

植物油の劣化に及ぼす保存条件の影響

加藤 征江・小前 佳代*・福本 三紀*

Influence of Preservation Conditions on the Deterioration of Vegetable Oils

Yukie KATO, Kayo KOMAE* and Miki HUKUMOTO*

Abstract

The purpose of the research is to clarify the influence of preservation conditions on the deterioration of the vegetable oils used in daily life.

Each of iodine value for five kinds of vegetable oil, that is, salad oil, olive oil, sesame oil, corn oil, and soybean germ oil was obtained by the experiment, because iodine value shows the degree of unsaturated fatty acids as the constituents of lipid, and it seems to relate to the deterioration of oil. Then, the changes of the deterioration for five kinds of vegetable oil which were put on the preservation of eight weeks at a constant temperature of 60°C were examined every week by the rate of weight increase (%), peroxide value (POV) and acid value (AV). Furthermore, both samples of a salad oil used in frying the sliced potato and an unused salad oil were put on the place of sunlight irradiation and the shade, and were examined every week by peroxide value.

As the result, it was concluded that the preservation conditions of a lower temperature and the shade place were extremely important in the preservation of vegetable oils.

キーワード：植物油, 保存, 劣化, 過酸化物質, 酸価。

keywords : vegetable oil, preservation, deterioration, peroxide value, acid value.

1. はじめに

植物性の食用油としては、大豆油、菜種油、コーン油、ゴマ油などが通常よく用いられる。それら植物油を成分上からみると、脂質の構成成分として、多価不飽和脂肪酸のリノール酸 (C_{18:2}, n-6系) や α -リノレン酸 (C_{18:3}, n-3系) のような生体に必要な必須脂肪酸を多量に含んでいるため、栄養的には動物脂よりも優れている¹⁾。ところが、それらの多価不飽和脂肪酸は化学的に不安定で、空気中の酸素により容易に酸化される性質をもつために、酸化された脂肪酸は、逆に生体に悪影響を及ぼすことが分かった。それ故に、油の酸化による劣化に関する研究報告が多い²⁾⁻⁵⁾。

油脂は、我々の食生活において、欠くことが出来ない食材の一つであり、脂質の給源として大切なものである。国民栄養調査に基づき、国民栄養審議会より出された第6次改定の栄養所要量によると、一日摂取する総エネルギー中、脂質からは20~25%のエネルギーを摂ることが目安として示されている⁶⁾。

多価不飽和脂肪酸を構成成分とする脂質は、植物油に多く含まれる他に、魚油にも含まれる。特に、魚は魚油に特徴的なエイコサペンタエン酸 (EPA)

やドコサヘキサエン酸 (DHA) を構成成分とする脂質および良質たんぱく質とを含むために、その摂取が推奨されている⁶⁾。

不飽和脂肪酸では、二重結合の隣のメチン基がフリーラジカルになり、空気中の酸素により攻撃され、酸化し易いため、その系の中に抗酸化物質を加えれば、ラジカルによる連鎖反応を止めることができる。そのような反応機構についての研究も盛んであり、油の酸化する仕組みについて次第に明らかになってきた⁷⁾。

本報告では、植物油のサラダ油、コーン油、オリーブ油、ゴマ油、および大豆胚芽油の5種類の植物油を試料として取り上げた。尚、その中の大豆胚芽油は体内レステロール低下の機能をもつ油で、そのような高付加価値をもつ油は人間の健康増進のため、今後益々製造されて行くだろう⁸⁾⁻¹⁰⁾。

それら5種類の植物油の保存期間による油の経時的な変化を、重量増加率、過酸化物質、抗酸化性の定性テスト、および酸価により調べ、また日光照射による油の酸化については過酸化物質の測定により検討した。それらの実験により、油の保存条件が油の酸化や加水分解による油の劣化に及ぼす影響について調べた。

*富山大学教育学部卒業生

2. 実験方法

1) 材料

- ① サラダ油（大豆油+菜種油）：日清製油株式会社，② コーン油：味の素株式会社，③ オリーブ油：味の素株式会社，④ ゴマ油：味の素株式会社，⑤ 大豆胚芽油：大豆の胚芽を濃縮した画分からの得られた油で，血中コレステロール）を低下する機能をも特定保健用食品として認可され，商品名は“健康サララ”である。味の素株式会社。

それら5種類の植物油は市販1ヶ月以内のもので，賞味期限を確認して購入し，実験に供する直前に開封した。また，後述，油脂の酸化実験で，過酸化物価が零に近いことから，保存開始時の油として取り扱った。

