

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月5日現在

機関番号：27103

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2016～2018

課題番号：16K00823

研究課題名（和文）におい分析に基づく抗酸化物の相乗効果解析と新規食品酸化抑制技術への展開

研究課題名（英文）Synergistic analysis of antioxidants and inhibition of novel food oxidation based on odor analysis development to technology

研究代表者

石川 洋哉（ishikawa, hiroya）

福岡女子大学・国際文理学部・准教授

研究者番号：00325490

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、食品の劣化の主要因である酸化反応、特に脂質成分の過酸化反応に着目し、過酸化反応に起因するにおい成分の生成と抗酸化物を活用した生成抑制挙動の解明を試みた。その結果、 α -tocopherol、カテキン類、フラボノール類など計13種の抗酸化物において、リノール酸由来酸化臭成分の生成抑制挙動の違いを明らかにした。続いて、 α -トコフェロールとの2成分併用効果を検証した結果、 α -トコフェロール単独では抑制効果が弱かった異臭成分に対しても、併用時には効率的に抑制可能であることが示し、 α -トコフェロールとの相乗効果の発現を明らかにした。本成果は抗酸化物の有効利用に大きく寄与するものと考えられた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

食品の酸化は、食品品質に重大なダメージを与える。これまで、酸化防止剤（抗酸化成分）による脂質酸化抑制は経験的に行われてきた。本研究により、抗酸化成分による臭い成分の生成抑制挙動が詳細に明らかにされたことから、本成果に基づいて、理論的且つ効率的な食品の品質保持が可能になると期待される。本成果は、今後の食品産業の発展に大きく貢献するものと考えられる。一方、本研究により抗酸化成分の相乗・相殺効果の発現が明らかとなった。臭い成分の生成挙動に基づく抗酸化物の相互作用解析は過去に例がなく、学術的意義が大きい。さらに、機能性成分の相乗効果を活用した食品創製への展開も期待大であり、社会的意義も大きい。

研究成果の概要（英文）：The oxidation reaction is the main factor of food quality deterioration, especially on the peroxidation reaction of lipid components. We investigated and clarified the generation of the odor component due to the lipid peroxidation reaction and the odor suppression behavior using antioxidants. As a result, in a total of 13 types of antioxidants, such as α -tocopherol, catechins, and flavonols, the difference in the suppression behavior of the linoleic acid-derived oxidized odor component was clarified. In addition, we investigated the two-component combined effect with α -tocopherol, it is shown that combination of α -tocopherol and polyphenols should effectively suppress the offensive odor component. This result would greatly contribute to the effective use of antioxidants.

研究分野：複合領域 生活科学 調理と機能性成分

キーワード：抗酸化成分 異臭阻害 におい分析 脂質過酸化

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

近年、疾病予防・アンチエイジングの観点から食品・天然物由来の抗酸化物が注目されているが、本来抗酸化物の利用は食品内容成分の酸化劣化抑制を目的としており、加工・貯蔵・調理までの一連の過程において高品質・高機能な食品を「おいしく」「安定」な状態で消費者に提供する上で極めて重要な意味をもつ。通常、抗酸化の能力、特に食品品質に重大な影響を及ぼす脂質過酸化反応の抑制力は、脂質過酸化物の定量分析に基づいて行われる。しかしながら、「脂質過酸化物をどの程度抑制（阻害）すれば食品品質が保持できるのか」、すなわち脂質過酸化抑制の程度と食品品質（色、味、におい）の相互関係を明確に示した報告は見当たらない。特に「におい」は、複雑な多成分で構成されるだけでなく、成分ごとに「においの閾値」が異なり、例え僅かな量であっても食品品質に重大なダメージを与える場合がある。したがって、食品の品質保持には「におい評価は必須項目」となる。特に、におい嗅ぎガスクロマトグラフ質量分析（GCMS）法は、におい成分の「分離同定・定量」だけでなく、通常のGC-MSと異なり分離成分をリアルタイムで人がにおいを嗅ぎ、「質・強度」まで総合的に評価出来る極めて有効な手法である。また、近年開発された超高速GC（電子嗅覚ノーズ Heracles II）は、分析時間が極めて短く、多検体試料の測定が可能であり、得られた揮発性成分のパターン分析（統計解析）も可能となっている。

