

5 1

No. 0151

食品の脂質酸化に由来するにおいと味の発生における食塩の役割

助成研究者：大島敏明（東京水産大学食品生産学科）

共同研究者：潮 秀樹（東京水産大学食品生産学科）

【目的】 脂質酸化に起因する食品のにおいと味は HPO の位置異性体の組成に影響されると考えられる。しかしながら、食塩の共存下における HPO 位置異性体の生成に及ぼす影響に関する知見は、これまでのところほとんど得られていない。そこで、これまで研究例の多いエイコサペンタエン酸およびリノール酸を脂質モデルとして、食塩共存下における光増感酸化で生成する HPO の位置異性体組成を、通常の自動酸化で得られる HPO 異性体のそれと比較することによって、光増感酸化がにおいと味に与える影響を明らかにする。

【方法】 脂肪酸エステル標品（200mg）のエタノール溶液を約 1cm 四方に細分化した乾燥板のり（40 g）と混和した。ロータリーエバポレータを用いて 30℃、暗所にてエタノールを溜去したのち等量ずつ 2 分した。一方ののりは、深さ 3 cm の水相を通して 500w のタングステン白熱灯にて 5℃で光照射した。他方ののりは同温度で暗所に静置した。一定時間ごとにのり 4g を取り出し、*n*-ヘキサンにて脂質を回収し、比色法による過酸化価（POV）、HPLC と GC/MS による HPO 異性体組成分析、および GC による揮発性化合物の分析に供した。

【結果】 光増感酸化によってのみ生成されるエイコサペンタエン酸由来の 14-*cis,trans*-20:5-OOH およびリノール酸由来の 12-*cis,trans*-18:2-OOH および 10-*cis,trans*-18:2-OOH などの特異的 HPO 異性体を乾燥のりに見出したことにより、食品における光増感酸化が直接的に証明することができた。さらに、これらの特異的 HPO 異性体の分解物は自動酸化では生成されないことから、脂質の光増感酸化を起こした食品ではにおいと味が自動酸化を起こした食品のそれとは異なることは揮発成分の組成の相違から容易に予想された。伝統的手法である天日乾燥における脂質酸化は、自動酸化とは組成が異なる HPO を生成する光増感酸化が主要であると考えられる。官能的ににおいと味に差があるとされている天日乾燥品と機械乾燥品の風味の相違は、おそらく酸化生成物との相違に基づくものと考えられた。

助成番号 0151

食品の脂質酸化に由来するにおいと味の発生における食塩の役割

助成研究者：大島敏明 (東京水産大学食品生産学科)

共同研究者：潮 秀樹 (東京水産大学食品生産学科)

① 研究目的

食品の貯蔵性を獲得するうえで、水分活性の調整は経験的に習得された食品の加工・貯蔵における最も大切な方法の一つである¹⁾。一般には、水分活性の調整には水溶性塩類を添加したり乾燥によって水分を低下させることなどが行われる。とくに、塩化ナトリウム(食塩)の添加は水分活性を低下させるだけでなく、その防菌作用による貯蔵性の獲得への寄与²⁾が明らかとなっており、食塩は水産食品の加工にとっては不可欠な原料である。一方で、食塩には脂質の酸化を促進する作用も知られている³⁾。不飽和脂質と光増感剤が共存すると、可視あるいは紫外光の照射によりヒドロペルオキシドが生成する。この反応機構は光増感酸化と呼ばれ、自動酸化とは区別される⁴⁾。クロロフィル、ヘムタンパク質およびリボフラビンなどの光増感剤は光照射により一重項および三重項の励起状態となり、光増感酸化を引き起こす。光増感剤には作用機作の異なるI型およびII型の2種類が存在する。リボフラビンなどのI型光増感剤はフリーラジカル開始剤として働く。すなわち、I型光増感剤の介在する光増感酸化では、生成されるヒドロパーオキシド異性体の組成は自動酸化で生成されるヒドロパーオキシドのそれと同じとなる。一方、クロロフィルなどのII型光増感剤は基底状態の分子状酸素をエネルギー準位の高い一重項酸素に励起する。一重項酸素は不飽和結合に直接結合することで酸化反応を引き起こす。このように、一重項酸素による不飽和脂質の酸化反応は、フリーラジカルの生成を伴う自動酸化とは作用機序が全く異なる。

食品脂質の酸化は二次生成物として低分子のカルボニル化合物を生成するので、食品の呈味性およびにおいに対する食塩が促進する脂質酸化の影響は、食品の品質を考えるうえで無視できない⁵⁾。一般には、脂質の酸化に伴って酸敗臭と呼ばれる食品としては好ましくないにおいが発生する。しかしながら、場合によっては脂質酸化が食品に独特の風味を与えることがある。例えば、水産物の干物の独特の香りは加工、貯蔵中に進行する脂質酸化により生成したカルボニル化合物に由来するものと考えられている⁶⁾。さらに、これらを培焼などの加熱調理することによる特有の香気の発生も、脂質酸化生成物に由来する⁷⁾。

このように、食品中の脂質成分の酸化はうまく制御できれば、有力な食品の加工、貯蔵手段となりうる潜在性を併せもつ。さらに、食塩の脂質酸化に対する効果をうまく利用することができれば、脂質成分の酸化を自在に制御して、食品の風味を自由に設計することも可能である。食品脂質の酸化一次生成物としてヒドロパーオキシド（HP0）が生成し、HP0はさらに化学的に分解されて二次酸化性生物であるカルボニル類が生成するが、HP0の位置異性体の種類によって生成するカルボニルの種類が大きく異なることが知られている⁸⁾。すなわち、脂質酸化に起因する食品のにおいと味はHP0の位置異性体の組成に影響されると考えられる。しかしながら、食塩の共存下におけるHP0位置異性体の生成に及ぼす影響に関する知見は、これまでのところほとんど得られていない。そこで、これまで研究例の多いエイコサペンタエン酸およびリノール酸を脂質モデルとして、食塩共存下における光増感酸化で生成するHP0の位置異性体組成を、通常の自動酸化で得られるHP0異性体のそれと比較することによって、光増感酸化がにおいと味に与える影響を明らかにする。

② 研究方法

1. 試料

リノール酸メチルエステル（純度99%以上）はSigma社（アメリカ、ミズーリ州）から、エイコサペンタエン酸エチルエステル（純度99%以上）はNu-Chek社（アメリカ、ミネソタ州）から各々購入した。新鮮なオゴノリ *Porphyra yezoensis* (Ueda)は千葉県木更津市で養殖されたものを用いた。オゴノリを機械乾燥して製造された乾燥板のりは木更津市の業者から購入した。

2. 総脂質の抽出および脂質クラスの分析

総脂質（TL）は乾燥板のりからBligh&Dyer法⁹⁾に準じて抽出した。

脂質含量は重量法で測定した。脂質クラスはイアトロスキャンTLC/FID法にて測定した¹⁰⁾。すなわち、クロマロッド-SIII（ヤترون社、東京）にTLのクロロフォルム溶液を1 μ lスポットしたのち、中性脂質の分離には*n*-ヘキサン：ジエチルエーテル：ギ酸（97：3：1，v/v/v）を、また極性脂質の分離にはクロロフォルム：メタノール：水：酢酸（70：35：3.5：0.5，v/v）を展開溶媒として各々用いた。定量にはイアトロスキャンMK-5（ヤترون社）を用いた。

