

劣化した油脂等の酸化発熱に関する検証

水田 亮*, 五味 正光**, 鳥谷 淳*

概要

油脂は、空気中の酸素による酸化で劣化して、発熱の危険性が高くなることが報告されている。これまでの検証では新品の油脂を使用していたが、本検証では実際に火災原因になると考えられる劣化した油脂に着目し、劣化の評価及び熱的危険性について検証を行った。劣化の評価は、油脂を加熱、又は紫外線照射することで劣化させ、測定器を用いて過酸化価と極性化合物量を測定した。熱的危険性は、示差熱重量同時測定装置（以下「TG-DTA」という。）を用いた測定と、恒温槽による自然発火実験を行った。その結果、過酸化価及び極性化合物量から、油脂は加熱酸化や紫外線照射で経時的に劣化することが分かった。また、劣化させた油脂の熱的特性から、加熱劣化した油脂は、新品のものよりも発熱及び発火の危険性が增大することが分かった。

1 はじめに

食用油脂及び食品中の油脂（以下「油脂」という。）には、不飽和脂肪酸が含まれており、タオルや紙等に油脂が染み込み、それらが堆積し蓄熱することで自然発火を起こす。当庁管内では、自然発火による火災は毎年 20 件前後発生している（表 1¹⁾ 参照）。油脂は、空気中の酸素により酸化されて劣化が進行する。日常で使用される油脂や火災原因となった油脂は、新品よりも一度開封したもの又は長期間保管してあったものの方が多いと考えられる。これまでの不飽和脂肪酸に関する検証で使用した油脂は新品を使用していたが、劣化した油脂は発熱の危険性が高くなることが報告されており²⁾、その発熱危険性についてより詳細な検証が望まれる。そこで、本検証は、劣化させた油脂の劣化の評価や熱的特性を調べ、劣化油脂の酸化発熱に伴う火災危険性について検証を行った。

表 1 当庁管内における自然発火による火災件数の推移

発火源	平成 20 年	平成 21 年	平成 22 年	平成 23 年	平成 24 年
油脂関係 等	12	15	16	18	19
その他	5	0	5	7	9
合計	17	15	21	25	28

2 油脂の酸化及び劣化に関する分析法

油脂を長期間空気中に放置しておくとき酸素と結合し

て次第に酸化が進み、初期の段階では不快臭を発生し、やがて刺激臭を発生して酸敗又は変敗を起こす。さらに酸化が進むと、油脂は酸素の結合により重量が増加し、重合体を生じて粘度や比重が増加してくるが、これらは自動酸化と呼ばれている。自動酸化は自己触媒的酸化で、最初に酸素と反応して生成した中間体（フリーラジカル）が次の酸化の触媒となって反応を繰り返しながら加速度的に酸化反応が進む反応機構である³⁾。油脂を高温に加熱すると、酸化の反応速度が大きくなり、重合物、環状化合物や低分子分解物など酸化生成物も生じてさらに複雑になるという加熱劣化が起こる⁴⁾。また、油脂は光によっても影響を受け、酸化反応は一般に光によって促進され、紫外線はその作用が最も強いとされる³⁾。これらの一連の油脂の酸化による分解により、油脂は劣化していく。

油脂の劣化は非常に複雑であり、その生成物は多種多様である。油脂の劣化指標としては、自動酸化の場合は主に過酸化価（PV）が挙げられ、加熱劣化の場合は酸価（AV）、カルボニル価（CV）、アニジン価（AnV）、重合物量、極性化合物量（PC）、過酸化価などの定量的な評価の他、着色、臭気、粘度、泡立ちなどの物理的な評価や官能評価が挙げられる⁴⁾。これらの評価方法は、測定方法や基準が規定されているが、多大な作業量と時間がかかってしまうので、より簡便で迅速な測定手法が望まれている。そこで、油脂の劣化の迅速で簡便な測定法について検討した結果、試験紙や簡易測定器等で簡便に測定できる過酸化価、酸価及び極性化合物量について着目した。

* 危険物質検証課 ** 四谷消防署

3 検証方法

(1) 油脂の劣化の確認

ア 油脂の劣化方法

油脂を加熱又は紫外線照射することで劣化させた。火災事例のある衣類乾燥機の使用温度は約70℃から80℃であり、また、天ぷら油の最高使用温度が約180℃であることを考慮して、加熱温度は80℃及び180℃とした。

