油脂変敗と食餌の栄養効率（第1報）

Effect of the Rancidity of Oils on the Nutritive Efficiency
of Food (Part 1)

加熱大豆油の変敗度と消化率

Effect of Heating on the Alteration of the Properties and Enzyme
Digestibility of Soybean Oil生活学園短期大学
(Seikatsu Gakuen Junior College)

細川和子 (K. Hosokawa)

埼玉大学教育学部
(Saitama University, Department of Education)

小川喜美江 (K. Ogawa) 和田富起 (F. Wada)

Two kinds of the oxidation condition, in open air at 180°C and 80 to 90°C with air bubbling, on the digestion in vitro of soybean oil by pancreatic lipase were studied, and whether the properties, which are acid value, peroxide value, iodine number, viscosity, and refractive index, have close connection with the digestibility was also examined.

The properties of the oil were altered during the two oxidation conditions. In vitro digestion of the oil which oxidized in open air at 180°C decreased markedly with increasing viscosity. Peroxide value increased in duration of oxidation with air bubbling at 80 to 90°C accompanied with decreased digestibility of the oxidized oils. Though peroxide value decreased when the oils of high peroxide value boiled at 180°C, the in vitro digestion of that oils was not improved.

変敗した油脂を投与すると、幼動物の生長が阻害されることは、多数の人が観察している。その原因の一つは、油自体の栄養効率の低下によるべきは勿論であるが、他方この種の油脂を含む食餌全体の栄養効率の低下という点も見逃し難いところである。本報では、種々の条件下で変敗を起こした大豆油のみにつき、その一部を大略消化率の観点から捉えて見た。

われわれの日常生活における揚げ物用の油は、同一品を繰り返し加熱利用することが多い。また近来は油脂の摂取量を多くする一法として、炒め料理もよく普及して来たが、この際には古い油を利用することが少なくない。この種の油は、普通腰が弱くなり、幾分渋酸味を有し、黒色で、ドロドロの物もある。ともかく、程度の差こそあれ変敗した油脂である。この種の油の食用効率を覗う一端として、加熱変敗油の消化率を人工消化法により新鮮な油のそれと比較検討した。

油性として、酸価・過酸化価・沃素価・屈折率・粘度などを測定し、試料油の変質の度合を推定した。

油の人工分解度測定条件は、赤堀法¹⁾に準じて予備実験の結果、次の通りに定め、対照油となる新鮮素材油（大豆油）の分解程度（約24%）を100として、その比消化率を以て比較した。

- (1) 基質量 試料油 2.5 g
- (2) 酵素量 市販リパーゼ 80mg
- (3) 水素イオン濃度 pH 9.0（アンモニア緩衝液）
- (4) 反応温度 39°C
- (5) 反応時間 120分

（I）高温（180°C）加熱油について

（1）試料油の調製

素材生大豆油を180°Cに加熱する。180°C保持時間は、1、10、30、50時間の4種とし、それぞれの加熱（重合）油と素材生大豆油各50gを褐色壺にとり、N瓦斯を封じ込み、冷暗所に保存し、本実験の試料とする。

（2）油性測定

以上の各試料につき、常法²⁾により油性を測定し、第1表に示す結果を得た。

第1表 加熱（重合）油の油性

試 料	酸 価	過 酸 化 物 価	屈 折 率	比 粘 度
生 大 豆 油	0.041	0.42	1.4719	36.7
1 時間加熱油	0.067	8.45	1.4720	36.0
10 "	0.222	15.10	1.4731	48.5
30 "	0.756	11.72	1.4745	91.9
50 "	1.013	11.09	1.4745	184.6

イ）酸価の変動：酸価は加熱時間と共に徐々に上昇し、50時間で最初の酸価の約25倍となるが、その実測値の幅は甚だ小さい。

ロ）過酸化物価の変動：過酸化物価は加熱により初め急に上昇し、1時間加熱により約20倍となり、その後も上昇を続け、10時間加熱したものでは、初めの約50倍になる。ただしその絶対値は小さい。しかして、10時間加熱の前後を最高として低下しはじめ、加熱30時間においては、正対照油の30倍以下となり、その後は変化しない。

