

2297 (1991).

- 5) 山中英明: 高速液体クロマトグラフ, 「魚介類の鮮度判定と品質保持」(渡邊悦生編), 恒星社厚生閣, 東京, 1995, pp. 16-17.

2. 水産食品の品質と脂質酸化

大島敏明 (東京水産大学食品生産学科)

2. Seafood Quality and Lipid Oxidation

Toshiaki Ohshima

(Tokyo University of Fisheries)

1. はじめに

水産動植物に多く分布する高度不飽和脂肪酸の一部は脳神経や視神経での生理機能が注目される一方で, 不飽和結合が酸化に対して極めて不安定であり, 容易に過酸化物を生じる。種々の活性酸素により誘導される脂質過酸化物と生体の細胞障害, 加齢に伴う老化, およびこれらに起因するさまざまな病態との関連が明らかにされるのにもない, 食餌中の過酸化脂質の存在と生成機構, およびその生成防止策の検討が改めて注目されている。

2. 脂質酸化機構と抗酸化物質

不飽和脂質の過酸化過程にはいくつかの機構があることが知られている。遷移金属などの触媒の存在下で非共役 2 重結合に挟まれたアリル水素が引き抜かれて生成する遊離基 (フリーラジカル) は, 安定な基底状態にある酸素 (3 重項酸素) と反応してラジカル連鎖反応を起す過程で多様な活性酸素種を生成する。いわゆる自動酸化と呼ばれる脂質の酸化的劣化はこの過酸化機構による。一方, クロロフィル, リボフラビン, ヘムタンパク質, 食用合成着色料などの色素 (光増感剤) は光の照射により基底状態から 1 重項状態へと励起されるが, これに伴って 3 重項酸素は求電子の性質をもつ 1 重項酸素へと変換されたのち, 脂質の 2 重結合と直接 “ene” 反応をおこしてヒドロパーオキシド (HPO) を生じる。この酸化形式は光増感酸化と呼ばれ自動酸化とは区別されるべき過酸化機構である。これとは別に, 一部の動植物組織には酸素化の位置特異性の高い脂質過酸化酵素 (lipoxygenase) の存在が知られている。

脂質の酸化速度を低下する作用を有する化合物 (酸化防止剤あるいは抗酸化剤) は作用機作の違いによりいくつかのグループに分けることができる。BHA, BHT, TBHQ などの化学合成品や天然物由来の多様なフェノール性化合物およびアスコルビン酸は抗酸化剤として食品にも広く用いられている。これら抗酸化性を有する物質の多くは, 不飽和脂質のラジカル連鎖反応において生じるパーオキシラジカルに分子内の水酸基から水素を容易に供与することによりフリーラジカルの生成を拮抗的に妨害し, 連鎖反応を断ち切る作用を示す。また,

EDTA やクエン酸などのキレート作用は遷移金属が促進するフリーラジカル生成反応を抑制することにより抗酸化性を示す。一方, β -カロテン, α -トコフェロール (α -Toc) などは光増感作用で生じる 1 重項酸素とは容易に反応しないで逆に失活させる作用を示すことから, 1 重項酸素消光剤 (quencher) と呼ばれる。Lipoxygenase の触媒する脂質の過酸化は加熱で抑制されるほか, 上述の水素供与型抗酸化性物質の多くは本酵素に対して阻害作用を示す。したがって, 脂質過酸化速度を抑制するには過酸化の機構を見極めてそれにみあった抗酸化剤を選択すべきである。たとえば, BHA や BHT は光増感酸化に対しては全く効果を示さない。

