

\*\*\*\*\*

## マヨネーズ中の酸化リン脂質の LC-MS/MS 精密構造解析と シェルフライフへの影響評価

東北大学大学院農学研究科・准教授 仲川 清隆

\*\*\*\*\*

### ■ 目的

マヨネーズなどの n-3 系脂肪酸を含む食品は、脂質過酸化に伴うシェルフライフの短縮、酸化臭や風味劣化の発生が問題となる。脂質過酸化由来の臭い成分の閾値は非常に低く、特に、自動酸化の極初期段階で発生する不快臭(もどり臭)は、従来から使われてきた脂質過酸化の指標(過酸化価やマロンジアルデヒド値)が検出限界以下の段階で既に生じ得る。このため、マヨネーズなどの油脂食品において、脂質過酸化ともどり臭の関係は未だ詳しくはわかっていない。他方、マヨネーズに含まれるリン脂質は総脂質の 1% 程度であるが、界面の構成成分であるリン脂質は酸化触媒との接触機会が多い。さらにリン脂質ホスファチジルコリン(PC)は酸化劣化の基質となるリノール酸やアラキドン酸を含むことから、マヨネーズ脂質の初期酸化において、PC 酸化が脂質ラジカル源として重要な役割を担うと予想された。そこで本研究では、生体内の脂質過酸化評価を目的に先に我々が開発してきた LC-MS/MS 法を用いて、マヨネーズの初期段階(開封直後の 3 種の市販マヨネーズ)の過酸化リン脂質(PC ヒドロペルオキシド(PCOOH))を分子種さらには異性体レベルで評価し、マヨネーズにおける初期段階の過酸化脂質生成、およびそれに続くラジカル連鎖反応を防ぐための基礎的知見を得ることを目指した。

### ■ 方法

開封直後の市販マヨネーズ 3 種をサンプルとした。マヨネーズから Folch 法により総脂質を抽出し、アミノプロピル固相抽出カラム(NH<sub>2</sub>-Silica, Waters)を用いてリン脂質フラクションを回収した。得られたリン脂質を LC-MS/MS に供し、PCOOH の定量解析を行った。

### ■ 結果および考察

開封直後の 3 種の市販マヨネーズからリン脂質フラクションを得て、LC-MS/MS に供したところ、すべてのマヨネーズから PCOOH(16:0/HpODE PC など)が検出された。このように、開封直後のマヨネーズに、既に微量の PCOOH が含まれていることが明確となった。興味深いことに、いずれのマヨネーズにおいても、異性体(16:0/9-HpODE PC と 16:0/13-HpODE PC)の量の合計値は、16:0/HpODE PC 量とほぼ一致した。即ち、マヨネーズ中の PC の過酸化は、光酸化ではなく、ラジカル酸化によって進んでいることが強く示唆された。PCOOH 値は C 社で最も高かったが、これは加工・流通・保存の過程でラジカル酸化がより進行したためと考えられた。したがって、抗酸化剤としては、光酸化を抑制するものではなく、ラジカル連鎖反応を抑えられる抗酸化剤の添加の有用性が考えられた。

### ■ 結語

以上のように本研究において、開封直後のマヨネーズの微量の PCOOH を測定でき、その生成機構を把握できたことから、今後に本法を用いて種々の食品の過酸化脂質の微量定量を行うことで、脂質過酸化ともどり臭の関係解明に繋がり、また、脂質過酸化を防ぐ上でも重要な知見が得られると期待される。