(イ) 加熱

加熱方法は、ホットスターラー（東京硝子器械(株)、F-101NH）を用いて、50 ml ビーカーに試料を20 ml 入れ、実際の状態を考慮してスターラーを使用せずに開放状態で加熱した（図1参照）。

(ロ) 紫外線照射

紫外線照射は、紫外線照射装置（アズワン(株)、ハンディーUVランプ用キャビネット）及び紫外線ランプ（アズワン(株)、ハンディーUVランプ）を使用し、強い紫外線を想定して波長254nm、消費電力22W、紫外線強度2020 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ の紫外線ランプを2個、または波長365nm、消費電力22W、紫外線強度1820 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ の紫外線ランプを2個用いた（図2参照）。照射装置内の紫外線強度は、デジタル紫外線強度計（米国VVP社）で測定すると、波長254nmを2個用いた場合が0.51 mW/cm^2 、波長365nmを2個用いた場合が0.35 mW/cm^2 の紫外線強度であった。

加熱及び紫外線照射の時間は、48時間までとした。

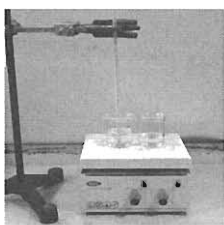


図1 加熱状況



図2 紫外線照射装置及び紫外線ランプ

イ 油脂劣化の測定方法

評価の指標として、過酸化価、酸価及び極性化合物量に着目し、測定を行った。

(イ) 過酸化価試験紙等

試験紙等は、過酸化価試験紙（柴田科学(株)）及び簡易油脂検査キットシンプルパック（柴田科学(株)）を使用した（図3参照）。それぞれ試験紙や試薬の色の変化を視覚で判断して過酸化価及び酸価を測定する。

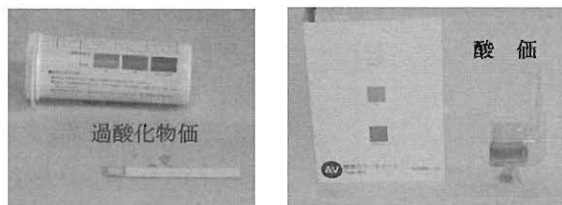


図3 過酸化価試験紙及び油脂検査キットの測定例

(ロ) 過酸化価測定器

過酸化価の測定器として、POV 過酸化価測定器 Mi490（ミルウォーキー・ジャパン(株)）（以下「過酸化価測定器」という。）を使用した（図4参照）。過酸化価測定器は、単位は meq/kg、測定値は 0.5 meq/kg 刻みで最高値は 25.0 meq/kg である。

(ハ) 極性化合物簡易測定器

極性化合物量は、食用油が劣化して生成する極性を有するすべての物質の総量のこと、トリアシルグリセロール以外のものを指しており、脂質が酸化、分解される過程で生じるカルボニル化合物、遊離脂肪酸、グリセリン等全てのもをさしている⁴⁾。極性化合物量は、劣化を把握できる指標として用いられている。極性化合物量の測定器として testo270 デジタル食用油テスター（(株) テスト）（以下「極性化合物簡易測定器」という。）を使用した（図5参照）。極性化合物簡易測定器は、単位は%、測定値は0.5% 刻みである。



図4 過酸化価測定器

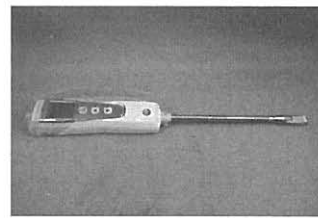


図5 極性化合物簡易測定器

(2) 劣化した油脂の危険性

ア 発熱開始温度の変化

発熱開始温度が低温側にシフトすればより発熱しやすい状況になり、発熱危険性が高くなる。よって、この発熱開始温度の変化について検証するため、TG-DTA を使用した。TG-DTA には Thermo plus EVO TG-DTA TG8120（(株) リガク）を用いて、試料容器は開放型アルミニウム製容器、昇温速度は 10℃/min、温度範囲は室温から 500℃、試料量は約 5 mg、空気流量は 100 ml/min で測定を行った。

イ 自然発火実験

恒温槽の中に、劣化させた油脂を染み込ませた綿を置き、熱電対により温度測定を行い、試料の温度上昇や発火について実験を行った（図6参照）。綿はカナキン3号（JIS L 0803 準拠）を、恒温槽は soyokaze（(株) いすゞ製作所）を、データロガーは NR-500（(株) KEYENCE）を使用



