

イワシの加熱調理時におけるヘム色素の分解 とその脂質酸化への影響

Destruction of Heme Pigment in Sardine by the Roasting and its Effect on the Lipid Oxidation

山本由喜子*, 八木佳津子*, 宮本悌次郎*
(Yukiko Yamamoto) (Kazuko Yagi) (Teijiro Miyamoto)

The accelerated oxidation mechanism of lipids in cooked sardine was studied. Lipids in dark meat of roasted sardine stored at 5°C showed significantly higher TBA values than those in ordinary meat. The dark meat also had greater amounts of total lipids and total iron than the other portions of sardine, and the heme iron in the dark meat liberated the non-heme iron by the roasting. The lipid oxidation in sardine was significantly reduced by the addition of nitrite before, or EDTA after the roasting. From these results it was concluded that the increased rate of lipid oxidation in dark meat of cooked sardine must be due mainly to the non-heme iron released by the roasting.

イワシは一般的に日本人の食生活において重要な位置を占めるばかりでなく、高度不飽和脂肪酸含量が高く栄養学的、生理学的な面から世界的にも重要視されている。しかし一方、このように高度不飽和脂肪酸含量の高い脂質は酸化されやすく、特に加熱等をとまなう加工調理時及び保蔵時における酸化は品質を劣化し、生体に有害な酸化物を生成する点で問題である。さらにイワシはヘム色素を多く含む血合肉含量が高いが、ヘム色素についてはその酸化促進的効果が知られている¹⁻⁵⁾。

本研究ではイワシの加熱調理時あるいはその後の保蔵時における脂質の酸化の程度と、加熱にとまなうヘム色素の分解の脂質酸化への影響について調べた。

実験方法

1. 試料調製方法

平均の体長 21.0cm, 重量 71.1g の新鮮なマイワシを 5, 6 月にかけて大阪市内の小売店より使用当日に購入した。頭、内蔵、尾、中骨を除去したものを可食部としホモゲナイザーで磨砕して均一にした後、約 25g を直径 9.5cm のガラスシャーレに均一に広げてガスレンジ（大阪ガス、21-302 型ガス高速レンジ）で加熱した。加熱前、加熱後及びそれらを冷蔵庫（5°C）にて10日間保存

した際の TBA 値を測定した。さらにイワシ可食部を普通肉、血合肉、皮に分けて同様に加熱し、各部位の加熱前、加熱後及びそれらの冷蔵時における TBA 値の変化を測定した。なお皮下脂肪は大部分皮に、一部は血合肉に分類した。

2. TBA 値測定方法

イワシのサンプルを乳鉢で磨砕して均一にしたものから一定量を採取し、Sinnhuber らの方法⁶⁾に従い TBA 値を測定した。なお加熱反応時には 0.02% の BHT を添加し、また標準物質としてテトラエトキシプロパンを用い、TBA（チオバルビツール酸）との反応生成物の量をマロンジアルデヒド（MA）の生成量として表わした。

3. 総脂質含量の測定

Folch らの方法⁷⁾に従いクロロホルム：メタノール（2：1）混液で脂質を抽質し重量法にて総脂質含量を測定した。

4. 総鉄、非ヘム鉄含量の測定

サンプルを濃硝酸と濃硫酸で湿性灰化後バソフエナントロリンを用いる比色法で総鉄を定量した。非ヘム鉄は Schricker らの方法⁸⁾で定量した。なお塩化第二鉄を用いて本法で非ヘム鉄の回収率を測定した結果は 101～110%であった。

* 大阪市立大学生生活科学部

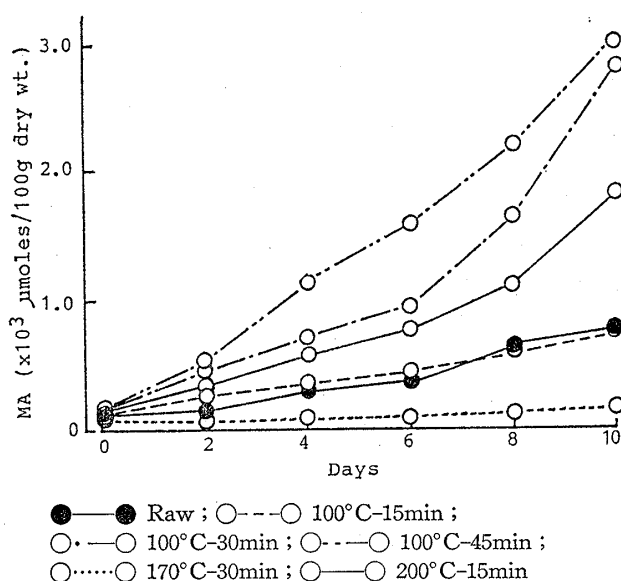


Fig. 1. Changes of TBA value in sardine during storage at 5°C after roasting under several conditions

