短

報

水産練り製品中の脂質過酸化由来有毒
アルデヒド、4-ヒドロキシヘキセナル含量

境 正,* 中村 康宏

(2007年4月17日受付, 2007年7月13日受理)

宮崎大学農学部応用生物科学科

Lipid peroxidation derived toxic aldehyde,
4-hydroxyhexenal contents in some surimi products

TADASHI SAKAI* AND YASUHIRO NAKAMURA

Department of Biochemistry and Applied Biosciences,
Faculty of Agriculture, University of Miyazaki, Gakuen-
kibanadai-nishi, Miyazaki 889-2192, Japanキーワード: 4-ヒドロキシヘキセナル, 過酸化, 脂
質, 水産練り製品, マロンアルデヒド

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位にOH基を持つ α , β 不飽和アルデヒドである4-ヒドロキシアルケナールである。その脂肪酸組成から, 魚肉においては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ル(HHE)が重要である。HHEは強い細胞毒性¹⁾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。²⁾したがって, 食品中のHHE含量を調べることは水産食品学および食品衛生学上重要と考えられる。魚肉中のHHEに関する研究はいくつかある。^{1,3-5)}しかしながら, 水産食品中のHHE含量についてはスモーク食品の報告はあるが,⁴⁾他の水産食品におけるHHE含量についての報告はまったく無い。そこで, 水産食品のなかで最も重要な製品の一つであ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。

かまぼこについては宮崎県内のスーパー, A店とB店および水産練り製品専門店, C店より入手した。A店のかまぼこのおもな組成は, 魚肉(いとより, スケソウダラ), 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)で赤かまぼこには着色料トマト由来色素がはいっている。B店のかまぼこの主な組成は魚肉(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), 保存剤(ソルビン酸)で, 赤かまぼこには着色料としてコチニール色素が添加されている。ちくわについては宮崎県内のスーパー, A店, B店, D店および水産練り製品専門店C店より入手した。宮崎県特産のおびてん(水産すり身に豆腐が入っている)については宮崎市内の専門店より入手した。はんぺんに関してはA店とB店および水産練り製品専門店C店より入手した。なお, C店のはんぺんは病院の病人食用として製造・販売されている製品である。また, C店はすべての製品でニチロ社製の最上級品質(SSAまたはSA)のすり身を使用している。

水産練り製品中のHHE³⁾およびMA含量⁶⁾はそれぞれSakai *et al.*の方法により分析した。結果は平均値±標準誤差で示し, 各製品間の差の検定はDuncanのMultiple range tests⁷⁾により行った。

HHEおよびMA含量の測定結果をTable 1にまとめて示した。

A店の赤かまぼこのHHE含量は他の10種類のかまぼこに比べ有意に高かったが, 赤い色を出すために添加されている色素(トマト色素)が高含量の原因の一つと思われる。6試料ではHHEは検出されず, また, HHEが検出された試料においても, A店の赤かまぼこ以外その量はわずかであった。また, A店の赤かまぼこのHHE含量はアラスカ産のスモークサーモンの値10.88±6.66 nmol/g⁴⁾に比べかなり低い値であった。したがって, かまぼこ中のHHE含量は非常に低く, 食品衛生上ほとんど問題はないと思われる。C店のイワシを含むかまぼこのMA含量はB店の焼きかまぼこ以外の試料に比べ有意に高かった。このことは, イワシ肉には脂質過酸化を進行させるミオグロビン⁸⁾が多く含まれていることが関係していると考えられる。また, C店のイワシ入りの揚げかまぼこのMA含量は他の試料に比べ有意に高かったが, これは, おそらくミオグロビンの持つ脂質過酸化を促進させる作用に, さらに脂質酸化を進行させる油で揚げるという工程⁹⁾が加わったためではないかと思われる。C店の2種類のちくわのHHE含量はA店のそれと有意ではないが低く, 他の二つの店のそれらと比べ有意に低かった。また, D店のちくわのHHE含量は他の店のそれらと比べ有意に高かった。C店は水産練り製品の専門店であり, 原料として使用している水産すり身はニチロ社が製造している最高品質のもの(SSAまたはSA)を用いている。また, 製造設備および工程

* Tel : 81-985-58-7230. Fax : 81-985-58-2884. Email : sakaihhe@cc.miyazaki-u.ac.jp

