M: Metal, R₁: Pentaerythritol residue, R₂: Triglyceride residue, R₀, R₁: Fatty acid residue

Fig.-9 Mechanism of the alcoholysis reaction.

を含むものである。

アルコールシス反応の触媒活性種がアルコキシ陰イオンであるかどうか、現在まだ明らかでなく、今後の検討が期待されるが、油とペンタエリトリットとのアルコールシス反応は二次反応であること、また、エステル化あるいはエステル加水分解反応の機構との類似性から、上記のスキームを考えるのが妥当と思われる。

本研究の一部は、昭和 43 年 10 月、油化学研究発表会（東京）で発表した。

（昭和 44 年 4 月 26 日受理）

文 献

- 1) R.H. Runk, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1124 (1952)

- 2) N.A. Ghanem, *J. Paint Technol.*, **38**, 381 (1966)
- 3) N.A. Ghanem *et al.*, *J. Oil Colour Chemists' Assoc.*, **49**, 490 (1966)
- 4) R.B.R. Choulkey, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **37**, 483 (1960)
- 5) F. Mort, *J. Oil Colour Chemists' Assoc.*, **39**, 253 (1956)
- 6) R.S. McKee *et al.*, *J. Oil Colour Chemists' Assoc.*, **44**, 497 (1961)
- 7) Hercules' Powder Co. "Alkyd Report #12"
- 8) R.H. Tawn, *J. Oil Colour Chemists' Assoc.*, **39**, 223 (1956)
- 9) G.J. Papariello *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **37**, 396 (1960)
- 10) O.S. Privett *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **38**, 312 (1961)
- 11) S.M. Rybicka, **1962**, *Chem. Ind.*, 308
- 12) S.M. Rybicka, *J. Oil Colour Chemists' Assoc.*, **47**, 485 (1964)
- 13) T.A. Cordwell, *J. Oil Colour Chemists' Assoc.*, **50**, 615 (1967)
- 14) R. Schöllner *et al.*, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **69**, 582 (1967)
- 15) 津田“モノグリセリド”, p. 45~64 (1958) 槇書店, 東京
- 16) 古谷“実験化学講座 続 2 分離と精製”, p. 289~314, 394~440 (1967), 丸善, 東京

ノ ー ト

加熱大豆油の低温貯蔵における変化

浦上 智子*・松尾 和子*・梅谷 恵子**

* 大阪市立大学家政学部（大阪市住吉区杉本町）

** 兵庫女子短期大学（兵庫県加古川市平岡町）

Studies on Deterioration of Heated Soybean Oil during Storage at Low Temperatures

Chieko URAKAMI*, Kazuko MATSUO* and Keiko UMETANI**

* Faculty of the Science of Living, Osaka City University (Sugimoto-chō, Sumiyoshi-ku, Osaka)

** Hyōgo Women's Junior College (Hiraoka-chō, Kakogawa-shi, Hyōgo)

Choice of storage temperature, at room or low temperatures, for once heated oils and for fat-containing processed foods at home has not drawn so much attention. Therefore, the conventional methods employed for fat analyses have been investigated if they can be used for detection of deterioration of heated soybean oil stored at low temperatures.

Soybean oil heated for 30 min, 2 and 5 hr at 185°C was stored at 25, -5 and -25°C up to 150 days and each sample was analyzed for oxygen absorption (at 50°C), acid value, carbonyl value and fatty acid composition by gas liquid chromatography.

The acid and carbonyl values of the samples stored in all the temperatures under consideration increased up to 30~60 days, followed by decrease, indicating decomposition of acids and carbonyl

compounds during the course of storage. Similarly, peroxide value of the samples stored at low temperatures increased up to 15 days, followed by decrease, whereas that of the samples stored at 25°C increased steadily. No significant differences in the proportions of fatty acids were observed between the samples before and after the storage when examined by gas liquid chromatography. However, the oxygen absorption curves [obtained showed an absorption maxima or one or more plateaus when examined at a bath temperature of 50°C for 5~6 hr, and this may be attributed to the effects of some volatile compounds formed by heating and or autoxidation during storage. A white precipitate formed in the samples stored at -5°C was confirmed as triglycerides comprising relatively larger amounts of saturated fatty acids than those of soybean oil.

