

# 食用油の変質について

山沢 和子・北原 増雄

## 緒 言

食用油脂あるいは油脂含量の高い食品は貯蔵中に空気中の酸素，日光，微生物，酵素などの作用を受けて変質しやすい。そのうち一般に酸敗といわれている油脂の酸化酸敗は空気中の酸素が働いておこる自動酸化として知られ，不飽和酸の多い油脂におこりやすく光線，金属などの影響を受ける。自動酸化の進んだ油脂の中には，かなり強い毒性を持つものがあることが報告されている。<sup>1)</sup>金田<sup>2)</sup>らによれば自動酸化油中の有毒成分は過酸化物価の上昇している初期酸化の時期にはヒドロペルオキシドが主体をなし，ヒドロペルオキシドがこわれ二次酸化物の生成量を増す時期になると毒性は一段と強くなり，その有毒成分はヒドロペルオキシアルケナルで特に炭素数5～9の4-ヒドロペルオキシ-2-エナールの毒性が最も強いという。また毒性とまでゆかなくとも酸敗油脂は栄養低下<sup>3)~5)</sup>をきたすとの報告も多い。

油脂を空気中で高温加熱すると熱酸化重合をおこし，粘度を増すとともに栄養価が低下<sup>6)~8)</sup>する。金田らは重合油の構造と栄養価に関する一連の研究にて熱重合油と熱酸化重合油の栄養価はいずれも元の油より劣ることと，後者の栄養価は前者より劣ることを見いだした。さらに熱酸化重合油の有毒成分を検討し—OH，=O，エポキシなどの官能基を有するグリセリド二量体であることを明らかにした。さらに金田<sup>9)~10)</sup>らはインスタントラーメンを揚げた油は原料ラード

に比べ栄養価がかなり低下したもののあることを報告している。

昭和39年に大都市を中心として各地でインスタントラーメンによると思われる食中毒が発生し，インスタントラーメンに含まれる油脂及び使用される揚げ油の品質が問題となった。高橋<sup>11)</sup>らは食中毒の原因とされたインスタントラーメンの製造に使用された揚げ油の酸価と過酸化物価が異常に高いことから，酸価の上昇した古い揚げ油を使用した可能性があることを指摘し，また三浦<sup>12)</sup>らも食中毒の原因とされたインスタントスパゲッティより抽出した油を調べて同様の推定をした。食生活の簡素化などによりインスタントラーメン類の消費量は著しいものがあり，各メーカーの努力により品質は向上しているが，油脂含量の多いことと，保存性の食品であるために長期間の貯蔵が行われると条件によってはかなり品質が劣化する。著者らもインスタントラーメンに含まれる油脂の性質につき，二，三の予備的実験を行ったところ，保存条件などによりかなりの相違を見いだしたので，改めて油脂含有食品の品質についての研究を実施中である。今回は食用油そのものにつき日光照射，紫外線照射，加熱ならびに室内保存による品質の変化について調査したのでそれらの結果を報告する。

## 実 験 の 部

### I 供試材料

供試した食用油は表1に示す6種類である。

表1 供試食用油

種類	商品名	製造年月日	入手年月日	製造所
ダイズ油	大豆白絞油	51. 5. 20	51. 6. 11	竹本油脂KK
ナタネ油	精製なたね油	51. 5. 20	51. 6. 11	〃
ゴマ油	純正胡麻油	51. 6. 3	51. 6. 11	〃
ゴマサラダ油	胡麻サラダ油	51. 6. 3	51. 6. 11	〃
コーン油	コーンサラダ油	51. 3. 25	51. 6. 12	味の素KK
コメ油	オリザこめ天ぶら油	51. 3. 15	51. 6. 14	オリザ油化KK

