塩蔵さばの塩漬処理および貯蔵中における脂質劣化と自己消化

滝口 明秀, 網 伸 仁

(1989 年 8 月 24 日受付)

Oxidation and Hydrolysis of Lipids and Autolysis in Salted Mackerel during Salting and Storage

Akihide Takiguchi* and Hitoshi Aminaka*

Oxidation and hydrolysis of lipids and autolysis in salted mackerel *Scomber japonicus* were investigated. Filleted mackerel which had been salted for 10 days were divided into two groups. One of them was not packaged, the other was packaged with plastic film along with an oxygen absorber, both were stored for 56 days at ambient temperature.

During the 10 days of salting, the peroxide value (POV) of lipid of the mackerel increased. However, the oxidized acid content and the fatty acid composition of the lipid did not change during the 10-day salting period. The bulk of polar lipid was hydrolyzed to release free fatty acids during salting. Contents of free amino acids in the muscle increased in varying extents due to autolysis, with some exceptional cases. Histidine and taurine decreased in the contents in the first 7 days of salting.

During storage for 56 days, moisture content in the non-packaged salted product decreased from 49% to 39%, while that in the packaged salted one remained unchanged. Lipid oxidation in the non-packaged product proceeded rapidly as judged by POV, oxidized acid content. Highly unsaturated fatty acids of lipid decreased in amount. But the packaged product underwent little lipid oxidation. Total extractive nitrogen and free amino acid contents increased slowly in the non-packaged product, but rapidly in the packaged one. These findings, show that autolysis in the salted mackerel proceeds rapidly during storage at an ambient temperature, but is inhibited markedly when the moisture content of the product decreases to some extent due to drying.

塩蔵さばの生産は千葉県下ではサバの水揚げ量の多い1月から4月にかけて最も多い。この塩蔵さばは主としてしめさばやすしの原料に用いられる。用塩量の多い塩蔵さばは比較的貯蔵性が良いので室温で製造および貯蔵される。そのため、塩漬け工程ならびに貯蔵中に呈味は向上するが、特有の臭気が発生し問題となる。

呈味の向上には自己消化による遊離アミノ酸の増加が、また特有の臭気の発生には脂質酸化が関与しているものと想像される。しかし、これまでに塩蔵魚の自己消化¹⁾や脂質劣化^{2,3,4,5)}に関する研究例は比較的少ない。とくに塩蔵さばの脂質劣化についての研究は見当たらない。

そこで、本研究では塩蔵さばの塩漬けおよび貯蔵中における脂質劣化と自己消化について検討すると共に脱酸素剤を用いた包装の酸化防止効果と自己消化への影響を併せて検討した。

実験方法

試料の調製 1988年10月に千葉県千倉港に水揚げされたマサバ(体長29.0~32.0 cm, 体重300~330 g, 平均水分67.6%, 平均脂質含量13.1%)を3枚におろしたのち、ポリ容器(直径32 cm, 深さ13.5 cm)にフィレー50枚を肉量の約30%の食塩(日本たばこ産業社製)を用いて漬け込み、上部から5 kgの荷重をかけ10日間漬けを行った。なお、試料は塩漬け工程中、魚肉中から浸出した液中に常に浸漬された状態におかれていた。

試料は、無包装区と一つづつ脱酸素剤(三菱ガス化学社製, S-100)と共にラミネート袋(クラレ社製, 14 cm×25 cm, ON15/EF-F15/PE60)中に密封した包装区の2種類とし、発泡スチロールの箱に詰め、研究室内の冷暗所に貯蔵した。試験は10月から12月にかけて実施し、この間の気温はおおむね5°~20°C, 関係湿度55~65%であった。

* 千葉県水産試験場 (Chiba Prefectural Fisheries Experimental Station, Chikura, Chiba 295, Japan).

脂質の分析 試料(普通肉, 血合肉, 皮すべてを含む)から Folch ら⁶⁾の方法にしたがって全脂質(TL)を抽出し, 以下の分析に供した。過酸化価(POV)⁷⁾, 酸価(AV)⁸⁾および酸化酸量は常法⁹⁾により測定した。脂質の褐変度は TL を 10 倍量の四塩化炭素に溶解した溶液について 440 nm の吸光度とした。TL の脂肪酸組成は, TL 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。GLC の条件は次のとおりである。カラム: ガラスカラム 3 m×5 mm; 充填剤: 15% DEGS, Chromosorb WAW, 60~80 メッシュ; カラム温度: 195°C; キャリヤーガス: 窒素, 40 ml/min。各脂質クラスの脂肪酸組成は, 薄層クロマトグラフィー(TLC)によって分画後, TL の場合と同様に GLC で分析した。TLC によるトリグリセリド(TG), 遊離脂肪酸(FFA)およびリン脂質(PL)の分画には, シリカゲル(ワコーゲル G, 和光純薬社製)を担体とし, 展開溶剤にクロロホルム: メタノール (50:50) および石油エーテル: エーテル: 酢酸 (80:20:1) を用いた。まずクロロホルム・メタノールで脂質を原点からわずかに上昇させたのち, 石油エーテル・エーテル・酢酸でさらに展開した。脂質クラス組成の分析は, イヤトロスキャン(ヤترون社製, TH-10)によって行い, 展開方法および展開溶剤は TLC の場合と同様とした。

