高温加熱処理に伴う豚肉および牛肉の脂質成分の変化

江 琦*・大島敏明**・和田 俊**・小泉千秋**

Changes in the Lipids of Pork and Beef during Heat Treatment at High Temperature

Qi JIANG*, Toshiaki OHSHIMA**, Shun WADA**, and Chiaki KOIZUMI**

* Beijing Food Industry Research Institute, 54 Yongdingmenwai Anlelinlu Beijing, China

** Department of Food Science and Technology, Tokyo University of Fisheries,
4-5-7 Konan, Minato-ku, Tokyo 108

Changes in the lipids of pork and beef, sliced and ground, were studied during heat treatment at higher temperature. Fat portions of the samples were trimmed, then they were sliced about 8 mm in thickness, vacuum-packed in flexible retort pouches (13×17 cm), and cooked to a core temperature of 124°C at the F values ranging from 4.6 to 32. Finely ground pork and beef were also cooked in the same manner. TBA value of pork increased during the heat treatment and was higher in the ground meat than in the sliced one. However, there was no relationship between the degree of increase in TBA value and the increase of F value. Contrary, TBA value of beef decreased during the heat treatment. The contents of total lipids (TL) in pork and beef were 3~4% and 8~10%, respectively, and almost unchanged during the heat treatment, while those of polar lipid (PL) slightly increased. In the PL of pork and beef lysophosphatidylcholine (LPC) and lysophosphatidylethanolamine (LPE) were formed during the heat treatment and increased with the increasing of F value. LPC and LPE were found at higher levels in beef than pork. Free fatty acid (FFA) both in pork and beef decreased during the heat treatment, though some of PC and PE were hydrolysed to LPC and LPE, respectively. No outstanding change was found on triglyceride (TG) composition on the basis of total carbon number of acyl chain during the heat treatment at the F values of less than 8.6 for pork and 12 for beef. However, when the samples were cooked at the F values of 21 or higher, TG of C-52 and C-54 decreased, while those of C-48 and C-50 increased. This observation suggests that intra-and/or inter-molecular rearrangement of TG occurs during the heat treatment. Little change was observed in the fatty acid compositions of TL, PL, and non-polar lipid (NL) in pork and beef during the heat treatment, with the exception of C_{20:4} in PE which decreased.

(Received Sep. 29, 1984)

豚肉、牛肉、鶏肉などの食肉は、加熱処理してから冷蔵すると、これらの生鮮肉を冷蔵したときとは異なった酸敗臭を発生することはよく知られている。この酸化臭は、“warmed-over flavor”と呼ばれ、その原因に脂質の酸化が関与しているものと考えられ、加熱食肉の脂質酸化については多くの研究が行われてきた¹⁾²⁾。

しかしながら、レトルトパウチ食品のように真空包装して高温加熱処理をした食品中で起こる脂質成分の変化

についてはほとんど知られていない。レトルトパウチ食品は、優れた包装材料の開発と高温加熱処理技術の発展により、すでに多くの食品について商業的規模で生産され、今後さらに食品の種類、生産量共に増加するものと思われる。

本研究では、豚肉、牛肉などを素材とした優れたレトルトパウチ食品を開発するための基礎資料を得る目的で、これらの食肉を高温加熱処理したときの脂質成分の変化

* 北京市食品工業研究所 (中国北京市永定門外安楽林路 54 号)

** 東京水産大学食品生産化学科 (〒108 東京都港区港南 4-5-7)

について検討した。

実験方法

1. 試料の調製

食肉小売店から豚の肩肉および牛の腿肉を購入し供試した。脂肪部を除去した肉塊を二等分に切断し、一方は切身肉用、残りは挽き肉用とした。切身肉は厚さ約8 mm、重量80~100 g になるように切り、一方挽き肉は0.45 cm 目のプレートの肉挽き器に2回通して調製した。いずれも、13×17 cm のレトルトパウチ（東洋製缶製 hiRP-F）に詰め、真空度 500 mmHg で真空包装した。なお、挽き肉の場合には肉の厚さが8~10 mm になるように圧してできるだけ均一になるようにした。

高温加熱処理には、加熱殺菌冷却装置（東洋製缶製 H60-C50-120/150-SWR-SA）を用い、試料の中心温度を124°C に設定して F 値 4.6~32 の範囲で加熱殺菌した。本研究の目的は、高温加熱処理に伴う脂質の変化を調べることにあるので、極端に高い F 値も試験すると共に、加熱処理後は直ちに冷却して、分析に供するまで -20°C に凍結貯蔵した。

2. 脂質の抽出と分画

レトルトパウチを開封後、切身肉は肉挽き器で挽き肉とし、これに加熱時に分離した液汁を加えて、BLIGH & DYER 法³⁾により全脂質 (TL) を抽出した。挽き肉を加熱した試料は、乳鉢中で液汁と混合し、同様にして TL を抽出した。

TL は、以下の条件⁴⁾で極性脂質区 (PL) と非極性脂質区 (NL) とに分画した。カラム, Bio-beads S-X2, 2.6×70 cm; 溶離液, ペンゼン; 流速, 70 ml/h。

3. 脂質組成の分析

PL および NL は、ケイ酸薄層クロマトグラフィー (TLC, Merck 社製, シリカゲル 0.25 mm; 活性化, 110°C, 1 h) で脂質組成を分析した。展開剤は, PL には $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}/\text{AcOH}/\text{H}_2\text{O}$ (25:15:4:1, v/v) を、また NL には石油エーテル/エーテル/AcOH (82:18:1, v/v) を用いた。展開後, 50% 硫酸を噴霧して130°C, 20 min 間加熱炭化後, デンシトメトリー (島津社製, クロマトスキャナー CS-920) で分析した。成分の同定は, 標準品の R_f との照合によった。なお, 各脂質クラス量は, デンシトメトリーで得られた組成比と PL および NL の含量から算出し, 肉 100 g 中の g または mg として表わした。

