

氏 名 ^{みね} 峰 ^{もと} 本 ^{やす} 康 ^{まさ} 正
 学位(専攻分野) 博 士 (農 学)
 学 位 記 番 号 農 博 第 1049 号
 学位授与の日付 平成 11 年 3 月 23 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 農学研究科食品工学専攻
 学位論文題目 Effects of Conditions for Encapsulation of Polyunsaturated Fatty Acids with
 Polysaccharides on Oxidative Stability
 (多糖類による包括粉末化条件が高度不飽和脂肪酸の酸化安定性に及ぼす影響)
 (主査)
 論文調査委員 教授 松野隆一 教授 池田篤治 教授 北畠直文

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、高度不飽和脂肪酸の酸化抑制効果に優れた、多糖類を包括剤とした包括粉末化物を合理的に調製する条件及び粉末化された脂質の酸化挙動を予測するための方法論を確立することを目的とし、粉末化物中の脂質の存在状態の解明に主眼をおいた研究と、脂質の酸化動力学に関する熱力学的考察を行った結果をまとめたものであり、3章よりなっている。

第1章では、粉末化脂質の酸化安定性に及ぼす乾燥方法の影響について述べている。包括剤としてアラビアゴムを用い、リノール酸メチルを単一液滴の熱風及び凍結乾燥によって粉末化し、保存に伴うリノール酸メチルの酸化及び未包括脂質の増加を調べた。その結果、いずれの方法によって調製した粉末化物中の脂質の酸化安定性もそれらを保存する雰囲気湿度に依存したが、いずれの湿度においても凍結乾燥により調製した粉末化物の方が熱風乾燥によるものよりも脂質の酸化安定性が高かった。また、その差異は湿度が高いほど顕著であった。短時間にクロロホルムで抽出される脂質量で定義した未包括脂質の割合は凍結乾燥の方が高く、その割合は湿度によらず変化しなかったが、熱風乾燥では高湿度で保存したとき、初期に急激に増加した。走査型電子顕微鏡による観察によれば、凍結乾燥法では脂質滴が包括剤で独立に被覆され、一方、熱風乾燥では乾燥過程での収縮により脂質滴の合一が起こる可能性が示唆され、酸化安定性の違いが良く理解された。

第2章においては、脂質と包括剤の量比が脂質の酸化安定性及び溶媒抽出挙動に及ぼす影響について調べた。プルラン、マルトデキストリン、アラビアゴムを包括剤とし、それに対し広範囲の量のリノール酸を包括粉末化し、保存に対する酸化安定性を検討した。その結果、酸化安定性は脂質と包括剤の量比に大きく依存し、量比が小さいほど脂質の酸化が抑制された。また、いずれの量比においても、15日以内に実質的にそれ以上酸化が進行しない未酸化率のレベル Y_0 に達した。 Y_0 値は脂質と包括剤の量比及び包括剤の種類に依存したが、いずれの包括剤についても量比が0.5から1.0で急激に低下した。この Y_0 について、粉末化物表面に露出している脂質及び粉末化物の内部に存在していても表面と連結している脂質は酸化され易く、それ以外の脂質は酸化されないとの仮定のもとに2次元及び3次元格子モデルによる浸透理論を適用し、量比と Y_0 の関係を考察したところ、2次元モデルが実測値の傾向をよく表現した。このことは、脂質が粉末化物の中心から表面に向かって平面的に存在していることを示唆している。一方、粉末化物をクロロホルムに長時間浸漬したところ、脂質の抽出率がある値 E_0 に漸近する現象を見出した。 E_0 も量比0.5から1.0で大きく変化し、 Y_0 との間に相関が見られた。

最終の第3章では、脂肪酸及び脂肪酸グリセリドの酸化速度定数に関する熱力学的検討を行った。脂肪酸及び脂肪酸エステルについてn-6系の脂肪酸は自触媒型速度式、n-3系の脂肪酸については自触媒型及び1次反応速度式により酸化過程が表現できることが示されているので、リノール酸(n-6系)及び α -リノレン酸(n-3系)のモノ及びトリグリセリドの酸化過程への適用性を検討した。その結果、適用可能なことが明らかとなり、さらに、速度定数の温度依存性から得られる活性化エンタルピーと、活性化エントロピーの間に熱力学的補償効果が成立することを明らかにした。このことは、これらの

脂質の酸化が本質的には同じ機構で進行していることを意味している。

論文審査の結果の要旨

液状脂質を多糖類などの濃厚水溶液中でエマルジョン化し、それを乾燥することによって微小油滴を多糖類などの乾燥マトリックス中に被覆する技術を脂質の包括粉末化と呼んでいるが、それによって高度不飽和脂肪酸よりなる脂質の酸化が著しく抑制される。しかし、酸化抑制効果に優れた粉末化物を合理的に調製する条件及び粉末化された脂質の酸化過程を予測できる段階に到っていない。そこで著者は、粉末化脂質の酸化に大きな影響を及ぼすと考えられる粉末化物中の脂質の存在状態の解明に主眼をおき、粉末化物調製時の乾燥方法及び脂質と包括剤の量比が脂質の酸化に及ぼす影響を検討し、さらに、脂質の酸化動力学に関して熱力学的考察を加えた。成果として評価すべき点は次のとおりである。

1. 包括粉末化された不飽和脂肪酸よりなる脂質の酸化安定性は包括粉末化時に採用される乾燥方法に大きく依存することを明らかにした。すなわち、凍結乾燥法により調製した粉末化物中の脂質の酸化安定性は、熱風乾燥法によるものよりも高く、また、その差異は粉末化物を保存する雰囲気湿度が高くなるほど顕著であった。
2. 粉末化物の走査型電子顕微鏡による観察及び未包括脂質の抽出挙動から、1の結果が粉末化物中の脂質の存在状態の差違によるとの結論を得た。
3. 熱風乾燥法によって粉末化された脂質の酸化安定性が、脂質と包括剤の量比に大きく依存し、重量比が0.5～1.0の間で著しく低下することを見出した。この現象の一因が、粉末化物表面に露出した脂質及び内部に存在していても表面と連結している脂質は酸化され易いことにあると考え、2次元及び3次元の浸透理論を適用し、2次元モデルが実測値の傾向をよく表現することを示した。このことは、乾燥過程における水分及び脂質の表面への移動を反映し、脂質が粉末化物の中心から表面に向かって平面的に存在していることを示唆し興味深い。
4. 粉末化物からのクロロホルムによる抽出挙動が、脂質と包括剤の量比に大きく依存し、この測定からも、重量比が0.5～1.0の間で粉末化物内部の脂質の存在状態が大きく変化していることが示された。
5. 酸及びそのエステルと同様、モノ、トリグリセリドにおいても、n-6系脂質については自触媒型、n-3系脂質については前半が自触媒型、後半が1次反応型の酸化反応動力学を示すことを確かめた。さらに、その速度定数の温度依存性から求められる活性化エンタルピー、活性化エントロピーの間には熱力学的補償効果があることを見出し、脂質の酸化が脂質の種類によらずほぼ同一の機構によって起こることを示した。

以上のように本論文は、包括粉末化脂質の酸化安定性が、粉末化物中の存在状態に強く依存することを明らかにし、酸化抑制効果に優れた粉末化物の設計方法の確立に道を拓いたもので、食品物理化学及び食品製造工学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11年2月16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。