食品中の脂質の酸化生成物による風味変化

Changes of Flavors by Lipid Oxidation in Foods

高村仁知^{1), 2)}

¹⁾奈良女子大学生生活環境学部食物栄養学科

²⁾奈良女子大学共生科学研究センター

〒630-8506

奈良市北魚屋西町

Hitoshi TAKAMURA^{1), 2)}

¹⁾Department of Food Science and Nutrition, Nara Women's University

²⁾Kyousei Science Center for Life and Nature, Nara Women's University

^{1), 2)}Kitauoya-nishimachi, Nara, 630-8506, JAPAN

論文要旨：脂質に含まれる多価不飽和脂肪酸は構造的に酸化されやすく、食品においては調理加工や保存の過程などで酸化をうける。その結果、生じた脂質酸化生成物には食品の風味を損なう、毒性を有するなど、食品の品質に悪影響をもたらすものがある。大豆においては、リノール酸がリポキシゲナーゼによって酸化されて生成するリノール酸 13 S-ヒドロペルオキシドから豆臭の主成分であるヘキサナールが生ずる。大豆種子に存在する3種のリポキシゲナーゼアイソザイムのうち、L-2 アイソザイムがヘキサナール生成に最も寄与し、L-3 アイソザイムは逆にヘキサナール生成に寄与せず、逆にヘキサナール生成を抑制する。一方、魚においては、従来、トリメチルアミンが魚臭の主成分であるとされてきたが、イコサペンタエン酸やドコサヘキサエン酸などの酸化劣化に由来する多くのカルボニル化合物が存在すること、これらの化合物はさまざまなにおいを有しており、これらのにおいが相まって魚臭となっていることが明らかとなった。

Abstract: Polyunsaturated acids in lipids are easy to be oxidized during preservation, processing, and cooking of foods. Some lipid oxidation products deteriorate food quality. In soybean, hexanal, the main beany flavor compound, is produced via the oxidation of linoleic acid by lipoxygenase. Among three isozymes in soybean seeds, L-2 isozyme mainly contributes hexanal formation, but L-3 suppresses its formation. In fish, trimethylamine has been thought to be the main fishy compound. However, many carbonyl compounds, which were produced by oxidation of icosapentaenoic and docosahexaenoic acids, have various kinds of flavors and contributes fishy flavor rather than trimethylamine.

Key words: lipid oxidation, beany flavor, fishy flavor, odor, carbonyl compounds, polyunsaturated fatty acid

1 はじめに

食品中の脂質は、栄養学的にはエネルギー源として、あるいはリノール酸などの必須脂肪酸の供給源として重要である。また、食品学的には食品の食感や物性に大きく寄与している。このように、脂質は人間が生きていく上で、さらに食生活を楽しむ上で欠かせない存在である。

さて、脂質の物理的性質（融点、粘度など）、化学的

性質（酸化安定性など）、生物学的性質（栄養性、生理的機能など）は、脂質に含まれる脂肪酸の種類によって決まる。脂質の性質を決める大きな要因は脂肪酸の不飽和度である。二重結合を2つ以上含む多価不飽和脂肪酸はさらにn-6系とn-3系に分類されるが、n-6系多価不飽和脂肪酸であるリノール酸（18:2）やn-3系多価不飽和脂肪酸である α -リノレン酸（18:3）は必須脂肪酸と呼ばれ、人間を含む動物が生きていく上で食物から摂取しなくてはならない。

しかし、リノール酸などの多価不飽和脂肪酸は化学構造的に酸化されやすい。食品においては、調理加工や保

連絡者：高村仁知
E-mail: takamura@cc.nara-wu.ac.jp

存の過程などで酸化をうける。その結果、脂質過酸化物が生成する。脂質酸化はリポキシゲナーゼなどの酵素反応により、あるいは自動酸化などの非酵素的反応により進行する。また、これと並行して、重合、開裂、転位等によりカルボニル化合物（アルデヒド、ケトン）などの極性化合物や重合物などさまざまな酸化二次生成物が生ずる。これらの脂質酸化生成物には食品の風味を損なう、毒性を有するなど、食品の品質に悪影響をもたらすものがある。

