貯蔵中におけるかつお削り節脂質の経時的变化

竹永章生*・小川 嘉*・伊藤真吾*・露木英男*・小原哲二郎**

Temporal Changes of Total Lipids in Flaked Dried-Bonitos
(‘Katsuo-Kezuribushi’ in Japanese) During StorageFumio TAKENAGA*, Yoshimi OGAWA*, Shingo ITOH*,
Hideo TSUYUKI* and Tetsujiro OBARA***Department of Food Technology, College of Agriculture
and Veterinary Medicine, Nihon University,
3-34-1, Shimouma, Setagaya-ku, Tokyo 154*Department of Agricultural Chemistry, of Agriculture,
1-1-1 Sakuragaoka, Setagaya-ku, Tokyo, 156

Flaked dried-bonitos manufactured from two groups of fresh bonitos (less than 3kg and average 6kg as a perishable fish) were stored at 20°C, 5°C and -25°C for 150 days, then temporal changes (chemical properties, lipid and fatty acid compositions) of lipids extracted from various phases were investigated. The results may be summarized as follows:

1) Total lipids contents (g/100g dried matter) decreased as the time goes, particularly this change was remarkable (9.12→8.92g) in the case of 20°C storage, in brief, storage at low temperature was effective to control for lipid alteration.

2) Compound lipid fraction contents (g/100g dried matter) decreased during storage, while neutral lipid fraction contents increased a little. And above changes were observed at three storage temperatures, but were slightly observed in the case of -25°C storage.

3) Regarding changes of each lipid contents composed of neutral and compound lipid fractions, decrease of triacylglycerol, phosphatidylcholine and phosphatidylethanolamine contents (g/100g dried matter), and increase of free fatty acids contents during storage were observed at all storage methods, but flaked dried-bonitos stored at -25°C had smaller these changes than those at stored 20°C and 5°C

4) On the changes of main fatty acid composition (weight %) of total lipids, neutral lipid fraction and compound lipid fraction, decrease of highly polyunsaturated fatty acids contents as 22:6 acid and increase of saturated fatty acids contents as 16:0 acid were observed at all storage methods, particularly, these changes were larger in the case of 20°C storage. Besides, changes of main fatty acid composed of compound lipid fraction were notable as compared with that of neutral lipid fraction.

(Received Feb. 27, 1989)

緒 言

削り節は各種の節類(ふし, かれぶし)または煮干し類を薄片状, 厚片状, 糸状に削ったもの, ならびに両者を混合したものの総称であり, わが国固有の食品兼調味料として広く利用され, 近年ではガス置換包装された削

り節は, 節状形態のものに変わり市場の大半を占めつつある。この削り節に含まれる脂質には, 不飽和脂肪酸が多く, 加工工程中や製品化後でも酸化しやすく, 肉質にシラタと呼ばれる, 一種の油焼け現象が起こり, そのため, このような節は削っても花状とならず, また削り節としてから酸化したものは, 輸送中などに破碎され, 細

* 日本大学農獣医学部食品工学科 (〒154 東京都世田谷区下馬3-34-1)

** 東京農業大学農学部農芸化学科 (〒156 東京都世田谷区桜丘1-1-1)

片となりやすく、さらに香味にも乏しい。また脂質含量の少なすぎる原料魚を用いると、製品が硬くなりすぎたり、その表面にひび割れなどを生じやすく、さらに削り節とする際の前処理や削り工程も困難となり、得られる削り節の品質もよくない。

このように節類の品質と含有する脂質には、深い関係があるが、この節類の脂質についての研究は、かつお節についての報告はいくつも見られるが¹¹⁻¹⁵、削り節ではほとんど見られない。そこで筆者らは、かつお荒節（削り節の主原料、かつお節製造工程中における焙乾を終了したカビ付け前の節⁹）より調製された削り節の脂質の性状を調べるとともに、貯蔵中における脂質の経時の変化から、貯蔵温度、貯蔵期間および原料魚体重の差異と脂質劣化の関係について検討したのでここに報告する。

実験試料および方法

1. 実験試料

原料であるかつおは、1986年3月に静岡県焼津港に水揚げされた体重3 kg以下のもの（亀節用試料）と体重6 kg前後のもの（本節用試料）の2群を用い、これらを通常の方法で、加工製造されたかつお荒節（焙乾終了後、カビ付け工程前の節）を試料とした。この節を市販の削り機で削り節に調製し、ガスバリヤー性の高いフィルム（OPP/エバール/PEの3層構造、厚さ97 μ ）に100 gずつ入れ、窒素ガスで置換後、密封し、個々に20 $^{\circ}$ C、5 $^{\circ}$ Cおよび-25 $^{\circ}$ Cの暗所に150日間貯蔵し、脂質の経時の変化を調べた。なお、水分含有率は、蒸留法により求めた。

