油脂過酸化物ことにサンマ油過酸化物の分解について

渡 辺 寿*・外 山 修 之*

Decomposition of Peroxides in Fats with a Particular Reference to Those in Saury Oil

Hisashi WATANABE and Yoshiyuki TOYAMA

I. 緒 言

油脂の酸化に際して過酸化物は生成する一方においてある程度分解するから、生成速度と分解速度の比率がわからないかぎり油脂中に現存する過酸化物の量を測定しても酸化によって生じた過酸化物の全量を知ることはできない。したがって過酸化物の現存量を示す過酸化物価は油脂酸化の程度を示す確実な指標とみなすことはできないわけである。なお近來金田ら^{1), 2)}、松尾³⁾の研究によって油脂過酸化物は強い毒性を示し、酸化油脂中に現存する過酸化物を分解すればその毒性は著しく軽減することが明らかにされたから、油脂過酸化物の分解は油脂栄養価の点からみても實際上重要な問題である。

油脂過酸化物に関しては非常に多くの研究が発表されているが、そのうち油脂過酸化物の分解に関する研究は比較的少ないようである。そのおもなものを挙げると、中村⁴⁾はすでに 1937 年に大豆油その他二、三の植物油についてその過酸化物の熱分解速度ならびにそれに対する乾燥剤（アビエチン酸マンガン、アミノ油酸鉛）、酸化防止剤（ヒドロキノン、ナフトールなど）、固体微粉末（酸性白土、活性炭、ケイソウ土）添加の影響をかなり詳細に研究した。Holman⁵⁾によるとリノール酸メチルのヒドロパーオキシドは 80°C で毎時 1.6% の割合で分解し、Privett, Lundberg⁶⁾によるとリノール酸メチル過酸化物（過酸化物価 1,222）の 80°C における半減期は 28 hr である。また Lundberg⁷⁾によるとリノール酸メチル過酸化物の分解反応は過酸化物が低濃度の場合是一次反応、高濃度の場合には二次反応に従う。Privett, Quackenbush⁸⁾は豚脂過酸化物の 100°C 真空加熱による分解において抗酸化剤（ α -トコフェロール、NDGA、ヒドロキノン）の添加は分解を促進し、クエン酸、アスコルビン酸はそれ自体では影響しないが上記抗酸化剤の分解促進作用をある程度抑制することを認めた。最近 Cooney ら⁹⁾は過酸化物価 98 の大豆油を 100°C、150°C、

180°C で加熱した場合の過酸化物の分解率を測定した。それによると 100°C における分解率は加熱時間と直線関係を示し毎時 6% の割合である。

上記の文献はいずれも植物油またはその成分脂肪酸か豚脂の過酸化物の分解に関するもので、海産動物油中の過酸化物の分解に関しては詳しい研究が発表されていない。魚干物を日常食卓に供するわが国においては魚油中の過酸化物の分解に関して知見を得ることは特に必要と考えられるから、著者は今回主としてサンマ油過酸化物の分解について研究した。本研究ではまずサンマ油その他数種の油脂について、その過酸化物の分解の難易を比較した。またさきに下岡、外山¹⁰⁾はサンマ油過酸化物がトウモロコシ油過酸化物にくらべて分解しやすいことを認めて、その原因はサンマ油中の高度不飽和酸が過酸化物の分解に際して酸素の受働体として作用するのでないかと考えたが、今回その当否を検討するためトウモロコシ油その他の植物油について高度不飽和酸メチルエステルを添加した場合と添加しない場合の過酸化物の分解率を比較してみた。つぎにサンマ油について、異なる酸化条件のもとに生成した過酸化物の分解率を比較し、さらに過酸化物の分解率に対する酸化促進剤、抗酸化剤添加の影響および日光照射の影響をしらべた。

