高等学校 93

熊本県教育委員会賞

アマニ油の劣化反応の定量分析
～劣化を追う！～

熊本県立松橋高等学校　サイエンス部

[1]研究の動機

(1)はじめに

料理をする時に植物油を使うが、使用後に変色や粘りが強くなることに疑問を感じた。調べてみると、油の劣化と呼ばれ、分子構造に由来している事がわかった。

(2)劣化させてみよう…

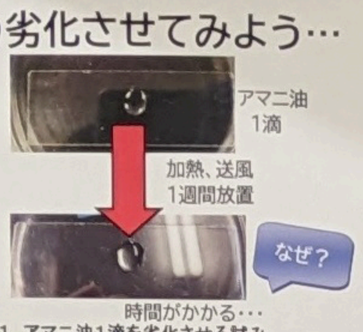
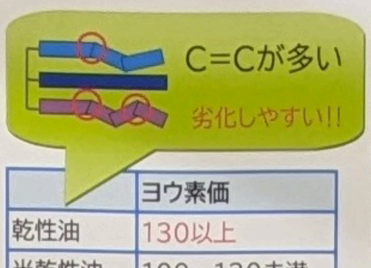


図1　アマニ油1滴を劣化させる試み

劣化が早いとされるアマニ油1滴の劣化を試みたが、固まる気配は見られず、予想以上に時間がかった(図1)。調べてみると、油が乾く過程は水の蒸発とは違う、化学変化によるものだとわかった。

(3)劣化のしやすさとは？

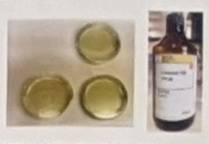


	ヨウ素価
乾性油	130以上
半乾性油	100～130未満
不乾性油	100未満

図2　油脂のヨウ素価による分類

ヨウ素価をもとに、油脂を分類すると、一番劣化しやすいものが乾性油とされている(図2)。劣化の原因は、不飽和脂肪酸の炭素間の不飽和結合によるものといわれている。その総数は、ヨウ素価として捉えることができ、油脂の劣化のしやすさはヨウ素価の多さで知ることができる。

(4)アマニ油



分類:乾性油
ヨウ素価:170～204
用途:油絵の具の展色材、木製品や革製品の仕上げ

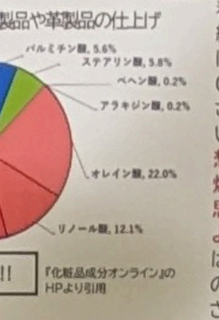


図3　アマニ油の基本情報

本研究では様々な植物油を調べた結果、アマニ油に着目した。一般的な脂肪酸組成は不飽和脂肪酸が8割ほどとされ、ヨウ素価は170～204で、ヨウ素価の高さから乾性油に分類されている(図3)。乾性油から連想されるように、簡単に乾燥する、一番身近な油だと思い、劣化の様子を見てみようと思った。劣化が食べては書とされているが、油絵の具では展色剤として活用されている。

(5)油の劣化とは

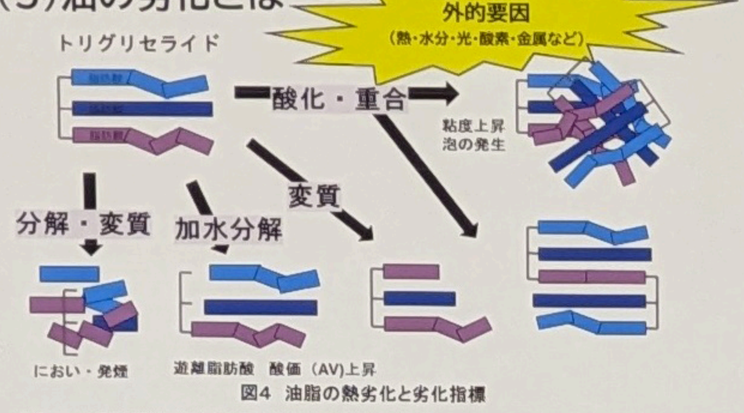


図4　油脂の熱劣化と劣化指標

一般的に、油脂は飽和脂肪酸や不飽和脂肪酸から構成されるトリグリセライドの構造を持つ。劣化とは、油脂の構造を変える多岐にわたる化学変化のことで(図4)、外的要因(熱、酸素、光、金属など)が劣化を開始、促進させると言われている。劣化反応を追跡して物性を理解することは、私たちの健康にも、素材としての可能性を考える上でも重要なことなのではないかと感じた。

