総 説

塩素系溶媒使用撤廃への油脂試験法 改正について

I ヨウ素価：渡辺昭一郎^{*1}・村瀬 行信^{*2}

II 過氧化物価：竹下安日児^{*3}

^{*1} (財)北里環境科学センター

(〒228 相模原市北里 1-15-1)

^{*2} 旭電化工業(株) 食品油脂開発研究所

(〒116 東京都荒川区東尾久 8-4-1)

^{*3} 国士舘大学工学部(前)

(〒156 東京都世田谷区櫻上水 4-20-16 : 自宅)

Revision of Standard Methods of Fat Analysis to Eliminate Alkyl Halide Solvents Alternating with Aliphatic Hydrocarbons

I Iodine Value : Shoichiro WATANABE^{*1}

Yukinobu MURASE^{*2}

II Peroxide Value : Yasuhiko TAKESHITA^{*3}

^{*1} Former President of JOCS,

Kitasato Research Center of Environmental Science

(1-15-1, Kitasato, Sagami-hara-shi, 〒228)

^{*2} Food, Oil & Laboratory, Asahidenka Kogyo K.K.

(8-4-1, Higashiogu, Arakawa-ku, Tokyo, 〒116)

^{*3} Fac. of Eng., Kokushikan Univ.

[4-20-16, Sakurajosui, Setagaya-ku, Tokyo, 〒156 (Resid.)]

Carbontetrachloride and chloroform have been recognized as carcinogenic solvents by I.A.-R.C. recently. New methods for the determination of I.V. and P.V. of fats are proposed by authors to eliminate such alkyl halide as solvent and alternate with cyclohexane or isooctane.

I ヨウ素価

一昔前まで、ハロゲンとくに塩素やフッ素の化合物のなかには非常に有用な物質として製造され、そして何の警戒心も無く使われてきた物が幾つもあった。たとえば DDT や BHC は第二次大戦の直後、発疹チブスの媒体といわれたしらみ退治をはじめとして、我々日本人が非常にご厄介になった殺虫剤であったが、やがて極めて分解されにくい物質で、南極のペンギンの体内にまで残留していることが分かり、生体に有害であるということで消えていった。またカネミ油症事件として社会的に大問題を引き起こした化合物も塩素化合物であり、最初は不

燃性を看板に、安全な熱媒体として売り出された物である。エアロゾル噴霧剤として広く利用されているフロンガスや、半導体の製造で優れた洗浄用溶剤として用いられているフロンは、オゾン層を破壊するといわれている。このように非常に優れた性質を持っているが、ひとたび廃棄物などとして自然界に戻されると極めて危険な物質になってしまう塩素やフッ素系の化合物が幾つも使われているのが現状である。

話は変わるが、IUPAC に「油脂及び同誘導体委員会」があり、アメリカ、日本及びヨーロッパの各国など、十数か国から二十数名の人達が年一回ヨーロッパのどこかで集まって会議を開いている。会議の内容は基準

分析試験法の制定が主で、まず新しいテーマが提案され、プロジェクトが生まれ、参加者を募って何回か合同実験を行い、数年かけて検討し、良い結果が得られるとIUPACの機関紙に掲載され公定分析法として認められる。1988年にはイギリスのセントアンドリウスで会議が開かれ、塩素を含む溶剤の使用が問題となり、ヨウ素価と過酸化物価の測定法が上げられ、塩素を含まない溶剤を用いて分析する方法に改めるために合同実験を行うこととなり、日本もこれに参加を申し込んだ。

このIUPACの油脂及び同誘導体委員会に対応して、日本油化学協会の中にIUPAC油脂部会ができ、ヨウ素価測定のための合同実験に日本食品油脂検査協会と日本油料検定協会の二機関が参加した。そして1989年8月にスウェーデンのルンドで開催されたIUPACの会議で、塩素を含まない溶剤として、シクロヘキサンと水酢酸の混合溶媒を用いたヨウ素価測定の合同実験結果が検討された。その結果、水添油については再現性が不満足な点があり、引き続いて合同実験を行い、1990年8月のスイスのモントルーで開かれた会議で、ヨウ素価の大きい魚油についてはなお問題点が残っているが、反応時間を延ばせば正しい結果が得られるという提案があり、この方法を基準法とすることになった。そして合同実験結果をIUPACの機関紙であるPure and Applied Chemistry (PAC)に掲載することとした。