実験結果及び考察

イワシを異なる条件で加熱した後冷蔵保蔵した場合のTBA値の変化はFig. 1に示す通りである。いずれの条件で加熱しても加熱調理直後よりも加熱後保蔵時の脂質の酸化が顕著であった。また冷蔵時の酸化の程度は加熱条件により異なり、100°Cで45分間加熱後が最も著しくそれに次いで100°Cで30分間加熱後に酸化が進んだ。一方、170°Cで30分間の加熱後にはほとんどTBA値の変化が見られなかった。メラノイジンのような褐変物質が抗酸化力を持つことは知られているが⁹⁻¹¹⁾、170°Cで30分間の加熱ではかなり褐変が進んだため生成した褐変物質が酸化の抑制にかかわったのか、あるいはTBAに

反応する酸化生成物が加熱によりさらに分解した為にTBA値の上昇が見られなかったのか明らかではないがこの点は今後更に検討したいと考える。

イワシ可食部を普通肉、血合肉、皮に分けてそれぞれの部分について生で冷蔵時、および100°Cで30分間加熱後冷蔵時における脂質の酸化の程度を比較した(Fig. 2)。その結果生で冷蔵時に比べて加熱後冷蔵時に特に血合肉における酸化が顕著に進み、これが可食部全体の酸化に大きく影響していることが明らかになった。一方、皮においては生で保存時よりも加熱後保存時に酸化がやや抑制される傾向が見られた。

このような加熱後保蔵時における血合肉の酸化が著しい原因を明らかにする為に、イワシの各部分の重量、脂質含量および水分含量を比較した(Table 1)。その結果重量では可食部中普通肉、血合肉、皮はそれぞれ54.2%、26.2%、19.0%を占めていた。また脂質含量は可食部全体では19.4%であったが、普通肉、血合肉、皮にはそれぞれ5.6%、36.3%、37.3%含まれていた。従って全可食部中、重量では26%しか存在しない血合肉中に約50%の脂質が含まれていた。なお皮の脂質含量が高いのは大部分の皮下脂肪がこの部分に含まれている為である。

血合肉はヘム色素含量の多い部分であることが知られているが、従来このヘムタンパク質が脂質酸化を促進すると考えられてきた¹⁻⁵⁾。しかし近年、むしろ非ヘム鉄が主要なプロオキシダントでありヘム色素そのものは酸化を促進しないことが主に肉類について報告されている¹²⁻¹⁵⁾。そこでイワシの脂質酸化に及ぼす非ヘム鉄の影響を明らかにするために、イワシの各部位中の非ヘム鉄含量及び加熱調理による非ヘム鉄含量の変化を調べた(Table 2)。その結果生のイワシの可食部中には総鉄の