恒温槽



綿及び熱電対の設置状況

図6 恒温槽による自然発火実験

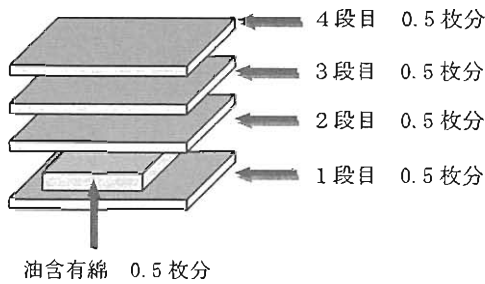


図7 綿の堆積状況の模式図

した。綿の設置状況、油脂の染み込ませ方及び熱電対の位置等は、過去の検証と同じ方法で行った⁵⁾(図7参照)。

実験に使用する綿は1枚(85cm×34cm)を32等分にし、合計2.5枚分を使用した。2.5枚分のタオルのうち保温用として2枚分、油脂を染み込ませる綿(以下「油含有綿」という。)を0.5枚分とした。堆積方法は図7のように、分割したものを0.5枚分重ねて1段とし、これをシート状に4段まで積み重ねた。綿は測定前に80℃で2時間乾燥させた後、デシケータに24時間以上保管したものを使用した。温度測定にはJIS K熱電対を使用し、油含有綿の中間部と油含有綿上部に配置して、同じ高さ3点の熱電対を設定し、3点の測定値の平均を測定結果とした。

(3) 試料

油脂は、アマニ油、ナタネ油及びオリーブ油(和光純薬工業㈱)を使用した。アマニ油は乾性油で、塗料やワックスに使用されており、ナタネ油は半乾性油、オリーブ油は不乾性油でそれぞれ食用油として使用されている。なお、乾性油はヨウ素価が130以上、半乾性油はヨウ素価が100~130、不乾性油はヨウ素価が100以下とされている。

各試料のヨウ素価の文献値を表2に示す³⁾。

表2 各試料のヨウ素価

試料名	アマニ油	ナタネ油	オリーブ油
ヨウ素価	185	102	80~90
油の種類	乾性油	半乾性油	不乾性油

4 検証結果及び考察

(1) 油脂の劣化の確認

ア 油脂の状態変化

加熱前の各油脂の着色度は無色透明であるが、加熱温度180℃では、アマニ油は加熱15時間頃から黄色になり、24時間後にはナタネ油も同様に橙色に変化した。48時間後には、アマニ油及びナタネ油は褐色になったが、オリーブ油はやや黄色になりそれ以上変化はなかった。

参考として、加熱したアマニ油の色の変化を図8に示す。

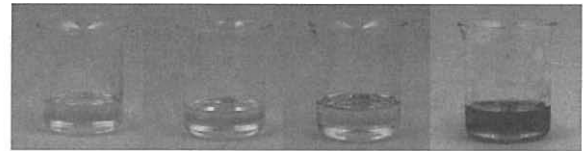


図8 加熱したアマニ油の色の変化

イ 過酸化価試験紙等

40℃と180℃の各温度で加熱した試料の過酸化価試験紙による測定結果を表3に示す。表3より、40℃で6時間加熱した試料では過酸化価は0 meq/kgで変化はなく、180℃で加熱した試料は、オリーブ油で変化がみられたが、他の油脂は0 meq/kgで変化はなかった。また、過酸化価試験紙は、測定結果が微妙な色の変化であり、0 meq/kg又は10 meq/kgの数値判断に困難な場合があった。一方、簡易油脂検査キットシンプルパックにより測定した酸価の結果は、全て0.5以下であった。

このことから、過酸化価試験紙及び簡易油脂検査キットシンプルパックは、数時間単位で加熱した場合の劣化の程度を調べるときには有効ではない結果になった。

表3 過酸化価試験紙による測定結果

温度	時間	過酸化価 (meq/kg)		
		アマニ油	ナタネ油	オリーブ油
40℃	0 h	0	0	0
	3 h	0	0	0
	6 h	0	0	0
180℃	0 h	0	0	0
	3 h	0	0	20
	6 h	0	0	30

ウ 過酸化価測定器

過酸化価測定器による過酸化価の測定結果を図9から図12に示す。なお、過酸化価は油脂の自動酸化等の初期酸化を評価し、日本の衛生規範では新しい油は10 meq/kg以下を用いることになっている⁴⁾。

図9より、加熱温度80℃では、アマニ油の過酸化価は、6時間で最高値の25.0 meq/kgに上昇し、15時間で20.5 meq/kg、24時間で5.5 meq/kgに減少した。ナタネ油は、6時間で15.5 meq/kgまで上昇した後、15時間で6.5 meq/kgに減少した。オリーブ油は、48時間後の16.0 meq/kgまで上昇傾向を示している。

