

# より良い風味の牛乳の生産に向けて

-酪農現場における自発性酸化臭発生メカニズムの解明-

北海道大学 北方生物圏フィールド科学センター

三谷 朋弘・佐賀井 萌

酪農学園大学

森田 茂

# はじめに

本講演の内容は、平成30年度から開始したJRA畜産振興事業「生乳の異常風味に対する対策事業」の3年間の研究成果になります。

多大な協力を頂いた皆様にあらためて感謝申し上げます。

本事業を開始するにあたって、

「三谷さん、やってくれんか」と声を掛けて頂いた  
故熊野 康隆氏（北海道酪農検定検査協会・専務）

事務局として、講演会の開催、冊子作製に尽力頂いた  
百木 薫氏（元Jミルク・事務局長）

お二方に厚く御礼申し上げます。

本事業を通して、多くのことが分かり、多くの課題が見えてきたと感じています。

その内容を解説させていただきます。



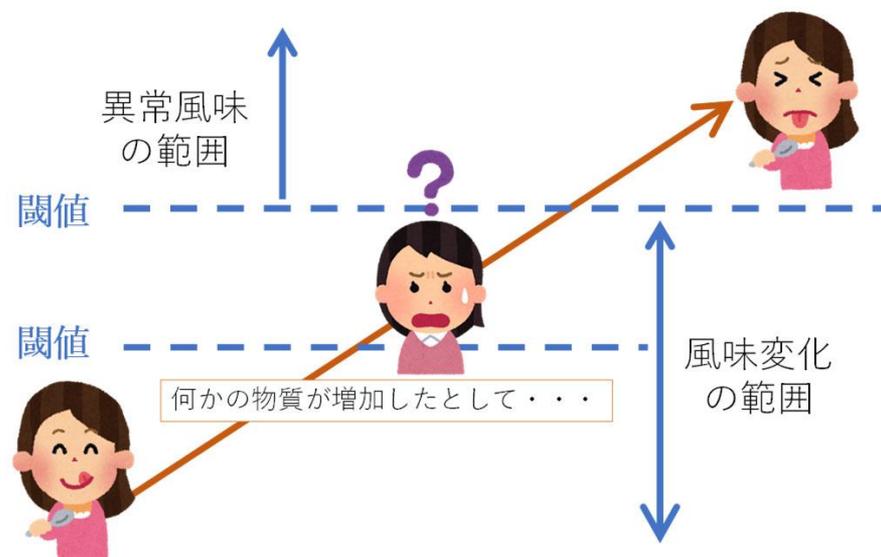
# 生乳の風味変化

## 生乳の風味変化（異常風味、異味異臭・・・）は、乳業業界全体における古くて新しい課題

酪農家バルク乳、ローリー乳における廃棄発生件数は全体の流通に比べればごくわずか

しかし、当事者（酪農家）には大問題であり、対策する必要あり

また、いざ製品で発生すると社会問題にも発展しうる  
平成29年に立て続けに発生した学校給食乳での事故は記憶に新しい



乳の風味は、飼養環境などにより変化するのは当然

風味変化と異常風味は、意味合いは少し異なる。  
言葉の再定義が必要かもしれません

# 生乳の異常風味

原因別種類	一般名・関連名
移行臭	飼料臭・雑草臭・乳牛臭・牛舎臭
脂肪分解臭	ランシッド・酪酸臭・苦味・ヤギ臭
<b>脂質酸化臭</b>	紙臭・カードボード臭・金属臭・油臭・魚臭
光誘導臭	光臭・日光臭・活性化臭
微生物性異常風味	酸臭味・苦味・フルーツ臭・麦芽臭・腐敗臭・不潔臭
その他	吸収味・収斂味・渋味・苦味・薬剤臭・淡味・塩味・異常味・白墨味・新鮮味不足

Shipeら, 1978改変

## 生乳流通を取り巻く環境の変化より

(広域流通の増加、搾乳牛の高泌乳化、経営規模の拡大など)

以前とは、問題となる風味が変化してきている

# 乳脂肪を舞台として発生する異常風味

移行臭の一部： 飼料臭や牛舎臭（乳牛臭）の一部

脂肪分解臭： 栄養不足、搾乳回数過多、バルク過攪拌など

脂質酸化臭： 本事業で対象とした風味

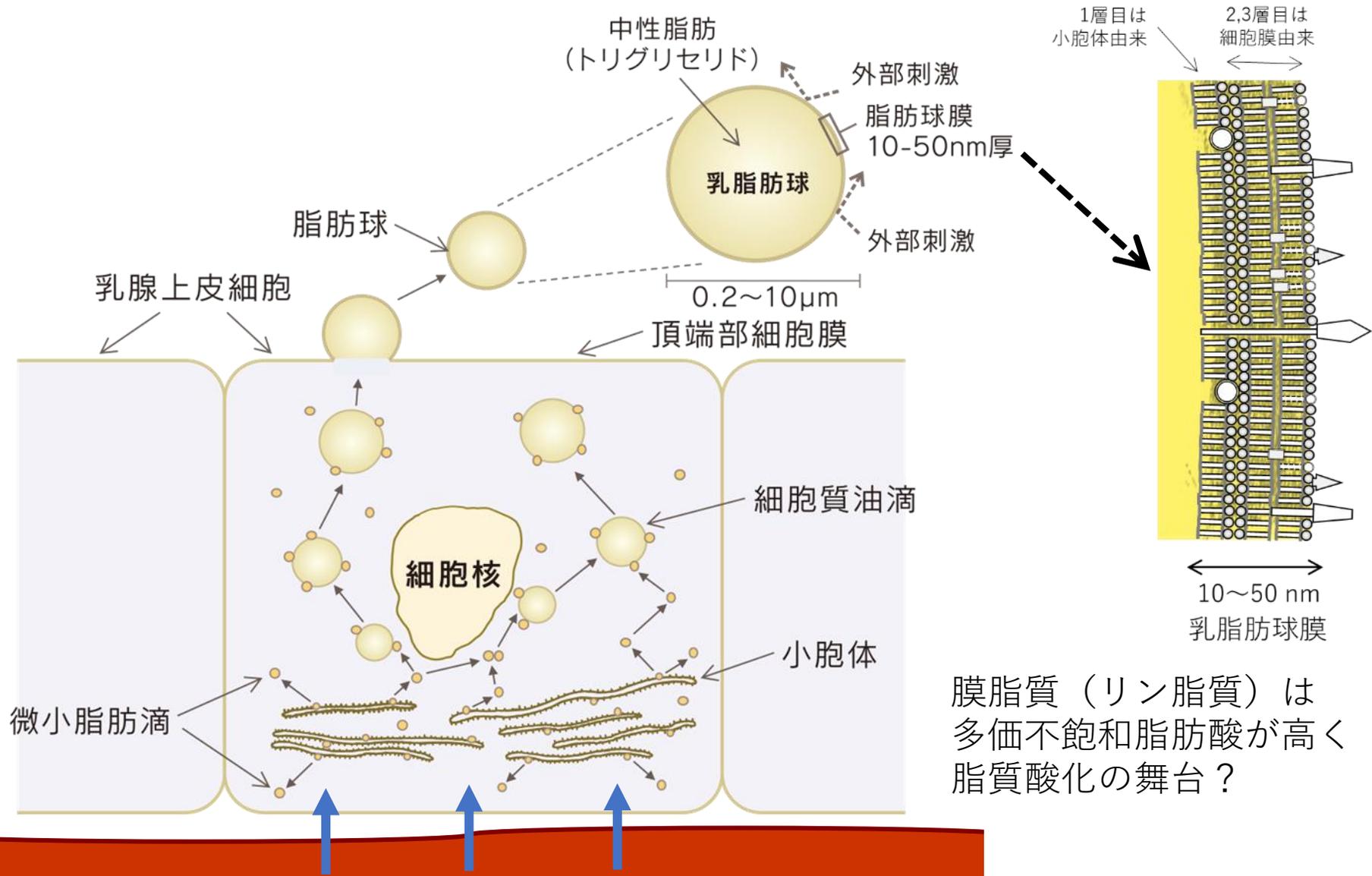
## 自発性（自発型）酸化臭

化学反応の進行により「時間経過」とともに増加する酸化臭  
厄介な特徴は一度進行し始めると、  
冷蔵条件であっても、とめどなく増加すること

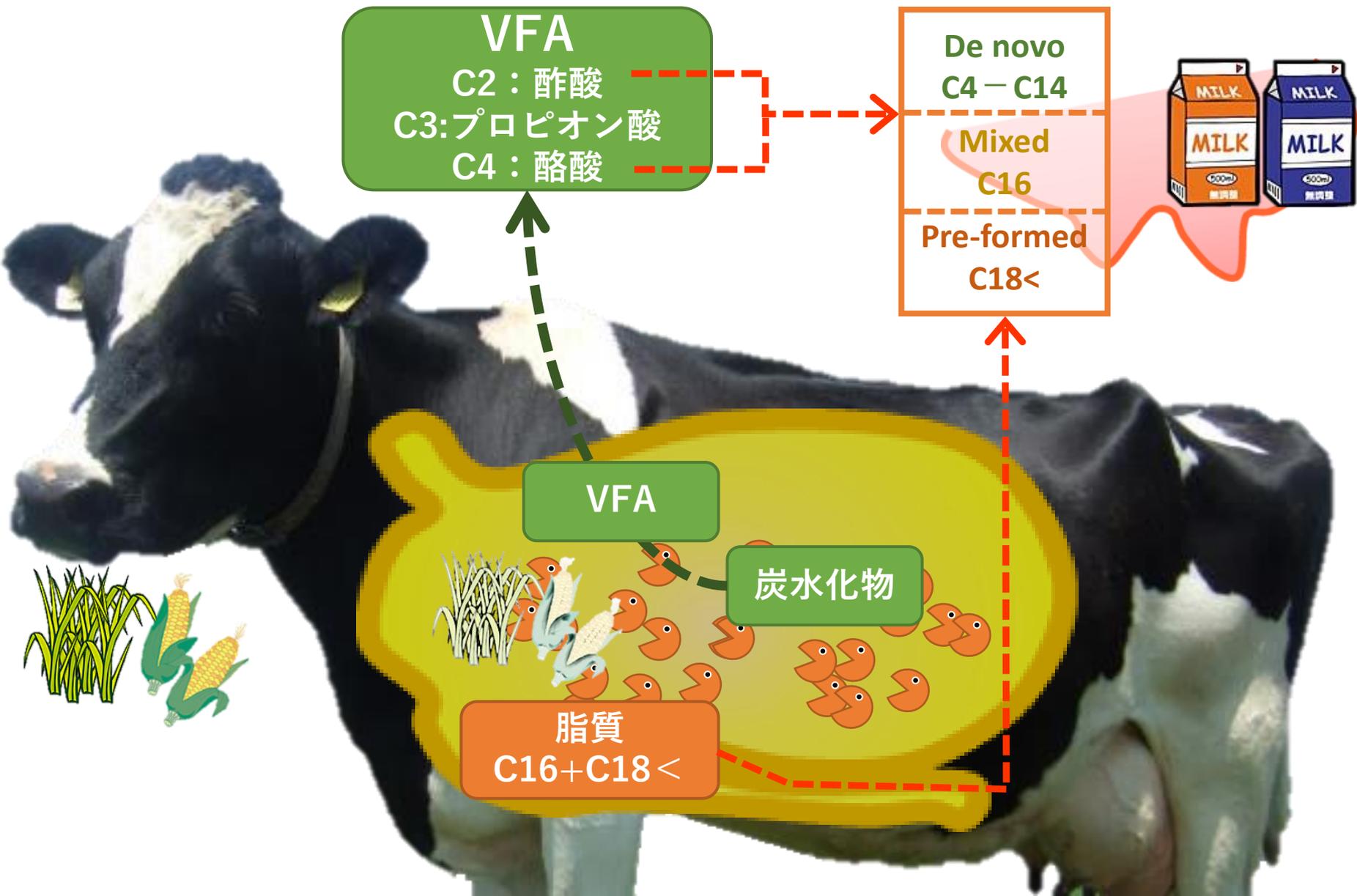


近年の、生乳の広域流通拡大、  
高泌乳化、農家経営の規模拡大などによる飼養環境の変化  
などにより、この風味に関与する環境が変化

# おさらい (乳脂肪とは)



# おさらい (乳脂肪の合成)



# 脂肪酸は反芻胃で飽和化、異性化

飼料中の  
リノール酸  
C18:2

反芻胃が通常に機能している場合  
(反芻回数が多い、pHが低くない)

