水産加工品の褐変に関する研究—II.

酸化油中の各種カルボニル化合物とくにアゼライン酸
半アルデヒドの褐変におよぼす影響

藤本健四郎・阿部市子・金田尚志

(1970年7月15日受理)

Studies on the Brown Discoloration of Fish Products—II.
Effect of Several Aldehydes, Especially Azelaaldehydic Acid,
in the Autoxidized Oil on Discoloration

Kenshiro FUJIMOTO, Ichiko ABE, and Takashi KANEDA*

In a previous paper, the results indicated that the role of unsaturated carbonyls in the discoloration reaction seemed more important than those of the saturated carbonyls. While NONAKA reported that half-aldehydes longer than glutaraldehydic acid were presumed to be important precursors of the browning in fish oil.

In this study, to make the effect of half-aldehyde on browning clear, the browning potentialities of azelaaldehydic acid (AZA) and its methyl ester (MAZ) were examined in comparison with those of common aldehydes in autoxidized oil, propanal and 2-hexenal, by the model systems with volatile bases.

AZA and MAZ were prepared from oleic acid by ozonolysis (Fig. 1).

As shown in Figs. 2 and 3, in both reactions with ammonia and trimethylamine, the most rapid browning occurred with 2-hexenal and the browning potentialities of AZA and MAZ were relatively low and equal to or less than that of propanal.

Subsequently, the brown discoloration between ammonia and methyl ester of cuttle-fish liver oil, both autoxidized (carbonyl value 377) and unoxidized ones containing authentic aldehydes equivalent to carbonyl value of autoxidized oil, were examined. The results showed that the browning of autoxidized oil was far more extensive than those of the others (Fig. 4). In these experiments, of the aldehydes examined, 2-hexenal also exhibited higher browning potentiality than AZA.

水産加工品を貯蔵する際、しばしば認められる油焼け現象は「油脂の酸化生成物であるカルボニル化合物が魚体中の種々のアミノ化合物と反応して生ずる」とされている。前報¹⁾において著者らはこの褐変反応は、主としてカルボニル化合物中の不飽和なものとアミノ化合物のうち揮発性塩基が関与して生ずるとした。しかし野中²⁾は脂質酸化によつて生ずるアゼライン酸半アルデヒドなどの半アルデヒド類が揮発性塩基と反応することが、酸化酸の着色の主原因としている。アゼライン酸半アルデヒドは自動酸化油脂中に存在することが知られている^{3,4)}飽和アルデヒドであるが、炭素鎖の一端がカルボキシル基なので、他の *n*-飽和アルデヒドより反応性に富み褐変に対する作用も異なることが予想される。そこで、アゼライン酸半アルデヒドなどの半アルデヒド類と不飽和カルボニル化合物のいずれが水産加工品の褐変反応において重要かという点を明らかにするため、これらを揮発性塩基と反応させ、生成物の着色程度を比較検討したのでその結果を報告する。

* 東北大学農学部食糧化学科 (Department of Food Chemistry, Faculty of Agriculture, Tohoku University, Sendai)

実験方法

試料 アゼライン酸半アルデヒド (AZA) およびそのメチルエステル (MAZ) はオレイン酸のオゾン分解により調製した。(Fig. 1) オレイン酸はオリーブ油を常法によりケン化して得られる混合脂肪酸から鉛塩アルコール法および尿素付加法により分別精製した。ガスクロマトグラフィーによるとオレイン酸の純度は 94.1% で不純物の大部分はパルミトオレイン酸であつた。また MAZ および AZA の純度はそれぞれ 90.1, 80% で, AZA は重合しやすいため, 再結によつても純度を上げることが困難であつた。比較対照のためのカルボニル化合物としては酸化魚油中の主要カルボニル化合物である⁵⁾ プロパナール, 2-ヘキセナールを用いた。これらは市販品をそのまま使用した。またイカ肝油メチルとその酸化生成物は前報¹⁾と同様に調製した。また自動酸化油脂の褐変と比較するため, 未酸化イカ肝油メチルに AZA, プロパナール, 2-ヘキセナールを添加した油と自動酸化イカ肝油メチルを用いた。また揮発性塩基としてアンモニアおよびトリメチルアミンを用いた。

Fig. 1. Preparation of azelaaldehydic acid and its methyl ester from oleic acid.

