

食用油とそのゲル化油の酸化安定性

Oxidative Stability of Edible Oils and Their Gelatinized Oils

小山吉人*・市川和昭・石井貴子**・垣内久美***

Yoshito KOYAMA, Kazuaki ICHIKAWA, Takako ISHII, Kumi KAKIUCHI

*名古屋文理短期大学名誉教授 **名古屋文理短期大学 ***平成10年度専攻科食物科学専攻修了生

要旨

食用油の酸化防止法の研究は、栄養学的にも食糧資源の有効利用の面からも、重要な命題と思われる。食用油の大部分は液状の形態で使用されるが、液状油の成分組成を変えないで固化して、しかも室温での酸化状況を研究した事例は見当たらない。水素添加したヒマシ油からの分解脂肪酸は12-ヒドロキシステアリン酸を多量に含み、この脂肪酸は油脂をゲル化する能力がある。我々はこの脂肪酸のゲル化能に着目して、食用油をゲル化させその自動酸化の状況を調査して、酸化機構の解明と、応用面への展開を期待してこの研究を行った。実験は市販の植物油について、それぞれ3~5%のゲル化剤を添加して試料油を調製し、室温・散光下での自動酸化の状況を過酸化価によって追跡した。酸化試験の試料油容器は、主としてシャーレを使用した。ビュレット、試験管による試験で興味ある結果が得られた。すなわちビュレットなどによる試験ではゲル化油の方が安定性がよいことがわかった。しかもゲル化油全体が酸化遅延するのではなく、空気との接触面が著しく酸化され、そこから離れた部分の試料油の過酸化価が低いことから、ゲルの内部に酸素が浸透しにくいものと推定した。特にえの油は適切な抗酸化剤が見当たらないので、この事象の応用面への進展が期待される。

キーワード

食用油 ・ ゲル化油 ・ 過酸化価 ・ 酸化安定性
edible oil ・ gelatinized oil ・ peroxide value ・ oxidative stability

はじめに

油脂は空気酸化（自動酸化・加熱酸化）や加水分解反応を受けると品質が低下し、香味が悪化して食用に耐えなくなるだけでなく、さらに酸化が進むと栄養面でも支障が生じる。従って保存中の自動酸化防止法の確立は重要な命題である。

一方ヒマシ油はリシノール酸（12-ヒドロキシ-9-オクタデセン酸）を多量に含むため工業用油や化粧品原料など特殊の用途がある。水素添加したヒマシ油を加水分解すると12-ヒドロキシステアリン酸を多量に含む固体酸が生成¹⁾する。この脂肪酸は液体油や溶剤類をゲル化・固化させる性質²⁾があり、市販の廃食用油処理剤であるゲル化剤には12-ヒドロキシステアリン酸が主剤¹⁾のものが多い。

さて油脂の自動酸化における酸化防止法の研究は、学理的な興味にとどまらず、実用的にも重要である。特に酸化されやすい液体油の自動酸化について多くの研究が行われ、酸化機構がかなり解明されている。液体油は水素添加もしくは低温にすれば固化するが、始めの脂肪酸組成を変えないで、しかも室温でゲル化（固化）油の酸化状態を研究した例は見受けられないようである。

我々は12-ヒドロキシステアリン酸をゲル化剤に用い、食用油を固化して、それらの自動酸化状況を過酸化価測定により追及した。さらにゲル化油の油層の厚みが安定度に及ぼす影響を実験して、興味ある結果を得たので報告する。

実験法

1. 供試食用油

使用した食用油の性状を表1に一括して示した。これらの試料は製油企業からの提供品（表1の※印）を除き名古屋市内で購入した。入手後は冷蔵庫に保管し、また調製した試料油はなるべく賞味期限内に実験を終了するようにした。表中の酸価，ヨウ素価並びに脂肪酸組成は，原則的に当該製油企業から提供されたものである。

2. ゲル化剤の精製法

伊藤製油(株)から提供を受けた12-ヒドロキシステアリン酸（中和価：182.1，ヒドロキシル価：162.5，ケン化価：185.8，ヨウ素価：1.6，融点：76.8℃）をメタノールから2回再結晶して得た融点75～78℃の結晶をゲル化剤として使用した。なお12-ヒドロキシステアリン酸の文献値³⁾は中和価：186.8，融点：76.6～76.9℃である。

3. ゲル化油の調製法

酸化試験Ⅰでは，表1の食用油を70℃前後まで直火で加熱し，ゲル化剤を添加して溶解させてゲル化油を製取した。しかし対照の食用油（ゲル化剤未添加の液状油）は加熱しなかった。酸化試験のⅡ，Ⅲではゲル化油を直火（75℃，5分程度），湯浴（73℃，7分程度），電子レンジ（90～180秒処理，100℃以下）の条

