からすみの製造工程におけるボラ卵の脂質性状の変化

伊藤大輔,¹ 高橋希元,¹ 岡崎恵美子,¹ Asada Jiarpinijnun,²
齋藤洋昭,³ 大迫一史^{1*}

(2014年8月30日受付, 2014年9月30日受理)

¹東京海洋大学, ²チュラーロンコーン大学, ³石川県立大学Changes in lipid characteristics of mullet *Mugil cephalus* roe during processing to *Karasumi* productDAISUKE ITO,¹ KIGEN TAKAHASHI,¹ EMIKO OKAZAKI,¹ ASADA JIARPINIJNUN,²
HIROAKI SAITO³ AND KAZUFUMI OSAKO^{1*}¹Department of Food Science and Technology, Tokyo University of Marine Science and Technology, Minato, Tokyo 108-8477, Japan, ²Department of Food Technology, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand, ³Department of Food Science, Ishikawa Prefectural University, Nonoichi, Ishikawa 921-8836, Japan

The changes in lipid characteristics of mullet *Mugil cephalus* roe during processing to *Karasumi* product were investigated. The *Karasumi* was prepared according to the conventional process of salting, desalting, and sun-drying. The unprocessed roe contained wax esters (WE), triacylglycerols (TAG), free fatty acids (FFA), and phosphatidylcholines (PC) as major lipids, which accounted for 69.2, 13.2, 4.0, and 5.6% of total lipids, respectively. WE contained saturated fatty alcohols and monoenoic and polyenoic fatty acids as main components, whereas saturated fatty acids and monoenoic fatty acids were dominant in TAG. The WE level and its fatty alcohol composition and fatty acid composition did not show significant changes during the whole process. The level of TAG showed a slight decrease during the sun-drying process, while no changes were observed in its fatty acid composition. The FFA level, especially the free-total saturated fatty acids level, increased during the whole process, indicating that FFA were mainly supplied from degradation of TAG during the processing. There were no statistical changes in PC level or its fatty acid composition. These results suggest that the lipid profiles of mullet roe remain unchanged during processing to *Karasumi* product, compared with other dried seafood products.

キーワード：塩干品, からすみ, 魚卵, 脂質, ボラ, ワックスエステル

魚卵は、一般に EPA や DHA 等の栄養成分を豊富に含み¹⁾、世界中で幅広く食べられている。主要な魚卵製品には、いくら、数の子、辛子明太子、からすみ、およびキャビア等が知られている。からすみは、一般にボラ *Mugil cephalus* 卵巣を原料として用い、これを塩蔵および乾燥したものである。これは、国内において、長崎県を中心に鹿児島県や熊本県等、各地域で生産されており、国外では台湾やイタリア等、世界各地において生産され、イタリアでは bottarga、フランスでは boutargue と呼ばれている。²⁾

これまでに、ボラ卵の脂質に関する研究が多数行われており、スケトウダラ *Theragra chalcogramma* やニシ

ン *Clupea pallasii* 等の、一般的な魚卵と比べて脂質含量が高いことが知られている。³⁻⁵⁾ さらに、ニシンやニジマス *Oncorhynchus mykiss* の卵の脂質は、トリアシルグリセロール (TAG) およびリン脂質含量が高く、ワックスエステル (WE) 含量が低いのに対して、ボラ卵脂質では WE 含量が脂質中で最も高く、60–80% を占める。⁴⁻⁹⁾ WE はボラの肝臓や腎臓等、他の内臓中においても微量に含まれているが、筋肉中にはなく、卵中のみ特異的に多量である。さらにその存在は、卵の成熟度に深く関わっており、未成熟の卵中の WE 含量は成熟した卵の 10 分の 1 に満たない (未成熟, 4.6%; 成熟, 63.1%)。⁴⁾

* Tel : 81-3-5463-0620. Fax : 81-3-5463-0620. Email : osako@kaiyodai.ac.jp

一方, ボラ卵巣を原料としたからすみの脂質に関する研究では, 伊藤ら⁶⁾の, 原料卵および市販のからすみ製品に関する報告があるが, これは脂肪アルコール組成および脂肪酸組成の検討を行っていない。また, Hayashiら¹⁰⁾は, 塩蔵後の卵および乾燥後の卵に関する脂質の分析を詳細に行っているが, 遊離脂肪酸 (FFA) やリン脂質 (ホスファチジルエタノールアミン (PE) やホスファチジルコリン (PC) 等) の脂肪酸組成は明らかにしていない。さらに, からすみの製造における未処理ボラ卵からからすみまでの一連の工程における脂質性状の変化に関する詳細な報告は見当たらない。

以上の背景を踏まえ, 本研究では, 未処理ボラ卵を塩漬および天日乾燥の工程によりからすみを調製し, 未処理卵, 塩漬後の卵および乾燥後の卵 (からすみ) における各脂質性状を検討することで, からすみ調製過程におけるボラ卵の脂質性状の変化を明らかにした。

材料と方法

材料 からすみの調製には, 伯東商事株式会社 (千葉県) から購入したオーストラリア産の冷凍のボラ卵巣を使用した。冷凍のボラ卵巣は, 実験に供するまで -50°C の冷凍庫で保存した。からすみの調製には, ボラ卵巣の片腹を使用した。片腹の長さは 175.3 ± 0.9 mm, 重量は 116.7 ± 11.5 g であった。

からすみの調製 冷凍のボラ卵巣を 4°C の冷蔵庫内で一晩解凍し, 片腹の 3 分の 1 を取り, これを未処理卵とした。残りの 3 分の 2 は, 7 倍量の並塩 (ナイカイ塩業株式会社製) で覆い, 4°C の冷蔵庫内で 2 週間塩蔵した。これに水道水を加えて, 振とう機 (Wave-SI 型, タイテック株式会社製) を用いて振とうさせながら 4°C の冷蔵庫内で一晩脱塩した。脱塩後, 残りの卵巣の半分を取り, これを塩漬後の卵とし, もう半分の卵巣は天日による乾燥を行った。天日乾燥は 10 月初旬に, 日中は, 東京海洋大学構内の常に日光が当たる場所で天日干しを行い, 夜間は卵巣表面だけの乾燥が進行してしまうことを防ぐために室内で木板の間に挟み, 卵巣膜が破れない程度の重石をのせることで, 卵巣の表面と内部の水分を均一化させた (あんじょう)。この一連の操作を卵の水分含量が 25.0% 以下になるまで一週間繰返し行い, これを乾燥後の卵 (からすみ) とした。乾燥期間中の天候はいずれも晴れで, 最高気温は 26.6°C , 最低気温は 16.2°C , 平均気温は $22.0 \pm 2.3^{\circ}\text{C}$ であった。なお, 各工程において卵巣の一部を切り取った後は, 内部が逸出しないように卵巣膜をタコ糸で縛った。また, 乾燥工程において, 卵巣膜表面に浮き上がった油分は拭き取った。

