

第13回 機能油脂懇話会



主 催：機能油脂懇話会
会 頭：仲 川 清 隆（東北大学）
会 長：長 田 恭 一（明治大学）
協 賛：日清オイリオグループ株式会社

第13回 機能油脂懇話会

《講演会》

日 時：2023 年 10 月 28 日（土）13 時～17 時 55 分

場 所：明治大学駿河台キャンパス リバティータワー 1063 教室（6 階）

〒101-8301 東京都千代田区神田駿河台 1-1

《懇親会》

日 時：2022 年 10 月 28 日（土）18 時 15 分～20 時

場 所：明治大学紫紺館椿山荘レストランフォレスタ（5 階）

〒101-0052 東京都千代田区神田小川町 3-22-14

プログラム

- ◇ 開会の辞 (13:00～13:05)
第13回 機能油脂懇話会 会頭：仲川 清隆 (東北大学 大学院農学研究科 教授)

- ◇ シンポジウム：脂質酸化による美味しさ及び健康への影響
座長：池田 郁男 (東北大学 大学院農学研究科 教授)
柳田 晃良 (西九州大学 特任教授)

- シンポジウム 1 (13:05～13:55)
食品の美味しさにおける脂質の役割ー香気成分の保持効果や前駆体としてー
演者：西村 敏英 (女子栄養大学 栄養学部 教授)

- シンポジウム 2 (13:55～14:45)
過酸化脂質が食品へ与える影響
演者：後藤 直宏 (東京海洋大学 海洋生命科学部 教授)

- ◇ 小休憩 (14:45～15:00)

- シンポジウム 3 (15:00～15:50)
酸化脂質の吸収をめぐる諸説を紐解く
演者：仲川 清隆 (東北大学 大学院農学研究科 教授)

- シンポジウム 4 (15:50～16:40)
酸化脂質の検出及び疾患との関連
演者：山田 健一 (九州大学 大学院薬学研究院 教授)

- ◇ 小休憩 (16:40～16:50)

◇一般演題

座長：青山 敏明 （大東カカオ株式会社 顧問）
岸本 良美 （摂南大学 農学部 准教授）

一般演題 1 (16:50～17:03)

MCTオイルの視床下部摂食調節機構に及ぼす影響の検討

○海老原千尋、海老原健、野本 渚、磯田雅代、武井暁一、岡崎啓明、矢作直也
自治医科大学医学部 内科学講座 内分泌代謝学部門

一般演題 2 (17:04～17:17)

油脂乳化物の粒子径が酸化安定性に及ぼす影響

○佐藤裕美¹・井口敦博¹・染矢慶太¹・仲川清隆²・後藤直宏³
¹横浜油脂工業㈱、²東北大学、³東京海洋大学

一般演題 3 (17:18～17:31)

プラズマローゲンの一重項酸素クエンチング機序の解明

○加藤俊治、渡邊菜月、乙木百合香、仲川清隆
東北大学大学院農学研究科 ・ 食品機能分析学

一般演題 4 (17:32～17:45)

中鎖脂肪酸の継続摂取がBMIが高めの方の低強度身体活動時の基質代謝に与える影響

○辻野 祥伍、野坂 直久、定光 翔平、安藤 菜々花
日清オイリオグループ株式会社 技術本部 中央研究所

◇ 閉会の辞 (17:45～17:55)

長田 恭一 （機能油脂懇話会会長、明治大学 農学部 教授）

◇ 閉会 (17:55)

シンポジウム 1

食品の美味しさにおける脂質の役割—香気成分の保持効果や前駆体として—

西村敏英（女子栄養大学 栄養学部）

豚骨ラーメン、黒毛和牛肉、カレーライス、シチューなどの食品の美味しさには、脂質の存在が重要である。脂質は、食品の味わい、その広がりや余韻に関わっており、コクの増強要因としても知られている¹⁾。講演では、脂質が食品の美味しさにおける役割の中で、特に香気成分の保持効果や香り成分の前駆体としての役割を解説する。

1. 食品の美味しさにおける脂質の役割

脂質は、好ましい味を増強し、好ましくない味を抑制することが知られている。魚油がマグロエキスを及ぼす影響を調べた研究では、魚油の添加により、マグロエキスの甘味やうま味は増強されるが、苦味は抑制されると報告されている。一方、脂溶性の苦味物質は、脂質部分に溶け込み、苦味の味覚受容体との結合頻度が減少し、弱く感じさせると言われている。