ハ）屈折率：屈折率は第1表に示す如く殆んど数値の上に変化は認められなかった。

ニ）比粘度（第1図）：比粘度は1時間加熱により、僅かに低下するが、その後少しずつ上昇の傾向を示し、10時間加熱により生大豆油の約1.3倍、30時間では約2.5倍となり、さらに50時間では生大豆油のその約5倍になる（第1図）。すなわち比粘度は長時間加熱により相当に上昇することが知られる。

（3）人工消化率：以上の5試料につき、既定の条件に従って分解

第 1 図

第2表 加熱（重合）油の消化率

試料	分解度	比消化率
生大豆油	24.6	100
1時間加熱油	28.0	114.3
10 "	20.9	84.9
30 "	15.7	64.1
50 "	12.3	50.2

度を測定し、その比消化率を算出した。その結果を第2表に掲げる。表に明らかなように、生大豆油のそれよりも、1時間加熱したものは分解度が多少高い。しかしその後は加熱時間の長びくと共に次第に分解度は低下し、50時間加熱油の分解度は生大豆油のその約 $\frac{1}{2}$ となる。すなわち過熱により消化率が著しく低下することを知る。

この消化率の低下傾向と、何れの油性の変化が最も相関するかを観察すると、比粘度の上昇に伴い、分解度すなわち比消化率が低下してゆることが知られる（第2図）。

第 2 図

この図によれば、比粘度と分解度は相関が高い感があるが、その相関は必ずしも linear ではない。従って他の油性もまた比消化率低下に影響していることを暗示しているものと思われる。

(4) 要 約

生大豆油を素材とし、180°Cに加熱する。180°C加熱保持時間は1, 10, 30, 50時間である。これらの油の油性の変化とそれぞれの人工消化率との関係につき要約する。

1) 過酸化価・酸価は、180°C加熱によりある程度上昇するが、変動は小さい。なお、過酸化価は加熱時間が長くなると下がる傾向にある。

2) 屈折率においては変化は認められない。

3) 比粘度は加熱により著しく変化し、加熱時間が延長するに従って、その粘度は相当に大となる。

4) これらの加熱大豆油の分解度（比消化率）は、加熱時間の延長するに伴い、下降の傾向を示す。

5) 加熱油の分解度の変動は、油の粘度の変化と最も密接な関係を示す。

以上の如く、長時間高温加熱に伴い、油の分解率（比消化率）が目立って低くなることを知った。

(II) 高過酸化価油の比消化率

私たちは日常生活において、油の調理として揚げ物を良くするが、同じ油を何回も使用したり、その残った油をそのまま放置していることが多い。しかし油脂、特に不飽和脂肪酸の多い油は、自動酸化を受け易く、酸化によって過酸化物を生成する。過酸化物の生成は、温度が低く誘導期間が長い程、その最高量は高い。このような過酸化物は毒性があり、その毒性は含有する過酸化物量に平行し、蛋白質をも毒性化せしめると言われている³⁾⁴⁾⁵⁾。

このような過酸化物の多い油は、消化率においても影響を受けていると思われる。そこで特に可及的に過酸化物価の高い油を作り、その人工消化率を比較した。

(1) 実験素材

市販品 1 斗缶入り大豆油を用いた。

(2) 試料油の調製

素材生大豆油に空気を吹き込みながら所定時間 $80^{\circ}\sim 90^{\circ}\text{C}$ に加熱保持し、次の試料 A・B・C を得た。試料油の過酸化物価は、試料 A 約 100、試料 B 約 200、試料 C 約 400 である。加熱時間と空気吹込量を第 3 表に示す。

第 3 表 高過酸化物価油の調製

試料油	過 酸 化 物 価	加熱通気時間	空気吹込量 l
A	103.02	時間 分 37 : 30	4494.5
B	230.60	45 : 30	5873.8
C	399.60	76 : 30	9876.5

(3) 実験種類

素材生大豆油および試料油の油性（過酸化物価・酸価・屈折率・比粘度）と分解度を前述の方法で測定した。

(4) 実験結果と考察

A. 試料油の油性（第 4 表）

1) 過酸化物価は加熱通気時間の経過と共に上昇する。酸価も加熱通気時間の経過と共に上昇する。しかしこの操作においてはそれぞれの上昇の度は平行せず、過酸化物価は急激に且つ高度の上昇を示すが、酸価の上昇は極めて低い。