4. PL の高速液体クロマトグラフィー

高速液体クロマトグラフィー (HPLC, 日本分光社製,

FLC A 700) にかけて, PL を phosphatidylethanolamine (PE), lysophosphatidylethanolamine (LPE), phosphatidylcholine (PC), sphingomyelin (SPM) および lysophosphatidylcholine (LPC) に分離した。分析条件は次のようである。カラム, Partisil-10 SCX (Whatman 社製, 9.0 mm×25 cm); 溶離液, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (60:30:7 v/v), 流速, 4.8 ml/min。分取した PE および PC について脂肪酸組成を測定した。なお, PL の HPLC パターンを見る場合には, 小型カラム (4.8 mm×25 cm) を用いた。溶離液は, 同じ組成の混合溶媒で流速 1.6 ml/min で流した。

5. 脂肪酸組成の分析

TL, PL, NL, PC および PE は, それぞれ 1N KOH-EtOH でケン化し, 不ケン化物を除去したのち, 14% $\text{BF}_3\text{-MeOH}$ (Applied Science 社製) を用いて脂肪酸のメチルエステルを調製した。ただし, PE については, 妨害物質を除くためにケン化後の混合脂肪酸を NL と同一の条件下で TLC にかき, 脂肪酸部分を掻き取って抽出し, メチルエステル化した。脂肪酸の検出には 0.02 % 2,7-dichlorofluorescein の EtOH 溶液を用いた。また, NL 中に含まれる遊離脂肪酸 (FFA) も同様にして TLC 板から掻き取ってメチルエステル化した。ガスクロマトグラフィー (GLC) の条件は以下のとおりである。ガスクロマトグラフ, 島津 GC-6APF; 検出器, FID; カラム, 20% DEGS (Gas Chrom P, AW, DMCS 処理, 80~100 メッシュ), 3 mm×2 m ガラスカラム; カラム温度, 195°C; 試料気化室温度, 250°C; キャリアガス, N_2 , 20 ml/min。

6. NL の TG 組成の分析

NL の acyl chain の炭素数に基づく triglyceride (TG) 組成の分析を次の GLC 条件で行った。ガスクロマトグラフ, 島津 GC-4BM; 検出器, FID; カラム, 1 % JXR (Gas Chrom Q, 60~80 メッシュ), カラム温度, 245~340°C, 2°C/min 昇温; 試料気化室温度, 350°C; キャリアガス, N_2 , 80 ml/min。なお, GLC に先立って試料はすべて白金黒を触媒として水素添加した。また, 各 TG のピーク面積は, 標準品を用いて面積補正をした。

7. TBA 値の測定

SINNHUBER らの方法⁵⁾に従い, 結果は mg malonaldehyde/kg 肉として表わした。

結果および考察

1. 加熱に伴う水分、TBA 値および脂質含量の変化
供試豚肉および牛肉の水分は、Table 1 に示すようにそれぞれ 74~76% および 66~69% で、加熱処理してもほとんど変化しなかった。これは、試料を水蒸気非透過性のレトルトパウチに真空包装して加熱したことおよび加熱により肉から遊離した液汁を分析に際して加熱肉に加えたことによるものと思われる。

生鮮肉の TBA 値は、挽き肉、切身肉ともに牛肉より豚肉で高かった。加熱により豚肉の TBA 値はさらに上昇したが、その程度は切身肉より挽き肉で著しかった。しかし、F 値が高くなるほど TBA 値が上昇する傾向は認められなかった。真空包装とはいえ袋内または肉組織内に僅かに残存した空気により脂質が酸化したために、TBA 値が上昇したものと思われる。一方、牛肉の場合

には加熱により TBA 値は低下した。牛肉の場合にも袋内の残存空気により豚肉の場合と同様に脂質酸化が当然起こるものと予想されるが、後述するように TL の脂肪酸組成は豚肉に比べて polyene 酸の組成比が低く、そのため生成する malonaldehyde (MA) 量が少なかったことおよび一旦生成した MA の一部が熱分解あるいは肉成分と反応して減少し、その減少量が生成量を上廻ったためと推測される。

供試豚肉および牛肉の TL 含量は、それぞれ 3~5% および 8~11% で牛肉で高かった。しかし、いずれの試料も PL 含量は 0.6~0.8% で肉の種類に関係なくほぼ同様であった。したがって、牛肉で TL 含量が高いのは NL 含量が高いためである。

肉の脂質含量は、加熱しても目立った変化は示さなかったが、PL 含量にやや増加傾向が認められた。加熱処理による肉質の変化が PL の抽出性に影響を与えたため

Table 1 Changes in moisture contents, TBA values and lipid contents of pork and beef during heat treatments at various F values (124°C)

Sample	Heat treatment (F value)	Moisture (%)	TBA value* ¹	Lipid content (%)		
				TL* ²	PL* ³	NL* ⁴
Pork (Ground)	R* ⁵	75.7	1.02	3.03	0.69	2.34
	8.6	75.2	3.28	2.94	0.66	2.28
	12	75.0	3.10	3.08	0.70	2.38
	21	74.0	2.83	3.21	0.70	2.51
Pork (Slice)	R* ⁵	74.6	0.06	4.28	0.67	3.61
	4.6	75.6	1.52	2.13	0.72	1.41
	7.9	74.7	1.35	4.62	0.63	3.99
	21	74.7	—	3.06	0.67	2.39
	32	75.5	1.61	4.22	0.73	3.49
Beef (Ground)	R* ⁵	67.8	2.77	8.11	0.61	7.50
	8.6	68.2	1.75	8.55	0.72	7.82
	12	68.6	1.82	7.87	0.74	7.13
	21	67.2	1.41	8.57	0.70	7.87
Beef (Slice)	R* ⁵	66.0	1.99	9.93	0.56	9.37
	4.6	66.8	0.46	9.94	0.69	9.25
	7.9	66.7	0.85	9.63	0.74	8.89
	21	66.4	0.81	8.27	0.71	7.56
	32	67.8	0.87	11.19	0.77	10.42

*¹: mg malonaldehyde/kg sample

*²: Total lipid

*³: Polar lipid fraction

*⁴: Non-polar lipid fraction

*⁵: Prior to cooking

であろう。

2. 加熱に伴う PL の脂質クラスの変化

豚肉、牛肉の PL は、Table 2 に示すように、LPC, SPM, PC, LPE, phosphatidylserine (PS) および PE から成る。加熱により、いずれの試料でも LPC および LPE が増加し、それらの増加量は F 値が高くなるほど多かった。KELLER ら⁶⁾も無包装ではあるが、ハンバーグ用の肉を 60~70°C に加熱したとき LPC および LPE の生成と PC および PE の減少を認めている。本来 LPC や LPE は PC や PE の加水分解により生成するものであるから、LPC や LPE の増加は PC や PE の減少をもたらすのが普通である。しかし、本研究では PC および PE の減少は認められなかった。前述した加熱による PL の抽出量の増加と関係があるように思われる。

