

氏 名 (本籍)	かじ 梶	もと 本	ご 五	ろう 郎 (大阪府)
学位の種類	農	学	博	士
学位記番号	農	第	50	号
学位授与年月日	昭和46年12月9日			
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当			
最終学歴	昭和29年3月 大阪府立大学教育学部卒業			
学位論文題目	食用油脂の熱酸化重合および自動酸化 による品質低下とその防止に関する研究			

(主 査)

論文審査委員	教授 金田尚志	教授 辻村克良
		教授 柴崎一雄
		教授 木村修一

論 文 内 容 要 旨

食用油脂は加工、調理より消費に至るまで種々な経過、保存状態を経るので、その間次第に変質してくる。油脂のこうした変質、とくに変質原因、変質機構、変質生成物および毒性などについては多くの報告が出されている。しかし、調理に用いる食用油脂は上記のごとき個々の現象としてではなく、これらを総合したものとして検討する必要がある。しかるに既往の研究は、実際上の観点から変質問題を掘下げたものは少なく、過酷な条件で変質させたものが多い。ところで、日常の調理、加工条件はそれほど過酷ではなく、軽度の加熱酸化程度である。このような油脂は殆んど毒性を示さないという報告が多く、そのため毒性よりも調理時における油脂の変質およびその変質機構、変質油を用いた調理時の食品の含有成分の変化などが問題となる。しかし、食用油脂の変質現象を調理科学的な立場から本格的に取り扱ったものは見当たらない。

また、食用油脂の変質現象を掘下げた場合、変質油による揚げ物食品の変質以外に変質油そのものの栄養価が問題で、例えば油脂中のトコフェロール (Toc.) の分解が問題となる。加熱酸化時の油脂の栄養価については、もっぱら油脂の有毒成分についてのみ検討されているが、Toc. の損失も無視できないと思われる。さらに従来の研究は調理科学との関連において研究されたものはなく、この点については未知の分野である。

Toc. の損失と関連し、合成酸化防止剤を添加しても短時間の加熱で飛散あるいは分解するため、油脂およびその油脂で調製した食品は変質されやすい。したがって、従来酸化防止剤を有効に使用することは不可能であった。そこで、酸化防止剤の適性使用を確立すべく検討したところ間接添加法が有効であることを明らかにした。

以上のごとく、本論文は調理時の油脂の変質現象と揚げ物食品の相互反応を明白にすると共に、Toc. の損失が加熱酸化時の油脂の栄養価の低下にどれほど関係しているかを究明し、今後のよりよい変質防止対策を見出さんとするものである。

以下、その要約を記す。

結 果

1. 変質油の調理科学的研究

食用油脂は加熱、空気、光線などにより変質するが、揚げ物時は揚げ物材料からフライ油に移行する成分があり、本移行成分の種類および量、その存在形態が油脂の変質におよぼす影響、生成変質油の揚げ材料含有成分の分解などについては全く検討されていなかった。そこで、鯨肉、アジ、緑葉野菜などを揚げた場合フライ油への移行成分について研究を行なったところ、窒素化合物、無機質、鯨油、アジ油およびクロロフィル(緑葉野菜揚げのみ)などがフライ油へ移行し、これらの

移行物が相乗的に作用し、油脂の着色、変質を著しく促進させた。フライ油は貯蔵日数を増すにつれ、油脂中のCu、Feなどは減少した。それは移行してきたタンパク質とCuおよびFeなどが容易に複合体を形成するためであった。Cu-タンパク複合体形成の有無を検討するためモデル実験としてカゼインと硫酸銅を大豆油に添加混合し、180°Cで1時間加熱後、貯蔵し経時的にカゼイン中のCu量を求めた。結果は、図-1のとおりで、貯蔵日数が増すにしたがい遊離のCuは減少し、カゼイン中にCuが増加することを確認した。カゼインと付加したCuの酸化触媒活性は抑えられた。また、図-2~3に示すごとく移行してきた水産魚油はフライ油中のToc.の分解に大いに関与し、Toc.の減少により一層油脂の変質を高める結果になった。

一方、変質油は揚げ材料に含まれる成分の分解および消化性の低下をまねいた。すなわち、材料中のビタミンC、クロロフィル、フライ油中のクロロフィルおよびToc.は過酸化物(PO)によって容易に分解され、肉タンパク質は変性した。クロロフィルの分解物中にピロール誘導体を認められた。ピロール誘導体はクロロフィルと相乗的に作用し、油脂の着色と変質を促進した。調理による揚げ材料中の無機質の損失には、油脂中の遊離脂肪酸が大いに関与した。デンプンの α 化度および消化性は熱酸化重合度の高い油脂で揚げたものほど低く、それは比熱の相違により材料への熱伝導性が異なるためであった。このように調理時の油脂の変質現象は一つの現象でなく、フライ油への移行成分と変質作用、移行成分間の有機化学的な反応と、反応物の酸化に対する二次的な影響、油脂の変質生成物と材料に含まれる成分の分解および油脂中のToc.の分解、あるいはその分解物が油脂の変質促進作用を示すなど相互関係の深いものであり、とくにToc.の減少は、後述するように油脂の栄養価を低下させる主要因であることを認めた。

