

油脂の酸化

OHKATSU Yasukazu

大 勝 靖 一

工学院大学工学部 教授

油脂及び油脂関連物質の酸化反応を自動酸化の立場から記述した。油脂の自動酸化は二面性がある。最初にその二面性に共通した、しかも基本的な、特に油脂に特有な点を強調した立場から酸化反応を解説した。続いて油脂の酸化が必要不可欠であるという分野、特に塗料における油脂の酸化と乾燥の関係について説明した。一方酸化が好ましくないものとして油脂の酸敗を取り上げ、さらには生体膜の構成成分であるリン脂質の酸化劣化とその防止の生体における重要性を記述した。

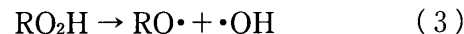
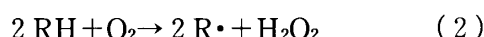
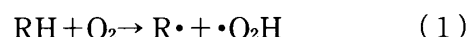
1 はじめに

油脂及び油脂関連物質の酸化反応は、イオニックな反応からラジカル的な反応(自動酸化)までの多岐にわたる。ここでは主に後者の自動酸化の立場から油脂の酸化について記述したい。油脂の酸化は、実際上の面から見ると二面性を持っているといえることができる。即ち油脂の酸化は必要不可欠であるという分野とそれは好ましくないという分野とがある。このように相反する分野のことを一面から述べるのは問題がないわけではないが、基本的な反応機構は同じであるので、これを敢えて行おうと思う。

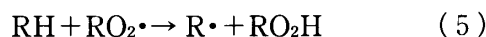
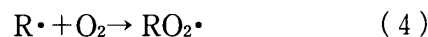
2 油脂の自動酸化

油脂は高級カルボン酸のグリセリドであるが、酸化を受けるのはカルボン酸部分であるために、その酸成分を用いて油脂の酸化性を議論しよう。一般に自動酸化は、以下に示すような連鎖反応機構に従って進行する。

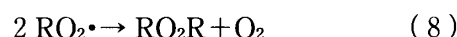
連鎖開始反応



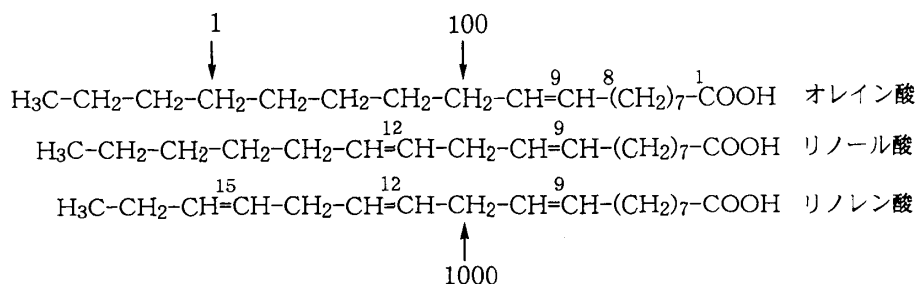
連鎖移動反応



連鎖停止反応

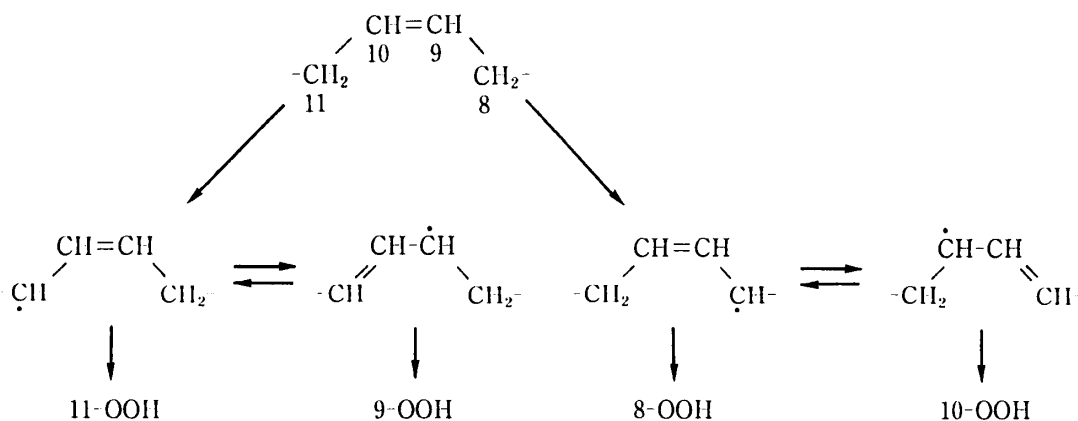


油脂の酸化反応の特徴は、連鎖移動反応でペルオキシラジカルの水素引き抜きと二重結合への付加が並起することである。水素引き抜き反応は経験則によって推定でき、酸化は二重結合に隣るメチレンで起こる。その酸化され易さを比で表す



