

油脂中のトコフェロールの分解に及ぼす油脂の熱酸化と加水分解促進剤，ならびにそれらの阻害剤の影響について

Influence of Thermal Oxidation and Hydrolytic Promoters of Oil and Their Inhibitors on Decomposition of Tocopherol in Oil

梶本 五郎*
(Goro Kajimoto)

嘉ノ海有紀*
(Yuki Kanomi)

The effect of thermal oxidation and hydrolytic promoters of oil or their inhibitors were investigated on the deterioration of oil and decomposition of tocopherol (Toc) in oil with or without an aluminum cover float. Vegetable oils (soybean, hardened soybean, rapeseed and olive oils) under the presence of oxidation promoters of oil (ferric and cupric stearates), hydrolytic promoters of oil (stearic and citric acids, or magnesium oxide) and their inhibitors were heated in glass tubes (2.7×20 cm) at 180°C.

The deterioration of oil and decomposition of Toc in oil were apparently promoted by addition of ferric and cupric stearates. On the other hand, the added silicone oil, *tert*-butylhydroquinone (TBHQ) and ascorbyl palmitate (As. P) showed preventive effects on the deterioration of oil and decomposition of Toc in oil. And moreover, the deterioration of oil and decomposition of Toc in oil containing As. P heated with the aluminum cover float were clearly less than those without the float.

油脂中のトコフェロール (Toc) は加熱により減少するが、Toc が完全に消失すると油脂の酸化安定性も急激に減少することを明らかにした^{1,2)}。ところで、油脂の酸化安定性は油脂を構成する脂肪酸組成、Toc や微量金属および遊離脂肪酸などの含有量によって異なるが、銅や鉄などの微量金属、遊離脂肪酸などは油脂の酸化を促進させることはよく知られている。近年、製油技術、貯蔵法の進歩で良質の食用油が得られるようになったとはいえ、いったん使用されるとさまざまな変化をうける。たとえば、フライ操作中に揚げ種から微量の金属がフライ油の方に移行してきたり、揚げ種中の水分によってフライ油が加水分解をうけて遊離脂肪酸が生成する。

しかし、フライ油に移行してきた微量金属や生成物である遊離脂肪酸が油脂中の Toc の分解にどの程度にかかわっているかということについてはよくわかっていない。そこで、今回、油脂の熱酸化促進剤である銅や鉄、加水分解促進剤である脂肪酸、あるいは、それらの阻害

剤を油脂に添加した場合、ならびに油脂表面に接する空気を遮断したとき、これらの添加物が油脂の熱酸化と Toc の分解にどのような影響を及ぼすかについて検討した。

実験方法

1. 試料油

精製直後の添加物無添加の大豆油、大豆硬化油、なたね油およびオリーブ油を用い、これらはいずれも日清製油 (株) からの提供を受けた。油脂の一般性状、脂肪酸および Toc 組成は Table 1 のとおりである。なお、オリーブ油には α -Toc (純度 95%，エーザイ (株)) を補足した。それはオリーブ油には Toc 含有量が少なく、また、短時間の加熱で完全に消失するため、本実験の目的とする油脂の熱酸化促進剤およびその抑制剤添加による Toc の残存量を調べるのが困難であったからである。また、 α -Toc を添加したのは、オリーブ油は α -Toc が主成分であるのでそれに合したからである。

