

# マグロ罐詰に関する研究—Ⅲ—

正常肉、背肉および褐変肉脂質の脂肪酸組成について\*

河 内 正 通

Studies on the Canned Tuna—III.  
Fatty Acid Composition of Lipid from Normal, Green, and Brown Meat\*

By

Masayuki Kouchi

It has been demonstrated that green meat tends to have higher peroxide content in the lipid than normal meat<sup>8)9)</sup>. This fact suggests a possibility that the fatty acid composition of discolored meat, including one which has greened may differ from that of normal meat. Thus, in the present investigation, the fatty acid composition in three kinds of lipid from normal, green, and brown meat of canned tuna was determined by gas-liquid chromatography respectively.

The result obtained is summarized as follows:

In the lipid from normal meat, 35 kinds of acid were identified, in which the major components, C<sub>16:0</sub>, C<sub>18:0</sub>, C<sub>18:1</sub>, and C<sub>22:6</sub> acid, totaled about 66 mole %. No fatty acids were found as characteristic components of either discolored or normal meat, but the former differed from the latter in the fatty acid composition. The lipid from discolored meat contains more monoenoic acids, mainly C<sub>18:1</sub> and C<sub>20:1</sub> acid than that from normal meat, and contains less C<sub>16:0</sub> acid and unsaturated acid which is higher than dienic. Less polyenoic acids and longer chain acids are found in the lipid from brown meat than in that from green meat.

However, the above differences in the fatty acid composition between the normal and the discolored meat were not so significant as to warrant any presumptions on the mechanism of the discoloring caused by lipid components.

マグロ罐詰の変色肉に関しては多くの研究<sup>7)</sup>があるが、脂質成分との関係についての研究は少ない。NAUGHTON<sup>8)</sup>らは過酸化物質値と緑変との間にわずかながら相関のあることを認めている。また、DOLLAR<sup>9)</sup>らは生鮮時において蒸煮後の変色を予知するための実験で、脂質含量およびTBA値は緑変と特に関係は

\*水産大学校研究業績 第527号, 1967年12月27日受理。

Contribution from the Shimonoseki University of Fisheries, No. 527.

Received Dec. 27, 1967.

ないが、一般に緑変しやすい肉の脂質は過酸化化物が多いことを認めている。

このように過酸化化物量と緑変との間に相関が認められるのであれば、マグロ肉脂質の脂肪酸組成も正常肉と変色肉とは異なるのではないかと推定される。ゆえに、正常肉、青肉および褐変肉罐詰からそれぞれ脂質を抽出して、その脂肪酸組成をガスクロマトグラフィーによって測定し、比較したので報告する。

## 1. 実験方法

1・1 試料：南太平洋産のメカジキ *Xiphias gladius* LINNAEUS を蒸煮、放冷、切断した後肉眼的に正常肉、青肉および褐変肉に選別してツナ 2 号罐に肉詰し、常法にしたがって水煮罐詰を製造した。変色肉では変色の著しい肉質のみを罐詰とした。このうち、できるだけ異なった数尾の魚体からのものを選ぶようにして各区から 15 罐（固型量 2.4 kg）づつをとり出し供試した。

