高度不飽和脂肪酸に対するスフィンゴイド塩基と α -トコフェロールの相乗的抗酸化効果

Synergistic Antioxidant Activity of Sphingoid Base with α -Tocopherol on the Oxidation of Highly Unsaturated Fatty Acids

宮下 和夫

北海道大学大学院水産科学研究院
〒041-8611
北海道函館市港町 3-1-1

Kazuo MIYASHITA
Faculty of Fisheries Sciences,
Hokkaido University
3-1-1, Minatocho, Hakodate, Hokkaido
041-8611, Japan

上村 麻梨子

北海道大学大学院水産科学研究院
〒041-8611
北海道函館市港町 3-1-1

Mariko UEMURA
Faculty of Fisheries Sciences,
Hokkaido University
3-1-1, Minatocho, Hakodate, Hokkaido
041-8611, Japan

細川 雅史

北海道大学大学院水産科学研究院
〒041-8611
北海道函館市港町 3-1-1

Masashi HOSOKAWA
Faculty of Fisheries Sciences,
Hokkaido University
3-1-1, Minatocho, Hakodate, Hokkaido
041-8611, Japan

論文要旨：魚油は EPA や DHA を多く含むため、酸化安定性が低い。また、酸化の第一次生成物であるヒドロペルオキシド (ROOH) の安定性も低く、ROOH の分解によりアルデヒドなどの風味劣化成分が酸化のごく初期から生じる。魚油の酸化防止は、この風味劣化成分の抑制が鍵となる。一方、魚油の風味劣化についてはこれまでも多くの研究があるが、その主因については明確にはされていない。本項では、魚油の風味劣化成分について、特にその酸化初期に生成するアルデヒドに焦点をあてる。また、魚油の酸化に伴う風味劣化の効果的な防止法についても紹介する。

Abstract: Fish oil is very easily oxidized, as it is rich in eicosapentaenoic acid (EPA) and docosahexaenoic acid (DHA). Hydroperoxides from the EPA and DHA are relatively not stable to readily decompose to low molecular compounds such as aldehydes, causing undesirable flavors from the very early stage of the oxidation. Therefore, the key point for the anti-oxidation of fish oil is to prevent the formation of low molecular compounds in the early stage of the oxidation. Although many studies have been done on the volatile compounds formed in the fish oil oxidation, little volatiles have been recognized as the major contributors to the flavor deterioration. This review discusses the rapid formation of the fishy and metallic off-flavors, focusing especially on an early stage of fish oil oxidation. This review also notes the effective way to inhibit the formation of the volatile compounds responsible for the flavor deterioration.

Key words: prevention of lipid oxidation, EPA, DHA, fish oil, flavor deterioration

1 はじめに

脂質の酸化は、常に脂質研究分野の主要な話題となってきた。カロリー効率に優れ、生体機能維持に欠くことのできない脂質成分を、美味しく消費者に届けるには、酸化防止はたいへん重要な課題である。酸化反応を受けるのは、脂質成分の中でも主として二重結合を分子中に2個以上有する多価不飽和脂肪酸(PUFA)である。PUFAとしては、必須脂肪酸として多くの研究があるリノール酸(18:2n-6)や α -リノレン酸(18:3n-3)、また、様々な生理活性を示すアラキドン酸(20:4n-6)、EPA(20:5n-3)、DHA(22:6n-3)が良く知られている。特に、心疾患に対するEPAやDHAの予防改善効果は広く認識されており¹⁾、これらのPUFAの食品などへの利用が積極的に行われている。一方、PUFAの酸化安定性は、含まれる二重結合数に比例して低下するので、二重結合を5個または6個有するEPAやDHAは非常に酸化されやすく、これが応用の際の最大の問題となっている。これまでの研究者や開発担当者の努力により、リノール酸と α -リノレン酸や、これらのPUFAを含む食品素材に対する効果的な酸化防止技術はほぼ確立できたといえる。しかし、EPAやDHAの酸化劣化を防止するまでには、残念ながらまだいたっていない。

PUFAの酸化防止を図るには、その酸化機構を良く理解することが必要である。PUFAの酸化については、リノール酸をモデルとして解明が進み、一次酸化生成物としてのヒドロペルオキシド(ROOH; Rはアルキル鎖)の生成機構や、ROOHの分解によって生ずる様々な二次酸化生成物(SPO)の詳細が明らかにされている²⁾。しかし、酸化劣化の主因となる低分子化合物の解析は十分とはいえない。特に、EPAやDHAを多く含む魚油の酸化に伴う風味劣化の原因物質については不明な点が多