3. 脂肪酸組成の分析

約50mgのTLは1N KOH-エタノールでけん化したのち、14% BF₃メタノールでメチル化して脂肪酸メチルエステル（FAME）を調製した。FAMEはSupelcowax10

キャピラリカラム (0.25 mm i. d. x 30 m, 0.25 μ m, スペルコ社, アメリカ, ミズーリ州) で分離したのち、島津 GC15APF により FID 定量分析を行なった。カラム温度は 150°C に 1 分間保持したのち、1 °C/min で 240°C まで昇温した。試料導入部と検知器は 250°C に設定した。移動ガスにはヘリウムを用いた。

4. のり脂質の光増感酸化

脂肪酸エステル標品 (200mg) のエタノール溶液を約 1cm 四方に細分化した乾燥板のり (40 g) と混和した。ロータリーエバポレータを用いて 30°C, 暗所にてエタノールを溜去したのち等量ずつ 2 分した。一方ののりは、深さ 3 cm の水相を通して 500 w のタングステン白熱灯にて 5°C で光照射した。他方ののりは同温度で暗所に静置した。一定時間ごとにのり 4g を取り出し、75ml の *n*-ヘキサンにて脂質を回収した。脂質のヘキサン溶液はロータリーエバポレータにて約 5ml まで濃縮、ろ過 (0.2 μ m) したのち、その 20 μ l を異性体組成分析に供した。

5. 脂肪酸ヒドロパーオキシド異性体の分析

脂肪酸 HP0 位置異性体は diphenyl-1-pyrenylphosphine (DPPP) を蛍光試薬として用いるポストカラム法^{1 1)}にて分析した。すなわち、脂肪酸ヒドロパーオキシド位置異性体は Supelcosil LC-Si カラム (2.1mm i. d. x 250 mm, 5 μ m, Supelco 社)、移動相として *n*-ヘキサン:エーテル (50:3, v/v) を 0.6ml/min の流速で用いる高速液体クロマトグラフィーによって分離した。分析カラムからの溶出液は DPPP の 1-ブタノール:メタノール (1:1, v/v) 溶液 (3mg/400ml) と混和したのち、78°C に恒温化したステンレス製反応コイル (0.25mm i. d. x 20m) に導き、HP0 と DPPP とを反応させ、生成した DPPP オキシドを励起波長 352nm、蛍光波長 380nm にて検出した。HPLC により分離した HP0 異性体を分取したのち、 NaBH_4 によるヒドロキシ基への還元、水素添加による飽和化を行ったのち、トリメチルシリル誘導体としてガスクロマトグラフィー/質量分析により HP0 におけるヒドロパーオキシ基結合位置を帰属した^{1 2)}。

6. 過酸化物価の測定

全脂質の過酸化物価 (POV) はチオシアン酸カリウム鉄を用いる吸光度法^{1 3)}により測定した。

7. 揮発性化合物の分析

内容量 50ml のガラス製バイアル瓶に脂肪酸エステルを塗布した乾燥板のり試料 20g を入れ、テフロン/シリコン薄型セプタムで開口部を密封した。この状

態で光照射を行なった。ヘッドスペース中の揮発性化合物は膜厚 100 μm のポリジメチルシロキサンを抽出相として、25°Cで 15 分間固相マイクロ抽出 (SPME, スペルコ社) を行なった。

揮発性化合物は Supelcowax10 キャピラリカラム (0.25 mm i. d. x 50 m, 0.25 μm , スペルコ社) で分離したのち、島津 GC12APF により FID 定量分析を行なった。カラム温度は 50°Cに 3 分間保持したのち 1°C/min で 240°Cまで昇温した。試料導入部と検知器は 250°Cに設定した。移動ガスにはヘリウムを用いた。

③ 研究結果

1. のりの脂質クラスおよび脂肪酸組成

乾燥板のり TL の脂質含量は 0.85%で、その 75%はリン脂質が占めていた。ホスファチジルエタノールアミン(59%)、スフィンゴミエリン (9.1%) およびホスファチジルコリン(7.3%)が主要な脂質クラスであった。中性脂質は主に遊離脂肪酸(8.9%)、トリグリセリド(2.2%) およびステロールエステル(13.6%)から構成されていた。

乾燥板のり TL の脂肪酸組成を Fig. 1 に示した。主な脂肪酸はエイコサペンタエン酸 (20:5n-3, 55.5%) と 16:0 (25.0%) であった。不飽和脂肪酸は 70.8% を占めていた。この脂肪酸組成の結果から、乾燥板のりの表面にコーティングする脂肪酸エステルとして 20:5n-3 およびリノール酸 (18:2n-6) を選択した。

2. 過酸化物価の変化

リノール酸メチルを塗布した乾燥板のりに光を照射した際の TL の POV の変化を Fig. 2 に示す。光照射時間が増すにつれてのりから回収した POV は増大した。一方、同温度、暗所に保存したリノール酸メチルを塗布した乾燥板のり TL の POV には大きな変動は認められなかった。光照射した場合の POV の増大は、Fig. 3 に示すようにエイコサペンタエン酸を塗布した乾燥板のりの場合にも同様に観察された。以上の光照射の有無に伴う POV の変化から、乾燥板のりに光を照射した場合には、脂質の光増感酸化が進行することが強く示唆された。

3. リノール酸メチルヒドロパーオキサイド異性体組成の変化

リノール酸メチルを塗布した乾燥板のりに光を照射した際のリノール酸メチル HPO 異性体の HPLC クロマトグラムを Fig. 4 (A) に示した。光照射を 1.5 時間継続したところ、HPLC によって 5 つの部分分離したピークが検出された。光照射時間を 4.5 時間まで延長すると、これらのピークのうち、No. 2 と No. 5 のピー

ク面積比は他のピークのそれに比べて増大した。なお、No. 2 と No. 5 のピークは 234nm における紫外線吸収を示さなかった (Fig. 4 (B))。

分取したピーク成分の質量分析の結果を既報^{1), 12)}の HPO 異性体の分析結果と照合することにより、各々のピーク成分は以下のとおり同定された。No.1, 13-hydroperoxy-*cis*-9, *trans*-11-octadecadienoate (13-*cis,trans*-18:2-OOH); No.2, 12-hydroperoxy-*cis*-9,*trans*-13-octadecadienoate (12-*cis,trans*-18:2-OOH); No.3, 13-hydroperoxy-*trans*-9, *trans*-11-octadecadienoate (13-*trans,trans*-18:2-OOH); No.4, 9-hydroperoxy-*trans*-10, *cis*-12-octadecadienoate (9-*cis,trans*-18:2-OOH); No.5, 10-hydroperoxy-*trans*-8, *cis*-12-octadecadienoate (10-*cis,trans*-18:2-OOH) および 9-hydroperoxy-*trans*-10, *trans*-12-octadecadienoate (9-*trans,trans*-18:2-OOH) の混合ピーク。

