

令和 5 年 4 月 24 日現在

機関番号：25406

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05911

研究課題名（和文）リン脂質とトコフェロールの親和性に基づいた乳化系油脂の酸化防止技術の開発

研究課題名（英文）Suppression of oxidation in emulsion based on the affinity of phospholipids and tocopherol

研究代表者

山本 幸弘（Yamamoto, Yukihiro）

県立広島大学・生物資源科学部・准教授

研究者番号：00549727

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：乳化剤が抗酸化剤とどのように作用するのか、これまであまり研究例がなかった。本研究では、乳化剤としてグリセリン脂質を用いて調製されるエマルジョンにおいて、グリセリン脂質がどのように抗酸化剤と作用するのか評価した。グリセリン脂質に結合する脂肪酸の鎖長を変えてそれぞれエマルジョンを調製して酸化試験を行い、種々の酸化パラメーターを評価した。その結果、グリセリン脂質を乳化剤として調製したエマルジョンは、リン脂質にエステル結合する脂肪酸の鎖長がC18程度であると、酸素の油相に対する攻撃の障壁となること、さらにトコフェロールを油相・水相界面に局在化させることができると示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

乳化剤がエマルジョンの酸化安定性に影響を与える点について、乳化剤と抗酸化剤の親和性に基づき評価された点が学術的に意義深い。また、実験モデル系ではあるが、乳化剤の種類を検討することで、エマルジョンにおける抗酸化剤の局在性をコントロールすることが可能であることを示唆するものであり、油脂含有食品の品質向上の大きなヒントとなり得る社会的意義があると考えられる。

研究成果の概要（英文）：There have been few studies on how emulsifiers interact with antioxidants. In this study, we evaluated how glycerophospholipids interact with antioxidants in emulsions prepared using glycerophospholipids as emulsifiers. Emulsions were prepared with different chain lengths of fatty acids bound to glycerophospholipids, and oxidation tests were conducted to evaluate various oxidation parameters. The results showed that emulsions prepared with glycerophospholipids as an emulsifier with a chain length of about C18 of fatty acids provide a barrier against oxygen attack on the oil phase and localize tocopherol at the oil-water phase interface.

研究分野：油脂化学

キーワード：酸化 リン脂質 エマルジョン トコフェロール

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

食品における油脂の存在形態は、マヨネーズやドレッシングのように、水と混ざり合った、いわゆる乳化状態のものが多い。このような乳化系油脂の品質を維持するためには、油脂の酸化をいかに防ぐかが鍵となるが、保存温度や包装容器といった外的条件を除くと、これまで乳化系油脂に添加される、抗酸化剤の化学的性質に着目した検討がなされてきた。

例えば、より強いラジカル消去能を有する天然抗酸化化合物の探索、また、抗酸化化合物の再生や一重項酸素の消去などにより、相乗効果を発揮する組合せの検討などが盛んにおこなわれてきた。さらに、抗酸化剤を誘導化することにより、乳化系における局在性を変え、より抗酸化効果を発揮するような設計も検討されるようになった[Laguerre et al., J. Agric. Food Chem., 2009]。すなわち、酸化の起点となる油相 - 水相界面に抗酸化剤が局在化するような設計である。

著者らは以前に、水溶性抗酸化剤である茶抽出物の抗酸化効果が、乳化剤の種類を工夫することで、劇的に向上することを見出した[Yamamoto et al., J. Oleo Sci., 2014]。マサチューセッツ大学の Decker 教授らの研究グループも、乳化剤である tween20 の添加量を調節することで、抗酸化化合物であるトコフェロールの抗酸化効果が向上することを報告している[Kiralan et al., J. Agric. Food Chem., 2014]。これらの研究結果は、乳化剤の種類や添加量が、抗酸化化合物の局在性に影響を与えることを示している。しかし、天然物由来の乳化剤すなわちリン脂質を用いた検討例はこれまでになかった。

2. 研究の目的

本研究は、乳化剤であるリン脂質により、抗酸化剤であるトコフェロールの局在性をコントロールし、これにより乳化系油脂の酸化安定性向上を図ることを目的とした。この技術が確立されることで、安全性と保存性を兼ね備えた酸化防止方法を提示できると考えた