竹本油脂KK製の4種は同社より寄贈を受け、他の2種は市販品を購入したものである。

## II 実験方法<sup>13~14)</sup>

1. 酸価 (Acid value, A. V.) 酸価とは油脂1g中に含まれる遊離脂肪酸を中和するに要するKOHのmg数をいう。試料5~10gを300ml容の三角フラスコにとり、中性のアルコール・エーテル混液(1:1)30~40mlを加えて溶かし、これに指示薬としてフェノールフタレインの1%アルコール溶液数滴を加え、0.1N KOHアルコール溶液で滴定する。滴定中に混濁を生ずるときはアルコール・エーテル混液を追加してこれをさける。滴定の終点は指示薬の淡紅色が30秒間続いたときとして定め、次の式によって酸価を計算する。

$$\text{酸価} = \frac{0.1\text{N KOHの使用量(ml)} \times F \times 5.61}{\text{試料採取量(g)}}$$

F: 0.1N KOH溶液の力価

2. 過酸化物価 (Peroxide value, P.O.V.) 過酸化物価とは規定の方法によって試料にKIを加えたとき遊離するI<sub>2</sub>を滴定し、試料1kg中のミリ当量数で表わしたものであって、油脂の初期段階における酸敗度を示す値である。

試料約1gを100ml容の共栓三角フラスコにとり、酢酸・クロロホルム混液(3:2)25mlに、必要があればわずかに加温して溶かし、飽和KI溶液1mlを加え、ゆるく振り混ぜた後暗所に正確に10分間放置し、水30mlおよび1%デンプン溶液1mlを加え0.01N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶液で滴定する。別に空試験を行って補正する。

過酸化物価 (meq/kg) =

$$\frac{0.01\text{N Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ の滴定数 (ml)} \times F}{\text{試料採取量 (g)}} \times 10$$

F: 0.01N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液の力価

3. ケン化価 (Saponification value, S.V.) ケン化価とは油脂1gを完全ケン化するに要するKOHのmg数である。試料1~2gを200~300ml容の三角フラスコ中に正確にはかりとり、これに0.5N KOHアルコール溶液25mlを正確に加える。つぎに還流冷却器をつけて湯浴中で静かに30分間沸騰させる。反応後ただちに冷却し、フェノールフタレイン溶液1mlを加え、0.5N HClで過剰のKOHを滴定する。別に試料を用いなくて同様の方法で空試験を行う。

$$\text{ケン化価} = \frac{28.054 \times (A - B) \times F}{\text{試料採取量 (g)}}$$

A: 空試験の0.5N HCl溶液使用量(ml)

B: 本試験の0.5N HCl溶液使用量(ml)

F: 0.5N HCl溶液の力価

4. ヨウ素価 (Iodine value, I.V.) ヨウ素価とは一定の測定法で測定した油脂100gに吸収されるハロゲンの量をI<sub>2</sub>のg数で示したもので、油脂の不飽和度を示す値の一つである。試料油脂のおよそのヨウ素価を考え、0.15~0.3gの試料を小ガラス器中に精密にはかり、500ml容の共栓三角フラスコ中にガラス器とともに入れ、クロロホルム10mlを加えて溶かし、これにウィース液25mlを正確に加え密栓してよく混和し、20~30°Cの暗所に1時間放置、その間ときどき振り混ぜる。反応後10% KI溶液20mlおよびH<sub>2</sub>O 100mlを加え、0.1N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶液で微黄色になるまで滴定し、1%デンプン溶液数滴を加え、さらにデンプンの青色が消失

するまで滴定する。別に試料を用いない同様の方法で空試験を行う。

$$\text{ヨウ素価} = \frac{(A - B) \times F \times 1.2691}{\text{試料採取量 (g)}}$$

A : 空試験の0.1N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶液使用量(ml)

B : 本試験の0.1N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶液使用量(ml)

F : 0.1N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶液の力価

### III 実験結果と考察

#### 1. 日光照射の影響

食用油に対する日光照射の影響を酸価、過酸化物価、ケン化価およびヨウ素価について検討した。試料油約100gを120ml容広口ガラスびんに入れ、雨の日を除いて実験室の窓側で1日5時間ずつ日光照射を行った。照射時間以外は蓋をし、ダンボール箱に納めて室内に保管した。酸価と過酸化物価については実験開始後1週間ごとに3回、その後は2週間ごとに2回、計5回分析を行った。またケン化価とヨウ素価については実験を開始してから3、5および7週間後にそれぞれ分析を行った。

