

## まいわし開き干しの貯蔵中における脂質劣化 に及ぼす食塩の影響

滝口 明秀

### はじめに

食塩は魚類塩干品において最も重要な添加物であり、風味だけでなく貯蔵性<sup>1),2)</sup>にも影響する。従来の塩干品では、食塩によって貯蔵性を向上させるため食塩濃度の高いものが製造された。しかし、最近では消費者の減塩嗜好により、食塩は調味料として用いられる傾向にあり、冷凍技術の普及が食塩濃度の低い塩干品の製造を可能にした。

塩干品の冷凍、冷蔵中における品質低下の最も大きな要因は脂質劣化であるが、食塩は脂質劣化に影響する<sup>3)</sup>といわれている。Nambudiry<sup>4)</sup>や中村ら<sup>5)</sup>は食塩濃度の異なるマイワシを冷蔵貯蔵したところ、食塩は脂質酸化を抑制すると報告している。しかし、これらの研究では貯蔵温度が食塩濃度の異なるマイワシ脂質にどのように影響するかについては言及されていない。

そこで、本実験では食塩濃度の異なるまいわし開き干しを製造し、貯蔵中における脂質の酸化及び加水分解に及ぼす食塩の影響を、食塩濃度及び貯蔵温度との関係で検討した。

### 実験方法

#### 試料の調製

千葉県鴨川漁港で1987年3月に水揚げされた体長14~15cm(平均14.4cm)、体重36~38g(平均37.2g)のマイワシをフィレーとし(平均水分74.4%,平均脂質含量6.07%),5%,15%及び25%の食塩水中に20分間浸漬後軽く水洗いし、約25℃で40分間機械乾燥を行った。対照試験区には、真水に20分間浸漬後同様に乾燥したものをを用いた。乾燥終了時の水分及び食塩含量は、対照区が71.9%,0.39%,5%食塩浸漬区が71.3%,2.83%(以後5%区),15%食塩浸漬区が69.8%,5.36%(以後15%区),25%食塩浸漬区が66.5%,9.19%(以後25%区)であった。

#### 貯蔵

乾燥終了後それぞれを各試験区ごとにポリエチレン袋に入れ、5°に8日、-3°に20日、-20°に60日、

-35℃に180日間貯蔵した。

#### 脂質の分析

試料10枚を挽き肉とし、Folch<sup>6)</sup>の方法にしたがって全脂質を抽出し、以下の分析に供した。過酸化価(POV)、及び酸価(AV)は常法<sup>7),8)</sup>により測定した。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(GLC)により分析した。総トコフェロール量は脂質の不けん化物について、トコールを内部標準として高速液体クロマトグラフィーにより測定した。また、脂質を10倍量のクロロホルムに溶解して350~600nmの吸収スペクトルを測定し、カロテノイド含量の目安とした。

### 結果と考察

#### POV及び高度不飽和酸残存率の変化

原料のマイワシの全脂質の脂肪酸組成を表1に示した。

表1 原料マイワシ肉部脂質の脂肪酸組成 (%)

脂肪酸	組成比
14:0	6.2
15:0	0.7
16:0	16.4
16:1	3.8
16:2	0.7
17:0	1.2
18:0	2.8
18:1	10.6
18:2	1.6
18:3	1.2
20:1	9.4
20:5	9.2
22:0	0.8
22:1	9.7
22:5	2.3
22:6	16.0
24:1	1.6
unknown	5.8

脂質の主な構成脂肪酸は組成比の高い順にC16:0, C22:6, C18:1, C22:1, C20:1, C20:5, C14:0であった。

原料及び乾燥終了時の各試験区の脂質のPOV, AV及び総トコフェロール量を表2に示した。乾燥後POV

とAVは対照区を含め各区ともわずかに増加したが、食塩濃度との相関は認められなかった。これに対し、総トコフェロール量はいずれの試験区でも乾燥中に減少し、減少の程度は食塩濃度の高い15%, 25%区で大きかった。