筆者らはこれまで、食品の脂質劣化およびこれによる風味変化について明らかにしてきた。ここでは、それらの研究の一端を紹介する。

2 大豆における脂質劣化と風味変化

まず、大豆におけるリノール酸の酵素的酸化によるリノール酸ヒドロペルオキシドの生成、および豆臭の主成分であるヘキサナールの生成などについて述べる。大豆は、良質のタンパク質を豊富に含むため、日本やアジアの国々で古くから豆腐などの伝統的大豆食品として利用されてきた。現代では大豆から油脂を抽出した後に残るタンパク質を有効利用した大豆タンパク質食品が広く利用されている。また、抽出した油脂は大豆油として世界中で広く利用されている。大豆油には必須脂肪酸であるリノール酸や α -リノレン酸が多く含まれる。これらの多価不飽和脂肪酸は酸化されやすい。天ぷらに用いると香ばしい香りのもとになるが、大豆食品では青臭い不快臭（豆臭）の原因となる。従って、大豆食品の需要拡大のためには、豆臭の生成抑制が重要である。

豆臭の原因物質のうち、最も重要な成分は閾値が低く、生成量の多いヘキサナールである。このヘキサナールは、大豆に存在する脂質過酸化酵素リポキシゲナーゼがリノール酸を酸化することにより、リノール酸 13S-ヒドロペルオキシドを経て生成する。リノール酸ヒドロペルオキシドには、OOH 基の位置によって2種類の位置異性体（9-, 13-）が、OOH 基の向きによってそれぞれ2種類の光学異性体（R-, S-）が存在するが、13S-ヒ

ドロペルオキシドのみがヒドロペルオキシドリアーゼにより開裂し、ヘキサナールとなる。

大豆種子には3つのリポキシゲナーゼアイソザイム L-1, L-2, L-3 が存在し、それぞれ性質が異なる。これらのうち、L-2 アイソザイムがヘキサナール生成に最も寄与していることが的場らによって明らかになっている¹⁾。

本研究では、これらのアイソザイムを1種類のみ含む変異大豆およびいずれも含まない変異大豆を用いて、ヘキサナール生成を調べたところ、L-3 アイソザイムのみを含む変異大豆で生成量が最も低いことを見いだした (Table 1)²⁾。このことから、L-3 アイソザイムはヘキサナール生成に寄与せず、逆にヘキサナール生成を抑制することが明らかとなった。すなわち、Fig. 1 に示すように、L-3 アイソザイムはヒドロペルオキシドリアーゼの基質とならない9-ヒドロペルオキシドや13R-ヒドロペルオキシドを生成する³⁾。また、空気中の酸素付加を伴わない副反応により、リノール酸や13S-ヒドロペルオキシドを他の物質に変換してしまう³⁾。これらの反応により、L-3 アイソザイムはヘキサナール生成を抑制すると考えられる。従って、L-3 アイソザイムのみを有する大豆を利用すれば、豆臭の少ない大豆製品を作ることができるようになり、大豆製品の需要拡大が期待できる。また、大豆中にはアルコールデヒドロゲナーゼが存在するため、これを利用してヘキサナールを減少させることもできる⁴⁾。

一方、大豆においては、ヘキサナール以外のカルボニル化合物も生成する。水中のカルボニル化合物の定量法について開発し⁵⁾、豆乳中の総カルボニル量およびヘキサナール量を測定したところ、総カルボニル量に占めるヘキサナールの割合は、基質となるリノール酸を添加しない場合約1%、リノール酸を添加しても10%未満であった (Table 2)⁶⁾。このことから、大豆における豆臭には、ヘキサナールが大きく寄与しているものの、他のカルボニル化合物の寄与も無視できないと考えられる。

なお、大豆においては、リポキシゲナーゼ産物から毒性アルデヒドであるヒドロキシアルケナールが生成する

Table 1 リポキシゲナーゼ欠損大豆におけるヘキサナール生成²⁾

大豆	ヘキサナール生成量	
	リノール酸無添加	0.2 mM リノール酸添加
	(nmol/mg タンパク質)	
通常	1.34	2.03
全欠損	0.14	1.41
L-1 のみ含有	0.15	3.56
L-2 のみ含有	1.86	6.31
L-3 のみ含有	0.14	0.37

