

## あじ塩干品の脂質酸化に及ぼす原料の凍結の影響

滝口明秀

### Effect of Freezing of Material on Lipid Oxidation of Salted-Dried Horse Mackerel during Process and Storage

Akihide TAKIGUCHI

あじ塩干品は、肉中に高度不飽和脂肪酸の多い脂質を含むため、製造および貯蔵中に酸化を起しやすく、エイコサペンタエン酸やドコサヘキサエン酸等の有効栄養成分の減少と共に油焼けや酸敗臭等の官能面での品質低下を生じる。

脂質酸化の進行様式<sup>1)</sup>は、比較的安定な誘導期を経て急激に進行する対数期となるのが一般的で、魚肉中においてもおおむねこのように進行すると思われる。あじ塩干品の原料は加工地から遠隔地で漁獲され、加工までの期間は凍結貯蔵されることが多い。魚肉中の脂質は、凍結温度によっては貯蔵中に酸化する<sup>2)</sup>ことが知られており、あじ塩干品の原料でも凍結貯蔵中に酸化を生じると考えられる。このため、乾燥工程および製品凍結貯蔵中の脂質酸化は、原料の酸化程度によって急激に進行することがあると推測される。このような、あじ塩干品の脂質酸化を防止し、品質の向上を図るためには、原料と製品の酸化の関係を明らかにし、原料段階からの管理を行う必要がある。しかし、原料の脂質酸化の程度が塩干品の加工工程および貯蔵中の酸化に及ぼす影響については知られていない。

そこで、凍結貯蔵期間によって脂質の酸化度合いの異なる原料を用いてあじ塩干品を製造し、原料の酸化が加工および貯蔵中の酸化に及ぼす影響を明らかにすることを目的として研究を行った。

#### 実験方法

**試料の調製** 試料のあじ塩干品は、原料に保田定置網で1994年9月5日に漁獲されたマアジ(平均体長16.2 cm, 平均体重69.0 g, 平均脂質含量11.4%, 平均水分量71.8%)を用い、これを-20℃に貯蔵して貯蔵期間の異なる原料で調製した。あじ塩干品の調製方法は、原料を3枚におろしたフィレーとし、15%食塩水に20

分間浸漬後、乾燥機で5時間(25℃)乾燥した。試料は、ポリエチレン袋に入れ、-20℃に42日間貯蔵した。

**脂質の分析** 試料からクロロホルム、メタノール(2:1, v/v)を用いて脂質を抽出<sup>3)</sup>し、以下の分析に供した。

脂質の過酸化価(POV)は、常法<sup>4)</sup>によって測定した。

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の条件は、カラム、ユニシルQ NH<sub>2</sub>；移動相、ヘキサン、ジオキサン、イソプロパノール(98.0:1.5:0.5, v/v/v)；流速、0.8ml/min；検出器、蛍光検出器、Ex298nm, Em325nm。

カロテノイドは、脂質を10倍量のクロロホルムに溶解し、分光光度計によって350~600nmの吸収スペクトルを測定し推定した。

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の条件は、カラム、石英キャピラリー、0.25mmI. D.×30m(スベルコ社製, Supelcowax-10)；カラム温度、195℃；キャリアガス, He, スプリット比, 1:60。**K値の分析** 魚体の背側普通肉3gを試料とし、80%エタノールで核酸関連物質を抽出し、これをHPLCを用いて分析し、得られた結果から次式によってK値を算出した。HPLCの条件は、カラム、アサヒパックGS-320；移動相、0.2mMりん酸緩衝液, pH2.95；検出器, UV検出器を用いた。

$$K \text{ 値}(\%) = \frac{[(\text{ヒポキサンチン} + \text{イノシン}) / (\text{アデノシン三リン酸} + \text{アデノシン二リン酸} + \text{アデニン} + \text{イノシン酸} + \text{ヒポキサンチン} + \text{イノシン})] \times 100}$$

## 結 果

あじ塩干品の原料の冷凍貯蔵中、乾燥工程終了時および製品貯蔵42日後のK値を表1に示す。原料貯蔵開始時のK値は3.4%、120日貯蔵後の値は4.2%であり、-20℃の貯蔵中にはほとんどK値は変化しなかった。

表1 あじ塩干品の原料、乾燥後および製品の凍結貯蔵42日後のK値

原料貯蔵日数	原料	乾燥終了時	製品貯蔵42日後
0	3.4	17.1	16.8
15	3.5	14.1	15.8
30	3.6	15.9	17.9
60	4.0	20.4	17.5
120	4.2	17.4	18.3

表2 あじ塩干品の原料、乾燥後および製品の凍結42日後の脂質組成

(%)