[2]研究目的

自分たちでアマニ油の劣化の度合を追跡ができる定量分析の手法を確立すること

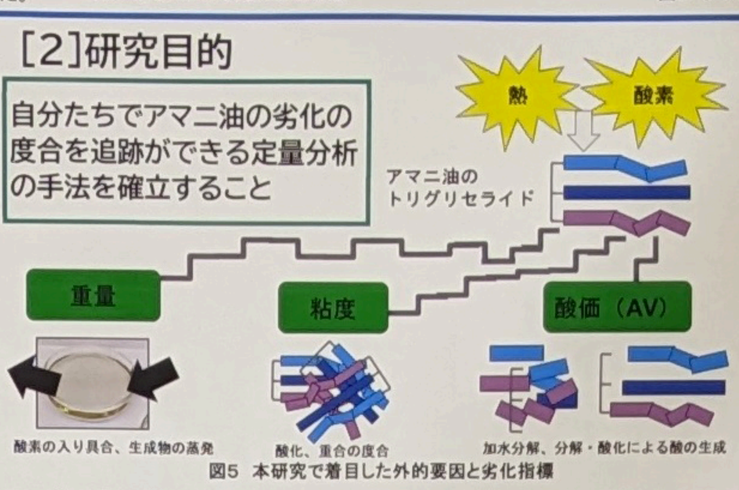


図5　本研究で着目した外的要因と劣化指標

アマニ油の劣化がどれほど進んでいるか、自分たちで定量的に分析できる手法を確立することを本研究の目的とした。劣化要因と物理的・化学的評価項目を調べ、私たちの限られた環境でできることを考えた結果、熱や酸素を原因とする劣化を対象に、物質の出入りを重量、重合の度合を粘度、分解による酸のでき具合を酸価(AV)といった変化の3項目を見ていくことにした。

[3]研究内容

本研究の内容については以下の通りとした。

研究Ⅰ　アマニ油の劣化反応の分析手法の設定

(1)　落球式粘度計の作製(粘度測定)

(2)　中和滴定による酸価(AV)の測定

研究Ⅱ　各分析方法による劣化追跡評価

実験A　温度が高くなるほど劣化は促進されるのか。

実験B　触れる空気が多いほど劣化は促進されるのか。

研究Ⅰ　アマニ油の劣化反応の分析手法の設定

(1)　落球式粘度計の作製(粘度測定)