2. 総脂質の抽出とその性状

試料である削り節に含まれる総脂質（以下TLと略す）の抽出および精製は、クロロホルム・メタノール（2:1, v/v）混液によるFolchらの方法⁷に準じて行った。また、TLの性状については、ヨウ素価（IV）はウイス法により、カルボニル価（CV）はHenickらの方法⁸で測定を行い、得られた吸光度から熊沢らの方法⁹で計算により求めた。酸価（AV）、過酸化価（PV）は常法より測定した。

3. TLの分画

TLの分画は、Rouserらの方法¹⁰に準じて、ケイ酸カラムクロマトグラフィー（SACC）により、クロロホルムで中性脂質区（NL）を、メタノールで複合脂質区（CL）をそれぞれ溶出、分別した。

4. NLおよびCLの脂質組成

TLの分画によって得られたNLおよびCLを構成す

る各脂質の同定と定量は、薄層クロマトグラフィー（TLC）¹¹⁻¹⁵により行った。

5. TL, NLおよびCLの脂肪酸組成

TL, NLおよびCLの構成脂肪酸組成を調べるため、三フッ化ホウ素・メタノール法¹⁶により、脂肪酸をメチルエステル化し、TLCで精製後、ガスクロマトグラフィー（GLC）の試料とした。GLCは以下の条件により行った。

装置：島津製作所製 GC-9A型

カラム：FFS キャピラリーカラム

0.25mm ID $\times$ 50m, Thermon-3000A

カラム温度：200 $^{\circ}$ Cで30分間保持後、毎分2 $^{\circ}$ Cで220 $^{\circ}$ Cまで昇温

キャリアーガス：He, 0.70ml/min（出口流量）

検出器：FID（250 $^{\circ}$ C）

なお、脂肪酸の同定は、標準脂肪酸の保持時間との比較および相対保持時間により、定量はSIC製クロマトコーダー11により行った。

実験結果および考察

1. 貯蔵中におけるTL含有量および性状の変化

両削り節試料（亀節用と本節用）を20 $^{\circ}$ C、5 $^{\circ}$ Cおよび-25 $^{\circ}$ Cで150日間貯蔵した場合のTL含有量（乾燥試料100 g中の含有量, gとして表す）の変化をTable 1に、さらにTLの性状の変化をTable 2に示す。

まず、調製直後（貯蔵開始直前、表中における0 dayに該当）の削り節のTL含有量は、亀節用試料9.12 g、本節用試料9.93 gであった。次に調製直後の削り節TLの性状についてみると、亀節用においてAVが38.2, PV31.5, IV186.9, CV27.5であり、一方本節用ではAVが32.0, PV23.1, IV192.5, CV30.6であった。これらを生鮮魚の場合¹²⁰と比べると、AVおよびPVが非常に高く、節製造工程中に、遊離脂肪酸（FFA）や過酸化脂質が生成、蓄積されていることを示していた。また、カビ付け前の裸節の場合⁵と比較すると、その数値はほぼ同様であった。

次に、20 $^{\circ}$ C、5 $^{\circ}$ Cおよび-25 $^{\circ}$ Cで貯蔵した削り節中のTL含有量の変化について調べてみると、まず20 $^{\circ}$ C貯蔵時の亀節用では、9.12 gから貯蔵150日で8.92 gに減少し、TLの加水分解ならびに酸化が進行したものと考えられ、さらにこれらの変化は、かつお節の製造工程から推察すると、非酵素的なものではないかと考えられた。一方、本節用でも9.93 gから貯蔵150日で9.78 gへ減少し、亀節用と同様であった。また、5 $^{\circ}$ Cおよび-25 $^{\circ}$ C貯

Table 1 Change of total lipids, and neutral and compound lipid fractions contents (g/100g·dry matter) in flaked dried-bonitos ('Katsuo-kezuribushi' in Japanese) during storage

