

Title	中温領域での脂肪酸劣化：過酸化価を指標として
Sub Title	Fatty acid degradation in the medium temperature range : peroxide value index
Author	牧原, 京平(Makihara, Kyohei) 母里, 彩子(Mori, Ayako) 井上, 浩義(Inoue, Hiroyoshi)
Publisher	慶應義塾大学日吉紀要刊行委員会
Publication year	2017
Jtitle	慶應義塾大学日吉紀要. 自然科学 (The Hiyoshi review of natural science). No.62 (2017. 9) ,p.17- 21
JaLC DOI	
Abstract	The sorts and amounts of edible fat intake have been important from the viewpoint of preventive medicine. Excessive fat intake has been reported to affect not only the cardiovascular system but also diseases such as the endocrine and nerve systems. At present, biological effects such as perilla oil of omega 3 PUFA (polyunsaturated fatty acid) and coconut oil of MCFA (medium-chain fatty acid) have been studied and have attracted attentions. On the other hand, the quality of the oil itself is left to the supplier. In this study, we aim to evaluate simply degradation of fats and oils with the peroxide number by 60 °C which is common in the home as a use condition.
Notes	原著論文
Genre	Departmental Bulletin Paper
URL	<a href="https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN10079809-20170930-0017">https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN10079809-20170930-0017</a>

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

## 中温領域での脂肪酸劣化 ——過酸化価を指標として——

牧原京平\*・母里彩子\*・井上浩義\*

Fatty Acid Degradation in the Medium Temperature Range – Peroxide Value Index –

Kyohei MAKIHARA, Ayako MORI and Hiroyoshi INOUE

Summary—The sorts and amounts of edible fat intake have been important from the viewpoint of preventive medicine. Excessive fat intake has been reported to affect not only the cardiovascular system but also diseases such as the endocrine and nerve systems. At present, biological effects such as perilla oil of omega 3 PUFA (polyunsaturated fatty acid) and coconut oil of MCFA (medium-chain fatty acid) have been studied and have attracted attentions. On the other hand, the quality of the oil itself is left to the supplier. In this study, we aim to evaluate simply degradation of fats and oils with the peroxide number by 60 °C which is common in the home as a use condition.

Key Word: Fat, Omega 3 PUFA, Lipid peroxide, Medium temperature

### 1. 諸言

超高齢化社会の到来により、先進的な医療の増進とともに、予防医療あるいは抗重症化医療の促進も重要となっている。そのような中、食事と運動は日々の生活習慣のなかで改善を進めるべきものとして多くの示唆に富む研究がなされている。たとえば、本研究で対象としたオメガ3系油脂 (omega 3 PUFA) は1970年代のDyerbergとBangの疫学調査の報告により、血栓症と動脈硬化への効果が示唆された<sup>1)</sup>。また近年では、糖尿病の改善やうつ病の改善などの研究も散見されるようになった<sup>2~5)</sup>。このオメガ3系油脂を例に出すまでもなく、油脂は適切な摂取によって健康増進に寄与するが、過剰摂取は避けねばならない。油脂の摂取量は厚生労働省の「日本人の栄養摂取基準 (2015年版)」では総エネルギーの約25%程度が目安となっている (表1)。これは1日の総摂取量を2000 kcal とすると500 kcal 分が脂質摂取量であり、約55 g (大匙4杯弱) の油脂に相当する。ここでは詳細には触れないが、現行の日本人の油脂

\* 慶應義塾大学医学部化学教室 (〒223-8521 横浜市港北区日吉4-1-1) : Department of Chemistry, Keio University School of Medicine, 4-1-1, Hiyoshi, Kohoku, Yokohama 223-8521, Japan. E-mail: hiroin@keio.jp [Received June 6, 2017]

表 1. 望ましい脂肪摂取基準（日本人の栄養摂取基準 2015 年版）

項目	食事に占める 脂肪の割合 (%)		飽和脂肪酸の 摂取基準 (%)		オメガ 6 系油の 摂取基準 (g)		オメガ 3 系油の 摂取基準 (g)	
	男性	女性	男性	女性	男性	女性	男性	女性
18～29 歳	20～30	20～30	7 以下	7 以下	11	8	2.0	1.6
30～49 歳	20～30	20～30	7 以下	7 以下	10	8	2.1	1.6
50～69 歳	20～30	20～30	7 以下	7 以下	10	8	2.4	2.0
70 歳以上	20～30	20～30	7 以下	7 以下	8	7	2.2	1.9

