HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	脂質簡易抽出法併用による魚肉脂質の酸化度評価
Author(s)	羽田野, 六男; 出口, 大介; 高橋, 是太郎
Citation	日本水産学会誌, 59(4), 677-681 https://doi.org/10.2331/suisan.59.677
Issue Date	1993
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/52082
Rights	© 1993 公益社団法人日本水産学会
Type	journal article
File Information	JSFS59_677.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

Nippon Suisan Gakkaishi 59 (4), 677–681 (1993)

脂質簡易抽出法併用による魚肉脂質の酸化度評価

羽田野六男，出口大介，高橋是太郎

(1992年10月2日受付)

Assessment of Fish Muscle Lipid Oxidation in Combination with Rapid Lipid Extraction

Mutsuo Hatano,* Daisuke Deguchi,* and Koretaro Takahashi*

Assessment of fish muscle lipid oxidation was performed by using a color difference meter subsequent to a novel rapid lipid extraction procedure, which was achieved by applying (internally cross-linked) starch-grafted-polyacrylate. The color stimulus $\Delta X \Delta T \Delta Z$ values of 5% chloroform solution of the extracted lipid were borne out to be suitable independent variables in assessing the oxidation rate especially for the early stage of oxidation. This approach was practically viable for ordinary muscles without liposoluble pigments such as those of sardine and arabesque greenling, but could not be applied to fish which contain liposoluble pigments *e.g.* carotenoids. A fragrance meter equipped with synthetic bilayer lipid was applicable to monitor the early off-flavor of fish oil which is impossible to detect with a hydrogen flame ionization detector of gas chromatograph.

水産物の多くは高度不飽和脂肪酸 (HUFA) に富む上に，もともと天然酸化防止性物質の含量が少なく，また酸化防止剤そのものも効果を発揮しがたい。[1] これらに加え，ヘム化合物に富むこと[2]や HUFA と結合して着色の原因となる第三級窒素塩基が多く存在していることも品質劣化を加速する原因になっている。[3]

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物評価 (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ま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ことがその理由として挙げられる。ところが魚油では過酸化物は速やかにカルボニル化合物を主体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 50～70% に過ぎず，魚油の場合には PV を過信することには問題がある[4]と考える研究者が多くなってきている。

事実，水産油脂では PV が低いにもかかわらず，不快臭や着色の発生がみられる場合が非常に多く，新たな品質劣化の指標を見いだすことが切望されてきた。このような背景から，本研究では水産油脂の初期酸化にともなう品質劣化の新たな指標を見いだすことを目的として，もどり臭の数値化のために脂質二分子膜応用においセンサー (膜においセンサー)，色調変化の数値化のために測色色差計を導入して，これらによる初期酸化度評価について検討した。その際，新たな水産物の脂質の酸化度判定法の実用化への鍵は，いかに迅速に全脂質を抽出できるかにあるが，本研究では脱水ポリマーを応用した脂質の簡易抽出法を考案し，これと連動した形で酸化度評価を行うことを考えた。

実験方法

試料油 PV≒0, 酸価 (AV)≒0, トリグリセリド (TG) 含量 98.6% の精製イワシ油 2.5 g を 100 ml 容量の三角フラスコに入れて密封し，40°C で自然酸化させた。一方，PV≒0, AV≒0, TG 含量 98.0% の市販サラダ油については内径 94 mm のシャーレに 6 g を秤取，60°C で自然酸化させた。

試料魚 マイワシ (平均体重 45 g)，ホッケ (512 g)，シロサケ (5 kg) より漁獲後可及的速やかに背肉の普通肉を採取し，魚肉に対して 0.1% のアジ化ナトリウムを加えて家庭用チョッパーでペースト状肉とした。これらを 10 g ずつ前記と同様の三角フラスコに入れて密封し，40 °C で自然酸化させた。

酸素吸収量の測定 先の密封 100 ml 容量三角フラスコのヘッドスペースガスを経時的に 0.05 ml 採取し，ガスクロマトグラフ (カラム: Molecular sieve 5A) によって窒素と酸素の比率より酸素吸収量を求めた。[5]

* 北海道大学水産学部食品化学第一講座 (Laboratory of Food Chemistry, Faculty of Fisheries, Hokkaido University, Minato, Hakodate, Hokkaido 041, Japan).