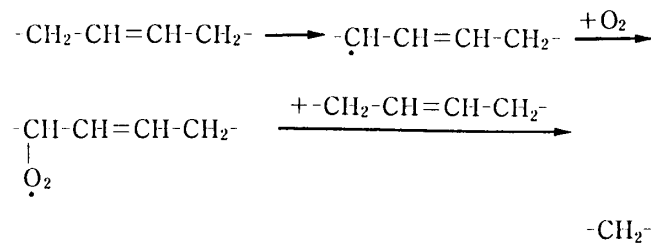
と、以下の通りである。

ステアリン酸のような飽和の脂肪酸は酸化に対して安定であるが、オレイン酸は8及び11位で水素引き抜きが起こる。生成したラジカルはアリル共鳴のため、8, 9, 10, 11にヒドロペルオキシド基を有する化合物を生成することが知られている。



この時、上には示していないが、アリル共鳴の際にシストランスの異性化も付随する。二重結合が2つ以上存在する、例えばリノール酸では、二重結合に挟まれたメチレン鎖での水素引き抜きで酸化が始まり、アリル共鳴とシストランス異性化の両方が複雑に絡んで、多くの生成物を与える。このように生成したヒドロペルオキシドは熱、光、金属イオンの作用により分解し(式(3))、更なる酸化反応を誘発することになる。

ペルオキシラジカルの二重結合への付加は、後述するように塗料工業では重要な反応であり、分子量の増大及び架橋によるゲル化と弾性をもたらす。



別の面から油脂の酸化の様子を示せば図1のようになる。第1段階は誘導期といわれ、顕著な酸素吸収は認められない。この期間には自動酸化の起こる下地ができつつあり、僅かではあるがヒドロペルオキシドが蓄積される。第2段階では、ヒ

ドロペルオキシドの幾分かの分解によって開始反応が起こり、自触媒的に酸素吸収速度が増大し、やがて定常状態になる。この期間の主な生成物はヒドロペルオキシドである。第3段階では、ヒドロペルオキシドの分解が激しくなり、それに由来するアルデヒドやケトン、さらには低級脂肪酸が生成する。この生成の中頃より反応系の粘度が上

昇し、即ち酸化重合が起こる(第4段階)。上述の各段階の長さは一定でなく、各段階の移行も明確でない場合が

少なくないが、以下に述べる油脂の酸化の状態を理解するには十分であろう。

3 油脂の酸化の利用

油脂の酸化を利用する典型的な例は、塗料である。塗料における油脂の利用割合はそれほど多いわけではないが、ワニスやアルキッド系塗料にはかなり多用されている。これには一般に乾性油のような不飽和結合を多く含む油が使用される。しかし乾性油であっても塗料にした場合には、乾燥に数日かかるという。この乾燥は油脂の酸化架橋などによる分子量の増大を伴うが、これを早めるために種々の方策がとられている。例えばマレイ

ン酸やスチレンと反応させたり、予備酸化を行ったりして処理が行われる。後者で得られる油は、ボイル油、吹き込み油などと呼ばれ、一部の

ゲル化とヒドロペルオキシド基の生成や二重結合の共役化が起こり、乾燥性が高まる。また乾燥性を高めるために乾燥剤(主にCo, Mnなどに塩)も添加される。この乾燥剤はヒドロペルオキシドを分解して、またその他の反応で自動酸化を開始