		"Kame-bushi"*3				"Hon-bushi"*4			
		0day	30days	90days	150days	0day	30days	90days	150days
20°C storage	TL*	9.12	9.08	9.01	8.92	9.93	9.86	9.81	9.78
	NL*	5.36 (58.8)**	5.46	5.71	5.74	6.55 (66.0)**	6.66	6.75	6.84
	CL*	3.76 (41.2)**	3.62	3.30	3.18	3.38 (34.0)**	3.20	3.06	2.94
5 °C storage	TL	9.12	9.08	9.03	9.00	9.93	9.88	9.83	9.80
	NL	5.36	5.38	5.58	5.63	6.55	6.55	6.58	6.68
	CL	3.76	3.70	3.45	3.37	3.38	3.33	3.25	3.12
-25°C storage	TL	9.12	9.12	9.10	9.05	9.93	9.90	9.85	9.83
	NL	5.36	5.37	5.38	5.41	6.55	6.55	6.55	6.60
	CL	3.76	3.75	3.72	3.64	3.38	3.35	3.30	3.23

* : TL; Total lipid, NL; Neutral lipid fraction, CL; Compound lipid fraction

** : () ; Ratio of NL and CL in TL

*3: less than 3kg as a perishable fish

*4: average 6kg as a perishable fish

Table 2 Change of chemical properties of total lipids in flaked dried-bonitos during storage

		"Kame-bushi"				"Hon-bushi"			
		0day	30days	90days	150days	0day	30days	90days	150days
AV*	20°C	38.2	40.4	42.8	43.3	32.0	33.8	34.9	36.2
	5 °C	38.2	40.2	41.4	42.6	32.0	33.3	34.5	35.4
	-25°C	38.2	39.8	40.2	40.8	32.0	32.5	33.3	34.5
IV*	20°C	186.9	180.1	178.8	177.8	192.5	189.4	186.2	185.0
	5 °C	186.9	182.5	180.9	186.0	192.5	190.2	187.8	185.3
	-25°C	186.9	184.2	183.1	183.0	192.5	191.0	188.9	186.9
PV*	20°C	31.5	33.2	34.4	35.0	23.1	24.5	26.2	27.1
	5 °C	31.5	33.1	33.8	34.3	23.1	24.0	25.8	26.0
	-25°C	31.5	32.5	33.1	33.5	23.1	23.8	24.5	25.8
CV*	20°C	27.5	27.4	27.7	28.2	30.6	29.8	31.2	31.5
	5 °C	27.5	27.6	28.0	27.8	30.6	30.8	32.1	32.0
	-25°C	27.5	27.8	27.5	28.3	30.6	30.1	31.8	32.4

* : AV; acid value, IV; iodine value, PV; peroxide value, CV; carbonyl value

蔵においても、TL含有量の減少はわずかに認められたが、低温に貯蔵するほどその変化は小さかった。

さらに、TLのAV、IV、PVおよびCVの経時的変化について検討してみると (Table 2 参照)、亀節用および本節用試料ともに、AVおよびPVの上昇、逆にIVの減少が全貯蔵温度で認められ、TLの加水分解お

よび酸化が進行していた。これらの変化は、貯蔵温度の低いほど小さかった。

またCVについては、試料である削り節は、カビ付け工程を行っていないため、貯蔵中にカルボニル化合物の生成、蓄積は比較的少なく^{21), 22)}、その経時的変化も小さかったと推察された。

2. 貯蔵中におけるNLおよびCL含有量の変化

TLよりSACCを用いて分画して得られたNLおよびCL含有量の経時的变化を Table 1 に示す。

まず、削り節の調製直後、すなわち貯蔵開始直前のNL含有量（乾燥試料 100 g 中の g として）は、亀節用で 5.36 g（TLの 58.8%）、本節用で 6.55 g（TLの 66.0%）であり、一方CL含有量は亀節用で 3.76 g（TLの 41.2%）、本節用で 3.38 g（TLの 34.0%）であった。製造工程中の変動について調べる必要はあるが、TL中のNLとCLの割合は、生鮮カツオの値²³⁾とほぼ同様であった。

次に、各貯蔵温度におけるNLおよびCL含有量の経時的变化について調べると、両節用試料とも、貯蔵中にNL含有量の増加、CL含有量の減少が認められ、TL含有量の減少はCLが主因であると推察された。

