



ホワイトペーパー

天然オイルの酸化安定性試験：ランシマット法で簡単測定

製品の価値と品質は本質的に結びついています。油脂類の場合は、見ただけでは判断しにくい場合があります。こうした製品、特に高価な植物油の酸敗は、即座に販売価格を下げる要因となります。長期間にわたって安定したオイルは、食品や化粧品などの最終製品の品質向上につながるため、高い評価を得ています。

酸敗は、オイルが老化して酸化するにつれて、時間の経過とともに自然に発生します。供給源によっては、オイルに酸化防止成分が既に含まれているため、その保存期間が長くなります。また他のオイルは、老化に敏感な場合もあり、保存期間と使いやすさを延ばすために酸化防止成分の添加が必要になる場合もあります。

酸価や過酸化物の値を測定するなど、いくつかの方法で酸敗の判定が可能です。しかし、これらの試験では、製品の現状に関する情報しか得られず、残りの保存期間については何も示されません。この腐敗までの時間を測定できる分析法の1つがランシマット法です。

ランシマット法では、サンプルは加速劣化にさらされ、「誘導時間」によってオイルがどれだけ長く使用できるかが測定されます。この方法は、食品業界や化粧品業界の顧客に対して、油脂メーカーが製品の価値と品質をより適格にすることや確約することに役立ちます。

天然油とは

植物から自然に得られたオイルはすべて天然オイルとみなされます。この呼称は、そのオイルが自然に得られたのか、抽出によって得られたのか、あるいは他の方法によって得られたのか、といったオイルの取扱いについては何も言及しません。

オイルは処理方法によって分類が異なります。

- 《精製オイル》 例えば100℃でホットプレスした後、オイルの種類によっては精製されます。ここでは、オイルはさらに固められ、濾過され、保存性を高めるために防腐成分が添加されることもあります。
- 《未精製オイル》 低温圧搾される傾向にあります。プレス中は最大 60℃ まで加熱されます。
- 《コールドプレスオイル》 圧搾時に外部から熱を加えないオイルのことです。熱は摩擦と圧力によって発生するものだけです。
- 《バージンオイル》 低温圧搾されたもので、特にオリーブオイルの場合、酸度に基づいてエクストラバージンという品質グレードが与えられます。エクストラ・バージン・オリーブオイルとして販売するためには、酸度(SC)が0.8g/100g以下でなければなりません。

化粧品業界では、様々な天然オイルが使用されていますが、それらは食品オイルと大きな違いはありません。

油の組成

オイルは主にトリグリセリド(IUPACによれば、正式名称はトリアシルグリセロール)から構成されています。天然オイルは主にトリグリセリドで構成されており、単一のグリセリン分子が 3つの脂肪酸でエステル化されています(図 1)。これらの脂肪酸は異なる鎖長を持つことができ、その組成は原料に大きく依存します。

二重結合を含む脂肪酸は不飽和脂肪酸と呼ばれます。二重結合が多い脂肪酸ほど酸化されやすく、これらの不飽和グリセリドは必須脂肪酸エステルとも呼ばれます。

天然オイルは、これらのトリグリセリドのさまざまな混合物から構成されています。脂肪酸がグリセリン分子に結合している場合、それらは結合脂肪酸と呼ばれます。

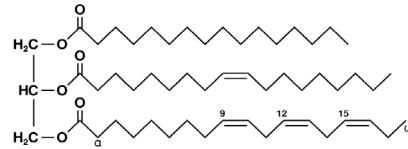


図1.不飽和トリグリセリド(C₅₅H₉₈O₆)の例: (L)グリセロール、(R)上から下:パルミチン酸、オレイン酸、α-リノレン酸。

それらは結合脂肪酸と呼ばれ、天然オイルはこれらのトリグリセリドの異なる混合物から構成されます。しかし、時間の経過とともに、これらの脂肪酸は分解されます。そして、エステルが分解され、遊離脂肪酸が得られます。この遊離脂肪酸は酸価によって求められます。

