

TGを用いた食用油（種子系・ナッツ系）の酸化安定性 およびナッツ系油の官能検査

福田 靖子・柴田 靖史*・熊崎 稔子

Oxidative Stability of Edible Oils (Seeds ' and Nuts 'Oils)
by TG and Sensory Evaluation of Nut Oils

Yasuko FUKUDA , Yasuhito SHIBATA and Toshiko KUMAZAKI

Abstracts

The oxidative deterioration of edible oils have usually been measured by titration (for example, POV, COV, AV and SV) or spectrometric analyses (TBA and Thyocyanate Method) But, in case of brown oils from roasted seeds or carotein rich red oils, the degrees of deterioration could be determined only by the weighing method, because of inhibition by the colored components. The object of this report was to investigate the TG(thermogravimetry) analysis as the more exact and useful method of oxidative deterioration of all edible oils. The each rise point in temperature of 10 edible oils by TG (at 150ml/min oxygen, 2 /min. at rate of rise) was fairly correlated to I.P.(induction point) of weighing method.

緒 言

最近、スーパーに陳列される油の種類が著しく多くなっている。その理由は油脂の生体内機能に関する研究^{1,2)}が多方面から進んだこと、卓上油としての利用が増えたことなどの理由によると思われる。特に、n-9系不飽和脂肪酸のオレイン酸を多く含むオリーブ油、ナッツ系油、n-3系不飽和脂肪酸を多く含むエゴマ油、アマニ油、さらに、体脂肪になりにくいDAG（ジアシルグリセロール）、低コレステロール油、植物ステロールを多く含む油、ハーブ添加油、カロテンリッチ油など無色透明な油ばかりでなく、着色不透明な油もあり、油脂も多様化している。油脂は常温で利用する調味油（ドレッシング等）、高温熱媒体として利用する炒め油、揚げ油、食材と混合して調理する油など広範囲な用途をもつ食品である。しかし、油脂は食品のなかではもっとも酸化されやすいものであり、酸化した油脂は風味やテクスチャーなど品質劣化のみならず、生体内でも細胞傷害など生体劣化の要因ともなる。このような油脂の酸化安定性試験法にはAOAC法³⁾、基準油脂分析試験法⁴⁾があるが、最近増えている着色不透明な油を評価するには適していない試験法が多い。表1にまとめたように、指示薬の色調を基にした滴定法や特定の波長を用いた比色法は着色不透明な油では着色成分が妨害となり正確な測定結果が得られない。着色成分に妨害されない油脂の酸化安定性試験法としては過酸化物の生成による重量増加を経時的に測定するオープン試験（重量法）⁵⁾がある。この方法は簡便で再現性は高いが、グラム単位の試料が必要であり、酸化安定性の極めて高い油では測定期間が長期にわたる⁶⁾（例えば、焙煎ゴマ油では60で3ヶ月も要す）。そこで、迅速で、精度が高く、しかも微量測定できる方法として熱重量分析法（TG, Thermogravimetry）を検討した。熱重量分析法

* 名古屋市消防局消防研究室（名古屋女子大学総合科学研究所研究生 H.12.9.~H.13.2.）

表1 油脂の酸化安定性測定法と問題点

酸化安定性測定法	測定原理	着色油への適応
AV(酸価)*	滴定	×
AOM*	滴定	×
POV(過酸化物価)*	滴定・比色	×
oven test(重量)	酸化量(重量増加量)	
COV(カルボニル価)*	滴定	×
TBARS	比色	×
AnV(アニシジン価)	比色	
ケミルミネッセンス(化学発光)	発光量	?
TG(熱分析)	熱重量	?

