

魚種の異なる塩乾品の脂質劣化の相違

滝口 明秀

Difference of Lipid Rancidity, Oxidation and Hydrolysis, in Salted-Dried Fishes with The Fish Species

Akihide TAKIGUCHI

キーワード：塩乾品, 脂質, 酸化, 加水分解

魚肉は高度不飽和脂肪酸を多く含む脂質や脂質加水分解酵素を含むため, 加工及び貯蔵に際し, その脂質は酸化や加水分解といった劣化を受けやすい。魚類の塩乾品では, 脂質劣化によって高度不飽和脂肪酸が減少¹⁾たり, 異臭や変色などを生じ, 栄養価や風味が低下する。塩乾品の原料には各種の魚が用いられており, 魚種によって風味劣化の様相の異なることが経験的に知られている。

魚肉中で脂質劣化に関与する物質として, トコフェロール²⁾, ミオグロビン³⁾, 酸化促進酵素⁴⁾, 加水分解酵素⁵⁾, リン脂質⁶⁾などが知られているが, これらの含量は魚種によって異なる。塩乾品の脂質劣化は, 乾燥工程や貯蔵中に進行する¹⁾が, これらの環境での劣化に関与する物質の働きは不明で, 魚種による塩乾品の脂質劣化速度の相違を比較した研究例はない。

塩乾品の製造工場では, 多くの魚種を原料として製品を製造しているが, 各製品の品質を良好に保つためには, 魚種別に脂質劣化の特性を把握し, 適切な加工

方法及び貯蔵条件を設定する必要がある。

そこで, 6種類の魚を原料とした塩乾品を製造し, それぞれに対応した品質劣化の防止方法を確立することを目的として, 製造及び貯蔵中における脂質劣化の相違について検討した。

方 法

試料の調製 試料の塩乾品は, 原料にマイワシ, ゴマサバ, マアジ, カマス, キンメダイ, ウマヅラハギを用い, 三枚卸しのフィレーとし, これを20%の食塩水(10℃)に20分間浸漬後, 除湿乾燥機(KD-21, 空調商事株式会社)を用いて25℃で5時間乾燥して調製した。なお, 塩乾品の原料に用いた魚の漁獲日, 水揚げ港, 体長, 体重, 脂質含量は表1に示した。

試料の貯蔵 試料は, ポリエチレン袋に入れ密封せずに-20℃で60日間貯蔵した。

脂質の分析 試料からの脂質の抽出はFolchらの方法⁷⁾に従い, クロロホルム, メタノール(2:1, v/v)で抽

表1 塩乾品の原料魚の漁獲日, 水揚げ港, 体長, 体重及び脂質含量

| 魚種名 | マイワシ | ゴマサバ | マアジ | カマス | キンメダイ | ウマヅラハギ |
|------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 漁獲日 | 1995. 6. 15 | 1995. 6. 21 | 1995. 6. 15 | 1995. 5. 25 | 1995. 5. 20 | 1995. 5. 25 |
| 水揚げ港 | 銚子 | 千倉白子 | 千倉白子 | 千倉白子 | 天津 | 千倉白子 |
| 体長 | 18.7±0.4 | 36.8±2.3 | 17.2±0.4 | 24.1±0.5 | 25.7±0.3 | 27.3±2.5 |
| 体重 | 85.9±5.8 | 708.3±123.9 | 75.3±5.8 | 120.5±8.4 | 385.4±9.4 | 516.6±118.2 |
| 脂質含量 | 11.3±2.8 | 4.7±1.5 | 9.7±2.3 | 12.9±1.6 | 8.9±0.8 | 0.9±0.1 |

体長および体重は n=20, 脂質含量は n=5

体長はcm, 体重はg, 脂質含量は%のそれぞれの単位で示した。

出し以下の分析に供した。

酸価 (AV) 及び過酸化価 (POV) の測定は、常法⁹⁾に従って行った。

トコフェロール量は高速液体クロマトグラフィー (HPLC) によって分析し、脂質中の量として表した。HPLCによるトコフェロールの分析条件は、既報¹⁾と同様の方法を用いた。

脂質組成は、イヤトロスキャン (TH-10, ヤترون社製) によって分析した。分析条件は、シリカゲル (クロマトロッド S II, ヤترون社製) を担体とし、展開溶剤に石油エーテル, エーテル, 酢酸 (80:20:1, v/v) を用いた。

