報 文

油脂中のトコフェロールの熱分解に及ぼす
脂肪酸組成の影響

梶本 五郎・嘉ノ海有紀・吉田 弘美・芝原 章

神戸学院大学栄養学部 (〒673 神戸市西区伊川谷町有瀬)

Influence of Fatty Acid Composition in Oil on
the Thermal Decomposition of Tocopherols

Goro KAJIMOTO, Yuki KANOMI, Hiromi YOSHIDA, and Akira SHIBAHARA

Faculty of Nutrition, Kobe Gakuin University

(Arise, Ikawadani, Nishi-ku, Kobe-shi, 〒673)

Thermal decomposition of tocopherols (Toc) in various vegetable oils, and/or oxidative stabilities following heat treatment were investigated. The oils or mixtures of soybean oil and methyl stearate or oleate were heated in a glass tube (2.7×20 cm) at 180°C . Residual amounts of Toc in oils and oxidative stabilities were determined by HPLC and oven tests, respectively. The degree of thermal decomposition of Toc in heated oils was found much higher in high oleic safflower, in high oleic sunflower, and in low erucic rapeseed oils than in low oleic safflower, and sunflower and high erucic rapeseed oils. No significant differences could be found in the thermal decomposition of Toc in four kinds of palm oils (palm oil, palm olein, palm stearin, and hardened palm oil). The thermal decomposition of Toc in mixtures of soybean oil and methyl stearate or oleate increased with the concentrations of stearate and oleate.

1 緒 言

飽和脂肪酸やオレイン酸を主体とするやし系油脂及びオリーブ油中のトコフェロール (Toc) はリノール酸を主体とする大豆油, とうもろこし油, なたね油中の Toc よりも加熱により急減し, 加熱後の油脂の酸化安定性も著減することを先の実験で示した^{1)~3)}。また, 飽和脂肪酸中での Toc の熱分解率は炭素数が大きくなるにしたがい高くなり, 不飽和脂肪酸では, 不飽和度の高いリノール酸やリノレン酸中よりも不飽和度の低いオレイン酸中の方が Toc の熱分解が大きい⁴⁾ ことなど, 自動酸化時の Toc の分解とは異なった挙動を示すことを知った。ところで, 近年, 油脂の酸化安定性を高めるためリノール酸やリノレン酸の含有割合を下げオレイン酸含有割合の高いサフラワー油⁵⁾ や, ひまわり油⁶⁾, ならびに各種油脂の水素添加油, あるいは栄養上問題のあるエルカ酸⁷⁾ の含有割合を低くしたなたね油, 加工用途を広げるためのパーム分別油 (パームステアリン, パームオレイン) などが市販されている。しかし, 高オレイン酸含有のサフラワー油, ひまわり油及び低エルカ酸なた

ね油などは著者らの今までの実験結果からオリーブ油, 硬化油と同様, 油脂中の Toc は熱分解しやすいものと思われる。そこで, 今回オレイン酸含有割合の異なるサフラワー油, ひまわり油, なたね油及びパーム分別油について, 加熱によるこれら油脂中の Toc の熱分解, 加熱後の油脂の酸化安定性などについて検討した。

2 実 験

2.1 試 料

サフラワー油, 高オレイン酸含有サフラワー油は日本油脂 (株), ひまわり油, 高オレイン酸含有ひまわり油, なたね油, 低エルカ酸含有なたね油, パームオレイン及びパームステアリンは日本油料検定協会, パーム油, 硬化パーム油, 硬化なたね油は不二製油 (株), 大豆油は吉原製油 (株) よりの提供品で, これらの油脂の一般性状, 脂肪酸及び Toc 組成は Table-1 のとおりである。なお, 各油脂とも含有という表現を略し, 単に高オレイン酸サフラワー油, 低エルカ酸なたね油などと呼ぶことにする。ステアリン酸メチルとオレイン酸メチルは前報⁴⁾ と同じものを用い, これらの純度はいずれも 98%

