

## 低温貯蔵マガキの脂質酸化に及ぼす抗酸化剤の添加効果

幡手英雄\*・河内正通\*

### Effect of Conventional Antioxidants on Lipid Oxidation of Japanese Oyster *Crassostrea gigas* during Cold Storage

Hideo Hatate\* and Masayuki Kōchi\*

Depression of lipid oxidation of Japanese oyster *Crassostrea gigas* was investigated by the use of some kinds of conventional antioxidants such as butylated hydroxyanisole (BHA), butylated hydroxytoluene (BHT),  $\alpha$ -tocopherol (Toc), sodium ascorbate (AsA), and sodium erythorbate (ErA). Each of the antioxidants was added to the homogenate of oyster, and then the mixture was stored at 4°C. The degree of lipid oxidation in the homogenate was periodically measured by the 2-thiobarbituric acid method. The phenolic antioxidants such as BHA and BHT showed strong antioxidative activity throughout the storage period even when the added amounts of these antioxidants were 0.01%. Toc showed less antioxidative activity compared to those of BHA and BHT. On the other hand, water-soluble antioxidants such as AsA and ErA considerably accelerated the lipid oxidation in the homogenate without depressing the oxidation. And this accelerating effect was enhanced with the increase of the added amounts of these antioxidants.

#### 1 緒 言

高度不飽和脂肪酸を含む水産物で進行する脂質劣化は、食品の変色や酸敗臭などを引き起こす原因となり、食品加工あるいは食品保蔵上の重要な問題とされている。この脂質劣化は、脂質の酵素的な加水分解による遊離脂肪酸の生成や脂質の自動酸化による酸化生成物の形成によって起こ

ることが種々の魚肉を用いた研究<sup>1)</sup>で明らかにされた。著者らは、不飽和脂肪酸の含量が極めて多いマガキについて、その酸化機構を検討し、低温貯蔵中のマガキも前述の機構で脂質劣化が急激に進行すること<sup>2)</sup>を明らかにした。しかし、酸化防止法は依然として未解決のままであり、現在のところ適切な長期貯蔵法は確立されていない。水産物の貯蔵中の脂質酸化を抑制するにはできるだけ低温で、しかも

水産大学校研究業績第1394号, 1992年1月21日受付.

Contribution from Shimonoseki University of Fisheries, No. 1394. Received Jan. 21, 1992.

\*水産大学校製造学科食品化学講座 (Laboratory of Food Chemistry, Department of Food Science and Technology, Shimonoseki University of Fisheries).

空気との接触を防ぐことが重要であることはマガキについても指摘された<sup>2,3)</sup>。しかし、凍結・解凍にともなう品質劣化の著しいマガキなどの食品を凍結させることなく、低温で貯蔵することも食品保藏上必要である。そこで、本研究では数種類の抗酸化剤の効果を4℃貯蔵したマガキホモジネートを用いて検討した。

## 2 実験方法

### 2.1 薬品

ブチルヒドロキシアニソール (BHA, 和光純薬工業製, 特級), ジブチルヒドロキシトルエン (BHT, 和光純薬工業製, 特級),  $\alpha$ -トコフェロール (和光純薬工業製, 特級), エリソルビン酸ナトリウム (和光純薬工業製, 特級), アスコルビン酸ナトリウム (和光純薬工業製, 特級), その他の試薬 (市販特級品) を用いた。

### 2.2 マガキホモジネートの調製

新鮮なマガキ (*Crassostrea gigas*) のむき身 (山口県油谷町産, 1個体の平均重量約18.5g) を試料とした。マガキむき身は水洗後, 冷却しながらウルトラディスペーサー (ヤマト科学製, モデル LK-41) で, マガキホモジネートに調製した。Bligh-Dyer 法<sup>4)</sup>により定量したマガキ試料の脂質含量は1.7%であった。

### 2.3 抗酸化剤のマガキホモジネートへの添加

BHA, BHT および  $\alpha$ -トコフェロールはエタノールに, エリソルビン酸ナトリウムとアスコルビン酸ナトリウムは

脱イオン水に溶解し, それぞれ所定濃度になるようにマガキホモジネートに均一に添加した。これらのマガキホモジネートをシャーレ (90×20mm) に4.0gずつ分取し, ビニール袋に封入して4℃で貯蔵した。

