

あじの調理・加工・貯蔵中における過酸化脂質の動向

Peroxidation of Lipids of Jack Mackerel During Cooking,
Processing and Storage.

五十嵐 脩*

(Osamu Igarashi)

畜肉類を調理すると、加熱により TBA 試薬反応性物質 (TBARS) が増加することが知られている¹⁾。しかし、畜肉を1週間程度貯蔵してもほとんど TBARS には、変化はないという²⁾。著者らは、近年の加工食品の普及に伴い、脂質の過酸化物を日常的に摂取する機会が増加していると考え、このような栄養的ストレスに対し、生体がどのように適応しているかについて研究を行なっている³⁾。しかし、現実には、通常の食品からどのような形で過酸化脂質が摂取されているかは余り研究が進められていない。そこで、最近の200カイリ漁業経済水域の世界的な設定という現実の中で、我々の食生活も当然変化するものと予想されるので、魚介類のうち、近海産の魚が全魚消費量のうちに占める割合が増加するという見地に立って、以下の実験を行うこととした。即ち、近海産の魚類のうち、代表的な青魚の1つである「まあじ」をとり上げ、その調理・加工・貯蔵中における TBARS の動向を調べることにした。なお、ここでいう貯蔵とは、工場規模における冷蔵、冷凍を意味せず、家庭での冷蔵庫を用いた貯蔵という意味である。

脂質の過酸化の程度を調べるにはいくつかの方法があるが、割合少量の試料で、比較的精度よく調べられる TBA 法を用いることとした。TBA 反応については、最近の研究で⁴⁻⁶⁾、その反応機構が明らかにされつつあり、TBARS としてはリノレン酸などの3ヶ以上の二重結合 (二重結合の間にメチレン基が入っているものに限る) をもつ不飽和脂肪酸が酸化されて生ずる二環性のエンドパーオキシドが、その本体と考えられている。また、TBA 法としてもいくつかの方法が提案されているが、生体試料の分析に広く用いられている方法の中より武内法を用いることにした⁹⁾。本法の特色は、生体試料中の TBA RS がタンパク質画分 (酸性下でタングステン酸ソーダ

で沈殿する画分) にのみ存在することを利用し、シアル酸などの TBA 反応阻害物質を除去して、TBARS を定量しようとするものである。

実験の部

試料 マアジは大学近くの魚屋よりできるだけ新鮮な120g前後(1尾当り)のものを購入した。また、マアジの開きについては、2~3軒の魚屋、スーパーマーケットなどより購入した。

TBA 反応については、1尾につき、白身部分2ヶ所、血合肉部分は両側部分を合わせて1ヶ所について測定した。1群6匹とし、冷凍実験では10匹を用いた。

試薬 市販特級試薬を用いた。マロンジアルデヒド (MDA) の標準物質としては、1, 1, 3, 3-テトラエトキシプロパン (東京化成製) を用いた。

定量法 過酸化脂質。脂質の過酸化度を測定するために TBA 法を用いた。TBA 法は武内法⁹⁾ に準じて測定した。概要は次の通りである。

試料肉 1g 前後を精秤し、75mM リン酸緩衝液 (pH 7.0) 9ml でホモゲナイズする。このホモゲナイズ液 0.3ml をスピッツロールにとり、1/12N H₂SO₄ 2.4ml, 10% Na₂WO₄ 溶液 0.3ml を加え、よく混和後、3,000 rpm で10分間遠心分離する。その上澄液を捨て、沈殿物のみを残す。これに TBA 試薬 (1%, 2-チオバルビツール酸) 1ml, 2.5% リン酸溶液 3ml を加え、ミキサーでよく混和する。40分間、沸騰浴中で加熱し、冷却後、4ml のブタノールを加える。よく混和して赤色色素を n-ブタノール層に転溶し、3,000 r.p.m. で10分間遠心分離する。n-ブタノール層を 535nm で比色定量する。添加実験として同時に、2.5% リン酸添加後に 8μM MDA 標準溶液 (1, 1, 3, 3-テトラエトキシプロパンを水に溶解したもの) 0.5ml を加えたものを同様に発色させたもの