The decomposition of the oxygenated compounds as reflected by changes in acid, peroxide and carbonyl values in the samples stored at low temperatures suggests that these methods of analyses are not necessarily appropriate for detection of deterioration of oils stored at low temperatures, and therefore, further studies are necessary.

1 緒 言

油脂を連続加熱した場合の劣化に関する報告は多いが^{1)~6)}, 加熱後室温あるいは低温で貯蔵した場合の変化についての報告はあまり見当たらない。これは家庭で一度加熱した油の保存や油を用いた加工食品の保存に関連した大切な問題である。前報⁷⁾で示したように、通常用いられる方法で低温貯蔵中における初期の油脂の劣化を測定することは困難のようである。したがって加熱油の低温貯蔵の場合についても検討が必要である。そこで大豆白絞油を 185°C, 30 min, 2, 5 hr 加熱し, 25, -5, -25°C で空気存在下に保存し, 検圧法による酸素吸収, 酸価 (A.V.), 過酸化値 (P.O.V.), カルボニル生成量およびガスクロマトグラフ分析法による脂肪酸組成の変化を経時的に測定し, 加熱油の低温貯蔵中の変化とその劣化の判定方法について検討を行なった。

2 実 験

2.1 試料と分析方法

この実験に用いた大豆白絞油 (吉原製油) の分析結果は前報⁷⁾の場合と同じであった。加熱には底の直径 14 cm, 深さ 12 cm, 底面積 113 cm² のテフロン加工なべを用いた。なべに油 150 g を入れ, 温度計が 185°C に達したのち 30 min, 2, 5 hr ごとに試料を取り, 一定の空気存在下⁷⁾でアンプルに密封した。この試料を 25, -5, -25°C の定温に貯蔵し, 経時的に 3 本ずつを開封し, 1 点につき 3 検体以上の分析を行ないその平均値を求めた。化学測定方法は前報⁷⁾と同じ方法を用いた。

3 結果と考察

3.1 酸素吸収

加熱油に含まれる揮発成分およびその前駆体の量は明らかでないが, その生成量は微量であるといわれる⁸⁾。揮発成分の種類については最近数多くの報告があり^{9), 10)}, たとえば空気流通下 200°C で 1~16 hr 加熱したラ

ウリン酸, ステアリン酸, オレイン酸のメチルエステルから C₂, C₃, C₄, C₆, C₉ の飽和アルデヒドおよび 4-ヘプタノンなどが検出されており¹¹⁾, また合成トリグリセリドを同様に加熱した場合, 0~3 hr までに主成分として, C₁₂, C₁₃, C₁₄ および C₁, C₂, C₃, C₆ のアルデヒド, メチルケトン, CO, CO₂, H₂ が生成すると報告されている^{12), 13)}。さらに Fritsch, Deatherage によれば¹⁴⁾, これらのアルデヒドはさらにつぎのように分解するのではないかといわれている。

これらの分解物は加熱中に全部揮発しているとは考えられない。これに関連し, Lea ら¹⁵⁾は油に添加した揮発性化合物の回収には 1 mmHg 以下の減圧が必要であると報告している。今回の実験では加熱後, 室温まで冷却して密封したのであるから, 少なくとも C₄ 以上の揮発性化合物は加熱油に一部残存していると考えられる。さらに, 室温に冷却中および, 保存中にアンプル内にある空気により保存中に揮発性化合物とその前駆体などの生成も考えられる。事実, 当研究室で, 今回と同一条件下で加熱保存した油の揮発成分を調べたところ, 多くの揮発性化合物が検出された¹⁶⁾。したがって, これらの量はわずかであるにしても⁸⁾, 加熱後の油の組成はかなり複雑であり, その酸化分解機構はかなり複雑であると考えられる。

