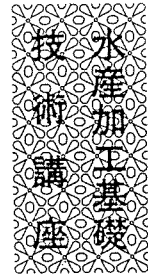




HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	魚油の利用：水産加工基礎技術講座
Author(s)	高橋，是太郎
Citation	全水加工連たより，128，18-24
Issue Date	1991-05-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/49725
Type	journal article
File Information	zensui128_18.pdf





北海道大学水産学部水産食品学科

助教授 高橋 是 太郎

魚 油 の 利 用

1 はじめに

“Modern Application of Marine Oils”
と題したセミナーが四日間わたってカナダ
のオンタリオ州で開催される。主催はAOC
S（アメリカ油化学協会）で、来年の五月六
日から九日までの予定だそうである。これは
欧米が食品への魚油の本格的利用をめざす意
気込みを示す一例であろう。

アメリカでは一昨年（一九八九年九月十五
日）に魚油の水添油ならびに部分水添油がF
DA（連邦食品・医薬品局）のGRAS
（Generally Recognized as Safe：すなわ
ち一般に安全と認められる物質）認定をうけ

た。また昨年もあらゆる形態の魚油がGRAS
認定を受け、いよいよ魚油の食品への利用
が本格化しつつある。折しもこれと前後して
イギリス、デンマークをはじめとするヨー
ロッパ五カ国とアメリカ、チリの共同で未水
添魚油を混合したマーガリンの試作と貯蔵試
験、官能評価が行われた。いくいくはサラダ
油や肉製品への添加試験も行われることにな
るであろう。今までの魚油生産と利用に関し
てはわが国に一日の長があったが、このよう
に欧米における水産油脂に関する研究の活発
化は、消費者の魚に対する健康イメージに索
引されて今後ますます加速される様相を呈し
てきている。

2 わが国における魚油の利用の現状

農林水産省の昭和六十三年の統計によると
水産油脂の全国生産は四八・六万トンであ
り、これは全世界の三一・七％に当たる。

わが国の魚油の輸出は三四・七万トン、国
内分は一三・九万トンであり、そのうち消費
されたものは一〇・八万トンとみなされ、内
訳は圧倒的に硬化油が多い。この理由は後述
のように硬化油にして先ず安定性を賦与しな
ければ劣化が速やかに起こってしまい、商品
価値を失ってしまうからに他ならない。硬化
油はそのほとんどが業務用マーガリンや
ショートニングに向けられている。幸い、硬
化魚油は脂肪酸、グリセリド組成（脂肪酸の
組み合わせの種類）に広い分布を示すものが
多いので、熱処理などによる結晶形の安定化
などに影響をうけにくい長所が可塑性油脂加
工に活かされている。また、選択水添による
硬化魚油からは他の固定脂に比べると口溶け
のよいものが得易いといわれている。

消費量は多くないが魚油の特性をうまく活
かしたものにペイントが挙げられよう。魚油
は酸化重合し易く、この点が通常は非常に厄
介な問題とされているが、他方では重合油の
“垂れ下がり”防止効果や耐水・耐久性に優

れる点が利用され、ペイントの原料として重宝されている。

以上のように硬化魚油や重合油は魚油にかみられない優れた特性を有しているが、反面未だにEPA、DHAに由来する優れた生理活性を活用し得ていない状況にあるといえよう。これを活かしている例としては、養魚用油として僅かに六、〇〇〇トン程度が消費されている例があるに過ぎない。

EPA製剤としての消費も十年近く前よりあるが国内においては顕著な消費拡大はなく、消費量そのものも少ない。

3 魚油の利用と品質管理に係わる

諸問題

3・1 魚 臭

魚油が酸化油臭を発生し易い理由の第一に、高度不飽和脂肪酸(HUFA)が多いことが挙げられる。しかし、それだけではなく、魚油はもともと天然の抗酸化性物質が他の油脂よりも少ないことや抗酸化剤そのものが効果を發揮しづらいことも大きく影響している。

