

食用油保存中の品質の変化

—トコフェロール含量および過酸化物価の変化—

寺 田 和 子

Studies on the Deterioration of Edible Oils during Storage

—The Changes of Tocopherol Content and Peroxide Value—

Kazuko Terada

緒 言

一般家庭では食用油を購入後開缶してから使い終るまでかなりの期間室温で保存している場合が多い。食用油は常温でドレッシングとして用いたり高温で加熱して揚げ物、炒め物などに用いている。室温に保存中油脂は当然自動酸化により変質してくるが、この油脂の自動酸化についてはすでに数多くの報告がある。油脂の変質が問題にされるのは変質した油脂が嗜好的な面のみでなく人の健康に種々の悪影響を与えるためである。

一般に油脂は酸化が進むと官能的にも不快臭を感じたり、風味が悪くなったり、着色したり種々の劣化現象を示すが、従来油脂の劣化の程度は酸価、過酸化物価（以下P.O.V.と略す）カルボニル価、TBA値、粘度などの変化から判定したり官能テストが行なわれてきた。

今回は保存中の食用油を今までと違った側面から見ることにし、室温付近の各温度で食用油を保存し保存中の食用油の自動酸化が油中の天然抗酸化剤としての Tocopherol (Toc. と略す) にどのような影響を与えるかを P.O.V. と Toc. 含量を測定することにより調べた。

試料および分析方法

I) 試料

試料として市販食用油のうちからN社の調合サラダ油（なたね油と綿実油の調合油）、N社のコーンサラダ油（食用とうもろこし油）、G社のサラダ油（食用綿実油）、A社の天ぷら油（食用大豆油、食用なたね油の調合油）の4点を選び出来るだけ製造直後のものを購入し試料とした。なおいずれも製造後1カ月以内のものを試料とした。これらの試料は開缶後直ちに無色または褐色の30ml容広口ビンに油面上の空気容積が出来るだけ一定になるように試料を入れ栓をした。試料は冷蔵庫、室内の暗

所、日の当る室内、35°Cの恒温器の4カ所にそれぞれ6ビンずつ用意し開缶直後、30日、60日、90日、130日後にP.O.VおよびToc含量測定を試料とした。なお今回はドレッシングとして生食するサラダ油を試料としたが比較のために天ぷら油を1点試料に加えた。

II) 試料の Toc 定量法

津郷らの方法¹⁾に準じたが第1表のごとく行なった。

第1表 定 量 操 作

油脂 1g 精秤
↓ + 5%ピロガロール・エタノール溶液 4 ml
↓ + 60%KOH水溶液 1 ml
けん化（沸騰水中で3 min）
↓ 冷却
↓ + 水 20 ml
エーテル抽出（30 ml × 3）
↓ 水洗 脱水
溶媒を減圧留去
↓
不けん化物
↓ + ベンゼン 1 ml
TLCによる各Tocの分離
↓
各Tocの定量
（バソフェナンスロリン・FeCl₃比色法）

各Toc含量の算出

$$\text{各Toc } \mu\text{g/g 油脂} = \frac{\text{O.D.} \times \text{F} \times \text{V} \times 100}{\text{v} \times \text{G}}$$

G……試料の採取量（g）

O.D……534nmにおける吸光度

V……TLCにスポットするために希釈したベンゼンの容量（ml）

v……TLCにスポットした容量（ml）

F……各Tocの換算係数

α -Toc	46.9
γ -Toc	34.9
δ -Toc	33.5

i) 試料から不けん化物の抽出：試料1.0±xgをけん化フラスコに秤取し5%ピロガロール・エタノール溶液

4 mlを加え還流冷却器をつけ沸騰水中で2分間加熱したのち60% KOH水溶液1 mlをすみやかに加え沸騰水中で3分N₂ガスを通気しながら還流加熱してけん化する。けん化後直ちに室温にもどし蒸留水20 mlでフラスコを洗いながら内容物を分液ロートに移し30 mlの製精エーテルで不けん化物を抽出する。水相は別の分液ロートに移し30 mlのエーテルを加え不けん化物を抽出する。同様な操作を更にもう一度行なったのちエーテル相は約20 mlの水で洗いフェノールフタレインで無色とする。アルカリを除去後無水芒硝約5 gを加え脱水しエーテルを減圧で留去する。得られた不けん化物に直ちにベンゼン1 mlを加える。

ii) 薄層クロマトグラフィーによる Toc 同族体の分離: キーゼルゲル G (Merk製) 25 gを乳鉢にとり水40 mlと0.01%フルオレツセン Na 水溶液10 mlを加えてまぜ20×20 cmのガラス板に250 μの薄層板を調製し110°Cで約1時間活性化したものを用意する。活性化した薄層板に不けん化物のベンゼン溶液をマイクロシリンジで下端1.5 cmの所に20 μl塗布しベンゼンを展開溶媒として約15 cm展開する。展開後ベンゼンを完全に風乾除去したのち薄層板上の各 Toc のスポットを紫外線を照射してマークする。純度の高い Toc Mix を試料と同じ薄層板に塗布して各 Toc の確認を行なった。

iii) 各 Toc の定量: あらかじめ遠沈管 (15 ml容) にエタノール3.0 mlと0.5%パソフェナンスロリン・エタノール溶液0.5 mlを入れておく。薄層板上のマークした各 Toc のスポットをそれぞれの遠沈管にスパーテルでかきとり時々ふりまぜながら30分間放置後赤色電球下で0.2% FeCl₃ エタノール溶液0.5 mlを加えα-Toc, γ-Tocでは2分後, δ-Tocでは4分後に0.2Mリン酸・エタノール溶液0.5 mlを加え静かにふって混合しそのまま暗所に40分間放置する。その後遠心分離を行い534 nmの吸光度を測定する。得られた各 Toc の吸光度に各 Toc の換算係数を補正し, 食用油1 g中の各 Toc の μgを算出した。なお1つの試料につき3検体ずつ分析しその平均値を示した。