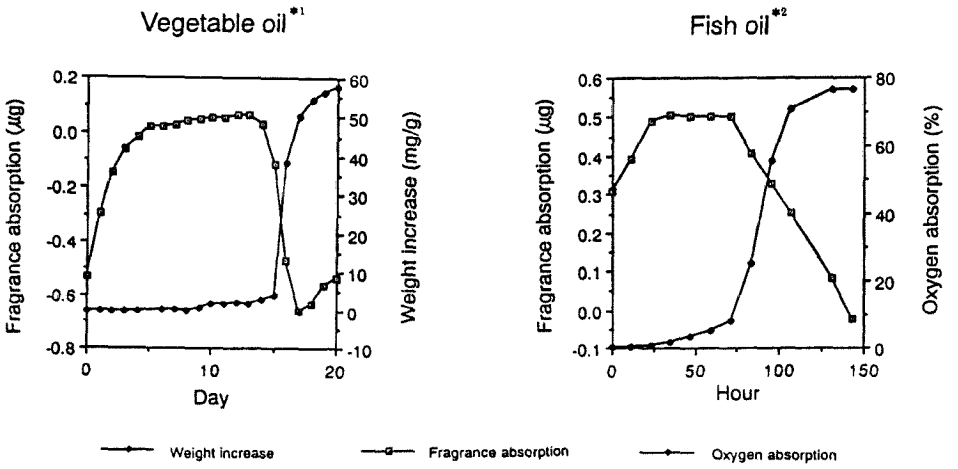

Fig. 1. Changes in fragrance absorption to the synthetic bilayer lipid sensor with respect to weight increase or oxygen absorption of vegetable oil*1 and fish oil.*2
*1 Oxidized at 60°C.
*2 Oxidized at 40°C.

もどり臭の測定 におい測定用ビンに脂質を 1.5 g 秤取し，膜においセンサー（相互薬工（株）SF-101 型，使用膜：AA-1A 型）を取り付けた蓋で密封，40°C のオーブンに入れて自然酸化させた。経時的に測定値の変化量をよみ，におい物質の吸着量を算出した。

水素炎イオン化検出器（FID）応答値の測定 酸素吸収量測定用と同一形状の三角フラスコのヘッドスペースガスを 2.00 ml 採取し，ガスクロマトグラフ（カラム：PEG-20M 相当 G-300 カラム）によって FID 応答の積分値を μV/秒で求めた。

油脂の測色 試料油を 5% 濃度のクロロホルム溶液にし，測色色差計（日本電色工業（株）Z-1001DP 型）を用いて透過法により色の経時的変化を計測した。

脂質の簡易抽出 魚肉に対し 1/50-1/100 量のデンプン・アクリル酸塩グラフト共重合体（脱水ポリマー；三洋化成（株））および魚肉と等量の無水硫酸ナトリウムを魚肉の 4～5 倍量のクロロホルムとともにホモジナイズし，このホモジネートをひだおり沪紙（Toyo No. 5C）上に移して，さらに同量のクロロホルムで洗浄沪過後，溶媒を留去して抽出精製油を得た。

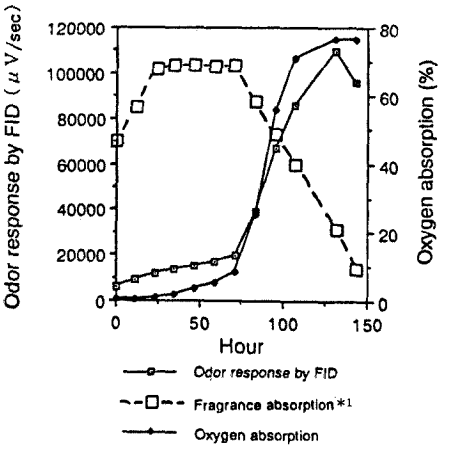

Fig. 2. Changes in fragrance absorption to the synthetic bilayer lipid sensor and in odor response by a flame ionization deterctor to the headspace gas of a fish oil container in relation to its oxygen absorption.*2
*1 By relative rates.
*2 Oxidized at 40°C.

結果および考察

魚油ならびに植物油の酸化にともなう重量増加（開放系）と密封試料容器のヘッドスペースガスの酸素吸収量の変化，そしてこれらの変化と同上部空隙の膜においセンサーによる応答値の変化（密閉系）との間の関係について検討した結果，Fig. 1 にみられるように魚油，植物油ともに酸化曲線の誘導期間内に，もどり臭の発生によると思われる膜においセンサーの応答値の極大を認めた。

一方，酸素吸収量の測定に用いたものと同一の形状の密封容器のヘッドスペースガスの FID 応答値と酸素吸

収量，さらに膜においセンサーの応答値との変化の関係を調べたところ，Fig. 2 に示すように FID 応答値は酸素吸収曲線と比較的よく対応するものの，もどり臭らしき極大は認められないのに対して，膜においセンサーでは酸化の誘導期間内に，もどり臭の極大が認められることが確かめられた。