件でそれぞれ製取した。ただし食用油は未加熱であった。酸化試験のⅣ以後では対照食用油もすべて電子レンジ処理して，加熱の影響を相殺するようにした。その操作は電子レンジ（松下電工(株)製：National NE-8300，245MHZ）で，食用油を80℃程度まで加熱してから，ゲル化剤を3重量%（特記したものは4%，4.5%，5%）添加してよくかき混ぜてから，冷却してゲル化させた。

4. 酸化試験の方法

表1の食用油およびそのゲル化油は自動酸化させたが，その酸化状況は過酸化価を毎週測定して判定した。これらの油は直径90mmのパイレックス製シャーレに50gずつ入れ蓋をしてから，実験室の東側に直射日光を避けて並べた。しかし試験ⅢおよびⅥでは100ml容のビーカーを，試験Ⅶは25mlおよび50mlのビューレットを，さらに試験Ⅷではガラス製並びにポリエチレン製の試験管（内径17mm，長さ175mm）を使用し，30g充填した。

過酸化価の測定は酸化試験Ⅰ，Ⅱ，Ⅲ，Ⅵ，ⅦおよびⅧでは酢酸・クロロホルム法⁴⁾に従った。また同試験Ⅳ～Ⅴは鉄チオシアネート新法⁵⁾を採用した。以下酢酸・クロロホルム法による過酸化価をP V，鉄チオシアネート新法によるものをP V*と略記する。これらの数値は meq/Kg で示した。なおあらかじめ

表1 試験に使用した食用油の性状

番号	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	⑪	⑫	
名称 商品名 製造所	えの油 ※ オリーブ(株)	オリーブ油 A ※(ハリル(株)) 味の素(株)	オリーブ油 B (ハリル(株)) 味の素(株)	大豆油 味の素(株)	コーン油 味の素(株)	なたね・短油 食用調合油 味の素(株)	なたね油 味の素(株)	なたね油 味の素(株)	胡麻極上油 竹本油脂(株)	胡麻太白油 竹本油脂(株)	米油 ※ 味の素(株)	綿実油 食用綿実油 米国ケツ社	
酸価 ヨウ素価	0.34 185.8	0.04 142.2	0.03 94.6	0.03 131.5	0.07 126.4	0.02 124.8	0.03 115.2	0.02 105.2	0.02 105.1	0.09 112.1	0.04 105.2	0.5 —	
脂肪酸 組成 (%)	C 16:0	6.8	6.9	4.9	10.9	10.2	7.3	4.2	3.8	9.3*	9.3*	16.0	20.4**
	C 16:1	0.1	tr.	tr.			tr	0.1	0.2				0.6**
	C 18:0	1.9	2.5	2.1	4.1	2.0	2.9	1.8	2.1	5.4*	5.4*	1.4	2.5**
	C 18:1	20.8	15.2	75.5	23.2	27.2	42.1	60.5	65.0	39.6*	39.6*	43.9	17.1**
	C 18:2	12.6	74.2	17.0	53.7	58.7	37.4	21.7	24.1	44.4*	44.4*	36.5	58.6**
	C 18:3	57.7	0.4	0.2	8.1	1.8	9.1	9.4	2.6	0.1*	0.1*	2.2	
	C 20:0		0.3	0.1		0.1	0.3	0.5	0.7				
	C 20:1		0.2				0.7	1.3	1.2				
	C 22:1		0.1				0.2	0.5	0.5				

備考) * 国内 JAS 製品平均値，** 輸入非 JAS 製品平均値，※印 提供品。

PVとPV*の比較試験を同一試料油で行い、過酸化価が1~50の範囲では両者の測定値がよく一致することを確かめた。

5. 試料採取法

食用油（ゲル化剤未添加のもの）は定法に従って試料をよくかき混ぜてから秤取し、ゲル化油はガラス管で上部（空気面）から底部までを、ゲルを垂直に抜き取ってサンプリングした。従ってPV値の場合実験が進行して試料採取孔が増加し、次のサンプリングが困難な場合には、試料油を加温してゲルを溶解、冷却固化させたものを次の試料とした。

また試験ⅦおよびⅧでは食用油は、ピペットにより上部および下部の試料を採取し、ゲル化油は容器から抜き取ったものをナイフで分割して測定試料とした。

実験結果および考察

1. 酸化試験・Ⅰ

表1の⑦、⑧、⑨の食用油を用い5月中旬に試料調製した。実験は7月中旬までシャーレ中、室温、散光下で実施した。その酸化状況を表2に示す。液状油（無処理の食用油）とゲル化油の酸化程度は、食用油

の酸化が早いものはなたね油で、最初は食用油とゲル化油の間の差がなくほとんど同じであったが、36日を経過するとかなりの差異が現れ始めた。他にゲル化油の酸化速度が早いものは42日後のなたねライト油で、ゲル化油が安定した傾向にあるのは胡麻極上油であった。以上の3試料では食用油とゲル化油の安定性の良否は不明確であった。次に42日目の試料油の酸価(AV)を定法で測定した。また試料油に含まれる遊離脂肪酸を12-ヒドロキシステアリン酸と見做して、酸価から酸数を算出した。この酸数は当初に添加したゲル化剤の含量にほぼ等しく、このことから添加ゲル化剤が酸化におよぼす影響は少ないと推定した。

