

氏 名	いし どう えいいちろう 石 堂 栄 一 郎
学位(専攻分野)	博 士 (農 学)
学位記番号	農 博 第 1231 号
学位授与の日付	平成 14 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	農学研究科応用生命科学専攻
学位論文題目	Kinetic Expressions for Oxidation of Unsaturated Fatty Acids in Their Mixed System and in Microcapsules (混合系及び粉末化物中における不飽和脂肪酸の酸化反応速度式)
論文調査委員	(主 査) 教授 松野隆一 教授 小川 正 教授 井上國世

### 論 文 内 容 の 要 旨

本研究は、2種の脂肪酸またはそれらのエステル及びアシルグリセロールが混合した系での不飽和脂肪酸、及び食用高分子を用いて粉末化された不飽和脂肪酸の酸化過程を表現する反応速度式を提出することを目的としている。論文は、2種の脂肪酸またはそれらのエステル及びアシルグリセロールを混合した系での不飽和脂肪酸の酸化反応速度式と、微小な脂質滴を食用高分子の乾燥層で被覆した粉末化脂質の酸化過程の特徴を表現する速度モデルに関する研究をまとめたもので、2部5章よりなっている。

第1部は、不飽和脂肪酸に飽和脂肪酸を混合した場合の不飽和脂肪酸の酸化速度式に関する第1章、2種の不飽和脂肪酸を混合した系での各不飽和脂肪酸の酸化過程を記述する反応速度式に関する第2章、及び不飽和脂肪酸のアシルグリセロールに飽和または不飽和脂肪酸のアシルグリセロールを混合したときの不飽和脂肪酸の酸化過程に関する第3章の3章からなっている。

第1章では、不飽和脂肪酸であるリノール酸またはそのメチルエステルに、飽和脂肪酸であるラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸またはそれらのメチルエステルを種々の重量比で混合したときの不飽和脂肪酸の酸化過程を測定し、その酸化過程が、未酸化の不飽和脂肪酸及び酸化された不飽和脂肪酸の濃度の積に比例すると考える自触媒型反応速度式によって表現できることを示した。また、不飽和脂肪酸のメチルエステルに飽和脂肪酸を混合した場合を除いて、酸化速度定数は混合物中の不飽和脂肪酸の体積分率に比例することを見出した。さらに、混合した系においても、不飽和脂肪酸の酸化過程には熱力学的補償効果が成立することを明らかにした。

第2章では、2種の不飽和脂肪酸またはそれらのメチルあるいはエチルエステルを混合した場合の各不飽和脂肪酸の酸化過程を測定し、未酸化不飽和脂肪酸濃度と酸化された2種の不飽和脂肪酸の濃度の和との積に比例するとする反応速度式により、各不飽和脂肪酸の酸化過程を良好に表現できることを示した。

第3章では、不飽和脂肪酸のアシルグリセロールに飽和または不飽和脂肪酸のアシルグリセロールを添加したときの不飽和脂肪酸の酸化過程について検討した。飽和脂肪酸のアシルグリセロールを混合した場合の不飽和脂肪酸の酸化過程は自触媒型反応速度式で表現できることを示すとともに、第2章で提出した反応速度式が、不飽和脂肪酸のアシルグリセロールを混合した系での各不飽和脂肪酸の酸化過程にも適用できることを明らかにした。

第2部は、単一液滴法により食用高分子乾燥層で被覆した粉末化リノール酸の酸化過程を表現する2種のモデルについて比較検討した第4章と、噴霧乾燥法で調製した粉末化リノール酸の酸化過程を第4章で提出したモデルにより解析した第5章の2章からなっている。

第4章では、まず粉末化リノール酸の酸化過程を、酸素の拡散とリノール酸の酸化に対する自触媒型反応速度式を考慮した拡散-反応モデルにより解析し、本モデルは粉末化リノール酸の酸化過程の特徴を十分には表現できないことを示した。そこで、自触媒型酸化反応速度式の数値定数に対する活性化自由エネルギーが正規分布しているとするモデルを提出し、保

