油脂の安定性試験法の標準化 (第 1 報)

1~4 回合同実験結果について

梶本五郎^{*1}・堀川和夫^{*2}・太田正徳^{*3}・中山孝夫^{*4}
 米山 智^{*5}・平野二郎^{*6}・湯木悦二^{*7}・藤原正雄^{*8}
 千葉重明^{*9}・益山新六^{*10}

- ^{*1} 神戸学院大学栄養学部 (神戸市垂水区伊川谷町有瀬)
- ^{*2} 大阪市立工業研究所 (大阪市北区北扇町 38)
- ^{*3} 岡村製油株式会社 (柏原市河原町 4-5)
- ^{*4} 日本油料検定協会総合分析センター (神戸市東灘区御影塚町 1-10-4)
- ^{*5} 財団法人日本食品分析センター (東京都渋谷区元代々木町 52-1)
- ^{*6} 日本油脂株式会社尼崎工場研究所 (尼崎市大浜町 1-56)
- ^{*7} 広島県食品工業試験場 (広島市比治山本町 12-70)
- ^{*8} 不二製油株式会社 (泉佐野市住吉町 1)
- ^{*9} 吉原製油株式会社研究所 (西宮市今津真砂町 1-1)
- ^{*10} 大阪市立工業研究所 (大阪市北区北扇町 38)

Studies on a Standardization of Fat Stability Tests on Autoxidation. I.

Results of Collaborative Tests from First to Fourth Experiments

Gorō KAJIMOTO^{*1}, Kazuo HORIKAWA^{*2}, Masanori ŌTA^{*3}, Takao NAKAYAMA^{*4},
 Satoshi YONEYAMA^{*5}, Jirō HIRANO^{*6}, Etsuji YUKI^{*7}, Masao FUJIWARA^{*8},
 Sigeaki THIBA^{*9}, and Sinroku MASUYAMA^{*10}

- ^{*1} Faculty of Nutrition, University of Kobe Gakuin (Arise, Ikawadani, Tarumi-ku, Kobe)
- ^{*2} The Osaka Municipal Technical Research Institute (Kita-Ogimachi, Kita-ku, Osaka)
- ^{*3} Okamura Oil Mills Ltd. (Kawaharacho 4-5, Kashiwara-shi)
- ^{*4} Japan Oil Stuff Inspectors Corp. Research Laboratories (Mikagetsukamachi 1-10-4, Higashinada-ku, Kobe)
- ^{*5} Japan Food Research Laboratories (Motoyoyogi 52-1, Shibuya-ku, Tokyo)
- ^{*6} Research Laboratory Amagasaki Factory, Nippon Oil and Fats Co., Ltd. (Ohamacho 1-56, Amagasaki-shi)
- ^{*7} Hiroshima Food Research Institute (Hijiyama Honmachi 12-70, Hiroshima)
- ^{*8} Fuji Oil Mills Ltd. (Sumiyoshicho 1, Izumisano-shi)
- ^{*9} Yoshihara Oil Mills (Masagocho 1-1, Imazu, Nishinomiya-shi)
- ^{*10} The Osaka Municipal Technical Research Institute (Kita-Ogimachi, Kita-ku, Osaka)

For the purpose of standardizing the method of fat and oil stability test by both some oil mills and oil users, the stability test on autoxidation was taken up as the 1st step, and collaborative tests were implemented by AOM test, oven test, organoleptic evaluation method and weighing method.

1. Results of AOM test

In inverse proportion to the length of storage period of soybean oil the induction period became shorter. Comparing capped oil with uncapped oil, there was no deviation in AOM stability between 15 days stored oil and 30 days stored oil. In the case of 108 days stored soybean oil, uncapped stored oil clearly showed much shorter induction period, compared with capped stored oil. Deviations among the collaborators were small.

2. Results of oven test

Each collaborator admitted the tendency that the more the storage period of the soybean salad oil was prolonged, the earlier did the turning point come, but that further P.O.V. showed big deviations, which depended on different storage periods. There was no deviation between capped stored oil and uncapped stored oil, provided that the storage period was 30 days respectively. In the case of soybean oil stored for 108 days, the uncapped oil had a little shorter induction period than the capped oil.

3. Results of organoleptic evaluation

The time generating slight odor in each stored soybean oil varied among the collaborators data. The collaborators having prior experience of making organoleptic evaluation perceived a faint odor earlier and or at the lower point of P.O.V. than inexperienced collaborators. The results of organoleptic evaluation were generally essentially similar among the experienced collaborators.

4. Results of test of weighing method

In inverse proportion to the length of storage period, the induction period (the point where the weight increased by 0.5%) became shorter, and the turning odor point was recognized earlier than the induction point by 24 to 48 hrs. When the collaborators followed different specification of thermostat, the deviations on the results obtained were very big, and the inconsistency between maximum and minimum reached approx. 100 hrs. The results of test by weighing method based on sample weight of 1g., 2g., and 3g., respectively showed big deviations. It was impracticable to point out the most suitable weight after all. In general, it was considered to be the most meritorious to use 1 gram sample of all, because of its least quantity and earliest results.