表2 まいわし開き干しの原料と乾燥終了時のPOV, AV, トコフェロール含量

	原 料	乾 燥 終 了 時			
		対照区	5%区	15%区	25%区
POV (meq/kg)	0	3.4	2.6	2.3	4.1
AV	7.3	8.2	8.0	8.6	7.8
トコフェロール(mg/kg)	0.150	0.137	0.128	0.105	0.108

原料及び乾燥終了時の各試験区の脂質の吸収スペクトルを図1に示した。450nm, 及び480nmに吸収極大が認められたが、これは皮に含まれるカロテノイド色素によるものと思われる。食塩濃度の高い区では短波長で吸光値が大きくなり、カロテノイドに基づく極大は小さくなった。おそらく、食塩濃度の高い区では、乾燥中に脂質、及びトコフェロールが酸化して脂質が着色するとともに、カロテノイドも酸化して褪色するものと思われる。

これらの結果から、脂質の酸化と加水分解は乾燥中にすでに進行しているが、乾燥時間が短いためその程度はわずかで、食塩濃度による相違は明確に現れないのに対し、カロテノイド、及びトコフェロールの酸化は比較的急激に起こり、そのため食塩の酸化促進作用が明瞭に現れたものと思われる。

試料を5℃に8日間貯蔵したときのPOVの変化を図2に示した。POVはいずれの試験区でも貯蔵開始直後から直線的に上昇したが、貯蔵の後期に5%区の上昇率がやや低下した。このときの高度不飽和酸の残存率※ $[(C20:5+C22:6)_t / (C16:0)_t] / [(C20:5+C22:6)_0 / (C16:0)_0] \times 100$ の変化を図3に示した。いずれの試験区も貯蔵開始直後から減少し、減少の程度はほぼ同様であった。このように5℃貯蔵では、食塩の脂質酸化促進作用はほとんど認められなかった。

脚注※： $(C16:0) / (C20:5+C22:6)$ ：貯蔵開始時における  $(C16:0) / (C20:5+C22:6)$  の組成比、 $(C16:0)_0 / (C20:5+C22:6)_0$ ：t日における組成比  $(C16:0)_t / (C20:5+C22:6)_t$