1) 日光照射と酸価 図1に示すように日光照射により酸価はゆるやかに増加するが7週間照射した場合でもゴマ油以外はすべて0.70以下であった。ゴマ油の酸価は初めから高く、日光照射による増加の傾向は他の油と同様であった。

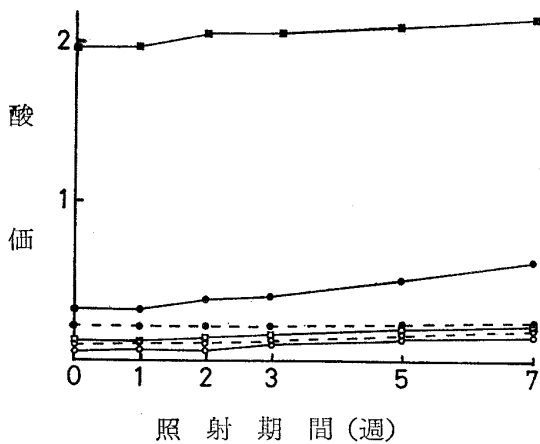


図1. 日光照射と酸価

○—○ ダイズ油    □—□ ゴマサラダ油  
●—● ナタネ油    ○- - -○ コーン油  
■- - -■ ゴマ油    ●- - -● コメ油

2) 日光照射と過酸化物価 図2に示すように日光照射により過酸化物価はどの油も急激に増加した。ナタネ油は初めからかなり高い過酸化物価を持ち、日光照射によりその値は一段と上昇した。

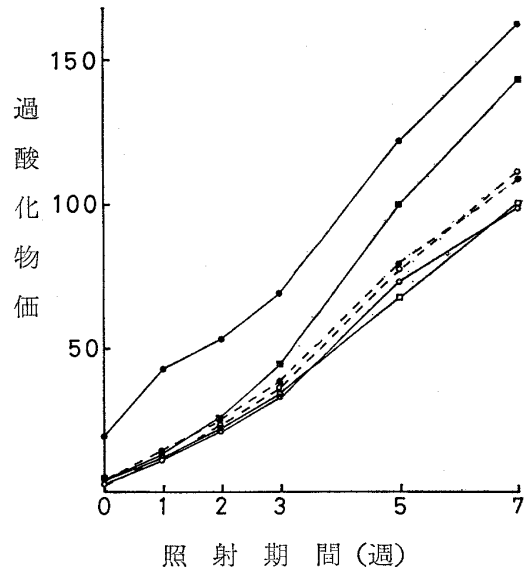


図2. 日光照射と過酸化物価

○—○ ダイズ油    □—□ ゴマサラダ油  
●—● ナタネ油    ○- - -○ コーン油  
■—■ ゴマ油    ●- - -● コメ油

3) 日光照射とケン化価 図3に示すように分析値にばらつきがあるが、7週間照射した場合、どの油も当初の値よりわずかにふえる程度でケン化価に対する日光照射の影響は少ないものといえる。

