

マグロ及びカツオ魚骨からの魚油の抽出とその品質に及ぼす 凍結粉碎と乾燥操作の影響

Effect of Freeze-Grinding and Drying Process on the Quality of Fish Oil Extracted from Fish Bone of Yellow-fin Tuna and Bonito

羽倉 義雄, 首藤 崇宏, 岡田 真希子, 鈴木 寛一

Yoshio Hagura, Takahiro Shuto, Makiko Okada, Kanichi Suzuki

Received 8 February 2002; Accepted 25 March 2002

We extracted fish oil from fish bone that had been mechanically separated by a freeze-grinding method from the backbone offal of yellow-fin tuna. The fish oil content was 16.17% in the spine of yellow-fin tuna, and 15.43% in the fish bone mechanically separated from the backbone offal.

The influence of freeze-grinding on fish oil quality was examined by comparing oil from fresh bonito spine. Freeze-grinding did not affect the fish oil quality without changing the acid value and fatty acid composition of the oil.

The influence of fish bone drying operations on the amount and quality of extracted fish oil was also examined using fresh bonito spine. Extracted fish oil increased up to 6.5–10.9% by the fish bone drying operation. However, prolonged drying accelerated fish oil degradation. Fish oil was found to be less degraded by freeze drying than oven drying.

Keywords : Freeze-grinding, Fish born, Fish oil, Extraction, Drying

1. 緒 言

水産加工において発生する魚の中落ちや頭部には、可食部（筋肉組織）や利用可能な資源を含む非可食部（骨由来のカルシウム、魚骨に含まれる魚油）が多量に残存している。特に、マグロの魚骨には多量の魚油が含まれていることが、経験的に知られている。しかし、これらの利用可能な資源を多量に含む水産加工廃棄物の多くは焼却処分されている。これは、魚の中落ちや頭部から、利用可能な部位を効率的に分離回収する方法が十分に確立されていないことが原因である。

ところで、凍結粉碎を用いた成分分離の事例として、廃プラスチックの分別がある。この分離法では、優先粉碎現象を利用して、異なる種類のプラスチックを分別している¹⁾。また、食品を対象にした凍結粉碎の事例では、粉碎が困難な食品の微粉化や香気成分の

保持のための香辛料の粉碎などが行なわれている^{2~4)}。筆者らは、凍結粉碎と分級操作を組み合わせることにより、サバやイワシの全魚体から低脂肪組織を分離できることを明らかにした^{5~7)}。この方法では、プラスチックの分別と同様に、優先粉碎現象を利用して、すなわち、低脂肪組織が優先的に粉碎される温度を選び、魚体を凍結粉碎すると、低脂肪組織とその他の組織が異なる粒子径の粒子群に粉碎される。この粉碎物を適切な目開きのふるいを用いて分級することにより、目的組織（低脂肪組織）の分離が可能となる（以後、凍結粉碎分離法と呼ぶ）。さらに筆者らは、この凍結粉碎分離法を用いて、マグロの中落ちからも筋肉組織と骨組織（魚骨）の分離回収が可能であることを明らかにした⁸⁾。鮮度が良好な中落ちを使用した場合、この方法で得られた筋肉組織は、解凍後、ミンチ状の食用魚肉（魚肉すり身）としての利用が可能であった。一方、分離された魚骨には魚油が多量に含有しており、この魚油も高品質で抽出できる可能性がある。凍結粉碎分離法により分離回収された魚骨は、未粉碎の魚骨と比べて、比表面積が増加しているため、魚油の抽出効率が良いと考えられる。その反

広島大学生物生産学部

(〒739-8528 広島県東広島市鏡山1-4-4) TEL 0824-24-7938
Faculty of Applied Biological Science, Hiroshima University
(1-4-4 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, Hiroshima
739-8528)