PL からリゾ型リン脂質が生成する機構は、酵素的加水分解か加熱による加水分解によるためであろう。一般に、LPC や LPE は PC および PE に phospholipase A₂ が作用して生成するものである。したがって、レトルト中での加熱に際し試料の肉温が徐々に上昇する間に phospholipase A₂ が作用したとも考えられる。し

Fig. 1 Changes in high performance liquid chromatograms of polar lipid in beef during heat treatments at various F values (124°C). F value: A, Prior to cooking; B, 4.6; C, 7.9; D, 21; E, 32. Abbreviations used in the figure are the same in foot-note of Table 2.

Table 2 Changes in lipid class contents of polar lipid fractions in pork and beef during heat treatments at various F values (124°C)

Sample	Heat treatment (F value)	Lipid class (mg/100 g)*1						
		LPC	SPM	PC	LPE	PS	PE	UK
Pork (Ground)	R*2	3.8	39.1	307.1	—	76.0	201.7	61.9
	8.6	8.3	28.2	291.0	6.1	52.7	195.9	78.0
	12	9.2	32.8	275.4	7.6	69.3	222.6	83.3
	21	14.1	32.9	317.9	14.3	60.1	198.8	62.0
Pork (Slice)	R*2	5.0	27.6	260.0	—	65.9	227.7	84.0
	4.6	9.7	29.0	303.4	8.2	59.6	220.5	89.6
	7.9	5.7	24.1	257.1	6.6	58.6	211.7	66.2
	21	12.4	29.1	288.8	12.9	62.1	199.3	65.5
Beef (Ground)	R*2	16.9	34.9	292.7	—	46.5	165.4	54.4
	8.6	30.5	38.7	333.6	9.8	66.2	175.7	65.4
	12	39.9	41.8	328.4	14.5	62.2	173.3	79.9
	21	51.3	37.6	280.1	35.3	69.5	150.4	76.1
Beef (Slice)	R*2	10.1	39.0	283.2	—	34.9	159.7	33.1
	4.6	29.7	33.3	296.0	21.0	64.2	182.5	60.0
	7.9	23.6	34.3	325.8	11.3	72.3	208.6	64.1
	21	51.3	40.3	295.8	29.0	69.2	157.8	66.9
Beef (Ground)	R*2	10.1	39.0	283.2	—	34.9	159.7	33.1
	4.6	29.7	33.3	296.0	21.0	64.2	182.5	60.0
	7.9	23.6	34.3	325.8	11.3	72.3	208.6	64.1
	21	51.3	40.3	295.8	29.0	69.2	157.8	66.9
Beef (Slice)	R*2	10.1	39.0	283.2	—	34.9	159.7	33.1
	4.6	29.7	33.3	296.0	21.0	64.2	182.5	60.0
	7.9	23.6	34.3	325.8	11.3	72.3	208.6	64.1
	21	51.3	40.3	295.8	29.0	69.2	157.8	66.9
Beef (Ground)	R*2	10.1	39.0	283.2	—	34.9	159.7	33.1
	4.6	29.7	33.3	296.0	21.0	64.2	182.5	60.0
	7.9	23.6	34.3	325.8	11.3	72.3	208.6	64.1
	21	51.3	40.3	295.8	29.0	69.2	157.8	66.9
Beef (Slice)	R*2	10.1	39.0	283.2	—	34.9	159.7	33.1
	4.6	29.7	33.3	296.0	21.0	64.2	182.5	60.0
	7.9	23.6	34.3	325.8	11.3	72.3	208.6	64.1
	21	51.3	40.3	295.8	29.0	69.2	157.8	66.9
Beef (Ground)	R*2	10.1	39.0	283.2	—	34.9	159.7	33.1
	4.6	29.7	33.3	296.0	21.0	64.2	182.5	60.0
	7.9	23.6	34.3	325.8	11.3	72.3	208.6	64.1
	21	51.3	40.3	295.8	29.0	69.2	157.8	66.9
Beef (Slice)	R*2	10.1	39.0	283.2	—	34.9	159.7	33.1
	4.6	29.7	33.3	296.0	21.0	64.2	182.5	60.0
	7.9	23.6	34.3	325.8	11.3	72.3	208.6	64.1
	21	51.3	40.3	295.8	29.0	69.2	157.8	66.9

*1: LPC; lysophosphatidylcholine, SPM; sphingomyelin, PC; phosphatidylcholine, LPE; lysophosphatidylethanolamine, PS; phosphatidylserine, PE; phosphatidylethanolamine, UK; unidentified

*2 Prior to cooking

かし、F値が高くなるほどリゾ型リン脂質の生成量が増加していること、および phospholipase A₂ の耐熱性を考慮すると、加熱による加水分解が関与している可能性もある。このほか、SPM および PS 含量には、加熱による一定の変化は認められなかった。

なお、LPC および LPE の生成量は、豚肉より牛肉で多かった。そこで、牛肉の PL の加熱による HPLC クロマトグラムの変化を Fig. 1 に示す。LPC および LPE の生成が明瞭である。

3. 加熱に伴う NL の脂質クラスの変化

供試豚肉および牛肉の NL の脂質クラスは、Table 3 に示すように共に少量の 1,2-diglyceride (1,2-DG) と cholesterol (ST), FFA および TG から成り、1,2-DG および TG 含量は豚肉より牛肉で高かった。加熱処理により豚肉、牛肉共に 1,2-DG および FFA 含量が減少した。1,2-DG が加熱により僅かではあるが減少したのは、lipase による TG の加水分解によるか、あるいは熱分解によるものと思われるが、もし加水分解によ

るものとすれば、FFA は増加する筈である。また、前述したように、加熱により LPC や LPE は増加したが、この場合にも PC および PE から遊離した脂肪酸のために、全体として FFA は増加する筈である。しかし、実際には Table 3 に示すようにいずれの試料でも増加せずに減少傾向を示した。その理由は明らかでないが、FFA の加熱による酸化分解あるいは肉中の他の成分との反応などが考えられる。