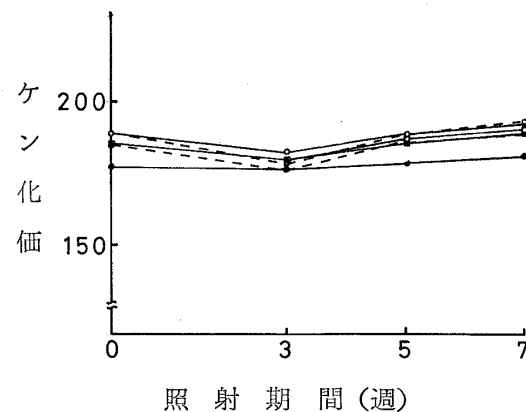


図3. 日光照射とケン化価

○—○ ダイズ油    □—□ ゴマサラダ油  
●—● ナタネ油    ○- - -○ コーン油  
■—■ ゴマ油    ●- - -● コメ油

4) 日光照射とヨウ素価 図4に示すようにどの油も当初の値よりわずかに減少の傾向を示す程度で、ヨウ素価に対する日光照射の影響は少ないものといえる。

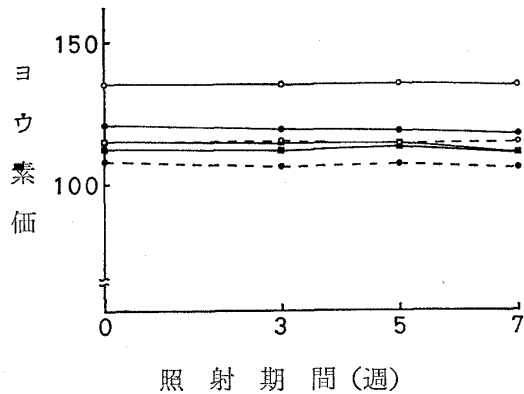


図4. 日光照射とヨウ素価

- ダイズ油      □—□ ゴマサラダ油
- ナタネ油    ○- - - ○ コーン油
- ゴマ油        ●- - - ● コメ油

<sup>15)</sup> 山川は食用油を日の当たる室内に保存した場合、酸価には著しい変化がなかったが、過酸化物価は著しい変化を示したと報告している。今回の実験においても酸価と過酸化物価はこれと同様であった。

## 2. 紫外線照射の影響

食用油に対する紫外線照射の影響を酸価と過酸化物価について調べた。試料約100gを120ml容広口ガラスびんに入れ、紫外線発生装置内で毎日30分間照射した。照射時間以外は蓋をし、ダンボール箱に納めて室内に保管した。実験開始後1週間ごとに酸価と過酸化物価を測定することにして4週間目まで行った。使用した装置は宝ステンレス K K 製の紫外線食品鑑別器で3,660Åの長波長の紫外線を発生するものである。

1) 紫外線照射と酸価 図5に示すようにどの油の酸価も照射とともにゆるやかに増加した。4週間の照射では当初より酸価の高いゴマ油が最も高くなり、ナタネ油がこれにつぐ酸価となった。

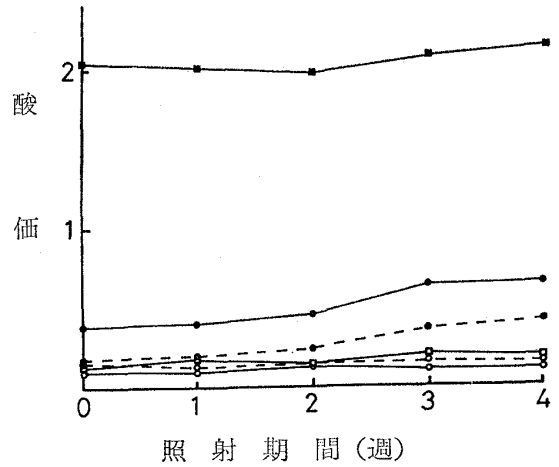


図5. 紫外線照射と酸価

- ダイズ油      □—□ ゴマサラダ油
- ナタネ油    ○- - - ○ コーン油
- ゴマ油        ●- - - ● コメ油

2) 紫外線照射と過酸化物価 図6に示すように紫外線照射により過酸化物価はゴマ油以外の5種類の油とも増加し、照射の影響は酸価の場合より大きい。ナタネ油は当初より高い値を持ち、照射によりさらに著しく増加した。しかし、ゴマ油は4週間の照射ではほとんど変化を示さなかった。

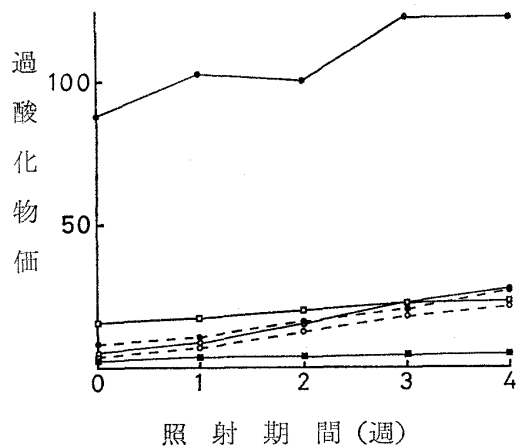


図6. 紫外線照射と過酸化物価

- ダイズ油      □—□ ゴマサラダ油
- ナタネ油    ○- - - ○ コーン油
- ゴマ油        ●- - - ● コメ油

<sup>16)</sup> <sup>17)</sup> 渡辺らや日下らは油脂の酸化には385mμ付近の紫外部や450~550mμの可視部の光線が最も強い影響を与えるという実験を行い、紫外線

