肉製品中に存在する長鎖状の 2,3-dialkyl acrolein について

中西 武雄, 須山 享三
(東北大学農学部畜産利用学研究室)

昭和 49 年 6 月 10 日 受理

Presence of Long Chain 2,3-Dialkyl Acroleins in Pork Meat Products

By Takeo NAKANISHI and Kyoza SUYAMA
*Laboratory of Animal Products Technology, Faculty of Agriculture,
Tohoku University, Sendai, Japan*

The long chain ($C_{24}\sim C_{38}$) 2,3-dialkyl (alkenyl group in some cases) acroleins which were produced by aldol condensation and dehydration reaction of fatty aldehyde *via* hydrolysis of plasmalogen contained in pork meat have been isolated from the pork loin roll ham, boiled boneless ham and bacon, and characterized.

It has been found that these compounds were formed during storage of meat and meat products, and production process of meat products.

It was suggested that the aldol condensation reactions occurred during production process or storage of meat products led to the formation of flavor compounds and polymeric pigments.
(Received June 10, 1974)

食品の処理加工あるいは貯蔵中に、脂質の酸化やストレッカー分解等によって生成する脂肪族カルボニル化合物が、アルドール縮合型の反応をおこす可能性とともに、これらの反応の風味の消長や褐変に関与する可能性が示唆されている。著者らは、既報⁽¹⁾で加熱した肉中に、炭素数 24~36 の 2,3-dialkyl acrolein (以下、DAA と略す) が存在することを報告した。これらの化合物は、肉に含まれるプラズマローゲンの加水分解によって生成したアルデヒドが、上述のアルドール縮合、脱水反応をおこして生成したと考えられた。加熱処理工程をうけて製造される肉製品中においても、同様の反応がおこり、DAA が存在する可能性がある。

本報では、豚肉製品中に DAA が存在することを明らかにした。また、DAA の前駆物質であるプラズマローゲンのアルデヒドの性状を調べるとともに、ロースハムを製造し、各製造工程ごとに DAA の生成量をしらべ、その結果から食肉の処理工程あるいは貯蔵中にアルドール縮合反応がおこる可能性について検討した。

実験方法

1. 試薬類 抽出試薬は、すべて市販の 1 級品を用

いた。2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (以下、DNPH と略す) は、市販の特級品 (和光純薬工業製) を用いた。薄層クロマトグラフィー (以下、TLC と略す) は、シリカゲル H (E. Merck) を 20×20 cm のガラス板上に厚さ 300 μ に塗布し、乾燥後 110°C で 2 時間加熱活性化して作製した。カラムクロマトグラフィーには、100 メッシュのクロマトグラフィー用ケイ酸 (Mallinckrodt) を水洗、乾燥後、110°C で 5 時間加熱活性化したものを用いた。

2. DAA の抽出および DAA-DNPH の分離

DAA は、肉製品からクロロホルム-メタノール (2:1 v/v) の抽出溶媒で、ブレンダー (日本精機, HG 型) を用いて、定量的に抽出を行なった。DAA-DNPH の生成に関して、著者らは加熱肉中の DAA を定量的に TLC 上で DNPH 誘導体とし、それを分離する方法を確立した⁽²⁾が、肉製品中には DAA が少量であるため、DNPH 誘導体を試験管中で定量的に生成させ、これを TLC で分離する手段を用いた。すなわち、2% の割合で、DNPH を 3% HCl-メタノールに溶かした試薬 (以下、DNPH 試薬と略称する) の大過剰を試料に添加して、DNPH 誘導体を得た。同誘導体は *n*-ヘキサンで抽出後、同溶媒

Fig. 1. Extraction Process of DAA and Separation Process of DAA-DNPH.

* By dissolving HCl gas, an approximately 3% HCl solution in methanol was prepared in which commercial pure DNPH was dissolved to concentration of 2%.