Ⅲ) P.O.V. の測定

室温付近に油脂を保存したときの油脂の変質は主に自動酸化により過氧化物 (P.O.と略す) が蓄積されることが知られているので酸化の尺度として P.O.V. を測定した。P.O.V. の測定は Wheeler の方法や A.O.C.S 法の変法²⁾を用いた。すなわち試料1 gを氷酢酸, クロホルム混液 (容量比3:2) 25 mlに溶解し飽和ヨウ化カリウム溶液1 mlを加え正確に1 min 振とうする。飽和ヨウ化カリウム溶液を加えてから正確に5 min 後に蒸留水

0.9 mlおよび1%デンプン液1 mlを加えN/100チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。同時に空試験を行ない試料1 kgに対する P.O. の反応酸素のミリ当量として示した。

Ⅳ) 脂肪酸組成

脂肪酸組成はナトリウムメチレート法³⁾でメチルエステルとしたものについてガスクロマトグラフィー分析を行なった。

実験結果および考察

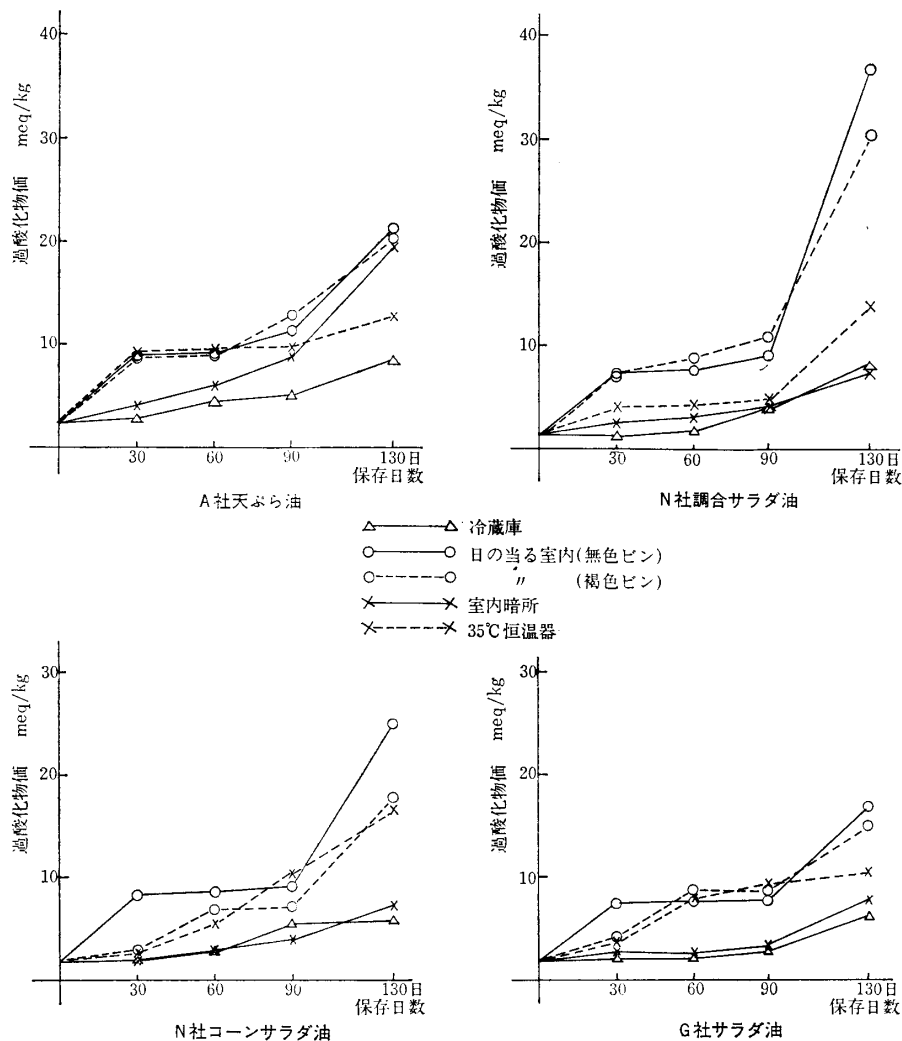
A社の天ぷら油, N社の調査サラダ油, N社のコーンサラダ油, G社のサラダ油を開缶し開缶直後および30日, 60日, 90日, 130日の5回にわたり各所に保存した試料を経日的に測定した結果を以下に示す。