1 緒 言

近年、製油技術、貯蔵方法の進歩で良質の食用油脂が得られるようになってきたが、いったん市販され家庭用および業務用に使用され、あるいは保存されることにより色々な問題が起こってくる。ことに油脂を扱ってみてやっかいなことは変質してくることで、中でも食品中の油脂の変質についてである。油脂が変質を起こすと風味がわるくなるだけでなく、栄養価も低下する。したがって、油脂の変質防止ならびに品質を予測し、賞味限界を決めることは重要な課題といえる。いうまでもなく油脂の変質問題、栄養価、油脂の安定性ならびにその試験法について従来、多くの総説、研究報文がある。多数の報告はその重要性を意味しているが、反面、検討の余地あることを示唆している。ことに油脂の安定性試験法については検討の余地あることをしばしば経験してきた。そこで、油脂関係のメーカーおよびユーザーの両者に活用できる油脂安定性試験法の標準化を目的として「油脂安定性専門委員会」が発足した。当委員会の検討すべき課題についてはアンケート結果に基づいて具体的内容を決めることにした（アンケート結果の概要は本誌、本月号に記載されているのでご参照願いたい）。

今回はアンケート結果の希望の最も多かった「自動酸化に対する安定性試験法の標準化」について大豆油を用い、AOM 試験、オープン試験、官能検査および重量法試験などについて、当委員会を構成している関連機関参加の合同実験を 5 回実施してきたので、これらの結果を報告する。

2 実 験

2.1 合同実験参加機関

大阪市立工業研究所、岡村製油株式会社、神戸学院大学栄養学部、日本油料検定協会総合分析センター、日本食品分析センター、日本油脂株式会社尼崎工場研究所、広島県食品工業試験場、不二製油株式会社、吉原製油株式会社研究所。

2.2 試料油と保存方法

酸化防止剤無添加の精製大豆油 90 ml および 450 ml を 100 ml および 500 ml 容かっ色びんにそれぞれ入れ、必要本数を直ちに各機関に配布した。配布試料油の内、半数は密せん（密せん保存）のまま、残り半数はせんをしないで（開せん保存） $37 \pm 1^\circ\text{C}$ に調整したしゃ光下の恒温器で試験開始日（15 日と 30 日保存）まで保存した。なお、0 日保存は配布直後のもので、新鮮油として表す。108 日保存は一括保存（ $37 \pm 1^\circ\text{C}$ ）し、108 日目に上記同様、小分けしたものを各機関に配布、実験を開始

Table-1 Analytical data of soybean salad oil used.

Characteristics	
Peroxide value(meq/kg)	0.0
Acid value	0.05
Iodine value ^{a)}	133.7
Color ^{b)} [Yellow	3.0
Red	0.3

a) : Wijs method

b) : Lovibond tintometer 133.4 mm $\left(5 - \frac{1}{4}\right)$ cell

するまで冷蔵庫に保存した。100 ml 容かっ色びん保存油は AOM 試験と重量法試験, 500 ml 容かっ色びん保存油はオープン試験と官能検査に用いた。試料精製大豆油の性状は Table-1 のとおりである。

2.3 油脂の安定性試験法

油脂の自動酸化に対する安定性試験法として AOM^{1)~7)}, オープン試験^{8)~11)}, ASTM ポンプ法⁸⁾, DSC 法⁹⁾, 官能検査^{10), 11)} および酸素吸収を指標とする ①酸素吸収法^{12)~15)}, ②溶存酸素計による方法¹⁶⁾, ③重量法^{17), 18)} などが用いられている。当委員会は緒言で述べたように油脂関係のメーカーおよびユーザーの両者に活用できる油脂安定性試験法の標準化を目的としたこと, ならびにアンケート結果に基づいて AOM 試験, オープン試験, 官能検査および重量法試験などを選んだ。これらの測定方法および項目は文献にしたがったが, 一部変更したので以下に記載する。