反芻胃が通常に機能していない場合  
(反芻が少ない、pHが低い)

リノール酸  
C18:2

オレイン酸  
C18:1

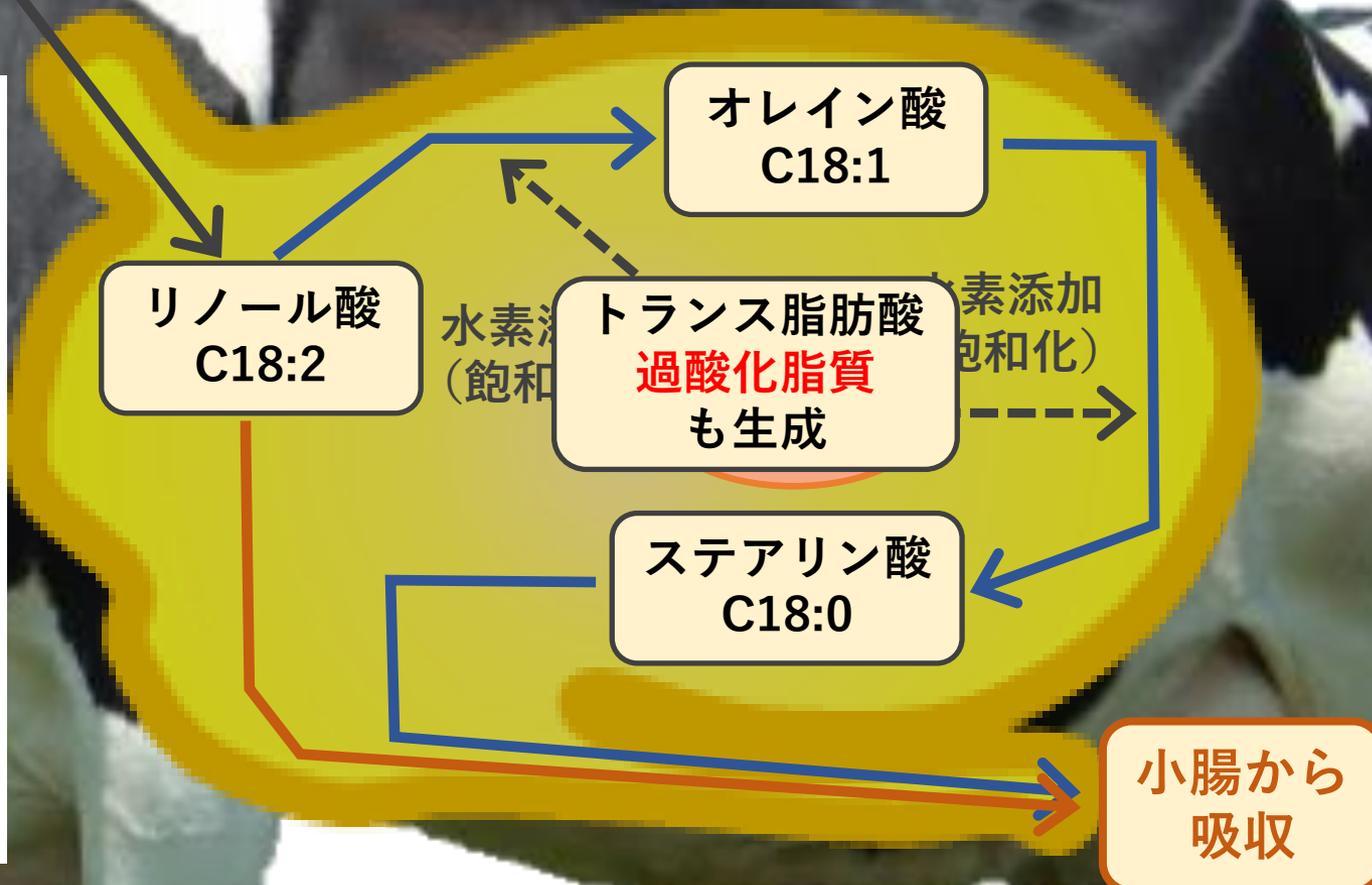
水素添加  
(飽和)

トランス脂肪酸  
過酸化脂質  
も生成

酸素添加  
(飽和化)

ステアリン酸  
C18:0

小腸から  
吸収



# 自発性酸化臭発生メカニズム

## 乳脂肪中の多価不飽和脂肪酸

リノール酸 (C18:2) ・ リノレン酸 (C18:3)

脂質の酸化順路

脂質ラジカル

脂質ペルオキシラジカル

脂質ヒドロペルオキシド

アルデヒド (酸化臭)  
ヘキサナールなど

生成促進

生成促進

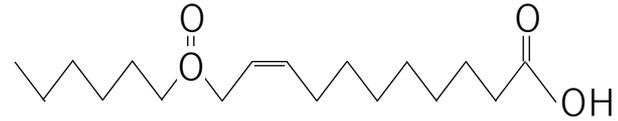
生成促進

金属や酵素  
銅や鉄など



リノール酸  
cis 9,12- C18:2

酸化



13-oxo, cis 9-  
C18:1

酸化



13-OH, cis 9-  
C18:1

開裂



ヘキサナール

# 自発性酸化臭発生抑制

乳脂肪中の多価不飽和脂肪酸

リノール酸 (C18:2) ・ リノレン酸 (C18:3)

ここを減らす

抗酸化物質

ビタミンE  
βカロテンなど

現状の対策：

抗酸化物質の給与・投与

多価不飽和脂肪酸

二価の金属イオン

ストレス（活性酸素）の低減

どの程度給与すれば良いのか？

どの程度低減すれば良いのか？

脂質の酸化順路

脂質ラジカル

生成促進

脂質ペルオキシラジカル

生成促進

脂質ヒドロペルオキシド

生成促進

アルデヒド（酸化臭）

ヘキサナールなど

金属や酵素  
銅や鉄など

実際の酪農現場における条件は不明な点が多い

# ローリー乳調査の内容・方法

サンプル採取時期：2018年冬、2019年夏、2020年冬

サンプル採取数： 合計213サンプル収集  
(18年冬：78、19年夏：79、20年冬：73サンプル)

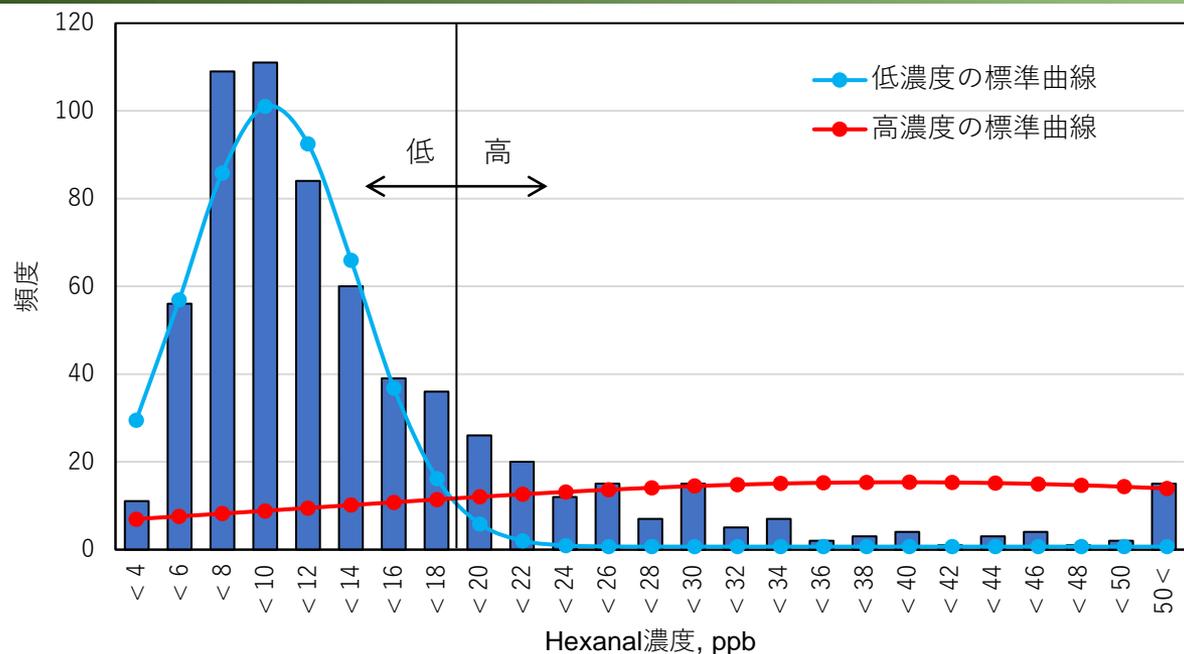
サンプル処理：採取当日、24時間、72時間冷蔵保管後に冷凍  
(ヘキサナールの上昇を止める)

## 分析項目：

当日、24、72時間後冷凍サンプル  
ヘキサナール（自発性酸化臭の指標）

当日冷凍サンプルのみ  
一般乳成分+FFA値（ミルコスキャンによる）  
脂肪酸組成（多価不飽和脂肪酸）  
ビタミンE、 $\beta$ カロテン（抗酸化物質）  
Cu、Fe含量（酸化促進物質）

# ヘキサナール濃度による分類

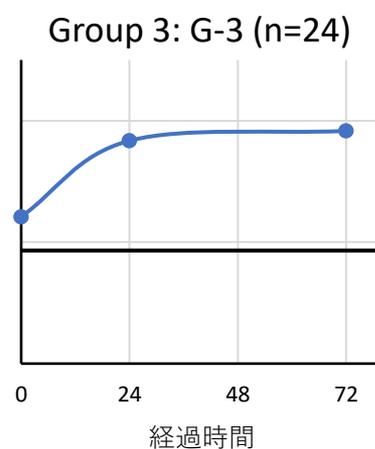
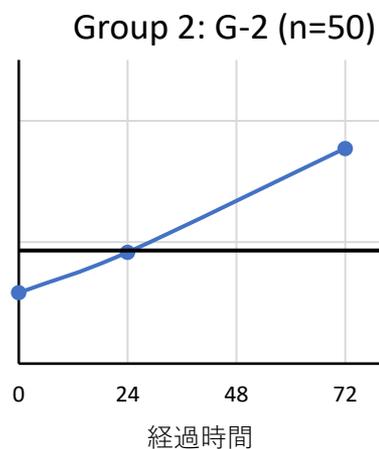
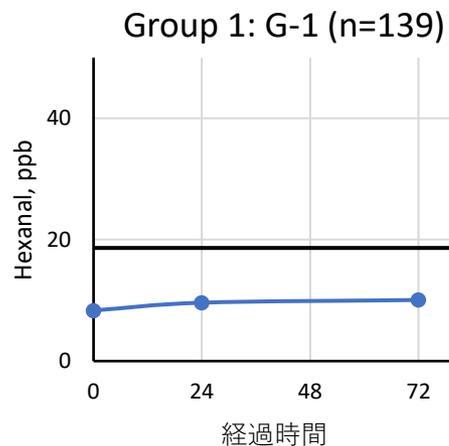