2. 油脂食品の変質現象と食品成分間の有機化学的反応

油脂を含む食品(油脂食品と略)は食用油脂と同様変質するが、これは各種の成分が共存しているものである。そのため、油脂そのものに比べ変質速度、諸特数および構成脂肪酸の変化、抽出油脂量の減少など変質現象は複雑である。また、酸化脂質および酸化脂肪酸がタンパク質と付加し複合体を形成するなど食品を構成する成分間に有機化学的な反応が認められた。酸化脂質-タンパク複合体の形成機構は、図-4のIR吸収スペクトル(複合体から分別した脂肪酸メチル)に示すごとく、 $2,300\text{ cm}^{-1}$ 附近に吸収を認め、かつ窒素を有することから、酸化脂質および酸化脂肪酸とタンパク質が結合すると思われた。その反応基は脂質ではパーオキシラジカル、OH基、CHO基およびCO基などで、タンパク質は遊離のNH₂基であると考えられた。

酸化脂質および酸化脂肪酸は油脂の変質を促進するが、そのタンパク複合体は変質促進作用を示

さなかった。

3. 変質油と栄養

小学校、病院、工場、家庭および各揚げ物店で使用中の油脂の変質度は、概して揚げ物店のものが高く、その変質油はラッテの生長を阻害した。すなわち、通常の調理条件下において油脂の変質がひどくなるにつれ栄養価は低下した。熱酸化重合油の場合、泡延距離 32 mm の油脂 (500 g の大豆油を 180 °C で 20 時間加熱したもの) は生長阻害作用を示した。(泡延距離とは、著者の行った方法で、180 °C 加熱油中に 2 × 2 cm、厚さ 3 mm のジャガイモを投下し、投下後、1 分時のジャガイモの周囲より連続して発生する泡の距離をカリパスで測定したものをいう。新鮮油で 25 ~ 26 mm、熱酸化重合度が高くなるにしたがい泡延距離は大となる)。

熱酸化重合油の栄養価の低下原因は、① 油脂の消化率の低下、とりわけ表-1 に示すごとく、熱酸化重合油中の脂肪酸重合物ほど消化率が低く、脂肪酸重合物は 30 ~ 40 % 程度しか消化しない。② *in vitro* の実験で、脂肪酸重合物中、Secondary Product (シリカゲルを用いるカラムクロマトグラフィーで、monomer、dimer、Secondary Product 部に分別) は、脂肪酸の酸化的分解反応、Succinic および malic dehydrogenase の作用をやゝ阻害した。生体内での酵素阻害作用については不明な点が多い。生体各組織中のトリグリセリドの占める割合は、熱酸化重合度の高い油脂を投与したラッテほど少なく、また、表-2 に示すごとく、C18:2 の含有割合が低い。③ 一方、調理時は油脂中の Toc. の減少が著しく多い。その Toc. の減少が生長にどの程度影響しているかを検討するため、加熱により減少した量だけの Toc. を補充した。(大豆油中の Toc. は α -、 γ - および δ -Toc. の混合物で、それぞれの割合は 10 : 42 : 23 である。そこで、補充に用いた Toc. は上記の割合に近いものを選んだ。すなわち、エーザイ株式会社製品で、純度 80 % の天然物の混合 Toc. を用い、 α -、 γ -、 δ -Toc. のそれぞれの割合は 15 : 45 : 25 である)。図-5 に示すごとく、熱酸化重合度の高い油脂でも、Toc. を補充したラッテの生長は、新鮮油飼育ラッテの生長度合とほとんど同じまで回復した。また、熱酸化重合油の投与にみられるような脂肪肝の生成はなく、血液および肝臓中の Toc. 量も正常値を示し、C18:2 量の減少も認められなかった。

したがって、加熱酸化時の油脂の栄養価の低下は、酸化油脂中の有毒成分とその酵素阻害作用そのものより、むしろ、Toc. の減少に伴う代謝異常の方が栄養価低下の主因子ではないかと考えられる。表-2 で示した熱酸化重合油投与によるラッテの肝臓の脂質中の必須脂肪酸である C18:2 の減少は、有毒成分による酵素阻害作用とみるより、Toc. 欠乏に基づく C18:2 の酸化分解と