図10より、加熱温度180℃では、アマニ油の過酸化価は、3時間で16.5 meq/kgまで上昇して、6時間で3.0 meq/kgまで減少し、48時間には6.0 meq/kgに上昇した。過酸化価が高くなるまでの時間は、加熱温度80℃の場合より早くなっている。ナタネ油は、24時間まで増減の変化をしながら、48時間まで上昇の傾向を示している。

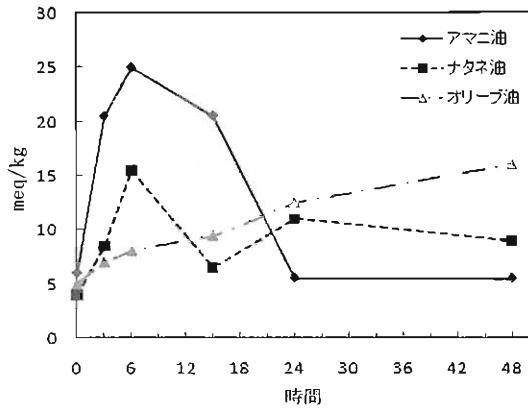


図9 加熱温度 80°Cでの各試料の過酸化価

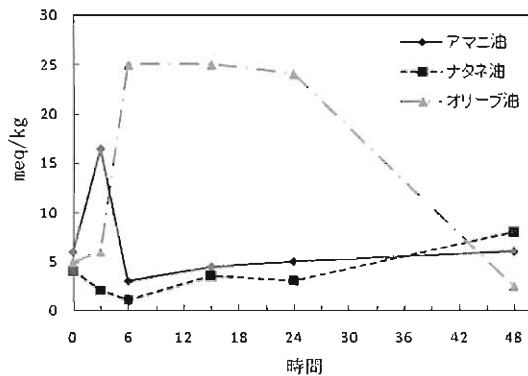


図10 加熱温度 180°Cでの各試料の過酸化価

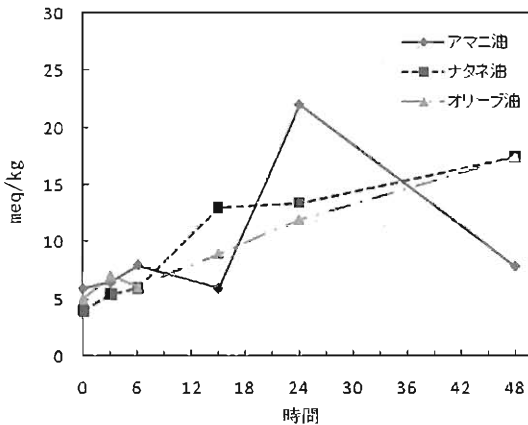


図11 紫外線波長 365nm、強度 0.35 mW/cm²での各試料の過酸化価

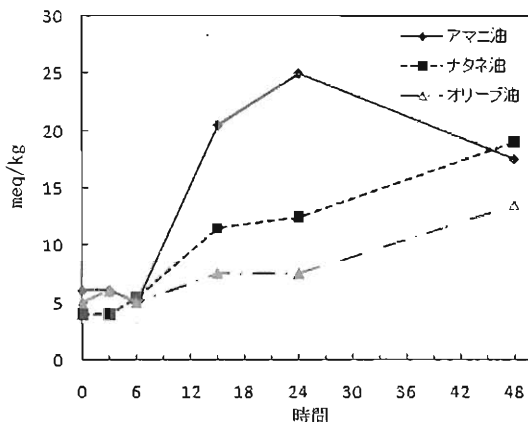


図12 紫外線波長 254nm、強度 0.51 mW/cm²での各試料の過酸化価

オリーブ油は、アマニ油より遅れて6時間で最高値の25.0 meq/kgに上昇し、15時間で減少し始め、48時間で2.5 meq/kgまで減少している。加熱温度80°Cと比較して、数時間で急上昇するような傾向になった。

図11より、紫外線波長365nm、強度0.35 mW/cm²では、アマニ油の過酸化価は24時間で22.0 meq/kgに上昇し、48時間で8.0 meq/kgに減少した。ナタネ油は、48時間後の17.5 meq/kgまで上昇傾向を示しており、加熱時のように値が急上昇する傾向はなかった。オリーブ油は、48時間の17.5 meq/kgまで上昇傾向を示した。ナタネ油及びオリーブ油は、加熱時のように値が急上昇する傾向はなかった。