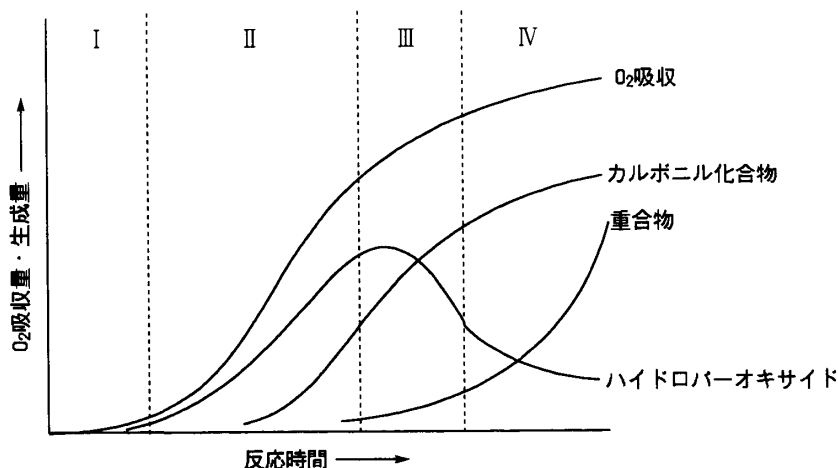
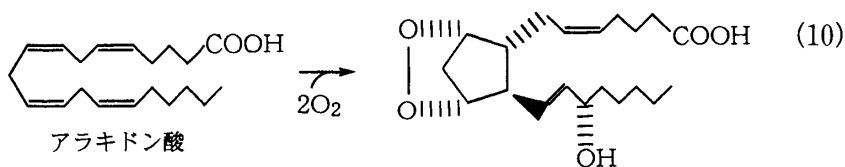
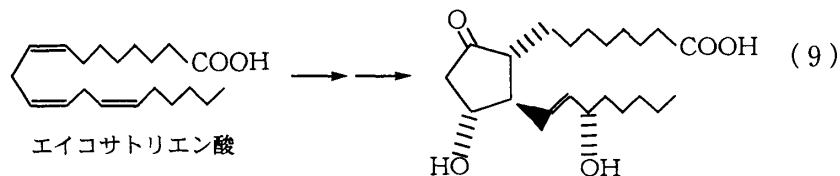


図1 油脂の自動酸化の概念図。

し、塗膜の酸化重合を早める役割をする。

その他自動酸化ではないが、油脂の不飽和結合を過酸化で酸化してエポキシ化油とし、これがプラスチックの可塑剤として使用されている。また生体内で起こるアラキドン酸のようなエイコサポリエン酸の、例えばシクロオキシゲナーゼによる酸化は、生理活性物質のプロスタグランジンを生成することが知られている。例えば、



これらも油脂及び油脂誘導体の酸化として重要であろう。

4 油脂の有害な酸化

油脂は、貯蔵しておくとき空気中の酸素、湿気、熱、日光、酵素などの作用により、不快な臭いを生じ、色が変わり、遊離酸が増大するが、これらの油脂の劣化現象を、酸敗という。これの1つに、酸化型酸敗というものがある。これは自動酸化によりアルデヒド、ケトン、低級脂肪酸が生成するものであり、これらは停止反応に並列して起こ

る反応

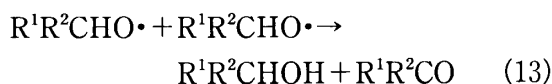
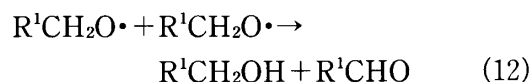


で生成したRO \cdot の、以下に示すような種々の反応によって生成する：

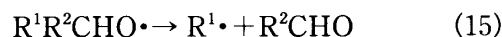
1) 周囲から水素を引き抜き、アルコール (ROH) となる。

2) 不均化反応によりアルコールとカルボニル化合物を生成

する。例えば



3) 連鎖分岐反応 (β 開裂) をする。例えば



この他にも、日常生活でよく見られる油脂の酸化劣化はてんぷら油についてである。てんぷら油

は高温、空気下で使用されるから酸化を受けにくい油が使用される。普通は、ヨウ素価の小さい、即ち不飽和度の低い半乾性油、不乾性油、例えばごま油、菜種油、椿油が、ときに大豆油が使用される。てんぷら油は最初は透明で、さらっとしているが、時間の経つにつれて色が濃くなり、粘っこくなり、揚げ物