もいえる。Toc. は生理作用と Biological antioxidant としての作用が認められる。合成酸化防止剤 BHA および BHT は Biological antioxidant としての作用は認められなかった。

前述のごとく、調理時、揚げ物より各種の成分がフライ油へ移行し、油脂の変質を促進させると共に Toc. の分解を促すが、従来のように調理を行わず、単なる加熱と栄養価の低下原因を油脂の有毒物質のみに主眼がおかれてきたことは、毒性機構解明上に問題があり、片手落ちである。食用油脂の変質現象、栄養価は調理科学と関連づけてこそ意義があるものと思う。

4. 油脂食品の変質防止対策

以上のごとく、油脂中の Toc. は調理時急減するため、油脂の栄養価と酸化防止作用の低下はまぬがれない。また、Toc. 以上に添加された合成酸化防止剤 BHA および BHT は短時間の加熱で飛散および分解し、合成酸化防止剤添加油脂のみならず、その油脂で調製された食品には全く酸化防止効果が認められない。そこで、酸化防止剤の使用条件、①油脂への添加。②噴霧法（油脂食品に酸化防止剤溶液を噴霧）。③浸漬法（酸化防止剤を分散させた溶液に揚げ物材料を浸漬後、フライする）。④包装紙への適用（包装資材の中に酸化防止剤を練り込む）。⑤間接添加法（酸化防止剤を含ませた紙片を食品と共に包装する）などと酸化防止性について検討し、間接添加法がすぐれていることを証明した。間接添加法による酸化防止効果は、図-6 に示すごとく、BHA を含ませた吸収紙中の BHA が貯蔵日数を増すと共に徐々に蒸散し、食品の方へ移行したり、包装紙の内面に付着するためであることがわかった。以上のごとく、食品の加工方法および食品の種類により、酸化防止効果を十分発揮できる条件、すなわち、酸化防止剤の適性使用を体系づけた。

5. 総括

以上の結果、1) 調理時は加熱、空気以外に揚げ材料から各種の成分がフライ油へ移行し、移行物が相乗的に作用し、油脂の変質を促進した。変質油は揚げ材料のビタミン、クロロフィルの分解、無機質の減少、タンパク変性などを起させ、デンプンの α 化および消化率を低下させた。また、変質油は材料中の含有成分のみならず、揚げ油中の Toc. および移行してきたクロロフィルを著しく分解した。クロロフィルの分解物としてポルフィリン核の開環物と思われるピロール誘導体を確認し、本ピロール誘導体は油脂の着色および変質を促進した。また、移行成分中、Cu、Fe などの無機質とタンパク質が容易に反応し、複合体を形成するなど調理時の油脂の変質に伴う諸現象を明らかにした。2) 変質現象は食用油脂のみならず、油脂食品についても同様で、酸化脂質とタンパク質が反応し複合体を形成するなど食品成分間の有機化学的な反応が認められた。3) 調理に用いた油

脂の栄養価は、変質度が高い場合、ラットの生長は阻害され、脂肪肝の生成、生体組織内のC18:2が減少するなどの異常が認められた。生長阻害をあらわす変質度は泡延距離32mmの油脂から認められ、栄養価の低下原因は、油脂重合物の消化率の低下と有毒成分（官能基を有する）による酵素阻害作用なども考えられたが、むしろ、Toc.の不足が主要因でないかと思われ、減少した量だけのToc.を補充することにより、生長阻害作用および脂肪肝の生成は抑えられ、また、C18:2の減少は防止された。熱酸化重合油投与時の生体内での脂質の代謝異常はToc.の欠乏によっても起るものと考えた。したがって、調理時の油脂の変質とToc.および材料中の含有成分の分解は栄養価の低下に結びつくことから、調理科学を切離して油脂の栄養価は論じがたいとした。4) 調理時、油脂中のToc.および合成酸化防止剤は短時間で飛散および分解するため、その油脂で調製した揚げ物食品は変質しやすい。油脂食品について酸化防止剤の使用条件と酸化防止性を検討し、間接添加法がすぐれていることを明らかにした。

従来、油脂化学の面でほとんど検討されていなかった変質油と調理科学の面を掘り下げることにより、油脂の変質現象、栄養成分の分解、栄養価および変質防止対策などは相互関係が深く、かつ非常に重要であることを明白にした。