* 神戸学院大学栄養学部

油脂中のトコフェロールの分解に及ぼす油脂の熱酸化と加水分解促進剤，ならびに阻害剤の影響について

Table 1. Analytical data of the oils used in the present work

		Oil			
		Rapeseed	Soybean	Hardned soybean	Olive
Iodine value		117.3	133.0	79.8	83.9
Saponification value		188.7	190.0	191.6	192.0
Acid value		0.04	0.01	0.02	0.10
Peroxide value (meq/kg)		0.1	0.1	0.1	0.2
Carbonyl value		1.6	2.0	1.3	1.6
Anisidine value		2.1	1.3	1.2	1.4
Fatty acid composition ^{a)}	14:0	0.1	0.1		
	16:0	5.5	11.5	12.4	12.5
	16:1	0.4			
	18:0	1.4	3.5	6.3	3.1
	18:1	59.1	23.5	73.0	74.2
	18:2	21.4	53.1	7.2	9.5
	18:3	10.8	7.9	0.4	
	20:1	0.1			
	22:0	0.2			
	22:1	1.1			
Total SFA ^{b)} (%)		7.2	15.0	18.7	15.6
Total USFA ^{c)} (%)		92.8	84.5	80.6	84.4
Tocopherol content (mg/100 g oil) ^{d)}	α -Toc	14.4	3.3	3.0	6.4 (29.0)
	β -Toc		0.9	0.7	
	γ -Toc	25.5	64.0	45.0	1.0
	δ -Toc	0.7	28.5	20.0	
	Total Toc ^{e)}	40.6	96.7	68.7	7.4 (36.4) ^{f)}

a) Measured by gas liquid chromatography. b) Saturated fatty acids.

c) Unsaturated fatty acids. d) Measured by HPLC. e) Sum of α -, β -, γ - and δ -tocopherols. (), Added tocopherol. f) Sum of tocopherol in original oil and added tocopherol.

2. 添加物と添加油の調製

通常，油脂の熱酸化促進剤としてステアリン酸鉄，ステアリン酸銅，その抑制剤としてシリコーン油，加水分解促進剤としてステアリン酸，クエン酸，酸化マグネシウム，その抑制剤としてカポック油などが知られている³⁾。そこで，これらを大豆硬化油やオリーブ油に添加した。添加量はステアリン酸鉄，ステアリン酸銅，水酸化カリウムおよび酸化マグネシウムはそれぞれ0.1%（鉄としてはおよそ0.006%，銅として0.01%），ステアリン酸は1%，カポック油は10%，シリコーン油は5 ppm 添加したものを用意した。添加量が異なるのは，ステアリン酸鉄やステアリン酸銅は少量の添加でも油脂の熱酸化と Toc の分解が著しいので0.1%にした。クエン酸と水酸化カリウムは油脂に難溶のため0.1%，カポック油とシリコーン油は文献^{3,4)}にしたがい10%と5 ppm にした。

なお，クエン酸と水酸化カリウムはエタノールで所定

濃度に溶解したものを油脂に0.1%になるよう添加した。カポック油は日本油料検定協会からの譲与を受け使用前に精製した。精製はシリカゲルカラムに油脂を負荷し，*n*-ヘキサンで溶出後，ヘキサンは減圧除去した。シリコーン油は既報⁵⁾と同じものを用い，その他はナカライテスク（株）より購入した。

3. 油脂表面の被覆法と添加油の調製

2項の実験は，油脂の熱酸化および加水分解促進剤，ならびにそれらの抑制剤が油脂の酸化と Toc の分解にどの程度かわっているかを調べるのが目的であった。一般に油脂の熱酸化は油脂表面に接する空気面積の割合を小さくするほど抑制されるが，逆に加水分解は起こりやすくなるといわれている。

そこで，アルミはくで油脂表面を被覆することにより油脂の酸化と Toc の分解がどうかわるかを調べることにした。同時にステアリン酸，ステアリン酸鉄，シリコーン油，アスコルビルパルミテート (As. P)，*tert*-

butylhydroquinone (TBHQ) および β -カロチンなどを添加した油脂についてアルミはくで油脂表面を被覆した場合としない場合の油脂の酸化と Toc の分解におよぼす影響についても検討した。

ステアリン酸, ステアリン酸鉄およびシリコン油は 2 項同様, 1.0%, 0.1% および 5 ppm, As. P は 0.3%, TBHQ と β -カロチンは 0.1%, ステアリン酸鉄と As. P の混合物 (0.1 と 0.3%) を油脂にそれぞれ添加したものを用意した。各添加油の 20 g をガラス試験管 (径 2.7 cm, 長さ 20 cm, 表面積 5.7 cm²) に秤取する。同試験管をそれぞれ 2 本ずつ用意し, 一方には径 2.7 cm の円形 (面積 5.7 cm², 厚さ 1 mm) に切ったアルミはくを油面に接するように覆いをした。これらをステアリン酸, ステアリン酸鉄, シリコン油, As. P, TBHQ, β -カロチン添加被覆油脂とそれぞれ呼ぶことにする。As. P, TBHQ, β -カロチンは前報⁶⁾ と同じものを使用した。