一般成分の分析 未処理卵, 塩漬後の卵および乾燥後の卵の卵巣膜を取り除き, 乳鉢を用いて均一化後, 一般

成分の分析を以下の方法で行った。すなわち, 水分含量は恒量に達するまで定温乾燥器 (DRA430DA 型, アドバンテック東洋株式会社製) を用いて 105°C で乾燥後, 乾燥前後の重量変化から求めた。粗灰分含量は試料を恒量に達するまでマッフル炉 (FO300 型, ヤマト科学株式会社製) を用いて 600°C で灰化後, 灰化前後の重量変化から求めた。粗タンパク質含量は Kjeldahl 法¹¹⁾ を用いて測定し, 全窒素量に 6.25 を乗じて算出した。粗脂肪含量は Folch らの方法¹²⁾ を用いて測定し, 抽出した脂質は減圧乾燥後, 窒素ガスを封入し, -30°C の冷凍庫で保存したのち順次分析に供した。また, 塩分濃度はデジタル塩分計 (PAL-ES1 型, 株式会社アタゴ社製) を用いて測定した。

脂質クラスの分析 脂質クラスの分析は Osako らの方法¹³⁾ をもとに, 以下の方法で行った。すなわち, 抽出した粗脂肪 300 mg をシリカゲル (シリカゲル 60, 0.063–0.200 mm, 70–230 mesh, Merck 社製) を充填したオープンカラム (長さ 700 mm, 内径 19 mm, ジーエルサイエンス株式会社製) を用いて, n -ヘキサン: ジクロロメタン (2:3, v/v) 混液で WE と少量のステリルエステル (SE) を, ジクロロメタンで TAG を, ジクロロメタン: ジエチルエーテル (35:1, v/v) 混液でステロール (ST) を, ジクロロメタン: ジエチルエーテル (9:1, v/v) 混液でジアシルグリセロール (DG) を, ジクロロメタン: メタノール (9:1, v/v) 混液で FFA を, ジクロロメタン: メタノール (1:1, v/v) 混液で PE を, ジクロロメタン: メタノール (1:5, v/v) 混液で PE および PC 以外のリン脂質 (OPL) を, ジクロロメタン: メタノール (1:20, v/v) 混液で PC を溶出させた。分画採取した各脂質クラスは薄層クロマトグラフィー (TLC プレート, シリカゲル 60F₂₅₄, Merck 社製) を用い, 市販の標準脂質との比較により確認した。標準脂質には, WE はステアリン酸ステアリル (Sigma-Aldrich 社製) を, SE はオレイン酸コレステリル (Sigma-Aldrich 社製) を, TAG, DG および MG はそれぞれの混合物 (脂質標準物質, モノ-, ジ-, & トリグリセリド Mix, SUPELCO 社製) を, ST はコレステロール (特級, 和光純薬工業株式会社製) を, FFA はオレイン酸 (一級, 和光純薬工業株式会社製) を, PE はホスファチジルエタノールアミン from egg yolk (Sigma-Aldrich 社製) を, PC は L- α -ホスファチジルコリン (Sigma-Aldrich 社製) を用いた。なお, 各脂質の発色剤にはりんモリブデン酸 (特級, 和光純薬株式会社製) を用いた。各脂質クラスは減圧乾燥後, 重量を測定して, 粗脂肪中の組成比を算出した。また, 窒素ガスを封入し, -30°C の冷凍庫で保存し, 後の実験に供した。

WE からの脂肪アルコールアセテートと脂肪酸メチ

ルエステルの調製, およびその他の脂質クラスからの脂肪酸メチルエステルの調製 WE の誘導体の調製は Hayashi の方法¹⁴⁾をもとに, 以下のとおりに行った。すなわち, 30 mg の WE をエタノール性 1 N KOH 30 mL 中で, 1 時間還流加熱することでけん化した。その後, *n*-ヘキサンと飽和食塩水を用いてこれを脂肪アルコールおよび不けん化物を含む油層とけん化した脂肪酸を含む水層に分けた。油層はエバポレーターでの濃縮後, 薄層クロマトグラフィーを用いて展開し, 脂肪アルコールを掻きとることにより回収した。なお, 展開溶剤は *n*-ヘキサン: ジエチルエーテル: 酢酸 (50: 50: 1, v/v/v) 混液を, 脂肪アルコールの発色剤にはロードミン 6G (和光純薬株式会社製) を用いた。回収した脂肪アルコール 10 mg をピリジン 1 mL と無水酢酸 1 mL 中で, 室温暗所に 24 時間放置し, 反応させた。その後, *n*-ヘキサンを用いて回収し, 脂肪アルコールアセテートを得た。その一方で, 水層は 1 N HCl を加えて微酸性にした後, *n*-ヘキサンを用いて脂肪酸を回収した。回収した脂肪酸は脂肪酸メチルエステルに調製するため, Osako らの方法¹⁵⁾をもとに, 以下のとおりに行った。すなわち, 脂肪酸 10 mg を HCl 濃度 1% (w/w) となるように調整したメタノール中で, 3 時間還流加熱した。加熱後, *n*-ヘキサンを用いて回収した。シリカゲルを充填したオープンカラムを用い, ジクロロメタンで溶出し, 脂肪酸メチルエステルを得た。また, TAG, FFA, PE および PC の脂肪酸メチルエステルの調製も同様の方法で行った。

脂肪アルコールアセテートおよび脂肪酸メチルエステルの定量 脂肪アルコールアセテートおよび脂肪酸メチルエステルは, カラム (SUPELLOWAXTM10, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm film thickness, SUPELCO 社製) を装着したガスクロマトグラフ (GC-2014, 株式会社島津製作所製) で分析した。検出器は, 水素炎イオン化検出器 (flame ionization detector: FID) を用いた。注入口, カラムおよび検出器の温度はそれぞれ 250°C, 205°C および 260°C で維持した。スプリット比は 10: 1 とし, 移動相はヘリウムガスを用い, 全流量は 11.6 mL/min で行った。脂肪アルコール組成および脂肪酸組成は, 各脂肪アルコールまたは各脂肪酸のピーク面積と総ピーク面積から相対的に求めた。

脂肪アルコールアセテートおよび脂肪酸の定性 調製した脂肪アルコールアセテートを定性するため, まず Corso らの方法¹⁶⁾をもとに, 脂肪酸メチルエステルから脂肪アルコールアセテートを以下のとおりに調製した。すなわち, 脂肪酸メチルエステルの標準品 (Supelco 37 Component FAME Mix, SUPELCO 社製) 2.5 mg を 5.7 mg の LiAlH₄ を含むジエチルエーテル 1 mL 中で, 50°C で 45 分間, 還流加熱した。加熱後, 氷冷しながら

白い沈殿物が生じるまでイオン交換水を加えた。溶液を 2 層に分かれるまで遠心分離した後, 得られた上層を回収し, 脂肪アルコールを得た。その後, 既述した方法と同様に脂肪酸アルコールアセテートの調製を行い, これの標品を得た。