い。魚油の酸化によるROOHの生成は、抗酸化剤の添加によって一定期間抑制できる。ただ、いずれの抗酸化剤の添加によっても、魚油の風味劣化を完全に防止することは難しい。ROOH含量が微量であっても、魚油の場合には、風味劣化を引き起こすレベルの揮発性成分が容易に生成してしまうからである。本稿では、EPAやDHAを多く含む魚油の風味劣化の主因と、風味劣化の効果的な防止方法について紹介する。

2 魚油の風味劣化

PUFAの一次酸化生成物であるROOHは、分解・酸化・重合反応などを介して様々なSPOを生ずる。SPOのうち、風味劣化に関与するのは、ROOHの分解によって生成する揮発性成分である。特に、閾値の低いアルデヒドなどの低分子成分は少量でも風味劣化を引き起こす。例えば、魚油の場合、含まれるEPAやDHAから生成するROOHの安定性は低く、酸化の初期段階に微量に生成したROOHは直ちに分解されて揮発性成分を生ずる。このため、魚油ではROOHの指標となる過酸化物質価が低くても、風味劣化が見られる。一方、リノール酸のROOHは比較的安定で、ROOHがある程度蓄積したのちに、SPOの生成が見られるため、ROOHの生成を抑制できれば、風味劣化は起こりにくい。魚油の酸化に伴う風味劣化抑制が困難な理由は、EPAやDHA由来のROOHの安定性の低さに起因しているといえる。

ROOHからの風味劣化成分の生成は、主としてOOH基からのヒドロキシラジカル($\text{HO}\cdot$)の脱離がきっかけとなる(Fig. 1)。 $\text{HO}\cdot$ の脱離により生成したアルコキシラジカル($\text{RO}\cdot$)の分解により、アルデヒド、アルコール、炭化水素などの低分子成分が生ずるが、このうち、炭化水素や分子量が比較的大きいアルコールは閾値も大きく、風味劣化の原因にはなりにくい。一方、低分子の

Fig. 1 ヒドロペルオキシド (ROOH) の分解と低分子成分の生成

飽和・不飽和アルデヒドやビニルケトンの閾値は一般に低く、主としてこれらの化合物によって風味劣化が引き起こされる。実際、魚油の酸化では、2-pentenal, 2-hexenal, 3-hexenal, 4-heptenal, 2,4-heptadienal, 2,6-nonadienal, 2,4,7-decatrienal, 1-penten-3-one, 1-octen-3-one, 5-octadien-3-one, 1,5-octadien-3-one などの不飽和アルデヒドやビニルケトンが風味劣化の主因とされている³⁾。

ところで、実験室で魚油を精製すると無色透明な液体が得られる。精製には各種カラムクロマトグラフィーが用いられ、精製直後の魚油は無臭である。しかし、精製後1時間以内に風味劣化が観察される。この時点では魚油の過酸化価はまだまだかなり低く、もちろん食品素材として利用可能なレベルとなっている。これまでの魚油の酸化による風味劣化成分の分析では、数日酸化させた試料や、比較的高温で酸化させた試料を用いることが多かった。こうした酸化試料を用いて、上記のアルデヒドやビニルケトンが見出され、魚油の風味劣化が論じられていたのである。しかし、実際に魚油の風味劣化が問題となるのは、酸化レベルが低い試料についてであり、こうした試料での分析が必要である。そこで、筆者らは、魚油から精製したトリアシルグリセロール (TAG) を用い、特に、その酸化初期に着目した検討を行った。その結果、魚油 TAG の酸化初期の主な揮発性成分としてアクロレイン (Acrolein, 2-propenal) とプロパナール (Propanal) を見出している^{4, 5)}。この検討では、魚油 TAG のほかに、エキウム油 TAG (18:4n-3 や α -リノレン酸を多く含む)、アマニ油 TAG (α -リノレン酸を多く含む)、大豆油 TAG (リノール酸を多く含む) についても同じ条件で酸化を行い、大豆油 TAG ではアクロレインの生成はほとんど見られないこと、エキウム油 TAG とアマニ油 TAG ではアクロレインは生成するが、魚油 TAG と比較してその生成量はかなり低いことを見出している。すなわち、アクロレインは、EPA や DHA などのように、二重結合を多数含むオメガ3系 PUFA の酸化により、生成しやすいと考えられる。アクロレインは 4-hydroxy-2-nonenal (酸化油脂の毒性成分として良く知られている) の約 100 倍の毒性を有し、その閾値は 3.6 ppb で、揚げ油の不快臭の本体としても広く知られている。したがって、これまで不明であった魚油の酸化初期で観察される風味劣化は、アクロレインに起因すると考えることができる。