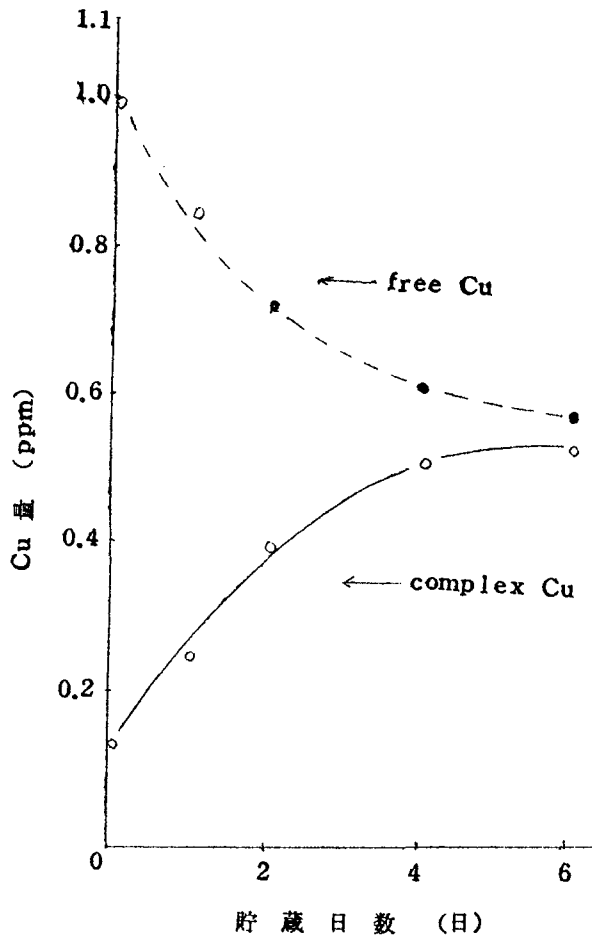


図-1 貯蔵日数と油脂中でのカゼインとCuの反応

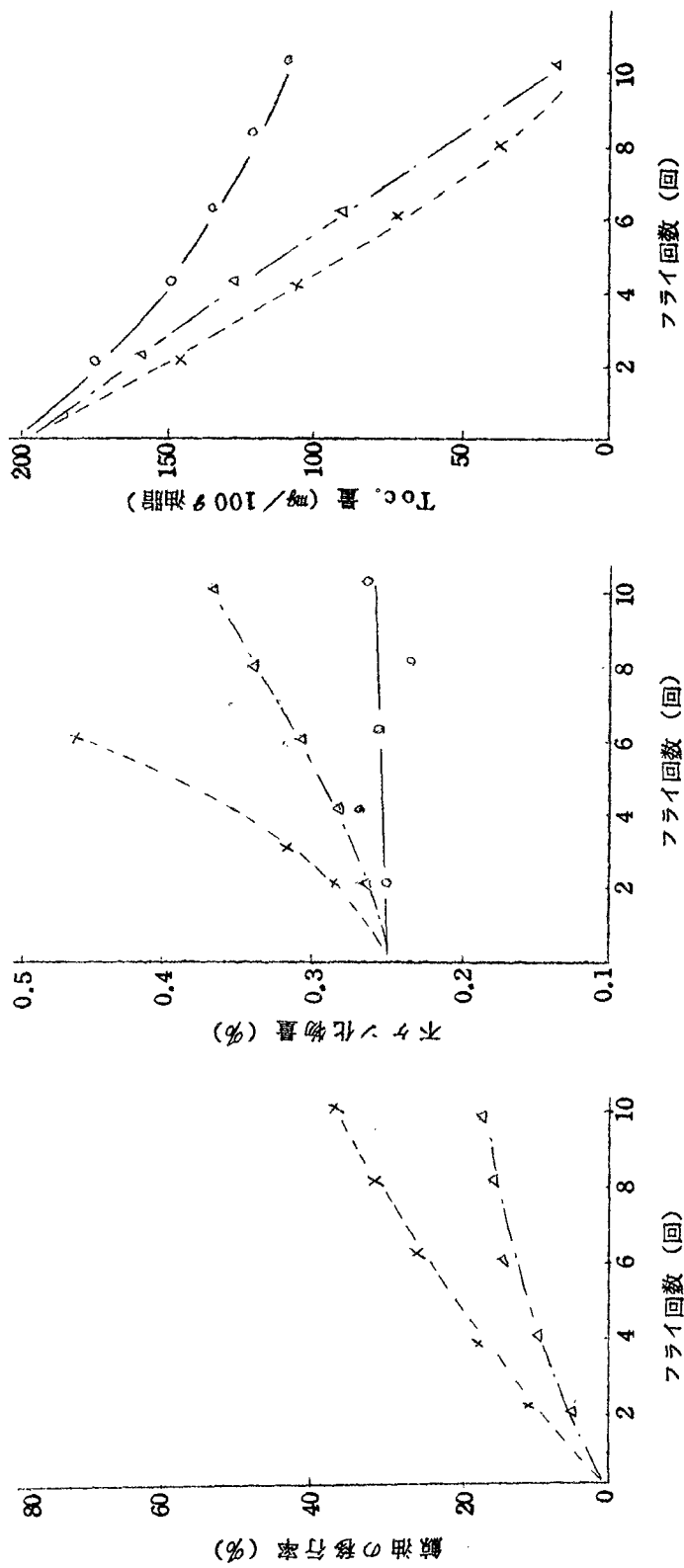


図-2 鯨肉揚げの回数とフライ油へ移行する鯨油量、フライ油中の不ケン化合物、Toc. 量
 ※ フライ回数2回目とは鯨肉100gを1組とし、180°Cで2分間揚げ、同操作を繰返し、鯨肉400g目を揚げたときをいう。以後、鯨肉400gずつ増すごとに4、6・・・回目という。