脂肪酸メチルエステルを定性するために, 4,4-ジメチルオキサゾリン (DMOX) 誘導体の調製を行った。すなわち, Saito の方法¹⁷⁾をもとに, 試料および標品の脂肪酸メチルエステル 5 mg を 2-アミノ-2-メチルプロパノール 1 mL 中で窒素ガス封入後, 180°C で 18 時間加熱した。加熱後, *n*-ヘキサンを用いて回収した。その後, シリカゲルを充填したオープンカラムを用い, ジクロロメタン: エタノール (38: 11, v/v) 混液で溶出し, DMOX 誘導体を得た。なお, 標品の脂肪酸メチルエステルには, PUFA No. 1 (海洋動物油脂由来, SUPELCO 社製) および Supelco 37 Component FAME Mix を用いた。

脂肪アルコールアセテートおよび脂肪酸メチルエステルの DMOX 誘導体は, カラム (SUPELLOWAXTM10, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm film thickness, SUPELCO 社製) を装着したガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS, GC-MS QP 2010, 株式会社島津製作所製) で分析した。注入口およびカラムの温度は, それぞれ 250°C および 205°C で維持した。スプリット比は 10: 1 とし, 移動相はヘリウムガスを用い, 全流量は 14.0 mL/min で行った。得られた標品と試料のマススペクトルデータとの比較から, 試料中の脂肪アルコールおよび脂肪酸を定性した。

結 果

一般成分 未処理卵, 塩漬後の卵および乾燥後の卵について, 各卵の一般成分の結果を Table 1 に示した。なお, 粗脂肪含量, 粗タンパク質含量および粗灰分含量は乾物換算値 (%) で示した。水分含量は, 未処理卵の 53.0% から乾燥後の卵の 24.2% に減少した。その一方で, 塩漬工程において, 粗灰分含量は 2.8% から 7.1% に増加した。これは塩蔵中に, 卵の塩分濃度が増加したためであると考えられた。また, 乾燥工程において, 粗脂肪含量は塩漬後卵の 36.6% から乾燥後卵の 34.3% へ有意な減少が見られた。これは乾燥工程において卵巣表面に浮かび上がってきた油分を拭き取ったことにより, 脂質含量が減少したためであると思われる。一方, 塩漬および乾燥工程において, 粗タンパク質含量の変化は見られなかった。また, 乾燥後の卵の塩分濃度は, 3.4% であった。

脂質クラス 各卵の脂質クラス組成の結果を Table 2 に示した。未処理卵の主要な脂質クラスは WE および TAG であり, WE は 69.2% と最も多く, 次いで TAG

(13.2%) であった。これらにリン脂質 (PE, PC および OPL) を加えると, 粗脂肪の 92.0% を占めた。

からすみ調製過程において, WE および ST 含量に有意な変化は見られなかった。また, OPL および PC は減少の傾向にあったが, 有意ではなかった。その一方で, TAG および PE 含量は, 塩漬工程においては有意な減少 (TAG, 13.2% から 11.6%; PE, 2.3% から 2.2%) は見られなかったが, 乾燥工程では有意に減少した。(TAG, 9.4%; PE, 1.2%) これらの減少に伴い, DG および FFA 含量には増加の傾向が見られた。すなわち, DG は塩漬工程において有意な変化は見られなかったが, 乾燥工程において増加した (未処理, 0.7%; 塩漬後, 0.6%; 乾燥後, 1.5%)。また, FFA は塩漬および乾燥のいずれの工程においても増加し, とくに乾燥工程

における増加が著しかった。(未処理, 4.0%; 塩漬後, 5.9%; 乾燥後, 10.7%) また, 各工程における回収率に有意な変化は見られなかったことから, からすみ調製工程中における脂質の重合は生じなかったものと推察された。

WE の脂肪アルコール組成および脂肪酸組成 各工程における WE 構成脂肪アルコール組成および脂肪酸組成を Table 3 および 4 に示した。未処理卵の WE 構成脂肪アルコールは, 主に飽和脂肪アルコール (SFAl, 77.1%) であり (Table 3), C14 : 0, C15 : 0, C16 : 0 および C18 : 0 が多く見られ, とくに C16 : 0 は構成脂肪アルコールの約半分を占める 50.6% であった。一方, WE 構成脂肪酸は, 主にモノ不飽和脂肪酸 (MUFA, 42.9%) および n-3 系高度不飽和脂肪酸 (n-3 系 PUFA, 26.4%) であった (Table 4)。主要脂肪酸は C16 : 0, C16 : 1n-7, C18 : 1n-9 および C18 : 1n-7 で, さらに魚類の脂質中に豊富な C20 : 5n-3 (EPA) や

Table 1 Changes in proximate composition of mullet roe during processing (%)

	Mullet roe		
	Unprocessed	Salted	Salted and dried
Moisture	53.0 ± 0.5 ^a	47.7 ± 1.1 ^b	24.2 ± 0.7 ^c
Dry basis			
Crude lipid	38.6 ± 0.7 ^a	36.6 ± 1.4 ^a	34.3 ± 1.0 ^b
Crude protein	58.6 ± 0.7 ^a	57.1 ± 1.5 ^a	57.8 ± 0.8 ^a
Crude ash	2.8 ± 0.1 ^a	7.1 ± 0.9 ^b	8.0 ± 0.8 ^b

Data are mean ± standard deviation ($n=6$).

Different superscripts in the same row for each proximate component indicate statistical difference ($p<0.05$).

Table 2 Changes in lipid class composition of mullet roe during processing (%)

	Mullet roe		
	Unprocessed	Salted	Salted and dried
WE ¹	69.2 ± 0.8 ^a	69.0 ± 0.6 ^a	68.0 ± 0.8 ^a
TAG	13.2 ± 0.6 ^a	11.6 ± 0.6 ^a	9.4 ± 0.6 ^b
ST	3.3 ± 0.2 ^a	3.4 ± 0.2 ^a	3.4 ± 0.2 ^a
DG	0.7 ± 0.3 ^a	0.6 ± 0.1 ^a	1.5 ± 0.2 ^b
FFA	4.0 ± 0.4 ^a	5.9 ± 0.4 ^b	10.7 ± 0.7 ^c
PE	2.3 ± 0.3 ^a	2.2 ± 0.3 ^a	1.2 ± 0.1 ^b
OPL	1.7 ± 0.2 ^a	1.5 ± 0.5 ^a	1.1 ± 0.1 ^a
PC	5.6 ± 0.7 ^a	5.6 ± 0.5 ^a	4.6 ± 0.7 ^a
Yield ²	90.7 ± 4.2 ^a	90.5 ± 1.8 ^a	94.0 ± 2.2 ^a

Results are expressed as weight percent of total lipids. WE, wax esters; TAG, triacylglycerols; ST, sterols; DG, diacylglycerols; FFA, free fatty acids; PE, phosphatidylethanolamines; OPL, other phospholipids; PC, phosphatidylcholines.

Data are mean ± standard deviation ($n=6$).

Different superscripts in the same row for each lipid class and yield indicate statistical difference ($p<0.05$).

¹ The WE fraction of each sample contained small amounts of steryl esters.

² Yield is expressed as weight percent of crude total lipid.