2.3.1 AOM 試験

AOM 試験は A.O.C.S. Tentative method cd 12-57 にしたがった。本法は短時間のうちに油脂の自動酸化に対する安定性を評価するのに有効な方法で, 油脂の誘導期の測定を目的としている。通常, 安定性の高い油脂ほど誘導期間は長い。測定方法は, 試料油 20 ml を入れた AOM 試験管 4 本を $97.8 \pm 0.2^\circ\text{C}$ に調整した丸型の AOM 測定装置の油浴に浸けてから 5 min 後に $2.1 \sim 2.5 \text{ ml/sec}$ の清浄空気を通し, 一定時間後に試験管を 1 本ずつ取り出し, 過酸化価 (P.O.V. と略す) を測定して作図した。この図より P.O.V. が 100 meq/kg に達する時間を誘導期間 (hr) とした。一般には油脂の P.O.V. が植物油の場合は 100 meq/kg , 豚脂の場合は 20 meq/kg に達するまでの時間で表されることが多い。なお, 今回は精製大豆油について実験したので, 試験管の取り出し時期はあらかじめ想定されたが, 油脂の種類により酸化速度に遅速のあることはいうまでもなく, 飽和度の高い油脂ほど誘導期間が長く, 最初の試験管の取り出し時期は大豆油に比べて遅く, 反対に不飽和度の高い油脂では速く取り出す必要がある。いずれにしても終点期の取り出しには注意しなければならない。また, 同種の油脂でもその品質, 貯蔵条件, 酸化防止剤の添加有無などによってもかなり相違する。したがって, 油脂の酸化程度ならびに終点期を知る方法として試料の入った試験管の排気の臭を調べるのも一方法である。通常, 連続して実験が行われる場合には問題はないが, いったん装置を止める場合には, 試料油の入った試験管の排出入ガラス管にはせんをほどこし冷蔵庫に保存することが必要である。

2.3.2 オープン試験

室温の条件では油脂の安定性の結果が得られるまでにはかなりの日数を要する。しかし, 実際上は油脂の安定性を早く知りたいものである。そこでオープン試験が考

えられ, 早く変質させてそのときどきの酸化の程度を測定し, 油脂の安定性を推測するもので, ビスケットやクラッカーに用いるショートニングの評価のために行われたのが始まりである。その後, 油脂一般に利用されている。本試験は油脂の保存条件よりもやや過酷な温度条件で行うが, AOM 試験条件に比べると自然の保存条件に近いものであり, また特別に複雑な装置を要しない利点がある。その方法は, 試料油 50 g を入れた 200 あるいは 250 ml 容ビーカー 5 個を $60 \pm 2^\circ\text{C}$ (通常^{9)~11)} は 63°C , 250 ml 容ビーカー使用) に調整した電気恒温器の中段金網上に置き, 2, 4, 6, 8 および 10 日目に 1 個ずつのビーカーを取り出してそれぞれ P.O.V. を測定し, 同時に官能検査を行った。なお, 試料の試験日数は油脂の種類によりかわりうることもある。

2.3.3 官能検査

油脂の酸化の程度を正しく迅速に評価する適格な化学的あるいは物理的測定法が少ない現在, 官能検査による方法は非常に重要である。その方法は, オープン試験で P.O.V. を測定する時, 同試料油について官能検査を行った。すなわち, ティースプーンに 1 杯 ($1 \sim 2 \text{ g}$) の試料油を口の中を含みしばらく味わってからえん(嚥)下して風味を測定する。風味の分類の目安として flavor score (FS と略す) 5 は無臭, (新鮮油), FS 4 は青草様, 豆様, FS 3 は枯草様, FS 2 は変敗臭, FS 1 はペンキ様とし, これらの風味の分類を参照してそれぞれの点数 (FS) を記録し, 数名のパネルによる結果を集計し平均値を算出した。

2.3.4 重量法試験

重量法試験は Olcott¹⁷⁾ らによって始められた方法で, 油脂の酸化の誘導期間の測定に用いられている。その概要は $10 \sim 30 \text{ ml}$ 容ビーカーに試料油 $0.1 \sim 1.0 \text{ g}$ をとり, $30 \sim 80^\circ\text{C}$ の恒温器中に保存し, 毎日重量を測定しその重量が 0.5% 増加するまでの日数を安定度とする。温度は試料油の不飽和度によって調節し, 魚油などのような高度不飽和酸を含有する油脂では $30 \sim 40^\circ\text{C}$ の低温で行う。当委員会の用いた方法は

試料油 $1 \pm 0.01 \text{ g}$ を内径 50 mm のアルミ製容器または内径 45 mm のガラス製シャーレにひょう取する。これを $60 \pm 2^\circ\text{C}$ に調整した電気恒温器の中段金網上にふた付き (アルミ容器の場合はふたをずらしてのせる) の状態で置く。1 日 1 回, 恒温器より取り出し, デシケーターに 30 min 放冷した後, 重量を測定し作図する。図より重量が 0.5% 増加する点を求め日数あるいは時間で表示した。なお, この場合, 同時に変敗の発生する時点をも記録した。

3 実験結果と考察

3.1 AOM 試験の合同実験の結果

5および8機関で行った精製大豆油の保存日数および保存方法と AOM 試験の結果は Table-2 のとおりで、

Table-2 Relationship between storage conditions of the soybean salad oil and its AOM stability.

