

脱酸素包装による煮干しイワシの遊離アミノ酸の保護

滝口 明秀・網仲 仁

はじめに

煮干しイワシ（以後煮干しと略記する）の遊離アミノ酸は呈味成分の主体を占める重要な要素である。しかし、煮干し脂質は高度不飽和脂肪酸を多く含むため、酸化が起こりやすく、脂質の酸化生成物であるカルボニル化合物や過酸化物は、アミノ酸と反応することが知られている¹⁾。また、魚肉中の還元糖についても、アミノ酸とメーラード反応を生じるため、室温貯蔵の煮干しではこの両者との反応によって遊離アミノ酸が減少するものと推察される。

煮干しの貯蔵中における遊離アミノ酸の変化については、滝口²⁾が、貯蔵温度0℃以上でメチオニン、ヒスチジン、リジンが減少することを報告した。しかし、これらのアミノ酸の減少への脂質酸化生成物の影響程度については十分把握されていない。

そこで、製造直後の煮干しを脱酸素剤を封入した包装および空気が容易に出入りできる簡易包装し、両者の貯蔵中における脂質酸化および遊離アミノ酸の変化を調べ、脂質酸化と遊離アミノ酸の関係について検討したので報告する。

実験方法

試料の煮干しの調製には、原料としてカタクチイワシ（平均体長7.3cm, 平均体重4.0g, 脂質含量1.6%, 水分量80.0%）を用いた。

貯蔵方法は、簡易包装のものはポリエチレン袋に入れ開封したまま、脱酸素包装のものは脱酸素剤（S-100, 三菱ガス化学社製）と共に酸素透過性の極めて低いラミネートフィルム（ON15/EF-F15/PE60, クラレ社製）に密封し、30℃の恒温器に49日間貯蔵した。

分析方法は、遊離アミノ酸は熱水抽出法によって煮干しから抽出し、アミノ酸分析機（MLC-203, アトー社製）によって分析した。

脂質酸化については、頭部および内蔵を除いた20尾の煮干しから、クロロホルム、メタノール（2：1）によって脂質を抽出し、以下の分析に供した。過酸化

物価（POV）およびカルボニル価（COV）は常法³⁾に従って分析した。

脂質の褐変度の指標として吸光度を測定した。測定方法は、脂質をクロロホルムによって10倍量に希釈した後、分光光度計（UVIDEC-610C, 日本分光社製）を用いて、440nmの吸光度を測定した。脂肪酸組成は、脂質をけん化、メチル化後、ガスクロマトグラフィー（GC-9A, 島津社製）によって分析した。

結果および考察

褐変 簡易包装および脱酸素包装の煮干しの貯蔵中における外観を官能判定すると、簡易包装試料では、貯蔵開始から短期間で頬、胸鰭、腹部に強い褐変を生じ、光沢が失われた。脱酸素包装試料でも、簡易包装のものと同様の箇所に、やや弱い褐変を生じたが貯蔵終了まで光沢が維持された。

脂質の褐変度の貯蔵中における変化を図1に示す。簡易包装試料では、21日まで大きく上昇し、その後は比較的变化が少ないのに対し、脱酸素包装試料では貯蔵7日目までにゆっくりと上昇したが、それ以後はほとんど変化しなかった。

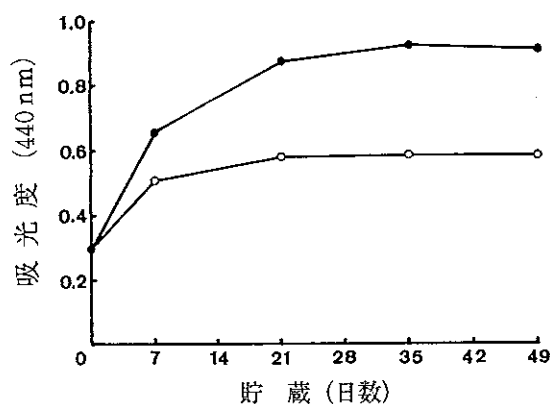


図1 煮干し貯蔵中における脂質の吸光度の変化

●— 簡易包装
○— 脱酸素包装

脂質変化 煮干し貯蔵中における脂質のPOVの変化を図2に示す。貯蔵開始時のPOVは244meq/kgで、両包装試料とも貯蔵開始時から減少傾向を示したが、脱酸素包装試料では簡易包装試料にくらべると減少が急激で、貯蔵10日目以降は検出されなかった。