以上のように，魚油をはじめとする油脂そのものに対して膜においセンサーがごく初期の酸化度(もどり臭)を評価でき得る可能性のあることが明らかになった。水島ら[6]はイワシ油とアルブミンの混合系について，また，Boyd ら[7]は EPA と DHA について酸化劣化の指標としてプロパナール量が適当であるとしている。これらの研究は，プロパナールを FID を用いて検出していることから本研究の FID レスポンスと共通していると思われる。しかし，膜においセンサーにより検出されたもどり臭の本体はプロパナールとは別な揮発性物質であることが推察される。

次いで，魚肉の形態をとるときにも膜においセンサーをはじめ，FID 応答値による初期酸化度の評価が可能か否かについて検討した。家庭用チョッパーで調製した3魚種の魚肉ペーストについて，先の油脂そのものの場合と同様の方法によって酸素吸収量の変化，FID 応答値の変化，膜においセンサー応答値の変化の三者の関係を調べたところ，酸素吸収量の変化と FID 応答値の変化とは Fig. 3 に示すようにほぼ一致し，FID 応答値はもどり臭の検出には用いることができないまでも，プロパゲーション期の酸化度の指標としては十分利用できるものと判断できた。これに対し，膜においセンサーは値が安定せず，魚肉組織中の脂質に対しては酸化度の指標として用いることができないと判断した。この原因は系中の水蒸気の影響によるものであろうと考察する。

油脂の酸化にともなう色調の変化について魚肉（ペー

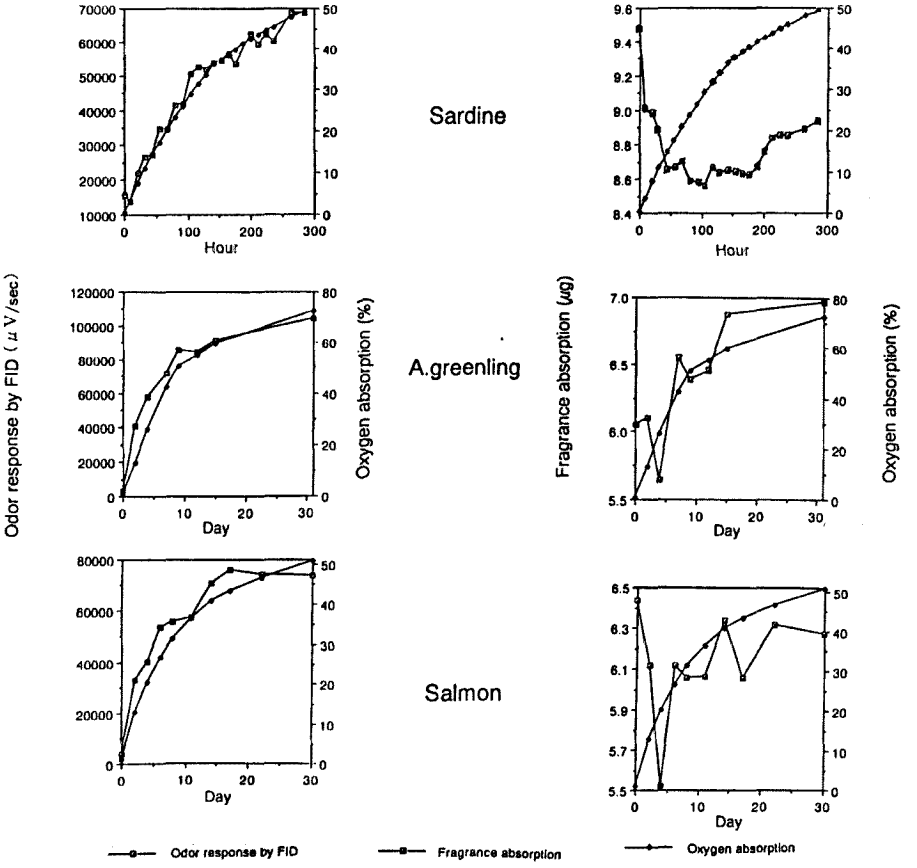

Fig. 3. Changes in fragrance absorption to the synthetic bilayer lipid sensor and in odor response by a flame ionization detector to the headspace gas of fish pastes prepared from ordinary muscles stored at 40°C, with respect to their oxygen absorption.