は油脂の酸価と過酸化物価を高めるが、過酸化物価の方がより影響を受けると報告している。また長坂らは波長 $2,537\text{\AA}$ の殺菌灯照射により<sup>18)</sup>油の酸価と過酸化物価は経時的に増大するが、特に過酸化物価に影響の大きいことを報告している。今回得られた結果もこれらと同様であって紫外線も油脂の酸敗を促進することを認めた。

### 3. 加熱の影響

食用油に対する加熱の影響を酸価と過酸化物価について調べた。試料油約 $100\text{g}$ をステンレス製のフライ用鍋にとり、 $180^\circ\text{C}$ で30分間加熱後ビーカーに移し、ダンボール箱に納めて室内に保管した。翌日この油について酸価と過酸化物価を測定し、つづいて前回同様に加熱し翌日測定することを5回繰り返した。

1) 加熱と酸価 図7に示すようにゴマ油を除いて各油とも加熱回数のふえるにしたがい酸価はゆるやかに増加した。ゴマ油は当初より酸価が高いが、加熱による影響はほとんど認められなかった。

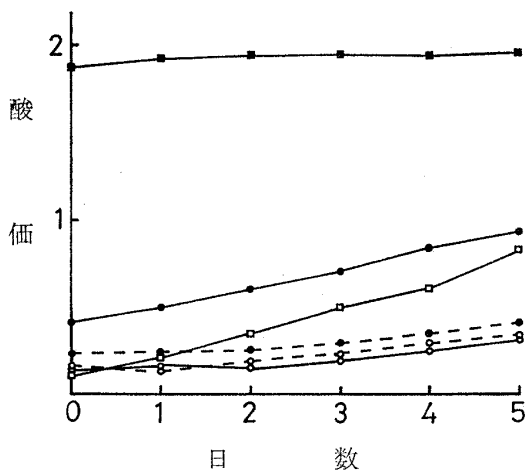


図7. 加熱と酸価

○—○ 大豆油      □—□ ゴマサラダ油  
●—● なたね油      ○- - - ○ コーン油  
■—■ ゴマ油      ●- - - ● コメ油

2) 加熱と過酸化物価 図8に示すように加熱と過酸化物価との関係は油の種類により様でない。当初高い値を持っていたなたね油は1回の加熱で急激に減少し、その後はばらつきを見せながらも幾分増加の傾向であった。ゴマ

油、コーン油およびダイズ油は加熱回数とともに少しずつ増加し、コメ油は1回の加熱で減少した後にはばらつきはあるがほぼ同じ値を保っていた。ゴマサラダ油はやや高い値を持っていたが試験期間を通じて変動は少なく幾分か増加の傾向を示した。以上のようにこの程度の加熱では過酸化物価への影響は著しくない。加熱前高い過酸化物価を持つ油の値が加熱により急激に低下するのは、過酸化物が不安定なためである。

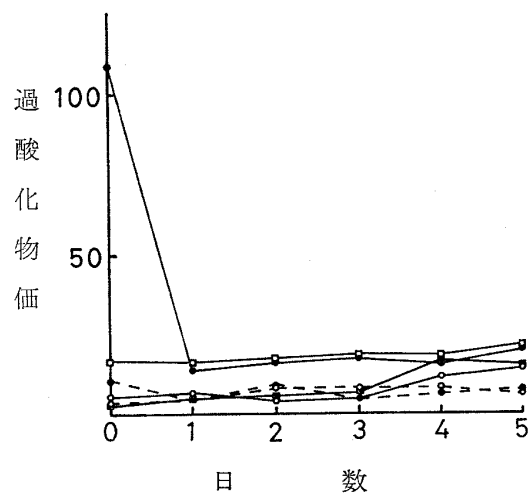


図8. 加熱と過酸化物価

○—○ 大豆油      □—□ ゴマサラダ油  
●—● なたね油      ○- - - ○ コーン油  
■—■ ゴマ油      ●- - - ● コメ油