第1図は P.O.V. を測定した結果である。また第2表は日の当る室内で無色ビンに試料を130日保存した試料の脂肪酸組成の比率を開缶直後の試料と比べたものである。第1図に示すように各試料とも P.O.V. は保存場所でかなりことなるが, サラダ油類を冷蔵庫, 室内の暗所に保存した場合は130日間保存後も P.O.V. は10 meq/kg以下の低値を示し充分食用に供せられる状態を持続した。しかし天ぷら油は室内の暗所に保存しても P.O.V. は90日以降かなり増加し130日後は20 meq/kgとなり食用として用いるには不可となった。一般に日の当る室内で無色ビンに保存した試料は光線の影響を受けやすくいずれの試料も他の場所に保存した試料にくらべ P.O.V. は高い値を示した。また日の当る室内では褐色ビンに保存した試料も無色ビンに保存した試料とほぼ近い P.O.V. の変化を示した。35°Cで保存した試料の P.O.V. は一般に冷蔵庫保存と日の当る室内に保存した試料の中間の

第2表 脂肪酸組成 (%)

食用油の種類 開缶後の日数 主な脂肪酸比率 (%)	A社天 ぷら油		N社調査 サラダ油		N社コー ンサラダ 油		G社サ ラダ油	
	0日	130日	0日	130日	0日	130日	0日	130日
C 16 : 0	12.1	12.0	5.2	5.4	13.0	13.1	20.4	20.0
C 18 : 0	2.7	2.8	1.4	1.6	2.0	2.1	2.0	2.3
C 18 : 1	25.2	25.2	41.8	41.5	34.1	34.3	23.0	22.3
C 18 : 2	50.2	50.0	22.7	22.6	49.8	49.6	53.5	53.9
C 18 : 3	8.2	8.3	9.3	9.5	1.0	0.9	∅	∅
その他の不飽和酸	0.9	0.7	19.3	19.0				
飽 和 酸	14.8	14.8	6.4	7.0	15.0	15.2	22.4	22.3
不 飽 和 酸	84.5	84.2	93.1	92.6	84.9	84.8	76.7	76.9

日の当る室内無色ビンに保存の試料



第1図 過酸化価の経日変化

値を示した。このような経日的な P.O.V. の変化は同一保存条件でも油脂の種類によりかなり異なる。これは油脂の酸化は油脂の種類、すなわちグリセリドの構成脂肪酸組成によって本質的には支配されるためであろう。酸素に対する反応性は飽和酸は実質的には安定でオレイン酸を1とするとリノール酸10~12, リノレン酸16~25といわれている。しかし油脂の酸化は種々の因子が原因となり構成脂肪酸組成のみが原因ではないが第2表に示すようにN社の調合サラダ油のような高度不飽和脂肪酸の比率が高い油は酸化を促進するような日の当る室内に保存した場合、ことに P.O. の生成を促進し P.O.V. は上昇するものと思われる。