Table 3 Changes in fatty alcohol (FAI) composition of wax esters in mullet roe during processing (%)

	Mullet roe		
	Unprocessed	Salted	Salted and dried
Total saturated	77.1 ± 0.3 ^a	78.1 ± 0.6 ^a	76.7 ± 2.3 ^a
C14:0	4.7 ± 0.7	4.7 ± 0.8	4.3 ± 1.0
C15:0	11.5 ± 3.5	10.7 ± 3.5	10.2 ± 3.7
C16:0	50.6 ± 2.4	51.9 ± 2.3	51.0 ± 1.7
C17:0	2.2 ± 0.8	2.5 ± 0.8	2.5 ± 0.8
C18:0	7.8 ± 1.3	8.0 ± 1.4	8.4 ± 1.6
C20:0	0.2 ± 0.1	0.2 ± 0.0	0.2 ± 0.0
C22:0	0.2 ± 0.0	0.2 ± 0.0	0.1 ± 0.1
Total monoenoic	12.8 ± 0.9 ^a	12.5 ± 0.5 ^a	11.7 ± 0.7 ^a
C14:1n-5	0.3 ± 0.0	0.4 ± 0.0	0.4 ± 0.0
C15:1n-5	0.9 ± 0.2	0.9 ± 0.2	0.9 ± 0.1
C16:1n-7	4.4 ± 1.1	4.2 ± 0.9	3.8 ± 0.7
C17:1n-7	3.3 ± 0.1	3.0 ± 0.1	3.1 ± 0.1
C18:1n-9	3.4 ± 0.0	3.5 ± 0.3	3.0 ± 0.8
C20:1n-9	0.2 ± 0.0	0.2 ± 0.0	0.2 ± 0.0
C22:1n-9	0.3 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.3 ± 0.2
Total polyenoic	1.1 ± 0.1 ^a	1.2 ± 0.1 ^a	1.8 ± 0.9 ^a
n-6 series	0.4 ± 0.0	0.5 ± 0.1	1.0 ± 0.8
C18:2n-6	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.7 ± 0.8
C20:2n-6	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0
C20:3n-6	0.2 ± 0.0	0.3 ± 0.1	0.3 ± 0.1
n-3 series	0.6 ± 0.1	0.7 ± 0.1	0.8 ± 0.2
C18:3n-3	0.3 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.4 ± 0.1
C20:3n-3	0.3 ± 0.0	0.3 ± 0.1	0.4 ± 0.1
Unknown	8.9 ± 0.7	8.2 ± 0.5	9.8 ± 2.2

Results are expressed as weight percent of total FAI.

Data are mean ± standard deviation ($n=6$).

Same superscripts in the same row for total saturated, total monoenoic and total polyenoic indicate no statistical difference ($p>0.05$).

C22 : 6n-3 (DHA) も見られた。

からすみ調製過程において、WE を構成する脂肪アルコール組成および脂肪酸組成には、有意な変化が見られなかった (Tables 3, 4)。

TAG, FFA, PE および PC の脂肪酸組成 からすみ調製過程中的各卵の TAG, FFA, PE および PC の脂肪酸組成の結果を Tables 5-8 に示した。未処理卵の TAG を構成する主要脂肪酸は、C16 : 0, C18 : 0, C16 : 1n-7, C18 : 1n-9, C18 : 1n-7 および DHA であった (Table 5)。FFA には、C16 : 0, C16 : 1n-7, C18 : 1n-9, C18 : 1n-7, C20 : 4n-6, EPA, C22 : 5n-3 および DHA が多く見られた (Table 6)。PE には、C16 : 0, C18 : 0, C20 : 4n-6 (AA), C22 : 5n-3 および DHA が多く含まれ、他の脂質クラスとは異なり、とくに AA が多い傾向が見られた (Table 7)。また、内因性抗酸化作用¹⁸⁾があり、空間認知障害を改善する^{19,20)}と報告されているプラズマローゲン由来のジメチルアセタール (C16 : 0) を PE のみ含んでいた。PC を構成する主要脂肪酸は、C16 :

Table 4 Changes in fatty acid (FA) composition of wax esters in mullet roe during processing (%)

	Mullet roe		
	Unprocessed	Salted	Salted and dried
Total saturated	5.9 ± 0.8 ^a	6.2 ± 0.8 ^a	6.9 ± 0.6 ^a
C14:0	1.1 ± 0.1	1.1 ± 0.1	1.1 ± 0.1
C15:0	0.8 ± 0.1	0.8 ± 0.1	0.9 ± 0.1
C16:0	3.2 ± 0.5	3.5 ± 0.5	3.9 ± 0.5
C17:0	0.2 ± 0.0	0.2 ± 0.0	0.3 ± 0.0
C18:0	0.7 ± 0.3	0.6 ± 0.2	0.7 ± 0.2
Total monoenoic	42.9 ± 0.9 ^a	41.0 ± 1.2 ^a	42.4 ± 0.6 ^a
C16:1n-7	18.8 ± 1.6	18.1 ± 1.5	18.8 ± 1.3
C16:1n-5	0.5 ± 0.0	0.5 ± 0.0	0.9 ± 0.6
C17:1n-8	6.2 ± 1.6	5.9 ± 1.4	6.0 ± 1.4
C18:1n-9	9.3 ± 2.3	9.1 ± 2.2	8.7 ± 2.0
C18:1n-7	7.8 ± 1.4	7.3 ± 1.4	7.3 ± 1.2
C20:1n-7	0.3 ± 0.2	0.2 ± 0.1	0.8 ± 0.4
Total polyenoic	41.6 ± 1.2 ^a	43.0 ± 1.2 ^a	40.8 ± 0.4 ^a
n-6 series	9.0 ± 0.3	9.0 ± 0.1	8.5 ± 0.2
C16:2n-6	1.5 ± 0.4	1.5 ± 0.3	1.5 ± 0.4
C18:2n-6	2.1 ± 0.1	2.1 ± 0.1	2.1 ± 0.1
C18:3n-6	0.8 ± 0.1	0.9 ± 0.2	0.6 ± 0.1
C20:2n-6	0.3 ± 0.1	0.3 ± 0.0	0.2 ± 0.0
C20:3n-6	0.4 ± 0.0	0.4 ± 0.0	0.4 ± 0.0
C20:4n-6	2.6 ± 0.0	2.6 ± 0.1	2.6 ± 0.1
C22:4n-6	0.5 ± 0.1	0.5 ± 0.2	0.5 ± 0.1
C22:5n-6	0.7 ± 0.1	0.8 ± 0.2	0.7 ± 0.2

Results are expressed as weight percent of total FA.

Data are mean ± standard deviation ($n=6$).

Same superscripts in the same row for total saturated, total monoenoic, total polyenoic, n-3 series, C20:5n-3 and C22:6n-3 indicate no statistical difference ($p>0.05$).