この背景には、約二億ヘクタールの森林の消失、一億ヘクタール以上の砂漠面積の増加、二酸化炭素排出量の五割増加、皮膚がん(癌)の原因となると言われるオゾン層の破壊など、ストックホルムで国連人間環境会議が開かれて以来、この二十年間に地球環境が著しく悪化したというデータがある。そして企業の立場から、つぎのような点が重要な問題となってきた。

- 1) 地球環境保全の観点からハロゲン系溶剤の使用量の削減が必要で、海外の公定分析法ではその対策が取られつつある。
- 2) ハロゲン系溶剤は毒性が強いことが多く、労働衛生の観点から使用頻度を少なくしたい。
- 3) ある種のハロゲン系溶剤を使用する事業場においては、法に基づいて定期的に作業環境の測定が義務づけられている。これはかなりの負担となるので法の対象となる溶剤の使用は避けたい。
- 4) 使用後のハロゲン系の廃溶剤の処分をすることのできる業者が少なく、処理費用も著しく高い。
- 5) ハロゲン系溶剤に対し環境庁から使用量削減の行政指導があり、その対応策が必要となっている。

これらの点から、企業は近い将来ハロゲン系溶剤の使用に大きな制約が生ずるものと考え、その対応を重視しており、油脂の分析では、一日も早く四塩化炭素を使わないヨウ素価の測定法の制定が望まれていた。そこで平

成2年6月19日に開催された油脂及び油脂製品試験法部会で、四塩化炭素を用いないヨウ素価測定法を可及的速やかに決めたいという提案がなされた。現にIUPAC、AOCSにおいても前述の様に四塩化炭素を用いない方法の基準化が行われており、日ごろ生産現場において製造や品質管理を行っている人達や、研究室で分析や研究を行っている人達にとっても、四塩化炭素などの溶剤の処理は切実な問題であった。試験法部会の中にヨウ素価専門委員会が発足し、まず溶剤として何を用いるかを検討した。IUPAC法とAOCS法を参考として、シクロヘキサン及びシクロヘキサンと水酢酸の混合溶剤(vol/vol 1:1)の両方の溶剤を用い、色々なヨウ素価の油脂と脂肪酸の両方を試料として合同実験を行うこととした。実験に先立って問題となったのは、溶剤に対する試料油脂の溶解度と、色々なヨウ素価の油脂についての測定値の精度であった。予備的に極度硬化植物油を用いてテストした結果、ヨウ素価の極端に低い油については、溶剤の量を増して加温すれば溶解性に関して問題の無いことが確認された。二回の合同実験を行い、その結果¹⁾について統計的に処理をして検討したところ、二種の溶剤の間には差が無かったが、混合溶剤では滴定の終点が見極めにくかったので、溶剤としてシクロヘキサンを選んだ理由である。シクロヘキサンは四塩化炭素と異なり、比重が水より小で表面に浮くから、滴定しにくいという意見もあったが、慣れれば問題とならないということになった。またシクロヘキサンの量を多くするとヨウ素価が低くなる傾向があることが指摘された。したがって試料の溶解度が問題にならない限り、溶剤の量は少ない方が良いことが判明した。今回の合同実験の結果を基にして、油脂及び油脂製品試験法部会で、塩素を含まない溶剤としてシクロヘキサンを用いるヨウ素価の測定法を制定した。

なお1991年度のIUPACの油脂及び同誘導体委員会の会議がハンブルグで開かれ、有害な溶剤を用いている既存の分析法の改良、分析法における試料量を減らすこと、発癌性など毒性のある試薬や溶媒の使用の中止と代替物質の開発の三項目について調査などの作業を進めることを決めた。またGC分析によってヨウ素価を求める方法についても検討することとなった。このように基準分析法も、正確さ、迅速性、容易さ、再現性などに加えて、安全性や公害を出さないということが、世界的に非常に重要な問題になってきている。

以上、多少テーマから外れるかもしれないが周辺までを含めて、シクロヘキサンを溶剤として用いるヨウ素価測定法が制定されたいきさつを述べた次第である。

II 過酸化物価

油脂劣化の評価には初期酸化に係わる過酸化物価

Table-1 Variations in current methods for determination of peroxide value.

