

油脂の化学的・物理的特徴を示す数値

はじめに

油脂とは植物性あるいは動物性の油を指し、私たちが栄養源として消化吸収出来る油です。身の周りの油脂といえば液体のサラダ油、固体のバターやマーガリン等が挙げられます。また、油脂は肉類や揚げ菓子等、広く食品に含まれています。

油脂の分析には、油脂の種類や性質等の化学的特徴を示す分析、性状(硬い, 柔らかい)や外観(色)等の物理的特徴を示す分析があり、分析により得られる数値は油脂の種類により固有の値を示すものや、保存や加熱等により変化していくものがあります。化学的・物理的特徴を示す数値は油脂の特徴を把握できるため、従来から食品添加物公定書, 日本農林規格「食用植物油脂」, その他の規格において規格値として位置付けられ、広く使用されています。

本稿では、油脂の構造と性質、油脂の酸化、油脂の製造をご紹介します、化学的・物理的特徴を示す数値に関する測定の方法と分析項目例、分析結果の評価方法をご紹介します。

油脂の構造と性質

油脂の大部分はグリセリン 1 分子に脂肪酸が 3 分子結合したトリグリセライド(図-1)の構造を有し、脂肪酸の二重結合(不飽和結合)の有無と脂肪酸の分子量の大小が油脂の特徴を決めます。二重結合を持たない脂肪酸を飽和脂肪酸といい、油脂は固まりやすく、酸化しにくい性質になります。飽和脂肪酸を多く含む油脂の例として牛脂や豚脂等の動物油脂があります。二重結合を持つ脂肪酸を不飽和脂肪酸といい、油脂は液状を示し、酸化しやすい性質になります。不飽和脂肪酸を多く含む油脂の例として大豆油等の植物油脂や魚油があります。また、不飽和脂肪酸は二重結合数が多くなるほど低温下でも液状を示すようになり、酸化安定性はより低下します。二重結合を 1 個持つ不飽和脂肪酸を一価不飽和脂肪酸, 2 個以上持つ不飽和脂肪酸を多価不飽和脂肪酸といいます。オレイン酸は代表的な一価不飽和脂肪酸です。

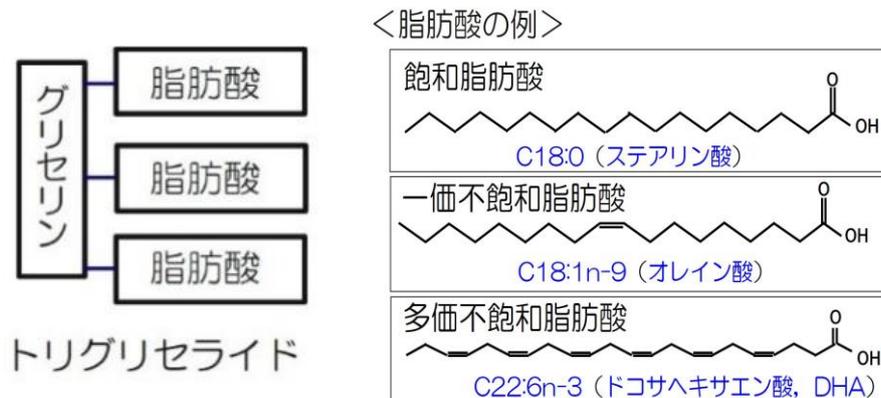


図-1 油脂(トリグリセライド)の構造と脂肪酸の例

油脂の酸化

油脂の酸化は酸素の存在下で進行し、酸化一次生成物の過氧化物(ヒドロペルオキシド)が生成します。このヒドロペルオキシドは不安定な物質であり、複雑な二次生成物へと変化します(図-2)。二次生成物は、重合による生成物の量が約90%、分解による生成物の量が約10%といわれています。分解生成物は、強い臭気を発し油脂の風味劣化の原因となります。