0, C18 : 0, C18 : 1n-9, EPA および DHA であった (Table 8)。また、TAG とは異なり、FFA, PE および PC は n-3 系 PUFA が多く (TAG, 14.7%; FFA, 34.1%; PE, 29.4%; PC, 33.7%), とくに FFA においては EPA および DHA とともに多かった (EPA, 12.4%; DHA, 13.3%) が、PE および PC においては DHA のみが著しく多く含まれた (PE, 18.9%; PC, 21.8%)。

からすみ調製過程において、TAG, PE および PC の脂肪酸組成には有意な変化が見られなかったが、FFA

Table 5 Changes in fatty acid (FA) composition of triacylglycerols in mullet roe during processing (%)

	Mullet roe		
	Unprocessed	Salted	Salted and dried
Total saturated	37.9 ± 0.2 ^a	36.6 ± 0.8 ^a	35.4 ± 3.1 ^a
C14:0	2.3 ± 0.1	2.2 ± 0.2	2.2 ± 0.3
C15:0	4.4 ± 1.2	4.6 ± 1.2	3.1 ± 0.7
C16:0	25.4 ± 0.9	24.4 ± 1.1	23.8 ± 2.6
C17:0	1.5 ± 0.1	1.5 ± 0.1	1.4 ± 0.2
C18:0	3.9 ± 0.7	3.6 ± 0.7	4.6 ± 0.2
C19:0	0.2 ± 0.0	0.2 ± 0.1	0.2 ± 0.0
C20:0	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.2 ± 0.0
Total monoenoic	32.1 ± 0.9 ^a	32.7 ± 0.8 ^a	30.6 ± 0.6 ^a
C16:1n-7	11.0 ± 1.1	11.4 ± 1.2	9.3 ± 2.0
C17:1n-8	3.4 ± 1.0	3.8 ± 1.1	2.7 ± 1.5
C18:1n-9	8.3 ± 0.7	8.2 ± 0.8	8.8 ± 0.4
C18:1n-7	7.4 ± 0.2	7.3 ± 0.1	7.2 ± 0.1
C20:1n-9	1.4 ± 0.6	1.2 ± 0.6	1.7 ± 0.0
C20:1n-6	0.5 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.6 ± 0.0
C22:1n-7	0.3 ± 0.1	0.2 ± 0.1	0.2 ± 0.1
Total polyenoic	18.7 ± 0.3 ^a	18.6 ± 0.1 ^a	19.7 ± 2.0 ^a
n-6 series	2.7 ± 0.1	2.7 ± 0.0	2.4 ± 0.4
C18:2n-6	0.7 ± 0.0	0.8 ± 0.0	0.9 ± 0.2
C20:2n-6	0.3 ± 0.0	0.3 ± 0.0	0.2 ± 0.0
C20:3n-6	0.2 ± 0.0	0.2 ± 0.0	0.2 ± 0.0
C20:4n-6	1.0 ± 0.0	1.0 ± 0.0	1.1 ± 0.2
n-3 series	14.7 ± 0.4 ^a	14.4 ± 0.4 ^a	15.6 ± 1.5 ^a
C18:3n-3	0.7 ± 0.0	0.7 ± 0.0	0.8 ± 0.3
C18:4n-3	0.3 ± 0.1	0.6 ± 0.2	0.5 ± 0.0
C20:3n-3	0.2 ± 0.0	0.2 ± 0.0	0.2 ± 0.0
C20:4n-3	0.5 ± 0.0	0.5 ± 0.0	0.5 ± 0.1
C20:5n-3	2.1 ± 0.2 ^a	2.1 ± 0.2 ^a	2.2 ± 0.5 ^a
C22:5n-3	4.0 ± 0.2	3.8 ± 0.1	4.2 ± 0.3
C22:6n-3	6.9 ± 0.4 ^a	6.5 ± 0.4 ^a	7.2 ± 0.4 ^a
Other series	1.9 ± 0.2	2.0 ± 0.2	1.7 ± 0.1
C16:2n-4	1.1 ± 0.1	1.1 ± 0.1	1.0 ± 0.1
C17:2n-5	0.8 ± 0.3	0.9 ± 0.3	0.7 ± 0.2
Unknown	11.0 ± 0.7	12.0 ± 1.1	14.3 ± 1.4

Results are expressed as weight percent of total FA.

Data are mean ± standard deviation ($n=6$).

Same superscripts in the same row for total saturated, total monoenoic, total polyenoic, n-3 series, C20:5n-3 and C22:6n-3 indicate no statistical difference ($p>0.05$).

の脂肪酸組成には変化が見られた (Table 6)。すなわち, FFA の脂肪酸組成において, 飽和脂肪酸 (SFA) が増加し, MUFA および高度不飽和脂肪酸 (PUFA) は減少した。また, n-3 系 PUFA の内, DHA は有意な変化

が見られなかった (未処理卵, 13.3%; 塩漬後の卵, 12.4%; 乾燥後の卵, 12.5%) のに対して, EPA は塩漬および乾燥の各過程で著しく減少する (未処理卵, 12.4%; 塩漬後の卵, 9.5%; 乾燥後の卵, 6.9%) 傾向が見られた。

Table 6 Changes in fatty acid (FA) composition of free fatty acid in mullet roe during processing (%)

	Mullet roe		
	Unprocessed	Salted	Salted and dried
Total saturated	12.4 ± 0.4 ^a	17.8 ± 0.2 ^b	22.7 ± 0.9 ^c
C14:0	0.6 ± 0.0	0.7 ± 0.1	1.2 ± 0.0
C15:0	0.9 ± 0.3	1.3 ± 0.4	1.7 ± 0.4
C16:0	7.3 ± 0.1	10.7 ± 0.2	13.7 ± 0.7
C17:0	0.6 ± 0.1	0.8 ± 0.1	1.0 ± 0.1
C18:0	2.8 ± 0.1	3.9 ± 0.1	4.8 ± 0.2
C19:0	0.1 ± 0.0	0.2 ± 0.0	0.2 ± 0.1
C20:0	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0
Total monoenoic	31.9 ± 1.5 ^{ab}	32.7 ± 0.7 ^a	29.6 ± 1.1 ^b
C16:1n-7	11.3 ± 0.9	12.1 ± 0.6	10.3 ± 0.4
C16:1n-5	0.3 ± 0.0	0.4 ± 0.0	0.4 ± 0.1
C17:1n-8	3.9 ± 1.1	4.3 ± 1.1	3.5 ± 0.7
C18:1n-9	7.1 ± 1.0	6.8 ± 1.1	7.1 ± 1.0
C18:1n-7	7.0 ± 0.4	7.2 ± 0.5	6.5 ± 0.6
C20:1n-9	0.5 ± 0.2	0.3 ± 0.2	0.3 ± 0.2
C20:1n-8	1.5 ± 0.7	1.3 ± 0.6	0.9 ± 0.4
C22:1n-7	0.3 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.6 ± 0.2
Total polyenoic	47.0 ± 1.8 ^a	41.4 ± 0.5 ^b	35.5 ± 0.7 ^c
n-6 series	9.5 ± 0.4	8.2 ± 0.3	7.1 ± 0.3
C18:2n-6	1.6 ± 0.1	1.5 ± 0.0	1.3 ± 0.1
C18:3n-6	0.5 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.3 ± 0.1
C20:2n-6	0.4 ± 0.2	0.3 ± 0.1	0.2 ± 0.0
C20:3n-6	0.3 ± 0.0	0.3 ± 0.0	0.3 ± 0.1
C20:4n-6	5.1 ± 0.3	4.3 ± 0.2	4.1 ± 0.0
C22:4n-6	0.8 ± 0.1	0.7 ± 0.2	0.5 ± 0.2
C22:5n-6	0.8 ± 0.1	0.7 ± 0.1	0.4 ± 0.2
n-3 series	34.1 ± 2.2 ^a	29.7 ± 0.8 ^b	26.2 ± 0.6 ^b
C18:3n-3	0.8 ± 0.1	0.8 ± 0.2	0.6 ± 0.1
C18:4n-3	0.4 ± 0.2	0.8 ± 0.2	0.6 ± 0.2
C20:3n-3	0.2 ± 0.0	0.2 ± 0.0	0.2 ± 0.1
C20:4n-3	0.9 ± 0.0	0.9 ± 0.0	0.8 ± 0.0
C20:5n-3	12.4 ± 0.2 ^a	9.5 ± 0.1 ^b	6.9 ± 0.3 ^c
C22:5n-3	6.0 ± 0.6	5.1 ± 0.5	4.6 ± 0.3
C22:6n-3	13.3 ± 1.8 ^a	12.4 ± 0.7 ^a	12.5 ± 0.6 ^a
Other series	3.4 ± 0.9	3.5 ± 0.8	2.9 ± 0.6
C17:2n-5	1.9 ± 0.8	2.2 ± 0.8	1.5 ± 0.5
C19:3n-5	0.5 ± 0.2	0.6 ± 0.2	0.4 ± 0.1
C19:4n-5	0.4 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.4 ± 0.1
C21:5n-4	0.5 ± 0.0	0.4 ± 0.0	0.7 ± 0.2
Unknown	8.7 ± 0.6	8.1 ± 1.1	11.5 ± 1.3

