

海産魚とくにハマチ養殖餌料の研究—I. イカナゴ冷蔵中におけるイカナゴ油の変敗について*

上田 正・永岡 哲雄**

Study on the Diet of Yellow-Tail Cultivation—I.
Fatty Acid Composition and the Properties of Lipid Extracted
from Cold-Stored Sand-Eel

By

Tadashi UEDA and Tetsuo NAGAOK

It is necessary to take heed of diet freshness when yellow-tail, *Seriola quinqueradiata*, is fed on sand-eel, *Ammodytes personatus*, since fatty sand-eel caught in summer often demonstrates fat deterioration during its cold storage. The fish fed on such deteriorated diet occasionally depresses its quality having unpleasant alteration of epithelial pigments, namely "kuronbo".

In this paper, fatty-acid composition and the properties of lipid obtained from the sand-eel kept at -20~-5°C have been discussed, because the qualitative change of sand-eel during its storage is supposed to be closely related to the pigmental alteration of yellow-tail. The results obtained are as follows:

1. The fatty-acid composition of the lipid extracted from spoiled fish kept at room temperature of about 30°C for 24 hours was nearly the same as that from fresh one (Fig.2 and Table 3).
2. As for the lipid from the specimen kept at -20°C for almost six months, the slight change in fatty-acid composition was observed as shown in Fig. 3. No apparent change, however, was recognized in its general properties like in the case of the specimen kept at room temperature. The growth of puffer-fish, *Fugu rubripes*, fed on the same specimen kept at -20~-5°C, showed no extraordinary change.
3. As for the commercial specimen kept under unsatisfactory storage administration for about 75 days at -10~-5°C, the properties in general and the fatty-acid composition of its lipid obviously diffed from fresh one. According to the analysis by

* 水産大学校研究業績 第528号, 1967年12月27日受理。
Contribution from the Shimonoseki University of Fisheries, No. 528.

Received Dec. 27, 1967.

**山口県水産課

gas-chromatography, the variations of $C_{22:6}$ acid and an unknown substance which had the similar retention time to that of $C_{17:0}$ acid were noteworthy as demonstrated in Fig. 4. The yellow-tail fed on the same specimen showed the typical appearance of "kuronbo", and died soon after the occurrence of the symptom.

養魚の対象となる海産魚のうちで、1965年のハマチ生産量は18,083トンに達し¹⁾、トラフグ、マダイおよびその他の魚類の生産量（192トン）を大きく上まわっている。そのため海産魚の養殖といえばハマチ養殖といわれるほど、この養殖事業は海面養殖の中心となっている。現在ハマチ養殖に使用されている餌料は、主として生鮮魚および冷凍魚であり、乾燥配合餌料は各地で試験的に投餌が行なわれている程度である。餌料として用いられる魚種にはイカナゴ、カタクチイワシ、マアジおよびサンマなどがある。キビナゴは漁獲の状況によって一部の地方で餌料として使用されている。これらのうちでイカナゴは煮干などの加工に利用される仔稚魚および幼魚期のものを除いては利用価値が低く、成魚のほとんどは養魚または釣用餌料に供されている。過去10年間のイカナゴの平均漁獲量（加工用を除く）は83,970トン^(2,3)で1965年の漁獲量は1kgのハマチ1,600万尾が生産され得る111,706トンに達している。

原田⁴⁾はハマチ養殖餌料には、養殖の初期すなわち日間給餌量が少ない場合（養殖海面の水温が25～28°Cで、まだ最高水温に達しないとき）にはイカナゴ、また投餌量が最大になる頃にはマアジとイカナゴの混合餌料（1:2）が餌料効率、肥満度および健康状態などから見て良好であると指摘している。またイカナゴ、カタクチイワシおよびマアジを餌料として比較した場合には養殖ハマチはイカナゴを最も好み、次にカタクチイワシおよびマアジの順に、また同じ魚種のときには含油量が大きく、しかも新鮮なものを好むといわれる。

