

# 食品脂質の様々な劣化反応

## 1. はじめに

脂質は食品素材の成分であるのに加え、脂質は即席麺や菓子パン、揚げ菓子やビスケットなどの洋菓子類、さらに炒め物など、幅広い加工や調理に利用されています。この脂質が劣化すると、風味や味の低下を引き起こすだけでなく、吐き気や嘔吐、下痢、倦怠感、脱力感、頭痛などの中毒様症状を引き起こす原因にもなります。従って、食品の脂質がどのように劣化するのかを理解しておくことは、食品の品質を保持するために重要です。

脂質の劣化で主に問題になるのは自動酸化、熱酸化、光増感酸化、酵素によるものなどの化学的な劣化です。

## 2. 脂質の劣化反応の例

脂質が劣化する化学反応は様々ですが、代表的な反応を以下に示します。

### 2-1. 自動酸化

生物に多く含まれる脂質の主成分は、グリセリンと脂肪酸がエステル結合したトリグリセリドと呼ばれる中性物質です。脂肪酸には、飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸の 2 種類があります。飽和脂肪酸は炭素結合に二重結合を持たない脂肪酸で、ステアリン酸などが該当します。一方、不飽和脂肪酸は 1 つ以上の二重結合を持つ脂肪酸で、オレイン酸やリノール酸などが該当します。(図 1)

脂質の自動酸化を起こしやすいのは不飽和脂肪酸で、その反応機構は図 2 に示すラジカル連鎖反応が考えられています。二重結合の間のメチレン基の水素が光や熱などの影響で引き抜かれて脂質ラジカルが発生し、それが酸素と反応

することで過酸化脂質（ヒドロペルオキシド）となります。この過酸化脂質は不安定な物質であるため、分解して低級アルコール、ケトン、アルデヒドなどになり、これが悪臭の原因となります（金属や光、熱などで分解反応は促進されます）。さらに反応が進むことで、遊離脂肪酸も生成します。

図 3 に、不飽和脂肪酸における炭素-水素 (C-H) 結合の相対的な強さを示します。結合力が最も弱い水素は二重結合の間の炭素に結合している水素 (H<sub>1</sub>) です。次に二重結合の隣の炭素に結合している水素 (H<sub>2</sub>)、その次に二重結合から 2 個離れた炭素に結合している水素 (H<sub>3</sub>) の順で結合力は強くなります。したがって、二重結合の間の炭素に結合している水素 (H<sub>1</sub>) がラジカル連鎖反応の開始点になりやすい傾向があります。

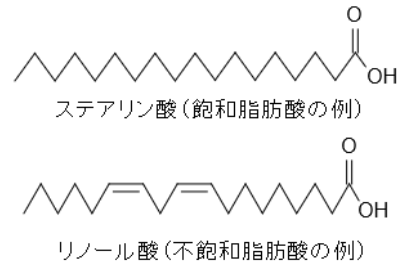


図 1 脂肪酸の構造

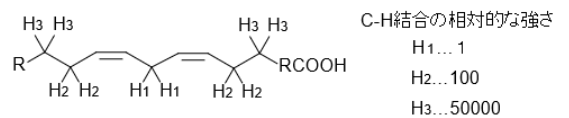


図 3 不飽和脂肪酸の C-H 結合の強さ

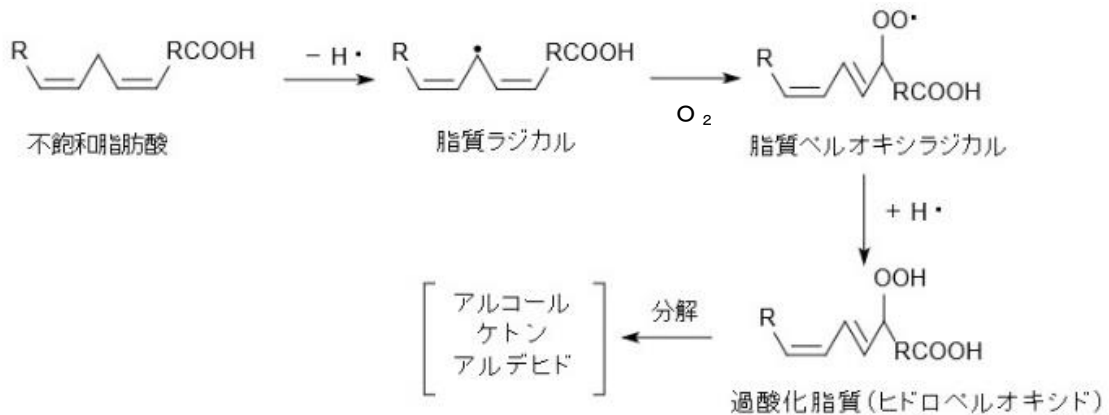


図 2 不飽和脂肪酸のラジカル連鎖反応による自動酸化の反応機構

## 2-2. 熱酸化

脂質を高温で加熱した場合、自動酸化と同様にまず過酸化脂質が生成します。しかし、生成した過酸化脂質は蓄積せず、すぐに熱のため分解して低分子化合物を生成したり、逆に重合して二量体を生成するなど、多様な生成物を生じます。