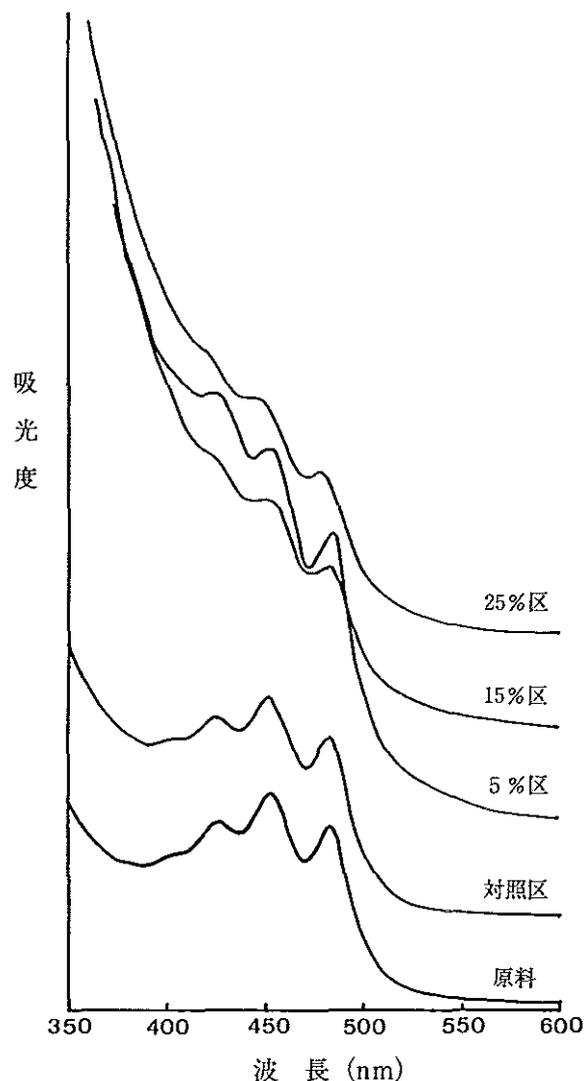


図1 まいわし開き干しの原料と乾燥終了時の脂質の吸収パターン

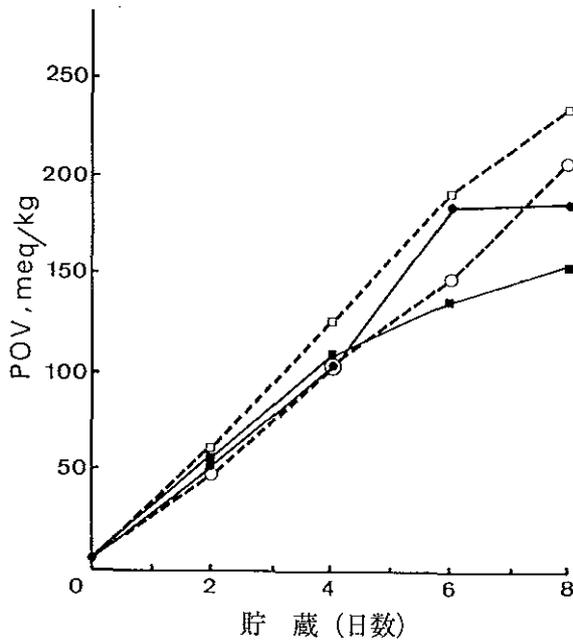


図2 5°C貯蔵中のPOVの変化

- 対照区
- 5%区
- 15%区
- 25%区

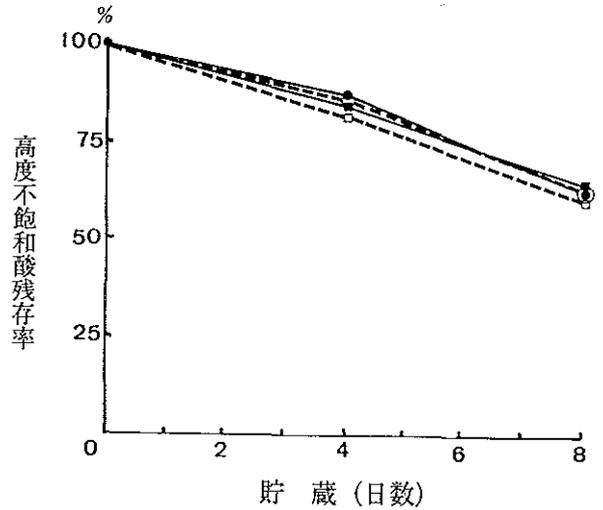


図3 5°C貯蔵中の高度不飽和酸の残存率の変化

- 対照区
- 5%区
- 15%区
- 25%区

試料を-3°Cに20日間貯蔵したときの脂質のPOVの変化を図4に示した。POVは対照区では貯蔵5日目まではゆっくりと、その後急激に上昇した、貯蔵10日目までのPOVの値は食塩濃度の高い試験区ほど大きかったが、20日目では各試験区ともほぼ同じ値となった。これらの試料の高度不飽和酸の残存率の変化を図5に示す。貯蔵10日目までは食塩濃度の高い試験区で残存率が小さくなり、20日目まで同じ傾向を示した。このように、POVの変化及び高度不飽和酸の残存率からも-3°C貯蔵では、貯蔵の初期に食塩の脂質酸化促進作用が認められ、その作用は食塩濃度が高いほど著しかった。

試料を-20°Cに56日間貯蔵したときの脂質のPOVの変化を図6に示した。対照区ではPOVは貯蔵28日目まであまり変化しなかったが、その後急激に上昇した。これに対し、食塩浸漬区では、全貯蔵期間を通じて上昇し、POVの値は食塩濃度の高い試験区ほど大きかった。高度不飽和酸の残存率の変化は図7に示したように、いずれの試験区でも貯蔵中に徐々に減少し、残存率は食塩濃度の高い試験区ほど大きく、POVの結果とよく一致した。このように-20°C貯蔵において