第 4 表 試 料 油 の 油 性

試 料	加熱通気時間	過 酸 化 物 価	酸 価	屈 折 率	比 粘 度
生大豆油	時間 分 : 0	0.42	0.041	1.4719	36.7
A	37 : 30	103.02	0.068	1.4720	37.3
B	45 : 30	230.60	0.132	1.4730	46.0
C	76 : 30	399.60	0.648	1.4740	59.5

2) 過酸化物価は約 37 時間の加熱通気により約 100 に、加熱通気約 45 時間に及べば、約 230 となり、76 時間では約 400 に達している。すなわち初めの 37 時間の上昇率よりも次いで来る 7～8 時間の上昇率は著しく大で、初めの約 37 時間の加熱通気による上昇率は平均毎時 3 弱であるのに対して、次いで来る 8 時間の過酸化物価上昇率は毎時 16 を示す。次いで来る約 20 時間のそれは毎時 8 強であって、この加熱通気条件では 37 時間と 45 時間の間（約 40 時間位）の時が上昇率が最大になっている。

以上に見られる如く、 $80^{\circ}\sim 90^{\circ}\text{C}$ の低温加熱においては通気を行なっても酸価の上昇は極めて小であるのに比し、過酸化物価の上昇は極めて急激で且つ高度であった。

3) これらの試料油の屈折率は正対照のそれと何らの差を示さなかった。

4) 比粘度は低温加熱通気で時間の経過と共に多少高くなるが高温加熱の場合よりその差は極めて小さく、操作 76 時間で、比粘度は 60% 強を増加しているのみである。

以上に見る如くこの試料油は、過酸化物価のみが高く（100, 200, 400）、比粘度が多少上昇し酸価・屈折率は生大豆油のそれとあまり変化を示さないというものである。

B. 試料油の分解度

これらの油の分解度を測定し、過酸化物価との関係を知るために次の実験を行なった。前述の実験条件の許に分解度の測定を行なう。結果を第 5 表に示す。（なお本表には分解度に関係すると思われる油性および比消

第5表 油性 と 比 消 化 率

試 料	加熱通気時間	過 酸 化 物 価	比 粘 度	分 解 度 %	比 消 化 率
生大豆油	時間 分 0	0.42	36.7	24.6	100
A	37 : 30	103.02	37.3	20.8	84.4
B	45 : 30	230.60	46.0	11.4	46.4
C	76 : 30	399.30	59.5	10.4	42.4

化率を併記した。）

表に示す如く、生大豆油の分解度24%に比して、A油（過酸化物価約100）は分解度20.8%と低くなっている。次のB油（過酸化物価約200）の分解度は11.4%と生大豆油の $\frac{1}{2}$ にも満たない値を示し、消化が非常に悪くなっていることを示している。これをC油（過酸化物価約400）の分解度10.4%と比較すると前者と殆んど同程度の分解度を示している。すなわち過酸化物価が約200位までは、その高くなるのに伴い分解度が低くなることおよびこの分解度が最低限度であることを示していると考えられる。

第 3 図

今以上の結果をそれぞれの比消化率を以て示せば、第5表の通りである。

これらの関係をグラフに示せば第3図の如くである。なお比粘度と分解度との関係を第3図に示す。図で明らかなように粘度の上昇は緩やかであるにもかかわらず、分解度は急激に下り、低値を示している。すなわち過酸化物価の上昇による分解度低下の影響と相伴うために、少許の比粘度の上昇が大きな分解度の低下を招来する形となるのであって、過酸化物価の相関の方が強いことを示すものと考えられる。

(5) 要約

素材としての過酸化物価0.42の生大豆油を用い、これを通気しつつ80°~90°Cに加熱保持し、過酸化物価約100, 200, 400の試料油を作り、過酸化物価と、比消化率との関係を調べ、なお他の油性

との関係も検討した。

- 1) 過酸化物価約200までの上昇は著しく比消化率を低下させるがそれ以上約400まで上っても200のそれと同程度の比消化率を示す。
- 2) 本実験における試料油の過酸化物価以外の油性の変化は小さい。比粘度は多少の上昇を示しているが過酸化物価のそれに比し比消化率に影響するところは少ないと思われる。

過酸化物価が高くなるといわゆる毒性が現われることはすでに知られているが²⁾³⁾⁴⁾、その消化に及ぼす影響が知られた。

実際に、油を用いた調理を行なう場合、高温の油をそのまま放置することが多く、この時に油が変敗して過酸化物価が高くなる。このような油は、食用しても、我々の体に吸収される量が少ないわけである。

