

実験ノート

酸化され易い油とされにくい油は
何が違うのか確かめてみよう

氏 名 _____

年 月 日 _____

天 気 _____

共同実験者 _____

テーマ1 油と脂

1. 実験目的 油と脂の性質を測定し、その基本的な特徴を理解する。
2. 実験背景 日本語では、「あぶら」という漢字は油と脂の2種類がある。そして、どちらも調理に一般的に使用されている。その共通点と相違点を本実験を通じて理解することを目的とする。
3. 使用器具 ラード（豚脂）、魚油、ヘキサン、水
温浴（共用）、スポイト、試験管、ビーカー
4. 実験方法
 - ① ラード（豚脂）入れたビーカーを温浴に入れて、様子を観察する。なお、魚油の状態も合わせて確認しておく。
 - ② 2本の試験管それぞれに、魚油1mlをスポイトで計り取り入れる。なお、あとの実験用に、1ml、2ml入れた試験管も用意する。
 - ③ 2本の試験管それぞれに、豚脂1mlをスポイトで計り取り入れる。なお、豚脂は、温浴で溶解したものを使用する。なお、あとの実験のために、豚脂1ml、2ml入れた試験管も用意する。
 - ④ 2本の試験管のうち1本にはヘキサン（有機溶媒）を3ml加え、フタをした後に攪拌し、様子を観察する。（本試料は、後の実験にも使用します）
 - ⑤ 2本の試験管のうち1本には水（お湯）を3ml加え、フタをした後に攪拌し、様子を観察する。

5. 実験結果

表 サンプルの状態観察の結果

試料	常温時	加温時
魚油		
ラード		

表 サンプルの溶解性

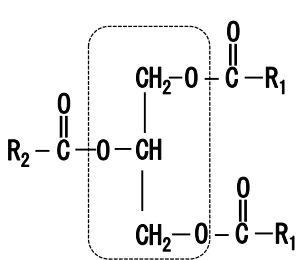
試料	水	ヘキサン
魚油		
ラード		

6. 考 察 水の温度を下げると氷になり、氷の温度を上げると水になる。このとき、化学変化が起きているだろうか。また、水とヘキサンに対する溶解性は豚脂と魚油で違いはあるのだろうか。このことから、油と脂に、化学構造の違いがあるか否か推定しなさい。

7. 結 論 魚油は常温で_____、豚脂は_____であり、物理的な状態は異なるが、両者の基本的な化学構造の違いは、_____と推定される。

解 説

一般的に食用に使用する大豆油、ナタネ油（キャノーラ油）、オリーブ油などの植物由来のものが液体であり、豚脂、牛脂などが固体であることから、油と脂の違いは、植物と動物由来の違いによるものと誤解されることがあります。正しくは、**油は常温で液体状態にあるもの、脂は常温で固体状態にあるもの**に対して使用する名称です。本実験で用いた魚のあぶらは、魚脂ではなく、魚油と表記していること、またチョコレートの原料に使用するものは、カカオ油ではなく、カカオ脂と呼ぶことから、上記の定義は理解できると思います。油と脂は固体と液体のように物理的な状態は違いますが、油と脂は化学的には同じような化学構造をもつ物質で、総称して**油脂**と呼ばれます。油脂の化学構造は、一般的に1個グリセリン（図1の破線部）に3個の脂肪酸が結合した化学構造をしています。



R : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 \cdots \text{CH}_2-$ (炭化水素鎖)