2. 酸化試験・Ⅱ

ゲル化油だけを直火加熱処理を行った試験・Ⅰでは、加熱方法のPVへの影響は明らかではなかった。そこで試験・Ⅱでは加熱処理の影響を確かめるため、なたね油を主体に加熱法を検討した。表1の⑥、⑦、⑫の食用油から製取した試料油をシャーレにいれ、試験・Ⅰと同様の条件で酸化試験を実施した。PVの経日変化の状況を表3に示した。試料は7月中旬に調製して、

表2 酸化試験ⅠのPVの経日変化

食用油 番号	経過日数 試料油名 (d)	(meq/Kg)							42日目の	
		7	14	21	28	36	42	49	AV	酸数
⑦	なたね油液状	4.9	7.3	11.8	24.6	39.7	(53.9)	(69.4)	0.1	0
	同3%ゲル化油	4.7	7.9	13.3	23.5	32.8	43.1	44.2	7.2	3.8
⑧	なたねライト油	4.3	7.7	12.0	16.3	21.5	31.8	42.2	0.2	0.1
	同3%ゲル化油	3.7	6.2	11.6	16.2	21.0	34.1	(78.5)	8.2	4.4
⑨	胡麻極上油	5.7	7.0	10.0	12.8	15.3	18.8	22.2	0.2	0.1
	同3%ゲル化油	6.3	7.7	9.3	13.2	13.7	17.0	18.4	7.6	4.1

備考) 括弧内のPVは数値が50以上のもの。以下同様。

AV・酸数は42日目の試料による。

表3 酸化試験ⅡのPVの経日変化

食用油 番号	経過日数 試料油名 (d)	(meq/Kg)								
		1	6	12	19	24	27	31	38	
⑥	なたね・大豆油	0.7	1.0	2.1	3.0	4.7	8.2	13.3	26.5	
	同ゲル化油 直火	1.3	2.0	2.7	7.8	10.4	18.6	19.0	25.0	
⑦	なたね油	0.4	1.7	3.2	8.5	15.7	20.6	29.9	45.5	
	同ゲル化油 直火	4.5	12.0	20.0	28.8	37.9	42.1			
	同ゲル化油 レンジ	1.8	8.9	19.2	28.9	35.5	41.6			
	同ゲル化油 湯浴	1.6	7.0	18.2	25.9	34.1	39.8	43.5		
⑫	綿実油	2.4		24.9	29.7	46.2	(57.4)			
	同ゲル化油 直火	3.9	12.6	21.5	35.3	46.0	(53.9)			

備考) レンジ：電子レンジ処理。以下同様。ゲル化剤3%添加。

8月下旬まで実験した。使用したなたね油は表2からも分かるように、長期間の酸化安定性は良くないが、今回は未加熱油と比べるとゲル化油の安定性がさらに低下した。なかでも直火処理油の酸化進行がやや速く、湯浴処理油の酸化が遅かった。直火処理の綿実油については熱処理の影響は明確でなかった。また同様直火処理のなたね・大豆混合油はゲル化油の方が酸化が速い傾向であった。しかし加熱の有無および加熱法のP Vへの影響は明確ではなかったが、以下の実験では簡単に条件を揃えやすい電子レンジ処理を主体に行うことにした。

3. 酸化試験・Ⅲ

一連の実験で使用したゲル化剤は遊離脂肪酸であるから、遊離脂肪酸そのものの存在が自動酸化に影響するか否かを検討し、さらにゲル化の際の加熱法を検討する目的でこの実験を行なった。供試食用油は表1の③、⑧、⑪である。

さきに試験・Ⅰに示したように42日目の試料油の酸価および酸数から、飽和遊離脂肪酸が酸化に及ぼす影響は少ないと推定した。(表2)

この事実を確かめるため、サフラワー油と米油にステアリン酸(和光純薬(株)試薬1級, P V: 0, 融点: 64~70°C)をそれぞれ3%添加して、遊離飽和酸が酸化に及ぼす影響を検討した。試料の調製は7月中旬に行い、100ml容ビーカーに入れて、室温、散光下に11月までの経日変化をP V値で追跡し、結果を表4に示した。P Vに及ぼすステアリン酸の影響は、P V値10

に到達するまでの日数をそれぞれの食用油と比べると、ほぼ同一であった。なおステアリン酸区は実験開始後80日経過しても完全に溶解して、沈殿などは認められなかった。

一方Miyashitaらは、リノール酸メチルにステアリン酸を3%添加して、保存試験を行い、ステアリン酸添加区のP Vが高いことを報告⁶⁾した。しかしながら実験条件が異なるので、本実験の範囲では、飽和脂肪酸(12-ヒドロキシステアリン酸)が自動酸化に及ぼす影響はわずかであると結論した。