露木ら²⁴⁾が貯蔵中のマアジ開干しの脂質変化について調べ、CLの変化がNLの場合より大きいことを報告しているが、削り節においても同様に確認できた。

また、これらの変化は各貯蔵温度で認められたが、低温で貯蔵するほど小さく、すなわち本実験においては -25℃貯蔵の場合に最も小さな変化であり、庄野ら²⁵⁾の

報告している -25℃貯蔵の脂質劣化に対する有効性を本実験でも認めた。

3. NLを構成する各脂質含有量の経時的变化

両削り節試料中のNLを構成する各脂質の含有量の経時的变化を各貯蔵温度別に Table 3 に示す。

最初に、調製直後のNL構成各脂質の含有量は、亀節用、本節用とも、トリアシルグリセロール(TG)が最も多く、乾燥削り節 100 g 中にそれぞれ 2.64 g（NL中の 49.2%、TL中の 28.9%）、3.03 g（NL中の 46.2%、TL中の 30.5%）とNLの 50%近く、TLの 30%前後を占め、以下FFA、ジアシルグリセロール(DG)、ステロールエステル、遊離ステロール、モノアシルグリセロール(MG)であったが、生鮮カツオ^{23), 26)}に比べ、TGおよびDGが非常に少なく、逆にFFAが多いことから、削り節製造工程中にTGが相当加水分解されたものと考えられ、これは、酵素による変化が主体であると、推察された。また、亀節用と本節用を比較してみると、NLを構成する各脂質とも、その含有量は、TL含有量の多い本節用で多く、さらにその組成については若干の差違を認めた。

次に、NLを構成する各脂質含有量の経時的变化につ

Table 3 Change of lipid components (g/100g・dry matter) of neutral lipid fraction in flaked dried-bonitos during storage

lipid class*		“Kame-bushi”				“Hon-bushi”			
		0day	30days	90days	150days	0day	30days	90days	150days
20°C storage	S E	0.36	0.35	0.40	0.43	0.37	0.42	0.43	0.47
	T G	2.64	2.65	2.63	2.53	3.03	3.00	2.82	2.80
	F F A	1.33	1.46	1.63	1.74	1.83	2.00	2.21	2.29
	D G	0.81	0.77	0.81	0.80	1.05	0.97	1.01	1.05
	S t	0.12	0.10	0.11	0.09	0.16	0.13	0.13	0.13
	M G	0.10	0.13	0.13	0.15	0.11	0.14	0.15	0.17
5 °C storage	S E	0.36	0.34	0.38	0.41	0.37	0.39	0.37	0.43
	T G	2.64	2.63	2.62	2.49	3.03	3.03	2.93	2.82
	F F A	1.33	1.36	1.46	1.57	1.83	1.91	1.97	2.06
	D G	0.81	0.82	0.90	0.91	1.05	0.96	1.05	1.07
	S t	0.12	0.12	0.11	0.11	0.16	0.13	0.14	0.12
	M G	0.10	0.11	0.11	0.14	0.11	0.13	0.12	0.18
−25°C storage	S E	0.36	0.37	0.38	0.38	0.37	0.38	0.39	0.43
	T G	2.64	2.63	2.60	2.53	3.03	3.01	2.98	2.84
	F F A	1.33	1.35	1.33	1.43	1.83	1.84	1.85	1.97
	D G	0.81	0.81	0.83	0.83	1.05	1.07	1.05	1.05
	S t	0.12	0.10	0.13	0.11	0.16	0.11	0.12	0.15
	M G	0.10	0.11	0.11	0.13	0.11	0.14	0.16	0.16

* SE; sterolester, TG; triacylglycerol, FFA; free fatty acids, DG; diacylglycerol, St; sterol, MG; monoacylglycerol

いて調べてみると、まず20℃貯蔵の場合では、両削り節試料とも貯蔵日数の経過とともにTG含有量の減少、FFA含有量の増加が認められた。また、DG含有量に経時的変化はほとんど見られず、MG含有量は増加していることから、削り節中のTGは分解により、DGよりもMGの状態に蓄積されやすいものと考えられた。さらに、FFA含有量の増加はCLの分解によるFFAの生成も大きな要因ではないかと推察した。

また、20℃貯蔵時における貯蔵開始前と150日貯蔵後のTGおよびFFAの含有の変化について亀節用と本節用で比較してみると、TGの減少は亀節より本節において大きく、一方FFAの増加は亀節より本節において小さく、これは、亀節用では、TGの分解生成物としてのFFAの増加に加え、CLの分解生成物としての増加が本節用よりも多いものと推察できた。

5℃および-25℃貯蔵の場合についても、20℃貯蔵の場合と同様、TG含有量の減少、FFA含有量の増加が両試料において認められた。しかし、FFA含有量の増加は低温に貯蔵するほど小さかったが、TG含有量の減少については、貯蔵温度による大きな差異は認められず、FFA含有量の増加には、CLより生成したFFA

