報 文

熱重量測定による油脂の品質評価 (第4報)
油脂の劣化の推定

牛草寿昭・丸山武紀・新谷 勲・松本太郎

* 財団法人 日本食品油脂検査協会 (〒103 東京都中央区日本橋浜町 3-27-8)

** 日本大学理工学部 (〒101 東京都千代田区神田駿河台 1-8)

Qualitative Evaluation of Oils and Fats by the Thermogravimetry. IV.
Qualitative Presumption of Deterioration of Oils and Fats

Toshiaki USHIKUSA, Takenori MARUYAMA, Isao MIYA, and Taro MATSUMOTO

* Japan Institute of Oils & Fats, Other Foods Inspection, Foundation
(3-27-8, Nihonbashi-Hamacho, Chuo-ku, Tokyo,)** Faculty of Science and Technology, Nihon University
(1-8, Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo,)

The pyrolytical characteristics of various deteriorated oils were investigated by thermogravimetry (TG), derivative thermogravimetry (DTG) and differential scanning calorimetry (DSC). These oils were prepared as follows: soybean oil and lard were heated at 60°C to obtain autoxidized oil and 180°C to obtain thermally oxidized oil, and deteriorated oil was obtained by frying chicken in shortening. The relationship between the pyrolytical characteristics and chemical deterioration was also studied.

1) In autoxidized oil, an oxidative reaction occurred at 150°C~200°C. This reaction could be detected more clearly during heating on TG and DSC curves with the progress of deterioration. In thermally oxidized oil, this reaction was not detected, but pyrolysis after weight started to decrease occurred more quickly than that of the unoxidized oil. In the deteriorated oil, the temperature at which weight first started to decrease shifted to a lower region as deterioration proceeded.

2) The characteristics found on TG and DSC curves were confirmed to be due to peroxidative products in the autoxidized oil lipid components having carbonyl groups thermally oxidized oil and polar lipids containing free fatty acids, mono- and di-glycerides in deteriorated oil may be useful for determining the conditions for oil deterioration.

3) For autoxidized oil, the difference between the temperatures for initial and 25% weight reduction was closely correlated to peroxide, carbonyl value (COV) and *p*-anisidine values (AnV). For thermally oxidized oil, the decomposition rate between 250°C and 300°C was correlated to COV in the region below 30 and AnV in the region below 120. For deteriorated oil, the initial temperature of pyrolysis was correlated to COV, AnV, and polar lipid content.

1 緒 言

油脂は物理的、化学的な変化を受けると、その重量に増減をきたすことが多い、重量変化の様子は油脂それぞれの特性に負うものであり、この差異を比較することによって、油脂の品質を評価し得ることが期待される。食

前報: 油化学, 36, 857 (1987)

用油脂領域において、熱重量測定はあまり利用されていない分析研究の一つである。しかし、油脂の室温から灰化に至るまでの、微小な重量変化は熱重量測定によって検出することができる。そこで、油脂の熱重量測定を行うことによって、既存の分析方法とは異なる角度から、品質評価ができるのではないかと考える。

このような観点から、さきに分子構造の明らかな飽和

及び不飽和グリセリドの熱分解挙動を熱重量測定で明らかにし、さらに各種食用油脂の加熱減量特性とヨウ素価、けん化価との関連性及び発煙点、引火点への適用性について報告した¹⁾。そこで本研究では引き続き、各種劣化油の品質判定への応用について検討したので報告する。

2 実 験

2.1 試 料

自動酸化及び加熱酸化には精製大豆油及び精製ラードを用いた。フライ劣化には、市販のフライ用ショートニングを用いた。

2.2 劣化油の調製

自動酸化油は、試料 250 g を 1 L ビーカーにとり、60℃恒温槽中で酸化させながら経日的に分取した。加熱酸化油は、試料 250 g を 1 L ビーカーにとり、電気ヒーターで約 180℃に加熱しながら経時的に分取した。フライ劣化油の調製は、フライ用なべにフライ用ショートニング 8 L を入れ、180℃に加熱し、鶏肉を連続的に揚げながら経時的に分取した。Table-1~3 は各劣化油の一般性状である。酸価 (AV)、過酸化値 (POV)、カルボニル価 (COV)、アニシジン価 (AnV) は規準油脂分

Table-1 Properties of soybean oil and lard autoxidized at 60°C.

