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及び
マロンアルデヒド含量の変動境 正,^{1*} 山口 徹,² 河原 聡¹

(2008年10月6日受付, 2008年12月26日受理)

¹宮崎大学農学部応用生物科学科, ²山口商店Changes in the contents of lipid oxidation-derived
toxic aldehydes, 4-hydroxy-2-hexenal and
malon aldehyde, in surimi productsTADASHI SAKAI,^{1*} TOHRU YAMAGUCHI²
AND SATOSHI KAWAHARA¹¹Department of Biochemistry and Applied Biosciences,
Faculty of Agriculture, University of Miyazaki, Gakuen-
kibanadai-nishi, Miyazaki-shi, Miyazaki 889-2192,
²Yamaguchi Shouten, Tachibanadori-nishi, Miyazaki-shi,
Miyazaki 880-0001, Japanキーワード: 4-ヒドロキシヘキセナル, かまぼこ,
ちくわ, マロンアルデヒド

魚肉及び畜肉の脂質過酸化による品質の低下は, 食品化学及び食品衛生学上重大な問題である。¹⁾ この脂質過酸化により多くの細胞毒性及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。魚肉においては, その脂肪酸組成から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²⁾及び変異原性を持ち, 発ガンやアルツハイマー型認知症等の疾病との関連が疑われている。³⁾ したがって, 食品中のHHE含量を調べることは水産食品学及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。^{2,4-7)} 水産練り製品については多くの機能性が報告されており,⁸⁻¹⁰⁾ 水産食品のなかで最も重要な製品の一つと考えられている。その水産練り製品中のHHE含量について先に報告した結果は, 製造方法や貯蔵期間により大きく異なっている可能性を示していた。¹¹⁾ そこで, 実際の練り製品製造現場において, 製品中の脂肪酸含量が異なっている上に加熱方法がガスによる直火焼きと蒸し器による蒸しと異なっているちくわとかまぼこについて, それらの違いがHHEの生成にどのような影響を及ぼすか, 加熱前後及び0°C貯蔵によってHHE含量

がどのように変動するかについて調べた。また, HHEは脂質酸化の過程で生じるので, 指標としてマロンアルデヒド(MA)含量を測定した。さらにHHEはn-3高度不飽和脂肪酸(PUFA)から生じるので, 加熱前のすり身及び加熱後の製品につき, 脂質含量とn-3 PUFA含量についても測定した。

ちくわ及びかまぼこに用いたスケトウダラすり身の組成をTable 1に示した。出来上がったすり身をちくわはガスにより坐り5分, 焼き5分計10分間加熱し(内部の温度は80~100°C), かまぼこは40°C, 40分間坐り蒸した後, 90°Cで40分間蒸した。すり身は直ちにHHE, MA, 水分及び脂質含量及びn-3 PUFA組成を測定した。ちくわ及びかまぼこはラップにくるみ0°Cにて貯蔵し, HHE及びMAは貯蔵後0, 1, 2日目に, 脂質含量及びn-3 PUFA組成は貯蔵0日目に測定した。HHE含量⁴⁾及びMA含量は¹²⁾それぞれSakaiらのHPLC法により行った。加熱後の両アルデヒド含量は水分含量の変動を基に, すり身1gあたりの値に換算した。脂質をFolchらの方法により抽出し,¹³⁾ n-3 PUFA含量はTakenoyamaらの方法により測定した。¹⁴⁾ HHE及びMA含量の結果は平均値±標準誤差で示した。HHE及びMA含量の差の検定はDuncanのMultiple range tests¹⁵⁾により行った。

原料であるすり身及び製品中の水分含量をTable 2に, 脂質及びn-3脂肪酸含量をTable 3に, HHE及び

Table 1 Composition of the surimi for chikuwa and kamaboko

Ingredient (%)	Chikuwa	Kamaboko
Fish meat (America, SA level)	40.2	53.8
Starch	9.0	3.9
Salt	1.4	1.6
Fish meat extract	0	0.1
Seasoning	6.8	3.2
Egg white	4.1	4.8
Water	36.3	33.0

Table 2 Water contents in chikuwa and kamaboko

	Chikuwa		Kamaboko	
	Surimi	Product	Surimi	Product
Water contents (%)	75.62±0.05	68.01±1.37	79.43±0.05	79.04±0.09

Values (means ± SE, n = 3)

MA 含量の測定結果を Table 4 に示した。加熱後、ちくわの水分含量は 89.9% に減少し、かまぼこのそれはほとんど減少しなかった。HHE 含量は有意ではないが増加し、MA 含量は有意に増加した。この結果は、ガスによる直火焼きという加熱処理及び原材料のすり身中に脂質が多く含まれていることにより、脂質酸化が進行したことを示唆している。他方、かまぼこでは加熱後、HHE 含量は変化せず MA 含量は有意に減少した。この結果は、かまぼこは蒸すという直火焼きに比べマイルドな加熱処理及び原材料のすり身に脂質が少ないことにより加工中に脂質酸化が殆ど進行しなかったことを示している。

ちくわにおいて HHE 含量は有意ではないが貯蔵 2 日目に減少し、MA 含量は貯蔵 2 日目に有意に減少した。両アルデヒドとも反応性に富んでいるので、¹⁶⁾ 貯蔵中に遊離またはタンパク質中のアミノ酸と反応して消失した可能性が高いと思われる。他方、かまぼこでは HHE 含量は貯蔵期間中殆ど変化しなかったが、MA 含量は貯蔵 2 日目に有意に増加し、かまぼこは 0°C 貯蔵でも脂質酸化が進行することを示唆している。脂質酸化は著しい品質の低下を引き起こす上に、¹⁾ その生成産物である HHE は強い細胞毒性²⁾や変異原性¹⁷⁾を持つ。また、弱い経口毒性も持っているので、¹⁸⁾ 製造現場での