天然オイルに最も多く含まれる脂肪酸エステルは、9番目のC原子に二重結合を持つオレイン酸です。多価不飽和脂肪酸に比べ、比較的酸化されにくい性質を持ちます。リノール酸は二重結合を2つ持つ脂肪酸で、オメガ6脂肪酸に分類され、酸化されやすい性質を持ちます。リノレン酸はオメガ3脂肪酸で、二重結合を3つ含みます。リノール酸よりもさらに酸化しやすい性質を持ちます。オメガ3脂肪酸もオメガ6脂肪酸も必須脂肪酸であり、体内で生成できないため、食物から摂取する必要があります。

由来する種子や植物の種類に応じて、得られるオイルの組成や食用オイルまたは化粧品オイルとしての特性が異なります。すべての植物オイルは主にオレイン酸、リノール酸、リノレン酸、パルミチン酸、ステアリン酸で構成されています。これらの脂肪酸のほかに、オイルにはビタミンAやビタミンEなどのさまざまな抗酸化物質も含まれています。他にこのオイルにはビタミンAやビタミンEなどの様々な酸化防止成分が含まれています。

酸敗 - どのようにして発生するのか?

搾りたてのオイルには、鎖長さや二重結合の数が異なるグリセリンと結合した不飽和脂肪酸が含まれています。これらは空気中の酸素によって酸化されます。この酸化プロセスは通常、室温では非常にゆっくりと進みます。

すべての天然オイルは時間の経過とともに劣化します。酸敗は脂肪酸の酸化によって起こります。この油脂の自己酸化はラジカル反応であり、3つのステップを経て起こります。

酸化防止剤の効果

第1ステップは開始段階であり、この間にトリアシルグリセロールから脂質ラジカルが形成されます。オイルには、抽出前および抽出中の植物内でのリポキシゲナーゼ作用によって形成された可能性のある微量のヒドロペルオキシドが含まれていることがあります。ヒドロペルオキシドの均一開裂は比較的低エネルギーの反応であるため、通常、油脂の主要な開始経路となります。この開始反応は通常、金属イオン（鉄など）が触媒として反応を促進するため、製品中に金属イオンが存在しないことを確認する必要があります。

第2ステップでは、1つの脂肪酸ラジカルが他の脂肪酸ラジカルに変換される伝播反応（連鎖伝播）が起こります。この反応では通常、水素原子が取り除かれるか、酸素ラジカルが脂肪酸と反応します。反応エンタルピーは開始反応に比べて相対的に低いので、開始反応に比べて連鎖の伝播は速い性質があります。C-H結合の結合解離エネルギーは隣接する二重結合によって減少するので、水素の脱離は多価不飽和脂肪酸中の2つのアルケン基の間に位置するメチレン基で最も速く起こります。

ヒドロペルオキシドの分解により形成されたアルコキシラジカルは、グリセロール骨格に結合しなくなった揮発性炭化水素、アルコール、またはアルデヒドを分解して放出する可能性があります。揮発性アルデヒドは、酸化オイルの香りの原因物質として特に重要です。そのようなアルデヒドの一つであるヘキサナールは、一般的に脂質酸化中の二次酸化生成物の形成を評価するためにモニターされます。

酸化防止成分とは、酸化による酸敗やその他の物質劣化の発生を遅らせる、あるいは防止することができる物質と定義されています。一般的に、酸化防止成分は、酸化の誘導期間を引き延ばすことにより、風味の変化の発生を遅らせることができるとされています。この期間の後に酸化防止成分を添加しても、低分子量の物質がすでに存在しているため、効果がない傾向があります。

抗酸化物質は2つの方法で酸化を阻害または遅らせることができます。1つはフリーラジカルを捕捉することによるものです。この場合、その化合物は「一次抗酸化物質」と呼ばれます。またもう1つは、フリーラジカルの直接的な除去を含まないメカニズムによる場合で、その化合物は「二次抗酸化物質」となります。主な抗酸化物質には、ビタミンE（ α -トコフェロール）などのフェノール化合物が含まれます。これらの成分は酸化誘導期に消費されます。二次酸化防止成分は、金属イオンの錯体形成、酸素の取り込み、ヒドロペルオキシドの非ラジカル種への変換など、さまざまなメカニズムを通じて作用します。通常、二次抗酸化物質は、第2成分が存在する場合にのみ抗酸化活性を示します。これは、金属イオンの存在下でのみ効果を発揮するクエン酸などの化合物や、トコフェロールやその他の一次抗酸化物質の存在下で効果を発揮するアスコルビン酸などの還元剤で見られます。