摂取は過剰であり、油脂は摂取総量を意識しながらその構成を変化させていくことが重要である。

油脂の保存方法としては、温度および紫外線に注意を必要とするが、その詳細は油脂の種類によって大きく異なる。本研究ではオメガ 3 系脂肪酸である  $\alpha$ -リノレン酸、およびオメガ 6 系脂肪酸であるリノール酸を用いて、その過酸化物価による劣化について検討した。

## 2. 実験方法

- (1) リノール酸（和光純薬）、 $\alpha$ -リノレン酸（和光純薬）を 25 ml ずつ 9 個の試験管に封入した。
- (2) 上記 1 の試験管を  $60 \pm 2^\circ\text{C}$  の恒温槽に留置した。
- (3) その後、1 時間、8 時間、22 時間、48 時間、120 時間、240 時間、3 週間、6 週間、および 9 週間経過後に試験管をそれぞれ取り出して、 $4^\circ\text{C}$  の冷蔵庫で保存した。
- (4) これらの脂肪酸を約 1 g 量り採り（記録）、共栓三角フラスコに入れてクロロホルム・氷酢酸混液（2：3）25 ml を加えて溶解した。均一に溶解しないときは、さらにクロロホルム・氷酢酸混液（2：3）を適量加えた。
- (5) さらに、用時調製した飽和ヨウ化カリウム溶液を 1 ml 加え、ただちに共栓をして、ゆるく振り混ぜたのち、暗所に 10 分間放置し、水 30 ml を加えて激しく振り混ぜた。
- (6) その後、デンプン試液を指示役として、0.01 N チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定した（チオ硫酸ナトリウムの力価は“1.001”であった）。
- (7) 過酸化物価は次式により求めた。

$$\text{過酸化物価 (meq/kg)} = ((a \times F) / S) \times 10$$

ただし、 $S$  は試料の採取量 (g)、 $a$  は 0.01 N チオ硫酸ナトリウム溶液の消費量 (ml)、 $F$  は 0.01 N チオ硫酸ナトリウム溶液の力価である。

- (8) すべての試料は 3 回測定を行ない、その平均を過酸化物価として採用した。



図1. 写真上は左から $\alpha$ -リノレン酸の1, 8, 22, 48, 120, 240時間経過後の様子。  
写真下は左からリノール酸の1, 8, 22, 48, 120, 240時間経過後の様子。

### 3. 結果および考察

$\alpha$ -リノレン酸およびリノール酸を  $60^{\circ}\text{C}$  で保持した場合、外観は図1のように変化した。 $\alpha$ -リノレン酸は1時間経過後より透明から茶褐色に変色し、240時間後には黒色に近い色となった。一方で、リノール酸は外観としては透明を維持し、9週間を過ぎても $\alpha$ -リノレン酸のように茶褐色とはならなかった。

次に、これらの試料の過酸化価を測定した。その結果、図2のような結果を得た（各点は3試料の平均）。図1では、 $\alpha$ -リノレン酸の酸化のみ進んで、リノール酸は酸化されていないように見えるが、過酸化価の測定では、120時間保存までの過酸化価は両者に大差はなく、リノール酸でも酸化が進んでいることがわかる。なお、通常の食用油とは異なり、本試験の脂肪酸には不純物のタンパク質や炭水化物は含まれないので、メイラード反応などによる糖化が