Results are expressed as weight percent of total FA.

Data are mean ± standard deviation ($n=6$).

Different superscripts in the same row for total saturated, total monoenoic, total polyenoic, n-3 series, C20:5n-3 and C22:6n-3 indicate statistical difference ($p<0.05$).

考 察

本研究の結果から, からすみ調製過程中の脂質性状の

Table 7 Changes in fatty acid (FA) composition of phosphatidylethanolamine in mullet roe during processing (%)

	Mullet roe		
	Unprocessed	Salted	Salted and dried
Total saturated	31.7 ± 0.9 ^a	31.5 ± 1.2 ^a	29.1 ± 1.5 ^a
C14:0	0.3 ± 0.1	0.4 ± 0.2	0.5 ± 0.0
C15:0	0.4 ± 0.2	1.4 ± 0.6	1.4 ± 0.1
C16:0	8.8 ± 0.5	7.7 ± 0.3	7.1 ± 0.4
C17:0	1.9 ± 0.4	2.0 ± 0.4	1.6 ± 0.1
C18:0	19.2 ± 1.4	19.0 ± 2.0	17.3 ± 1.3
C19:0	0.9 ± 0.1	0.9 ± 0.1	0.9 ± 0.1
C20:0	0.2 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.2 ± 0.0
Total monoenoic	9.7 ± 0.7 ^a	10.0 ± 0.8 ^a	11.0 ± 0.8 ^a
C16:1n-7	1.4 ± 0.1	1.6 ± 0.2	2.3 ± 0.6
C17:1n-8	0.7 ± 0.3	0.8 ± 0.2	0.9 ± 0.1
C18:1n-9	2.1 ± 0.3	2.2 ± 0.2	3.1 ± 0.4
C18:1n-7	4.1 ± 0.1	4.0 ± 0.2	3.8 ± 0.1
C20:1n-9	0.3 ± 0.0	0.3 ± 0.1	0.3 ± 0.2
C20:1n-7	1.0 ± 0.5	1.1 ± 0.5	0.6 ± 0.4
Total polyenoic	48.6 ± 0.7 ^a	49.6 ± 1.1 ^a	47.6 ± 1.2 ^a
n-6 series	18.7 ± 0.6	21.3 ± 0.5	19.5 ± 0.1
C18:2n-6	0.6 ± 0.2	2.6 ± 1.0	3.2 ± 0.5
C20:2n-6	1.3 ± 0.2	1.1 ± 0.4	0.5 ± 0.2
C20:3n-6	0.1 ± 0.0	0.2 ± 0.0	0.3 ± 0.0
C20:4n-6	13.9 ± 0.6	14.5 ± 1.0	13.0 ± 0.6
C22:4n-6	1.4 ± 0.2	1.3 ± 0.3	1.2 ± 0.2
C22:5n-6	1.4 ± 0.3	1.5 ± 0.1	1.4 ± 0.2
n-3 series	29.4 ± 0.7 ^a	27.6 ± 1.2 ^a	27.5 ± 1.2 ^a
C18:3n-3	0.8 ± 0.1	0.7 ± 0.2	0.5 ± 0.1
C20:3n-3	0.2 ± 0.0	0.2 ± 0.0	0.2 ± 0.0
C20:4n-3	0.3 ± 0.0	0.2 ± 0.0	0.4 ± 0.3
C20:5n-3	4.2 ± 0.4 ^a	3.6 ± 0.0 ^a	3.0 ± 0.8 ^a
C22:5n-3	5.1 ± 0.2	5.0 ± 0.2	5.2 ± 0.2
C22:6n-3	18.9 ± 0.5 ^a	17.8 ± 1.2 ^a	18.3 ± 0.3 ^a
Other series	0.5 ± 0.1	0.6 ± 0.2	0.5 ± 0.1
C17:2n-5	0.5 ± 0.1	0.6 ± 0.2	0.5 ± 0.1
Unknown*	10.0 ± 1.1	8.9 ± 1.7	12.3 ± 1.8

Results are expressed as weight percent of total FA.

Data are mean ± standard deviation ($n=6$).

Same superscripts in the same row for total saturated, total monoenoic, total polyenoic, n-3 series, C20:5n-3 and C22:6n-3 indicate no statistical difference ($p>0.05$).

* Some parts (2.2–5.2%) of unknown components are 16:0 dimethyl acetal.

詳細な変化が明らかになった。

一般成分 本研究で調製したからすみと市販のからすみ⁶⁾の一般成分を比較すると、台湾産およびイタリア産の製品と同等の結果が得られた。一方、長崎県産の製品よりも粗脂肪含量は約7% 低く、粗タンパク質含量は約8% 高かったが、この違いはボラの生息地域や個体差によるものであると推測される。また、塩分濃度は市販のからすみ⁶⁾と若干異なる結果であった（本研究、

Table 8 Changes in fatty acid (FA) composition of phosphatidylcholine in mullet roe during processing (%)