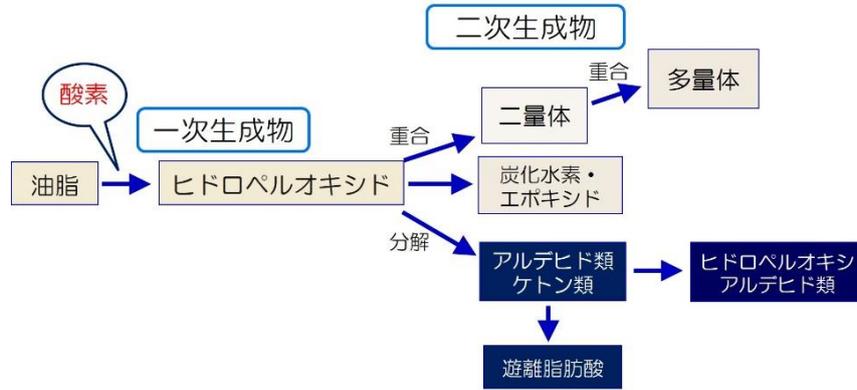
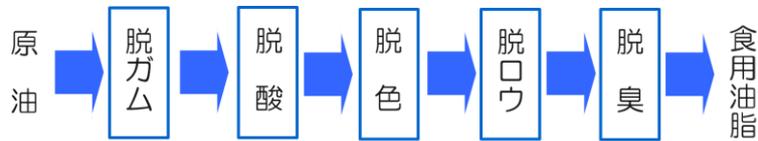


図-2 油脂の酸化によるヒドロペルオキシドと二次生成物の発生機構¹⁾

油脂の製造(原料から食用油脂が出来るまで)

食用油脂は、油脂原料から圧搾又は溶剤抽出により原油を得た後、使用中又は保存中に劣化が進まないように、製造の各工程(図-3)で不純物を除去します。



脱ガム：ガム質の成分(リン脂質等)を除去。

脱酸：遊離脂肪酸を除去。

脱色：クロロフィル等の色素成分を除去。

脱ロウ：ロウ(ワックス)等の融点の高い成分を除去。

脱臭：有臭成分や遊離脂肪酸を除去。色は淡色になり、過酸化物は分解される。

図-3 食用油脂の製造工程²⁾

測定の実目的と分析項目

油脂の特徴に応じた測定の実目的と代表的な分析項目例を表-1に示しました。

表-1 測定の実目的と代表的な分析項目

特徴	測定の実目的	分析項目例
化学的特徴	油脂の種類の確認	けん化価, ヨウ素価
	劣化評価	酸価, 過酸化物価, TBA 価
	劣化評価(揚げ油)	酸価, カルボニル価, アニシジン価
	油脂の精製度	酸価, 不けん化物
物理的特徴	性状・外観	粘度, 色, 上昇融点

油脂の分析項目と分析結果の評価方法^{2),4),5)}

けん化価

けん化は、アルカリで油脂を脂肪酸塩(石けん)とグリセリンに分解する化学反応のことです。

けん化価は、油脂 1g をけん化するために必要な水酸化カリウムを mg 数で示した指標です。けん化価は、油脂を構成する脂肪酸の大小を示し、分子量が小さいほど値が高くなります。植物油脂のけん化価は 190 前後のものが多いのですが、パーム油は炭素数 18 の脂肪酸の他にパルミチン酸(炭素数 16)を多く含み、けん化価は約 190~210、ヤシ油、パーム核油ではラウリン酸(炭素数 12)やミリスチン酸(炭素数 14)が多く、けん化価は約 230~260 となります。けん化価がこれらの値に比べて非常に低い場合は、不けん化物や鉱物油等の不純物の存在が予想されます。主な油脂のけん化価の規格値³⁾を表-2 に示しました。

表-2 主な油脂におけるけん化価の規格値³⁾

油脂	けん化価
食用大豆油	189~195
食用なたね油	169~193
食用パーム油	190~209
食用やし油	248~264
食用パーム核油	230~254