光照射時間を 8 時間まで延長すると、非共役 HPO である 12-hydroperoxy-*cis*-9,*trans*-13-octadecadienoate (12-*cis,trans*-18:2-OOH) および 10-hydroperoxy-*trans*-8, *cis*-12-octadecadienoate (10-*cis,trans*-18:2-OOH) の組成比が著しく増大した (Fig.5)。これに対して、暗所に同時間貯蔵した試料では HPO 異性体の組成比に変化は認められなかった。

4. エイコサペンタエン酸エチルヒドロパーオキシド異性体組成の変化

エイコサペンタエン酸エチルを塗布した乾燥板のりに光を照射した際のエイコサペンタエン酸エチル HPO 異性体の HPLC クロマトグラムを Fig. 6 (A) に示した。光照射を 1.5 時間継続したところ、HPLC によって 8 個の部分分離したピークが検出された。なお、No. 5 と No. 8 のピークは 234nm における紫外線吸収を示さなかった (Fig. 6 (B)) ことから、これらの HPO 異性体は非共役型であることが示唆された。分取したピーク成分の質量分析の結果を既報のヒドロパーオキシド異性体の分析結果¹²⁾と照合することにより、各々のピーク成分は以下のとおり同定された。No.1, 15-hydroperoxy-*cis*-5, *cis*-8, *cis*-11, *trans*-13, *cis*-17-eicosapentaenoate (15-*cis,trans*-20:5-OOH); No.2, 18-hydroperoxy-*cis*-5, *cis*-8, *cis*-11, *cis*-14, *trans*-16-eicosapentaenoate (18-*cis,trans*-20:5-OOH); No.3, 12-hydroperoxy-*cis*-5, *cis*-8, *trans*-10, *cis*-14, *cis*-17-eicosapentaenoate (12-*cis,trans*-20:5-OOH) および 14-hydroperoxy-*cis*-5, *cis*-8, *cis*-11, *trans*-15, *cis*-17-eicosapentaenoate (14-*cis,trans*-20:5-OOH) の混合ピーク; No.4, 11-hydroperoxy-*cis*-5, *cis*-8, *trans*-12, *cis*-14, *cis*-17-eicosapentaenoate (11-*cis,trans*-20:5-OOH); No.5, 17-hydroperoxy-*cis*-5, *cis*-8, *cis*-11, *cis*-14, *trans*-18-eicosapentaenoate (17-*cis,trans*-20:5-OOH); No.6, 8-hydroperoxy-*cis*-5, *trans*-9, *cis*-11, *cis*-14, *cis*-17-eicosapentaenoate (8-*cis,trans*-20:5-OOH) および

9-hydroperoxy-*cis*-5, *trans*-7, *cis*-11, *cis*-14, *cis*-17-eicosapentaenoate (9-*cis,trans*-20:5-OOH); No.7, 5-hydroperoxy-*trans*-6, *cis*-8, *cis*-11, *cis*-14, *cis*-17-eicosapentaenoate (5-*cis,trans*-20:5-OOH); No.8, 6-hydroperoxy-*trans*-4, *cis*-8, *cis*-11, *cis*-14, *cis*-17-eicosapentaenoate (6-*cis,trans*-20:5-OOH).

これらの HPO 異性体のうち、14-*cis,trans*-20:5-OOH の組成比は 4.5 時間の光照射の間に増加傾向を示したが、その他の HPO 異性体組成に顕著な変動は認められなかった (Fig.7). 一方、エイコサペンタエン酸エチルを塗布した試料を暗所に置いた場合には、リノール酸メチルを塗布した乾燥板のりの場合と異なり HPO の蓄積は認められなかったことから、エイコサペンタエン酸エチルは本実験条件下では不安定であることが示唆された。

5. 揮発性化合物組成の相違

エイコサペンタエン酸エチルを塗布した乾燥板のりの揮発性化合物のガスクロマトグラムを Fig.8 に示す。同条件下で揮発性化合物を捕集したにもかかわらず、光照射した試料 (上図) では暗所に貯蔵した場合 (下図) に比べ全体にピーク数が多く複雑なクロマトグラムを示した。とくに、ピーク No.1, 2, 4, 5, 8 のピーク面積が大きかったことから、これら化合物のヘッドスペース中の含量は光照射によって増加することが示唆された。

④ 考察

本研究では乾燥のり脂質は光増感酸化によって脂質酸化が促進されることが明らかとなった。光増感物質としてクロロフィルが作用しているものと考えられる。これまで、のりなどの光増感物資含量の高い食品では、光に暴露することによって脂質酸化が促進されるとの指摘は多くなされてきた¹⁴⁾。しかしながら、それらの多くは1次酸化生成物であるヒドロパーオキシドの2次分解物である揮発性カルボニル化合物の分析結果により類推された結果であった。多成分系である食品では化学的に不安定であるヒドロパーオキシドの分析が技術的に難しことから、食品系における脂質光増感酸化を特異的なヒドロパーオキシド異性体を捉えて直接的に証明した例は皆無であった。本研究により光増感酸化によってのみ生成されるエイコサペンタエン酸由来の14-*cis,trans*-20:5-OOH およびリノール酸由来の12-*cis,trans*-18:2-OOH および10-*cis,trans*-18:2-OOHなどの特異的HPO異性体を乾燥のりに見出したことにより、食品における光増感酸化が直接的に証明された。さらに、これらの特異的HPO異性体の分解物は自動酸化では生成されないことから、脂質の光増感酸化を起こした食品ではにおいと味が自動酸化を起こした食品のそれとは異なることは

揮発成分の組成の相違から容易に予想された。

今日では海産魚介類の乾製品の製造には多くの場合機械乾燥が用いられている。この場合、光は乾燥機内部に到達しないことから、進行する脂質酸化は通常の自動酸化機構によるものと考えられる。一方、本研究の結果、伝統的手法である天日乾燥における脂質酸化は、自動酸化とは組成が異なる HPO を生成する光増感酸化が主要であると考えられる。官能的においと味に差があるとされている天日乾燥品と機械乾燥品の風味の相違は、おそらく酸化生成物との相違に基づくものであろう。しかしながら、コンブなどの海藻類には揮発性ヨウ素化合物が多く含まれることから^{1,5)}、揮発性化合物のクロマトグラムプロファイルの相違だけでは、のりのにおいと味の相違を結論付けられない。揮発性化合物に関しては、さらに詳細な検討が必要である。

④ 今後の課題

本報告書作成時において、食塩が介在する天日乾燥と機械乾燥における脂質酸化機構の相違に関する検討は十分に行なえなかった。早急に検討する予定である。

⑥ 文献

- 1) 野中順三九、小泉千秋、大島敏明 (2000) 食品保蔵学. 恒星社厚生閣
- 2) 水産物乾製品における食塩の防腐効果について. 日水誌、51(1), 87-90 (1985).
- 3) C. Koizumi, T. Ohshima and S. Wada :Inhibitory effect of bigeye tuna meat extract on sodium chloride-catalyzed oxidation of linoleate. *Nippon Suisan Gakkaishi*, 50, 275-280 (1984).
- 4) E.N. Frankel (1998) "Photooxidation of unsaturated fats" in *Lipid Oxidation*, Oily Press, Glasgow, pp. 43-54.
- 5) C.E. Eriksson: Lipid oxidation catalysts and inhibitors in raw materials and processed foods. *Food Chem.*, 9:3 (1982).
- 6) 太田静行: 魚油. "水産物のにおい" (小泉千秋編), 恒星社厚生閣, pp. 62-71 (1989).
- 7) 笠原賀代子: 調理加工食品. "水産物のにおい" (小泉千秋編), 恒星社厚生閣, pp. 93-101(1989).
- 8) E.N. Frankel: Volatile lipid oxidation products. *Prog. Lipid Res.*, 22, 1-33 (1982).
- 9) Bligh EG, Dyer WJ. A rapid method of total lipid extraction and purification.

