

魚の脂質の特徴と食品機能

藤本健四郎

Kenshiro Fujimoto

1. 魚油の特徴

魚に含まれる脂質の主成分は、通常、トリアシルグリセロールであり、畜肉や鶏肉と共通している。しかし、脂質含量の著しく少ない魚種では、蓄積脂質であるトリアシルグリセロールはほとんど含まれず、ホスファチジルコリンなどのグリセロリン脂質が主成分となる。魚類脂質の脂肪酸組成は、n-3系多価不飽和脂肪酸に富んでいる点で、牛肉や豚肉などの畜肉や鶏肉、牛乳などと著しく異なっており、多価不飽和脂肪酸が多いという点では、むしろ植物油に類似している。しかし、植物油に含まれる多価不飽和脂肪酸がリノール酸もしくは(α -)リノレン酸であるのに対し、魚油ではイコサペンタエン酸(20:5, EPA)やドコサヘキサエン酸(22:6, DHA)などの炭素鎖長が20以上の高度不飽和脂肪酸(二重結合を4個以上持つ脂肪酸)が主体である点が異なっている。これらn-3系高度不飽和脂肪酸を含む食品は、ほとんど海産物に限られており、魚類以外にも甲殻類、イカや貝類などの軟体動物、海藻類にも含まれているが、可食部中の含量は少ない。また、海産哺乳動物(クジラ、アザラシ)などにもn-3系高度不飽和脂肪酸が多く含まれているが、DHAが魚油では主としてグリセロールの2-位に結合しているのに対し、哺乳動物では1,3-位に結合しており、ドコサペンタエン酸(22:5)が多いなどの差異がある。一般に魚油にはn-3系高度不飽和脂肪酸が豊富に含まれているがその量やEPAとDHA比率は魚種や季節により変動する。魚肉中のn-3系高度不飽和脂肪酸の多い魚種としては、マグロ類、サンマ、マイワシ、サバ、ハマチ(養殖)、ビンナガなどがあげられる。EPAの多い魚種としては、マイワシ、カタクチイワシ、ハマチ(養殖)があり、一方、DHAの多いものと

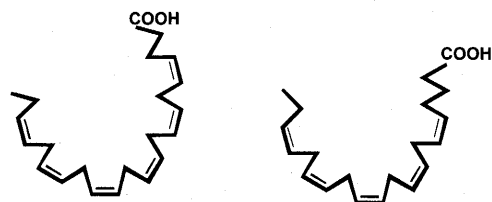
してはマグロ類、カツオがある。

植物油に多いリノレン酸は、生体中で鎖長延長および不飽和化を受け、EPAやDHAへの変換が可能である。しかし、この活性はそれほど強くなく、リノレン酸は体内に蓄積されずに β 酸化されやすいので、体内のEPAやDHAレベルを上げるためには、直接、n-3系高度不飽和脂肪酸を摂取する必要がある。

2. 魚肉中の脂質が食味に関わる役割

多くの魚介類は季節によって味が異なり、一年でもっとも美味な季節を旬(しゅん)と呼んでいる。魚介類は産卵期の前に活発に餌をとり、脂質、グリコーゲン、遊離アミノ酸などを多く蓄える。このように、一般に脂質含量の高い時期の魚は美味とされ、“油の乗った”という表現は旬の魚のおいしさと脂質の役割をよく示している。魚肉の中で美味の代表としては“トロ”がある。トロとはマグロの腹側の部分で、脂質が多いのが特徴であり、脂質含量は25%とたんぱく質に匹敵する。

