報 文

食用油の加熱による揮発性成分について (第2報) 大豆油の熱分解生成物およびサフラワー油、オリーブ油の 酸化生成物

戸 井 文 一*・太 田 静 行*・岩 田 直 樹*

Volatile Products obtained from Edible Oils by Open Air Heating. II.

Thermal Decomposition Products from Soybean Oil and Oxidation Products
from Safflower Oil and Olive Oil

Bun-ichi TOI, Shizuyuki ŌTA and Naoki IWATA

Abstract

1. Soybean oils, having the peroxide value of 10 and 290 respectively, were heated at 250°C under a stream of nitrogen. Volatile substances coming therefrom were caught in a trap cooled by dry ice-acetone, and then identified by gas chromatography. There were very little decomposition products from the soybean oil of the peroxide value of 10, most of which was hydrocarbons, contaminated with a small amount of carbonyls. As for the hydrocarbons, contents of olefins were higher than saturated hydrocarbons. In the case of the soybean oil of the peroxide value of 290, decomposition occurred mostly at an earlier stage of heating. The amount of decomposition products was much higher than that of the soybean oil of lower peroxide value. The gas chromatogram of the decomposition products at an earlier stage of heating was similar to that of thermal oxidation, and had large peaks due to *n*-pentane, propionic aldehyde and capronic aldehyde. The gas chromatogram of the decomposition products of the higher peroxide value soybean oil at later stage of heating was similar to that of the lower peroxide value soybean oil.

2. Volatile substances produced by heating safflower oil and olive oil in a stream of air at 250°C were identified by gas chromatography. As a result, some sorts of hydrocarbons and carbonyls were found in these volatile products, and their quantitative proportions were found to differ in accordance with the kind and quantity of fatty acids composing these oils—safflower, olive and soybean oil.

3. The quantitative proportions of these compounds in the volatile decomposition products obtained from these vegetable oils by heating at 250°C suggest that the decomposition of vegetable oil by heating at such high temperatures as 250°C is accompanied firstly by the formation of hydroperoxides and then followed by their cleavages on either side of the carbon atom containing the hydroperoxide group.

1 緒 言

大豆油を 250°C で通気加熱したときに生成する揮発性成分は主として各種のカルボニル化合物および炭化水素からなることを前報¹⁾に報告した。これらの成分の生成に関する酸素の関係を調べるために、大豆油および自

動酸化した大豆油を窒素気流中で 250°C で加熱し、その際に生成する揮発性成分の同定を行なって、大豆油の無酸素の状態での熱分解に関していくらかの知見を得たので報告する。

また、植物油を通気加熱したときに生成する揮発性成分とその植物油の脂肪酸組成との関係を調べるために、大豆油と脂肪酸組成を異にするサフラワー油およびオリーブ油を前報¹⁾の場合とまったく同様に通気加熱し、そ

* 味の素KK 食品研究室 (東京都中央区宝町1の7)
Food Research Laboratories, Ajinomoto Co., Inc.

の際生成する揮発性成分を捕集して、その成分をガスクロマトグラフィーによって同定した結果をあわせて報告する。

2 実験方法および実験結果

2.1 大豆油の窒素気流下における加熱分解生成物

2.1.1 試料および加熱による揮発性生成物の捕集法

本実験に用いた試料油は前報¹⁾と同じ大豆白紋油であって、開缶後日が浅く過酸化価 10 のものおよびそれを長期間室温で保存して過酸化価 290 となったものの両者を試料とした。

この試料油の加熱方法および揮発性成分の捕集方法などは前報の空気の代わりに窒素ガスを 60 ml/min の割合で通じた以外はすべて前報と同様である。なお加熱に先立ち、試料油中の溶存酸素を除去するために、真空ポンプによる脱気と窒素ガス吹き込みを 3 回繰り返した。

2.1.2 揮発性成分のガスクロマトグラフィーの条件

揮発性成分のガスクロマトグラフィーには前報の場合と同様に日立製作所製 KGL-1 型を用い、ポリプロピレングリコール 2025 (担体のクロモソルブに対し 30 w/w%) 2 m-ポリエチレングリコール 400 (担体のクロモソルブに対し 20 w/w%) 2 m の連結カラムを使用し、カラム温度 85°C、キャリアーガスはヘリウム、流速 40 ml/min の条件で行なった。各ガスクロマトグラム中の諸ピークの同定法も前報と同様である。

2.1.3 揮発性成分の同定およびその結果

2.1.3.1 過酸化価 10 の大豆油を窒素気流中で 250°C で加熱した場合は、8 hr を経てもトラップ中には微量の揮発性成分と水とが認められるのみであった。加熱を合計 26 hr 行なうことにより、ようやくガスクロマトグラフィーを行ないうる程度の揮発性成分を捕集し得た。この際、試料大豆油の粘度は 25°C で 55.3 より 75.8 センチストークまで増加した。ここに捕集された揮発性生成物 (大豆油加熱分解揮発性成分となづける) について上述の条件でガスクロマトグラフィーを行なった。この結果を図-1 に示した。