で正確に10 ml にメスアップした後、これを容量補正したシリンジで2 ml を取り、TLC 上にスポットしてから、*n*-ヘキサン-エチルエーテル (80:20 v/v) で展開し、混在する他成分と分離した。これらの詳細は、Fig. 1 に示したとおりである。

3. DAA の定性ならびに定量 加熱肉中の DAA の定性に関しては、既報⁽¹⁾で述べたとおりであり、肉製品中の DAA も同様であるので、本報では DAA-DNPH の可視部吸収スペクトル、および標準物質との TLC 上の *R_f* 値の比較から確認するととどめた。定量も、前

報⁽²⁾で述べたとおりに行なった。すなわち、DAA の量は TLC で分離した DAA-DNPH のクロロホルム溶液の 382 mμ における吸光度を測定し、その分子吸光係数 29,500 から算出した。

4. 豚肉のプラズマローゲンの定量 既報⁽³⁾のとおりに行なった。

5. 豚肉のプラズマローゲンの構成アルデヒド組成 DAA の前駆物質である、豚の筋肉のプラズマローゲンの構成アルデヒドの組成は調べられた例を見ないので、これをガスクロマトグラフィー (以下、GLC と略す) で調べた。すなわち、Gray ら⁽⁴⁾の方法に準じて、まず豚背最長筋から常法によって得たリン脂質に、約 50 倍量の無水 2% HCl-メタノールを添加し、これを封管中で 90°C、5 時間加熱して、構成アルデヒドのジメチルアセタール誘導体を得た。ついで、同時に副成する脂肪酸のメチルエステルは、5% KOH-メタノールを加え、2 時間還流加熱して、ケン化して除去した⁽⁵⁾。アルカリに安定なジメチルアセタール誘導体を *n*-ヘキサンで抽出し、これを GLC によって分析した。GLC の運転条件は、以下のとおりである。

装置; 日立-パーキンエルマー F6-D 型、液相; DEGS, 担体; ダイヤソリッド L, カラム; 2 m×3 mm

ステンレスカラム, 検出器; FID, 試料室温度; 250°C, カラム温度; 180°C, キャリヤーガス; N₂, キャリヤーガス流速; 20 ml/min.

6. ロースハムの製造 ロースハムは、と殺後 2 日間冷蔵した豚ロース部より製造した。製造条件は、以下のとおりである。

塩漬け; 食塩 20%, KNO₃ 1%, NaNO₂ 0.05%, 砂糖 5% の水溶液 (ピクル) を調製し、これをロース部肉重量の約 5% とり注射器で注入後、同ピクル中で、2~3°C、5 日間塩漬けを行なった。

水浸;塩漬けの終了した肉片を,流水中で 30 分間の水浸けを行なった.

ケーシング;ファイブラスケーシングを用いて行なった.

くん煙;40~45°C で 15 時間行なった.

クッキング;80°C±2°C の湯の中に入れ,中心温度が 65°C に上昇後,30 分間の加熱を行なった.クッキングに要した時間は,3 時間 10 分であった.

実験結果および考察

1. 肉製品中の DAA-DNPH の分離と定性

Fig. 2 は,代表例としてロースハムから得た DAA-DNPH の TLC による他成分との分離の状態を示したもので, DAA-DNPH は, R_f 値 0.9~0.95 付近に帯状に他成分と分離されている.同様に,ボンレスハムおよびベーコンからも同成分が分離されたので,これらを分取し,これを標準物質である 2-decyl-3-undecyl acrolein, 2-dodecyl-3-tridecyl acrolein, 2-tetradecyl-3-pentadecyl acrolein および 2-hexadecyl-3-heptadecyl acrolein のそれぞれの DNPH 誘導体とともに, TLC 上にスポットして, n -ヘキサン-エチルエーテル (80:20 v/v) の展開溶媒で展開した.同時に,前駆物質である hexadecanal および, octadecanal の DNPH も展開した.その結果を Fig. 3 に示した.同図から明らかであるが,肉製品から分離した DAA-DNPH の R_f 値 (0.77~0.80) は,前駆物質のアルデヒドとは異なり,標準物質の R_f 値 (0.76~0.81) の範囲内にある.すなわち,これらの DAA は, C_{14} ~ C_{18} のアルデヒドのアルドール縮合,脱水反応によって生成した C_{28} ~ C_{36} の 2,3-

