総 説

油脂および油脂食品の酸化劣化と
その評価法に関する研究

藤 本 健四郎

東北大学農学部応用生物化学科 (〒981 仙台市青葉区堤通雨宮町 1-1)

Studies on Oxidative Deterioration of Fats and
Fat-Containing Foods and Deterioration Assessment

Kenshiro FUJIMOTO

Department of Applied Biological Chemistry, Faculty of Agriculture, Tohoku University
(1-1 Tsutsumidori-Amamiyamachi, Sendai-shi, 〒981)

Abstract : Hydroperoxides are the primary oxidation products in autoxidation of unsaturated lipids, however, in case of some types of lipids such as highlyunsaturated fatty acid-containing lipids, hydroperoxides are easily decomposed to form secondary products such as dimers. If these lipids are co-existing with other reactive ingredients such as proteins, very limited amount of hydroperoxides accumulated even lipid oxidation progressed extensively. Therefore, in these types of lipids and foods, the measurement of hydroperoxides is inadequate and alternatively determination of secondary products or the stable termination products such as protein-bound fluorescent products is preferable to assess oxidative deterioration. The oxidative stability of triacylglycerols containing highlyunsaturated fatty acids was found to be dependent on their structures, *i.e.*, the number of highlyunsaturated fatty acids in a triacylglycerol molecule.

Key words : oxidative deterioration, hydroperoxide, lipids

1 はじめに

食品における脂質酸化反応は風味、色の劣化を引き起こすだけではなく、栄養の低下、ひいては過酸化脂質の毒性と種々の観点から食品の価値を低下させる。多くの食品には油脂以外にタンパク質など種々の成分が同時に含まれるため、脂質過酸化に伴う反応は脂質単独で存在する場合と著しく様相が異なることが多い。本研究においてはこの点にとくに着目し、モデル系における実験から、食品の脂質酸化劣化は食品の組成に応じて反応生成物が異なるので、それぞれの場合にはふさわしい評価法を使用することが重要であることを見いだした。また、油脂の過酸化物が共存する食品成分や生体に対してどのような影響を与えるかを検討した。最後に、食品中の脂質過酸化反応はまず初めににおいの変化として感じられるので、油脂の初期のオフフレーバーである戻り臭発生機構を検討した。

2 高度不飽和脂肪酸含有脂質の酸化と安定性

不飽和脂肪酸の自動酸化については、一次生成物のヒドロペルオキシドの生成機構から揮発性二次酸化生成物に至るまで、詳細な機構が研究されている。しかし、主として反応の終期に生成するとされる重合物の構造については生成量が多いにも係わらずほとんど解明されていなかった。そこで、油脂のモデルとしてリノール酸メチルを 30℃ で自動酸化させ、生成物中の重合物をゲル濾過クロマトグラフィーと TLC を併用して経時的に測定した。その結果、リノール酸メチルの自動酸化においては、二量体は従来の考え方とは異なり、極めて初期の段階において、ヒドロペルオキシドに匹敵する程度に生成することを初めて見いだした¹⁾ (Fig. 1)。二量体を単離して、その結合様式を調べたところ、 $-C-O-O-C-$ 結合によっており、その主成分の構造^{2),3)}から、二量体がヒドロペルオキシラジカルの termination によって生成したことが明らかになった。このことから、酸化誘導期におけるラジカル停止反応としての二量体生成の重

要性を示唆した。さらに、リノール酸メチルヒドロペルオキシドを単離した後、通気によりさらに自動酸化を進行させたときに生ずる二量体について検討した⁴⁾。その結果、主たる二量体はリノール酸メチルの自動酸化時に生成するものと一致することを認め、前記のヒドロペルオキシラジカル同士の反応による二量体に形成が裏付けられた (Fig. 2)。さらに、この場合に $-C-O-C-$ のようにヒドロペルオキシドから生成したアルコキシラジカル由来と考えられる成分が検出された。また、リノレン酸メチルおよびそのヒドロペルオキシドについても同様に検討し二量体の構造を解析したが、リノレン酸においては単量体ですでに認められている環状構造を持つ二量体

が生成した⁵⁾ (Fig. 3)。このようにして生成した二量体は非常に不安定で、容易に分解して低分子分解物を与え、酸化臭の原因となることが分かった⁶⁾。本実験において使用したリノール酸メチルヒドロペルオキシドは、自動酸化リノール酸メチルからシリカゲルドライカラムクロマトグラフィーによって調製できた⁷⁾。

また、特異な生理活性が注目されている $n-3$ 系高度不飽和脂肪酸が酸化しやすいことはよく知られているが、どの程度速いのか、また酸化生成物にはどのような特徴があるかといったことは不明であった。そこでまず、イコサペンタエン酸 (EPA) およびドコサヘキサエン酸 (DHA) のエチルエステルを調製し、5°C に保存し

Fig. 1 Quantitative Analysis of Autoxidized Methyl Linoleate by Photodensitometer.