II. 実験およびその結果の考察

1. 諸種の油脂中の過酸化物の分解率およびそれに対する高度不飽和酸メチルエステル添加の影響

本実験に用いた過酸化物価の高い油脂試料は 7 種類で、そのうちサンマ油、イワシ油、鯨油、アミノ油は 50°C で空気吹込みによって酸化したもの、ゴマ油、トウモロコシ油、ツバキ油は室温で保存中に空気に触れて酸化したものである。また添加試料として用いた高度不飽和酸メチルエステル（ヨウ素価 373.8）はサンマ油から製取したものである。各試料油 10 g を容量 30 ml の試験管に入れ、試験管を 100°C、90°C、50°C の油浴中に置いて試験管内に窒素気流を通して所定時間加熱し、つぎに試験管を冷水中に移して急冷してから試料油の過酸化物価を測定し加熱前の試料油の過酸化物価と比

* 名古屋大学工学部応用化学教室（名古屋市千種区不老町） Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University

表-1 諸種の油脂中の過酸化物の分解率ならびに植物油過酸化物の分解率に及ぼす高度不飽和酸メチルエステル添加の影響

試料油	50°C空気吹込み前の		50°C空気吹込み直前の		分解率 (%)			
	ヨウ素価 (ウィイス法)	過酸化 物 価	時間 (hr)	過酸化 物 価	100°C	90°C	50°C	室 温 (140日間)
サンマ油	156.9	7.0	31	280	67 (2 hr)	46 (1.75 hr)	31 (4 hr)	90
イワシ油	166.0	5.0	31	184	56 (2 hr)	45 (1.75 hr)	30 (4 hr)	—
鯨油	110.9	10.6	43	206	—	29 (1.75 hr)	16 (5 hr)	71
アマニ油 A	186.2	1.8	43	179	—	—	8.5 (5 hr)	—
〃 B	—	—	—	—	—	—	9.6 (5 hr)	—
ゴマ油 A	94.2	140	0	140	43 (3 hr)	—	—	61
〃 B	—	—	—	—	45 (3 hr)	—	—	61
トウモロコシ油 A	124.7	141	0	141	7.6 (3 hr)	—	—	5.7
〃 B	—	—	—	—	18 (3 hr)	—	—	9.2
ツバキ油 A	78.2	147	0	147	15 (3 hr)	—	3.0 (4 hr)	36
〃 B	—	—	—	—	19 (3 hr)	—	3.0 (4 hr)	39

備考 試料油のうち鯨油は硬化油製造用の精製油，トウモロコシ油は脱ロウサダ油，その他はロ過以外の精製工程を施さない未精製油である。サンマ油，イワシ油，鯨油，アマニ油は入手後，ブリキ缶または試薬ビンに入れて約 1～5 年間保存したものである。ゴマ油，トウモロコシ油，ツバキ油は入手後，試薬ビンに入れて保存したものであるが，ゴマ油とツバキ油は約 15 年間の保存中に空気に触れて著しく酸化し，トウモロコシ油も約 1 年間の保存中に酸化して，いずれも高い過酸化物価を示したから，50°C 空気吹込みを行なわないでそのまま過酸化物分解実験の試料にした。

較して過酸化物の分解率を求めた。また各植物油 10 g に高度不飽和酸メチルエステルを 10% 添加したものについて無添加試料油と併列的に実験を行ない，高度不飽和酸メチルエステル中に少量含まれている過酸化物（過酸化物価 15.5）の分解に対する補正を行なって各試料油中の過酸化物の分解率を算出した。また別に各試料油 20 g およびこれに高度不飽和酸メチルエステルを 10% 添加したものを容量 25 ml のガラスビンに入れ，ビン内の空気を窒素で置換してから密栓してカッセルデシケーター中に 140 日間保存し，過酸化物価を測定して保存中における各試料油の過酸化物の分解率を求めた。過酸化物価（ミリ当量/kg）の測定は Wheeler 法に準じたが，試料ヒョウ取量は 1 g とした。実験結果を示すと表-1 のとおりである。表-1 の植物油の場合 A は無添加試料油，B は高度不飽和酸メチルエステル 10% を添加したものである。

表-1 の実験では全部の試料油にわたって同一の加熱温度，加熱時間における過酸化物の分解率を測定しなかったため，各試料油の過酸化物の分解率を定量的に比較することはできないが，大体において海産動物油（サンマ油，イワシ油，鯨油）の過酸化物の分解率は植物油

