熱重量分析による油脂の劣化度評価の検討

古賀秀徳*・片山 脩*

The Evaluation of Deterioration of Plant Oils by Thermogravimetry

Hidenori KOGA* and Osamu KATAYAMA*

* The SKYLARK Food Science Institute, 1-3-CB-5, Nakase, Mihama-ku, Chiba 261-01

We are studying the deterioration of plant oil by thermogravimetry. We had reported that the behaviors of the TG curves of the deteriorated oil prepared at 100°C around weight decrease point was highly correlative to the peroxide value (POV). In this report, the autoxidized oil and the oil used at rice cracker production under most highest temperature were measured by thermogravimetry. In the case of rapeseed oil autoxidation, the TG curves at 190~290°C were recognized as behaving characteristically, namely those decreasing ratio has correlated with the POV and carbonyl value (COV), of which correlation coefficient was above 0.95. In the case of rice bran oil heating at high temperature (240~250°C), the temperature of 1% amount decreased point of TG curves has correlated with COV, acid value (AV) and color difference (ΔE), of which coefficients were above 0.91. From these results, it was suggested that the deterioration of plant oil will be evaluated by thermogravimetry. (Received Feb. 8, 1995)

現在の食用油脂の劣化判別法は、煩雑かつ熟練を要するものが多く、そのため品質管理のような場合には実用性に乏しいようである。そこで我々は油脂が酸化されると重量の増減を伴うことから、油脂分野でも利用^{1)~4)}されてきている熱重量分析 (Thermogravimetry: TG) に着目し、油脂の変化の解析への利用の可能性を検討することとした。そして、前報告^{5) 6)} で菜種、大豆、コーンさらに落花生油の 100°C におけるモデル系での劣化油を調製し、TG によるその劣化度評価について検討を行い、190~290°C 付近の TG 挙動と過酸化値 (POV) との間

に高い相関があることを認めた。さらに菜種油を用い 100°C, 140°C, 180°C のモデル系で調製した劣化油についてみると、140°C および 180°C のように油脂劣化温度が高くなると、TG 曲線の 1% 減少時点温度とカルボニル価 (COV) とが強い相関を示すことを認め、TG による加熱油脂の劣化度判定の可能性があることを報告した。

しかし、油脂の劣化は、劣化の際の温度が異なると劣化機構が異なることが知られており、また試料を加熱し、その重量変化を測定する TG では試料劣化油調製時の温度の影響を否定できない⁶⁾。

そこで本報告では、室温付近で調製した自動酸化油および食用油では最も高温下 (240~260°C 付近) で使用されていると思われる米菓製造用揚げ油について、TG での劣化判定の可能性について検討した。

1. 実験方法

(1) 劣化油の調製

自動酸化油には、味の素(株)油脂開発研究所より提供された精製菜種油をシャーレに深さ 5 mm まで入れ、蓋をしないで 30°C 恒温槽で酸化させ、経日的に分取した。米菓製造用油脂は、ホンダ製菓(株)の協力を得、一日間の揚げ米菓製造時に経時的に揚げ油の分取を依頼した。その際の使用油はポーソー油脂(株)の精製こめ油で、加熱温度は 245~250°C、揚げ鍋は鉄製の 200 l のバッチ式フライヤーで約 3.0 l/min でさし油を行い、加熱から 4.5~5.5 時間経過後はフライ作業を中断しフライ油の濾過と約 90 l さし油を行った。またその後は 30 l/min でさし油を行った。分取中の油の使用量は約 1 400 l であった。そして各劣化油は分取後、容器のヘッドスペースを窒素ガス置換し 5°C 暗所に保管し、分析に供した。

(2) 測定項目および方法

1) 過酸化値 (POV) の測定

基準油脂分析試験法⁷⁾ によった。

2) カルボニル価 (COV) の測定

基準油脂分析試験法⁷⁾ によった。

3) 酸化 (AV) の測定

基準油脂分析試験法⁷⁾ によった。

4) 色の測定

測色色差計 (日本電色工業(株)製 SZ-Σ 90 型) で光路長 3 m でエタノールの透明色を基準として、CIE L*a*b* 均等色空間の色差 (ΔE) で示した。