Fig. 1 ヘキサナール生成におけるリポキシゲナーゼアイソザイムの役割

Table 2 大豆におけるヘキサナール生成量が総カルボニル量に占める割合⁶⁾

ヘキサナール生成量		総カルボニル量	
リノール酸無添加	0.2 mM リノール酸添加	リノール酸無添加	0.2 mM リノール酸添加
(nmol/mg タンパク質)			
0.45 (1.3%)	3.55 (9.1%)	32.7	38.8

かつこ内は総カルボニル量に占める割合。

経路が存在する⁷⁾。このように、大豆リポキシゲナーゼによる脂質酸化に由来する化合物は、嗜好性のみならず安全性にも影響を及ぼすため、リポキシゲナーゼ欠損大豆の利用が有用であると考えられる。

3 魚における脂質劣化と風味変化

次に、魚における多価不飽和脂肪酸の酸化による魚臭の生成について述べる。魚、特に海産魚の脂質には、不飽和度の高いイコサペンタエン酸 (EPA, 20:5) やドコサヘキサエン酸 (DHA, 22:6) など、n-3 系の多価不飽和脂肪酸が多く含まれている。イコサペンタエン酸から生成するエイコサノイドは、n-6 系の多価不飽和脂肪酸であるアラキドン酸 (20:4) から生成するエイコサノイドに対して拮抗的に作用するため、血小板凝集抑制作用、アレルギー抑制作用などを有する。従って、魚を通してこれらの脂肪酸を摂取することは健康増進に有効であると考えられている。

さて、魚は強い生臭いにおい (魚臭) を有することが

ある。この魚臭の主成分はアミン化合物とされている。特に、魚肉中に存在するトリメチルアミンオキシドが魚の死後に微生物の作用によって分解されて生ずるトリメチルアミンがいわゆる魚臭いにおいを有する。しかし、著者らの研究では、トリメチルアミンよりも、むしろ脂質劣化に由来する成分が魚臭に寄与することが明らかとなった^{8,9)}。

Table 3 イワシ揮発性成分中に含まれるトリメチルアミン量と pH との関係⁹⁾

pH	トリメチルアミン	
	生成量 (ppm)	におい強度
6.2	ND	ND
7	0.21 ± 0.17	ND
8	0.86 ± 0.55	ND
9	2.42 ± 1.50	±
10	6.37 ± 2.67	+
11	23.95 ± 10.14	++
12	29.55 ± 8.75	++

イワシに緩衝液を加えて磨碎し、密封バイアルに入れてヘッドスペースガスを固相微量抽出 (SPME) 法で捕集し、ガスクロマトグラフィー (GC) で分析したところ、イワシそのものの pH (6.2) ~ 中性付近ではトリメ

チルアミンはほとんど検出されず、pH を上げることで検出された (Table 3)。このことは、一般的な食品の pH (酸性 ~ 中性) ではトリメチルアミンの生成は見られても、おいとしては感知できないことを示唆してい

Fig. 2 イワシ揮発性成分のGCクロマトグラム⁹⁾

イワシ磨碎物から生成する揮発性成分を固相微量抽出 (SPME) 法で捕集し、揮発性成分の同定を GC-MS で、においの同定を GC-オルファクトメトリー (においかぎ法) で行った。ピーク番号は Table 4 に対応する。