油脂を $200^\circ\text{C}$ 前後の高温で加熱すると熱酸化重合がおこり、また熱酸化によって油脂の分解生成物も生ずるなど $100^\circ\text{C}$ 以下の場合にみられるような不飽和酸の自動酸化とは異なった反応がおきる。<sup>19)</sup>高居らによれば<sup>20)</sup>ダイズ油を $180^\circ\text{C}$ に加熱した場合、酸価はゆるやかに増加するが過酸化物価は加熱時間に関係なくばらつきがあり、且つあまり多くならないことを報告している。今回の実験でも油の種類により様でないが高居らの報告と大体同様であった。

### 4. 室内保存と品質

缶に入れた試料油を室内に常温で保存したものにつき、3か月ごとに酸価と過酸化物価を測定した。実施期間は昭和51年6月25日から52年6月20日までの1か年間である。

1) 室内保存と酸価 図9に示すように保存日数の長くなるにしたがい、どの油の酸価も増加した。ゴマ油の酸価は当初より高く、ナタネ油がこれにつぐが、保存による影響はナタネ油が最も著しかった。

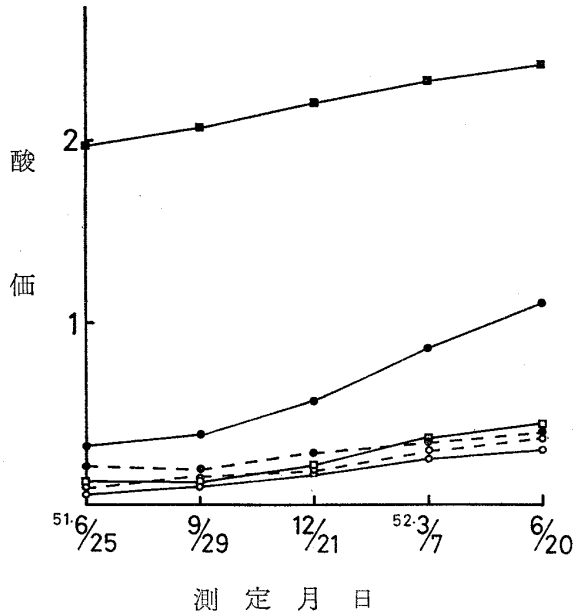


図9. 室内保存と酸価

○—○ ダイズ油 □—□ ゴマサラダ油  
●—● ナタネ油 ○—○ コーン油  
■—■ ゴマ油 ●—● コメ油

2) 室内保存と過酸化物価 図10に示すように保存日数の長くなるにしたがい、過酸化物価は徐々に増加した。ナタネ油は当初より高い値を持っていたが、保存日数の経過とともにその値は一段と増加した。またゴマ油の過酸化物価の増加がきわめて少なかったのは、ゴマサラダ油ほど精製されないため天然抗酸化剤のセザールなどが含まれるためかと思われる。