2) 実験内容

- (1) サラダ油，コーン油，オリーブ油，ゴマ油，大豆胚芽油の5種類の植物油について，その構成成分の脂肪酸の不飽和度をヨウ素価 (IV) により調べた。
- (2) 5種類の植物油を恒温器で60℃一定温度¹³⁾に保存した時の劣化の経時的な変化を，油の重量増加率 (%)，過酸化物価 (POV) および酸価 (AV) によって，2ヶ月間 (8週間) 調べた。また油の抗酸性の定性実験も合わせ行った。
- (3) 日光照射がサラダ油の酸化に及ぼす影響を過酸化物価 (POV) によって経時的に調べた。試料としては，5種類の植物油の中，揚げ物調理に適しているサラダ油を用いた。サラダ油 500ml を鍋に入れ，フードプロセッサー (ナショナル，MK-K48型) で1mmの厚さにスライスしたジャガイモ50gをその中へ入れ，170℃の温度で揚げ，この操作を57回繰り返し，総揚げ時間2時間45分間の油を使用サラダ油とし，対照として未使用サラダ油を用いた。試料油の保存条件については，250ml のプラスチック製のビーカに，使用サラダ油と未使用サラダ油を各100ml 入れ，そのビーカの上を1mm程度の穴を10個空けたラップフィルムで覆った。それらの試料油を直射日光が照射する場所と光照射のない暗所に置いた。期間は7月中の3週間 (平均気温は26.3℃であった) とした。
- それらの使用サラダ油と未使用サラダ油の4種の試料油について，過酸化物量の測定を行な

い，過酸化物価 (POV) を得た。

3) 油脂の劣化を調べる方法

- (1) 油脂の化学価の測定と算定の方法

① ヨウ素価 (Iodine Value: IV)¹¹⁾

一般によく用いられるウィース法を用いた。油脂に過剰の一塩化ヨウ素を加えて反応させた後，未反応の一塩化ヨウ素 (ICI) をヨウ化カリウム (KI) で分解し，生成した遊離ヨウ素 (I₂) を0.1Nチオ硫酸ナトリウム (Na₂S₂O₃) 溶液で滴定する。ブランク試験との差を求め，吸収された一塩化ヨウ素 (ICI) の量に相当するヨウ素 (I₂) の量を換算する。これより，油脂100gに吸収されるヨウ素の重さ (g) を算出し，ヨウ素価として表す。これは油脂の不飽和度を示す。

② 過酸化物価 (Peroxide Value: POV)¹¹⁾

操作の簡便性から，ヨウ素滴定法を用いた。過酸化物はヨウ化カリウム (KI) と反応して，ヨウ素 (I₂) を遊離する。そのヨウ素を0.01Nチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定して定量する。その過酸化物量より，油脂1kgに含有される過酸化物のミリグラム当量 (meq) を算出し，過酸化物価 (POV) として表す。これは油脂の酸化の度合いを示す。

③ 酸価 (Acid Value: AV)¹¹⁾

脂肪酸グリセリドとして結合していない遊離脂肪酸の量をエタノール性の0.1N水酸化カリウム (KOH) 溶液で中和滴定を行い測定する。これより，油脂1gに含有される遊離脂肪酸を中和するに要する水酸化カリウムの重さ (mg) を算出し，酸価 (AV) として表す。これは油脂の精製度の指標となり，また油脂の保存や使用による加水分解の度合いを示す。

- (2) 油脂の抗酸化性についての定性実験¹²⁾

油脂1gに0.2%塩化第二鉄 (FeCl₃) 溶液1mlと0.5% 2, 2-ビピリジル・エタノール溶液1mlを入れ，混合する。抗酸化物質が含まれていれば，溶液は赤色を呈する。抗酸化物質の標準物質として α -トコフェロールを用いた。

3. 実験結果

1) 5種類の植物油の化学的特徴

油脂の化学的特徴として，脂質の構成成分の脂肪酸の不飽和度が，栄養および油脂の酸化に対する安定度に深く関係するので，ここではそれをヨ

ヨウ素価によってみる。

表1は5種類の植物油の測定により得たヨウ素価と、油脂の文献¹⁴⁾よりのヨウ素価の値をまとめたものである。

表 1. 食用油のヨウ素価

	ヨウ素価*1	文献値*2
サラダ油	119.0	-
コーン油	122.6	117-123
オリーブ油	85.0	75-90
ゴマ油	120.4	103-118
大豆胚芽油	134.2	-
大豆油	-	122-150
菜種油	-	90-104

*1 ヨウ素価は油脂100gに吸収される塩化ヨウ素の量をヨウ素の重さに換算し、そのグラム(g)数で表す。

*2 五十嵐脩 他¹⁴⁾

これよりコーン油、オリーブ油、ゴマ油のヨウ素価の実験値は文献値の範囲内に入っている。サラダ油は大豆油と菜種油との混合油であることから、表1に示されたそれらの油のヨウ素価の文献値より、ヨウ素価119.0の実験値は妥当と考えられた。大豆胚芽油は、ヨウ素価は134.2であった。その値は、大豆油の文献値122-150の範囲内にあった。

以上より、5種の植物油について、ヨウ素価の値の高い順に示すと、大豆胚芽油が1位で、次にコーン油、ゴマ油、サラダ油の3種類の油がほぼ同じ値で続き、最も低いのはオリーブ油であった。

このようなヨウ素価をもつ植物油の各々が、諸条件の保存下で、経時的にどのように劣化して行くかについて調べたので、以下に述べる。

2) 5種類の植物油を60℃一定温度の恒温器に置いた場合の油の劣化について

油は半年～1年程もの長期間放置されると、油の酸化は起こるといふ¹⁵⁾。本実験では、長期の放置期間をとることが出来ないため、福田らの方法¹³⁾を取り入れて、植物油を恒温器で、室温よりもかなり高い60℃の一定温度に保った場合のモデル実験により、油の劣化の経時的な変化の具合を油の重量増加率、および過酸化価と酸価により調べた。