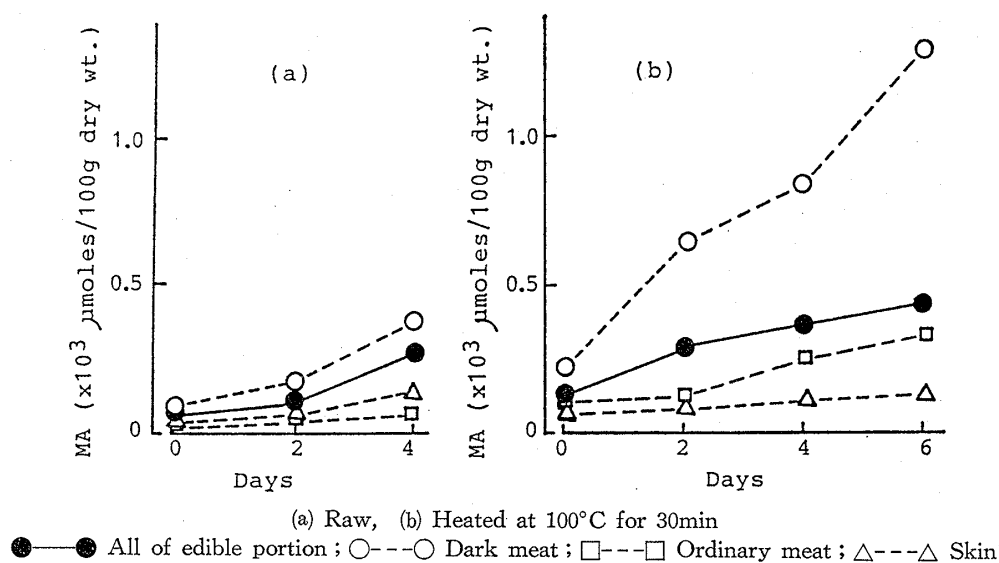


Fig. 2. Changes of TBA value in different portions of sardine

イワシの加熱調理時におけるヘム色素の分解とその脂質酸化への影響

Table 1. Weight, lipid content, and moisture content in different portions of fresh sardine

Portion	Weight (g/sardine)	Lipid		Moisture (%)
		(g/100g wt.)	(g/100g of edible portion)	
Sardine	71.1±3.2	—	—	—
Edible portion	44.8±5.9 (100.0)	19.4±3.0	19.4±3.0	68.3±1.8
Ordinary meat	24.2±0.2 (54.2±0.7)	5.6±0.2	3.03±0.18	73.6±1.5
Dark meat	11.6±1.4 (26.2±1.9)	36.3±3.1	9.51±0.79	60.1±0.8
Skin	8.6±0.2 (19.0±0.3)	37.3±4.3	7.09±0.82	42.6±2.1

All data are the mean±SEM of five analyses.

Figures in the parentheses represent percentages on an assumption that the value of edible portion is 100.

Table 2. Effect of heat treatment on the total iron and non-heme iron content in different portions of sardine

Portions	Treatment	Total iron	Non-heme iron	Percent- age*
		(mg/100g dry wt.)	(mg/100g dry wt.)	(%)
All of edible portion	Raw	4.39	1.37	31.2
	100°C-15min	—	2.11	48.1
	100°C-30min	—	2.33	53.1
	100°C-45min	—	2.44	55.6
	170°C-30min	—	3.00	68.3
Ordinary meat	200°C-15min	—	2.14	48.7
	Raw	1.97	0.55	27.8
	100°C-30min	—	1.14	58.0
	170°C-30min	—	1.57	79.4
	200°C-15min	—	1.47	74.4
Dark meat	Raw	9.52	5.34	56.1
	100°C-30min	—	9.72	102.1
	170°C-30min	—	9.86	103.7
	200°C-15min	—	9.63	101.1
Skin	Raw	1.69	0.84	49.5
	100°C-30min	—	0.99	58.5
	170°C-30min	—	1.42	84.3
	200°C-15min	—	1.09	64.7

* (Non-heme iron/Total iron)×100

All data are the mean of triplicate analyses.

約30%の非ヘム鉄が含まれていたが、加熱することにより非ヘム鉄含量は増加し、100°Cでは15分、30分、45分と加熱時間が長びくに従い非ヘム鉄含量が増加した。また200°C-15分よりも170°C-30分間加熱時の方が非ヘム鉄含量が増し170°C-30分間の加熱後では総鉄の約68%に達したが、それは170°C-30分間の加熱の方が激しい加熱条件である為と推察される。血合肉中には総鉄含量が著しく多くまた総鉄に占める非ヘム鉄の割合も56.1%と他の部位に比べて高い割合で含まれていた。また加

熱後にはいずれの部位でもヘム鉄から非ヘム鉄の遊離が進んだが、特に血合肉においてはどの加熱条件でもほぼ100%非ヘム鉄に分解されていた。Igene らは牛肉の非ヘム鉄含量が70°Cの加熱により総鉄の8.7%から27.0%に増加したことを報告している¹¹⁾。また Schricker らは牛肉の非ヘム鉄含量が100°Cの加熱により9.9から20.9μg/gに増加するが豚肉の非ヘム鉄は同様の加熱によっても増加しないことを認めた¹²⁾。魚肉中の非ヘム鉄含量に関してはこれまであまり報告を見ないが我々の本研究結果より、マイワシ中には非ヘム鉄は総鉄の約30%と牛肉等に比べて多く含まれているが加熱によりさらにその割合は増加すること、さらに血合肉中にはヘム鉄が特に多く含まれておりこのヘム鉄は加熱によりいっそう分解されやすいことが明らかになった。