実際、これまでの研究例を見てみると、アクロレインがオメガ3PUFA の酸化で生成しやすいことが示されている。例えば、様々な油脂を 15 日間自動酸化させると、魚油やアマニ油、クルミ油などでアクロレインが生成し、

特に魚油においてその生成量が高かったことが論文の表の結果より読み取れる⁶⁾。一方で、オメガ3PUFA が含まれない油脂でのアクロレイン生成はほとんどない。ただ、この研究ではアクロレインの生成量は他の揮発性成分と比較して少なく、その重要性についての言及はない。アクロレインは他の揮発性成分とはその挙動が異なり、酸化が進むと減少していくことがわかっている⁴⁾。また、この論文では固相マイクロ抽出 (SPME) 法を低分子成分のガスクロマトグラフィー (GC) 分析に用いているが、この方法では、アクロレインは分解により消失されやすい⁷⁾。一方で、比較的分子量の大きい heptadienal, nonadienal, decatrienal, octadien-3-one などは SPME 法で濃縮される可能性のあることが知られている⁷⁾。魚油の揮発性成分の分析は、SPME 法により抽出してから GC 分析する場合がほとんどであり、これまで、アクロレインの生成を見逃していた可能性もある。

もともと、脂質酸化で生ずる低分子揮発成分の分析の基礎は、Frankel らのグループにより、1980 年代に確立された⁸⁾。このとき、Frankel らは主要な揮発性成分の GC 分析法を比較し、SPME 法の欠点として、揮発性成分の抽出・吸着・脱離過程で、炭素数 4 以下の低分子成分の減少と炭素数 7~10 の不飽和アルデヒドの濃縮を指摘している。Frankel らの主たる分析対象はリノール酸を多く含む植物油であり、この場合には、炭素数 4 以下の低分子成分の消失はあまり問題にならなかった。しかし、魚油の酸化物分析への SPME 法の適用の是非については検討する必要がある。筆者らが文献の 4) と 5) で用いた方法は、揮発性成分を含む気相をそのまま GC に導入するもので、分析過程での特定成分の増減は少ないため、魚油の酸化劣化の主因物質としてのアクロレインの発見につながったものと考えている。

アクロレインは魚油に多く含まれる EPA や DHA の酸化によって生成することは間違いないが、その生成機構についてはまだ良くわかっていない。生体におけるスベルミンに対する酵素反応や TAG を過熱した場合のグリセロール骨格の開裂などによりアクロレインが生成することは知られているが、魚油の自動酸化の場合には、EPA や DHA 由来の ROOH から生成すると考えられる³⁾。魚油の酸化初期に、アクロレインとプロパナールが主として生成することは上述したが、両者の生成量は酸化のごく初期にはほぼ等量で、その後、アクロレインの生成量はプロパナールをはるかに上回ることになる (Fig. 2)。このことから、Fig. 3 に示したようなアクロレインの生成機構が予想できる⁴⁾。メチル末端に OOH 基を有する ROOH から生じたアルコキシラジカル (RO $\cdot$) の開裂により、プロパナールが生成するが、この時生じ

Fig. 2 魚油 TAG の酸化 (50℃, 暗所) で生成する揮発性成分の GC 分析。インキュベート時間, (A) : 0 時間, (B) : 4 時間, (C) : 8 時間, (D) : 12 時間

Fig. 3 ROOH (EPA または DHA 由来) の分解によるアクロレインの生成機構

たアルキルラジカル (R·) に対するヒドロキシラジカル (HO·) の連続的な反応を介して, アクロレインが次々と生成するという反応機構である。しかし, この生成機構はあくまでも推測の域を出ておらず, 魚油の酸化初期でのアクロレインの生成については, 今後さらに検討す