また、着色を加速するといわれるタンパク質分解物と結合し易いことや、ヘム化合物に富むことも一層酸化に拍車をかけることになる。

とくに三級窒素塩基のトリメチルアミンやコリンが深く関与しているということが古くから知られている(一方ではあるレベル以上アミン類やコリンを添加するとむしろ脂質酸化を抑制するという報告もある)。これら含窒素化合物はまずHUFAと結合し、次いでこのものが酸化、魚臭を発生したり、着色したりすると推察され、このとき窒素量が多く不飽和度が高いほど魚臭も強くなるといわれる。したがって魚油の品質保持のためにはあらかじめできるだけこのような窒素化合物を除去しておくことが重要となる。

アメリカやカナダでは酸化魚油から発生する不快臭を *fishy* という単語一語で言い表しているが、魚油臭は魚種によって大きく異なっている。例えばメンヘーデン油ではエチレンジアミンと1、4-ブタンジアミン、イワシ油ではシス-3-ヘキセン-1-オールが存在が特徴であり、これらがそれぞれ「メンヘーデン油臭さ」、「イワシ油臭さ」に強く関与しているものと推察されている。

ところで現在生産されている魚原油の大半は原料の集荷に便利な地域の魚粕製造工場で分離されたものである。魚原油は原料に直接または間接的に熱を加えてタンパク質を熱変性させることにより水分や油脂分の分離を促

進して得られるので、熱によるメイラード反応の進行によりピラジン系化合物やアミン類が生じ、この臭気が油脂分に移行することによって魚原油特有の魚臭さを呈するようになる。この傾向は原料の鮮度が低下するほど著しくなるが、多くの場合脱酸、脱色を主とする精製工場に集められて脱臭工程を経れば殆ど無臭となる。しかしながら直ちにかなりの低温下に精製魚油を保存しない限り、短時間のうちに酸化されて魚油特有の不快臭を発生するようになる。このときの臭気の本体はHUFA由来の2、4、7-デカトリエンール、4-ヘプテナールのごときアルケンール、ヘプタナールやプロパナールのごときアルカナールである。これらは何れも閾値が低く且つ分解され易いといわれる。一般に、水添によって酸化に対する安定性は増し、酸敗ともなう不快臭の発生を著しく抑制することができるが、それでも水添HUFAから閾値の非常に低い6-ノネナールが発生することがあり、これによって酸化臭を呈することが避けられない場合もある。

現在、脱臭工程は酸素を含まない水蒸気によるものが大半であるが、水蒸気と揮発性酸の併用や、あらかじめ魚油にグリセロールをモノグリセリド(MG)を介して添加してお

いてから高真空で脱臭するといった試みも成されている。

魚油が酸化に対して極めて弱い理由としては魚油のEPAやDHAがその分子内に1、4-ペンタジエン系(図1)を有することに

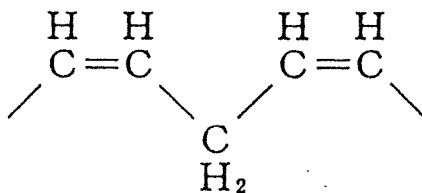


図1 1、4-ペンタジエン系の構造

加え、メチレン基が両側の二重結合に挟まれている構造をもつために酸化の活性化エネルギーが著しく低下することが挙げられている。しかし、植物油の精製魚油への混合により誘導期が著しく延長されるというデータも一部にはあり、解釈が単純にはいかない面も多い。

3・2 酸化度の判定

リノール酸を主体とする植物油の酸化度判

定には過酸化価(PV)が最も広く用いられている。これは初期酸化においてリノール酸では吸収された酸素のほとんどが先ず過酸化物の形で一旦蓄積するので、酸素吸収量そのものを定量する上での誤差が比較的少ないからに他ならない。ところが魚油では過酸化物は速やかにアルデヒドを主とする二次産物に変化するため吸収された全酸素量に占める過酸化物中の酸素量は五〇〜七〇%に過ぎず、PVを過信することには問題があると考え、研究者が多くなっている。