エキス窒素含量およびアミノ酸組成の分析 試料をブレンダーで均一化し, その一定量を熱水で抽出し, 抽出液をスルホサリチル酸で除タンパクした。この溶液を以下の分析に供した。エキス窒素含量(TEN)はケルダール法により, アミノ酸組成はアミノ酸分析計(アトー社製, MLC-203)により分析した。

水分の測定 105°C, 常圧乾燥により測定した。

揮発性塩基窒素量(VBN)の分析 Conway の微量拡散法¹⁰⁾により分析した。

結果および考察

水分および VBN の変化 塩蔵さばの塩漬けおよび貯蔵中における水分の変化を Fig. 1 に示す。水分は塩漬け工程の初期に急激に減少し 2 日目には 51% となり, 塩漬け終了時には 49% となった。貯蔵中には, 無包装区の水分は徐々に減少し, 56 日目には 39% にまで低下した。包装区では水分はほとんど変化しなかったため, 無包装区における水分の減少は, 乾燥によるものと思われる。

なお, 食塩濃度は塩漬け工程の 2 日目に 15.9% に増加したが, 以後はほとんど変化しなかった。貯蔵中には, 無包装区で乾燥に伴い試料表面に食塩が析出した。

塩漬けおよび貯蔵中の VBN の変化を Fig. 2 に示す。原料魚に比べ塩漬け終了時の VBN は高かった。しか

Fig. 1. Changes in the moisture contents of salted mackerel during salting and subsequent storage.

—●—, non-packaged salted mackerel
 ---○---, salted mackerel packaged along with an oxygen absorber.

Fig. 2. Changes in the volatile basic nitrogen (VBN) content in salted mackerels during salting and subsequent storage. Symbols in the figure are the same as in Fig. 1.

し, 塩漬け終了時の試料中の水分および食塩含量を考慮すると, 塩漬け工程での VBN の変化はほとんどなかったといえる。貯蔵中にも 30 日目までは, 無包装区および包装区共にほとんど変化しなかったが, その後増加し, 増加速度は無包装区でやや大きかった。しかし, こ

Fig. 3. Changes in the POV of lipids in salted mackerels during salting and subsequent storage.

Symbols in the figure are the same as in Fig. 1.

Fig. 4. Changes in the oxidized acids of lipids in salted mackerels during salting and subsequent storage. Symbols in the figure are the same as in Fig. 1.

の場合も水分補正をすると、両者間に相違は認められなかった。

POV および酸化酸量の変化 塩漬けおよび貯蔵中における POV の変化を Fig. 3 に示す。POV は塩漬け中 7 日目までほとんど 0 であったが、その後急激に上昇し、塩漬け終了時には 55 meq/kg となった。貯蔵中には、無包装区で徐々に上昇したのに対し、包装区では急激に低下し 14 日目以降はほとんど 0 となった。

Fig. 5. Changes in the degree of browning (OD at 440 nm) of lipid in salted mackerels during storage. Symbols in the figure are the same as in Fig. 1.

POV が無包装区で上昇し、包装区で低下したことから、塩蔵さばの貯蔵中における脂質酸化の程度の判定は、POV ではできないと考え、酸化酸量と脂質の褐変度を測定することとした。

酸化酸量の変化を Fig. 4 に示す。塩漬け工程では酸化酸量はほとんど変化しなかったが、貯蔵中には無包装区で急激に、包装区でわずかに増加した。このことから、貯蔵中における脂質酸化は包装区より無包装区で速いことが明らかであった。

貯蔵中の脂質の 440 nm における吸光度（褐変度）の変化を Fig. 5 に示す。無包装区の吸光度は貯蔵中を通して増加したのに対し、包装区ではほとんど変化しなかった。なお、塩漬け終了時の脂質の色は、わずかに緑色味を帯びた黄色で、原料魚の脂質に近い色であった。したがって、脂質の褐変は塩漬け工程ではあまり起こらなかったものと思われる。脂質の褐変は脂質酸化に基づくものと考えられるので、この結果からも貯蔵中における脂質酸化は包装区より無包装区で速いことは明らかである。