4. 油脂の加熱

2 および 3 項で調製した各添加油を油浴中 180°C で加熱した。なお, 加熱初期の 5 分間は油脂をガラス棒で攪拌しながら加熱し, 被覆油脂の場合は, 5 分後, アルミはくで油脂表面を被覆した。

5. 油脂の性状およびトコフェロールの測定

加熱油の熱酸化度の指標としてアニシジン価 (An. V), カルボニル価 (CV) を選び, An. V, CV, 酸価 (A. V) は基準油脂分析試験法⁷⁾, Toc 量は既報⁸⁾ の方法に

準じて HPLC で測定した。Toc の分解率 (あるいは残存率) の求め方は既報⁸⁾ 同様の方法によった。すなわち, 加熱後の試験油をとり, 全 Toc 量 (α -, β -, γ - および δ -Toc の合算したもの) を求め, 実験開始時の全 Toc 量に対する割合から Toc の残存率を算出した。同一実験を 3 回繰り返し, その平均値を示した。

結果と考察

1. 添加物による油脂の熱酸化とトコフェロール量

油脂の熱酸化および加水分解促進剤, ならびにそれらの抑制剤添加による加熱後の油脂の熱酸化度 (An. V, CV) と Toc の残存率を Fig. 1, Fig. 2 に示す。無添加大豆硬化油に比べてステアリン酸鉄やステアリン酸銅添加大豆硬化油などは An. V, CV, A. V のいずれも高い。すなわち, 油脂の熱酸化度は高く, Toc は残存していなかった。なお, 両添加物の場合は加熱 3 時間後には Toc は完全に消失していた。これらの添加物は油脂の熱酸化促進剤である。一方, 熱酸化抑制剤であるシリコン油, あるいは水酸化カリウムの添加油では, 油脂の An. V, CV とともに低く, Toc の残存率も高い。ステアリン酸の場合は, 無添加油よりも An. V, CV はいずれも高いが, ステアリン酸鉄添加油よりも低い。A. V はステアリン酸を添加しているので, 当然かも知れないが他のいずれの添加油よりも高い。油脂の加水分解促進剤であるクエン酸や酸化マグネシウム, その抑制剤であるカポック油などの添加油の An. V, CV および A. V

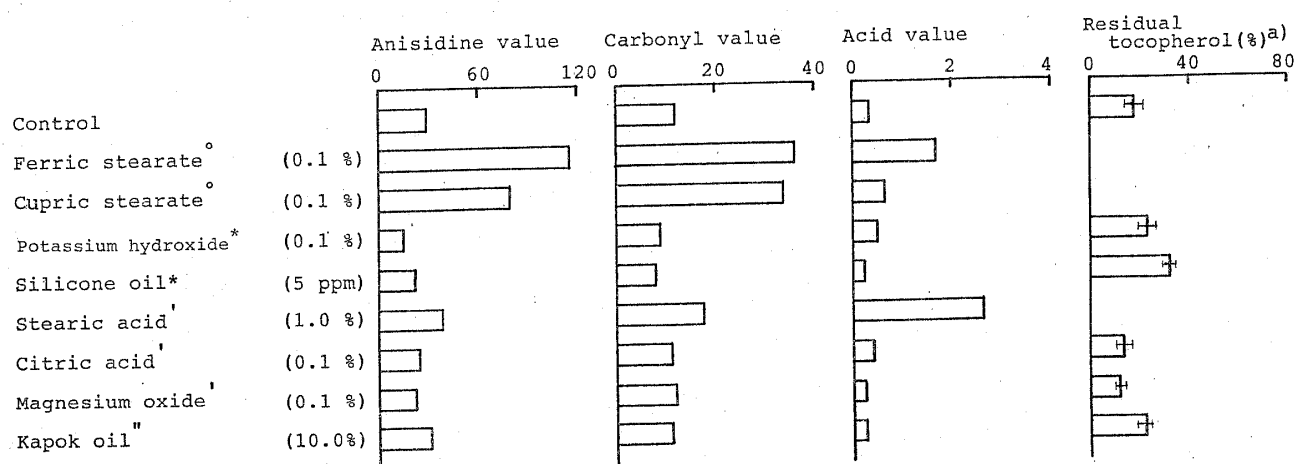


Fig. 1. Effect of additives on the thermal oxidation and decomposition of tocopherol in hardened soybean oil by heating.