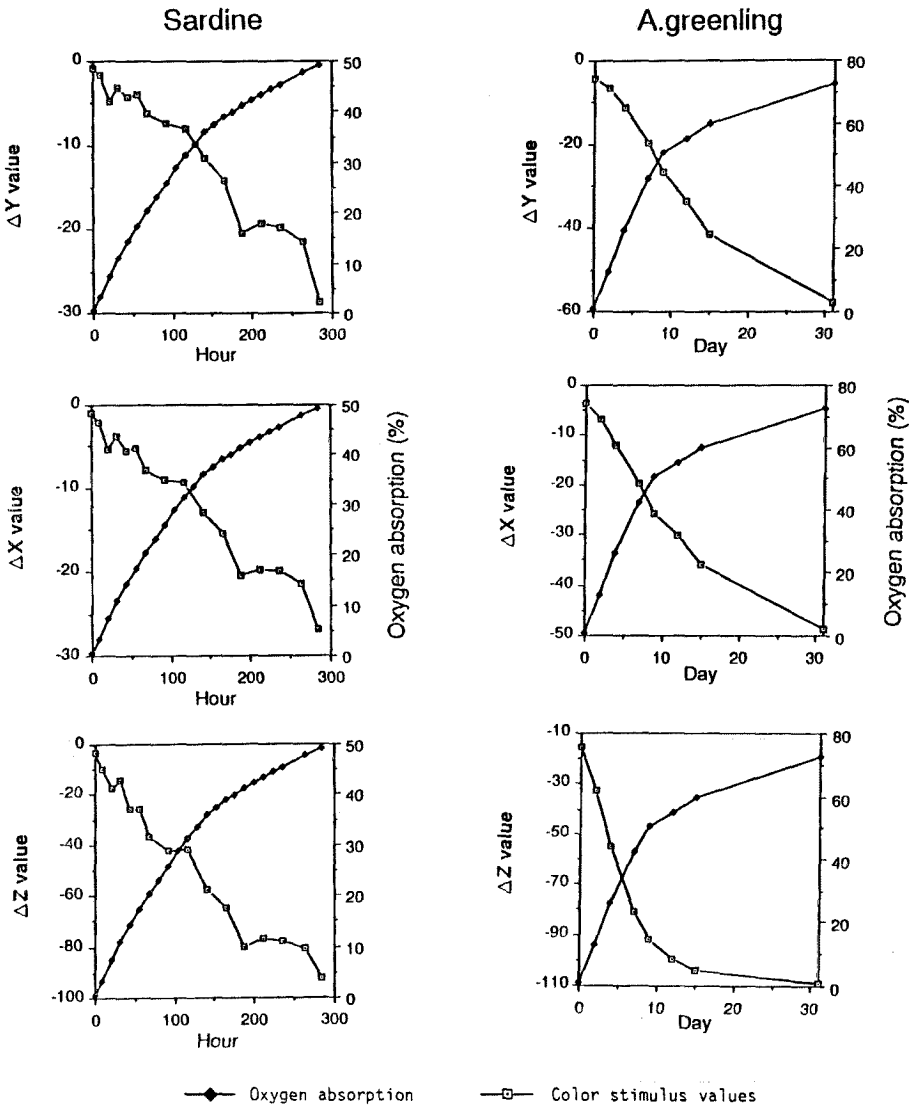

Fig. 4. Changes in ΔX, ΔY, and ΔZ values in a color and color difference meter of the 5% chloroform solution of fish oils extracted periodically from fish pastes of the ordinary muscles of sardine and arabesque greenling stored at 40°C, with respect to their oxygen absorption.

スト状にしたもの）より脂質を新たに考案した方法によって抽出し，抽出油の5%クロロホルム溶液の色の三刺激値（$\Delta X\Delta Y\Delta Z$ 値）を求めた。その結果，Fig. 4 にみられるようにマイワシとホッケは酸素吸収量の変化に対して三刺激値はいずれもほぼ逆相関となったことから，XYZ 値を説明変数，酸化の時間を目的変数として重回帰式によって酸化度の評価ができるものと判断できた（マイワシでは重相関係数が 0.9857，ホッケでは 0.9950 となった）。しかしながら，シロサケについては，酸化の進行にともなってカロテノイド系色素の妨害によると思われる色の三刺激値の上下が激しく，重回帰式による酸化度評価は不適切であると思われた (Fig. 5)。

このように，抽出油の測色による酸化度の判定法は，カロテノイドのような脂溶性色素をもたない魚種には有用であることが示されたが，従来のクロロホルム/メタノール混液による脂質の抽出法[8]を用いると脂質抽出液を