面、比表面積の増加が魚骨に含まれる魚油の劣化を促進することも考えられる。

そこで本研究では、凍結粉碎分離法により得られた凍結粉碎マグロ魚骨および未粉碎マグロ魚骨を用いて魚油の含有量を測定し、中落ち由来のマグロ魚骨の資源的な価値を検討した。ところで、本研究で使用したキハダマグロの中落ちは、加工場で廃棄処分されたものを入手したため、加工終了後から廃棄処分までの間の鮮度管理が十分に行なわれていなかった。そのため、鮮度が良好なカツオ魚骨を用いて、凍結粉碎操作が魚油の品質劣化に与える影響を調べた。また、魚油抽出の前処理として、魚骨の乾燥操作を加えることにより、抽出効率の向上が期待できる。そこで、魚骨の乾燥方法が魚油の抽出量および品質に与える影響も併せて検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

(a) マグロ魚骨試料の調製

冷凍マグロの加工場において廃棄されたキハダマグロ (yellowfin tuna, *Thunnus albacares*) の中落ちを使用した。中落ちの構成割合は、可食部 (筋肉組織、表皮、スジを含む) が 63%、非可食部 (魚骨) が 37% であった。この中落ちを -40°C で凍結粉碎し、さらに目開き 1.41mm の標準ふるいで分級し、ふるい上の魚骨を多く含むフラクションを回収した⁸⁾。凍結粉碎には、 -40°C の低温室内で十分に予冷したハンマーミルを使用した。可食部と非可食部の灰分が大きく異なることから (可食部の灰分: 2.26%, 非可食部の灰分: 28.67%), ふるい上のフラクションに含まれる魚骨の割合を灰分測定により求めた⁸⁾。その結果、魚骨の回収率は約 85% で、残りは可食部の混入であった。この凍結粉碎分離マグロ魚骨 (マグロ魚骨約 85%, 可食部約 15%) と未粉碎マグロ魚骨 (マグロ魚骨 100%) の魚油含有量を測定し、中落ち由来のマグロ魚骨の資源的な価値を検討した。

(b) カツオ魚骨試料の調製

魚油含有量測定に使用したキハダマグロの中落ちは、加工場で廃棄処分されたものを入手したため、加工終了後から廃棄処分までの間の鮮度管理が十分に行なわれていない。そこで、魚骨の凍結粉碎や乾燥操作が抽出魚油の品質変化に与える影響を定量的に評価する目的で、新鮮な生カツオ (*bonito*, *Katsuwonus pelamis*) から採取した魚骨を品質評価用の試料として使用した。

カツオを 3 枚におろし、中落ちから筋肉組織を完全に取り除き、魚骨 (脊椎骨) を採取した。この魚骨を -40°C で凍結粉碎し、凍結粉碎カツオ魚骨 (カツオ魚骨 100%) を得た。凍結粉碎カツオ魚骨と未粉碎カツオ魚骨を使用して、凍結粉碎および乾燥操作が魚油の品質変化 (酸価および脂肪酸組成の変化) に与える影響を調べた。

2.2 マグロ魚骨の魚油含有量の測定手順

マグロ魚骨の魚油含有量の測定では、ソックスレー抽出器 (JIS R 3503) を使用した。ソックスレー抽出器とは、固体中の揮発性物質 (魚油) を一定量の揮発性溶媒 (ジエチルエーテル) を用いて抽出する装置である⁹⁾。抽出した魚油から揮発性溶媒を完全に蒸発させ、重量を測定することにより魚油含有量を測定した。マグロ魚骨の魚油含有量の測定では、基準油脂分析法 (油分)¹⁰⁾ に従い、ジエチルエーテルを使用した。ジエチルエーテルで抽出される油脂の、試料に対する重量% を魚油含有量とした。