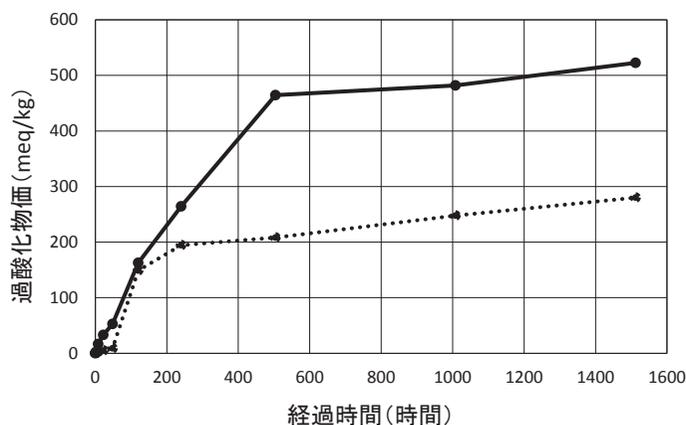


図 2. 60°Cで保存した場合の $\alpha$ -リノレン酸(実線)およびリノール酸(破線)の過酸化価の時間変化。各点はそれぞれ3試料の平均を示す。

進んで茶褐色に変色しているという可能性はない。120時間経過後は、 $\alpha$ -リノレン酸とリノール酸の酸化には差が生じ、その値は $\alpha$ -リノレン酸がリノール酸に比して約2倍となった。

油脂の酸化に関しては、1950年代後半から即席麺中の油脂の酸化劣化による食中毒が問題となった。その後、油脂の酸化劣化は食品衛生法などの法令によって規制されてきた。たとえば、上記即席麺の過酸化価は30 meq/kg以下とならねばならない。現在では、油脂の酸化は急性の健康被害を生じることにはなくなっているが、食品の風味などの劣化として顕在化することが多い。今回使用した $\alpha$ -リノレン酸やリノール酸などの不飽和脂肪酸油脂の場合、シス・シス-1,4-ペンタジエン構造を有する。ペンタジエン構造内に存在するメチレン基の水素は容易に脱離させられやすく、脂質ラジカルを生じる。これが油脂の自動酸化である。油脂の場合には、この自動酸化のほかにも、混雑物による酵素酸化や光増感酸化などがよく知られているが、本研究では純粋な脂肪酸を使用しているために考慮の必要はない。今回は紫外線も遮断した条件で試験を実施したため、油脂の自動酸化は60°Cという中温を主な因子として生じたと考えられる。

揚げ物などの料理では150～200°Cという高温が利用されるために、俗にいう「油脂疲れ」が生じる。このような温度では自動酸化に比して、過酸化物質・ヒドロキシペルオキシドが消失されやすいため低分子生成物が生じる。今回の試験で自動酸化とともに高温酸化が生じているかどうかは、今後、生じた分解生成物の分析などが必要である。

今回の研究により、通常調理に使用される不飽和脂肪酸油脂の劣化は、単に外観の色や香りでは判断できないことが明らかとなった。不飽和脂肪酸油脂の劣化は、高温域で生じるものではなく、中温域でも十分に進行することが明らかとなった。今後は、より簡便な油脂品質の測定法の開発につなげ、それに伴う油脂の劣化防止法などを開発していきたい。

## 謝辞

本研究は医学部4年カリキュラム「自主学习」として実施されました。また、本研究の一部は、平成28～30年度JSPS科研費基盤研究(C)(No.16K01032)の助成を受けました。ここに深謝申し上げます。

## 参考文献

- 1) Dyerberg, J., *et al.* : Eicosapentaenoic acid and prevention of thrombosis and atherosclerosis? *Lancet*, (1978) **312**, 117-119.
- 2) Lee, T. C., *et al.* : The impact of polyunsaturated fatty acid-based dietary supplements on disease biomarkers in a metabolic syndrome/diabetes population. *Lipids Health Dis.*, (2014) **13**, 196.
- 3) Haberka, M., *et al.* : Effects of n-3 polyunsaturated fatty acids on depressive symptoms, anxiety and emotional state in patients with acute myocardial infarction. *Pharmacol. Rep.*, (2013) **65**, 59-68.
- 4) Socha, P., *et al.* : Essential fatty acid metabolism in infants with cholestasis. *Acta Paediatr.*, (1998) **87**, 278-283.
- 5) Silveira, M-B., *et al.* : Conjugated linoleic acid (CLA) and obesity. *Public Health Nutr.*, (2007) **10** (10 A), 1181-1186.