研究ノート

油脂の安定性試験に対する一考察†

兼松 弘, 丸山武紀, 新谷 助

財団法人日本食品油脂検査協会

Consideration for Stability Test of Oils and Fats

Hiromu KANEMATSU, Takenori MARUYAMA,
Isao NIIYA

*Japan Institute of Oils & Fats, Others Foods
Inspection, Chuo-ku, Tokyo*

In order to know the relationship between AOM values and the autoxidation temperature, AOM tests were carried out with lard, beef tallow, corn oil and palm oil without the addition of antioxidant under three different temperatures besides the changes in POV and CoV were investigated. The results obtained were as follows:

1) In the AOM tests at the same reaction temperature, POV began to rise in the order of lard, corn oil, beef tallow and palm oil. While the rate of this rise was comparatively fast in lard and beef tallow, and POV rose rapidly, on the other hand, the rise of POV was slightly in corn oil and palm oil slower. However, the time required to reach POV 100 in beef tallow was faster than corn oil.

2) When the reaction temperature was below 100°C, AOM values can be expressed as the exponential function of the reaction temperature in all fats tested but in the case of corn oil slightly different result was obtained comparing with other fats, and this suggested that AOM values among beef tallow and corn oil could be reversed by certain reaction temperature.

3) CoV during AOM test tended to rise later than POV and its changes were much smaller than that of POV. A good correlation was noticed between POV and CoV during AOM tests for all the fats and oils.

(Received January 18, 1979)

† フライ、スプレー用ショートニングについて (第3報)

General Characteristics of Shortening for Frying or Spraying (Part 3)

〒103 東京都中央区日本橋浜町 3-27-8

現在油脂の安定性の評価は種々の試験法^{1)~3)}によってなされているが、そのうち AOM 試験 (Active Oxygen Method)¹⁾がもっとも広く用いられている。さきにフライ、スプレー用ショートニングについて、AOM およびオープン試験による市販品の安定性調査結果を報告した⁴⁾が、この両者間に必ずしも関連性があるとはいえなかった。

AOM 試験は通常 97.8°C で行なわれているが、この温度は揚げ油としての使用温度にくらべて低すぎるし、一方保存温度としては高すぎる。油脂の酸化により生成する過酸化物は不安定で、高温による分解も考えられることから、できる限り低温が望ましい。また AOM 試験では通常過酸化価 (POV) が 100 に達する時間を求めるが、AOCS 油脂安定性小委員会では 125 とする意見⁵⁾もあり、ラード 20⁶⁾、水添植物性ショートニング 80⁵⁾、オレオオイル 60⁵⁾ など油脂の種類、性状によって異なる到達 POV が提案されている。フライ、スプレー用ショートニングはその目的に応じて、多種多様の組成、特性をもつように加工されている⁷⁾ので、相互の比較のためにも合理的な終点に統一する必要がある。

そこでこれらの検討資料とするべく、まず 4 種の油脂について AOM 試験による POV 変化および AOM 値の温度依存性などについて調査し、実験温度の低温化を試みたので報告する。

試料および実験方法

1. 試料

フライ、スプレー用ショートニングの原料油脂として使用されるものの中からバーム油、牛脂、豚脂およびとうもろこし油の 4 種を選び、いずれも酸化防止剤無添加の精製油脂を試料とした。これらの一般性状は Table 1 のとおりである。

2. 実験方法

AOM 試験は前報⁴⁾と同じ装置、方法によって行なったが、温度依存性を調べるために、油浴温度を牛脂、バーム油については 100、85 および 75°C、これらより安定性のやや劣る豚脂、とうもろこし油については、100、75 および 50°C とした。そして到達 POV として 100 および 20 のほか油脂含有食品の規制について出された勧告⁸⁾に示された 30 と 50 を加え、それぞれの POV に達する時間を AOM_t 値 (t : 到達 POV) とした。

なお、POV 測定時にあわせてカルボニル価 (CoV) を基準油脂分析試験法⁹⁾によって測定した。

実験結果および考察

1. AOM 試験による POV の変化

100°C で行なった AOM 試験による 4 種の油脂の

Table 1. General properties of samples.