Percentage distribution of each component (A_1 , A_2 , A_3 , ML) was calculated from the peak area on densitograms. A_1 and A_2 are dimers.

Fig. 2 Structures of Major Dimers Identified in Oxygenated Methyl Linoleate at 30°C.

Fig. 3 Main Structures of Peroxide-linked Dimers Formed by Autoxidation of Methyl Linolenate at 40°C.

たときの酸化の進行を酸素吸収により測定した⁸⁾。DHA および EPA エチルエステルは、約 2 d の誘導期の後に急速に酸素を吸収し、その速度はリノレン酸エチルのそれぞれ 5.2 および 8.5 倍だった。本条件ではリノール酸は非常に安定で、3 週間の保存中に酸素を吸収しなかった。

これらの高度不飽和脂肪酸ではヒドロペルオキシドの安定性が悪いため、Fig. 4 に見られるように酸化初期から二次生成物が著量生成し、リノール酸酸化と生成物のパターンが大きく異なることが明らかになった⁸⁾。また、これらの脂肪酸エチルを蛍光灯下で保存すると、DHA や EPA にはもはや酸化誘導期は認められず、連鎖反応期の酸化速度はリノール酸エチルのそれぞれ 1.9 および 2.3 倍、リノレン酸エチルの約 1.1 および 1.4 倍だった⁹⁾。このように、高度不飽和脂肪酸の自動酸化においては、リノール酸酸化と異なり、酸化初期から重合物をはじめとする二次生成物の比率が高いため、吸収された酸素のうち過酸化物質で定量されるヒドロペルオキシ酸素の比率が酸化初期から 60~70% 以下と低く、とくに酸化中期以降では過酸化物質が減少するので、過酸化物質を指標とするのはあまり適当ではなかった。

高度不飽和脂肪酸は通常、魚油などではトリアシルグリセリンの形で存在している。そのトリアシルグリセリン分子での高度不飽和脂肪酸の分布はランダムではな

Fig. 4 Quantitative Analysis Ethyl Linolenate, EPA and DHA Autoxidized at 5°C in the Dark.

Ln: linolenate; HPO: hydroperoxide; SP I: secondary products (bifunctional monomers); SP II: secondary products (dimers).

Fig. 5 Changes in Level of Oxygen Absorbed during Autoxidation of Native and Enzymatically Interesterified Sardine Oils at 40°C. (○) Native oil; (△) lipase TOYO-interesterified oil; (□) lipase PG-interesterified oil.

く、イワシ油のような魚油では、DHA は高選択的に *sn*-2 位に分布し、EPA も *sn*-2 位に多いが DHA より 2 位への分布の割合は低く、同一分子中に複数の高度不飽和脂肪酸を含む高度に不飽和な分子が存在していることが知られている¹⁰⁾。一方、鯨油などの海洋ほ(哺乳動物)油脂では、高度不飽和脂肪酸は *sn*-2 位よりむしろ 1- または 3-位に選択的に分布することが報告されている¹¹⁾。そこで高度不飽和脂肪酸含有トリアシルグリセリンの酸化安定性と構造との関係を検討するため、魚油や鯨油を化学触媒あるいは酵素を用いてエステル交換して酸化安定性に与える影響を比較した。イワシ油などの魚油はランダム化によって酸化安定性が向上し (Fig. 5)、鯨油では逆に安定性が悪くなった¹²⁾ (Fig. 6)。また、魚油を種々の脂肪酸とアシドリシスすると、飽和またはモノエン酸の場合には安定性は向上し、とくにオレイン酸の効果が優れていた¹³⁾ (Fig. 7)。これらの結果から、高度不飽和脂肪酸を含むトリアシルグリセリンの酸化安定性は分子構造に依存し、高度不飽和脂肪酸を複数、とくに分子内で隣接する位置に含むと安定性が著しく劣ることが示唆された。そこで、EPA およびパルミチン酸からなる各種トリアシルグリセリンを化学的に合成してその酸化安定性を種々の条件下で比較した。Fig. 8, 9 にはベンゼン中、ラジカル開始剤 AMVN の存在下で酸素吸収速度から安定性を比較した結果を示したが、酸化安定性には同一トリアシルグリセリン分子中の EPA のモル数が最も大きく影響し、EPA のモル数が同じ場合には、隣接する位置に存在すると安定性が悪くなることが明らかになった。従って、EPA とパルミチン酸が 1 : 2 で存在する場合には、酸化速度は $EEE/PPP (1 : 2) > EEP/PPP (1 : 1) > EPE/PPP (1 : 1) >$

