

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K00988

研究課題名(和文) 油脂の酸化を扱う新規な実験教材の開発 - 理科・家庭科横断型教材を目指して -

研究課題名(英文) Development of new teaching materials about oxidation of oils

研究代表者

井上 正之 (Inoue, Masayuki)

東京理科大学・理学部第一部化学科・教授

研究者番号：00453845

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：N-クロロスクシンイミドとヨウ化カリウムとの反応によって反応系中で発生させた一塩化ヨウ素を用いて、油脂のヨウ素価を簡便に測定する実験法の開発を行った。また光ラジカル開始剤(TMDPO)とブラックライトによる近紫外光を用いて、植物油を酸素酸化するシステムを開発し、実験教材化を検討した。さらに熱ラジカル開始剤を用いる油脂の酸素酸化系にトコフェロールやセサモールなどの抗酸化物質を添加し、その効果を評価する実験を検討した。以上得られた知見をもとに、上記各反応の実験教材への適用を検討した。

研究成果の概要(英文)：We've developed an experimental method for conveniently measuring the iodine value of oils, utilizing iodine monochloride which is generated by the reaction of N-chlorosuccinimide and potassium iodide. We also developed a system for aerobic oxidation of vegetable oils, utilizing photo radical initiator (TMDPO) and near-ultraviolet light. In addition, we added antioxidant substances such as tocopherol and sesamol to the aerobic oxidation system of oils with a thermal radical initiator, and evaluated their effects. Based on the knowledge obtained from these researchs, we examined the application of the above reaction as experimental teaching materials.

研究分野：科学教育

キーワード：油脂 ヨウ素価 ラジカル開始剤 抗酸化物質

### 1. 研究開始当初の背景

油脂は学習指導要領理科におけるキーワードである「人間生活」に密着した物質群である。現在の高等学校「化学」において油脂はエステル的一种として扱われ、エステル結合の加水分解と共に炭化水素基における炭素原子間の二重結合への付加反応が扱われ、これに関連して周辺構造への酸素酸化について学習する。油脂の酸素酸化は、油絵の具や塗料に利用される反応であると共に、食品中や人体で進行すると健康に対して悪影響を与える反応である。

油脂の被酸化性を比較する指標として、一般にヨウ素価が用いられる。ヨウ素価を測定する方法として、従来は Wijs 試薬(塩化ヨウ素 ICl の酢酸溶液)を用いる方法が知られていたが、この公定法には反応時間が長いこと、予め油脂の種類に応じた量の Wijs 試薬を用いなければならないこと、揮発性の ICl は腐食性が強く取り扱い上のリスクが大きいことなどの問題点があり、高等学校の実験室で容易にヨウ素価の測定や比較を行う実験の報告例はきわめて少なかった。

また油脂の酸化の進行はきわめて遅く、これを迅速に行って観察できる実験教材は開発されていなかった。我々の研究室では、熱ラジカル開始剤であるアゾビス(イソブチロニトリル)(以下 AIBN)あるいはより低毒性の 2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸)ジメチル(以下 V-601)を用いるキリ油の熱時酸化とこれに伴う硬化膜の生成を観察する実験教材を開発している。現在の高等学校「化学」の教科書では、光によって進行する化学反応が項目立てして記載されている。また日常生活において、油脂の酸化が光(近紫外光)によって促進されることが報告されている。これらの現象は、理科と家庭科の両教科に関連している内容である。

### 2. 研究の目的

上記の背景を受けて、我々は以下の項目について検討し、理科(化学)と家庭科の橋渡しとなる新規な実験教材の開発を行った。

- 1) 安全で迅速に行える油脂のヨウ素価の定量的または半定量的測定を扱う実験の開発。
- 2) 光ラジカル開始剤を用いて、近紫外光により油脂を迅速に酸素酸化する実験の開発。
- 3) 上記のシステムを使って、各種植物油の被酸化性を比較する実験の開発。
- 4) 天然の植物油に含まれるビタミン E(トコフェロール類)などの抗酸化物質の効果を検証する実験の開発。