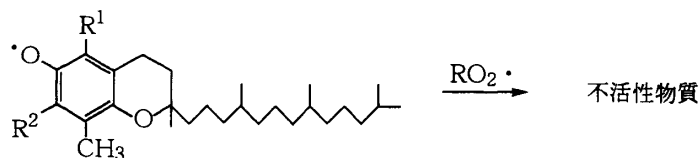
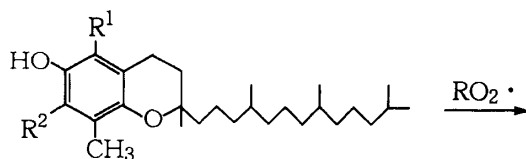
の油ぎれが悪くなる。そのうち泡立ちが見られるようになる。普通てんぷら油は、消泡剤 (多くはシリコン系) が入っているので泡立ちが見えにくい。これが認められるようになったら使用をやめた方が無難である。この時の油は酸化反応を受け、ヒドロペルオキシドを含むばかりか、アルデヒド、ケトンが存在し、さらには酸化重合などにより生成した二量体や三量体などが含まれ、油の粘度が高くなり、体に有害な成分を含むようになっているからである。

同様の現象は、揚げ物のスナックでも見られ

る。普通、メーカーはこの点に留意し、酸素の透過しにくい袋にスナックを入れているが、長期にわたる又は開封後の、特に高温または日光の当たる場所での貯蔵は付着する油脂の酸敗、例えばヒドロペルオキシドの生成を早める。ある種のヒドロペルオキシドは、胃腸の弱い人にとって下痢の原因になることがある。

油脂と同じ脂肪酸成分を持つ脂質種にリン脂質がある。これは蛋白質と共に生体膜（細胞膜、細胞内顆粒膜、赤血球膜など）を構成する重要な成分である。リン脂質は低温から高温に至る間にゲル相から液晶相を経て溶融する。生体膜は生命維持のため、必要物質を透過により取り込み、老廃物を放出する機能を持つ必要がある、また生存温度において液晶相で存在しなければならない。この状態を支配するのはリン脂質を構成する脂肪酸の不飽和度である。著者らの研究によると、生体膜構成リン脂質の主成分であるホスファチジルコリンの類似化合物のゲル-液晶相転移温度は、酸がステアリン酸、リノール酸、リノレン酸に由来する場合、それぞれおよそ 60, 5, -25°C である。それ故に、生物の地球環境下における生存を考えれば、生体膜を構成する脂肪酸成分はかなりの不飽和結合を含んでいることになるであろう。従ってこのリン脂質は酸素酸化を非常に受けやすい状態にあるといえる。生体内には酸素分子のほかに、活性酸素と称する酸素種が存在し、これが生体膜の酸化に関与するが、その防御のために例えばスーパーオキシドに対してスーパーオキシドデイスムターゼ、ヒドロペルオキシドに対してはペルオキシダーゼ、などが存在している。これと同様に酸素酸化に対

しては、トコフェロール（ビタミン E）が生体膜中に存在して、例えば



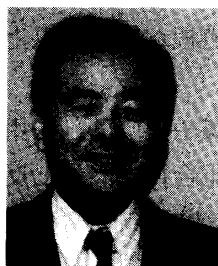
のように連鎖担体ラジカルを捕捉し、脂質の酸化劣化を防いでいる。生体膜の酸化による破壊は、生体膜内に隔離された成分の外部への流出、即ち死を意味するからこの防止は重要な意味を持つ。

5 おわりに

油脂の酸化について、主にその自動酸化の様子を記述した。油脂自体は多様な化学構造をしており、したがってその酸化は非常に複雑である。しかしその根底に流れる考え方は同一であり、以外と単純である。実験で新しい現象がでてきたときには基本に戻って考えることが肝要である。

参考文献

- 1) 大勝靖一, 自動酸化の理論と実際, 化学工業社 (1986).
- 2) 八木国夫, 中野 稔監修, 二木鋭雄, 島崎弘幸編集, 活性酸素, 医歯薬出版 (1991).
- 3) 日本油化学協会編, 油脂化学便覧, 丸善 (1971).



おおかつ・やすかず

筆者紹介 [経歴] 1967年東京大学大学院化学系研究科博士課程修了, その後東京大学助手, 助教授を経て, 83年工学院大学助教授, 86年同教授, 90-92年同教務部長。工学博士。[専門] 酸化反応, 酵素モデル。[趣味] 散策, 囲碁, 絵画。[連絡先] 163-8677 東京都新宿区西新宿 1-24-2 (勤務先)。