申請者は脂質の抗酸化試験で興味深い現象を見出した。すなわち、過酸化物の阻害程度に差が無いにも関わらず、使用する「抗酸化物ごとに生成するにおいが異なる」ことを新たに発見した。このことは、抗酸化物が酸化物の生成過程だけでなく、これまで着目されてこなかった分解（代謝）過程にも大きく関与し、結果としてにおい成分のバランスが大きく変化することを示唆している。したがって、食品の酸化抑制には、におい成分の生成挙動解析による抗酸化特性評価と、解析結果に基づく最も有効かつ実用的な抗酸化物の選定が極めて重要であると考えられた。

一方、近年抗酸化物の相乗効果が注目されている。相乗効果を利用すれば極めて効率的な抗酸化物の利用が可能になる。我々は、これまでに、薬剤の併用効果に使用されていた median effect analysis を独自に適用し、抗酸化物相乗効果の解析を試みている。しかしながら、「抗酸化物の相乗効果が実際の食品品質にどのような効果（影響）を与えるのか」を考慮できておらず、実用性が懸念されてきた。そこで、今回初めて、におい成分の抑制データに基づく相乗効果解析を試みるという新たな着想に至った。

2. 研究の目的

本研究では、抗酸化物の相乗効果を活用した食品の品質保持を目的として、におい嗅ぎGC-MSシステム及び超高速GC（電子嗅覚ノーズ Heracles II）を駆使して「におい」データに基づき各種抗酸化物の異臭抑制挙動を解析した後、相乗効果を発現する抗酸化物の組合せを推定し、新規かつ効果的な抗酸化物活用法の提示を目指した。具体的には、におい嗅ぎGC-MS及び超高速GCによる酸化臭成分の「同定・定量」と臭いの「質・強度」の同時評価により、 α -トコフェロール、ポリフェノール類等の抗酸化物のリノール酸由来異臭成分の生成阻害挙動を解析し、独自に検討している Median effect analysis に基づいて相乗効果の発現を解析、最終的に抗酸化物の有効活用法の確立を試みた。

3. 研究の方法

(1) 対象化合物

抗酸化物（酸化防止剤）として、 α -トコフェロール、カテキン、エピカテキン(EC)、エピガロカテキン(EGC)、エピガロカテキンガレート(EGCg)、ケンフェロール、ミリセチン、ケルセチン、フェルラ酸、没食子酸、カフェ酸、ロスマリン酸を用いた。

(2) 抗酸化能評価法（ロダン鉄法）

リノール酸エマルジョン溶液 10 mL に対して、100 mM AAPH 2 mL 及びサンプル溶液 200 μ L を順次添加した。この反応液を 37°C で 5 時間インキュベーションした。その後、75%エタノール 4.7 mL、リノール酸反応溶液 100 μ L、30%チオシアン酸アンモニウム水溶液 100 μ L、20 mM 塩化鉄（II）溶液 100 μ L を順次添加・混合した。20 mM 塩化鉄（II）溶液の添加から正確に 3 分後に 500 nm における吸光度(As)を測定した。サンプル溶液の代わりに 75%エタノールを用いた際の吸光度をブランク(Ac)として、試料の阻害率(%)を下の式により算出した。

$$\text{阻害率(\%)} = (Ac - As) / Ac \times 100$$

(3) 固相マイクロ抽出(SPME)法

リノール酸の過酸化反応後、溶液上部（ヘッドスペース部）の揮発性成分を、SPME ファイバー（100 μ m PDMS, supelco 社製）にて、37°C で 30 分間吸着させ、におい嗅ぎGC-MS および超高速に供した。