Sample oil (20 g) in a glass tube were heated at 180°C for 30 h.

* Thermal oxidation promoter of oil.

* Thermal oxidation inhibitor of oil.

' Hydrolytic promoter of oil.

" Hydrolysis inhibitor of oil.

Control, no addition of additives. Silicone oil, dimethyl polysiloxane KF-96.

a) The ratio of the residual amounts of total tocopherols (sum of α -, β -, γ - and δ -tocopherols) in heated hardened soybean oil to their initial amounts. Each bar represents mean $\pm$ standard deviation (n=3).

油脂中のトコフェロールの分解に及ぼす油脂の熱酸化と加水分解促進剤，ならびにそれらの阻害剤の影響について

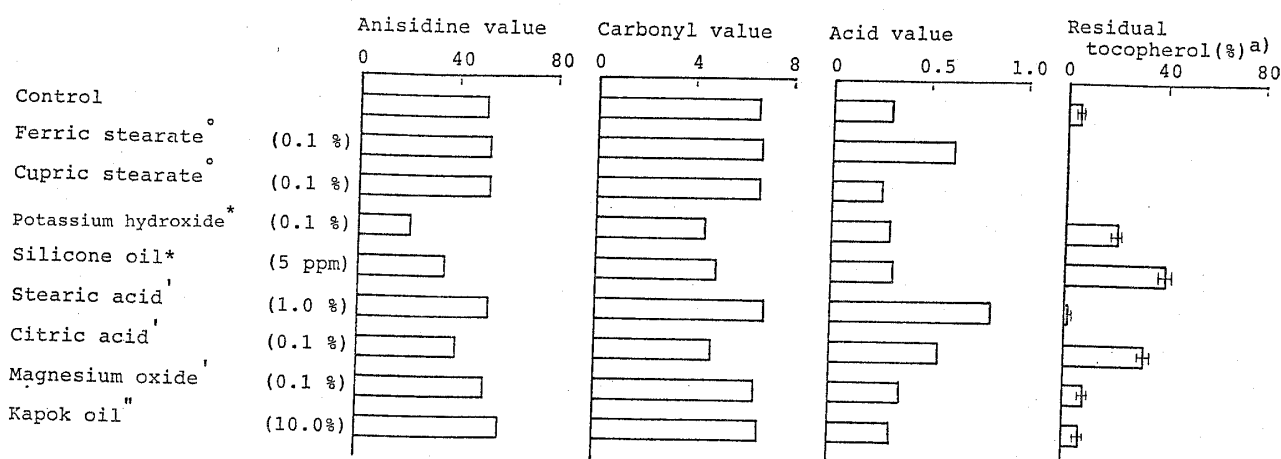


Fig. 2. Effects of additives on the thermal oxidation and decomposition of tocopherol in olive oil by heating. Sample oil (20 g) in a glass tube were heated at 180°C for 5 h.

° Thermal oxidation promoter of oil.

* Thermal oxidation inhibitor of oil.

' Hydrolytic promoter of oil.

" Hydrolysis inhibitor of oil.

Control, no addition of additives. Silicone oil, dimethyl polysiloxane KF 96.

a) The ratio of the residual amounts of total tocopherols (sum of α -, β -, γ - and δ -tocopherols) in heated olive oil to their initial amounts. Each bar represents mean $\pm$ standard deviation (n=3).

は、いずれも無添加油のそれらの値とほぼ同じであった。

オリーブ油は5時間後の結果であるので、各添加油の An. V, CV との間には顕著な差はみられなかった。しかし、クエン酸、水酸化カリウムおよびシリコン油などの添加油では、無添加油の An. V, CV よりもやや低く、Toc の残存率は高い。両油脂とも油脂の熱酸化促進剤は油脂の酸化と Toc の分解を高め、熱酸化抑制剤は油脂の酸化と Toc の分解を抑制している。一方、油脂の加水分解促進剤はクエン酸を除いて油脂の酸化を促進したり、Toc の分解を高めることもなく、その抑制剤も Toc の分解を防止していない。クエン酸添加オリーブ油で Toc の熱分解防止効果が認められたのは、おそらく、大豆硬化油に比べて加熱時間が短いため、クエン酸がシネルギストとしての効果を発揮したのかもしれない。