3. 脂質酸化と食品の品質

酸化機構の相違に関わらず 1 次生成物として HPO を生成する。HPO は化学的には不安定で, 電子が一つずつ分解物に分配される等分性分解 (homolytic cleavage) を経て飽和および不飽和のアルデヒドとアルキルラジカルを, さらに低級アルケン, 低級アルコール, 低級炭化水素など実に多様な揮発性分解物を産生する。多くの低級分解物はヒトの嗅覚に対して固有のにおいを呈するので, 脂質の過酸化は食品のにおいに多大な影響を及ぼす。また, 低級アルデヒド類はアミノ-カルボニル反応生成物による食品の色調に影響を及ぼす。ヒドロキシ酸は苦味を呈する。また, アルデヒドやラジカル類は食品のタンパク質を変性させて物性を変化させるだけではなく, 共存するビタミン類を共役的に酸化分解して食品の栄養価を低下させる。動物性食品では共役的に酸化されたコレステロールはアテローム性動脈硬化症や発ガンの危険因子である。このように, 不飽和脂質の過酸化にともなう一連の化学反応は, 食品のにおい, 味, 色沢, 物性, 栄養価などの品質のみならず, 安全性にも大きな影響を及ぼすことから, 食品保蔵の観点からは脂質成分の酸化による劣化は微生物による品質劣化と同様に看過できない大きな課題である。

抽出した油脂とは異なり, 食品あるいは生体組織中において脂質は均質な状態で存在しているわけではない。また, 抽出した油脂は空気と油が界面を形成する bulk 状態である。親水性と親油性の大きく異なる α -Toc, その親水性同属体の Trolox, アスコルビン酸およびその親油性同属体のアスコルビン酸パルミテートのトウモロコシ油に対する抗酸化能は, bulk 系においては Trolox > α -Toc > アスコルビン酸 > アスコルビン酸パルミテートであったが, o/w エマルジョン系では α -Toc > Trolox, アスコルビン酸パルミテート > アスコルビン酸となる。このように抗酸化能の序列が変わるのは, 抗酸化物質の分布状態の相違によって以下のように説明されている。すなわち, bulk 系では親油性抗酸化

物質は油中に均一に分散するが、親水性親油性抗酸化物質は油中に溶け込んでいる微細な空気泡と油との界面に局在する。一方、エマルジョン系では親油性抗酸化物質は油相/水相の界面に局在するが、親水性抗酸化物質は水相に均一に溶解している。カテキン、カフェ酸、没食子酸、Troloxなど多くの抗酸化物質はTween 20やSDSなどの界面活性剤により形成したエマルジョン中では水相、油層および界面活性剤層における分布量が大きく異なる。したがって、食品のような不連続系における脂質酸化では、遷移金属などの酸化促進物質、溶解度や分配係数などの理化学的特性の異なる多様な抗酸化物質、および極性や構造の異なる不飽和脂質が互いにどのように接触して影響しあうかによって、酸化の様相が異なる。抗酸化物質を選択するにはこのような不連続系における脂質の酸化機構を見極めておく必要がある。

4. 水産物の初期酸化生成物

脂質酸化1次生成物であるHPO自体には色も、味もおいもない。しかし、前述したとおり脂質酸化に基づく食品の品質劣化の初発物質であるから、HPO含量の高い食品原料はその後の加工・貯蔵中のHPOの分解に起因する品質低下が速いと考えられる。我々はHPOとホスフィン系蛍光物質とのポストカラム反応によるHPOの高感度検出法^{1,2)}を用いて、これまでは技術的に不可能であった初期脂質酸化の追跡を可能とした。ドライベレット、冷凍イカナゴおよびこれらの等量混合物(モイスト)の3種類の飼料で飼育したヒラメの血中ホスファチジルコリン(PC)HPO含量はドライベレット>モイスト>冷凍イカナゴの順であった。ドライベレット中の鉄含量は冷凍イカナゴの約35倍(湿重量比)と高かったため、食餌由来の鉄による生体内脂質過酸化が亢進したものと考えられた。ドライベレット中の鉄の来源は不明であるが、原料として使われたフィッシュミール中の変性ヘムタンパク質に起因するものと考えている。このように、養殖魚肉の品質評価法として組織中のHPO含量は有効であると思われるが、従来の分析手法は感度の面から実用的ではなかった。一方、ビタミンEの過剰投与によりアユやニジマスの血中PCHPOは有意に増加したが、アユではPCHPOの高い赤血球では浸透抵抗が弱かった。³⁾これらのことから、生体組織のHPOは生理機能に対して何らかの影響を及ぼすものと考えているが、養殖魚の健康管理に応用するには今後さらに検討を加える必要があろう。