脂質酸化進行抑制及び HHE 生成抑制に関する研究を行う必要がある。

文 献

- 1) Pearson AM, Gray JI, Wolzak AM, Horenstein NA. Safety implications of oxidized lipids in muscle food. *Food Technol.* 1983; **37**: 121–129.
- 2) 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.
- 3) Esterbauer H, Schaur RJ, Zollner H. Chemistry and biochemistry of 4-hydroxynonenal, malonaldehyde and related aldehydes. *Free Radical Biol. Med.* 1991; **11**: 81–128.
- 4) Sakai T, Matsushita Y, Sugamoto K, Uchida K. Lipid peroxidation-derived hepatotoxic aldehyde, 4-hydroxy-2-hexenal, in fish. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 1997; **61**: 1399–1400.
- 5) 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.
- 6) Munasinghe DMS, Kawahara S, Sakai T. Effects of NaCl on 4-hydroxy-2-hexenal formation in yellowtail meat stored at 0°C. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 2006; **70**: 3036–3038.
- 7) 境 正, 中村康宏. 水産練り製品中の脂質酸化由来アルデヒド, 4-ヒドロキシヘキセナル含量. 日本誌 2008; **74**: 213–215.
- 8) Nagai T, Suzuki N, Nagashima T. Antioxidative activities and angiotensin I-converting enzyme inhibitory activities of enzymatic hydrolysates from commercial kamaboko type samples. *Food Sci. Technol. Inter.* 2006; **12**: 335–346.
- 9) Nagai T, Suzuki N, Tanoue Y, Kai N, Nagashima T. Physical properties of kamaboko derived from walleye pollack (*Theragra chalcogramma*) surimi and functional properties of its enzymatic hydrolysates. *J. Food Agri. Environ.* 2007; **5**: 76–81.
- 10) Yoshie-Stark Y, Tsukamoto M, Futagawa K, Kubota M, Ogushi M. Bioactivities of surimi from southern blue whiting prepared by different ways. *Food Chem.* 2008; in press.
- 11) 境 正, 中村康宏. 水産練り製品中の脂質酸化由来アルデヒド, 4-ヒドロキシヘキセナル含量. 日本誌 2008; **74**: 213–215.
- 12) Sakai T, Habiro A, Kawahara S. High-performance liquid

Table 3 Changes of total lipid and n-3 PUFA contents in chikuwa and kamaboko

Sample	Fatty acids	Surimi	Product
Chikuwa	Total lipid ^a	2.54	3.05
	α -Linoleic acid ^b	62.8	63.8
	Eicosapentaenoic acid ^b	13.7	14.7
	Docosahexaenoic acid ^b	21.5	24.5
Kamaboko	Total lipid ^a	0.63	0.54
	α -Linoleic acid ^b	2.0	5.0
	Eicosapentaenoic acid ^b	52.7	54.8
	Docosahexaenoic acid ^b	103.7	114.9

a) g/100 g wet weight

b) mg/g lipid

Table 4 Changes in the HHE and MA contents in chikuwa and kamaboko

Sample	Aldehyde	Surimi	Storage period (day)		
			0	1	2
Chikuwa	HHE (nmol/g)	0.26 ± 0.08 ^a	0.37 ± 0.11 ^a	0.11 ± 0.01 ^a	0.12 ± 0.07 ^a
	MA (μmol/g)	0.40 ± 0.00 ^a	10.46 ± 0.22 ^b	10.71 ± 0.04 ^b	3.05 ± 0.10 ^c
Kamaboko	HHE (nmol/g)	0.15 ± 0.06 ^a	0.16 ± 0.03 ^a	0.17 ± 0.03 ^a	0.22 ± 0.05 ^a
	MA (μmol/g)	1.75 ± 0.10 ^{ac}	1.46 ± 0.00 ^b	1.54 ± 0.10 ^{ab}	1.83 ± 0.06 ^c

Mean (HHE: $n=5$, MA: $n=3$) ± SE.

Values in the same row with no common superscripts are significantly different ($p < 0.05$).

- chromatographic analysis of 1,3-diethyl-2-thiobarbituric acid-malonaldehyde adduct in fish meat. *J. Chromatogr. B* 1999; **726**: 313-316.
- 13) Folch J, Lees M, Sloane SGH. A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues. *J. Biol. Chem.* 1957; **226**: 497-509.
- 14) Takenoyama S, Kawahara S, Murata H, Yamauchi K. Investigation of some preparation procedures of fatty acid methyl esters for capillary gas-liquid chromatographic analysis of conjugated linoleic acid in meat. *Animal Sci. J.* 1999; **70**: 336-342.
- 15) Duncan DB. Multiple range and multiple F tests. *Biometrics* 1955; **11**: 1-42.
- 16) Esterbauer H, Lipid peroxidation products: formation, chemical properties, and biological activities. In: Packer L, Sletten TF (eds). *Free Radicals in Liver Injury*. IRL Press. Oxford. 1985: 29-47.
- 17) Esterbauer H. Cytotoxicity and genotoxicity of lipid-oxidation products. *Am. J. Clin. Nutr.* 1993; **57** (suppl): 779S-786S.
- 18) 境 正. 魚肉は不飽和脂肪酸の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-ヘキセナールが筋肉タンパク質中のリジンと結合. *化学と生物* 2004; **40**: 84-85.