

## 煮干いわしの油焼け時に 生成される褐色物質の脂質酸化防止作用

滝口 明秀・山口 雅子

### Antioxidative Effect of Brown Pigment Produced by Lipid Oxidation in Boiled and Dried Anchovy

Akihide TAKIGUCHI, and Masako YAMAGUCHI

室温に貯蔵した煮干しいわしは、油焼けを生じ商品価値が低下する。油焼けは、脂質酸化生成物のカルボニル化合物といわし肉中のアミノ化合物によるメイラード反応の結果生じる褐変現象である。

貯蔵中における煮干しいわしの脂質酸化は、油焼けを生じた後は非常に遅くなることが報告<sup>1),2)</sup>されている。また、メイラード反応生成物には脂質酸化を防止する作用のあることがいくつかの食品で知られている<sup>3)</sup>。このことから、煮干しいわしにおいても、脂質酸化の進行に伴って生じた油焼けの原因物質中に酸化を防止する物質が含まれていることが推測される。

そこで、室温貯蔵における煮干しいわしの脂質が高度不飽和脂肪酸を多く保持しながら酸化に対して安定化する原因を明らかにするため、油焼けの進行時に減少するアミノ酸と脂質酸化によって生成されることが知られているカルボニルを反応させ、この反応物の脂質酸化に及ぼす影響について検討した。

#### 実験方法

メイラード反応生成物は、アミノ酸とカルボニルのいずれも0.2mol水溶液を共栓付き三角フラスコにとり、密封後40℃の恒温器中に100時間置いて調製した。アミノ酸はメチオニン、ヒスチジン、リジン（いずれも和光純薬製、試薬特級）を、カルボニルはアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、クロトンアルデヒド、グルコース、リボース（いずれも和光純薬製、試薬特級）を用いた。なお、本文中ではアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、クロトンアルデヒドをまとめてアルデヒドと書き、グルコースとリボースをまとめて還元糖と書く。

抗酸化試験は、クロロホルム・メタノール溶液（1：

1, V/V)の10%になるようにサンマ内臓付着脂質を溶かした試料液70mlに2mlのメイラード反応液もしくは1mlの0.2molアミノ酸液、カルボニル液を添加し、40℃の恒温器中に貯蔵し、貯蔵中の過酸化価（POV）、吸光度およびアミノ酸量の変化を測定した。

POVは、常法によって分析した。吸光度は、分光光度計を用い440nmの値を測定した。また、アミノ酸量は、アミノ酸分析計によって測定した。

#### 結果および考察

アミノ酸を添加した脂質のPOVの変化を図1に示

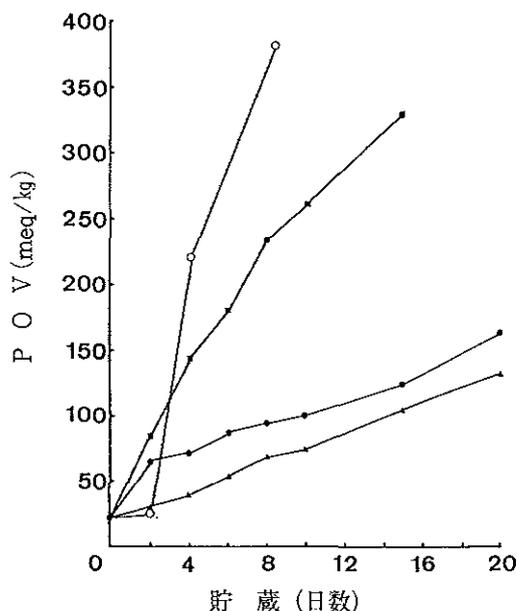


図1 アミノ酸を添加した脂質のPOVの変化

- 対照 (脂質のみ)
- メチオニン添加脂質
- ヒスチジン添加脂質
- ▲— リジン添加脂質

す。脂質だけを貯蔵した対照区に比べ、いずれのアミノ酸を添加した脂質でもPOVの上昇は遅かった。3種のアミノ酸の中では、リジン添加区が最も遅く、次いでメチオニン、ヒスチジン添加区の順であった。