熱酸化はフライ食品製造時などに起こりますが、自動酸化に比べて酸化の進行は速く、不飽和脂肪酸だけでなく飽和脂肪酸もおこりやすくなります。

## 2-3. 光酸化及び光増感酸化

光酸化とは紫外線などが持つ光エネルギーによる脂質の直接的酸化反応です。光増感酸化とは光増感物質と呼ばれる成分（乳製品などに多いビタミン B<sub>2</sub> や、緑黄色野菜に含まれるクロロフィルなど）が特定波長の光エネルギーを吸収し、一重項酸素（活性酸素）を発生することで進行する酸化反応です。

色素等の光増感物質に光が当たると、光エネルギーを吸収して励起されます。この励起された色素によって、酸素分子（三重項酸素、<sup>3</sup>O<sub>2</sub>）が励起され、一重項酸素（<sup>1</sup>O<sub>2</sub>）となります。一重項酸素（<sup>1</sup>O<sub>2</sub>）の寿命は短いですが、反応性に富み、接触した不飽和脂肪酸の二重結合に直接結合して過酸化脂質を生成します。

## 2-4. 加水分解による遊離脂肪酸の生成

脂質の主成分であるトリグリセリドは、水分を含む状態で加熱や長期保存をされると、トリグリセリドの一部が加水分解され、脂肪酸とジ（モノ）グリセリドに変化します。このように遊離した脂肪酸は遊離脂肪酸と呼ばれ、カルボキシル基を有するため脂質の pH を低下させる原因になり、脂質の品質を劣化させます。

また、2-1 で説明した通り、自動酸化でも遊離脂肪酸は生成します。

## 3. 脂質の劣化の評価方法

脂質の劣化の評価には、脂質の酸化の指標である過酸化物価（POV）と、酸価（AV）の規格

基準が設定されています。例えば、厚生労働省の「洋生菓子の衛生規範（昭和 58 年 3 月 31 日環食第 54 号）」においては、「製品に含まれる油脂の酸価が 3 を超えないものであること。過酸化物価が 30 を超えないものであること。」とあります。過酸化物価と酸価は、脂質を含む食品の品質管理や賞味期限の設定の指標に使用されます。

脂質 1kg 中の過酸化脂質によりヨウ化カリウムから遊離されるヨウ素量のミリ当量（meq）を過酸化物価、脂質 1g 中含まれている遊離脂肪酸を中和するのに要する水酸化カリウムの mg 数を酸価と定義しています。

過酸化物価、酸価の評価方法は当センターニュース「過酸化物価・酸価の測定方法（平成 26 年 6 月号）」で紹介されています。

## 4. おわりに

食品中の脂質の劣化は風味を損なうだけでなく、健康を損なう可能性もあります。したがって、脂質の劣化の指標となる過酸化物価、酸価を把握することは重要だと言えます。

当センターでは過酸化物価、酸価の分析はもとより、様々な条件（温度、湿度、光照射など）での保存試験にも対応しております。試験の詳細な条件などについてお気軽に問合せください。

## 参考文献

- 1) 和田俊：食品脂質の劣化とその防止，マテリアルライフ，5 [3]，p52～56，（1993）
- 2) 松下雪郎：食品における脂質酸化の問題点，京都大学食糧科学研究所 第 36 巻第 1 号，（1987）
- 3) 太陽化学株式会社ホームページ  
[https://www.taiyokagaku.com/lab/antioxidant\\_learning/02/](https://www.taiyokagaku.com/lab/antioxidant_learning/02/)
- 4) 食品工業技術センターニュース 2014 年 6 月号
- 5) 並木満夫，中村良，川岸舜朗，渡邊乾二：現代の食品化学，p138-145(1998)，三共出版

分析加工技術室：棚橋伸仁

研究テーマ： 糯米品種の違いによる米菓への加工特性の評価

担当分野： 食品化学、酸価・過酸化物価、有機化学

## 編集・発行

あいち産業科学技術総合センター食品工業技術センター

住所 〒451-0083 名古屋市西区新福寺町 2-1-1

TEL(直通) 総務課 052-325-8091 発酵バイオ技術室 052-325-8092  
分析加工技術室 052-325-8093 保蔵包装技術室 052-325-8094

FAX 052-532-5791

URL: <http://www.aichi-inst.jp/shokuhin/> E-mail: [shokuhin@aichi-inst.jp](mailto:shokuhin@aichi-inst.jp)

フルカラーの web 版センターニュースはこちらから→