他の方法によっても現時点では魚油の酸化度を一指標だけで適切に表し得るまでには至っていない。

3・3 化学的処理による着色と脂肪酸の異性化

高濃度のHUF Aを得るには魚油の加水分解は避けて通れない工程である。この加水分解の工程には高圧・高温処理、酸処理やアルカリ処理が用いられるが、何れの方法も着色や重合、二重結合の転移(異性化)等の副反応が起こり易い。また、油脂の改質にしばしば用いられる触媒や脱水縮合剤にも同様の弊害がみられる。一旦魚油が着色してしまうと脱色には相当手間取ることになる。しかも

パーム油のように脱酸工程を経ることなしに脱色することは事実上できない。通常八〇℃以下で活性白土を通せば着色が残り、反対に一二〇℃以上では“色戻り”が起こることになる。また、この温度では活性白土自身が酸性触媒として働き、異性化や環状化をも起こしてしまう。水添の過程においても触媒による異性化は避けられず、とくにトランス酸の生成が生体への悪影響の懸念から問題とされている。重合して変質した脂質は後に続く工程で除去されるが、二重結合の転移が起こったものは除去が困難になる。二重結合の転移は決定的に生理作用が変わってしまうので、この副反応の進行は最も注意を要する。

4 高度不飽和脂肪酸の調製

4・1 化学的・物理的方法

イワシ油を液体窒素でマイナス四〇℃〜マイナス八〇℃に急冷し、速やかに汙過すると汙液にHUF Aが濃縮される。この方法は脱ロウ、あるいは低温溶媒分別法と呼ばれ、最大四〇%程度までのHUF Aの濃縮が可能であり、変質も殆ど起こらない。しかしカツオ油のようにこの方法を適用できない場合もあり、また液体窒素を使うためエネルギーの消

費量も決して少ないとはいえない。H U F A の濃度を四〇%以上に上げるには、先ず魚油を加水分解して遊離脂肪酸 (F F A) を得るか、アルコリススによってエチルエステル (E E) を得、これらを低温溶媒分別法や尿素付加法、塩形成法 (何れも不飽和度の違いによって析出の度合が異なることを利用して分ける方法)、超臨界炭酸ガス抽出法 (高压下で半液体にした炭酸ガスで抽出する方法) 等にする方法が採られる。これらの操作によって七〇%程度の濃縮は比較的容易に達成される。筆者が訪ねたシアトルの National Marine Fisheries Service では尿素付加法と超臨界炭酸ガスの抽出法の組み合わせで九六%純度の E P A を得ることに成功している。同研究所の試算によると九〇%純度の E P A は一〇ポンド/日程度の小プラントで原料費を除き一ポンド当たり一〇〇ドル程度という。超臨界炭酸ガス抽出法よりも経費のかからない尿素付加法でも〇・〇一%の没食子酸オクチルの併用によって魚原油一 kg から二六五 g (八五 g 濃度) の H U F A の調製に成功した例がある。その他、動物投与実験のためののみ用途としては E P A を δ -ラクトン化合物に改変し、E P A と D H A の安定性の差を利用して両者を分けて得る方法もあり、また経費は

かかるが確実な方法としては分取 H P L C を用いる方法が既に四年程前より工業化されている。

ごく最近、D H A と銀イオンの間に強い引力が働くことを応用して低廉に D H A を取り出す技術が開発された。

農林水産省の主導の元に、食品産業におけるハイセパレーションシステムの開発の各プロジェクトが発足し、脂質関連の分野においても膜分離技術の応用による脂質関連生理活性物質の分離精製が成功しつつあり、今後の進展が期待されている。