	AV	POV	COV	AnV
S	0.2	1.6	2.8	1.9
SA-1	0.2	19.7	5.6	5.0
2	0.2	30.0	7.0	8.8
3	0.2	45.0	7.5	9.7
4	0.2	54.0	8.7	11.4
5	0.2	79.5	9.7	13.4
6	0.3	94.0	10.5	15.8
7	0.3	102.8	11.1	18.0
8	0.3	136.0	12.6	21.7
L	0.1	2.2	3.8	5.0
LA-1	0.2	14.7	5.0	7.1
2	0.2	25.8	6.4	12.0
3	0.2	37.5	7.3	14.0
4	0.2	65.0	9.9	25.4
5	0.2	83.5	13.0	32.0
6	0.2	110.0	14.9	36.2
7	0.2	135.0	18.6	41.4
8	0.2	145.9	22.7	44.1

AV : Acid value POV : Peroxide value
 COV : Carbonyl value AnV : *p*-Anisidine value
 S : Unoxidized soybean oil L : Unoxidized lard
 SA : Autoxidized soybean oil
 LA : Autoxidized lard

析試験法²⁾に従って分析した。フライ劣化油の極性脂質量 (PL) は AOAC 法³⁾に従って分析した。また、自動酸化油及び加熱酸化油の酸化脂質区分は、フライ劣化油の極性脂質の分画と同一の操作で分取した。

2.3 方 法

TG 分析計は理学電機製の Thermofrex-8100 型で、熱重量曲線 (TG 曲線)、微分熱重量曲線 (DTG 曲線) 及び示差走査熱量曲線 (DSC 曲線) を同時に測定した。これらの測定条件は前報¹⁾と同様である。ただし、DSC

Table-2 Properties of soybean oil and lard thermally oxidized at 180°C.

	AV	POV	COV	AnV
ST-1	0.2	2.6	6.2	21.1
2	0.1	3.1	6.9	32.2
3	0.1	3.8	8.2	45.6
4	0.1	3.2	11.2	79.2
5	0.1	3.4	16.1	114.1
6	0.1	3.6	21.2	154.9
7	0.1	3.5	30.0	196.9
8	0.1	3.3	42.8	259.7
9	0.1	3.2	47.1	270.8
10	0.1	3.5	50.7	279.8
LT-1	0.1	4.6	5.2	19.5
2	0.1	4.2	5.7	22.0
3	0.1	5.8	6.7	26.8
4	0.1	6.5	9.3	38.6
5	0.1	6.6	12.1	55.1
6	0.1	6.5	14.1	62.8
7	0.1	6.3	31.1	109.4
8	0.1	6.4	37.3	112.2
9	0.1	6.5	44.9	114.5
10	0.1	6.7	44.9	116.5

ST : Thermally oxidized soybean oil

LT : Thermally oxidized lard

See Table-1 for other abbreviations

Table-3 Properties of shortening deteriorated by continuous operation to fry chicken at 180°C.

	AV	POV	COV	AnV	PL(%)
F	0.2	0.5	2.9	7.9	7.0
F-1	1.0	1.2	5.6	24.4	9.0
2	2.1	1.9	7.6	27.7	11.4
3	2.8	2.4	17.3	61.5	14.5

PL : Polar lipid

F : Undeteriorated

See Table-1 for other abbreviations

における熱量の測定には標準品として安息香酸、スズ及びインジウム（以上真空理工製）を用いた。

3 結果及び考察

3.1 酸化油

3.1.1 熱分解挙動 未酸化大豆油 (S), それを 60 °C で自動酸化した試料 (SA-8) 及び 180 °C で熱酸化した試料 (ST-10) の TG, DTG 及び DSC 曲線を Fig.-1 に示した。S の TG 曲線では、昇温過程中的酸化による重量の増加が 170 °C 付近で起こり、熱分解による重量減少が 215 °C 付近から始まることは前報¹⁾と同様である。一方、SA-8 では重量増加が約 170 °C から始まり、その増加率は 2.5% であり、S の約 2 倍に相当した。SA-8 の減量開始温度は重量増加のため S に比べて高温側に移行し、249 °C であった。

DTG 曲線では、重量増加に伴う変化は S よりも SA-8 が明りょうである。

DSC 曲線は S と SA-8 とでは明らかに異なるパターンを示した。この場合、酸化が発熱反応として現れるため SA-8 の発熱側へのシフトが S よりも低温側に移行し、しかも大きくなった。

180°C で熱処理した熱酸化油 ST-10 の TG 曲線は約 230 °C までは、S とほぼ類似した挙動であった。しかし、この温度を越えると、重量の減少が S よりも速やかに始まった。

SA-8 をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離した酸化脂質区分と未酸化脂質区分の TG, DTG 及び DSC 曲線を Fig.-2 に示した。未酸化脂質区分の TG, DTG, DSC 曲線のパターンは Fig.-1 の S と良く類似していた。この画分は TLC による分析ではトリグリセリドのみであり、GLC による脂肪酸組成も S と差異が見られなかった。そのため両者の熱分解挙動が類似したものであろう。酸化脂質区分は TG 及び DSC における重量の増加及び発熱が未酸化脂質区分よりも低温領域で起こり、しかも明りょうであった。この酸化脂質区分は POV ; 1,900, COV ; 28, AnV ; 290 なので、過酸化脂質の熱分解挙動とみなすことができる。