【①原理】

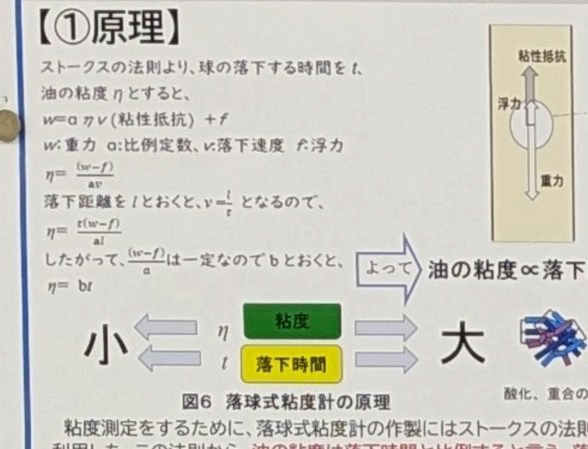


図6　落球式粘度計の原理

ストークスの法則より、球の落下する時間を t、油の粘度 η とすると、

$w=\alpha r\eta v$ (粘性抵抗)　$+f$

w: 重力　α:比例定数、v:落下速度　f:浮力

$\eta=\frac{(w-f)}{\alpha v}$

落下距離を l とおくと、$v=\frac{l}{t}$ となるので、

$\eta=\frac{t(w-f)}{\alpha l}$

したがって、$\frac{(w-f)}{\alpha}$ は一定なのでもとおくと、

$\eta=bt$

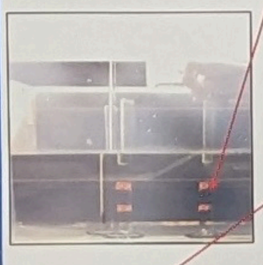
粘度測定をするために、落球式粘度計の作製にはストークスの法則を利用した。この法則から、油の粘度は落下時間と比例すると言え、落下時間が大きければ、粘度は大きい、つまり重合が進んでいるとみなして結果をまとめることにした。

【②試行錯誤した装置製作】

参考文献どおりにいかず、作製には様々な試行錯誤を重ねた。

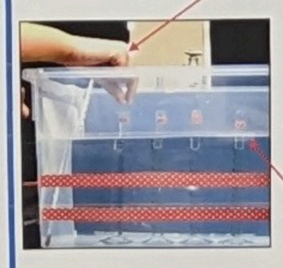
(i)落下装置の素材
ストローによる実験装置の作製を試みた。しかし、垂直にならず不安定だったため計測できずにガラスのメスシリンダーを使うことにした。

(ii)測定区間の設定
落下速度が落ち着きそうな半分より下部に区間を設けた。印の貼り付けは、ふせんをつかったり、メスシリンダーに直接テープを貼ったりしたが、最終的に水槽の外にマスキングテープを貼ることにした。



(iii)球の選定
数種類の球を用意し、確認しやすい直径5mmパール球を採用した。ガラス球だと落下速度が大きいことと、無色であるため確認できなかった。

(iv)自由落下の方法
素手で球を落下させていたが、勢いがついてしまった。自由落下するため、ピンセットを床と平行に持ち、垂直に球を投下するようにした。



(v)油の量
メスシリンダー中の油の高さが一定になるようにとから32mmまで油を入れた。

(vi)温水槽の素材
実験を重ねると、お湯を入れていたプラスチック容器が膨らんでいることに気づいたため、測定に用いる温水槽をガラス製水槽にした。

【③完成した自作装置】

写真1　本研究で使用した落球式粘度計

完成した落球式粘度計と測定条件は次のとおりである(写真1)(表1)。40℃によりやや熱いお湯を入れたガラス水槽に、測定試料の油が入ったメスシリンダーを垂直に立てた。また、常に試料油が40℃となるように測定用に別のメスシリンダーも準備して温度計で確認した。パール球は、ピンセットで垂直に落とし、一定区間を落下する時間(t)をスマートフォンで測定した。球が完全に静止し気泡が出ないことを確認して次の球を投下した。記録の精度を上げるために、測定の様子をスローモーション撮影をした。メスシリンダーには1回あたり10球落とした。

表1　粘度測定の条件

球種	5mmパール球(ABS樹脂)
撮影機種	iPhone7
撮影モード	スローモーション動画記録(240 fps)
装置容器	ガラス水槽
設定温度	40 ℃
記録時の動画再生速度	×0.25