2.1.3.2 過酸化価 290 の大豆油を同様に窒素気流

図-1 大豆油 (POV 10) の加熱分解揮発性成分

図-2 自動酸化大豆油の加熱分解揮発性成分 (0~2 hr 加熱)

図-3 自動酸化大豆油の加熱分解揮発性成分 (0~2 hr 加熱, 脱アルデヒド)

図-4 自動酸化大豆油の加熱分解揮発性成分 (2~6 hr 加熱)

図-5 自動酸化大豆油の加熱分解揮発性成分 (6~14 hr 加熱)

表-1 トラップ捕集物の量

加熱時間 (hr)	油 層 (cc)	水 層 (cc)
0~2	0.86	0.20
2~6	0.24	0.15
6~14	0.17	0.12

中で、250℃に加熱した場合に、加熱後、2 hr 後、6 hr 14 hr 後にトラップ中に捕集された成分の量を表-1に示した。

各時間ごとに捕集された揮発性成分（自動酸化大豆油加熱分解揮発性成分となづける）を同様にガスクロマトグラフィーを行なった。この結果をそれぞれ図-2, 4, 5に示した。また加熱 2 hr 以内に生成した加熱分解揮発性成分（図-2 の試料）について、アルデヒドを消去するため反応カラムとしてチオセミカルパチドカラム（担体のクロモソルブに対し1:20の比で付着させたもの、長さ1m）を分配カラムの前に連結させ、その他はまったく同様の操作によりガスクロマトグラフィーを行なった結果を図-3に示した。

2.2 サフラワー油およびオリーブ油の通気加熱による揮発性生成物

2.2.1 試料および加熱による揮発性生成物の捕集法
本実験に用いたサフラワー油は酸価 0.08, ヨウ素価 139.9, リノール酸 62.6%, リノレン酸 1.0%のサラダ油級のもの、オリーブ油は酸価 0.10, ヨウ素価 90.0,

図-6 サフラワー油の加熱酸化による揮発性分解物

図-7 オリーブ油の加熱酸化による揮発性分解物

リノール酸 7.5%, オレイン酸 72.2% のサラダ油級のものである。

これらの油の加熱方法および揮発性成分の捕集方法などはいずれも前報¹⁾の場合とまったく同様である。

2.2.2 揮発性生成物のガスクロマトグラフィー

サフラワー油およびオリーブ油の加熱による揮発性生成物のガスクロマトグラムをそれぞれ図-6 および図-7に示した。

3 実験結果の考察

3.1 植物油の無酸素下における加熱分解について

過酸化物質の低い大豆油を窒素気流中で加熱する場合に、加熱を 26 hr 継続してもきわめてわずかに分解物が得られるにすぎなかった点よりみて、分解は酸素存在下の例に比してきわめて遅い。この点から考えると、既報のような植物油の高温における分解生成物は熱分解ではなく、酸化による分解であることが推定される。

図-1 にみられるように、窒素気流下における大豆油の加熱分解生成物中にはペンタン、アクロレイン、オクテンが比較的多量に存在する。成分的にみれば酸素の存在下での分解生成物中に認められた成分とほぼ同一のものが少量ずつ存在しているが、一般的に炭化水素が多くカルボニル化合物が少量であること、またオレフィン系炭化水素がパラフィン系炭化水素に比して多いことなどが注目される。多少のカルボニルが存在するのは、油中の少量の過酸化物の分解および本実験において酸素を完全に除去しえなかったことなどによるものと思われる。

自動酸化した大豆油を窒素気流中で加熱する場合に、図-1 にみられるように、分解は加熱初期に多くみられ以後時間の経過とともに減少する。またその加熱分解物の生成量は過酸化物質の低い大豆油の場合に比してはるかに多い。図-2 にみられるように、過酸化物質の高い大豆油を窒素気流中で加熱する場合に 2 hr 以内に生成する揮発性分解物は n-ペンタン、プロピオンアルデヒド、n-カプロンアルデヒドが多い。図-2, 図-3 にみられるように、ケトン類は検出されなかった。またアセトアルデヒド、アクロレインが比較的小さい。その他の点については大体前報の通気加熱の場合と同様であって、特に炭素数の等しい飽和炭化水素と不飽和炭化水素の比、C₆, C₇, C₈ 炭化水素の比は通気加熱による揮発性生成物の場合ときわめてよく似ている。

過酸化物質の高い大豆油を窒素気流中で加熱の場合に加熱時間 2 hr 以後には分解は減少し、その際の生成物は図-4, 図-5 にみられるようにヘプテン-1, オクテン-1, その他のオクテンなどのオレフィン系炭化水素、アクロレインが時間の経過に従い増加する。一般的にそのガスクロマトグラムは過酸化物質の低い大豆油の窒素気流中の加熱分解物のそれに類似している。

以上の点みら、自動酸化した大豆油を窒素気流中で加熱するとその初期に多量の分解物が生成するのは過酸化物の分解に基づくものと推定される。またこの油を長時間加熱すると、初期とは異なった機構すなわち熱分解により分解してゆくと考えられる。