る必要がある。

3 魚油の酸化防止

魚油に対する酸化防止技術はこの数年で飛躍的に向上した^{9, 10)}。その結果, 魚油を含む様々なサプリメントや

機能性食品が販売されるようになった。また、パン・菓子類、乳製品、冷凍食品、水産練り製品・缶詰などへの魚油の添加も行われている。しかし、日常食品などに魚油を積極的に活用していくためには、一層の抗酸化技術の向上が求められる。通常のカプセルあるいはマイクロ・ナノカプセル中に魚油を封入すれば、酸化安定性は一定期間保持できる。しかし、汎用的な魚油の利用では、抗酸化剤の添加により魚油の酸化を防止する必要がある。魚油の酸化は、TBHQ やエトキシキンの添加で効果的に抑制できるが、これらの合成抗酸化剤の食品への使用は日本では認められていない。抗酸化剤としては、消費者ニーズや安全性などの観点から、合成抗酸化剤よりも天然抗酸化剤が一般に好まれる。そこで、トコフェロール、アスコルビンなどの天然抗酸化剤による魚油の酸化防止についての検討が行われている。特に、ローズマリー、オレガノ、茶などからの抽出物への関心度は高く、多くの研究報告がある^{11, 12)}。しかし、香辛料や茶からの抽出物の場合、独特の風味の存在により、食品への利用が制限される欠点もある。また、何よりも、いずれの抗酸化剤を用いた場合も、魚油の酸化に伴う風味劣化を、長期間効果的に抑制することは難しいのが現状である。

PUFA の酸化は、フリーラジカルによる PUFA から水素ラジカルの引き抜きに端を発し、ここで生成したアルキルラジカル ($R\cdot$) は直ちに酸素と結合し、ペルオキシラジカル ($ROO\cdot$) を生ずる。 $ROO\cdot$ は未酸化の PUFA から水素ラジカルを引き抜き $ROOH$ となる。生じた $R\cdot$ からは $ROO\cdot$ を介して新たな $ROOH$ が生成していく。食用油脂の酸化を防ぐには、このような自触媒的なラジカル連鎖反応の輪を断ち切る必要があり、それには、反応のきっかけとなるフリーラジカルの生成をできるだけ少なくすることが必要である。油脂酸化の開始反応に関与するフリーラジカルとして最も可能性が高いのは、 $ROOH$ の分解で生ずる $ROO\cdot$ 、アルコキシラジカル ($RO\cdot$)、ヒドロキシラジカル ($HO\cdot$) であり、この分解反応は主として鉄や銅などの金属触媒を介して進行する。したがって、PUFA の酸化防止には、油脂への金属の混入を最小限に留めること、金属によるヒドロペルオキシドの分解を促進する光を遮断し、できるだけ低温にすることが不可欠である。また、金属の不活性化作用を有するキレート剤の添加も有効である。さらに、食用油脂中のヒドロペルオキシドは、光増感酸化やリポキシゲナーゼなどを介した酵素酸化により生成することもあるため、原料油脂に、クロロフィル類やリボフラビンなどの光増感剤が含まれている場合には、こうした要素を排除することも必要である。

ただし、いったん油脂の連鎖的な酸化反応が起こった

場合には、反応で生ずるフリーラジカル ($LO\cdot$, $LOO\cdot$, $L\cdot$ など) に水素ラジカル (プロトン) を新たに供与し、ラジカルを消去する必要がある。こうしたラジカル消去作用 (プロトン供与能) を有する化合物が抗酸化剤として利用されている。上述のトコフェロール、アスコルビン酸、ローズマリー抽出物中のカルノシン、カルノシン酸、茶抽出物中のカテキン類などは、プロトン供与能を有するために抗酸化活性を有する。しかし、プロトン供与型の抗酸化剤や金属キレート剤を用いても、魚油の酸化に伴う風味劣化を完全に抑制することは難しい。 $ROOH$ の生成が抑制できても、微量に生成したアクロレインなどの揮発性成分が存在することで、魚油の風味は著しく低下してしまうからである。少量の揮発性成分の生成までを食い止めることは、既存の抗酸化法ではなかなか難しい。力づくで酸化物の生成を抑制するのには限界がある。それではどうしたらいいのか？ひとつの解決法として、少量の揮発性成分の生成を前提として抗酸化を考えるという策がある。