脂肪酸組成は、脂質をけん化, メチルエステル化後ガスクロマトグラフィー (GLC) によって分析した。GLCによる脂肪酸の分析条件は既報¹⁾と同様の方法を用いた。

なお、脂質組成及び脂肪酸組成の乾燥工程と貯蔵前後の比較は、同一魚体から得たフィレーをそれぞれの比較に用いた。すなわち、同一の魚体から得た2ヶのフィレーの片方を乾燥前に分析し、残りを乾燥後に分析し比較した。貯蔵前後も同様に、片方のフィレーを貯蔵前に分析し、残りを貯蔵終了時に分析し、両者を比較した。

結 果

脂質の加水分解 乾燥工程及び貯蔵中における脂質の

酸価 (AV) の変化を図1に示す。いずれの魚種を原料とした塩乾品も、乾燥工程及び貯蔵中にAVが上昇したが、上昇速度は魚種によって異なった。魚種によるAVの上昇速度は、ウマヅラハギは乾燥工程で速く、ゴマサバは乾燥工程及び貯蔵中を通して比較的速かったが、カマスは乾燥工程及び貯蔵中を通して遅かった。

乾燥工程及び貯蔵前後の脂質組成を表2に示す。いずれの塩乾品も、乾燥工程で遊離脂肪酸 (FFA) が増加し、主にフォスファチジルコリン (PC) 及びフォスファチジルエタノールアミン (PE) のリン脂質 (PL) が減少した。貯蔵中にもいずれの塩乾品もFFAの組成比が増加した。塩乾品のFFAの増加量は、乾燥工程及び貯蔵期間共に原料の魚種によって異なった。乾燥工程及び貯蔵期間を通してFFAの生成量が比較的多かったのは、マイワシ, ゴマサバ, マアジ, キンメダイで、カマス及びウマヅラハギはFFAの生成量が少なかった。

なお、いずれの魚種でもPLの減少率はTGに比べ大きかったが、PCとPEの減少率には明瞭な相違はみられなかった。

脂質酸化 乾燥工程及び貯蔵中におけるトコフェロール含量の変化を図2に示す。トコフェロール含量を脂質中の値で表したため、脂質含量の少ないウマヅラハギでは大きな値となった。乾燥工程及び貯蔵中にはいずれの魚種でもトコフェロール含量は減少したが、その速度は魚種によって異なり、マイワシ及びゴマサバでは乾燥工程の途中に、マアジ, カマス, キンメダイ

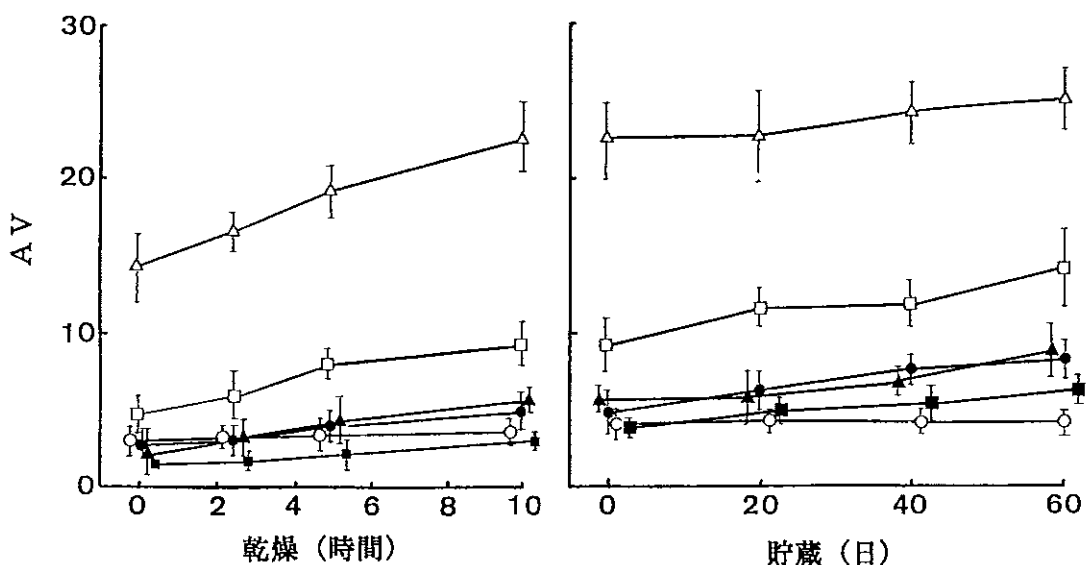


図1 塩乾品の乾燥工程及び貯蔵中の酸価(AV)の変化

● ; マイワシ, □ ; ゴマサバ, ▲ ; マアジ,
○ ; カマス, ■ ; キンメダイ, △ ; ウマヅラハギ

表2 魚類塩乾品の乾燥及び貯蔵前後の脂質組成(%)