- Can J Biochem Physiol 37:911-917 (1959).
- 10) T.Ohshima and R.G.Ackman (1991) New development in Chromarod/Iatroscan TLC-FID: Analysis of lipid class composition. *J. Planar Chromatogr.*, 4(1), 27-34.
 - 11) T.Ohshima, A.Hopia, J.B.German and E.N.Frankel (1996) Determination of hydroperoxides and structures by high-performance liquid chromatography with post-column detection with diphenyl-1-pyrenylphosphine. *Lipids*, 31(10), 1091-1096.
 - 12) T.Ohshima, H.Ushio and C.Koizumi (1997) "Analysis of polyunsaturated fatty acid isomeric hydroperoxides by HPLC with a post-column fluorescent detection. In *Flavor and Lipid Chemistry in Seafood* (Ed. by F. Shahidi) ACS Symposium Series 674, Am. Chem. Society, Washington, D.C. pp.198-217.
 - 13) Chapman, R.A., and Mackay, K. (1949) The Estimation of Peroxides in Fats and Oils by the Ferric Thiocyanate Methods. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 26, 360-363.
 - 14) R.J. Hsieh (1989) "Oxidation of polyunsaturated fatty acids: mechanisms, products, and inhibition with emphasis on fish". In *Advances in Food and Nutrition Research*. Vol.33. Academic Press, New York, pp. 233-341.
 - 15) 高橋英史, 隅谷栄伸, 稲田有美子, 森大蔵: コンブの揮発性ヨウ素化合物の同定とその香調. *日食科工誌*, 49, 228-237 (2002).