* 京都府立女子大学食物化学研究施設

あじの調理・加工・貯蔵中における過酸化脂質の動向

を用いる。空試験としては、TBA 試薬を水におきかえたものを用いる。添加実験の吸光度より、試料中の MDA 含量を算出する。

調理法及び貯蔵法

調理法 1) 焼魚 600W の電熱コンロで焼き、貯蔵は冷蔵庫に保存した。

2) 蒸魚 アジを実際の調理上蒸すことは考えにくい、調理手法の一つとして、アルミホイルで包み、スチーマーで蒸した。貯蔵は冷蔵庫を使用した。

貯蔵法 1) 冷蔵 冷蔵庫中に保存した。ただし、期間は、実際の条件を考慮して3日間とした。

2) 冷凍 冷凍室(コールドプレート方式)内で冷凍し(-25°C程度)、そのまま30日間保存した。解凍は冷蔵庫中で行なった。

実験結果

1. 生魚の冷蔵中の変化

第1表に、マアジを冷蔵保存(+3~5°C)した際の白身肉、血合肉の過酸化脂質の変化(TBA 値の変化)を示す。この表より、血合肉には白身肉に比べて、約6倍のTBARS、即ち、過酸化脂質が含まれていることが分る($p < 0.005$)。また、購入直後のものを1~3日冷蔵することにより、白身肉でも過酸化脂質が有意に増加する

Table 1. Peroxidation of Raw Aji (Jack Mackerel) During Storage in Refrigerator.
TBA Value (MDA nmoles/g meat)

Storage Days	0	1	3
White Meat	26.2 ± 5.6 ^{a*}	31.4 ± 5.6 ^b	36.5 ± 9.4 ^b
Red Meat	157.6 ± 27.0 ^c	159.6 ± 40.0 ^c	162.1 ± 8.2 ^c

The different superscript letters in a column, indicate that the values differ at $P < 0.05$ or 0.01 . a-b at $P < 0.05$; The others at $P < 0.01$.
*Mean ± S. E.

Table 2. Peroxidation of Frozen Aji During Storage.
TBA Value (MDA nmoles/g meat)

Storage Days	Raw Fish	5	10	30
White Meat	40.0 ± 21.3 ^a	45.7 ± 15.2 ^a	182.8 ± 60.1 ^b	241.1 ± 74.6 ^c
Red Meat	86.1 ± 30.4 ^d	90.7 ± 21.8 ^d	109.6 ± 56.6 ^d	235.0 ± 87.3 ^c

$P < 0.01$

Table 3. Peroxidation of Broiled Aji During Storage in Refrigerator.
TBA Value (MDA nmoles/g meat)

Storage Days	Raw Fish	0	1	3
White Meat	71.0 ± 30.6 ^a	174.0 ± 24.6 ^b	163.5 ± 25.1 ^b	212.4 ± 43.5 ^c
Red Meat	161.2 ± 26.0 ^b	259.1 ± 19.7 ^d	298.5 ± 69.6 ^d	610.0 ± 39.8 ^c

b-c, c-d are at $P < 0.05$.

Table 4. Peroxidation of Steamed Aji During Storage in Refrigerator.
TBA Value (MDA nmoles/g meat)

Storage Days	Raw Fish	0	1	3
White Meat	59.3 ± 20.6 ^a	148.1 ± 35.2 ^b	110.5 ± 42.0 ^c	337.8 ± 71.4 ^d
Red Meat	135.1 ± 30.4 ^b	344.4 ± 21.4 ^d	307.5 ± 126.1 ^d	732.7 ± 115.5 ^c

a-c is at $P < 0.05$. b-c is not significant.

ことが認められた($p < 0.05$)。しかし、1~3日間の貯蔵では、数字的には若干の増加がみられたのみで、それほど大きな変化はなかった。また、血合肉では貯蔵中に過酸化脂質の変化に有意差は認められなかった。このことは、生魚のまま冷蔵すれば、過酸化脂質は、1~3日の貯蔵ではほとんど変化しないことを示しているといえよう。

2. 冷凍貯蔵中の変化

結果を第2表に示す。この結果より、凍結処理により、過酸化脂質は、白身肉、血合肉ともにほとんど、増加しないことが分る(生魚と冷凍貯蔵日のもの間に有意差なし)。しかし、10日間以上の冷凍貯蔵中に過酸化脂質は著しく増大し、10日間で白身肉5倍、30日で、白身肉は6倍、血合肉で2.5倍に増加した。特に白身肉で過酸化脂質の増大が著しい。このことは、冷凍貯蔵中に、白身肉内において、脂質の過酸化が5日以後著しく進行したものと考えられる。