## 全サンプルの頻度分布

639サンプル分：  
213サンプル ×  
0、24、72時間冷蔵保存  
↓  
18 ppbを閾値と設定

※この数値が異常風味の閾値ではありませんので、取り扱いに注意ください

↓  
ヘキサナール濃度変化により各サンプルをグルーピング



※ローリー乳での結果

# 自動分析装置で測定した成分

	G-1	G-2	G-3	<i>P</i> =
一般成分, %				
乳脂肪	3.93	3.98	3.96	0.12
乳タンパク質	3.36	3.39	3.38	0.16
乳糖	4.44	<b>4.47</b>	<b>4.48</b>	< .01
SNF	<b>8.84</b>	<b>8.91</b>	<b>8.89</b>	< .01
MUN, mg/dL	12.2	11.9	12.1	0.51
FFA, mmol/L	1.1	0.7	<b>1.5</b>	< .01

# 脂肪酸組成 (分類每)

	G-1	G-2	G-3	<i>P</i> =
脂肪酸組成, % of total FAME				
De novo	22.8	22.7	22.7	0.87
MIXED	31.7	31.0	32.0	0.06
Pre-Formed	37.2	38.0	37.1	0.27
一価不飽和脂肪酸	26.0	25.8	25.8	0.77
多価不飽和脂肪酸	3.91	4.36	4.09	< .01
奇数 + 分岐鎖脂肪酸	2.19	2.14	2.15	0.20

# 脂肪酸組成 (特徴的な成分)

	G-1	G-2	G-3	P =
脂肪酸組成, % of total FAME				
酪酸 (C4:0)	2.09	2.03	<b>2.13</b>	< .01
ミリスチン酸 (C14:0)	11.0	10.9	10.9	0.65
C14:1	<b>0.96</b>	<b>0.90</b>	<b>0.93</b>	0.02
パルミチン酸 (C16:0)	31.4	30.7	31.6	0.09
C16:1	<b>1.89</b>	<b>1.80</b>	<b>1.88</b>	< .01
ステアリン酸 (C18:0)	10.2	10.4	10.0	0.32
オレイン酸 (c9-C18:1)	19.7	19.7	19.6	0.94
リノール酸 (n6-C18:2)	<b>2.45</b>	<b>2.79</b>	<b>2.63</b>	< .01
$\alpha$ -リノレン酸 (n3-C18:3)	<b>0.39</b>	<b>0.43</b>	<b>0.44</b>	< .01

# その他の成分

	G-1	G-2	G-3	P =
ビタミン, カロテノイド, $\mu\text{g}/\text{dL}$				
Retinol	66.9	71.0	73.7	0.36
$\alpha$ -Tocopherol	<b>97.7</b>	<b>89.1</b>	<b>86.9</b>	<b>0.03</b>
$\beta$ -Carotene	5.6	<b>4.8</b>	<b>7.1</b>	<b>0.05</b>
ミネラル含量, ppb				
Cu	<b>65.3</b>	<b>46.1</b>	<b>39.7</b>	<b>&lt; .01</b>
Fe	<b>294</b>	<b>266</b>	<b>266</b>	<b>&lt; .01</b>

# 以上をまとめると、

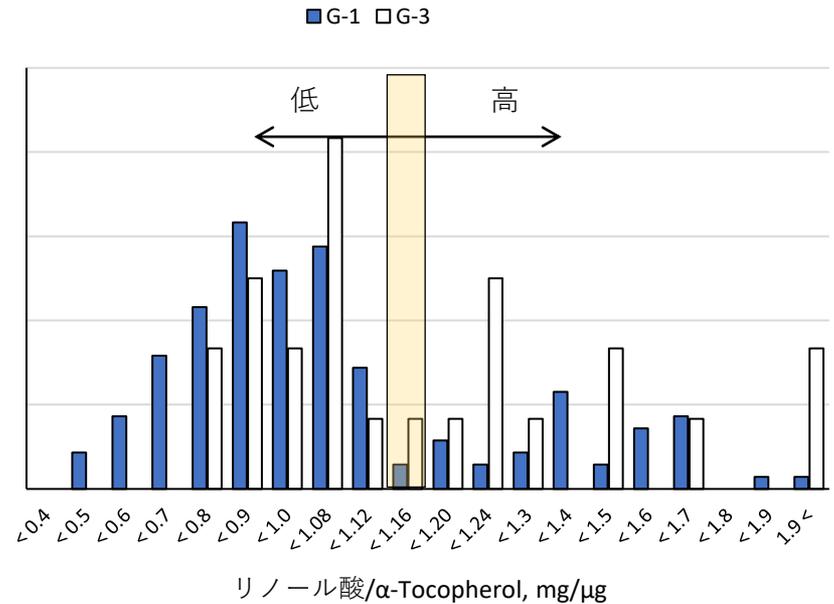
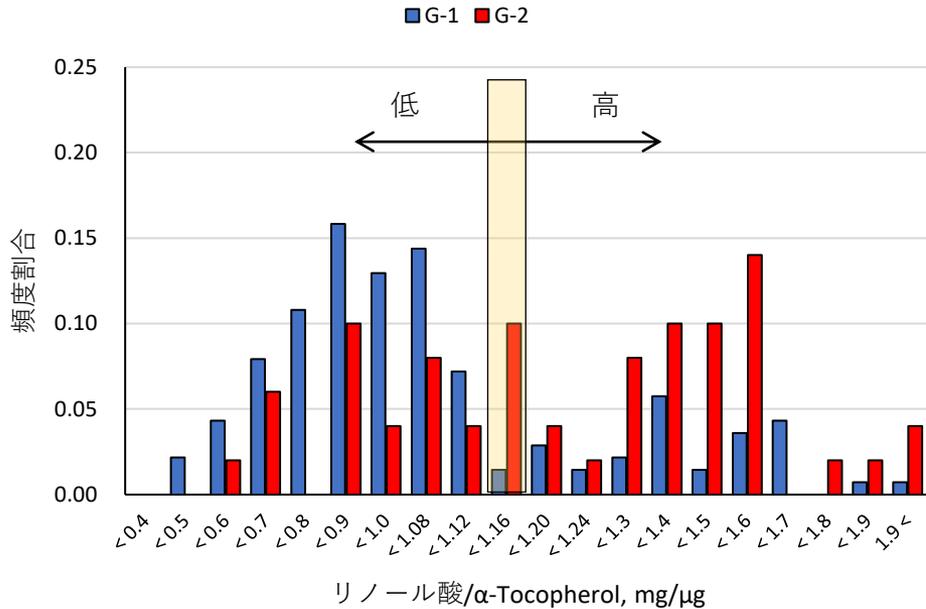
- ✓ 自発性酸化臭の指標（ヘキサナール）の変化から、3つのグループに分類可能
  - G-1: 3日間（72時間）低濃度を維持
  - G-2: 3日間かけて徐々に上昇
  - G-3: 採取日で既に高く、さらに上昇
- ※ あくまで濃度分布からの判断ですので異常風味に直結させるのは尚早ですので注意ください
- ✓ G-1と比較して、G-2およびG-3では、
  - 乳糖、SNF含量が高い
  - 多価不飽和脂肪酸（特にC18:2、C18:3）が高い
  - $\alpha$ -Tocopherol濃度が低い
- ✓ G-3はやや異なる成分特徴を持つ
  - FFA濃度が高い

# PUFAとビタミンEのバランス

	G-1	G-2	G-3	<i>P</i> =
リノール酸割合 (%) / ビタミンE ( $\mu\text{g}/\text{dL}$ )	0.027	0.033	0.032	< .01
リノール酸濃度 (mg) / ビタミンE ( $\mu\text{g}$ )	1.00	1.26	1.19	< .01
PUFA割合 (%) / ビタミンE ( $\mu\text{g}/\text{dL}$ )	0.043	0.052	0.050	< .01
PUFA濃度 / ビタミンE ( $\mu\text{g}$ )	1.59	1.96	1.87	< .01

# 各分類のリスク評価（リノール酸/Vit E）

## リノール酸/ $\alpha$ -Tocopherol比の確率分布



リノール酸/ビタミンE	G-1に対するG-2の比率	G-1に対するG-3の比率
< 1.12	14 %	11 %
1.12 - 1.16	71 %	33 %
1.16 <	47 %	24 %
リスク比	3.3	2.2
オッズ比	5.4	2.5

リノール酸/VE比が高いとヘキサナール上昇リスクが高い

※ あくまでリスク評価、飼養改善の指標程度に

# なぜG-3は早い時期に酸化する？

## 乳脂肪中の多価不飽和脂肪酸

リノール酸 (C18:2) ・ リノレン酸 (C18:3)

