

## 穀物油脂品質評価上の阻害因子の研究

竹 下 安日児\*・河 合 清 純\*\*

Study on Interrupting Factors for the Evaluation  
of Cereal Oils' Quality

By Yasuhiko Takeshita\* and Kiyosumi Kawai\*\*

**Synopsis:** There are many interrupting factors for the evaluation of cereal oils' quality. Authors discussed about Acid Value, p-Anisidine Value, Peroxide Value, Impurity and Unsaponifiable Matters or fatty acid composition by GLC etc.

The corrected methods for these errors of analysing were also proposed.

**要旨:** 米ヌカ油やトウモロコシ油を主とする穀物油脂の品質を評価する油脂化学上の特数や変数を測定するうえで、測定値の正確さを阻害するいろいろな因子がある。

著者はこの例として米ヌカ油等の脂肪酸組成、特に  $C_{18}F_3$ ,  $C_{20}F_0$ ,  $C_{20}F_1$  等の成分の GLC による新しい分離法を挙げ、次いで精製油の酸価測定に際してアルカリブルー 6 B 等の指示薬を用い、フェノール性物質による妨害を避けた遊離脂肪酸%を得た。IUPAC 法による p-A.V. 値の測定に於ても穀物油脂中のフェルラ酸エステルによる妨害で過大値を得ることを明らかにした。

このほか夾雑物、不けん化物の測定上の問題、過酸化値 (P.V.) 測定時の二層分離による障害等一般的な油脂分析上の阻害因子についても触れた。

## 1. ま え が き

米ヌカ油やトウモロコシ (はい芽) 油等を工業上の中心とする穀物油脂はイネ科植物のヌカ (種皮) やはい芽を原料とし、その成分組成ではグリセリド以外に最高値として米ヌカ油で 2% 程度のフェルラ酸のトリテルペノールエステル等のフェノール生物質 (オリザノール) や、3% 以下の高融点ろうエステルを含む。これらの微量成分はイネ科植物の脂質に特有と見てもよく、ナタネ油などではかりに含有しても痕跡程度で、穀物油脂でもトウモロコシ油は米ヌカ油の 10 分の 1、ムギはい芽油などでは更に含有量が少ない。

米ヌカ油の年産額は世界的には 40~45 万 t と推定されるが、わが国が最高で一時 10 万 t を越えた。しかし 1986

年には 8 万 8 千 t と多少減少し、一方中華人民共和国では 9 万 t、印度では 15 万 t と見られるが、食用油に精製して利用されている量はわが国が最大で、7 万 t 弱と見られる。米を主食とするアジア等では米ヌカ油の食用油や脂肪酸、ファインケミカルス等の面での利用は重要で、国連や先進諸国でも研究が盛んであるが、油脂としての生産額は植物油脂全体の 1% を超えない。

著者は従来米ヌカ油をはじめとする穀物油脂の生産技術の研究に関連して、約半世紀にわたり土屋知太郎らの指導を受け、成分組成の研究や技術開発のほか、品質評価のための分析法等について研究して来た。

ここに米ヌカ油の例をとりあげると、この油は本来、オレイン酸 ( $C_{18}F_1$ )、リノール酸 ( $C_{18}F_2$ ) の含有量の多い液状油で、酸化しやすいリノレイン酸 ( $C_{18}F_3$ ) の含有量は約 1% であるが、古典的な 6 臭化物を利用する分析法ではこの数値が得られていたのかかわらず、ガスクロマトグラフィによる分析が行なわれる最近の 30 年に、初期にはリノレイン酸の存在が無視された例も TCD 方式で発表され<sup>1)</sup>、FID が開発された後では