| | 脂質 | 乾燥前 | 乾燥後 | 貯蔵前 | 貯蔵後 |
|--------|-----|------|------|------|------|
| マイワシ | TG | 92.9 | 92.4 | 91.7 | 91.6 |
| | FFA | 1.3 | 3.2 | 4.5 | 5.5 |
| | PC | 4.9 | 3.8 | 3.3 | 2.6 |
| | PE | 0.9 | 0.6 | 0.5 | 0.3 |
| ゴマサバ | TG | 71.6 | 72.7 | 76.1 | 75.9 |
| | FFA | 3.6 | 4.4 | 5.2 | 8.1 |
| | PC | 20.4 | 19.7 | 16.4 | 14.7 |
| | PE | 4.4 | 3.3 | 2.3 | 1.3 |
| マアジ | TG | 84.5 | 84.1 | 82.2 | 81.8 |
| | FFA | 3.3 | 4.6 | 4.4 | 7.7 |
| | PC | 11.1 | 10.4 | 12.3 | 9.9 |
| | PE | 1.1 | 0.9 | 1.2 | 0.7 |
| カマス | TG | 90.0 | 89.9 | 88.5 | 88.7 |
| | FFA | 0.5 | 0.8 | 1.2 | 1.7 |
| | PC | 8.5 | 8.4 | 9.5 | 9.0 |
| | PE | 1.0 | 0.9 | 0.8 | 0.6 |
| キンメダイ | TG | 92.5 | 92.0 | 89.7 | 89.7 |
| | FFA | 0.4 | 1.5 | 1.8 | 3.0 |
| | PC | 6.0 | 5.6 | 7.3 | 6.5 |
| | PE | 1.1 | 0.9 | 1.2 | 0.8 |
| ウマヅラハギ | TG | 2.3 | 1.6 | 1.8 | 1.7 |
| | FFA | 8.6 | 12.4 | 13.7 | 14.2 |
| | PC | 75.9 | 73.3 | 72.6 | 72.3 |
| | PE | 13.2 | 12.7 | 12.5 | 12.4 |

TG: トリグリセライド,
 FFA: 遊離脂肪酸,
 PC: フォスファチジルコリン,
 PE: フォスファチジルエタノールアミン

では貯蔵の途中にトコフェロールが消失したが、ウマヅラハギでは貯蔵終了時にもトコフェロールが残存した。

乾燥工程及び貯蔵中における脂質の過酸化物価 (PV) の変化を図3及び図4に示す。乾燥工程ではマイワシのPVが急激に上昇し、続いてゴマサバ、マアジ、カマスのPVが上昇した。貯蔵中には、マイワシのPVが急激に、ゴマサバ、マアジ、カマスのPVが徐々に上昇したが、キンメダイ及びウマヅラハギではほとんど変化しなかった。

各塩乾品の乾燥工程及び貯蔵前後の脂肪酸組成を調べたところ、6種類の魚種に共通して組成比が高かったのは、C_{16:0}、C_{18:1}、C_{20:5}、C_{22:6}であったので、これら4種類の脂肪酸の組成比を表3及び表4に示す。乾燥工程において高度不飽和脂肪酸 (C_{20:5}、C_{22:6}) が明瞭に減少したのはマイワシとゴマサバで、その他の魚種では大きくは変化しなかった。また、マイワシとゴマサバでは高度不飽和脂肪酸の減少に伴い、相対的に飽和脂肪酸のC_{16:0}及びモノエン酸のC_{18:1}の組成比が大きくなった。貯蔵中には、マイワシ、ゴマサバ、マアジ、カマス、キンメダイで高度不飽和脂肪酸が減少したが、ウマヅラハギではほとんど変化しなかった。貯蔵中にも、高度不飽和脂肪酸の減少した魚種で、C_{16:0}及びC_{18:1}の組成比が大きくなった。