アミノ酸を添加した脂質の吸光度の変化を図2に示

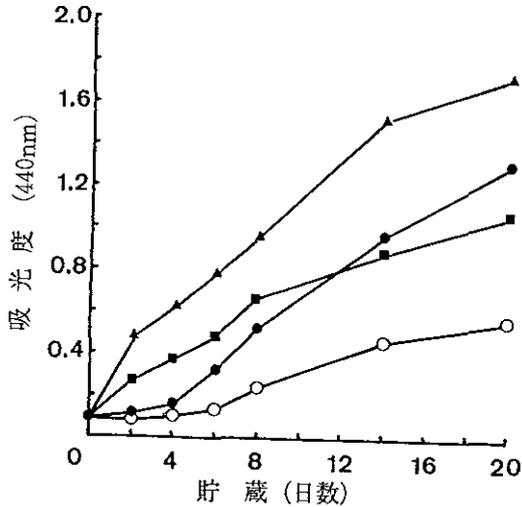


図2 アミノ酸を添加した脂質の吸光度の変化

- 対照 (脂質のみ)
- メチオニン添加脂質
- ヒスチジン添加脂質
- ▲— リジン添加脂質

す。対照区に比べアミノ酸を添加した脂質ではいずれも吸光度が上昇した。また、リジンを添加した脂質で特に吸光度の上昇が著しかった。いずれの試験区でも褐色に変化することによって吸光度が上昇したが、これは脂質の変色の進行を示すものと考えられた。

脂質中におけるアミノ酸量の変化を図3に示す。い

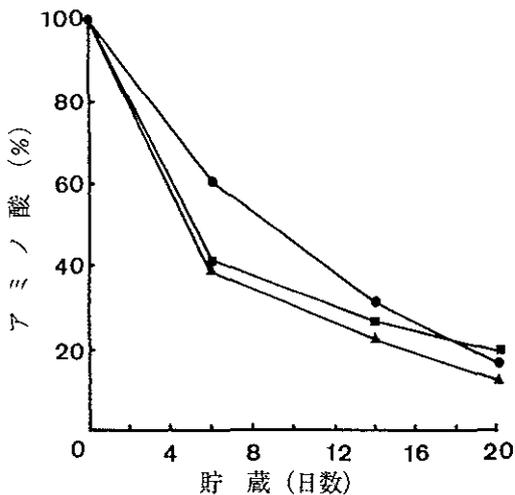


図3 脂質中のアミノ酸の残存率の変化

- メチオニン
- ヒスチジン
- ▲— リジン

ずれのアミノ酸も全貯蔵期間を通して減少し、減少速度はほぼ同じであった。

アミノ酸の添加による脂質酸化防止効果がみられたが、同時に脂質の褐色化とアミノ酸量の減少が生じた。このため、脂質酸化の防止効果を示したの、アミノ酸単独の作用であるかアミノ酸と酸化生成物の反応物質の作用であるかは推定できない。

カルボニルを添加した脂質の貯蔵中のPOVの変化を図4に示す。アセトアルデヒドを加えた脂質では、

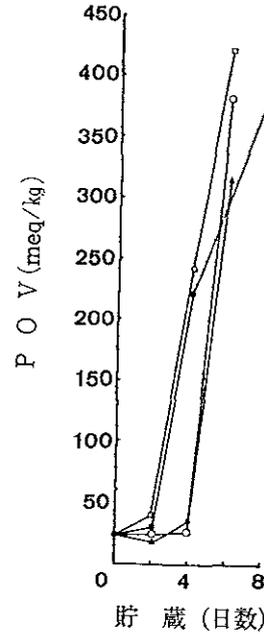


図4 カルボニルを添加した脂質のPOVの変化

- 対照
- ▲— リボース添加
- グルコース添加
- アセトアルデヒド添加

対照区とほぼ同様のPOVの変化を示した。なお、プロピオンアルデヒドおよびクロトンアルデヒドを添加した試験区は、アセトアルデヒド添加区および対照区とほぼ同様のPOVの変化を示したので、図中では省略した。グルコースおよびリボースを添加した脂質のPOVは、貯蔵4日目までほとんど変化せず、以後、急激に上昇した。

これらのことから、対照区の脂質酸化は、2日間の誘導期の後に対数的に進行したので、アルデヒドには酸化防止作用はないが、還元糖には酸化の誘導期を延長させる効果があるのが認められた。

アミノ酸とカルボニルを40℃で100時間反応させたときの吸光度およびアミノ酸の残量を表1に示す。なお、吸光度の上昇は褐変が進行したと判定する。メチ

表1 アミノ酸とカルボニルを40℃で100時間反応させたときの反応液の吸光度(440nm)およびアミノ酸の残量

アミノ酸	カルボニル	吸光度(440nm)	アミノ酸残量(%)
メチオニン	グルコース	0.110	100
	リボース	0.111	100
	アセトアルデヒド	0.114	92.6
	プロピオンアルデヒド	0.124	91.1
	クロトンアルデヒド	0.256	80.0
ヒスチジン	グルコース	0.112	100
	リボース	0.139	95.6
	アセトアルデヒド	0.208	50.0
	プロピオンアルデヒド	0.133	67.7
	クロトンアルデヒド	1.105	9.3
リジン	グルコース	0.146	88.4
	リボース	0.380	66.7
	アセトアルデヒド	0.660	56.9
	プロピオンアルデヒド	0.227	66.7
	クロトンアルデヒド	1.553	21.8

