

ノート

高水分活性域で起こる脱脂魚肉を含む魚油の酸化に及ぼす食塩の影響

高橋是太郎・十河 和明*1・栗原 秀幸・高間 浩蔵
北海道大学水産学部 (〒041 函館市港町3丁目1番1号)

Effects of NaCl on Oxidation of Fish Oil Containing Defatted-Muscles under Higher Water Activity Conditions

Koretaro TAKAHASHI, Kazuaki SOGO, Hideyuki KURIHARA,
and Kozo TAKAMA
Faculty of Fisheries, Hokkaido University
(3-1-1 Minato-cho, Hakodate-shi, 〒041)

Abstract : Effects of NaCl on fish oil oxidation under higher water activity conditions were investigated using a model system consisting of a mixture of sardine oil and chloroform-methanol-defatted sardine muscles. Oxidation rates were determined based on the induction period of oxidation at 20°C in oxygen absorption analysis. Increase in NaCl concentration or water activity shortened the induction period. NaCl may possibly hinder interactions of metal ions with proteins so that interactions between metal ions and oils become greater. In such a situation, higher water activity may enhance the mobility of metal ions with considerable accelerations of lipid oxidation.

Key words : fish oil, oxidation, NaCl, water activity

1 緒言

食品加工において広く用いられている食塩 (NaCl) が水産加工食品の酸敗を促進するといわれる一方で、Numbudiry¹⁾や中村ら²⁾が指摘しているように、高濃度の食塩がチオバルビツール酸価や過酸化物価を抑制する現象も認められる。

このように、筋肉脂質酸化に対する食塩の影響の差には、いくつかの理由が考えられる。たとえば、食塩が脂質酸化に関与する組織中の成分あるいは種々の酵素活性に影響を与え、酸化の作用機序がきわめて複雑になることが考えられる。また、素材の違いや履歴が酸化に影響を与えることも考えられる。

本研究では、酵素が関与しないモデル系を設定し、食塩の脂質酸化に対する直接的影響について検討した。

2 実験

2.1 マイワシ筋肉脱脂粉末の調製

連絡者：高橋是太郎

*1 現所属：日本コンピューター KK

北海道上磯町沿岸で入手した大羽マイワシの普通肉を細切し、ホモジナイザー (10,000 rpm, 5 min) を用いてクロロホルム-メタノール (2 : 1, vol/vol) で5回脱脂する操作を繰り返した。得られた脱脂肉中の残存溶媒を真空デシケーター中にて完全留去し、ボールミルを用いて微粉末状にした。粉末の銅と鉄の含量を原子吸光度計 (Nippon Jarrel Ash AA-8200) により測定した結果、銅 1.5 ppm, 鉄 72.6 ppm を含んでいた。また、ミオグロビン量を菊地³⁾の測定法で求めた結果、0.68 ppm であった。

2.2 マイワシ筋肉脱脂粉末-いわし油混合系の調製

イワシ油 (イコサペンタエン酸 13.1%, ドコサヘキサエン酸 9.4%, 過酸化物価 0.1 以下, 酸価 0.56, Emmerie-Engel 法⁴⁾でトコフェロールは検出されず：日本化学飼料) と先に調製したマイワシ筋肉脱脂粉末を 3 : 7 (wt/wt) に混合し、100 ppm のカナマイシン (明治製菓) を防かび剤として加え、さらによく混合した。

2.3 マイワシ筋肉脱脂粉末-いわし油混合系への食塩添加と水分活性の調整

先の混合系を 5 g ずつ分取し、それぞれに 3%, 5%,

および10%の食塩を混合した。ついでこれらを飽和塩溶液であらかじめ相対湿度75%, 86%, 及び95%に調整してあるデシケーターに入れ, 20°C, 3d減圧下に放置し, 水分活性(A_w)を調整した。この三角フラスコをFig. 1に示すようにゴム栓で密封し, ただちに20°Cに貯蔵した。

2・4 酸素吸収量の測定

貯蔵試料のヘッドスペースガスを経時的に気体用マイクロシリンジで50 μ L採取し, Zamaら⁵⁾の条件で直接ガスクロマトグラフへ注入して分析を行い, 貯蔵開始時

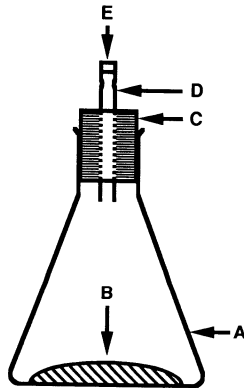


Fig. 1 Schematic Diagram of Flask Used in Oxygen Absorption Analysis of Sardine Oil-Powdered Fish Muscle Model System. A, 100 mL Erlenmeyer flask. B, sardine oil-powdered fish muscle model mixture. C, caoutchouc stopper. D, glass tube. E, silicone rubber.