通常検圧法による酸素吸収は自動酸化の初期の油の誘導期あるいは新鮮な油を基質として抗酸化剤の効率の測定に用いられており, 今回のような加熱油に適用した例はほとんど見当たらない。加熱油には前述のような分解生成物が含まれていると考えられるので, 酸素吸収曲線は必ずしも, 一般に報告されているようなスムーズな上昇曲線にはならないであろうと予測できる。すなわち検圧法による酸素吸収量の測定値は前に述べた揮発成分の影

響を受け、両者の相対的なものが検圧計にかかることになると思われる。また測定は 50°C の水浴温で行なったので、この間にも一部の成分の分解および酸化物の生成も考えられ、圧に影響を及ぼすであろう。

30 min (Fig.-1) と 2 hr 加熱 (Fig.-2) の未貯蔵のものでは、測定開始後それぞれ 2 hr と 1 hr 後に吸収の山が見られ、それ以後わずかながら吸収の増加する傾向が伺える。5 hr 加熱のものでは (Fig.-3) このよう

Fig.-1 Oxygen absorption of heated (30 min) soybean oil.

Fig.-2 Oxygen absorption of heated (2 hr) soybean oil.

Fig.-3 Oxygen absorption of heated (5 hr) soybean oil.

山はなく、漸次吸収は増加するようである。これは 5 hr 連続加熱により、一部の揮発物が失われたためか、あるいは重合反応¹⁾などが起こっていたためかと考えられる。2 hr 加熱後 30 日保存したもの (Fig.-2) を除いては 5 hr の測定時間内に、1 回あるいはそれ以上の水平域があ

るが、全体として早い酸素吸収速度を示している。この水平域は前述の揮発成分およびその前駆体の影響により、見かけ上酸素吸収が抑制されていることを示すのではないかと考えられる。もちろんさらに検討を要することはいうまでもない。

3-2 A.V., P.O.V.,

30 min 加熱し、-25°C で貯蔵したものの A.V. は 120 日以後に増加の傾向を示すが (Fig.-4)、その他のものでは 30~60 日まで増加し、それ以後やや減少した増加する傾向がある (Fig.-4~6)。これはあまり大きな変化ではない。25°C で貯蔵したものの P.O.V. は加

Fig.-4 Acid value changes of heated (30 min) soybean oil during storage.

Fig.-5 Acid value changes of heated (2 hr) soybean oil during storage.

Fig.-6 Acid value changes of heated (5 hr) soybean oil during storage.

熱時間のいかにかわらず、比較的急速な増加を示した。-5°C と -25°C で貯蔵したもので 30 min 加熱のもの P.O.V. はやや減少の傾向を示すが、2 hr と 5 hr 加熱のものでは 15 日で一度値が高くなり、以後急速に減少し、続いて漸次増加の傾向を示した。このことは加熱および保存中に生成された過酸化物が分解していることを意味し、前述の加熱直後の油の組成をさらに複雑にしているものと思われる。これはつぎに述べるカルボニル生成量および前述の酸素吸収にも影響を与えているのではないかと考えられる。

過酸化物の分解により二次的にカルボニル化合物が生成されることは反応機構的にもよく知られており (たとえば文献 14)、不揮発性および揮発性カルボニルを生成し、ことに後者は部分的に検圧法による酸素吸収量の測定値に影響を与えるのではないかと考えられる。

つぎにカルボニル生成量は 340 mμ における吸光度で示したが、加熱時間の長いものほど高い値を示し、また

Fig-7 P.O.V. changes of heated soybean oil during storage (refer to Fig-4 for the notations)

Fig-8 Changes in carbonyl value of heated soybean oil during storage (refer to Fig-4 for the notations)

には一部直接酸化により生成されたものも含まれているであろう。

3.3 脂肪酸組成

ガスクロマトグラフィーによる脂肪酸分析の結果、いずれの試料も未加熱油の場合⁷⁾と大差はないので、表示は省略する。したがって 5 hr までの加熱と貯蔵中の酸化分解はガスクロマトグラムで検知できるほど大きなものではないようである。また、今回用いた実験条件下の場合では油の変敗の測定にはガスクロマトグラフィーは適当ではないようである。