以上である。

2・2 大豆油と脂肪酸メチルの混合

大豆油とステアリン酸メチルまたはオレイン酸メチルを各種の割合(重量%)で混合した。これら混合油の脂肪酸及びToc組成をTable-2に示す。

2・3 試料油の加熱

各油脂及び脂肪酸メチル混合大豆油の20gをガラス試験管(径2.7 cm, 長さ20 cm)にとり、油浴中、180℃で加熱した。

2・4 油脂の酸化安定性試験

2・4・1 重量法試験

暫定油脂分析試験法⁸⁾に準じ、加熱前後の油脂の酸化安定性を求めた。

2・4・2 オープン試験

試験油の10gを100 mL容ビーカーにとり、アルミはくでかるく覆い、60±2℃に調整した電気恒温器の中で金網上に温度計を中心にしてその周りに置く。経日的に各ビーカーを取り出し過酸化価(POV)を測定し

Table-1 Analytical data of used oils.

		Oil											
		SB ¹	SF ²	HOASF ³	SN ⁴	HOASN ⁵	LEAR ⁶	HEAR ⁷	HR ⁸	P ⁹	P-O ¹⁰	P-S ¹¹	HP ¹²
Iodine value		133.0	142.0	85.1	134.2	95.1	117.3	82.6	82.5	51.8	58.5	42.3	48.1
Saponification value		190.0	189.1	191.0	188.5	193.2	188.7	177.3	187.7	198.1	202.2	199.6	199.1
Acid value		0.01	0.03	0.10	0.05	0.06	0.04	0.05	0.04	0.05	0.06	0.05	0.05
Peroxide value (meq/kg)		0.1	0.2	0.3	0.2	0.2	0.1	0.8	0.1	0.7	0.4	0.5	0.8
Carbonyl value		2.0	2.0	2.1	1.8	1.6	2.7	2.1	2.5	1.6	1.5	1.8	1.7
p-Anisidine value		1.3	2.3	3.5	1.7	2.1	2.0	2.1	2.0	2.5	1.8	1.3	2.3
Fatty acid composition (%) ^a	12:0										0.3	0.2	
	14:0	0.1	0.1			0.03	0.1	0.04	0.2	1.2	1.1	1.3	1.3
	16:0	10.5	6.7	5.2	6.7	3.6	5.5	3.0	6.1	46.1	38.6	57.9	46.4
	16:1					0.09	0.4	0.2	0.8		0.06		
	18:0	3.1	2.5	2.3	4.2	4.1	1.4	0.9	3.5	3.8	3.9	2.7	5.4
	18:1	23.6	12.2	76.8	15.3	84.4	59.1	15.6	81.8	38.3	43.4	30.3	39.2
	18:2	54.7	77.6	14.7	73.6	7.0	21.4	13.0	5.3	10.6	11.8	6.8	7.7
	18:3	7.9	0.9			0.4	10.8	6.6			0.8	0.5	
	20:0					0.2		0.5					
	20:1		0.2				0.1	11.0	0.2				
	22:0						0.2	0.6					
	22:1						1.1	47.3	1.3				
Total SFA ^b		13.7	9.3	7.5	10.9	7.7	7.2	4.4	10.3	51.1	43.9	62.1	53.1
Total USFA ^c		86.3	90.7	91.5	88.9	92.3	92.8	93.7	89.4	48.9	56.1	37.9	46.9
Tocopherol contents (mg/100 g oil) ^d	α -Toc	7.0	23.4	31.1	62.2	101.7	14.4	46.3	14.8	5.1	15.0	4.6	5.0
	β -Tpc	1.5	0.6		2.3	3.1		0.2					
	γ -Tpc	72.6	3.3	2.1	2.7	2.2	25.5	51.9	30.4	0.5	1.0		0.5
	δ -Toc	25.4	1.6			0.2	0.7	2.8					
	Total Toc ^e	106.6	28.9	33.2	67.2	107.2	40.6	101.2	45.2	5.6	16.0	4.6	5.5
	α -T-3									4.8	15.2	4.3	4.7
	γ -T-3						11.7		6.9	9.6	28.4	11.6	9.5
	δ -T-3									1.9	5.9	2.2	1.9
	Total T-3 ^f						11.7		6.9	16.3	49.5	18.1	16.1
	Total Toc and T-3 ^g	106.5	28.9	33.2	67.2	107.2	52.3	101.2	52.1	21.9	65.5	22.7	21.6