以上のようにイカナゴは餌料としてきわめて有用であるが、イカナゴの漁期は4～6月にあり、この時期のイカナゴは脂肪に富んだ成魚が主であるから、これをハマチ養殖の餌料にするためには長時間にわたり凍結冷蔵する必要がある。そのため保藏管理が不適当なときには、イカナゴが餌料としての有用性を失なうばかりか、ときには木村⁵⁾の報告にみられるような現象、すなわち体色が黒変して損傷をやめ死することが起る。

本報告ではイカナゴの保藏中にイカナゴ油がどの程度酸化するかを、主として脂質の脂肪酸組成の変化の面から検討した結果について報告する。

1. 実験方法

1-1 試料魚：1966年8月周防灘中部水域にあたる山口県光市沿岸で、カタクチイワシおよびイカナゴ漁を目的とする船曳網で漁獲されたものを約2時間前に-20°Cの冷蔵庫に凍結冷蔵した。この試料魚（イカナゴ）を試料1とする。

1966年6月中旬に試料1と同じ条件で漁獲されたものを試料2とする。この試料はグレーズ処理後營業用冷蔵庫に-20～-5°Cで保管し、約75日間冷蔵したのちトラフグ餌料に供した。

試料3は試料2と全く同一条件で漁獲したのちに其養殖場の公称-20°Cの冷蔵庫に-10～-5°Cで凍結冷蔵したものであるが、冷蔵庫7月下旬に冷蔵庫の故障により庫内温度が約2日間0°C以上に上昇した。なお、この試料3で養殖したハマチ*は8月下旬より体色が黒変はじめ、9月中旬にはほとんど全部が死んでいた。

* 潮通しのよい海面に6×6×3.5m³の小潮生簀1台を設置しハマチ約600尾を収容し、7月下旬より養殖を開始した。

試料魚からの脂質の採取は煮取法によった。

1-2 トリメチルアミン (TMA) の測定: DYER⁷⁾ 法を用いた。

1-3 過酸化物価: DAIHLE, HOLMAN によって改良されたヨージメトリー法⁸⁾ によった。

1-4 構成脂肪酸の同定および定量: ガスクロマトグラフィーによった。同定の確実を期するため尿素分別を利用した方法⁶⁾ も併用した。定量については、半值巾法と peak height 法¹¹⁾ の 2 方法を検討したが本実験では peak height 法を採用した。なおガスクロマトグラフィーの条件は第 1 表に示すとおりである。

Table 1. Conditions for gas-chromatography.

Apparatus	Shimadzu GC-1B type.
Liquid phase	Diethyleneglycol succinate polyester (10% w/w) on 60 to 80 mesh Shimalite-W.
Column	4 mm diameter, 3 m length.
Column temperature	205°C
Detector	Hydrogen flame ionization detector system, 215°C
Carrier gas	Nitrogen gas, Flow rate.....60 ml/min
Flow rate of hydrogen gas	48 ml/min.
Flow rate of air	1.35 l/min.

2. 結果ならびに考察

2-1 試料魚の室温放置中における変化: 試料 1 を冷蔵庫より出し、直射日光の当らない室温に放置した。室温の変化を第 1 図に示す。放置中の試料魚の PH および TMA の変化を第 2 表に、抽出した脂質の性状変化ならびに脂肪酸組成の変化を第 3 表に示す。放置時間が 5 時間を経過する頃から試料魚に腐敗臭が認められ、24 時間後に試料は完全腐敗した。一方脂質の酸価は 24 時間後に 4.3 に増加し、沃素価は 154.8 に減少したが、脂肪酸組成にはほとんど変化がなかった（第 2 図）。上田¹²⁾はナタネ油脂肪酸メチルエステルの自動酸化の研究において、酸素吸収量と酸価の増加にはゆるやかな S 字曲線関係があり、沃素価減少との間

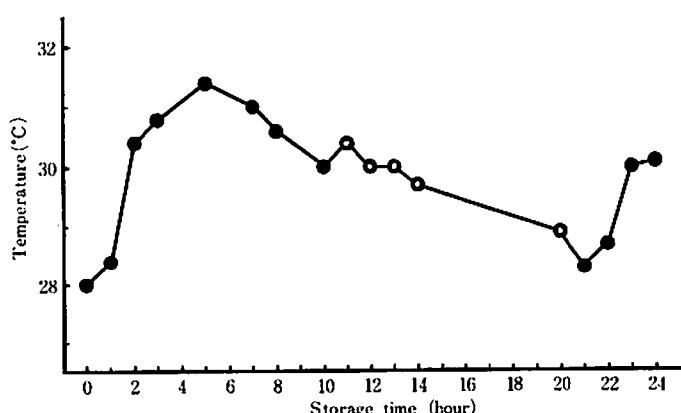


Fig. 1. Room temperature during experiment.