考 察

塩乾品の製造工程及び貯蔵中におけるAVの上昇及びFFAの増加は、脂質が酵素的な加水分解を受けたことによると考えられる。いずれの魚種を原料とした塩乾品でも、乾燥工程及び貯蔵中に脂質の加水分解が進

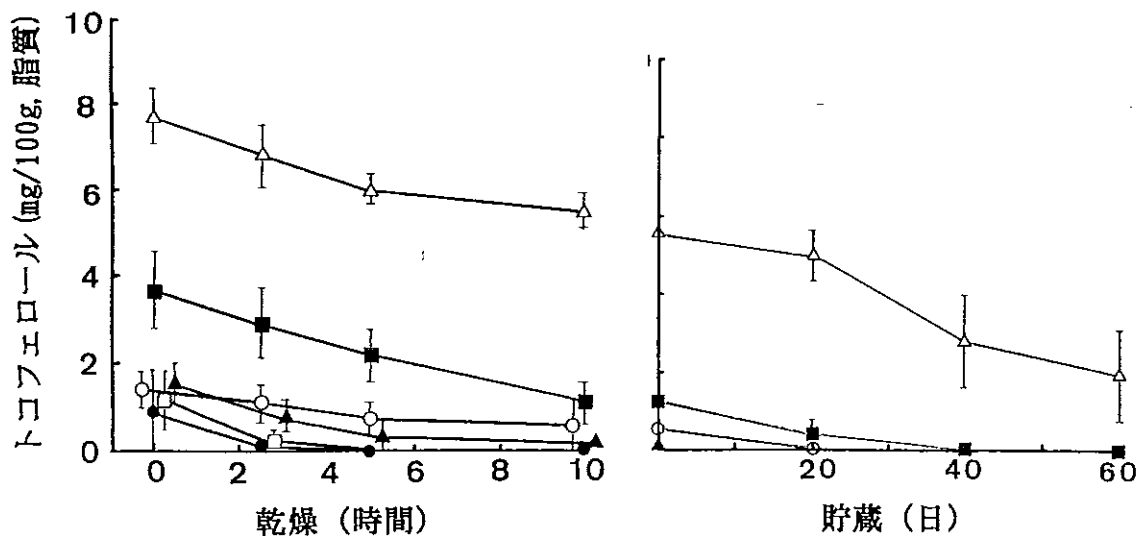


図2 塩乾品の乾燥工程及び貯蔵中のトコフェロール含量の変化
 図中の記号は図1と同じ魚種を表す

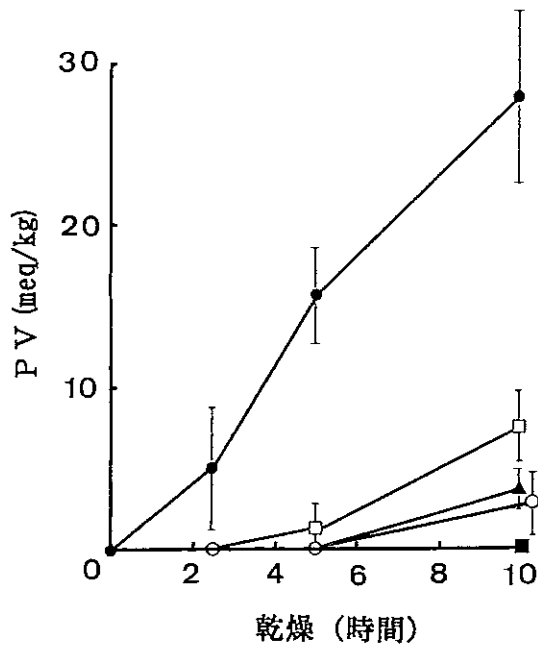


図3 塩乾品の乾燥工程における過酸化値(PV)の変化
図中の記号は図1と同じ魚種を表す

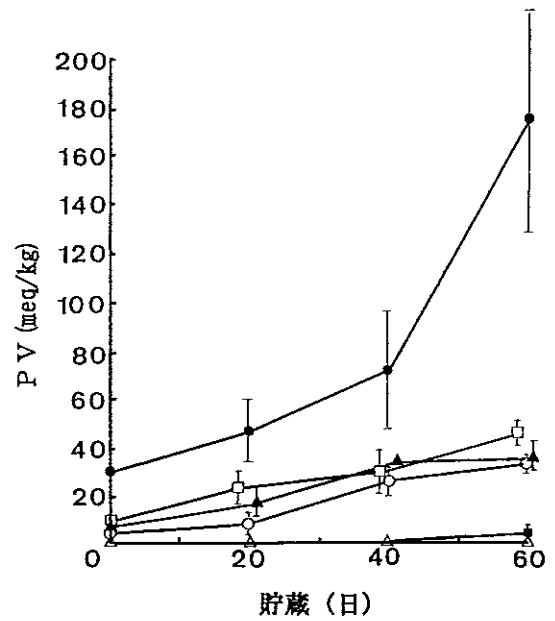


図4 塩乾品の貯蔵中における過酸化値(PV)の変化
図中の記号は図1と同じ魚種を表す

表3 魚類塩乾品の乾燥工程前後の脂肪酸組成 (%)

| 脂肪酸 | マイワシ | | ゴマサバ | | マアジ | | カマス | | キンメダイ | | ウマヅラハギ | |
|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|--------|------|
| | 前 | 後 | 前 | 後 | 前 | 後 | 前 | 後 | 前 | 後 | 前 | 後 |
| 16:0 | 20.8 | 23.1 | 19.8 | 21.0 | 22.2 | 22.4 | 24.4 | 24.6 | 21.9 | 21.9 | 22.7 | 22.3 |
| 18:1 | 7.8 | 9.2 | 13.5 | 14.8 | 14.1 | 14.4 | 22.3 | 22.1 | 26.4 | 26.3 | 6.7 | 6.2 |
| 20:5 | 19.7 | 16.8 | 7.7 | 7.0 | 12.2 | 12.2 | 6.5 | 6.4 | 7.0 | 7.0 | 14.3 | 14.0 |