褐変の反応条件とその測定方法

(1) アルデヒドと揮発性塩基による褐変 MAZ, AZA, プロパナールおよび 2-ヘキセナールを 200 mg ずつ試験管にとり, 0.02 N アンモニアまたはトリメチルアミンエタノール溶液 5 ml を添加し密閉して 37°C で 1 週間 incubation を行なつた。期間中, 反応液の一部をとり, 430 m μ の吸光度により, 褐変の経時変化を測定した。

(2) アルデヒド添加油と自動酸化油における褐変の比較 (1) の実験で, 自動酸化油中に多く存在するアルデヒドの褐変について比較したが, これらアルデヒドと自動酸化油との褐変の強さを比較するため, 未酸化イカ肝油メチルに各種アルデヒドを添加し, これらアルデヒド添加油と自動酸化イカ肝油メチルの褐変度の比較を行なつた。すなわち, 未酸化イカ肝油メチル (カルボニル価 7) に, AZA, プロパナール, 2-ヘキセナールを添加しカルボニル価を約 400 (各々 360, 400, 418) に調整したアルデヒド添加油, および自動酸化イカ肝油メチル (カルボニル価 377) にアンモニアを加え, 生成物の褐変度を比較した。各試料油 4 g を試験管にとり, 0.02 N アンモニアエタノール溶液 8 ml を添加し, 密閉後 37°C で incubate し, 実験 (1) と同様に吸光度を測定した。

結果および考察

(1) アルデヒドと揮発性塩基による褐変 MAZ, AZA ならびにプロパナール, 2-ヘキセナールとア

Fig. 2. Brown discoloration of various aldehydes with ammonia.
(4% each aldehydes in 0.02 N ammonia EtOH soln.; incubated at 37°C.)

ンモニアの反応による褐変度の経時変化を Fig. 2 に示した。図にみられるように MAZ, AZA の褐変の程度は 2-ヘキセナールに比較して非常に弱く、プロパナールと同程度もしくはやや弱い値を示した。MAZ と AZA とでは、AZA の方がいくぶん褐変度が強かった。これはエステルとカルボキシル基の反応性の大小によるものと考えられる。また上記の各種アルデヒドとトリメチルアミンとの反応の結果を Fig. 3 に示した。トリメチルアミンとの反応はアンモニアとの反応に比較すると全体的に褐変が弱く、アンモニアに比較して反応速度が遅いように思われる。カルボニル化合物相互について比較してみると、アンモニアのときと同様 2-ヘキセナールの褐変が最も著しく、これに比較すると、MAZ, AZA は共に弱かった。また反応条件を強め、0.05 N アンモニアエタノール溶液と 45°C で反応、褐変させたところ、各アルデヒドの反応性の順序は前条件の場合と同様だったが、褐変度は大きく増大することが認められた。

(2) アルデヒド添加油と自動酸化油の褐変の比較 自動酸化イカ肝油メチルと各種アルデヒド添加イカ肝油メチルにアンモニアを作用させたときの結果を Fig. 4 に示した。この図にみられるように

Fig. 3. Brown discoloration of various aldehydes with trimethylamine.
(4% each aldehydes in 0.02 N trimethylamine EtOH soln.; incubated at 37°C.)

Fig. 4. Brown discoloration of the autoxidized methyl esters of cuttle-fish liver oil (C. V. 377) and the original unoxidized esters of the same liver oil with aldehydes equivalent to carbonyl value of the autoxidized oil.

Incubated with 2 times volume of 0.02 N ammonia EtOH solution, at 37°C.

添加油の褐変度の順序は純品のときと同様 2-ヘキセナールが AZA より大きな褐変度を示した。これに比較すると、酸化油脂である自動酸化イカ肝油メチルの褐変度は、2-ヘキセナールよりも非常に大きな吸光度を示すことを認めた。

以上のことからアゼライン酸半アルデヒドの褐変に関与する程度は低くそれほど重要な役割を果たしているとは考えられない。したがってアゼライン酸半アルデヒドを褐変反応の主要原因物質とするのは困難なように思われる。また酸化油脂の褐変には、2-ヘキセナールよりもさらに褐変しやすいと考えられる 2,4-ジエナール等の不飽和アルデヒドをはじめとして、ジカルボニル化合物、あるいはカルボニル以外の酸化生成物なども関与しているのではないかと考えられる。

要 約

水産加工品に認められる油焼け現象には主要原因物質の一つとして油脂の自動酸化により生成したアゼライン酸半アルデヒドのような半アルデヒド類が関与するとされていた。そこでアゼライン酸半アルデヒドの、褐変反応に関与する程度を知るため各種カルボニル化合物と揮発性塩基を用い褐変の程度を比較したところ、アゼライン酸半アルデヒドは不飽和アルデヒドより褐変を生じにくいことを認めた。

また未酸化油に各種アルデヒドを添加した油および自動酸化油のアンモニアによる褐変と比較すると、自動酸化油の褐変はいずれのアルデヒド添加油よりも著しかった。

文 献

- 1) 藤本健四郎・丸山雅之・金田尚志：本誌，34，519～523 (1968).
- 2) 野中順三九：油化学，7，317～322 (1958).
- 3) E. N. FRANKEL, J. NOWAKOWSKA, and C. D. EVANS: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 38, 161～162 (1961).
- 4) 天野立爾：食衛誌，9，205～209 (1968).
- 5) M. P. FISHER and L. A. WISHNER: *Lipids*, 3, 88～90 (1968).