### 3. 研究の方法

上記の 1)~4)の各項目に対して、以下のような方法で課題解決を行った。

- 1) 溶液中でヨウ化カリウムと N-クロロスクシンイミド(以下 NCS)とを反応させ、ICl を発生させる。これを酢酸酸性で一定

質量の油脂と反応させ、残留している ICl とヨウ化カリウムとを反応させる。ここで遊離したヨウ素の色調を比較することで、油脂のヨウ素価の大小を比較する。また遊離したヨウ素を濃度既知のチオ硫酸ナトリウムを用いて滴定し、その値からヨウ素価を算出する(図 1)。

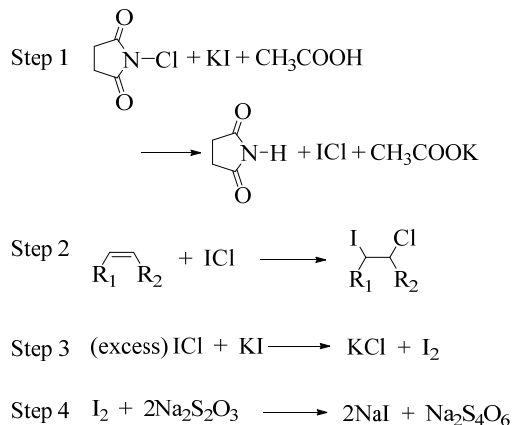


図 1 ヨウ素価の測定

- 2) キリ油をモデル基質として照射する光の波長を選択し、実験教材に適した反応条件を確立する。反応の進行は、キリ油表面に生成する硬化膜の質量で比較する。
- 3) 2)で求められた最適な波長の光とラジカル開始剤とを用いて、各種植物油の酸素酸化を行う。酸化反応の進行は、過酸化物価によって評価する。
- 4) 油脂にビタミン E、セサモールなどの抗酸化物質を添加した油脂(キリ油とアマニ油)を用いて、熱ラジカル開始剤による酸化を行う。硬化膜の生成量あるいは過酸化物価によって酸化反応の進行を評価し、抗酸化物質の効果を検証する。

### 4. 研究成果

期間中に得られた研究成果の概要を上記 1)~4)の各項目に分けて述べる。

- 1) NCS を用いるヨウ素価の測定と比較に我々が用いた油脂はアマニ油、ダイズ油、ゴマ油、メンジツ油、ラッカセイ油、オリーブ油、ヤシ油、ナタネ油(高エルカ酸種)、ケシ油の 10 種類である。各試料油脂を 10.0 g/L の濃度のシクロヘキサン溶液として実験に用いた。まずこの中で最もヨウ素価が大きいとされるアマニ油をモデル基質として、ヨウ素価測定のための検討を行い、最適な実験条件を決定した。この方法において使用する試薬の量と反応時間を公定法(Wijs 法)と比較すると表 1 のようになり、本法では溶媒を含む試薬の量および反応時間が公定法よりも優

表 1 公定法と本法との比較(1)

方法	アマニ油 /mg	シクロヘキサン /mL	酢酸 /mL	付加反応時間 /分
公定法	100~150	10	25	60
本法	20	2.0	6.0	5

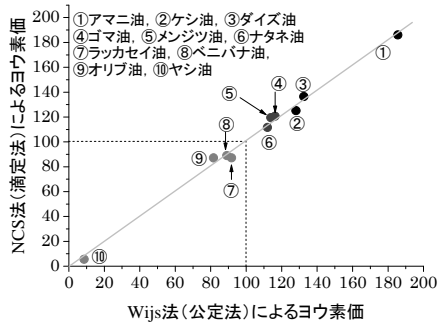


図2 公定法と本法との比較(2)

