

発表番号 41

水産および畜産練り製品製造過程における有毒アルデヒド, 4-ヒドロキシアルケナールの生成を抑制する食塩の役割

境 正 (宮崎大学農学部応用生物科学科)

河原 聡 (宮崎大学農学部応用生物科学科)

食塩添加が重要な加工技法である水産および畜産練り製品における 4-ヒドロキシアルケナール [以下 HALE: 畜肉では 4-ヒドロキシノネナール(HNE)、魚肉では 4-ヒドロキシヘキセナール (HHE)] の生成機構について食塩の添加濃度とその生成との関係を詳細に検討することにより, 水産および畜産練り製品中の HALE 生成を抑制する食塩の役割を明らかにすることを目的として本研究を行った。

市販されている水産練り製品 (蒸しかまぼこ, 焼きちくわ, さつまあげ, かに風味かまぼこ, 飴肥天およびエビ入り飴肥天) 中の HHE 含量を測定した。焼きちくわ, さつまあげ, かに風味かまぼこの HHE 含量は同程度であり, 有意差は見られなかった。また, 飴肥天およびエビ入り飴肥天には HHE は含まれていなかった。

次いで, 市販の練り製品の原料にも用いられているイワシを用いてさつまあげを作成し, 製造・貯蔵過程での HHE 含量の変動を測定した。HHE 含量に Control 区と 1%NaCl 添加区の間に顕著な有意差が見られたことから, NaCl 添加により HHE の生成は促進されると考えられる。

NaCl の添加によって遊離した Fe イオンを EDTA のキレート作用で取り込み, ブリ肉の HHE を抑制することができるかどうかについて検討した。0.6MNaCl・1mMEDTA 混合物添加区では対照区と比較して 3 日目に HHE 含量が有意に増加した。また, 0.6MNaCl 添加区, 1mMEDTA 添加区でも同じ傾向が表れた。今回の条件において, NaCl 添加は HHE の生成を促進した。EDTA の添加はブリ肉における HHE の生成を抑制することが確認できなかった

ついで, 脂肪の少ない白身魚のタイ肉に NaCl を添加後, HHE の変動を調べた。タイ肉における NaCl 添加が HHE の生成へおよぼす影響を確認することができなかった。

さらに, 畜肉をボイル後, NaCl を添加し, HNE の変動を測定した。ボイルしたブタ肉および牛肉において, NaCl 添加は HNE の生成を抑制した。特にブタ肉において, NaCl 添加は HNE の生成を強く抑制した。

13

助成番号 0441

水産および畜産練り製品製造過程における有毒アルデヒド,

4 - ヒドロキシアルケナールの生成を抑制する食塩の役割

境 正 (宮崎大学農学部応用生物科学科)

河原 聡 (宮崎大学農学部応用生物科学科)

1. 研究目的

魚肉および畜肉の脂質過酸化による品質の低下は、食品化学および食品衛生学上重大な問題である。この脂質過酸化により多くの細胞毒性および変異原性を持ったアルデヒドが生じる。その中でも、近年最も注目を集めているのが4-ヒドロキシアルケナール(HALE)である。これは4位にOH基を持つ α, β 不飽和アルデヒドの総称で、エイコサペンタエン酸等のn-3高度不飽和脂肪酸より生じる4-ヒドロキシヘキセナール(HHE)やアラキドン酸等のn-6PUFAより生じる4-ヒドロキシノネナール(HNE)がある。その脂肪酸組成から、魚肉においてはHHEが、畜肉においてはHNEが重要である。HALEは強い細胞毒性および変異原性を持ち、発ガンやアルツハイマー等の疾病との関連が疑われている(Esterbauer et al. 1991)。したがって、貯蔵・加工中におけるHALEの生成の抑制は重要である。これまでの研究結果は、水産練り製品中の脂質過酸化の指標であるマロンジアルデヒド(MA)とHHE、スモーク畜肉(塩漬を行っているので練り製品とも考えられる)製品中のMAとHNEに関しては有意ではないが負の相関関係を持つことを示していた。このことは、練り製品ではHALEの生成は食塩添加により抑制されている可能性を示唆している。そこで、食塩添加が重要な加工技法である水産および畜産練り製品におけるHALEの生成機構について食塩の添加濃度とHALEの生成との関係を詳細に検討することにより、水産および畜産練り製品中のHALE生成を抑制する食塩の役割を明らかにするのが、本研究の目的である。