原料貯蔵日数	原料				乾燥後				製品貯蔵42日後			
	TG	FFA	PC	PE	TG	FFA	PC	PE	TG	FFA	PC	PE
0	90	1	7	2	91	6	2	1	91	6	2	1
15	90	2	6	2	90	6	3	1	91	6	2	1
30	91	2	5	2	90	7	2	1	89	8	2	1
60	90	5	4	1	89	9	2	1	90	7	2	1
120	91	7	1	1	90	8	1	1	90	8	1	1

注：表中のTGはトリグリセライド，FFAは遊離脂肪酸，PCはフォスファチジルコリン，PEはフォスファチジルエタノールアミンを表す。

貯蔵期間の異なる原料で調製したあじ塩干品の乾燥終了時のK値は、いずれの試験区でも上昇した。しかし、K値の変化には原料の貯蔵期間の影響はほとんどみられなかった。製品貯蔵42日後のK値は、いずれの試験区でも乾燥終了時の値からあまり変化しなかった。

原料の貯蔵中、乾燥終了時および製品の貯蔵42日後の脂質組成を表2に示す。原料の貯蔵開始時の脂質組成では、トリグリセライドが90%、フォスファチジルコリン(PC)およびフォスファチジルエタノールアミン(PE)の2種類のリン脂質の合計が9%そして遊離脂肪酸が1%であったが、貯蔵中遊離脂肪酸が徐々に増加し、リン脂質が減少した。それぞれの試験区で、乾燥によって遊離脂肪酸がやや増加しリン脂質が減少したが、この脂質組成の変化に原料の貯蔵期間の影響は明瞭でなかった。また、乾燥終了後から製品の貯蔵中には脂質組成の大きな変化はなかった。

原料貯蔵中のトコフェロール含量と脂質のPOVの変化を図1に示す。トコフェロール含量は、貯蔵30日目まではそれほど変化しなかったが、それ以後徐々に減少した。これに対し、脂質のPOVは貯蔵30日以後に増加した。

乾燥終了時および製品貯蔵中のトコフェロール含量の変化を図2に示す。乾燥終了時のトコフェロール含量は、貯蔵期間の長い原料を用いたものほど少なかった。製品の貯蔵中には、30日以上貯蔵した原料で調製したものでは貯蔵7日目にトコフェロールは検出されなかった。

製品貯蔵中の脂質のPOVの変化を図3に示す。乾燥終了時の各試験区のPOVは、原料の貯蔵日数が長いものほど高い値を示した。製品の貯蔵中には、いずれの試験区でもPOVは上昇したが、特に60日および120日貯蔵の原料で調製した製品で上昇が著しかった。