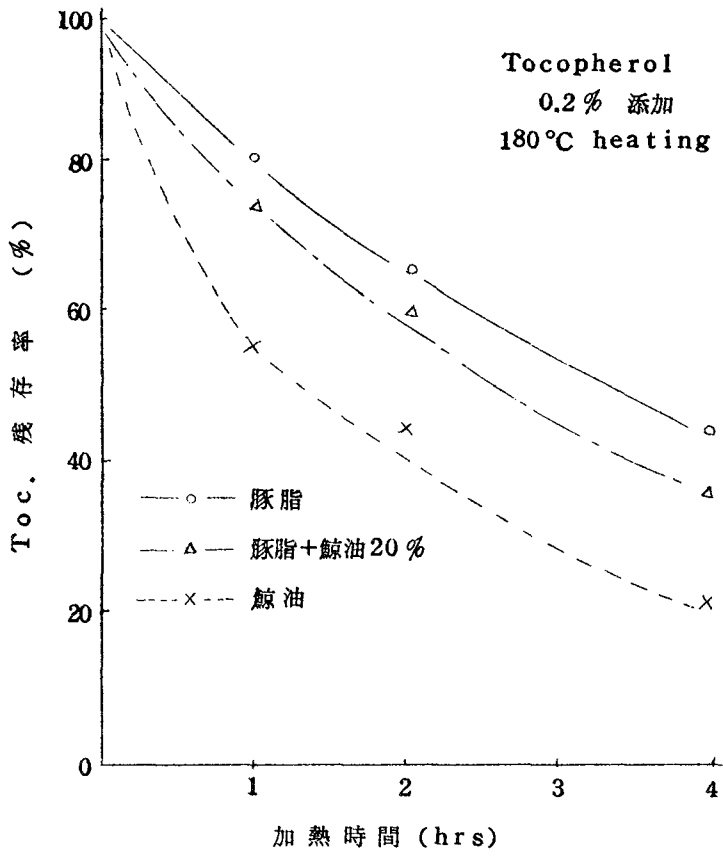


図-3 豚脂、鯨油および混合油と Toc. の分解

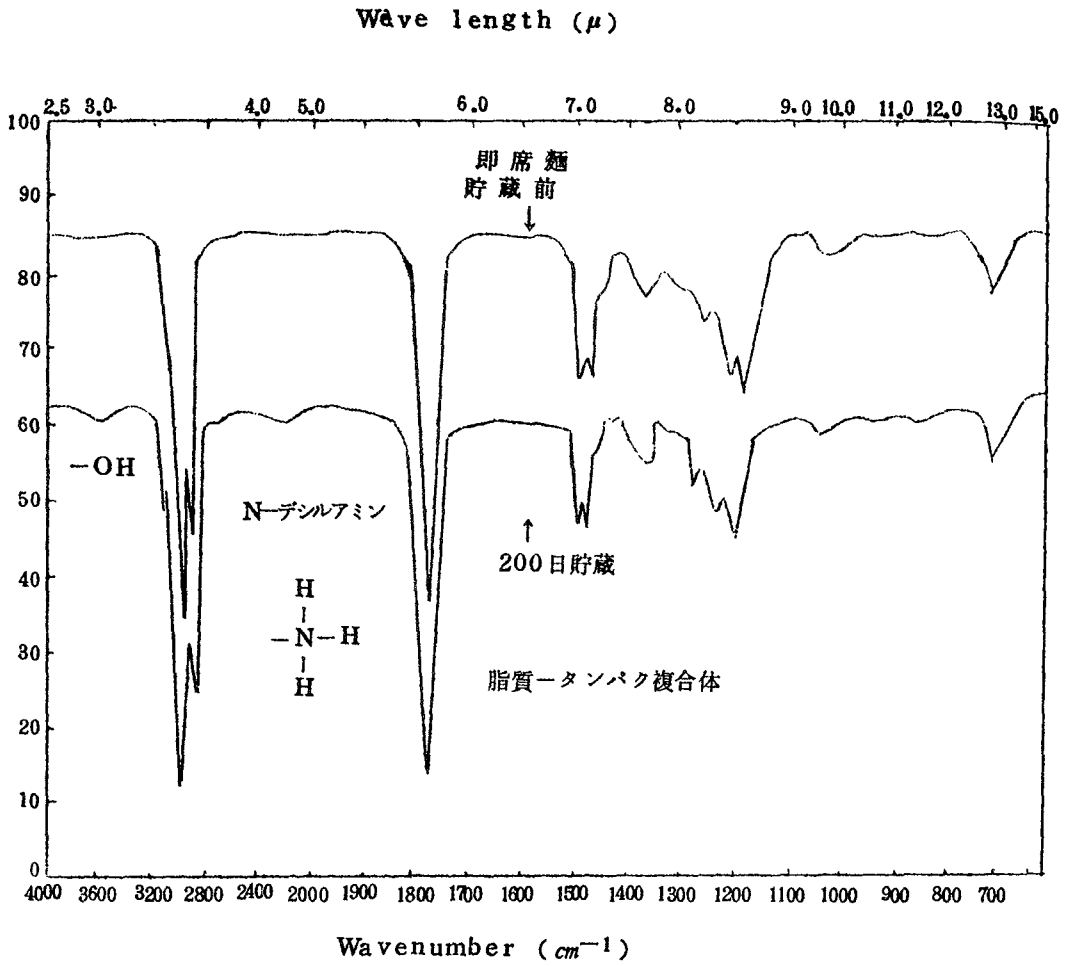


図-4 脂質-タンパク複合体から分別して得た脂肪酸メチルの赤外線吸収スペクトル

表一 熱酸化重合度の異なる大豆油で飼育したラットのフンおよび肝臓中の脂肪酸のモノマー、ダイマーおよび二次生成物の割合

飼育日数 (日)	脂肪酸の 分別物	フン			肝臓		
		新鮮油	熱酸化重合油		新鮮油	熱酸化重合油	
			I	II		I	II
		%	%	%	%	%	%
15	モノマー	95.0	86.2	84.5			
	ダイマー	2.1	5.7	5.8			
	二次生成物	2.4	7.8	9.7			