Samples	SV	IV	MP (°C)	Total tocopherol (mg/100 g)	Fatty acid composition* (%)			
					F ₀	F ₁	F ₂	F ₃
Lard	195.3	62.5	32.3	tr	42.5	46.2	10.6	0.7
Beef tallow	197.7	45.6	41.5	tr	53.1	44.4	2.5	0
Palm oil	196.8	50.2	35.8	8.1	52.5	37.8	9.7	0
Corn oil	196.5	124.8	—	71.1	9.7	39.8	48.5	2.0

* F₀: saturated, F₁: monoenoic, F₂: dienoic, F₃: trienoic, tr: below 1 mg/100 g

Fig. 1. POV curves of samples, oxidized by Active Oxygen Method at 100°C.

POV 変化を Fig. 1 に示す。実験開始直後の POV はいずれもほとんど変化しないが、豚脂、牛脂では POV が上昇し始めると比較的速く急上昇したのに対し、とうもろこし油、パーム油では比較的遅かった。そのため POV 20 まではとうもろこし油のほうが牛脂より早く到達したのに、30 以上へは逆に牛脂のほうが早かった。Table 1 によると、豚脂、牛脂とも飽和脂肪酸含量はほとんど変わらないが、豚脂には酸化されやすい多価不飽和脂肪酸を比較的多く含むため、POV 上昇が牛脂より速かった。それに対しとうもろこし油の場合、多価不飽和脂肪酸を多く含むにもかかわらず、POV 上昇が豚脂より遅れ、その速度も遅かったのは、POV 上昇の抑制効果をもつトコフェロールを多く含むためと思われる。またパーム油は牛脂などとほぼ同量の飽和脂肪酸および牛脂より多くの多価不飽和脂肪酸を含むが、少量ながらトコフェロールも含むため、POV の上昇が遅くなったものと思われる。反応温度 75°C の場合を示す Fig. 2 では、100°C とくらべ全般に POV 上昇およびその速度が遅くなるもののほぼ同じ傾向を示した。なおこの場合は POV 80~90 間でとうもろこし油と牛脂の POV 上昇時間が逆転した。

以上の結果、POV のみで AOM 値を求めた場合、到

Fig. 2. POV curves of samples, oxidized by Active Oxygen Method at 75°C.

達 POV の選び方によっては逆の結果が得られることを示している。したがって合理的な AOM 値を決定するには、POV だけでなく他の酸化程度を判定する測定値についてもあわせて考慮する必要があると考えられる。

2. AOM 値と反応温度の関係

異なる反応温度で行なった AOM 試験による各 AOM 値を Table 2 にまとめて示す。いずれの場合も AOM 値は反応温度が低くなると著しく大きくなる傾向がみら

Table 2. AOM values of samples at different temperature.

Final POV	Samples	Temperature at AOM test (°C)			
		100	85	75	50
100	Lard	3.5	—	28	212
	Beef tallow	14	43	91	—
	Palm oil	57	169	346	—
	Corn oil	21	—	96	431
50	Lard	2.7	—	25	197
	Beef tallow	12	39	85	—
	Palm oil	47	141	255	—
	Corn oil	15	—	73	359
30	Lard	2.5	—	23	178
	Beef tallow	11	36	81	—
	Palm oil	30	91	180	—
	Corn oil	12	—	59	312
20	Lard	2.2	—	20	162
	Beef tallow	10	34	70	—
	Palm oil	22	73	116	—
	Corn oil	9	—	49	274

Fig. 3. Relation between AOM_{100} value and reacting temperature for samples oxidized by Active Oxygen Method.

○ Lard, ● Beef tallow, □ Corn oil, ■ Palm oil

Fig. 4. Relation between AOM_{30} value and reacting temperature for samples, oxidized by Active Oxygen Method.

○ Lard, ● Beef tallow, □ Corn oil, ■ Palm oil

れたので、各油脂について AOM 値と反応温度の関係を調べた結果、AOM 100 および 30 値の場合を示す Fig. 3, 4 のように AOM を対数目盛とする片対数グラフ上ではほぼ直線関係を示した。このことは、100°C 以下の条

件であれば、AOM 値は反応温度のみの関数として表わされることを意味しており、フライ条件 (140~250°C) の加熱で起こる分解、重合を伴う熱酸化²⁾のように自動酸化とは異質の反応は、100°C でもほとんど起こらない

Fig. 5. Change of POV and CoV of lard, oxidized by Active Oxygen Method at different temperature.
— POV, -- CoV