食品の味については研究が進み、欧米で味の正四面体として知られている4つの基本味(甘味、塩味、酸味、苦味)に加えて、日本の研究により5つ目の基本味として“うま味”が認知された。代表的なうま味成分としては、グルタミン酸ナトリウムがあり、イノシン酸ナトリウムなどのヌクレオチドがグルタミン酸と強い相乗作用を持つことが知られている。魚肉のおいしさには、グルタミン酸ナトリウムとイノシン酸ナトリウムが基本となり、各種遊離アミノ酸が総合的に作用してうま味を形成していると考えられている。一方、脂質についてみると、よく精製された食用サラダ油はほぼ完全に無味無臭で、基本味のような味覚応答は引き起こさないことが電気生理学的研究から明らかにされている¹⁾。しかし、食品に含まれる油脂はおいしさにきわめて重要なことは、“トロ”だけでなく、霜降り肉、うなぎ、フォアグラなど脂質含量の高いものに美味なものが多く、一方、スキムミルクが乳脂肪の多い牛乳より極端にまずいことから脂質のおいしさにおける重要性が推測できる。油脂を多く含む食品が魅力的な原因については、最近の研究により、口腔(舌咽神経)および消化管内には長鎖脂肪酸を認識する系が存在し、脂肪酸がエネルギーになったという信号が神経系を介して脳に伝えられ、オピオイドやドーパミン受容体の関与する報酬効果をもたらし、強い満足感と摂食意欲を発現する可能性が示されている¹⁾。



DHA (all *cis*-4,7,10,13,16,19-docosahexaenoic acid)

EPA (all *cis*-5,8,11,14,17-icosapentaenoic acid)

図1. イコサペンタエン酸およびドコサヘキサエン酸の構造

* 郡山女子大学
(Koriyama Women's University)

さらにトロのおいしさについては、マグロ筋肉エキスへの魚油とだいた油との添加効果の比較から、不飽和度の高い魚油は特異的にうま味増強効果が強かったと報告されている²⁾。

3. n-3 系高度不飽和脂肪酸と動脈硬化防止効果

魚食の健康に与える影響については、他の先進諸国に比較して日本では魚介類の消費量が多いことから、日本人が長命である理由の一つに魚食が重要な役割を果たしていると考えられている。実際、27万人の日本人の食生活を調べた後に、17年間の健康状態を追跡するという大規模なコホート研究³⁾において、毎日魚介類を摂取する人では、表1に示したような疾患に有意にリスクの低下が認められ、脳血管疾患や心臓病のように動脈硬化が関与する疾患が減少することが分かった。また、魚肉を中心とした食事が心臓病患者に延命効果を示すことは1970年代のはじめにDyerbergとBangによってグリーンランド住民の疫学調査が行われ⁴⁾、イヌイット(原住民族)がデンマーク人(白人)と同程度の高脂肪食をとっているにもかかわらず、心筋梗塞の患者が著しく少なく、イヌイットの血漿中のDHAおよびEPAは、デンマーク人の6~7倍高いことから、イヌイットに心臓病の少ない原因は、食事由来のn-3

表1. 毎日魚介を摂取することにより有意にリスクが低下する疾患³⁾

1. 総死亡	6. 胆石症
2. 脳血管疾患(脳出血, くも膜下出血)	7. 胃腸炎
3. 心臓病	8. 喘息
4. がん(胃がん<女性>, 子宮頸がん)	9. アルツハイマー病
5. 肝硬変	10. 老衰

系高度不飽和脂肪酸にあることが明らかになった⁵⁾。血漿中にEPAやDHAが多いと、n-6系のアラキドン酸(arachidonic acid, 20:4)からのトロンボキサンA₂への合成が阻害され、血流がよくなり血栓症が起こりにくくなるという機作も分かった(表2)。

また、n-3系高度不飽和脂肪酸には、抗高脂血症作用があるが、その作用機序として脂肪酸代謝に関する重要な転写因子たんぱく質の発現低下などが起因となり、脂肪酸合成の抑制や脂肪酸β酸化の亢進が進むことが明らかにされている(図2)⁶⁾。日本では、魚油から精製したEPAのエチルエステルが、高脂血症や閉塞性動脈硬化症のための医薬品として実用化されている。

4. DHAと脳機能

動物におけるDHA生合成組織としては肝臓が重要であるが、各種の高等動物肝臓のエタノールアミン含有リン脂質中のDHA含量は、食性の影響を強く受け、肉食動物や雑食動物では20%前後であるのに対し、反芻動物では僅かに1%以下に留まることが知られている⁷⁾。(図3)

一方、脳中のDHA含量は、動物の種類や食性には関係なく、エタノールアミン含有リン脂質中で20~30%とほぼ一定の分布を示している⁷⁾。(図3)このことは、脳におけるDHAの重要性を示唆している。高等動物の組織の中でリン脂質に富む脳と肝臓には高度不飽和脂肪酸が多量に含まれている。高度不飽和脂肪酸の中でも、とくに多く含まれているのが、n-3系のDHAとn-6系のアラキドン酸である。