ヨウ素価

ヨウ素価は、油脂にハロゲンを作用させた場合に吸収されるハロゲンの量をヨウ素に換算し、油脂 100g に対する g 数で表した指標です。油脂を構成する脂肪酸中の二重結合が多いほどヨウ素価は高く、飽和脂肪酸のみで構成されている油脂は、ヨウ素価が 0 付近を示します。ヨウ素価 130 以上の油脂は酸化されやすく、熱をかけると重合しやすい性質があります。この酸化重合しやすい(乾燥しやすい)油脂は乾性油と呼ばれ、インキや塗料の原料としても利用されています。100~130 は半乾性油、100 以下は不乾性油と呼ばれます。主な油脂におけるヨウ素価の規格値³⁾を表-3 に示しました。

表-3 主な油脂におけるヨウ素価の規格値³⁾

	油脂	ヨウ素価
乾性油	食用サフラワー油 (ハイリノレイック種)	136~148
半乾性油	食用大豆油	124~139
	食用なたね油	94~126
不乾性油	食用オリーブ油	75~94
	食用落花生油	86~103
	食用やし油	7~11

不けん化物

不けん化物は、アルカリによりけん化されない脂溶性成分のことで、含有量を（％）で表記します。不けん化物には、色素、ステロール、トコフェロール、高級アルコール、炭化水素等が含まれます。米油等の植物油や水産動物油の中にも多くの不けん化物が含まれるものがあります。不けん化物は食用油脂の製造工程（図-3）で徐々に除かれますので、油脂の精製度の指標になります。

酸価（AV）

酸価は、油脂 1g に含まれる遊離脂肪酸を中和するのに必要な水酸化カリウムの mg 数です。油脂中の遊離脂肪酸含量で示すには、酸価に係数(0.503)を掛けてオレイン酸の量として算出します。遊離脂肪酸は食用油脂の製造工程（図-3）の脱酸等により除かれますので、酸価は食用油脂の精製度の指標になります。日本農林規格「食用植物油脂」において、精製大豆油 0.20 以下、大豆サラダ油 0.15 以下となっています。

油脂は、保存中の酸化や揚げ調理等の加熱による加水分解で遊離脂肪酸を生じ、酸価が上昇しますので、酸価は食用油脂の精製度の指標とともに、油脂の劣化の指標になります。食品、添加物等の規格基準(厚生省告示第 370 号，昭和 34 年 12 月 28 日)「即席めん類」では、めんに含まれる油脂の酸価が 3 を超えるものであってはならないと規定しています。

過酸化物質価（POV）

過酸化物質価は、油脂にヨウ化カリウムを加えた場合に遊離されるヨウ素を、油脂 1kg に対するミリ当量数(meq)で表した値で、油脂の酸化一次生成物(ヒドロペルオキシド)の量を示します。過酸化物質価は酸価とともに油脂の劣化の指標です。

食品を保存して過酸化物質価を経時的に測定すると、過酸化物質価は徐々に上昇していきませんが、場合によっては減少するケースがあります。これは、不安定な物質であるヒドロペルオキシドが分解し、二次生成物へ変化したためであり、ヒドロペルオキシドの分解量が生成量を上回った状況を示しています。また、過酸化物質価が高値になると酸敗臭がします。これはヒドロペルオキシドの臭いではなく、二次生成物のアルデヒドやケトンが原因といわれています。食品、添加物等の規格基準(厚生省告示第 370 号，昭和 34 年 12 月 28 日)「即席めん類」では、めんに含まれる油脂の過酸化物質価が 30 を超えるものであってはならないと規定しています。

カルボニル価（CV）

カルボニル価は、酸化一次生成物のヒドロペルオキシドから二次的に生成したカルボニル化合物(アルデヒドやケトン)の量を示します。カルボニル価も油脂の劣化の指標の一つです。カルボニル化合物が 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンと反応して着色する性質を利用して分析します。

揚げ調理では油脂を 180℃前後で使用します。加熱により油脂は常温時には見られない激しい酸化が起こります。酸化によって生成したヒドロペルオキシドは熱に不安定であり、高温下ですぐに分解して二次生成物へ変化するため、油脂が劣化していても過酸化値は低値を示す場合があります。そのため、揚げ油の変質(劣化)指標としては、カルボニル値の方が過酸化値より適しています。