1・2 試料油の調製：試料から脂質の抽出および試料油の調製法は第 1 図に示すとおりである。すなわち、

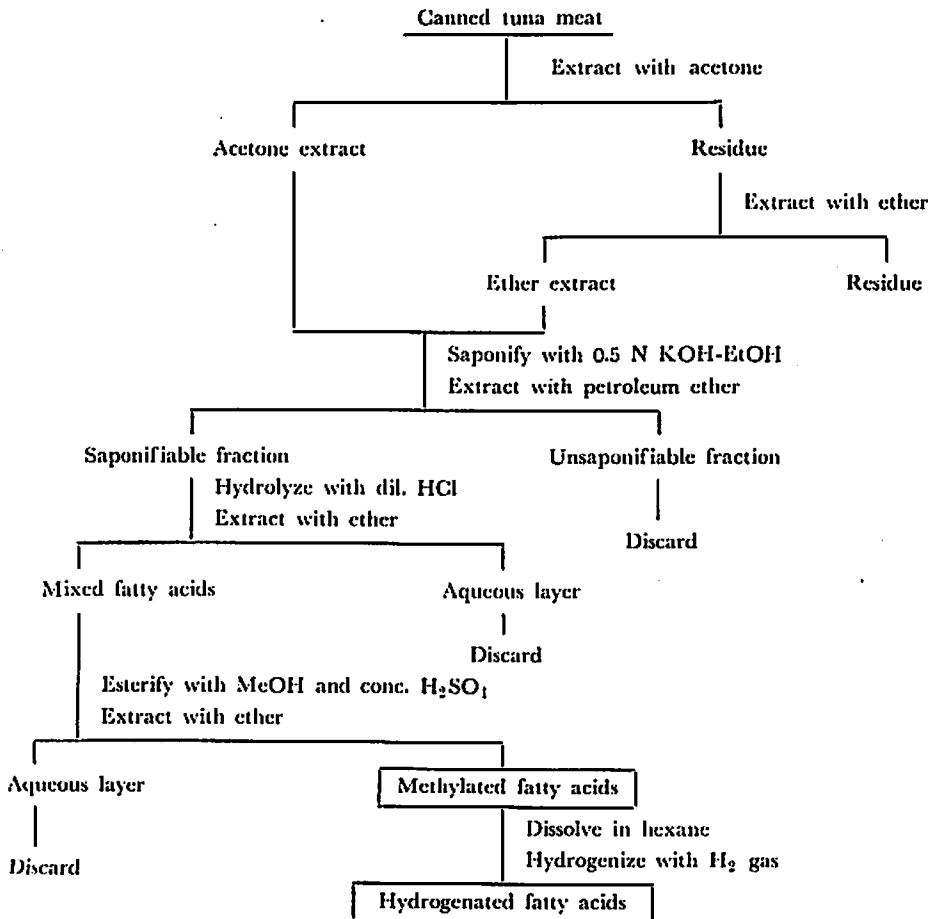


Fig. 1. Preparation of fatty acid methyl ester for gas-liquid chromatography.

試料からアセトンおよびエーテルで抽出した脂質をケン化し、不ケン化物を除いてから分解して混合脂肪酸

を分取し、これをメタノールおよび硫酸を用いてメチルエステル化ゆして混合脂肪酸メチルエステル試料を調製した。また、この一部分をとり白金黒を触媒として水素ガスを通じて水素添加を行ない、水素添加試料とした。

1・3 ガスクロマトグラフィーの条件：第1表に示す条件下で行なった。

Table 1. Conditions for gas-liquid chromatography.

---

Apparatus : SHIMADZU Model GC-1B Gas Chromatograph
Column dimensions : 300×0.4 cm i.d. stainless steel
Solid support : Shimelite W (60/80 mesh)
Stationary phase : Diethyleneglycol succinate polyester (10 : 90)
Temperatures : Column, 200°C ; Injection, 280°C ; Detector, 215°C
Carrier gas : Nitrogen ; Flow rate, 60 ml/min. ; Inlet pressure, 2.0 kg/cm <sup>2</sup> ; Outlet pressure, atmospheric
Detector : SHIMADZU Hydrogen Flame Ionization Detector Model HFD-1
Flow rate of hydrogen gas : 48 ml/min.
Flow rate of air : 1.48 l/min.

---

1・4 脂肪酸の同定および定量：各ピークの同定あるいは推定は標準品、すなわちラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸およびエルシン酸のメチルエステルならびに水素添加試料の保持時間の対数と炭素数との直線関係を用いて行なった。なお、高度不飽和酸の推定は佐野ら<sup>11)</sup>の方法にしたがって、他の試料で行なった尿素付加分別の結果<sup>12)</sup>を参考とした。また、定量は半値巾法および保持時間法<sup>13)</sup>によって行ない、水素添加試料の値を参考にした。

2. 実験結果および考察

正常肉脂質の脂肪酸メチルエステルのガスクロマトグラムを第2図に示す。このクロマトグラムから約26のピークが確認された。青肉および褐変肉脂質からもこれとほぼ類似したクロマトグラムが得られた。