Table 2. Value of PH and trimethylamine contents in the flesh of sand-eel No. 1, kept at room temperature for 24 hours.

Storage time (hrs.)	0	3	24
PH	6.32	6.42	6.80
T M A (mg%)	0.5	0.7	57.4

Table 3. Variation of fatty-acid composition of lipids extracted from sand-eel, No. 1 during its storage at room temperature for 24 hours.

Storage time (hrs.)	0	3	24	Storage time (hrs.)	0	3	24
Acid value	0.7	1.8	4.3	Acid value	0.7	1.8	4.3
Iodine value	162.9	161.0	154.8	Iodine value	162.9	161.0	154.8
C _{8:0}	tr.	tr.	tr.	C _{18:0}	4.6	4.4	4.3
C _{10:0}	tr.	tr.	tr.	C _{18:1}	9.4	9.4	9.0
C _{12:0}	tr.	tr.	0.1	C _{18:2}	2.1	2.1	2.1
C _{13:0}	0.1	0.1	0.1	C _{18:3}	2.2	2.1	2.1
C _{13:1?}	0.1	0.1	0.1	C _{18:4}	4.8	4.9	5.1
C _{14:0}	4.9	5.0	5.1	C _{20:0}	1.2	1.1	0.9
Fatty acids %	C _{14:1}	0.4	0.4	C _{20:1}	0.4	0.5	0.4
C _{15:0}	0.9	0.8	0.8	C _{20:2}	1.2	1.2	1.1
C _{15:1?}	0.2	0.2	0.2	C _{20:3}	1.2	0.7	0.8
C _{16:0}	17.1	16.4	17.0	C _{20:4}	14.5	14.8	14.8
C _{16:1}	6.3	6.3	6.4	C _{22:0}	25.0	25.5	25.7
C _{17:0}	1.2	1.2	1.2	C _{22:1}	1.5	1.8	1.4
C _{17:1?}	0.9	0.9	0.8				

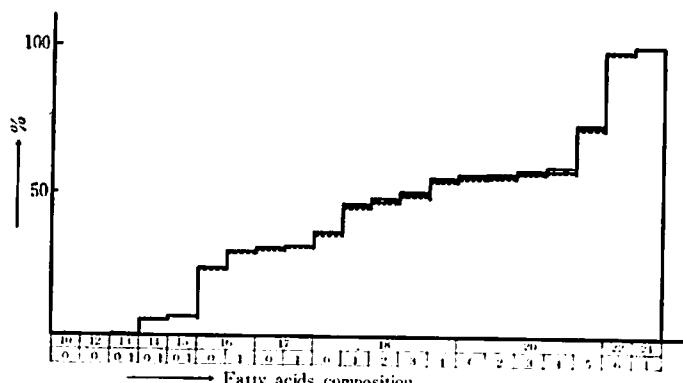


Fig. 2. Integral patterns of fatty-acid composition of the lipids from sand-eel, No. 1 kept at room temperature for 0, 3 and 24 hours.

— 0 hour, --- 3 hours, — 24 hours.

*.....Upper figures of fatty-acid composition denote carbon number, and lower figures express the number of double bond in fatty-acids.

Table 4. Value of PH and trimethylamine contents in the flesh of sand-eel, No. 1 during the cold storage at -20°C

Storage time (days)	0	2	9	15	28	59	96
PH	6.32	6.40	6.47	6.47	6.50	6.50	6.00
TMA (mg %)	0.5	1.0	0.8	1.1

Table 5. Variation of fatty-acid composition of lipids extracted from sand-eel during its cold storage.