図12より、紫外線波長254nm、強度0.51 mW/cm²では、アマニ油の過酸化価は15時間で20.5 meq/kgに上昇し、24時間で最高値25.0 meq/kgに、48時間で17.5 meq/kgになった。ナタネ油は、48時間の19.0 meq/kgまで上昇傾向を示した。オリーブ油は、24時間で7.5 meq/kgを示してゆるやかに上がり、48時間で13.5 meq/kgまで上昇した。ナタネ油及びオリーブ油は、加熱時のように値が急上昇する傾向はなかった。

以上のことから、油脂の種類や劣化条件により過酸化価が上昇する速さや値の大きさに違いが見られた。加熱した油は、自動酸化によるラジカル反応で過酸化物質ROOHが生成されるが、熱によってすみやかに分解されるので、ROOHの蓄積は少なくなり、油脂の過酸化価は一度最大値になった後、低くなっていくことが報告されている⁶⁾。ゆえに、過酸化価は一般的に熱分解により上昇して一度最大になったあと下がっていくが、この傾向は油種により特徴があることがみられた。紫外線照射の場合は、加熱酸化の場合と違う傾向を示し、劣化の過程が異なっていることが推測される。

エ 極性化合物簡易測定器

極性化合物簡易測定器による測定結果を図13から図16に示す。各試料の室温での極性化合物量は、アマニ油が20.0%、ナタネ油が6.0%、オリーブ油が3.5%となり、購入後開封時の時点で既に油種による違いがみられた。

図13より、加熱温度80°Cでは、アマニ油の極性化合物量は時間の経過とともに上昇傾向を示し、48時間で54.0%と他よりも最も高くなった。ナタネ油は、徐々に上昇して48時間で10.0%になった。オリーブ油は、48時間で4.5%まで少しの上昇を示した。48時間までの極性化合物量及びその上昇率は、高い方からアマニ油、ナタネ油、オリーブ油の順になった。

図14より、加熱温度180°Cでは、各油脂の極性化合物量は時間の経過とともに上昇傾向を示し、アマニ油が最も高く、ナタネ油が低い値となった。24時間までの極性化合物量及びその上昇率は、高い方からアマニ油、オリーブ油、ナタネ油の順になった。アマニ油及びオリーブ油は48時間で測定不能まで上昇し、ナタネ油及びオリ