35	モノマー	94.2	90.4	87.5	98.4	97.7	98.3
	ダイマー	2.3	4.5	7.3	0.8	1.6	1.1
	二次生成物	2.3	5.0	5.2	0.8	1.0	0.6
55	モノマー	93.2	86.3	81.6	97.0	96.5	96.5
	ダイマー	4.0	6.0	8.2	1.8	1.5	2.1
	二次生成物	1.6	7.1	10.0	0.9	1.8	1.2

※ 熱酸化重合油 I. : 大豆油 500 g を 180°C、25 時間加熱、泡延距離 35 mm

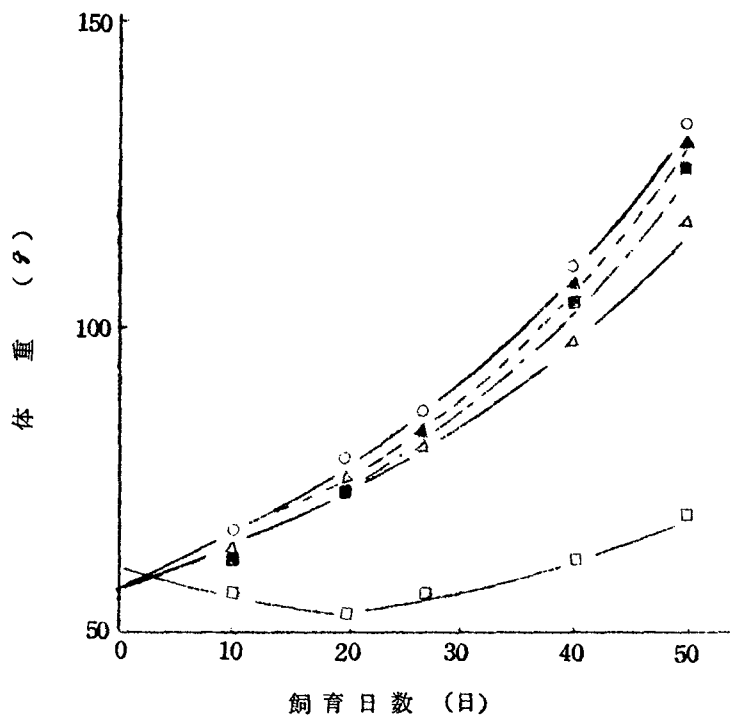
熱酸化重合油 II. : 大豆油 500 g を 180°C、43 時間加熱、泡延距離 50 mm