【④落下時間Δtの記録方法】

$\Delta t=t_2-t_1$

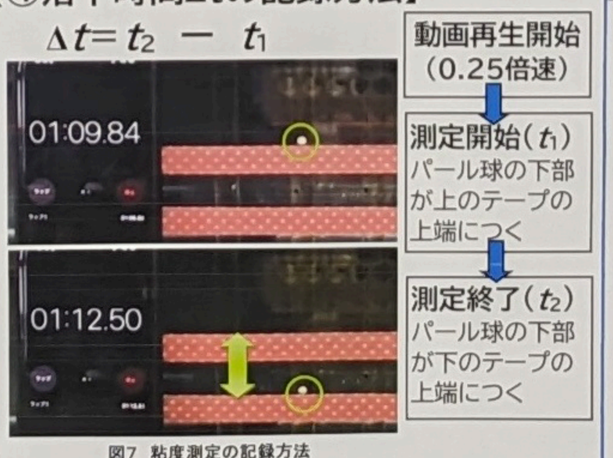
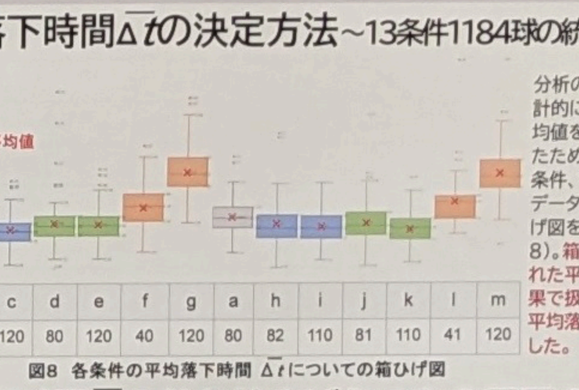


図7　粘度測定の記録方法

記録の基準や落下時間Δtの記録方法を次のように決定した(図7)。動画を0.25倍速再生をして、スマートフォンに撮影された測定開始時刻(t_1)と終了時刻(t_2)から、落下時間Δtを算出した。

【⑤平均落下時間Δtの決定方法～13条件1184球の統計分析～】



条件	a	b	c	d	e	f	g	a	h	i	j	k	l	m
球数	80	80	120	80	120	40	120	80	82	110	81	110	41	120

図8　各条件の平均落下時間 $\overline{\Delta t}$ についての箱ひげ図

分析の再現性も統計的に検証して平均値を出したかったため、全部で13条件、1184球のデータをとり、箱ひげ図を作成した(図8)。箱ひげ図に現れた平均値を、結果で扱う各条件の平均落下時間Δtとした。

【⑥平均落下時間Δtの外れ値やばらつきの原因の考察】

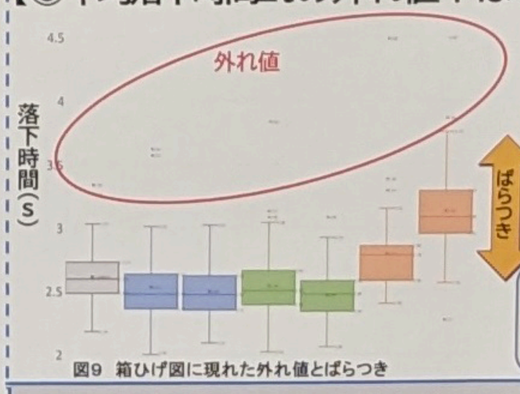


図9　箱ひげ図に現れた外れ値とばらつき

箱ひげ図には、ある程度のばらつきと、外れ値があったので動画を見て検証しながら原因を考えた。

検証結果
粘度が大きくなると、球が油突入時、大きな抵抗が生じて一旦静止した。粘度が小さいと、球が垂直に落ちないものや回転するものがみられた。

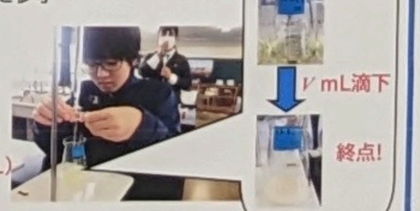
考えられる操作ミス
投入角度や勢いの違いや、温度の確認が不十分で油の中で対流が生まれたことがあげられる。

(2)　中和滴定による酸価(AV)の測定

【実験操作と算出】

＊日本農林規格を参考

アマニ油　10mL
－混合溶液:エーテル、エタノール
－指示薬:フェノールフタレイン液
－0.01mol/L 水酸化カリウム水溶液で滴定
(塩酸で標定)
－30秒振り混ぜる
－赤紫色が消えない＝終点(滴下量 V mL)