（アマニ油，ゴマ油，トウモロコシ油，ツバキ油）の過酸化物の分解率よりも大きいことがわかる。植物油に高度不飽和酸メチルエステルを添加した場合には過酸化物の分解率はおおむね増加の傾向を示している。したがって，さきにならぬ，外山¹⁰⁾が推定したように高度不飽和酸は過酸化物からの酸素の受働体として低度不飽和酸よりもいくぶん活性に富み，過酸化物の分解率をある程度増大するものと認められるが，その影響はそれほど大きくないようである。海産動物油の過酸化物の分解率が大きい原因の一つは高度不飽和酸の存在にあると認められるが，そのほかにも大きい原因があるのでないかと考えられる。なお表-1 のゴマ油，トウモロコシ油，

ツバキ油の場合をみると，過酸化物の分解率はゴマ油が最も大きく，ツバキ油がこれにつぎ，トウモロコシ油が最も小さい。中村⁴⁾はキリ油，アマニ油，ツバキ油，ヒマシ油についてキリ油過酸化物は熱に対して最も不安定でツバキ油過酸化物は最も安定であることを認めた。このように植物油の種類によってその過酸化物の熱安定性が違うことに対して種々の因子が考えられるが，本実験の場合にはつぎのことが考えられる。すなわち表-1 のゴマ油，トウモロコシ油，ツバキ油はその過酸化物価がいずれも近接しているが，ゴマ油とツバキ油は約 15 年保存中に酸化した試料で正常の試料とくらべてそのヨウ素価が低下し，また粘チョウ（稠）であったが，トウモロコシ油は約 1 年保存中に酸化した試料でそのヨウ素価は正常の試料と大差なかった。したがって，これら試料油は大体同じ程度に過酸化物を含むが，その酸化重合を受けた程度は著しく違っていて，その違いが過酸化物の分解に影響するのではないと思われる。

2. 異なる酸化条件のもとに生成したサンマ油過酸化物の分解率

前項の植物油の場合に述べたように，酸化重合の程度が極端に違くと過酸化物の分解率に影響するようである

が、同一のサンマ油を多少異なる条件のもとに酸化して生成した過酸化物についてその分解率を比較してみた。供試サンマ油は d_4^{30} 0.9137, n_D^{30} 1.4705, 酸価 5.0, ケン化価 186.9, ヨウ素価 156.9, 過酸化物価 7.0 のもので、これをつぎのようにして酸化した。

(i) 油 150 g を内径 12 cm の結晶ザラに入れてホコリが入らないように結晶ザラをポリエチレンの膜でおおい、室内暗所に置いて保存期間 8~17 日で過酸化物価 50 付近および 150 付近の酸化油を収得した。

(ii) 油を入れた結晶ザラを、ある時間直射日光に暴露して保存期間 1~2 日 (直射日光暴露 2~8 hr) で過酸化物価 50 付近および 150 付近の酸化油を収得した。

(iii) 油を 100°C に加熱し空気吹込みによって加熱時間 1~3 hr で過酸化物価 50 付近および 150 付近の酸化油を収得した。

以上の酸化油をそれぞれ 20 g ずつ試験管に入れて 125°C, 100°C, 75°C, 50°C の油浴中に置いて窒素気流を送入しながら加熱し、所定時間経過したとき窒素圧を利

1. 分解温度 125°C 2. 分解温度 100°C
3. 分解温度 75°C 4. 分解温度 50°C
○ 過酸化物価 50 付近の試料
● 過酸化物価 150 付近の試料

図-1 A 暗所保存によって生じたサンマ油過酸化物の分解

1. 分解温度 125°C 2. 分解温度 100°C
2. 分解温度 75°C 4. 分解温度 50°C
○ 過酸化物価 50 付近の試料
● 過酸化物価 150 付近の試料