| 22:6 | 10.9 | 9.2 | 25.2 | 23.4 | 20.1 | 19.7 | 16.8 | 16.4 | 15.3 | 15.3 | 23.6 | 23.2 |

表4 魚類塩乾品の貯蔵(-20℃)前後の脂肪酸組成 (%)

| 脂肪酸 | マイワシ | | ゴマサバ | | マアジ | | カマス | | キンメダイ | | ウマヅラハギ | |
|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|--------|------|
| | 前 | 後 | 前 | 後 | 前 | 後 | 前 | 後 | 前 | 後 | 前 | 後 |
| 16:0 | 22.3 | 23.8 | 20.4 | 21.7 | 22.7 | 23.5 | 23.4 | 24.2 | 21.6 | 21.1 | 22.8 | 21.9 |
| 18:1 | 7.7 | 7.9 | 13.9 | 14.6 | 15.1 | 15.7 | 22.3 | 22.4 | 26.9 | 27.0 | 7.4 | 7.1 |
| 20:5 | 17.3 | 15.8 | 7.5 | 6.5 | 12.3 | 11.6 | 6.6 | 5.6 | 6.6 | 6.1 | 14.9 | 14.6 |
| 22:6 | 10.3 | 9.3 | 23.6 | 22.0 | 19.6 | 18.8 | 16.7 | 15.3 | 15.3 | 14.3 | 23.9 | 23.5 |

行したと判定されるが、その速度は魚種によって異なっていた。FFAの生成量を脂質組成(表2)と脂質含量(表1)からFFAの生成量を算出し、この値から魚種による脂質の加水分解の速度を比較すると、マイワシ、ゴマサバ、マアジ、キンメダイで速く、カマスでやや遅

く、ウマヅラハギで遅いことがわかる。マイワシ及びゴマサバは赤身魚で、アジは赤身と白身の間中間的な魚で、キンメダイ、カマスとウマヅラハギは白身魚であることから、赤身魚は白身魚に比べ脂質加水分解酵素の活性が高い傾向のあることが推測された。