一方、油の酸化を調べる過酸化価の実験と合わせて抗酸化性の定性テストも行った。

(1) 重量の経時的な変化

油脂の酸化は、不飽和脂肪酸の二重結合の隣の炭素に付いた水素原子が引き抜かれて、アルキルラジカル(R・)を生じ、それが空気中の酸素と反応してペルオキシラジカル(ROO・)となり、他の不飽和脂肪酸より水素原子が引き抜かれて過酸化物を生成し、同時にアルキルラジカル(R・)を生じるが、そのような反応は連鎖的に進行する¹⁵⁾。従って、油脂を保存した時に重量増加が起こるのは、油脂に付加した酸素分の重量が増加することによるものであり、油脂の酸化を知る一つの目安となる。

5種類の植物油を恒温器に入れ(暗所)、60℃の一定温度に2ヶ月間(8週間)保存した時の油の重量変動を図1に示した。油の重量測定は毎日行ったが、図には隔日の重量増加率(%)で示した。

これより、サラダ油、コーン油、大豆胚芽油の重量増加率は、およそ20日の経過で約1%増加し、1ヶ月で約2%、2ヶ月で2.5～3.0%の増加であった。それらの油に対し、オリーブ油の増加率は低く、1ヶ月後から漸く重量が徐々に増加し、2ヶ月で1.5%の増加となり、一方ゴマ油は0～2ヶ月の間、全く重量増加が見られず、むしろ最初の1ヶ月間は重量減少の状態が続いた。

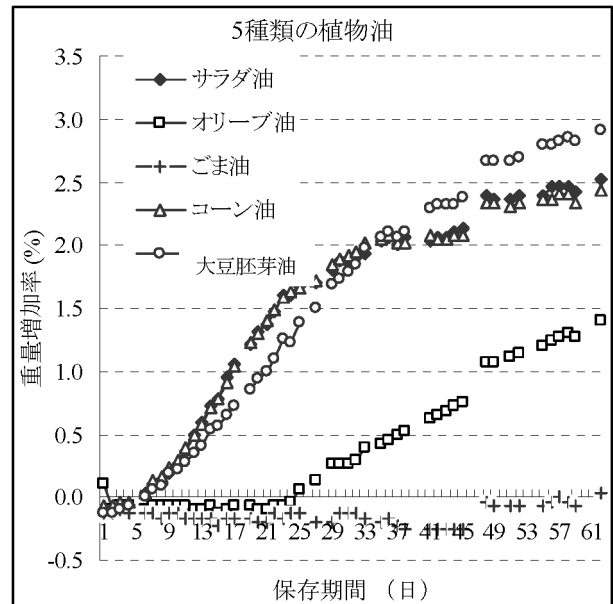


図1 種々の植物油の一定温度保存下での重量の経時的な変化

*1 保存条件：恒温器で60℃に2ヶ月間置く。

*2 コレステロールを低下させる機能をもつ油

以上のように保存による植物油の重量測定と、同時に、それらの油の状態および色の変化を調べ

たので、次に述べる。

コーン油、サラダ油、大豆胚芽油は4~5週間目で、べとべとした粘りを生じてきた。

色については、7~8週間経過すると緑色を帯びて来た。それらの油に対し、オリーブ油は5週間目でやや緑色を帯びて来たが、粘りはほとんど生じなかった。なお、その粘りは、油の酸化により生成された過酸化物の重合によるものである¹⁵⁾。

一方、ゴマ油は粘性や色の変化は全く見られなかった。このことはゴマ油の重量が全く増加しなかったことと符合し、つまり、酸化が起こっていないことを示した。

(2) 過酸化物価 (POV) の経時的な変化

図2は、5種類の植物油について、8週間に亘って毎週、過酸化物量を測定し、それより算出された過酸化物価 (POV) である。実験開始時、5種類の油とも、POV はほとんど零に近く、この実験に用いた油は当初は全く酸化していない油であったことを示している。

油脂の安全性を示す目安として、食品、添加物等の規格基準 (昭和34年厚生省告示第370号) によると、“即席めん類 (めんを油脂で処理したものに限り) は過酸化物価が30を超えるものであってはならない”と示されている¹⁶⁾。