Storage condition Storage period (day) Lab.	Capped (37°C)				Uncapped (37°C)		
	0	15	30	108	15	30	108
1	15.8 hr	14.9 hr	10.8 hr	— hr	14.8 hr	10.8 hr	— hr
2	13.8	12.3	9.8	2.5	12.2	9.7	1.5
3	15.1	12.3	10.6	3.1	12.3	10.2	2.4
4	15.0	12.2	10.0	3.0	12.1	9.8	2.1
5	14.5	12.5	10.3	3.0	12.5	10.3	2.0
6	—	—	—	2.6	—	—	1.9
7	—	—	—	3.6	—	—	2.5
8	—	—	—	1.7	—	—	1.4
9	—	—	—	2.8	—	—	2.6
Av.*	14.8	12.8	10.3	2.8	12.8	10.2	2.1
CL**	0.92	1.44	0.51	0.54	1.42	0.05	0.42
CV***	0.045	0.081	0.036	0.187	0.080	0.038	0.202

* Average of 5 or 8 laboratories

** 95% confidence limits

*** Coefficient of variation

保存期間が長くなるにしたがい速く変敗した。

密せん保存と開せん保存を比較すると 15 日, 30 日保存のものは両者間に差がなく, 108 日保存大豆油では明らかに密せん保存に比べ開せん保存では誘導期は短くなった。いわゆる安定性は低下した。バラツキを変動係数 (CV) としてみた場合, 長期保存 (108 日) 大豆油の AOM 試験によるバラツキは短期保存の場合に比べ 2.5 ~ 5 倍となっている。しかし母平均の 95% 信頼限界の巾は同程度であることから, 現行の AOM 装置の特性および P.O.V. 測定誤差などから考えてやむを得ないものと推察される。したがって, 平均値の大きいものほど C.V. が小さくなるのは当然である。

AOM 試験の結果がオープン試験および重量法試験に比べ機関間のバラツキが少ないのは①AOM 装置が規格化されていること。②試料油を入れた試験管を次々取り出し P.O.V. を測定, 再度使用しないため常に同温度, 同通気条件下に試料が置かれていた。③精製大豆油の誘導期間があらかじめ想定されたため試料油の取り出し時期が適切であった。④実験時の温度が 98°C と高く, かつ早く結果が得られることからバラツキが少なかったものと考えられる。

3.2 オープン試験の合同実験の結果

4 機関で行った精製大豆油の保存日数とオープン試験の結果は Fig.-1 のとおりで, 新鮮油 (0 日保存) に比べ 30 日保存のものは過酸化物の増加し始める点は速く, かつ各機関とも立ち上がり点はほぼ一致していた。しかし, 6, 8, 10 日と経過するにしたがい P.O.V. にかんりの

相違がみられた。この相違は恒温器の仕様, 容量, ファンの有無などが影響したのか, あるいは恒温器内に測定用試料油が静止された状態で置かれているので酸化度合は表面の方が内部より高いものと思われた。したがって, 試料油ひょう取時のかくはん有無によっても異なるのではないかと考えられた。そこで, かくはんすることに統一し, 全機関再度, 新鮮大豆油についてオープン試験を行った。結果は Fig.-2 のとおりである。なお, 第 2 回合同実験からは, 製油メーカーならびにユーザー両者に活用できる安定性試験法の標準化を目的にしているため, 250 ml 容ビーカーより入手しやすい 200 ml 容ビーカーを用いることにした。

立ち上がり点は各機関とも同じであったが, 8 日, 10 日目と日が経つにしたがいその差は大きくなり, 例えば, 10 日目で P.O.V. の最高と最低では 62 meq/kg の相違がみられた。バラツキの原因は P.O.V. の測定法そのものにあるのではなく, それは, 0, 15, 30 および 108 日保存大豆油の出発点の P.O.V. は各機関とも同一の値が得られているからである。また, 試料油ひょう取時にかくはんを行ったにもかかわらず機関間の P.O.V. が相違していることから, 恒温器の仕様の相違が大きく影響してい

Fig.-1 Results from oven test of fresh soybean oil and stored oil with cap for 30 days.

Fig.-2 Results from the 2nd oven test of fresh soybean oil.

Table-3 Storage conditions and mean value of oven test. peroxide value (meq/kg)

Storage conditions	Capped						Uncapped					
Standing period (day)	0	2	4	6	8	10	0	2	4	6	8	10
Storage period(day)												
0	0.1	0.7	1.2	3.6	24.4	54.5	—	—	—	—	—	—
15	0.7	1.1	1.7	21.3	48.0	76.8	0.7	1.2	3.8	22.2	50.2	76.3
30	1.1	3.6	23.2	51.1	73.3	110>	1.2	3.0	23.7	48.8	70.1	110>
108	44.9	68.0	100.1	125.1	150.5	166.0	56.9	81.6	116.7	137.7	156.2	170.4

るものと考えられた。そこで各機関の恒温器の仕様について調査した結果、4 製作所からなり、さらに同製作所の恒温器についても電力、材質、容量などは異なっていた。恒温器の仕様、規格を統一する必要性が指摘され、重量法試験とあわせ検討することにした。ところで、オープン試験は P.O.V. のみでなく、P.O.V. よりもその立ち上がり点に意義があるという考え方と、さらに官能検査を主におくべきで、官能検査の結果との関連において、P.O.V. を測定し、その相関を調べるものであって、P.O.V. を重要視する必要もないという意見があった。いずれにせよ P.O.V. のバラツキは官能検査にも影響してくるので今後の課題にしたい。