貯蔵中における脂質のCOVの変化を図3に示す。貯蔵開始時のCOVは93で、簡易包装試料は貯蔵開始から上昇し、脱酸素包装試料では低下した。

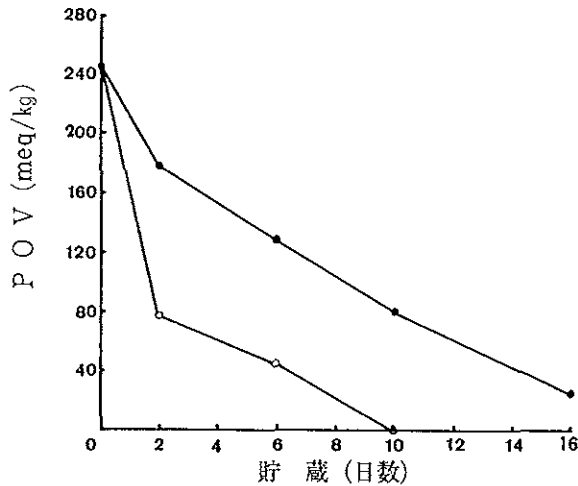


図2 煮干し貯蔵中におけるPOVの変化

● 簡易包装
○ 脱酸素包装

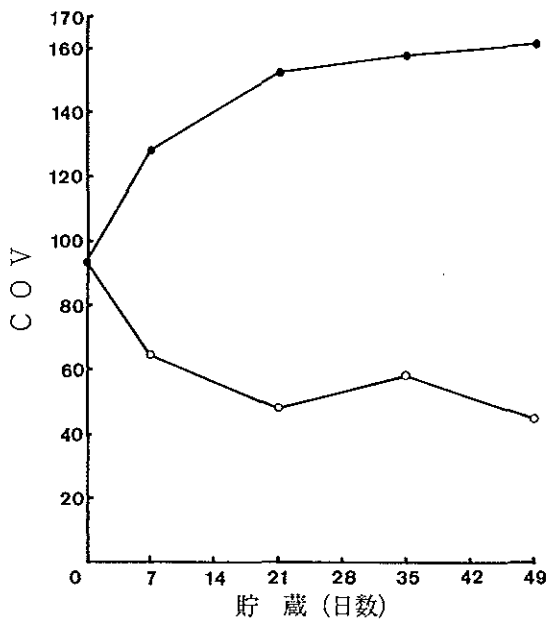


図3 煮干し貯蔵中におけるCOVの変化

● 簡易包装
○ 脱酸素包装

煮干し原料に用いたカタクチイワシおよび乾燥直後の煮干しの脂肪酸組成を表1に示す。原料のカタクチイワシの主な脂肪酸はC16:0, C22:6, C20:5であった。乾燥終了時においても、主な脂肪酸は原料と同じであったが、C16:0およびC18:1の組成比が増加し、C20:5およびC22:6の組成比は減少した。

貯蔵中における高度不飽和脂肪酸の残存率 (C20:5+C22:6)/C16:0の変化を図4に示す。簡易包装

表1 原料 (カタクチイワシ) および製造直後の煮干しの脂肪酸組成 (%)

脂肪酸	原料 (カタクチイワシ)	煮干し (製造直後)
C14:0	4.4	6.0
C14:1	0.7	0.9
C15:0	0.3	0.3
C16:0	29.9	30.9
C16:1	4.1	5.1
C16:2	1.1	1.2
C16:3	0.6	0.7
C17:0	1.0	1.1
C18:0	5.4	5.7
C18:1	6.6	6.9
C18:2	0.9	1.0
C18:3	1.4	1.0
C18:4	2.0	1.8
C20:4	2.6	2.4
C20:5	11.3	9.9
C22:5	1.3	1.4
C22:6	26.4	23.7

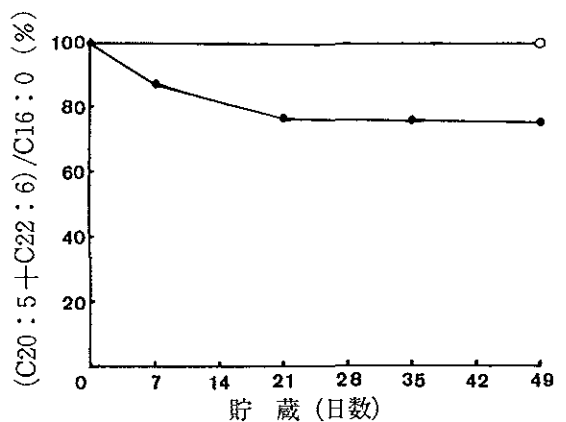


図4 煮干し貯蔵中の高度不飽和脂肪酸の残存率の変化

● 簡易包装
○ 脱酸素包装

試料では、貯蔵21日間まで低下し以後ほとんど変化しなかった。脱酸素包装試料では、貯蔵期間を通してほとんど変化しなかった。

POV, COV, 高度不飽和脂肪酸の経時的な変化から、簡易包装試料では貯蔵中に脂質酸化が進行し、脱酸素包装では脂質酸化は抑制されたことが判明した。**遊離アミノ酸の変化** 煮干し製造時における煮熟工程後および乾燥工程後の乾物重量中の遊離アミノ酸組成を表2に示す。煮熟工程後および乾燥工程後の遊離アミノ酸組成は、両者ともほぼ同様に主なアミノ酸はヒスチジン、タウリン、アラニンであった。