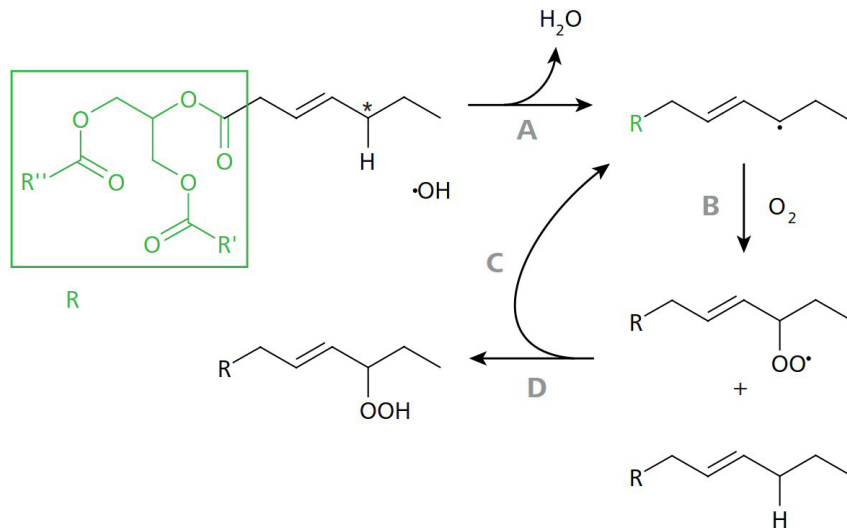


図2.一価不飽和脂肪酸の過酸化の図解 A:メチレン基(星印)は、特に二重結合に隣接しているため、H原子の開裂に影響されやすいです。これはヒドロキシラジカルとの反応を導きます。 B:反応性ラジカルは周囲の空気中の酸素分子と結合します。 C、D:「新鮮な」脂肪酸との反応では、一方は過酸化物が生じ、また他方ではフリーラジカルが生じる連鎖反応が始まります。

合成抗酸化成分に加えて、天然抗酸化成分（ローズマリー抽出物や茶抽出物など）も市販されています。これらを天然オイルに添加すると、必要に応じて天然オイルの酸化安定性を引き延ばすことができます。

このタイプの抗酸化物質の特徴的な効果は、誘導時間 IP と呼ばれる遅延時間を生じさせることです。この遅延時間は通常、持続時間（または「長さ」）が抗酸化物質の濃度に比例し、抗酸化物質の約 90% が消費されるまで続きます。この遅延時間の間、脂肪酸の酸化は非常にゆっくりと進行しますが、これが使い果たされると、酸化は非常に急速に進行します。

ランシマツ法による酸化安定性試験

酸化安定性の測定は、加速酸化試験です。この試験では、サンプルを密閉した反応容器内で一定温度に保ち、連続的に空気を流します。サンプル中の脂肪酸が酸化され、一次酸化生成物として過酸化物が生成され、しばらくすると脂肪酸は完全に破壊され、他の揮発性有機化合物に加え、二次酸化生成物として低分子有機酸（特にギ酸と酢酸）が生成されます。

これらの二次酸化生成物は、吸収液として純水を入れた測定容器に空気流によって導入されます。この純水の導電率は連続的に記録されます。

サンプル中に揮発性カルボン酸が生成されるとすぐに測定容器内の導電率の上昇が記録されます。二次酸化生成物が生じるまでの時間は「誘導期」と呼ばれ、サンプルの酸化安定性の指標となります。

892ランシマツには2つの独立した測定ブロックがあり、最大8サンプルを同時に測定できます。各サンプルの測定は個別に開始できます。従って、測定ステーションは測定終了後すぐに新しいサンプルに対応できます。測定ステーションは、測定終了後すぐに新しいサンプルに対応できるため、測定装置をフルに活用することができます。また、シンプルで分かりやすいデザインの測定装置は、より多くのサンプルの記録にも役立ちます。サンプルを通過する空気流は内蔵ポンプで発生させ、メソッドの設定に従って自動的に制御されますので、空気供給用のガスボンベやガスラインは不要です。

メトローム 892 プロフェッショナルランシマツの測定準備はとても簡単です：試料を反応容器に秤量し、測定セルを純水で満たします。2本のチューブを接続し、測定を開始します。