2. 各添加油の被覆とトコフェロールの分解

前項で油脂の熱酸化促進剤は油脂の酸化と Toc の分解を高め、その抑制剤は油脂の酸化と Toc の分解をいくらか防止できることを知った。ついで、油脂表面をアルミはくで被覆し、油脂の酸化条件をかえた場合に、油脂の熱酸化および加水分解促進剤、あるいは As. P, TBHQ, β -カロチンなどの抗酸化剤が油脂の酸化と Toc の分解にどのような影響をあたえるかについて検討した。結果を Table 2, Table 3, Table 4 に示す。30 時間後の無添加大豆油について、無被覆と被覆油の An. V, CV を比較すると、無被覆油に比べて被覆油の方が両値ともに低く、Toc の残存量も多い。すなわち、空気との接触

を抑えることにより油脂の酸化をいくぶん防止した。一方、大豆油の A. V は、無被覆対照油の 0.30 に比べ、被覆対照油の A. V は 0.54 (Table 2) で、被覆油の方が高い。同様、オリーブ油 (Table 3) の場合も無被覆対照油の A. V 0.31 に比べ、被覆対照油 (A. V 0.45) の方が高い。おそらく、生成した遊離脂肪酸の蒸発がアルミはくで阻止されたため遊離脂肪酸が蓄積されたこと、ならびに蓄積された遊離脂肪酸により油脂の加水分解が促進されたことによるものと思われる。

As. P, シリコン油, TBHQ の添加油の An. V と CV は、無被覆および被覆の場合も無添加油よりもいずれも低く、Toc の残存率は高い。ことに被覆油でこれらの添加物の効果は大きい。一方、 β -カロチンは油脂の酸化と Toc の分解を高め、被覆によっても Toc の分解を防止できなかった。添加物による油脂の熱酸化防止効果は、それぞれ添加量が異なるので比較できないが、用いた中では TBHQ が最も熱酸化防止効果は高い。ただし、被覆条件下では、TBHQ よりも As. P の方が油脂の酸化と Toc の分解防止効果は大きい。おそらく、As. P は空気中の酸素により容易に酸化されるが、被覆の場合には酸素による酸化分解が非常に少なく、油脂中の Toc の相乗剤としての効果を発揮したためと思われる。 β -カロチンは被覆条件下でも Toc の分解防止効果が認められないのは、一重項酸素発生系とは異なり、加熱下では抗酸化作用を有しないこと、ならびに Toc の相乗剤としての作用を有しないことによるものと思われる。むしろ、 β -カロチンの分解生成物が油脂の酸化を促進さ

Table 2. Effects of promoters or inhibitors on the deterioration of oil and decomposition of tocopherol in oil heated without or with an aluminum foil

	Soybean oil ^{a)}															
	Float ^{b)}															
	Without								With							
	Cont- rol ^{c)}	As. P (0.3 %)	SO (5 ppm)	TBHQ (0.1 %)	β - Car. (0.1 %)	St. A (1.0 %)	Fe. Ste. (0.1 %)	Fe. Ste. +As. P (0.3 %)	Cont- rol ^{c)}	As. P (0.3 %)	SO (5 ppm)	TBHQ (0.1 %)	β - Car. (0.1 %)	St. A (1.0 %)	Fe. Ste. (0.1 %)	Fe. Ste. +As. P (0.3 %)
Anisidine value	143	101	120	90	176	141	391	381	120	28	95	80	171	147	237	46
Carbonyl value	16.4	12.2	15.0	10.8	19.1	16.0	54.4	55.9	12.4	4.5	14.1	9.2	18.5	17.5	28.6	7.7
Acid value	0.30	0.47	0.25	0.18	0.26	1.00	1.84	2.21	0.54	1.0	0.58	0.73	0.63	1.59	1.53	1.46
Residual Toc(%) ^{d)}	45.0	55.0	47.9	67.8	24.1	40.0	0	0	58.5	92.0	58.8	78.7	28.3	38.0	0	49.0
S. D ^{e)}	4.1	3.6	2.8	1.2	2.5	2.4	0	0	3.1	4.3	2.6	2.0	1.6	1.8	0	3.3

a) Soybean oil (20 g) in glass tube (2.7×20 cm) were heated at 180°C for 30 h. b) Float of aluminum foil. c) No addition of additives. d) The ratio of the residual amounts of tocopherol (sum of α -, β -, γ - and δ -tocopherols) in heated oils to their initial amounts. Each value is an average of 3 determination. e) Standard deviation (n=3).