存初期に酸化が急激に進行し、その後一定の未酸化率に漸近するという粉末化リノール酸の酸化過程の特徴をよく表現できることを示した。このことは、粉末化物中でリノール酸が食用高分子と異なる強さで相互作用していることを示唆する。なお、酸化速度定数自体が正規分布すると考えるモデルによっては、粉末化リノール酸の酸化過程の特徴は表現できなかった。

最終の第5章では、第4章で提出した酸化速度定数に対する活性化自由エネルギーに分布があると考えるモデルが、噴霧乾燥法により調製した粉末化リノール酸の酸化過程に対しても適用できることを示した。また、粉末化物中のリノール酸の体積分率が高くなると、活性化自由エネルギーの平均値に対応する速度定数が大きくなるが、分散はあまり影響を受けないことを明らかにした。さらに、粉末化物を調製する際の油滴径が大きくなると、活性化自由エネルギーの平均値に対応する速度定数が大きくなることを示した。

## 論文審査の結果の要旨

多価不飽和脂肪酸が有する生理機能が明らかにされつつあり、食品素材としての利用が期待されているが、酸化を受けやすい点が問題となっている。不飽和脂肪酸の酸化を抑制する一つ的手段として、微小な油滴を食用高分子の乾燥層で被覆する粉末化技術があり、粉末化により多価不飽和脂肪酸の酸化を遅延できることが知られている。しかし、粉末化不飽和脂肪酸の酸化過程を制御できる段階には至っていない。一方、食用油脂は種々の脂肪酸からなるアシルグリセロールの混合物であり、混合物中での不飽和脂肪酸の酸化過程を記述する速度式は十分に確立されていなかった。そこで本論文では、混合系としてはもっとも単純な2種の飽和及び不飽和脂肪酸、またはそれらのエステル及びアシルグリセロールを混合した系における不飽和脂肪酸の酸化過程を表現する速度式を提出するとともに、粉末化した不飽和脂肪酸の酸化過程を記述するモデルについて検討を加えた。成果として評価すべき点は次のとおりである。

1. 飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸を混合した系における不飽和脂肪酸の酸化過程は、酸化速度が未酸化の多価不飽和脂肪酸及び酸化された多価不飽和脂肪酸の濃度の積に比例するとする自触媒型速度式で表現できることを示すとともに、反応速度定数が混合物中の多価不飽和脂肪酸の体積分率に比例することを見出した。
2. 単一成分系での不飽和脂肪酸の酸化過程に対して成立することが示されていた熱力学的補償効果が、飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸を混合した系での不飽和脂肪酸の酸化過程に対しても成立することを示した。
3. 2種の不飽和脂肪酸を混合した系における各不飽和脂肪酸の酸化速度は、未酸化の不飽和脂肪酸濃度と酸化された2種の不飽和脂肪酸の濃度の和との積に比例することを示し、混合系における各脂肪酸の酸化過程を単一成分系で求められた速度定数から予測できることを明らかにした。
4. 飽和または不飽和脂肪酸のアシルグリセロールを混合した系においても、上述の反応速度式が適用できることを示した。
5. 自触媒型酸化反応速度式の速度定数に対する活性化自由エネルギーが正規分布するとするモデルを提出し、本モデルが粉末化リノール酸の酸化過程を良好に表現することを示した。
6. 粉末化リノール酸の酸化過程について、粉末化物中のリノール酸の体積分率及び粉末化物を調製する際の油滴径が酸化速度定数に及ぼす影響を明らかにした。

以上のように本論文は、2種の脂肪酸を混合した系における多価不飽和脂肪酸の酸化反応速度について新たな知見を得、粉末化した多価不飽和脂肪酸の酸化過程を記述するモデルを提出することにより、酸化抑制効果に優れた粉末化脂質の合理的な設計に道を拓いたもので、食品反応工学、食品化学及び食品反応速度論に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士（農学）の学位論文として価値あるものと認める。

なお、平成14年1月24日、論文並びにそれに関連した分野にわたり試問した結果、博士（農学）の学位を授与される学力が十分あるものと認めた。