表-2 熱酸化重合度の異なる大豆油で飼育したラットの肝臓中の脂肪酸組成

組	肝 臓										飼 料 油			
	未 加 熱 油					熱 酸 化 重 合 油					未加熱大豆油	熱酸化重合油		
	I		II			I		II				I	II	
油 脂	TG	DG	FFA	TG	DG	FFA	TG	DG	FFA	FFA				
グリセリド組成	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
C10	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	0.8
C12	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	0.6
C14	1.0	1.0	4.6	1.2	3.1	2.4	0.9	3.0	3.7	3.7	0.4	3.7	0.4	1.6
C14:1	0.3	0.5	1.9	0.5	1.3	1.3	0.3	2.4	3.4	3.4				
C16	19.9	25.6	22.8	24.6	30.9	22.7	25.2	21.7	33.2	33.2	12.5	13.2	13.2	15.2
C16:1	3.7	2.7	5.2	4.9	6.2	9.0	3.7	6.5	18.5	18.5	t			
C16:2	0.7	1.2	1.2	0.7	1.9	1.0	0.7	5.3	1.9	1.9				
C17	0.5	0.9	t	t	1.7	0.7	t	1.4	1.7	1.7				
C18	3.9	18.9	6.2	3.8	17.6	6.8	4.4	11.8	6.6	6.6	3.2	3.7	3.7	4.1
C18:1	26.2	18.0	22.6	29.3	20.4	27.3	31.4	9.5	22.2	22.2	22.9	22.3	22.3	22.1
C18:2	37.5	15.5	15.9	28.0	12.7	13.2	28.7	4.6	8.8	8.8	55.1	54.3	54.3	50.6
C18:3	1.6	1.1	t	1.5	t	t	1.7	t	t	t	6.3	6.1	6.1	4.5
C20	1.4	0.9	6.9	2.5	t	t	1.0	t	t	t				
C20:1	0.9	1.0	t	0.8	t	t	0.1	t	t	t				
C20:3	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t				
C20:4	2.4	1.6	3.8	2.2	t	4.9	1.9	t	t	t				
C22:1	t	1.4	2.6	t	t	t	t	t	t	t				
C22:2	t	2.5	6.3	t	t	10.7	t	9.0	t	t				

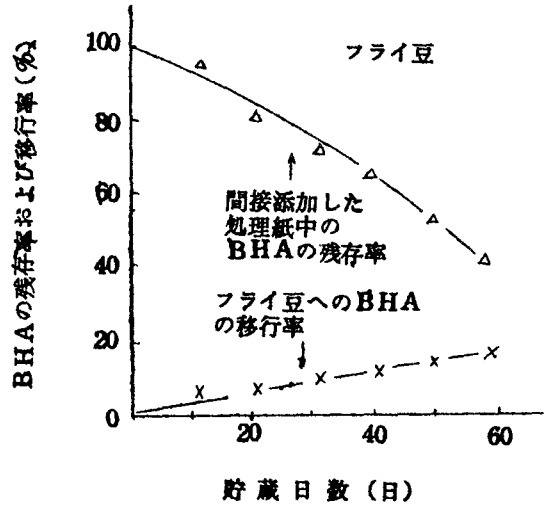
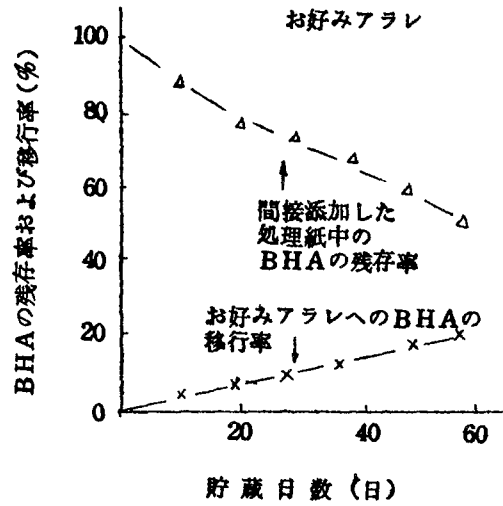
※ TG: Triglyceride DG: Diglyceride FFA: Free fatty acid

t: trace



- ○ — 新鮮油 (Toc. 85.0 mg%)
- △ — 熱酸化重合油 I (180°C、20時間加熱)
(泡延距離 32mm、Toc. 15.0 mg%)
- - ▲ - - 熱酸化重合油 I に Toc. 70 mg% 補充
- □ — 熱酸化重合油 II (180°C、40時間加熱)
(泡延距離 50mm、Toc. 9.6 mg%)
- - ■ - - 熱酸化重合油 II に Toc. 75.4 mg% 補充