	Mullet roe		
	Unprocessed	Salted	Salted and dried
Total saturated	33.3±1.0 ^a	32.6±2.3 ^a	31.1±1.3 ^a
C14:0	0.7±0.1	0.5±0.1	0.4±0.0
C15:0	2.1±0.5	1.6±0.4	1.6±0.5
C16:0	22.3±1.2	21.2±1.9	19.4±1.1
C17:0	1.3±0.2	1.3±0.1	1.3±0.6
C18:0	6.5±0.3	7.3±0.6	7.8±0.5
C19:0	0.3±0.0	0.4±0.0	0.4±0.1
C20:0	0.1±0.0	0.1±0.0	0.1±0.0
Total monoenoic	15.1±0.4 ^a	14.8±1.1 ^a	14.4±0.8 ^a
C16:1n-7	3.2±0.2	2.2±0.5	2.3±0.3
C16:1n-5	0.7±0.1	1.4±0.5	0.8±0.2
C17:1n-8	1.5±0.4	1.3±0.4	1.2±0.6
C18:1n-9	6.3±0.6	6.6±0.6	6.4±0.7
C18:1n-7	2.6±0.1	2.7±0.1	2.9±0.1
C20:1n-6	0.7±0.3	0.6±0.3	0.7±0.4
Total polyenoic	42.8±1.8 ^a	42.2±2.2 ^a	45.0±2.0 ^a
n-6 series	8.2±0.4	8.0±0.3	8.0±0.4
C18:2n-6	0.4±0.0	0.4±0.1	0.4±0.0
C20:2n-6	0.7±0.2	0.5±0.2	0.3±0.1
C20:3n-6	0.2±0.0	0.2±0.0	0.3±0.0
C20:4n-6	4.1±0.1	4.3±0.2	4.5±0.2
C22:4n-6	1.2±0.3	1.1±0.2	1.1±0.1
C22:5n-6	1.4±0.2	1.4±0.1	1.4±0.1
n-3 series	33.7±1.7 ^a	32.7±1.8 ^a	35.4±2.0 ^a
C18:3n-3	0.4±0.0	0.3±0.1	0.3±0.1
C18:4n-3	0.4±0.1	0.7±0.4	0.6±0.4
C20:3n-3	0.1±0.0	0.1±0.0	0.1±0.0
C20:4n-3	0.3±0.1	0.2±0.0	0.2±0.0
C20:5n-3	6.0±0.4 ^a	5.5±0.3 ^a	5.6±0.4 ^a
C22:5n-3	4.7±0.9	4.4±0.2	5.1±0.1
C22:6n-3	21.8±1.1 ^a	21.2±1.8 ^a	23.4±1.6 ^a
Other series	0.9±0.1	1.5±0.6	1.6±0.3
C17:2n-5	0.5±0.1	0.4±0.1	0.4±0.1
C18:2n-9	0.5±0.1	1.1±0.5	1.2±0.3
Unknown	8.9±1.4	10.0±1.7	9.5±3.6

Results are expressed as weight percent of total FA.

Data are mean±standard deviation (n=6).

Same superscripts in the same row for total saturated, total monoenoic, total polyenoic, n-3 series, C20:5n-3 and C22:6n-3 indicate no statistical difference (p>0.05).

3.4%；台湾産，2.5%；イタリア産，2.7%；長崎県産，4.4%）。しかし、塩分濃度を参考にした五訂増補日本食品標準成分表の値3.6%²¹⁾には近く、市販のからすみと同等のからすみが調製できたと考えられた。

WE 含量の変化および、その脂肪アルコール組成および脂肪酸組成 各工程において、WE 含量および、その構成脂肪アルコールおよび脂肪酸組成に有意な変化が見られなかったことから、WE は塩漬および乾燥工程における影響を受けることが少ない安定した脂質であることが示唆された。

ボラ卵中の WE の構成脂肪アルコールおよび脂肪酸組成は、これまでに報告されており、その主要脂肪アルコールは、C14：0、C16：0、C16：1 および C18：0 であり、その主要脂肪酸は、C16：0、C16：1、C18：1、C20：5 および C22：6 である。^{7-9,22,23)} 本研究においても、主要な脂肪アルコールおよび脂肪酸組成に同様の傾向が見られた。

TAG, FFA, PE および PC 含量の変化およびその脂肪酸組成 全加工工程において FFA 含量は増加し、PC 含量は有意な変化が見られず、TAG および PE 含量は乾燥工程において減少した。FFA の脂肪酸組成には変化が見られたが、TAG, PE および PC の脂肪酸組成には有意な変化が見られなかった。塩漬および乾燥工程における環境の違いとして、塩分含量、温度および日光の有無が考えられる。塩漬工程においては、リパーゼなどの酵素が作用し難い高塩分²⁴⁾のうえ、低温下にあるため、脂質の加水分解による FFA への脂肪酸の供給が少ないが、乾燥工程においては塩分含量が低く、乾燥中は外気温に近くなるために TAG や PE からの遊離脂肪酸の供給量が多かったものと考えられた。さらに、日光の影響については、マアジ *Trachurus japonicus* の干物について、天日乾燥では冷風除湿乾燥や真空凍結乾燥等、他の乾燥方法と比較して、リン脂質が分解されやすいことが報告されている。²⁵⁾ その理由として、天日乾燥時では、太陽の放射熱によって魚肉の温度が上昇し、酵素活性が高くなったことが挙げられている。本研究においても、マアジの干物と同様、天日乾燥時に太陽からの放射熱によって卵の温度が上昇し、酵素活性が高くなったため TAG および PE の分解が促進されたと考えられた。

FFA の脂肪酸組成には、他の脂質クラスとは異なる変化が見られた。FFA 含量の変化に影響する要因として、他の脂質クラスからの酵素的加水分解による供給および自動酸化による減少が考えられる。一方、伊藤ら⁶⁾の研究では、からすみの脂質は酸化し難く、からすみ製品を分析したところ、過酸化価は測定できなかった。また、Hayashi ら¹⁰⁾の研究では、空気乾燥によるからすみの調製において、酸化による総脂質、WE および TAG 中の PUFA の減少は確認されなかった。したがっ

て, 本研究においても自動酸化による過酸化脂質は生じ難いと考えられ, そのため, からすみ調製工程中の自動酸化による減少は考えにくい。また, FFA 中の SFA 含量が増加し, MUFA および PUFA 含量, とくに EPA 含量の減少が著しかったが, DHA 含量には有意な変化が見られなかった。減少が見られた TAG および PE から FFA 画分への遊離脂肪酸の供給はあったが, その中で最も減少し, FFA への供給量が多かった TAG の脂肪酸組成を最も反映したため, SFA 含量の増加と MUFA および PUFA 含量の減少が見られたと考えられた。さらに, FFA 中の EPA および DHA も TAG の組成比を反映したため, EPA 含量は著しく減少し, DHA 含量は有意な変化が見られなかったものと考えられた。

PE 含量および PC 含量における減少度合いの違い からすみ調製工程において, PE 含量には減少が見られたのに対して, PC 含量には有意な変化が見られなかった。Xu ら²⁶⁾は, 乾塩漬カモの加工工程において, PE 含量は 50% 減少し, PC 含量は 30% 減少したことから, PE は PC よりも加水分解または酸化の影響を受けやすいと報告している。また, Hernandez ら²⁷⁾も, 乾塩漬豚ロース肉の加工工程において, PE 含量は PC 含量よりも減少率が大きかったと報告している。したがって, からすみ調製工程においても, PE は PC よりも分解が起きやすかったと考えられた。