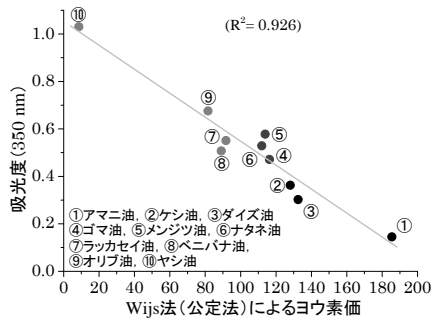


図3 公定法と比色法との比較

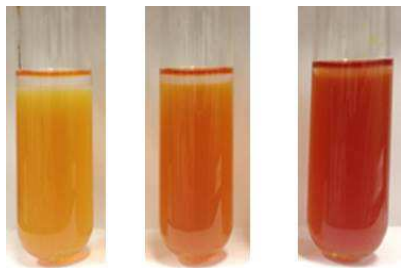


図4 比色法によるヨウ素価の比較  
写真左からアマニ油, メンジツ油, ヤシ油

れていることがわかる。

滴定法で得られた 10 種類の油脂のヨウ素価を公定法と比較したところ両者はきわめてよく一致した(図2)。このように今回我々が開発したヨウ素価の測定法は、従来よりも小スケールで短時間かつ安全に行うことができ、学校現場における課題研究やクラブ活動、高大連携事業における実験講座で活用できる。

また NCS から発生させた ICl を油脂に付加反応させた後、ヨウ化カリウムを加えて反応させた際に遊離するヨウ素の色調(この色が濃いほど油脂に付加した ICl が少なく、油脂のヨウ素価が小さい)を吸光度計で測定し(測定波長 350 nm)、公定法で測定されたヨウ素価と比較したところ、図3のように両者の間には高い相関が見られた。実際、乾性油であるアマニ油、半乾性油であるメンジツ

油、不乾性油であるヤシ油を試料として本法による発色を行うと、これらの油脂におけるヨウ素価の大小を目視によって比べることが可能であった(図4)。

2) 光ラジカル開始剤を用いる化学反応は近年では歯科治療、手芸、ネイル装飾などの幅広い分野に利用されている身近な反応である。キリ油に光ラジカル開始剤である 2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド(以下 TMDPO と記す)を添加し、照射によってキリ油を酸化硬化させる実験の教材化を検討した。まず光源装置として CR9 (OBELUX 社)を用いて、TMDPO の吸収領域(250~450 nm)付近に波長をもつ UV あるいは可視光領域付近の波長の光を照射した。反応は酸素雰囲気中で 10 分間行った。CR9 の照射光量は 8 段階(lv.1~lv.8)があるが、ここでは lv.4 で光を照射した。その結果、UV (365 nm)、パープル、ロイヤルブルーの光を用いた場合に硬化膜が生成した(図5)。

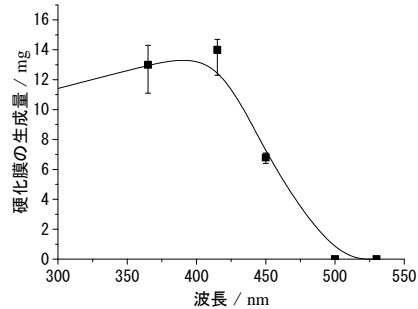


図5 光の波長と硬化膜生成量

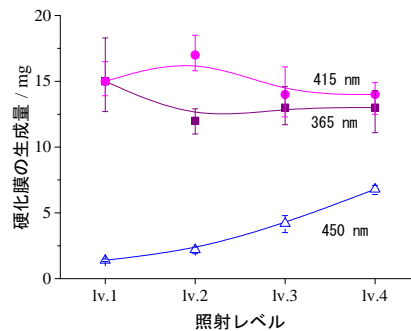


図6 照射レベルと硬化膜生成量

また CR9 の照射レベルを lv.4 から lv.1 まで段階的に下げ、酸素雰囲気中で 10 分間反応を行った。その結果、UV (365 nm) とパープル光の照射時には、照射レベルを変更しても硬化膜生成量に大きな変化はなかった(図6)。この結果を踏まえ、光強度は弱いですがピーク波長が UV (365 nm) とほぼ等しい市販のブラックライト(ピーク波長 370 nm, 10W)を用いて硬化膜生成量の時間変化を測定した。反応時間を 1~10 分の間で変化させ、空気雰囲気、酸素雰囲気、窒素雰囲気中で酸化を