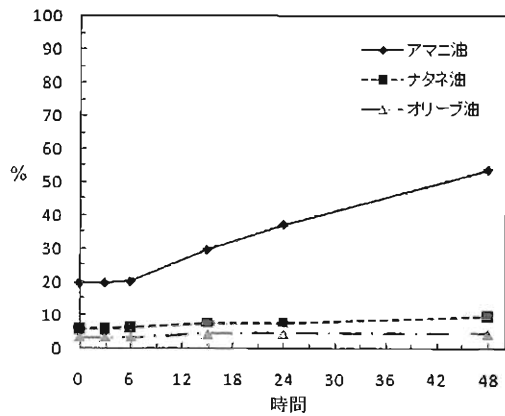


図 13 加熱温度 80°Cでの各試料の極性化合物量

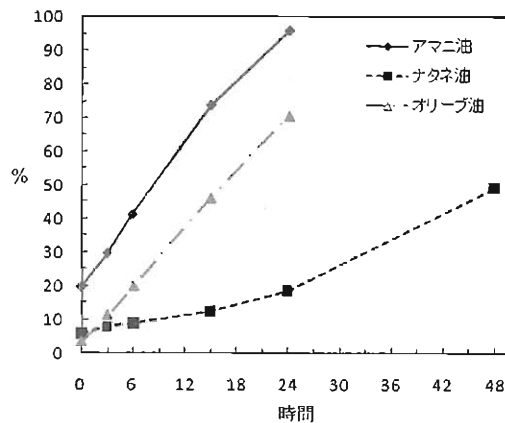


図 14 加熱温度 180°Cでの各試料の極性化合物量

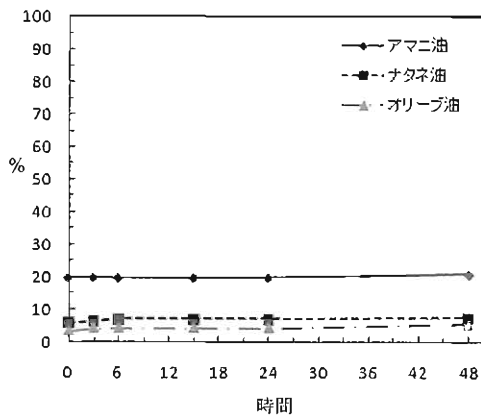


図 15 紫外線波長 365nm、強度 0.35 mW/cm²での極性化合物量

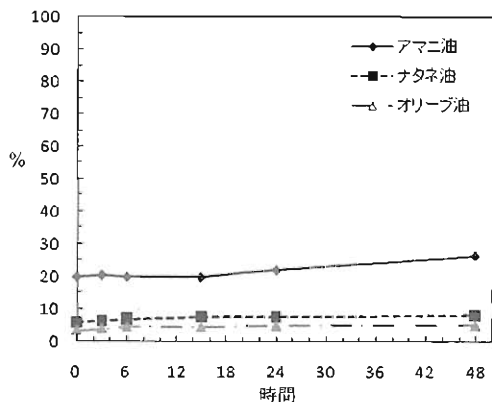


図 16 紫外線波長 254nm、強度 0.51 mW/cm²での極性化合物量

ブ油は、加熱温度 80°Cの場合よりも上昇した。

図 15 より、紫外線波長 365nm、強度 0.35 mW/cm²では、アマニ油、ナタネ油及びオリーブ油の極性化合物量は、ほとんど変化なかった。

図 16 より、紫外線波長 254nm、強度 0.51 mW/cm²では、アマニ油は 15 時間まで極性化合物量の変化はなく、24 時間から上昇し始め、48 時間で 26.5%になった。ナタネ油及びオリーブ油は、48 時間ではそれぞれ 8.0%と 5.0%になったがあまり変化を示さなかった。

油脂について世界各国の廃油基準では、極性化合物量が約 25%が目安とされており、日本では 20~25%を推奨するという報告がある⁷⁾。測定結果より、油脂が約 25%となる時間は、加熱温度 180°Cでアマニ油が約 0 から 3 時間、ナタネ油が約 24 時間、オリーブ油が約 6 時間であった。加熱温度 80°Cでは、アマニ油が 6 時間から 15 時間であり、他の油脂は 48 時間で 25%に達しなかった。

(2) 劣化した油脂の危険性

ア 発熱開始温度の変化

TG-DTA による測定結果を表 4 及び図 17 から図 20 に示す。なお、劣化させる前の各試料の発熱開始温度は、ヨウ素価の値とは逆にアマニ油が最も低く、次にナタネ油、オリーブ油の順に高くなる。

表 4 各試料の TG-DTA 測定結果

試料名	アマニ油	ナタネ油	オリーブ油
発熱開始温度	179.7 °C	201.0 °C	211.5 °C

図 17 より、加熱温度 80°Cでは、アマニ油の発熱開始温度は 15 時間後に約 19°C減少し、それ以後はあまり変化はなく、48 時間でさらに少し減少した。ナタネ油は、15 時間後に約 14°C減少し、それ以後はあまり変化は見られず、48 時間で少し減少した。オリーブ油は、48 時間まで約 12°C減少した。

図 18 より、加熱温度 180°Cでは、アマニ油の発熱開始温度は 15 時間後に約 14°C減少し、それ以後はあまり変化はなかった。ナタネ油は、24 時間まで約 16°C減少し、それ以後はあまり変化はなかった。オリーブ油は、6 時間まで約 24°C減少し、それ以後はあまり変化はなかった。

図 19 より、紫外線波長 365nm、強度 0.35 mW/cm²では、アマニ油の発熱開始温度は、6 時間まで減少して 24 時間まではあまり変化はみられず、48 時間まで約 10°C減少した。ナタネ油は、3 時間で約 10°C減少し、48 時間まで約 15°C減少した。オリーブ油は、3 時間で約 10°C減少し、48 時間まで約 12.5°C減少した。

図 20 より、紫外線波長 254nm、強度 0.51 mW/cm²では、アマニ油の発熱開始温度は、48 時間まで約 17°C減少し、加熱温度 180°Cの場合よりも減少している。ナタネ油は、6 時間で約 10°C減少し、それ以後はあまり変化は見られ