ST-10 から分離した未酸化脂質の TG, DTG, DSC 曲線は S 及び SA-8 の未酸化脂質区分と類似したパターンであるが、減量開始温度がこれらよりもやや高温側に移行した。この未酸化脂質区分の脂肪酸組成は SA-8 の未酸化脂質区分よりも $C_{18:1}$, $C_{18:2}$ が 3 及び 4 % 少ないためであろう。酸化脂質区分は 300°C からの減量割合が未酸化脂質区分よりもゆるやかになる。そして、この減量パターンは自動酸化油の酸化脂質区分とは大きく異なることを示した。この酸化脂質区分は POV ; 3.5, COV ; 166.3, AnV ; 590 であったことから、熱酸化で生じた酸化脂質区分はケトンやアルデヒド

のようなカルボニル基を含む分解物を多く含む^{4)~6)}、過酸化脂質が少ないため、自動酸化油の酸化脂質区分とは異なる熱分解挙動を示したものであろう。また、300 °C 以上の温度領域での減少がゆるやかなのは、この画分は重合物も含むためと考えられる。

以上の結果から、自動酸化油の昇温過程中に起きる重量の増加は、過酸化脂質に起因することが確認できた。自動酸化は、分子状の酸素を吸収するラジカルによって起こる自己触媒反応である。従って、劣化が進むほどラジカルと酸素との反応性が高まるため、重量増加がより明りょうになったものと考ええる。熱酸化においては、生成した過酸化脂質が速やかに分解、揮散するため、昇温過程中的重量増加は顕著に現れなかったものであろう。従って、酸化油の熱分解挙動を測定することによって、自動酸化油と熱酸化油とを判別することが可能である。

自動酸化及び熱酸化したラードの熱分解挙動の変化は、大豆油の場合と同様であった。

3.1.2 熱分解挙動と化学的パラメーターとの関連

Fig.-3 は自動酸化油の TG 曲線において、重量の減少開始から 25 % 減少するまでの温度差 (ΔT) を POV, COV 及び AnV に対してプロットしたものである。 ΔT が小さくなるに従って POV, COV 及び AnV が高くなり、これらの間には Fig.-3 に付記したように高い負の相関関係が見られた。しかし、これらの回帰直線は大豆油とラードとは異なる勾配を示した。この原因はそれぞれの油脂を構成している脂肪酸のうち、 $C_{18:2}$ 及び $C_{18:3}$ の含有量が大きく異なるためであろう。

Fig.-4 は DSC 曲線において基線から発熱側へシフトした温度を POV, COV 及び AnV に対してプロットしたものである。発熱開始温度が低温側に移行するにつれ POV, COV, AnV が高くなり、TG 曲線の場合と同様、Fig.-4 に付記したように高い相関関係が見られた。しかし、この場合も大豆油とラードでは異なった回帰直

Fig.-1 TG, DTG and DSC curves of autoxidized and thermally oxidized soybean oil.

Fig.-2 TG, DTG and DSC curves of oxidized lipid and non-oxidized lipid fraction of autoxidized and thermally oxidized soybean oil.

線を示した。

このように自動酸化油では、TG 及び DSC 曲線の特性と劣化度の指標となる化学的パラメーターとの間に、高い相関関係が見られた。しかし、これらの熱分解曲線からその特性を解析する場合、DSC 曲線の方が TG 曲線よりも容易である。

熱酸化においては、Table-2 に示したように AV, POV は劣化度を示すパラメーターとして不適当である。しかし、COV, AnV は劣化が進むに従って高くなる。一方、TG 曲線においては劣化度合いにより熱分解挙動が自動酸化の場合とは異なるので、同一手法でその

Fig.-3 Plots of difference in temperature between initial and 25% weight reduction vs. POV, COV or AnV for autoxidized soybean oil and lard.

Fig.-4 Plots of temperature at initial exothermic point of DSC curve vs. POV, COV or AnV for autoxidized soybean oil and lard.

Fig.-5 Plots of decomposition rate from 250 to 300 °C vs. COV or AnV for thermally oxidized soybean oil and lard.