5) 熱重量分析の測定条件

前報⁶⁾ に従った。すなわち、5°C 暗所に保管した試料

* 財団法人すかいらーくフードサイエンス研究所 (〒261-01 千葉県千葉市美浜区中瀬 1-3-CB-5)

を 10~12 mg を装置 (セイコー電子工業 (株) 製 SSC 5200 HTG/DTA 220 型) 専用のアルミニウム製解放試料容器 ($\phi 5.0 \times H 2.5$ mm) に秤り取り, 測定雰囲気として窒素ガスを 500 ml/min で流しながら $40^\circ\text{C}/\text{min}$ で $30^\circ\text{C} \sim 520^\circ\text{C}$ まで昇温測定を 2 回繰り返した。測定中のデータ取り込みは 0.5 秒に 1 回, すなわち本報告では 1 回の測定で約 1470 の測定値をもとに 1 つの TG 曲線を示した。

6) 劣化油脂画分の分画法

ケイ酸カラムクロマトグラフィー法⁸⁾によって分画した。すなわち, シリカゲル (Merk 社製 Silica gel 40) を活性化し, 2% メタノール/ベンゼンを加えてスラリーを作りガラスカラム (20 mm $\times$ 80 cm) に充填した。約 2 g の油脂をベンゼンに溶解しカラムにチャージし, 500 ml の 2% メタノール/ベンゼンで溶出させた。100~200 ml を未劣化油脂画分, 250~450 ml を劣化油脂画分とし, 次にエチルエーテル 500 ml で溶出させ二次生成物画分を得た。

2. 実験結果および考察

(1) 自動酸化菜種油

経日的に分取した自動酸化菜種油の TG 曲線を Fig. 1 に示した。これは縦の重量軸の部分を, 測定開始重量を中心に 1% の範囲で, 横軸の測定温度域は $30 \sim 380^\circ\text{C}$ の減少開始付近を拡大したものである。微分熱重量曲線

(Derivative Thermogravimetry; DTG) によって確認したが, 劣化時間の経過に伴い, $190 \sim 290^\circ\text{C}$ で特徴的な重量減少が認められた。そこで, 過酸化物が分解されない程度の温度⁶⁾, つまり本実験では 100°C 程度までの加熱油脂の TG 曲線では, $190 \sim 290^\circ\text{C}$ 温度域で特徴的に劣化に伴う重量減少が認められることから, この部分の TG 曲線に注目した。TG 曲線における $190 \sim 290^\circ\text{C}$ の温度域で, かつ重量減少が -0.5% に達するまでの部分での新鮮油のそれとの差の面積, すなわち $190 \sim 290^\circ\text{C}$ の範囲の新鮮油の測定値より自動酸化油の測定値を差し引き, 積分しその部分の面積を算出し, 新鮮油のそれを 100 とした比で示したものを TG% とした。そして TG%, COV, POV さらに色差 (ΔE) を測定し, その経日的変化を Fig. 2 に示した。TG%, COV, POV は劣化時間の経過に伴い上昇しているが, ΔE についてはあまり変化がみられない。そこで TG% と他の劣化指標との関係を見るために, 各劣化指標間の相関を計算し, Table 1 に示した。POV と COV との相関は 0.994 と最も強く, 次に TG% と COV との 0.977, さらには TG% と POV との 0.968 と, 非常に強い相関が認められた。このことから TG% は, 自動酸化油の劣化判定指標となり得る可能性が示唆された。

次に, この自動酸化油の特徴的な劣化に伴う減少開始部分が, 劣化程度がさらに大きくなった場合でも同じよ

Fig. 1 TG curves of autoxidated oils at 30°C

(): Days of storage

Fig. 2 Deterioration in autoxidized oils at 30

■ ΔE ▨ COV
 □ TG (%) ● POV

TG (%): The TG curves area between part of 190~290°C and 0.5% amount decrease point were measured, and the differenced area to the fresh oil was calculated by percent ratio to the fresh oil.