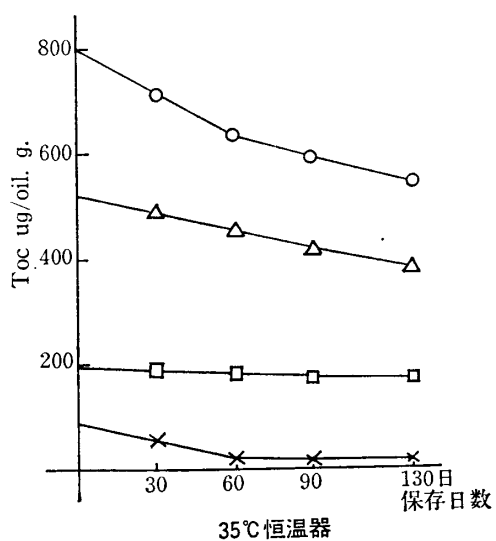
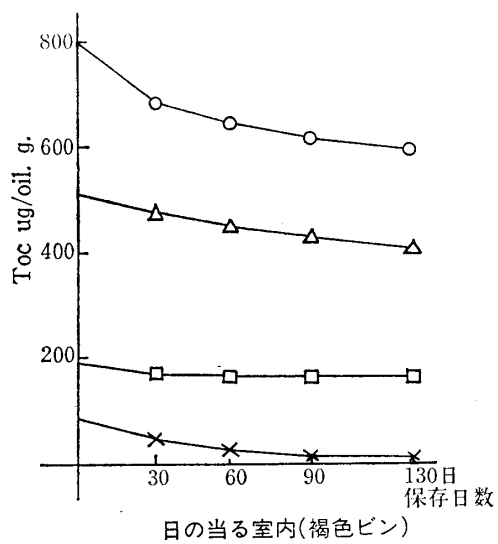
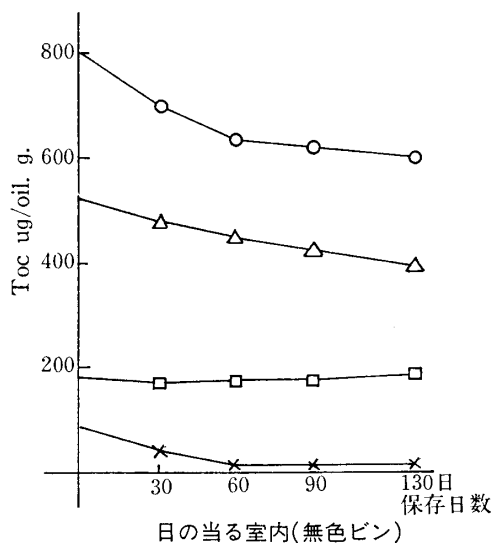
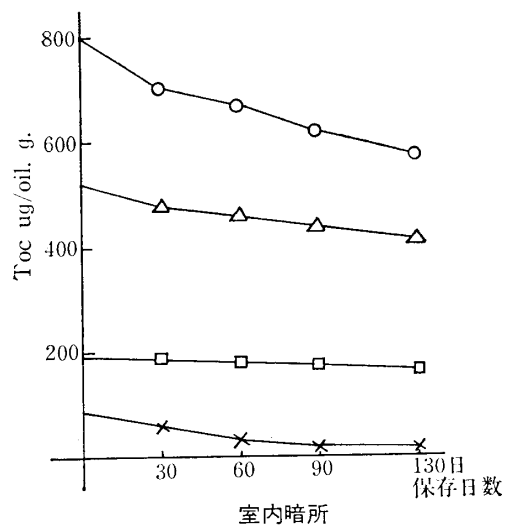
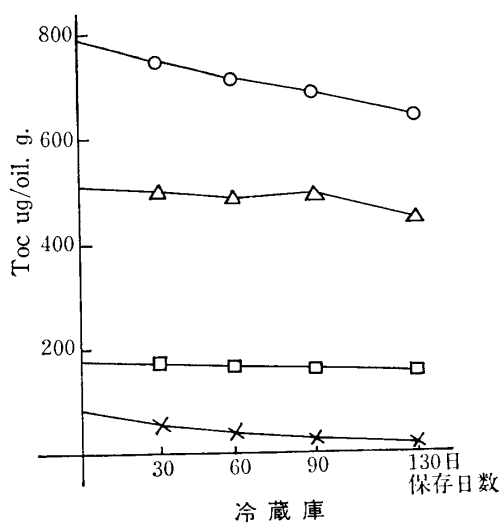
また第2表に示すように開缶直後とその後日の当る室内に無色ビンに入れて130日間保存した試料について脂肪酸組成を比べると、両者には変化はみられなかった。同様な結果が前回の実験でも観察されてをり本実験で示す油脂の変質程度では脂肪酸組成には顕著な変化を示さ

ないことが分った。

第2図, 第3図, 第4図および第5図に保存中の各試料の Toc 同族体の経日的な変化を示した。また第6図には総 Tocopherol (T-Toc と略す) および Toc 同族体の残存率を第7図には各場所に保存した時の試料の P.O.V. と T-Toc 含量の関係を示した。

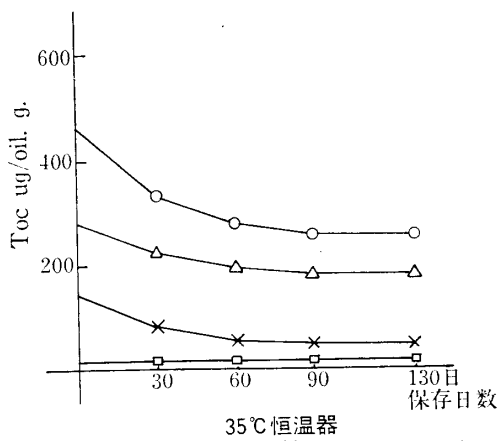
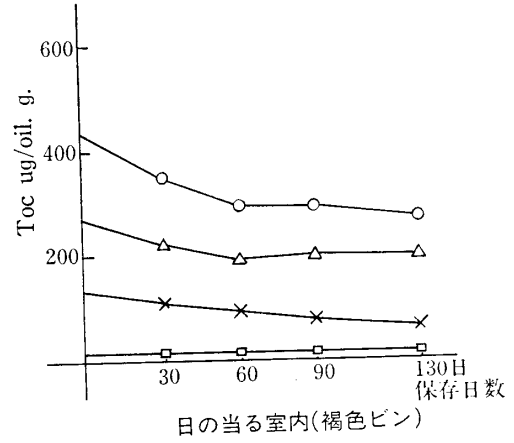
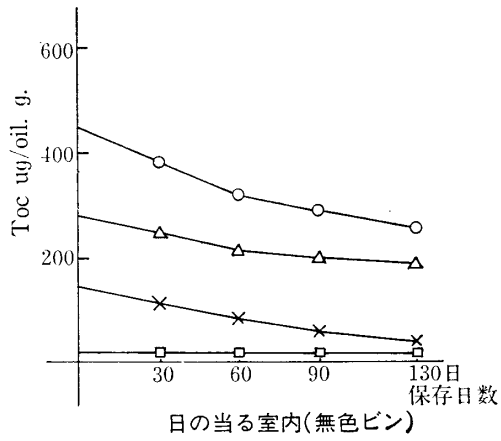
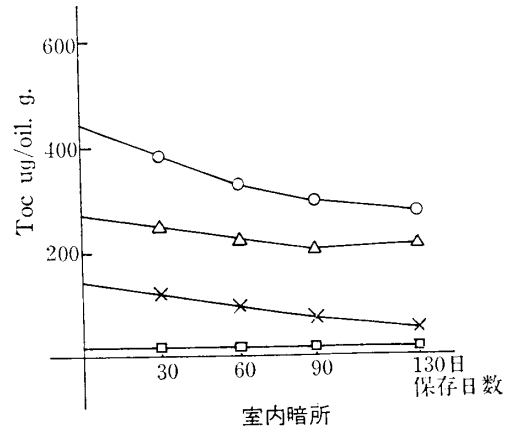
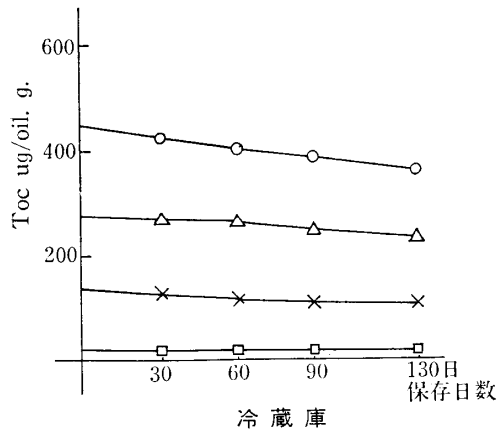
第2図から第5図に示すように開缶直後の T-Toc₄ 含量および Toc- 同族体の割合は食用油の種類によりかなり異なりサラダ油類は T-Toc 含量は 740 μ g/g から 450 μ g/g の範囲であったが天ぷら油は 800 μ g/g でサラダ油類にくらべ天ぷら油は T-Toc 含量が多い。Toc 同族体の割合は一般にサラダ油類は δ -Toc の比率が天ぷら油に比べてかなり低い。また保存中の T-Toc 含量はいずれの場合も経日的に減少したが、その減少の程度は同一場所に保存しても食用油の種類で差異を示した。