酸価(AV)の算出

図10　中和滴定の実験方法(上)および、酸価(AV)の算出方法(下)

$$酸価=\frac{0.561\,VF}{S}$$

V: 水酸化カリウム水溶液の滴下量(mL)
F: 水酸化カリウム水溶液のファクター
S: 試料重量(g)

酸価(AV)上昇↑　＝　加水分解、分解・酸化による酸の生成

酸価(AV)を求めるために、中和滴定は日本農林規格の測定を参考にして上の実験を行った(図10上)。算出式に代入した滴定量 V mLは、条件ごとに9回終点まで滴下した平均値とした(図10下)。また、酸価が上昇すれば、劣化による分解によって酸が生成されたとみなした。

研究Ⅱ　各分析方法による劣化追跡評価

実験A　温度が高くなるほど劣化は促進されるのか。

【①実験方法】

図11　実験Aの流れ

実験Aは温度の影響に注目した(図11)。まず、アマニ油をメスピペットで40mL測り、シャーレに入れた。冷蔵庫(5℃)、室温、恒温機(65℃)3つの温度設定で静置した。5日目までの重量、酸価(AV)、粘度を測り、変化を調べた。5℃、室温、65℃の条件で示した以降のグラフ中のデータは、それぞれ青、緑、赤で示すことにする。

【②結果と考察】

重量

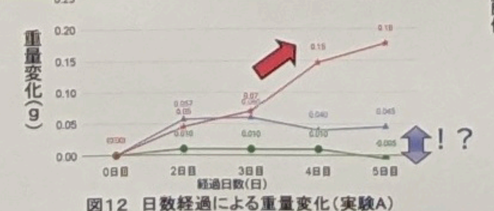


図12　日数経過による重量変化(実験A)

◆65℃では顕著に増加していたことから、空気中の酸素や水分と勢いよく化合しながら劣化したと考えた。
◆室温では増減はほぼ見られず劣化がなかったと考えた。
◆5℃ではわずかに増減が見られたことから、化合に加えて生成物が蒸発したのではないかと考えた。

一般的に温度が上がると劣化は進むとされるが、室温よりも5℃の方が劣化していたのが不思議だと感じた。

酸価(AV)

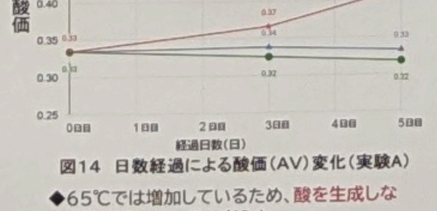


図14　日数経過による酸価(AV)変化(実験A)

◆65℃では増加しているため、酸を生成しながら劣化していると考えた。
◆室温ではここでもほぼ変わらなかったため、劣化はみられないと考えた。
◆5℃でも変化がなかったため、酸が生成されない劣化なのではと考えた。

粘度

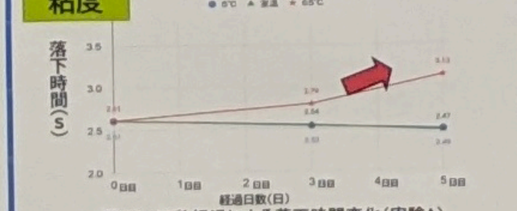
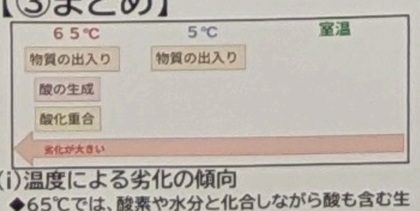


図13　日数経過による落下時間変化(実験A)

◆65℃では増加しているため重合反応で劣化していると考えた。
◆室温と5℃では少し減少していた。箱ひげ図で見られたばらつきから、誤差範囲として重合をしていないとした。差をみるためには、分析精度に課題があると考えた。