表2 煮熟工程後および製造直後の煮干し遊離アミノ酸組成

アミノ酸	(mg/100 g)	
	煮熟後	煮干し (製造直後)
タウリン	365.2	361.1
アスパラギン酸	13.5	13.0
スレオニン	29.5	29.1
セリン	34.2	35.0
グリシン	75.6	73.3
アラニン	120.0	121.6
バリン	40.7	41.5
メチオニン	20.4	18.3
イソロイシン	25.5	25.5
ロイシン	48.1	49.0
チロシン	25.2	26.2
フェニルアラニン	34.7	35.0
ヒスチジン	633.3	631.4
リジン	84.8	83.3
アルギニン	68.1	66.9

メチオニンおよびヒスチジンの貯蔵中における残存率の変化を図5に示す。メチオニンは、簡易包装試料において貯蔵開始後急激に減少し、貯蔵35日目には煮熟直後の37%となった。これに対し、脱酸素包装試料では、貯蔵7日目までにわずかに減少したが、以後はほとんど変化しなかった。ヒスチジンは、簡易包装試料では全貯蔵期間を通して徐々に減少し、貯蔵49日目には貯蔵開始時の約80%となり、脱酸素包装試料ではわずかに減少した。

簡易包装試料は、褐変および脂質酸化の進行に伴いメチオニンおよびヒスチジンが減少し、脱酸素包装試料は、やや褐変が進行したが脂質酸化は抑制され、遊離アミノ酸の減少程度は少なかった。メチオニンは、

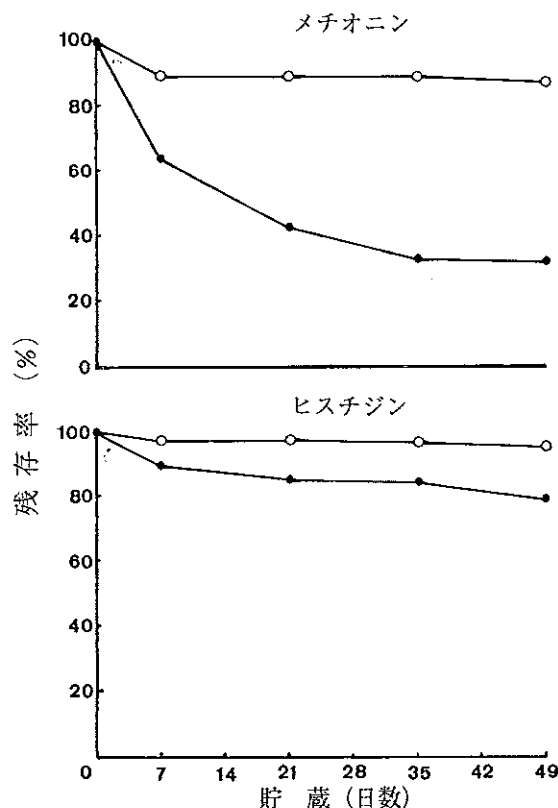


図5 煮干し貯蔵中におけるメチオニンおよびヒスチジン量の変化

—●— 簡易包装
—○— 脱酸素包装

脂質の過酸化と反応することが知られている¹⁾ことから、酸化が抑制された脱酸素包装では、減少しなかったものと推察される。ヒスチジンは、カルボニル化合物とのメーラード反応を生じやすいため、脱酸素包装試料においても魚肉中の還元糖および製造工程で生じた脂質酸化生成物のカルボニル化合物と反応し褐変を生じわずかに減少したが、脂質酸化が抑制されたため減少量はすくなく推測される。

脂質酸化を防止した煮干しでは、遊離アミノ酸の減少程度が少ないことから、簡易包装の煮干しにおいて生じる遊離アミノ酸の減少の大部分は、脂質酸化によることが示唆された。このため、煮干しを脱酸素封入および窒素ガス充填包装することで貯蔵中の脂質酸化防止を図ることは、煮干しのダシ成分として重要な遊離アミノ酸の保護方法としても効果的方法であることが判明した。

要 約

- 1) 脱酸素包装によって煮干しイワシの脂質酸化を防止することによる遊離アミノ酸の減少抑制効果について検討した。
- 2) 簡易包装では、魚体表面の銀白色部に褐変を、脱酸素包装でも同様の箇所にやや薄い褐変を生じた。
- 3) 脂質酸化は、簡易包装で進行したが、脱酸素包装ではほとんど進まなかった。
- 4) 遊離アミノ酸は、簡易包装試料でメチオニンとヒスチジンが減少し、脱酸素包装ではほとんど減少しなかった。このことから、煮干しにおける遊離アミノ酸の減少は主に脂質酸化に起因し、脱酸素包装は遊離アミノ酸の減少防止にも有効であるこ

とが判明した。

文 献

- 1) 藤本健四郎, 丸山雅之, 金田尚志: 水産加工品褐変に関する研究-1. 日水誌, 34, 519-523(1968).
- 2) 滝口明秀: 煮干しいわしの室温および低温貯蔵中における脂質酸化および褐変. 日水誌, 58, 489-494(1992).
- 3) 油脂および油脂製品試験法部会: 基準油脂分析試験法. 日本油脂化学協会, 東京, (1977).
- 4) 名武昌人, 団野源一: リノール酸の自動酸化に対するメチオニンの抗酸化作用について. 栄養と食料, 26, 245-250(1973).