2. 市販水産練り製品中の4-ヒドロキシヘキセナール(HHE)含量

2.1 目的

水産練り製品の製造過程におけるHHEの生成抑制におけるNaClの役割を調べる第一段階として、市販されている水産練り製品中のHHE含量を測定した。なお、脂質過酸化の指標としてマロンアルデヒド(MA)含量についても測定した。

2.2 実験方法

2.2.1 試料

蒸しかまぼこ、焼きちくわ、さつまあげ、かに風味かまぼこ、魷肥天およびエビ入り魷肥天の6種類の練り製品を一般の市場で購入した。それぞれの試料を1分間フードプロセッサーで細かく刻み、HHE および MA 含量を測定した。各試料の原材料を以下に示した。

蒸しかまぼこ：魚肉（いとより、かます）、砂糖、でんぷん（ばれいしょ、小麦）、食塩、イソマルトオリゴ糖、みりん、調味料（アミノ酸、核酸）、着色料（コチニール色素）

焼きちくわ：魚肉（スケソウダラ）、ばれいしょでんぷん、卵白、魚肉エキス、食塩、みりん、大豆油、砂糖

さつまあげ：魚肉（エソ、スケソウダラ、グチ）、とうふ（大豆）、ごぼう、糖類（砂糖、ぶどう糖）、でんぷん（ばれいしょ）、清酒、食塩、酵母エキス、揚げ油（なたね油）

かに風味かまぼこ：魚肉（たら）、卵白、でん粉（小麦）、食塩、かにエキス、発酵調味液（塩みりん）、香料、調味料（グルタミン Na、リボヌクレオチド Ca）、着色料（紅麹）、乳化剤（シヨ糖脂肪酸エステル）

魷肥天：魚（イワシ、トビウオ）、トーフ、豆腐用凝固剤、卵、調味料（アミノ酸）、保存料（ソルビン酸）

エビ入り魷肥天：魚（イワシ、トビウオ）、エビ、トーフ、豆腐用凝固剤、卵、調味料（アミノ酸）、保存料（ソルビン酸）

2.2.2 HHE および MA 含量の測定方法

貯蔵魚肉中の HHE および MA 含量はそれぞれ Sakai et al. (Sakai et al. 1997) および (Sakai et al. 1999) の方法により分析した。

2.2.3 統計処理

統計処理は Duncan の multiple range test を用いた (Duncan 1955)。

2.3 結果

HHE および MA 含量の測定結果を Table 1 に示した。焼きちくわ、さつまあげ、かに風味かまぼこの HHE 含量は同程度であり、有意差は見られなかった。また、魷肥天およびエビ入り魷肥天には HHE は含まれていなかった。

蒸しかまぼこは6種類の中では最も HHE 含量が多く、他の5種類より有意に多かった。蒸しかまぼこと焼きちくわ、蒸しかまぼことかに風味かまぼこの間にはそれぞれ有意差は見られなかった。かに風味かまぼこの MA 含量は焼きちくわのそれより有意に多かった。魷肥天およびエビ入り魷肥天の MA 含量は他の水産練り製品に比べ有意に高かった。魷肥天の MA 含量は最も高かった。

Table 1. HHE and MA contents of some surimi products

Sample	Boiled kamaboko	Baked chikuwa	Satuma Age	Club taste kamaboko	Obi-ten	Obi-ten contained shrimp
HHE nmol/g	0.97±0.09 ^a	0.42±0.01 ^b	0.37±0.04 ^b	0.32±0.01 ^b	n.d. ^{c*}	n.d. ^c
MA μmol/g	2.52±0.25 ^a	1.35±0.30 ^a	6.85±0.15 ^c	3.67±0.08 ^b	8.33±0.58 ^c	7.11±1.07 ^c

n.d.= not detected

^{a-c}Values (means ± SE, n = 3) with in same row with no common superscripts are differ significantly (p<0.05).