Fig. 6 Changes in Peroxide Value (PV) of Native and Chemically Interesterified Mink Whale Blubber Oils during Autoxidation at 40°C. (○) Native oil; (●) interesterified oil.

EPP の順だった¹⁴⁾。トリアシルグリセリンを水中に分散させ、AAPH 存在下で酸化した場合にもほぼ等しい結果を得た¹⁴⁾。このトリアシルグリセリンの酸化安定性の差は、主として生成した脂質ラジカルの連鎖反応回数に依存していることが明らかになった¹⁵⁾。また、ラジカル開始剤を加えずにトコフェロールを添加して酸化誘導期の長さから酸化安定性を比較しても、Fig. 10, 11 のようにほぼ上記の結果と一致した¹⁶⁾。さらに EPA の代わりに DHA を用いても、酸化安定性に与えるトリアシルグリセリン構造の影響は同じ結果が得られた。酸化安定性から考えると、高度不飽和脂肪酸を高度に濃縮するのは望ましくないことが明らかになった。

Fig. 7 Oxidative Stability of Sardine Oil Samples Modified by Acidolysis with Saturated and Monounsaturated Fatty Acids.

Fig. 8 Oxygen Absorption of Triacylglycerols Containing Icosapentaenoic Acid and Palmitic Acid (2 : 1) during AMVN-initiated Oxidation at 37°C. (E) icosapentaenoic acid ; (P) palmitic acid.

Fig. 9 Oxygen Absorption of Triacylglycerols Containing Icosapentaenoic Acid and Palmitic Acid (1 : 2) during AMVN-initiated Oxidation at 37°C. (E) icosapentaenoic acid ; (P) palmitic acid.

Fig. 10 Oxygen Absorption of Triacylglycerols Containing Icosapentaenoic Acid and Palmitic Acid (2:1) during Autoxidation at 25°C. (E) icosapentaenoic acid ; (P) palmitic acid. α -Tocopherol was added at a 0.1% level.

Fig. 11 Oxygen Absorption of Triacylglycerols Containing Icosapentaenoic Acid and Palmitic Acid (1:2) during Autoxidation at 25°C. (E) icosapentaenoic acid ; (P) palmitic acid. α -Tocopherol was added at a 0.1% level.

3 脂質および油脂を含む食品中の酸化生成物の特徴とその劣化評価法

脂質ヒドロペルオキシドの微量定量法にはいくつかの方法が提案されているが、われわれはリン脂質ヒドロペルオキシドをヘムタンパク質とルミノールからなる発光試薬と反応させる化学発光検出法を開発し¹⁷⁾、生体中の微量なヒドロペルオキシドの測定に応用した。化学発光検出器を用いる脂質劣化の評価としては、このほか魚肉ホモジネートの微弱発光からの鮮度および酸化安定性の評価を試みた¹⁸⁾。しかし、高度不飽和酸含有脂質、

リン脂質などではヒドロペルオキシドの安定性が悪く、例えばイワシ油とマイワシ脱脂タンパク質から構成したモデル系を5°Cで保存すると、初期には過酸化物価が上昇するものの1週間以内に減少に転じ、消費された全酸素素中、過酸化物価で測定できる酸素は、初期で約60%、1週間後では30%以下であり、こうした食品の酸化的劣化の評価には過酸化物価は不適なことを明らかにした¹⁹⁾。実際の塩干マイワシを冷蔵した場合でも、酸素吸収の割には過酸化物価は上昇せず、また初期においてはリン脂質の酸化が顕著であり、組織別に見ると皮部での酸化が極めて速かった²⁰⁾。マイワシ皮の脂質酸化促

進物質は熱に不安定なヘムタンパク質であり、リノール酸から13-*S*-ヒドロペルオキシドを選択的に生成するリポキシゲナーゼの活性を有していた^{21),22)} (Fig. 12)。