酸価および脂質クラス組成の変化 塩漬けおよび貯蔵中の AV の変化を Fig. 6 に示す。AV は、塩漬け工程では比較的急激に、貯蔵中には両試験区ともほぼ同様に緩慢な上昇傾向を示した。

原料サバと塩漬け終了時および包装区の貯蔵 56 日目の試料の脂質組成を Table 1 に示す。原料魚の脂質中では TG の組成比が最も高く、続いて PL, FFA の順であった。塩漬け終了時の脂質組成では、原料に比べ TG および PL の組成比が減少し、FFA の組成比が増加した。貯蔵 56 日目の包装区の脂質組成は、塩漬け終了時に比べ TG および PL はわずかに減少し、FFA は増加した。無包装区では、脂質酸化物が各脂質クラスの

分離を妨害したため、明確な脂質クラス組成が得られなかった。しかし、無包装区の場合にも包装区の場合と同様に AV が緩慢に増加していることから、包装区と同様に FFA が増加したものと思われる。これらのことから、塩漬け工程では脂質の酵素による加水分解が比較的急激に進行し、TG および PL は共に加水分解を受けるが、PL の加水分解の方が著しいものと思われる。貯蔵

Fig. 6. Changes in the acid value (AV) of lipid in salted mackerels during salting and subsequent storage. Symbols in the figure are the same as in Fig. 1.

中における脂質の加水分解の進行は、無包装区および包装区共に塩漬け中より遅かった。これは、大部分の PL が塩漬け工程で加水分解を受けて消失するためと考えられる。

脂肪酸組成の変化 原料サバ、塩漬け終了時および貯蔵 56 日目の TL, TG, FFA および PL の脂肪酸組成を Table 2 に示す。原料魚の TL の主な構成脂肪酸は、組成比の高い順に C_{18:1}, C_{16:0}, C_{22:6}, C_{20:5} で、TG のそれも TL と同様であった。PL の主な構成脂肪酸は TG とは異なり C_{22:6}, C_{16:0}, C_{18:1}, C_{18:0} で、この順序で組成比が高かった。TL と TG の構成脂肪酸が類似していたのは、TL 中における TG の組成比が著しく高かったためである。

原料魚、塩漬け終了時および包装区の貯蔵 56 日目の TL および TG の脂肪酸組成はほぼ同様であったが、無包装区の貯蔵 56 日目の TL のそれは C_{20:5} および

Table 1. Changes in the lipid class compositions of TL of salted mackerel

	Lipid class composition (%)*		
	Fresh	After salting	After 56 days stored Packaged
TG	39.1	37.8	37.2
FFA	0.3	2.6	3.8
PL	2.8	0.6	0.4

* Calculated on the basis of the meat constituents except for moisture and added salt.

Table 2. Changes in the fatty acid compositions of TL, TG, FFA and PL in salted mackerel during storage

