



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ニンニク含硫化合物による魚油の酸化抑制効果に関する研究 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	山谷, 祥史
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(水産科学)
Dissertation Number	甲第15219号
Issue Date	2022-12-26
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/88331
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Yoshifumi_Yamaya_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学位論文内容の要旨

博士の専攻分野の名称：博士（水産科学）

氏名：山谷祥史

学位論文題目

ニンニク含硫化合物による魚油の酸化抑制効果に関する研究

魚油に含まれるエイコサペンタエン酸(EPA : eicosapentaenoic acid)やドコサヘキサエン酸(DHA : docosahexaenoic acid)などの n-3 系高度不飽和脂肪酸(PUFA)には、抗炎症作用や抗血栓作用など様々な機能が報告され、魚油加工品は健康食品等に広く利用されている。しかし、PUFA は複数の二重結合を分子内に有しているため、酸化反応の影響を受けやすく、食品加工上の大きな問題となっている。

ニンニクは古くから香辛料や滋養強壮食物として利用され、抗酸化や抗菌作用などの機能が報告されている。抗酸化作用については、水溶性もしくは脂溶性成分のいずれかに着目した報告はあるものの、複数あるニンニク関連成分のうち、いずれに抗酸化作用があるかを比較した報告はない。食品は水溶性、脂溶性成分が混在しており、ニンニク関連成分の抗酸化作用を評価するにあたり、両成分を評価し、それらの特徴を理解することが重要である。

ニンニク中では、細胞破碎時に水溶性のアリイン(AL : alliin)がアリイナーゼの作用を受け、脂溶性のアリシンへ変換する反応が起こる。さらにアリシンは化学的に不安定で、アリルスルフィド類やビニルジチン類へと化学変化する。これらの反応を利用することで、水溶性、脂溶性の様々な含硫化合物を得ることができる。本研究では、これらの変換反応に着目し、複数の含硫黄化合物を調製した。

ニンニク含硫化合物の抗酸化作用を明確にするとともに、ニンニク含硫化合物を利用した魚油の劣化防止技術を開発することを目的として本研究を実施した。

(1)ニンニク中に含まれる水溶性含硫化合物の抗酸化作用の評価

水溶性含硫化合物の抗酸化作用を 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl(DPPH)ラジカル消去法により評価した。ニンニクに加え、ニンニク加工品として「黒ニンニク」を用い、水抽出成分の抗酸化作用を評価した。

アリイナーゼの非至適条件下である酸性条件下で抽出することで、AL 等の水溶性含硫化合物を保持させた抽出液を得た。また、6 種類の水溶性含硫化合物をネギ属から単離し、市販試薬 2 種類を加え、計 8 種類の水溶性含硫化合物を比較評価した。

水溶性含硫化合物のうち、 γ -グルタミル-S-(E)-1-プロペニルシステイン (Glu-

PEC : γ -glutamyl-S-(E-1-propenyl)-cysteine)、AL の順で抗酸化作用が高かった。水溶性含硫化合物の定量結果では、国産ニンニクで Glu-PEC 量が多かった。そのため、国産ニンニクで抗酸化作用が高いと予想したが、測定の結果、輸入ニンニクで抗酸化作用が高い結果を得た。この要因について、輸入ニンニクは供試までにニンニクリン片に熱が加わったことを示唆する HPLC 分析結果を得た。これに加え、輸入ニンニクで褐変度が高く、メイラード反応の進行が示唆された。黒ニンニク製造過程では、加温処理初期で AL やイソアリイン(IAL : isoalliin)が減少し、シクロアリイン(CA : cycloalliin)が増加した。また、加温処理の継続により、褐変度と DPPH ラジカル消去率が高くなった。ニンニクの加温処理による褐変はメイラード反応によるもので、メイラード反応生成物には抗酸化作用が報告されている。そのため、ニンニク加温の継続による抗酸化作用の高まりはメイラード化合物の影響もあると考えられた。

