

トリアシルグリセロール酸化物の構造情報に基づいた、食品の酸化対策の探索

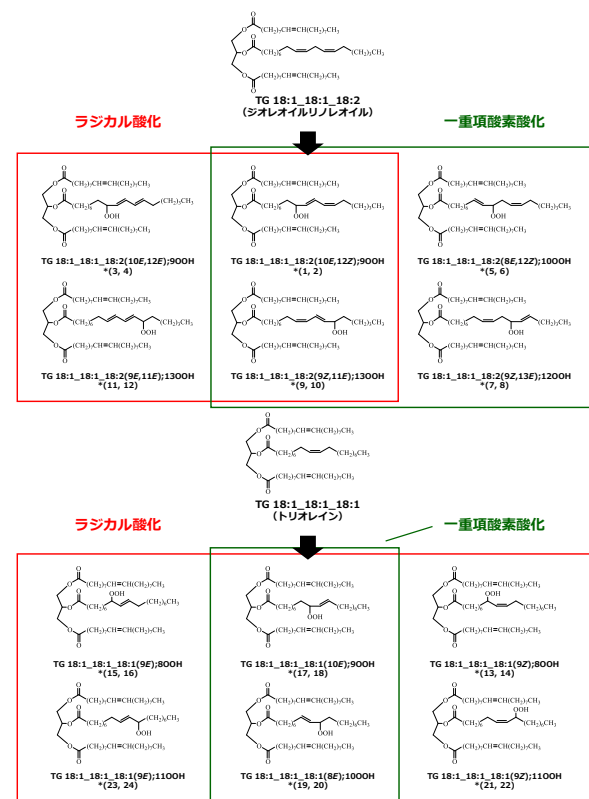
東北大学大学院農学研究科 仲川清隆

背景 食品に含まれる油脂の酸化は、保存時の光（一重項酸素（ $^1\text{O}_2$ ）酸化）や加工中の熱（ラジカル酸化）などによって進行し、食味・風味の損失だけでなく、栄養価の低下に繋がる。つまり、油脂の酸化安定性は、食品の安全性や品質を担保する上で、重要な特性の一つである。しかし、従来の油脂の酸化安定性の評価法（過酸化価など）では、酸化部位の詳細な構造情報がほとんど得られず、構造情報に基づいた酸化機構の解明（すなわち $^1\text{O}_2$ 酸化、ラジカル酸化の見極め）に至っていない。こうした中、近年我々は油脂の主成分であるトリアシルグリセロール（TG）の酸化物、TGヒドロペルオキシド（TGOOH）の異性体構造を詳細に解析できる独自の質量分析法を開発し、油脂の酸化機構の見極めを可能としてきた。

ところで、エクストラバージンオリーブ油（EVOO）は独特な風味を持つ食用油の一つである。しかし製造や保存過程の酸化によって風味を損なう可能性が懸念され、酸化機構に合わせた適切な抗酸化対策が重要である。一般にEVOOには抗ラジカル酸化剤と言われる種々のポリフェノール、トコフェロール、クロロフィルの他、抗 $^1\text{O}_2$ 酸化剤と言われるカロテノイド類が多く含まれる。しかしクロロフィルには $^1\text{O}_2$ 酸化促進作用もあり、こうした様々な要因が複雑に絡むため、EVOOの酸化機構の把握は困難とされていた。そこで本研究では上述の質量分析法を応用し、普段の使用によって進行するEVOOの酸化機構を解析することとした。

方法 EVOOの主要なTGOOH（TG 18:1_18:1_18:2;OOH と TG 18:1_18:1_18:1;OOH）の異性体計 24 種を測定対象とした（図 1）。TG 18:1_18:1_18:2;OOH 異性体の分析に関しては過去に確立した方法を用いた。TG 18:1_18:1_18:1;OOH 異性体に関しては、先ずTG 18:1_18:1_18:1;OOH 異性体の標準品合成を行った。次いで本標品を用いて新たな分析法を構築した。EVOOの酸化機構を解析するため、製造直後のEVOOおよびこれを熱酸化（150℃、4時間）、光酸化（5,000 lux、4時間）させたものを用意した。これらに含まれるTGOOH異性体を上述の方法で測定し、EVOO中で進行した酸化機構を解析した。

結果と考察 合成した TG 18:1_18:1_18:1;OOH 異性体を LC-MS/MS に供したところ、いずれの異性体についても明瞭なピークが検出され、よって、過去に構築した方法と併せてEVOO中のTG 18:1_18:1_18:2;OOH と TG 18:1_18:1_18:1;OOH 異性体の解析が可能となった。そこで、これらの方法を用いて製造直後のEVOOを解析したところ、製造直後にも関わらず特定の異性体が明確に検出された（図 2）。この異性体解析から、製造直後のEVOO中のリノ



脂肪酸ヒドロペルオキシドの結合位置はα位とβ位がある。図にはβ位に結合したものを示す。
* () 内の番号は図 2 - 3 の番号に相当。α、β異性体の2種類が検出される。

図 1 本研究で測定対象とした TGOOH 分子種・異性体。

ール酸は主にラジカルによって酸化されていることがわかった。一方興味深いことにオレイン酸の酸化機構は主に $^1\text{O}_2$ 酸化であり、同じ EVOO 中でも脂肪酸によって亢進している酸化機構が異なることが明らかとなった。