Fatty acid	Fresh				After salting				After 56 days stored							
									Non-packaged				*Packaged			
	TL	TG	FFA	PL	TL	TG	FFA	PL	TL	TG	FFA	PL	TL	TG	FFA	PL
14: 0	2.5	2.8	3.8	1.4	3.8	4.1	2.1	1.1	5.0	5.1	3.0	3.5	3.4	3.8	1.9	0.7
14: 1	0.3	0.3	0.2	tr	tr	0.3	tr	tr	tr	tr	tr	0.2	0.2	0.3	tr	tr
15: 0	1.0	0.8	1.0	0.6	0.5	0.5	0.5	0.3	0.6	0.6	0.6	0.7	0.4	0.5	0.4	0.2
16: 0	18.0	18.1	20.1	15.8	18.6	18.5	22.7	13.1	19.9	19.4	24.3	22.8	19.0	19.1	19.3	14.4
16: 1	5.8	5.9	5.6	2.8	6.3	6.5	4.3	2.2	6.6	6.7	5.2	5.5	5.6	6.0	3.9	1.5
16: 2	0.9	1.0	0.7	0.7	0.7	0.7	0.9	0.7	0.5	0.5	0.6	0.6	0.6	0.7	0.5	0.5
17: 0	1.1	0.7	1.4	1.4	0.9	0.8	0.9	1.1	0.7	0.6	1.2	1.2	0.7	0.8	0.7	0.6
18: 0	5.2	4.7	6.9	10.8	4.5	4.0	7.4	11.8	4.8	4.6	7.2	7.4	4.9	4.4	6.3	9.2
18: 1	29.0	29.8	17.1	13.1	30.0	31.3	22.8	18.1	31.4	31.6	23.7	26.5	29.3	30.6	19.9	12.4
18: 2	0.9	0.7	2.7	2.2	0.7	0.7	1.9	tr	1.1	1.0	1.8	1.4	1.0	1.0	0.7	1.0
20: 0	0.9	0.9	1.1	1.2	0.7	0.7	0.9	0.8	2.0	2.0	2.5	0.8	2.1	2.3	2.2	0.8
20: 1	2.1	2.0	2.4	0.4	2.1	2.1	2.3	0.7	1.1	1.2	0.3	0.5	1.2	1.4	0.6	tr
20: 5	10.1	10.3	8.1	6.8	10.3	10.6	8.5	6.4	9.7	9.8	7.5	4.1	10.5	10.8	9.5	5.7
22: 0	1.9	1.8	4.7	4.3	1.3	1.1	1.8	3.2	2.3	2.3	2.4	2.2	2.2	1.5	5.5	3.6
22: 1	1.4	1.6	6.4	1.4	1.4	1.5	0.5	1.5	2.2	2.5	0.5	0.5	1.8	1.0	2.2	6.1
22: 5	1.6	1.7	3.4	1.5	1.9	1.9	1.2	2.3	1.9	1.9	1.0	0.9	2.0	2.0	1.5	1.9
22: 6	12.9	11.9	5.1	28.7	11.8	10.7	16.2	28.3	9.3	9.7	13.8	13.3	12.6	10.4	18.6	27.6

* Salted mackerel was packaged along with an oxygen absorber within a film, ON15/EF-F15/PE60.

C_{22:6}の組成比が低く、とくに C_{22:6} で著しかった。FFA では C_{22:6} の組成比が塩漬け中にいったん増加するが、その後の貯蔵中に無包装区で減少し、包装区で増加した。これは、脂質の加水分解と酸化が同時に進行していることおよび C_{22:6} の酸化による減少は包装区におけるより、無包装区で著しかったことを示す。以上の結果から、塩漬け工程では、7日目から POV が上昇しているので、脂質酸化が進行していることは明らかであるが、FFA 以外の脂質クラスの脂肪酸組成はほとんど変化しなかったことから、塩漬け工程中における脂質酸化は軽微であったものと思われる。

貯蔵中には、無包装区で POV、酸化酸量および脂質の褐変度 (吸光度) の増大とともに TL の高度不飽和酸が減少したことから、脂質酸化が急激に進行したものと判断された。脂質クラス別の酸化を脂肪酸組成中の高度不飽和酸の減少から判断すると、TG では比較的ゆるやかに進行するようであるが、FFA および PL においてはかなり急激に進行するものと思われた。

包装区では、貯蔵中における各脂質クラスの脂肪酸組成の変化は少ないことから、脂質酸化はほぼ防止されていたものと考えられ、脱酸素剤による包装内部の酸素の除去が酸化防止に有効であることが示された。また、官能的にも塩蔵さば特有の臭気を感じられず、品質が効果的に保持されていたことが認められた。

エキス窒素含量およびアミノ酸組成の変化 TEN の変化を Fig. 7 に示す。塩漬け工程中には、TEN は徐々に増加したが、貯蔵中には、無包装区での TEN の増加

は緩慢であったが、包装区では急速であった。このことは、以下に述べる遊離アミノ酸の変化と関係があるものと思われる。

原料サバ肉中、塩漬け工程中および貯蔵中の試料の肉中遊離アミノ酸組成の測定結果を Table 3 に示す。原料魚のタウリンおよびヒスチジン含量は共に塩漬け 7 日目に減少した。その後ヒスチジンは増加傾向を示したが、タウリン量は変化しなかった。Sakaguchi ら¹¹⁾はサバの低温貯蔵中にヒスチジンが減少することを認め、そ

Fig. 7. Changes in the total extractive nitrogen (TEN) content in salted mackerels during salting and subsequent storage. Symbols in the figure are the same as in Fig. 1.