892 プロフェッショナルランシマツは、安価な使い捨て反応容器を使用しています。一方では、測定終了後の時間のかかる洗浄工程が不要になり、また他方では、測定の再現性が向上するため、結果の信頼性が高まります。

導電率測定セルは測定容器のふたに内蔵されています。ふたをずらすと、セルは純水に浸されます。同時に、測定装置内の測定系電子回路と電気的に接触するため、面倒な配線作業が不要になります。導電率測定セルは、堅牢な設計となっており、ブラシによる徹底的な洗浄も気になりません。

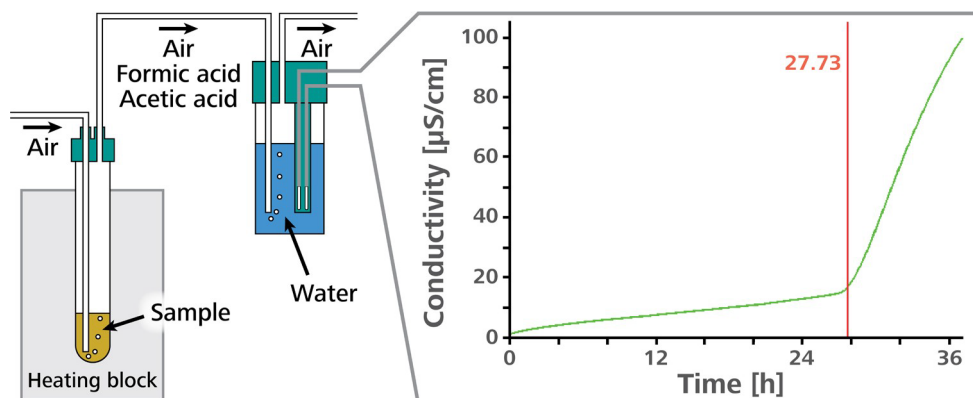


図3.ランシマツ測定の概略図。



図4.安価な使い捨て反応容器を使用することで、時間のかかる洗浄工程が不要になるので、892ランシマットを効率的に使用できます。

常温の劣化確認試験では、数週間、数か月、さらには数年かかり得るものも、ランシマットではわずか数時間で試験ができます。

誘導時間とオイルの組成との間には因果関係があり、不飽和脂肪酸の存在が多いほど酸価は高くなり、オイル中に存在する抗酸化物質(ビタミンE、ビタミンA)が少ないほど誘導時間は短くなります。

サンプルである天然オイルの使用履歴や時間と組成に応じて、測定により得られる誘導時間は異なる値になります。

化粧品の酸化安定性

自然派化粧品に限らず、高品質な化粧品には植物性オイルや油脂の割合が高いものが多くあります。例えば、ココアバターは多くのリップやボディケア製品の成分となります。パラフィンをベースとした化粧品とは異なり、これらの化粧品は時間が経つと劣化してしまいます。脂肪含有量に応じて、サンプルは892 プロフェッショナルランシマットで直接測定するか、石油エーテルで低温抽出した後に分離した脂肪を測定します。

右の表は、様々な天然オイルの誘導時間を示しています。この測定結果は、それぞれのオイルがそれぞれの方法でどのような結果をもたらすかを示すものとして使用することができます。