飴肥天およびエビ入り飴肥天の原料魚は高度不飽和脂肪酸 (PUFA) を多く含むイワシまたはトビウオであるのために、HHE および MA 含量は他の練り製品 (原料魚はどれも PUFA の少ない白身魚) に比べ高いと考え実験を行った。MA 含量に関しては予想通り他の水産練り製品よりも有意に高かったが、予想に反して HHE は検出できなかった。この理由として、飴肥天にはトウフを加えてあることが考えられる。一般的に、市販のかまぼこ、焼きちくわは 75°C~100°C で、さつまあげは 140°C~190°C で加熱が行われている。これらのことを考慮すると、さつまあげの MA 含量が最も多かったことから、高温で加熱すると脂質過酸化が促進されると考えられる。しかし、HHE 含量は蒸しかまぼこが最も多かったことから、これらの水産練り製品中における HHE の生成機構についてはさらに詳細に検討する必要がある。

3. イワシのさつまあげ貯蔵試験

3.1 目的

市販の水産練り製品には調味料や配合材料が含まれていたり、一つの製品に複数の魚肉が使われたり、加工条件が統一されていない等の理由から、それらの製品の製造過程での HHE の生成機構を明らかにするのは不可能である。そこで、市販の練り製品の原料にも用いられているイワシを用いてさつまあげを作成し、製造・貯蔵過程での HHE 含量の変動を測定した。一般的に、いわしの全脂肪酸の約 65% が不飽和脂肪酸であり、さらにそのうちの約 40% がエイコサペンタエン酸(以下 EPA) やドコサヘキサエン酸 (以下 DHA) のような n-3PUFA であることから、HHE および MA の生成が促進されると考えられる。イワシは血合肉の割合が大きく、この部分に EPA、DHA および酸化を促進する触媒である鉄を多く含むため、脂質過酸化が著しく促進される。したがって、水産練り製品の製造・貯蔵家庭での HHE の生成機構についての基礎的な知見を得ることが可能と考え、NaCl をイワシ肉に 1% となるように添加後貯蔵し、その HHE および MA 含量の変動を測定した。

3.2 実験方法

3.2.1 試料の調整および貯蔵条件

イワシは、一般の市場で購入した。頭と骨、内臓はあらかじめ市場で除去してもらった。その後できる限り皮を取り除き、血合肉と普通肉を1分間フードプロセッサで細かく刻んだ。その試料に1%となるようにNaClを添加し、すりばちでよく混合した後、同じ重量の団子をつくった。0日目に、油で揚げる前の試料、揚げた後の試料のHHEおよびMA含量をそれぞれ測定した。180°Cのサラダ油で1分30秒間揚げ揚げた残りの試料はラップおよびアルミホイルで包み、ポリエチレンバックに入れて4°Cで貯蔵した。それぞれ測定する直前に包丁で細かく刻みMDA, HHE含量を0,1,2,3日目に測定した。

3.2.2 HHEおよびMA測定方法および統計計算

2章で述べた方法に従って、測定した。

3.3 結果

HHEおよびMA含量の測定結果をTable 2に示した。HHE含量はControl区において、0日目の揚げる前後には有意差がなく、1日目に有意に増加し、さらに3日目に有意に増加した。1% NaCl添加区では、0日目の揚げる前、揚げた後では有意差がなく、3日目まで有意に増加し続けた。1日目、2日目および3日目で、Control区と1% NaCl添加区の間に顕著な有意差が見られたことから、NaCl添加はHHEの生成を著しく促進すると考えられる。MA含量の変動から見て、NaCl添加は脂質過酸化を促進すると考えられる。

Table 2. The changes of HHE and MA contents in sardine satsuma-age during 3-day storage period at 4°C

Days		O(before)	0(after)	1	2	3
HHE nmol/g	Control	0.16± 0.08 ^{a,x}	0.15± 0.02 ^{a,x}	0.38± 0.07 ^{b,x}	0.28± 0.07 ^{bc,x}	0.76± 0.05 ^{c,x}
	1% NaCl	0.24± 0.04 ^{a,x}	0.17± 0.05 ^{a,x}	0.80± 0.06 ^{b,y}	1.01± 0.12 ^{ab,y}	1.20± 0.03 ^{c,y}
MA μmol/g	Control	13.73± 0.49 ^{a,x}	16.10± 0.58 ^{a,x}	42.04± 0.04 ^{b,x}	48.76± 2.41 ^{bc,x}	65.14± 0.16 ^{c,x}
	1% NaCl	24.5± 0.94 ^{a,y}	23.12± 0.78 ^{a,y}	41.62± 1.47 ^{b,x}	63.26± 0.83 ^{c,y}	68.11± 2.39 ^{c,x}

^{a-c}Values (means ± SE, n = 3) with in same row with no common superscripts are differ significantly (p<0.05).