第6図に示すように試料を各場所に130日保存した場合、冷蔵庫に保存した試料は T-Toc の減少量は最も少



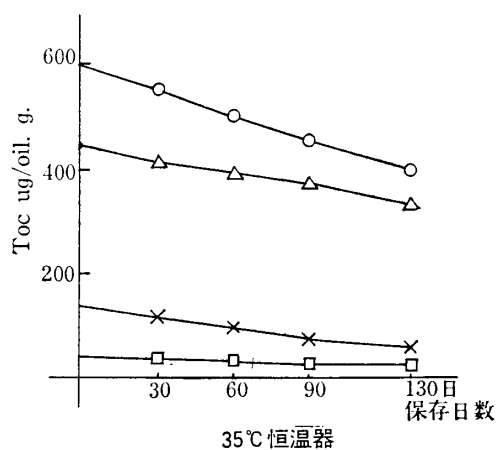
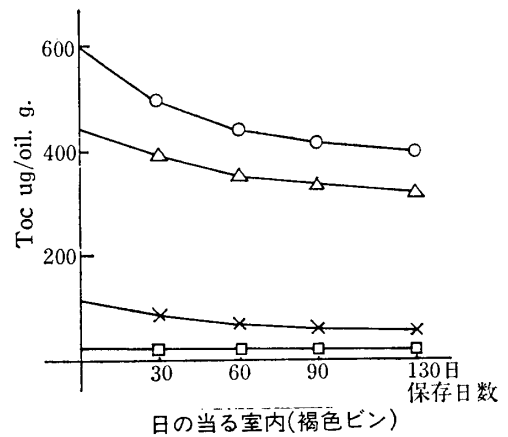
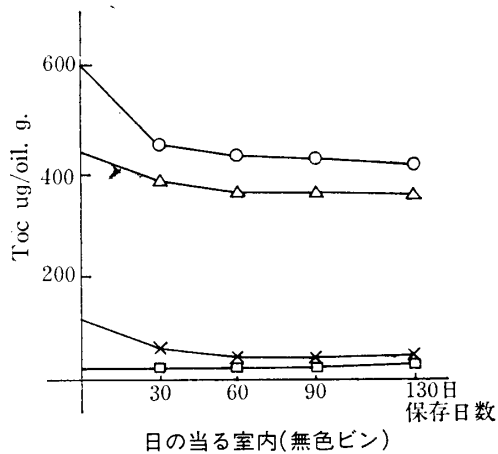
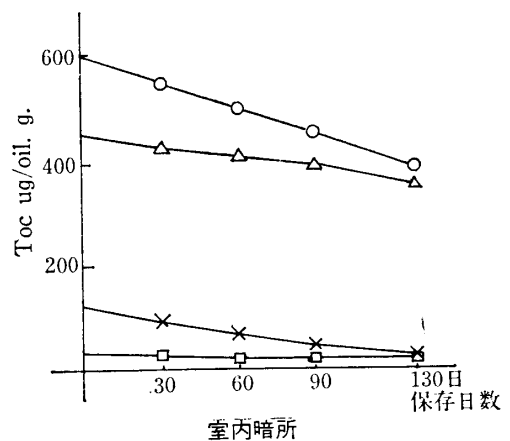
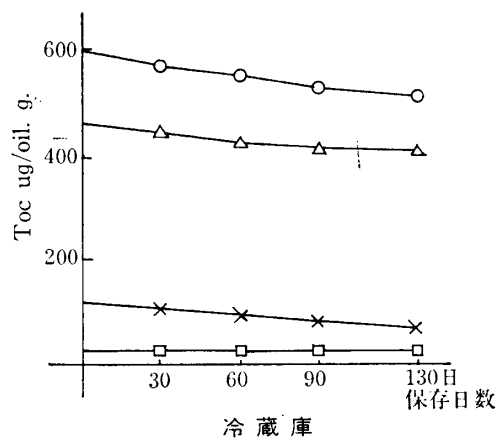
○—○ T-Toc
 ×—× α-Toc
 △—△ γ-Toc
 □—□ δ-Toc