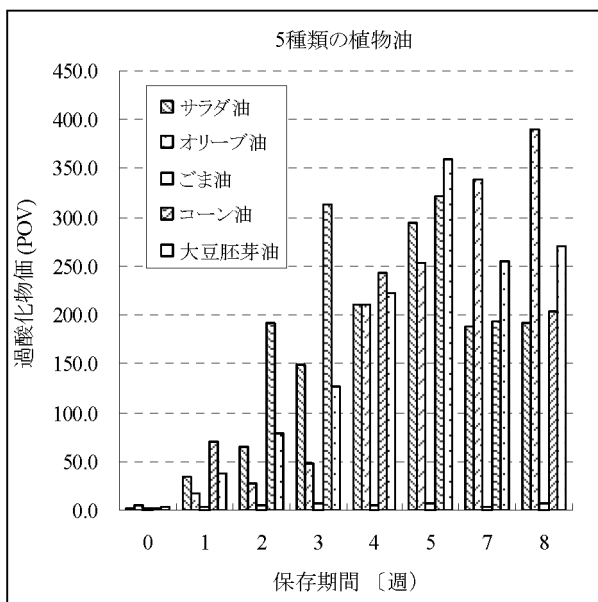


図2 種々の植物油の一定温度保存下での過酸化物価の経時的な変化

- *1 保存条件：恒温器で60℃に8週間置く。
- *2 過酸化物価は油脂1kg中の過酸化物のミリ当量 (meq) 数で表す。
- *3 即席めん類や菓子中の油脂の安全性の目安は POV 30 以下である¹⁶⁾。

また菓子の製造・取り扱いに関する衛生上の指導についても (昭和52年 環食第248号)、同様に、過酸化物価が30を超えるものであってはならないと示されている¹⁶⁾。そのことより、過酸化物価30は、一応、食品中の油脂の酸化に対する安全性のボーダラインと考えられる。

図2より、コーン油の POV は1週間目で約70、3週間目で310もの高値となり、4週間目で下がり、5週間目で再度上がった後、7週間目で再び下がるという変動であった。POV がそのような上下の変動を示す油としては、コーン油の他、サラダ油、大豆胚芽油も挙げられ、1週間目で、POV が30を越え、安全性の点では問題であった。また、POV が上下の変動を示すのは、過酸化物価が多くなり過ぎると、それが分解されて低分子化合物を生じることと、他方、過酸化物ラジカル同士の重合による高分子化合物が生成するためである¹⁵⁾。

それに対し、オリーブ油の POV が30以上になるのは2週間目であり、3種類の油 (コーン油、サラダ油、大豆胚芽油) に比べ、過酸化物の生成の速度が遅かった。しかも、オリーブ油の POV の経時的な変化としては上昇のみで、4週間目で200を超え、8週間目で、5種の植物油中で最も高値の400近くに達した。そのことは、表1よりオリーブ油のヨウ素価は85と低い値であることと関係していると考えられた。

一方、ゴマ油については、図2より POV は実験開始から8週間目まで零に近いことより、過酸化物の生成が全くみられなかった。その結果は、図1の油の重量増加率が零であることと符合する。ゴマ油には、抗酸化物質のセサミンやセサモールなどのリグナンフェノール系化合物が含まれていて健康増進機能があると福田は報告している¹⁷⁾。また、藤巻は、ゴマ油の抗酸化物質は生体の老化防止をはじめとする種々の効能をもっていると述べている¹⁸⁾。そのような抗酸化物質と同様、抗酸化ビタミンも脂質の酸化を抑制するために、水素原子の供与があると、二木は、脂質酸化抑制機構に関する総説の中で述べている¹⁹⁾。

それら5種類の植物油の過酸化物価 (POV) の変化について、植物油の保存期間と種類の2つの因子による2元配置の分散分析の結果が表2である。これより、植物油の保存期間、および種類間

表 2. 過酸化物質の分散分析の結果

変動因	自由度	偏差平方和	不偏分散	分散比
全体	39	604966.6		
因子(A)	7	274924.1	39274.9	7.1**
因子(B)	4	175650.0	43912.5	8.0**
誤差(E)	28	154392.4	5514.0	

因子A：保存期間，因子B：植物油。 ** p<0.01

のいずれの因子においても1%の危険率で有意な差があった。つまり、植物油の保存における各週の間、および各植物油の間において、過酸化物質(POV)は有意に異なると示された。

次に5種類の植物油に含まれる抗酸化物質の有無に関する定性実験¹²⁾について述べる。その結果が表3である。

それによると、ゴマ油のみが試薬と反応して溶液の色が赤味を帯び、マンセル表色の色相は7.5R (R: Red)であった。また、抗酸化を示す標準物質として用いた α -トコフェロールの定性反応も濃赤色(7.5R-2.5R)であった。それに対し、ゴマ油以外の油の定性テストでは、反応溶液は純粋な赤色ではなく、赤色に黄色が混ざった橙色となり、マンセル表色の色相は2.5YR (Y: Yellow, R: Red)となった。つまり、ゴマ油のみが抗酸化物質を含んでいると示された。従って、ゴマ油は、60℃に保存された2ヶ月の間、POVが全く上昇しなかったが、それは含有の抗酸化物質のためであると実証された。

(3) 酸価(AV)の経時的な変化

5種類の植物油の遊離脂肪酸を測定し、それより算出した酸価(AV)の経時的な変化が図3である。油脂のAVについては、JAS(日本農林規格)では、“植物油の精製油でAV 0.5以下”と示