^{x-y}Values (means ± SE, n = 3) with in same column with no common superscripts are differ significantly (p<0.05).

HHEおよびMA含量において、1% NaCl添加区はControl区より有意に増加したことから、1%のNaCl添加はいわしさつまあげのHHEの生成および脂質過酸化を促進することが確認された。

4. ブリ肉中の4-ヒドロキシヘキセナール生成におけるNaClおよびEDTA添加の影響

4.1 目的

これまでの実験結果よりNaClの添加はブリ肉の脂質過酸化を促進すること、HHEの生成は促進する場合と抑制する場合のあることが明らかになっている。そこで、NaClの添加

によって遊離した Fe イオンを EDTA のキレート作用で取り込み、ブリ肉の HHE および脂質過酸化を抑制することができるかどうかについて検討するため、HHE と MA の変化を測定した。EDTA の効果をより明確にするため、NaCl 添加区、NaCl-EDTA 添加区の測定も行った。

4.2.1 試料調製

ブリは、魚市場で購入した。皮および血合筋は取り除き、筋肉組織のみをフードプロセッサーで細かく刻んだ。その試料を Control と 0.6M NaCl、1mM EDTA、0.6M NaCl と 1mM EDTA の混合物を添加したものに分け、それぞれをサランラップに包みアルミホイルで遮光した。その後ポリエチレンバックにいれて 4°C で冷蔵貯蔵した。以上の条件で保存した試料の HHE および MA 含量を 0 日目、3 日目、7 日目に測定した。

4.2.2 HHE および MA 測定方法および統計計算

2 章で述べた方法に従って測定した。

4.3 結果

HHE と MA の測定結果を Table 1.3 に示した。

0.6M NaCl 添加区、1mM EDTA 添加区、並びに 0.6M NaCl・1mM EDTA 混合物添加区では対照区と比べ 3 日目に HHE 含量が有意に増加した。0.6M NaCl 添加区、1mM EDTA 添加区、並びに 0.6M NaCl・1mM EDTA 混合物添加区間には HHE 含量の有意差が見られなかった。NaCl 添加区では、対照区と 1mM EDTA 添加区、NaCl・1mM EDTA 添加区に比べ MA 含量が有意に増加し脂質過酸化を促進した。1mM EDTA 添加区、NaCl・1mM EDTA 添加区では対照区、NaCl 添加区と比較して脂質過酸化が抑制された。

0.6M NaCl・1mM EDTA 混合物添加区では対照区と比較して 3 日目に HHE 含量が有意に増加した。また、0.6M NaCl 添加区、1mM EDTA 添加区でも同じ傾向が表れた。今回の条件において、EDTA の添加はブリ肉における HHE の生成を抑制することが確認できなかった。脂質過酸化が進行した理由として、EDTA 添加濃度が高すぎた、EDTA が遊離した Fe イオンとうまく錯体を形成できなかったなど様々な理由が考えられるが、現段階ではっきりとした原因を挙げることはできない。

一方、NaCl 添加区では、対照区と 1mM EDTA 添加区、NaCl・1mM EDTA 添加区に比べ MA 含量が有意に増加し脂質過酸化を促進した。1mM EDTA 添加区、NaCl・1mM EDTA 添加区では対照区、NaCl 添加区と比較して脂質過酸化が抑制された。このことから、EDTA の添加がブリ肉における MA の生成を抑制することが分かった。HHE の分析では EDTA の影響を確認することができず MA の分析でのみ確認された理由として、MA が脂肪酸酸化の最終産物であり、安定であることが考えられる。