の影響が大きいものと推察された。

4. CLを構成する各脂質含有量の経時的変化

両削り節試料（亀節用および本節用）のCLを構成する各脂質の含有量の経時的変化をTable 4に示す。

まず、調製直後の削り節CLを構成する主要脂質はホスファチジルコリン(PC)であり、乾燥試料100g中に亀節用で2.45g（全CL中の65.1%、TL中の26.8%）、本節用で2.17g（全CL中の64.3%、TL中の21.8%）を占め、TLの構成脂質中ではTGにつぐ含有量であった。以下、ホスファチジルエタノールアミン(PE)が亀節用で0.50g（全CL中の13.2%）、本節用で0.43g（全CL中の12.8%）であり、カルジオリピン(Ca)、ホスファチジルセリン(PS)、スフィンゴミエリン(SM)とつづいていた。

次に、150日貯蔵によるCL構成脂質の各含有量の変化について検討すると、まず20℃貯蔵の亀節用試料では、PC（貯蔵開始前の2.45gから150日貯蔵で1.87gへ）、PE（同0.50gから0.35gへ）両脂質の減少が認められ、他の構成脂質(Ca, PS, SM)より変化が速いと推察された。さらに本節用試料でもPC（同2.17gから1.75gへ）、PE（同0.43gから0.31gへ）両含有量の

Table 4 Change of lipid components (g/100g·dry matter) of compound lipid fraction in flaked dried-bonitos during storage

lipid class*	“Kame-bushi”				“Hon-bushi”				
	0day	30days	90days	150days	0day	30days	90days	150days	
20°C storage	Ca	0.31	0.30	0.29	0.29	0.31	0.30	0.30	0.30
	P E	0.50	0.45	0.38	0.35	0.43	0.40	0.35	0.31
	P C	2.45	2.28	1.98	1.90	2.17	1.99	1.89	1.75
	S M	0.16	0.15	0.13	0.12	0.18	0.16	0.16	0.12
	P S	0.22	0.22	0.21	0.21	0.21	0.21	0.20	0.20
	Others	0.12	0.22	0.31	0.31	0.08	0.14	0.16	0.26
5 °C storage	Ca	0.31	0.31	0.30	0.30	0.31	0.31	0.31	0.30
	P E	0.50	0.47	0.42	0.40	0.43	0.42	0.39	0.37
	P C	2.45	2.34	2.09	2.03	2.17	2.11	2.03	1.92
	S M	0.16	0.16	0.14	0.13	0.18	0.17	0.15	0.14
	P S	0.22	0.22	0.22	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21
	Others	0.12	0.20	0.28	0.30	0.08	0.11	0.16	0.18
−25°C storage	Ca	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.30
	P E	0.50	0.49	0.47	0.46	0.43	0.42	0.41	0.39
	P C	2.45	2.39	2.31	2.22	2.17	2.13	2.07	2.00
	S M	0.16	0.16	0.16	0.15	0.18	0.17	0.16	0.15
	P S	0.22	0.22	0.22	0.22	0.21	0.21	0.21	0.20
	Others	0.12	0.18	0.25	0.28	0.08	0.11	0.14	0.19

* : Ca; cardiolipin, PE; phoshatidylethanolamine, PC; phosphatidylcholine SH; sphingomyelin, PS; phosphatidylserine

経時的減少が認められた。

さらに5℃および-25℃貯蔵においても、PC、PE含有量の減少が認められたが、低温に貯蔵するほど変化は小さかった。

5. TL, NL, CLの主要脂肪酸組成の経時的变化

各貯蔵温度における削り節（亀節用および本節用）のTL, NLおよびCLの主要脂肪酸の組成比の経時的变化をTable 5～7に示す。

まず、調製直後のTLを構成する脂肪酸は、両節用試料とも35種確認され、このうち主要なものは22:6酸（亀節用26.3%, 本節用27.3%）、16:0酸（同22.3%, 23.2%）、18:1酸（同12.3%, 11.0%）であり、以下18:0酸、20:5酸、16:1酸、22:5酸、20:4酸とつづき、これら8種の脂肪酸で全脂肪酸の80%以上を占めていた。またNLを構成する主要脂肪酸もTLと同様であったが、TLに比べ22:6酸が低く、16:0酸が高かった。さらにCLについても主要脂肪酸は同様であったが、TL, NLに比べ22:6酸の割合が高く、16:0酸が低い値を示していた。

次に、TL, NLおよびCLの主要構成脂肪酸（主要8種）の経時的变化について調べると、まずTable 5に示すように、TLの場合では、20℃貯蔵で両節用試料とも、22:6酸、22:5酸、20:5酸の減少と、これに伴