さらに過酸化物を蓄積しない極端な例としてはオキアミがあげられる。オキアミの脂質含量は少ないもののその約半分がリン脂質であり、高度不飽和脂肪酸に富んで

いる。しかし、オキアミを室温に保存しても過酸化物価は全く上昇せず、あたかも非常に脂質が安定なように見える²³⁾。しかし、カルボニル価を測定すると、保存中に著しく増加することから、高度不飽和脂肪酸含有リン脂質では、とくにヒドロペルオキシドの安定性が悪く²⁴⁾ (Fig. 13), リン脂質ヒドロペルオキシドの分解で生じ

Fig. 12 Analyses of Positional and Steric Isomers of Methyl Hydroxyoctadecadienoate Derivatives Produced by Sardine Skin Lipoxigenase and Autoxidation.

[1] Positional isomers. (A) Sardine skin lipoxigenase ; (B) Autoxidation. (I) 13-OOH-9Z,11E ; (II) 13-OOH-9E,11E ; (III) 9-OOH-10E, 12Z ; (IV) 9-OOH-10E,12E.

[2] Steric isomers of 13-OOH-9Z, 11E. (A) Autoxidation ; (B) Sardine skin lipoxigenase ; (C) Soybean lipoxigenase (L-1).

Fig. 13 Effect of Additive Polar Lipids on Peroxide Value (PV) and Carbonyl Value (CV) of Neutral Lipids in Krill during Storage at 45°C.

Neutral lipids were mixed with polar lipids according to the ratio in total lipids.

(—●—) NL (control), (---●---) NL+GL, (----○----) NL+PL-1, (- -○ - -) NL+PL-2
NL : Neutral lipids ; GL : Glycolipids ; PL : Phospholipids.

た褐変物に強いヒドロペルオキシド分解作用があることを見いだした²⁵⁾。

このようにヒドロペルオキシドの安定性が悪い油脂食品では劣化評価には酸化二次生成物の測定が勧められるが、とくに脂質過酸化物と反応しやすいタンパク質を多く含む食品では劣化評価にはむしろ安定な最終生成物の定量が望ましく、その例としてタンパク質結合型の蛍光の測定による酸化的劣化評価法を開発した。モデル食品としてイワシ油および脱脂マイワシタンパク質を混合して魚粉を調製し、酸素吸収量を対照に過酸化物価、TBA 値、有機溶剤可溶性蛍光およびタンパク質結合型蛍光を 25℃ において経時的に測定した。その結果、Fig. 14, 15 に示したように、過酸化物価、TBA 値、有機溶剤可溶性蛍光はいずれも保存 3~5 d に極大に達し、その後、減少に転じた。従って、これらの特徴は極めて初期以外は酸化的劣化の評価指標としては不適だった²⁴⁾。一方、有機溶剤に不溶なタンパク質結合型蛍光

Fig. 14 Time Course of Oxygen Absorption and Peroxide Value (PV) during Storage of Fish Model System at 25°C in the Dark.

Fig. 15 Time Course of Thiobarbituric Acid (TBA) Value and Fluorescence Intensity of $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (2 : 1) Extracts from Fish Model System Stored at 25°C in the Dark.

はスペクトルの異なる 2 種 I (ex. 370 nm, em. 460 nm) および II (ex. 450 nm, em. 500 nm) が観察され (Fig. 16), いずれも保存日数の経過とともに上昇した²⁶⁾ (Fig. 17)。蛍光 I にはメイラード反応の影響が見られたが、蛍光 II は酸素吸収と極めてよい相関を与えたので (Fig. 18), 脂質の酸化に伴うタンパク質含有食品の劣化指標として優れていると考えられる²⁶⁾。この方法は魚粉に限らず、卵黄粉末、凍結乾燥豚肉²⁷⁾、きなこや凍り豆腐などの大豆製品²⁸⁾、魚の干物²⁹⁾の劣化評価に応用できた。

また、過酸化物を含む油脂の酸化フレーバーの指標あるいはフライ油の劣化指標となるカルボニル価の測定法として、従来からの SnCl_2 還元法に比較して特別な抽出操作が不要で操作の簡便なトリフェニルホスフィン還元法を提案した^{30),31)}。さらにフライ油あるいはいた(炒)め油などの高温加熱油の劣化評価法についても検討し、熱酸化で生ずる主成分が極性の高い重合物である点に着目し、ゲル濾過カラムによる二量体あるいは TLC-FID による高極性物質の定量が優れた評価法であることを明らかにし³²⁾、ジャガイモを揚げた大豆油の評価を行った³³⁾。

