

## トリアシルグリセロール異性体分析からわかること

東北大学大学院農学研究科

J-オイルミルズ油脂イノベーション共同研究講座  
東北大学大学院農学研究科 食品機能分析学（兼任）

准教授 加藤 俊治

### 1. 油脂の酸化メカニズム

ご存知のように、植物油脂や油脂を多く含む食品は不適切な保存等によって脂質酸化が進む。食品脂質の主成分はトリアシルグリセロール (TG) という分子であり、酸化が進むと、先ずは酸化一次生成物であるトリアシルグリセロールヒドロペルオキシド (TGOOH) が生成し始める。そして徐々にこの TGOOH の分解や重合が進み (酸化二次生成物の生成)、臭いの発生や着色が進んでいく。つまり TGOOH の生成が着色や臭いの発生に繋がるわけであるから、最初の TGOOH の生成抑制が食品の品質維持のポイントである。さらに重要となるのが TGOOH の生成メカニズムであり、大きく分けて3つのメカニズムが存在する。すなわち、ラジカル酸化 (熱・自動酸化)、一重項酸素酸化 (光酸化)、酵素酸化である。実は様々な抗酸化物質はすべての酸化メカニズムを抑制できるわけではなく、例えば有名な抗酸化物質であるビタミンEは、特にラジカル酸化を効率よく抑制できる抗酸化物質である。故に効率的な抗酸化法を講じる上で、その食品脂質がどのようなメカニズムで酸化しやすいかを把握することが重要となる。以下、ラジカル酸化と一重項酸素酸化に焦点を当て、食品脂質の酸化メカニズム解析について解説していく。

油の主要成分である TG はグリセロール骨格に3つの脂肪酸が結合した構造をしており (Fig. 1、オレイン酸を2つとリノール酸1つを例にしている)、油の酸化はこの脂肪酸が上述のラジカル酸化 (熱・自動酸化)、一重項酸素酸化 (光酸化) などで酸化していく。ラジカル酸化では、リノール酸のビスアリル水素の引き抜きとペンタジエン共鳴という反応を介して①13-Hydroperoxy-9E,11E-octadecadienoyl-、②9-Hydroperoxy-10E,12E-octadecadienoyl-、③13-Hydroperoxy-9Z,11E-octadecadienoyl-、④9-Hydroperoxy-10E,12Z-octadecadienoyl-の4種類を生成する (①/③比と②/④比はそれぞれ温度などに依存する)。一方で一重項酸素酸化では、電子親和的に脂肪酸の二重結合と酸素が結合するため (ene 反応)、③と④の2種に加えて⑤10-Hydroperoxy-8E,12Z-octadecadienoyl- と⑥12-Hydroperoxy-9Z,13E-octadecadienoyl- が生成する (Fig. 1)。この一重項酸素酸化を抑えられるのはβ-カロテンやアスタキサンチンなどのカロテノイド類と言われる。また、たいいていの食品の場合、一重項酸素は光によって生じるので、遮光も効果的である。その他、生体・植物などに由来する酵素酸化もあるが本稿では割愛する。よって Fig. 1 の構造を見分けることができたなら、その油脂・食品がどのように酸化したのかがわかることになる (熱なのか、光なのか、熱だとしたら何°C位で酸化