(1) 乳児栄養におけるDHAの役割

乳児にとっての最適な栄養源は母乳であり、健康な母親

表2. アラキドン酸およびエイコサペンタエン酸から誘導されるエイコサノイドの生理活性の比較

細胞の種類	アラキドン酸 (n-6 系)	EPA (n-3 系)	疾病との関係
血小板	トロンボキサン		
	TXA ₂	TXA ₃	血栓症・心筋梗塞
	血小板凝集亢進 > 血管収縮 >		
内皮	プロスタサイクリン		
	PGI ₂	PGI ₃	血栓症の抑制
	血小板凝集抑制 = 血管平滑筋弛緩 =		
白血球	ロイコトリエン		
	LTB ₄	LTB ₅	炎症(気管支喘息など)
	白血球走化・凝集 > 血管透過性亢進 > リボゾーム酵素放出 >		
数種の細胞	プロスタグランジン		
	PGE ₂	PGE ₃	炎症
	血管拡張 血小板凝集抑制 < 免疫抑制		

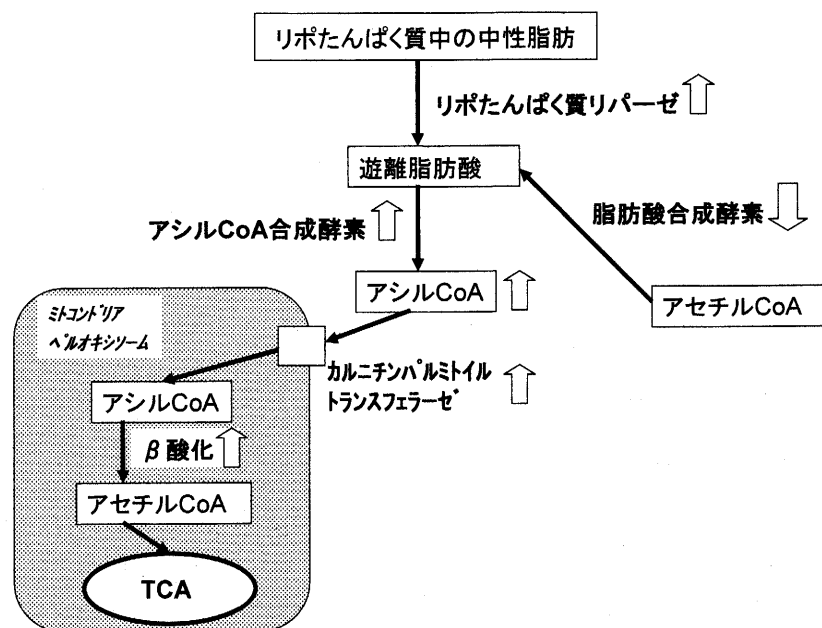


図2. 魚油摂取による抗高脂血症の作用機序

からの母乳には乳児に必要な栄養成分がバランスよく含まれているものと考えられる。母乳脂質の脂肪酸組成は母親の食事脂質の影響を受けるが、DHA はいずれの国でも含まれており、欧米諸国では0.2～0.3%と報告され、日本での調査結果は0.6～1%と3倍程度高くなっている。これは、日本では魚の摂取量が多いことが原因である。

動物は通常、n-3系不飽和脂肪酸としては、植物界に広く分布しているリノレン酸を摂取していれば、脳中のレベルを維持するに必要な量のDHAを生合成することは可能である。しかし、新生児、とくに未熟児では高度不飽和脂肪酸の蓄積量が少ない状態で生まれ、また、リノレン酸やリノール酸からの高度不飽和脂肪酸の誘導活性が未発達であり、食事から直接DHAやアラキドン酸を摂取しないと、脳中のDHAやアラキドン酸レベルを維持できないことが知られている。DHAを全く含まない人工乳で哺育した幼児では、学習能などの脳機能や同じくDHA含量が高い網膜の機能発達が遅れることが知られている⁸⁾。DHAを強化した人工乳で保育した早産児は、強化しない人工乳で育った早産児より、8歳時においてIQが高かったという報告もある⁹⁾。