(Ⅲ) 高過酸化物価油の再加熱とその比消化率の変化

油の過酸化物価は、油を再加熱すると低下する。この油に対する lipase による人工分解態度を追求して、過酸化物価と比消化率の関係を知るに資した。

(1) 実験用素材：前実験で得た過酸化物価約 400 の油を用いた（これを A 油と称する）。

(2) 試料油の調製

A 油に種々なる段階の加熱を行ない、以下(B), (C), ……(N), 13種の再加熱油試料を得た。

(3) 実験種類

イ) 14試料につき過酸化物価を測定し、これを参考として14試料中から(A), (B), (C), (D), (E), (F), (G), (H), (J), の 9 試料を抽出し、ロ) 油性とハ) 人工分解度を測定した。油性測定方法および人工分解条件・方法は前述の通りである。

(4) 結果と考察

イ) (A)~(N)14試料の過酸化物価

第 6 表 再加熱度と過酸化物価

測定の結果を第 6 表に掲げる。

試料油	加熱温度	180°C 持続時間	過 酸 化 物 価
A	0	0分	399.60
B	50°C	0	394.42
C	60°C	0	393.23
D	100°C	0	384.49
E	160°C	0	310.51
F	180°C	0	139.02
G	180°C	5	35.15
H	180°C	10	22.54
I	180°C	30	16.00
J	180°C	60	14.68
K	180°C	120	12.36
L	180°C	240	14.64
M	180°C	480	11.93
N	180°C	600	9.43

再加熱して180°Cに達するまでの間に過酸化物価が如何に変化（低下）するかを見る。

100°Cまでの加熱では過酸化物価に殆んど変動が認められない。160°Cに達して（E油）

漸く過酸化物価の低下が明かになり、160°Cから180°Cに至る間に、激しく低下して（F油）、A油（過酸化物価400）の $\frac{1}{3}$ となる。次

に180°Cに達した油（F油）を5分間180°Cに保つときは、A油の $\frac{1}{11}$ 以下、F油の $\frac{1}{4}$ の過酸化物価に極端に低下する。180°Cに10

分間保つ（H油）ときはさらに低下するが、180°Cに30分、60分、さらにそれ以上の時間持続加熱しても、過酸化物価は10~14に止り、最早これ以上は低下しないものの如くである。

ロ) 試料油の油性

第 7 表 試 料 油 の 油 性

試料油	加 熱 温 度	加熱持続時間	過 酸 化 物 価	酸 価	屈 折 率	比 粘 度
A	0	0分	399.60	0.648	1.4740	59.5
B	50°C	0	394.42	0.501	1.4739	67.9
C	60°C	0	393.23	0.501	1.4740	62.5
D	100°C	0	384.49	0.491	1.4741	63.4
E	160°C	0	310.51	0.669	1.4736	65.8
F	180°C	0	139.02	0.886	1.4740	82.0
G	180°C	5	35.15	0.926	1.4742	92.0
H	180°C	10	22.54	0.926	1.4741	81.1
J	180°C	60	14.68	0.784	1.4741	84.2

以上の(A)~(N)の試料油中から、過酸化物価の動きを参照して(A), (B), (C), (D), (E), (F), (G), (H), (J), の9試料を抽出し、その油性を測定した。結果は第7表に示す通りである。

過酸化物価の変動は前述の如き様相であったが、他の油性においては変動は殆んど見られず、 180°C に達して酸価と比粘度に僅かに上昇の傾向を認めるのみである。

第8表 再加熱高過酸化物価油の分解度

試料油	加熱温度	加熱持続時間	分解度%	比消化率
生大豆油	0	0分	24.6	100
A	0	0	10.4	42.3
B	50°C	0	10.8	44.0
C	60°C	0	10.3	41.9
D	100°C	0	10.4	42.3
E	160°C	0	10.4	42.3
F	180°C	0	10.7	43.5
G	180°C	5	10.9	44.4
H	180°C	10	12.0	48.8
J	180°C	60	12.1	49.2