4 食品中の抗酸化性物質

高度不飽和脂肪酸あるいはカロテノイド色素などの容易に酸化しやすい成分を含むにもかかわらず酸化安定性のよい食品があることに着目し、その安定化に役立っている抗酸化性物質を明らかにした。トウガラシはカロテノイドのカプサンチンのために赤色を呈するが、乾燥状

Fig. 16 Excitation and Emission Spectra of Fish Model System by Solid Sample Spectrofluorometry. For obtaining the spectra, excitation/emission wavelengths were set at 370 nm/460 nm for fluorescence I, and 450 nm/500 nm for fluorescence II.

Fig. 17 Time Course of Intensity of Fluorescence I (ex. 370 nm, em. 460 nm) and II (ex. 450 nm, em. 500 nm) by Solid Sample Spectrofluorometry of Fish Model System Stored at 25°C in the Dark. (●) whole (before lipid extraction); (○) defatted (after lipid extraction); (□) control (stored without lipids).

Fig. 18 Relationship of Fluorescence II Intensity (●) or Peroxide Value (PV) (○) to Absorbed Oxygen during Storage of Fish Model System at 25°C. Fluorescence intensity and the peroxide value were plotted against the amount of absorbed oxygen.

態でもその色を長期間よく保持している。そこで、トウガラシ中の抗酸化物質を調べ、トコフェロールとともに辛味物質であるカプサイシン類が有効であることを見いだした³⁴⁾。カプサイシンは強い辛味を持つため抗酸化物質としての用途に限られるが、カプサイシンのようなバニルアミドの辛味は構成する脂肪酸の鎖長に依存

することに目し、辛味はほとんどないが抗酸化性を有する長鎖脂肪酸誘導体の合成を行った³⁵⁾。また、海藻中の脂質含量は低い、構成脂肪酸としては高度不飽和脂肪酸含量が高いにもかかわらず乾燥状態でも比較的に酸化安定性が高く^{36),37)}、有効成分として紅藻のプロムフェノール類^{38),39)}その他を見だし、生体内での抗酸化性についても検討した⁴⁰⁾。

さらに、高度不飽和脂肪酸が極めて多いため非常に酸化が進みやすい魚粉において、製造中のエキス (stick water) の濃縮工程で少量のグルコースを加えることにより Maillard 反応を起こし、ジゼロシンの前駆体であるヒスタミンを減少させ、タンパク質の必須アミノ酸を損なうことなく酸化安定性を著しく高めることに成功した⁴¹⁾ (Fig. 19)。

また、疎水性タンパク質は低水分系では共存する不飽和脂質の安定性を高めることが知られているが、トウモロコシのゼインのリノール酸メチル安定化機構について検討し、タンパク質の疎水的な構造とともに少量含まれるフェノール系抗酸化性物質が重要であることを明らかにし^{42),43)}、これらのタンパク質はエマルション系でも有効なことを見いだした⁴⁴⁾。

5 過酸化脂質と食品成分との相互作用 ならびに生体への影響

過酸化脂質は、フリーラジカルの生成する条件下で DNA と反応し、強い蛍光を生ずることを見だし⁴⁵⁾、その反応機構が主として核酸のアデニン部分との反応によることを明らかにし^{46),47)}、主要な蛍光物質の構造を

Fig. 19 Antioxidant Activity of Browned Stick Water on Sardine Oil. Sardine oil mixed with antioxidants or browned stick water with different absorbance was stored at 5°C in the dark.

提出した⁴⁸⁾。

過酸化脂質を経口摂取した場合の影響については、従来から肝臓など多くの臓器に障害が出ることが知られているが、これらの実験はかなり多量の過酸化脂質を与えていた。比較的少量の過酸化脂質でも長期間与えると胸せん(腺)やひ(脾)臓などのリンパ系組織が選択的に障害を受けることを初めて明らかにした^{49)~51)}。過酸化脂質の影響としては、ヒドロペルオキシドより炭化水素鎖が解裂した低分子の二次生成物の影響が強かった⁵²⁾。この結果は、過酸化脂質が蓄積するような状態では、免疫系が障害を受け、感染症やがんになりやすいことを示唆するものである。