EDTA の抗酸化作用に関する研究は多く行われており、食品中の成分を取り込むのに有用な報告がされている。そのため、今後も添加濃度を変え、同様の実験を繰り返し、EDTA の添加が魚肉に与える影響を検討する必要がある。

Table 3. Changes of HHE and MA content in the yellowtail meats of control, containing 1 mM of EDTA, 0.6 M of NaCl and 1 mM of EDTA + 0.6 M of NaCl during 0, 3, 7 day storage at 0°C

	Days	0	3	7
HHE (nmol/g tissue)	Control	0.04±0.02 ^{a,x}	0.03±0.01 ^{a,x}	0.07±0.03 ^{a,x}
	0.6M NaCl	0.06±0.03 ^{a,x}	0.10±0.05 ^{a,x}	0.18±0.09 ^{a,x}
	1mM EDTA	0.10±0.05 ^{a,x}	0.08±0.04 ^{a,x}	0.17±0.08 ^{a,x}
	0.6M NaCl + 1mMEDTA	0.07±0.03 ^{a,x}	0.12±0.06 ^{a,x}	0.23±0.11 ^{a,x}
MDA (μmol/g tissue)	Control	0.53±0.03 ^{a,x}	0.64±0.03 ^{b,x}	0.79±0.06 ^{c,x}
	0.6M NaCl	0.59±0.02 ^{a,x}	1.25±0.00 ^{b,y}	1.65±0.09 ^{b,x}
	1mM EDTA	0.12±0.00 ^{a,x}	0.10±0.00 ^{b,xy}	0.12±0.00 ^{b,x}
	0.6M NaCl + 1mMEDTA	0.10±0.01 ^{a,x}	0.09±0.00 ^{b,y}	0.14±0.01 ^{c,x}

^{a-c}Values (means ± SE, n = 3) with in same row with no common superscripts are differ significantly (p<0.05).

^{x-y}Values (means ± SE, n = 3) with in same column with no common superscripts are differ significantly (p<0.05).

5. タイ肉中の HHE 生成におよぼす NaCl 添加の影響

5.1 目的

タイは日本では古く江戸時代から高級魚として大切にされてきた。脂質が少ないうえにアミノ酸がバランスよく含まれており、分解されにくいイノシン酸を含むため鮮度が落ちても味は変わりにくいのが特徴である。私たち日本人にとって馴染みが深く人気も高いタイ肉 HHE 生成機構についての基本的なデータを得るために本研究を行った。

5.2 実験方法

5.2.1 試料調製

タイは、魚市場で購入した。皮および血合筋は取り除き、筋肉組織のみをフードプロセッサーで細かく刻んだ。その試料を Control と 0.3M NaCl、0.6M NaCl、0.9M NaCl を添加したものに分け、それぞれをサランラップに包みアルミホイルで遮光した。その後ポリエチレンバックにいれて 4°C で冷蔵保存した。以上の条件で貯蔵した試料の MA、HHE 含量を 0 日目、3 日目、7 日目に測定した。

5.2.2 HHE および MA 測定方法および統計計算

2 章で述べた方法に従って測定した。

5.3 結果

HHE と MA の測定結果を Table 4. に示した。

いずれの NaCl 添加区も対照区に比べ有意差は見られなかった。

Table 4. Changes of HHE and MA content in the red sea bream meats of control, containing 0.3, 0.6 and 0.9 M of NaCl during 0, 3, 7 day storage at 0°C

Days		0	3	7
HHE (nmol/g tissue)	Control	0.00±0.00 ^{a,x}	0.08±0.04 ^{a,x}	0.07±0.04 ^{a,x}
	0.3M	0.00±0.00 ^{a,x}	0.13±0.06 ^{a,x}	0.14±0.06 ^{a,x}
	0.6M	0.00±0.00 ^{a,x}	0.36±0.18 ^{a,x}	0.29±0.10 ^{a,x}
MDA (μmol/g tissue)	Control	3.92±1.96 ^{a,x}	5.03±2.51 ^{a,x}	6.41±3.20 ^{a,x}
	0.3M	3.83±1.91 ^{a,x}	7.72±3.86 ^{a,x}	6.27±3.13 ^{a,x}
	0.6M	6.14±3.07 ^{a,x}	4.91±2.45 ^{a,x}	6.05±3.02 ^{a,x}
	0.9M	6.81±3.40 ^{a,x}	4.69±2.34 ^{a,x}	6.01±3.05 ^{a,x}

^{a-c}Values (means ± SE, n = 3) with in same row with no common superscripts are differ significantly (p<0.05).