* : 公定法

は、物質の温度を連続的にかえながら、物質の重量を温度の関数として測定する方法である⁷⁾。牛草らは⁸⁻¹¹⁾熱重量測定法を油脂の酸化安定性測定法として利用するための基礎的研究をしており、油脂の酸化安定性評価法としての可能性が示唆されている。牛草らの方法はTGで得られるパラメーターのうち油脂が昇温過程で分解し、重量が短時間に激減する点に着目し、重量減少開始から25%減少するまでの温度差(ΔT)とPOV(過酸化物価)、COV(カルボニル価)、AnV(アニシジン価)との相関性が高い($r = -0.94 \sim 0.99$)ことから、これを基に油脂の自動酸化の指標とする方法である。この方法は25%重量減少温度を経時的測定値から、いちいち検索しなければならない。そこで、本研究では熱重量法で得られるパラメーターのうち、油脂が酸化を開始する温度、つまり、酸化されて重量が増加し始める温度を重量増加開始温度として、その温度を従来の重量法と比較し、重量法に代わる方法として利用し得るかにについて検討することを目的とした。また、今回試料とした油脂の中で、新しく食用油として利用し始めたナッツ系油の調理特性についても検討し、サラダ油と比較した。

方 法

1. 試料

市販食用油は種子系としてサラダ油(日清製油(株))、オリーブ油(味の素(株))、グレープシード((株)ホーネンコーポレーション)、しその実油(ポーソー油脂(株))の4種を用い、ナッツ系としてヘーゼルナッツ油、マカデミアナッツ油((有)ジェリーフィッシュ)、アーモンド油、ウォールナッツ油(ドッドウェル マーケティング(株))の4種を用い、着色油として香油((有)鹿北製油)、花生油(全美製油、台湾省)の2種、その他としてDAG(花玉(株))、茶油((株)明神)、かやの実油((有)鹿北製油)の3種、合計13種類を購入後、 -30°C の冷凍庫に保管し、使用時に解凍して用いた。

2. 油脂の酸化安定性試験

重量法は各試料油を30mlのピーカー(内径32mm)に3g精秤し、 $60 \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ の恒温器

(SanyoM I R-162) 内で酸化を促進させ、各試料油の重量増加が最初の重量に対して5%増加するまでの日数を誘導期間(I.P.)とした。各試料油とも3試料の平均値を示した。

TGはTG/DTA同時測定装置(EXSTAR6300 〓 Seiko Instruments)を用いた。測定条件は酸素気流下(150ml/min)で、昇温速度は2 /minとし、リファレンスはアルミナを使用し、酸化による重量増加および発熱の開始温度を測定した。

3. トコフェロール類の分別定量

トコフェロール類はHPLC(JASCO:Pu2080, UV2070Plus), 野村化学製Develosil60-3(4.6 × 250mm), UV290nmを装着し、検出波長UV290nm, 溶離液は、ヘキサン:イソプロピルアルコール=99:1, 流速0.9ml/minで分別定量した。標品は和光純薬製ビタミンE定量標準試薬を用い、検量線を作成し、定量値を算出した。各試料油はイソオクタン(和光純薬製特級試薬)の一定容に溶解した。

4. 官能検査

官能検査は非加熱調理としてマヨネーズを、加熱調理としてスパゲティを調製した。性状評価は「色」「匂い」について行い、嗜好評価は「匂い」「味」「総合評価」を行った。各項目の好ましさを-2点から+2点の5段階で評価し、結果を二元配置分散分析で解析した。また、同時に好ましさの順位をつけ、クレーマー検定を行った。パネルは本学食物栄養学科の学生および教員の17名とした。

結果および考察

1. TG/DTAを用いた発熱開始温度の解析

図1-Aは市販サラダ油を昇温速度2 /min, 酸素150ml/minの条件下で測定したTG/DTAの測定結果である。点線が熱重量(%)を、実線は吸(発)熱量(uV)を示している。モニター上の点線の上昇開始点をクリックすると上昇開始温度が表示されることから、100.1%重量増加点を重量増加開始温度と設定した。サラダ油では144.9 で重量の上昇が開始し、その後の昇温過程で起きる重量増加は過酸化脂質に起因すると考えられる。174.1 をピークとして、主成分であるトリグルセリドの分解が起こり、重量が急激に減少した。発熱曲