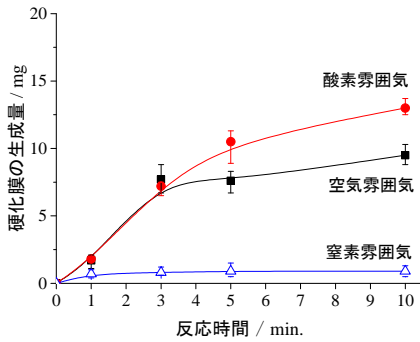


図7 ブラックライトによる硬化膜生成量の比較

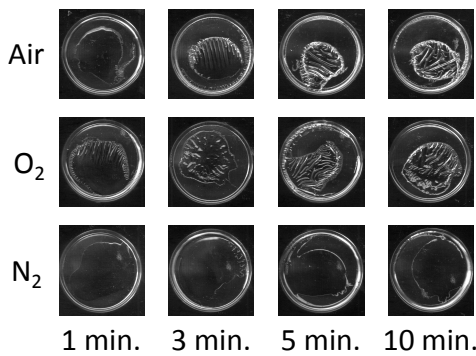


図8 硬化膜生成の様子

行った。空気雰囲気と酸素雰囲気では 1~3 分の間で硬化膜の生成が観察できたが、窒素雰囲気では硬化膜がほとんど生成しなかった (図7, 図8)。各雰囲気での硬化膜生成の様子を比べることで、キリ油の硬化には酸素が関与していることが理解される。このようにブラックライトを用いることで、簡便に油脂の光酸化を観察することができた。ブラックライトは人体に有害な短波長の UV を出さず、安価で入手しやすいため学校現場での使用に適している。

3) 2)で開発したシステムを各種植物油に適用した。この場合には短時間での硬化膜の生成は見られなかったため、酸化反応後に酢酸とヨウ化カリウム水溶液とを加え、遊離したヨウ素による色調を 360 nm における吸光度で比較した。なおこの測定ではラジカル開始剤由来の過酸化物の影響を評価するために、飽和脂肪酸エステルであるラウリン酸メチルも基質として用い、同様の実験を行った。その結果乾性油、半乾性油、不乾性油の分類に概ね応じた結果が得られた (図9)。なお、キリ油では硬化膜の生成によって内部への酸素の浸透が阻害され、結果的に過酸化物の生成量が少なかったと考えられる。また図10のような代表的な油脂を選べば、遊離したヨウ素の色調を比較することで、乾性油、半乾性油、不乾性油を識別する実験を行うことができる。

4) すでに報告している V-601 によるキリ油

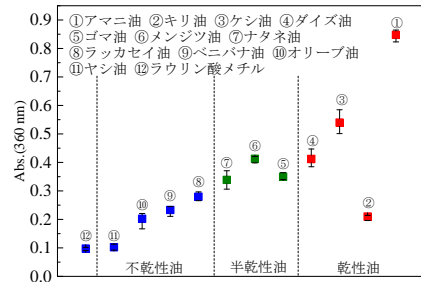


図9 各種植物油の光酸化

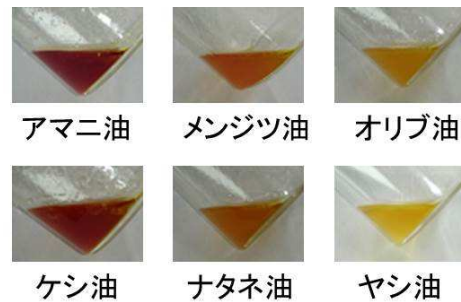


図10 乾性油, 半乾性油, 不乾性油の識別

の熱時酸化システムに、図11に示すフェノール系抗酸化物質を、量を変えながら添加して硬化膜の生成量の変化を調べた (キリ油 50 mg, 空気雰囲気, 沸騰水で5分間加熱)。その結果、いずれの抗酸化物質を添加しても硬化膜の生成が顕著に阻害され、抗酸化物質の効果を硬化膜の生成阻害によって認知することができた。次に油脂をアマニ油に変え、酸化反応後に酢酸とヨウ化カリウム水溶液とを加えて遊離したヨウ素による色調 (360 nm における吸光度) を比較した。その結果、アマニ油を基質としても抗酸化物質の効果が明瞭に現れた (図13)。この効果については図14の写真のように、目視でも十分に観