動物実験においても、親の世代からn-3系脂肪酸欠乏食で飼育したラットの明暗弁別学習能は、対照群（大豆油食）よりも有意に劣り、離乳後の回復はDHA食の方がリノレン酸食より速やかだった¹⁰⁾。このように多くの動物実験やヒトの研究において、脳の発達する時期における栄養成分としてのDHAの重要性を示す報告がある。

(2) 老化脳やアルツハイマー症などの脳疾患とDHA

一般に老化が進むにつれて認知機能が低下する。老化に伴いフリーラジカルの消去能が衰え、神経細胞の膜に存在

するDHAレベルは低下する¹¹⁾。

食餌にDHAを補うことで、新生児と同様、老化動物でも脳機能の向上が見られる。例えば、DHA投与により、脳卒中易発症高血圧自然発症ラットの受動的回避行動機能の改善や老齢ラット（100週齢）参照作業エラーの低下が見られた¹²⁾。アルツハイマー症の主要な症状は、認知機能障害であり、アルツハイマー症の患者の海馬におけるDHAレベルは、同年齢の対照者と比較して著しく低下していることが報告されている¹³⁾。

また、脳血管性の認知症患者にDHA投与すると、意思伝達や徘徊などの項目で改善が見られたと有効性が報告されている¹⁴⁾。

5. 魚油の酸化

(1) 高度不飽和脂肪酸の酸化反応¹⁵⁾

今まで述べたように魚油の特徴は、EPAやDHAなどのn-3系高度不飽和脂肪酸を多く含むことであるが、高度不飽和脂肪酸は極めて酸化しやすく、このことが魚肉の酸化安定性が悪い原因となっている。5℃での精製したEPAおよびDHAの酸化速度は、リノレン酸のそれぞれ5.2および6.4倍だった。また、EPAやDHAの酸化一次生成物であるヒドロペルオキシドの安定性が悪いのも特徴で、このため、ヒドロペルオキシドの分解による二次酸化生成物として揮発性アルデヒドが容易に発生し、これが魚くさい酸敗臭の原因となる。ちなみにn-6系のアラキドン酸も酸化しやすいが、その臭いは魚ではなく、動物臭といわれるレバーのにおいである。高度不飽和脂肪酸はこのように極めて酸化しやすいが、水中に希薄な濃度で分散すると、酸化安定性がリノール酸よりもよくなるという特異な