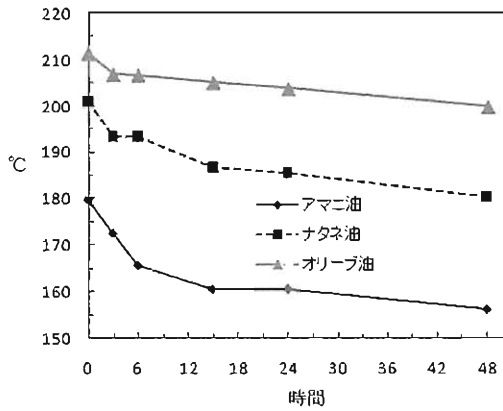


図 17 加熱温度 80°Cでの各試料の TG-DTA 測定結果

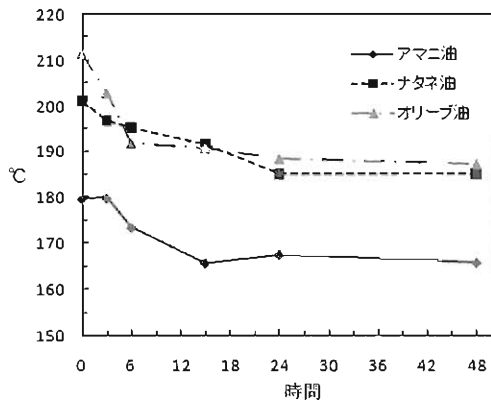


図 18 加熱温度 180°Cでの各試料の TG-DTA 測定結果

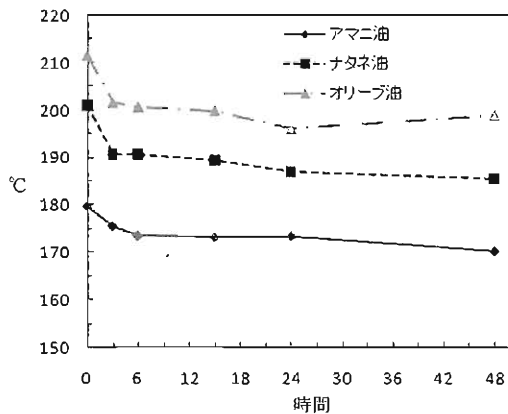


図 19 紫外線波長 365nm、強度 0.35 mW/cm²の TG-DTA 測定結果

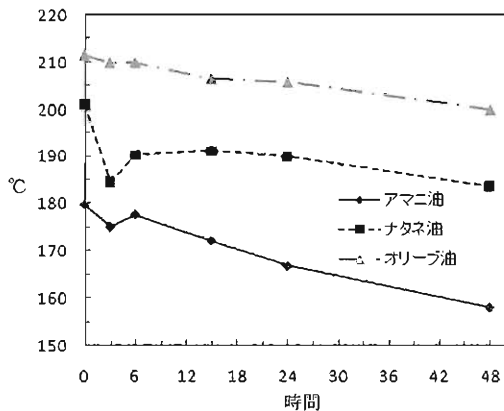


図 20 紫外線波長 254nm、強度 0.51 mW/cm²の TG-DTA 測定結果

ず、48 時間でさらに少し減少し、加熱劣化の場合と同様な傾向を示した。オリーブ油は、48 時間まで約 12°C 減少し、加熱温度 80°C の場合と同様な傾向を示した。

以上のことから、油脂の発熱開始温度は、劣化の進行とともに低温側にシフトしており、熱的な危険性が高まることが分かった。アマニ油及びナタネ油は、加熱温度 180°C よりも加熱温度 80°C の方が、発熱開始温度が少し減少しており、油種により熱的特性に特徴があることが分かった。また、発熱開始温度は、低い方からアマニ油、ナタネ油、オリーブ油の順になっており、ヨウ素価が高い油脂の方が熱的危険性は高くなっている。

紫外線照射では、紫外線波長 254nm、強度 0.51 mW/cm²の方が紫外線波長 365nm、強度 0.35 mW/cm²よりも発熱開始温度は若干減少しており、紫外線の強さが熱的特性に影響することが分かった。また、発熱開始温度の低下具合は加熱酸化の場合と同じくらいであるので、加熱時と同様に熱的危険性があることが分かった。

イ 自然発火実験

恒温槽による実験結果を図 21 に、実験に用いた試料の各加熱劣化条件と誘導期間等との関係を表 5 に示す。表 5 より、80°C で加熱劣化させなかった試料及び 3 時間加熱劣化させた試料は燃焼しなかったが、6 時間加熱劣