なお、ST および TG 含量は加熱しても一定の変化を示さなかった。また、一般にいわれているような TG の加熱による加水分解も認められなかった。

4. 加熱に伴う NL の TG 組成の変化

豚肉および牛肉の NL の acyl chain の総炭素数に基づく TG 組成ならびに加熱によるそれらの変化を Table 4 に示す。主な TG は、両者共に C-48, C-50, C-52 および C-54 で、このうち C-52 の組成比が最も高かった。後述するように、NL の構成脂肪酸の組成比は、豚肉、牛肉共に C_{18:1} が約 50%, C_{16:0} が 22~25% を占

Table 3 Changes in lipid class contents of non-polar lipid fractions in pork and beef during heat treatment at various F values (124°C) (mg/100 g)

Sample	Heat treatment (F value)	Lipid class*1 (mg/100 g)					
		1,2-DG	ST	SE+HC	1,3-DG	FFA	TG
Pork (Ground)	R*2	22.2	104.1	—	—	51.0	2 163
	8.6	5.5	76.5	tr	—	22.3	2 172
	12	4.5	76.9	tr	1.6	18.3	2 278
	21	6.3	87.1	tr	—	22.1	2 403
Pork (Slice)	R*2	16.6	96.7	tr	—	85.9	3 411
	4.6	2.7	57.2	tr	—	16.8	1 333
	7.9	6.8	89.0	tr	—	23.9	3 826
	21	1.9	81.7	tr	—	26.1	2 281
	32	8.0	171.7	tr	4.5	36.6	3 269
Beef (Ground)	R*2	36.8	77.8	—	—	109.5	7 277
	8.6	21.9	88.4	—	—	93.1	7 601
	12	22.8	132.6	—	—	106.2	6 863
	21	25.2	136.9	—	—	98.4	7 611
Beef (Slice)	R*2	35.6	151.8	—	—	144.3	9 038
	4.6	25.9	114.7	—	—	125.8	8 984
	7.9	24.0	111.1	—	—	105.8	8 646
	21	9.8	99.0	—	3.0	98.3	7 351
	32	28.1	189.6	—	114.6	123.0	10 068

*1: 1,2-DG; 1,2-diglyceride, ST; cholesterol, SE+HC; sterol ester plus hydrocarbon, 1,3-DG; 1,3-diglyceride, FFA; free fatty acid, TG; triglyceride

*2: Prior to cooking

Table 4 Changes in triglyceride compositions of non-polar lipid fractions in pork and beef on the basis of carbon number in acyl chain during heat treatments at various F values (124°C) (Area %)

Sample	Heat treatment (F value)	Carbon number in acyl chain					
		46	48	50	52	54	56
Pork (Ground)	R*	—	1.1	10.2	65.1	23.0	0.7
	8.6	—	1.2	8.3	69.2	21.4	—
	12	—	1.6	11.8	65.8	21.8	—
	21	1.7	2.8	19.5	63.4	12.5	—
Pork (Slice)	R*	—	1.4	10.2	69.2	19.2	—
	4.6	—	1.3	9.3	69.0	20.5	—
	7.9	—	1.7	10.4	66.9	21.0	—
	21	—	2.0	14.5	67.8	15.7	—
	32	—	2.0	10.9	67.9	19.2	—
Beef (Ground)	R*	—	4.7	16.1	60.2	19.0	tr
	8.6	—	4.5	14.1	62.1	19.4	—
	12	—	4.7	16.0	61.6	17.6	—
	21	1.6	9.5	25.6	57.3	6.1	—
Beef (Slice)	R*	—	5.2	15.8	60.6	18.4	—
	4.6	—	5.4	13.9	63.0	17.6	—
	7.9	—	5.3	15.9	62.4	16.4	—
	21	1.6	7.9	23.1	58.3	9.0	—
	32	2.0	8.4	24.2	56.9	8.5	—

* Prior to cooking

めていること、および C_{20} 以上の脂肪酸が極めて少ないことから、C-52 および C-54 の TG の分子種は、それぞれ (C_{16} , $2 \times C_{18}$; C_{16} の脂肪酸 1 分子と C_{18} の脂肪酸 2 分子からなる TG) および ($3 \times C_{18}$) が主体を成すものと思われる。和田ら⁷⁾によれば、牛肉脂質の TG 組成の主な組合せは ($C_{16:0}$, $2 \times C_{18:1}$, 33.2%), ($C_{16:0}$, $C_{18:0}$, $C_{18:1}$, 8.1%), ($C_{18:0}$, $2 \times C_{18:1}$, 10.1%) および ($3 \times C_{18:1}$, 9.1%) であるという。本研究における試料の TG の分子種組成もこれとほぼ同様であろうと思われる。

豚肉および牛肉の NL の TG 組成は共に F 値が 8.6 および 12 (切身肉では 4.6 および 7.9) までの加熱では、ほとんど変化が認められなかったが、F 値が 21 またはそれ以上になるまで加熱したときには、C-52 および C-54 の TG の組成比は減少し、C-48 および C-50 の組成比は増加した。Table 3 に示したように、供試肉が切身肉の場合には供試部位によって TG 含量は試料ごとに多少異なるが、挽き肉の場合にはほぼ同様である。

Fig. 2 Changes in gas chromatograms of triglycerides in non-polar lipid of pork during heat treatments at the F values of 4.6 (A) and 21 (B)

したがって、F 21 以上で加熱した豚肉および牛肉の C-52 および C-54 の組成比の減少および C-48 および C-50 の組成比の増加は、それらの TG の含有量の増減を反映している。このような TG 組成の変化は、豚肉や牛肉を F 21 以上で高温加熱したとき、TG が分子間または分子内でエステル交換を起こしたことを示唆している。Fig. 2 には TG 組成の加熱による変化の一例として GLC ガスクロマトグラムを示した。

一般に、TG のエステル交換には著しい高温か、あるいは sodium methoxide のような触媒の存在が必要であるといわれている⁸⁾。比較的低い 124°C 加熱により TG のエステル交換が起こる理由は明らかでない。考えられることは肉成分中にエステル交換を促進する因子が含まれているか、あるいは肉の高温加熱中に促進因子が生成することなどであるが、この点については今後さらに検討したい。

