

2022 年度研究助成成果報告

「独自の質量分析法および波長別光源を用いた油脂光劣化機構の解明」

東北大学大学院 農学研究科 加藤 俊治

【背景】

油脂の酸化安定性を向上させる上で、油脂の酸化原因を明らかにすることは重要である。例えば熱（ラジカル）酸化にはビタミン E が、光（一重項酸素）酸化にはカロテノイドが効果的と言われる。これまで申請者は油脂の酸化によって生成する酸化一次生成物、トリアシルグリセロールヒドロペルオキシドの異性体構造を精確に解析することで、油脂の酸化原因を明らかにすることを可能としてきた。こうした過程で油脂は、我々の予想以上に光による影響を受けていることが明らかになり、近年我々はさらにその詳細な機構を明らかにするため、独自の波長別光源を試作し、油脂の光酸化を引き起こす波長を明らかにしつつある。本研究では、この波長別光源をさらに改良させ、油脂の光酸化機構を解明し（波長、光増感物質、等）、油脂の光酸化抑制を目指す。

【方法】

40 種の砲弾型 LED（365～850 nm、中心波長間隔：10～30 nm、半値幅：10～40 nm）および対応する基板を国内の会社より購入した。これらの LED および基板を取り付ける土台等を 3D プリンターで作製した（図 1）。続いて有名な光増感物質であるクロロフィルを用いてリノール酸を光酸化させ、酸化物（リノール酸ヒドロペルオキシド異性体）を質量分析で解析することで、作製した装置の性能を評価した。



図 1 波長別光源

【結果と考察】

現在市販の光源は分光を用いているものが多く、欠点としては取り出した各波長の光量子数が少なく、光酸化を惹起させるには長時間の光照射を要する、各波長の光量子数にばらつきがある、また同時に複数サンプルの分析が難しいといった点が挙げられる。今回、各波長の強力な LED を用いることで、これらの欠点を改善することができた。本装置はサンプルに照射される光量子数（光量子束密度）が揃えられ、波長毎の反応を定量的に比較することが可能である。

ところで、光酸化にはラジカルが関与する Type I 光酸化と一重項酸素が関与する Type II 光酸化の 2 つの光酸化機構が存在する。クロロフィルは Type II 反応を惹起することで有名な光増感物質である（吸収は 400 nm と 700 nm 付近にある）。そこで作製した装置の性能を評価するため、リノール酸にクロロフィルを加えて、各波長の光を照射し、どの波長でどの光酸化機構が亢進するか評価した。その結果予想通り、400 nm 付近と 700 nm 付近の光を照射したときに、一重項酸素酸化物が検出され、作製した装置は化学的に十分使用できるものと判断した。

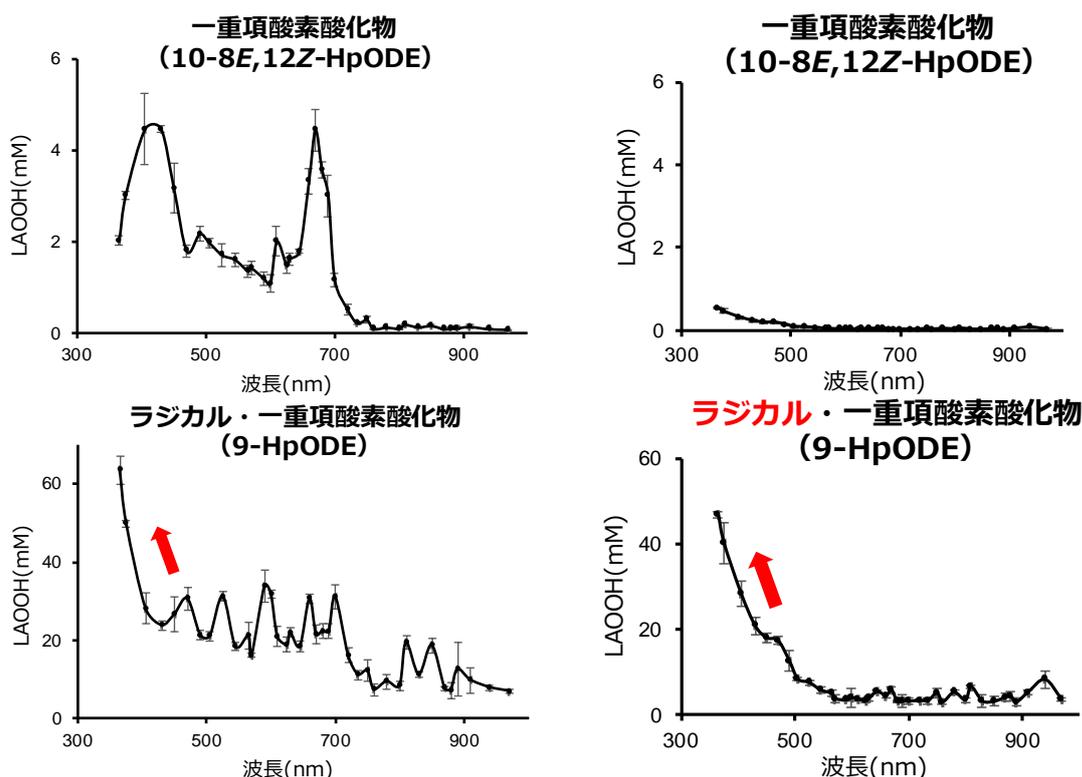
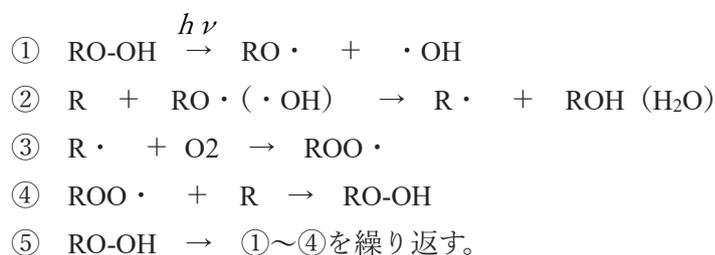


図2 リノール酸に波長別の光を照射したときのラジカル・一重項酸素酸化物の生成 (クロロフィル有り (左)、クロロフィル無し (右))。

一方で、500 nm 以下の波長の光を照射したクロロフィル添加サンプルにおいて、波長が短くなるにつれて、ラジカル酸化が亢進することがわかった。このラジカル酸化がクロロフィルによる反応か調べるため、増感物質“非”存在下でリノール酸に各波長の光を照射した。その結果 500 nm 以下の光は波長が短くなるにつれて、ラジカル酸化反応が亢進していくことがわかった。そのメカニズムとして、酸化一次生成物のヒドロペルオキシ基 (RO-OH) の RO と OH の結合が弱いため、下記の反応が生じていると予想している。



すなわち、低温、光照射によって引き起こされるラジカル酸化である。昔より紫外線でラジカル酸化などが亢進することは報告されていたが、可視光領域でこのような反応を定量的、かつ波長別に報告した例は無いと思われる。今後この推定メカニズムの証明を進めていく予定である。