Sample examined	No. 1								No. 2		No. 3	
	0	2	6	9	15	28	59	96	171	about 75	about 120	about 75
Storage time (days)	0.7	1.0	1.1	0.9	1.5	1.7	2.7	4.6	4.4	6.5	7.2	24.6
Acid value	162.9	158.3	162.4	153.4	156.8	194.1	153.5	188.2	173.0	161.5	188.4	140.3
Iodine value	10.5	6.0	...	13.0	...
*POV (m-eq/kg)	C _{9:0}	tr.	0.1	tr.	tr.	tr.						
Fatty acid %	C _{10:0}	tr.	tr.	tr.	tr.
	C _{12:0}	tr.	tr.	0.1	tr.	0.1	0.1	tr.	tr.	0.1	0.1	tr.
	C _{13:0}	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	tr.
	C _{13:1?}	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	...	0.1	0.1
	C _{14:0}	4.9	4.9	5.1	5.2	5.2	5.5	5.6	5.2	3.9	4.6	4.5
	C _{15:1}	0.4	0.3	0.4	0.4	0.3	0.4	0.3	0.3	0.3	0.4	0.3
	C _{15:0}	0.9	0.8	0.8	0.8	0.8	0.9	0.8	0.8	1.0	0.8	0.8
	C _{15:1?}	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1	0.3	0.3	0.1
	C _{16:0}	17.1	17.3	17.6	18.0	17.8	18.1	18.4	17.1	14.1	20.0	18.1
	C _{16:1}	6.3	5.4	6.5	6.6	6.7	6.8	7.1	6.7	6.0	6.5	6.6
	C _{17:0}	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.4	1.1	1.0	1.2	1.1	0.9
	C _{17:1?}	0.9	0.9	0.9	0.8	0.8	0.9	0.8	0.9	1.1	0.9	0.9
	C _{18:0}	4.6	4.7	4.5	4.6	4.7	4.8	4.5	4.6	5.5	4.7	4.4
	C _{18:1}	9.4	9.0	10.1	10.1	10.1	9.4	9.9	9.3	11.1	10.7	9.9
	C _{18:2}	2.1	2.0	1.9	1.9	2.0	1.9	1.9	1.6	2.1	1.7	1.6
	C _{18:3}	2.2	1.8	1.9	1.9	1.9	1.9	1.8	1.9	1.7	1.7	2.0
	C _{18:4}	4.8	4.6	4.6	4.8	4.9	4.4	4.3	4.5	4.7	4.9	5.5
	C _{20:0}	1.2	0.9	0.8	0.9	0.9	1.0	0.9	1.0	0.8	0.9	1.3
	C _{20:2}	0.4	0.7	0.5	0.4	0.3	0.4	0.4	0.6
	C _{20:3}	1.2	1.4	1.4	1.3	1.1	1.8	1.1	1.2	1.6	0.9	0.7
	C _{20:4}	1.2	0.9	0.7	1.4	0.8	0.6	0.8	0.6	0.6
	C _{20:5}	14.5	14.3	14.9	15.2	15.1	13.9	15.3	15.7	14.8	13.3	14.1
	C _{22:6}	25.0	26.0	24.6	25.9	26.4	22.5	24.7	25.9	27.5	24.4	25.7
	C _{24:1}	1.5	1.6	1.6	2.1	...	0.9	1.1	1.1	1.0

The storage temperature of both samples, No. 1 and No. 2 were administrated below -5°C, but of the sample of No. 3 it was accidentally raised above 0°C for 2 days during cold storage.

*.....Peroxide value

には直線関係のあることを指摘している。このことから、本試料の酸価の増加および沃素価の減少の割合を見ると、酸化の程度はあまり大きくなきものと考えられる。

2-2 試料魚の凍結保藏中における変化：試料1の冷蔵中のPHおよびTMAの経日変化を第4表に、また脂質の脂肪酸組成の変化を第5表に示した。

試料魚はビニール袋で密封し凍結していたため保藏中の乾燥および油焼けなどの外見的な変化は認められなかつた。

冷蔵中、試料魚のPHおよびTMAにはほとんど変化がなく、脂質においては酸価が96日頃から4.0と僅かに増加した。しかし過酸化物価にはほとんど変化が見られなかつた。脂肪酸組成にも変化が認められず、第3図に示した組成積分図型ではつきりするように、冷蔵0時間の基本型によく一致している。