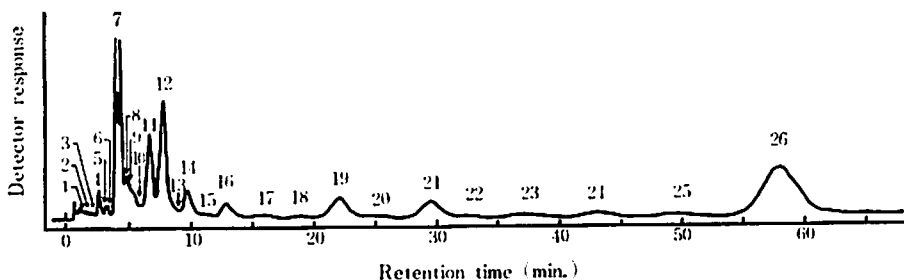


Fig. 2. Gas chromatogram of fatty acid methyl ester obtained from normal meat of canned tuna. (1) 12 : 0. (2) 12 : 1. (3) 13 : 0. (4) 14 : 0. (5) 15 : 0. (6) 14 : 2-15 : 1. (7) 16 : 0. (8) 16 : 1. (9) 17 : 0. (10) 16 : 2+17 : 1. (11) 18 : 0. (12) 18 : 1. (13) 19 : 0. (14) 18 : 2+19 : 1. (15) 20 : 0. (16) 20 : 1. (17) 20 : 2+21 : 0. (18) 22 : 0. (19) 20 : 3+22 : 1. (20) 20 : 4. (21) 20 : 5+23 : 1. (22) 24 : 0. (23) 22 : 3+24 : 1. (24) 22 : 4. (25) 22 : 5. (26) 22 : 6.

正常肉、青肉および褐変肉脂質の脂肪酸組成は第2表に示すとおりである。

すなわち、メカジキ正常肉脂質は微量成分を含めると35種の脂肪酸から構成されており、そのおもなも

Table 2. Fatty acid composition of lipid obtained from canned tuna.

(Mole %)							
Fatty acid	Normal meat	Green meat	Brown meat	Fatty acid	Normal meat	Green meat	Brown meat
12:0	0.2	0.3	0.3	19:1	0.2	1.1	1.2
12:1	0.2	0.2	0.2	20:0	0.6	0.6	0.8
12:2	Trace	0.2	Trace	20:1	2.5	4.7	4.9
13:0	0.2	0.2	0.2	20:2	0.5	0.4	0.7
14:0	1.5	1.2	1.5	20:3	4.3	5.3	4.0
14:2	0.3	0.2	0.2	20:4	0.4	0.5	0.5
15:0	0.8	0.6	0.8	20:5	4.9	3.1	3.3
15:1	0.2	0.3	0.3	21:0	0.2	0.3	0.4
16:0	18.2	13.7	15.6	22:0	0.2	0.2	0.4
16:1	2.8	1.9	2.2	22:1	0.6	0.6	1.1
16:2	1.1	Trace	0.4	22:3	0.3	0.1	0.2
16:3	Trace	0.3	1.1	22:4	2.0	1.6	1.4
17:0	2.1	1.6	2.3	22:5	1.1	1.5	1.1
17:1	0.6	1.2	1.0	22:6	26.3	25.7	22.4
18:0	8.2	8.9	9.5	23:1	0.4	1.6	0.4
18:1	13.5	17.9	18.4	24:0	0.4	0.3	0.3
18:2	3.7	0.9	0.8	24:1	0.6	1.5	1.2
19:0	0.9	1.3	0.9				

のは C<sub>16:0</sub>, C<sub>16:1</sub>, C<sub>17:0</sub>, C<sub>18:0</sub>, C<sub>18:1</sub>, C<sub>18:2</sub>, C<sub>20:1</sub>, C<sub>20:3</sub>, C<sub>20:5</sub>, C<sub>22:1</sub> および C<sub>22:6</sub> 酸などであった。このうち特に含量の多いものは C<sub>16:0</sub>, C<sub>18:0</sub>, C<sub>18:1</sub> および C<sub>22:6</sub> 酸などであり、これらの酸が約66モル%を占めていた。また、C<sub>13</sub>, C<sub>15</sub>, C<sub>17</sub>, C<sub>19</sub>, C<sub>21</sub> および C<sub>23</sub> 酸などの奇数炭素鎖脂肪酸も少量含まれていた。