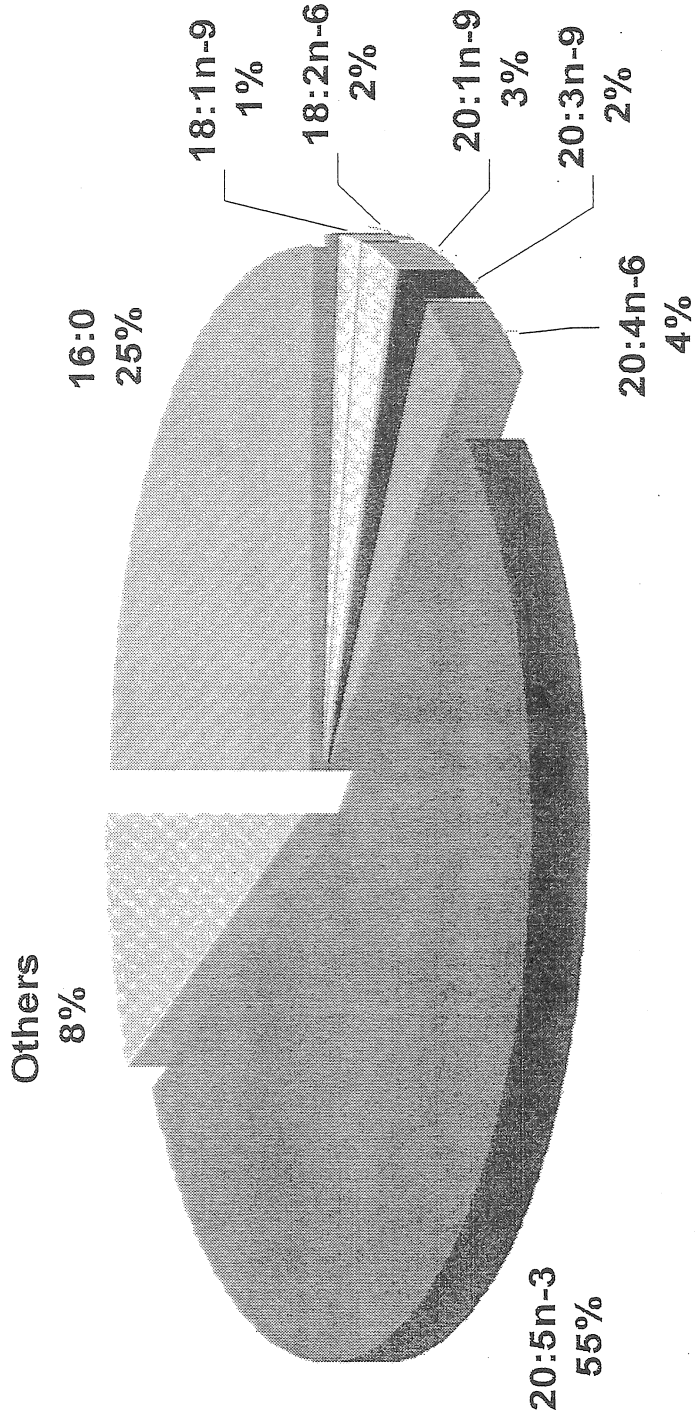


Fig. 1. Prominent fatty acids of dried seaweed

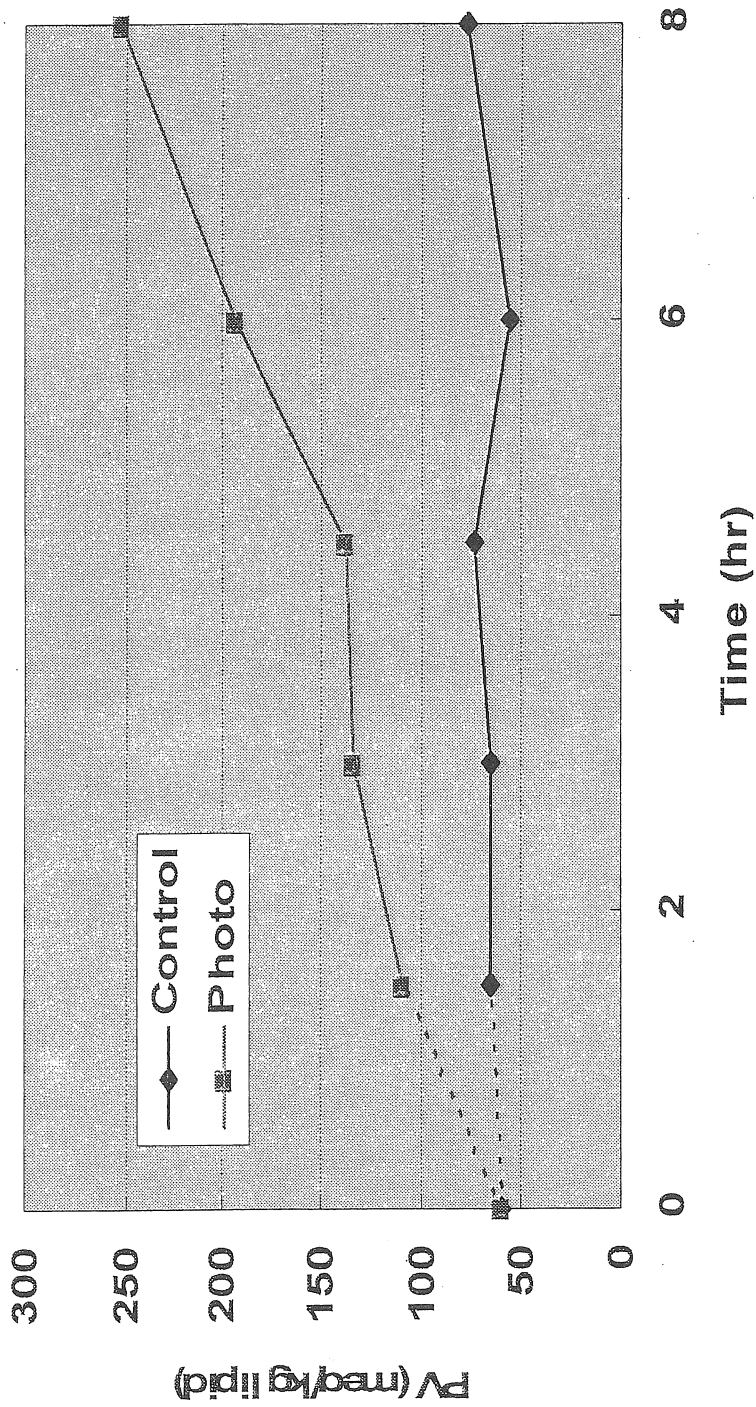


Fig. 2. Peroxide values of linoleic acid methyl ester recovered from dried seaweed