第2図 A社天ぷら油のToc含量の経日変化



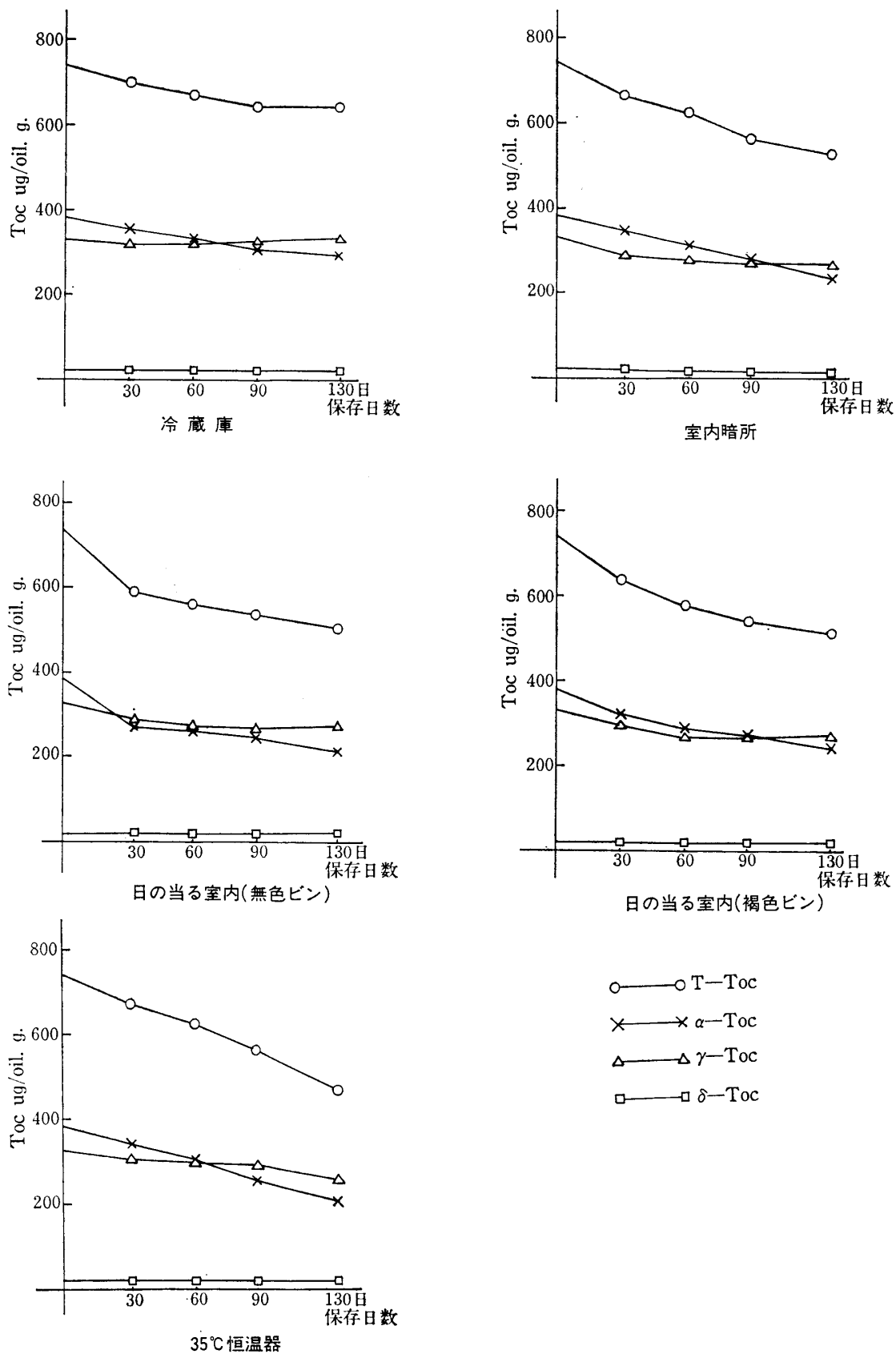
○—○ T-Toc
 ×—× α-Toc
 △—△ γ-Toc
 □—□ δ-Toc