されている¹¹⁾。5種類の植物油中、ゴマ油以外の油はいずれも、3週間目まではAVは0.5以下であり、油の精製上、問題はなかった。また、食品、添加物等の規格基準より、“即席めん類(めんを油脂で処理したものに限る)は酸価が3を超えるものであってはならない”(昭和34年厚生省告示第370号)¹⁶⁾、との目安が示されている。4週間目になると、コーン油とサラダ油のAVは3以上となり、7週間目以後、AVは更に急速に高くなった。それらに対し、大豆胚芽油では、4週間目でAVはやや高くなったものの、まだ2以下であったが、5週間目で3近くなり、その後はコーン油やサラダ油と同様に急速にAVは上昇した。オリーブ油では、7週間目になってもAVは2であり、前述の3種類の油(コーン油とサラダ油、および大豆胚芽油)に比べて、AVの値はかなり低く、脂肪の分解は起こり難いことを示した。

一方、ゴマ油では、当初からAVは2近くの高めであったが、これはゴマの風味を残すため、油の精製度が低いことを示している。その状態が8週間変わらずに続いたけれども、ゴマ油は、図3の酸価は保存期間内に全く変化しなかったことから、非常に安定性の良い油であると実証された。

これら5種類の植物油の60℃の一定温度の保存による酸価(AV)の変化について、油の保存期間と種類との2因子による2元配置の分散分析を行った結果が表4である。これより、図2の過酸化物質の結果と比べて、保存期間に1%の危険率で有意な差があったことは同じだったが、植物油の種類間では有意な差を示さなかった点は異なった。

次に植物油の保存期間による2つの化学価の変化を同一図面に示し概観した。

表 3. 油脂中トコフェロール類の検出の定性試

試料油	マンセル表色	色の表現	標準物質*2	マンセル表色	色の表現
	H・V/C*1			H・V/C*1	
サラダ油	2.5YR, 6/12	明 橙 色	0.004g	7.5R・4/14	濃 赤 色
オリーブ油	2.5YR・5/12	濃 橙 色	0.04g	7.5R・3/10	濃暗赤色
ゴマ油	7.5R・3/10	濃暗赤色	0.1g	5R・3/12	濃赤紫色
コーン油	2.5YR, 6/12	明 橙 色	0.2g	5R・3/12	濃赤紫色
大豆胚芽油	2.5YR・5/12	濃 橙 色	1.0g	2.5R・3/8	濃赤紫色