3. 調理による変化

第3表に焼魚を、第4表に蒸魚の貯蔵中の過酸化脂質の変化を示す。いずれの場合も、生魚を調理することにより、過酸化脂質が、白身肉、血合肉ともに2~3倍程度増加することを示している($p < 0.005$)。この結果は畜肉の場合にも認められていることであり、加熱の際のタンパク変性に伴い、タンパク質に結合している不飽和度の高い脂質が酸化されるものと考えられる。また、いずれの調理法においても、調理直後のものと1日貯蔵したものと間に、白身肉、血合肉ともにほとんど過酸化脂質量に差はないが(有意差なし)、これを3日間貯蔵すること

により、過酸化脂質量が2~3倍程度増加することが認められた。特に血合肉では、600~700程度のTBA値(MDA nmoles/g肉)にも達した。また、標準誤差をみると、第1表と比較しても、生肉の場合に比べ、その数値が大きいことが認められ、特に血合肉でかなりの高値を示している。このことは、加熱処理により、部位により、脂質の過酸化のおこり方にバラツキがあることを示しているといえる。

4. 干物の貯蔵中の過酸化脂質の変化

干物は、アジの加工品の代表的なものであり、その加工中に、日光または人工的な乾燥を行なうので、その加工中に脂質の過酸化が進行しやすいものと考えられる。そこで、市販のマアジの開きを購入し、8日間冷蔵庫中に保存し、その間の過酸化脂質の変化を調べた。その結果を第5表に示す。表から分るように、購入直後のものでも、脂質の過酸化が進行しており、第1~4表の生魚に比べると、2倍程度のTBA値を持つ、これを1週間保存すると、白身肉の場合、TBA値は殆んど変化はないが、血合肉では、3倍以上に著しい増大を示した。また、開きの場合、標準誤差が大きいことが分る。

Table 5. Peroxidation of Sun-Dried Aji (Himono) During Storage in Refrigerator.
TBA Value (MDA nmoles/g meat)

Storage Days	0	8
White Meat	123.0 ± 54.8 ^a	147.3 ± 50.3 ^a
Red Meat	217.4 ± 34.9 ^b	685.5 ± 93.2 ^c

a-b is at P<0.05

5. 市販アジ干物の過酸化脂質について

上の結果でも分るようにマアジの開きの場合、TBA値が高く、かつ、バラツキが大きいことが認められたの

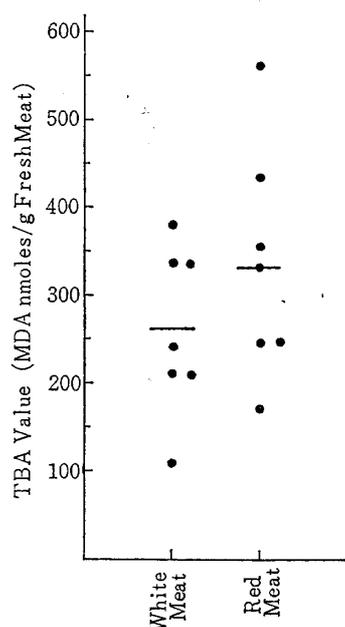


Fig. 1. TBA Value of Commercial Aji-Himono.

で、2~3の商店、スーパーマーケットより市販品を購入し、それらのTBA値を測定した。この結果を第1図に示す。この図で分るように、白身肉で109.7~381.8、血合肉では、177.5~563.2 nmoles MDA/g肉の範囲に分布していた。このことは、マアジの開きの製造方法、製造後の日数、貯蔵法、原料魚の鮮度などが一定していないためと考えられる。しかし、いずれにしても、血合肉の方が高いTBA値を示していることは、第5表の結果と同じであった。