脂肪酸：パルミチン酸： $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$

ステアリン酸： $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$

オレイン酸： $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

リノール酸： $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

リノレン酸： $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

DHA : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$

図1 油脂と脂肪酸の化学構造

では、なぜ同じような化学構造で、固体と液体という物性の違いが生じる理由は次の実験の後に解説します。ここでは、油脂は水に溶けずに、ヘキサンに溶解する理由を説明します。水は化学式では H_2O と表記します。この H_2O は水の状態では図2のように、水の分子間で弱い結合を形成（水素結合）を形成しています。すなわち、水分子中の酸素は別の水分子の水素と水素結合を形成し、水分子中の水素は別の水分子の酸素と水素結合を形成し、水分子間でネットワーク構造がつくられています。図1の油脂の構造を見ましょう。油脂には、長い炭素の鎖があり、水分子のネットワーク構造に馴染むことができません。そのため、油脂は水にほとんど溶けることができません。一方、ヘキサンの化学式は、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ です。このヘキサンの化学構造は、図1に示した油脂の化学構造の脂肪酸の一部分によく似た構造をしています。一般的に似た化学構造をした物質同士は馴染み易いという性質があります。そのため、油脂は、水よりもヘキサンに馴染み易い性質を持っています。

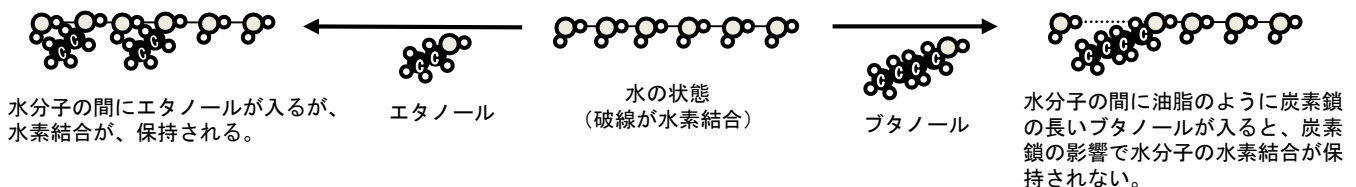


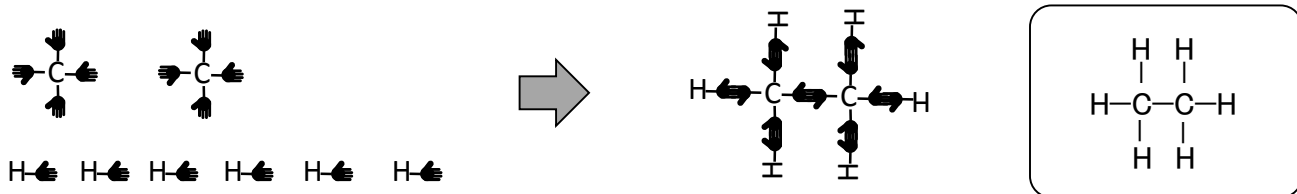
図2 水素結合と物質の溶解性の一例

テーマ2 ヨウ素に対する油脂の反応性

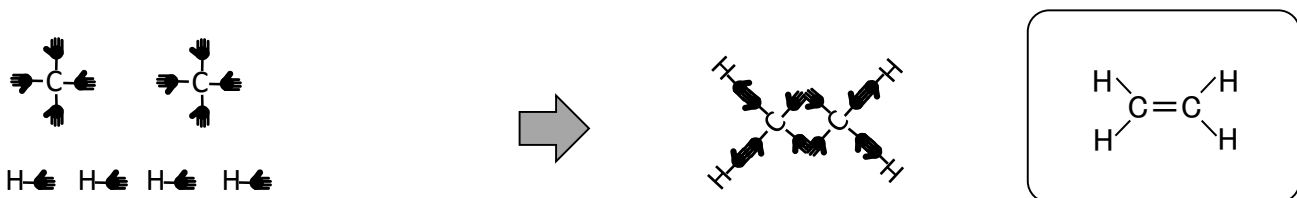
1. 実験目的 ヨウ素に対する反応性の違いから、魚油と豚脂の化学構造の違いを理解する。
2. 実験背景 ヨウ素 (I_2) に対する油脂の反応性は、油脂を構成する脂肪酸の種類により異なる。すなわち、油脂を構成する脂肪酸中に二重結合を有するものほど、ヨウ素と反応し易く、二重結合がなければヨウ素とは反応しない。これらの特性を利用して、魚油と豚脂を構成する脂肪酸の特徴を理解することを目的とする。