また、脂質は、食品を食べている時の軟らかさとジューシーさにも影響を与える。脂肪交雑（さし）が十分に入った黒毛和牛肉だと、しっかり焼いても軟らかく感じると同時に、噛んだ時に脂肪細胞から液状の油が舌上を広がるので、液状脂質のように舌触りが良くて、ジューシーに感じる。

2. 脂質による香気成分の保持効果

純粋な脂質は、無味無臭であるが、調理することにより、香気成分を保持し、その食品を美味しくする。これは、脂質が香気成分と結合し、香りを保持する効果があるからである。タマネギの搾汁濃縮液に含まれる植物ステロールは、メチルプロピルジスルフィドやヘキサナールに対して、保持効果を示した²⁾。また、0.05%の β -シトステロールを市販のコンソメスープにすることにより、 β -シトステロールは、うま味、濃厚さ、複雑さ、持続性（後残り）、香りの強さなどを有意に高めることが明らかとなり、食品のおいしさに寄与していると推察された。ポークソーセージに、脂質を添加すると、味わいが強められ、コクが増強されることも明らかとなっている。

3. 脂質の酸化による香気成分の生成

脂質は、食品素材の特徴を感じさせる香気成分の前駆体となることが知られている。不飽和脂肪酸の酸化は、食材の不快臭の原因となり、良くないとされる場合もあるが、逆に好ましい香りの生成に繋がることも知られている。黒毛和牛肉では、オレイン酸やリノール酸が甘い和牛香の前駆体の可能性が示唆されている。また、アラキドン酸は、比内地鶏の嗜好性を高める香りに寄与していることも明らかとなっている³⁾。

【参考文献】1) 西村, 食品のコクとは何か(恒星社厚生閣)(2021), 2) Nishimura et.al, *Food Chemistry*, **192**, 724(2016), 3) Kiyohara et.al, *Poultry Sci.*, **90**, 1817(2011)

<西村のプロフィール>

【氏名】 西村敏英（にしむら としひで）

【学歴】

1979 年 東京大学農学部農芸化学科卒業（農学士）

1984 年 東京大学大学院農学系研究科農芸化学専門課程（博士課程）修了（農学博士）

【職歴】

1985 年 東京大学農学部 助手

1994年 広島大学生物生産学部 助教授

2000年 広島大学生物生産学部 教授

2002 年 広島大学大学院生物圏科学研究科 教授

2008 年 日本獣医生命科学大学応用生命科学部 教授

2015 年 広島大学名誉教授（現在に至る）

2017 年 女子栄養大学栄養学部 教授（現在に至る）

【受賞】

2004 年 日本家禽学会技術賞

2005 年 日本農芸化学会英文誌 *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 優秀論文賞

2019 年 日本畜産学会英文誌 *Animal Science Journal* 優秀論文賞

【研究分野】

「食肉の健康機能」並びに、「食品、特に食肉のおいしさ」に関わる研究。

【著書】

「食品のコクとは何か（恒星社厚生閣）（2021）」「*Koku in Food Science and Physiology*（Springer）（2019）」、「食品の保健機能と生理学（アイ・ケイ・コーポレーション）（2015）」、「最新畜産物利用学（朝倉書店）（2008）」，「タンパク質・アミノ酸の科学（工業調査会）（2007）」，「食品と味（光琳）（2003）」など

【最近の取り組み】

遺伝子改変マウスを用いて、食肉成分のイミダゾールジペプチドの生理機能を研究しており、食肉の保健機能の解明に取り組んでいます。また、おいしさに関しては、食品、特に食肉のコクの「見える化」と「国際化」に関する研究を行っており、日本発のコクを世界に発信したいと思っています。

シンポジウム 2

演 題 過酸化脂質が食品へ与える影響

発表者 後藤直宏

所 属 東京海洋大学海洋生命科学部食品生産科学科

1. 過酸化脂質を摂取すると気持ち悪くなるのか？

油脂の酸化は食中毒の原因となる。有名な事例としては、1964 年から 1965 年にかけて発生した即席めんの食中毒事件がある。この食中毒事件では、嘔吐、悪寒、下痢などの症状を訴える人が多かった。この事件をきっかけに食品衛生法において即席めん中油脂の酸化に係る規格値が設けられ、「酸価 3 以下、または過酸化値 30 以下」とされた。ところが酸価した油を食べると気持ちが悪くなるというデータは世の中に存在しない。なぜならば動物へ投与しても「気持ち悪いとは」言えないからである。そこで発表者らは過去に、動物が気持ち悪くなると物をかじってそれを紛らわすという性質（異食性、PICA）や自発運動量が低下すること着目し、油脂酸化物の酸化度合いと PICA、もしくは自発運動量変化をマウスを用いて動物実験で観察した。その結果、ある程度酸化が進むと急に PICA が増加し、自発運動量が低下することを明らかにした。油脂酸化物、もしくは二次酸化生成物がマウスの気持ち悪さへ影響を与えたものと考えられた。