5. 加熱に伴う TL, PL および NL の脂肪酸組成の変化

TL, PL および NL の脂肪酸組成ならびにそれらの加熱に伴う変化をそれぞれ Table 5, 6 および 7 に示す。TL の脂肪酸組成は、豚肉も牛肉も相互に類似し、

C_{18:1}, C_{16:0}, C_{18:0} および C_{18:2} が主な構成脂肪酸で、このうち C_{18:1} の組成比が最も高かった。また、高度不飽和脂肪酸として少量の C_{18:3} および C_{20:4} を含んでいた。しかし、これらの脂肪酸組成は、加熱に伴ってほとんど変化しなかった。NL の脂肪酸組成も TL のそれとほぼ同様で、また加熱による脂肪酸組成の変化も認められなかった。

豚肉の PL の脂肪酸組成は、C_{18:2} の組成比が最も高く、ついで C_{16:0}, C_{18:0}, C_{18:1} および C_{20:4} などが多かったが、一方牛肉の場合には、C_{18:2}, C_{18:1}, C_{16:0}, C_{18:0} および C_{20:4} の順に組成比が高かった。一般に、NL に比べて PL に高度不飽和脂肪酸の組成比が高かった。しかし、いずれの PL も加熱に伴う顕著な脂肪酸組成の変化は認められなかった。

6. 加熱に伴う PC, PE および FFA の脂肪酸組成の変化

PC の脂肪酸組成は、Table 8 に示すように PL の場合と同様に C_{18:2}, C_{16:0}, C_{18:1}, C_{18:0} および C_{20:4} が主な脂肪酸であり、加熱による変化はほとんど認められなかった。

一方、PE の場合には Table 9 に示すように、加熱

Table 5 Changes in fatty acid compositions of the total lipids in pork and beef during heat treatments at various F values (124°C) (Area %)

Sample F value	Pork										Beef									
	Ground					Slice					Ground					Slice				
	R*	8.6	12	21		R*	4.6	7.9	21	32	R*	8.6	12	21		R*	4.6	7.9	21	32
Fatty acid																				
14:0	1.3	1.1	1.4	1.2		1.3	1.0	1.2	1.3	1.1	2.0	1.9	1.9	1.9		1.9	1.9	1.8	2.0	1.1
15:0	1.1	0.9	0.7	1.2		0.7	1.3	0.5	0.5	0.6	0.9	1.1	1.1	1.2		1.3	1.2	1.2	1.2	0.5
16:0	22.8	21.3	22.9	22.3		23.2	20.8	22.2	23.0	22.6	26.8	24.2	24.7	24.2		24.8	24.2	24.2	25.5	23.0
:1	3.3	3.8	4.1	3.7		3.4	4.0	3.4	3.7	3.4	4.6	4.9	4.9	5.1		5.0	5.0	4.9	5.1	3.9
:2	—	—	—	—		—	—	—	—	—	0.5	0.6	0.5	0.5		0.6	0.5	0.5	0.5	—
17:0	0.4	—	—	—		—	—	—	—	—	—	—	—	—		—	—	—	—	—
18:0	10.5	10.8	10.8	10.6		11.0	11.0	11.3	10.6	10.8	11.4	11.2	10.9	11.1		10.9	11.3	11.6	10.7	10.2
:1	45.5	45.8	45.1	45.4		45.7	43.2	46.0	45.8	47.1	48.5	50.1	50.4	50.2		50.3	50.2	49.9	49.5	45.3
:2	12.3	13.1	12.8	12.5		12.1	14.8	12.7	12.2	12.0	4.3	4.7	4.3	4.5		3.9	4.2	4.4	4.2	12.8
:3	1.2	1.3	1.2	1.3		1.2	1.1	1.4	1.2	1.1	0.5	0.8	0.9	0.8		0.8	0.9	0.8	0.7	1.7
20:0	—	—	—	—		0.1	—	—	—	—	—	—	—	—		—	—	—	—	—
:4	1.7	1.8	1.0	1.8		1.4	2.8	1.3	1.8	1.3	0.4	0.6	0.5	0.6		0.5	0.6	0.6	0.5	1.6
Sat.	36.1	34.1	35.8	35.3		36.3	34.1	35.2	35.4	35.1	41.1	38.4	38.6	38.4		38.9	38.6	38.8	39.4	34.8
Monoenoic	48.8	49.6	49.2	49.1		49.1	47.2	49.4	49.5	50.5	53.1	55.0	55.3	55.3		55.3	55.2	54.8	54.6	49.2
Dienoic	12.3	13.1	12.8	12.5		12.1	14.8	12.7	12.2	12.0	4.9	5.3	4.8	5.0		4.5	4.7	4.9	4.7	12.8
Polyenoic	2.9	3.1	2.2	3.1		2.6	3.9	2.7	3.0	2.4	0.9	1.4	1.4	1.4		1.3	1.5	1.4	1.2	3.3

* Prior to cooking

Table 6 Changes in fatty acid compositions of non-polar lipid fractions in pork and beef during heat treatments at various F values (124°C) (Area %)