次に加熱処理方法については、3種類の食用油にゲル化剤を添加する際の、直火・電子レンジ・湯浴の条件を検討した(表4)。実験条件は、遊離脂肪酸添加試験と全く同じである。

本実験で酸化速度が速かった食用油は米油となたねライト油で、両者とも初めからP Vが高かったわけではなく、ある期間(P V値が10~20で賞味限界とも考えられる)を経過すると急激にP V値が上昇した。サフラワー油についても同様の傾向が認められた。

ゲル化油調製時の加熱法の影響は、サフラワー油の場合直火、湯浴、電子レンジの3者が未処理の食用油よりも速く酸化された。P V値20に到達するまでの日数を酸化曲線から算出すると、電子レンジが最も早く、ついで湯浴、直火の順であったが、直火でさえ液状油よりも15日早く酸化された。米油では直火、電子レンジはほぼ同一の酸化傾向を示したが、それでも未処理の食用油の方がP V値20に到達するまでの日数が数日

表4 酸化試験ⅢのP Vの経日変化

食用油 番号	試料油名 経過日数 (d)	(meq/Kg)									
		1	9	20	23	27	34	44	……	64	
③	サフラワー油	0.5	2.2	5.3	6.2	8.1	13.0	16.8	……	27.3	
	サフラワー油 S	0.7	2.4	6.6	7.6	8.8	12.2	18.1	……	29.4	
	同ゲル化油 直火	0.2	5.6	12.4	13.0	16.6	17.8	24.1	……	36.0	
	同ゲル化油 レンジ	1.7	7.4	13.7	15.7	17.7	24.3	—	……	39.2	
	同ゲル化油 湯浴	1.9	6.5	12.4	14.2	17.6	20.9	27.8	……	40.6	
⑧	なたねライト油	1.1	1.4	2.7	4.3	4.5	8.5	16.1	……	38.7	
	同ゲル化油 直火	1.2	3.8	8.3	10.0	12.6	16.3	22.9	……	36.4	
	同ゲル化油 レンジ	1.2	4.4	10.0	11.2	14.4	18.1	25.3	……	42.5	
⑪	米油	1.1	2.4	4.2	4.7	7.1	11.3	23.3	……	49.5	
	米油 S	1.5	1.4	4.1	4.9	5.3	11.0	22.2	……	41.2	
	同ゲル化油 直火	1.5	4.5	6.2	7.2	12.1	16.6	29.6	……	(56.1)	
	同ゲル化油 レンジ	1.0	1.6	7.8	7.8	10.2	12.9	25.7	……	(55.9)	

備考) S : ステアリン酸3%添加。ゲル化剤3%添加。容器はビーカーを使用。

遅かった。

なたねライト油の直火処理は比較的安定していた。しかも未処理の方がPV値20に到達するまでの日数が約10日遅かったけれど、PV値40に到達するまでの日数は3者ともほぼ同じであった。なたねライト種は品種改良によってヨウ素価を低くしたなたね油であるが、表1に見るようにリノレン酸含量が少ないことが自動酸化を遅延させる主因と推定した。総合的にこれらの油脂では、米油、サフラワー油、なたねライト油の順で、それぞれのゲル化油を含めて酸化速度が速かった。これは脂肪酸組成、含まれた抗酸化性物質の影響によるものと思われる。

4. 酸化試験・IV

今までの実験でゲル化剤添加の加熱処理は、電子レンジによる方法が短時間かつ操作に再現性があるように思われたので、レンジ処理条件が酸化安定性に及ぼす影響を調査した。次に試験・I～IIIでは過酸化価を酢酸・クロロホルム法で測定したが、1回のサンプリング量が多いので、実験が長期になり試料量が減少すると、ゲル化油の場合空気接触部が増えてPV値が高くなる傾向にある。そのため実験IV～Vでは、1回のサンプリング量が少なくすむ鉄チオシアネート新

法(PV*)を採用した。

使用した食用油は表1の③, ⑤, ⑥, ⑦, ⑧, ⑩, ⑪, ⑫の8種類であり、3%のゲル化剤でゲル化させた。なお未添加の食用油の場合も電子レンジ処理を行い、可及的に条件を揃えるようにした。一方ゲル化のための加熱条件はなるべく低温の方が望ましいが、油の種類によって昇温状況、ゲル化剤の溶解速度が異なる。参考のため表5に試料油が受けた最高温度、加熱時間(sec.)も併記した。

試料油は今までと同様にシャーレに入れ、実験室内に直射日光を避けて並べた。ほぼ7日毎にPV*を測定して酸化安定性を調べた。今回は室温が低い季節に実施したためか、試験IIIよりも長い期間を要した。すなわち11月初旬に供試油を調製し以降6ヶ月に渡って実験した。そのため表5には試料油のPV*が一定値(10, 20, 30, 50)に到達する日数を示した。コーン油、綿実油のゲル化油は調製後1日目からPV*が高く(コーン油: 17.2, 綿実油: 19.0), その食用油も総じて同様であった(コーン油: 0.5, 綿実油: 11.9)が、その理由は不明である。他の試料油は概ね試験IIIと同様の酸化状況であり、なたね大豆油、胡麻太白油はゲル化油を含め安定性が極めて良かった。食用油と