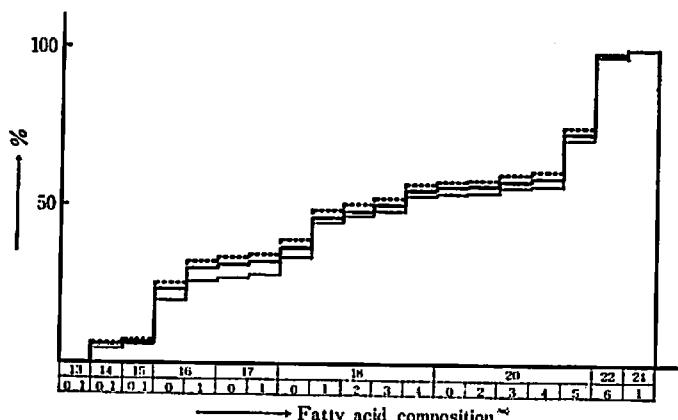


Fig. 3. Integral patterns of fatty-acid composition of the lipids extracted from sand-eel, No. 1 stored at -20°C for 0, 28 and 171 days.

— 0 hour, - - - 28 days, — 171 days.

*.....Upper figures of fatty-acid composition denote carbon number, and lower figures express the number of double bond in fatty-acids.

のことから本試料のように適当な冷蔵が行なわれるならば、たとえ6カ月間保藏しても脂質の酸化程度は僅少で、十分養魚用餌料になるものと思われる。

試料1と同じような保藏管理の良好であった試料2については、約75日間保藏のものと120日間保藏したものとについて検討した。脂質の性状値および脂肪酸組成は第5表に示した。酸価は6.4および7.1と少し高い値を示したが沃素価については、酸化による変化は認められない。また脂肪酸組成については第4図に示すようにイカナゴ油の基本型によく一致している。

この試料2でトラフグを養殖した結果、正常な発育が認められた。

試料3は外見的には餌料になる程度であったが、この試料から抽出した脂質は、酸価が24.6に増加し、沃素価は140.3まで減少していた(第5表)。脂肪酸組成の面からは、ガスクロマトグラム上において $\text{C}_{17:0}$ 酸の位置に現われる物質、 $\text{C}_{18:1}$ 、 $\text{C}_{20:5}$ および $\text{C}_{22:6}$ 酸の量に変化が認められた。とくに $\text{C}_{17:0}$ 酸の位置に現われる物質の増加と $\text{C}_{22:6}$ 酸の減少が目立っている。第4図にこの変化を積算図で示した。

すなわちイカナゴ油の脂肪酸組成基本図に比較し全般的に図型が高く現われている。これは高度不飽和酸である $\text{C}_{22:6}$ 酸が酸化により減少したため、低度不飽和酸の重量比が相対的に増加したことと、 $\text{C}_{17:0}$ 酸

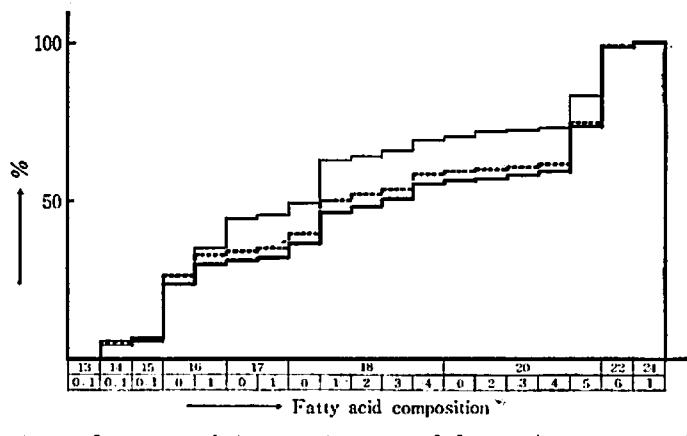


Fig. 4. Comparison of the integral patterns of fatty-acid composition of lipids extracted from the sand-eels which kept at various conditions of cold storage.
 — flesh sand-eel (No. 1).
 - - - sand-eel, No. 2 kept at -20~-5°C for about 75 days.
 - - sand-eel, No. 3 kept at -10~-5°C for about 75 days, but its surrounding temperature raised above 0°C for 2 days.
 *.....Upper figures of fatty-acid composition denote carbon number, and lower figures express the number of double bond.