う16:0酸、18:0酸、18:1酸の相対的増加が認められ、高度不飽和酸、とくに22:6酸は、他の脂肪酸に比べて、酸化、分解がより速いものと推察できた。また、5℃貯蔵の場合については、20℃貯蔵の場合に減少した脂肪酸のうち、22:6酸だけが経時的に減少が認められ、他の高度不飽和脂肪酸はほとんど変化がなかった。さらに、-25℃貯蔵の場合においても、22:6酸の経時的減少が認められ、22:6酸は低温貯蔵でも酸化が進むことを示していたが、これらの変化は-25℃貯蔵の場合に最も小さかった。

次に、NLの場合（Table 6）においては、TLの場合と同様、20℃貯蔵の場合に22:6酸のような高度不飽和脂肪酸の減少、16:0酸、18:0酸などの飽和脂肪酸の相対的増加が認められたが、これらの変化は、低温に貯蔵するほど小さかった。また、亀節用および本節用試料の差異は、TLと同様、ほとんど認められなかった。

Table 7に示すようにCLの場合についても、両節用試料とも、TL, NLの場合の変化と類似しており、高度不飽和脂肪酸の経時的減少、16:0酸の相対的増加が高温で貯蔵するほど認められた。また、庄野ら²⁰⁾は、魚類中の極性脂質の22:6酸の減少率は最も大きく、全脂質の22:6酸の減少は、極性脂質の22:6酸の減少が大きく起因していると報告しているが、本実験においても

Table 5 Change of main fatty acids composition of total lipids in flaked dried-bonitos during storage

(Wt %)

	fatty acids	0day	20 °C				5 °C			−25 °C		
			30days	90days	150days	30days	90days	150days	30days	90days	150days	
“kame-bushi”	16 : 0	22.3	23.9	25.0	25.9	22.3	22.8	23.5	22.6	22.9	22.8	
	16 : 1	4.0	4.5	4.2	4.2	4.3	3.9	3.7	4.2	3.9	4.0	
	18 : 0	8.7	9.2	9.3	9.5	8.8	9.3	9.4	8.7	8.9	8.9	
	18 : 1	12.3	12.8	13.3	13.4	12.7	12.7	12.8	12.6	12.4	12.5	
	20 : 4	2.6	3.0	2.5	2.3	2.5	2.5	2.4	2.6	2.7	2.5	
	20 : 5	4.2	4.0	3.7	3.5	4.1	3.7	3.6	3.9	3.9	3.8	
	22 : 5	3.1	3.2	2.9	1.8	2.9	3.0	3.0	2.9	3.0	2.9	
	22 : 6	26.3	24.2	23.5	23.0	25.1	25.0	24.3	25.5	25.0	24.7	
	Others	16.5	15.2	15.6	16.3	17.3	17.1	17.3	17.9	17.3	17.9	
“hon-bushi”	16 : 0	23.2	25.0	25.3	26.0	24.0	24.8	25.7	23.8	24.4	25.0	
	16 : 1	4.4	4.5	4.5	4.5	4.4	4.2	4.7	4.3	4.4	4.3	
	18 : 0	7.8	8.7	9.2	9.1	8.0	8.0	8.2	8.5	8.3	8.5	
	18 : 1	11.0	11.8	12.5	12.7	11.3	12.6	12.5	11.0	11.5	11.7	
	20 : 4	2.4	2.0	1.9	1.5	2.2	1.8	2.0	1.9	2.0	1.9	
	20 : 5	3.5	3.2	3.2	3.1	3.6	3.3	3.0	3.3	3.3	3.2	
	22 : 5	2.4	2.0	1.8	1.8	2.1	2.2	2.2	2.0	2.1	1.9	
	22 : 6	27.3	25.0	24.4	23.8	25.6	24.0	23.5	26.5	26.0	25.1	
	Others	18.0	17.8	17.5	17.8	18.8	19.1	18.2	18.7	18.0	18.4	