第3図 N社調合サラダ油のToc含量の経日変化

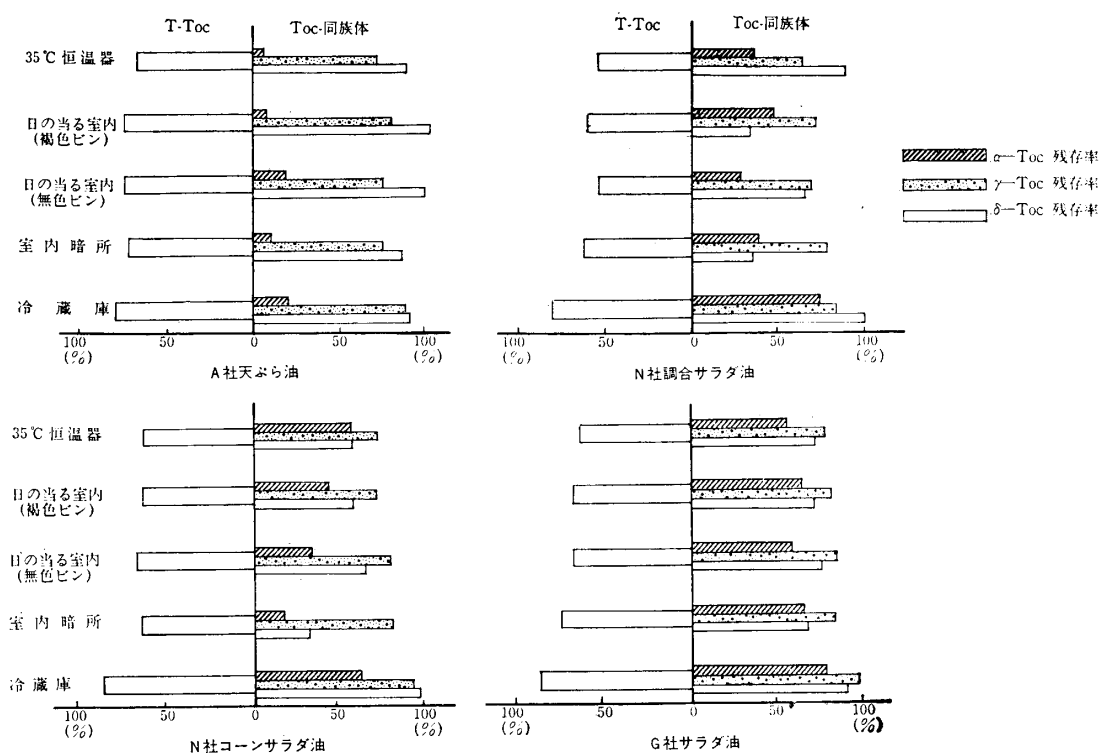


○—○ T-Toc
 ×—× α-Toc
 △—△ γ-Toc
 □—□ δ-Toc

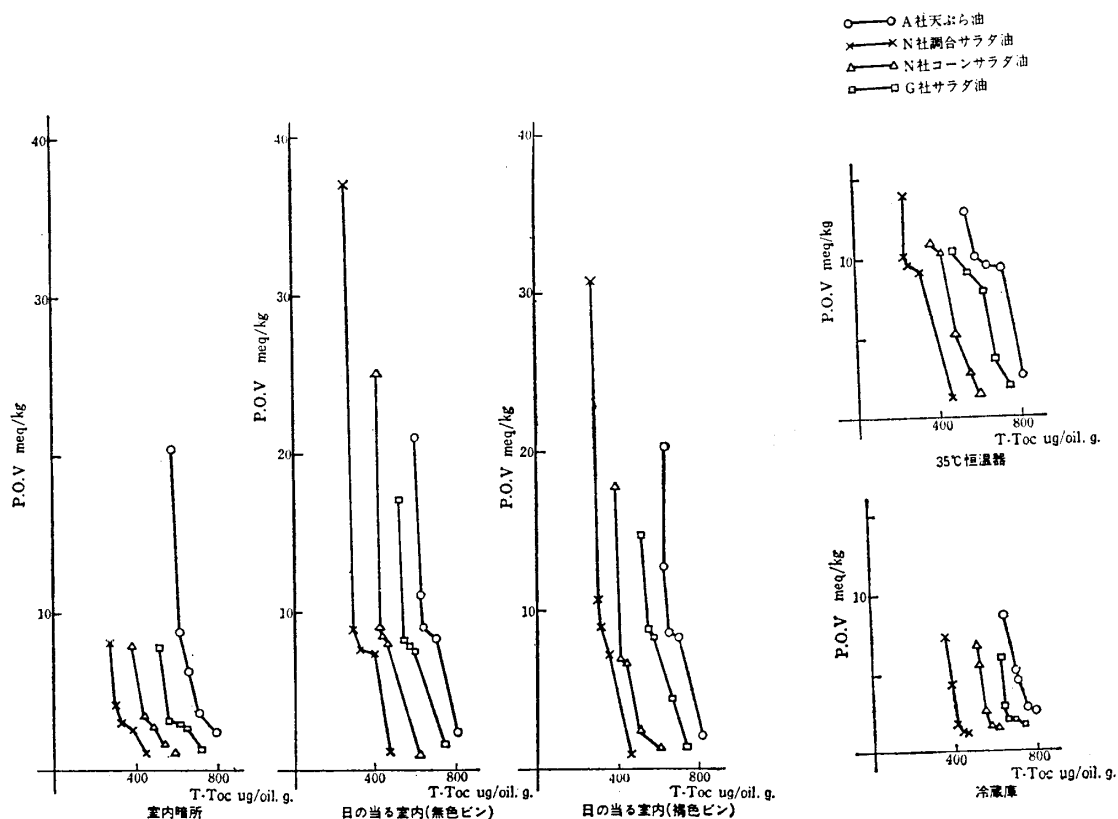
第4図 N社コーンサラダ油のToc含量の経日変化



第5図 G社サラダ油のToc含量の経日変化



第 6 図 130日保存後のT-TocおよびToc同族体の残存率



第 7 図 T-Toc含量と過酸化値の関係

なく減少率は130日後で平均約17%であったが、35°Cの恒温器中に保存した各試料は他の場所に保存した試料より減少量が多く減少率は平均約37%であった。これは低温に保存した方が油中の Toc 類は安定であることを示している。なお130日保存後の Toc 同族体の減少率が示すように天ぷら油では α -Toc は著しく不安定であり、 γ -Toc、 δ -Toc は比較的安定であった。N社コーンサラダ油とG社サラダ油は各 Toc の減少率は α -Toc > δ -Toc > γ -Toc の順であったが α -Toc の減少率は天ぷら油程著しくなかった。N社調合サラダ油は保存場所により異なり一定の傾向を示さなかった。

第7図に示すように保存中の P.O.V. と T-Toc 含量の関係をみるとサラダ油類ではいずれの場所に保存した場合も油中の Toc 含量の多寡にかかわらず90日まではいずれも 10meq/kg の範囲で P.O.V. は近似していたが、130日保存すると油中の Toc 含量が少ない試料ほど P.O.V. は高い値を示している。またこの傾向は日の当る室内での試料で著しかった。一方天ぷら油はサラダ油類と異なり Toc 含量は多いが P.O.V. の上昇は比較的高かった。このサラダ油と天ぷら油の Toc 含量と P.O.V. の間の相異は両油の精製工程の相異によるものと思う。

また第3表に各試料の脂肪酸割合と130日保存後の T-Toc 残存率を示した。サラダ油類では飽和脂肪酸の割合が多いほど130日保存後の T-Toc 残存率は高い。これは不飽和脂肪酸の割合が少ない脂肪中では Toc が安定であることを示し、この傾向は前述の P.O.V. で得られた結果ともよく一致している。

第3表 飽和脂肪酸割合と T-Toc 残存率

食用油の種類	飽和脂肪酸の割合	日の当る室内		35°C 恒温器	室内暗所	冷蔵庫
		無色ビン	褐色ビン			
N社調合サラダ油	(%) 6.4	(%) 52.2	(%) 61.1	(%) 54.5	(%) 62.5	81.0