(4) おい嗅ぎGC-MS

マススペクトルは NIST データベースにより解析し、各成分の RI(Retention Index)値の算出

には、GC-MS 解析システムに導入された Aroma Office ソフト (Ver. 3.0、西川計測 (株) 製) により行った。各化合物の同定はこのマススペクトルのフラグメントパターンと Aroma Office データベースにおける RI 値の一致性により行った。GC-MS による香気成分分析と同時にスニッフィングポートからにおい嗅ぎを行った。におい嗅ぎ評価は 5 段階 (0-4) で実施した。

- ・カラム : DB-5MS (Agilent 社製) (30 m×0.25 mm, 膜厚 0.25 μm)
- ・カラム温度 : 40°C (10min)→150°C (3°C/min)→230°C (10min)
- ・イオン源温度 : 230°C
- ・イオン化電圧 : 70 eV

(5) 電子嗅覚ノーズ 超高速 GC Heracels II

各成分の RI (Retention Index) 値の算出、化合物の同定は、GC に導入された Alpha Soft (Alpha M. O. S. 社製) により行った。

- ・カラム

- ①MXT-5 (10 m×0.18 mm, 膜厚 0.40 μm)、RESTEK 社製
 - ②MXT-WAX (10 m×0.18 mm, 膜厚 0.40 μm)、RESTEK 社製
- ・カラム温度 : 40°C (10s)→1.5°C/s→250°C (60s)

(6) Median effect analysis

本法は、以下の式 (Median effect equation) に基づく解析方法である。

$$fa/fu = (D/Dm)^m$$

ここで、fa は阻害割合、fu は非阻害割合、D は dose (濃度)、Dm は Median effect (本実験では IC50) を生じる濃度、m は Hill 型の係数を示す。式を変形すると以下のようになり、

$$\log (fa/fu) = m \log (D/Dm)$$

log (D/Dm) (あるいは log D) を横軸に、log (fa/fu) を縦軸にプロット (Median effect plot) することにより、傾き m を求めることが出来る。酸化防止剤単独及び併用時の Median effect plot から得られる m 値を基に、CI (Combination Index) 値を算出し併用効果を判定する (CI < 1 相乗、CI = 1 相加、CI > 1 相殺)。なお、本解析には、Hulinks 社 CalcuSyn (ver. 2.0) を用いた。

4. 研究成果

1) 各種抗酸化物によるヒドロペルオキシド生成抑制効果の比較

13 種の各抗酸化物によるリノール酸過酸化反応のヒドロペルオキシド生成阻害効果を、ロダン鉄法により評価した。得られた阻害直線より、ヒドロペルオキシド生成阻害率 50% を示す各種抗酸化物の添加濃度 (IC₅₀) を求めた結果、13 種抗酸化物の中で特に阻害効果が大きかった抗酸化物として、ケルセチン (2.3 mol/mL)、EC (2.6 mol/mL)、ECg (1.7 mol/mL)、EGCg (2.7 mol/mL)、カフェ酸 (3.0 mol/mL)、ロスマリン酸 (1.9 mol/mL) が挙げられた。一方、α-トコフェロールと没食子酸の IC₅₀ 値は、それぞれ 8.6、10.2 mol/mL となり、ヒドロペルオキシド生成阻害に対して効果が小さいことが確認された。

(2) 各種抗酸化物のリノール酸由来異臭成分の生成抑制効果の比較

①におい嗅ぎ GC-MS によるリノール酸由来異臭成分の同定

まず、におい嗅ぎ GC-MS により、リノール酸過酸化反応により生成する異臭の同定を行った。結果を表 1 にまとめて示した。GC-MS により 43 成分が検出、13 成分が同定された (表 1)。同定成分の中でも特に表 1 中、hexanal, (E)-2-heptenal, 1-octen-3-one, (E)-2-octenal, (E)-2-nonenal, (E,E)-2,4-nonadienal, (E,E)-2,4-decadienal は、におい嗅ぎ分析の結果、におい強度が 2.33~3.33 と、特に強いことが確認された。以後の研究では、これらリノール酸由来異臭成分 6 成分 (hexanal, (E)-2-heptenal, 1-octen-3-one, (E)-2-octenal, (E,E)-2,4-nonadienal, (E,E)-2,4-decadienal) に対する各種抗酸化物の生成阻害挙動をより詳細に検討した。