Table 6 Change of main fatty acids composition of neutral lipid fraction in flaked dried-bonitos during storage (Wt %)

	fatty acids	0day	20°C			5 °C			-25°C		
			30days	90days	150days	30days	90days	150days	30days	90days	150days
“kame-bushi”	16:0	25.2	25.4	26.8	27.5	25.7	25.5	27.0	25.3	25.5	25.7
	16:1	4.7	4.2	3.9	4.1	4.8	4.5	4.6	4.7	4.6	4.4
	18:0	8.8	9.5	9.6	10.5	9.2	9.3	9.5	8.9	9.0	9.1
	18:1	11.2	12.0	11.5	12.2	11.5	11.2	11.2	11.3	11.1	11.0
	20:4	2.3	1.9	1.9	1.7	2.1	2.2	2.0	2.2	2.0	2.0
	20:5	4.5	3.7	3.6	3.2	4.3	4.0	3.9	4.5	4.3	4.1
	22:5	1.9	1.8	1.5	1.3	1.8	1.7	1.5	1.8	1.8	1.7
	22:6	20.2	19.6	19.0	18.7	19.5	19.3	18.4	20.0	19.8	19.5
	Others	21.2	21.9	22.2	21.8	21.1	22.3	20.9	21.3	21.9	22.2
“hon-bushi”	16:0	26.0	26.8	27.6	28.2	26.3	26.7	27.0	26.3	26.5	26.7
	16:1	4.8	4.7	4.6	4.2	4.7	4.6	4.6	4.8	4.8	4.7
	18:0	8.4	8.6	8.9	9.0	8.6	8.7	8.9	8.5	8.6	8.7
	18:1	10.4	9.9	9.7	9.6	10.0	9.8	9.6	10.3	10.3	10.0
	20:4	1.8	1.7	1.6	1.6	1.8	1.7	1.6	1.8	1.7	1.7
	20:5	3.8	3.6	3.3	3.0	3.6	3.5	3.3	3.7	3.5	3.5
	22:5	1.8	1.6	1.5	1.2	1.7	1.6	1.5	1.8	1.8	1.7
	22:6	23.0	21.3	21.2	21.0	22.6	22.3	22.0	22.8	22.5	22.2
	Others	20.0	21.8	21.6	22.2	20.7	21.1	21.5	20.0	20.3	20.8

Table 7 Change of main fatty acids composition of compound lipid fraction in flaked dried-bonitos during storage (Wt %)

	fatty acids	0days	20°C			5 °C			-25°C		
			30days	90days	150days	30days	90days	150days	30days	90days	150days
“kame-bushi”	16:0	12.2	13.9	15.5	17.8	13.7	15.1	15.4	12.5	12.7	14.0
	16:1	1.5	1.4	1.5	1.3	1.5	1.4	1.3	1.5	1.6	1.5
	18:0	7.2	7.8	8.0	8.3	7.2	7.4	7.6	7.2	7.3	7.5
	18:1	14.7	15.2	15.5	15.5	14.7	14.6	14.5	15.7	15.8	15.8
	20:4	5.8	5.6	5.4	5.3	5.7	5.6	5.4	5.8	5.6	5.6
	20:5	4.9	4.5	4.2	4.1	4.8	4.6	4.6	4.9	4.8	4.8
	22:5	4.4	4.0	4.3	4.1	4.3	4.3	4.2	4.3	4.4	4.3
	22:6	36.8	34.9	32.6	30.2	35.5	34.0	33.1	36.5	36.2	35.0
	Others	12.5	11.7	13.0	13.4	12.6	13.0	13.9	11.6	11.6	11.5
“hon-bushi”	16:0	12.8	14.3	15.5	16.9	13.6	15.0	15.2	12.8	12.8	13.8
	16:1	1.6	1.6	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.6	1.6	1.7
	18:0	7.3	7.5	7.7	7.9	7.4	7.5	7.6	7.3	7.4	7.5
	18:1	14.8	15.0	15.3	15.7	14.5	14.5	14.7	14.7	14.7	14.6
	20:4	5.8	5.5	5.3	5.1	5.6	5.5	5.5	5.7	5.7	5.6
	20:5	4.8	4.4	4.2	4.0	4.6	4.6	4.4	4.8	4.7	4.7
	22:5	4.8	4.5	4.2	3.9	4.8	4.7	4.7	4.8	4.8	4.8
	22:6	37.5	35.1	33.4	31.5	36.1	34.2	33.8	37.4	37.4	36.4
	Others	10.6	12.1	13.2	13.5	11.9	12.5	12.6	10.9	10.9	10.9

CLの22:6酸の減少率は, TL, NLの場合より大きく, 魚類加工品においても同様のことが確認された。

要 約

(1) かつお削り節(生鮮魚体重3 kg以下のかつおより製造されたかつお荒節を亀節用試料とし, 6 kg前後より製造されたものを本節用試料とする)をガスバリアー性の高いフィルムに入れ, 窒素ガス充填後, 密封し, 20℃, 5℃および-25℃の暗所に150日間貯蔵し, 各段階の含有脂質の特徴を調べ, 貯蔵温度, 貯蔵期間と脂質の変化について, 性状, 脂質組成および脂肪酸組成から検討した。