次に非ヘム鉄の脂質酸化への影響を見る為に加熱したイワシに2%又は4%のEDTAを添加して冷蔵した場合のTBA値の変化を見た(Table 3)。その結果、生ではEDTAの添加により4日目までTBA値の上昇を抑制し、また加熱したイワシの酸化に対しても2日目まで抑制する効果を示し、加熱により増加する非ヘム鉄のprooxidantとしての性質がEDTAのようなキレート剤によりおさえられることが示された。また亜硝酸塩はヘモグロビンを安定化させる効果をもつことが知られているがイワシの加熱時に亜硝酸塩を添加して脂質酸化への影響を調べた。その結果、亜硝酸塩はイワシのヘム色素の加熱による分解を強く抑える効果を示し312ppmの添加時には非ヘム鉄の割合は生と同程度であった。一方このような亜硝酸塩によるヘム鉄の分解の抑制により加熱後のTBA値の上昇も強く抑制され、このような結果から、加熱による非ヘム鉄含量の増加がイワシの脂質酸化の主要な要因となっていることが示された。

Table 3. Effect of the addition of EDTA or Nitrate on the TBA value in sardine

Treatment	Non-heme iron(%)	MA($\times 10^3$ μ moles/100g dry wt.)		
		0 day	2 day*	4 day*
Raw	46.2	0.153	0.493	0.730
Heated (100°C-30min)	87.2	0.325	1.174	1.493
Added 2 % EDTA to raw	—	—	0.341	0.452
Added 4 % EDTA to raw	—	—	0.259	0.320
Added 2 % EDTA after heating	—	—	0.488	1.502
Added 4 % EDTA after heating	—	—	0.419	1.416
Added nitrite (156ppm) and then heated	65.8	0.069	0.456	0.919
Added nitrite (312ppm) and then heated	48.0	0.050	0.183	0.618

All data are the mean of triplicate analyses.

* in refrigerator

要 約

イワシの加熱調理時あるいは加熱後保蔵時における脂質の酸化の程度と、加熱にともなうヘム色素の分解の脂質酸化への影響について調べた。

その結果、イワシの脂質は加熱後保蔵時に著しく酸化されるがそれは主として血合肉の酸化によることが認められた。この血合肉の酸化の機構を追求した結果、イワシの血合肉中には総脂質、ヘム鉄が他の部分に比べて顕著に多くまた血合肉中のヘム鉄は加熱により分解されやすいため加熱にともない非ヘム鉄含量が増加し、このようにして生成した非ヘム鉄が脂質酸化を著しく促進させることが明らかになった。

文 献

- 1) C. Eriksson : J. Agric. Food Chem., **23**, 126 (1975)
- 2) R. M. Kaschnitz and Y. Hatefi : Arch. Biochem. Biophys., **171**, 292 (1975)
- 3) D. A. Silberstein and D. A. Lillard : J. Food Sci., **43**, 764 (1978)
- 4) B. E. Greene and L. G. Price : J. Agric. Food Chem., **23**, 164 (1975)
- 5) K. M. Schaich : CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr., **13**, 198 (1980)
- 6) R. O. Sinnhuber and T. C. Yu : Yukagaku, **26**, 259 (1977)
- 7) J. Folch, M. Lees and G. M. S. Stanley : J. Biol. Chem., **226**, 497 (1957)
- 8) B. R. Schricker, D. D. Miller and J. R. Stouffer : J. Food Sci., **47**, 740 (1982)
- 9) H. Lingnert : J. Food Proc. Preserv., **4**, 219 (1980)
- 10) H. Lingnert and B. Lundgren : J. Food Proc. Preserv., **4**, 235 (1980)
- 11) H. Lingnert and C. E. Eriksson : Prog. Food Nutr. Sci., **5**, 453 (1981)
- 12) K. Sato and G. R. Hegarty : J. Food Sci., **36**, 1098 (1971)
- 13) J. D. Love and A. M. Pearson : J. Agric. Food Chem., **22**, 1032 (1974)
- 14) J. O. Igene, J. A. King, A. M. Pearson and J. I. Gray : J. Agric. Food Chem., **27**, 838 (1979)
- 15) B. R. Schricker, D. D. Miller and J. R. Stouffer : J. Food Sci., **47**, 740 (1982)

(昭和62年11月20日受理)