2. 脂質過酸化物の体内燃焼性

酸化した油脂の摂取は気持ち悪さを誘発する。ところで、その油脂は体内でどのようなのであろうか？ 気持ち悪くなるということは体内へ吸収され、神経系へ影響を与えたということである。そこで、酸化した油脂が体内で燃焼するか否かを、安定同位体を用いて調べた。実験方法としてはオレイン酸やリノール酸のカルボニル炭素を ^{13}C へ置き換え、そのエチルエステルを光酸化したものをマウスへ投与し、呼気中に出現する $^{13}\text{CO}_2$ 量の変化を用いて体燃焼性を評価した。結果、酸化した脂肪酸エチルエステルは酸化していない脂肪酸エチルエステルより体燃焼性が高いことが判明した。これは、投与した脂肪酸過酸化物が胃酸により分解され低分子の化合物（アルデヒドや中鎖脂肪酸）になり、これが体内で急速な β 酸化を受けたことに原因があると考えられた。

3. 高度多価不飽和脂肪酸の乳化状態における安定性

食品中の油脂は大気下にある限り常に酸化の脅威にさらされている。油脂の酸化は脂肪酸部分が主に酸化され、さらに二重結合数が多いほど酸化を受けやすくなる。特に魚油に含まれる DHA は二重結合が 6 つもあり、植物油の主成分であるリノール酸の二重結合数が 2 つであることと比較すると DHA はかなり酸化を受けやすい脂肪酸だとわかる。ところがこの酸化安定性は乳化系においてはそこまで単純な話とはならない。たとえば、DHA の乳化物はリノール酸の乳化物より酸化安定性が高くなる。また、リノール酸の乳化物を酸化させているところに DHA の乳化物を添加するとリノール酸の酸化が抑制される。この場合、DHA の乳化物は抗酸化物質のようにふるまう。ところが、リノール酸と DHA を混合し、それを乳化して酸化を行うと、DHA の方が酸化されやすくなり、リノール酸の方が安定になる。当日はこのパズルの答えを参加者と一緒に考えたいと思っている