測定手順は以下の通りである。試料約 5g を正確に量り取り、無水硫酸ナトリウム 30g を加え、良く混合した。これを円筒濾紙に入れ、脱脂綿で軽く蓋をした。定温乾燥器 (ヤマト科学, DZ33) を用いて 105°C で約 1 時間乾燥した。円筒濾紙を重量既知の抽出フラスコを付けたソックスレー抽出器に入れ、150 ml のジエチルエーテルを用いて水浴上 8 時間抽出した。このとき、ジエチルエーテルの循環回数を約 15 回/h とした。抽出操作終了後、円筒濾紙を取り出してフラスコ内のジエチルエーテルの大部分を回収した後、抽出フラスコを約 60°C の減圧乾燥器 (ヤマト科学, DP32) を用いて 1 時間乾燥した。デシケータ内で 30 分放冷後フラスコの重量を測定し、フラスコ内に回収された魚油量を定量し、魚油含有量を求めた。

2.3 カツオ魚骨の乾燥操作

魚骨の乾燥操作が魚油の抽出量および品質に与える影響を調べる目的で、カツオ魚骨の乾燥操作 (凍結乾燥、高温乾燥) を行った。凍結乾燥には、凍結乾燥器 (ヤマト科学, DC41/B) を用い、器内を 30Pa まで減圧し、4 時間および 12 時間凍結乾燥させた。また、同魚骨の高温乾燥には、 105°C に設定した定温乾燥器 (ヤマト科学, DZ33) を用い、4 時間および 12 時間高温乾燥させた。

2.4 カツオ魚骨からの魚油の抽出

カツオ魚骨からの魚油の抽出では、食用油脂抽出用の溶媒としての利用が認められている *n*-ヘキサンを

使用した。魚骨を5℃に保った20倍量のn-ヘキサンに12時間浸漬し、魚油を溶出させた。魚骨とn-ヘキサンを濾紙で分離し、さらに、n-ヘキサンを減圧下で沸騰蒸発させ、魚油を抽出した。

2.5 カツオ魚油の品質評価

凍結粉碎操作および乾燥操作が魚油の品質に与える影響を調べる目的で、酸価と脂肪酸組成の測定を行った。酸価と脂肪酸組成の測定方法は、それぞれ、基準油脂分析法¹⁰⁾に従った。

(a) 酸価の測定

ジエチルエーテルと99.5vol%エタノールの混合溶剤(1:1)100mlにフェーノールフタレイン指示薬を約0.3ml加え、使用直前に0.1mol/l水酸化カリウム-エタノール溶液で中和したものを中性溶剤として使用した。魚油約10gを三角フラスコに量り取り、中性溶剤100mlを加え、魚油が完全に溶解するまで十分に振り混ぜた。0.1mol/l水酸化カリウム標準液を用いて、中和滴定を行い、指示薬の変色が30秒続いた時点中和の終点とした。酸価の計算方法をEq.(1)に示した。

$$\text{酸価 (AV)} = \frac{5.611 \times A \times F}{B} \quad (1)$$

但し、A:0.1mol/l水酸化カリウム標準液の使用量(ml)、F:0.1mol/l水酸化カリウム標準液のファクター、B:魚油採取量(g)である。

(b) 脂肪酸組成の測定

脂肪酸組成の測定には、FID昇温ガスクロマトグラフ法を用いた。ガスクロマトグラフ(島津製作所(株)GC-14B)を使用し、ディテクタ温度250℃、気化室温度250℃、カラムオープン初期温度60℃、初期温度保持時間0分、昇温速度4℃/分、最終温度200℃、最終温度保持時間60分の条件で測定を行った。

魚油をメチルエステル化し、脂肪酸組成の測定を行った。メチルエステル化の手順は以下の通りである。バイアル瓶に魚油10mgを量り取り、三フッ化ホウ素メタノール溶液1mlとベンゼン0.5mlを加え、十分に振り混ぜた。バイアル瓶に密栓を施し、80℃で2時間加熱した後、室温まで冷却した。バイアル瓶内の試料溶液を共栓付の試験管に移した。バイアル瓶内を5mlのn-ヘキサンで洗浄し、洗浄液も全て試験管に移した。試験管に蒸留水15mlを加え、十分に振り混ぜた。試験管をしばらく放置し、2層に分離した試料溶液の上のn-ヘキサン層を分離した。分離したn-