### 2.4 マガキホモジネートの酸化測定

マガキホモジネートの脂質酸化の進行は, Sinnhuber らの方法<sup>5)</sup>により, 2-チオバルビツール酸 (TBA) 法で経時的に測定した。試料の TBA 値は, 試料 1kg 中のマロンアルデヒド量 (mg) で表示した。

## 3 結果

### 3.1 マガキホモジネートの脂質酸化に及ぼす抗酸化剤の影響

各種抗酸化剤を添加したマガキホモジネートの4℃貯蔵中における脂質酸化の進行程度を Fig. 1, 2 および 3 に示してある。BHA あるいは BHT を0.01%以上添加した試料では対照 (抗酸化剤無添加) に比べて TBA 値の上昇が著しく遅延されており, マガキ脂質の酸化進行が抑制された。このことは両抗酸化剤の有効性を示した (Fig. 1a, b)。 $\alpha$ -トコフェロールは0.1%の添加量で抗酸化性を発現したが, 0.02~0.05%の添加量では抗酸化力を発現せず, 添加量の少ない時にはむしろ脂質の酸化を促進する傾向を示した (Fig. 2)。一方, 水溶性の抗酸化剤であるエリソルビン酸ナトリウム, アスコルビン酸ナトリウムは脂質酸化を促進し, この促進作用は抗酸化剤の添加量の増加にともなって増強し (Fig. 3a, b), 抗酸化剤としては全く無効であった。

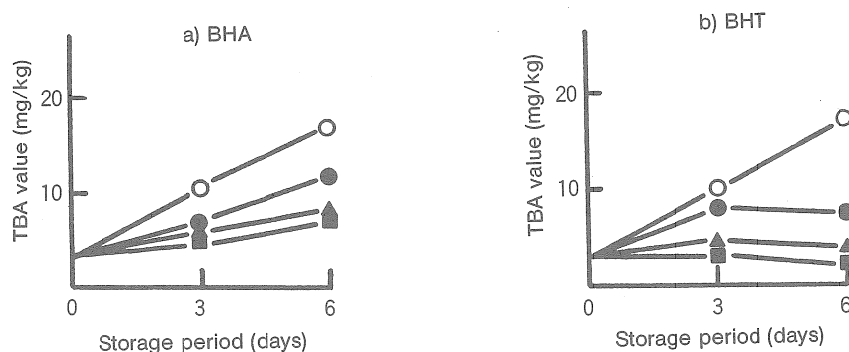


Fig. 1. Effect of BHA and BHT on lipid oxidation in homogenate of oyster during storage at 4°C. Each of the homogenates mixed with various amounts of antioxidants was stored at 4°C. The degree of lipid oxidation in the homogenate was measured by the 2-thiobarbituric acid method. Added amount of antioxidant to homogenate (%): —○— Control (without antioxidant), —●— 0.005, —▲— 0.01, —■— 0.02.

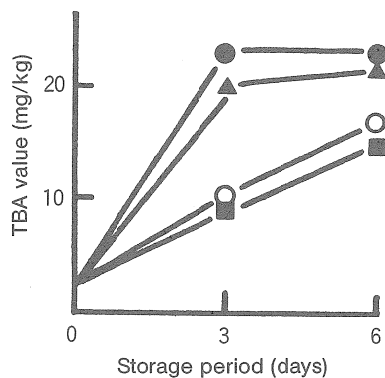


Fig. 2. Effect of  $\alpha$ -tocopherol on lipid oxidation in homogenate of oyster during storage at 4°C. Added amount of antioxidant to homogenate (%): -○- Control (without antioxidant), -●- 0.02, -▲- 0.05, -■- 0.1.

#### 4 考 察

前報<sup>2)</sup>で種々の条件下で低温貯蔵したマガキホモジネートの酸化進行程度を検討し、-25°Cで凍結貯蔵した場合にも脂質酸化が認められ、低温貯蔵するだけでは脂質酸化を十分に抑制することは困難であることを明らかにした。本研究では抗酸化剤の効果を明らかにする目的でマガキの脂質酸化をすみやかに進行させる4°C低温貯蔵中のマガキホモジネートに対する各種抗酸化剤の添加効果を検討した。

合成抗酸化剤であるBHA, BHTは0.01%以上の添加量で有効な抗酸化効果を発現した。しかし、 $\alpha$ -トコフェロールについては有効な抗酸化作用は認められなかった。これは $\alpha$ -トコフェロールそのものが酸化され、生成した $\alpha$ -トコフェロールラジカルが不飽和脂肪酸の酸化を促進した<sup>6)</sup>ことに起因するものと推察される。一方、アスコルビン酸ナトリウムやエリソルビン酸ナトリウムは全く抗酸化性を発現せず、逆に酸化促進作用を示した。この原因として、