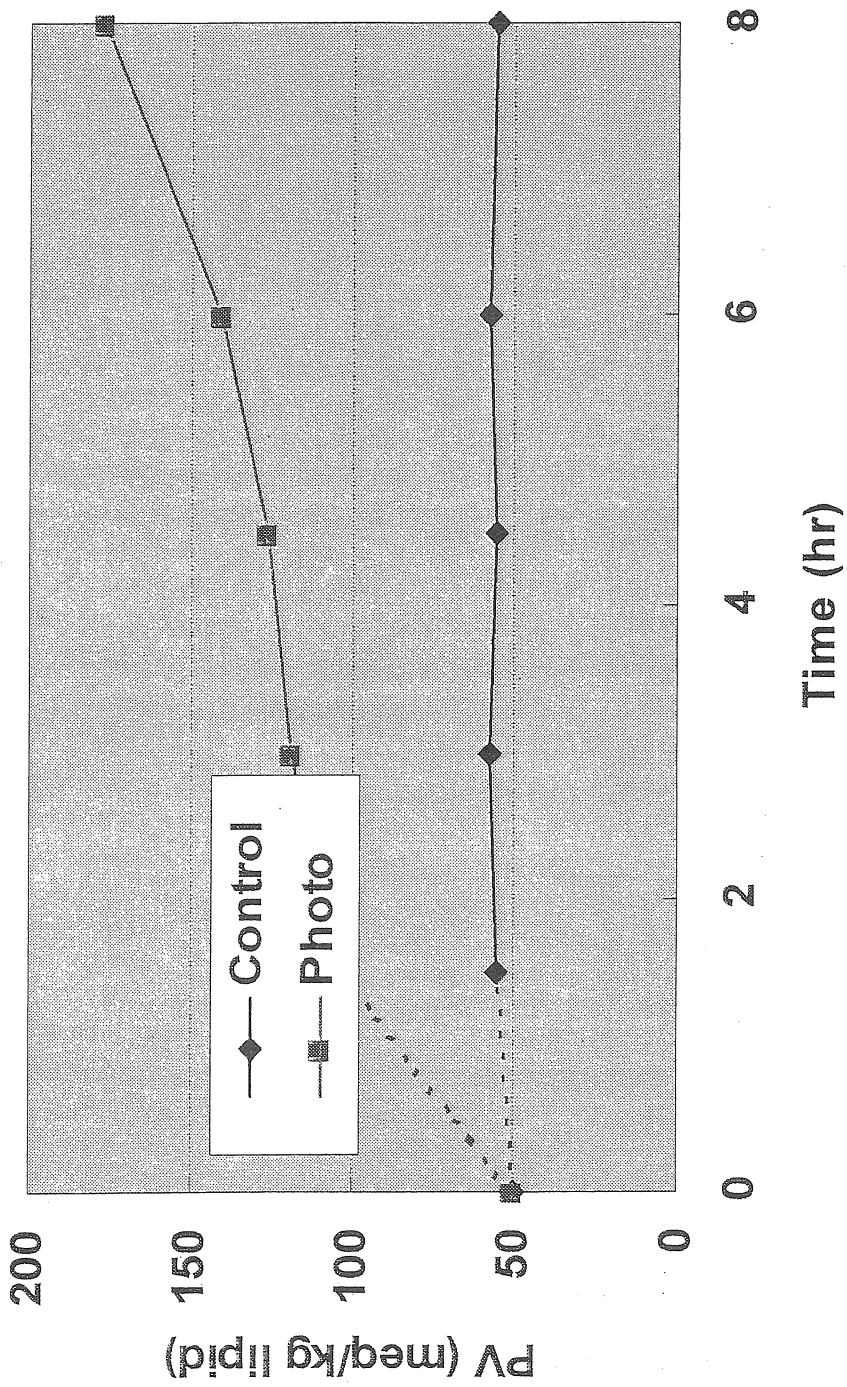


Fig. 3. Peroxide values of EPA ethyl ester recovered from dried seaweed

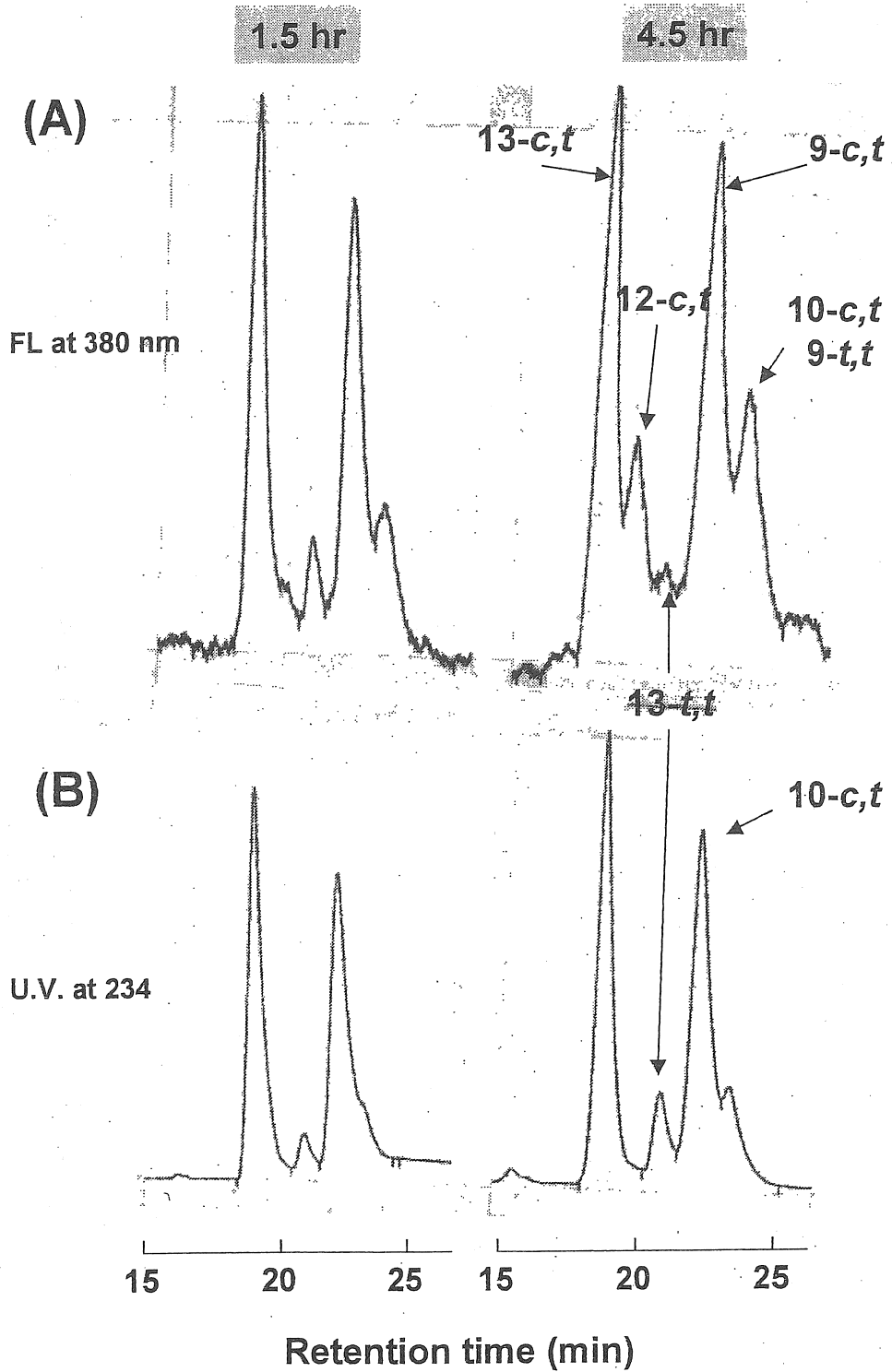


Fig. 4. Changes in isomeric hydroperoxides of methyl linoleate impregnated on dried seaweed

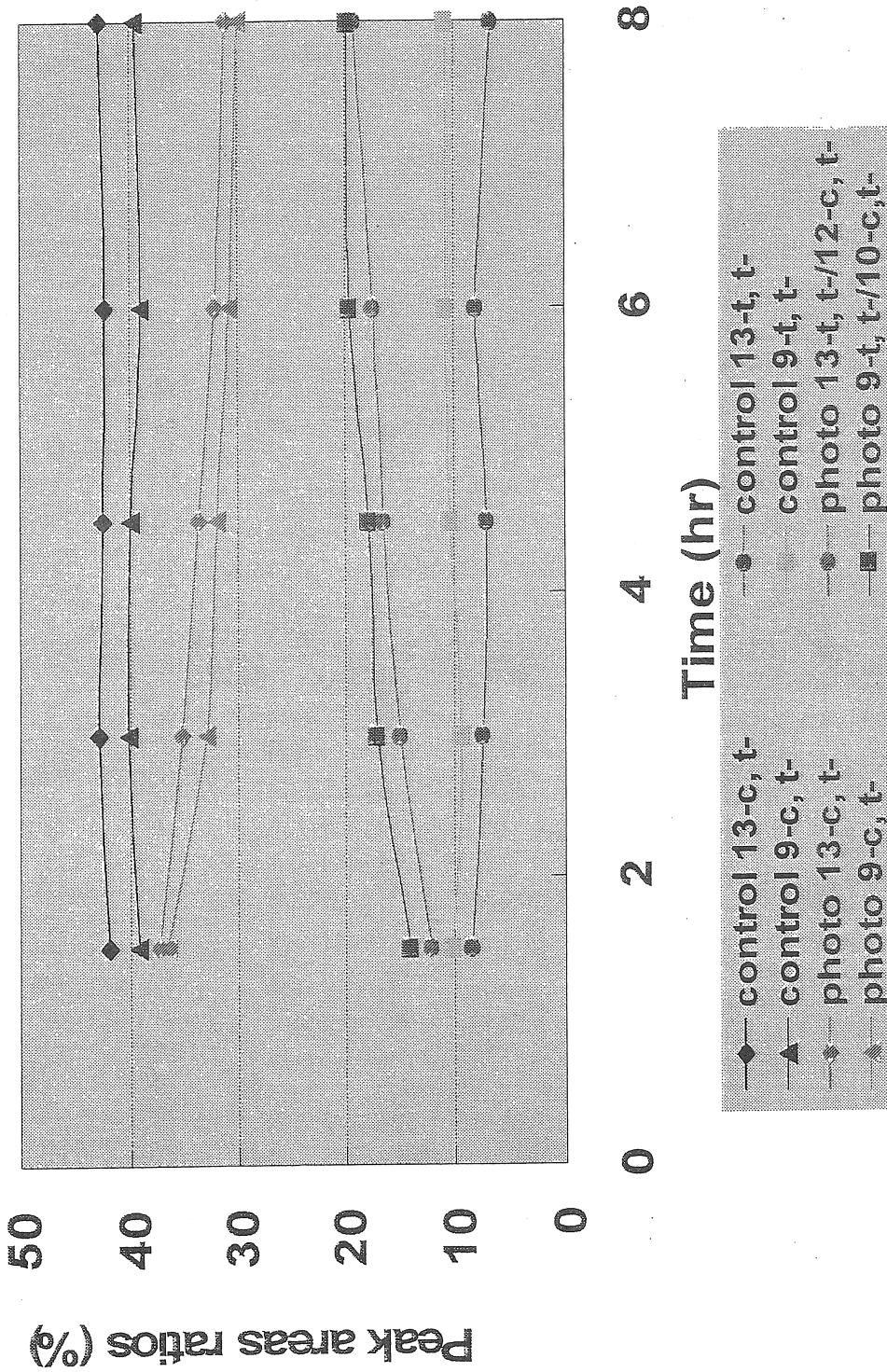


Fig. 5. Changes in isomeric hydroperoxide compositions of linoleic acid methyl ester