学 習

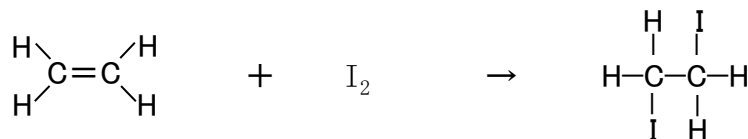
炭素を主たる構成成分とする化合物を有機化合物と呼びます。この有機化合物を構成する主要な元素は炭素 (C)、水素 (H)、酸素 (O)、窒素 (N) の4種類です。この4つの元素だけで人間の体重の96%を占めています。脂肪酸の化学構造を紹介する前に、有機化合物における原子間の結合 (化学結合) の特徴を学びます。ここでは、詳細な化学結合の原理説明は省略し、化学結合を手と手の握手に例えて説明します。炭素は手を4つ、水素は手を1つ、酸素は手を2つ、窒素は手を3つ持っています。そして、有機化合物においては、全ての手が他の元素の手と必ず握手しています。それでは、炭素が2個、水素が6個から構成される1つの化合物を作ってみます。



それでは、続いて炭素が2個、水素が4個から構成される化合物を作ってみます。この場合、炭素と炭素の間に握手が2つできます。



炭素と炭素の間の結合が1本線の結合を単結合、2本線の結合を二重結合と呼びます。この二重結合に対してヨウ素 (I_2) は反応しやすい性質を持っています。そのために、二重結合のある化合物にヨウ素を作用させると、ヨウ素が二重結合に付加的に結合し、その結果としてヨウ素のもつ濃黄色が薄くなります。一方、二重結合のない単結合のみの化合物にヨウ素を作用させると、ヨウ素が化学反応しないため、濃黄色が残ります。この性質を利用して、脂肪酸の炭素と炭素の結合に二重結合数を測定することができます。なお、本実験では簡易的に二重結合数を測定し、魚油と豚脂を構成する脂肪酸の種類を推定します。脂肪酸の種類は二重結合の数により分類されています。二重結合を持たない (単結合のみの) 脂肪酸を**飽和脂肪酸**、二重結合を1つ持つ脂肪酸を**1価不飽和脂肪酸**、二重結合を2個以上もつ脂肪酸を**高度不飽和脂肪酸**と呼びます。



3. 使用器具 ラード（豚脂）、魚油、ヘキサン、ヨウ素溶液
温浴（共用）、スポイト、10ml試験管

4. 実験方法 ① テーマ1の実験方法②で用意した試験管（油脂を1ml、2ml）に全量が3mlになるように、ヘキサンを加え、フタをした後に攪拌する。
- ② ヨウ素を溶解したヘキサン溶液を1mlを上記のすべての試験管に加え、攪拌した後に一定時間（5分～10分）放置し、油脂を加えていない試験管と色を比較する。

5. 実験結果 サンプルの色を比較し、下記の表に記入する。

表 ヨウ素溶液を滴下した後の色

試料	色
魚油	
ラード	

6. 考 察 豚脂とヨウ素の反応性、魚油とヨウ素の反応性から、魚油と豚脂を構成する脂肪酸のうち、二重結合数が多い脂肪酸を多くもつものはどちらか。また、脂肪酸の二重結合数と油脂の物性（固体と液体）の関係を推定しなさい。

7. 結 論 魚油を構成する脂肪酸は二重結合が_____。一方、豚脂を構成する脂肪酸は二重結合が_____。

解 説

生命体に含まれる脂肪酸の炭素数は、その多くが偶数です。一般的に脂肪酸は炭素数と二重結合数で表示します。例えば、18:1と表記された脂肪酸は、炭素数が18個で二重結合を1つ有することを示しています。すなわち、18:1と表記された脂肪酸は、炭素(C)が18個、酸素(O)が2個、水素(H)が36個から構成されています。先ほどの解説のように、パズルのように脂肪酸を構成すると、二重結合はどの位置にできるのでしょうか？