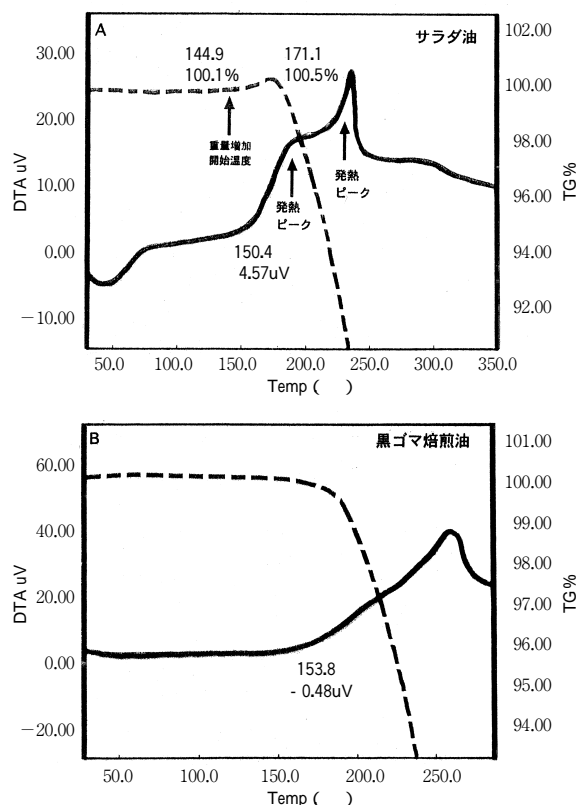


図1 サラダ油と黒ゴマ焙煎油のTG曲線
昇温速度2 /min, 酸素150ml/min

線を見ると、重量増加より若干遅れて20.00(uV)程度の発熱反応が観測されるが、これは油が酸化されてできた過酸化物の分解で、30.00(uV)のシャープな発熱ピークはトリグルセリドそのものの分解時の発熱量である。TGでの重量増加開始温度が重量法でのI.P.に相当すると考えられることから、重量増加開始温度の高い油ほど酸化安定性が高いことになる。図1-Bは酸化安定性の極めて高い焙煎ゴマ油のTG/DTA測定結果である。焙煎ゴマ油の場合には重量増加、すなわち、酸化されることなく、重量が急激に減少し、分解していった。また、過酸化物が生成していないことから、発熱ピークもトリグルセリドそのものの分解時の発熱量のみであった。

2. TG法と重量法による市販食用油の酸化安定性の比較

図2に市販食用油13種の酸化安定性をTG法と重量法で測定した結果を示した。TG法では重量増加開始温度はマカデミアナッツ油>ヘーゼルナッツ油>花生油>香油>DAGの順に高く、重量法でのI.P.はマカデミアナッツ油>香油>オリーブ油>DAG>花生油の順に酸化安定性が高く、重量増加開始温度と酸化安定性の順位は必ずしも一致しなかった。これらの油のTGによる重量増加開始温度を縦軸に重量法によるI.P.を横軸にプロットして相関を調べてみると(図3)、今回の測定条件昇温速度2 /min, 酸素150ml/minでは $r = -0.49$ であった。また、結果は示していないが、10種の油で行った昇温速度5 /min, 酸素300ml/minでは $r = -0.66$ の相関係数が得られた。重量法のI.P.とTGの重量増加開始温度との相関は必ずしも高いものではなかったが、TGの測定条件(昇温速度、酸素量など)をさらに検討することにより、重量法にかわる迅速で、精度の高い、しかも試料量も10mg程度の微量で測定できる方法になりうる事が示唆された。