4 リン脂質の利用

酸化初期にこれらの少量の揮発性成分が生成することを前提とした場合、効果的な風味劣化防止法として考えられるのは、低分子成分の効果的な除去であろう。魚油の風味劣化に関与する主成分は低分子のアルデヒド類であり、特に、魚油の場合にはアクロレインが鍵成分となることを上述した。アクロレインなどに存在するアルデヒド基は、アミノ基と反応 (アミノカルボニル反応) すること、また、反応物は抗酸化活性を示すことが良く知られている³⁾。したがって、この反応を上手に利用することができれば、魚油の酸化初期に少量生じたアルデヒド類を除去し、その後の酸化については、生成した新たな抗酸化物質によって効果的に抑制できる可能性もある。そこで、筆者らは、魚油の酸化に対する様々なアミノ化合物の抗酸化効果について検討を行ってきた。

脂質酸化で生ずる揮発性アルデヒドと反応するアミノ化合物としては、アミノ酸、ホスファチジルコリン (PC) やホスファチジルエタノールアミン (PE) など (Fig. 4) が知られている³⁾。特に、PE の反応性はアミノ酸よりも 10 倍以上高い^{13, 14)}。また、PC や PE にはトコフェロールの抗酸化効果を相乗的に高める作用や金属キレート作用もあり、PC や PE による脂質の酸化防止に関する研究は多い^{15, 16)}。これらの研究により、PC や PE の抗酸化活性の発現にはトコフェロールが必須であり、PC と PE を比較した場合には、一般的に、PE の方が PC よりも活性が高いことなどが明らかになっている^{16, 17)}。そのほか、PC や PE の抗酸化活性は、含まれる脂肪酸の

グリセロリン脂質

スフィンゴ脂質

グルコース: グルコシルセラミド

ガラクトース: ガラクトシルセラミド

シアル酸: ガングリオシド

スフィンゴイド塩基

Fig. 4 グリセロリン脂質とスフィンゴ脂質の化学構造

種類によっても影響を受け、EPA や DHA を多く含む PE の効果が最も高いことが報告されている¹⁷⁾。

実際、水産生物素材中の EPA や DHA は PC や PE などのリン脂質形態で存在することが多いが、こうした場合の EPA や DHA は酸化されにくい。イカの筋肉、内臓、眼、あるいは魚卵から抽出した主な構成脂質はリン脂質であり、その酸化安定性を、TAG を主体とするマグロ眼窩油やカツオ油などと比較した例では、トコフェロールが存在していれば、リン脂質中の EPA や DHA は TAG 中よりも酸化安定性が高くなることが報告されている^{18, 19)}。また、水産物から抽出したリン脂質を魚油に添加することで、魚油の酸化安定性が向上することも報告されている。

リン脂質とトコフェロールの組み合わせによる抗酸化効果については、トコフェロールに対するリン脂質の相

乗的抗酸化作用の観点から、これまで幾つかの説明がなされている。トコフェロールの抗酸化活性は、水素ラジカル ($\text{H}\cdot$) 供与能力に基づくフリーラジカルの消去によるが、水素ラジカルの供与により、トコフェロール自身はトコフェロールラジカルとなる。したがって、トコフェロールの抗酸化効果を継続させるためには、トコフェロールラジカルをトコフェロールに再生させる必要がある。この再生作用をリン脂質中のアミン基が担っている可能性が指摘されている^{16, 20)}。ただ、水素ラジカル (プロトン) の直接移動が可能なのは、トコフェロールとアスコルビン酸のように、還元能力に差がある場合で、リン脂質のアミン基とトコフェロールではこうした関係は成り立ちにくいとの指摘もある³⁾。また、リン脂質には界面活性作用があり、リン脂質と同様に極性基を有するトコフェロールが、リン脂質の作用により、抗酸

化作用を示すのに適した場所に移動するとの考えもある。様々な説明がなされている中で、最も注目されているのが、リン脂質中のアミン基と、脂質酸化により生成したアルデヒドとのメイラード反応物の抗酸化活性である^{3, 16)}。