の位置に出現した分解生成物と見られる物質の増加によるものと考えられる。上田⁹⁾は綿実油脂肪酸メチルエステルの自動酸化において、ガスクロマトグラム上の C_{17:0} 酸および C_{17:1} 酸の位置に現われるピークが酸化の進行とともに増大していくこと、しかもこのピークは水素化により C_{17:0} 酸の位置にとどまらないことを認めている。脂質の酸化は先づ高度不飽和酸から起りその結果低級な分解物が生成される。しかし本実験の場合には、抽出した脂質をさらにメチルエステルに調製したため、その間に低級な分解物の捕集が不可能であった。しかし C_{17:0} 酸の位置に現われる物質だけは検知出来たので、この物質の増加で酸化の度合が評価できるものと考える。

なお試料 3 のイカナゴで養殖したハマチは全部体色が黒変しのち斃死した。金田¹⁰⁾らの研究によると、魚油の毒性は高度不飽和酸そのものではなく、不飽和酸が酸化したとき生成される過酸化物に基因することが立証されている。したがってハマチが試料 3 の投餌によって斃死した原因は、その中に含まれる高度不飽和酸の酸化により生成された過酸化物または酸化分解物によるのかもしれない。魚油の酸敗によって生成される過酸化物または酸化分解物が養魚にどの程度悪影響を与えるかについてはさらに研究を進めたい。

養魚場で新鮮なイカナゴを磨碎し数時間放置後にハマチなどに投餌した場合、養魚の損傷がとまり斃死することがあるが、これは餌料中の脂質の酸化ということではなく別の要因によるものであろう。

3. 要 約

イカナゴ保蔵中ににおける、イカナゴ油の酸化による変化を主として脂肪酸組成ならびに脂質の性状の変化から検討した。

その結果次のことが推論される。

1. 試料イカナゴを室温(約30°C)に一昼夜放置した場合魚肉の変敗が認められても、脂質の脂肪酸組成には変化が認められない。
2. 試料を6カ月間冷蔵した場合、保藏条件が良好な場合には脂質の性状変化は僅かである。また脂肪酸組成にもほとんど変化が認められない。
3. 冷蔵庫に保藏したイカナゴでも保藏条件が不良な場合は、脂質の酸価の増加および沃素価の減少という酸化の現象が著しく、また脂肪酸組成面については、C_{22:0} 酸の減少および酸化分解物(ガスクロマトグラム上でC_{17:0} 酸の位置に出現)の増加がとくに目立った。本餌料を投与したハマチは全部斃死したが餌料中の脂質の酸化に斃死の原因があるか否かについては今後の研究を待たねばならない。

最後に本研究に入る端緒を与えられた本校教授高井徹博士および有益なご教示を賜わった武居薰講師に感謝の意を表する。また試料魚を提供された光漁業協同組合長小村栄作氏にお礼申し上げる。

4. 文 献

- 1) 農林省, 1957: 漁業養殖業生産統計年報(昭和40年), 80.
- 2) 農林省, 1959—1965: 第34~40次農林省統計表。
- 3) 農林省, 1966: 漁業養殖業生産統計年報(昭和39年)。
- 4) 原田輝雄, 1965: 近畿大学農学部紀要 3, 136.
- 5) 木村正雄, 1963: 日水誌, 29, 905.
- 6) 上田正, 1967: 本報告 16, (1).
- 7) DYER, W. J. 1945: *J. Fisheries Research Board Can.*, 6, 351.
- 8) DAHLE, L. K. and R. T. HOLMAN, 1961: *Anal. Chem.*, 33, 1960.
- 9) 上田正, 1965: 本報告, 14, (2).
- 10) 金田尚志・桜井寿恵・石井清之助, 1945: 日水誌, 20, 50.
- 11) BARTLET, JOHN C. and JOHN L. IVERSON, 1966: *J. of A.O.A.C.*, 49, 22.
- 12) 上田正, 1966: 本報告, 15, (1).