表5 酸化試験IVの状況

食用油 番号	試料油名	加熱条件		P V * (meq/Kg)			
		最高温度 (°C)	加熱時間 (sec.)	10	20	30	50
③	サフラワー油 同ゲル化油	81	120	41	77	103	--
		75	110	23	76	111	--
⑤	コーン油 同ゲル化油	78	115	--	18	37	--
		86	130	--	22	74	--
⑥	なたね・大豆油 同ゲル化油	79	120	72	96	118	--
		85	130	89	110	132	150
⑦	なたね油 同ゲル化油	101	160	51	68	88	112
		82	125	28	56	85	110
⑧	なたねライト油 同ゲル化油	80	120	38	70	99	141
		86	130	37	111	130	--
⑩	胡麻太白油 同ゲル化油	84	130	76	131	181	--
		80	120	99	157	192	--
⑪	米油 同ゲル化油	74	110	52	69	81	--
		86	130	32	66	82	--
⑫	綿実油 同ゲル化油	83	125	--	13	30	--
		81	120	--	17	42	--

備考) 加熱は電子レンジによる(以下同様)。ゲル化剤は3%添加。

ゲル化油の安定性を規定値PV*20までの到達日数で比較すると、なたね大豆、なたねライト、胡麻太白、コーンのゲル化油が優れ、他は同等かまたは食用油の方が優っていた。また表5の加熱処理条件が及ぼす影響はわずかであるように思われた。

PV*測定における誤差の原因として、保存試験中にゲル化油の一部が液化すると、空気との接触面積が増加するためかPV*が増加する。そのため試料採取箇所による誤差が生じることが考えられた。

5. 酸化試験・V

今回は酸化安定性に及ぼすゲル化剤の添加量に焦点を合わせて実験した。使用した食用油は表1の①, ②, ④, ⑤, ⑥, ⑧である。

現在栄養学的見地からえの油の摂取が着目されているが、この油は自動酸化が極めて速いため、市販品には種々の抗酸化剤が添加されているようである。また市販のサフラワー油は従来はハイリノレックだけであったが、現在は品種改良されたハイオレックに代わってしまった。従って現在サフラワー油として販売店に見られるのはハイオレックまたはこれとハイリノレックの調合油が大部分である。しかも少数市販されているハイリノレック油には酸化安定性を向上させるため、トコフェロールなどの抗酸化性物質がか

りの量添加されているので、本実験には不向きである。そこで製油企業に依頼して、メーカー段階で抗酸化剤無添加の、えの油およびハイリノレックサフラワー油の提供を受け実験に使用した。試料油は4月下旬にゲル化剤を3%、4.5%区に分け従来の方法で電子レンジ処理し、食用油も同様に熱処理して、シャーレに入れて試験IVと同様の方法で、7月下旬までPV*を測定した。結果は表6に示すとおりである。

食用油とゲル化油の酸化速度を比較すると、PV*値20に到達する日数の計算では、食用油よりもゲル化油の酸化速度が遅く、特にゲル化油が遅い試料はえの油、コーン油、大豆油、なたね大豆油であった。

6. 酸化試験・VI

今までの酸化試験の容器はⅢを除いて全てシャーレを用いたが、今回は100ml容のビーカーで試験した。表1の①, ②, ⑤, ⑦, ⑪の食用油を5月下旬、電子レンジ処理によりゲル化剤を5%添加してから食用油区とともに暗室に静置した。室温はほぼ25℃であった。食用油も同様にレンジ処理した。これらの試料油は8月まで毎週1回PVを測定した。またサフラワー（ハイリノレック）油だけは、ゲル化剤3%区も併用した。結果を表7に示した。この一連の実験は暗室に置いたためと、ビーカー内の油層の高さが40~45mmも

表6 酸化試験VのPV*の経日変化

食用油 番号	試料油名	経過日数 (d)									
		0	8	15	22	29	36	43	50	57	
①	えの油	2.3	22.6	28.4	29.9	(54.8)					
	同3%ゲル化油	--	14.9	26.7	27.1	32.7	41.2	44.7	42.9	47.3	
	同4.5%ゲル化油	--	20.3	22.6	28.3	34.6	44.4	(50.0)			
②	サフラワー油(ハイリノレック)	0.2	19.1	27.8	31.0	33.5	49.0				
	同3%ゲル化油	0.3	20.1	26.9	--	33.7	41.6	--	46.5		
	同4.5%ゲル化油	0.4	22.7	23.7	--	37.7		(52.9)			
④	大豆油	12.4	24.0	22.3	--	39.5	40.3	48.7	48.8		
	同3%ゲル化油	--	17.8	20.1	23.3	29.1	(50.1)		43.2		
	同4.5%ゲル化油	--	13.4	26.2	27.9	35.0			(54.3)		
⑤	コーン油	1.3	12.9	24.8	21.6	--					
	同3%ゲル化油	--	10.4	18.1	23.6	44.9		(54.4)			
	同4.5%ゲル化油	--	7.2	22.0	24.7	35.8	--	41.4	(54.4)		
⑥	なたね・大豆油	1.7	6.0	22.2	22.5	25.0	34.1	30.8	49.0		
	同3%ゲル化油	--	6.8	17.8	18.3	37.4	49.7				
	同4.5%ゲル化油	--	7.1	19.3	22.6	27.4	35.5	--	46.9		
⑧	なたねライト油	0.4	13.6	--	24.1	30.5	34.9	45.0		(57.3)	
	同3%ゲル化油	--	17.5	23.4	24.2	37.9	45.7	42.8	42.5	(56.8)	
	同4.5%ゲル化油	--	13.5	21.3	25.5	34.4	47.0	45.2	41.3	(60.9)	