4・2 酵素の利用

大量にしかも連続的に脂肪酸やグリセロールを得る目的で高压分解法が現在広く用いられている。しかし H U F A のように不安定な脂肪酸を比較的小規模に生産しようとする場合には酵素の利用の方が向いている場合も少なくない。しかも酵素の基質特異性 (脂肪酸特異性や部分グリセリド特異性) や位置特異性をも活用できれば、物理的性質の極めて接近した多くの脂肪酸の中から目的の脂肪酸だけを分離することも可能となり、はかりしれない魚油の高度利用が将来期待できよう。

このような理由から最近種々のリパーゼを

用いた魚油の改質に関する研究が活発化してきた。

5 組み立て脂質

5・1 高濃度高度不飽和脂肪酸含有單純脂質の合成

従来の機能性食品は、特定保健用食品と名称を変え、栄養改善法第十二条に規定する特殊栄養食品の一つとして行政上位置づけられることになった。これによってヘルスクレーム (食品の健康強調表示) の国際整合性への路が開かれ、これからいよいよ本格化段階に入るものと思われる。

E P A や D H A を摂取する形態にはトリグリセリド (T G)、ジグリセリド、モノグリセリド、E E、F F A、リン脂質の六種類が考えられる。このうち何れの形態を選択すべきかは目的によって異なることになる。すなわち食品としての利用を主眼とする場合にはグリセリドやリン脂質が向いているであろうし、即効性を重視して糖尿病用薬剤やリュウマチ性関節炎の治療に用いるには F F A が向いているといえよう。

何れの脂質形態を合成するにしても、油と水の酵素反応のように不均一の反応系に適し

たバイオリアクターの開発に当たっては①乳化剤を用いずに酵素水溶液中に油脂を効率的に分散させて反応の効率を高めること、②酵素に対して極めて安定性の悪い魚油を基質に使うため、空気を反応系中に巻き込むリアクターは避けること、③連続運転が可能なこと等の点が基本概念となる。

現在エステル交換による魚油の改質が主流となっているが、エステル交換反応によらずとも単にHUF Aを高濃度を含む混合FF Aから直接*Chromobacterium viscosum*由来の酵素で高濃度HUF A-TGを作成する方法もある。HUF Aが六九%程度の混合FF Aから少なくとも六五%以上のHUF Aを含むTGを合成した例がある。またそのとき合成されたTG中にはHUF AをTG分子内に二個以上含む分子種が半分以上を占めていたといわれる。

5・2 高度不飽和脂肪酸含有複合脂質の合成

HUF Aを含有するリン脂質の機能については最近次々と明らかにされ、これと連動するかのように厚生省の主導によるHUF A含有リン脂質の生理機能の解明、水産庁主導に

よるHUF A含有リン脂質の給源調査と抽出、通産省主導によるHUF A含有リン脂質の製造技術の開発といったプロジェクトが既に発足している。HUF A含有リン脂質の合成に関する研究は戸谷ら、稲田と八木ら（アーリノレン酸）によりホスファチジルコリン（PC）やホスファチジルエタノールアミン（PE）と魚油TGもしくは所望のFF Aとのエステル交換反応の応用に始まる。エステル交換反応によるHUF A含有リン脂質の合成に関しては無機触媒による化学合成も試みられてはいるが、著しい着色が大きな問題点とされている。また、グリセロホスホリルコリン（またはグリセロホスホリルエタノールアミン）とHUF A-FF Aから酸無水物法、酸クロリド法によってPC（またはPE）を製造する方法もあるが、脱水縮合剤、塩酸等の触媒によるHUF Aの著しい劣化が問題視されている。