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. f: Sum of α -, γ -, and δ -tocotrienols. g: Sum of total tocopherols (e) and tocotrienols (f).

1: SB, soybean oil. 2: SF, safflower oil. 3: HOASF, high oleic safflower oil. 4: SN, sunflower oil. 5: HOASN, high oleic sunflower oil. 6: LEAR, low erucic rapeseed oil. 7: HEAR, high erucic rapeseed oil. 8: HR, hardened rapeseed oil. 9: P, palm oil. 10: P-O, palm olein. 11: P-S, palm stearin. 12: HP, hardened palm oil.

Table-2 Analytical data of mixtures of various proportions of soybean oil and methyl stearate or oleate.

		Division						
		I	II	III	IV	V	VI	VII
Soybean oil	(wt %)	100	90	80	60	40	30	20
Stearate	(wt %)	0	10	20	40	60	70	80
Fatty acid	16 : 0	10.5	9.5	8.5	6.6	4.7	3.5	2.5
composition	18 : 0	3.1	13.0	22.4	41.2	60.5	70.4	79.6
(%) ^a	18 : 1	23.7	21.3	19.0	14.2	10.0	7.3	5.0
	18 : 2	54.8	49.2	44.1	33.0	22.0	16.5	11.1
	18 : 3	7.9	7.0	6.0	4.9	3.1	2.4	1.8
	T-SFA ^b	13.6	22.5	30.9	47.8	65.2	73.9	82.1
	T-USFA ^c	86.4	77.5	69.1	52.1	35.1	26.2	17.9
Tocopherol	α -Toc	7.0	6.2	5.4	3.7	2.5	1.4	1.3
contents	β -Toc	1.5	1.4	1.2	0.8	0.6	0.3	0.3
(mg/100 g oil) ^d	γ -Toc	72.6	65.3	57.4	39.9	27.2	14.9	14.7
	δ -Toc	25.4	23.0	20.5	14.4	9.9	5.7	5.3
	Total Toc ^e	106.5	95.9	84.5	58.8	40.2	22.3	21.6

		Division				
		I	A	B	C	D
Soybean oil	(wt %)	100	80	60	40	20
Oleate	(wt %)	0	20	40	60	80
Fatty acid	16 : 0	10.5	8.4	6.3	4.1	2.1
composition	18 : 0	3.1	2.9	1.8	1.4	0.8
(%) ^a	18 : 1	23.7	38.8	53.8	68.8	84.2
	18 : 2	54.8	44.0	33.2	22.5	11.0
	18 : 3	7.9	5.9	4.9	3.2	1.9
	T-SFA ^b	13.6	11.3	8.1	5.5	2.9
	T-USFA ^c	86.4	88.7	91.9	94.5	97.1
Tocopherol	α -Toc	7.0	5.1	4.0	2.9	1.3
contents	β -Toc	1.5	1.1	0.9	0.6	0.3
(mg/100 g oil) ^d	γ -Toc	72.6	51.2	40.9	28.5	14.0
	δ -Toc	25.4	19.7	15.3	10.7	5.1
	Total Toc ^e	106.5	77.1	61.1	42.7	20.7

a : Measured by gas liquid chromatography. b : Total saturated fatty acids. c : Total unsaturated fatty acids. d : Measured by HPLC. e : Sum of α -, β -, γ - and δ -tocopherol.