変色肉脂質の脂肪酸組成も全般的な傾向は正常肉脂質とほぼ等しいが、各脂肪酸の含量はそれぞれわずかに異なった。すなわち、青肉および褐変肉脂質ともに正常肉脂質と同様に C<sub>16:0</sub>, C<sub>18:0</sub>, C<sub>18:1</sub> および C<sub>22:6</sub> 酸を多量に含有し、これらの酸の合計も約66モル%とほぼ等しかった。しかし、正常肉脂質に比べて青肉脂質は C<sub>17:1</sub>, C<sub>18:1</sub>, C<sub>19:1</sub>, C<sub>20:1</sub>, C<sub>23:1</sub> および C<sub>21:1</sub> 酸などのモノエン酸が多く、C<sub>16:0</sub>, C<sub>16:1</sub>, C<sub>16:2</sub>, C<sub>18:2</sub> および C<sub>20:3</sub> 酸などが少なかった。褐変肉脂質は C<sub>16:3</sub>, C<sub>18:1</sub>, C<sub>19:1</sub>, C<sub>20:1</sub>, C<sub>22:1</sub> および C<sub>21:1</sub> 酸などが多く、C<sub>16:0</sub>, C<sub>16:2</sub>, C<sub>18:2</sub>, C<sub>20:3</sub> および C<sub>22:6</sub> 酸などが少なかった。

そして、正常肉または変色肉だけに含まれるような特異的な脂肪酸は見いだされなかった。

構成脂肪酸を不飽和度または炭素鎖長によって大別し、その含量を比較すると第3表のとおりである。すなわち、メカジキ肉脂質はポリエン酸ばかりでなく飽和酸もかなり多かった。また、低級酸が非常に少なく、中級酸と高級酸が多く、両者がほぼ等しかった。そして、正常肉脂質に比べて、青肉脂質はモノエン酸がかなり多く、その他の酸はいずれもわずかに少なかった。また、高級酸がやや多く、中級酸がやや少なかった。褐変肉脂質はモノエン酸が同様にかなり多く、ポリエン酸がかなり少なかった。また、中級酸がやや多く、高級酸がやや少なかった。

しかしながら、以上の各酸の差は  $C_{16:0}$ 、 $C_{18:1}$ 、 $C_{20:1}$  および  $C_{22:6}$  酸を除いてはいずれも量的に小さかった。そして、各肉質中の脂質含量は非常に少なく 0.2 ないし 0.3% であったため、雑誌肉中にけるこれらの差の絶対値は非常に小さな値であると考えられる。

Table 3. Proportions of fatty acid of lipid obtained from canned tuna.

Samples	Based on unsaturation				Based on chain length		
	Saturated	Monoenoic	Dienoic Trienoic	Polyenoic <sup>a)</sup>	Shorter <sup>b)</sup> chains	Mediate <sup>c)</sup> chains	Longer <sup>d)</sup> chains
Normal	33.5	21.6	10.2	34.7	2.4	52.3	45.3
Green	29.2	31.0	7.4	32.4	2.3	49.7	48.0
Brown	33.0	30.9	7.4	28.7	2.4	54.5	43.1

a) Polyenoic acids; Tetraenoic, Pentaenoic, and hexaenoic acids

b) Shorter chain acids;  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ , and  $C_{14}$  acids

c) Mediate chain acids;  $C_{15}$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{17}$ ,  $C_{18}$ , and  $C_{19}$  acids

d) Longer chain acids;  $C_{20}$ ,  $C_{21}$ , and  $C_{22}$  acids

また、量的にかなりの差が認められたものでも、漁獲季節または漁場などによる相違を考え合わせると、明らかに普遍性のある差と断定できるほど顕著ではなかった。

青肉と褐変肉とでは幾分傾向を異にしているようであった。すなわち、褐変肉脂質は青肉脂質よりもポリエーレン酸および高級酸が少なかった。しかし、これらの差も普遍性があるといえるほどではなかった。