次に普段の使用によって進行する EVOO の酸化機構を明らかにするため、先ず加熱酸化に供した EVOO を解析した。検出された異性体は主に FA 18:2;9OOH、FA 18:2;13OOH、FA 18:1;8OOH、FA 18:1;9OOH、FA 18:1;10OOH、FA 18:1;11OOH を有する TGOOH であり、ラジカル酸化が亢進していることが確認された (図 3A、3B)。また、EVOO 中の未酸化 TG、TG 18:1_18:1_18:2 濃度 ($213 \pm 3 \text{ mM}$) は TG 18:1_18:1_18:1 濃度 ($567 \pm 10 \text{ mM}$) の半分以下であったにも関わらず、TG 18:1_18:1_18:2;OOH の増加量の方が大きいことがわかった。

続いて光酸化に供した EVOO を解析したところ、TG 18:1_18:1_18:2;OOH に関して主に FA 18:2;10OOH、FA 18:2;12OOH を有する TGOOH にわずかな増加が認められた (図 3C)。それ以外の異性体についてはほとんど増加が見られず、これは初期値が高いために変化を捉えられなかったためと考えられる。一方 TG 18:1_18:1_18:1;OOH では、TG 18:1_18:1_18:1;9OOH と TG 18:1_18:1_18:1;10OOH の明確な増加が観察された (図 3D)。これらの結果は EVOO が光によって確かに $^1\text{O}_2$ 酸化が亢進されたことを示唆している。そして熱酸化とは異なり、光酸化では TG 18:1_18:1_18:1;OOH の増加量の方が大きいことがわかった。

以上の結果から、製造直後の EVOO の TGOOH の多くはリノール酸由来であることがわかった。また熱 (ラジカル) 酸化においてはリノール酸の酸化の寄与が大きく、また光 ($^1\text{O}_2$) 酸化ではオレイン酸の酸化の寄与が大きいことが示唆された。こうした知見は様々な品種が存在する EVOO の抗酸化能 (すなわち品質) 向上に繋がると考えられ、さらなる応用が期待される。なお本内容は現在、国際誌に投稿中である。

これらに加えて、現在本法を用いて乳製品や菓子類の酸化機構解析も進めている。

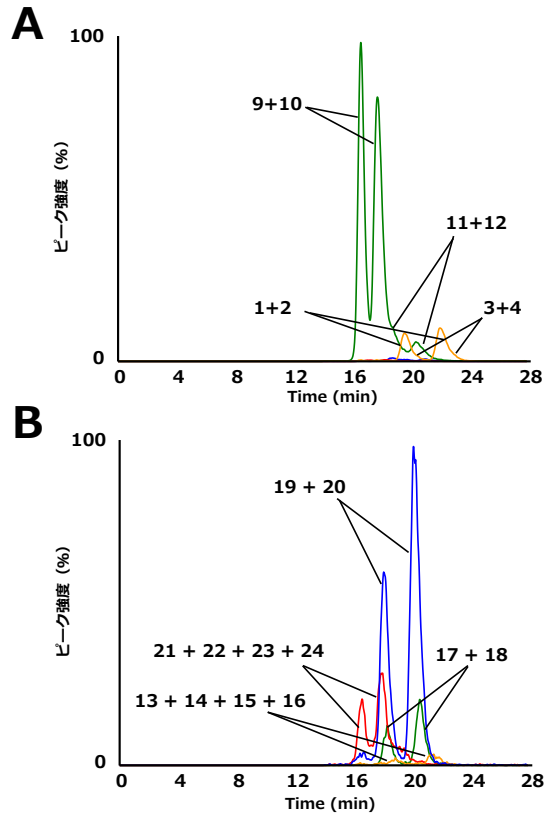


図 2 開封直後の EVOO に含まれる TGOOH. A: TG 18:1_18:1_18:2;OOH, B: TG 18:1_18:1_18:1;OOH.

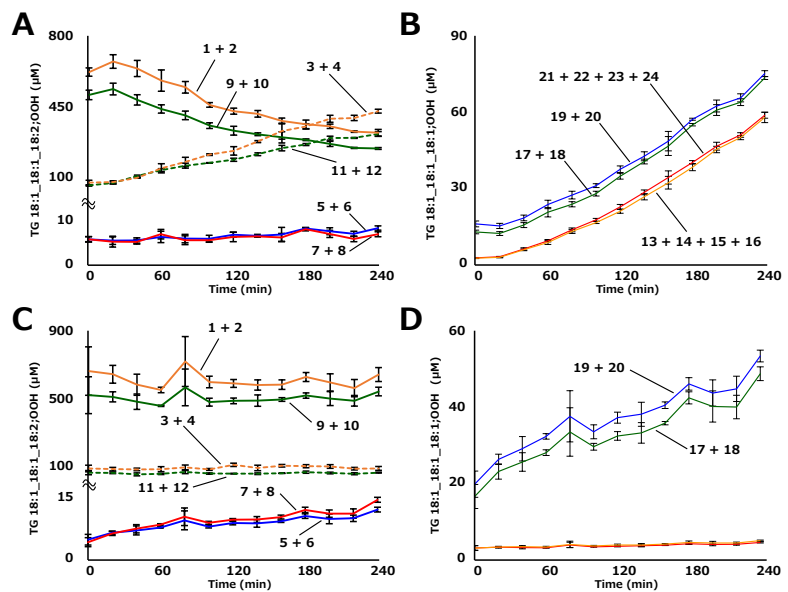


図 3 酸化過程で増加する TGOOH. A: TG 18:1_18:1_18:2;OOH (加熱) B: TG 18:1_18:1_18:1;OOH (加熱) C: TG 18:1_18:1_18:2;OOH (光) D: TG 18:1_18:1_18:1;OOH (光).