5 スフィンゴ脂質の利用

ところで、アミン基を有する脂質はリン脂質以外にもある。スフィンゴ脂質 (Fig. 4) がそのひとつであるが、スフィンゴ脂質の抗酸化効果についてはほとんど検討がなかった。そこで、筆者らは、この点に興味を持ち、ミルク脂質から得た各種リン脂質、スフィンゴ脂質およびスフィンゴ脂質の骨格をなすスフィンゴイド塩基 (SPG) (Fig. 4) について、魚油 TAG に対する酸化抑制作用を比較した²¹⁾。その結果、トコフェロールが存在しない場合には、いずれの脂質を添加しても魚油 TAG の酸化安定性に大きな変化はなかったが、トコフェロール存在下においては、相乗的な抗酸化効果を示すことがわかった。また、各試料脂質の効果には違いがあり、SPG が最も強く、ついでスフィンゴミエリン、その他のリン脂質またはスフィンゴ脂質の順となった。Table 1 は、各脂質試料中のアミン基数について比較したものだが、重量あたりのアミン基数が最も大きいのは、3 種類の SPG (スフィンガニン (d18:0)、スフィンゴシン (d18:1)、ジメチルスフィンゴシン (M-d18:1)) で、ついで、スフィンゴミエリン (SPM)、その他の試料 (PC, PE, ラクトシルセラミド (LacCer)、グルコシルセラミド (GluCer)、ガングリオシド (GM3)) となった。この関係は、抗酸化効果の強弱と対応していた。

ただ、SPG とトコフェロールの組み合わせによる抗酸化効果は、他の試料とトコフェロールを添加した場合よりも格段に高く、分子中のアミン基数だけで、この違いを説明することは難しい。特に、SPG とトコフェロールを魚油に添加すると、酸化に伴う風味劣化が一定時間ほぼ完全に抑制できることが明らかになっており、このような効果的な酸化防止作用は、他の抗酸化剤では見られない^{21, 22)}。例えば、魚油 TAG に SPG とトコフェロールを添加後、50℃で酸化させた場合、トコフェロールあるいは SPG のみの添加だと、酸化直後からアクロレインとプロパナールが生成した。しかし、両者の添加により、少なくとも 380 時間までは、GC で検出可能なレベルの揮発性成分は生成しなかった²²⁾。

また、SPG とトコフェロールを添加した魚油中のトコフェロールの消失について分析したところ、酸化の初期にトコフェロールは減少するが、その後はほとんど変化がないことがわかった。このことから、トコフェロー

Table 1 各試料のアミン基数：1 分子あたりと重量あたり

	分子量	アミン基数	
		1 分子あたり	重量あたり*
PC	約 760	1	1
PE	約 720	1	1.06
LacCer	約 920	1	0.83
GluCer	約 760	1	1
GM3	約 890	1	0.85
SPM	約 740	2	2.05
d18:0	301.5	1	2.52
d18:1	299.5	1	2.54
M-d18:1	327.5	1	2.32

※ PC を 1 として計算した各試料 1 g 中のおおよそのアミン基数の比率。

ルの消失を抑制する物質が酸化のごく初期に生成することが伺えた。一方、トコフェロールをトリカプリン中に分散させ、SPG の存在下でインキュベートした場合には、トコフェロールの直線的な減少が見られた。トリカプリンは酸化しない TAG であり、酸化生成物がないと SPG の抗酸化効果は発揮できないことが推測できた²¹⁾。そこで、作業仮説として、SPG が PUFA の酸化で生成するアルデヒド、例えば、魚油の酸化初期の主要成分であるアクロレインなどと反応して抗酸化性のアミノカルボニル反応物を生成すると考えた。このことを確かめるために、トリカプリン中に、トコフェロール、SPG、アクロレインを溶解し、一定時間インキュベート後に反応物の魚油 TAG に対する抗酸化活性を調べた。その結果、SPG のみをインキュベートした反応物には抗酸化活性はほとんど見られなかったが、SPG + アクロレインまたは SPG + アクロレイン + トコフェロールの反応物は強い抗酸化活性を示し、その活性はトコフェロール存在下で反応させたもののほうが高かった。

6 おわりに

上述のように、SPG のようなアミン基を有する脂溶性成分は、魚油の酸化のごく初期に生成するアクロレインなどのアルデヒドと反応して抗酸化物質を生じることがわかった。アミノカルボニル反応物は一般に抗酸化活性を示すとされているが、SPG とアクロレインとの反応物は特に強い抗酸化活性を示し、トコフェロールなどの既存の抗酸化成分に対しても優れた相乗効果を示した。その結果、魚油の酸化初期で生じた風味劣化成分としてのアクロレインは除去され、新たに生じた抗酸化物質の作用により、魚油の安定性が長時間保たれる結果となった (Fig. 5)。SPG などのアミン化合物とアルデヒド