Sample F value Fatty acid	Pork										Beef									
	Ground					Slice					Ground					Slice				
	R*	8.6	12	21	R*	4.6	7.9	21	32	R*	8.6	12	21	R*	4.6	7.9	21	32		
14:0	1.4	1.3	1.4	1.6	1.3	1.4	1.3	1.5	1.6	1.9	2.1	2.1	2.1	1.9	2.0	1.9	2.1	2.6		
15:0	—	0.1	—	0.1	0.7	0.1	0.1	—	—	0.9	0.9	0.8	1.1	0.8	0.9	0.8	0.8	0.9		
16:0	23.7	22.3	23.7	23.0	23.7	22.7	22.5	23.8	25.5	25.0	25.1	25.5	24.9	25.0	24.9	25.1	26.4	28.7		
:1	3.7	3.7	3.8	4.4	3.3	4.0	3.5	3.9	3.9	5.0	5.1	4.9	5.1	4.8	5.0	4.8	4.8	5.2		
:2	0.2	—	—	—	—	—	—	—	0.3	0.6	0.5	0.5	0.5	0.6	0.5	0.6	0.5	0.3		
18:0	10.1	10.3	9.3	10.1	10.7	10.1	10.6	10.4	9.8	10.4	11.0	10.7	10.8	11.0	11.3	11.7	10.7	9.4		
:1	50.3	51.1	51.7	48.3	45.9	52.0	49.3	50.1	48.7	52.0	51.3	51.7	51.5	52.0	51.1	50.8	50.9	49.5		
:2	8.7	9.2	8.7	10.2	12.0	7.9	10.7	8.7	8.6	3.2	3.3	3.3	3.2	3.2	3.4	3.4	3.2	2.9		
:3	1.4	1.4	1.3	1.9	1.2	1.3	1.5	1.3	1.2	0.8	0.7	0.7	0.8	0.7	0.8	0.8	0.7	0.5		
20:0	0.1	—	—	—	—	0.1	—	0.2	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
:4	0.4	0.4	—	0.5	1.3	0.5	0.4	0.1	0.2	0.1	0.1	—	0.1	0.1	0.1	0.1	—	0.1		
Sat.	35.3	34.0	34.4	34.8	36.4	34.4	34.5	35.9	37.1	38.2	39.1	39.1	38.9	38.7	39.1	39.5	40.0	41.6		
Monoenoic	54.0	54.8	55.5	52.7	49.2	56.0	52.8	54.0	52.6	52.0	56.4	56.6	56.6	56.8	56.1	55.6	55.7	54.7		
Dienoic	8.9	9.2	8.7	10.2	12.0	7.9	10.7	8.7	8.9	3.8	3.8	3.8	3.7	3.8	3.9	4.0	3.7	3.2		
Polyenoic	1.8	1.8	1.3	2.4	2.5	1.8	1.9	1.4	1.4	0.9	0.8	0.7	0.9	0.8	0.9	0.9	0.7	0.6		

* Prior to cooking

Table 7 Changes in fatty acid compositions of polar lipid fractions in pork and beef during heat treatments at various F values (124°C) (Area %)

Sample F value Fatty acid	Pork										Beef									
	Ground					Slice					Ground					Slice				
	R*	8.6	12	21	R*	4.6	7.9	21	32	R*	8.6	12	21	R*	4.6	7.9	21	32		
14:0	0.3	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.8	0.4	0.7	0.3	0.7	0.6	0.4	0.4	0.3		
16:0	18.6	16.9	22.7	21.0	19.1	18.1	18.2	21.0	22.1	16.7	17.0	19.4	14.3	17.0	17.1	17.4	16.0	14.6		
:1	0.1	1.2	0.1	1.1	0.9	1.2	1.1	1.2	1.4	1.5	1.6	2.2	1.8	1.3	1.7	1.7	1.9	1.7		
18:0	18.1	15.8	15.8	14.8	15.5	15.6	16.4	15.9	13.4	16.6	16.5	18.0	15.6	15.0	17.1	18.0	15.2	15.0		
:1	15.9	15.6	15.5	15.4	15.2	15.5	15.7	15.5	14.9	24.0	23.0	21.9	22.5	23.4	23.8	22.3	24.9	22.0		
:2	34.5	35.2	33.6	34.3	36.5	37.0	36.3	34.8	37.8	27.9	27.7	23.4	29.6	27.0	28.0	26.0	28.5	29.1		
:3	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.5	0.7	0.5	0.8	0.8	1.0	1.0	0.8	0.8	0.9	0.9	1.0		
20:0	—	—	—	—	0.2	0.1	0.1	0.4	0.1	0.1	—	—	0.3	0.1	—	—	—	0.1		
:4	10.2	11.6	9.3	10.2	10.0	9.7	9.5	9.3	8.7	9.6	10.4	8.8	11.5	12.4	9.1	10.1	10.3	13.0		
:5	0.7	1.7	0.6	0.8	0.5	0.6	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.8	1.1	0.5	0.2	0.2	0.3	1.3		
22:4	1.1	1.1	1.7	1.4	1.3	1.2	1.3	0.4	0.4	1.5	2.3	3.7	1.9	1.6	1.5	2.9	1.4	1.8		
Sat.	37.0	32.9	38.6	36.0	35.0	34.0	34.9	37.5	35.8	34.2	33.9	38.1	30.5	32.8	34.8	35.8	31.6	30.0		
Monoenoic	16.0	16.8	15.6	16.5	16.1	16.7	16.8	16.7	16.3	25.5	24.6	24.1	24.3	24.7	25.5	24.0	26.8	23.7		
Dienoic	34.5	35.2	33.6	34.3	36.5	37.0	36.3	34.8	37.8	27.9	27.7	23.4	29.6	27.0	28.0	26.0	28.5	29.1		
Polyenoic	12.6	15.0	12.2	13.0	12.4	12.1	12.0	11.0	10.0	12.3	13.8	14.3	15.5	15.3	11.6	14.1	12.9	17.1		

* Prior to cooking

Table 8 Changes in fatty acid compositions of phosphatidylcholine of pork and beef during heat treatments at various F values (124°C) (Area %)