^{x-y}Values (means ± SE, n = 3) with in same column with no common superscripts are differ significantly (p<0.05).

今回、タイ肉における NaCl 添加の影響を確認することができなかった。これはタイ肉に脂質が少ないことが原因ではないかと考えており、今後、添加濃度を変えてさらに分析を行う必要がある。

6. NaCl 添加が及ぼすボイルしたブタ肉および牛肉の HNE 生成および脂質過酸化への影響

6.1 目的

NaCl を添加した筋肉組織において、NaCl 濃度が高いほど脂質過酸化は促進されると言われている。これは、NaCl がタンパク質とキレート結合している Fe を遊離させることによって、Fe イオンが生じ、これが触媒となって活性酸素種が生成されるためであるとされている。これまでの実験によって、生肉に NaCl を添加し、保存すると HNE の生成および脂質過酸化が促進されるということが分かっている (Sakai et al. 2004)。そこで、生肉にボイル工程を加えても同様の結果が得られるか明らかにするため、HNE および MA 含量の変動を測定した。

6.2 NaCl 添加ボイルブタ肉中の HNE および MA 含量の変動

6.2.1 目的

NaCl を添加がボイルした畜肉の HNE および MA 含量の変動にどのような影響を及ぼすかについて、ブタ肉を用いて検討を加える。

6.2.2 実験方法

6.2.2.1 試料

試料の豚肉は、一般の市場で購入した。国産のモモ肉を使用した。皮および脂身は取り除き、筋肉組織のみをフードプロセッサーで細かく刻んだ。その試料を 3 等分し、何も加えないものを Control とし、あとの 2 つの試料に濃度がそれぞれ 1%、2% になるように NaCl を添加した後、その一部を生サンプルとした。残り 5 g の玉を作り、沸騰している蒸

留水で5分間ボイルした。Control、1% NaCl、2% NaClの生サンプル、ボイルサンプルをそれぞれラップに包み、アルミホイルで遮光した後ポリエチレンバックに入れ、さらに発泡スチロールの箱に氷詰めにして貯蔵した。以上の条件で貯蔵した試料のMDA含量およびHNE含量を、生のサンプルは0日目のみ、ボイルしたサンプルは0, 1, 2, 3日目に測定した。

6.2.2.2 HNEおよびMAの測定法

ブタ肉中のHNEおよびMA含量はそれぞれGoldring et al.(Goldring, 1993)およびSakai et al. (Sakai et al. 1997)の方法により分析した。

6.2.2.3 統計処理

統計処理はDuncanのmultiple range testを用いた(Duncan 1955)。

6.2.3 結果

結果をTable 5.に示した。

対照区では1日目と3日目にHNE含量が増加した。他方、1%および2% NaCl添加区は保存期間中にHNE含量は増加しなかった。対照区では3日目にMA含量は増加し、1%および2% NaCl添加区は1日目と3日目にMA含量は増加した。3試験区間のMA含量に有意な差はみられなかった。

Table 5. Changes of HNE and MA content in the boiled pork of control, containing 1 and 2 % of NaCl during 0, 1, 2, 3 day storage at 0°C

	Days	0	1	2	3
HNE (nmol/g tissue)	Control	n.d. ^{a,x}	0.04±0.01 ^{ab,x}	0.04±0.02 ^{ab,x}	0.10±0.04 ^{b,x}
	1 %	n.d. ^{a,x}	n.d. ^{a,y}	n.d. ^{a,y}	0.01±0.01 ^{a,y}
	2 %	n.d. ^{a,x}	n.d. ^{a,y}	n.d. ^{a,y}	0.01±0.01 ^{a,y}
MDA (μmol/g tissue)	Control	0.38±0.07 ^{a,x}	0.69±0.14 ^{a,x}	0.59±0.06 ^{a,x}	1.20±0.08 ^{b,x}
	1 %	0.29±0.03 ^{a,x}	0.75±0.04 ^{b,x}	0.72±0.03 ^{b,x}	1.34±0.08 ^{c,x}
	2 %	0.33±0.07 ^{a,x}	0.67±0.00 ^{b,x}	0.64±0.11 ^{b,x}	1.28±0.10 ^{c,x}

n.d.= not detected.