6 大豆油の戻り臭発生機構

光酸化により大豆油が特異的に戻り臭を発生しやすいことはよく知られているが、その機構は完全には解明されていない。大豆油から微量成分を除去し、歩留まりを下げて通常のトリアシルグリセリンのみをケイ酸カラムで調製すると、酸化安定性は劣るものの戻り臭は発生しにくく、微量成分の関与が明らかになった⁵³⁾。大豆油から単離した不けん化物には影響が認められず⁵⁴⁾、またリポキシゲナーゼ欠損種でも戻り臭に差がないことからリポキシゲナーゼは関与しないものと思われ⁵⁵⁾、さらにトリアシルグリセリン構造も関係なかった⁵⁶⁾。一方、大豆油を分別すると特異な脂肪酸が結合したトリアシルグリセリンに原因があることが示唆され⁵⁷⁾、微量成分として含まれるフラン酸の影響が大きいものと考え

られる⁵⁸⁾。

謝 辞

本総説は筆者が東北大学農学部食糧化学科(現応用生物化学科)で行ってきた研究をまとめたものであり、学会賞にご推薦いただいた諸先生方に感謝申し上げます。また、本研究をすすめるに当たって終始ご指導をいただいた金田尚志博士(東北大学名誉教授、郡山女子大学教授)と多くの共同研究者に感謝いたします。

(受付: 1996年8月11日, 受理: 1996年11月12日)

文 献

- 1) K. Miyashita, K. Fujimoto, T. Kaneda, *Agric. Biol. Chem.*, **46**, 751 (1982).
- 2) K. Miyashita, K. Fujimoto, T. Kaneda, *Agric. Biol. Chem.*, **46**, 2293 (1982).
- 3) K. Miyashita, K. Fujimoto, T. Kaneda, *Agric. Biol. Chem.*, **48**, 2311 (1984).
- 4) K. Miyashita, N. Hara, K. Fujimoto, T. Kaneda, *Lipids*, **20**, 578 (1985).
- 5) W. E. Neff, E. N. Frankel, K. Fujimoto, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **65**, 616 (1988).
- 6) K. Miyashita, N. Hara, K. Fujimoto, T. Kaneda, *Agric. Biol. Chem.*, **49**, 2633 (1985).
- 7) K. Miyashita, T. Chiba, K. Hata, K. Fujimoto, T. Kaneda, *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, **34**, 1029 (1985).
- 8) S.-Y. Cho, K. Miyashita, T. Miyazawa, K. Fujimoto, T. Kaneda, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **64**, 876 (1987).
- 9) S.-Y. Cho, K. Miyashita, T. Miyazawa, K. Fujimoto, T. Kaneda, *Nippon Suisan Gakkaishi*, **53**,