表1 リノール酸由来異臭成分の同定結果

| No | RT | 面積値 | Name | におい強度 | 評価 |
|----|------|----------|----------------------|-------|-------|
| 1 | 9.4 | 2.2.E+08 | Hexanal | 2.7 | 油脂 |
| 2 | 16.8 | 4.2.E+06 | Heptanal | 0.7 | - |
| 3 | 20.7 | 8.0.E+07 | (E)-2-Heptenal | 3.3 | 油脂、青草 |
| 4 | 22.1 | 1.5.E+07 | 1-Octen-3-one | 2.3 | 油脂 |
| 5 | 22.3 | 1.3.E+07 | 1-Octen-3-ol | 1.0 | 鉄 |
| 6 | 23.8 | 3.8.E+06 | Octanal | 1.3 | - |
| 7 | 27.4 | 1.4.E+08 | (E)-2-Octenal | 2.3 | 青草 |
| 8 | 30.0 | 2.1.E+07 | Nonanal | 1.3 | 香ばしい |
| 9 | 33.1 | 1.5.E+07 | (E)-2-Nonenal | 3.0 | 酸化臭 |
| 10 | 36.1 | 2.7.E+06 | (E,E)-2,4-Nonadienal | 2.3 | 油脂 |
| 11 | 38.5 | 2.3.E+06 | (E)-2-Decenal | 1.0 | - |
| 12 | 40.2 | 6.3.E+06 | (E,Z)-2,4-Decadienal | 2.7 | 油脂 |
| 13 | 41.4 | 1.4.E+07 | (E,E)-2,4-Decadienal | 2.7 | 油脂、青草 |

② α-トコフェロールによる異臭阻害効果

α-トコフェロールによるリノール酸由来異臭成分の生成阻害挙動を把握するため、α-トコフェロールを添加 (3.4~10.1 mol/mL) してリノール酸過酸化反応を行い、反応後の揮発性成分を超高速 GC により測定した。超高速 GC では一度の測定で 2 種類のカラム (MXT-5、MXT-WAX) でのクロマトグラムが同時取得されるため、計 12 クロマトグラムが確認された (図は省略)。

クロマトグラムにおける上記6成分のピークを比較した結果、異臭成分ごとに生成量が大きく異なり、Hexanalの残存量が多いたことが確認された。続いて、 α -トコフェロールによる6異臭成分阻害率(%)を添加濃度(mol/mL)に対してプロットした。図1に、hexanalに対する阻害曲線を一例として示した。さらに、各阻害曲線から異臭成分に対する IC_{50} (mol/mL)を求め、表2にまとめて示した。表には、比較のためにヒドロペルオキシドに対する IC_{50} (mol/mL)を併せて示している。なお、1-octen-3-oneは、回帰直線の相関が低かったため除外した。表から明らかなように、 α -トコフェロールはhexanal、(E)-2-heptenal、1-octen-3-oneに対して、 IC_{50} がそれぞれ11.1、10.2、11.4 mol/mLと相対的に高く、 α -トコフェロールはこれら3成分に対する阻害効果が弱いことが判明した。 α -トコフェロールのヒドロペルオキシドに対する IC_{50} が8.1 mol/mLであることを考慮すると、hexanal、(E)-2-heptenal、1-octen-3-oneの阻害には、より高い濃度での添加が必要であることが示唆された。