以上の点から、良質のものを得るといった観点からは明らかに酵素法が他の方法よりも優れているが、現時点では収量そのものが低いことが最大の欠点となっている。

一方、リン脂質分子内での脂肪酸の結合位置もその活性発現に大きく影響することが昨今明らかにされつつある。養魚餌料において

はsn-1,2位（"s"はstereo、"n"はnumberの略で分子内の脂肪酸の結合位置のこと）にHUF Aのついたリン脂質が望ましい場合も多く、また松本らは一昨年sn-1,2位にDHAを有するPCがアラキドン酸のロイコトリエン（このものの中に種々の疾病を引き起こすものが多い）への転換に対し強い抑制能を示したことを報告している。リン脂質のsn-1,2位にHUF Aを集中化させる研究はZar, Parnasら、筆者らによって相次いで行われた。このうち衛生上問題がないと思われる反応系はグリセロールを分散媒に選んだ系だと考える。しかもこの場合PCの合成率においても優れるといった効果もみられる。これら一連の研究で成否を決める鍵は水分量の調節と基質の効果的分散である。現在、反応率が低いことの理由の一つに基質の分散が必ずしも充分でないことが挙げられよう。一般にリパーゼは水溶性であるため有機溶媒との接触により失活する場合が多く、また基質となる脂質も殆どの場合親油性で水に不溶となる。したがって反応系は不均一な二層系となり、必要以上の水が存在すると加水分解方向へ平衡が傾き、エステル交換や合成が行しなくなる。今後はこういった点の改善・最適化が課題となろう。

6 今後へ向けて

平均寿命からみるとわが国は現在世界一の長寿国となっている。ところが国民の有病率からみると明らかに以前より悪化しており、この傾向は今後益々助長されるものと予想される。厚生省ではこのような傾向に歯止めをかけるために「アクティブ80ヘルスプラン」という計画を立てている。この「80」とはいうまでもなく八〇歳の意味であり、八〇歳になっても健やかにしかも行動的に過ごそうという願いが込められている。しかるにわが国の平成若年者層の間ではアメリカ人の子供よりも血中総コレステロール量が多い人の数が著しく増えており、わが国が長寿世界一の座を追われることも一世代を待たずしてくるようにもみうけられる。このことに加えてこのところ乳幼児を中心にアトピー性皮膚炎が非常に勢いで増えているが、この原因の一つにn6系脂肪酸／n3系脂肪酸比のインバランスが挙げられている。したがってこういった方面からもEPAが注目されることとなっており、これからの日本人がEPAやDHAを日常的に摂取していくことは益々重要になっていくことになる。

一方、最近EPAやDHAを中心としたH

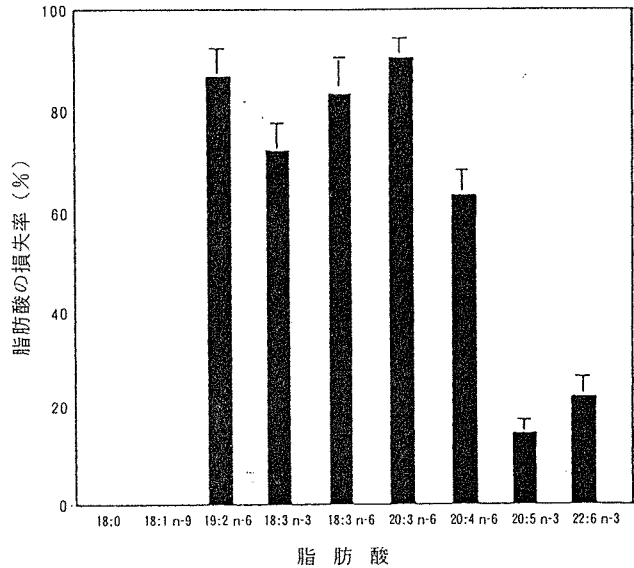
UFAを積極的に摂取することに対して異論となえる論文が奥山によって出され、話題になっている。欧米では先ず油脂の摂取総量を減らすことが第一目的とされ、油脂の質（脂肪酸の質）の問題はどちらかといえば次ぎの問題であるとされている。しかし現実には従来までの脂肪摂取過多の食生活様式を大きく変えることは難しく、「量」と「質」の問題のうち取り組み易いものから始めようといった