略歴

東京海洋大学 後藤 直宏

1994 年 3 月 東京大学大学院工学系研究科化学エネルギー工学専攻博士
後期課程修了

1994 年 4 月 花王株式会社入社

2000 年 4 月 花王株式会社退社

2000 年 5 月 東京水産大学助手

2003 年 10 月 東京海洋大学助手（統合のため）

2006 年 12 月 東京海洋大学助教

2012 年 3 月 東京海洋大学准教授

2015 年 12 月 東京海洋大学教授

現在に至る

専門：油脂化学。最近は安定同位体ラベル化脂肪酸を用いた代謝研究を行っています。

シンポジウム 3

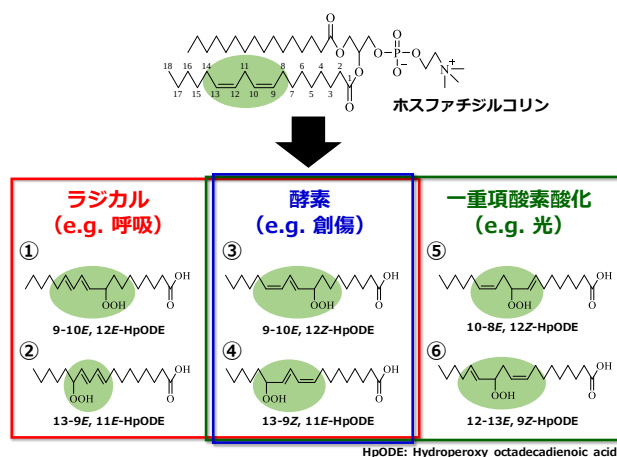
酸化脂質の吸収をめぐる諸説を紐解く

仲川清隆（東北大学大学院農学研究科）

脂質は、私たちのからだを構成する重要な成分です。脂質が酸化され酸化脂質となり、からだに蓄積すると、動脈硬化症や癌、認知症などの様々な病気に繋がると言われています。他方、酸化脂質は私たちが日常的に食べる食品（食用油脂等）にも少なからず含まれており、その行方（摂取した酸化脂質は吸収され体内に蓄積するのか？ ひいては病気につながるのか？）について、古くから興味を持たれてきました。こうした中で、演者らは、LC-MS/MS 法を駆使し、酸化脂質の吸収・代謝を評価し、その結果、摂取した食事由来の酸化脂質は吸収されないものの、その腸管への流入刺激が“からだ（腸管）の中での脂質の酸化（※後述の一重項酸素酸化）”を引き起こし、それにより“新たな酸化脂質が生成されること”を明らかにしつつあります（Redox Biol, 57, 102471, 2022）。今後、こうしたことの生理的意義（病気に繋がるのか、あるいは、からだに備わった適切な防御反応なのか、はたまた何らかのシグナル等？）を更に解明していきたいと考えています。本講演では、こうした演者らの取り組みを紹介いたします。

※脂質の酸化と解析に関して：脂質は種々の機構（ラジカル酸化、一重項酸素酸化、酵素酸化）で酸化され、生じた酸化脂質と病気の関係が注目されています。演者らはこれらの機構に応じて酸化脂質の詳細構造が異なることに着目しており、例えば、細胞膜を構成するリン脂質（リノール酸を持つリン脂質（ホスファチジルコリン））は、ラジカルで酸化されると①～④の酸化脂質となります。構造が似ていますが、ヒドロペルオキシ基がリノール酸側鎖の 9 もしくは 13 番目の炭素に結合しています（①と③および②と④は互いに幾何異性体（cis-trans）の関係にあります）。ラジカルではなく、一重項酸素で酸化されると、電子親和的に脂肪酸の二重結合に酸素が結合し、③と④の 2 種に加えて⑤と⑥が生じ（ヒドロペルオキシ基がリノール酸側鎖の 10 番目と 12 番目に結合している）、基本的に①と②は生じません。酵素（5-リポキシゲナーゼ（5-LOX）や 15-リポキシゲナーゼ（15-LOX））で酸化されると、5-LOX による酸化では③が、15-LOX からは④が生じます。

このように、酸化の機構によって生成する酸化リン脂質の構造は異なります。すなわち、“私たちの体に存在するであろう酸化脂質の詳細構造を知ることができれば、私たちの体の中で起こっている酸化の機構（言い換えると酸化ストレスの実態）を見極めることができるのでは？”というのが演者らの考えで、このための LC-MS/MS 法を構築してきました。この酸化の機構の見極めが、上述の酸化脂質の吸収・代謝を知る上でも、大きな手がかりになっています。



略歴

1999 年 東北大学大学院農学研究科 博士課程後期修了（農学博士）

現在、東北大学大学院農学研究科 教授、東北大学大学院農学研究科 副研究科長

研究概要&学会活動：脂質をはじめとする食品や生体成分の複雑な酸化情報の精緻化、そしてその理論に基づく制御を研究ライフワークとしております。ここから導かれ、基礎と応用が表裏一体となった研究テーマを追求し、食品の未来品質・ヒト健康社会の実現を目指しています。学会活動としては、日本栄養・食糧学会 理事、日本油化学会 理事、日本農芸化学会 元理事等、受賞歴は日本農芸化学会農芸化学奨励賞、日本栄養・食糧学会奨励賞等になります。

シンポジウム 4

講演タイトル 酸化脂質の検出及び疾患との関連

発表者 山田健一¹

所属 ¹九州大学大学院薬学研究院

近年、酸化脂質が様々な疾患に関与することが相次いで報告されている。例えば、脂質過酸化物が細胞死フェロトーシスに、また酸化代謝産物が炎症反応に、一方で脂質酸化代謝産物であるアルデヒド体が蛋白質と複合体が、血管新生などにである。このように、酸化脂質が疾患に関与していることは広く認知されつつあるものの、本来想定されている酸化脂質の数には、遠く及ばない。これは、適切な検出技術が不足しているためであり、その結果、酸化脂質に関する研究が制限されていたとも言える。

そこで我々は、まず、これら酸化脂質および代謝産物の生成起点である、「脂質ラジカル」検出蛍光プローブを開発した¹⁾。さらにこのプローブは、脂質ラジカルと共有結合できることから、LC/FL/HRMS/MSを構築した。その結果、132種類の脂質ラジカルの構造解析に成功した^{2,3)}。