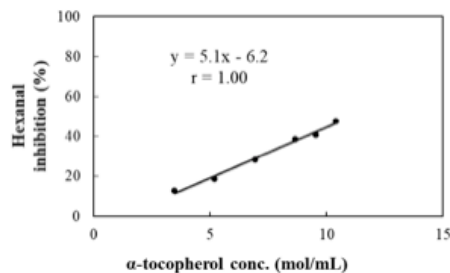


図1 α -トコフェロールによるHexanal阻害挙動

表2 各異臭成分及びヒドロペルオキシドおよびに対する α -トコフェロールの阻害効果

| | IC_{50} (mol/mL) |
|----------------------|--------------------|
| ヒドロペルオキシド | 8.1 |
| Hexanal | 11.1 |
| (E)-2-heptenal | 10.2 |
| 1-octen-3-one | 11.4 |
| (E)-2-octenal | 6.3 |
| (E,E)-2,4-nonadienal | 6.8 |
| (E,E)-2,4-decadienal | 8.3 |

③各種抗酸化物の異臭阻害効果の比較

α -トコフェロール、ポリフェノール類などの抗酸化物の異臭成分に対する阻害効果を比較するため、超高速GC測定を行い、得られた高速GCでのクロマトグラムに基づいて主成分分析を試みた。主成分分析結果を図2に示した。主成分分析結果、第一主成分軸上の正の方向にECg、EGC、EC、没食子酸、ロスマリン酸、ケンフェロールのグループ、負の方向に α -トコフェロールなどが配置することが明らかになった(図2-a)。さらにローディングプロット(図2-b)の結果、5つの異臭成分のベクトルが第一主成分軸の負の方向かつ第二主成分軸で負の方向を示すことが確認され、 α -トコフェロールとその近接した抗酸化物の異臭成分の残存量が多いこと、すなわち異臭成分の阻害効果が相対的に弱いことが判明した。

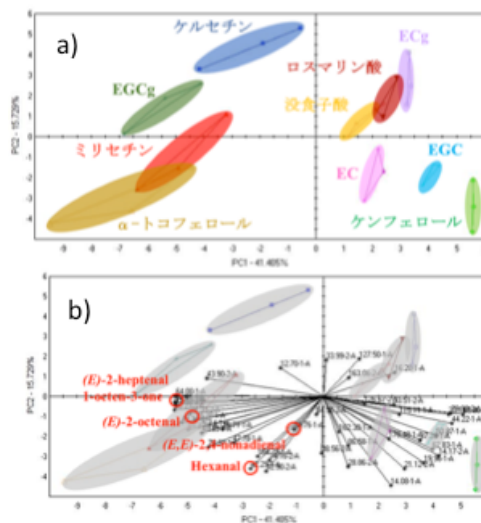


図2 各種抗酸化物添加時の揮発性成分生成挙動に基づく主成分分析結果

続いて、各異臭成分に対する各種抗酸化物の IC_{50} 値を算出した(表3)。表より、ケルセチン、ECg、ロスマリン酸などが、異臭成分に対する阻害効果が高いことが確認され、極めて低濃度で異臭の阻害が可能であることが示された。一方、 α -トコフェロール、没食子酸の異臭成分に対する阻害効果は相対的に弱いことが確認された。

