



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	スフィンゴイド塩基の抗酸化機構とその応用 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	上村, 麻梨子
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(水産科学)
Dissertation Number	甲第13534号
Issue Date	2019-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74251
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Mariko_Uemura_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称：博士（水産科学）

氏名：上 村 麻 梨 子

審査委員	主査 教授	細 川 雅 史
	副査 教授	酒 井 隆 一
	副査 教授	宮 下 和 夫
	副査 准教授	別 府 史 章

学 位 論 文 題 目

スフィンゴイド塩基の抗酸化機構とその応用

エイコサペンタエン酸(EPA)やドコサヘキサエン酸(DHA)といった n-3 系(オメガ 3 系)多価不飽和脂肪酸(PUFA)は、魚油などの水産油脂の主要構成脂肪酸である。一般的に、脂肪酸の摂取過多は、脂質を始めとした体内の栄養成分の代謝異常、さらには、肥満、糖尿病、炎症などの病態を誘発する。また、こうした病態により心臓病のリスクは格段に増大する。これに対して、n-3 脂肪酸、特に、EPA や DHA の摂取により心血管疾患を予防できることが明らかになっている。EPA や DHA の生理作用としては、その他、ある種の癌（大腸癌、肺癌、前立腺癌、子宮癌、乳癌）の予防効果、脳や網膜の機能維持、抗炎症作用などが知られており、EPA や DHA の積極的な摂取が、各国政府機関や WHO などから推奨されている。

ただ、EPA や DHA はその分子内に二重結合を 5 個または 6 個有するため、酸化安定性が極めて低く、これが応用の際の最大の問題となっている。通常、PUFA の酸化はラジカル連鎖反応で進行し、酸化の第一次生成物として分子内に OOH 基を 1 個有するヒドロペルオキシドが生ずるが、魚油の場合、酸化の初期段階に微量に生成した EPA や DHA 由来のヒドロペルオキシドは非常に不安定で、直ちに分解されて揮発性成分を生ずる。このため、魚油では酸化のごく初期から風味劣化が起こるが、風味劣化の主因については良くわかっていない。また、風味劣化に対する効果的な防止法も見出されていない。これに対して、本研究では、魚油の風味劣化の主因としてアクロレインを見出すとともに、食品中に広く存在するスフィンゴイド塩基の 1 つであるスフィンガニン(SGA)と α -トコフェロール(α T)の組み合わせにより、酸化に伴う魚油の風味劣化が一定時間ほぼ完全に抑制できることを見出した。

本研究で得られた成果は以下のように要約される。

1. これまでの魚油酸化に関する研究では、数日間あるいは比較的高温で酸化させた試料を用いて、その風味劣化成分を解析することがほとんどであった。これにより、様々なアルデヒドやビニルケトンが風味劣化成分として報告されてきたが、酸化条件によってこれらの低分子成分の組成は大きく変化し、風味劣化の主因については不明のままであった。一方、魚油の場合、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、申請者は、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) を見出した。この検討では、魚油 TAG のほかに、エキウム油 TAG、アマニ油 TAG、大豆油 TAG 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も見出した。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ことを初めて明らかにした。

2. 魚油 TAG の酸化劣化を防止する抗酸化性物質について検討を行い、SGA と α T の組み合わせにより、魚油の風味劣化が一定時間完全に防止できることを明らかにした。SGA と α T の単独添加では魚油 TAG の酸化抑制効果は低かったが、SGA の添加により、アクロレイン生成が若干抑制されることが見出された。一般に、SGA のようなアミン類は、アクロレインのようなアルデヒド類と反応（アミノカルボニル反応）し、抗酸化性物質を生成することが知られている。そこで、魚油の酸化のごく初期に生じたアクロレインと SGA が反応し、抗酸化物質が生成する可能性を想定し、SGA とアクロレインの反応性やその反応生成物 (SGA-Acr) の抗酸化活性について検討した。その結果、SGA とアクロレインは常温で直ちに反応すること、その反応物は魚油 TAG に対して α T 存在下で非常に強い抗酸化効果を示すことを見出した。以上のように、アミン化合物を魚油 TAG に添加することで、酸化のごく初期に生成するアクロレインと反応して風味劣化を抑制するとともに、抗酸化性の強い反応物を生成することでその後の酸化を効果的に抑制できることを申請者は見出した。

3. SGA 以外のアミン化合物と α T 以外のトコフェロール同族体の抗酸化性について比較し、これらの化合物の構造によって抗酸化活性に特徴のあることを明らかにした。例えば、ヒドロキシ基を持たないアミンや 1 個有するアミンと、SGA のようにヒドロキシ基の数が 2 個以上のアミンとの抗酸化効果を比較した場合、前者では単独でも一定の抗酸化効果を示すのに対し、後者ではその抗酸化効果は非常に弱いことを明らかにした。また、 α T との併用では、ヒドロキシ基を有するアミンの抗酸化効果は増大するが、ヒドロキシ基を持たないアミンについてはその併用効果は限定的であることを見出した。さらに、アミノ基を

複数有するアミン類について比較したところ、4 個のアミノ基を有するスペルミンは、単独添加でも α T 存在下でも非常に強い抗酸化活性を示し、極めて長時間魚油 TAG の風味劣化を抑制できることを示した。その他、いずれのトコフェロール同族体も SGA のようなアミン類と併用することで強力な抗酸化活性を示すが、その強弱は同族体の構造によって影響を受け、 δ 体の抗酸化活性が最も強いことを見出した。

以上、本研究では、魚油の酸化では酸化初期からアクロレインなどの揮発性成分が生成し風味劣化が起こるが、SGA と α T を魚油に添加すると、SGA がアクロレインとアミノカルボニル反応を起こしてアクロレインを除去し、それに伴い生じた反応生成物が α T との相互作用で強い抗酸化活性を示すことを明らかにした。また、SGA 以外のアミン化合物も SGA と同様のメカニズムにより魚油の酸化に伴う風味劣化を抑制すること、その活性はアミン化合物の構造と相関のあることも明らかにした。ここで得られた成果は、魚油などを食品素材として利用する上で、極めて有用な知見であると高く評価できる。よって審査員一同は本研究の申請者が博士（水産科学）の学位を授与される資格のあるものと判定した。