N社コーンサラダ油	15.0	67.9	64.8	63.3	64.1	85.5
G社サラダ油	22.4	68.8	68.8	64.6	76.2	86.4
A社天ぷら油	14.0	74.5	74.9	68.1	72.5	80.7

T-Toc 残存率は130日保存の試料

食用油脂中に含有する天然 Toc類は油脂の自動酸化を直接あるいは間接に防止する抗酸化剤として知られておりこの Tocの抗酸化性はセミキノン性ラジカルに Tocが

なり得るためといわれている。Toc が抗酸化剤として作用しその結果分解され減少してゆくと仮定すれば Tocは油脂の自動酸化の連鎖を停止させながら自からは分解して油脂酸化の誘導期間を延長させることが想像される。しかし抗酸化性の弱い α -Toc の減少率が最も高いことなどから今後はこの問題について検討を加えたい。

一方 Tocは抗酸化剤としてのみでなくビタミンEとしての生理効果もあり、また Tocの給源として食用油は重要な食品でもある。従って食用油保存時には品質劣化を防止するために保存条件を適当なものとする、すなわちなるべく温度の低い所に光、酸素を避けて保存すれば油脂の変質を防ぎ同時に Tocのよい給源となし得ると考える。

ま と め

市販のサラダ油3点と天ぷら油1点を試料として冷蔵庫、室内暗所、日の当る室内、35°Cの恒温器にそれぞれ試料を置き130日の保存期間中経目的に P.O.V. および Toc類の含量を測定し次の結果を得た。

- 1) サラダ油類は冷蔵庫、室内暗所では130日間保存後も P.O.V. は 10meq/kg以下の低値を示し変質が少なかった。
- 2) 日の当る室内に保存したサラダ油は他の場所に保存したサラダ油類に比べ90日以降 P.O.V. は増加した。この傾向は高度不飽和脂肪酸の比率が高いサラダ油で著しかった。
- 3) 開缶直後の T-Toc 含量は試料の種類でかなり相異した。また Toc類は保存中漸減したが概して α -Toc の減少率は高かった。
- 4) 開缶後90日まではサラダ油類は Toc含量の多寡にかかわらず P.O.V. は近似していたが130日間保存後は Toc 含量が少ない試料ほど P.O.V. は高い値を示した。

文 献

- 1) 津郷友吉；山内邦男，菅野長右衛門；農化. 42. 36 7. (1968)
- 2) 山下太郎；調理科学, 1. 84, (1968)
- 3) Luddy, F. E., Barford, R. A., Riemenschneider, R. W.; J. Am. Oil. Chem. Soc., 37, 447 (1960)