オニンと還元糖では、褐変やメチオニンの減少はほとんどなかった。メチオニンとアルデヒドでは、アセトアルデヒドおよびプロピオンアルデヒドとでやや褐変が生じ、メチオニンがわずかに減少し、クロトンアルデヒドとでは褐変が進行して20%のメチオニンが減少した。ヒスチジンとグルコースとでは褐変やヒスチジンの減少はなかったが、リボースとではやや褐変を生じ、ヒスチジンがわずかに減少した。ヒスチジンとアルデヒドでは、アセトアルデヒドおよびプロピオンアルデヒドはともに褐変を生じ、ヒスチジンも減少し、クロトンアルデヒドとは強い褐変を生じ、ヒスチジンのほとんどが消費された。リジンと還元糖では、褐変を生じリジン量も減少した。リジンとアルデヒドでは、いずれの組み合わせも褐変を生じ、リジンが減少した。

このことから、メイラード反応の速度は、アミノ酸ではヒスチジンとリジンが速く、メチオニンは遅いことおよびカルボニルでは還元糖に比べアルデヒドの反応が速いことがわかる。

メチオニンとカルボニルの反応物を脂質に添加したときのPOVの変化を図5に示す。メチオニンとグルコースおよびリボースの反応物を脂質に加えたときの

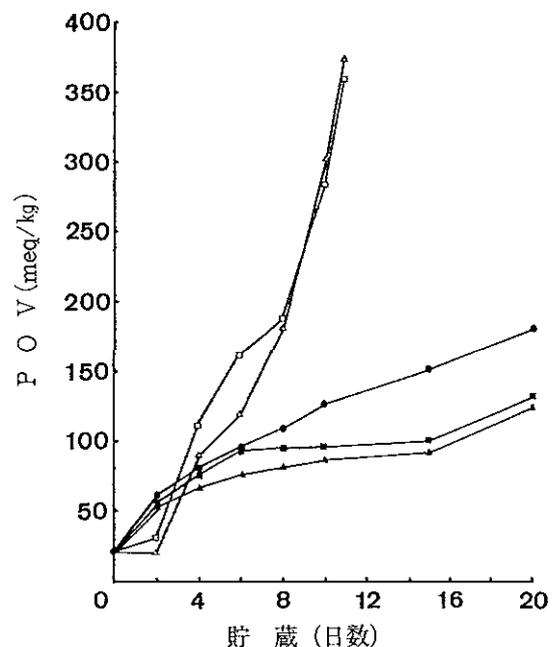


図5 メチオニンとカルボニルの反応物を添加した脂質のPOVの変化

- メチオニン・アセトアルデヒド
- メチオニン・プロピオンアルデヒド
- ▲— メチオニン・クロトンアルデヒド
- △— メチオニン・リボース
- メチオニン・グルコース

POVは、対照区 (図1) に比べ上昇速度がやや遅かったが、メチオニン (図1) だけを加えたものに比べて速かった。アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、クロトンアルデヒドとの反応物は、いずれもPOVの上昇をよく抑制しているが、POVの変化はメチオニンだけを加えたものとほぼ同様の推移を示した。

ヒスチジンとカルボニルの反応物を脂質に加えたときのPOVの変化を図6に示す。リボースおよびグル

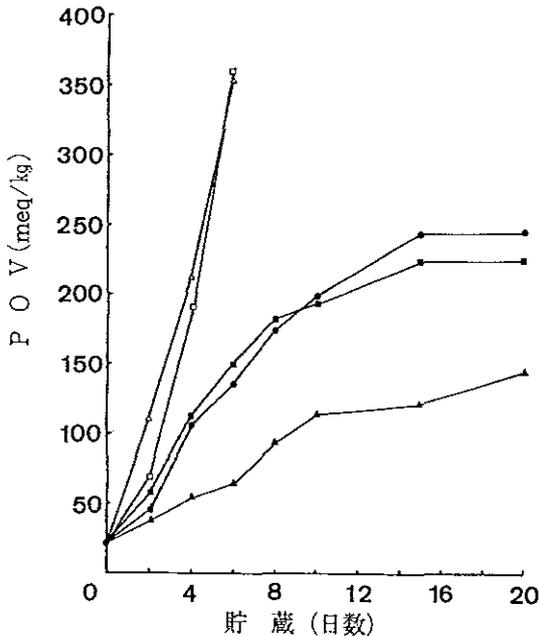


図6 ヒスチジンとカルボニルの反応物を添加した脂質のPOVの変化

—●— ヒスチジン・アセトアルデヒド  
—■— ヒスチジン・プロピオンアルデヒド  
—▲— ヒスチジン・クロトンアルデヒド  
—□— ヒスチジン・グルコース  
—△— ヒスチジン・リボース