脂質の酸化順路

脂質ラジカル

脂質ペルオキシラジカル

脂質ヒドロペルオキシド

アルデヒド (酸化臭)  
ヘキサナールなど

生成促進

生成促進

生成促進

金属や酵素  
銅や鉄など



リノール酸  
cis 9,12- C18:2

酸化



13-oxo, cis 9-  
C18:1

酸化



13-OH, cis 9-  
C18:1

開裂



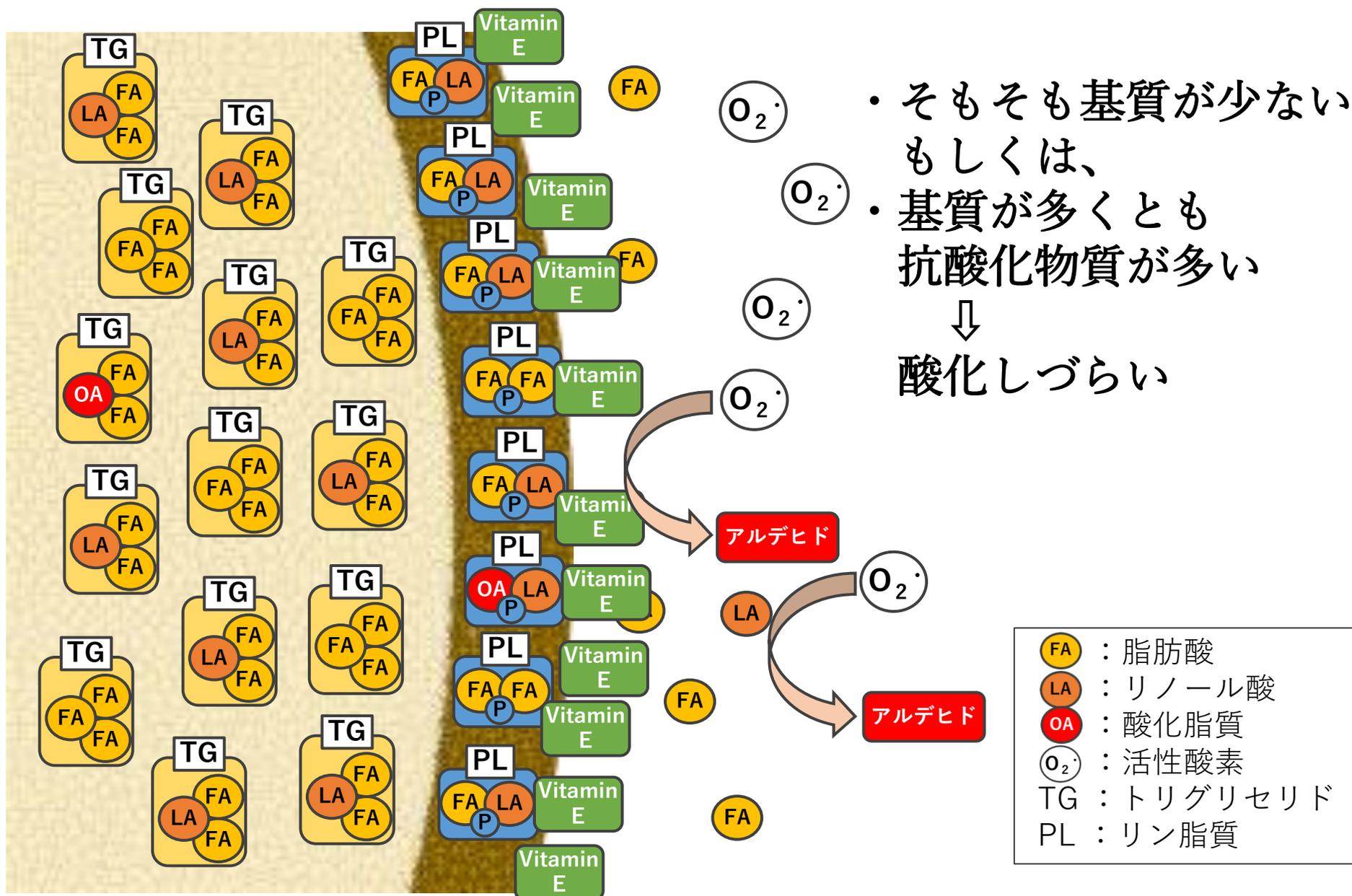
ヘキサナール

# 各画分中の過酸化脂質

	G-1	G-2	G-3	P =
トリグリセリド中				
n6-C18:2, $\mu\text{mol/L}$	2721	<b>3195</b>	2800	<b>0.02</b>
Total oxo-FA, $\mu\text{mol/L}$	239	177	<b>307</b>	<b>0.04</b>
Total OH-FA, $\mu\text{mol/L}$	65	68	76	0.51
Total oxo-FA/total C18, %	0.17	0.16	<b>0.18</b>	<b>0.04</b>
Total OH-FA/total C18, %	0.49	0.41	<b>0.68</b>	<b>0.04</b>
リン脂質（膜脂質）中				
n6-C18:2, $\mu\text{mol/L}$	93.8	101.1	95.4	0.14
Total OH-FA, $\mu\text{mol/L}$	1.2	1.1	1.3	0.33
Total OH-FA/total C18, %	0.23	0.21	0.24	0.38
遊離脂肪酸中				
n6-C18:2, $\mu\text{mol/L}$	92.0	76.5	64.6	0.17
Total OH-FA	<b>8.4</b>	5.7	5.9	<b>0.05</b>
Total OH-FA/total C18, %	<b>0.66</b>	0.59	<b>0.69</b>	<b>0.09</b>

※ Hexanal 18 ppb = 0.18  $\mu\text{mol/L}$

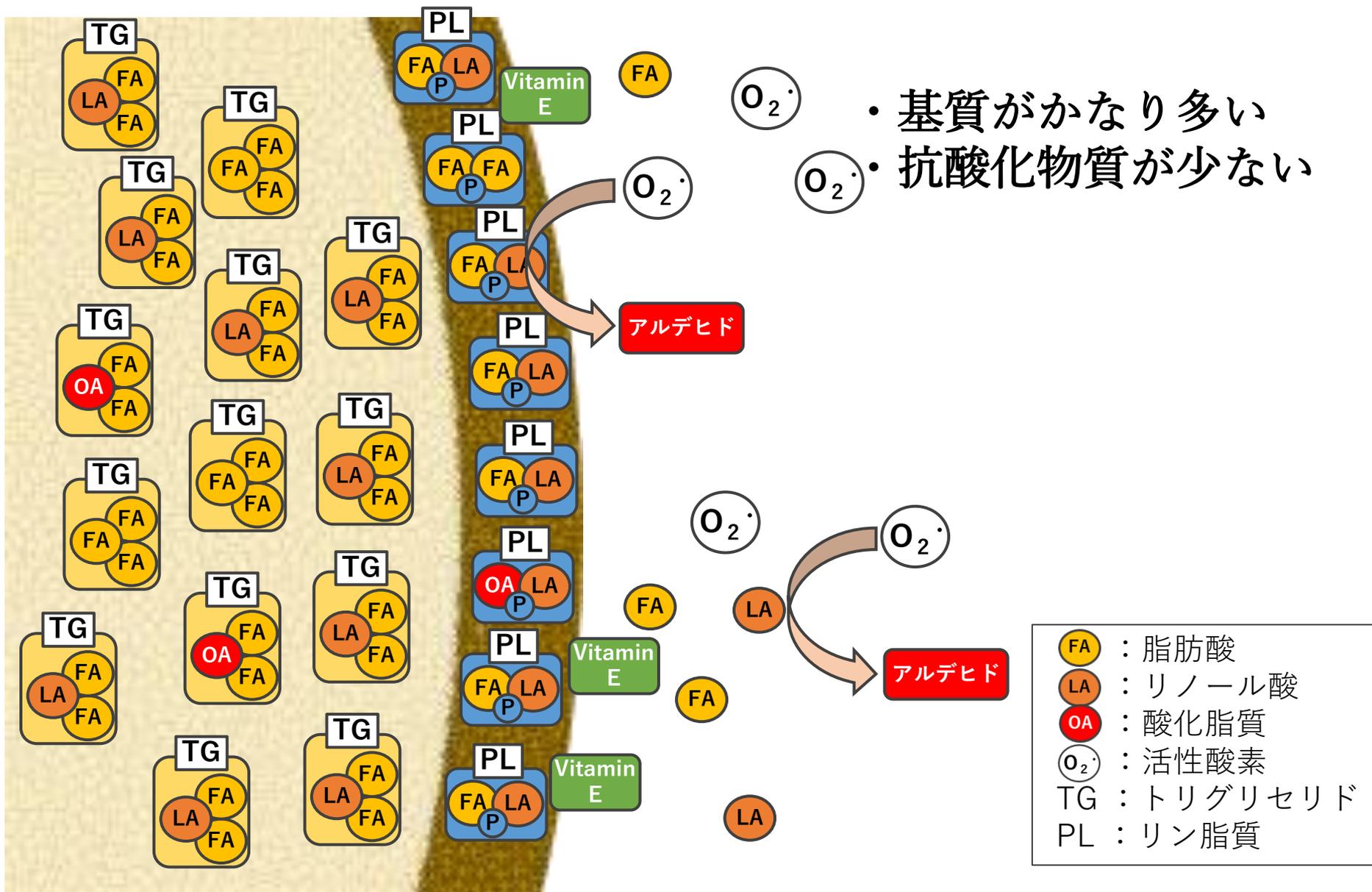
# Group-1 (自発性酸化が進行しない)



・そもそも基質が少ない  
 もしくは、  
 ・基質が多くとも  
 抗酸化物質が多い  
 ↓  
 酸化しづらい

- FA : 脂肪酸
- LA : リノール酸
- OA : 酸化脂質
- $O_2^{\cdot}$  : 活性酸素
- TG : トリグリセリド
- PL : リン脂質

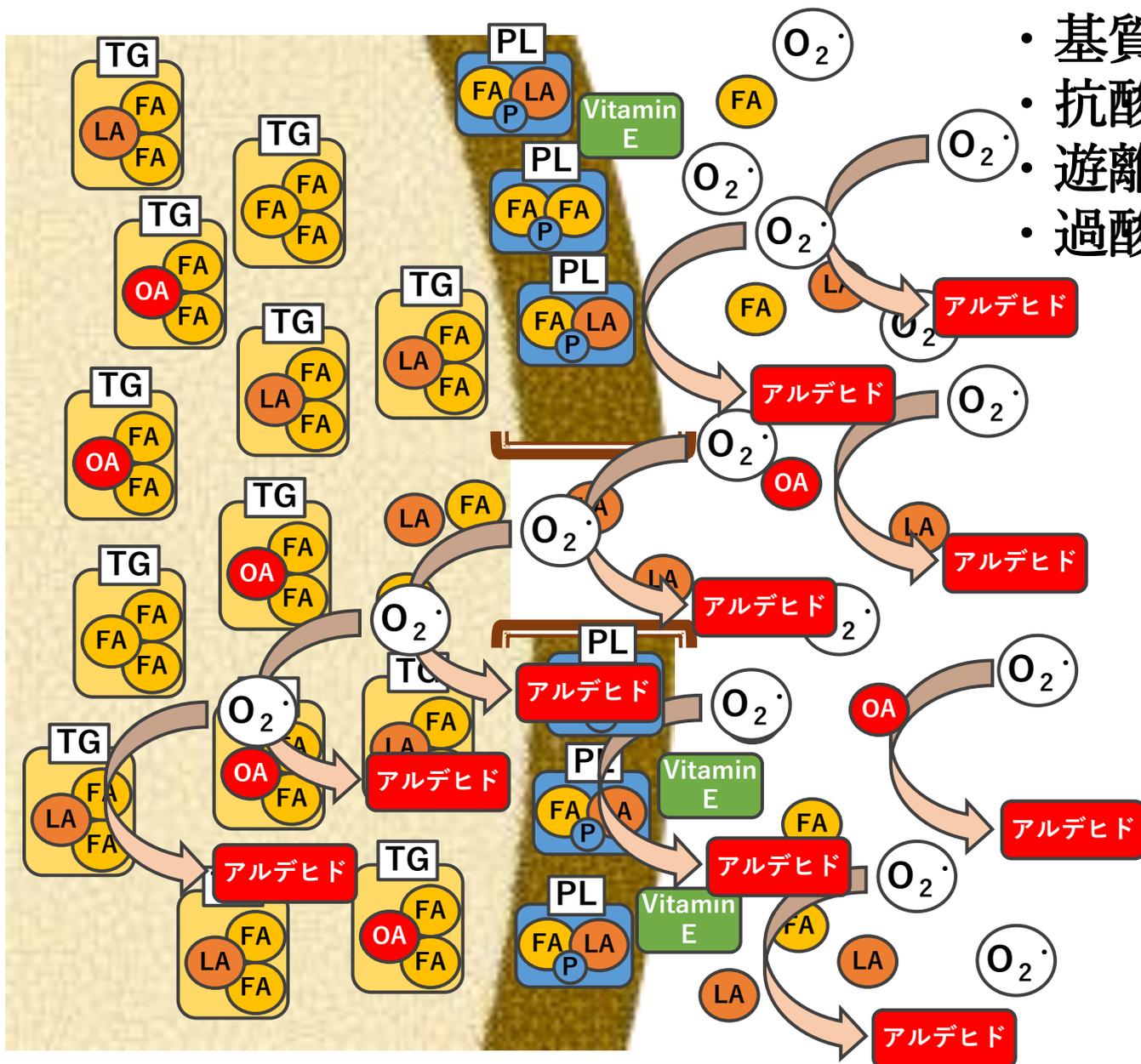
# Group-2 (徐々に進行する 初日)



# Group-2 (徐々に進行する 数日後)



# Group-3 (初めから酸化している)



- 基質がやや多い
- 抗酸化物質が少ない
- 遊離脂肪酸が多い
- 過酸化脂質も既に多い

FA	: 脂肪酸
LA	: リノール酸
OA	: 酸化脂質
$O_2^{\cdot}$	: 活性酸素
TG	: トリグリセリド
PL	: リン脂質

# まとめると

自発性脂質酸化の発生リスク（確率）は、

- 原料（多価不飽和脂肪酸）と抗酸化物質（特にビタミンE）の量、と両者のバランスにより左右される
- 酸化促進物質（銅）は、現状の範囲では関連は低い
- 従来は、膜脂質上で酸化が進行すると考えられていたが、既に体内で酸化した脂質は進行が早い