(2) 両試料のTL含有量は, 貯蔵日数の経過とともに減少しており, またこれは貯蔵温度の低い(本実験においては-25℃貯蔵)ほど小さな変化であった。また, TLのAV, PVの経時的上昇が, 全貯蔵温度の場合において認められたが, この変動は低温に貯蔵するほど小さく, 脂質の加水分解および酸化の抑制に対する効果を認めた。

(3) TLを構成するCLの含有量は, 貯蔵日数の経過とともに減少しており, TL含有量の減少はCLが主因であると考えられた。NLおよびCLを構成する各脂質の含有量の変化については, TG, PCおよびPE含有量の減少, FFA含有量の増加が各貯蔵温度で認められたが, これらはより低温で貯蔵するほど小さな変化であり, その有効性を認めた。

(4) TL, NLおよびCLを構成する主要脂肪酸の経時的変化については, 高度不飽和脂肪酸, とくに22:6酸含有率の減少, 逆に飽和酸, とくに16:0酸の相対的増加が両試料において認められた。またこれらの変化は, TL, NLの場合よりもCLの場合において顕著であった。さらに, これらの変化は, 低温に貯蔵するほど小さく, その効果が認められた。

最後に, 本研究を実施するにあたり, 試料であるかつお節を提供し, さらに本実験に対して御助言を賜った焼津削り節株式会社に感謝致します。

文 献

- 1) 須山三千三: 日水誌, **14**, 254 (1948)
- 2) 須山三千三: 日水誌, **15**, 327 (1949)
- 3) 新海豊: ジャパンフードサイエンス, **22**, 75 (1983)
- 4) 小泉千秋: 日水誌, **27**, 166 (1961)
- 5) 本杉正義・土肥慎吾・鈴木敏博・石川正人: 静岡県工業試験場報告, (25), 117 (1981)
- 6) 須山三千三・三輪勝利: 水産加工(建帛社, 東京 p. 101 (1986))
- 7) FOLCH, J., LEES, M. and SLOANE-STANLEY, C. A.: *J. Biol. Chem.*, **226**, 497 (1957)
- 8) HENICK, A. S., BENCA, M. F. and MITCHELL, J. H. Jr.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **31**, 88 (1954)
- 9) 熊沢恒・大山保: 油化学, **14**, 167 (1965)
- 10) ROUSER, G., KRICHEVSKY, G. and SIMON, G.: *Lipids*, **2**, 37 (1967)
- 11) 和田正太・菅野道廣: 九州大学農学部学芸雑誌, **26**, 505 (1972)
- 12) SCHLIERF, G. and WOOD, P.: *J. Lipid Res.*, **6**, 317 (1965)
- 13) 藤野安彦: 脂質分析法入門(学会出版センター, 東京), p. 105 (1978)
- 14) KATES, M.: 脂質研究法(東京化学同人, 東京), p. 196 (1975)
- 15) NODA, M., KATSURA, I. and TANAKA, K.: *Agric. Biol. Chem.*, **29**, 70 (1965)
- 16) KOZUKUE, E. and KOZUKUE, N.: *J. Food Sci.*, **46**, 751 (1981)
- 17) LEPAGE, M.: *J. Lipid Res.*, **5**, 587 (1967)
- 18) MIYAZAWA, T., ITOH, S. and FUJINO Y.: *Agric. Biol. Chem.*, **38**, 1387 (1974)
- 19) 日本油化学協会編: 基準油脂分析試験法, 2. 4. 20. 2-77 (1977)
- 20) 庄野寿彦・豊水正道: 九州大学農学部学芸雑誌, **26**, 233 (1972)
- 21) 野中順三九・橋本芳郎・高橋豊雄・須山三千三: 新版水産食品学(恒星社厚生閣, 東京), p. 130 (1976)
- 22) 太田静行: 油脂食品の劣化とその防止(幸書房, 東京), p. 194 (1977)
- 23) NISHIMOTO, J. and TAKEBE, M.: *Mem. Fac. Fish., Kagoshima Univ.*, **26**, 111 (1977)
- 24) 露木英男・田代勇生: 日本大学農獣医学部学術研究報告, (42), 234 (1985)
- 25) 庄野寿彦・豊水正道: 日水誌, **39**, 417 (1973)
- 26) BALOGUN, A. M. and TALABI S. O.: *J. Food Sci.*, **49**, 1638 (1984)

(平成元年2月27日受理)