オープン試験の合同実験で機関間に大きな相違がみられたが試料油の保存日数が長くなるほど誘導期間が短くなる。また、108 日保存大豆油の場合、密せん保存に比べ開せん保存の方がやや誘導期が短くなるなどの傾向は各機関とも一致していたので、合同実験結果の平均値を **Table-3** に示した。

保存日数が長くなるほど立ち上がり点は速くなるが、密せん保存と開せん保存では 15 および 30 日保存大豆油のものでは両者間に P.O.V. の差は認められなかった。なお、今回は精製大豆油を用いたので 4, 6, 8 および 10 日目に P.O.V. を測定したが、油脂の種類によって測定間隔をかえなければいけないであろう。

3.3 官能検査の合同実験の結果

官能検査の結果は **Fig.-3** のとおりで、変敗を認めた点は機関によって遅速があり、新鮮大豆油で変敗を速く認めた機関で 6 日目、遅い機関で 10 日目で、確認時の P.O.V. も 4 という低い値に対し、60 という高い値のところで認めている。

同様、30 日保存大豆油でも速く認めた機関は 2 日目で、遅い機関で 8 日目であった。変敗点確認の遅速の原因は官能検査を常時実施している機関では P.O.V. の低いところ、すなわち速く変敗点を認めていることから経験の多少によるものと考えられる。保存日数が長くなるほど変敗点は速くなり、かつ、変敗点の確認時期は機関間では常に同一の傾向を示していた。すなわち、新鮮大豆油で速く変敗を認めた機関 (6) は 15 および 30 日保存油でも速く認め、遅く変敗を認めた機関 (9) は 15 お

Fig.-3 Correlation between rancid point and peroxide value at the time of oven test of fresh soybean oil and its stored oil for 30 days with cap.

よび 30 日保存油とも遅く認めている。したがって、官能検査を油脂の安定性試験に使用し、標準化するためにはパネルの養成と訓練を必要とすることはいうまでもない。

ついで、官能検査の結果を P.O.V. との関連においてまとめなおすと **Table-4** のとおりで、P.O.V. 0~0.5 までは無臭で、いわゆる新鮮油として表現され、1~2 でわずかに青草臭、2~6 で枯草臭、粘ちゅう味、8 以上で変敗臭となっている。なお、FS を 10 点法としなかったのは訓練しないと FS と風味との関係を適格に評価することが困難であること、また、官能検査を一般化するためにも 5 点法の方が適していると考えたからである。

Table-4 Correlation between peroxide value and organoleptic evaluation of the soybean salad oil.

Flavor score	P.O.V. (meq/kg)	Response
5	0~0.5	Odorless, Fresh oil
4~5	0.3~1.0	Slightly grassy, Beany
4	1.0~1.7	" "
3~4	1.5~2.8	Grassy
3	2.0~6.0	Hay grassy, Slight viscous taste
2~3	8.0~30.0	Rancid, Painty
2	40.0~60.0	Strong rancid, Painty

Table-5 Correlation between peroxide value and flavor score of the soybean salad oil stored at room temperature or 20°C.

Storage condition	Lab.	Storage period (day)					
		30		60		90	
		P.O.V. (meq/kg)	Flavor score	P.O.V. (mep/kg)	Flavor score	P.O.V. (meq/kg)	Flavor score
Capped	7	0.5	4.5	0.7	4.0	0.8	3.5
	6	0.0	4.0	0.3	4.0	0.5	3.5
	2	0.9	4.5	1.0	4.5	1.6	3.5
Uncapped	7	0.6	4.0	0.7	3.5	0.9	3.0
	6	0.0	3.5	0.4	3.2	0.6	3.0
	2	0.9	4.5	1.1	4.0	1.6	3.0

食用油脂は通常 37°C で保存されることは少ないので、常温（9月3日～12月3日）または 20°C で保存した場合の油脂について官能検査を行った。結果は **Table-5** のとおりである。

保存日数が長くなるにしたがいわずかずつであるが P.O.V. は高くなり、逆に FS は低下した。また、密せん保存に比べ開せん保存の方が P.O.V. 高く、FS は小さい。この傾向は3機関とも全く同じで、官能検査を常時実施している機関であればよく一致することが確かめられた。

3・4 重量法試験の合同実験の結果

精製大豆油の保存日数および保存条件と重量法試験の結果は **Table-6** のとおりで、保存日数が長くなるほど誘導期間（0.5% 重量増加するまでの日数）は短くなり、変敗の発生はそれよりおよそ2日前に認められている。30日保存までは密せんと開せん保存とによる差はほとんど認められていない。機関間の値を比較すると新鮮大豆油で5日間、時間にしておよそ 100 hr、15 および30日保存大豆油で3日および4日間の差があり、大き