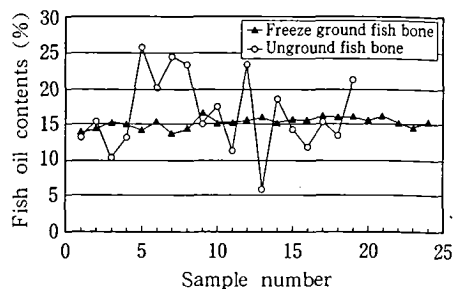


Fig. 1 Fluctuation of fish oil contents in fish bone of yellow-fin tuna

ヘキサン層をサンプル瓶に移し、酸化防止剤としてα-トコフェロールを0.1%添加したものを試験液とした。

魚油に含まれる脂肪酸の同定には、ミリスチン酸(C_{14:0})、パルミチン酸(C_{16:0})、ステアリン酸(C_{18:0})、アラキジン酸(C_{20:0})、ベヘン酸(C_{22:0})、リグノセリン酸(C_{24:0})を含む飽和酸メチルエステル標準試料、パルミチン酸(C_{16:0})、ステアリン酸(C_{18:0})、オレイン酸(C_{18:1})、リノール酸(C_{18:2})、リノレン酸(C_{18:3})を含む不飽和酸メチルエステル標準試料およびイコサペンタエン酸(C_{20:5})、ドコサヘキサエン酸(C_{22:6})を含む不飽和酸メチルエステル標準試料を用いた。本研究では、脂肪酸をC_{a,b}と書き表した¹¹⁾。ここで、aは炭素数、bは二重結合数を表す。例えば、C_{18,2}は炭素数が18で二重結合数が2の脂肪酸(リノール酸)を表している。

3. 結果と考察

3.1 マグロ魚骨の魚油含有量

マグロ魚骨の魚油含有量の測定結果をFig. 1に示した。凍結粉碎分離マグロ魚骨と未粉碎マグロ魚骨の魚油含有量の平均値(試料数、標準偏差)は、それぞれ湿量基準で15.4%(n=24, σ=0.7)と16.2%(n=19, σ=5.2)であった。未粉碎マグロ魚骨は、凍結粉碎分離マグロ魚骨の原料である中落ちから脊椎骨のみを取り出したものである。凍結粉碎分離マグロ魚骨は、未粉碎マグロ魚骨よりもわずかではあるが魚油含有量が少なかった。また、未粉碎マグロ魚骨では試料間の魚油含有量のばらつきが大きく(σ=5.2)、最も多いもので25.7%、最も少ないもので6.0%であった。一方、凍結粉碎分離マグロ魚骨では魚油含有量のばらつきが小さく(σ=0.7)、最も多いもので17.0%、最も少ないもので14.2%であった。以上のことから、凍結粉碎分離法によりマグロの中落ちから分離

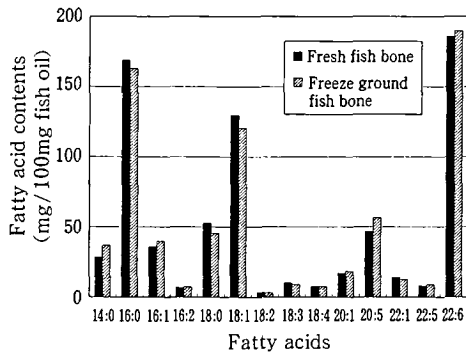


Fig. 2 Effect of freeze grinding process on fatty acid contents of fish oil extracted (bonito)

回収した魚骨には、魚油が多量に残存していることが明らかとなった。さらに、凍結粉碎操作により魚骨が混合されるため、魚油の抽出量が試料間で安定していることも明らかとなった。

3. 2 凍結粉碎操作が抽出カツオ魚油の品質に与える影響

新鮮な生カツオから採取した魚骨を使用し、凍結粉碎操作が魚油の品質に与える影響を調べた。評価の指標として酸価と脂肪酸組成を測定した。この測定では、未乾燥魚骨から抽出した魚油を使用した。