一方、脂質過酸化反応の中間体である脂質ラジカルがこれだけ生成しているのであれば、その代謝産物である脂質過酸化物や脂質アルデヒド体の数も多くなるであろう。そこで我々は、PC由来酸化脂質に対して、高分解能質量分析計を用いたノンターゲット分析を行い、465種類の酸化PCsの検出に成功した。さらに、本手法をアセトアミノフェン誘発急性肝不全マウスに適用したところ、70種類のoxPCsを検出するとともに、¹⁸O₂を動物に吸引させ生体内で生成する酸化脂質を特異的にラベル化することで、アセトアミノフェン誘発肝障害時に生成する酸化脂質の質量イメージングにも成功した⁴⁾。また、本酸化脂質の生成部位は、アセトアミノフェンの代謝酵素であるチトクローム P450 2E1 発現部位とよく一致していることがわかった。

一方で、これら酸化脂質生成を抑制する化合物探索の為にスクリーニング系を新たに構築した。実際に、ライブラリー化合物のスクリーニングを行ったところ、ある化合物が光照射網膜障害や血管性認知症モデル動物等で有効な効果を示した。

本講演では、脂質ラジカル及び酸化脂質の検出・構造解析及び動物モデル動物を用いた応用について、最近の研究開発状況について紹介したい。

【参考文献】

- 1) Yamada K, *et al.*, Fluorescence probes to detect lipid-derived radicals. *Nat Chem Biol.* 12(8):608-13, 2016.
- 2) Matsuoka Y, *et al.*, Method for Structural Determination of Lipid-Derived Radicals, *Anal Chem.* 92:6993-7002, 2020.
- 3) Udo T, *et al.*, Structural Analysis of Intracellular Lipid Radicals by LC/MS/MS Using a BODIPY-Based Profluorescent Nitroxide Probe, *Anal Chem.* 95:4585-4591, 2023
- 4) Matsuoka Y, *et al.*, Structural library and visualization of endogenously oxidized phosphatidylcholines using mass spectrometry-based techniques, *Nat Commun.* 12, 6339, 2021

山田 健一 (やまだけんいち) 1970 年 8 月 13 日生まれ (53 歳)

【略歴】

平成 6 年 3 月 九州大学薬学部卒業
平成 8 年 3 月 九州大学大学院薬学研究科製薬化学科修士課程修了
平成 11 年 3 月 九州大学大学院薬学研究科製薬化学科博士課程修了 (博士 (薬学))
平成 11 年 4 月 九州大学大学院薬学研究科特別研究員
平成 11 年 9 月 博士研究員、NCI/NIH
平成 14 年 3 月 九州大学大学院薬学研究院助手
平成 17 年 5 月 九州大学大学院薬学研究院助教授 (後、准教授)
平成 25 年 10 月～平成 29 年 3 月
科学技術振興機構さきがけ 「疾患における代謝産物の解析および代謝制御に基づく革新的医療基盤技術の創出」領域 研究代表者 兼任
平成 28 年 4 月～ 九州大学大学院薬学研究院教授
平成 29 年 10 月～令和 5 年 3 月 31 日
AMED-CREST 革新的先端研究開発支援事業 「画期的医薬品等の創出をめざす脂質の生理活性と機能の解明」領域 研究開発代表者 兼任

【受賞歴】

日本酸化ストレス学会 2016 学術賞、(財)長瀬科学技術振興財団 長瀬研究振興賞 平成 24 年度、日本酸化ストレス学会 2010 学術奨励賞、International Symposium on Free Radical Research: Contribution to Medicine. Young Investigator Award, 2011、第 45 回電子スピンスイエンス学会 奨励賞、第 3 回日本 NO 学会学術集会 Travel Awards