た。

2・5 過酸化価値, カルボニル価, 酸価及びトコフェロール量

加熱油の熱酸化度の指標としてアニシジン価 (AnV), カルボニル価 (CV), 酸価 (AV) を選び, これらと POV の測定は基準油脂分析試験法⁹⁾ に準じ, Toc とその分解率の求め方は既報^{3), 4)} 同様の方法によった。

3 実験結果と考察

3・1 油脂中のトコフェロールの熱分解

オレイン酸含有割合の異なる油脂の加熱による Toc の残存率を Fig.-1 に, 加熱後の油脂の酸化安定性を Table-3 に示す。

高オレイン酸サフラワー油及びひまわり油は低オレイン酸サフラワー油及びひまわり油に比べ Toc の残存率

は低い。なたね油では高エルカ酸なたね油より低エルカ酸なたね油（オレイン酸含有割合は高い）の方が Toc の残存率は低い。パーム油では、パームステアリンはパームオレイン、パーム油に比べ Toc の残存率はやや低く、ついで硬化パーム油であった。しかし、四者間では Toc の残存率に大きな差はなかった。硬化パーム油

a) The ratio of the residual amounts of tocopherols and tocotrienols in heated oils to their amounts in each original oil.

Fig.-1 Residual amounts of tocopherols in various vegetable oils after heating.

の場合、硬化なたね油のような Toc の著しい分解がみられなかったのは、微水添硬化油のためパーム油やパームオレインなどの脂肪酸組成とほとんどかわらなかったためと考えられる。なお、結果は省略したが、自動酸化時の油脂中の Toc の分解において高オレイン酸サフラワー油及びひまわり油は低オレイン酸サフラワー油及びひまわり油よりも分解率は低く、加熱時とは異なった分解挙動を示した。

加熱油の AnV, CV は、不飽和度の高い脂肪酸を多く含む油脂ほど高い傾向にあった。加熱後の油脂の酸化安定性は油脂の脂肪酸組成, Toc の残存量及び油脂の熱酸化度なども関係するが、概して高オレイン酸サフラワー油及びひまわり油、低エルカ酸なたね油、硬化なたね油、パームオレインなどの酸化安定性は加熱前の酸化安定性に比べ大きく減少した。

3.2 各種濃度の脂肪酸メチルを含む大豆油中のトコフェロールの熱分解

Toc は飽和脂肪酸ではステアリン酸、不飽和脂肪酸ではオレイン酸及び主にこれらの脂肪酸からなる油脂中で分解されやすいことを先の実験で示した。したがって、油脂の構成脂肪酸組成から油脂中の Toc の熱分解の多少が予測できる。しかし、油脂中のオレイン酸やステアリン酸の割合がどの程度から Toc が加熱により急減するかについてはわからなかった。そこで、大豆油にステアリン酸メチル及びオレイン酸メチルを種々の割合 (Table-2) で混合し、加熱による Toc の熱分解と加熱試験油のオープン試験による酸化安定性を調べた。結果を Fig.-2, Table-4 に示す。

Table-3 Changes in anisidine and carbonyl values of heated oils, and their oxidative stability *via* oven test.

Oil	AnV	CV	Induction period (h) ^a	
			After heating	Before heating
Safflower	185.4	13.5	51	157
High oleic safflower	141.2	12.5	155	603
Sunflower	172.3	13.6	63	206
High oleic sunflower	151.4	12.8	147	674
Low erucic rapeseed	201.0	13.8	46	290
High erucic rapeseed	132.6	11.9	135	350
Hardened rapeseed	54.4	12.6	510	1870
Palm	64.5	10.7	330	1289
Palm olein	52.4	4.9	346	1164
Palm stearin	52.1	7.3	229	1522
Hardened palm	44.5	6.7	340	1640
Soybean	169.5	13.7	230	354

Sample oils were heated in a glass tube (2.7 × 20 cm) at 180°C for 20 h.

a : Induction period was defined as the time (h) required to increase the oil weight by 0.5%.

a : For abbreviations see Fig.-1

b : Mixtures of soybean oil and methyl stearate or oleate after heating at 180°C for 30h were autoxidized at 60°C.