Method	Sample (g)	Solvent (mL)	KI (mL or g)	Procedure	Water (mL)	References
AOCS Chloroform AcOH method	5.00 ±0.05	AcOH+CHCl ₃ 3 : 2 30 mL	KI sat. soln. 0.5 mL by suitable pipet	Occasional shaking for exactly 1 min and then immediately add (30 mL) distilled water	30	AOCS Official Method Cd. 8-53 (1960)
AOCS Isooctane AcOH method (Recommended) (Practice 8 b-90)		Ac.OH+Isooctane 3 : 2 50 mL		Stand for exactly 1 min : thoroughly shaking the soln. at least 3 times during the 1 min. Add distilled water		AOCS Recommended Practice Cd 8 b-90 (1990)
Hara & Totani. (Potentiometric)	5.00-0.01	AcOH 15 mL + CHCl ₃ 10 mL	KI sat. soln. 0.3 mL	1 min swirl, 5 min settling, Add distilled water (100 mL), potentiometric titiation	100	JJOCS, 35, 337 (1986)
I.U.P.A.C. Method	2~0.3	10 mL CHCl ₃ 15 mL AcOH (Rendered free from dissolved oxygen by bubbling a current of a pure dry inert gas through them)	1 mL sat'd sol'n	Shake for 1 min and leave in the dark for 5 min, adding 75 mL distilled wat. Titrate with 0.002 N Na ₂ S ₂ O ₃ (PV<100) 0.01 N Na ₂ S ₂ O ₃ (PV100<) (blank test neces.)	75	IUPAC II. Oils & Fast D. 13 (1987)
British Method	1 g (acc. 0.005)	25 mL AcOH+CHCl ₃ (2+1 vol/vol)	1 mL (4 KI+3 distil. H ₂ O wt), blank (titration with 0.2 mL, 0.002 N Na ₂ S ₂ O ₃)	Stand in the dark for 1 min. Add 35 mL water. Titrate with 0.02 N Na ₂ S ₂ O ₃	35	F.D. Gunstone, "Lab. Handbook for Oil and Fat Analysis p. 129 (1970)
J.O.C.S. Standard	1~10	AcOH+CHCl ₃ (3+2 vol/vol) 25 mL (Original) 35~50 mL (Revised)	1 mL sat'd sol'n	Deaerate gas layer with N ₂ . 1 min shake, 5 min stand (dark), 75 mL water, N/100 Na ₂ S ₂ O ₃ tiration.	75	JOCS Standard Anal. Methods. (1985)
German Standard	1.000 (acc. 0.001)	10+10 AcOH+1,1,1-trichloro ethane	1.0 g KI +1.30 mL aq.	boil, 2+2+(3~4) (min) Titrate, 0.01N Na ₂ S ₂ O ₃	50	M. Arens <i>et al.</i> , <i>Fette Seifen Anstrich.</i> , 83, 482 ('81)

(PV) と更に生成するアルデヒド類等のカルボニル化合物を定量するアニシジン価, TBA 価, カルボニル価等がある。最近の宮沢ら²⁾の化学発光法を始め各種の測定法は戸谷^{3),4)}により紹介されている。伝統的な PV 測定法として Lea, Wheeler らの 13 種にのぼる方法が Mehlenbacher⁵⁾により列挙され, 著者⁶⁾もかねて補足引用した。原らの研究の電位差滴定^{3),4)}や AOCS のイソオクタン法を含めて現在各方面で用いられている主な PV 測定法を比較すると Table-1 のとおりである。

これらの分析法のほとんどがクロロホルムを主として四塩化炭素 (Hartman & White 法, Stansby 法及び Lea-低温法) 並びに 1,1,1-トリクロロエタン (ドイツ基準法) 等のハロゲン化炭化水素を混合溶剤の主要成分の一つとして用いてきた。

フロン, ハロン, 四塩化炭素, 1,1,1-トリクロロエタ

ンなどいわゆるオゾン層破壊物質の製造, 使用の全廃時期が '87 年のモントリオール議定書で定めた国際目標より 5 年早めて, '95 年末までとブッシュ米大統領は 2 月に声明して, EC 各国が同調したので, わが国でも通産省が化学品審議会で検討を開始, 予想を上回る繰り上げが避けられない。

AOCS では先般の分析法の改訂 (第 4) に際して "Laboratory Safety"⁷⁾ として溶剤を含めた実験室の安全指針を冒頭 4 ページにわたり挿入したが, PV 測定法についても IARC によればヒトに対しておそらく発癌性があると考えられるが, 証拠が比較的に充分でない物質の一つとみられるクロロホルムを, より安全な 2,2,4-トリメチルペンタン (イソオクタン) に暫定的に変え, 前表の方法を採用した。本協会ではこれに呼応して酸化専門委で竹下, 田辺を主務として検討中で, 既に

