

オメガ3PUFAやアラキドン酸を多く含む褐藻脂質の酸化防止

1. はじめに

褐藻脂質には EPA(20:5n-3)、ステアリドン酸(18:4n-3)、アラキドン酸(20:4n-6)などの多価不飽和脂肪酸(PUFA)が多い。また、こうしたPUFAは、主としてグリセロ糖脂質(GL)に結合している。一方、食用油脂中の PUFA は通常、トリアシルグリセロール(TAG)として存在している。申請者は、PUFAを含むGLとTAGの酸化安定性について比較し、PUFAはGL形態で存在することで酸化されにくくなることを明らかにした。その結果、GLに富む褐藻脂質中のPUFAは酸化安定性が高く、EPAやアラキドン酸などを多く含む比較的安定な素材としての褐藻脂質の活用の可能性を示した。しかし、TAGと比較して酸化安定性が高いとはいえ、褐藻脂質にはPUFA、特にEPAやアラキドン酸が多く含まれているため、酸化レベルが低い場合でも風味劣化が起こることも示された。そこで、本研究では、褐藻脂質、魚油といったEPAやDHAを多く含む水産物油の風味劣化防止を目的とした検討を実施した。

2. EPAやDHAを多く含む水産物油の風味劣化機構の解明

EPAやアラキドン酸などに富む褐藻脂質や、EPAやDHAを多く含む魚油の風味劣化の主因については不明な点が多く、その効果的な防止法についてはいまだ確立されていない。そこで、まず、EPAやDHAを多く含む魚油の風味劣化の主因について検討した。一般に、揮発性成分の分析は、SPMEなどを用いて低分子成分を強制的に吸着する方法(動的ヘッドスペース法)が用いられる。しかし、この方法の欠点として、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が指摘されている。そこで、申請者は、成分の増減のない感度に優れた平衡ヘッドスペース法とGC-MSを組み合わせた分析を行い、EPAやDHAを多く含む油脂の場合、酸化のごく初期からアクロレインが、揮発性成分の主成分として生ずることを見出した(図1)。

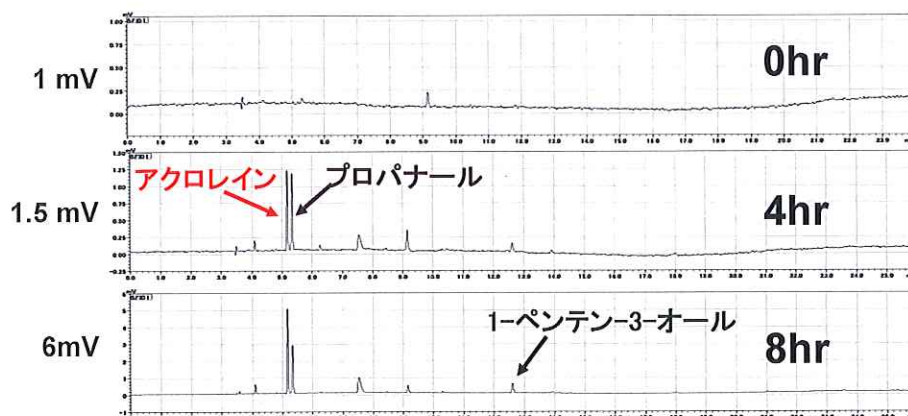


図1 精製魚油の初期酸化で生成する揮発性成分

アクロレインは 4-hydroxy-2-nonenal (酸化油脂成分のなかで最も強い毒性を示す)の約 100 倍の毒性を有し、その閾値は 3.6 ppb で、揚げ油の不快感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 EPA や DHA に富む水産物油の酸化初期で見られる風味劣化は、アクロレインに起因すると推測でき、その生成機構についての今後の検討が期待される。

3. PUFA を多く含む褐藻脂質や魚油の風味劣化防止

EPA、DHA、アラキドン酸などの PUFA を多く含む油脂では、強力な抗酸化剤を添加して酸化の進行を遅らせることはできても、風味劣化を完全に防止することは不可能である。こうした油脂では、酸化初期から風味劣化成分が生成するが、トコフェロールなどの水素ラジカル供与型の抗酸化剤ではこれを完全に抑制できない。そこで、このことを踏まえた抗酸化法が必要と申請者は考えた。

具体的には、これまでの発想を転換して、揮発性成分が少量生成することを前提とし、その上で最も効果的な魚油の風味劣化法を考案した。この場合、アルデヒド類とアミノ化合物から生成するアミノカルボニル反応物が、抗酸化活性を示すことが多いことに着目した。図1に示したように、EPA、DHA、アラキドン酸などの PUFA を多く含む油脂では、酸化のごく初期にアクロレインが生成することを見出したので、このアクロレインと反応して強い抗酸化物質を生成する食品成分としてスフィンゴイド塩基などのアミノアルコール類を見出した。

例えば、スフィンゴイド塩基の一種である、スフィンガニンとトコフェロールとともに、褐藻脂質や魚油に添加すると、長時間風味劣化を完全に防止できることを明らかにした。この場合、酸化初期に少量生成したアルデヒド類はアミノアルコールのアミノ基と反応し強力な抗酸化剤となる。また、同時に風味劣化の主因となるアルデヒド類も消去できる(図2)。こうした発想はこれまでになく、EPA、DHA、アラキドン酸などの PUFA を多く含む油脂の酸化に伴う風味劣化に対する効果的な防止法として期待できる。

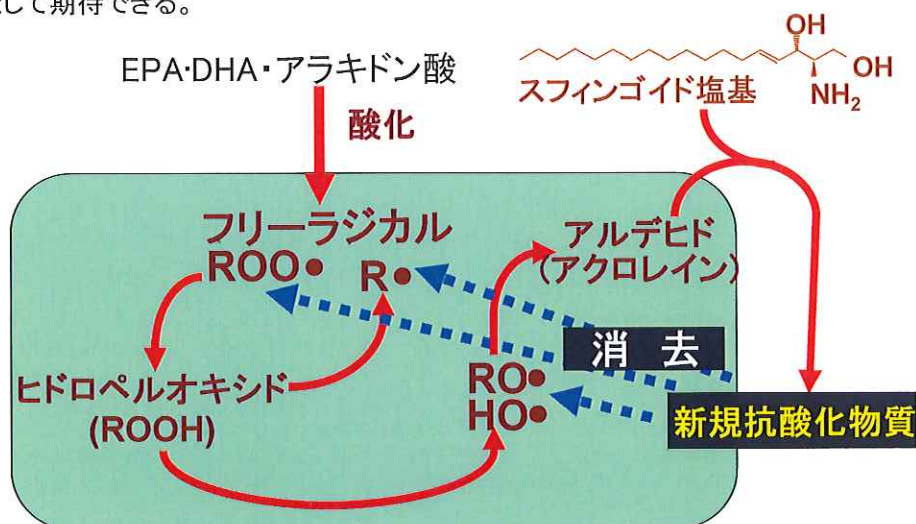


図2 スフィンゴイド塩基による抗酸化作用の機構