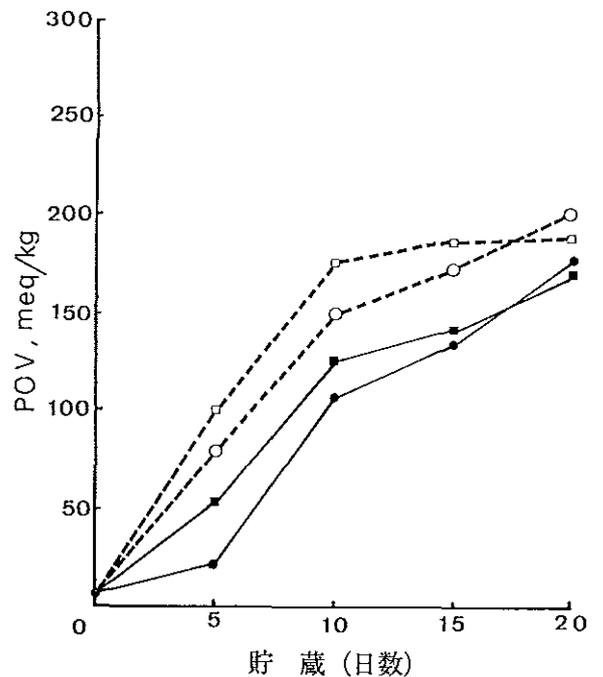


図4 -3°C貯蔵中のPOVの変化

- 対照区
- 5%区
- 15%区
- 25%区

も対照区では脂質酸化が急激に進行するまでの誘導期(貯蔵28日目まで)と思われる期間が観察されたが、他の試験区ではこの期間中にPOVが上昇し、食塩の酸化促進作用は明瞭であった。