特性を数値化することはできない。TG 曲線においては、250~300 °Cにおける減少率が劣化度合いによって異なるのでこの温度間における減少率を指数化し、COV, AnV との関係プロットした。Fig.-5 はその結果である。減少率は COV 及び AnV が広い範囲にわたると相関関係を示さない。しかし、COV が 30 以下、AnV が 120 以下の領域では相関関係を示し、その係数は大豆油で 0.944, 0.811 ラードでは 0.786, 0.944 であった。

一方、DSC 曲線においては劣化度合いによる変化を明確に定義づけることができなかった。従って、COV, AnV との関連は求められなかった。

3.2 フライ劣化油

3.2.1 熱分解挙動 市販のフライ用ショートニングのフライ前 (F) 及びフライ処理後 (F-3) の TG, DTG 及び DSC 曲線を Fig.-6 に示した。F は C_{18:2} 及び C_{18:3} が 6.2, 0.1% と少ないので昇温過程中的酸化による重量の増加は微小であった。F-3 は減量開始温度が 191°C で F の 231 °C に比べて著しく低いのが特徴的である。しかし、DSC 曲線では F と F-3 との間に明りよ

Fig.-6 TG, DTG and DSC curves of deteriorated shortening by frying and its polar lipid.

うな差異はみられなかった。

F-3をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分画した極性脂質区分のTG, DTG及びDSC曲線をFig.-6に付記した。この画分の分解開始温度は、分画前のF-3とはほぼ等しい。極性脂質区分はTLCによる分析で脂肪酸、モノ及びジグリセリドが主成分であることが確認された。モノ及びジグリセリドの分解開始温度はトリグリセリドよりも低いにもかかわらず、F-3が極性脂質区分とはほぼ等しい温度を示したのはTable-3に示したようにF-3にはモノ及びジグリセリドが多く含まれているためであろう。非極性脂質区分の熱分解挙動はFと類似したパターンであった。

3.2.2 化学的パラメーターとの関連 Fig.-7はフライ劣化油のTG曲線における重量の減少開始温度をCOV, AnV及びPLに対してプロットしたものである。減量開始温度が低くなるに従ってCOV, AnV, PLは高くなり、これらの間には高い負の相関関係($r = -0.873, -0.900, -0.969$)が見られた。

Fig.-8は自動酸化油の場合と同様にTG曲線において、重量の減少開始から25%減少するまでの温度差(ΔT)をCOV, AnV, PLに対してプロットしたものである。この場合も高い相関関係($r = 0.938, 0.946, 0.997$)が見られた。自動酸化油の場合は劣化度が進むほど分解開始温度が高くなるため ΔT は小さくなるのに対し、フライ劣化油では、劣化が進むほど、分解開始温度が低下するため ΔT は大きくなる。従って、この両劣化油では全く異なった回帰直線を示した。

フライ作業中の油脂の品質管理は通常色、臭い、泡立ち性などで行われている。本研究で用いた熱重量測定法は、COV, AnV, PLのいずれとも高い相関関係を示し、さらにフライの作業性の基準となる発煙点とも相関する¹⁾ので、利用価値の高い方法と考える。

油脂の主な劣化現象は酸化と加水分解である。この両反応は、反応機構が異なるが同時に起こる場合が多い。従って、劣化度合いの評価にいくつかの分析方法を組み合

Fig.-7 Plots of temperature at initial pyrolysis vs. COV, AnV or content of PL for deteriorated shortening by frying.

Fig.-8 Plots of difference in temperature between initial and 25% weight reduction vs. COV, AnV or content of PL for deteriorated shortening by frying.

わせ、総合的に判断しなければならない。熱重量測定で得られるデータは、化学分析値のように詳細な数値として表すことはできないが、熱分解曲線の特性は劣化度合いの概略を求めることができる。また熱重量測定では劣化の履歴を知ることができるので、油脂の組成が既知の場合には、データ解析の精度が向上するものとする。

終わりに、本研究に当たり、適切な助言をいただいた(財)日本食品油脂検査協会東京検査所次長 兼松 弘博士に深謝する。なお、本報の要旨は第26回油化学研究発表会(昭和62年10月、名古屋市)で講演した。

(昭和63年2月12日受理)

文 献

- 1) 牛草寿昭, 丸山武紀, 新谷 助, 松本太郎, 油化学, 36, 332 (1987); 36, 584 (1987); 36, 857 (1987)
- 2) 日本油化学協会編, “基準油脂分析試験法”, 2.4.1-83; 2.4.12-71; 2.4.22-73; 2.4.26-81
- 3) AOAC, “Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists.” 14 th. ed., (1984) p. 516
- 4) A. Crosseley, T.D. Heyes, B.J.F. Hudson, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 39, 9 (1962)
- 5) K. Kitamura, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, 44, 1606 (1971)
- 6) Y.C. Lien, W.W. Nawar, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 50, 76 (1973)
- 7) S.G. Stevenson, M. Vaisey-Genser, N.A.M. Eskin, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 61, 1102 (1984)