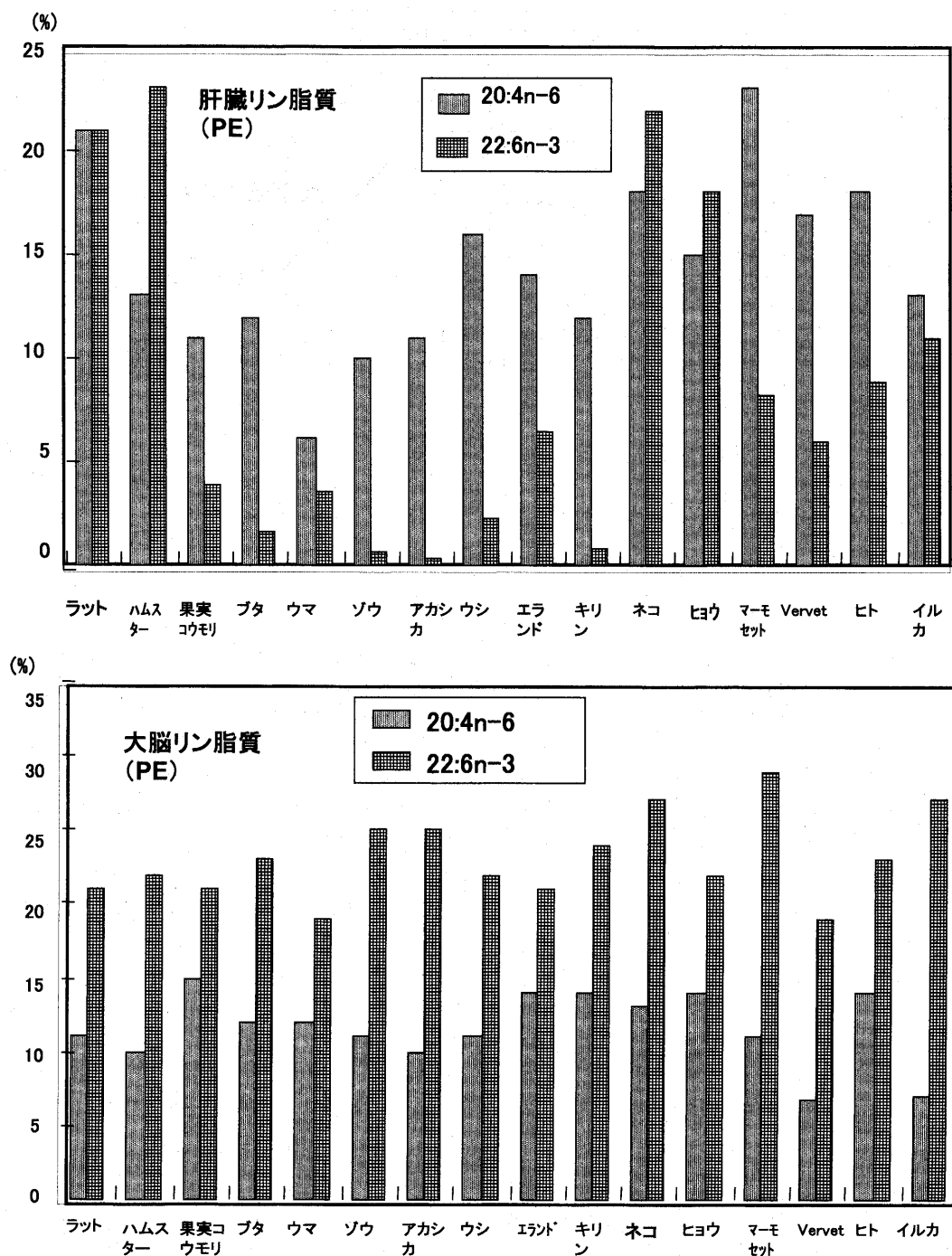


図 3. 各種哺乳動物脳および肝臓リン脂質（ホスファチジルエタノールアミン）中の DHA およびアラキドン酸含量⁷⁾

現象が認められる¹⁶⁾。また、高度不飽和脂肪酸の酸化安定性には、脂質中の高度不飽和脂肪酸の濃度や脂質の構造が影響する。高度不飽和脂肪酸の濃度が高くなると酸化しやすくなり、逆に安定な油脂を混ぜると高度不飽和脂肪酸の安定性はよくなり、エステル交換すると一段と安定性は向上する。

(2) 魚肉中の酸化的劣化反応とその防止法

高度不飽和脂肪酸を多く含むため魚肉中の脂質酸化も早い。魚の組織では、鰓がもっとも劣化しやすいが、可食部

の中では魚皮中の酸化が早い。多くの魚の皮には、脂質過酸化反応を触媒する因子が含まれており、EPA を基質とした場合にはマイワシ、タチウオ、サバの活性が高く、リノール酸の場合にはキビナゴ、マイワシ、ブリ、シロザケの活性が高かった¹⁷⁾。マイワシ皮には、リノール酸-13-リポキシゲナーゼが存在しており、この酵素はヒドロペルオキシドの分解も行うため、マイワシが酸化的劣化を起こしやすい原因となっていると思われる¹⁸⁾。

風味劣化が極めて速いため、加工、貯蔵な困難なキビナ

魚の脂質の特徴と食品機能

ゴの冷蔵中の組織中の脂質過酸化の進行を追ったところ、血合肉だけでなく、皮や内臓でも酸化が速やかに進行することが明らかになり、風味劣化には脂質過酸化が関与しているものと思われる¹⁹⁾。