*1 マンセル表色：H, 色相；V, 明度；C, 彩度。 *2 α -トコフェロール

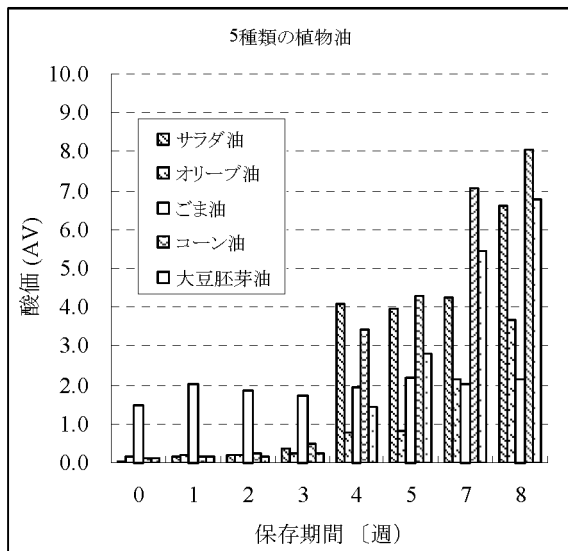


図3 種々の植物油の一定温度保存下での酸価の経時的な変化

- *1 保存条件：恒温器で60℃に8週間置く。
- *2 酸価は油脂1g中に存在する遊離脂肪酸を中和するに要する水酸化カリウムのミリグラム(mg)数で表す。

(4) 油脂の劣化における過酸化値と酸価の関連について

サラダ油, コーン油, オリーブ油, 大豆胚芽油

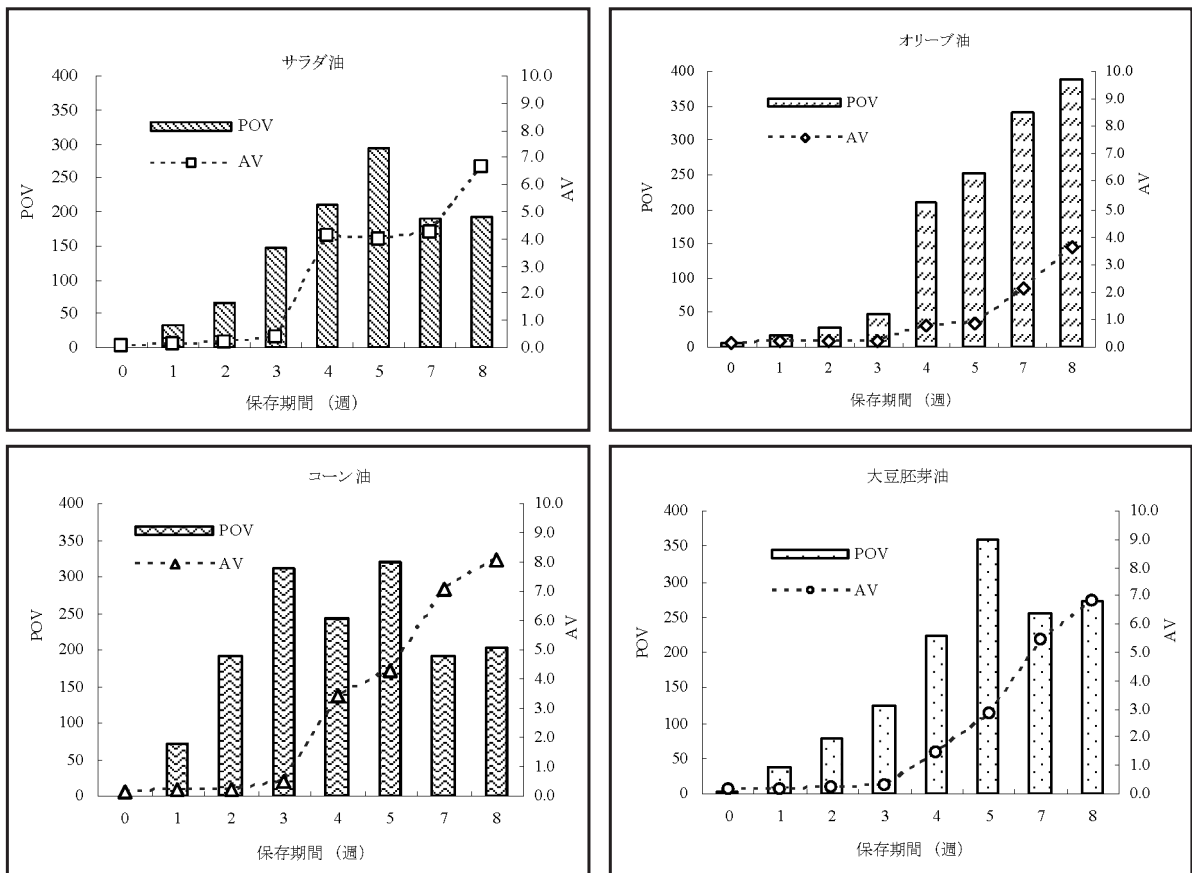


図4 植物油の変質における過酸化値と酸価の関連

- *1 POV: 過酸化値, AV: 酸価
- *2 図4は図2と図3を基に作成した。

表4. 酸価の分散分析の結果

変動因	自由度	偏差平方和	不偏分散	分散比
全体	39	197.05		
因子(A)	7	129.97	18,57	10.29**
因子(B)	4	16.50	4.14	2.30
誤差(E)	28	50.50	1.8	

因子A: 保存期間, 因子B: 植物油. ** p<0.01

を60℃一定温度の下で8週間放置した場合について、過酸化値と酸価の経時的な変化を、一つの図面上に、過酸化値(POV)は棒線、酸価(AV)は破線で表したのが、図4である。なお、ゴマ油については、前述したように2つの化学価とも2ヶ月の保存期間中、少しの変化もみられなかったため、省略した。

図4より、4種類の各油とも、POVとAVの経時的な変化については、同傾向ではなかったけれども、油の酸化を示すPOVは1~2週間過ぎると上昇し始めたが、油の加水分解を示すAVは4週間過ぎから上昇して行ったことから、油の劣化では、先ず酸化から始まる点は同じであると分

かった。

また、図4より、過酸化価では、POVが高値になると、その値がやや下がることから、過酸化物の生成と分解の両反応が同時に進行するが、一方、油の酸価では、AVの値が上昇するだけであることから、加水分解反応のみの進行と分かった。

この実験で取り上げた60℃に比べて、室温はかなり低い温度であるので、油の酸化や加水分解の反応が起こるまでには、この実験よりも長期間を要する。しかしながら、この実験により植物油の種類により、油の劣化の経時的な変化のパターンが異なることを把握できた。油の劣化では、その構成成分である脂肪酸について、不飽和脂肪酸の割合が多い時、つまりヨウ素価の値が高いと、油の劣化は保存の早い段階からPOVの値が高くなり、反応が著しく速く進行することが把握された。

3) サラダ油を日光照射の条件で保存した場合の油の酸化について

スライスしたじゃがいもをサラダ油で揚げた使用油と、未使用のサラダ油とを用いて、夏の直射日光照射下と、暗所（暗い棚の中）とに置いた場合について、試料油の酸化の進行状況について、過酸化価（POV）により経時的な変化を調べたのが図5である。