万が一、自発性酸化臭由来の異常風味と判断された場合、

- 一時的な対応としては、抗酸化物質の給与
- 予防的な対策としては、基本的な飼養管理の見直し（粗濃比の見直し、適切な粗飼料の給与、特に抗酸化物質の高い）

# 個別酪農場におけるバルク乳調査

酪農学園大学 森田 茂

## 調査対象農場および収容・搾乳形態

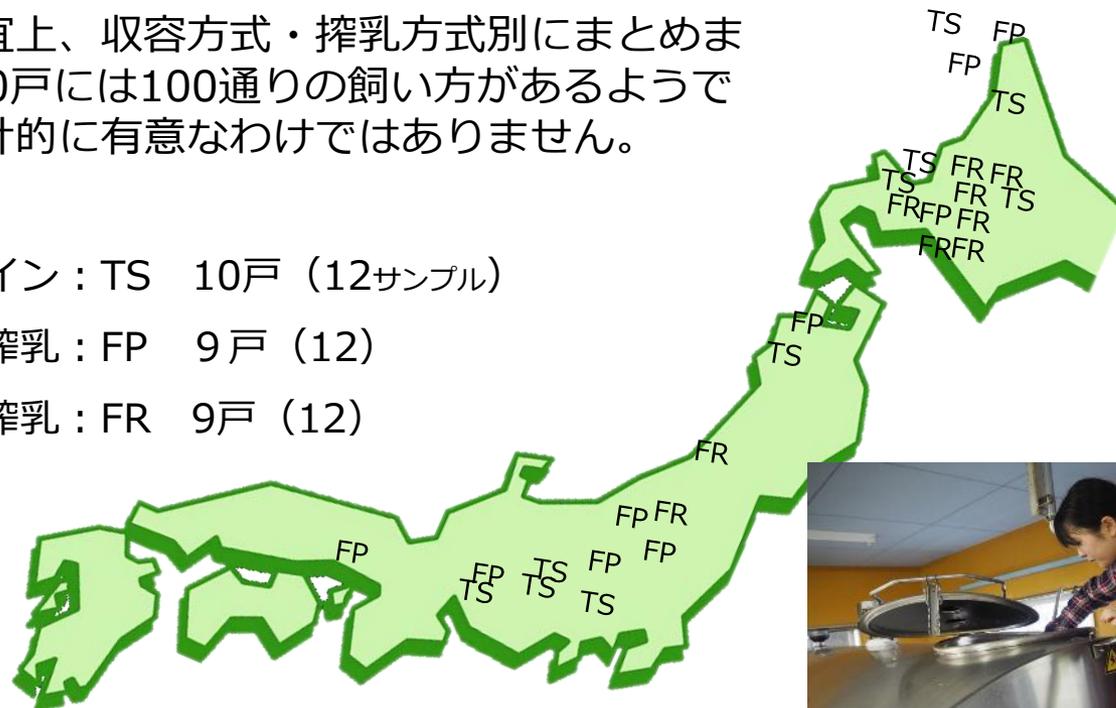
説明のため、便宜上、収容方式・搾乳方式別にまとめました。酪農家100戸には100通りの飼い方があるようです。結果は、統計的に有意なわけではありません。

2018年9月～2020年12月

繋ぎ飼い+パイプライン : TS 10戸 (12サンプル)

放し飼い+パーラー搾乳 : FP 9戸 (12)

放し飼い+ロボット搾乳 : FR 9戸 (12)



- ・飼養管理データと乳質との関連
- ・特徴的農家の説明

関係機関に感謝申し上げます

# 現地訪問およびバルク乳採取・分析

サンプル採取時期：2018年9月～2020年12月

サンプル採取数：36サンプル（繋ぎ飼いパイプライン方式（TS）：12、  
放し飼いパーラー方式（FP）：12、放し飼いロボット搾乳方式  
（FR）：12サンプル）

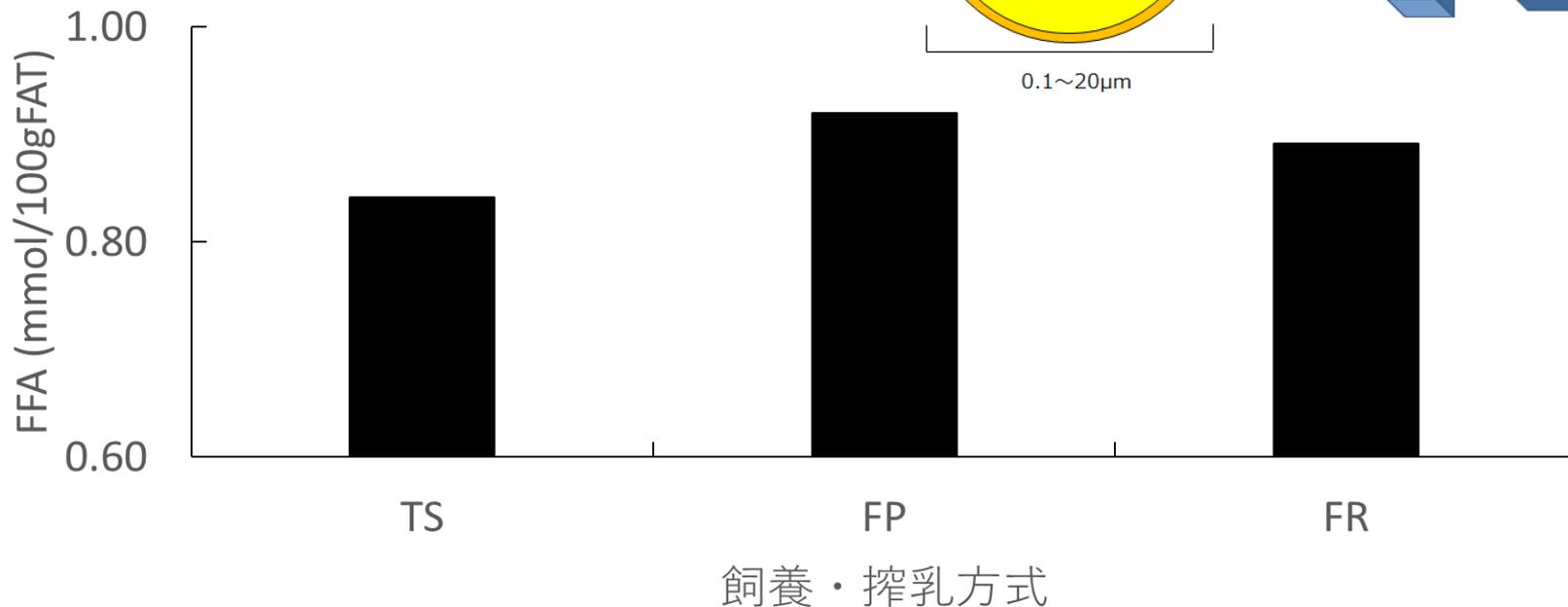
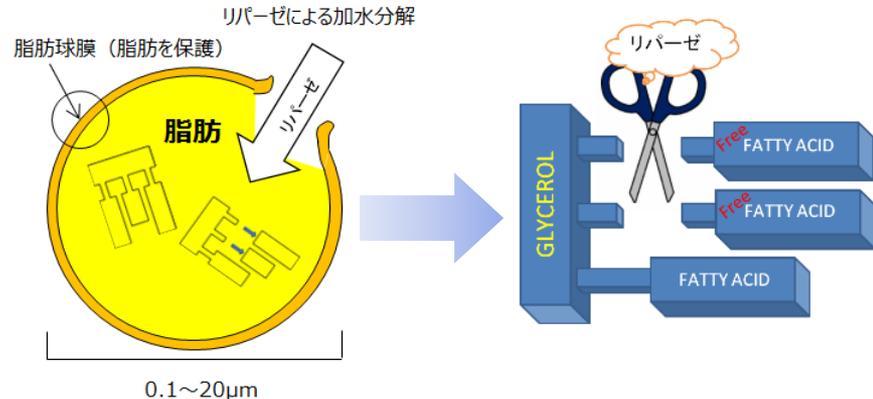
サンプルの処理および分析：ローリー乳のサンプル処理・分析と同じ

現地での聞き取り&データの採取：給与飼料、乳牛頭数、施設および  
アニマルウェルフェアに基づく飼養環境評価(畜産技術協会編)