3. 研究の方法

ジアシル型グリセロリン脂質として、C6:0、C12:0、C18:0 を構成脂肪酸とするホスファチジルコリン(PC)をそれぞれ乳化剤とした。油相は市販のキャノーラ油を用いた。等調剤としてグリセロールを添加し、攪拌型ホモジナイザーで予備乳化後、プローブ型超音波装置により本乳化を行い o/w エマルションを調製した(それぞれ e6、e12、e18)。調製されたエマルションの粒子径は、動的光散乱法により求めた。エマルションを 30 °C 暗所のもと、マグネチックスターラーで攪拌させながら酸化を行った。経時的に酸化一次生成物であるヒドロペルオキシドを DPPH 法により求めた。また、トコフェロール残存率を HPLC により求めた。トコフェロールの局在性を評価する 1 つの方法として、AAPH を添加した系での酸化実験も併せて行った。

極性基の影響を調べるため、ダイズ由来 PC (SoyPC) を基準として、ダイズ由来ホスファチジルセリン(PS)、ダイズ由来ホスファチジルエタノールアミン(PE)、SoyPC から調製したホスファチジルグリセロール(PG)を乳化剤として、それぞれエマルションを調製し(それぞれ eC、eS、eE、eG)、同様な試験を行った。

4. 研究成果

アシル基の影響

各エマルションの平均粒子径は、e6: 983.6 ± 27.6 nm、e12: 284.9 ± 5.4 nm、e18: 316.9 ± 11.6 nm となり、e6 における粒子径は e12 や e18 におけるものより有意に大きく、e12 と e18 で有意差は無かった。ヒドロペルオキシドの生成速度は、 $e6 > e12 > e18$ の順であり、Toc 残存率の減少速度は $e18 > e12 > e6$ の順であった。粒子径は小さいほどエマルション中の粒子の表面積は大きくなり、それだけ酸化されやすくなると想像できる。しかしこの結果、鎖長が長いリン脂質で調製されたエマルションは、その鎖長分酸素と油相との接触頻度が低下し、酸化速度が低下したと推察した。一方、粒子径が小さいとトリアシルグリセロール分子の動きが制限されて、酸化速度が小さくなることも報告されている(Nakaya et al., Lipids, 2005)が、e12 と e18 では平均粒子径に有意差がなかったことからこの考えが支持できる。e12 と e18 に、水溶性ラジカル発生剤である AAPH を添加して酸化させると、e18 における酸化速度が上昇して、両者に差がなくなり、一方 Toc 減少速度は $e18 > e12$ であった。これより、e12 よりも e18 ではコミセルが形成され、これが AAPH により酸化されヒドロペルオキシドを生成すること、また、e12 よりも e18 では Toc が界面に局在化しており、これが AAPH により酸化され、Toc の減少を招いていると推察した。

以上より、鎖長が C18 程度であると、酸素の油相に対する攻撃の障壁となること、さらに Toc を油相-水相界面に局在化させることができると示された。

極性基の影響

各エマルションの平均粒子径は、eC: 307.7 ± 31.8 nm、eS: 339.5 ± 58.6 nm、eE: 335.5 ± 37.4 nm、eG: 274.7 ± 22.8 nm であり、どのエマルション間でも粒子径に有意差は無かった。ヒドロペルオキシドの生成速度は、 $eC > eE > eS = eG$ の順であり、Toc 残存率の減少速度は $eG > eC = eE = eS$ であっ

た。PE や PS におけるエタノールアミン残基やセリン残基には、アミノ基に起因するヒドロペルオキシド分解作用が提案されており(Saito, J. Am. Oil Chem. Soc., 1997)、eE や eS が eC よりも酸化に対して安定であったことは、これにより一部説明できると考えた。ただし、極性基にグリセロール残基をもつ PG により調製されたエマルション eG が、eS と同等の酸化安定性を有している点は、Toc 残存率の低さから、考察した。すなわち、極性基であるヒドロキシル基を有する PG は、同じくヒドロキシル基を有する Toc と親和性が高く、これにより eG では酸化の起点である油相-水相界面に Toc が局在化し、効率よく Toc がラジカル消去に消費され、結果として eG は酸化に対して安定であったと考えた。

以上より、身近なグリセロリン脂質のうち、特に PG は Toc との高い親和性によって Toc を油相-水相界面に局在化させることができると示された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------