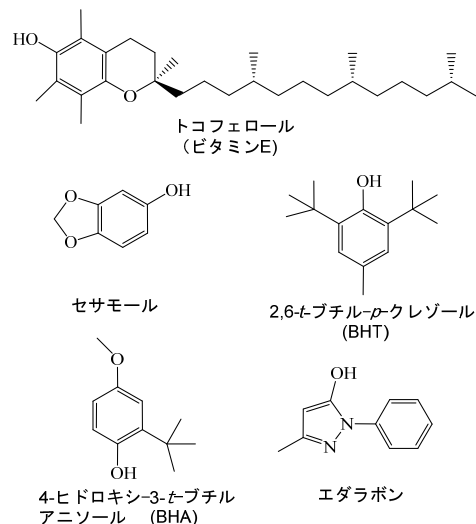


図11 添加した抗酸化物質

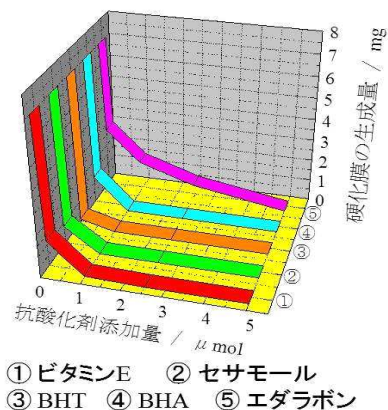


図 12 抗酸化物質の効果 (キリ油)

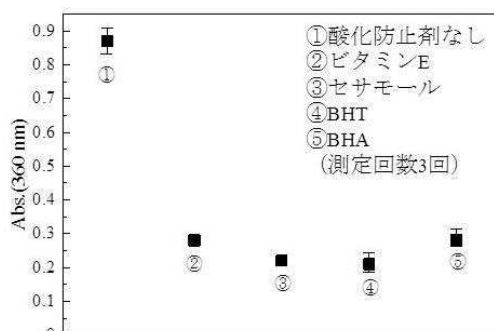


図 13 抗酸化物質の効果 (アマニ油 : 1)

アマニ油 50 mg, 抗酸化物質を 2.5 μmol

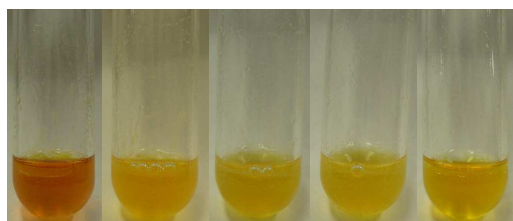


図 14 抗酸化物質の効果 (アマニ油 : 2)

向かって左から抗酸化物質未添加,

ビタミンE, セサモール, BHT, BHA

察することができた。

試料油脂としてアマニ油, メンジツ油, ナタネ油, ゴマ油, ヤシ油を選び NCS 法によるヨウ素価を 1) のと同様に吸光度で比較した。またこれらの油脂に空气中で V-601 を用いる熱時酸化を行い, 過酸化物質を測定した。両者の関係を比較すると, ナタネ油とゴマ油の被酸化性はヨウ素価から予測される値よりも小さく, この傾向は特にゴマ油で顕著であった (図 15)。これはゴマ油に含まれるセサモールなどの抗酸化物質の効果と考えられる。そこでアマニ油, メンジツ油, ゴマ油, ヤシ油について NCS 法によるヨウ素価の比較と, V-601 を用いる熱時酸化における被酸化性の比較を, それぞれヨウ化カリウムとの反応によって遊離させたヨウ素による色調で比較する実験を計画した。その結果, NCS