コースとの反応物を添加した脂質では、貯蔵開始後比較的急激にPOVが上昇した。アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、クロトンアルデヒドとの反応物は、いずれもヒスチジン (図1) だけを添加したものに比べPOVの上昇速度は遅く、特にクロトンアルデヒドとの反応物を添加した脂質ではPOVの上昇が非常に遅かった。

リジンとカルボニルの反応物を添加した脂質のPOVの変化を図7に示す。還元糖との反応物を添加した脂質においても、POVの上昇速度は遅かったが、これらはリジンだけを添加した脂質 (図1) に比べ上昇速度が速かった。アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、クロトンアルデヒドとの反応物を添加した脂質では、POVの上昇はほとんどなく、特にクロトンア

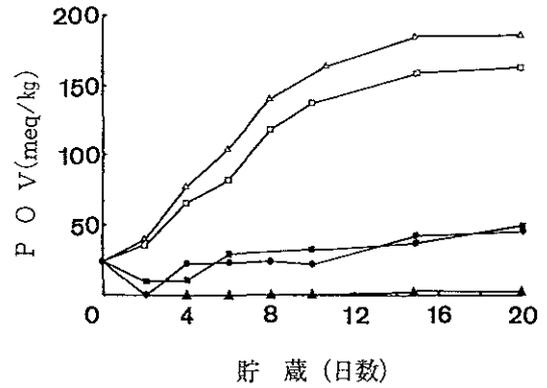


図7 リジンとカルボニルの反応物を添加した脂質のPOVの変化

—●— リジン・アセトアルデヒド  
—■— リジン・プロピオンアルデヒド  
—▲— リジン・クロトンアルデヒド  
—△— リジン・リボース  
—□— リジン・グルコース

ルデヒドとの反応物を添加したものではPOVは貯蔵2日以降はみられなかった。アルデヒドとの反応物を添加した脂質では、リジンだけを添加したものに比べPOVの上昇が抑制された。

ヒスチジンおよびリジンとアルデヒドの反応物を添加した脂質は、これらのアミノ酸を単独での添加に比べPOVの上昇が遅く、酸化の進行が抑制されている。これは、メイラード反応生成物の抗酸化性によるものと推測される。また、メイラード反応の反応速度の速いクロトンアルデヒドとリジンの反応物は特に酸化防止作用が強く、他の組み合わせにおいてもメイラード反応の速いものほど酸化防止効果の強い傾向がみられた。メチオニン単独とメイラード反応物の間で脂質酸化防止効果に違いが認められなかったのは、反応物中のメチオニンの残存量が多いこととメチオニン単独の酸化防止作用が強いことによるものと推測された。

以上のことから、油焼けの原因となっている褐変物質は、室温貯蔵における煮干しいわしの脂質の安定化の原因の一つとなっているものと考えられた。

## 要 約

- 1) 煮干しいわしの脂質が室温貯蔵中に酸化に対して安定化する原因を明らかにするため、肉中のアミノ酸と酸化生成物のカルボニルによるメイラード反応生成物の酸化防止作用の検討を行った。
- 2) 煮干しいわしの油焼けの進行に伴って減少したアミノ酸のうち、ヒスチジンとリジンは室温でアルデヒドと素早く反応した。

- 3) ヒスチジンとリジンは、単独よりアルデヒドとの反応物の添加の方が脂質酸化防止効果が強かった。
- 4) メイラード反応の反応速度の速いアミノ酸とカルボニルの組み合わせほど強い脂質酸化防止効果を示した。

#### 文 献

- 1) 滝口明秀 (1987) : カタクチイワシ乾製品の乾燥・貯蔵中における脂質劣化. 日水誌, **53**, 1463-1469.
- 2) 滝口明秀 (1992) : 煮干しいわしの室温および低温貯蔵中における脂質酸化および褐変. 日水誌,

58, 489-494.

- 3) H. Lingnert (1980) : Antioxdative Maillard Reaction III. Application in Cookies. J. Food Processing and Preservation, 219-233.
- 4) 油脂および油脂製品試験法部会 (1977) : 基本油脂分析法. 日本油脂協会, 東京, pp 2, 4, 12-73.
- 5) 名武昌人・団野源一 (1973) : リノール酸の自動酸化に対するメチオニンの抗酸化作用について. 栄養と食糧, **26**, 245-250.