることが分かった。ヨウ化カリウム量を増やした場合(改良法①)では、一定の分析値上昇が見られたものの、反応時間を延長した場合(改良法②)およびヨウ化カリウム増量かつ反応時間延長した場合(改良法③)には及ばず、不十分であることが示された。また改良法②および③の間には分析値の差はほとんどないことから、反応が不十分の理由はヨウ化カリウム量が少ないことではなく、過酸化物とヨウ化カリウムの完全反応にはある程度の時間を要するためと思われた(事実、ブランク値も反応時間延長によって上昇していた)。

次に、自動滴定装置分析基本法およびその改良法により得られた分析結果について、**表2**に示した。なお自動滴定装置分析では、改良法①を適用すると飽和ヨウ化カリウム水溶液添加の時点で試料溶液が二層分離するため、改良法①・③は実施しなかった。

表2 自動滴定装置分析の過酸化物価分析結果

方法	試料重量 (g)	滴定値 (mL)	過酸化物価 (meq/kg)		
			個別	平均	標準偏差
基本法	2.4284	2.1954	9.21	9.33	0.11
	2.4821	2.2766	9.35		
	2.6911	2.4885	9.42		
改良法②	2.6813	2.6146	9.94	9.70	0.31
	2.5860	2.4890	9.81		
	2.6535	2.4353	9.35		

※方法の詳細は「2 実験方法」参照。

※「滴定値 (mL)」はブランク値減算後の値。各ブランク値は直接分析できず、混合溶剤の使用量が手分析の半分であることから、手分析の値の1/2と仮定した。

※0.01 M チオ硫酸ナトリウム標準液のファクターは1.019。

手分析と同様に、分析値は「基本法<改良法②」となり、ヨウ化カリウムとの反応不十分であることが示された。

手分析と自動滴定装置分析の結果(表1および表2)を比較すると、「手分析改良法①と自動滴定装置分析基本法」および「手分析改良法③と自動滴定装置分析改良法②」の比較ではいずれも、分析値は自動滴定装置分析の方が約0.9 meq/kg 分析値が高かった(手分析改良法①および③は、混合溶剤50 mLに対して飽和ヨウ化カリウム溶液0.2 mL添加、試料量約5 gで分析した。一方、自動滴定装置分析基本法および改良法②は、混合溶剤25 mLに対して飽和ヨウ化カリウム溶液0.1 mL添加、試料量約2.5 gで分析した。上記2組の比較において、混合溶剤・飽和ヨウ化カリウム溶液・試料の量は自動滴定装置分析では手分析の半分であるが、その比率は同一となる組み合わせである)。この差は、手分析と自動滴定装置分析の終点判定の違いに起因すると考えられる。チオ硫酸ナトリウム滴定によるヨウ素デンプン反応の「退色」を見極めることは、フェノールフタレインを用いた中和滴定等による「呈色」を見極めるよりも難しく、さらに過酸化物価分析では油脂が乳化することにより水層に生じる濁り、酢酸/イソオクタンによるヨウ素デンプン反応の退色(図1参照)のため、通常の水系の場合よりもなお一層困難である。従って、肉眼では無色に見えるために

「実はまだわずかに呈色している(遊離ヨウ素が残存している)」状態でも終点判断してしまう可能性がある(電位差自動滴定装置ではこの誤判断は起こらない。なお、自動滴定装置分析と比較して手分析で分析値が低くなる傾向は当所に限ったことではなく、かつて実施された室間共同試験においても複数の機関で確認されている⁵⁾)。試料量5 gの場合、0.9 meq/kg(自動滴定装置分析と手分析の分析値差)に相当する0.01 M チオ硫酸ナトリウム標準液の滴定量は0.45 mLであり、これがいわば不足分の滴定量とみなしうる。今後このことを踏まえて、手分析における滴定終点の見極めを訓練する必要がある。

4 結言

今回報告した手分析改良法③の方法で Gabinete de Servicios para la Calidad (品質保証サービス協会(筆者私訳)。本拠地: スペイン・マドリード。化学分析の技能試験やISO 17025 認定業務等を行う団体)が主催する2023年のオリーブオイル分析技能試験(OLIVE OIL 1/2023)に今後参加し、過酸化物価のZスコアを確認する。その結果を精査した上で、必要に応じて当方の分析法のさらなる改良・分析マニュアルの改訂を行い、その後行われる予定の2023年IOC技能試験に臨みたい。

参考文献

- 1) 香川県農業生産流通課: かがわオリーブオイル品質評価・適合表示制度, <https://www.pref.kagawa.lg.jp/seiryu/olive/kfvn.html> (2023年3月1日現在のURL)。
- 2) 城野克広, 津越敬寿: 技能試験の概要とその統計的方法, Vol. 472, pp. 152-160 (2014)。
- 3) 大藪大洋, 太田静行: 油脂の酸化の程度の測定法, Vol. 18, No. 10, pp. 699-718 (1969)。
- 4) 小山彰: ヨウ素デンプン反応の安定性, 新潟県立教育センター研究報告, Vol. 53, pp. 53-62 (1982)。
- 5) 原節子, 河野善行, 青山稔, 阿部秀一, 磯部次男, 角田素子, 栗山健一, 中村和弘, 平田芳明, 三宅裕子, 渡辺洋一: 電位差滴定法による過酸化物価(PV)の測定 規格試験法委員会PV電位差滴定委員会合同実験結果の報告, 日本油化学会誌, Vol. 46, No. 6, pp. 671-714 (1997)。