Fig.-2 Changes in tocopherol contents in mixtures of soybean oil and methyl stearate or oleate during heating, and their oxidative stability after heating.

Table-4 Characters of heated mixtures of soybean oil and methyl stearate or oleate.

	Division ^a											
	I	II	III	IV	V	VI	VII		A	B	C	D
Anisidine value	121.6	118.3	133.9	159.6	135.8	149.6	121.3		150.8	203.2	236.3	181.9
Carbonyl value	7.4	8.4	9.1	8.0	8.9	23.8	19.3		14.8	16.5	16.6	18.0
Acid value	0.25	0.32	0.28	0.26	0.26	0.58	1.74		1.02	0.96	0.95	0.56

a : For abbreviations see Table-2.

Sample oils were heated in a glass tube at 180°C for 30 h.

大豆油中にステアリン酸メチル及びオレイン酸メチルの割合が増加するにしたがい、油脂中の Toc の熱分解率は高くなる。ことにステアリン酸メチルの混合割合が70%,オレイン酸メチルの混合割合が60%以上で Toc は急減した。加熱30h後の油脂酸化曲線の立ち上がりは、ステアリン酸メチルの割合が60%までは、その割合の多い油脂ほど遅い。

しかし、割合が70% (区分, VI) になると酸化曲線の立ち上がりは最も速い。いわゆる酸化安定性が急減した。おそらく、Toc が完全に分解したため酸化安定性が急激に低下したものと考えられる。オレイン酸メチル混合油ではオレイン酸の割合が多いほど酸化曲線の立ち上がりが著しい。それは、オレイン酸の割合が多くなり、逆に酸化されやすいリノール酸、リノレン酸の割合が低下しても Toc を含まない油脂は酸化安定性がわるいものと思われる。

3.3 油脂の構成脂肪酸組成からみたトコフェロールの熱分解

リノール酸及びリノレン酸中では Toc の熱分解はステアリン酸ならびにオレイン酸中より少ないことを知った。そこで、油脂のリノール酸 (リノレン酸を含む) 含量に対するステアリン酸、あるいはオレイン酸含有の比から各油脂の Toc の熱分解度合いが予測できるものと考えた。Table-5 に油脂の 18:0/18:2+18:3, 18:1/18:2+18:3 の比を示す。やし系油脂, オリーブ油, 硬化油などは 18:0/18:2+18:3 比 (重量%) が1以上, 18:1/18:2+18:3 比は2以上であった。著者らの今までの実験で^{1)~3)} Toc の熱分解率の高い油脂は硬化なたね油 (II) で、次いで、硬化なたね油 (I), オリーブ油, やし油, 硬化パーム油の順であり、Toc の熱分解の大きい油脂ほど 18:1/18:2+18:3 の比が大きいことがわかった。一方、比が1以下の油脂は大豆油、綿実油、と

Table-5 The ratios of the content of stearic or oleic acids to that of linoleic and linolenic acids in various vegetable oils.