一般に水産加工品は嫌気状態にある缶詰やくん煙中のポリフェノールが抗酸化剤として働くくん製品を除いて脂質過酸化を防ぐのが困難である。特に、塩干品では、乾燥中に脂質が長時間空気にさらされるため、脂質過酸化が避けにくい。そこで、高浸透圧の糖液を半透膜の間に挟んだ構造を有する脱水シートを使用して冷蔵庫中で魚の脱水を行うと、乾燥中の脂質過酸化を抑えるだけでなく、その後の冷蔵保存中においても脂質過酸化の進行を抑制できることを見出した²⁰⁾。脱水シートは、魚の冷凍保存の際にも、表層の水分を軽く脱水することによりドリップの生成を抑え、脂質過酸化防止に有効だった^{21, 22)}。

魚肉の脂質過酸化防止には、従来から各種の抗酸化剤が使用されてきた。以前には煮干しなどにはBHAなどの合成抗酸化剤が繁用されてきたが、現在はほとんどトコフェロールなどの天然抗酸化剤に置き換わっている。抗酸化剤は抽出した魚油の酸化防止だけではなく、魚皮中の脂質過酸化活性の抑制にも有効で、とくにカテキン、エピガロカテキンなどのカテキン類が各種の魚類皮に有効だった¹⁷⁾。とくに酸化的劣化が著しかったキビナゴについては、発酵度の異なる中国茶の熱水抽出物が各組織の脂質過酸化をどの程度抑えることができるかを検討した²³⁾。その結果、無発酵の緑茶および低発酵度の烏龍茶の活性が高く、茶抽出物中のカテキン類、とくにエピガロカテキンガレート含量と阻害活性の間に正相関が認められ、カテキン類の有効性が明らかになった。

水産食品の脂質過酸化の化学的評価においては、高度不飽和脂肪酸の特性に注意が必要である。一般に室温付近の

脂質過酸化反応においては、酸化一次生成物はヒドロペルオキシドであり、食品から脂質を抽出し、過酸化物質を測定することによって評価できる。しかし、高度不飽和脂肪酸は魚肉のようにたんぱく質などの成分と共存するとヒドロペルオキシドは速やかに分解し、またカルボニル化合物などの二次酸化生成物も魚肉たんぱく質と結合して溶剤で抽出されなくなる²⁴⁾。したがって、魚の干物などの劣化評価においては、抽出した脂質の性状を調べるより、最終生成物と考えられるたんぱく質との重合物の測定（例えば、たんぱく質結合型蛍光）が適していると思われる^{24, 25)}。

文 献

- 1) 伏木亨 (2005), 油脂とおいしさ, 食品・食品添加物研究誌, **120**, 130-134
- 2) 大島敏明 (2002), 魚介類のうまさ嗜好性の発現, フードケミカル, **2002-1**, 32-35
- 3) 平山雄 (1992), 魚食と健康, 中外医薬, **45**, 157-162
- 4) Dyerberg, J., Bang, H. O. and Hjörne, N. (1975), Fatty acid composition of the plasma lipids in Greenland Eskimos, *Am. J. Clin. Nutr.*, **28**, 958-966
- 5) Dyerberg, J., Bang, H. O., Stoffensen, E., Moncada, S. and Vane, J. R. (1978), Eicosapentaenoic acid and prevention of thrombosis and atherosclerosis? *Lancet*, **ii**, 117-119
- 6) 江崎治 (1999), 魚油摂取による生活習慣病の予防機序, ファルマシア, **35**, 1146-1150
- 7) Crawford, M. A., Casperd, N. M. and Sinclair, A. J. (1976) The long chain metabolites of linoleic acid and linolenic acid in liver and brain in herbivores and carnivores, *Comp. Biochem. Physiol.*, **54B**, 395-401
- 8) Uauy R, Hoffman D. R, Peirano P, Birch D. G. and Birch E. E. (2001), Essential fatty acids in visual and brain development, *Lipids*, **36**, 885-895
- 9) Lucas, A., Morley, R., Cole, T. J., Lister, G and Leeson-Payne, C. (1992), Breast milk and subsequent intelligence quotient in children born preterm, *Lancet*, **339**, 261-264
- 10) Fujimoto, K., Kanno, T., Koga, H., Onodera, K., Hirono, H., Nishikawa, M. and Maruyama, K. (1993) Effects of n-3 deficiency during pregnancy and lactation on learning ability of rats, "Advances in Polyunsaturated Fatty Acid Research", Yasugi, T. et al. ED., Excerpta Medica, Amsterdam, pp. 257-260
- 11) Horrocks, L. A. and Yeo, Y. K. (1999), Health benefits of docosahexaenoic acid (DHA), *Pharmacol. Res.*, **40**, 211-225
- 12) 橋本道男 (2006), ドコサヘキサエン酸による脳機能の改善作用と神経疾患への応用, オレオサイエンス, **6**, 67-76
- 13) Soderberg, M., Edlund, C., Kristensson, K. and Dallner, G. (1991), Fatty acid composition of brain phospholipids in aging and in Alzheimer's disease, *Lipids*, **26**, 421-425
- 14) 宮永和夫, 米村公江, 高木正勝 (1995), 痴呆症疾患に対するDHAの臨床的検討, 臨床医薬, **11**, 881-889
- 15) 藤本健二郎 (1995), 水産脂質の劣化防止と食品機能に関する研究, 日水誌, **61**, 311-315
- 16) 宮下和夫 (1996), 水分散系における高度不飽和脂肪酸の酸化安定性, 食工誌, **43**, 1079-1085
- 17) Mohri, S., Tokunori, K., Endo, Y. and Fujimoto, K. (1999),