実は自然界に存在する脂肪酸の多くは、二重結合の位置が3パターンに分類できます。そのため、二重結合を有する脂肪酸は、その二重結合の位置と炭素数で示すことができます。

脂肪酸：パルミチン酸	：	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
ステアリン酸	：	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
オレイン酸	：	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
リノール酸	：	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
リノレン酸	：	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
DHA	：	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$

一般的に二重結合の位置は、脂肪酸の端にある CH_3 から数えて初めて二重結合が登場する炭素数で表示します。上記の脂肪酸を見ると、オレイン酸は9番目の炭素に二重結合が登場するので、n-9系脂肪酸、リノール酸は6番目の炭素に二重結合が登場するので、n-6系脂肪酸、リノレン酸とDHA（ドコサヘキサエン酸）は、3番目の位置に二重結合が登場するので、n-3系脂肪酸となります。このn-○という表示が、二重結合の位置による不飽和脂肪酸の分類です。なお、パルミチン酸とステアリン酸は二重結合がない脂肪酸で、飽和脂肪酸です。表1には、豚脂と魚油を構成する主な脂肪酸の種類と割合を示しました。

表1から明らかなように、豚脂を構成する脂肪酸は飽和脂肪酸または二重結合を1つ有する1価不飽和脂肪酸が大部分です。一方、魚油を構成する脂肪酸には、二重結合を複数有する多価不飽和脂肪酸、それもn-3系脂肪酸が多く含まれています。そのために、ヨウ素に対する反応性は、豚脂よりも魚油の方が高い結果となります。

油脂の生体における役割のひとつに、クッション作用（臓器などを衝撃から守る）があります。低温海域で生育する魚は、22:5 (n-3)；エイコサペンタエン酸 (EPA) や 22:6 (n-3)；ドコサヘキサエン酸 (DHA) のように固まらない脂肪酸を構成脂肪酸とする必要があります。一方、豚や牛は、37℃という体温がありますので、低温で固まる性質を有する脂肪酸を豊富に含んでいても、問題はありません。このように、生命体は、その生育環境に適した油脂を体脂肪として活用しています。

表1 豚と魚由来の油脂の構成脂肪酸 (%)

原料	sn	16:0	18:0	18:1 (n-9)	18:2 (n-6)	22:5 (n-3)	22:6 (n-3)
豚	-1	10	30	51	6		
	-2	72	2	13	3		
	-3	tr	7	70	18		
アジ	-1	28	4	21	4	12	4
	-2	2	1	7	1	28	38
	-3	12	2	26	1	5	10

※sn-は、グリセリンを構成する炭素の位置を示したものである。すなわち、sn-2の脂肪酸は、グリセリンの真中にある炭素に結合している脂肪酸を示している。

テーマ3 油脂と酸素との反応

- 1. 実験目的** 魚油と豚脂の化学構造の違いに基づく酸素との反応性の違いを理解する。
- 2. 実験背景** 油脂は安定な物質ではなく、光、熱、金属などの影響により、変質する。魚の臭いなどは、その代表的な例である。本テーマでは、油脂を構成する脂肪酸の違いが、酸素との反応性に与える影響を明らかにするとともに、その性質の違いによる油脂の用途を考察することを目的とする。
- 3. 使用器具** ラード（豚脂）、魚油、イソオクタン、酢酸、水、ヨウ化カリウム、銅線、温浴（共用）、スポイト、試験管、ビーカー、エアープンプ
- 4. 実験方法**
 - ① ラード（豚脂）、魚油入れたそれぞれの試験管に銅線を加え、エアープンプから空気をバブリングしながら、温浴で80℃以上で40分以上加熱する。
 - ② 2本の試験管に、バブリングしていない魚油と豚脂0.5mlをそれぞれシリンジで計り取り、入れる。
 - ③ 2本の試験管に、バブリングした魚油と豚脂0.5mlをそれぞれシリンジで計り取り、入れる。
 - ④ 油脂を採取していない試験管を1本加え、すべての試験管に、イソオクタン：酢酸＝2：3の溶液を2ml加え、攪拌する。
 - ⑤ 飽和ヨウ化カリウム溶液を全ての試験管に0.5ml加えて攪拌し、5分静置した後に、下層の色（反応により生じたヨウ素の色）を観察する。