他の水産乾製品との比較 滝口²⁸⁾は, TAG およびリン脂質が脂質中の大部分を占めるカタクチイワシ *Engraulis japonicus* の干物では, 乾燥工程における TAG およびリン脂質中の PUFA に著しい減少が見られたのに対して, 乾燥前に加熱処理を行った煮干しでは, 脂質の加水分解は起こらず, 脂質の酸化による PUFA の減少が見られたと報告している。また, TAG が豊富なマイワシ *Sardinops melanostictus* およびゴマサバ *Scomber australasicus* の干物においても, カタクチイワシの干物と同様の傾向が報告されている。²⁹⁾ 一方, 本研究では同様の傾向が見られなかった。他の水産乾製品との違いとして, ボラ卵はその脂質中の大部分を自動酸化やリパーゼの影響を受けにくい^{30,31)} WE が占めており, このことが, その他の脂質酸化を抑制している可能性が考えられた。

文 献

- Bledsoe GE, Bledsoe CD, Rasco B. Caviars and fish roe products. *Cri. Rev. Food Sci. Nutr.* 2003; **43**: 317-356.
- 野中 健. からすみ. 「全国水産加工品総覧」(福田 裕, 山澤正勝, 岡崎恵美子監修) 光琳, 東京. 2005; 571-573.
- Iwasaki M, Harada R. Proximate and amino acid composition of the roe and muscle of selected marine species. *J. Food Sci.* 1985; **50**: 1585-1587.
- 鹿山 光, 堀井郁夫, 池田康行. 魚卵脂質, とくにボラ卵巣のワックス・エステル. 油化学 1974; **23**: 290-295.
- Kalogeropoulou N, Mikellidi A, Nomikos T, Chiou A. Screening of macro- and bioactive microconstituents of commercial finfish and sea urchin eggs. *LWT Food Sci. Technol.* 2012; **46**: 525-531.
- 伊藤克磨, 松嶋はるか, 野崎征宜, 大迫一史, 松林法寛. 長崎県ボラ卵巣およびからすみの成分評価. 日本水産学会誌 2006; **72**: 70-75.
- Mankura M, Kayama M. Synthesis and hydrolysis of wax ester in mullet. *J. Jpn. Oil Chem. Soc.* 1989; **38**: 394-404.
- Kaligeropoulou N, Nomikos T, Chiou A, Fragopoulou E, Antonopoulou S. Chemical composition of Greek avgotaracho prepared from mullet (*Mugil cephalus*): nutritional and health benefits. *J. Agric. Food Chem.* 2008; **56**: 5916-5925.
- Mori M, Saito T. The occurrence and composition of wax in mullet and stockfish roes. *Nippon Suisan Gakkaishi* 1966; **32**: 730-736.
- Hayashi K, Kishimura H. Amount and composition of wax esters in salted and dried roe from mullet of Australia. *J. Jpn. Oil Chem. Soc.* 2000; **49**: 1401-1406, 1447.
- 菅原 潔, 福島正美. Kjeldahl 法. 「蛋白質の定量法」(上野川修一, 駒野 徹, 志村憲助, 山崎信行編) 学会出版センター, 東京. 1990; 29-67.
- Folch J, Less M, Stanley GHS. A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues. *J. Biol. Chem.* 1957; **226**: 497-509.
- Osako K, Saito H, Hossain MA, Kuwahara K, Okamoto A. Docosahexaenoic acid levels in the lipids of spotted mackerel *Scomber australasicus*. *Lipids* 2006; **41**: 713-720.
- Hayashi K. Liquid wax esters in liver oils of the deep-sea teleost fish *Laemonema longipes*. *Nippon Suisan Gakkaishi* 1987; **53**: 2263-2267.
- Osako K, Kuwahara K, Saito H, Hossain MA, Nozaki Y. Effect of Starvation on lipid metabolism and stability of DHA content of lipids in horse mackerel (*Trachurus japonicus*) tissues. *Lipids* 2003; **38**: 1263-1267.
- Corso TN, Lewis BA, Brenna JT. Reduction of fatty acid methyl esters to fatty alcohols to improve volatility for isotopic analysis without extraneous carbon. *Anal. Chem.* 1998; **70**: 3752-3756.
- Saito H. Characteristics of fatty acid composition of the deep-sea vent crab, *Shinkaia crosnieri* Baba and Williams. *Lipids* 2011; **46**: 723-740.
- 宮澤陽夫. はや (海鞘) プラズマローゲンによる認知症予防への取り組み. 日本水産学会誌 2009; **75**: 309-311.
- Yavin E, Gatt S. Oxygen-dependent cleavage of the vinyl-ether linkage of plasmalogens 1. Cleavage by rat-brain supernatant. *Eur. J. Biochem.* 1972; **25**: 431-436.
- Zoeller RA, Lake AC, Nagan N, Gaposchkin DP, Legner MA, Lieberthal W. Plasmalogens as endogenous antioxidants: somatic cell mutants reveal the importance of the vinyl ether. *Biochem. J.* 1999; **338**: 769-776.
- 文部科学省科学技術・学術審議会資源調査分科会編. 日本食品標準成分表2010. 全国官報販売協同組合, 東京. 2010; 150-151.
- Rosa A, Scano P, Melis MP, Deiana M, Atzeri A, Dessi MA. Oxidative stability of lipid components of mullet (*Mugil cephalus*) roe and its product "bottarga". *Food Chem.* 2009; **115**: 891-896.
- Bernasconi R, Bolzacchini E, Galliani G, Guglielmi F, Rindone B, Rindone M, Tacconi MT, Terraneo A. Determination of the content of wax esters in some sea foods and

- their molecular composition. A comparison with ω -3 enriched wax esters. *LWT Food Sci. Technol.* 2007; **40**: 569–573.
- 24) 滝口明秀. 塩干しまいわしの貯蔵中における脂質劣化におよぼす食塩の影響. 日本水産学会誌 1989; **55**: 1649–1654.
 - 25) 滝口明秀. 乾燥法によるあじ開き干しの成分変化の相違. 千葉県水産試験場研究報告 2000; **56**: 85–89.
 - 26) Xu W, Xu X, Zhou G, Wang D, Li C. Changes of intramuscular phospholipids and free fatty acids during the processing of Nanjing dry-cured duck. *Food Chem.* 2008; **110**: 279–284.
 - 27) Hernandez P, Navarro JL, Toldra F. Lipolytic and oxidative changes in two Spanish pork loin products: dry-cured loin and pickled-cured loin. *Meat Science* 1999; **51**: 123–128.
 - 28) 滝口明秀. カタクチイワシ乾製品の乾燥・貯蔵中における脂質劣化. 日本水産学会誌 1987; **53**: 1463–1469.
 - 29) 滝口明秀. 魚種の異なる塩乾品の脂質劣化の相違. 千葉県水産試験場研究報告 1999; **55**: 73–77.
 - 30) Gorreta F, Bernasconi R, Galliani G, Salmona M, Tacconi MT, Bianchi R. Wax esters of n -3 polyunsaturated fatty acids: a new stable formulation as a potential food supplement. 1-Digestion and absorption in rats. *LWT Food Sci. Technol.* 2002; **35**: 458–465.
 - 31) 佐藤 剛, 徐 還淑, 遠藤泰志, 藤本健四郎. ホシゴマシズから抽出したジアシルグリセリルエーテルのリパーゼ加水分解性とマウス急性経口毒性. 日本水産学会誌 2002; **68**: 569–575.