ハ) 試料油の分解度

第7表に掲げた9試料につき、人工分解実験を行なった。分解度測定条件は前述と同様である。

その結果を第8表に掲げる。なお比較に便するため生大豆油の分解率(24.6%)と比較して、比消化率として附記した。

第8表に示す如く、9試料油の分解度、比消化率は、殆んど全く同水準であった。

(4) 考察

人工分解度(比消化率)と油性(過酸化物価、

第 4 図

比粘度)の変化をまとめて、第4図に示す。

過酸化物価の変動と比消化率の間には、直接の相関は見られない。一旦高過酸化物価を示した油の比消化率は、過酸化物価が再加熱により低下しても、変化を示さない。このことは、高過酸化物価油において lipase の分解を妨害するものが、過酸化物であるとすれば、過酸化物が再加熱により分解した残基部分に、この妨害性があることを暗示し、またこの分解妨害物は、過酸化物を生成すると同一の生成条件下で、同時に生成されたものということも考えられる。そしていずれにしてもこの妨害性は、 180°C 1 時間加熱によっても破壊されないことを示している。

(5) 要 約

- 1) 油の過酸化物価は再加熱により低下する。
- 2) 過酸化物価は低温加熱(100°C)では変化は少ないが、 180°C に持続加熱すると、初めの少時に急激に殆んど最低まで低下し、その後は加熱時間を延長しても殆んど変化は認められない。
- 3) また再加熱して過酸化物価が低下してもその油の酸価は殆んど変化がない。
- 4) 同じく屈折率においても変化は認められなかった。
- 5) 比粘度は多少上昇した。

6) これらの再加熱油の比消化率の変化とそれぞれの油の過酸化物価の低下との間に、直接の相関は見られない。すなわち一旦分解度の低下した高過酸化物価油は、再加熱して過酸化物価が低下しても、分解度の上昇は認められない。

7) 高過酸化物価油の lipase 分解妨害性は過酸化物の加熱分解残基の持つ性質かも知れない。また過酸化物生成と同一条件で同時に生成した他の何ものであるかも知れない。

8) 高過酸化物価油の lipase 分解妨害性は180°C加熱1時間で損なわれない。

文 献

- 1) 赤堀：酵素研究法，2巻，4 (1956)
- 2) 日本油脂化学協会編：油脂分析試験法
- 3) 松尾：生化学，29，769，773，807，813，885 (1958)
- 4) 秋谷：栄養と食糧，14，71 (1961)
- 5) 松尾：栄養と食糧，15，69 (1962)

(受付：昭和42年6月30日)

抄

録

食餌と人間の赤血球磷脂質組成 The Effect of Phospholipid Composition of the Red Blood Cells of Man. J. G. Mill, A. Kuksis, J. M. R. Beveridge: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 42, 137 (1965)

20名の成人男子に普通食，40% (Cal) バター食，40% Corn Oil 食を16日与え，赤血球 (R. B. C) の総磷脂質，その fraction および各 fraction の脂酸組成を測った。総磷脂質および各 fraction は各群とも大差なく，磷脂質は12.6mg/100mlでfraction別では Lecithin はその34%，Sphingomyelin (S. M) 25%，Phosphatidyl ethanol amine (P. E) 25%，Phosphatidyl (P. S.) 16%であった。総磷脂質の14%は Plasmogen 形態で，その内P. E. は36%，P. S. 6%，Lecithin は4%を占めていた。脂酸組成について P. E.，P. S.，Lecithin の saturated/unsaturated ratioは略1：1であったが sphingomyelin は3：1で不飽和脂酸が多く，その $\frac{1}{3}$ 以上が Behenic, Lignoceric, Nervonic の各酸を構成

するC₂₀以上のものであった。

Corn Oil群はバター群よりもLecithin Fraction にリノール酸が多く，Oleic Acid が少なかったがアラキドン酸量は変らなかった。P. S. にもリノール酸が多かった。

要するに総磷脂質ではあまり変化がみられなかったが，Lecithin Fraction に限って迅速な脂酸組成のexchangeがみられた。また不飽和脂酸だけが変化し，そのリノール酸成分は増えると同時に他の既存脂酸(オレイン酸)が減ったので総飽和脂酸は量的に変わらなかった。このことより血漿とR. B. C. 磷脂質との間に脂酸の specific rapid exchangeが行われ，磷脂質の種類，脂酸の type およびその特異性などの因子が考えられる。また R. B. C 磷脂質脂酸が食餌より受ける影響として，その type 並びに程度には限界があるようで，食餌，血漿，脂肪組織の脂酸以外にある因子もR. B. C 磷脂質脂酸組成に支配的な役割を演じているであろう。(鈴木秀)