図-1 B 日光暴露によって生じたサンマ油過酸化物の分解

1. 分解温度 125°C 2. 分解温度 100°C
3. 分解温度 75°C 4. 分解温度 50°C

○ 過酸化物価 50 付近の試料
● 過酸化物価 150 付近の試料

図-1 C 100°C 空気吹込みによって生じたサンマ油過酸化物の分解

○ 過酸化物価 138 の試料
● 過酸化物価 393 の試料

図-1 D 過酸化物価 138 および 393 の酸化サンマ油における過酸化物の分解

用して油の一部をとり出して、その過酸化物価を測定し過酸化物の分解率を求めた。実験結果を示すと 図-1 A, 1 B, 1 C のとおりである。

図-1 A, 1 B, 1 C によると 50°C 分解の場合に過酸化物価 50 付近の試料は過酸化物価 150 付近の試料よりも分解率がやや大きい程度で、それ以外には両試料の分解率に大差がない。また酸化条件の異なるサンマ油の過酸化物の分解率は全然同じであるとはいえないが、前記酸化条件の違いでは過酸化物の分解率に著しい影響を及ぼさないようである。しかし、別に 100°C 空気吹込みによって得た過酸化物価 138 のサンマ油と室温で長期保存してやや粘度の増大した過酸化物価 393 のサンマ油について 100°C における分解率を測定したところ 図-1 D に示した結果を得た。すなわち室温長期保存によるサンマ油では過酸化物の分解率が著しく大きい。このことは前項できわめて長期間保存したゴマ油、ツバキ油の過酸化物の分解率が大きいことと一致している。いずれにしても本実験の結果によるとサンマ油過酸化物の分解率は前記

Holman⁵⁾, Privett, Lundberg⁶⁾ がリノール酸メチル過酸化物について, Privett, Quackenbush⁸⁾ が豚脂過酸化物について, Cooney ら⁹⁾ が大豆油過酸化物について発表した分解率とくらべて格段に大きいことが注目される。

3. 酸化促進剤および抗酸化剤がサンマ油過酸化物の分解率に及ぼす影響

油脂の酸化促進剤として知られている銅セッケン, 鉄セッケン, 抗酸化剤として使用される NDGA, BHA, PG がサンマ油過酸化物の分解に及ぼす影響をみるため, 酸化サンマ油にこれらの物質を添加した場合と添加しない場合の過酸化物の分解率を比較した。本実験に用いた酸化サンマ油は 100°C 空気吹込みによって得たもので, その過酸化物価は 80~100 であった。銅セッケンおよび鉄セッケンはサンマ油脂肪酸のアンモニウム塩水溶液にそれぞれ硫酸銅および塩化第二鉄の水溶液を加えて製取した。NDGA, BHA, PG は加熱しないと酸化サンマ油に迅速に溶解しないから, あらかじめこれらの抗酸化剤をエーテルを媒体としてサンマ油 (過酸化物価 1 以下) に溶かしエーテルを留去して抗酸化剤の濃

図-2A サンマ油過酸化物の分解に及ぼす酸化促進剤添加の影響 (125°C の場合)

図-2B サンマ油過酸化物の分解に及ぼす酸化促進剤添加の影響 (100°C の場合)

度の大きいサンマ油を調製し, このサンマ油の一定量を供試酸化サンマ油に添加した。この場合の無添加対照実験には供試酸化サンマ油に抗酸化剤を含まないサンマ油 (過酸化物価 1 以下) を同じ量だけ添加したものを用いた。実験結果は 図-2A, 2B, 2C, 3A, 3B, 4 に示した。

図-2C サンマ油過酸化物の分解に及ぼす酸化促進剤添加の影響 (75°C の場合)

図-3A サンマ油過酸化物の分解に及ぼす抗酸化剤添加の影響 (125°C の場合)

図-3B サンマ油過酸化物の分解に及ぼす抗酸化剤添加の影響 (100°C の場合)

図-4 サンマ油過酸化物の分解に及ぼす酸化促進剤および抗酸化剤添加の影響

図-2 A, 2 B, 2 C によると銅セッケン、鉄セッケンの添加（添加量 0.2%）はサンマ油過酸化物の分解を促進し、銅セッケンは鉄セッケンよりも促進作用が大きい。過酸化物の分解は 125°C の場合（図-3 A）PG 0.01% の添加によってわずかに抑制されるようであるが、抗酸化剤添加の影響は明らかでない。銅セッケンや鉄セッケンなど酸化促進剤を添加した場合とくらべてその影響ははなはだ小さいと認められる。また酸化促進剤と抗酸化剤を併用添加した場合は図-4 によると、抗酸化剤を併用しても酸化促進剤の過酸化物分解促進作用はほとんど抑制されないようである。銅セッケンまたは鉄セッケンと NDGA または PG を併用添加すると、試料油が著しく暗色を呈し、金属セッケンと抗酸化剤との間に反応が起るものと認められるが、これによって銅セッケンや鉄セッケンの過酸化物分解促進作用はたいして影響を受けないようである。