Table 4 イワシ揮発性成分の同定およびにおい⁹⁾

ピーク番号は Fig. 2 のクロマトグラムに対応する。- はクロマトグラム上では明確に得られなかったピーク。

ピーク 番号	保持 時間 (分)	化合物名	におい	ピーク 番号	保持 時間 (分)	化合物名	におい
2	4.2	2-pentene	gas, chemical, paint	-	20.7	(unknown)	melon, sweet
-	4.6	(unknown)	enteruria, sulfide	-	21.0	(unknown)	sweet
9	5.6	1-propanal	alcoholic	-	21.7	(unknown)	paper
-	8.0	(unknown)	paint, chemical	-	22.2	(unknown)	roasted
-	9.1	2,3-butanedione	caramel, rotten	-	22.4	(unknown)	sweet
22	9.3	pentanal	green	-	22.9	(unknown)	metallic
-	9.4	(unknown)	gas	-	23.2	(unknown)	bloody
-	10.1	(unknown)	paint, chemical	-	23.4	(unknown)	paper
25	10.5	1-pentene-3-one	paint, chemical	60	25.4	2E-octenal	aromatic, oxidized oil
27	11.5	2,3-pentanedione	caramel, rotten	-	25.7	(unknown)	paper
29	12.3	hexanal	green	-	25.9	(unknown)	burdock
-	12.4	(unknown)	coffee, allium	-	26.6	methional	potato
-	13.1	(unknown)	paint, chemical	-	27.0	(unknown)	metallic
34	14.3	2E-pentanal	green	68	27.9	2E, 4E-heptadienal	aromatic, oxidized oil
-	14.5	(unknown)	green	-	29.3	(unknown)	water melon
-	14.8	(unknown)	potato	73	31.1	2E, 6Z-octadienal	insect
37	16.0	heptanal	citrus	-	31.3	(unknown)	melon, sweet
-	16.5	(unknown)	bloody	-	35.0	(unknown)	aromatic, oxidized oil
41	18.3	4Z-heptanal	ocean	-	35.5	(unknown)	dried fish, dustcloth
-	19.4	(unknown)	shiitake-mushroom	-	37.8	(unknown)	roasted
46	20.0	octanal	citrus	-	39.0	(unknown)	aromatic, oxidized oil
48	20.5	1-octene-3-one	shiitake-mushroom				

る。

アミノ化合物以外のおい成分としては、脂質劣化に由来するカルボニル化合物などが考えられる。そこで、同様の方法でイワシ磨碎物のヘッドスペースガスをSPME法で捕捉し、GC-質量分析計 (MS) で同定、GC-オルファクトメトリーでにおい成分分析を行った (Fig. 2, Table 4)。その結果、脂質劣化に由来する多くのカルボニル化合物が存在すること、これらの化合物はさまざまなにおいを有しており、これらのにおいが相まって魚臭となっていることが明らかとなった。

このように、魚臭には、脂質由来化合物が大きく寄与していることから、魚の調理加工の際に魚臭の生成を抑えるには、脂質の劣化を抑制することが必要であると考えられる。

4 おわりに

ここで述べた以外の食品においても、例えば、米の古米臭やトマト、キュウリなどの青臭みにもリポキシゲナーゼ生成物が関与しているなど、脂質の酸化は食品の風味に大きな影響を与えている。筆者らの研究室ではこれらの研究を元に、現在、調理加工過程における風味変

化と抗酸化成分との関係についてさらに研究を進めている。

文 献

- 1) T. Matoba, H. Hidaka, H. Narita, K. Kitamura, N. Kaizuma & M. Kito, *J. Agric. Food Chem.*, **33**, 852-5 (1985).
- 2) H. Takamura, K. Kitamura & M. Kito, *FEBS Lett.*, **292**, 42-4 (1991).
- 3) H.W. Gardner, *Biochim. Biophys. Acta*, **1084**, 221-39 (1991).
- 4) N. Yukawa, Y. Takahashi, T. Fujimura, K. Hasegawa, H. Takamura & T. Matoba, *J. Home Econ. Jpn.*, **43**, 193-8 (1992).
- 5) N. Yukawa, H. Takamura & T. Matoba, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **70**, 881-4 (1993).
- 6) N. Yukawa, H. Takamura, K. Kitamura & T. Matoba, *Biosci. Biotech. Biochem.*, **59**, 723-4 (1995).
- 7) H. Takamura, H.W. Gardner, *Biochim. Biophys. Acta*, **1303**, 83-91 (1996).
- 8) M.A. Mansur, A. Bhadra, H. Takamura, T. Matoba, *Fish. Sci.*, **69**, 864-6 (2003).
- 9) N. Ganeko, M. Shoda, I. Hirohara, A. Bhadra, T. Ishida, H. Matsuda, H. Takamura & T. Matoba, *J. Food Sci.*, submitted (2007).