3. 市販食用油の自動酸化安定性の要因

油脂の酸化安定性は油脂を構成している脂肪酸、特に不飽和度数やその割合、油脂に溶解し

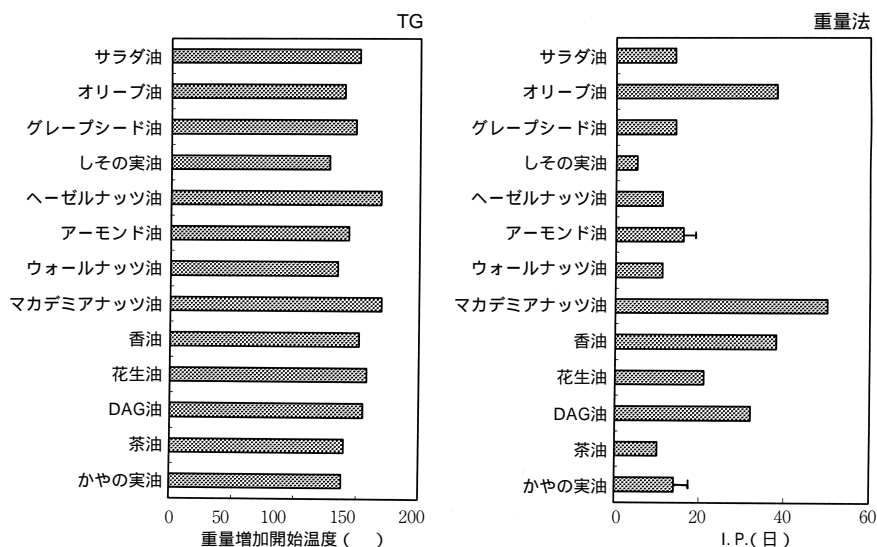


図2 市販食用油の抗酸化試験(熱重量分析-TG・重量法)

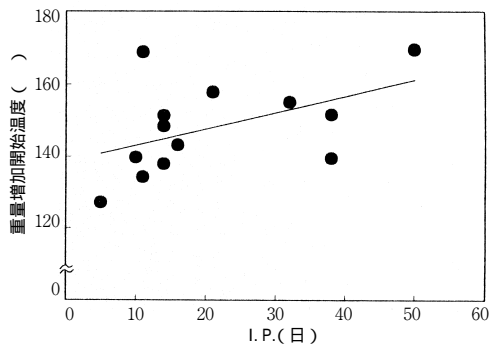


図3 . I.P.と重量増加開始温度の関係
昇温速度2 /min, 酸素150ml/min

は , 型が強い¹³⁾. 食品系で抗酸化力の強い , 型のトコフェロール量を合計したところ, DAG > サラダ油 > しその実油 > マカデミアナッツ油 > ウォールナッツ油の順に , 型のトコフェロール含量が高かった. このうち, DAG, サラダ油, しその実油は精製後に油の酸化を防止する目的で , -トコフェロール類を添加した可能性もあるが, ナッツ類はトコフェロール含量が一般的に高いので, マカデミアナッツ油, ウォールナッツ油のトコフェロールはもともとナッツに含まれていたものと思われる.

マカデミアナッツ油がTGでも重量法でも酸化安定性の最も高い油であった理由は, トコフェロールのうち , 含有量が多いことと, 脂肪酸組成で, リノール酸2.0%, リノレン酸0.1%, オレイン酸57.4% (日本食品脂溶性成分表) と, リノール酸, リノレン酸の多価不飽和脂肪酸が極端に少ないことによるものと考えられる. ヘーゼルナッツ油ではトコフェロールの , 含有量はそれほど高くないが, リノール酸10.5%, リノレン酸0%, オレイン酸81.6%と一価不飽

表2 食用油中の , , , -トコフェロール量

	平均 ± SD (mg / 100g)			
	-Toc	-Toc	-Toc	-Toc
サラダ油	14.53 ± 0.08	1.62 ± 0.00	42.96 ± 3.45	8.85 ± 0.26
オリーブ油	14.05 ± 2.63	0.89 ± 0.01	1.57 ± 0.13	n.d
グレープシード油	15.44 ± 3.67	0.00 ± 0.00	8.04 ± 1.18	2.49 ± 0.76
しその実油	9.90 ± 0.19	2.22 ± 1.17	42.28 ± 2.95	3.49 ± 2.88
ヘーゼルナッツ油	30.07 ± 1.01	1.92 ± 0.11	9.62 ± 0.55	0.42 ± 0.08
アーモンド油	38.03 ± 0.73	2.76 ± 0.72	4.98 ± 1.02	1.02 ± 0.26
ウォールナッツ油	9.44 ± 0.20	2.23 ± 0.16	37.35 ± 0.67	5.19 ± 1.05
マカデミアナッツ油	8.35 ± 0.10	1.42 ± 0.19	29.96 ± 1.28	13.58 ± 0.62
香油 *	1.00 ± 0.80	< 0.05	51.70 ± 2.40	< 0.05
花生油	9.85 ± 1.33	0.00 ± 0.00	18.48 ± 1.13	2.34 ± 0.50
DAG油	21.89 ± 0.61	3.33 ± 0.69	105.40 ± 3.86	34.60 ± 1.70
茶油	9.47 ± 0.51	3.23 ± 0.85	17.32 ± 3.92	1.96 ± 0.52
かやの実油	6.80 ± 0.76	78.88 ± 5.01	25.21 ± 1.85	0.45 ± 0.43