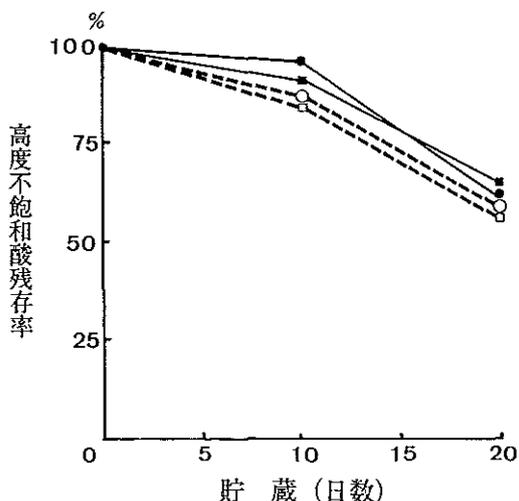


図5 -3°C貯蔵中の高度不飽和酸の残存率の変化

● 対照区  
■ 5%区  
○ 15%区  
□ 25%区

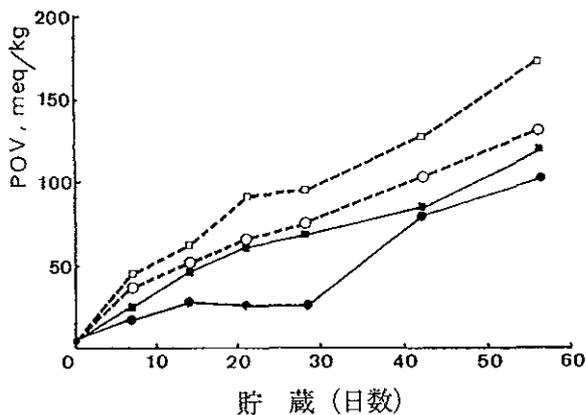


図6 -20°C貯蔵中のPOVの変化

● 対照区  
■ 5%区  
○ 15%区  
□ 25%区

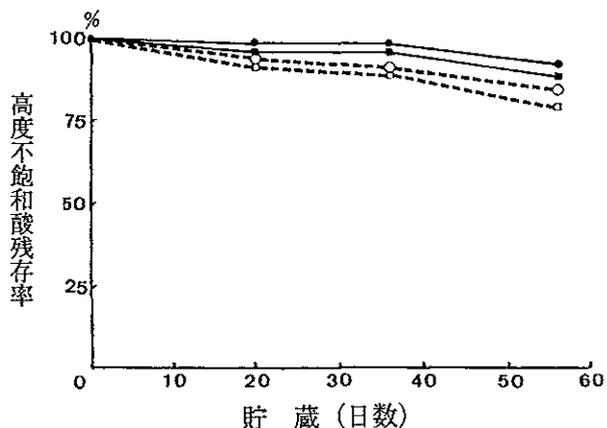


図7 -20°C貯蔵中の高度不飽和酸の残存率の変化

● 対照区  
■ 5%区  
○ 15%区  
□ 25%区

試料を-35°Cに180日間貯蔵したときの脂質のPOVの変化を図8に示した。対照区のPOVは貯蔵90日までに28meq/kgまで上昇したが、以後はほとんど変化しなかった。これに対し、他の試験区では、全貯蔵期間を通して徐々に上昇し、POVの値は食塩濃度の高い試験区ほど大きかった。網仲<sup>9)</sup>は、マイワシを-33°Cに貯蔵して脂質酸化を調べたが、脂質酸化は進行しなかったと報告している。本研究でも対照区の貯蔵中におけるPOVの上昇はわずかであった。しかし、食塩水浸漬区では、この温度においても脂質酸化は徐々に進行し、食塩の酸化促進作用は明らかであった。

これらの結果から、食塩は塩干しマイワシの貯蔵中における脂質の酸化を促進するが、その影響が明瞭に現れるのは貯蔵の初期であった。5°C貯蔵のように対照区においても脂質酸化が速やかに進行する場合には食塩以外の温度の影響が強く表れるものと考えられた。食塩の脂質酸化促進作用については、Pearson<sup>1)</sup>が総説で述べているが、機構については不明な点が多く、今回の試験からは魚肉中の脂質に対する食塩の酸化促進作用には、食塩による脱水及びタンパクの変性などによって生じる肉質の変化が関与していることも考えられる。

本実験の結果はNambudiry<sup>4)</sup>や中村ら<sup>5)</sup>の報告と相違しており、Nambudiryの述べている高濃度の食塩による魚肉中の酸化促進因子の抑制については、今後の検討課題と考えられる。中村らが研究に用いた試料は、貯蔵開始時に既に脂質酸化がある程度進行していたことから、試料の違いが異なった結果を導いたと推測される。

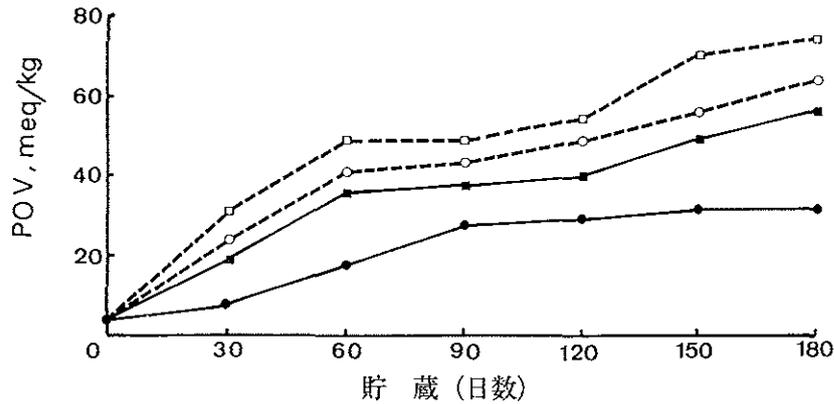


図8 -35°C貯蔵中のPOVの変化

- 対照区
- 5%区
- 15%区
- 25%区

酸価の変化

脂質の酵素による加水分解の進行をAVによって調べた。試料を5℃に貯蔵したときのAVの変化を図9に示した。対照区、5%及び15%区のAVは貯蔵開始時から6日目まではほぼ同様に急激に上昇した。これに対し、25%区は他の試験区に比べAV値の上昇は小さく、貯蔵8日目のAVは16.5で最も低かった。AVの増加には脂質の加水分解だけでなく酸化も関与するが、25%区の脂質酸化の進行は図2に示したように、他の試験区とほぼ同様であったので、25%区のように食塩濃度が高い場合には脂質の酵素による加水分解はある程度抑制されるものと思われる。