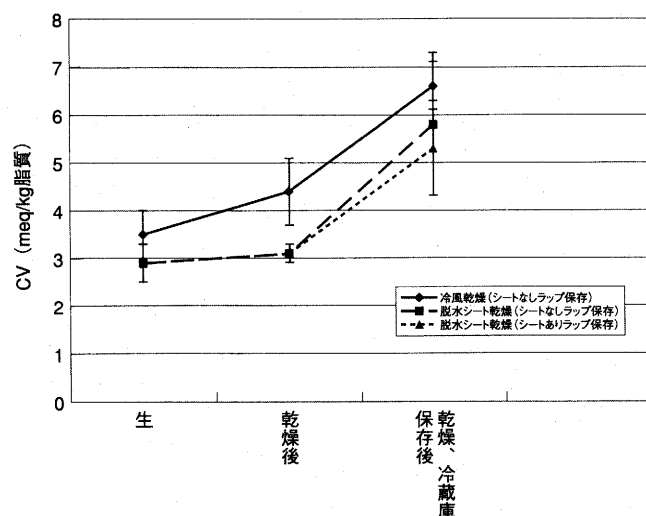


図4. 脱水シートを用いて製造したマイワシ干物の保存中の脂質過酸化 (カルボニル価)

- Prooxidant activities in fish skin extracts and effects of some antioxidants and inhibitors on their activities, *Fish. Sci.*, **65**, 269-273
- 18) Mohri, S., Cho, S. Y., Endo, Y. and Fujimoto, K. (1992), Occurrence of linoleate 13(S)-lipoxygenase in sardine skin, *J. Agric. Food Chem.*, **40**, 573-576
- 19) 瀬戸美江, 遠藤泰志, 藤本健四郎 (2002), キビナゴの組織に存在する脂質過酸化因子の解析, *食工誌*, **49**, 703-711
- 20) 瀬戸美江, 藤本健四郎 (2001), 健康機能性を高めた水産加工品の簡易製造法, *活水女子大学・短期大学活水論文集*, **44**, 1-10
- 21) 瀬戸美江, 藤本健四郎, (1994), 冷凍マイワシの脂質酸化と嗜好に及ぼす脱水シートの影響, *調理科学*, **27**, 2-6
- 22) 保井明子, 藤本健四郎 (2002), 調理した冷凍マイワシの官能評価におよぼす脱水シートの効果, *食科工誌*, **49**, 544-546
- 23) Seto, Y., Lin, C.-C., Endo, Y. and Fujimoto, K., (2005), Retardation of lipid oxidation in blue sprat by hot water tea extracts, *J. Sci. Food Agric.*, **85**, 1119-1124
- 24) Hasegawa, K., Endo, Y. and Fujimoto, K., (1992), Oxidative deterioration in dried fish model systems assessed by solid sample fluorescence spectrometry. *J. Food Sci.*, **57**, 1123-1126
- 25) 瀬戸美江, 藤本健四郎 (1993), イワシ干物の酸化的劣化度評価法の比較について, *調理科学*, **26**, 102-105