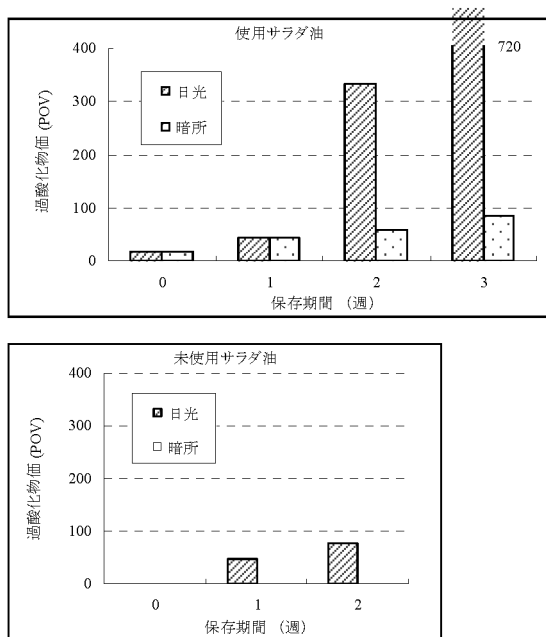


図5 使用又は未使用のサラダ油について、日光照射の有無による過酸化価の比較

* 保存条件：日光下（夏季7月、直射日光の下）と同時期、暗所（棚の中）に置く。

使用サラダ油の場合、材料を揚げ終わった直後の油では、POVは約18であり、やや酸化が進行し始めていたが、食する上では問題はない。保存1週間目で、直射日光下の油と暗所の油のPOVはともに約45で差がなかったが、POV 30の安全性の目安をやや過ぎていた。保存2週間目で、直射日光下の油は、POV 300以上の著しい高値であったのに対し、暗所の油は、POV 約58で、その差は非常に大きくなった。保存3週間目で、日光照射の有無によるPOVの差は更に顕著に大きくなったことから、日光照射の条件は、油の酸化度に著しく影響することが示された。

一方、未使用サラダ油の場合については、暗所保存の油は、2週間目でもPOVは零に近かった。しかし、たとえ未使用サラダ油であっても、直射日光下では、保存1週間目で、POVは安全性の目安の30を超え、保存2週間目で、POV 約75もの高値を示し、食用には不適當となった。これより、未使用油であっても、直射日光下に置く事は絶対に避けなければならないことが分かった。

油脂に光を照射すると、光エネルギーを吸収して、油脂の二重結合部は励起状態になり、酸化反応が急速に進行することは、知られているが、未使用サラダ油であっても、光による酸化反応の起こることが本実験により明らかに示された。

4. 考察

油脂の劣化においては、図4において説明したように、まずその初期段階は酸化反応が起こることが示された。そこで植物油の酸化については、それを捉える指標として、過酸化価（POV）を用いて、図2と図5とに実験結果を示したので、それらを合わせ考察したい。

図2に示した未使用の植物油を暗所（恒温器中）で室温よりも高い60℃の温度に保管したモデル実験における過酸化価は、コーン油では1週間目で早くもPOV 約70の高い値を示し、またサラダ油や大豆胚芽油では1週間目でPOVは約30となり、2週間目で約50~60となり、油脂の安全性の目安のラインを大幅に超えてしまった。

ところが、図5に示されたように、未使用サラダ油を夏の高温の時期に、暗所（暗い棚中）に室温（平均温度は26℃）で保管した時には2週間を経てもPOVは上昇せず、零に近かった。このことより、

植物油の保存では、たとえ暗所であっても、室温よりも高い60℃の温度では、油の酸化反応が速いスピードで進行することが示された。

一方、図5より、未使用サラダ油を室温においた時であっても、直射日光が照射する条件では、1週間目でPOVは安全性の目安ラインの30を超えてしまった。それに対し、使用サラダ油（揚げ油）の場合、室温で日光照射という保存条件に置いた時、未使用サラダ油と同様、1週間目でPOVは目安のライン30を超え、2週間目では、POVは300以上となり、3週間目でPOVは700以上の驚異的な高値を記録し、毒性の点で不適当な油であるのみならず、嗜好の点でも臭気の発散と粘りを生じるために、廃油にするしかない油となった。

従って、油脂の保存では、保存温度、および日光照射の有無はともに極めて重要なファクターであり、少なくとも室温、出来ればそれ以下の低温度で、日光照射の無い暗所が、油脂の酸化反応を起こさせない条件であることが実際に示された。

5. おわりに

日常食用油としてよく用いられる5種類の植物油について、油の保存条件による油の劣化の進行状況を経時的に実験測定し、油の酸化および加水分解による劣化を明らかにした。

- 1) 油脂の劣化に関係すると考えられる脂肪の不飽和度を調べるため、ヨウ素価 (IV) を測定し、サラダ油、コーン油、ゴマ油のIVは約120であり、大豆胚芽油のIVは130強でいずれも半乾性油に属していたが、オリーブ油は、IVが85で不乾性油であると示された。
- 2) 5種類の植物油を60℃の恒温器中(暗所)で8週間の保存条件の時、それらの油の重量増加率(%), 過酸化物質価 (POV), および 酸価 (AV) について、経時的に調べた。

重量増加率では、サラダ油、コーン油、大豆胚芽油が大きく、次いでオリーブ油であった。それに対し、ゴマ油は重量の変化なしであった。

POVでは、サラダ油、コーン油、大豆胚芽油は1週間目で、またオリーブ油は2週間目で安全性の目安ラインの30を超え、前の3種類の油に比し、酸化し始めは遅かった。それらの油に対し、ゴマ油は全くPOVの上昇は見られず、また抗酸化性のテストでは“抗酸化性あり”と示された。

AVでは、ゴマ油以外の4種類の植物油は4週間目から、徐々に値が上昇し始めた。それに対し、ゴマ油は当初からAVは約2で高く(油の風味を残すために精製度が低いと考えられた)、その値は8週間の保存期間中、全く変わらなかった。