の空気中の酸素と窒素量を基にして, 基質に吸収された容器中の酸素量(%)を次式により算出した。測定はそれぞれ3回行い, Q値による検定の後, 相加平均を求めた。

$$\text{Absd. } [O_2]\% = 100 - \frac{[O_2]_t}{[N_2]_0 + [O_2]_0} \times 100$$

ただし, Absd. $[O_2]$: 一定時間後の酸素吸収量

$[N_2]_0, [O_2]_0$: 試料貯蔵開始時の窒素及び酸素量

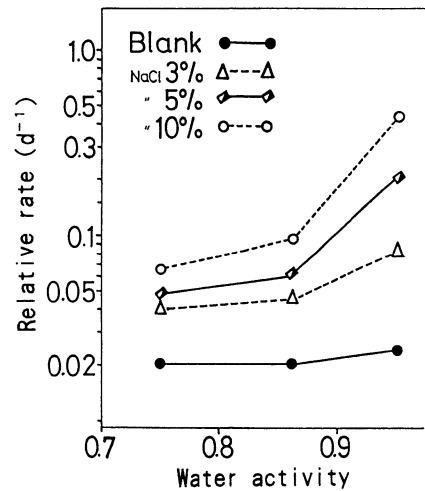


Fig. 3 Relation between the Reciprocals of Induction Periods and Water Activity.

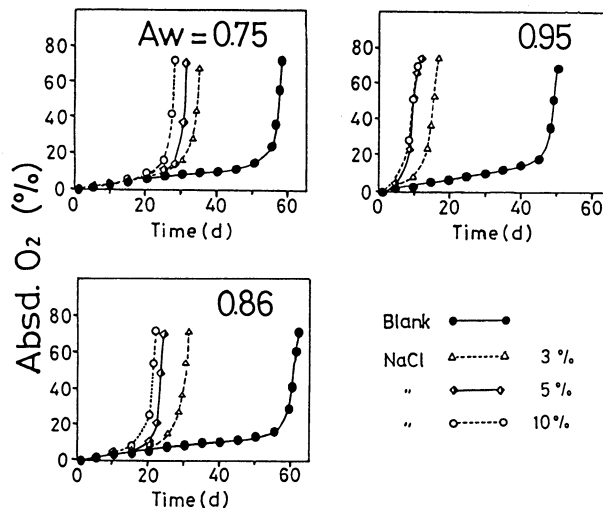


Fig. 2 Effect of Water Activity and NaCl Concentration on Oxygen Absorption by the Model System.

$[N_2]_t, [O_2]_t$: 一定時間後の窒素及び酸素量

3 結 果

マイワシ筋肉脱脂粉末-いわし油混合系へ種々の濃度に食塩を添加して、異なる水分活性下で貯蔵したとき、酸素吸収量の経時変化は Fig. 2 に示した変化をたどった。この図より、食塩は酵素が働かず組織が完全に消失している条件下では、明らかに脂質酸化を促進することがわかる。また、酸化促進の程度は、 A_w が高いほど顕著であること、同一 A_w においては、食塩添加量が多くなるほどその作用が増大することも同図より明らかになった。このことは Fig. 2 を基に、脂質酸化の誘導期間を計り、その逆数を A_w に対してとった図 (Fig. 3) からも確かめられた。すなわち用塩量が高いほど、また A_w が高いほど酸化の誘導期間が短縮された。

4 考 察

滝口⁶⁾は塩干しマイワシの貯蔵中における脂質劣化に及ぼす食塩の影響を調べ、凍結貯蔵 (-35°C, -20°C) やパーシャルフリージング (-3°C) では、食塩濃度が高いほど脂質酸化が進行することをみている。その一方で、冷蔵 (5°C) では食塩濃度の違いによる脂質劣化がみられないこと、高食塩濃度では脂質の加水分解がむしろ抑制されることをみている。冷蔵において差がみられないのは、この温度帯ではいずれの区も酸化速度が速く、誘導期が認められないためとしている。また同氏⁷⁾は、たて塩サンマの脂質酸化に及ぼす食塩の影響を調べた結果でも、高食塩濃度ほど脂質酸化が速いことをみている。この場合には、その原因のひとつにトコフェロールの減少が深くかかわっていることを推察している。すなわち食塩濃度が高いほどトコフェロールの減少が著しく、結果として脂質酸化がより進行することを示唆した。ちなみに Ohshima ら⁸⁾は、イワシとサバの貯蔵試験において、トコフェロールの減少直後に脂質の酸化が進むことをみており、食塩濃度の増加→トコフェロールの安定性減少→脂質酸化の進行というプロセスが成り立つことを示している。

本研究の実験系ではトコフェロールが含まれていない

ことから、食塩はトコフェロールの存否にかかわらず脂質酸化を促進すると判断される。食塩濃度が著しく高い場合に、脂質酸化はむしろ抑制されるとする先の Nambudiry¹⁾の結果は、飽和食塩水により酸素の溶解性が減少するためとも説明することができる。しかし、この点については今後より慎重な検討が必要である。