^{a-c}Values (means ± SE, n = 3) with in same row with no common superscripts are differ significantly (p<0.05).

^{x-y}Values (means ± SE, n = 3) with in same column with no common superscripts are differ significantly (p<0.05).

ボイルしたサンプルのMA含量については、3つの区間に有意な差は見られなかったことから、NaClが脂質過酸化に影響を及ぼしたかどうかは不明である。

HNE含量の変動では、NaCl添加区で増加が見られなかったことから、NaClがHNE生成を抑制したと考えられる。HNEの生成メカニズムはまだ明らかとなっていないので、どのようにNaClが作用したのかは不明だが、保存期間の初めから終わりまでHNEが増加しなかったため、NaClがHNEを壊す何らかの作用を示したのではないかと考えられる。

6.3 NaCl 添加が及ぼすボイルした牛肉の HNE 生成および脂質過酸化への影響

6.3.1 目的

先の実験で NaCl を添加したブタ肉をボイルしたときの HNE および MA 含量の変動について測定した。そこで、今回は牛肉について同様の試験を行い、ボイルした畜肉の HNE の生成に及ぼす NaCl 添加の影響について検討した。

6.3.2 実験方法

6.3.2.1 試料

試料の牛肉は、一般の市場で購入した。オーストラリア産のモモ肉を使用した。皮および脂身は取り除き、筋肉組織のみをフードプロセッサーで細かく刻んだ。その試料を 3 等分し、何も加えないものを Control とし、あとの 2 つの試料に濃度がそれぞれ 1%、2% になるように NaCl を添加した後、その一部を生サンプルとした。残り 5 g の玉を作り、沸騰している蒸留水で 5 分間ボイルした。Control、1% NaCl、2% NaCl の生サンプル、ボイルサンプルをそれぞれラップに包み、アルミホイルで遮光した後ポリエチレンバックに入れ、さらに発泡スチロールの箱に氷詰めにして貯蔵した。以上の条件で貯蔵した試料の MDA 含量および HNE 含量を、生のサンプルは 0 日目のみ、ボイルしたサンプルは 0、1、2、3 日目に測定した。

6.3.2.2 HNE および MA の測定法

ブタ肉中の HNE および MA 含量はそれぞれ Goldring et al (Goldring, 1993) および Sakai et al. (Sakai et al. 1997) の方法により分析した。

6.3.2.3 統計処理

統計処理は Duncan の multiple range test を用いた (Duncan 1955)。

6.3.3 結果

結果を Table 6. に示した。

Table 6. Changes of HNE and MA content in the boiled beef of control, containing 1 and 2% of NaCl during 0, 1, 2, 3 day storage at 0°C

	Days	0	1	2	3
HNE (nmol/g tissue)	Control	0.01±0.00 ^{a,x}	0.01±0.00 ^{a,x}	0.07±0.04 ^{a,x}	0.06±0.01 ^{a,x}
	1 %	n.d. ^{a,x}	0.04±0.00 ^{a,x}	0.19±0.06 ^{b,y}	0.01±0.01 ^{a,y}
	2 %	0.01±0.01 ^{a,x}	0.14±0.12 ^{a,x}	0.12±0.04 ^{a,x}	n.d. ^{a,y}
MDA (μmol/g tissue)	Control	0.33±0.06 ^{a,x}	0.55±0.04 ^{ab,x}	0.71±0.05 ^{bc,x}	0.92±0.14 ^{b,xy}
	1 %	0.37±0.05 ^{a,x}	1.13±0.01 ^{b,y}	0.72±0.03 ^{b,y}	1.24±0.07 ^{b,x}
	2 %	0.45±0.13 ^{a,x}	1.15±0.18 ^{b,y}	0.93±0.02 ^{bc,z}	1.28±0.10 ^{a,y}

n.d. = not detected.

^{a-c}Values (means ± SE, n = 3) with in same row with no common superscripts are differ significantly (p<0.05).