【最近の代表的な業績】

1. Udo T, Matsuoka Y, Takahashi M, Izumi Y, Saito K, Tazoe K, Tanaka M, Naka H, Bamba T, ***Yamada KI**. Structural Analysis of Intracellular Lipid Radicals by LC/MS/MS Using a BODIPY-Based Profluorescent Nitroxide Probe, *Anal Chem*, 95(10):4585-4591, 2023
2. Abe K, Ikeda M, Ide T, Tadokoro T, Deguchi Miyamoto H, Furusawa S, Tsutsui Y, Miyake R, Ishimaru K, Watanabe M, Matsushima S, Koumura T, **Yamada KI**, Imai H, Tsutsui H, Doxorubicin causes ferroptosis and cardiotoxicity by intercalating into mitochondrial DNA and disrupting Alas1-dependent heme synthesis, *Sci Signal*, 15(758), 2022
3. Mishima E, Ito J, Wu Z, Nakamura T, Wahida A, Doll S, Tonnus W, Nepachalovich P, Eggenhofer E, Aldrovandi M, Henkelmann M, **Yamada KI**, Wanninger J, Zilka O, Sato E, Feederle R, Hass D, Maida A, Mourão ASD, Linkermann A, Edward K. Geissler, Nakagawa K, Abe T, Fedorova M, Proneth B, Derek A. Pratt & Conrad M. A non-canonical vitamin K cycle is a potent ferroptosis suppressor, *Nature*, 608, 778-783, 2022
4. Matsuoka Y, Takahashi M, Sugiura Y, Izumi Y, Nishiyama K, Nishida M, Suematsu M, Bamba T, ***Yamada KI**. Structural library and visualization of endogenously oxidized phosphatidylcholines using mass spectrometry-based techniques, *Nat Commun*. 12, 6339, 2021
5. Matsuoka Y, Izumi Y, Takahashi M, Bamba T, ***Yamada KI**. Method for Structural Determination of Lipid-Derived Radicals, *Anal Chem*. 10.1021/acs.analchem.0c00053, 2020.
6. ***Yamada K**, Mito F, Matsuoka Y, Ide S, Shikimachi K, Fujiki A, Kusakabe D, Ishida Y, Enoki M, Tada A, Ariyoshi M, Yamasaki T, Yamato M. Fluorescence probes to detect lipid-derived radicals. *Nat Chem Biol*. 12:608-613, 2016.

一般演題 1

MCT オイルの視床下部摂食調節機構に及ぼす影響の検討

海老原千尋、海老原健、野本 渚、磯田雅代、武井暁一、岡崎啓明、矢作直也
自治医科大学医学部 内科学講座 内分泌代謝学部門

【目的】 我々はこれまでに、 β -ヒドロキシ酪酸の前駆物質である 1,3-ブタンジオール (BD) の経口投与により食餌誘導性肥満 (DIO) マウスの摂食量および体重が減少することを報告し、このメカニズムとして BD 投与により血中ケトン体および視床下部 ATP 濃度が上昇するとともに視床下部における ER ストレスが抑制されレプチン感受性が改善することを明らかにした (*Sci Rep* 11: 17691, 2021)。そこで今回、BD と同様に経口投与により血中ケトン体および中枢神経系の ATP 濃度が上昇することが報告されている MCT オイルについて、経口投与時のマウスの摂食量や体重、視床下部ニューロンにおける ER ストレスやレプチン感受性の変化について検討した。

【方法】 DIO マウスに高脂肪食下で MCT オイル (5 g/kg) あるいは水を 1 日 2 回 Gavage 法にて 8 週間経口投与し、摂食量および体重を検討した。ER ストレスおよびレプチン感受性の検討では体重減少や代謝改善の影響を避けるために MCT 投与は 3 日間とした。3 日間の投与終了後、視床下部を採取して ER ストレスマーカーの発現を検討した。レプチン感受性は、3 日間の投与終了後にレプチンを腹腔内単回投与し、視床下部における STAT3 のリン酸化で評価した。

【結果】 マウスに Gavage 法にて MCT オイルを経口投与したところ血中 β -ヒドロキシ酪酸濃度は 1 時間後、視床下部 ATP 濃度は 4 時間後に有意な上昇を認め、いずれの上昇も 8 時間以上持続することを確認した。しかし DIO マウスにおける MCT オイルの 8 週間投与では水投与群と比較して摂食量や体重の明らかな減少は認められなかった。一方で MCT オイルの 3 日間投与により DIO マウスの視床下部における ER ストレスマーカーは有意な発現抑制を認め、レプチン単回投与による STAT3 のリン酸化も増強が認められた。

【考察】 MCT オイルは BD と同様に血中ケトン体および視床下部 ATP 濃度を上昇させるとともに視床下部における ER ストレスを抑制し、レプチン感受性を改善することが明らかとなった。レプチン感受性が改善するにも関わらず、体重が変化しないメカニズムに関しては現在検討中である。

