

2023 年度研究助成成果報告

「波長別光による光酸化に対する抗酸化物質の酸化抑制効果の検討」

東北大学大学院 農学研究科 加藤 俊治

【背景】

近年我々は油脂の主要成分（トリアシルグリセロール；TG）の酸化一次生成物（トリアシルグリセロールヒドロペルオキシド；TGOOH）の異性体構造を精確に解析することで、植物油脂が市販中にも少なからず光酸化を受けていることを明らかにしてきた。また独自の波長別光源を作成し、光酸化機構の解明を進める過程で、500 nm 以下の可視光が光増感物質の存在無しで油脂にラジカル酸化を引き起こす“新たな光酸化”も明らかにすることができた。このことは増感物質を完全に除去したとしても、光酸化が亢進することを示唆し、増感物質除去以外の抗酸化法を検討する必要性を意味している。こうした食品の光酸化の検討を進める中で、植物油脂、乳製品、菓子類などの食品が我々の予想以上に光酸化を受けやすいことがわかってきた。そこで本研究では効率的な抗酸化法の模索に向け、まず更なる食品の光酸化の実態を把握することを目標とし、生鮮食品（精肉）の光酸化感受性を調べた。加えて“新たな光酸化”のさらに詳細なメカニズムの検討を行った。

【方法】

① 精肉の光酸化感受性

豚肉（ロース,赤身）に 10,000 lx（24h, 4℃）で LED 光を照射した後、Folch 法にて脂質を抽出した。さらに固相抽出によって中性脂質（TG）画分と極性脂質（ホスファチジルコリン）画分に分離した。各画分の酸化物を LC-MS/MS にて解析した。なお、酸化評価に適した分子種はそれぞれ、PC 16:0/18:1 および TG 16:0_18:0_18:1 であったため、これらのオレイン酸部分の酸化を評価した（図 1）。

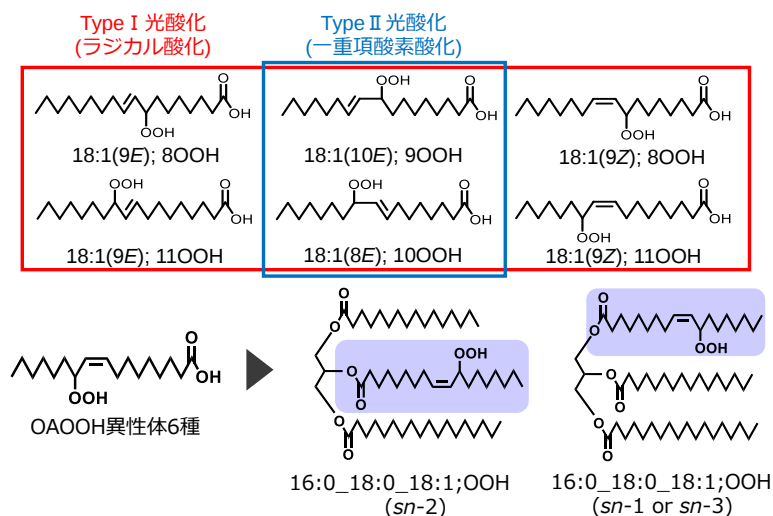


図 1 光酸化機構とオレイン酸ヒドロペルオキシドの異性体構造

② “新たな光酸化”の機構の詳細解析

→【結果と考察】と参照。

【結果と考察】

① 精肉の光酸化感受性

精肉（豚肉ロース,赤身）に LED 光を照射したところ、光非照射に比べ、約 50 倍 TGOOH が増加することがわかった。また増加していたのは主に TG 16:0_18:0_18:1;9OOH と TG 16:0_18:0_18:1;10OOH であった。すなわち精肉の光酸化に関与する機構は Type II 光酸化であり、精肉には Type II 光増感剤が含まれていることが示唆された。

植物性・動物性食品には様々な光増感物質が存在する。例えば植物油脂のクロロフィル(Type I 光増感物質)や牛乳のリボフラビン (Type I 光増感物質) などである。豚肉の Type II 光増感物質として考えられるものとしてミオグロビンが考えられ、今後波長別光源を用いて、精肉に光酸化を惹起させる波長を調査していく予定である。

一方で、PC 16:0/18:1 の酸化を評価したところ、興味深いことに全く光酸化が亢進しないことがわかった。この理由について光増感物質や抗酸化物質の分布などが関係する可能性が考えられる。また最近我々はリン脂質の一種であるプラズマローゲンが興味深い一重項酸素クエンチング機構を有することを明らかにしつつあり、この機構がリン脂質の抗酸化に寄与している可能性も考えられる。今後 TG とリン脂質の酸化の違いについても検討を進めていく予定である。

