

氏名	浅川具美 あさ かわ とも み
学位の種類	農学博士
学位記番号	論農博第894号
学位授与の日付	昭和56年1月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	STUDIES ON DETECTION METHODS FOR FAT AND OIL DETERIORATION (油脂変敗の測定法に関する研究)
論文調査委員	(主査) 教授 松下雪郎 教授 小清水弘一 教授 鬼頭 誠

### 論文内容の要旨

油脂の変敗・劣化度の測定は、食品保蔵ならびに栄養の面から大切な問題である。本論文は、一般に用いられている油脂の変敗・劣化度測定法を検討し、研究用測定法としての改良法の提案と日常生活において簡易に用いられるような試験器具と試薬の開発を含むものである。

1. 一般に油脂の変敗・劣化度の測定には過酸化価 (PV), TBA 値, 酸価 (FFA) などが用いられる。それらの測定法を簡易化し, (i)油の PV 測定用の試験紙, (ii) TBA 試験紙, (iii)加工食品のテスト用の PV 試験液, (iv)フライ油の劣化度測定用に FFA テスターを開発し, いずれも 2~3 分で判定可能なものとして実用に供した。

2. 従来の滴定法による PV 測定法を微量分析用に改変するため, 呈色法を考案した。原理は滴定法と同じく, ヨウ化カリウムからのヨウ素の遊離を利用するもので, 触媒としてシリカゲル-KI 付着物を用いた。この場合シリカはルイス酸として触媒作用を果す。遊離したヨウ素は 0.01N 塩酸中でデンプンと結合して青色を呈し, 560 nm の吸光度を測定した。さらにこの方法を改良し, 触媒としてエタノール可溶性のルイス酸, 無水塩化アルミニウムを用い, 同じくエタノールに溶したヨウ化カリウムを加えてヨウ素を遊離させた。呈色には同じく 0.01N 塩酸とデンプンを加えたが, この方法では反応がエタノール中で行われ, 油は同時に加えたヘキサンに移って澄明な液が得られた。感度は高く, ヒドロペルオキシドの測定範囲は 0.05~5  $\mu\text{mol}$  であった。

3. 変敗油にチオバルビツル酸を加えて加熱する TBA 法を用いるとき, 赤色色素と黄色色素が生ずる。黄色色素の生成は TBA 法の信頼性を下げるものであるが, これはヒドロペルオキシドが共存するとき, 分解中間産物であるある種のアルデヒドが TBA と反応して黄色を呈するものであり, 亜硫酸ナトリウムの添加によって防げることを見出した。また赤色色素はマロンアルデヒド以外にジエナルによって生ずることを証明した。

また TBA 法は最近では生体中の過酸化脂質の測定に用いられるようになったが, その適用には多くの疑問点がある。そこで精製したリノール酸とリノレン酸のモノヒドロペルオキシドを用いて呈色の条件を

検討した。その結果、ヒドロペルオキシドから赤色色素を生ぜしめるためには、鉄塩共存下に加熱することが必要であり、また反応中に共存する未酸化脂質の自動酸化を防ぐため抗酸化剤の添加が必要であることを明らかにした。また反応の最適緩衝液としてグリシン-塩酸緩衝液、pH 3.6 が良く、さらに合理的には反応は窒素あるいはアルゴン置換封管中で行うべきであるという TBA 改良法を提案した。

### 論文審査の結果の要旨

油脂の変敗・劣化は日常起りやすい現象であり、その測定は食品保蔵、栄養、衛生の面から大変重要な問題である。本論文は、一般に使用される測定法を簡易化して日常手軽に使えるようにした器具と試薬の開発、ならびに研究用に新たに考案あるいは改良した測定法からなっている。

まず、油脂の酸化度の測定に過酸化剤 (PV) 試験紙とチオバルビツル酸 (TBA) 試験紙を作製、クラッカー、ポテトチップなどの測定用に PV 試験液、フライ油の劣化度を酸価 (FFA) で判定するための FFA テスターなどを考案開発し、実用に供した。

また PV 測定法としては、一般には滴定法が用いられるが、これに対しシリカゲル-KI 試薬、さらに改良して無水塩化アルミニウムのエタノール溶液を触媒として用いる呈色法による微量分析法を開発した。

さらに研究用にしばしば用いられる TBA 法を検討し、食品分析用には亜硫酸ナトリウムを添加することにより妨害物の生成を阻止する方法を、最近の生体組織中のヒドロペルオキシドの測定用には、鉄塩と抗酸化剤の添加、グリシン-塩酸緩衝液、pH 3.6 の使用、窒素あるいはアルゴンガス置換した封管中での実施などの方法を提案した。

以上のように、本研究の成果の一部はすでに実用化されて実生活に貢献している。そして新たな測定法の考案ならびに改良は油脂化学ならびに食品分析学の進歩に寄与するところが大きい。

よって、本論文は農学博士の学位論文として価値あるものと認める。