アニシジン値

アニシジン値は、カルボニル値と同様に油脂の酸化二次生成物のカルボニル化合物(アルデヒドやケトン)の量を示します。カルボニル化合物が p-アニシジンと反応して着色する性質を利用して分析します。アニシジン値も揚げ油の劣化の指標となります。

AOCS(米国油化学会)では、油脂中のアルデヒドを測定する試験法としてアニシジン値が規定されています。

TBA 値

TBA 値は、油脂の酸化二次生成物の量を示します。多価不飽和脂肪酸が分解して生成したマロンジアルデヒド等が TBA(チオバルビツール酸)と反応して着色する性質を利用して分析します。測定感度が高いため、油脂酸化の初期段階の劣化評価に適用することが可能です。畜産物・水産物等の多価不飽和脂肪酸を含む食品の品質管理に利用されます。

粘度、動粘度

粘度は、液体の粘性を示す尺度です。単位は粘度(mPa・s)で表します。揚げ調理によって油脂の劣化が進むと重合が起こり、高分子量の化合物が生成し粘度が上昇します。粘度は揚げ油の劣化指標の1つになります。

動粘度は、粘度を密度で割った値です。単位は動粘度(mm²/s)で表します。毛細管粘度計を用いた高精度の測定により、菜種油、米油、綿実油等の各油脂で一定の範囲の値を示すことから、油脂の種類を確認する際の参考になります。

色(ロビボンダ比色計による測定)

色は、赤(R)と黄(Y)で色の濃さを示します。分析結果は(R 1.2, Y 20)のように表示し、数値が小さいと淡色であることを示します。日本農林規格「食用植物油脂」大豆サラダ油では、R 2.5 以下、Y 25 以下となっています。純粋な油脂(トリグリセライド)は無色であるため、着色の要因として、植物油ではカロテノイド等の植物色素、トコフェロール酸化物、脂肪酸酸化物等が、動物油では血色素、脂肪酸酸化物が挙げられます。また、揚げ油は劣化によって着色が進むため、色は揚げ油の劣化の指標となります。

上昇融点

油脂を加温し、融解が始まり流動性をもった時の温度を上昇融点といいます。食品を食べたときの硬い・柔らかい等の食感(口溶け)に影響します。

植物油のパーム油やカカオ脂(チョコレートに含まれる油脂)の融点は常温より高いため、常温では固体状となります。また、動物油の牛脂、豚脂及び乳脂の融点も常温より高いため固体状となります。主な油脂の上昇融点を表-4に示しました。

表-4 主な油脂の上昇融点⁶⁾

油脂	上昇融点(°C)
パーム油	36
カカオ脂	34
ヤシ油	24
牛脂	41
豚脂	30
乳脂	31

おわりに

油脂の化学的・物理的特徴を示す数値は、油脂の種類、精製度、劣化の程度、性状、色等様々です。目的に応じた分析項目を選択し、これらの分析を行うことで、製造工程の管理、製品の品質管理及び揚げ油の管理等が可能になります。また、食品の賞味期限設定や保存安定性の評価に関わる項目もございます。

弊社では目的に応じた分析項目をご提案しておりますのでお気軽にお問い合わせ下さい。

参考資料

- 1) 太田静行：油脂食品の劣化とその防止，幸書房(1977)
- 2) 戸谷洋一郎，原節子：油脂の科学，朝倉書店(2015)
- 3) 食用植物油脂の日本農林規格：農林水産省(改正 令和元年6月27日農林水産省告示第475号)
- 4) 日本油化学会編：基準油脂分析試験法(2013)
- 5) 原田一郎，戸谷洋一郎：改訂新版 油脂化学の知識，幸書房(2015)
- 6) 日本油化学会編：油脂・脂質の基礎と応用：栄養・健康から工業まで(2019)