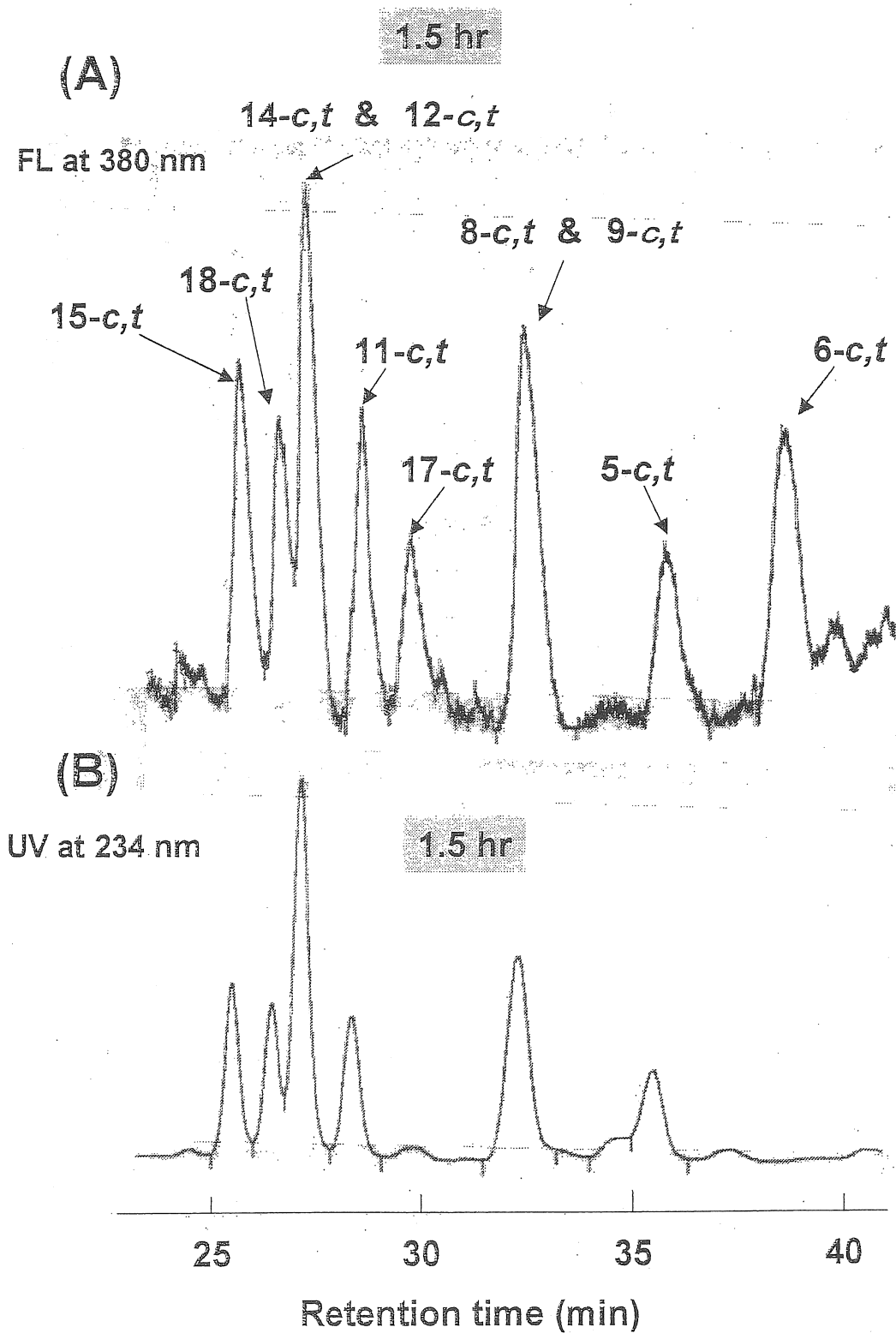


Fig. 6. Changes in isomeric hydroperoxides of ethyl eicosapentaenoate impregnated on dried seaweed