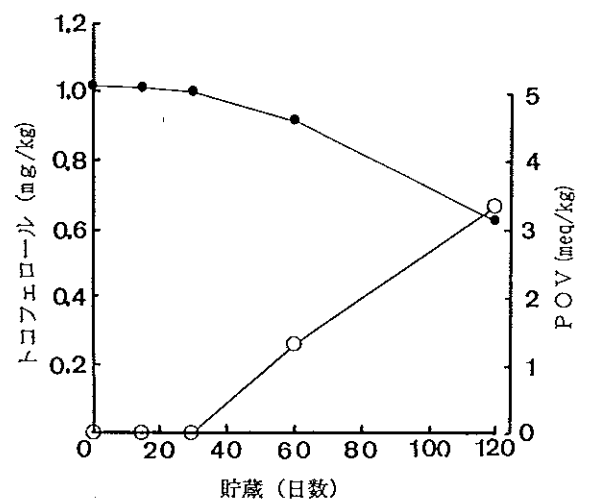


図1 アジア凍結貯蔵中(-20℃)のトコフェロール量および過酸化値(POV)の変化

●—, トコフェロール量の変化  
○—, POVの変化

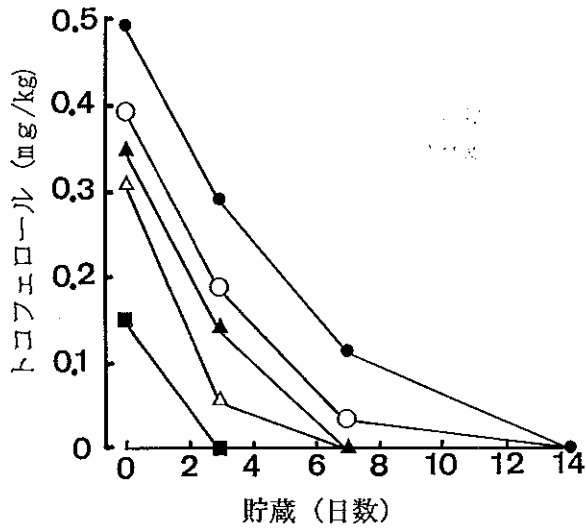


図2 あじ塩干品の凍結貯蔵中のトコフェロール量の変化

- , 貯蔵前原料の使用
- , 15日凍結原料使用
- ▲, 30日凍結原料使用
- △, 60日凍結原料使用
- , 120日凍結原料使用

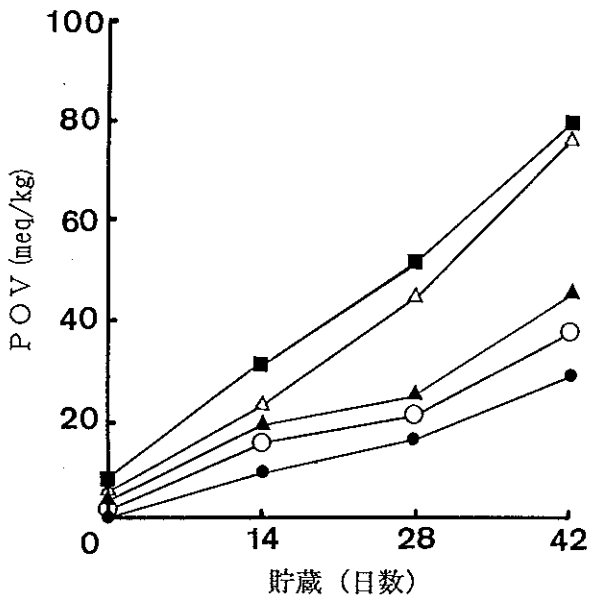


図3 あじ塩干品の凍結貯蔵中の過酸化価(POV)の変化

- , 貯蔵前原料の使用
- , 15日凍結原料使用
- ▲, 30日凍結原料使用
- △, 60日凍結原料使用
- , 120日凍結原料使用

原料の貯蔵開始時および貯蔵120日目, およびこれらの原料でそれぞれ調製した製品の乾燥終了時の脂質の吸収スペクトルを図4に示す。貯蔵開始時の原料の

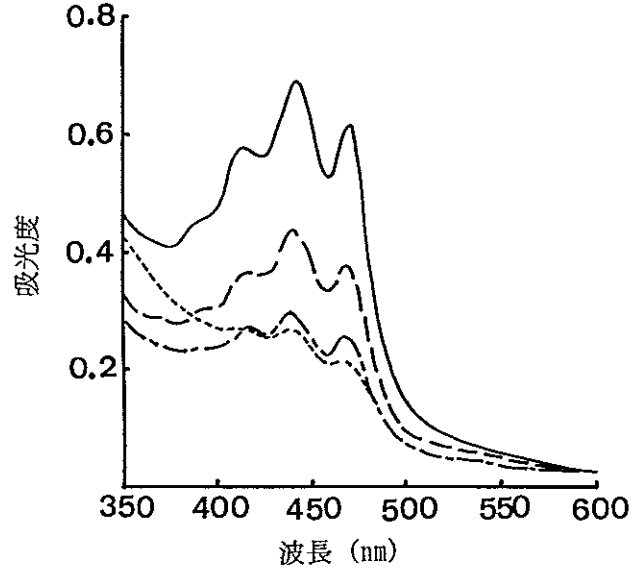


図4 あじ塩干品の製造前後の脂質の吸収スペクトル

- , 凍結前原料
- - -, 120日凍結原料
- · - ·, 凍結前原料で調製した製品
- · · ·, 120日凍結原料で調製した製品

脂質には3つの明瞭な吸収極大があり, これらは皮に含まれるカロテノイドによるものである。原料の貯蔵120日目の脂質の吸収スペクトルにも貯蔵開始時と同様の波長に吸収極大があるが, 原料に比べて吸光度が低い。乾燥終了時の脂質の吸収スペクトルは, いずれも原料に比べ吸収極大の吸光度が低くなり, 120日貯蔵の原料で調製したものは短波長部で吸光度が上昇した。これらのことは, 原料の凍結貯蔵中にカロテノイドが減少し, 貯蔵期間の長い原料で調製したものではほとんどのカロテノイドが失われ, 脂質の変色が進んだことを表している。

### 考 察

K値は, 核酸関連物質の変化から魚の鮮度を表す指標であり, あじ塩干品の加工および貯蔵中の鮮度変化は, K値の変化から原料および製品の貯蔵中のような20℃では鮮度はほとんど変化せず, 品温が高くなる加工工程で鮮度が低下したと推定される。しかし, 凍結貯蔵中の原料においても脂質, トコフェロール, カロ