Fig.-1-a Balance of 3 components.⁶⁾ Fig.-1-b Enlarged Fig. of Fig.-1-a right part.⁶⁾

5回に及ぶ合同実験を経て成案の達成を期している。

これまでのPV測定法は疎水性物質である過酸化脂質とヨウ化カリウム水溶液とを極性混合溶剤による均一系で反応させるヨードメトリーであった。従って(サンプルの油脂)-(ハロゲン化炭化水素, 酢酸系混合溶剤)-(KI水溶液)の三成分が単一の層(相)を形成する限られた組成(Fig.-1)を保つように反応系が設定されるならば、二相に分離した反応系となったAOCSの今回のイソオクタン法で必要となった「激しいかくはん」や長い時間の静置は要しない。このトラブルは本協会が初めてPVの試験法が制定された時点で著者が指摘して三角線図で解説して、前記三成分のバランスを均一相にするように溶剂量を25 mLから30 mL以上に増加し、KI溶液を0.5 mLに減らすなどで逐次解決が計られた⁸⁾。IUPAC法の場合も層が分かれるケースがあり、このトラブルはヨウ化カリウム溶液の1.0 mLを0.5 mLに改めれば防がれる。

最近の食用油脂の製造現場で品質管理上PVゼロ付近の測定の機会が多く現行の方式ではサンプルの採取量も5~10 gと大きい場合が通常である。本来化学分析では少量の試料によるのが熟練を意味するが、精度と反応に影響する溶剤や空気相中の酸素も考慮すると低領域のPV測定では試料を10 gと多く採り、チオ硫酸ナトリウム標準液の濃度をN/100~N/1,000として、しかもマイクロビュレットの使用が好ましい。

以上にクロロホルムなどハロゲン化炭化水素による従来法の原則的問題について述べたが、この中でAOCS酢酸・クロロホルム法は反応系の成分バランスが良く、分析操作での反応所要時間も1 minと他に比べて最も短く能率的なばかりでなく、均一相での反応であるから、指定のマニュアルの通り「オージェジョナルなセーキング」で充分であり、空気中の酸素の影響を受ける事も少ない利点があり、先般のイソオクタン法への転換に際しては少なくとも3回の振とうに改められた。

このほか従来法の中でヨウ化カリウム飽和水溶液の使用量はAOCS法以外ほとんど1.0 mLを採用してきたが化学量論的にこの量でさえ過量であり、反応系から結晶の析出も観察され、さらに反応液が二相に分かれる原因を特に冬季の低温下で作りやすい。

このように極性溶剤だけを用いた従来法でも色々な問題点が指摘され、著者らの委員会で改良を繰り返して漸く現行法に到達したが、今回溶剤の発癌性にも係わる生理作用や地球環境の上からハロゲン化炭化水素の使用廃止の要請を受ける事になった。始めに触れたように、この種の分析における溶剤は極性を持つものが好ましいから、シクロヘキサノールなどをも探索したが適当な物質が見当たらず、結局AOCS法と同じく反応系の二相化に拘らず、目下酢酸3、イソオクタン2容の混合溶剤を用いる事にしている。しかし、AOCS法に比べて空気層の窒素置換を採用して、反応系の中で油脂分は炭化水素の方に集中し、ヨウ化カリウムは油脂の分配の乏しい酢酸と水の層で濃厚となって、かくはんやAOCS法より長い放置時間を経て酸化反応を終わらせ、反応液の滴定中の乳化を防ぐ等の工夫もされた。かくして現段階でAOCSと同等以上の成果を得たがなお均一相化や電位差滴定も検討中である。

ついでながら著者は1963年本協会から派遣され、続いては個人の資格で日本化学会の防災委のスタッフとなり、途中日本学術会議の研連委員等にもなり、ヘキサン、アセトン、2-プロパノール等の防災化学指針⁹⁾の原案作成、化学便覧、「液体の産業廃棄物」等学会の多数の安全関係著作^{10), 13)}に関与した。