- 813 (1987).
- 10) G. Hølmer, "Marine Biogenic Lipids, Fats and Oils Vol. 1", ed. R.G. Ackman, CRC Press, (1989) p.140.
- 11) R. G. Ackman, "Marine Biogenic Lipids, Fats and Oils Vol. 2", ed. R.G. Ackman, CRC Press, (1989) p.103.
- 12) H. Kimoto, Y. Endo, K. Fujimoto, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **71**, 469 (1994).
- 13) Y. Endo, H. Kimoto, K. Fujimoto, *Biosci. Biotech. Biochem.*, **57**, 2202 (1993).
- 14) Y. Endo, S. Hoshizaki, K. Fujimoto, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **73** (in press) (1996).
- 15) Y. Endo, S. Hoshizaki, K. Fujimoto, *Biosci. Biotech. Biochem.*, **60** (in press) (1997).
- 16) Y. Endo, S. Hoshizaki, K. Fujimoto, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **73** (in press) (1996).
- 17) T. Miyazawa, K. Fujimoto, T. Suzuki, K. Yasuda, *Methods in Enzymology*, **233**, 324 (1994).
- 18) T. Miyazawa, M. Kikuchi, K. Fujimoto, Y. Endo, S.-Y. Cho, R. Usuki, T. Kaneda, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **68**, 39 (1991).
- 19) S.-Y. Cho, Y. Endo, K. Fujimoto, T. Kaneda, *Nippon Suisan Gakkaishi*, **55**, 545 (1989).
- 20) S.-Y. Cho, Y. Endo, K. Fujimoto, T. Kaneda, *Nippon Suisan Gakkaishi*, **55**, 541 (1989).
- 21) S. Mohri, S.-Y. Cho, Y. Endo, K. Fujimoto, *Agric. Biol. Chem.*, **54**, 1889 (1990).
- 22) S. Mohri, S.-Y. Cho, Y. Endo, K. Fujimoto, *J. Agric. Food Chem.*, **40**, 573 (1992).
- 23) J.-H. Lee, K. Fujimoto, T. Kaneda, *Nippon Suisan Gakkaishi*, **47**, 881 (1981).
- 24) J.-H. Lee, K. Fujimoto, T. Kaneda, *Agric. Biol. Chem.*, **47**, 2001 (1983).
- 25) J.-H. Lee, K. Fujimoto, T. Kaneda, *Nippon Suisan Gakkaishi*, **50**, 1863 (1984).
- 26) K. Hasegawa, Y. Endo, K. Fujimoto, *J. Food Sci.*, **57**, 1123 (1992).
- 27) K. Hasegawa, Y. Endo, K. Fujimoto, *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **40**, 150 (1993).
- 28) 遠藤泰志, 藤本健四郎, 食工誌, **40**, 176 (1993).
- 29) 瀬戸美江, 藤本健四郎, 調理科学, **26**, 102 (1993).
- 30) T. Chiba, M. Takazawa, K. Fujimoto, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **66**, 1588 (1989).
- 31) 千葉俊之, 藤本健四郎, 油化学, **40**, 1011 (1991).
- 32) K. Hara, S.-Y. Cho, K. Fujimoto, *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, **38**, 463 (1989).
- 33) K. Hara, K. Hasegawa, Y. Endo, K. Fujimoto, *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, **43**, 57 (1994).
- 34) 藤本健四郎, 関 万徳, 金田尚志, 食工誌, **21**, 86 (1974).
- 35) 藤本健四郎, 菅野安弘, 金田尚志, 油化学, **29**, 419 (1980).
- 36) K. Fujimoto, T. Kaneda, *Nippon Suisan Gakkaishi*, **46**, 1125 (1980).
- 37) K. Fujimoto, "Introduction to Applied Phycology", ed. I. Akatsuka, SPB Acad. Pub. (1990) p.199.
- 38) K. Fujimoto, T. Kaneda, *Hydrobiologia*, **116/117** : 111 (1984).
- 39) K. Fujimoto, H. Ohmura, T. Kaneda, *Nippon Suisan Gakkaishi*, **51**, 1139 (1985).
- 40) K. Fujimoto, H. Ohmura, T. Kaneda, *Agric. Biol. Chem.*, **50**, 101 (1986).
- 41) S.-Y. Cho, A. Miura, K. Fujimoto, M. Inai, *Nippon Suisan Gakkaishi*, **54**, 1017 (1988).
- 42) J. Y. Wang, K. Fujimoto, T. Miyazawa, Y. Endo, *J. Agric. Food Chem.*, **39**, 351 (1991).
- 43) J. Y. Wang, K. Fujimoto, T. Miyazawa, *Agric. Biol. Chem.*, **55**, 1531 (1991).
- 44) C.-C. Lin, K. Fujimoto, L. S. Hwang, *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **40**, 602 (1993).
- 45) K. Fujimoto, W. E. Neff, E. N. Frankel, *Biochim. Biophys. Acta*, **795**, 100 (1984).
- 46) E. N. Frankel, W. E. Neff, D. D. Brooks, K. Fujimoto, *Biochim. Biophys. Acta*, **919**, 239 (1987).
- 47) K. Hasegawa, K. Fujimoto, T. Kaneda, E. N. Frankel, *Biochim. Biophys. Acta*, **962**, 371 (1988).
- 48) K. Hasegawa, K. Fujimoto, T. Kaneda, W. E. Neff, E. N. Frankel, *Agric. Biol. Chem.*, **53**, 1575 (1989).
- 49) M. Oarada, T. Miyazawa, K. Fujimoto, T. Kaneda, *J. Nutr. Sci. Vitaminol.*, **34**, 163 (1988).
- 50) M. Oarada, E. Ito, K. Terao, T. Miyazawa, K. Fujimoto, T. Kaneda, *Biochim. Biophys. Acta*, **960**, 229 (1988).
- 51) M. Oarada, T. Majima, T. Miyazawa, K. Fujimoto, *Biochim. Biophys. Acta*, **1012**, 156 (1989).
- 52) M. Oarada, T. Miyazawa, K. Fujimoto, E. Ito, K. Terao, T. Kaneda, *Agric. Biol. Chem.*, **52**, 2101 (1988).
- 53) Y. Endo, A. Saito, K. Fujimoto, T. Kaneda, *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, **37**, 291 (1988).
- 54) Y. Endo, J. Chiba, K. Fujimoto, T. Kaneda, *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **36**, 682 (1989).
- 55) Y. Endo, H. Endo, K. Fujimoto, K. Kitamura, *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, **39**, 618 (1990).
- 56) 遠藤泰志, 藤本健四郎, 喜多村啓介, 食工誌, **38**, 930 (1991).
- 57) Y. Endo, H. Endo, K. Fujimoto, T. Kaneda, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **68**, 769 (1991).
- 58) 西村 猛, 遠藤泰志, 藤本健四郎, 横溝和久, 第34回油化学討論会講演要旨集, (1995) p. 185.