dialkyl acrolein であると考えられる.一方,ロースハムより得た DAA-DNPH の吸収スペクトルを Fig. 4 に示した.クロロホルム溶液で $\lambda_{\max}$ が 382 nm に,また 0.5% KOH-エタノール溶液で $\lambda_{\max}$ が 458 nm に存在した.これらの吸収は,標準物質である 2-tetradecyl-3-pentadecyl acrolein-DNPH のそれと完全に一致した.

2. 豚肉プラズマローゲンのアルデヒド組成

豚肉製品中の DAA の前駆物質は,豚肉中のプラズマ

Fig. 2. Thin-layer Chromatogram Showing Separation of DAA-DNPH.

Solvent system: n -hexane-ethyl ether (80:20 v/v).

Fig. 3. Thin-layer Chromatogram of DAA-DNPH of Pork Meat Products.

Solvent system: n -hexane-ethyl ether (80:20 v/v).

1; hexadecanal-DNPH, 2; octadecanal-DNPH, 3; 2-decyl-3-undecyl acrolein-DNPH, 4; 2-dodecyl-3-tridecyl acrolein-DNPH, 5; 2-tetradecyl-3-pentadecyl acrolein-DNPH, 6; 2-hexadecyl-3-heptadecyl acrolein-DNPH, 7; DAA-DNPH of loin roll ham, 8; DAA-DNPH of boiled boneless ham, 9; DAA-DNPH of bacon.

Fig. 4. Absorption Spectra of DNPH of DAA Isolated from Loin Roll Ham.

— chloroform solution, ---- 0.5% KOH-ethanol solution.

Fig. 5. Gas Chromatogram of Dimethyl Acetal Derivatives of Fatty Aldehydes of Plasmalogen Isolated from Pork Loin.

Column of diethylene glycol succinate polyester on Diasolid L was used at 180°C.

Aldehyde	C ₁₄	C _{14:1}	C ₁₆	C ₁₇	C ₁₈	C _{18:1}
%	8.1	7.0	50.6	4.3	13.5	13.1

ローゲンの構成アルデヒドであると考えられる。Fig. 5に、豚ロース部より得た筋肉プラズマローゲンの構成アルデヒドのジメチルアセタール誘導体の GLC とともに、ピーク面積比から算出した割合を表示した。同図より、微量の *n*-dodecanal の存在が認められ、これが炭素数の最少のアルデヒドであった。また、最も多く含まれるアルデヒドは *n*-hexadecanal で、約 50% をしめている。ついで *n*-octadecanal が多く、これとほとんど同量の octadecenal が存在しており、これらの C₁₈ のアルデヒドが炭素数の最大のものであった。不飽和のアルデヒドは、前述の octadecenal が主要なもので、その他に若干量の tetradecenal と微量の hexadecenal が存在していた。

これらの事実から、DAA の炭素数は 28~36 であり、その中で炭素数 32 のものが最も多く、また若干量の不飽和アルデヒドの縮合物も存在すると考えられる。一方、DAA が生成するためには、プラズマローゲンから遊離したアルデヒドが存在しなければならないが、これらのアルデヒド類においをもつことから、これらの肉製品の風味に及ぼす影響も無視できないと考えられる。