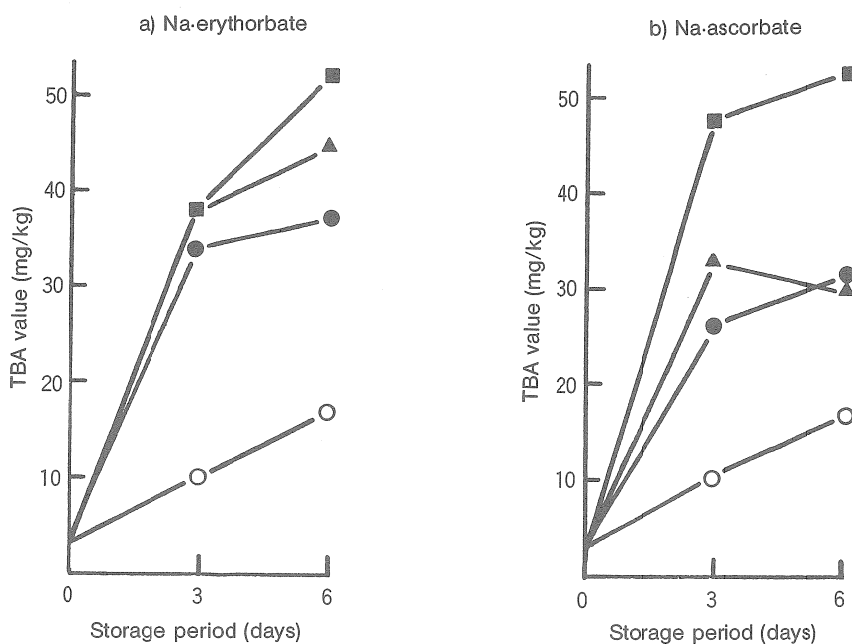


Fig. 3. Effect of sodium ascorbate and sodium erythorbate on lipid oxidation in homogenate of oyster during storage at 4°C. Added amount of antioxidant to homogenate (%): -○- Control (without antioxidant), -●- 0.05, -▲- 0.1, -■- 0.2.

$\alpha$ -トコフェロールと同様に抗酸化剤そのものに生じたラジカルによる脂質酸化の誘発<sup>6)</sup>およびマガキの酸化はエイコサペンタエン酸やドコサヘキサエン酸等の高度不飽和脂肪酸の酸化によるものである<sup>2)</sup>ことから、これら親水性の抗酸化剤が作用しにくいために抗酸化効果を発現できなかったことなどが考えられる。

本実験では均一な試料を得るためにマガキホモジネートを使用しており、マガキむき身そのものの酸化程度と多少異なるが、エリソルビン酸ナトリウム、アスコルビン酸ナトリウムまたは $\alpha$ -トコフェロールをカキむき身に抗酸化剤として使用するの是不適当と判断した。BHAとBHTは本研究で使用した抗酸化剤のなかで著しく効果的であったが、生食用カキへの使用が禁止されており、他の食品についても使用を控える傾向にある。しかし、生体内において生成する過酸化脂質の老化、発癌との関連あるいは近年の多脂肪食品の摂取増加傾向を考慮すると、これら抗酸化剤の摂取が健康を維持するうえでむしろ必要であるといえるかもしれない。今後、その適切な使用方法については抗酸化剤の生体への影響をも含めた研究が必要であると考えられる。

## 文 献

- 1) 庄野寿彦・豊水正道：日水誌, **37**, 912-918 (1971).
- 2) 幡手英雄・深田真史・井村英俊・住川博敏・河内正通：日水誌, **58**, 495-498 (1992).
- 3) B. Y. Jeong, T. Ohshima, C. Koizumi, and Y. Kanou : *Nippon Suisan Gakkaishi*, **56**, 2083-2091 (1990).
- 4) E. G. Bligh and W. J. Dyer : *Can. J. Biochem. Physiol.*, **37**, 911-917 (1959).
- 5) R. O. Sinnhuber and T. C. Yu : 油化学, **26**, 259-267 (1977).
- 6) 梶本五郎・山庄司志郎・芝原 章・吉田弘美：抗酸化剤の理論と実際, 初版, 三秀書房, 東京, 1984, pp.97-119.