5. 実験結果 観察された色を詳細に記録する。

	バブリング前	バブリング後
豚脂		
魚油		
油脂なし		

8. 考 察 豚脂のと魚油の酸化の状態、または生成したヨウ素の量から、魚油と豚脂を構成する脂肪酸と酸素との反応性の関係を推定しなさい。

9. 結 論 多価不飽和脂肪酸を構成脂肪酸とする魚油は、_____しやすく、一方、二重結合の少ない飽和脂肪酸や一価不飽和脂肪酸を構成脂肪酸とする豚脂は、_____しにくい。このことから、油脂の二重結合数と酸素との反応性には、_____があることが明らかになった。

解 説

油脂の酸化は、連鎖反応を生じます(図3参照)。すなわち、僅かな油脂が酸化すると、周りの油脂が全て酸化されるまで、反応が止まりません。そして、油脂を含む食品の風味等を劣化させるとともに、酸化した油脂を多量に摂取すると、私たちの体には、様々な異変(食中毒など)が生じます。日本では、油脂を含む食品の安全性を確保するために、食品衛生法は、本日測定した過酸化物質をはじめとするいくつかの指標に基づく規制値を設定しています。また、油脂を含有する化粧品においては、ラードや牛脂のように、酸化しにくい油脂を使用しています。しかしながら、油脂は、光、熱、金属などの作用により、簡単に酸化しますので、家庭においても、油脂を含む食品、化粧品などの保管などには十分に注意する必要があります。

話は変わりますが、22:5(n-3);エイコサペンタエン酸(EPA)や22:6(n-3);ドコサヘキサエン酸(DHA)は、優れた生理機能を示す脂肪酸として知られています。「魚を食べると頭がよくなる」といわれるのは、魚に含まれるこれらのn-3系脂肪酸のためです。なお、n-3系脂肪酸だけではなく、全ての系統の脂肪酸が、栄養源だけではなく、種々の生理機能を示すことが知られていますので、様々な種類の油脂を偏りなく摂取することが重要です。

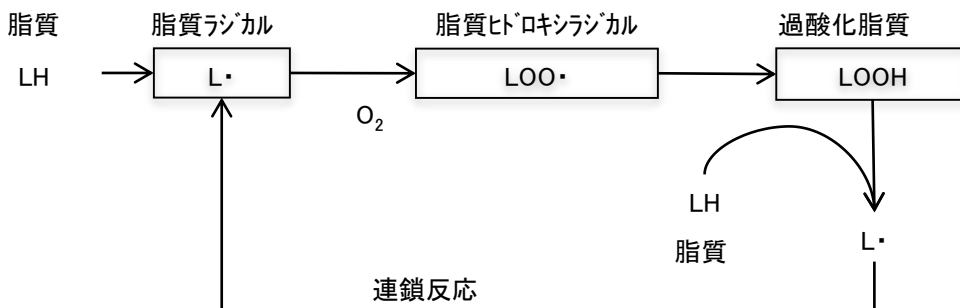


図3 油脂(脂質)と酸素の反応

脂質(L)から熱、光、金属の作用により水素(H)が引き抜かれ、そこに酸素(O₂)が毛統合し、脂質ヒドロキシラジカルが生成します。この脂質ヒドロキシラジカルが別の脂質から水素を引き抜き、過酸化脂質になるために、酸化反応が連鎖的に進行します。本日の実験では、この反応で生じた過酸化脂質の量をヨウ化カリウムとの反応を用いて、評価しました。