図-5 熱酸化重合油にToc.の補充効果について



図一六 お好みアラレおよびフライ豆に間接添加したBHAの残存率と食品への移行率

審査結果の要旨

液体植物油は不飽和酸に富み、熱変化を受けやすい。空気中で油脂を加熱する際に認められる変化は熱酸化重合を主とし、本反応については多くの報告が出されている。しかるに、従来の報告は重合生成物の本態を明らかにすることを主目的としているため、極端な高温加熱を行ったものが大部分である。そのため、日常揚げ物に用いる程度の温度（160～180℃）における食用油の変化についてはなお検討すべき問題が多い。ことに従来の報告は油脂そのものを加熱し性状の変化を調べ、揚げ材料による影響をふくめての検討は殆んどなされていない。

本論文は食用油脂を用いてフライを行う際、揚げ材料による油脂の変化を主として検討しているが、さらには油脂をふくむ加工食品の貯蔵中における油脂の自動酸化に起因する変敗およびその防止法についても研究している。

本論文は4篇に分けられているが、揚げ材料に由来する油脂の変化については第1篇にまとめられている。第1篇において、まずフライ時の油脂の変化を諸特数の測定により検討しているが、油脂の変敗程度を測定するための尺度として泡延距離による方法がもっとも簡便で、しかも油脂の変質度を的確に示すことを見出した。ついで、動植物性揚げ材料を用いてフライを行い、油脂の変敗におよぼす各種揚げ材料の影響をみた。その結果、動物性食品は野菜にくらべ油脂を一層変質せしめることを認めた。かかる油脂の変質が揚げ材料中のいかなる成分によるかを調べたところ、鯨肉を用いた試験ではポリエーテルに富む鯨油がフライ油中に移行すること、また揚げ材料中のFe, Caなどがフライ油に移行し、油脂を変質せしめることを認めた。なお、油脂に移行した金属はやがてタン白質と反応して複合体を形成し、その触媒活性は抑えられた。

揚げ材料にふくまれるビタミンCの分解はフライ油の熱酸化重合が進むにつれて著しかったが、これはフライ油中に生成したアルデヒド、水酸基などによると推定した。またヒドロペルオキシドをふくむ油脂は著しくビタミンCを分解せしめることを認めた。

フライ時、野菜にふくまれるクロロフィルはかなり分解し退色するが、これは主としてヒドロペルオキシドによるものであり、クロロフィルの分解に伴いピロール環呈色反応物が次第に増加した。また、フライ油中のトコヘロール(Toc)も分解するが、本分解もヒドロペルオキシドによることを見出した。

第2篇においては、油脂をふくむ加工食品を貯蔵した場合、含有油脂がいかなる変化をするかを検討している。すなわち、貯蔵日数が増すにつれてエーテルで抽出される油脂量は減少しているが、タン白質と結合した脂質が増すことにより脂質-タン白質複合体の生成を認め、その生成機構についても研究している。

第3篇においては、フライ油に用いた油の栄養価について検討している。すなわち、各種フライ

油を用い白ネズミによる動物試験を行ったところ、熱酸化重合の進んだフライ油中にはネズミの成長を阻害するものがあることを認めた。この成長阻害の理由を検討した結果、(1)熱酸化重合油は消化され難いこと、(2)酵素の不活性化、(3)油脂中の Toc の減少などによるとしたが、とくに Toc の影響を強調している。すなわち、加熱油より消失した Toc に相当する量を加熱油に再添加すると白ネズミは新鮮油とほぼ同様の成長を遂げたという。(従来、熱酸化重合油中に生成する有毒成分の本態については研究されているが、Toc との関連においてはあまり解明されていない。)

第4篇では、加工食品にふくまれる油脂の酸化防止について検討している。すなわち、包装材料に抗酸化剤を練りこんでフィルムをつくったり、抗酸化剤をふくむ紙片を食品に同封するなど各種の防止方法を比較したところ、抗酸化剤をふくむ紙片を同封すると、かなりの効果が認められた。これは、抗酸化剤が包装フィルム内で蒸散し、抗酸化性を生ずるためと推定した。

以上のごとく、本研究はフライを行なう際、揚げ材料のフライ油変質におよぼす影響および揚げ油の変敗機構を明らかにしたほか、栄養学的な面での検討を行い、さらには加工食品含有油脂の酸化防止法についても触れたもので、油脂化学、栄養化学、食品化学、調理科学の分野に新知見を加え、これらの分野に新しい基礎を与えたものと認められるところから、博士の学位を与えるに十分な価値を有するものと判定した。