As. P, ascorbyl palmitate. SO, silicone oil, dimethyl polysiloxane KF-96. TBHQ, *tert*-butylhydroquinone. β -Car., β -carotene. St. A, stearic acid. Fe. Ste., Ferric stearate.

Table 3. Effects of promoters and inhibitors on the deterioration of oil and decomposition of tocopherol in oil heated without or with aluminum foil

	Olive oil ^{a)}															
	Float ^{b)}															
	Without								With							
	Cont- rol ^{c)}	As. P (0.3 %)	SO (5 ppm)	TBHQ (0.1 %)	β -Car. (0.1 %)	Fe. Ste. (0.1 %)	Fe. Ste. +As. P (0.3 %)	Cont- rol ^{c)}	As. P (0.3 %)	SO (5 ppm)	TBHQ (0.1 %)	β -Car. (0.1 %)	Fe. Ste. (0.1 %)	Fe. Ste. +As. P (0.3 %)	Fe. Ste. +As. P (0.3 %)	Fe. Ste. +As. P (0.3 %)
Anisidine value	50.0	38.0	38.0	37.0	53.0	52.0	51.0	37.0	21.0	25.0	30.0	47.2	54.0	28.0		
Carbonyl value	6.6	4.6	5.0	4.0	7.2	6.8	6.6	5.8	2.2	3.7	4.8	6.2	6.6	4.5		
Acid value	0.31	0.69	0.34	0.30	0.37	0.65	0.70	0.45	0.93	0.50	0.20	0.49	0.70	0.86		
Residual Toc(%) ^{d)}	4.0	64.0	14.0	95.0	0	0	0	37.3	93.0	44.0	95.3	17.1	0	41.3		
S. D ^{e)}	0.8	3.2	0.9	2.1	0	0	0	2.5	0.9	1.4	1.2	2.6	0	3.0		

a) Olive oil (20 g) in glass tube (2.7×20 cm) were heated at 180°C for 5 h. b) c) d) e) for abbreviations see Table 2. As. P, ascorbyl Palmitate. SO, silicone oil, dimethyl polysiloxane KF-96. TBHQ, *tert*-butylhydroquinone. β -Car., β -Carotene. Fe. Ste., ferric stearate.

せたのではないかと推測される。

ステアリン酸鉄添加無被覆大豆油の An. V, CV, A. V は Fig. 1, Fig. 2 に示した大豆硬化油やオリーブ油と同様、いずれの値も著しく高く、Toc は 3 時間後で完全に消失していた。また、ステアリン酸鉄に As. P を併用しても無被覆条件下では As. P による油脂の酸化防止と Toc の分解防止効果はともにみられなかった。一方、被覆条件下では、ステアリン酸鉄添加油の An.

V, CV, A. V は無被覆のステアリン酸鉄添加油に比べいずれの値も低い。すなわち、空気を遮断することによりステアリン酸鉄による油脂の酸化がかなり抑えられた。さらに As. P を併用添加した場合には油脂の酸化と Toc の分解はより大きく防止された。上述したごとく被覆の場合には油脂中に As. P が多く残存していたためと思われる。一般にアスコルビン酸 (As. A) の作用は、油脂の酸化 (ラジカル反応) で生じた不飽和脂肪酸のペル

油脂中のトコフェロールの分解に及ぼす油脂の熱酸化と加水分解促進剤, ならびにそれらの阻害剤の影響について

Table 4. Effect of ascorbyl palmitate and silicone oil on the deterioration of oil and decomposition of tocopherol in oil heated without or with an aluminum foil.