天然オイル	温度 (°C)	誘導時間 (h)
アサイー果実オイル、有機	120	16.46
藻類オイル	120	2.63
アーモンドオイル、コールドプレス、有機	120	3.10
アーモンドオイル、コールドプレス、有機、Demeter認証	120	2.64
	120	7.51
アプリコットカーネルオイル、コールドプレス、有機		
アルガンオイル、コールドプレス	120	7.14
アルガンオイル、脱臭加工、有機	120	5.56
アルガンオイル、有機	120	6.52
アボカドオイル	120	2.34
アボカドオイル、コールドプレス、有機	120	8.39
アボカドオイル、有機	120	4.70
バオバブオイル、有機	120	3.34
蜜蝋ワックス	160	1.87
ブラックシードオイル、有機	120	1.58
カシューナッツオイル、CO2抽出、有機	120	6.55
ひまし油	150	10.02
チアオイル、コールドプレス	120	0.15
ココナッツオイル、有機	160	3.49
ココナッツオイル、有機	120	76.05
	120	1.70
クランベリーシードオイル、コールドプレス、有機		
月見草油	120	0.64
月見草油、有機	120	0.72
ヘンプオイル、有機	120	0.97
ヘンプシードオイル、コールドプレス、有機	120	1.23
セタノール	140	2.90
ホホバオイル、コールドプレス、有機	120	24.33
ホホバオイル、コールドプレス、有機、Demeter認証	120	25.01
ホホバオイル、精製、有機	120	16.26
ホホバオイル、有機	120	23.73
ホホバオイル、有機	140	4.18
ラノリン、羊毛ワックス	120	3.11
亜麻仁油、有機	120	0.80
マカダミアナッツオイル、または。	120	10.99
マンゴーバター、精製	120	11.15
マンゴーバター、精製	130	5.14
マルラオイル、コールドプレス、有機	120	44.11
ニーム・オイル、有機	110	5.74
ステアリアルアルコール	140	3.47
ザクロオイル、有機	100	0.86
サシャインチオイル、コールドプレス、有機	120	1.11
シーバックスオンオイル、有機	120	35.58
シーバックスオンシードオイル、CO2抽出、有機、(n=3)	120	0.39
ごま油	120	3.75
ごま油、有機	120	3.65

シアバター、原料	120	9.18
シアバター、精製	120	8.39
シアバター、未精製	120	2.85
シアナッツオイル、精製	120	1.51
スイートアーモンドオイル、有機	120	1.47
小麦胚芽オイル、CO2抽出、有機	120	1.73

結論

酸価や過酸化値などの典型的な脂肪パラメータは、オイルと脂肪の現在の状態を説明しているにすぎません。ただし、これらは、食品または化粧品の用途に生産されるオイルの価値を測定する重要なファクターであり、オイル・油脂製品の残りの保存期間について限られた予測を行うためにのみ使用できます。このギャップは、メトロームのランシマツ装置で簡単に測定でき、追加の評価パラメータとしての誘導時間を用いることにより埋めることができます。

誘導時間は、高温での結合脂肪酸と遊離脂肪酸の相互作用、二重結合の数、既存の抗酸化成分および酸化促進成分を反映します。これにより、オイルの品質と時間の経過とともにオイルがどのように変化するかについての全体像が得られます。

特に天然オイルに不飽和脂肪酸が多く含まれる場合、抽出方法が決定的な役割を果たします。この場合、ランシマツ法は、どの方法が最も適しているかを決定する明確な根拠となります。腐敗した天然オイルを元に戻すことはできませんが、天然オイルに近い将来腐敗することが分かっている場合、天然の酸化防止成分（ローズマリー抽出物、茶抽出物、ビタミンEなど）をあらかじめ添加することで、このプロセスを遅らせること、あるいは防ぐことができます。

従って、ランシマツで誘導時間を測定することで、油脂メーカーは、保存期間を決定し、販売前に保存期間を延長するためにさらなる措置が必要かどうかを判断することで、オイルから可能な限り多くの価値を引き出すことができます。

参考文献

[1] ISO/TR 18811:2018 Cosmetics – Guidelines on the stability testing of cosmetic products

<https://www.iso.org/standard/63465.html>

[2] ISO 16128-1:2016 Guidelines on technical definitions and criteria for natural and organic cosmetic ingredients and products — Part 1: Definitions for ingredients

<https://www.iso.org/standard/62503.html>

[3] ISO 16128-2:2017 Cosmetics — Guidelines on technical definitions and criteria for natural and organic cosmetic ingredients — Part 2: Criteria for ingredients and products

<https://www.iso.org/standard/65197.html>

[4] Stability Application Note R-029: Oxidation stability of cosmetic raw materials

<https://www.metrohm.com/en/applications/AN-R-029>

[5] Oxidation in foods and beverages and antioxidant applications Volume 2: Management in different industry sectors ISBN 978-0-08-101457-8



本社 〒143-0006
東京都大田区平和島 6-1-1
東京流通センター アネックス 9F
TEL 03-4571-1743 (タイトレーション課)
FAX 03-3766-2080
大阪支店 〒541-0047
大阪市中央区淡路町 3-1-9
淡路町ダイビル 5 階 502C
TEL 050-5050-9600 FAX 06-6232-2312
e-mail metrohm.jp@metrohm.jp