3・2 植物油の脂肪酸組成とその加熱による酸化生成物との関係について

図-6 に示されるサフラワー油の加熱による揮発性生成物と前報¹⁾ の大豆油のそれとを比較すると、サフラワー油ではアセトアルデヒドが少なく、大豆油の場合には明らかに認められるメチルエチルケトン、クロトンアルデヒドが検出されなかった。また *n*-ペンタン、*n*-バレアルデヒドがやや多いようである。サフラワー油と大豆油の脂肪酸組成を比較すると、後者はリノレン酸含量が高くまた前者はリノレン酸含量がわずかであるが、両者ともにリノール酸が主成分である。両者の加熱による揮発性生成物には顕著な差が認められなかった。

図-7 のオリーブ油の加熱揮発分のガスクロマトグラムでは *n*-ヘプタン、*n*-オクタンの大きなピークがあり、*n*-カプロンアルデヒド、オレフィン系炭化水素が減少している。図-6 および前報の諸図と図-7 のガスクロマトグラムを比較すると、リノール酸を主とするサフラワー油、大豆油とオレイン酸を主とするオリーブ油とでは明らかに加熱酸化生成物に相異がある。図-6, 7 を比較することより、*n*-ペンタン、*n*-カプロンアルデヒドはリノール酸からまた *n*-ヘプタン、*n*-オクタンはオレイン酸の分解によるものと推定される。

室温付近の温度において起こる油脂の分解は自動酸化によるものであって、ヒドロパーオキシドの生成、その部における開裂により分解するというのが定説となっている^{2), 3)}。オレイン酸は酸化により、4 種のヒドロパーオキシドが生成することが認められているが⁴⁾、その中の C_8 , C_9 ヒドロパーオキシドが分解した場合に *n*-ヘプタン、*n*-オクタンが生成されると考えられる。

リノール酸については C_9 , C_{11} , C_{13} にヒドロパーオキシドが生成すると考えられる。図-6 中の顕著なピークである *n*-ペンタン、*n*-カプロンアルデヒドは C_{13} に生成したヒドロパーオキシドに起因することが同様に推定される。

その他の物質については少量含まれているリノレン酸に起因するか、2 次的な酸化、あるいは不純物の影響など種々の原因が考えられる。

3・3 加熱酸化の機構について

植物油を空気中で加熱する場合、過酸化物価は減少するが 0 にはならないという事実⁵⁾、高過酸化物価大豆油の窒素気流下での分解生成物が通気加熱の際の分解生成物の組成に類似していること、通気加熱の際の分解生成物とその植物油の脂肪酸組成、脂肪酸の構造によってあ

る種の規則性があることなどからみて、通気加熱による分解はヒドロパーオキシドの生成、それにつづくその点での切断によって起こるものと推定される。

以上のように、250°C における加熱酸化生成物の生成について自動酸化の機構を適用するとよく説明しうるのであるが、ここに用いた試料油が複雑な組成を持つ天然物であること、本実験で同定した成分が分解物の全部ではないことなどの理由から、高温における酸化の機構の詳細については本報では明白にしなかった。

4 総 括

1) 過酸化物価 10 および 290 の大豆油を窒素気流下で 250°C に加熱し、その際生成する揮発性成分をドライアイス-アセトンで冷却したトラップ中に捕集し、ガスクロマトグラフィーによってその成分を同定した。過酸化物価の低い大豆油の場合には分解物はきわめてわずかであって、その際の分解生成物には炭化水素が多く、カルボニルが少ないこと、オレフィン系炭化水素がパラフィン系炭化水素に比して多いことなどの特徴がみられた。過酸化物価の高い大豆油の場合には、その分解は加熱初期に多く起こり、以後次第に減少する。分解生成物の量は低過酸化物価大豆油の場合に比してはるかに多量得られる。加熱初期に得られた分解生成物は加熱酸化によって得られた生成物類似のガスクロマトグラムを示した。その成分は *n*-ペンタン、プロピオンアルデヒド、カプロンアルデヒドが主であった。加熱を長時間行なった場合には加熱分解生成物は低過酸化物価大豆油の熱分解生成物と類似のガスクロマトグラムを示した。

2) サフラワー油、オリーブ油を 250°C で 4 hr 加熱し、その際生成する揮発性生成物について同様に主としてガスクロマトグラフィーによってその成分を同定した。この結果、各種の炭化水素、カルボニル化合物の存在を認めたが、その量的比率はサフラワー油、オリーブ油および大豆油などの油の構成脂肪酸の相違によって明らかに相違が認められた。

3) 上述の結果から植物油を 250°C 程度の高温で通気加熱する場合、その分解はヒドロパーオキシドの生成と分解によって起こるものと推定される。

(昭和 37 年 5 月 9 日受理)

文 献

- 1) 戸井, 太田, 岩田, 本誌, 10, 536 (1961)
- 2) J.C. Cowan, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 38 (No. 5), 12 (1961)
- 3) C.D. Evans *et al.*, *ibid.*, 38, 161 (1961)
- 4) S.G. Morris, *Agri and Food Chem.*, 2, 126 (1954)
- 5) 熊沢, 本誌, 9, 324 (1959)