3. 肉製品中に存在する DAA の定量成績

ロースハム、ボンレスハムおよびベーコンに含まれる

Table I. 2,3-Dialkyl Acroleins (DAA) Analysis in Pork Meat Products

Pork meat products Sample No.	Loin roll ham (mole/kg × 10 ⁶)	Boiled boneless ham (mole/kg × 10 ⁶)	Bacon (mole/kg × 10 ⁶)
1	3.8	13.4	6.8
2	4.6	13.6	7.8
3	5.5	15.1	12.2
Mean	4.6	14.0	8.9

DAA の定量成績を Table I に示した。豚肉のプラズマローゲンの定量を行なったが、ロース部および大腿部の肉に、それぞれ 3.4×10^{-3} mole/kg 肉および 3.6×10^{-3} mole/kg 肉含まれていた。したがって、ロースハムおよびボンレスハムの場合、それぞれおよそ 0.3% および 0.8% のプラズマローゲン態アルデヒドが DAA に変化したとみなされる。一方、いわゆる“クッキング”工程がなく、したがって加熱処理をうけずに製造されるベーコン中にも DAA が存在するが、これは低温下での生肉の貯蔵期間中、くん煙中あるいは製品の貯蔵期間中にアルドール縮合反応が起こることを示唆しており、注目される。すなわち、低温貯蔵期間中においても、肉の脂質区分の酸化あるいはプラズマローゲンの加水分解等によって生成した各種のカルボニル化合物が、アルドール縮合型反応をおこし、風味の消長や褐変に関与することを示唆している。ロースハムに比較してボンレスハムに DAA が多い理由は、塩漬け、くん煙および乾燥工程が長いことも一因であると考えられる。

4. ロースハム製造工程ごとに生成する DAA の定量成績

Table II に、ロースハムを製造したときの、各工程ごとに生成した DAA の定量成績を示した。塩漬け工程あるいは、くん煙工程中においても DAA が生成しており、これまで述べた一連の反応が、これらの比較的低温処理工程中においてもおきていることが明らかである。一方、くん煙中には、非常に多くの種類のカルボニル化

Table II. DAA Analysis in Pork Loin after Various Periods of Roll Ham Processing

	DAA contents (mole/kg × 10 ⁶)
Control	0 (3.4×10^{-3} mole/kg*)
After curing process	1.7
" smoking "	2.0
" boiling "	3.9

* Plasmalogen contents in pork loin.

化合物の存在することが明らかにされている^(6,7)。これらのカルボニル化合物も、肉中でアルドール縮合反応をおこして、肉製品の風味成分の生成に関与するとともに、肉中のアミノ基含有成分と反応して、褐変をおこす可能性がある。

要 約

ロースハム、ボンレスハムおよびベーコン等の豚肉製品中に、プラズマローゼンの加水分解によって生成した遊離のアルデヒドの、アルドール縮合および脱水反応生成物である長鎖状の 2,3-dialkyl acrolein の存在することが明らかとなった。これらの化合物の炭素数は 24~36 であり、若干の不飽和結合をもったアルデヒドの縮合物も存在すると推定された。また肉や肉製品の貯蔵、

塩漬けおよびくん煙中にも同反応のおきていることが明らかとなり、肉製品の風味の生成や、褐変に關与するものと考えられる。

- (1) 中西武雄, 須山享三: 日畜会報, **41**, 138 (1970).
- (2) T. Nakanishi and K. Suyama: *Agr. Biol. Chem.*, **37**, 1341 (1973).
- (3) T. Nakanishi and K. Suyama: *Jap. J. Zootech. Sci.*, **40**, 101 (1969).
- (4) G. M. Gray: *J. Chromatog.*, **4**, 52 (1960).
- (5) J. S. O'Brien, D. L. Fillerup and J. F. Meed: *J. Lipid Res.*, **5**, 329 (1964).
- (6) M. Fujimaki, K. Kim and T. Kurata: *Agr. Biol. Chem.*, **38**, 45 (1974).
- (7) K. Kim, T. Kurata and M. Fujimaki: *ibid.*, **38**, 53 (1974).