以上のように正常肉と変色肉の脂肪酸組成に顕著な差が認められなかったため、この実験結果のみから脂質成分がマクロ肉の変色に関与しているかどうかを推論することはできなかつた。しかし、褐変肉ではポリエーレン酸がわずかではあるが全般的に少なく、高級酸も幾分少ないようであるから高度不飽和酸が貯蔵または蒸気加熱工程中に酸化して肉の変色に関与している可能性も考えられる。

### 3. 摘 要

メカジキ雑誌を用いて、その正常肉、青肉および褐変肉脂質の脂肪酸組成をガスクロマトグラフィーによって測定し、つぎのような結果を得た。

1. メカジキ肉脂質は 35 種の脂肪酸から構成されており、そのおもなものは、 $C_{16:0}$ 、 $C_{18:0}$ 、 $C_{18:1}$  および  $C_{22:6}$  酸などであった。
2. 正常肉または変色肉だけに含まれる特異的な脂肪酸は見いだされなかつた。
3. 正常肉脂質に比べて、変色肉脂質は  $C_{18:1}$  および  $C_{20:1}$  酸などのモノエン酸含量が多く、 $C_{16:0}$  酸およびジエン酸以上の不飽和酸含量が少なかった。
4. 青肉と褐変肉とでは、脂肪酸組成がやや異なつた。すなわち、褐変肉脂質は青肉脂質よりもポリエーレン酸および高級酸含量がともに少なかった。
5. 正常肉脂質と変色肉脂質の脂肪酸組成に顕著な差が認められなかつたので、脂質成分がその変色に関与しているかどうかを推論することはできなかつた。

脂肪酸標準試料の提供ならびに種々ご助言を頂いた当大教授 上田正教官に厚くお礼申しあげます。

## 文 献

- 1) 静岡県産品協会技術部, 1952: “鱈長鮪の背肉に関する研究”.
- 2) 山下六郎・高橋信之・松波安正, 1957: 冷凍, **32**, 535.
- 3) 山本恒和, 1960: —, **35**, 137.
- 4) 田中和夫, 1961: —, **36**, 962.
- 5) 平尾秀一ら, 1958: 日水誌, **24**, 679.
- 6) 小泉千秋・橋本芳郎, 1965: —, **31**, 157, 439.
- 7) BROWN, W.D., A.L. TAPPEL, and H.S. OLCOTT, 1958: *Food Research*, **23**, 262.
- 8) NAUGHTON, J. J., H. ZEITLIN, and M.M. FRODYMA, 1958: *J. Agr. Food Chem.*, **6**, 933.
- 9) DOLLAR, A.M., A.M. GOLDNER, W.D. BROWN, and H.S. OLCOTT, 1961: *Food Technol.*, **15**, 253.
- 10) 豊水正道・富安行雄, 1962: 日水誌, **28**, 526.
- 11) 佐野吉彦・村瀬公子, 1965: 油化学, **14**, 104.
- 12) 河内正通, 1967: 日本水産学会 昭和42年度秋季大会にて発表.
- 13) BARTLET, J. C., and J. L. IVERSON, 1966: *J. of the A. O. A. C.*, **49**, 21.
- 14) BURCHFIELD, H.P., and E.E. STORRS, 1962: “Biochemical Applications of Gas Chromatography”, Academic Press, New York, p. 527.
- 15) HORNING, E.C., A. KARMEN, and G.C. SWEELEY, 1964: “Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids” **7**, Pergman Press, London, p. 167.
- 16) 野中頼三九, 1958: 油化学, **7**, 317.
- 17) 小泉 千秋, 1967: 日水誌, **33**, 883.
- 18) 豊水 正道, 1967: —, **33**, 894.
- 19) 八木一文・秋谷年見, 1967: “食品の酸化とその防止”, 光琳書院.