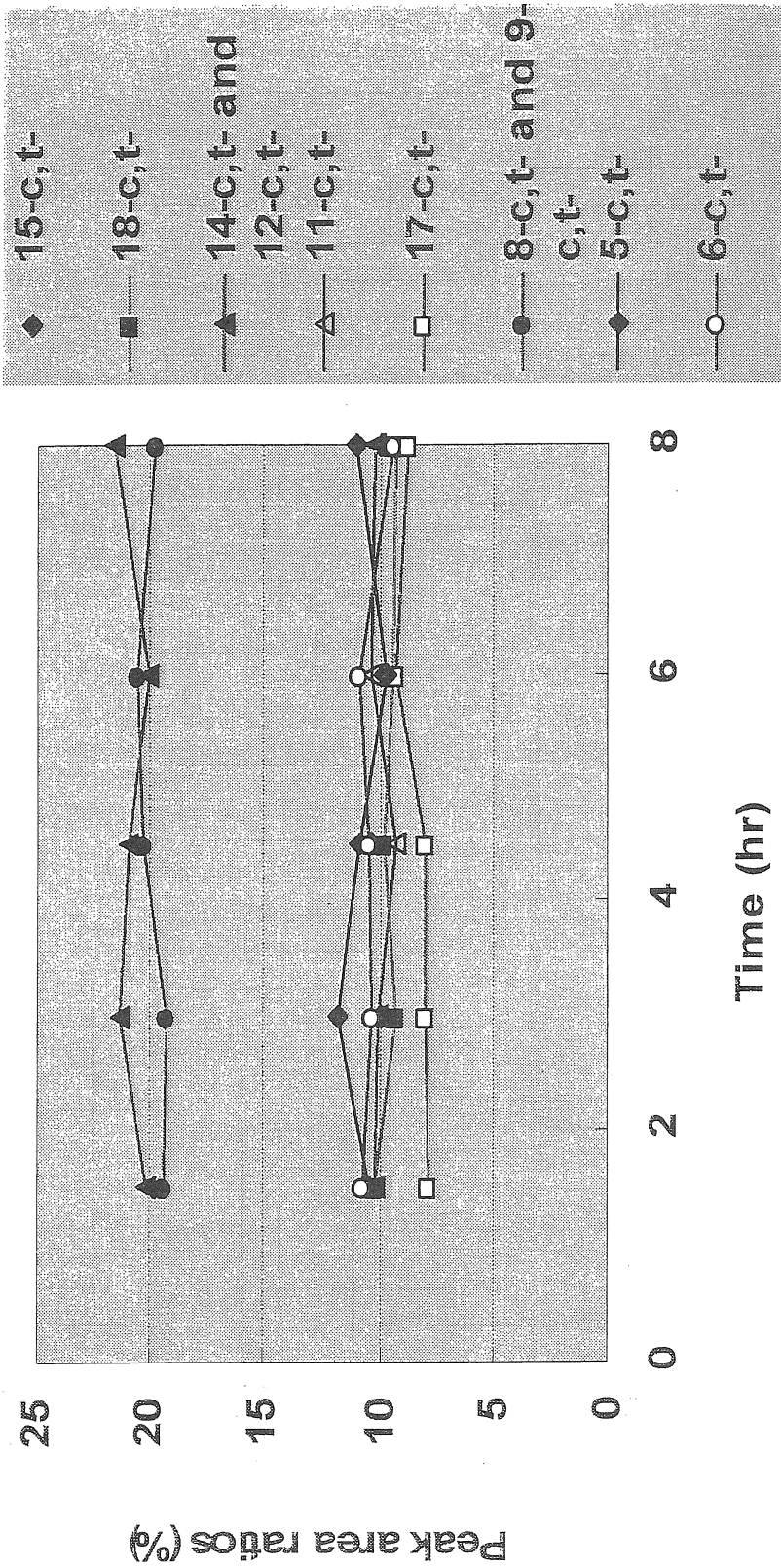


Fig. 7. Changes in isomeric hydroperoxide of EPA ethyl ester

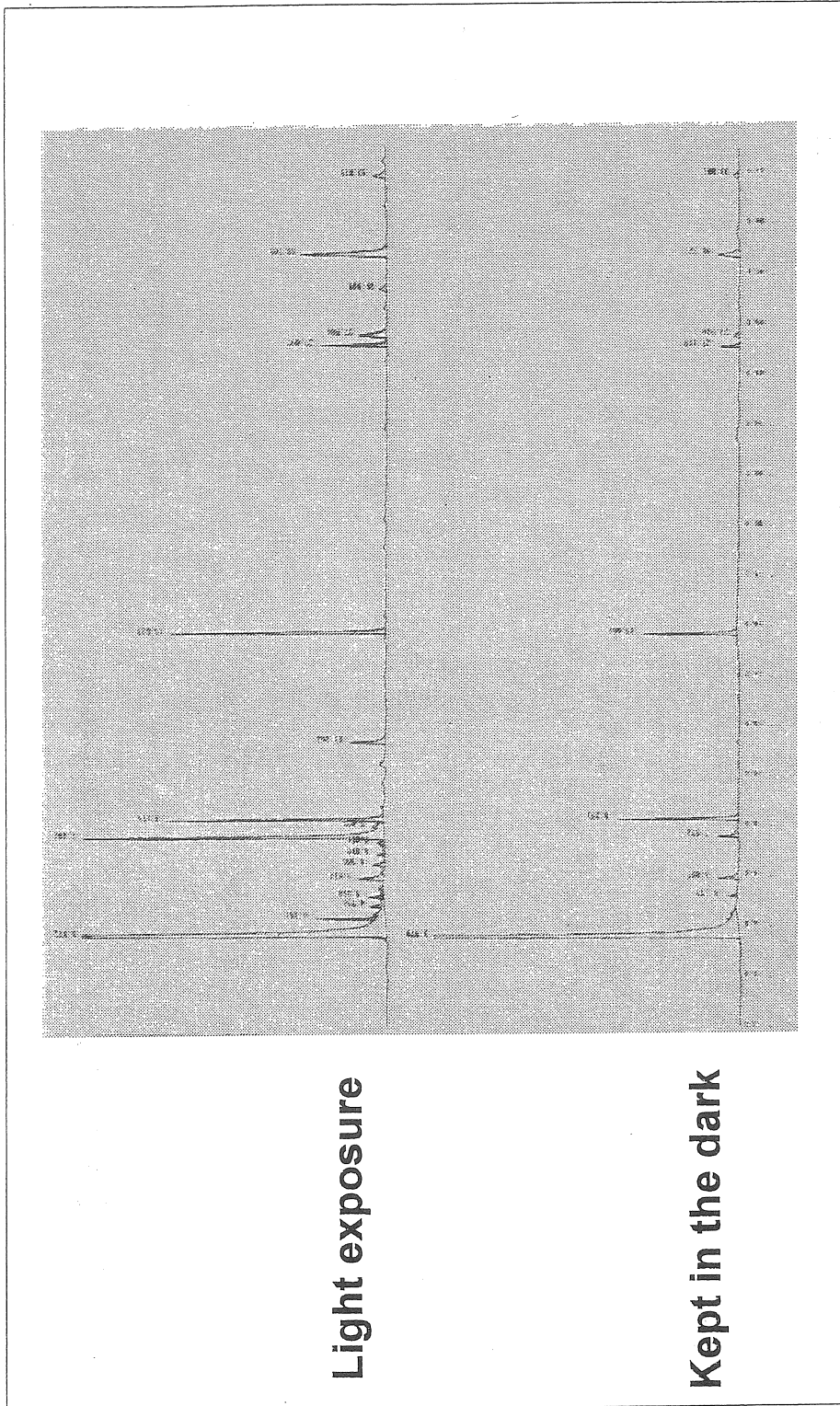


Fig. 8. FID gas-chromatograms of volatiles from EPA-impregnated dried seaweed

Effects of Salt on Generation of Odor and Taste of Foods Due to Lipid Oxidation

Toshiaki Ohshima and Hideki Ushio

Department of Food Science and Technology

Tokyo University of Fisheries

Summary

Photooxidation of lipids on the surface of dried seaweed that was previously exposed to visible light without specially adding photosensitizer was studied. Dried seaweed impregnated with methyl linoleate on the surface was divided into two parts. One part was exposed to a 500-watt tungsten bulb in a low temperature room at 5°C and then the impregnated lipids were extracted with *n*-hexane. The other part was stored in the dark as control. Positional isomers of hydroperoxides generated from the impregnated methyl linoleate were separated by high-performance liquid chromatography and further identified by mass-spectrometry. For the dried seaweed kept in the dark contained four hydroperoxide isomers, including 13-hydroperoxy-*cis*-9, *trans*-11-octadecadienoate (13-*c,t*-18:2-OOH), 13-hydroperoxy-*trans*-9, *trans*-11-octadecadienoate (13-*t,t*-18:2-OOH), 9-hydroperoxy-*trans*-10, *cis*-12-octadecadienoate (9-*t,c*-18:2-OOH), 9-hydroperoxy-*trans*-10, *trans*-12-octadecadienoate (9-*t,t*-18:2-OOH). For the dried seaweed exposed to light, the oxidized products contained not only above four isomers, but also 12-hydroperoxy-*cis*-9, *trans*-13-octadecadienoate (12-*c,t*-18:2-OOH) and 10-hydroperoxy-*trans*-8, *cis*-12-octadecadienoate (10-*t,c*-18:2-OOH). When fresh seaweed was exposed under sunlight, formation of 12-*cis,trans*- and 10-*cis,trans*-hydroperoxides of methyl linoleate was verified. The dried seaweed impregnated with ethyl eicosapentaenoate also formed certain hydroperoxide isomers due to singlet-oxygen oxidation, including 6-hydroperoxy-*trans*-4, *cis*-8, *cis*-11, *cis*-14, *cis*-17-ethyl eicosapentaenoate (6-*t,c,c,c,c*-20:5-OOH) and 17-hydroperoxy-*cis*-5, *cis*-8, *cis*-11, *cis*-14, *trans*-18-ethyl eicosapentaenoate (17-*c,c,c,c,t*-20:5-OOH). These results clearly showed that singlet oxygen oxidation of lipids occurred in the seaweed under exposure to the light, and it was concluded that this lipid oxidation was catalyzed by chlorophyll in seaweed as a photosensitizer.