搾乳ロボットについては、搾乳回数・1回当たりの搾乳量などPCから  
データ採取

一部の農家に報告終了しておりません。申し訳ありません。  
移動可能となればすぐに伺います。

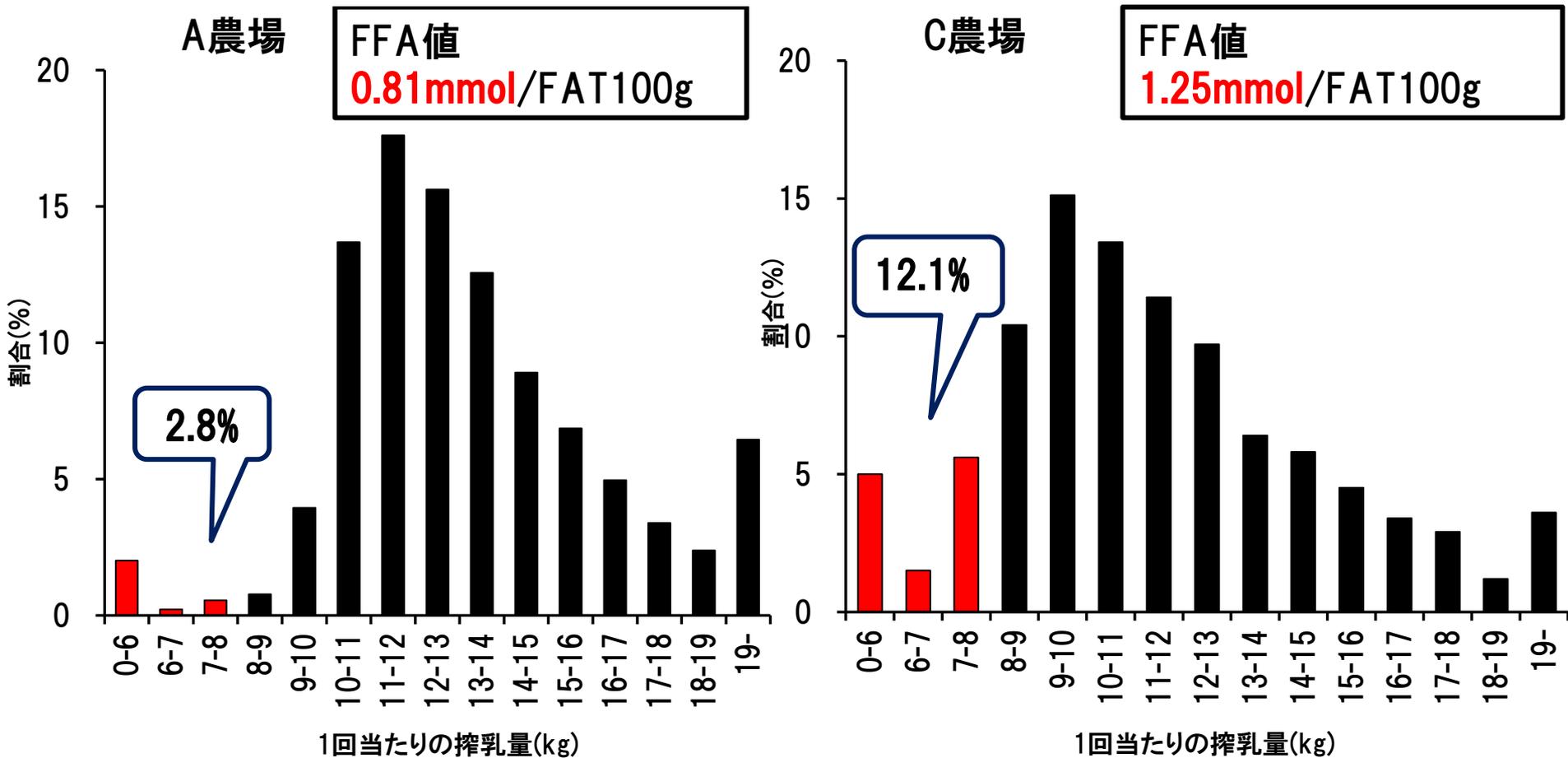
# FFA（遊離脂肪酸濃度）値が ランシッドの指標



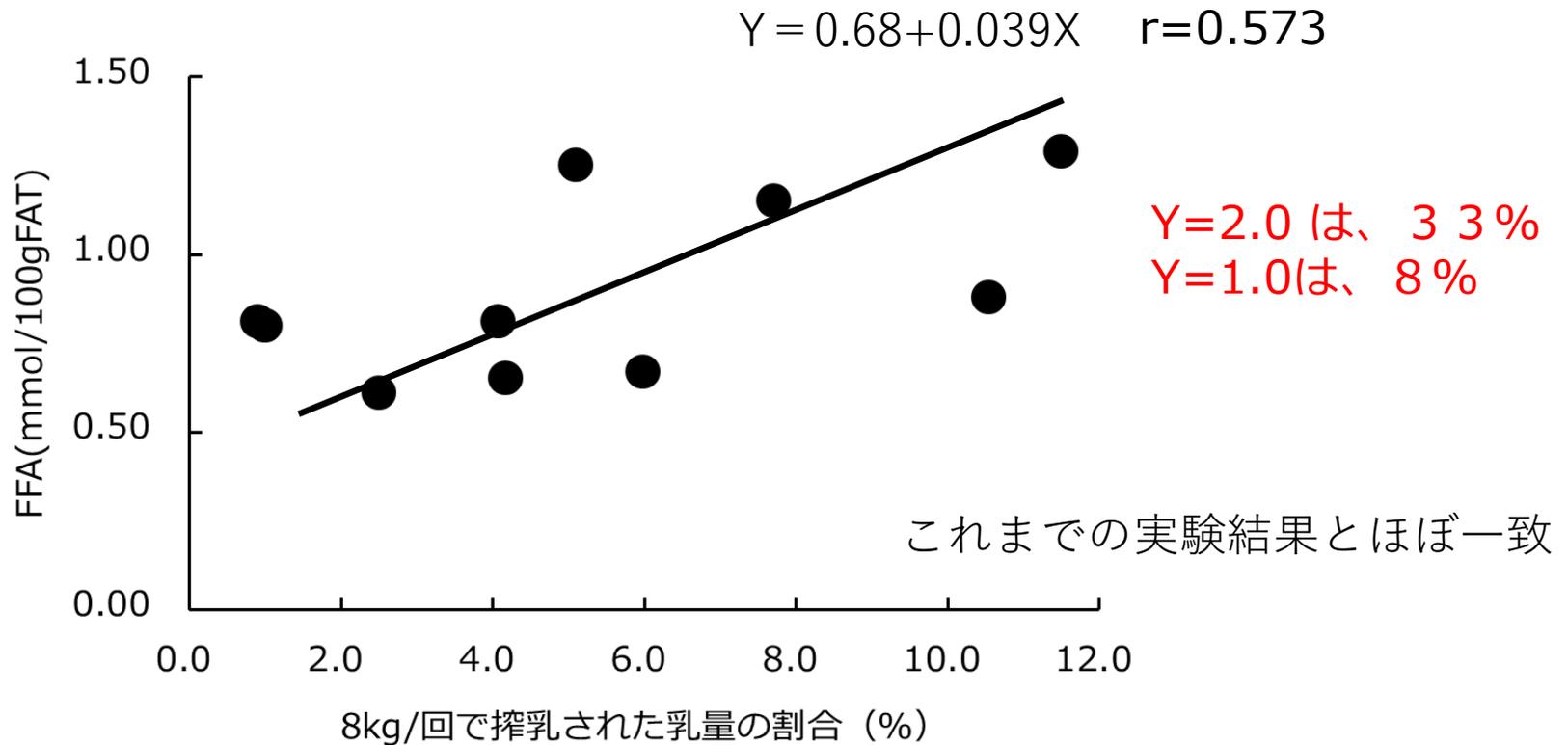
## 飼養管理方式ごとのバルク乳の平均FFA濃度

TS：繋ぎ飼い方式、FP：放し飼い+パーラー搾乳、FR：放し飼い+ロボット搾乳。ロボット搾乳だけで、必ずしも高いわけではない。

# 自動搾乳システム導入農場における1回当りの搾乳量の頻度分布



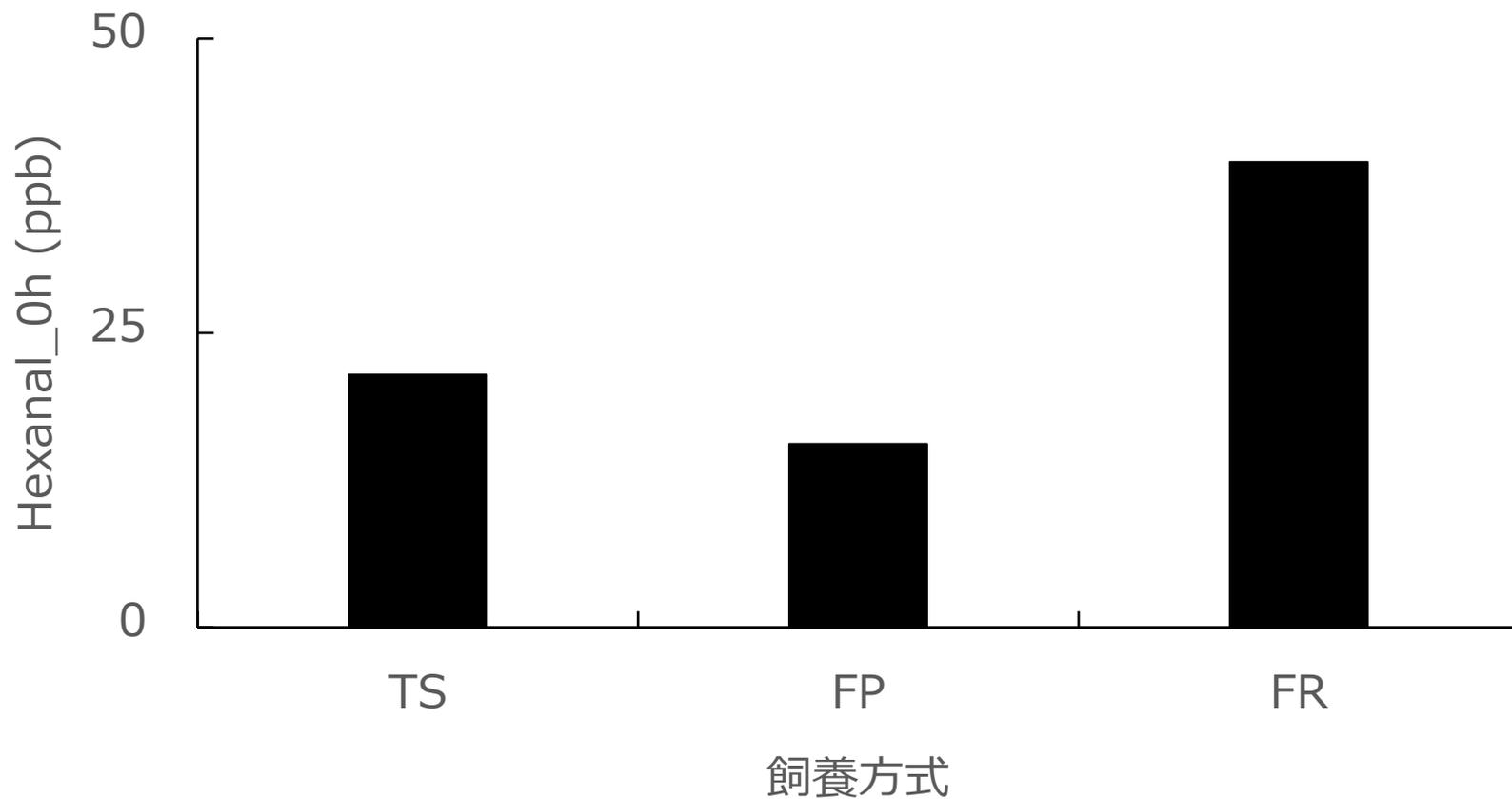
搾乳ロボット農場においては、



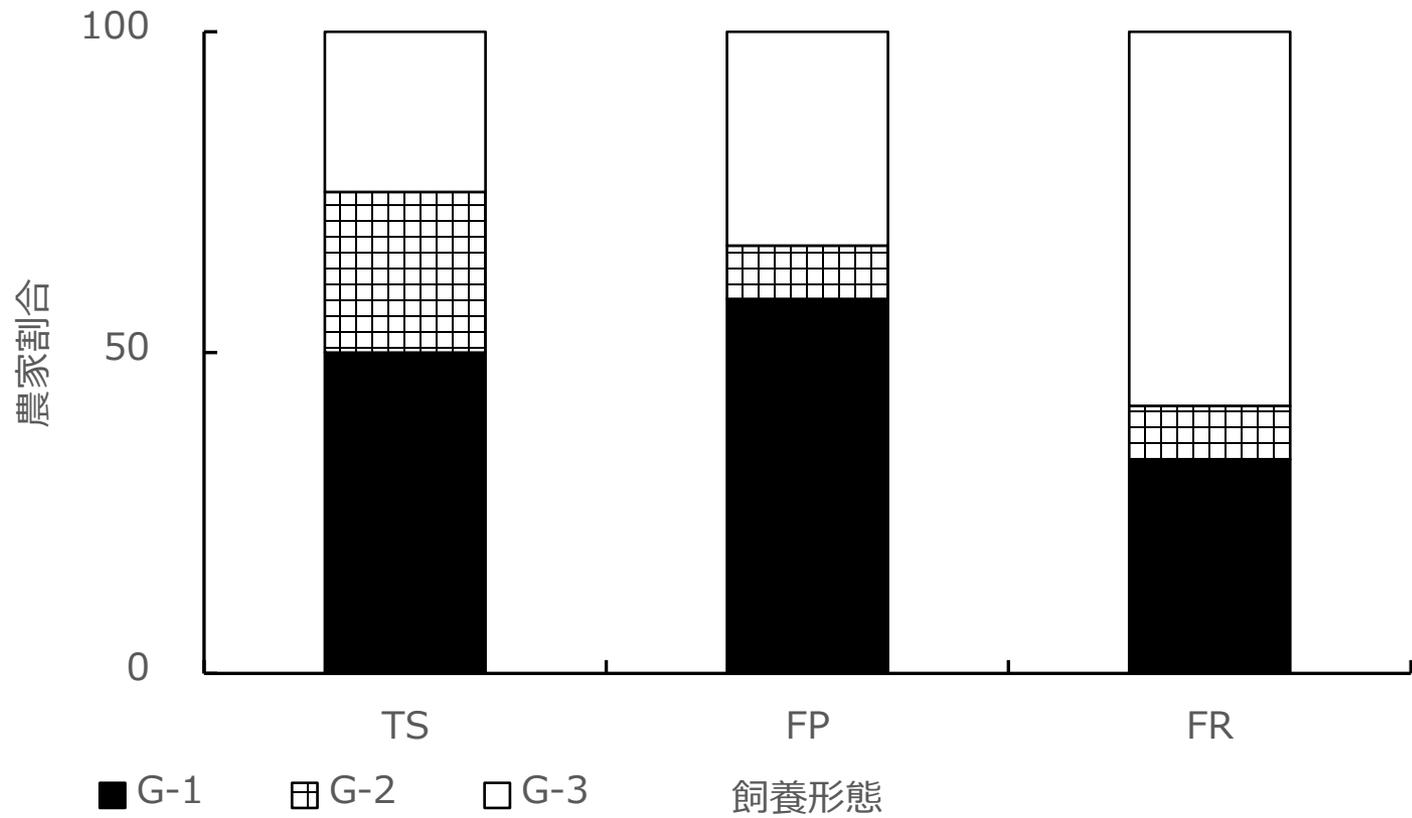
搾乳ロボット農場における搾乳量の少ない搾乳量割合 (%) とバルク乳中の遊離脂肪酸濃度 (FFA) の関係