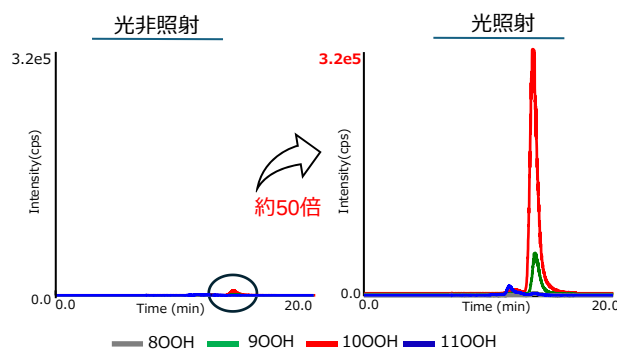


図2 光を照射したときの
精肉中 TG の酸化解析

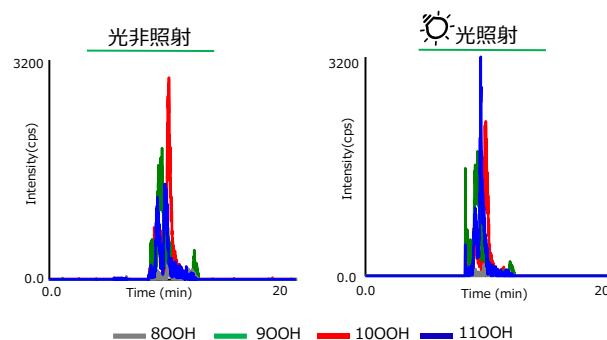


図3 光を照射したときの
精肉中リン脂質 (PC) の酸化解析

② “新たな光酸化”の機構の詳細解析

これまで我々は光増感物質“非”存在下でリノール酸に各波長の光を照射すると、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を明らかにしている (図 4)。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 の結合が弱いいため、下記の反応が生じていると予想している。

- ① $\text{RO-OH} \xrightarrow{h\nu} \text{RO}\cdot + \cdot\text{OH}$
- ② $\text{R} + \text{RO}\cdot (\cdot\text{OH}) \rightarrow \text{R}\cdot + \text{ROH} (\text{H}_2\text{O})$
- ③ $\text{R}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROO}\cdot$
- ④ $\text{ROO}\cdot + \text{R} \rightarrow \text{RO-OH}$
- ⑤ $\text{RO-OH} \rightarrow \text{①} \sim \text{④}$ を繰り返す。

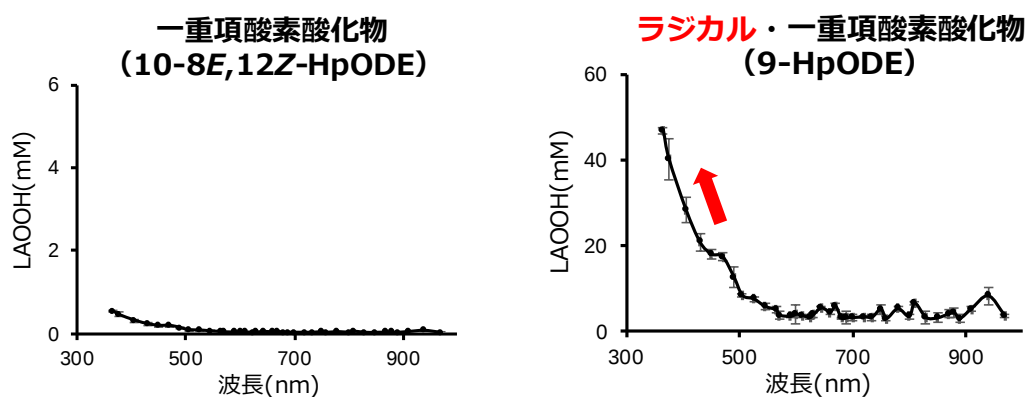


図 4 光増感物質の非存在下でリノール酸に波長別の光を照射したときのラジカル酸化物の生成

一般に光増感反応では化合物に依存した波長光のみを吸収し酸化が進行する。しかし、この酸化機構では特異的な波長は見られず約 500 nm 以下で連続的となる。このことに関して、弱い σ 結合を持つジメチルパーオキサイド (CH_3OOCH_3) でも短波長領域では連続的なスペクトルが現れ、結合乖離が生じる (図 5)。食品に含まれる脂質ヒドロペルオキシドにおいても同様の現象が起きていると考えられ、今後、本仮説を検証していく予定である。

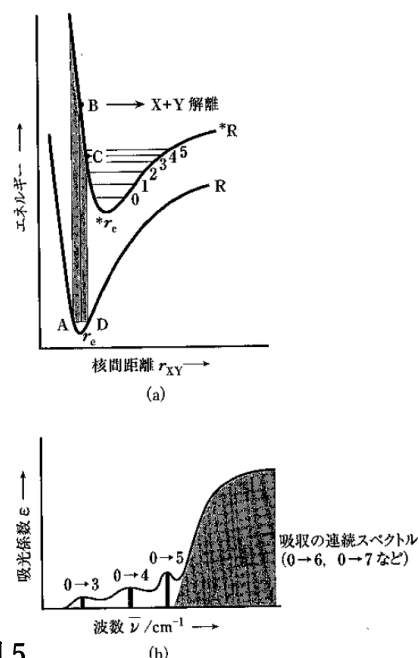


図 5

図 4.11 吸収スペクトルにおける解離状態への吸収の効果、結合解離が起ると吸収スペクトルは高波数側 (短波長側) で連続的になる。典型例はとても弱い σ 結合をもつ分子 (たとえば、 CH_3I や CH_3OOCH_3) でみられる。

分子光化学の原理 Nicholas J. Turro et al., 丸善出版