Fig. 5 魚油に対するSPGの抗酸化効果

との反応生成物の抗酸化性やトコフェロールなどの抗酸化剤に対する相乗的作用については、さらなる詳細な研究が必要であるが、アミンとアルデヒドとの反応に着目したこのアプローチは、魚油の風味劣化防止を図る上で、有効な手段となりうる可能性がある。

スフィンゴ脂質の生体内での役割や、これを食品として摂取した際の栄養機能性についての研究などから、スフィンゴ脂質あるいはその骨格をなすSPGの重要性は良く理解されている。一方、SPGがトコフェロールと共存することで強い抗酸化活性を示すことはこれまで知られていなかった。遊離のSPGは、発酵食品などにも含まれている。また、食品中のスフィンゴ脂質は、吸収の際、分解されてSPGとなる。SPGの抗酸化の特長が明らかになることにより、SPGや関連化合物の生理的役割についての新たな発見も期待できる。

文 献

- 菅野道廣, 脂質栄養学, 幸書房, pp. 64-94 (2016).
- Schaich, K. M. in *Lipid Oxidation: Challenges in Food Systems* (Logan, A.; Nienaber, U.; Pan, X. eds.), AOCS Press, Urbana, IL, pp. 1-128 (2013).
- Miyashita, K.; Uemura, M.; Hosokawa, M. *Annu. Rev. Food Sci. Technol.*, **9**, 209-226 (2018).
- Shibata, A.; Uemura, M.; Hosokawa, M. *et al. J. Am. Oil Chem. Soc.*, **92**, 1661-1670 (2015).
- Shibata, A.; Uemura, M.; Hosokawa, M. *et al. J. Oleo Sci.*, **67**, 515-524 (2018).
- Gómez-Cortés, P.; Sacks, G. L.; Brenna, J. T. *Food Chem.*, **174**, 310-318 (2015).
- Snyder, J. M.; Frankel, E. N.; Selke, E. *et al. J. Am. Oil Chem. Soc.*, **65**, 1617-1620 (1988).
- Frankel, E. N. in *Lipid Oxidation* (Frankel, E. N. ed.), The Oily Press, Dundee, Scotland, pp. 79-98 (1998).
- Taneja, A.; Singh, H. *Annu. Rev. Food Sci. Technol.*, **3**, 105-123 (2012).
- Walker, R.; Deckera, E. A.; McClements, D. J. *Food Funct.*, **6**, 42-55 (2015).
- Maqsood, S.; Benjakul, S.; Abushelaibi, A. *et al. Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, **13**, 1125-1140 (2014).
- Pourashouri, P.; Shabanpour, B.; Abad, Z. N. H. *et al. Turk. J. Fish Aquat. Sci.*, **16**, 729-737 (2016).
- Hidalgo, F. J.; Nogales, F.; Zamora, R. Changes produced in the antioxidative activity of phospholipids as a consequence of their oxidation. *J. Agric. Food Chem.*, **53**, 659-662 (2005).
- Hidalgo, F. J.; León, M. M.; Zamora, R. Antioxidative activity of amino phospholipids and phospholipid/amino acid mixtures in edible oils as determined by the rancimat method. *J. Agric. Food Chem.*, **54**, 5461-5467 (2006).
- Zamora, R.; Hidalgo, F. J. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **45**, 49-59 (2005).
- Cui, L.; Decker, E. A. *J. Sci. Food Agric.*, **96**, 18-31 (2016).
- Takenaka, A.; Hosokawa, M.; Miyashita, K. Unsaturated phosphatidylethanolamine as effective synergist in combination with α -tocopherol. *J. Oleo Sci.*, **56**, 511-516 (2007).
- Cho, S. Y.; Joo, D. S.; Choi, H. G. *et al. Fish. Sci.*, **67**, 738-743 (2001).
- Moriya, H.; Kuniminato, T.; Hosokawa, M. *et al. Fish. Sci.*, **73**, 668-674 (2007).
- Doert, M.; Jaworska, K.; Moersel, J.-T. *et al. Eur. Food Res. Technol.*, **235**, 915-928 (2012).
- Shimajiri, J.; Shiota, M.; Hosokawa, M.; Miyashita, K. *J. Agric. Food Chem.*, **61**, 7969-7975 (2013).
- Uemura, M.; Shibata, A.; Hosokawa, M.; Iwashima-Suzuki, A.; Shiota, M.; Miyashita, K. *J. Oleo Sci.*, **65**, 713-722 (2016).