3.4 白色沈殿の生成

未加熱油の場合⁷⁾と同様に -5°C 貯蔵のものにわずか

いずれの貯蔵温度でも 30~60 日の間で山あるいは水平域があり、その後減少に続いて増加の傾向がある。この傾向は 5 hr 加熱のもので最も顕著のようである (Fig-8)、先に述べた P.O.V. が 15 日以後で減少し、カルボニル生成量が 30~60 日まで増加していることを合わせて考えると前者の分解が後者へ影響を与えているようである。しかし、Lea¹⁷⁾によれば、1~2% 程度のカルボニル化合物 (サフラワー油の酸化により生成する場合) は必ずしも過酸化物を前駆体としないのではないかと報告しているので、60 日まで増加したカルボニル生成量

ではあるが白色沈殿を生じた。白色沈殿は加熱時間の長いものほど少なく、また析出時間は遅くなるようである。0.5 と 2 hr 加熱のものでは 3.5 カ月、5 hr 加熱のものでは 4 カ月で沈殿が析出した。白色沈殿の組成は前報⁷⁾に示したものと同じように大豆油と比べてパルミチン酸やステアリン酸などの飽和脂肪酸をより多く含むトリグリセリドであった。ガスクロマト分析の結果、脂肪酸組成にはあまり大きな変化はないので、貯蔵中に脂肪酸が酸化してこのような飽和酸の比較的多いトリグリセリドが生成したとは考えられず大豆油にもとから存在していたものと思われる。

つぎにこれらの価は必ずしも変敗に関係していない。すなわち室温での貯蔵ではこれらの価が高いと変敗していると考えられているが、低温貯蔵では必ずしもそうではない。たとえば 2 hr 加熱のものを例にとると、120 日目の A.V. (Fig-5) と P.O.V. (Fig-7) は 0 時の価に近く、またカルボニル生成量は (Fig-8) 0 時よりやや小さい価になっている。したがってもし、この 2 点のみの価で判断すれば、酸化はあまり進んでいないとみなすことができるが、実際には 120 日以前に前述のように、これらの化合物の分解が起こっている。同様なことは 30 日の P.O.V. (Fig-7) についてもいえる。したがって、低温貯蔵の場合、長い測定期間で得たこれらの価が小さいからといって、変敗が進んでいないと考えることはできないようである。したがってこのような意味で、これらの方法は低温貯蔵の油脂の変敗を測定するには適当でないように考える。これに関連し、その他の化学的あるいは物理的測定法も考えられるが、揮発性物質の成分の検討が意味ある結果を与えるのではないかと考え目下検討中である。

(昭和 44 年 2 月 13 日受理)

文 献

- 1) O.C. Johnson, F.A. Kummerow, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **34**, 407 (1957)
- 2) J.G. Endres, V.R. Bhalerao, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **39**, 118 (1962)
- 3) 太田, 岩田, 森田, 油化学, **13**, 211 (1964)
- 4) 太田, 向井, 山本, 油化学, **13**, 264 (1964)
- 5) 太田, 山本, 油化学, **13**, 651 (1965)
- 6) 熊沢, 油化学, **14**, 229 (1965)
- 7) 浦上, 梅村, 後藤, 油化学, **18**, 750 (1969)
- 8) N.W. Berry, A.A. McKerrigan, *J. Sci. Food Agri.*, **9**, 693 (1958)
- 9) 太田, 岩田, 向井, 江井, 油化学, **12**, 403 (1963)
- 10) 岩田, 森田, 太田, 油化学, **14**, 241 (1965)
- 11) V. Ramanathan, T. Sakuragi, F.A. Kummerow, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **36**, 244 (1959)
- 12) J.G. Endres, V.R. Bhalerao, F.A. Kummerow, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **39**, 159 (1962)
- 13) A. Crossley, T.D. Heyes, B.J.F. Hudson, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **39**, 9 (1962)
- 14) C.W. Fritsch, F.E. Deatherage, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **33**, 109 (1956)
- 15) C.H. Lea, P.A.T. Swoboda, *J. Sci. Food Agri.*, **1962**, 148
- 16) 浦上, 垂水, 未発表