* 並木満夫ら(1989): ゴマの科学, p109(朝倉書店)

ている酸化防止成分や酸化促進成分等に影響される. 市販食用油には精製された油が多く, 植物油脂共通に含まれる酸化防止成分としてはトコフェロール類があるので, 4種のトコフェロール量の分別定量を行った. その結果を表2に示した(香油は, 今回のトコフェロールの分別定量条件ではリグナン類と分別できず, 文献値を示した). 4種のトコフェロールのうち 型は肝臓中のE結合タンパク - -T T P(-tocopherol transfer protein) - との親和性が高いため, 生物活性は最も高く¹²⁾, 食品での抗酸化力

和脂肪酸が極めて多いため、TGでは重量増加開始温度が高くなったものと思われる。香油、花生油はいずれも種子を焙煎後搾油している焙煎油であり、種子焙煎時のメイラード反応（アミノ・カルボニル反応）により生成したメラノイジンと推定される成分が油の酸化安定性に関与している可能性が高い。

4. 官能検査

1) マヨネーズ

官能検査の結果を図4に示した。性状評価の色はサラダ油で調製したものに比べ、アーモンド油は淡く（-0.4点）、ヘーゼルナッツ油は濃い（0.6点）色を呈した。匂いはヘーゼルナッツ油が0.7点と強かった。また、嗜好評価においてナッツ油で調製したマヨネーズの匂いはすべてマイナスの評価であり、好まれなかった。味、総合評価もマイナスの評価であった。好ましい順位はサラダ油、アーモンド油、ウォールナッツ油、ヘーゼルナッツ油の順であり、ナッツ油類は調味油として単一の油よりも混合して使用した方がよいと考えられた。

2) スパゲティ

官能検査の結果を図5に示した。性状評価の色は油の種類が異なっても差はみられなかった。匂いはヘーゼルナッツ油が0.9点、マカデミアナッツ油が1.1点で強い傾向がみられた。その匂いの強さは嗜好へも影響しており、両者で炒めたスパゲティは、味、総合評価においても低い点数であった。好ましい順位は、サラダ油、ウォールナッツ油、アーモンド油、ヘーゼルナッツ油、マカデミアナッツ油の順であった。