試料を-3℃に貯蔵したときのAVの変化を図10に示した。対照区のAVは他の試験区に比べて上昇速度が速く、貯蔵15日まで約22に達したが、以後20日目まではほとんど変化しなかった。その他の3試験区は類似した変化を示したが、食塩濃度の高い区でAVの上昇速度はわずかに小さい傾向が見られた。

-20℃貯蔵におけるAVの変化を図11に示した。この場合にも対照区は他の試験区に比べAVの上昇は速く、貯蔵56日目には19.7まで上昇した。5%区の場合も貯蔵中ゆっくりと上昇し、貯蔵56日目には13.8に達した。これに対し、15%及び25%区ではAVは貯蔵28日目まではほとんど変化なかったが、その後やや上昇して貯蔵56日目には15%区では12.2に、25%区では10.2に達した。

-35℃貯蔵におけるAVの変化は示さなかったが、対照区及び各試験区とも全貯蔵期間を通じてわずかに上昇する程度で、対照区と各試験区間にほとんど差異は認められなかった。したがって、-35℃貯蔵では脂

質の加水分解酵素はほとんど活性を示さないものと思われる。

以上の結果から、貯蔵温度が-3℃、-20℃と低い場合には比較的低濃度の食塩(2.8、5.4%)でも脂質の加水分解を抑制するが、5℃貯蔵のように貯蔵温度が比較的高い場合には、高濃度の食塩のみが脂質の加水分解をある程度抑制した。