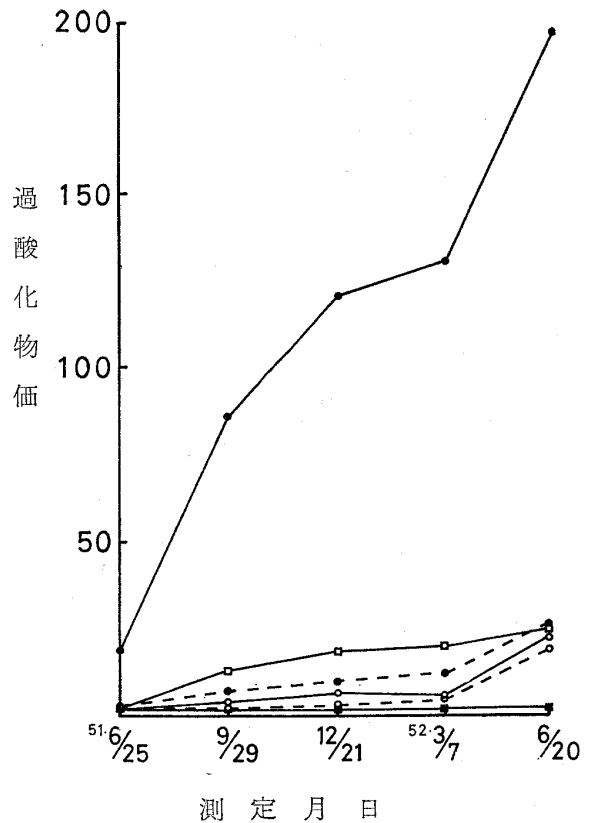


図10. 室内保存と過酸化物価

○—○ ダイズ油 □—□ ゴマサラダ油  
●—● ナタネ油 ○—○ コーン油  
■—■ ゴマ油 ●—● コメ油

### 要 約

食用油6種類につき日光照射，紫外線照射，加熱ならびに室内保存による品質の変化を調べ次の結果を得た。

1. 日光照射により油の酸価はゆるやかに、過酸化物価は急激に増加した。ケン化価とヨウ素価に対する日光照射の影響は少なかった。
2. 紫外線照射により油の酸価はゆるやかに、過酸化物価はやや急速に増加した。
3. 油を180℃で1日30分間ずつ加熱することを続けたところ、回数が増えるにしたがい酸価はゆるやかに増加したが、過酸化物価は油の種類により一様でなく、増加の傾向も多くなかった。当初高い過酸化物価を持つ油は加熱により急激にその値が低下して、過酸化物が加熱に不安定なことを示した。
4. 常温にて室内に1か年間保存した油の酸価はわずかな増加にとどまり、ゴマ油とナタネ

油以外は0.5以内であった。過酸化値はナタネ油を除いて各油とも保存日数とともに徐々に増加した。

本研究を行うにあたり、実験設備その他にご援助いただきました本学理事長神谷一三先生ならびに学長神谷みゑ子先生に対し深く謝意を表します。

#### 文 献

- 1) 金田尚志, 酒井壽恵, 石井清之助: 栄養と食糧 7, 188 (1954).
- 2) 吉田倭子, 金田尚志: 油化学, 21, 316(1972).
- 3) 梶本五郎, 向井克憲: 調理科学, 2, 68(1968).
- 4) 山川喜久江, 岩尾裕之: 国立栄養研究所研究報告, 昭和40年 p.30
- 5) 細川和子, 岡田澄子, 高居百合子, 岩尾裕之, 河合純子, 和田富起: 国立栄養研究所研究報告, 昭和40年 p.31
- 6) 大藤武彦, 金田尚志: 油化学, 17, 69 (1968).
- 7) 大藤武彦, 金田尚志: 油化学, 19, 486, 887, 1068, 1071 (1970).
- 8) 大藤武彦, 金田尚志: 油化学, 21, 13 (1972).
- 9) 栃木安司, 金田尚志: 栄養と食糧, 20, 177 (1967).

- 10) 金田尚志: 栄養と食糧, 30, 71 (1977).
- 11) 高橋 勉, 池田陽男, 福田正彦, 菅野三郎, 和田 裕, 中岡正吉, 川名清子: 食衛誌, 6, 550 (1965).
- 12) 三浦利之, 武藤 健, 俣野景典, 宮木高明: 食衛誌, 7, 67 (1966).
- 13) 日本薬学会: 衛生試験法注解, 金原出版, p.106 (1973).
- 14) 満田久輝: 実験栄養化学, いずみ書房, p.172 (1961).
- 15) 山川喜久江: 国立栄養研究所研究報告, 昭和37年 p.78
- 16) 渡辺 涉, 小林 晃, 久米寿昭, 川北 紘: 日水産, 32, 327 (1966).
- 17) 日下兵爾, 深沢 輝, 松尾 登: 栄養と食糧, 22, 72 (1969).
- 18) 長坂啓助, 山本喜啓, 小松原紀子: 島根女子短期大学紀要, 13号, p.23 (1975).
- 19) 岩尾裕之, 高居百合子: 調理科学, 9, 42 (1976).
- 20) 高居百合子, 山川喜久江, 細川和子, 岩尾裕之, 小川喜美江, 和田富起: 国立栄養研究所研究報告, 昭和38年 p.36