Table 1 Correlation of several chemical characteristics in autoxidated oils

	POV	COV	TG (%)	ΔE
POV (meq/kg)		0.9936	0.9676	0.6077
COV	0.9936		0.9772	0.6017
TG (%)	0.9676	0.9772		0.6832
ΔE	0.6077	0.6017	0.6832	

うな TG 挙動に違いがみられるか、また TG 挙動がその自動酸化油の劣化度を適切に反映しているか否かを確認するために、自動酸化油 150 日経過後の油脂をケイ酸カラムクロマトグラフィーで、未劣化油脂画分、劣化油脂画分そして劣化油脂二次生成物画分とに分画し、そのおのおのと分画前の TG 曲線を求めた。測定開始から終了までの、クロマト的な曲線を Fig. 3 に示した。未劣化油脂画分の TG 曲線は、分画前のそれよりも重量減少開始温度が若干、高温域にシフトしていることが認められ、劣化がさらに進んだ画分の TG 曲線は、重量減少が低温域でおこることが認められた。このように自動酸化油で POV が大きく異なるような場合では、100~0% までのマクロ的な TG 挙動を比較しても、劣化判定の可能性があるものと考えられた。また各画分にその重量比を乗じるとほぼ分画前の POV と一致し、かつ TG 曲線も分画

前とほぼ一致することから、TG 曲線は、自動酸化油の劣化度を適切に反映しているものと思われた。

(2) 高温加熱こめ油 (揚げ米菓製造揚げ油)

高温加熱こめ油の POV, COV, AV そして ΔE の経時的変化を Fig. 4 に示した。すべての測定項目で、加熱時間に伴う上昇は、認められない。これは、POV は 250°C と高温加熱であるために過酸化物の分解による影響も考えられるが、その他の COV, AV, そして ΔE については、いわゆる通常の差し油というより、油の交換といえる程新鮮油が加えられることにより、結果的に油脂劣化が加熱時間経過に伴い進まなかったためと思われる。次に経時的な TG 曲線を、Fig. 5 に示した。自動酸化油とは異なり、190~290°C における特徴的な重量減少傾向は認められない。これは、本測定油脂のフライ操作加熱中の温度、すなわち 250°C 付近までの TG 曲線は、フライ操作加熱中にすでに重量減少を示す油脂の分解物の飛散がおこっているためと考えられる。そこで、各測定油脂の 250°C 時点で TG 曲線を重ね合わせ、測定前の熱履歴上の最高加熱温度である 250°C 以上の TG 曲線を比較検討することとし、それを Fig. 6 に示した。ほかの劣化指標である COV, AV により劣化度が大きいとみなされる TG 曲線は、重量減少がより低温域で起こる傾向が認められる。しかし自動酸化油の場合のように TG 曲線に劣化に伴う特徴的な傾向は認められず、ただ劣化に伴い重

Fig. 3 TG curves of autoxidated rapeseed oil fractionated by silicagel column chromatography

Fig. 4 Deterioration of rice bran oil heated at 240~250°C

■ AV ▲ POV
● ΔE □ COV

量減少開始温度がより低温側にシフトしていることが認められる。そして 0.1, 0.3, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0% など、いくつかの減少時点温度を測定した結果、前報⁶⁾同様 1% 減少時点温度に劣化に伴う傾向が認められた。そこで、TG 曲線での 250°C 時点の重量から 1% 減少した時点の温度 (TTG 1%) を測定した。その温度変化を Fig. 7 に、他の劣化指標値との相関を、Table 2 に示した。

TTG 1% は、COV, AV そして ΔE と -0.91 以上の強い負の相関が認められた。このことから、TG 曲線の重量減少開始付近を比較することにより、高温加熱油の劣化判定の可能性が示唆された。

(3) TG の加熱植物油劣化度評価への応用

前述の TG による検討結果から、TG 曲線の細部の観察は加熱植物油脂の変化状態 (劣化度) に関する情報を

Fig. 5 TG curves of rice bran oil heated at 240~250°C for several hours
h : Heating time (hour)

Fig. 6 TG curves of a datum point of heating at 250°C for several hours
h : Heating time (hour)