	Rapeseed oil ^{a)}					
	Float ^{b)}					
	Without			With		
	Control ^{c)} (0.3%)	As. P (5 ppm)	SO (5 ppm)	Control ^{c)}	As. P (0.3%)	SO (5 ppm)
Anisidine value	147.0	92.0	130.0	89.0	20.0	80.0
Carbonyl value	13.6	11.1	12.0	12.2	4.3	11.2
Acid value	0.30	0.57	0.26	0.70	0.84	0.64
Residual Toc(%) ^{d)}	41.3	62.0	50.3	67.1	85.0	73.4
S.D. ^{e)}	2.5	3.4	2.0	4.0	2.7	3.2

a) Rapeseed oil (20 g) in glass tube (2.7×20 cm) were heated at 180°C for 30 h. a)b)
c)d)e), for abbreviations see Table 2. As. P, ascorbyl palmitate. SO, silicone oil.

オキシドラジカル (ROO·) に, Toc の水素原子 (クロマン環の OH 基) を供与し, 自らはクロマンラジカル (Toc·) になる。その Toc· に As. A が作用し元の Toc に再生させる。したがって, たとえステアリン酸鉄によって油脂の酸化が促進されても As. A が存在すれば, 油脂の酸化と Toc の消失を遅らせることができたものと考えられる。

日常の揚げ物条件下では空気を遮断することはできないが, 連続加熱下でも揚げ物を行わない場合には, 油面に蓋をし, あわせ経時的に As. P を添加することが望ましい。

Table 3, Table 4 のオリーブ油およびなたね油の場合も無被覆油よりも被覆油の方が An. V, CV 値ともに低く, Toc の分解も少ない。被覆油に As. P を添加したものは, シリコン油や TBHQ 添加油よりも油脂の熱酸化度は低かった。

要 約

油脂の熱酸化および加水分解促進剤, ならびにそれらの抑制剤を添加した油脂について, アルミはくで油脂表面を被覆した場合と無被覆条件下での油脂の酸化とトコフェロール (Toc) の分解におよぼす影響について検討した。

1. 油脂の熱酸化促進剤であるステアリン酸鉄やステアリン酸銅は油脂の酸化と Toc の分解を著しく促進させたが, その抑制剤であるシリコンは油脂の酸化と Toc の分解をいくらか防止した。

2. 油脂の加水分解促進剤であるステアリン酸, クエン酸, 酸化マグネシウムならびにその抑制剤であるカボック油などは, 油脂の酸化と Toc の分解にはほとんど関与していなかった。

3. アニジジン価, カルボニル価からみた油脂の酸化

度は無被覆油に比べ被覆油の方が低く, また Toc の分解も少ない。しかし, 油脂の酸価は被覆油の方が高い。

4. アスコルビルパルミテート (As. P), TBHQ の添加は油脂の酸化と Toc の分解を防止した。ことに被覆条件下では As. P の添加効果は大きい。一方, β-カロチンは被覆有無にかかわらず, 油脂の酸化と Toc の分解を促進した。

5. 被覆条件下では, ステアリン酸鉄による油脂の酸化と Toc の分解は, 無被覆条件下よりも小さく, さらに As. P を併用することにより油脂の酸化と Toc の分解を大きく防止した。

文 献

- 1) 梶本五郎・吉田弘美・芝原 章: 栄食誌, **38**, 301 (1985)
- 2) 梶本五郎・吉田弘美・芝原 章: 栄食誌, **40**, 321 (1987)
- 3) 太田静行・湯木悦二: フライ食品の理論と実際, p. 91, 108 (1976), 幸書房 (東京)
- 4) 太田静行・清水康之・衣川雅浩・戸崎健太郎・鳥取義巳: 油化学, **39**, 23 (1990)
- 5) 梶本五郎・嘉ノ海有紀: 調理科学, **24**, 80 (1991)
- 6) 梶本五郎・嘉ノ海有紀: 調理科学, **25**, 278 (1992)
- 7) 日本油化学協会 (編); 基準油脂分析試験法, 2.4. 22-73 (1973); 2.4.12-71 (1971); 2.4.1-71 (1971)
- 8) 梶本五郎・嘉ノ海有紀・小藺伸介・田村幸一・田口信夫: 栄食誌, **44**, 509 (1991)
- 9) 梶本五郎・嘉ノ海有紀・川上英之・濱谷美穂・栄食誌, **45**, 291 (1992)