状況にある。そのあらわれが冒頭でも述べた植物油代替（未水添魚油混合）マーガリンやスプレッドの製造の試みの例であろう。わが国においても食生活が急速に欧米化している今日、油脂摂取の総量を減らすということは脂質とは全く化学構造の異なった油脂代替品（一部には例あり）でも開発されない限り殆ど不可能である。こうしたことを考え合わせると現実的対応策としてはいかに現在の油脂摂取総量を超えないよう維持し、いかにリノール酸をn3系脂肪酸に置き換えることができるかという問題に帰属されてくるように思われる。3・1でも述べたように精製直後



写真1 EPA油を卵白ベプチド等の素材で
取り囲みマイクロカプセル化したもの
(New Food Industry, 31, (9), 12(1989)より。)

の魚油は無臭である。したがってこの状態を維持できれば理屈の上ではリノール酸の代替がきくことになる。問題はこれを可能とするためにいかに酸素を遮断したり、いかにHUF Aを安定化させるかである。酸素を遮断する方法としてはデキストリン、卵白ベプチド（写真1）、シクロデキストリン等で包埋するマイクロカプセル化の技術が開発されている。シクロデキストリンによるHUF Aのマイクロカプセル化には前向きになれないとする向きもあるが、食品工業上扱い易くするためには粉末化することが極めて効果的であることは疑う余地がない。しかし反面、食品素



脂肪酸の損失をパーセントで表した。脂肪酸の酸化は、最初の脂肪酸濃度と24時間紫外線照射後の濃度の差から計算した。酸化条件は、種々の脂肪酸2ミリモル濃度の5ml水溶液を23℃で24時間、254ナノメートルの紫外線で照射した。各試料は2回分析した。照射中の溶剤の蒸発は無視した。結果は6個の測定値の平均値である。

図2 脂肪酸を水溶液中に分散し、紫外線を照射した後の損失率の比較*

(*Lipids, 24, 970-975(1989)より。)

る可能性も出てきた。

7 おわりに

厚生省機能性

食品検討委員会

報告書(一九九〇年)によれば、

機能性食品は

“日常的”なものでなければならぬ。

わかれは

現在いろいろな

形で毎日油脂類

を相当量摂取し

ている。したがってこの極めて日常的な食用

油脂類の摂取総量を現在の水準に抑え、質的

に少しでも改善できればその恩恵ははかりし

れないといえよう。

昨年、日常的な食品の代表格である豆腐に

HUFAを添加したものが出願され、またE

PAやDHAを食品に添加した場合の影響を

検討するプロジェクト(中央水研、加工研)

も発足した。しかし筆者個人の見解としては

HUFAの食品への“添加”よりは食品中の油脂の“置き換え”に関する技術を推進すべきと考えている。そのためには対象とする食品に合った脂質を調製することが必須であり、筆者が“組み立て脂質”なることを提唱する所似でもある。

参考図書

外山健三・高木徹・渡辺武編…水産油糧学

(株)恒星社厚生閣 一九八八)

太田静行編…魚臭・畜肉臭(株)恒星社厚生閣

一九八一)

鳥居新平…アレルギーの衣食住チェック(株)

農産漁村文化協会 一九九〇)

D. B. Min and T. H. Snouse編…Flavor

Chemistry of Lipid Foods (The American

Oil Chemists' Society, Champaign,

Illinois 一九八九)

材の一部としての油脂そのもののもつ良さを活かそうとすればそのままの形で利用する形態を重視する見方も当然出てくる。この際には抗酸化剤の併用や油脂の安定性を賦与する天然物質の添加が必然となろう。

最近HUFAを水中分散させた場合は著しく酸化速度が遅いとする報告も出されており(図2)、食品への添加形態の工夫によって抗酸化剤にそれほど頼らずに消費拡大を図れ