なお本実験において得たサンマ油過酸化物の分解反応を一次反応または二次反応として反応速度恒数を求めると、二次反応とした場合よりも一次反応とした場合の方がばらつきが小さいが、しかし一次反応としても多くの場合相当大きなばらつきがあって過酸化物分解反応が全面的に一次反応であるとみなすことはできない。図-3 A, 3 B の実測値から、過酸化物分解率 R (%) と時間 t (min) との関係を示す正規方程式を求めるとつぎのとおりである。

加熱温度 125°C の場合

銅セッケン 0.2% 添加

$$\log R = (2.1 \pm 0.38) - (2.61 \pm 0.022)/t$$

鉄セッケン 0.2% 添加

$$\log R = (2.1 \pm 0.06) - (3.46 \pm 0.004)/t$$

無添加

$$\log R = (2.0 \pm 0.27) - (3.86 \pm 0.024)/t$$

加熱温度 100°C の場合

銅セッケン 0.2% 添加

$$\log R = (2.0 \pm 0.23) - (5.46 \pm 0.010)/t$$

鉄セッケン 0.2% 添加

$$\log R = (1.9 \pm 0.46) - (6.36 \pm 0.062)/t$$

無添加

$$\log R = (1.9 \pm 0.48) - (7.46 \pm 0.020)/t$$

4. 日光照射がサンマ油および大豆油の過酸化物の分解に及ぼす影響

日光照射が油脂の酸化を促進することはよく知られているが、下岡ら¹¹⁾の研究によるとサンマ油を空気吹込みによって酸化したものと日光照射のもとに酸化したものと、過酸化物価が同じ程度のものを比較すると日光照射のもとに酸化したものは原試料油にくらべて、その性状の変化が著しい。このことからみると、日光照射は過酸化物の生成を促進するとともにその分解を促進するものと思われる。この点を確かめるためサンマ油および大豆油について日光照射および遮光のもとに過酸化物の分解率を比較した。実験に用いた酸化サンマ油および酸化大豆油は 100°C 空気吹込みによって得たもので、各酸化油試料を 2g ずつ容量 5 ml の無色透明ガラスビンおよびカッ色ガラスビンに入れビン内の空気を窒素で置換してから密セッして保存し、保存期間中に一定時間直射日光に暴露し、一定期間後に各試料油の過酸化物価を測定した。その結果を示すと表-2 のとおりで、無色ビンに入れた試料油はカッ色ビンに入れて遮光した試料油よりも過酸化物の分解率が大きい。

表-2 日光照射が過酸化物分解に及ぼす影響

経過 日数 (日)	経過日 数中に 日光照 射した 時間 (hr)	過 酸 化 物 分 解 率 (%)					
		サンマ油(1)		サンマ油(2)		大 豆 油	
		無色 ビン	カッ色 ビン	無色 ビン	カッ色 ビン	無色 ビン	カッ色 ビン
1	5	19.8	10.5	17.5	2.3	—	—
3	10	—	—	—	—	16.3	<1
4	15	36.2	18.9	33.4	16.6	—	—
7	30	52.3	26.4	46.8	21.5	24.1	6.2
10	40	62.6	28.9	52.2	25.7	30.7	8.2
20	60	75.1	31.8	67.3	36.1	31.7	10.5

備考：各試料油の実験開始前の過酸化物価はサンマ油(1) 140, サンマ油(2) 236, 大豆油 83.5 である。実験は各試料全部にわたって併列的に行なったものでなく、各試料ごとに無色ビン入りのものとカッ色ビン入りのものと併列的に行なった。