テノイドは変化しており、これらの成分からみた鮮度は低下したと判断される。

脂質組成の変化は、主に脂質加水分解酵素によるもので、原料での凍結貯蔵中にリン脂質が減少し、遊離脂肪酸が増加したのは、リン脂質が加水分解を受けて遊離脂肪酸に変化したものと推測される。製造工程では、脂質組成は比較的急激に変化し、加水分解の進行の速いことがわかる。凍結貯蔵および乾燥工程での脂質組成の変化から、加水分解の速度は温度に依存し、 $-20^{\circ}\text{C}$ でゆっくりと $25^{\circ}\text{C}$ で速く進行したと考えられる。しかし、原料脂質の加水分解の程度が乾燥工程での加水分解の速度にはほとんど影響しないようであった。

トコフェロールは魚肉中にある抗酸化物質で、あじ塩干品の脂質酸化の防止にも重要な役割を果たしていると考えられる。原料の凍結貯蔵中にトコフェロールの減少に伴ってPOVが上昇している。POVは脂質酸化の指標であることから、トコフェロールの減少に伴って脂質酸化が始まったことが推測された。乾燥工程は脂質酸化が進行しやすい環境であるが、漁獲直後の原料を用いたものでは酸化は起こらなかった。これに対し、貯蔵日数の長い原料を用いたものほど乾燥工程での脂質酸化が急激に進行した。製品の凍結貯蔵中には、いずれの原料を用いたものでも脂質酸化が進行したが、トコフェロールが減少し酸化が始まった原料を用いたものは酸化が急激に進行した。魚肉中の脂質酸化の誘導期には、トコフェロールの酸化防止作用の影響が大きいことが知られているため、乾燥工程および貯蔵中の酸化の急速な進行は、酸化の進行状態が対数期に入っていたためと推測される。

また、鮮魚と塩干品の凍結貯蔵中の脂質酸化速度を比較すると、塩干品となつてからの酸化は非常に速い。これは魚肉に添加された食塩の脂質酸化促進作用、乾燥工程でのトコフェロールの減少および脂質酸化の進行などがその後の貯蔵中の酸化度に影響を及ぼしていると考えられる。

カロテノイドは、魚体皮面の色調に関与する重要な成分であるが、脂質酸化の影響を受け酸化によって減少すると考えられる。原料貯蔵中においても、トコフェロールの減少および脂質酸化の進行に伴って減少しており、このような原料で製造した製品ではカロテノイ

ドはほとんど残存しなかった。

これらのことから、あじ塩干品の品質向上には、原料の貯蔵中のトコフェロールの減少に配慮し、 $-20^{\circ}\text{C}$ よりさらに低い温度で貯蔵することが必要である。また、あじ開き干しの酸敗臭はPOVが30から40meq/kgあたりで感じ始めることが多く、POVが30meq/kgに達するまでの製品の貯蔵期間は、貯蔵期間の長い原料を用いたものでは14日であるのに対し、鮮度良好な原料を用いたものでは42日であった。このことから、原料の貯蔵に際し、脂質酸化を防止することであじ塩干品の賞味期間の延長が可能になることが示唆された。

## 要 約

- 1) 凍結貯蔵期間によって脂質酸化の程度の異なる原料を用いてあじ塩干品を製造し、乾燥工程中および製品の凍結貯蔵中の酸化に及ぼす影響を調べた。
- 2) 原料の凍結貯蔵中( $-20^{\circ}\text{C}$ )には、K値の変化はほとんどなかったが、トコフェロールおよびカロテノイドが減少し、脂質の酸化および加水分解が進行した。
- 3) 脂質の加水分解の進行速度は温度に依存すると推測され、同じ温度で貯蔵した原料と製品ではほぼ同様の速度で、乾燥工程では急激に進行した。
- 4) 貯蔵中にトコフェロールが減少し、脂質酸化が始まった原料を用いて調製した塩干品では、乾燥工程および貯蔵中の酸化が急激に進行した。
- 5) 原料に比べ塩干品での貯蔵中の脂質酸化は急激に進行した。

## 文 献

- 1) 太田静行：油脂食品の劣化とその防止。幸書房、東京、1977、pp. 8-18.
- 2) 網仲 仁 (1985)：マイワシの凍結貯蔵中における品質変化。千葉水試研究報告、43、75-79.
- 3) 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.
- 4) 油脂および油脂製品試験法部会：基準油脂分析試験法。日本油化学協会、東京、1977、pp. 2, 4, 7.