表3 異臭成分に対する各種抗酸化物の生成阻害効果の比較

| 試料名 | ヒドロペルオキシド | Hexanal | (E)-2-heptenal | 1-octen-3-one | (E)-2-octenal | (E,E)-2,4-nonadienal | (E,E)-2,4-decadienal |
|-------------------|-----------|---------|----------------|---------------|---------------|----------------------|----------------------|
| α -トコフェロール | 8.6 | 11.1 | 10.2 | 11.4 | 6.3 | 6.8 | 8.3 |
| ケルセチン | 2.3 | 2.0 | 2.4 | 2.8 | 1.7 | 1.6 | 1.0 |
| ケンフェロール | 4.4 | 3.8 | 2.5 | 2.8 | 1.8 | n.d. | 1.0 |
| ミリセチン | 7.0 | 7.3 | 7.6 | 10.0 | 4.9 | 6.4 | 5.6 |
| EC | 2.6 | 2.1 | 1.2 | 1.5 | 1.1 | n.d. | n.d. |
| ECg | 1.7 | 1.5 | 1.3 | 1.6 | 1.2 | 1.1 | 0.7 |
| EGC | 6.1 | 5.6 | 4.7 | 5.5 | 4.1 | n.d. | 2.9 |
| EGCG | 2.7 | 2.6 | 2.9 | 3.6 | 2.1 | 2.3 | 2.1 |
| カテキン | 3.6 | 3.0 | 2.7 | 3.3 | 2.4 | 2.9 | 2.7 |
| カフェ酸 | 3.0 | 3.0 | 3.9 | 3.8 | 2.5 | 2.7 | 3.0 |
| ロスマリン酸 | 1.9 | 1.8 | 1.5 | 2.4 | 1.4 | 4.0 | 1.8 |
| 没食子酸 | 10.2 | 9.3 | 8.5 | 11.4 | 8.0 | 14.9 | 6.4 |
| フェルラ酸 | 5.3 | 4.4 | 3.7 | 5.8 | 3.5 | 115.0 | 3.0 |

α -トコフェロール、没食子酸の異臭成分に対しては異臭成分をほぼ一律に阻害可能であることが示唆され、ケルセチンなどカテコール構造を有する化合物はヒドロペルオキシドを効率的に阻害し、それに伴い異臭成分も効率的に阻害可能と考えられた。

④各種抗酸化物添加時のリノール酸由来異臭成分のにおい強度の確認

におい嗅ぎ GC-MS を用いて、各種抗酸化物を用いた場合のにおい（異臭）強度の測定を行った。その結果、 α -トコフェロール添加時には、hexanal に由来する青草様、2-heptenal に由来する油様をはじめ、1-octen-3-one、(E)-2-octenal、(E,E)-2,4-nonadienal、(E,E)-2,4-decadienal に由来する異臭が多く残存していることが確認されたが、ECg、カテキン、ケンフェロール、EGCg などで異臭の低減効果が確認された（図は省略）。

(3) ヒドロペルオキシド生成抑制に及ぼす α -トコフェロールと各種抗酸化物の併用効果

まず、ヒドロペルオキシド生成阻害について、 α -トコフェロールと各種抗酸化物の併用効果を解析した。CI pot での併用解析の結果、今回供試した組み合わせでは、ほとんど組み合わせで相乗効果が確認され、CI 値はほとんどの組み合わせで概ね 0.8 前後であったが、 α -トコフェロールとケルセチンとの併用時には CI 値が 0.7 以下と比較的強い相乗効果が確認された（図は省略）。

(4) 異臭成分生成抑制に及ぼす α -トコフェロールと各種抗酸化物の 2 成分併用効果

①リノール酸由来異臭成分生成阻害に及ぼす 2 成分併用効果

続いて、超高速 GC での分析結果に基づいて、異臭成分生成阻害に及ぼす α -トコフェロールと 12 種類のポリフェノールの併用効果を Median effect analysis により検討した（表 4）。なお、対象とした異臭成分は、hexanal、(E)-2-heptenal、(E)-2-octenal、(E,E)-2,4-nonadienal、(E,E)-2,4-decadienal の 5 成分であり、1-octen-3-one は生成量が少なく解析から除外した。また、(E,E)-2,4-nonadienal、(E,E)-2,4-decadienal では、一部の抗酸化物添加時に再現性が取れない場合があり、結果を一部除外している（表中 n. d.）。異臭成分間での違いを確認すると、Hexanal、(E)-2-heptenal、(E)-2-octenal の 3 成分においては、相乗効果を発現する組み合わせが多く確認され、(E,E)-2,4-nonadienal、(E,E)-2,4-decadienal では相加あるいは相殺効果が確認された。この結果は、異臭成分ごとに抗酸化物の相互作用効果が異なる可能性を示唆しており、異臭成分によっては抗酸化物の組み合わせを個別に考慮する必要があるものと考えられた。抗酸化物ごとの効果を比較してみると、ケルセチン、EC、ECg、EGC、没食子酸、フェルラ酸などが α -トコフェロールと高い相乗効果を発現することが確認された。一方、ヒドロペルオキシド阻害では相乗効果を発現していた EGCg、カテキンなどは相加あるいは相殺効果を発現することが示されたことから、 α -トコフェロールと EGCg、カテキンの組み合わせが異臭の生成すなわちヒドロペルオキシドの分解過程において何らかの影響を与えている可能性が示唆された。