Table 3. Changes in free amino acid compositions of mackerel meat during salting and subsequent storage (mg/100 g)*

	Fresh	Salting (day)		Non-packaged Storage (day)				Packaged Storage (day)			
		7	10	14	28	36	56	14	28	36	56
Tau	151.2	110.2	108.3	103.2	100.9	100.4	100.4	109.5	112.4	110.2	111.3
Asp	3.7	8.4	12.1	14.8	15.8	16.3	18.8	20.5	42.9	78.5	90.1
Thr	15.3	15.3	15.3	17.3	18.8	17.8	19.3	22.1	38.1	68.0	83.2
Ser	9.8	12.1	14.4	16.8	16.8	17.8	19.3	21.3	39.8	67.8	85.7
Glu	22.8	21.4	27.4	29.6	32.1	33.6	36.2	39.3	73.7	126.3	171.1
Gly	11.6	9.3	9.8	10.4	9.9	10.8	10.8	12.2	19.6	33.5	45.2
Ala	15.8	15.8	17.7	18.8	18.8	19.8	22.2	21.7	34.5	53.5	70.2
Cys	12.1	12.6	27.9	31.1	24.2	34.1	41.6	53.5	101.0	153.1	200.3
Var	—	4.7	7.4	7.9	5.0	8.9	9.9	14.1	20.4	24.0	29.1
Ile	7.0	13.0	14.9	16.2	17.3	16.8	17.8	21.9	45.5	74.3	100.1
Leu	13.5	37.2	37.7	42.5	44.5	44.0	48.0	59.6	115.3	178.8	259.9
Tyr	13.5	16.7	16.7	19.2	22.2	17.8	19.3	20.5	57.1	98.6	140.5
Phe	8.4	22.3	20.0	22.2	23.9	21.3	23.7	27.5	46.7	72.1	95.7
His	718.2	641.0	722.9	736.3	7754.1	743.0	743.0	703.9	771.2	838.3	911.4
Lys	37.7	37.7	47.4	53.3	54.9	50.0	57.4	78.3	146.6	209.0	271.1
Arg	10.7	34.0	30.2	33.1	39.0	39.0	40.5	46.7	95.6	145.2	181.3

* Calculated on the basis of the meat constituents except for moisture and added salt.

の原因として histidase の作用をあげている。本試験においても、塩漬けの初期に本酵素が作用したのかもしれない。その他の遊離アミノ酸は一樣に増加傾向を示した。これは、食塩による魚肉の脱水にともない遊離アミノ酸の一部は流出する一方、同時にタンパク質の自己消化による遊離により、増加したものと思われる。タウリンは塩漬け初期に脱水により減少し、その後はほとんど変化しなかったのは、タウリンが蛋白質構成アミノ酸ではないためと考えられる。貯蔵中にはすべての遊離アミノ酸が増加したが、その増加速度はいずれも無包装区より包装区で著しかった。

貯蔵中における遊離アミノ酸の増加については、自己消化作用のほか細菌による分解作用も考慮すべきかもしれないが、VBN が貯蔵 30 日まではほとんど増加しなかったことから、少なくとも 30 日目までの遊離アミノ酸の増加は自己消化に基づくものと考えられた。30 日目以後には VBN が上昇しているので、ここでは一部細菌の作用があったかもしれない。無包装区より包装区で遊離アミノ酸の増加が著しかったのは包装フィルムにより乾燥が防止され、魚肉の水分があるレベルに維持され、自己消化が進行したためである。無包装区の場合には、乾燥により水分が低下し、魚肉中の食塩濃度が高まったため自己消化酵素の作用が抑制されたと考えられる。

本研究に貴重な御助言をいただいた東京水産大学小泉

千秋教授に心から謝意を表する。

文 献

- 1) Y. Ishida, T. Hujii, and H. Kadota: *Nippon Suisan Gakkaishi*, **42**, 351-358 (1976).
- 2) 外山 健三, 猿谷 九万: 日水誌, **21**, 248-252 (1955).
- 3) 外山 健三, 東地 徹明, 猿谷 九万: 日水誌, **22**, 198-201 (1963).
- 4) 外山 健三, 猿谷 九万: 日水誌, **29**, 675-681 (1963).
- 5) C. Koizumi, H. Terashima, S. Wada, and J. Nonaka: *Nippon Suisan Gakkaishi*, **46**, 871-877 (1980).
- 6) J. Folch, M. Less, and G. H. Sloane Stanley: *J. Biol. Chem.*, **226** 497-509 (1957).
- 7) 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. 12-71.
- 8) 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. 1-71.
- 9) 上野 誠一, 岡村 善作: 油脂実験法, 丸善, 東京, 1942, pp. 285-286.
- 10) E. J. Conway: 微量拡散分析及び誤差論 (石坂 音治訳), 南江堂, 東京, 1957, pp. 82-84.
- 11) M. Sakaguchi, M. Murata, and Akira Kawai: *Nippon Suisan Gakkaishi*, **50**, 323-329 (1984).