と推察される。なお Fig. 3, 4 によると、とうもろこし油の AOM-温度関係直線の勾配が他の 3 種と明らかに異なっており、AOM 値の温度依存性も油脂の種類、性状によって異なるため、反応温度によっては AOM 値の大小が逆になることもあることを示唆していた。

3. AOM 試験中の CoV の変化および POV との関連性

異なる反応温度で行なった AOM 試験中の CoV の変化については、POV 変化とともに豚脂、パーム油の場合を示す Fig. 5, 6 のように、いずれも POV よりやや遅れて上昇する傾向を示したが、その変化は POV と比較していずれも非常に小さかった。カルボニル化合物は油脂の酸化により生成する過酸化物がさらに分解、反応して生成されるので、POV が極大値を過ぎて減少し始める時期より CoV は急激に上昇するといわれている¹⁰⁾。したがって本実験ではある程度 POV が上昇し、CoV が上昇し始める時期で測定したため、その変化は小さかったと考えられる。

また各油脂について行なった AOM 試験中の CoV および POV の結果をまとめて、両者の関係を調べた結果を Table 3 に示す。各油脂とも高い相関係数が得られ、CoV は POV とよい相関関係を示した。湯木ら¹¹⁾も AOM 条件における各種油脂の官能評点の低下と POV および CoV がよい相関関係を示すと述べており、POV の代りに CoV を測定することにより AOM 値を求めるのも一案と考えられるが CoV 測定はやや煩雑であり、また揮発性カルボニルに対する考慮も必要であろう。

結 論

酸化防止剤無添加の豚脂、牛脂、パーム油およびとうもろこし油を試料として、AOM 試験による POV および CoV の変化および AOM 値と反応温度との関係など

Fig. 6. Change of POV and CoV of palm oil oxidized by Active Oxygen Method at different temperature.
—POV, -- CoV

Table 3. Correlation coefficients and regression lines of POV vs CoV for samples oxidized by AOM.

Samples	<i>r</i>	Regression line
Lard	0.96	$Y = 0.08X + 3.48$
Beef tallow	0.99	$Y = 0.09X + 3.34$
Palm oil	0.94	$Y = 0.05X + 2.28$
Corn oil	0.95	$Y = 0.03X + 1.60$

r : Correlation coefficient, *Y* : Value of CoV, *X* : Value of POV

を調査、検討した。

1) AOM 試験中の POV の変化は、油脂の種類、性状によって、その傾向が異なる場合があるので、POV のみで AOM 値を求めると、到達 POV 値によってはまったく逆の結果が得られることもある。

2) 100°C 以下の反応温度では、AOM 値は反応温度の指数関数として表わされる。しかしこの関係は油脂の種類、性状によって多少異なるので、反応温度が違うと異なる結果が示されることもある。

3) AOM 試験による CoV の変化は、一般に POV よりやや遅れて上昇し始めるがその変化は POV と比較して非常に小さい。また AOM 試験中では各油脂とも CoV は POV とよい相関関係を示した。

文 献

- 1) AOCS Official and Tentative Methods Cd 12-57 (1964)
- 2) 太田静行, 湯木悦二: フライ食品の理論と実際, P.38, 73, 75 (1976), 幸書房 (東京)
- 3) Moser, H.A. and Evans, C.D.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 42, 878 (1965)
- 4) 丸山武紀, 木下葉子, 新谷 助, 今村正男: 栄養と食糧, 31, 210 (1978)
- 5) 太田静行: 油脂食品の劣化とその防止, P. 237 (1977), 幸書房 (東京)
- 6) 日本油化学協会: 油脂化学便覧, P. 518 (1971), 丸善 (東京)
- 7) 丸山武紀, 木下葉子, 新谷 助, 今村正男: 栄養と食糧, 31, 205 (1978)
- 8) 食品衛生調査会: 食調第 10 号 (昭和 51 年 7 月 28 日厚生省環第 458 号による諮問に対する答申) (1976. 12. 15)
- 9) 日本油化学協会: 基準油脂分析試験法, 2. 4. 22-73 (1972)
- 10) 吉岡倭子, 金田尚志: 油化学, 21, 316 (1972)
- 11) 湯木悦二, 和高等, 歌原和子, 倉本和子: 日食工誌, 18, 507 (1971)

(昭和 54 年 1 月 18 日受理)