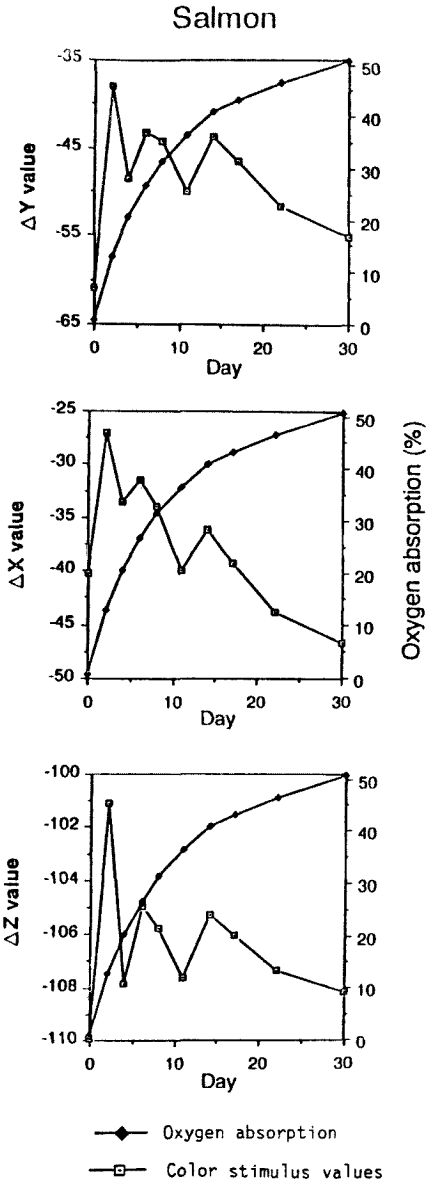

Fig. 5. Changes in ΔX, ΔY, and ΔZ values in a color and color difference meter of the 5% chloroform solution of fish oil extracted periodically from fish paste of the ordinary muscle of chum salmon stored at 40°C, with respect to its oxygen absorption.

得るまで少なくとも数時間を要する。本研究ではデンプン・アクリル酸塩グラフト共重合体（脱水ポリマー）の併用により極めて短時間に抽出精製油を得ることができ，この点の問題を解決した（このとき，従来法と本抽出法との収量比較では0.7%以下の未回収分があるに過ぎなかった)。これにより，測色や膜においセンサーによる酸化度判定は勿論のこと，従来のPV，カルボニル価，チオバルビツール酸価等による酸化度の評価もより簡便になるとともに酸化度の評価以外の目的で抽出精製油を得る場合にも応用し得るものと考える。

結　　論

1. 高分子脱水ポリマーの併用により，簡便に抽出精製油を得る方法を考案した。
2. 従来まで定量化が不可能だった植物油・魚油のもどり臭を脂質二分子膜応用においセンサーによって連続的にモニターし，数値化できた。しかしながら，魚肉のペースト状試料に対しては，湿度が高すぎて適用が困難であった。
3. GC の FID による揮発性成分の応答値は，油脂や魚肉のペースト状試料の酸素吸収値と見かけ上相関がみられた。
4. 油脂そのもののみならず，マイワシやホッケの普通肉のペースト状試料に対しても測色法により初期酸化の程度を数値化できることが確かめられたが，カロテノイド系色素を有するサケには適用できないことが示された。

謝　　辞

御助言を賜った東北大学農学部藤本健四郎教授に深謝する。

本研究は，水産庁平成3年度受託研究費（水産物健康性機能有効利用開発研究）によったものである。記して感謝する。

文　　献

1) Anon.: Problems in bleaching differ with type of fat. *Inform*, **1**, 638 (1990).
2) 小泉千秋：脂質酸化「水産食品学」(須山三千三，鴻巣章二編)，恒星社厚生閣，東京，1987, p. 184.
3) M. E. Stansby: Speculations on fishy odors and flavors. *Food Technol.*, **16**, 28–32 (1962).
4) S.-Y. Cho, Y. Endo, K. Fujimoto, and T. Kaneda: Autoxidation of ethyl eicosapentaenoate in a defatted fish dry model system. *Nippon Suisan Gakkaishi*, **55**, 545–552 (1989).
5) 水島好滑，高間浩蔵，壑間宏一：低-中間水分活性域における脂質酸化. I. 金属の触媒作用に及ぼす水の影響. 北大水産彙報, **30**, 163–171 (1979).
6) 水島好滑，高間浩蔵，壑間宏一：低-中間水分活性域における脂質酸化. II. 脂質酸化測定法と揮発性生成物との相関性. 北大水産彙報, **30**, 172–179 (1979).
7) L. C. Boyd, M. F. King, and B. Sheldon: A rapid method for determining the oxidation of n-3 fatty acids. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **69**, 325–330 (1992).
8) E. G. Bligh and W. J. Dyer: A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.*, **37**, 911–917 (1959).