未粉碎カツオ魚骨と凍結粉碎カツオ魚骨から抽出した魚油の酸価は、それぞれ、1.74mg/gと1.80mg/gであった。酸価とは、試料1gに含まれる遊離脂肪酸を中和するのに要する水酸化カリウムのmg数で表され、この値が低いほど油脂の品質は良いと考えられている¹²⁾。魚油の酸価の文献値¹³⁾は、カツオ油で1.5~26、マグロ油で1.7~21あることから、品質が良好な魚油が抽出できたと考えられる。また、凍結粉碎操作により、わずかではあるが、酸価の増加が認められるが、品質面では問題がないと考えられる。

未粉碎カツオ魚骨と凍結粉碎カツオ魚骨から抽出した魚油の脂肪酸組成を Fig. 2 に示した。カツオ魚骨には、C_{16:0} (パルミチン酸)、C_{18:0} (ステアリン酸)、C_{18:1} (オレイン酸)、C_{20:5} (イコサペンタエン酸: EPA)、C_{22:6} (ドコサヘキサエン酸: DHA) が多く含まれていることがわかる。これは、カツオ可食部の脂肪酸組成の文献値¹⁴⁾とよく一致している。両試料の脂肪酸組成には大きな変化はなく、凍結粉碎による魚油の劣化はないものと考えられる。特に、高度不飽和脂肪酸と言われ、劣化しやすいC_{20:5} (EPA) やC_{22:6} (DHA) もほとんど変化していないことがわかる。

Table 1 Effect of drying process on yield and acid value of fish oil extracted (bonito)

Sample	Yield of fish oil (%) ; on wet basis)	Acid value (mg/g)
Undried	4.69	1.80
Freeze dried (4h)	5.28	2.03
Freeze dried (12h)	5.32	2.51
Oven dried (4h)	5.50	5.16
Oven dried (12h)	5.45	8.75

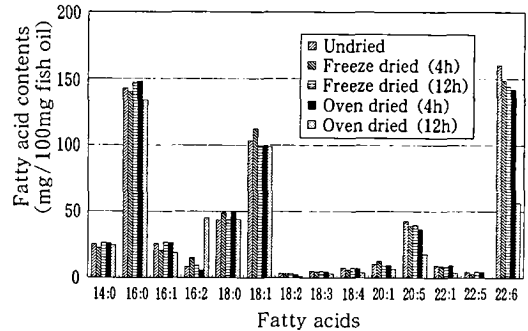


Fig. 3 Effect of drying process on fatty acid contents of fish oil extracted (bonito)

3. 3 カツオ魚骨の乾燥操作が魚油の抽出量および品質に与える影響

凍結粉碎カツオ魚骨の乾燥操作が、魚油抽出量に与える影響を Table 1 に示した。マグロ魚骨と比較してカツオ魚骨では、抽出される魚油量が少なかった。これは、抽出方法の違いもあるが、カツオの骨に存在する魚油が少ないことが主な原因である。凍結乾燥魚骨では、乾燥時間の増加に伴い、わずかではあるが魚油の抽出量が増加した。高温乾燥魚骨では、凍結乾燥魚骨よりもさらに魚油の抽出量が増加した。しかし、乾燥操作中に魚油が魚骨から溶け出し魚骨表面を覆うため、粉体としてのハンドリングは困難であった。

凍結粉碎カツオ魚骨の乾燥操作の違いが、魚油の品質(酸価)に与える影響を Table 1 に示した。未乾燥魚骨から抽出した魚油と比較すると、凍結乾燥魚骨では魚油の酸価は4時間乾燥で12.8%、12時間乾燥で39.4%増加していた。一方、高温乾燥では、魚油の酸価は4時間乾燥で187%、12時間乾燥で386%も増加していた。従って、高温乾燥は、酸価の増加が著しく、魚油抽出の前処理には不向きであると考えられる。