## FFA濃度、1回当たりの搾乳量

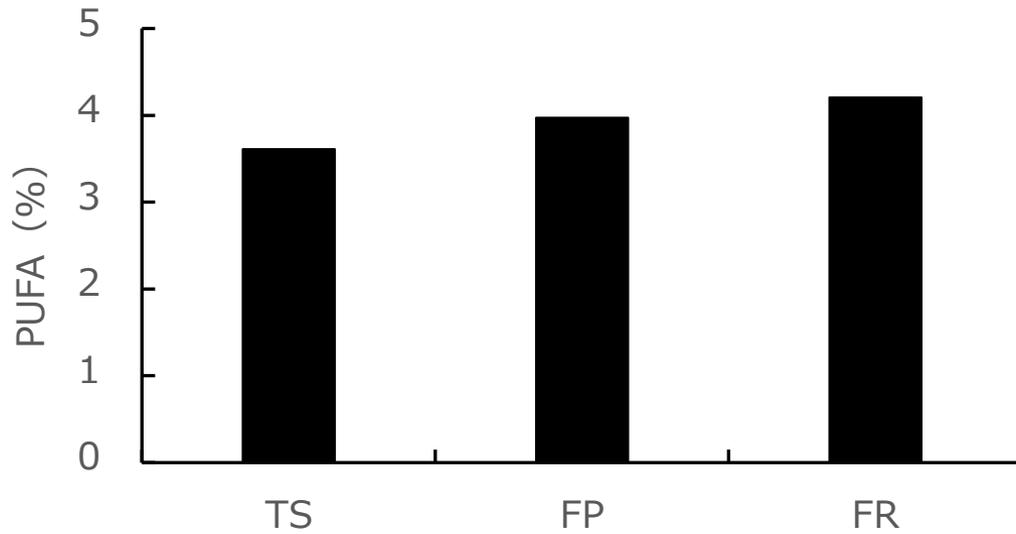
- FFA濃度はランシッドの指標
- すでに一部地域ではバルク乳成分のひとつとして、酪農家自身が情報を確認できる。
- ロボット搾乳では、1回当たりの搾乳量が強く影響する
- 搾乳ロボットには搾乳履歴が記録されているので、1回搾乳量などは把握しやすい。
- 飼養管理方式に関わらず搾乳設備全体（物理的衝撃：泡立ち・凍結）の確認が必要



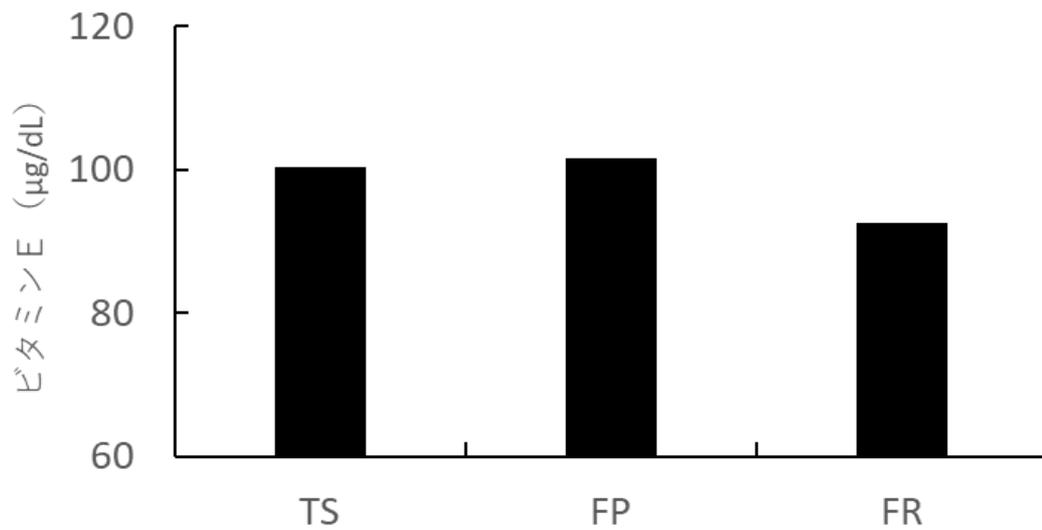
飼養方式ごとのヘキサナール値



飼養・搾乳方式とヘキサナール濃度の経時変化で分類された3グループの農家戸数割合。



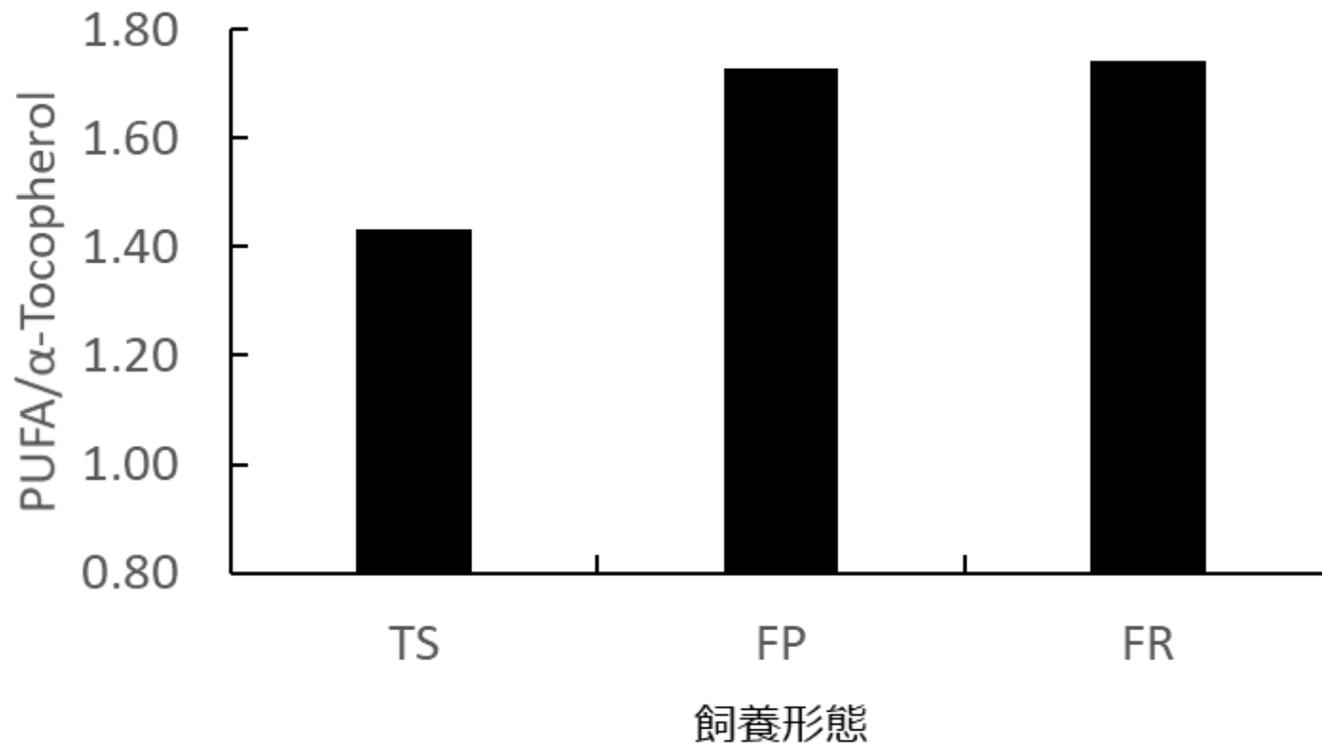
飼養形態



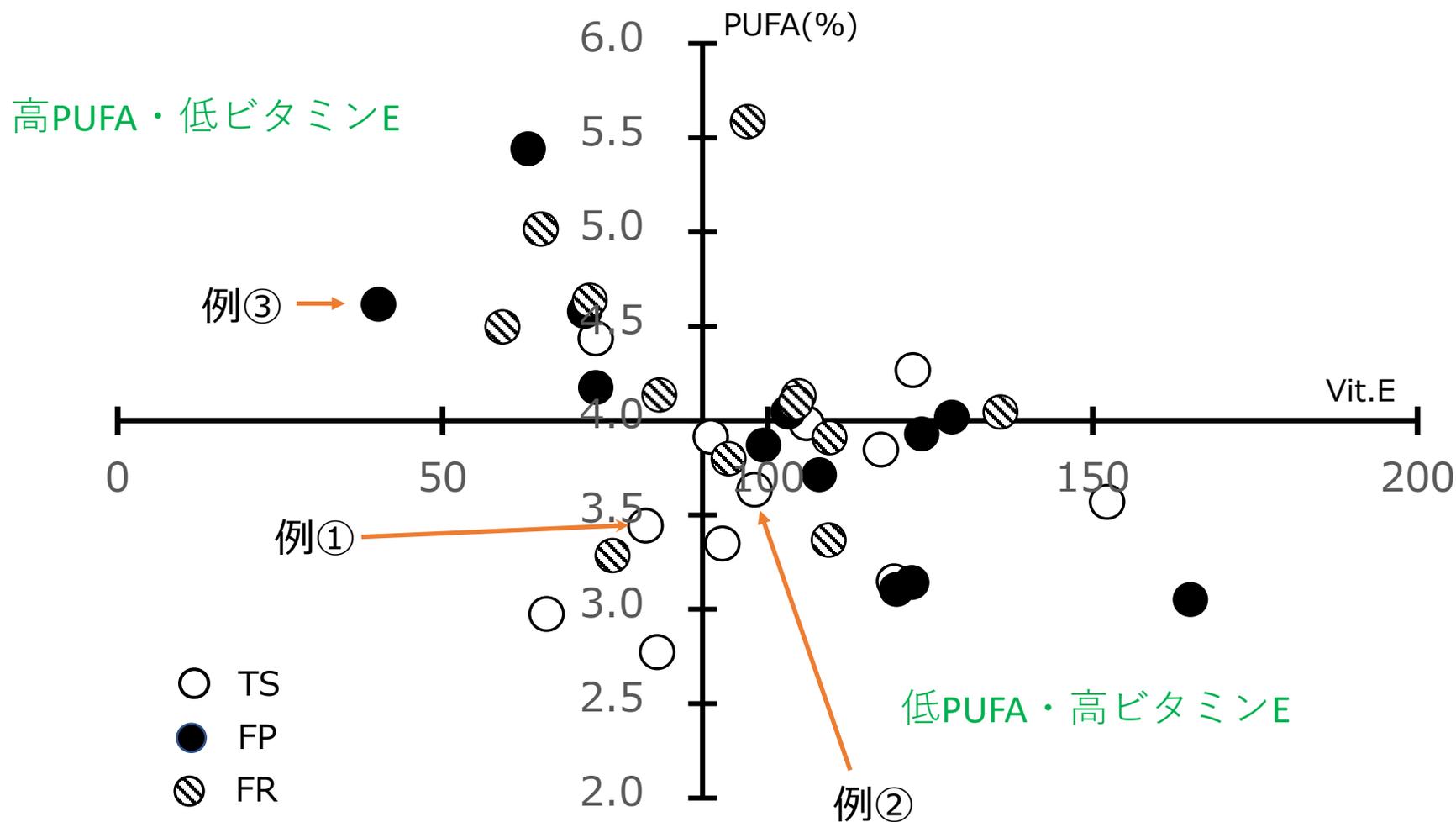
飼養形態

飼養形態と多価不飽和脂肪酸およびビタミンE

飼料給与方法との関係か？



飼養管理方式と多価不飽和脂肪酸/ビタミンE濃度比(mg/μg)