日本油化学会誌本号掲載 論文要旨

[総説]

油脂および油脂食品の酸化劣化と
その評価法に関する研究

藤 本 健四郎

東北大学農学部応用生物化学科 (〒981 仙台市青葉区堤通雨宮町 1-1)

ヒドロペルオキシドは不飽和脂質酸化の第一次生成物であるが、高度不飽和脂肪酸含有脂質のように脂質の種類によっては、ヒドロペルオキシドの安定性が悪く、容易に二量体などの二次生成物に分解することがある。このような脂質がタンパク質など反応性の高い成分と共存すると、脂質酸化が進行しても少量のヒドロペルオキシドしか蓄積しない。従って、このような脂質や食品においては、脂質酸化による劣化を評価するに当たっては、過酸化物の定量は不適であり、二次生成物あるいはタンパク質と結合した蛍光物質のような安定な最終生成物の測定が望ましい。高度不飽和脂肪酸含有トリアシルグリセリンの酸化安定性は、トリアシルグリセリン分子構造、なかでも1分子中の高度不飽和脂肪酸モル数に依存した。(連絡者：藤本健四郎) Vol. 46, No. 3, 249 (1997).

[報文]

糖脂質酵素モデル (第11報)
加水分解酵素モデルとしての糖脂質の活性点の探求

大勝 靖一・窪小谷淳一・堀辺美香子

工学院大学工学部応用化学科 (〒163 東京都新宿区西新宿 1-24-2)

合成糖脂質は加水分解酵素モデルとして報告されており、その活性点は糖残基の2,3-位のヒドロキシル基に帰せられると推定されている。本論文では、糖性を示すことを見いだし、またその共役塩基が加水分解活性と関係のあることを確認した。ついで2-または3-デオキシ糖脂質を合成し、フェニルアラニン *p*-ニトロフェニルエステルとの加水分解に使用したところ、3-デオキシ糖脂質は完全な糖脂質よりわずかに低い加水分解活性を示したが、2-デオキシ糖脂質はかなり低い活性しか示さなかった。これらの結果から、3-位のヒドロキシル基も弱い活性点として作用するけれども、2-位のヒドロキシル基が主たる活性点であると結論できた。従って、糖残基の2-位のオキシアニオンがエステルのカルボニル炭素を求核的に攻撃し、その結合を開裂するものと推定される。

(連絡者：大勝靖一) Vol. 46, No. 3, 261 (1997).

[報文]

糖脂質酵素モデル (第12報)
アミノ酸エステルの加水分解に及ぼす反応場の影響

大 勝 靖 一・斎 藤 幸 平

工学院大学工学部応用化学科 (〒163 東京都新宿区西新宿 1-24-2)

糖脂質加水分解酵素モデルを用いるアミノ酸エステルの加水分解反応において、リン脂質の、反応場としての添加効果を検討した。リン脂質は、3つの種類、すなわち飽和疎水性アルキル鎖 (相転移温度, 60.0~86.9°C), 適度に不飽和のアルキル鎖 (-4.4~-5.8°C), 高度に不飽和のアルキル鎖 (-24.2~-25.2°C) を有するリン脂質に分類できた。糖脂質の加水分解活性は、リン脂質の種類に依存した。その活性は飽和リン脂質 (ゲル状態) の存在下に抑制され、一方不飽和リン脂質 (液晶状態) を、特に 60 mol% 以上の濃度で用いることにより増大した。これは、液晶状態での基質の取り込み速度の増大によって説明できた。さらに、不飽和リン脂質は、糖脂質によるアミノ酸の種類の識別をも向上させた。従って、加水分解酵素モデル系において、不飽和リン脂質を用いることにより、高加水分解速度と基質識別の両方を向上させることができた。(連絡者：大勝靖一) Vol. 46, No. 3, 271 (1997).