Oil	Ratio (%)	Ratio (%)
	18 : 0 (mg)/ 18 : 2 (mg)+ 18 : 3 (mg) in T-FA (g)	18 : 1 (mg)/ 18 : 2 (mg)+ 18 : 3 (mg) in T-FA (g)
Soybean	0.04	0.38
Corn ³⁾	0.03	0.43
Cotton ¹¹⁾	0.03	0.31
Rice bran ¹³⁾	0.04	0.99
Seasam ¹³⁾	0.14	1.29
Safflower	0.04	0.17
High oleic safflower	0.16	5.22
Sunflower	0.05	0.21
High oleic sunflower	0.55	11.41
Low erucic rapeseed	0.07	1.84
High erucic rapeseed	0.05	0.80
Hardened rapeseed I ^{a,11)}	0.66	15.40
Hardened rapeseed II ^{b,11)}	13.50	77.60
Peanut	0.07	1.65
Olive ³⁾	0.32	7.80
Coconut ¹²⁾	2.25	5.40
Palm	0.36	3.60
Palm olein	0.31	3.40
Palm stearin	0.37	4.20
Hardened palm	0.70	5.10
Palm kernal ¹³⁾	1.20	9.20
Shea butter ¹³⁾	6.70	7.70

a : IV 82.5. b : IV 70.9. T-FA : Total fatty acid.

うもろこし油などで、これらの油脂では Toc の熱分解率が低く、かつ比の小さい油脂ほど Toc の熱分解が少なかった。今後、18 : 1/18 : 2+18 : 3 の比を考え、自動酸化に対し安定で、かつ Toc の熱分解が少なく加熱後の油脂の酸化安定性の高い油脂の開発につとめたい。

4 総 括

高及び低オレイン酸サフラワー油及びひまわり油、高及び低エルカ酸なたね油、硬化なたね油、ならびにパーム分別油などについて加熱による油脂中の Toc の熱分

解及び加熱後の油脂の酸化安定性などについて検討した。

Toc の熱分解において高オレイン酸サフラワー油及びひまわり油などは低オレイン酸サフラワー油及びひまわり油に比べて高く、低エルカ酸なたね油は高エルカ酸なたね油よりも Toc の熱分解率は高い。パームステアリンはパーム油、パームオレイン、微水添硬化パーム油などに比べ Toc の熱分解率はやや高く、後者の三者間では熱分解割合はほとんど同じであった。高オレイン酸サフラワー油及びひまわり油、低エルカ酸なたね油、硬化なたね油、パームオレインなどの加熱後の油脂の酸化安定性は、加熱前に比べて大きく減少した。Toc の熱分解の大きいやし系油脂、オリブ油、高オレイン酸サフラワー油及びひまわり油、硬化なたね油などは 18 : 1/18 : 2+18 : 3 の比が高く、その比はいずれも 2 以上で、かつ、比の大きい油脂ほど Toc の熱分解率は高い。一方、Toc の熱分解率の低い大豆油、とうもろこし油、綿実油ではいずれもその比が 1 以下であった。

〔平成 2 年 (1990 年) 4 月 9 日受理〕

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) 梶本五郎, 吉田弘美, 芝原 章, 栄食誌, 42, 313 (1989)
- 4) 梶本五郎, 吉田弘美, 芝原 章, 栄食誌, 43, 139 (1990) 登載予定
- 5) L.S. Contte, N. Frega, P. Capella, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 60, 2003 (1983)
- 6) R.H. Purdy, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 62, 523 (1985)
- 7) 金田尚志監訳, “人間の栄養における食用油脂の役割”, FAO/WHO 合同専門委員会報告, 医歯薬出版(1980), p.53
- 8) 日本油化学協会編, “暫定油脂分析試験法”, 暫 1-1981, 重量法
- 9) 日本油化学協会編, “基準油脂分析試験法”, 2.4.26-81, 2.4.22-73, 2.4.1-71, 2.4.12-71.
- 10) 梶本五郎, 大西久子, 吉田弘美, 芝原 章, 農化, 61, 191 (1987)
- 11) 梶本五郎, 吉田弘美, 芝原 章, 栄食誌, 40, 497 (1987)
- 12) 梶本五郎, 吉田弘美, 芝原 章, 山庄司志朗, 栄食誌, 40, 53 (1987)
- 13) 阿部芳郎監修, “油脂・油糧ハンドブック” 幸書房 (1989) p.146, 120, 282, 77