マヨネーズ、スパゲティの官能検査の結果より、ナッツ油は各ナッツ特有の強い匂いがあるため、調理に用いる

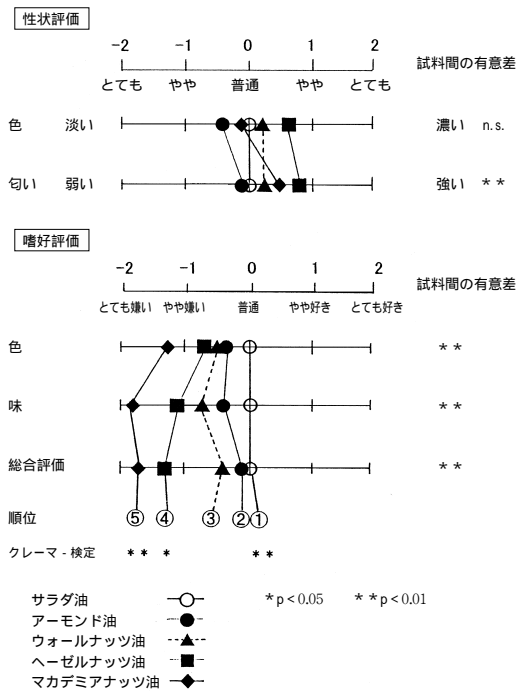


図4 ナッツ系油を用いたマヨネーズの官能検査

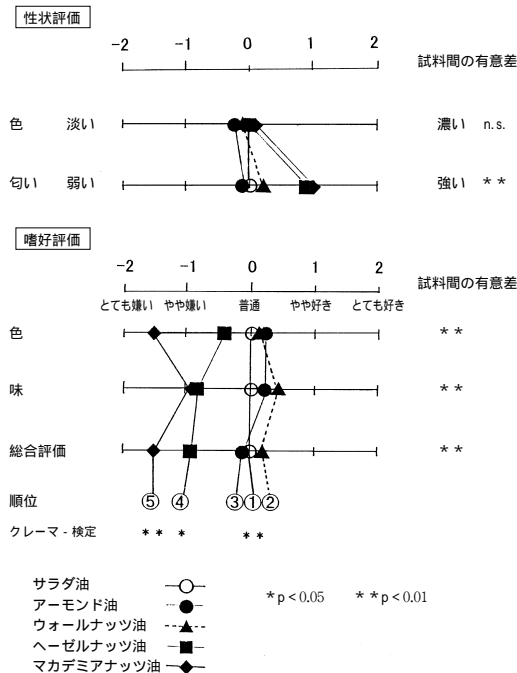


図5 ナッツ系油を用いたスパゲティの官能検査

場合はサラダ油の一部を代替するような利用が適していることが考えられた。

要 約

13種の市販食用油の酸化安定性を重量法の誘導期間（I.P.）とTGの重量増加開始温度で比較した。I.P.とTGの重量増加開始温度とは、酸素150ml/min, 昇温速度2 /minの条件下では相関係数 $r = -0.49$ であり、相関は必ずしも高くなかったが、酸素150ml/min, 昇温速度5 /minの予備的結果で得られた $r = -0.66$ の相関を踏まえると、今後、TGの条件をさらに詳細に検討することによって、着色不透明な油にも適用でき、迅速で、精度の高い、微量定量法として使用できることが示唆された。重量法、TG法ともに酸化安定性の高かったマカデミアナッツ油は抗酸化力の高い、 γ -トコフェロール含量が多いこと、多価不飽和脂肪酸量が2.5%と極めて少ないことなどによるものと推定された。

4種のナッツ油で作成したマヨネーズの官能検査での好ましい順位は、サラダ油>アーモンド油>ウォールナッツ油>ヘーゼルナッツ油であり、スパゲティの炒め油として使用した場合、スパゲティの好ましい順位は、サラダ油>ウォールナッツ油>アーモンド油>ヘーゼルナッツ油>マカデミアナッツ油であった。

本研究を行うにあたり、ご協力いただきました臼井由美子さんに謝意を表します。
また、本研究の一部は本学における特別研究助成（平成14年度）により行われたものであることを記し、謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 垣沼淳司編著：分子栄養学, p32~42, 光生館（2002）
- 2) 菊川清見：油脂・脂質とは何か, オレオサイエンス 1(1), 75~82（2001）
- 3) AOAC: Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, 16th. Ed.（1999）
- 4) 日本油化学協会編：基準油脂分析試験法（1999）
- 5) 日本油化学協会編：基準油脂分析試験法 暫1 - 1981自動酸化に対する安定試験オープン試験（重量法）（1999）
- 6) 福田靖子：ゴマの抗酸化性物質とその利用, 食品工業, p30~37（1992.3.30）
- 7) 荒川剛：熱分析法, 塩川二郎監修第2版機器分析のてびき, p1, 化学同人（1996）
- 8) 牛草寿昭, 山武紀, 谷いさお, 本太郎：熱重量測定による油脂の品質評価（第1報）飽和モノ, 及びトリグリセリドの熱分解挙動, 油化学, 36(5), p332~335（1987）
- 9) 牛草寿昭, 山武紀, 谷いさお, 本太郎：熱重量測定による油脂の品質評価（第2報）不飽和トリグリセリドの熱分解挙動, 油化学, 36(8), p584~587（1987）
- 10) 牛草寿昭, 山武紀, 谷いさお, 本太郎：熱重量測定による油脂の品質評価（第3報）各種食用油脂の熱分解挙動, 油化学, 36(11), p857~860（1987）
- 11) 牛草寿昭, 山武紀, 谷いさお, 本太郎：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, 油化学, 37(7), p514~518（1988）
- 12) 日本ビタミン学会編：ビタミン研究のブレークスルー, p64, 学進出版（2002）
- 13) 太田静行編著：食品と酸化防止剤 p41, 食品資材研究会（1987）