大豆胚芽油は血中コレステロールの低下の機能をもつ油であるが、劣化の挙動はサラダ油やコーン油と同傾向であった。

油の劣化の実験により、POVはAVに比べ、保存期間の早い時期から、値の変動を示したことより、油の劣化は先ず酸化から始まることが示された。

- 3) 揚げ物調理に使用されたサラダ油と未使用サラダ油を日光照射に晒して保存した時の劣化について、過酸化物質価 (POV) により調べた。

使用サラダ油（揚げ油）については、夏季、直射日光下に置いた場合、1週間目でPOVは安全性の目安値を超え、2週間目でPOV 300以上、3週間目でPOV 700以上もの著しい高値となり、酸化反応が急速なスピードで起こっていることが示された。

未使用サラダ油については、直射日光下に置いた場合は、1週間目でPOVは安全性の目安を超えたが、暗所では、2週間の保存でもPOVは零に近い値であった。

- 4) 油脂の保存において、油脂の劣化の始まりである酸化を起こさせないためには、少なくとも室温、出来ればそれ以下の低温度で、しかも日光照射の無い暗所が極めて重要であることが示された。

本研究は日本家政学会中部支部第49回大会において、「調理条件が食用油の酸化安定性に及ぼす影響」の主題で口頭発表したものの一部である。

文献

- 1) 青木洋祐・細川 優：脂質代謝、『基礎栄養学』, pp.64-65 (2003) 光生館, 東京
- 2) Neidhin, D., Burke, J. and O'Beirne, D.: Oxidative Stability of ω -rich Camelina Oil and Camelina Oil-based Spread Compared with Plant and Fish Oils and Sunflower Spread, *F. Food Sci.*, **68**, 345-353 (2003)
- 3) Ajuyah, A. O., Fenton, R. T. and Sim, J. S.: Measuring Lipid Oxidation Volatiles in Meats,

- F. Food Sci.*, **58**, 270-273 (1993)
- 4) 梶本五郎・嘉ノ海有紀・田村幸一・田口信夫：油脂の熱酸化におよぼすトコフェロールとシリコン油の効果, *調理科学*, **24**, 198-203 (1991)
 - 5) 湯木悦二：鉄板焼き調理の油脂の変質に対するアミノ酸の影響, *調理科学*, **24**, 2-5 (1991)
 - 6) 永野君子・南 幸・山本隆子：第六次改定日本人の栄養所要量（食事摂取基準）, 『栄養教育・指導実習』, pp.21-29 (2003) 医歯薬出版, 東京
 - 7) 吉川敏一・五十嵐脩・糸川嘉則：食品によるフリーラジカル消去, 『フリーラジカルと疾病予防』, pp.68-86 (1997) 建帛社, 東京
 - 8) Braddock, J. C., Sims, C. A., O'Keefe, S. F.: Flavor and Oxidative Stability of Roasted High Oleic Acid Peanuts, *F. Food Sci.*, **60**, 489-493 (1995)
 - 9) Warner, K. and Guota, M.: Potato Chip Quality and Frying Oil Stability of High Oleic Acid Soybean Oil, *F. Food Sci.*, **70**, 395-400 (2005)
 - 10) Jonnala, R. S., Dunford, N. T. and Chenault, K.: National Composition of Genetically Modified Peanut Varieties, *F. Food Sci.*, **70**, 254-256 (2005)
 - 11) 安藤達彦・吉田宗弘：油をはかる－化学的試験法, 『身のまわりの食品化学実験』, pp.113-125 (2001) 三共出版, 東京
 - 12) 飯淵貞明・渡邊 悟 編著：油脂の化学的試験法, 『新しい食品学実験』, p.55, pp.104-108 (2002) 三共出版, 東京
 - 13) 福田靖子・熊崎稔子：市販ナッツ油の化学安定性および調理特性, 日本調理科学会 東海・北陸支部第4回研究発表会要旨集, p.10 (2002)
 - 14) 五十嵐脩・山口迪夫・貝沼圭二・田島 真・菅野長右エ門・竹内昌昭・一島英治・杉田浩一：油脂類, 『食品学各論』, pp.138-139 (1999) 同文書院, 東京
 - 15) 安本教傳・菅野道廣・林 力丸・藤本健四郎・五十嵐脩・高橋正侑・佐々木隆造・松本幸雄・山口迪夫：脂質の酸化, 『食品学総論』, p.60, pp.139-142 (1998) 同文書院, 東京
 - 16) 食品衛生研究所（社団法人日本衛生協会）のホームページより, 油脂の酸価・過酸化価の規格基準（厚生省告示）。
http://www.n-shokuei.jp/houjin/laboratory/item/rikagaku_sanka.html
 - 17) 福田靖子：伝統食品「ゴマ」の調理加工からみた健康増進機能, 日本調理科学会誌, **40**, 297-304 (2007)
 - 18) 藤巻正生：ゴマ油の抗酸化作用, ゴマの老化抑制効果, 『機能性食品と健康』, pp.35-44 (1999) 裳華房, 東京
 - 19) 二木鋭雄：抗酸化ビタミンによる脂質酸化反応の抑制, 栄養学雑誌, **51**, 115-121 (1993)
- (2008年5月20日受付)
(2008年7月2日受理)