表7 酸化試験ⅥのPVの経日変化

食用油 番号	試料油名 経過日数 (d)	(meq/Kg)										
		0	7	14	21	28	35	42	50	57	64	71
①	えの油	0.1	1.2	3.6	9.8	18.8	31.1	43.7	(58.5)			
	同5%ゲル化油	--	0.9	--	1.4	1.6	2.0	7.9	15.7	25.9	37.7	(57.5)
②	サフラワー油(ハイノリック)	0.5	1.5	3.7	5.9	5.1	13.8	23.3	33.0	44.1	(55.1)	
	同3%ゲル化油	--	1.6	4.7	7.1	12.9	22.7	24.8	38.5	45.4	(54.1)	
	同5%ゲル化油	--	2.1	4.9	8.5	15.0	21.8	34.9	41.3	(50.5)		
⑤	コーン油	0.5	1.7	3.2	--	1.2	1.8	2.0	2.0	1.5	1.5	1.5
	同5%ゲル化油	--	0.5	--	1.5	1.4	1.4	1.8	1.8	1.7	2.0	1.9
⑦	なたね油	1.4	2.0	4.3	5.9	2.5	2.5	2.7	3.1	4.2	6.7	12.0
	同5%ゲル化油	--	2.0	3.8	2.3	2.8	3.0	5.2	10.8	15.3	21.1	27.3
⑪	米油	0.5	2.0	4.4	5.9	2.2	2.0	1.0	2.3	2.9	3.0	3.7
	同5%ゲル化油	--	1.5	2.8	1.6	2.0	1.9	1.9	3.3	3.6	5.0	6.2

備考) 容器はビーカーを使用して、暗室に保存。

あって、シャーレの際の約10mmとはかなり異なる。そのため酸化反応の進行が緩やかであった。

食用油とゲル化油の酸化速度は油の種類によりくくであって判然としなかったが、えの油だけは明確にゲル化油の安定性が優れ、PV値50に到達するのにゲル化油に約20日の遅れがみられた。これは酸化条件及び過酸化物質測定法を異にする先の試験・Vでも認められた。えの油の流通段階での酸化防止には適切な方法が少ないので、実用化を目指して今後さらに検討することが望まれる。この原因を確かめるため、50日目の試料をサンレオメーターで通常の条件でゲル強度を測定したが、測定値がばらついて安定性とゲル強度に直接の関係は認められなかった。

7. 酸化試験・Ⅶ

ゲル化油の酸化機構を探るため、ビュウレットを利用して試料油の酸化実験を行った。25ml容量の透明ガラス製ビュウレットに表1の②、④の食用油を充填した。これを実験室内のビュウレット台に立てて、試

料油の酸化状況を長期間に渡って計測した。

試料調製は8月に行い、以後70日に渡って測定した。サンプリングはビュウレットの上部から15mm下の部分を、また下部は下から10mm上の部分の油を採取した。ただしコックの部分の試料は棄却した。PVの測定値を表8-1に示す。

次に①の食用油を50ml容量の透明ガラス製ビュウレットに充填した。2月から5ヵ月に渡り、上記同様にビュウレットの上部と下部の試料のPVを測定して、表8-2に示した。試料油充填部分の長さは50cmであるが、空気と自由に接触するビュウレット上端部と、空気に触れにくい下端部の試料油のPV値は時間の経過と共に、近接することが分かる。これは空気中の酸素が比較的容易に油層中を移動して試料油を一様に酸化するためと考えた。

一方表8-3はえの油の3%、4%ゲル化油を温かいうちに、透明ガラス製ビュウレットに充填して、上記同様室内に静置してから、47日目にビュウレットか

表8-1 酸化試験ⅦのPVの経日変化1 [ビュウレット利用]

食用油 番号	試料油名 経過日数 (d)	(meq/Kg)				
		0	25	30	60	70
②	サフラワー油 (ハイノリック)	上部	5.6	5.0	6.0	7.5
		下部	3.0	2.0	5.6	5.8
④	大豆油	上部	3.5	3.8	4.3	5.0
		下部	2.0	3.5	3.9	4.7