Sample F value Fatty acid	Pork										Beef									
	Ground					Slice					Ground					Slice				
	R*	8.6	12	21		R*	4.6	7.9	21	32	R*	8.6	12	21		R*	4.6	7.9	21	32
14:0	0.6	0.2	0.2	0.3		0.6	0.2	0.2	0.2	0.4	0.5	0.3	0.6	0.3		tr	0.5	0.6	0.6	0.5
16:0	27.2	30.0	33.2	37.1		37.2	31.0	31.9	30.6	35.5	29.2	25.9	25.8	33.3		27.1	26.2	25.6	26.1	27.1
:1	1.6	0.1	0.1	0.1		1.3	0.1	0.1	0.1	1.2	1.4	2.0	2.4	1.7		1.6	2.0	2.2	2.1	2.1
18:0	5.7	7.5	7.2	9.4		8.3	7.2	8.0	7.0	8.1	6.4	8.0	7.3	9.0		5.1	7.2	7.5	7.5	7.4
:1	27.4	18.7	18.4	15.8		16.1	18.8	18.0	17.9	14.7	25.9	28.1	29.7	22.9		25.7	27.9	29.7	28.2	24.1
:2	27.9	37.8	36.0	29.7		29.7	37.5	36.3	38.5	31.7	25.8	27.6	25.7	24.0		31.0	28.3	27.0	26.9	28.7
:3	0.9	0.5	0.5	0.6		1.0	0.6	0.4	0.4	1.1	1.0	0.7	1.0	1.0		1.0	0.8	0.8	0.7	0.7
20:0	0.1	0.1	—	0.2		0.2	—	—	—	0.4	0.1	—	—	0.3		0.2	0.2	—	—	0.1
:4	6.7	4.4	3.8	5.0		3.9	4.0	4.0	4.6	5.2	7.0	6.4	5.8	6.0		7.7	5.8	5.7	6.9	7.3
:5	0.2	0.3	0.2	0.5		0.3	0.1	0.3	0.3	1.0	0.9	0.1	0.7	0.3		—	0.2	0.2	0.2	0.8
22:4	1.6	0.4	0.3	1.4		1.4	0.4	0.7	0.4	0.6	1.6	0.8	0.8	1.3		0.6	0.9	0.8	0.8	1.1
Sat.	33.6	37.8	40.6	47.0		46.3	38.4	40.1	37.8	44.4	36.2	34.2	33.7	42.9		32.4	34.1	33.7	34.2	35.1
Monoenoic	29.0	18.8	18.5	15.9		17.4	18.9	18.1	18.0	15.9	27.3	30.1	32.1	24.6		27.3	29.9	31.9	30.3	26.2
Dienoic	27.9	37.8	36.0	29.7		29.7	37.5	36.3	38.5	31.7	25.8	27.6	25.7	24.0		31.0	28.3	27.0	26.9	28.7
Polyenoic	9.4	5.6	4.8	7.4		6.6	5.1	5.4	5.7	7.9	10.6	8.0	8.3	8.6		9.3	7.7	7.5	8.6	9.9

* Prior to cooking

Table 9 Changes in fatty acid compositions of phosphatidylethanolamine of pork and beef during heat treatments at various F values (124°C) (Area %)

Sample F value Fatty acid	Pork										Beef									
	Ground					Slice					Ground					Slice				
	R*	8.6	12	21		R*	4.6	7.9	21	32	R*	8.6	12	21		R*	4.6	7.9	12	21
14:0	0.5	0.1	0.1	0.1		1.5	0.1	0.1	0.1	0.2	0.4	0.3	0.1	0.1		0.5	0.2	0.2	0.1	0.1
16:0	3.6	6.3	3.9	6.5		4.9	4.1	4.2	3.0	4.2	5.3	5.8	5.2	6.5		4.2	3.3	4.6	2.4	3.3
:1	0.4	0.6	0.6	0.5		0.2	0.6	0.7	0.6	0.4	0.5	1.3	1.2	0.9		0.4	0.6	1.0	0.8	0.6
18:0	28.1	25.0	26.7	30.2		33.2	25.6	25.8	25.9	32.1	29.4	28.6	30.2	34.8		27.9	34.9	29.5	27.4	29.6
:1	8.7	11.3	10.6	10.5		7.4	10.8	11.3	9.0	10.0	13.6	15.0	14.1	14.5		10.0	13.4	15.5	13.5	12.4
:2	29.4	35.5	35.3	25.4		21.0	37.0	35.2	37.6	28.2	22.8	26.6	26.7	23.2		23.7	22.1	25.8	28.3	24.4
:3	1.6	0.5	1.3	2.0		2.7	0.5	1.2	1.2	1.6	1.2	0.6	0.7	1.0		0.5	0.7	1.0	0.9	0.9
20:4	21.3	17.8	17.3	16.2		18.3	18.2	17.2	17.7	21.4	20.5	18.2	17.2	14.8		28.8	15.5	17.7	21.2	22.1
:5	1.4	1.1	0.9	1.2		1.2	1.3	1.1	1.1	1.6	1.2	0.8	0.4	0.3		1.1	0.5	0.5	0.6	0.9
22:4	4.9	1.8	3.3	7.4		9.6	1.8	3.0	3.7	0.3	5.1	2.7	4.0	3.9		2.9	8.6	4.1	4.8	5.6
Sat.	32.2	31.4	30.7	36.8		39.6	29.8	30.1	29.0	36.5	35.1	34.7	35.5	41.4		32.6	38.4	34.3	29.9	33.0
Monoenoic	9.1	11.9	11.2	11.0		7.6	11.4	12.0	9.6	10.4	14.1	16.3	15.3	15.4		10.4	14.0	16.5	14.3	13.0
Dienoic	29.4	35.5	35.3	25.4		21.0	37.0	35.2	37.6	28.2	23.8	26.6	26.7	23.2		23.7	22.1	25.8	28.3	24.4
Polyenoic	29.2	21.2	22.8	26.8		31.8	21.8	22.5	23.7	24.9	27.0	22.3	22.3	20.0		33.3	25.3	23.3	27.5	29.5

* Prior to cooking

Table 10 Changes in fatty acid compositions of free fatty acid fractions of pork and beef during heat treatments at various F values (124°C) (Area %)