Table 1 HHE and MA contents of some fish surimi products

a) Kamaboko							
Sample	Red kamaboko (Store A)	White kamaboko (Store A)	Baked kamaboko (Store A)	Fried kamaboko (Store A)	Red kamaboko (Store B)	White kamaboko (Store B)	
n	4	4	4	4	4	4	
HHE (nmol/g)	0.97 ± 0.09 ^a	n.d. ^b	n.d. ^b	n.d. ^b	0.0004 ± 0.0004 ^b	n.d. ^b	
MA (μmol/g)	2.60 ± 1.07 ^a	5.38 ± 1.59 ^a	3.57 ± 1.44 ^a	3.01 ± 1.53 ^a	2.93 ± 1.48 ^a	6.35 ± 2.20 ^a	
Sample	Baked kamaboko (Store B)	Shirosen kamaboko (Store B)	White kamaboko (Store C)	Sardine kamaboko (Store C)	Fried sardine kamaboko (Store C)		
n	4	4	5	5	5		
HHE (nmol/g)	0.014 ± 0.014 ^b	n.d. ^b	n.d. ^b	0.019 ± 0.002 ^b	0.006 ± 0.006 ^b		
MA (μmol/g)	6.85 ± 0.76 ^{ab}	4.20 ± 1.45 ^a	5.45 ± 1.58 ^a	10.91 ± 1.51 ^b	18.21 ± 0.54 ^c		
b) Chikuwa							
Sample	Chikuwa (Store A)	Chikuwa (Store B)	Chikuwa (Store C)	Sardine chikuwa (Store C)	Chikuwa (Store D)		
n	15	15	15	15	15		
HHE (nmol/g)	0.21 ± 0.10 ^a	0.48 ± 0.09 ^b	0.041 ± 0.009 ^a	0.061 ± 0.006 ^a	0.95 ± 0.12 ^c		
MA (μmol/g)	2.42 ± 0.38 ^a	1.64 ± 0.18 ^a	5.47 ± 0.65 ^b	18.88 ± 1.04 ^c	1.64 ± 0.20 ^a		
c) Obi-ten			d) Hanpen				
Sample	Obi-ten (Store J)	Obi-ten contained squid (Store J)	Obi-ten contained Shrimp (Store J)	Sample	Hanpen (store A)	Hanpen (store B)	Hanpen (Store C)
n	15	15	15	n	5	5	5
HHE (nmol/g)	0.12 ± 0.05 ^{ab}	0.16 ± 0.07 ^a	0.001 ± 0.001 ^b	HHE (nmol/g)	0.025 ± 0.012 ^a	0.043 ± 0.027 ^a	n.d. ^a
MA (μmol/g)	5.44 ± 0.35 ^a	3.26 ± 0.24 ^b	2.83 ± 0.15 ^b	MA (μmol/g)	7.24 ± 1.98 ^a	8.70 ± 1.58 ^a	10.16 ± 2.78 ^a

n.d. = not detected

^{a-c} Values (mean ± SE) for same analysis item with no common superscripts are significantly different (p < 0.05).

に関しても保健所の検査において100点満点で97点というすばらしい評価を得ている上に、個別に行われている各製品の保健所による検査についても高い評価を得ている。そのために、他の量販店で販売されている製品に比べHHE含量が低かったと思われる。ちくわのMA含量に関して、かまぼこと同様にイワシを含むちくわのMA含量は含まないそれに比べ有意に高かった。おびてんに関してはエビ入り商品のHHE含量は他のものに比べ低かった。また、MA含量に関してはイカおよびエビを含む製品が、含まないものに比べ有意に低かった。この結果は、イカやエビに多く含まれる抗酸化作用¹⁰⁾を持つタウリンの影響も考えられる。はんぺんのHHE含量に関しては店間に有意な差は認められなかったが、C店のそれにはHHEが全く検出されなかった。MA含量に関しては各店間に有意な差は認められなかった。

HHEの経口毒性はかなり低いけれども(LD50は30 mg/kg以上と考えられる)あるので,¹¹⁾その生成を抑制する必要があると思われる。HHE含量は食品の貯蔵

中に変動することが明らかになっている。^{1,4,5)}今回の実験では貯蔵期間とHHE含量の変動については調べていない。現在、水産練り製品の加工・貯蔵中におけるHHEの変動について検討するとともに、HHEの生成を抑制するための加工条件についても検討を加えている。

謝 辞

本研究費の一部は、ソルトサイエンス財団助成金(No. 0441)によった。

文 献

- 1) Sakai T, Sugamoto K, Eto N. Cytotoxicity of 4-hydroxy-2E-hexenal, a lipid peroxidation-derived aldehyde, and changes of its content in frozen yellowtail meat. *J. Food Hyg. Soc. Japan* 2000; **41**: 368–370.
- 2) Esterbauer H, Schaur RJ, Zollner H. Chemistry and biochemistry of 4-hydroxynonenal, malonaldehyde and related aldehydes. *Free Radical Biol. Med.* 1991; **11**: 81–128.
- 3) Sakai T, Matsushita Y, Sugamoto K, Uchida K. Lipid peroxidation-derived hepatotoxic aldehyde, 4-hydroxy-2

- hexenal, in fish. *Biosci. Biotech. Biochem.* 1997; **61**: 1399–1400.
- 4) Munasinghe DMS, Ichimaru K, Ryuno M, Ueki N, Matsui T, Sugamoto K, Kawahara S, Sakai T. Lipid peroxidation-derived hepatotoxic aldehydes, 4-hydroxy-2E-hexenal in smoked fish meat products. *Fish. Sci.* 2003; **69**: 189–194.
- 5) Munasinghe DMS, Kawahara S, Sakai T. Effects of NaCl on 4-hydroxy-2-hexenal formation in yellowtail meat stored at 0°C. *Biosci. Biotech. Biochem.* 2006; **70**: 3036–3038.
- 6) Sakai T, Habiro A, Kawahara S. High-performance liquid chromatographic analysis of 1,3-diethyl-2-thiobarbituric acid-malonaldehyde adduct in fish meat. *J. Chromatogr. B* 1999; **726**: 313–316.
- 7) Duncan DB. Multiple range and multiple F tests. *Biometrics* 1955; **11**: 1–42.
- 8) Kanner J, Salan MA, Harel S, Shegalovich I. Lipid peroxidation of muscle food: The role of the cytosolic fraction. *J. Agric. Food Chem.* 1991; **39**: 242–246.
- 9) Saghir S, Wagner K-H, Elmadfa I. Lipid oxidation of beef fillets during braising with different cooking oils. *Meat Sci.* 2005; **71**: 440–445.
- 10) Wright CE, Tallan HH, Lin YY. Taurien: Biological Update. *Ann. Rev. Biochem.* 1986; **55**: 427–453.
- 11) 境 正. 魚肉は不飽和脂肪酸の過酸化によりどのようなダメージを受けるのか? 4-ヒドロキシ-2-ヘキセナルが筋肉タンパク質中のリジンと結合. *化学と生物* 2004; **42**: 84–85.