アユ、キュウリウオ、ワカサギ、シシャモなどの一部の魚類はそれぞれに特有の香りをもつことが知られているが、炭素数9個のアルコールおよびアルデヒド類がこれらの香りの原因物質として同定されている。これら揮発性炭化水素の生成機構としては魚類に多く含まれる

EPAなどのn-3系高度不飽和脂肪酸のlipoxygenaseによる過酸化が推測されてきた。⁴⁾我々は、多種の海産および淡水魚類血液および肝臓のPCHPO含量を比較したところ、上述の香りを持つ魚類にPCHPO含量が有意に高いことを見出したが、⁵⁾これはlipoxygenaseによる生成と考えている。

5. 今後の展望

このように、lipoxygenaseの不飽和結合に対する酸素化の位置特異性の相違により異なるHPO異性体が生じる。*in vitro*ではあるが、海藻由来のlipoxygenase処理は抽出魚油の魚臭制御に有効であるという。⁶⁾遺伝子操作により基質特異性の異なるlipoxygenaseを発現させることができれば筋肉食品や植物性食品のにおいの質を制御することも夢ではない。一方、不飽和脂質は過酸化が起こる反応場の状況により生成するHPOの異性体組成が異なる⁷⁾ので不連続系である食品中の脂質の存在状態を変化させることによりHPOの異性体組成を制御し、食品のにおいや味を自由にデザインすることも可能であろう。これまでは、食品の脂質過酸化は品質劣化につながる負のイメージで捉えられてきた。しかし、最近の脂質酸化機構の解明に関する研究の著しい進展に伴って、脂質成分の過酸化を巧みに制御することにより、これまで出会ったことのない新規なにおいや味の創作を目的とした食品設計が近い将来可能となるであろう。

参考文献

- 1) T. Ohshima, A. Hopia, J. B. German, and E. N. Frankel: Determination of hydroperoxides and structures by high-performance liquid chromatography with post-column detection with diphenyl-1-pyrenylphosphine. *Lipids*, **31**, 1091-1096 (1996).
- 2) M. Maita, T. Ohshima, S. Horikuchi, and N. Okamoto: Biochemical properties of coho salmon artificially infected with erythrocytic inclusion body syndrome virus. *Fish Pathol.*, **33**, 53-58 (1998).
- 3) J. Kaewsrithong, T. Ohshima, H. Ushio, R. Nagasaka, M. Maita, and M. Sawada: Effects of An Excess Dose of Dietary α -Tocopherol on Hydroperoxide Accumulation and Osmotic Fragility in Blood of Sweet Smelt *Plecoglossus altivelis*. *Aquaculture Res.*, submitted.
- 4) D. B. Josephson, R. C. Lindsay, and D. A. Stuiber: Variations in the occurrences of enzymatically-derived volatiles aroma compounds in salt- and freshwater fish. *J. Agric. Food Chem.*, **32**, 1344-1347 (1984).
- 5) J. Kaewsrithong, D.-F. Qiao, T. Ohshima, H. Ushio, H. Yamanaka, and C. Koizumi: Unusual Levels of Phosphatidylcholine Hydroperoxide in Plasma, Red Blood Cell, and Livers of Aromatic Fish. *Fisheries Sci.*, in press.
- 6) S.-P. Hu and B. S. Pan: Modification of fish oil aroma using macroalgal lipoxygenase. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **77**, 343-348 (2000).
- 7) X.-H. Wang, T. Ohshima, H. Ushio, and C. Koizumi: Proportion of geometrical hydroperoxide isomers generated by radical oxidation of methyl linoleate in homogeneous solution and in aqueous emulsion. *Lipids*, **34**, 675-679 (1999).