現在は化学物質による安全、環境の諸問題で解決を要するものも多くIUPACのこの部門の会議もわが国で来1993年開催が予定されている^{12), 13)}。

なお工場、研究室での災害も忘れたころ発生していて、学協会としても対応が迫られている。最後にハロゲン化炭化水素や炭化水素等有機溶剤の有害性、火災危険

Table-2 Hygienic TLV and fire hazard data of organic solvents*

Name and classification of organic solvent	Toxicity or physical description which is relevant to the setting of the concentration <i>i.e.</i> TLV	Target organ						Threshold limit values				Fire hazard		
		Local systemic						Soc. J. Indust Hygie. (1992)		ACGIH, TLV (1992)		Flash point °C	Explos. limit (air)	
		eye	upper resp. tract	resp. tract	nervous system	bone marrow	liver	kidney					lower l. (l)	upper l. (u)
									ppm	mg/m ³	TWA (8 h)	STEL (15 min)	vol%	vol%
1. Aliphatic hydrocarbons														
<i>n</i> -Hexane	narcotic	○	○	×	○	×	×	×	40	140	50		-22	1.1 7.5
<i>n</i> -Heptane	unpleasant odor, irritant	○	○	×	○	×	×	×	200	820	400	500	-4	1.05 6.7
Isooctane	unpleasant odor, irritant	○	○	×	○	×	×	×	300	1400	300	375	-12	1.1 6.0
Cyclohexane	irritant	○	○	×	○	×	×	×	150	520	300		-20	1.3 8
2. Aromatic hydrocarbons														
Benzene	bone marrow depression	×	×	×	○	○	×	×	10	32	10		-11	1.3 7.1
Toluene	narcotic	×	×	×	○	×	×	×	100	350	100	150	4	1.2 7.1
Xylene	narcotic	○	○	×	○	×	×	×	100	430	100	150	32	1.0 6.0
3. Halogenated hydrocarbons														
Chloroform	respiratory depression, carcinogenicity	×	○	○	○	×	○	×	50	240	10			
Carbon tetrachloride	liver injury, carcinogenicity	×	○	○	○	×	○	○	10	63	5	20		
1,1-Dichloroethane	unpleasant odor, irritant	×	○	○	○	×	○	○	100	400	200	250	-6	5.6 16
Methylchloroform	unpleasant odor, irritant, narcotic	×	○	○	○	×	○	×	1,000	2,400	350	450		
1,1,2-Trichloroethane	irritant, narcotic	○	○	○	○	×	×	×	10	45	10	20		
1,1,2,2-Tetrachloroethane	narcotic, liver injury	×	×	×	○	×	○	×	1	6.9	1	5		
Trichloroethylene	narcotic, carcinogenicity	×	×	×	○	×	○	×	50	270	50	200	32	12.5 90
Tetrachloroethylene	narcotic, carcinogenicity	○	○	×	○	×	×	×	50	340	50			
<i>o</i> -Dichlorobenzene	irritant	○	○	○	×	×	×	×	50	300				2.2 9.2
<i>p</i> -Dichlorobenzene	irritant	○	○	×	○	×	○	×	50	300			66	(2.2) (9.2)

* Revised by Med. Dr. Masuo Tobe, former Director of Biological Safety Research Center, National Institute of Hygienic Sciences.

性を前国立衛試・安全性生物試験研究センタ長 戸部満寿夫医博の監修により抄録例示する。

〔平成4年(1992)5月8日受理〕

文 献

- 渡辺昭一郎, 油化学, 40, 592 (1991)
- T. Miyazawa *et al.*, *Agric. Biol. Chem.*, 45, 1597 (1981)
- 戸谷洋一郎, 油化学, 35, 337 (1986)
- S. Hara, Y. Totani., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 65, 1948 (1988)
- Mehlenbacher, "The Analysis of Fats and Oils", The Garard Press, Pub, (1960) p. 229
- 竹下安日児ら, 国士館大学工学部紀要, 16, 178 (1983)
- AOCS, "Laboratory Safety", Official and Tentative Methods of the Am. Oil Chem. Soc., 4th ed. (1990) p. 1
- 試験法部会, 油化学, 19, 340 (1970)
- 日本化学会防災委, "ヘキサン" 化学と工業, 33, 101 (1980); 化学防災指針 (7) 丸善 (1980); "アセトン" 化学と工業, 45, 823 (1992)
- 竹下安日児, 塗装工学, 26, 125 (1991)
- American Conference of Governmental Industrial Hygienists, "Threshold Limit Values for 1991-1992"
- 日本産業衛生学会, 産業医学, 34, 363 (1992)
- 竹下安日児, "有機溶剤の処理対策と回收利用," 試験研究機関等における廃水, 廃ガス, 廃棄物処理対策資料集 フジテクノシステム (1976) p. 224