表4 異臭成分に対する α -トコフェロールと各種抗酸化物の併用効果

| 抗酸化物 | fa = 0.5 | | | | |
|---------|-----------|----------------|---------------|----------------------|----------------------|
| | Hexanal | (E)-2-heptenal | (E)-2-octenal | (E,E)-2,4-nonadienal | (E,E)-2,4-decadienal |
| ケルセチン | 0.59±0.08 | 0.59±0.09 | 0.52±0.05 | 0.57±0.04 | 0.64±0.19 |
| フラボノール類 | | | | | |
| ミリセチン | 1.00±0.07 | 0.85±0.09 | 0.91±0.09 | 0.98±0.17 | 0.85±0.04 |
| ケンフェロール | 0.99±0.07 | 1.01±0.19 | 1.19±0.26 | n.d. | 1.35±0.28 |
| | | | | | |
| EC | 0.88±0.10 | 0.63±0.11 | 0.64±0.12 | 0.54±0.06 | n.d. |
| ECg | 0.70±0.10 | 0.62±0.20 | 0.55±0.17 | 0.63±0.15 | 0.79±0.27 |
| カテキン類 | | | | | |
| EGC | 0.88±0.09 | 0.71±0.09 | 0.72±0.11 | n.d. | 0.49±0.27 |
| EGCg | 0.92±0.05 | 0.92±0.09 | 0.87±0.07 | 1.00±0.11 | 0.83±0.08 |
| カテキン | 0.89±0.08 | 0.93±0.08 | 1.07±0.07 | 1.04±0.10 | 1.34±0.18 |
| | | | | | |
| 没食子酸 | 0.84±0.07 | 0.72±0.07 | 0.82±0.08 | n.d. | 0.81±0.06 |
| カフェ酸 | 0.82±0.15 | 0.70±0.10 | 0.75±0.10 | 0.96±0.08 | 0.75±0.20 |
| フェノール酸類 | | | | | |
| ロスマリン酸 | 0.77±0.06 | 0.81±0.06 | 0.94±0.08 | 1.00±0.17 | 0.81±0.06 |
| フェルラ酸 | 0.57±0.09 | 0.55±0.10 | 0.59±0.11 | 0.84±0.28 | 0.63±0.23 |

②異臭成分のにおい強度に及ぼす 2 成分併用効果

α -トコフェロールとポリフェノール併用時の異臭成分阻害効果をにおい嗅ぎ GC-MS により検討した。得られたアロマグラムより、 α -トコフェロールおよび没食子酸単一添加に確認された数多くの強いにおい（異臭）が、両抗酸化物の 2 成分併用時に大きく低減することが確認された（図は省略）。におい強度のデータは、定量的に取り扱うことが難しいが、少なくとも両者の併用時に大きな相乗効果が発現している可能性が示唆された。