【③まとめ】



(i)温度による劣化の傾向
◆65℃では、酸素や水分と化合しながら酸も含む生成物を作り、重合もしている劣化をしていた。
◆5℃では、65℃より勢いは小さいが、物質を取り込みながら劣化していた。
◆室温では、全てが分析で変化が見られず、6日間では劣化は起こらなかった。

(ii)温度が上がればより劣化したのか。
低温で劣化が見られたというのは文献に反した。ヤシ油は低温で凝固して劣化促進されるため、アマニ油も低温で何らかの劣化が進むのではないかと考えた。

実験B　触れる空気が多いほど劣化は促進されるのか。

【①実験方法】

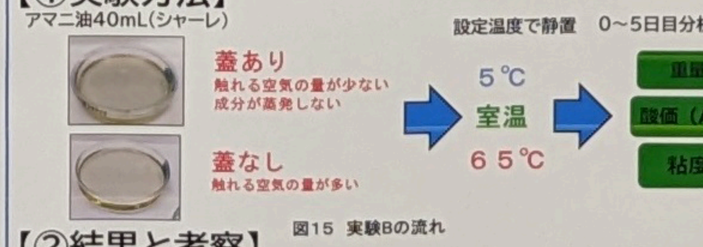


図15　実験Bの流れ

実験Bは油に触れる空気の量に注目して実験を行った(図15)。アマニ油をメスピペットで40mL測り、シャーレに入れた。空気量の調整は、『蓋あり』蓋なし』の2条件を設定することにした。その後の操作は、実験Aと同様で、分析、評価を行った。

【②結果と考察】

重量

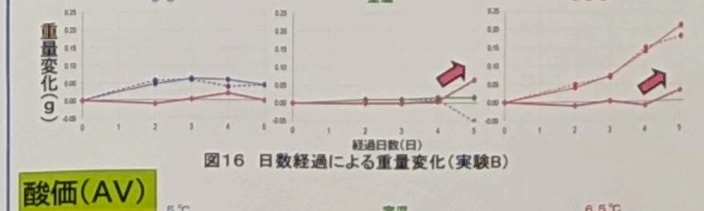


図16　日数経過による重量変化(実験B)

蓋をしても劣化の影響が思ったほど変わらなかったため、蓋内の少ない空気でも6日間で充分に劣化が進んだ。

◆65℃では両条件で増加している様子が分かり、蓋の影響を考えると、4日目以降、生成物の一部が蒸発していた影響が見られた。
◆室温では4日目以降、蒸発の影響が見られた。
◆5℃では蓋の影響があまり見られなかった。

酸価(AV)

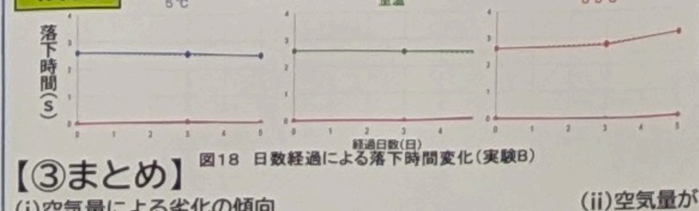


図17　日数経過による酸価(AV)変化(実験B)

空気量の変化は酸の生成に影響しなかった。高温蒸発した分解酸生成物の存在が判明。

◆65℃では5日目に酸価が上昇していたことから、蒸発した生成物の酸の影響が見られた。すっぱい匂いがあったことや文献調査から、3～5日目にある種の脂肪酸やアルデヒド由来のカルボン酸が蒸発したと考えられる。これらの酸の存在が、蓋あり」と蓋無し」の酸価(AV)の差である。
◆5℃と室温では、実験Aでも酸の生成が見られず、空気量を変えても酸は生成されなかった。