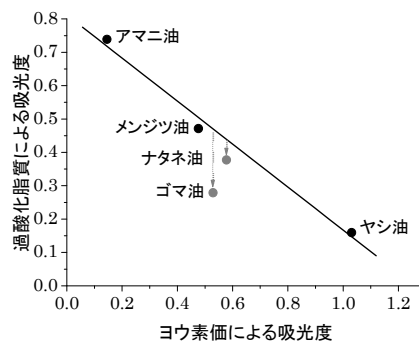


図 15 ヨウ素価による吸光度と過酸化脂質による吸光度

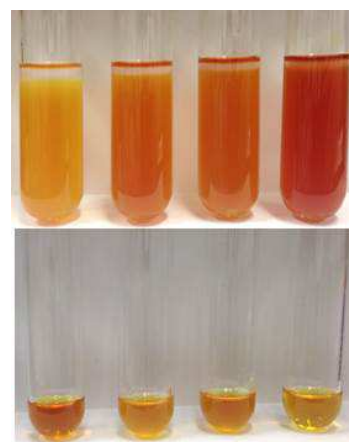


図 16 呈色によるヨウ素価 (上段) と被酸化性の比較 (下段)

写真左からアマニ油, ゴマ油, メンジツ油, ヤシ油

法によるヨウ素価はアマニ油 > ゴマ油 ≒ メンジツ油 > ヤシ油の順であるのに対し, 被酸化性の比較における色調の濃淡はアマニ油 > メンジツ油 > ゴマ油 > ヤシ油の順であった (図 16)。同様な結果が, 実際に高校生に実験を行ってもらった場合にも問題なく観察できた。ゴマ油は一般に加熱調理に用いられる。わが国でもゴマ油は江戸における初期の天ぷら油として使われ, これが関西を起点としてナタネ油に置き換わっていった歴史がある。食用油脂が貴重であった時代にゴマ油が天ぷら油として用いられた理由を被酸化性の観点から考えさせる学習を行えば, この実験を本研究の大きな目標である理科 (化学) と家庭科とを横断する実験教材とすることができる。

##### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件, 査読有)

1) 小林里美, 井上正之, 化学と教育 **2017**, *10*, 532.

[https://doi.org/10.20665/kakyoshi.65.10\\_532](https://doi.org/10.20665/kakyoshi.65.10_532)



〔学会発表〕(計 7 件)

- 1) *N*-クロロスクシンイミドを用いた迅速なヨウ素価測定実験, 小林里美, 井上正之, 日本化学会第 95 春季年会, 日本大学船橋キャンパス, 2015.3.26.
- 2) Rapid mesurment of iodine value utilizing *N*-chlorosuccinimide, Kobayashi S., Inoue M., The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, 2015.12.18.
- 3) Oxidation of vegetable oils utilizing photo-radical initiator, Osanai K. Inoue M., The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, 2015.12.18.
- 4) 光ラジカル開始剤を用いる油脂の酸化, 小山内皇樹, 井上正之, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学田辺キャンパス, 2016.3.24.
- 5) *N*-クロロスクシンイミドを用いたヨウ素価測定実験, 小林里美, 井上正之, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学田辺キャンパス, 2016.3.24.
- 6) 油脂の酸化を扱う化学実験教材の開発, 井上正之, 2016 日本化学会中国四国支部大会, 香川大学幸町キャンパス, 2016.11.6.

〔図書〕(計 0 件)

該当事項なし

〔産業財産権〕(計 0 件)

該当事項なし

〔その他〕

<ホームページ>

東京理科大学理学部化学科井上研究室ホームページ

<http://www.rs.kagu.tus.ac.jp/inolab/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

井上 正之 (INOUE MASAYUKI)

東京理科大学・理学部・教授

研究者番号：00453845

### (2) 研究分担者

該当事項なし