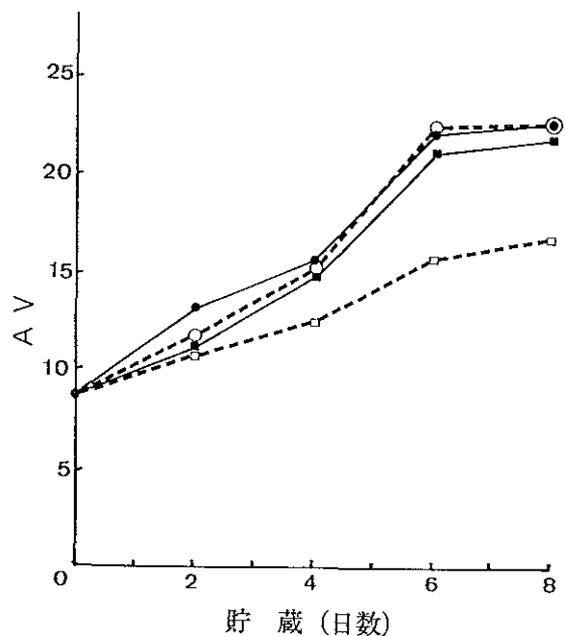


図9 5℃貯蔵中のAVの変化

- 対照区
- 5%区
- 15%区
- 25%区

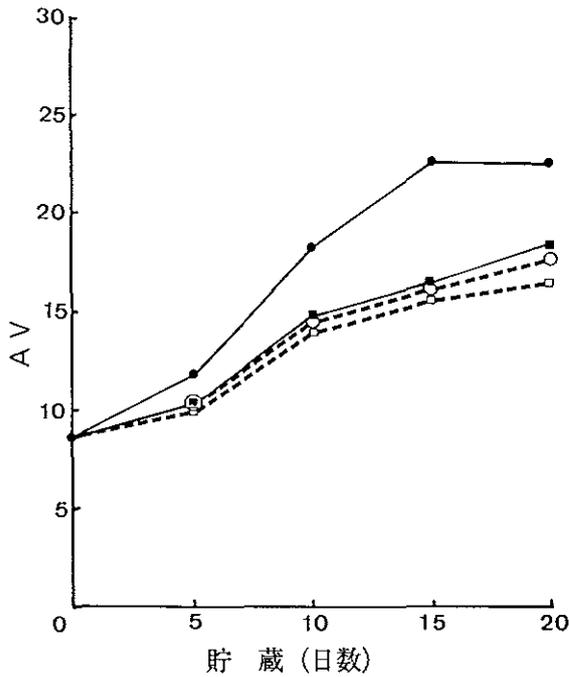


図10 -3°C貯蔵中のAVの変化

● 対照区  
 ■ 5%区  
 ○ 15%区  
 □ 25%区

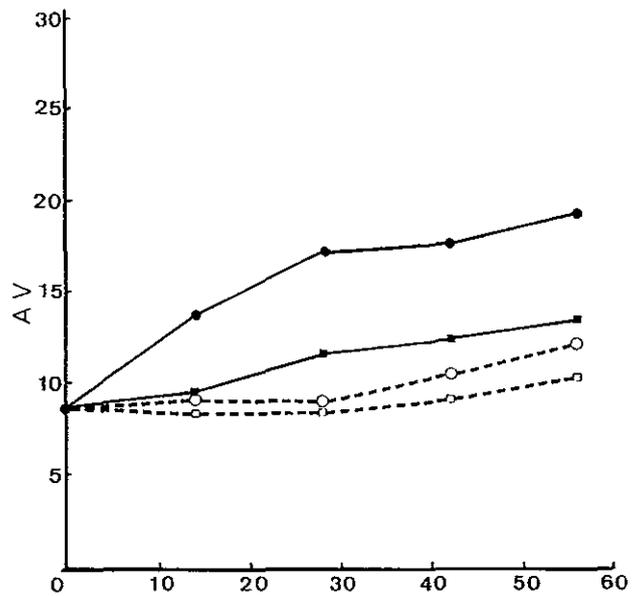


図11 -20°C貯蔵中のAVの変化

● 対照区  
 ■ 5%区  
 ○ 15%区  
 □ 25%区

要 約

- 1) 食塩濃度の異なる4種類 (0.39%, 2.83%, 5.36%, 9.19%) のまいわし開き干しを製造し, 5°, -3°, -20°, -35°Cに貯蔵し, 各貯蔵温度における脂質劣化に及ぼす食塩の影響について調べた。
- 2) 製造工程においては, 脂質酸化及び加水分解は試験区による進行度合の相違は認められなかったが, 食塩濃度の高い区ではトコフェロール及びカロテノイドの著しい減少が生じた。
- 3) 5°C貯蔵では, いずれの試験区においても脂質酸化は急激に進行し, 食塩濃度による影響は認められなかった。脂質の加水分解は, いずれの区でも急激に進んだが, 食塩濃度9.19%のものではやや抑制された。
- 4) -3°C及び-20°C貯蔵では, いずれの試験区においても脂質酸化及び加水分解は進行したが, 脂質酸化の進行は食塩濃度の高い区ほど速く, 加水分解は食塩濃度の高い区ほど抑制された。
- 5) -35°C貯蔵では, 対照区では脂質酸化の誘導期以降に酸化は進行しなかったが, 他の区では徐々に進行し, 食塩濃度の高い区ほど速かった。脂質の加水分解はいずれの区においても生じなかった。

文 献

- 1) A. M. Pearson, J. D. Love and F. B. Shorland: Adv. Food Res., 23, 56-57 (1977).
- 2) 小泉千秋, 大島敏明, 和田 俊: 日水誌, 51, 87-90 (1985).
- 3) C. Koizumi, T. Ohshima, and S. Wada: Nippon Suisan Gakkaishi, 47, 1485-1491 (1981).
- 4) D. D. Nambudiry: J. of Food Sci. & Tech., 17 (4) 176-178 (1980).
- 5) 中村邦典, 藤井 豊, 石川宣次: 東海水研報, 95, 75-83 (1978).
- 6) J. Folch, M. Lees, and G. H. Sloane Stanly: J. Biol. Chem., 226, 497, 509 (1957).
- 7) 油脂及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, pp. 2, 4, 1-71.
- 8) 油脂及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, pp. 2, 4, 12-71.
- 9) 網仲 仁: 千葉水試研報, 43, 75-79 (1985).