備考) 上部、下部はビュウレット(容量25ml)の試料採取箇所。

表8-2 酸化試験ⅦのPVの経日変化2 [ビュレット利用]

食用油 番号	試料油名	経過日数 (d)	(meq/Kg)				
			26	40	49	90	153
①	えの油	上部	4.0	4.6	4.1	7.0	9.7
		下部	3.6	4.4	4.2	5.9	9.4

備考) 上部, 下部はビュレット(容量50ml)の試料採取箇所。

表8-3 酸化試験ⅦのPVの経日変化3 [ビュレット利用]

食用油 番号	ゲル試料 えの油	47日目のPV									
		(meq/Kg)									
		ビュレット内の試料油位置									
		(←上端)									(→下端)
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
①	3%ゲル化油	31.3	2.2	2.3	2.6	1.9	2.3	2.5	2.2	2.4	2.1
	4%ゲル化油	28.9	6.6	6.7	6.8	6.2	4.4	3.3	2.2	1.7	1.9

備考) ビュレット容量 50ml.

ら内容物を押し出して、酸化状況を調べた。長さ約50cmの棒状のゲル化油を10個に切断して、上部(空気接触面を含む)から下部(コック近接部)を1→10に分割した。PV値は表8-3からわかるように、1の数値が非常に大きく、2は激減し、下端(10)はほとんど酸化を受けなかった。次に47日目の試料のヒドロキシル価⁷⁾(以下OHVと略)を測定した。3%ゲルの下部(9~10)は9.4、4%ゲルの上部(1~3)は8.5、その下部(9~10)については10.3のそれぞれのOHVとなった。ゲル化剤を添加しないときのOHVが低いので誤差が多いと思われるものの、ゲル化剤の中和価を190としたとき、4%ゲルの場合のOHVの理論数にはほぼ一致した。これらから、食用油は上部から下部までほぼ一様に酸化されるのに対して、ゲル化油は空気との接触面だけが強く酸化されることが分かった。

8. 酸化試験・Ⅶ

ゲル化油の酸化機構をさらに探るため、試験管による試料油の酸化実験を行った。定法により調製した②、④、⑦からの試料油を次の容器に注入して、実験台上室温に静置して酸化状況を経日的PV測定により調べた。容器はA) シバタ・ガラス製試験管並びにB) この試験管の外側を黒色ペンキで数回塗装したもの。C) ポリエチレン製試験管及びD) ポリエチレン試験

管を溶剤で十分洗浄してから、Bと同様にペンキ塗装したものである。試料油は30gをそれぞれ充填した。PV測定試料は食用油では、ピペットを用いて上部から20mm程度と底部から20mm程度の距離の試料を採取し、ゲル化油は試験管から押し出したゲルを刃物で5分割してサンプリングした。ゲル化剤は3%、4%、5%とし、電子レンジ処理して調製した。5月下旬に試料油を調製し、100カ日に渡ってPVを測定した。結果は表9に示した。食用油については経過日数に無関係に、空気接触面である上部と底部のPV値が近接している中で、ガラスはポリエチレンよりも、またペンキ塗装は無塗装よりもそれぞれ酸化遅延することが分かった。このことは液状の食用油では油層内の酸素移動が活発であることを示唆している。ゲル化油ではガラス容器の上部が強く酸化され、それ以外の箇所のPV値は少なかった。しかしポリエチレン容器にも同様の傾向が見られるものの、底部にかけての試料のPV値が高くなった。特に大豆のゲル化油にみられるように、塗装したポリエチレン容器でも、ゲル部分が強く酸化された。ポリエチレン自体の肉厚は1mmであり、これに加えて黒色ペンキの1mmの塗膜からなることから考えると、光線や酸素の透過よりも、むしろプラスチックに添加された可塑剤などの影響が大きいことを示唆する。