Sample F value Fatty acid	Pork										Beef									
	Ground					Slice					Ground					Slice				
	R*	8.6	12	21		R*	4.6	7.9	21	32	R*	8.6	12	21		R*	4.6	7.9	21	32
14:0	4.6	2.9	4.4	2.0		6.8	3.9	4.3	1.5	1.4	2.8	3.1	1.5	2.2		4.0	3.6	2.9	1.3	1.5
15:0	6.1	1.6	1.7	0.8		3.0	1.3	1.6	0.6	0.5	1.1	1.9	0.6	1.2		0.9	2.0	1.4	0.3	0.8
16:0	29.7	25.2	25.5	34.1		23.1	34.3	26.7	29.3	28.6	41.3	29.8	29.7	34.4		29.2	32.3	26.8	38.4	31.8
:1	4.9	5.2	6.7	3.8		6.1	5.0	5.6	4.1	4.0	3.7	5.5	4.0	5.8		4.8	6.1	5.1	3.7	4.9
:2	0.3	0.4	0.7	—		1.1	—	—	0.3	0.1	0.5	—	0.2	—		0.7	—	—	0.2	0.2
17:0	0.8	—	—	—		—	—	—	—	—	—	—	—	—		—	—	—	—	—
18:0	8.7	11.8	11.6	14.9		8.6	14.9	11.0	13.5	12.7	12.0	13.3	12.5	12.5		9.4	13.3	10.4	14.5	8.5
:1	24.7	30.2	28.6	25.9		30.9	21.9	31.1	26.2	29.2	25.2	26.7	30.3	26.0		30.4	24.8	29.4	24.9	28.2
:2	19.0	17.9	16.7	14.9		16.7	14.9	15.5	19.0	18.3	10.9	14.7	16.5	13.4		16.5	13.8	17.7	13.2	17.1
:3	—	0.9	0.8	0.7		1.2	0.9	1.2	1.1	1.2	—	0.8	0.7	0.5		0.5	0.5	0.8	—	1.2
20:0	0.1	0.1	—	—		0.5	—	—	0.2	0.2	0.4	0.5	—	0.1		—	—	—	—	—
:4	1.1	3.7	3.3	2.9		2.0	3.0	3.0	4.2	3.8	2.2	3.6	4.2	3.9		3.6	3.7	5.7	3.6	5.6
Sat.	50.0	41.6	43.2	51.8		42.0	54.4	43.6	45.1	43.4	57.6	48.6	44.3	50.4		43.5	51.2	41.5	54.5	42.6
Monoenoic	29.6	35.4	35.2	29.7		37.0	26.9	36.7	30.3	33.2	28.9	32.2	34.3	31.8		35.2	30.9	34.5	28.6	33.1
Dienoic	19.3	18.3	17.4	14.9		17.8	14.9	15.5	19.3	18.4	11.4	14.7	16.7	13.4		17.2	13.8	17.7	13.4	17.3
Polyenoic	1.1	4.6	4.1	3.6		3.2	3.9	4.2	5.3	5.0	2.2	4.4	4.9	4.4		4.1	4.2	6.5	3.6	6.8

* Prior to cooking

によって脂肪酸組成に変化が認められた。まず、豚肉でも牛肉でも生鮮肉の PE の脂肪酸組成には、 $C_{18:2}$ 、 $C_{18:0}$ および $C_{20:4}$ の組成比が高く、全体の 70% 以上を占めていた。しかし、加熱肉の脂肪酸組成では、豚切身肉を除くと $C_{20:4}$ の組成比が明らかに低かった。その他の脂肪酸の組成比には一定の変化は認められなかった。

IGENE ら⁹⁾ も牛肉および鶏肉をレトルトパウチに詰めて真空包装して、中心温度が 70°C になるまで加熱したときの脂質の変化を調べているが、PC より PE の方が不安定であったと述べている。このほか鶏肉¹⁰⁾ についても同様な観察がなされている。

加熱による PE の $C_{20:4}$ の組成比の減少については、酵素的加水分解、加熱による加水分解または熱分解あるいは酸化などの原因が考えられるが、Table 2 に示したように加熱により LPE が増加していること、 $C_{20:4}$ のような高度不飽和脂肪酸は PL の β 位に結合している比率が高いこと¹¹⁾ および Table 10 に示すように遊離脂肪酸中 $C_{20:4}$ の組成比が加熱により増加していることなどを考え併せると、すでにリゾ型リン脂質の増加に関連して論じたように、少なくとも PE 中の $C_{20:4}$ の一部は phospholipase A₂ の作用により減少したものと思われる。

勿論、前述の他の原因も無視できないことはいうまでもない。

加熱に伴う遊離脂肪酸組成の変化は、Table 10 に示すように、極めて複雑で解析が困難であった。その理由は FFA が NL や PL から酵素的加水分解または加熱による加水分解などによって生成する一方、酸化や熱分解などによって減少するためと思われる。 $C_{20:4}$ を除いて、一定の変化を示した脂肪酸は認められなかった。

要 約

豚肉、牛肉の切身肉および挽き肉をレトルトパウチに真空包装して、高温加熱処理（中心温度 124°C、F 値 4.6~32 の範囲）をしたときの脂質成分の変化を調べ、次のような結果を得た。

- (1) 加熱に伴う全脂質含量および水分はほとんど変化しなかったが、極性脂質区がやや増加した。
- (2) 加熱により豚肉の TBA 値は上昇したが、F 値の上昇に伴って TBA 値が増加するという傾向はみられなかった。一方、牛肉の TBA 値は加熱により減少した。
- (3) 加熱により豚肉、牛肉共にリゾ型リン脂質が増加したが、遊離脂肪酸はむしろ減少傾向を示した。

(4) F 値が 21 以上になるように加熱すると、豚肉、牛肉共に acyl chain に基づく triglyceride 組成が変化した。このことから、加熱中に分子内あるいは分子間でエステル交換が起こったものと推定した。

(5) 各脂質区の脂肪酸組成は、加熱によりほとんど変化しなかったが、phosphatidylethanolamine の $C_{20:4}$ は明らかに減少した。

終りに、本研究を行うに当たり御協力を賜った東京水産大学須山教授ならびに磯、木村両助教授に感謝する。

文 献

- 1) PEARSON, A. M., LOVE, J. D. and SHOLAND, F. B.: *Adv. Food Res.*, **23**, 1 (1977).
- 2) ALLEN, C. E. and ALLEN, E. F.: *Food Technol.*, **35**, 253 (1981).
- 3) BLIGH, E. G. and DYER, W. J.: *Can. J. Biochem. Physiol.*, **37**, 913 (1959).
- 4) TIPTON, C. L., PAULIS, J. W. and PIERSON, M. D.: *J. Chromatog.*, **14**, 486 (1964).
- 5) SINNHUBER, R. O. and YU, T. C.: *Yukagaku*, **26**, 259 (1977).
- 6) KELLER, J. D. and KINSELLA, J. E.: *J. Food Sci.*, **38**, 1200 (1973).
- 7) WADA, S., KOIZUMI, C., TAKIGUCHI, A. and NONAKA, J.: *Yukagaku*, **27**, 579 (1978).
- 8) 松井宜也：油化学, **28**, 680 (1979).
- 9) IGENE, J. O. and PEARSON, A. M.: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **44**, 1285 (1979).
- 10) LEE, W. T. and DAWSON, L. E.: *J. Food Sci.*, **38**, 1232 (1973).
- 11) KUCHMAK, M. and DUGAN, L. R. JR.: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **42**, 45 (1965).

(昭和59年9月29日受理)