なバラツキが認められた。

バラツキの原因を究明するためガラスシャーレより軽い容器の方が誤差が少ないのではないかと考え、また、恒温器も2種類を使用し、さらに同一の恒温器で7日後再度繰り返し実験を行い、試料は2点用い、恒温器内および恒温器間のバラツキを調べることにした。また、日数で表示するより時間で表す方がより比較しやすいので時間で表すことにして、アルミ容器を用い、新鮮大豆油について第2回目の合同実験を行った。結果は **Table-7** のとおりである。

0.5% 重量増加するまでの時間は機関によってかなり大きな差がみられ、また、同恒温器内の2点間にも相違がみられた。2点間の差の大きいところで、A恒温器では 21 hr、B恒温器で 59 hr で、それぞれのバラツキも7および13%であった。**Table-6**、**Table-8** のガラスシャーレに比べるとアルミ容器の方が早く0.5% 重量増加に達した。それは、アルミ容器（内径 50 mm）の方がガラスシャーレ（内径 45 mm）に比べ表面積が大きいため空気酸化をうけやすかったためであろう。アルミ容器

Table-6 Storage conditions of soybean salad oil and results of test by weighing method.

Storage condition	Capped						Uncapped			
	0		15		30		15		30	
	I.P ^{a)}	R.P ^{b)}	I.P ^{a)}	R.P ^{b)}	I.P ^{a)}	R.P ^{b)}	I.P ^{a)}	R.P ^{b)}	I.P ^{a)}	R.P ^{b)}
Storage period (day)	day	day	day	day	day	day	day	day	day	day
Lab.										
1	11.0	12.0	10.0	8.0	8.0	7.0	10.0	8.0	8.0	7.0
2	13.5	11.0	12.5	10.0	11.5	10.0	12.5	9.5	11.5	9.5
3	15.0	14.0	13.0	12.0	11.0	9.0	13.0	12.0	11.0	9.0
4	13.5	2.5	12.7	11.5	10.3	9.5	11.8	10.5	10.2	8.5
5	12.5	6.0	11.4	6.0	11.0	6.0	11.1	6.0	11.0	6.0
6	14.0	11.0	12.5	8.0	11.0	2.0	12.5	9.0	11.0	2.0
7	13.0	11.0	11.0	11.0	10.9	9.0	11.0	11.0	10.0	9.0
8	13.2	12.0	11.5	11.0	10.0	10.0	11.5	11.0	10.0	10.0
9	16.0	13.0	14.0	11.0	12.0	9.0	14.0	11.0	12.0	9.0
Av.	13.5	11.4	12.1	9.8	10.5	7.9	11.9	9.8	10.5	7.8

a) : Induction period (day)

b) : Rancid point (day)

Table-7 Relationship between the deviation of test by weighing method of fresh soybean oil and inner part of thermostat.

Lab.	I		
	1	2	D ^{a)}
1	251 hr	272 hr	21 hr
2	200	220	20
3	187	193	6
4	235	228	7
5	—	—	—
6	207	223	16
7	183	187	4
8	248	254	6
9	216	198	18
$\bar{X}_s$ $\bar{R}$	219 12.3(7%)		
Lab.	II		
	1	2	D ^{a)}
1	250 hr	191 hr	59 hr
2	261	256	5
3	179	172	7
4	247	283	36
5	196	220	24
6	190	230	40
7	172	160	12
8	230	235	5
9	171	166	5
$\bar{X}_s$ $\bar{R}$	219 21.4 (13%)		
Lab.	III		
	1	2	D ^{a)}
1	248 hr	247 hr	1 hr
2	262	270	8
3	169	164	5④
4	238	239	1④
5	194	216	22
6	215	212	3
7	202	201	1
8	237	234	3
9	204	190	14
$\bar{X}_s$ $\bar{R}$	218 6.4(3%)		

I : ④ thermostat

II : ⑤ thermostat

III : Starting after 7 day (④ or ⑤ thermostat)

a) : Difference

とガラスシャーレのいずれが重量法試験に適しているかを考察するため、両容器使用時の 2 点間のバラツキを比較した。結果は **Table-8** のとおりで、同時実験ではアルミ容器の 7% バラツキに比べ、ガラスシャーレの方が

4% とややバラツキが少なかった。しかし、その後ガラスシャーレを用いての合同実験を数回実施しており、例えば、**Table-9** に示すように試料重量 1g を用いたときの 3 点間のバラツキが 7% で、アルミ容器使用時のバラツキと同じこともあった。ただ、ガラスシャーレに比べアルミ容器は洗浄時に傷がついたり、へこみが生じやすいため洗浄の完全化が困難であること、ならびに容器のアルミ金属による酸化触媒作用の微妙な相違などが影響することも考えられる。今後、アルミ容器よりもさらに軽く、洗浄も容易で、かつ酸化触媒活性の少ないと思われるステンレス容器の使用を考えている。

Table-8 Deviations of test by weighing method between aluminum reservoir and glass petri schale.