粘度

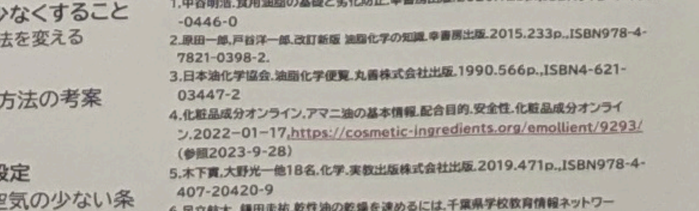


図18　日数経過による落下時間変化(実験B)

どの温度条件でも空気量による重合劣化の様子の違いが見られなかった。

◆5℃、室温、65℃すべての温度条件で、蓋の有無による空気量の違いによる落下時間の変化は6日間にわたって見られなかった。

【③まとめ】

(i)空気量による劣化の傾向
シャーレ内の少ない空気量でも6日間で充分に劣化が進むことが分かった。蓋の有無の調整では、劣化の違いはほとんど見られなかった。
蓋の有無による条件設定では、劣化生成物が閉じ込められたため、その存在を確認できた。65℃では、3～5日目に酸の劣化生成物を確認することができた。

(ii)空気量が多ければより劣化したのか。
今回の蓋の有無による条件設定では、検証することができなかった。そこで、空気量の差をさらに大きくできるように、実験手法を改善しなければならない。まずは、蓋をするよりも空気量をさらに少なくできる方法、もしくは空気がない条件を実験室で実現することができるか、考える必要があることが分かった。

[4]アマニ油劣化追跡まとめ

65℃	室温	5℃
同時に様々な劣化反応、進行も早い	6日間では劣化反応は見られない	室温よりも劣化しているのでは!?

劣化を追跡することができた!!

私たちで考えた分析手法で、アマニ油の劣化を各温度条件で追跡することができた。しかし、文献と異なる結果も得られたため、試料の準備手順の見直しが必要だ。粘度測定の精度の粗さと、蓋による空気量調整の条件設定を改善しなければならない。

[5]今後の展望

①粘度測定のばらつきや外れ値を少なくすること
⇒ 自由落下を実現するために投下方法を変える
・油量を満タンにする
・誰でもいつでも持続可能な投下方法の考案
・油中の温度の確認方法の考案

②空気量の調整による実験条件の設定
・学校の実験室で蓋をする以上に空気の少ない条件での劣化追跡は実現できるのか

③分析手法が確立したら、劣化が促進する温度の閾値がどこに存在するのか調査すること

[6]参考文献

1.中谷明浩.食用油脂の基礎と劣化防止.幸書房出版.2020.123p.,ISBN978-4-7821-0446-0
2.原田一郎,戸谷洋一郎.改訂新版 油脂化学の知識.幸書房出版.2015.233p.,ISBN978-4-7821-0398-2.
3.日本油化学協会.油脂化学便覧.丸善株式会社出版.1990.566p.,ISBN4-621-03447-2
4.化粧品成分オンライン.アマニ油の基本情報.配合目的.安全性.化粧品成分オンライン.2022－01－17.https://cosmetic-ingredients.org/emolliient/9293/(参照2023-9-28)
5.木下實,大野光一他18名.化学.実教出版株式会社出版.2019.471p.,ISBN978-4-407-20420-9
6.足立航大 .鎌田圭祐.乾性油の乾燥を速めるには.千葉県学校教育情報ネットワーク.2019.https://www.chiba-c.ed.jp/funako/ttto kousin/ssh/research/2019/2019.09c1.pdf(参照2023-8-3)
7.農林水産 食用植物油脂の日本農林規格.農林水産省.2016-02-24.https://www.maff.go.jp/j/jas/jas kikaku/pdf/kikaku 01.syokyu 160224.pdf(参照2023-8)

[7]謝辞

本研究で、研究のご助言や発表資料の準備、イラストの提供でご支援頂き、ありがとうございました。

崇城大学　工学部　ナノサイエンス学科
迫口　明浩　教授

崇城大学　入試課
栗谷　雅之　様

松橋高校　サイエンス部　3年生
池田舞桜さん、石本琉花さん
山中瑞さん、中川大輔さん
藤田幸樹さん