考察

実験結果で示した如く、マアジの場合でも肉において認められているように、加熱処理を行なうことによってTBA値、即ち過酸化脂質の生成が増大することが認められた。しかも、このTBA値は、調理したものを単に冷蔵しておいても増加し、特に血合肉ではげしいことが確かめられた。例えば、第3、4表の如く、調理直後のものに比べ、3日間の貯蔵で、3倍にも達している。また、白身肉でも蒸した場合、3日後に著しい増加を示している。このことは、脂質の過酸化反応が、Feによって増大するという事実と考え合わせると考えやすい。血合肉は白身肉に比べると鉄含量が高いので、購入直後の生魚でも、TBA値が高い(第1~4表)が、この肉を加熱処理することにより、肉を構成するタンパク質が変性し、その中に含まれる鉄が、生の場合と異なり、脂質を直接アタックしやすくなり、その結果、酸素による不飽和脂肪酸の酸化をより触媒しやすくしているものと考えられる。

また、マアジを冷蔵・冷凍した際、3日程度の冷蔵には、TBA値に大きな変化はなかったが、10日以上冷蔵では、TBA値にかなり大きな変化が起きていることが認められた。特に10日以上冷蔵では、標準偏差も大きくなり、部位による脂質の過酸化の進行の違い、魚体の違いによる進行の違いが認められるようになる。このことは、元来、TBA値自身が、S.D.が大きくなりやすい傾向をもつ分析法であるといっても、生の購入直後の場合に比べ、著しいことが分る。このように、マアジの冷蔵・冷凍中にTBA値が増加し、バラツキが増大することは、このような魚を家庭で長期間、冷蔵・冷凍保存することは、問題であることを示唆しているものといえよう。

次に生のアジの場合に、白身肉、血合肉のTBA値を比べると、血合肉の方が、標準偏差が大きいことが分る。これは、前述の如く、血合肉の鉄含量が高いことに由来するのではないかと考えられる。

あじの調理・加工・貯蔵中における過酸化脂質の動向

干物の場合、1週間程度冷蔵すると、TBA値が著しく増大する。また、市販品によりバラツキが大きいことが認められた。このことは、従来から知られているように、魚の塩干物では、魚の脂肪のPOVが、やや高いという事実を反映していると思われる。今回、冷蔵した干物、または、種々の商店から購入した干物のPOVは測定しなかったが、今後POVとTBA値の関連についても検討したい。

以上の結果より、マアジを貯蔵、加工、調理することにより、TBA値、即ち脂質の過酸化反応が進行することが認められた。また、これらのもの、例えば、調理したマアジを冷蔵することによっても過酸化反応は進行していくと考えられる結果が得られた。従って、過酸化脂質の摂取を少なくするためには、出来るだけ早く、調理したものを摂取した方がよいし、鮮度の点から従来いわれている新鮮な魚、新鮮な加工品を食べた方がよいということが、TBA値の測定からも得られている。なお、過酸化脂質摂取時の栄養的ストレスを柔げるためには、どうすればよいかについて現在我々は研究中であるが、生体抗酸化剤であるビタミンE、特に α -トコフェロールの摂取によってこのようなストレスを低下させるようなデータ²⁾を得ていることを付記したい。

文 献

- 1) 藤巻正生・吉松藤子：農化，34，518 (1960)
- 2) 五十嵐脩・庄司典子・稲垣長典：第167回脂溶性ビタミン総合研究委員会報告(ビタミン，51，383 1977)，(1977)
- 3) L. K. Lahle, E. G. Hill, R. T. Holman : Arch. Biochem. Biophys., 98, 253 (1962)
- 4) W. A. Pryor, J. P. Stanley : Abst. of papers, American Chemical Society Meeting, Chicago, Ill., Aug. 25—29, 1975, paper ORGN-50.
- 5) W. A. Pryor, J. P. Stanley : J. Org. Chem., 40, 3615 (1975)
- 6) W. A. Pryor, J. P. Stanley, E. Blair : Lipids, 11, 370 (1976)
- 7) D. H. Nugtern, H. Vonkeman, D. A. van Dorp : Recueil, 86, 1237 (1967)
- 8) 五十嵐 脩：調理科学，10，85 (1977)
- 9) N. Takeuchi, F. Tanaka, Y. Katayama, K. Matsumiya, Y. Yamamura : Exp. Geront. 11, 179 (1976)

(昭和52年11月28日受理)

領収証の発行について

現在、郵便振替にてご送金いただいた場合は、事務能率化のため領収証はご送付致しておりません。郵便局にて送金手続の際、受けとられた控が領収証の代わりとなりますので、保管下さい。

なお、本会の領収証が必要の方は、その旨お申し出下さい。