^{x-y}Values (means ± SE, n = 3) with in same column with no common superscripts are differ significantly (p<0.05).

1% NaCl 添加区においては2日目に HNE 含量は増加したが、他の試験区とに有意な差はみられなかった。3日目には、対照区に比べ NaCl 添加区で HNE 量の有意な減少が見られた。Control は0日目から3日目まで MA 量の緩やかな増加を示した。1%および2% NaCl は1日目に MA 量の急速な増加を示した。その後1% NaCl 添加区ではほとんど増加せず、2% NaCl は1日目をピークに緩やかに減少した。NaCl 添加区で MA 含量の増加が見られたことから、NaCl 添加によって脂質過酸化が促進されたと考えられる。ポイルしたサンプルでは HNE 含量に有意な差がみられなかった。3日目の結果は NaCl が HNE 生成を抑制したことを示している。

6.4 考察

豚肉貯蔵実験と牛肉貯蔵実験では異なる結果が得られた。豚肉貯蔵実験では MA 含量に3つの区間に差は見られず、牛肉貯蔵実験では NaCl 添加区に有意な増加が見られた。NaCl はミオグロビンから Fe の遊離を促進させ、Fe は脂質過酸化を促進する。このことから、豚肉と牛肉では Fe の遊離の量が異なるのではないかと考えられる。したがってサンプル中の遊離鉄の量を調べる必要があると思われる。

文献

- Duncan, D. B. (1955). Multiple range and multiple *F* tests. *Biometrics*, 11, 1-42.
- Esterbauer, H., Schaur, R. J. & Zollner, H. (1991). Chemistry and biochemistry of 4-hydroxynonenal, malonaldehyde and related aldehydes. *Free Radical Biology & Medicine*, 11, 81-128.
- Goldring, C., Casini, A. F., Maellaro, E., Del Bello, B. & Comporti, M. (1993). Determination of 4-hydroxynonenal by high-performance liquid chromatography with electrochemical detection. *Lipids*, 28, 141-145.
- Sakai, T., Matsushita, Y., Sugamoto, K. & Uchida, K. (1997). Lipid peroxidation-derived hepatotoxic aldehyde, 4-hydroxy-2-hexenal, in fish. *Bioscience Biotechnology and Biochemistry*, 61, 1399-1400.
- Sakai, T., Munasinghe, D. M. S., Kashimura, M., Sugamoto, K., & Kawahara, S. (2004). Effect of NaCl on lipid peroxidation-derived aldehyde, 4-hydroxy-2-nonenal formation in minced pork and beef. *Meat Science*, 66, 789-792.

Addition of NaCl may suppress the formation of lipid peroxidation derived toxic aldehydes, 4-hydroxyalkenals during manufacturing surimi of fish, beef and pork

Tadashi Sakai and Satoshi Kawahara
Faculty of Agriculture, Miyazaki University

In order to elucidate whether addition of NaCl may suppress the formation of 4-hydroxyalkenals during manufacturing surimi, we investigated the changes on 4-hydroxyhexenal (HHE) or 4-hydroxynonenal (HNE) contents in fish meats or pork of beef containing NaCl, respectively.

The HHE contents of boiled kamaboko, baked chikuwa, Satuma-age, club taste kamaboko, Obi-ten and Obi-ten contained shrimp were analyzed. The highest HHE contents were observed in boiled kamaboko. HHE was not detected in Obi-ten and Obi-ten contained shrimp. Satsuma-age samples containing NaCl and those not containing NaCl were made from sardine, stored at 4 °C for 3 days and changes of HHE contents were analyzed. HHE contents in satuma-age samples containing NaCl were significantly higher than those not containing NaCl. It is uncertain why addition of NaCl may suppress HHE formation in yellowtail and red sea bream meats or not stored at 0 °C.

NaCl was added to boiled pork, stored at 4 °C and changes of HNE contents were analyzed. During storage periods, HNE contents in boiled pork containing NaCl were significantly higher than those not containing NaCl. NaCl was also added to boiled beef, stored at 4 °C and changes of HNE contents were analyzed. After 3 days of storage, HNE contents containing NaCl were significantly higher than those not containing NaCl.