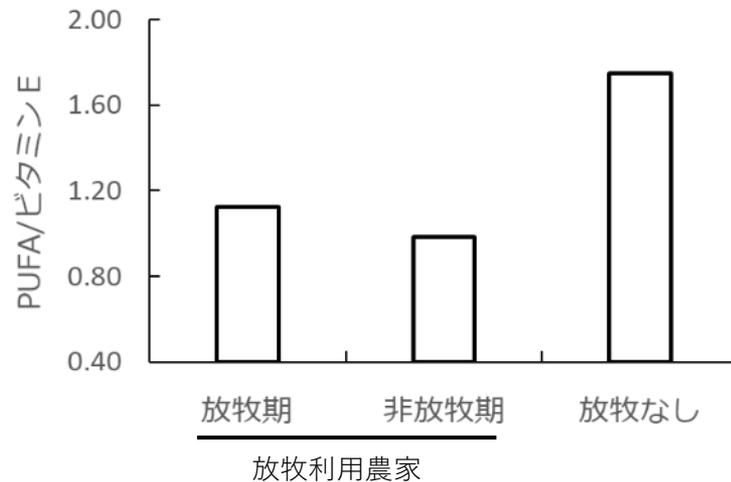
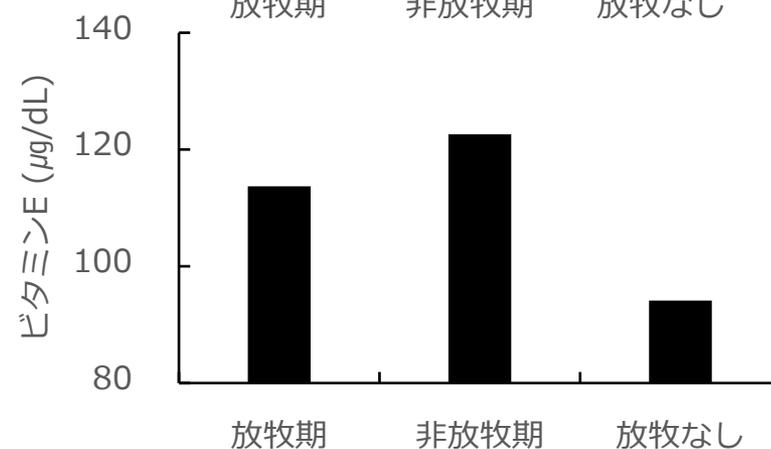
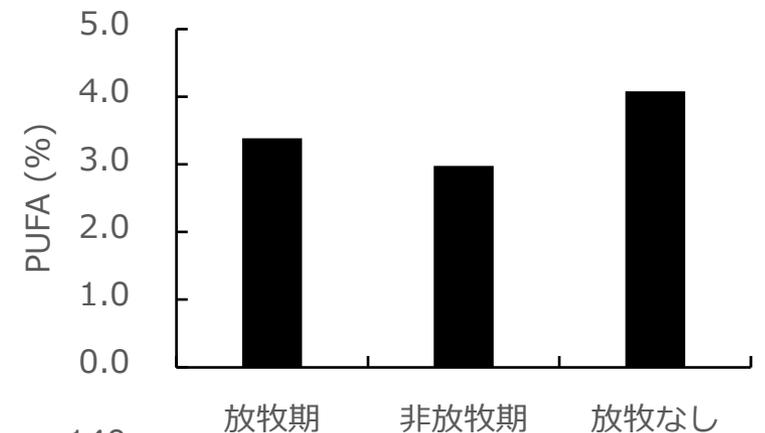
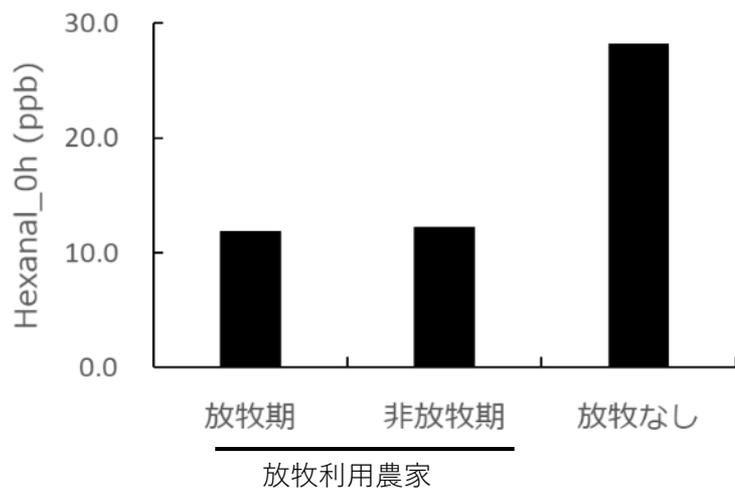


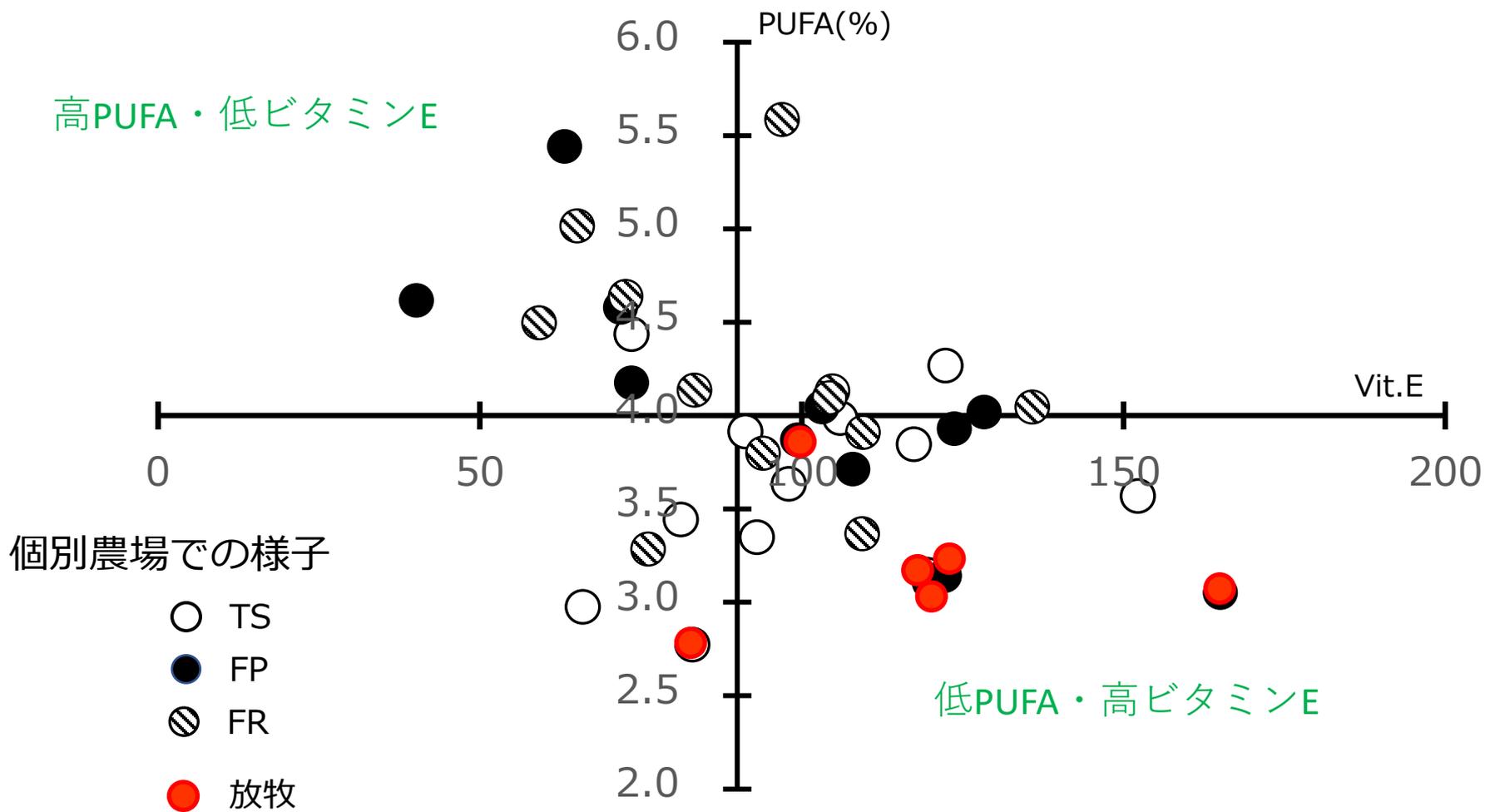
## 個別農家バルク乳中のPUFA濃度とビタミンE濃度

個別農場での様子（例①～）

## 放牧利用農家（繋ぎ1戸+パーラー2戸）

- 放牧地草（餌）：PUFA多い、ビタミンE多い
- 放牧農家バルク乳：PUFA中程度、ビタミンEレベルが高い
- 非放牧期には、粗飼料として牧草サイレージおよび乾草を給与





バルク乳中のPUFA濃度とビタミンE濃度

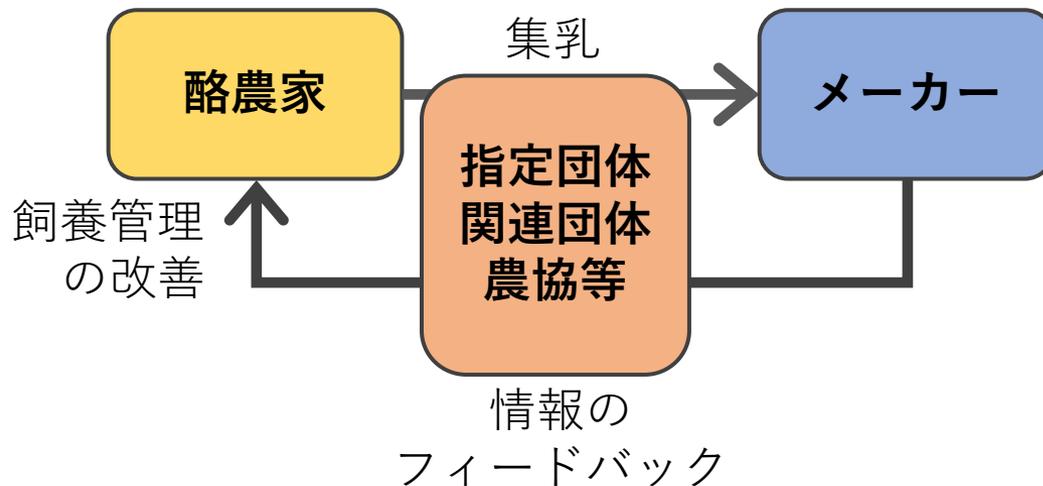
# 個別農家を訪問して

- アニマルウェルフェア評価値とFFA値、ヘキサナール濃度およびPUFA/ビタミンE濃度比などとの間に関連性は見出せなかった。
- ランシッド
  - 平均3回を超えるような頻回搾乳農家は少ない。一般的な搾乳1回当たりの平均乳量は、13~15kg/回。ランシッド対応かロボットの効率的利用か。
  - ただし搾乳失敗（不完全搾乳）割合の増加に注意。
  - 全ての形態で搾乳機器の点検整備
- 自発性酸化臭
  - 飼料設計のしくみ（分離給与⇔PMR⇔TMR）
  - 濃厚飼料に偏る可能性
  - 粗飼料の構成（グラスとコーン）
- 個別農家の考え方・やり方：100戸の酪農家には100通りの飼養管理。濃厚飼料多給（意図せずに）。副産物の利用工夫。。。

# さいごに

あくまでリスク（発生確率）の上昇ですので、

- どのようにしてこのリスクを低減させるかが重要  
※ 成分情報のみで集乳拒否なんて、もってのほか
- 乳業業界全体での協力が望まれる  
※ 情報のフィードバックや生乳流通のコントロールなど
- 乳牛（特に反芻胃の）を健康に飼養することは重要！！



酪農家の飼養管理と乳成分との関連については  
まだまだ不明な部分が多いので、さらなる検討が必要