Kinds of reservoir	Aluminum reservoir			Glass petri schale		
Lab.	1	2	D ^{a)}	1	2	D ^{a)}
	hr	hr	hr	hr	hr	hr
1	251	272	21	279	277	2
2	200	220	20	279	267	12
3	187	193	6	279	272	7
4	235	228	7	328	330	2
5	—	—	—	292	298	6
6	207	223	16	255	260	5
7	183	187	4	234	247	12
8	248	254	6	314	310	4
9	216	198	18	264	275	11
Av. ($\overline{X}_s$)	219			281		
$ \overline{R} $	12.3(7%)			6.9(4%)		

a) : Difference

重量法試験のバラツキ原因と許要限界の推定が問題となった。統計処理の結果、てんびんの感度からみた適性試料重量、恒温器内ならびに恒温器間の誤差、操作上の誤差などがとりあげられた。そこで、試料重量 1, 2, 3 g につきガラスシャーレを用い、それぞれ 3 点ずつについて 4 機関で第 3 回目の合同実験を行った。結果は **Table-9** のとおりである。

0.5% 重量増加するまでの時間は、1 g 使用時で平均 229.5 hr、2 g および 3 g の使用で 261.8 hr および 274.4 hr というように試料重量が多くなるにしたがい誘導期間は長くなった。ついで、試料油脂 1g、2g および 3g 使用時のそれぞれ 3 点間のバラツキを比較すると 7.0%、8.5% および 6.8% で、また、4 機関間のバラツキもいずれの重量使用時においても大きかった。したがって、重量法試験時の適性試料重量を決めることは困難であった。概して試料重量 1g のものは用いる試料油が少なくすみ、かつ早く結果が得られる利点があった。重量法試験の最大のバラツキ原因は恒温器の仕様の相違のほかにはオープン試験ならびに AOM 試験では一度に数個の試料油を入れて次々に取り出し試験するのに比べ、本

Table-9 Correlation between sample weight and test by weighing method.

Sample weight (g)	1				2				3			
Lab.	1	2	3	D ^{a)}	1	2	3	D ^{a)}	1	2	3	D ^{a)}
	hr	hr	hr	hr	hr	hr	hr	hr	hr	hr	hr	hr
4	272	270	271	2	302	295	283	19	320	317	315	5
6	190	170	202	32	188	212	204	24	190	186	219	33
7	220	219	229	10	265	252	265	7	266	272	269	6
8	236	240	235	5	289	295	290	6	310	311	308	3
Av. ($\bar{X}_i$)	229.5				261.8				274.4			
R	12.0(7.0%)				14.0(8.5%)				11.8(6.8%)			

a) : Difference

法は同一の試料油を毎日取り出して室温まで冷却してひょう量し、また恒温器に返す操作を繰り返す点にある。そのため、一度冷却した容器および試料油が所定の温度に達するまでの時間が室温および恒温器の仕様によって変化することが考えられ誤差の生ずる原因となる。Olcottら¹⁷⁾も指摘しているように 10~20 min で所定の温度に達することが必要である。このような誤差を小さくするためには、今後、容器の熱容量を小さくすること、強制通風式恒温器を使用すること、重量測定回数を少なくすることなどの方向について検討することが必要であると考えられる。なお、第4回目の合同実験は108日保存大豆油について AOM 試験、オープン試験、官能検査および重量法試験を行い、結果はそれぞれの試験法の結果内に記入した。

最後に大豆油の密せんおよび開せん保存による重量法試験の合同実験結果の平均値を示すと Table-10 のとおりで、保存日数が長くなるにしたがい誘導期は短くなり、かつ30日保存までは密せんならびに開せん保存による差はなかった。両保存法の相違による結果は、Table-2~3 に示した AOM 試験ならびにオープン試験の結果と全く同じ傾向を示しており、いずれの試験法も密せんと開せん保存の相違と結果を正しく測定しているといえる。

Table-10 Storage condition and mean value of test by weighing method.

Storage period (day)	0	15	30	108
Capped	315	275	245	108
Uncapped	—	275	242	94

4 結 論

製油メーカーおよびユーザーの両者に活用できる油脂安定性試験法の標準化を目的として、今回は精製大豆油の自動酸化に対する安定性試験をとりあげ、AOM 試験、オープン試験、官能検査ならびに重量法試験などについて合同実験を行った。

4.1 AOM 試験の結果について

精製大豆油の保存日数が長くなるにしたがい AOM 安定性が低下した。密せん保存と開せん保存では15日および30日保存のものでは両者間に差が認められなかったが、108日保存大豆油では明らかに密せん保存に比べ開せん保存では AOM 安定性がやや低下した。機関間のバラツキはオープン試験、重量法試験に比べて少ない。おそらく装置が規格化されていること、ならびに試験条件が明確に規定されていることによるものと考えられる。