得る可能性が示唆されたものと考えられる。また、TG 曲線の 190~290°C の特徴的な重量減少は前報⁵⁾⁶⁾でも示したが、140°C 以上の高温の加熱油においては顕著ではなく、とくに POV との相関が高いために TG 測定時の分解物の詳しい分析を待たなければならないが、過酸化物の分解によるものと考えられ、POV の簡単、迅速な測定に有効な手段になり得る可能性がある。さらに、TG

測定は試薬等を用いる煩雑な分析法を必要としないために、植物油脂を使用するフライ製造現場での TG によるフライ油の相対的な劣化の可能性もあり、簡単かつ迅速な劣化度評価の方法としての期待もある。

3. 要 約

熱重量分析 (TG) による、自動酸化油および高温加熱こめ油 (米菓製造用揚げ油) の劣化判定の可能性につい

Table 2 Correlation of several chemical characteristics in heated rice bran oils at 240~250°C

	POV	COV	ΔE	AV	TG (%)	TTG 1%
POV		0.6113	0.7267	0.6167	0.7375	-0.5477
COV	0.6113		0.9209	0.8996	0.6858	-0.9147
ΔE	0.7267	0.9209		0.9427	0.7089	-0.9276
AV	0.6167	0.8996	0.9427		0.5601	-0.9242
TG (%)	0.7375	0.6858	0.7089	0.5601		-0.7089
TTG 1%	-0.5477	-0.9147	-0.9276	-0.9242	-0.7089

Fig. 7 Temperature of 1% decrease amount points on TG curves of rice bran oil

て検討した。

(1) 30°C で自動酸化油を調製し、経日的に分取し POV, COV, AV そして色差 (ΔE) を測定し、190~290°C における TG 曲線の特徴的な重量減少比と POV, COV が 0.95 以上の高い相関を示し、TG による自動酸化油の劣化判定の可能性が示唆された。

(2) 自動酸化油を未劣化油脂各分、劣化油脂画分とに分画し、それぞれの TG 曲線を比較すると、油脂劣化が進んだ画分は、重量減少が低温域でおこなことがマクロ的な TG 挙動で認められた。したがって、TG 曲線を比較し、重量減少がより低温でおこな場合には、劣化が進んでいると推測できるものと思われた。

(3) 高温加熱油においては、その高温加熱温度より高温側での TG 曲線を比較したところ、その TG 曲線の

1% 重量減少時点温度が COV, AV, ΔE のそれぞれと 0.91 以上の強い相関を示した。このように高温加熱油の場合でも、TG による油脂の劣化判定の可能性が示唆された。

おわりに、本研究にあたり試料油をご提供いただいたホンダ製菓株式会社ならびに味の素(株)油脂開発研究所に感謝いたします。

文 献

- 1) 牛草寿昭・丸山武紀・新谷 勲・松本太郎：油化学, **36**, 332 (1987); **36**, 584 (1987); **36**, 857 (1987); **37**, 514 (1988).
- 2) 牛草寿昭・丸山武紀・新谷 勲：油化学, **41**, 18 (1992); **41**, 1125 (1992); **43**, 61 (1994).
- 3) 高岡 京・高砂子昌久・小林光一・多留康矩・西山秀作：油化学, **41**, 397 (1992); **41**, 636 (1992); **41**, 1185 (1992).
- 4) 高岡 京・高砂子昌久・小林光一・多留康矩：油化学, **41**, 1144 (1992); **42**, 217 (1993); **43**, 484 (1994).
- 5) 古賀秀徳・竹田弘美・片山 脩：(財)すかいらくフードサイエンス研究所報告, **2**, 25 (1993).
- 6) 古賀秀徳・片山 脩：(財)すかいらくフードサイエンス研究所報告, **3**, 29 (1994).
- 7) 日本油化学協会編：基準油脂分析試験法, **2**, 4, 12, -86; **2**, 4, 22-73; **2**, 4, 1, -83.
- 8) 金田尚志・植田伸夫編：過酸化脂質実験法, (医歯薬出版, 東京), p. 27 (1987).

(平成 7 年 2 月 8 日受理)