(3) まとめ

脂質過酸化反応による異臭成分の生成は、食品品質に重大な影響を与える。酸化防止を目的として、 α -トコフェロールを主体とした抗酸化物が用いられているが、抗酸化物の異臭成分そのものに対する阻害効果は十分検討されていない。本研究では、 α -トコフェロールを含め計13種の抗酸化物の異臭成分阻害挙動をにおい嗅ぎ GCMS および高速 GC により検討した。その結果、各抗酸化物の異臭阻害挙動が大きく異なることが示唆され、ケルセチン、ECg、ロスマリン酸などが、異臭成分に対する阻害効果が高いことが明らかになった。これら抗酸化物は分子内にカテコール構造を保有していることから、異臭成分の生成阻害にはカテコール構造が有効であることが示唆された。一方、 α -トコフェロール、没食子酸の異臭成分に対する阻害効果は相対的に弱く、 α -トコフェロールは特に hexanal、(E)-2-heptenal、1-octen-3-one に対する阻害効果が弱いことが判明した。

続いて、 α -トコフェロールを中心に12種のポリフェノール化合物を組み合わせ、異臭成分生成阻害に及ぼす2成分併用効果を Median effect analysis により解析した。その結果、異臭成分ごとに抗酸化物の相互作用効果が異なることが判明し、ケルセチン、EC、ECg、EGC、没食子酸、フェルラ酸などが α -トコフェロールと高い相乗効果を発現することが確認された。一方、ヒドロペルオキシド阻害では相乗効果を発現していた EGCg、カテキンなどは相加あるいは相殺効果を発現することが示されたことから、 α -トコフェロールと EGCg、カテキンの組み合わせが異臭の生成すなわちヒドロペルオキシドの分解過程において何らかの影響を与えている可能性が示唆された。さらに、におい嗅ぎ GC-MS において α -トコフェロールと没食子酸の併用により、効率的に異臭成分の生成が阻害可能であることが示唆された。

以上、本研究では、におい嗅ぎ GC-MS および超高速 GC Heracles II を用いて、各種抗酸化物によるリノール酸由来異臭成分の阻害挙動の解明と2成分併用系での相乗効果を明らかにした。本成果は、脂質過酸化反応に起因する食品の品質劣化に対する抗酸化物の利用に対して、極めて重要な知見であると考えられる。また、これまで着目されなかったヒドロペルオキシドの分解反応に対する抗酸化物の関与を示した点で学術的にも意義が大きい。本研究が今後の抗酸化物による高品質食品の創製の一助となることを期待する。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計5件)

- ① 太田 香穂、菊池 裕美佳、南 育子、小林 弘司、石川 洋哉、超高速 GC システムを活用した各種抗酸化物によるリノール酸由来のにおい成分生成抑制挙動の解析、第54回化学関連支部合同大会 2017年7月2日(北九州)
- ② 太田 香穂、菊池 佑美佳、南 育子、小林 弘司、石川 洋哉、超高速 GC とにおい嗅ぎ GCMS を用いた各種抗酸化物のリノール酸由来酸化臭抑制挙動の解析、日本農芸化学会 2018 年度大会、2018年3月15-17日(名古屋)
- ③ 太田 香穂、南 育子、小林 弘司、石川 洋哉、超高速 GC システムを活用した各種抗酸化物による リノール酸由来のにおい成分生成抑制挙動の解析、第55回化学関連支部合同大会 2018年6月30日(北九州)
- ④ 太田 香穂、南 育子、小林 弘司、石川 洋哉、リノール酸由来酸化臭の生成抑制に及ぼす α -トコフェロールと各種抗酸化物の併用効果、日本食品科学工学会第65回大会 2018年8月21-23日(山梨)
- ⑤ 太田 香穂、南 育子、小林 弘司、石川 洋哉、リノール酸由来異臭成分の抑制効果に対する α -トコフェロールと抗酸化物の相乗効果の検証、日本農芸化学会 2015 年度大会、2019年03月24-27日(東京)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石川 洋哉 (ISHIKAWA, Hiroya)
福岡女子大学・国際文理学部・准教授
研究者番号：00325490

(2) 研究分担者

清水 邦義 (SHIMIZU, Kuniyoshi)
九州大学大学院・農学研究院・准教授
研究者番号：20346836

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。