一般演題 2

演 題 油脂乳化物の粒子径が酸化安定性に及ぼす影響

発表者 佐藤裕美¹・井口敦博¹・染矢慶太¹・仲川清隆²・後藤直宏³

所 属 ¹横浜油脂工業(株)、²東北大学、³東京海洋大学

【目的】高度不飽和脂肪酸（PUFA）であっても、その乳化物（油脂乳化物）は、比較的高い酸化安定性を示すことが報告されている^{1), 2)}。しかし、その乳化粒子径と酸化安定性の関係性については詳細な報告例が少なく、興味を持たれる。我々は本関係性を明らかにすべく、粒子径の異なる PUFA 含有乳化物の酸化劣化挙動の差異を確認することを試みた。

【方法】PUFA として、ドコサヘキサエン酸（DHA）を 41.8%含む藻類由来の油脂（BASF 社製）を使用し、さらに食品に広く用いられているポリグリセリン系の乳化剤を用いて、100、150、200、250 nm 程度の粒子径の乳化物を調製した。これらの乳化物と、比較として DHA 含有油脂そのものを、それぞれ褐色瓶に充填し、40℃で保管した。経時的にサンプリングを行い、電位差滴定による POV 変化や紫外外部吸収スペクトルの変化を調べた。

【結果】バルクの DHA 含有油脂と比較して、乳化物の POV の立ち上がりは遅く、30 meq/kg に至るまでの期間も長くなった。乳化物の粒子径と POV の間には、小さい粒子径ほど POV が低いという関係が認められ、この関係は測定期間を通じて概ね変化しなかった。また、紫外外部吸収スペクトルについては、粒子径によってそのスペクトル変化が異なる様子が観察された。

【考察】今回の 40℃保存という自動酸化の系において、乳化物の酸化安定性は、粒子径の低下とともに向上することが確認された。乳化粒子の微粒化によってその粒子界面の総面積や、対油分との比率等が変化し、乳化物の酸化安定性が高まっているのかもしれない。本現象の更なる解析のために、極性の異なるラジカル発生剤を用いた酸化誘導系での確認や、酸化防止剤の影響の確認、HPLC-MS/MS を用いた発生過酸化物種の解析等を行っていく予定である。

1) 宮下和夫、オレオサイエンス、6 巻、585 （2006）

2) N. Gotoh *et al*, *J. Oleo Sci.*, **59** 631 （2010）

一般演題3

プラズマローゲンの一重項酸素クエンチング機序の解明

○加藤俊治, 渡邊菜月, 乙木百合香, 仲川清隆

東北大学大学院農学研究科・食品機能分析学

【背景】 著名な活性酸素である $^1\text{O}_2$ による化合物の酸化は、二重結合におけるヒドロペルオキシドやエンドパーオキシドの形成から始まる¹⁾。生体膜リン脂質の一種であるプラズマローゲン (Pls) は、*sn*-1 位のビニルエーテル基が $^1\text{O}_2$ と反応し、自身はヒドロペルオキシド（もしくはエンドパーオキシド）となり $^1\text{O}_2$ をクエンチングして、抗酸化性を発揮すると言われているが、未だ証明されていない。こうした中で近年当研究室では、質量分析 (MS) によるヒドロペルオキシ基の位置決定法を構築しており、本法を用いることで“Pls の $^1\text{O}_2$ 酸化化物と予想されるヒドロペルオキシドがビニルエーテル基に生成しているのかを推定できる”と考えた²⁾。そこで本法を用いて $^1\text{O}_2$ 酸化させた Pls を解析したところ、上記の推察を支持する幾つかの興味深い結果が得られたので発表する。

【方法】 Pls 分子種の一つである 1-(1Z-octadecenyl)-2-oleoyl-*sn*-glycero-3-phosphoethanolamine (PE P-18:0/18:1(9Z)) をローズベンガルが存在下、光を照射し、 $^1\text{O}_2$ 酸化を行った。 $^1\text{O}_2$ 酸化させた PE P-18:0/18:1(9Z) を Na^+ の存在下で MS にインフュージョンし、ヒドロペルオキシ基の位置を解析した。本サンプルのさらに詳細な情報を得るため、続いて本サンプルを LC-MS で分析した。