III. 総 括

1. サンマ油, イワシ油, 鯨油, アマニ油, ゴマ油, トウモロコシ油, ツバキ油からの酸化油について 100°C,

90°C, 50°C および室温における過酸化物の分解率を比較してみると、大体において海産動物油過酸化物は植物油過酸化物よりも分解率が高い。植物油過酸化物の分解率も試料ごとに不同があって、過酸化物価が同じ程度の試料でも、酸化重合を起した変質程度の著しい植物油の過酸化物は変質程度の少ない植物油の過酸化物より分解しやすいようである。植物油過酸化物の分解はサンマ油からの高度不飽和酸メチルエステルを10%添加することによっておおむね促進される傾向がある。

2. サンマ油から、室温で暗所に置いて酸化した試料、日光暴露によって酸化した試料、100°C空気吹込みによって酸化した試料（各試料の過酸化物価はそれぞれ50付近および150付近）を製取して、125°C, 100°C, 75°C, 50°Cで過酸化物の分解率を比較してみると、分解率は各試料間に大差がない。しかし長期保存中に酸化して粘度の増大した過酸化物価393の酸化サンマ油の過酸化物は上記試料の過酸化物よりも大きい分解率を示した。

3. 酸化サンマ油に銅セッケン、鉄セッケンなど酸化促進剤を0.2%添加すると過酸化物の分解は著しく促進される。NDGA, BHA, PGのような抗酸化剤を0.01~0.06%添加しても過酸化物の分解にはたいして影響しない。また酸化促進剤と抗酸化剤を併用添加した場合には、酸化促進剤の過酸化物分解促進作用はたいして抑制されないようである。

4. 本実験の範囲内では、サンマ油過酸化物の分解反応は二次反応よりはむしろ一次反応に近いが、一次反応によく一致する場合は少ない。

5. 日光照射はサンマ油および大豆油の過酸化物の分解を促進する。

(昭和33年5月28日受理)

文 献

- 1) 金田, 桜井, 石井, 日水誌, **20**, 50 (1954)
- 2) 金田, 酒井, 石井, 日水誌, **20**, 658 (1954)
- 3) N. Matsuo, *J. Biochem. (Japan)*, **41**, 481, 647 (1954)
- 4) 中村, 工化, **40**, 494 (1937)
- 5) R.T. Holman, "Progress in the Chemistry of Fats and Other Lipids", Vol. 2, p. 77 (1954), London
- 6) O.S. Privett, W.O. Lundberg, *Hormel Inst. Univ. Minn., Ann. Rept.*, 1950-51, p. 7
- 7) W.O. Lundberg, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **31**, 523 (1954)
- 8) O.S. Privett, F.W. Quackenbush, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **31**, 281 (1954)
- 9) P.M. Cooney, C.D. Evans, A.W. Schwab, J.C. Cowan, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **35**, 152 (1958)
- 10) 下岡, 外山, 本誌, **7**, 28 (1958)
- 11) 下岡, 村瀬, 中神, 外山, 本誌, **6**, 321 (1957)

ノ ー ト

綿実油, 米ヌカ油の改質

竹下 寿雄*・宮内 徳之*

Modification of Cottonseed Oil and Rice Bran Oil

Toshio TAKESHITA and Noriyuki MIYAUCHI

1. 緒 言

半乾性油を改質して乾性油を製造するには従来多くの方法が発表されているが、大別するとつぎのようになる。

(1) 油に他の物質を縮合または付加させる法：マレイン化、スチレン化など。

(2) 脂肪酸部不飽和度向上法：飽和度の高いグリセリドまたは脂肪酸を分別結晶などの物理的手段と、エス

テル交換、尿素付加などの化学的手段を併用して除去する。

(3) 不飽和結合の共役化法：アルカリ、ニッケル、ヨウ化物、アントラキノン、亜硫酸ガスなどによる異性化。

(4) 再エステル化法：いったん油分子を分解し、グリセリンよりも多価のアルコールを用いてふたたびエステル化させる方法。

本邦産の代表的な半乾性油である米ヌカ油の改質については、従来種々の研究^{1)~4)}が報告されており、また一般に半乾性油から乾性油の製造についてもいくつかの報文^{5)~10)}が見受けられるが、著者らの研究によると飽和

* 鹿児島大学工学部応用化学教室（鹿児島市鴨池町）
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kagoshima University