脂肪酸組成の変化を Fig. 3 に示した。Fig. 3 では、乾燥操作により不飽和脂肪酸が減少していることがわ

かる。特に長時間の高温乾燥（12時間）では、C_{20:5}（EPA）やC_{22:6}（DHA）などの高度不飽和脂肪酸が大幅に減少している。凍結乾燥においても、高度不飽和脂肪酸の減少が認められた。高度不飽和脂肪酸は、酸化・分解により、二重結合付近で炭素鎖が切断され、低級脂肪酸やカルボニル化合物になる¹⁵⁾。従って、本研究における高度不飽和脂肪酸の減少も、酸化・分解による低分子化が原因であると考えられる。

4. 結 論

凍結粉碎分離法により、キハダマグロの中落ちから分離した魚骨を用いて、魚油の抽出を試みた。キハダマグロの脊椎骨中には、16.2%の魚油が存在してい

た。凍結粉碎分離法により中落ちから機械的に分離した魚骨には、15.4%の魚油が存在していた。

新鮮なカツオの脊椎骨を用いて、凍結粉碎操作が魚油の品質に与える影響を調べた。その結果、酸価、脂肪酸組成とも大きな変化はなく、凍結粉碎操作が魚油の品質には影響を与えないことが明らかとなった。

新鮮なカツオの脊椎骨を用いて、魚骨の乾燥操作が魚油の抽出量および品質に与える影響を調べた。その結果、魚骨を乾燥することにより魚油の抽出量は6.5~10.9%増加した。しかし、乾燥操作は魚油の劣化を促進することも明らかとなった。魚油の抽出効率の向上には、高温乾燥よりも凍結乾燥の方が適していることが明らかとなった。

References

- 1) Saito, A., K. Katayama, M. Hattori, T. Uchida, F. Nakamura, H. Matui, T. Tejima and H. Takahashi: "Fundamental research on treatment of waste plastics by means of low temperature crushing", *Reito*, **54**, 403-410 (1979)
- 2) Jimbo, G, R. Yamazaki, Y. Saito and S. Kimura: "Cryogenic crushig of food raw materials containing water", *Rept. Natl. Food Res. Inst.*, **33**, 346-351 (1978)
- 3) Kobayashi, T.: "Cryomilling of foods and related materials", *Reito*, **54**, 772-785 (1979)
- 4) Yamaguchi, K. and T. Matsubara: "Advances in Food Science and Technology", 1983, p. 35, Korin (1983)
- 5) Hagura, Y., H. Watanabe, M. Ishikawa and Y. Sakai: "An application of cryo-shattering to low-fat meat separation from whole fish of mackerel and sardine", *Nippon Suisan Gakkaishi*, **55**, 2119-2122 (1989)
- 6) Hagura, Y. and H. Watanabe: "Factors affecting separation of low fat flesh from fatty fish by cryo-shattering", *J. Food Sci.*, **56**, 1567-1571 (1991)
- 7) Hagura, Y. and H. Watanabe: "A method to estimate the optimum temperature for the cryo-shattering separation using a Charpy impact tester", *Trans. of the Japan Society of Refrigerating and Air Conditioning Engineers*, **9**, 277-282 (1992)
- 8) Hagura, Y., R. Horita and K. Suzuki: "Submitted to Food Science and Technology Research
- 9) Kubo, R. et al.: "Rikagaku Jiten (4th ed.)", p. 721, Iwanami Shoten (1987)
- 10) Japan Oil Chemists' Society: "Standard Methods for the Analysis of Fats, Oil and Related Materials", Nippon Yukagakukai (1996)
- 11) Kurosaki, T. and K. Yagi: "Yukagaku Nyumon", p. 8, Sangyo Tosho (1995)
- 12) Norman, N. P.: "Food Science", p. 416, Kenpakusha (1972)
- 13) Japan Oil Chemists' Society: "The Handbook of Oil Chemistry", Maruzen (2001)
- 14) Japan Aquatic Oil Association: "Fatty Acid Composition of Fish and Shellfish", Korin (1989)
- 15) Inaba, K. and J. Hirano: "Shibosan Kagaku (2nd ed.)", Saiwai Shobo, p. 76 (1990)