【結果】 $^1\text{O}_2$ 酸化させた PE P-18:0/18:1(9Z) (m/z 753 $[\text{M}+\text{Na}]^+$) の Q1 マススペクトルを取得したところ、 m/z 785 $[\text{M}+20+\text{Na}]^+$ が検出され、酸化物の生成が確認された。そこでこのプロダクトイオンを解析したところ、主にビニルエーテル基に生成したヒドロペルオキシドに起因するプロダクトイオンが検出された。Pls は *sn*-2 位にも不飽和脂肪酸由来の二重結合を有するが、本結果から $^1\text{O}_2$ は、*sn*-2 位の不飽和脂肪酸よりも、*sn*-1 位のビニルエーテル基と速やかに反応し、おそらくエンドパーオキシドではなくヒドロペルオキシドを生成することが示唆された。ところで Q1 マススペクトル上には、 m/z 785 の他、多量の m/z 767 $[\text{M}+20-\text{H}_2\text{O}+\text{Na}]^+$ が認められた。そこでこの化合物の構造情報を得るため、LC-MS で分析を行ったところ、この化合物はビニルエーテル基に生成したヒドロペルオキシドの脱水反応で生じていると予想された。

【結論】 ヒドロペルオキシドが確かにビニルエーテル基に生成されること、さらにビニルエーテル基に生成されたヒドロペルオキシドは速やかに脱水反応を引き起こす可能性が示された。生成物は生体にとって無毒なエステルと水であるため、こうした Pls の $^1\text{O}_2$ クエンチング機序は非常にユニークと言えるであろう。この機序を詳細に調べていくために、現在さらなる解析を進めている。

【謝辞】 本研究は、JST 共創の場形成支援プログラム JPMJPF2201 の支援を受けたものです。

参考文献

- 1) Morand, O.H. *et al.*, *J. Biol. Chem.* **263**, 11597-11606 (1988) .
- 2) Kato, S. *et al.*, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **32**, 2399-2409 (2021) .

一般演題 4

中鎖脂肪酸の継続摂取が BMI が高めの方の低強度身体活動時の基質代謝に与える影響

辻野 祥伍、野坂 直久、定光 翔平、安藤 菜々花

日清オイリオグループ株式会社 技術本部 中央研究所

【目的】肥満は数多くの疾患の原因となることが知られているが、日本を含め、世界中で肥満者数は増加傾向にある。肥満の改善にはエネルギー出納を適切に保つことが肝要であることは言うまでもないが、エネルギー基質として脂肪の利用を高めることも重要であることが報告されている。これまでに、普通体重者において中鎖脂肪酸の継続摂取が身体活動時の脂肪利用を高めることを報告しているが、肥満者に対して同様の機能を発揮するかは不明であった。そこで本研究では、日本の基準で肥満（1 度）者を対象に、中鎖脂肪酸の継続摂取が低強度身体活動時の基質代謝に与える影響を評価することを目的とした。

【方法】本研究はプラセボ対照ランダム化二重盲検クロスオーバー試験で実施した。BMI が 25 以上 30 未満で運動習慣がなく 35 歳から 64 歳の健常男女 30 名を被験者とし、中鎖脂肪酸油（MCT）を 2g 含む試験食品を 2 週間継続摂取させた。身体活動時の基質代謝は、ヒューマンカロリーメーター内に設置した自転車エルゴメーターにて 20watt 負荷で 30 分間身体活動させた際の酸素摂取率および二酸化炭素産生率を Brown の式により求め、これらをもとに脂肪酸化率、炭水化物酸化率、呼吸交換比、エネルギー消費率を算出した。

【結果】介入期間中に 1 名が脱落し、最終症例数は 29 名となった。低強度身体活動時の脂肪酸化率は、プラセボと比較して MCT 摂取群で有意に高値を示した。同様に、呼吸交換比も MCT 摂取群で有意に低値を示した。身体活動強度を METs (metabolic equivalents) に換算すると、平均 2.2METs であった。この身体活動強度は、洗濯 (2.0 METs) や掃き掃除 (2.3 METs)、植物への水やり (2.5 METs) などの日常活動に相当する。

【考察】動物を用いた先行研究において、中鎖脂肪酸の継続摂取による骨格筋のミトコンドリアの生合成増加や、代謝関連酵素の活性化が報告されていることから、本研究で認められた中鎖脂肪酸摂取による脂肪利用亢進の機序として、骨格筋のミトコンドリア機能が高まったことが考えられる。さらに、中鎖脂肪酸油（日清 MCT リセッタ）を被験食品として実施した別の介入研究においても同様の結果が得られている。これらより、中鎖脂肪酸の継続摂取は、BMI が高めの方の日常活動時の脂肪利用を亢進すると考えられる。