褐変度と抗酸化作用の関係は、国産ニンニクと輸入ニンニクとの比較試験の結果において同様の傾向を示した。以上より、ニンニクやその加工品では、含硫化合物の分析のみならず、ニンニクを収穫してからの貯蔵、加工時の温度履歴を含めて複合的に考察する必要があるとの結論を得た。

(2)ニンニク中に含まれる脂溶性含硫化合物の抗酸化作用の評価

脂溶性含硫化合物のジアリルジスルフィド(DADS : diallyl disulfide)を反応基質とし、反応物 A(アリシン含量 52%)を合成した。次いで、反応物 A を還流して反応物 B(アホエン含量 35%、ビニルジチイン類含量 29%)を得た。反応物 B をカラムクロマトグラフィーにより Frc.1~13 に分画した。HPLC と GC-MS を用い、これらに含まれる成分を同定した。

DADS、反応物 A、B および分画液を DPPH ラジカル消去法により評価したところ、反応物 A、B に高い抗酸化作用がみられ、特に反応物 A で抗酸化作用が高かった。反応物 B の分画液のうち、2-ビニル-4H-1,3-ジチイン(1,3-VD : 2-vinyl-4H-1,3-dithiin)を含む Frc.7 で抗酸化作用がみられた。Frc.8、Frc.9 は比較的低濃度で抗酸化作用を示したが、これらに含まれる成分の同定には至らず、今後の課題となった。

DPPH ラジカル消去率が高かった脂溶性含硫化合物を魚油に添加し、50℃で 48 時間保持した。反応物 A、B の順に魚油の過酸化値(POV : peroxide value)の上昇を抑制した。特に、反応物 A を魚油に対し 0.1%添加したものでは、50℃、10 時間の保持でも POV が 3meq/kg 以下となり、低添加量で抗酸化作用を示した。以上より、アリシンに強い抗酸化作用があることを実験的に示した。

反応物 B の添加により魚油の POV 上昇抑制効果が見られた一方、Frc.7、8、9 の添加では POV 上昇抑制効果は見られなかった。そのため、反応物 B ではこれを構成する複数の脂溶性含硫化合物の組み合わせ効果により、抗酸化作用を発揮することが考えられた。

(3) ニンニク含硫化合物によるエマルション系での魚油酸化抑制効果の評価

アリイナーゼの作用を考慮し、酸性条件下で抽出することで水溶性含硫化合物の構造を保持した抽出液、また、中性条件下での抽出により脂溶性含硫化合物を生成させた抽出液のそれぞれを調製した。これらを魚油エマルションに添加し、50℃で 48 時間保持し、過酸化脂質を経時的に測定して含硫化合物の酸化抑制効果を調べた。

脂溶性含硫化合物を添加した中性魚油エマルションでは、過酸化脂質の増加が極めて緩やかで、脂溶性含硫化合物が抗酸化作用を示したものと考えられた。しかし、比較対照の抗酸化剤無添加区の過酸化脂質の増加挙動と大差がなく、本実験では脂溶性含硫化合物の添加効果は明確にはならなかった。魚油エマルションの劣化挙動については、連続相の pH、油滴径、乳化剤など、複数の因子から影響を受ける。本実験でも、配合した原料や量比、乳化方法などが複雑に影響し、本結果を示したものと考えられた。一方、水溶性含硫化合物を添加した酸性魚油エマルションで、添加量に応じて過酸化脂質の増加が緩やかとなり、水溶性含硫化合物の抗酸化作用が明らかとなった。

本研究では複数のニンニク含硫化合物の抗酸化作用を DPPH ラジカル消去法にて検証した。その結果、水溶性では Glu-PEC と AL に、脂溶性ではアリシンに抗酸化作用があることが明らかとなった。これらを魚油もしくは魚油エマルションに加えたところ、過酸化物の生成を抑制する効果が明らかとなった。

本研究で扱った全ての含硫化合物は、ニンニクの加工方法を選定することで容易に得ることができる。本研究成果は、魚油、ニンニクの加工促進に貢献するものであり、農水産業の発展に寄与することが期待される。