4.2 オープン試験の結果について

精製大豆油の保存日数が長くなるほど過酸化物の増加しはじめる点、すなわち立ち上がり点は速くなり、その傾向は各機関とも一致していたが、その後の P.O.V. に大きな相違がみられた。密せん保存と開せん保存では30日保存までのものは両者間に差は認められなかったが、108日保存大豆油では、密せん保存に比べ開せん保存の方がやや立ち上がり点は早くなった。機関間のバラツキ原因は P.O.V. 測定法によるのではなく、また、試料油ひょう取時のかくはん有無も大きな要因でなく、むしろ恒温器の仕様の相違が大きな原因のように思われた。

4.3 官能検査の結果について

各保存大豆油とも変敗を認める時期は機関によって遅速があり、官能検査を常時実施している機関では P.O.V. の低いところで、すなわち速く変敗を認め、未経験機関では遅い時点で確認している。常時実施している機関間では官能検査はよく一致していた。

官能検査と P.O.V. との目安は、P.O.V. 0~0.5 で FS が5、無臭、いわゆる新鮮油として表現され、1~2 で FS が4、風味の表現ではわずかに青草臭、2~6 で FS が3、枯草臭、粘ちゅう味、P.O.V. 8以上で FS 2、変敗臭となっている。官能検査は油脂の安定性試験法として用いられており、品質評価の判定には簡便で、かつ迅速な方法である。ただ、パネルの養成と訓練を必要とすることはいうまでもない。

4.4 重量法試験の結果について

保存日数が長くなるほど精製大豆油の誘導期間 (0.5% 重量増加する点) は短くなり、変敗点はそれより 24~48 hr 前に認められた。仕様の異なる恒温器を使用した

場合、機関間のバラツキは大きく、最大値と最小値ではおよそ 100 hr 程度の差があった。ガラスシャーレとアルミ容器の使用では、両者間のバラツキはほとんど同じであった。ただ、アルミ容器の場合は、洗浄時に傷がついたり、へこみが生じやすい欠点があった。試料重量 1, 2 および 3g と重量をかえた場合の結果は、いずれの重量の場合もバラツキが認められ適性試料重量を決めることは困難であった。概して試料重量 1g のものは用いる試料油が少なくすみ、かつ速く結果が得られる利点があった。重量法試験のバラツキの原因は恒温器の仕様の相違のほかに AOM 試験ならびにオープン試験と異なり毎日取り出し、室温に下げてから重量を測定し再び恒温器にもどす操作を繰り返す点などにあるようで、今後、容器の熱容量を小さくすること、強制通風式恒温器の使用、重量測定の回数を少なくすることなどの方向について合同実験を進めてみたい。なお、本法は装置が簡便であること、試料油が他の試験法に比べ少なくすむなどの利点があり、安定性を測定するのに有効な方法である。

終わりに臨み、本研究の発表を行うにあたり、終始御指導、御鞭撻をいただきました油脂および油脂製品試験法部会の土屋知太郎部会長および浅原照三、橋本哲太郎両幹事、貴重な試料を提供していただいた吉原製油株式会社に対し、また、合同実験ならびにアンケートに御協力いただいた方々に厚くお礼申し

上げます。

(昭和51年5月4日受理)

文 献

- 1) A.O.C.S. Tentative method cd 12-57
- 2) D.H. Wheeler, *Oil and Soap*, **9**, 89 (1932)
- 3) A.E. King, H.L. Roschen, W.H. Irwin, *Oil & Soap*, **10**, 105 (1933)
- 4) R.E. Riemenschneider, J. Turer, R.M. Speck, *Oil & Soap*, **20**, 169 (1943)
- 5) P.O. Pool, *J. Oil & Fat Inds.*, **8**, 331 (1931)
- 6) F.C. Eubank, I.A. Gould, *Oil & Soap*, **19**, 205 (1942)
- 7) N.T. Joyner, J.E. McIntyre, *Oil & Soap*, **15**, 184 (1938)
- 8) W.M. Gearhary, B.N. Stuckey, J.J. Austin, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **34**, 427 (1957)
- 9) C.K. Cross, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **47**, 229 (1970)
- 10) C.D. Evans, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **32**, 596 (1955)
- 11) G. Jellinek, *Fette · Seifen Anstrichm.*, **58**, 910 (1956)
- 12) G.R. Greenbank, G.E. Holm, *Ind. Eng. Chem.*, **17**, 625 (1925)
- 13) R.B. French, H.S. Olcott, H.A. Mattill, *Ind. Eng. Chem.*, **27**, 724 (1935)
- 14) N.D. Sylvester, L.H. Lampitt, A.N. Aninsworth, *J. Soc. Chem. Ind.*, **61**, 165 (1952)
- 15) I.R. Hunter, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **28**, 160 (1951)
- 16) 八木一文, *Agr. Biol. Chem.*, **34**, 142 (1970)
- 17) H.S. Olcott, E. Einset, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **35**, 161 (1958)
- 18) 湯木悦二, 第17回製油研究部会資料 17 p. 1 (1964)