トコフェロールは脂質の酸化に先立って減少し、トコフェロールの減少に伴って酸化が始まることが知られている⁹⁾。本研究においてもいくつかの魚種で、トコフェロールの減少に伴いPVが上昇し、酸化の進行が示唆された。また、トコフェロールの減少は、酸化しやすい脂質と共存したときに速いともいわれている。トコフェロールの減少、PVの上昇及び高度不飽和脂肪酸の減少から脂質酸化速度を判定すると、マイワシ及びゴマサバの塩乾品では、他の魚の塩乾品より脂質は酸化しやすいと判定される。赤身魚の脂質酸化が速いことは従来より知られており³⁾本実験の結果はこれに一致する。赤身魚の脂質酸化が速い原因として、筋肉中のミオグロビン及び酸化促進酵素など酸化促進物質の存在が推測されている。マアジ、カマス、キンメダイでは脂質含量が比較的高かったにもかかわらず、脂質が酸化に対して安定であったのは、筋肉中の酸化促進物質の含量が赤身魚に比べ少なかったことによると推測された。また、キンメダイはマアジ及びカマスに比べ脂質が酸化に対して特に安定であったのは、脂質に占める高度不飽和脂肪酸の割合が少なかったのが大きな原因と推測された。ウマヅラハギの脂質が酸化に対して非常に安定であったのは、脂質含量が少なく、脂質の大部分がリン脂質であったことによると考えられた。

このように、塩乾品における脂質の酸化及び加水分解の進行速度は、原料の魚種によって異なり、その速度は赤身魚で速く、アジのような中間的な魚及び白身で脂質含量の高い魚がこれに続き、脂質含量の少ない白身魚では脂質が酸化に対し安定であるという結果が得られた。

これらのことから、赤身魚の塩乾品は凍結でも脂質酸化による品質劣化が速いため、長期間貯蔵するには今回の試験で用いた凍結温度(-20℃)より低い温度で酸化防止を行う必要がある。これに対し、中間色や白身で脂質含量の多い魚種は-20℃でも酸化の進行速度が遅く、2、3ヶ月間品質を保持できる。また、脂質含量の少ない白身魚の塩乾品は、加工工程及び-20℃においても脂質は安定で、脂質が原因の品質劣化はほとんど起こらないことが示唆された。

要 約

1) マイワシ、ゴマサバ、マアジ、カマス、キンメダイ、ウマヅラハギを原料とした塩乾品を製造し、乾燥工程及び貯蔵(-20℃)中における脂質の加水分解及び酸化を調べ、原料魚種による脂質劣化

の相違について検討した。

- 2) 脂質の加水分解は、いずれの魚種を原料とした塩乾品でも乾燥工程及び貯蔵中を通して進行したが、進行速度は魚種によって異なり、マイワシ及びゴマサバのような赤身魚で速く、カマス及びウマヅラハギのような白身魚で遅い傾向を示した。
- 3) 脂質酸化の進行速度は、原料魚種によって異なり、マイワシで最も速く、次いでゴマサバ、マアジ、カマスで進行した。しかし、キンメダイ及びウマヅラハギを原料としたものは、乾燥工程及び貯蔵期間を通して脂質は酸化に対して安定であった。
- 4) マイワシ及びゴマサバで脂質酸化が速い原因として、ミオグロビン及び酸化促進酵素の関与が推測され、キンメダイの脂質が酸化に対して安定な原因として脂質中の高度不飽和脂肪酸の組成比が低いことが、ウマヅラハギの脂質が酸化に対して安定な原因としてリン脂質の組成比の大きいことが推測された。

文 献

- 1) 滝口明秀 (1996) : あじ塩乾品の脂質酸化に及ぼす原料の凍結の影響. 千葉水試研報, 54, 43-46.
- 2) 杉井麒二郎, 衣巻豊輔 (1968) : 二, 三の魚類におけるビタミンEの分布. 日水誌, 34(5), 420-428.
- 3) 柴田宣和, 衣巻豊輔 (1978) : 鉄化合物の魚油酸化に及ぼす影響. 東海水研報, 95, 97-103.
- 4) 藤本健四郎 (1993) : 魚皮のリポオキシゲナーゼ. 化学と生物, 31, 73-75.
- 5) 座間宏一 (1970) : 水産動物リン脂質の酸化. 日水誌, 36(8), 826-831.
- 6) 山口邦子, 豊水正道 (1984) : 少脂魚普通肉脂質の酸化抑制作用におけるリン脂質の役割. 日水誌, 50, 1897-1903.
- 7) J. Folch, M. Lee, and G. H. Sloane-Stanley (1957) : A simple method for the isolation and purification of total lipid from animal tissue. *J. Biol. Chem.*, 226, 497-509.
- 8) 油脂および油脂製品試験法部会 (1977) : 基準油脂分析試験法, 日本油化学協会, 東京. pp. 2. 4. 1-12.
- 9) 滝口明秀 (1995) : 食塩水中に貯蔵したサンマ脂質酸化に及ぼす食塩の影響. 千葉水試研報, 53, 51-54.