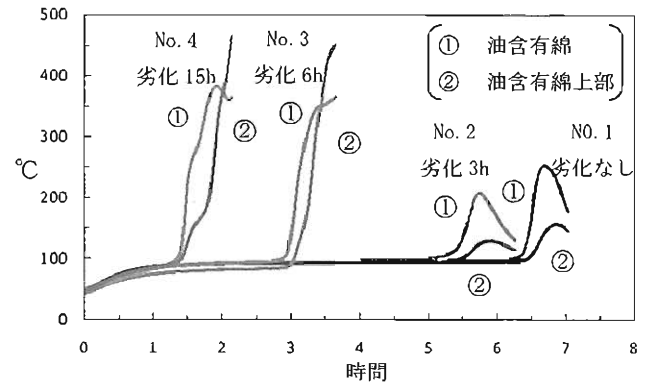


図 21 恒温槽による実験結果

表 5 試料の加熱劣化条件と誘導期間等との関係

油脂		アマニ油			
油脂量		7.5 g			
恒温槽温度		100°C			
試料	80°C加熱劣化時間	No. 1 (0 h)	No. 2 (3 h)	No. 3 (6 h)	No. 4 (15 h)
燃焼の有無		×	×	○	○
誘導期間 (h)	①	6.16 h	4.93 h	2.81 h	1.33 h
	②	6.36 h	5.40 h	2.93 h	1.40 h
最高温度 (°C)	①	252°C	207°C	365°C ≤	382°C
	②	156°C	129°C	451°C ≤	465°C ≤

※ ①：油含有綿

②：油含有綿上部

化させた試料は燃焼した。また、試料を加熱劣化させた時間が長くなるほど、誘導時間は短くなることが分かった。

5 おわりに

- (1) 加熱や紫外線照射で劣化させた油脂は、過酸化価測定器及び極性化合物簡易測定器を用いて、過酸化価及び極性化合物量を測定することにより、劣化の程度を有効に調べることができる。
- (2) TG-DTA を用いて劣化した油脂の発熱開始温度を測定することにより、油脂の劣化程度による熱的危険性を評価できる。そして、油脂は劣化の進行とともに発熱開始温度が減少し、熱的危険性が增大することが確認された。
- (3) 恒温槽による自然発火実験を行うことにより、劣化した油脂は劣化の進行とともに発熱及び発熱に伴う自然発火の危険性が增大することが分かった。
- (4) ナタネ油及びオリーブ油は食用として家庭や飲食店で日常的に使用されているので、その取り扱い時には、高温で使用したものは長く放置しないことや、日光等の強い紫外線を避ける保存方法等について考慮することが重要であると考えられる。
- (5) 火災鑑定の物件の油脂の劣化程度を、極性化合物簡易測定器と TG-DTA により把握することで、鑑定業務に活かすことができる。

[参考文献]

- 1) 東京消防庁、火災の実態、平成 21 年版～平成 25 年版
- 2) 野島裕香他、日本法科学技術学会誌、第 16 巻（別冊号）、p91、2011
- 3) 安田耕作他、油脂製品の知識、幸書房、1999
- 4) 市川和昭、総説 油脂劣化とその分析評価、名古屋文理大学紀要、第 9 号、pp. 101-108、2009
- 5) 木田清春他、不飽和脂肪酸の酸化発熱に伴う出火危険性の解明（第二報）、東京消防庁消防技術安全所報、48 号、pp. 131-138、2011
- 6) 梶本五郎、食用油の劣化の測定法と今後の展開、日本油化学会誌、第 47 巻、第 10 号、pp. 143-153、1998
- 7) 藤村浩嗣他、フライ調理現場における総合的なフライ油管理手法、日本食品化学工学会誌、第 49 巻、第 6 号、pp. 422-427、2002

Study on Heat Generation by Oxidation of Degraded Oils

Ryo MIZUTA*, Masamitsu GOMI**, Sunao TORIYA*

Abstract

Oxidation caused by oxygen in the air degrades oils and fats, and several studies have reported that this increases the risk of generating heat. In our previous studies, we had used brand new oils but in this study focused on degraded oils that could conceivably become fire causes. The purpose of this study is to evaluate degradation and thermal characteristic of oils. To evaluate degradation, we prepared heated oils and irradiated ones with ultraviolet rays and measured their peroxide values and the amounts of polar compounds. To evaluate thermal characteristic, we used thermogravimetry and differential thermal analysis (TG-DTA), and conducted a spontaneous combustion experiment in a thermostatic chamber. Considering peroxide values and amounts of polar compounds, we found that oils deteriorate over time through oxidation caused by heating or through irradiation with ultraviolet rays. From the thermal characteristic data, we also showed that degraded oils after heating had a greater risk of heating up and igniting than brand new oils.