表9 酸化試験ⅧのPVの経日変化〔試験管利用〕

食用油 番号	試料油名	試験管の 材質など	日数	(meq/Kg)				
				試料採取箇所 上部	2	3	4	底部
②	サフラワー油 (ハイリノック)	ガラス 塗装	30	4.0	--	--	--	5.4
		ガラス 無塗装	30	13.4	--	--	--	13.4
		ポリエチ 塗装	30	12.4	--	--	--	13.0
		ポリエチ無塗装	30	22.4	--	--	--	22.5
	同 3% ゲル化油	ガラス 塗装	34	17.0	5.0	4.4	4.2	4.6
		ガラス 無塗装	34	49.0	7.1	4.8	4.4	5.0
		ポリエチ 塗装	34	14.3	6.2	6.2	7.1	6.4
		ポリエチ無塗装	23	40.0	11.5	8.7	8.6	8.9
	同 4% ゲル化油	ガラス 塗装	28	12.7	6.6	4.7	4.8	5.2
		ポリエチ 塗装	28	11.7	5.2	5.0	5.0	5.1
		ポリエチ無塗装	28	29.4	18.0	15.4	16.5	16.7
		ポリエチ無塗装	21	25.5	10.7	9.9	8.9	8.7
④	大豆油	ガラス 塗装	93	5.1	--	--	--	5.2
		ガラス 無塗装	93	25.2	--	--	--	20.5
		ポリエチ 塗装	93	31.7	--	--	--	32.1
	同 3% ゲル化油	ガラス 塗装	49	13.6	4.5	3.3	3.3	3.5
		ガラス 無塗装	93	37.9	21.5	3.9	2.5	2.8
		ポリエチ 塗装	93	31.5	24.4	25.0	24.9	24.2
		ポリエチ無塗装	93	47.3	31.7	19.9	19.1	18.2
	同 4% ゲル化油	ガラス 塗装	49	16.8	4.0	3.8	3.1	4.3
		ポリエチ 塗装	57	17.8	14.0	12.0	11.4	12.7
		ポリエチ無塗装	57	21.6	15.6	16.3	14.0	13.8
	同 5% ゲル化油	ポリエチ無塗装	14	12.5	8.4	7.9	7.2	7.3
	⑦	なたね油	ガラス 塗装	101	3.7	--	--	--
ガラス 無塗装			45	11.0	--	--	--	11.4
同 3% ゲル化油		ポリエチ 塗装	71	5.0	1.5	1.4	1.5	1.5
		ポリエチ 塗装	78	8.9	6.4	4.4	3.4	3.5
		ポリエチ 塗装	101	19.4	4.9	3.1	2.8	3.0
		ポリエチ無塗装	71	17.1	18.0	17.4	13.5	12.8
同 4% ゲル化油		ポリエチ無塗装	78	26.5	19.9	18.4	17.7	17.0
同 5% ゲル化油		ポリエチ無塗装	21	13.2	8.6	8.5	7.3	6.8

備考) ポリエチ: ポリエチレン製. 塗装: 黒色ペンキ塗装.

ガラス容器では総じてゲル化油の方が、表面層で酸素を強く吸着して酸化が進行して、内部層の酸化が遅れることが実証された。この事実を応用面に活用することが期待される。

要約

- 市販の食用油を主体に12種類の植物油について、それぞれ3～5%のゲル化剤を添加してゲル化油を調製し、室温での自動酸化の状況を過酸化価(酢酸・クロロホルム法、鉄チオシアネート新法)によって追跡し、食用油の酸化状況と比較した。
ゲル化剤はヒマシ油から製取した12-ヒドロキシ
- ステアリン酸を精製して使用した。またゲル化の際の加熱は、直火、湯浴および電子レンジ処理を検討した。酸化試験の試料油容器は、大部分をシャーレで実施したが、加えてビーカー、ビュレット、試験管も用いた。また保存試験は原則的に室内で直射日光を避けて8通り実施した。
- ゲル化の際の加熱方法は、主に適切と思われた電子レンジで行った。ゲル化剤の添加量は3%を標準とした。またゲル化剤(遊離飽和脂肪酸)の酸化におよぼす影響は、食用油にステアリン酸を添加実験して、影響が少ないことを確かめた。
- シャーレを容器とした実験で、食用油とゲル化油

の酸化状況を比較すると、個々の試験の条件が異なるため断定はできないが、過酸化価20程度まで、ゲル化油が安定の傾向を示す試料油は、大豆、なたね大豆、なたねライト、胡麻太白の各油であった。反対にサフラワー油、コーン油、米油は食用油が酸化遅延する傾向であった。

4. ビュレット、試験管に試料油を充填した実験では、食用油は空気と接触する上端部と、コックまたは底部の油がほとんど同じ過酸化価を示した。一方ゲル化油は空気との接触面が著しく酸化され、底部に近づくに従いその過酸化価は低下した。この事実は液状の食用油では酸素が比較的自由に拡散し、ゲル化油では酸素の影響が表面に止まることを示唆する。えの油に対する有効な抗酸化剤が見当たらない現在、この新事実の応用面への発展が期待される。

文献

- 1) 山口潮三・草川 勉：油脂，**35**,109 (1982)
- 2) 高橋敏男・本間正男・川角和豊・清岡文治：公開S55-13119,公告S60-44968 45~48 (1985)
- 3) T. Tachibana, H. Kanbara: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**,3422~3424 (1965)
- 4) 日本油化学会編：基準油脂分析試験法，“過酸化価” 2.4.12-86,1 (1986)
- 5) 市川和昭・石井貴子・小山吉人：日本油化学会誌，**45**,355~359 (1996)
- 6) K. Miyashita, T. Takagi : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **63**, 1380~1384 (1986)
- 7) 日本油化学会編：基準油脂分析試験法，“ヒドロキシル価” 2.4.9.2-83,1~2 (1983)

謝辞

本研究の実施にあたり試料油を提供され、資料も教示して頂いた、伊藤製油株式会社、味の素株式会社、オリザ油化株式会社にお礼申し上げます。また実験の一部に協力された、石井万喜氏、杉浦美咲氏に感謝します。