他方、Kanner ら⁹⁾は七面鳥肉において食塩が脂質酸化を促進する理由は、鉄イオンがタンパク質と相互作用するのを食塩が妨げ、その結果脂質と相互作用をする自由度を与えてしまうことによると推察している。この考え方に従えば、 A_w が上がると脂質酸化が進行する理由は、高 A_w 域において溶存する鉄イオンの易動度が増し、より一層脂質酸化が進行するためだとも考えられる。

今後は、脂質と相互作用をしないセルロースパウダー等の不活性な物質を魚油保持担体に用いた場合の食塩の脂質酸化促進能を検討する。さらに、魚油保持担体として金属を可及的に含まないアルブミンも導入し、キレート剤共存下での食塩の脂質酸化促進能を検討する。これらの実験によって、食塩の脂質酸化促進現象が金属とタンパク質を介した反応によるものなのか否かについて明らかにする予定である。

(受付: 1996年7月5日, 受理: 1996年8月13日)

文 献

- 1) D.D. Nambudiry, *J. Food Sci. Technol.*, 17, 176 (1980).
- 2) 中村邦典, 藤井 豊, 石川宣次, 東海水研報, 95, 75 (1978).
- 3) 菊地吾郎, 江上不二夫編, “標準生化学実験法”, 文光堂 (1953) p. 112.
- 4) 日本食品工業学会食品分析法編集委員会編, “食品分析法” 光琳 (1982) p. 482.
- 5) K. Zama, K. Takama, Y. Mizushima, *J. Food Processing and Preservation*, 3, 249 (1979).
- 6) 滝口明秀, 日水誌, 55, 1649 (1989).
- 7) 滝口明秀, 千葉水試研報, 53, 51 (1995).
- 8) T. Ohshima, Y. Fujita, C. Koizumi, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 70, 269 (1993).
- 9) J. Kanner, S. Harel, R. Jaffe, *J. Agric. Food Chem.*, 39, 1017 (1991).

[ノート] イチョウ種子中のティーステロンおよび 4-デスメチルステロールの同定

高津戸 秀^{*1}・阿部 弘行^{*1}・島田 克也^{*1}・中山 真義^{*2}・横田 孝雄^{*2}

*1 上越教育大学自然系化学教室 (〒943 新潟県上越市山屋敷町1)

*2 帝京大学理工学部バイオサイエンス学科 (〒320 栃木県宇都宮市豊郷台1-1)

イチョウの種子中に含まれるブラシノステロイドおよび4-デスメチルステロールについて調べた。種子の胚乳の部分をもホモジネートし、メタノール抽出後溶媒分配を行い、クロロホルム可溶分画とヘキサン可溶分画とを得た。クロロホルム可溶分画は各種クロマトグラフィーで精製し、イネ葉身屈曲試験において活性な分画を得た。誘導体化後GC-MS分析を行い、ブラシノステロイドの一種であるティーステロンを同定した。さらに、ヘキサン可溶分画は加水分解後分取用TLCにより4-デスメチルステロール分画を得、TMS誘導体化後GC-MS分析を行い、6種のステロールを同定した。さらに、ティーステロンとステロールの構造的関係について生合成の観点から論じた。

(連絡者：高津戸 秀) Vol. 45, No. 12, 1349 (1996).

[ノート] 水/ポリ(オキシエチレン)硬化ひまし油/トリアシル グリセリン系におけるW/Oマイクロエマルジョン形成

小林 禮次郎・武藤 正和

株式会社コーサー研究所 (〒114 東京都北区栄町48-11)

水/ポリ(オキシエチレン) (10) 硬化ひまし油 (HCO-10)/油系で形成されるW/Oマイクロエマルジョン領域を求め、その相挙動を水/ポリ(オキシエチレン) (5) モノヘキサデシルエーテル ($C_{16}EO_{5N}$)/油系と比較した。これによると、HCO-10/トリアシルグリセリン系の水の最大可溶化量は多く、HCO-10/炭化水素系の水の最大可溶化量は少なかった。この傾向は $C_{16}EO_{5N}$ 系の場合と全く逆であった。

(連絡者：武藤正和) Vol. 45, No. 12, 1353 (1996).

[ノート] 高水分活性域で起こる脱脂魚肉を含む 魚油の酸化に及ぼす食塩の影響

高橋 是太郎・十河 和明・栗原 秀幸・高間 浩蔵

北海道大学水産学部 (〒041 函館市港町3丁目1番1号)

高水分活性域で起こる魚油の酸化に及ぼす食塩の影響をクロロホルム-メタノールで脱脂したマイワシ普通肉の粉末とイワシ油の混合物を用いたモデル系で調べた。20℃における酸素吸収量の経時変化により酸化誘導期間を求め、酸化の指標とした。用塩量を増やすことや水分活性を高くすることにより誘導期間が短くなった。食塩の添加は金属イオンと蛋白質の相互作用を妨げ、結果として金属イオンと魚油の相互作用を高めてしまうと推定した。また、水分活性が高くなるにつれて、金属イオンの易動度が増加して魚油の酸化を促進すると考えた。

(連絡者：高橋是太郎) Vol. 45, No. 12, 1359 (1996).