\*化学教室 教授 工学博士 技術士

Professor, Dr. of Engineering, Consulting Engineer,  
Dept. of Chemistry

\*\*東京都 技師

Tokyo Municipal Office, Engineer

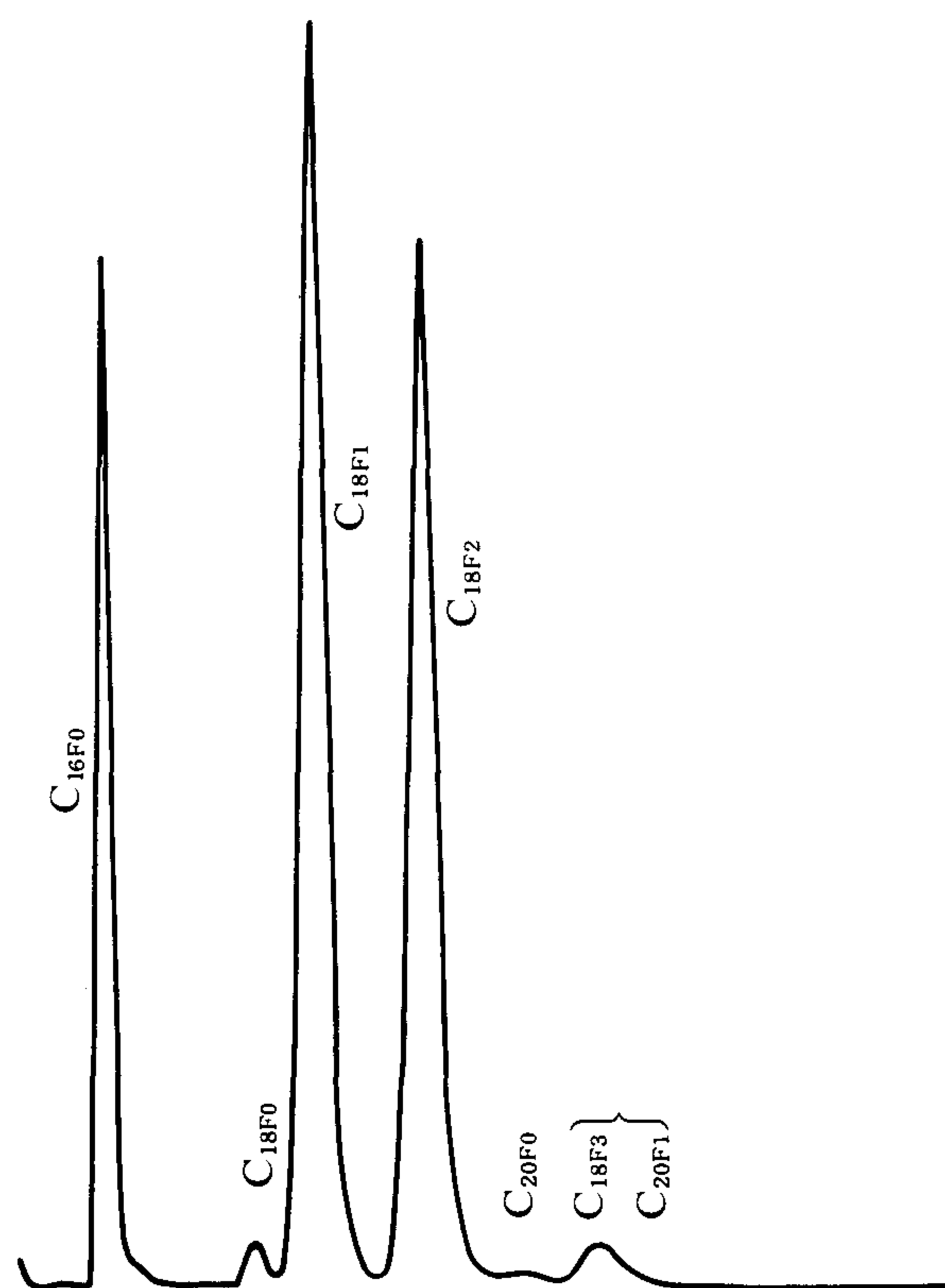


Fig. 1-A GLC Chart of Rice Bran Oil by DEGS Column.

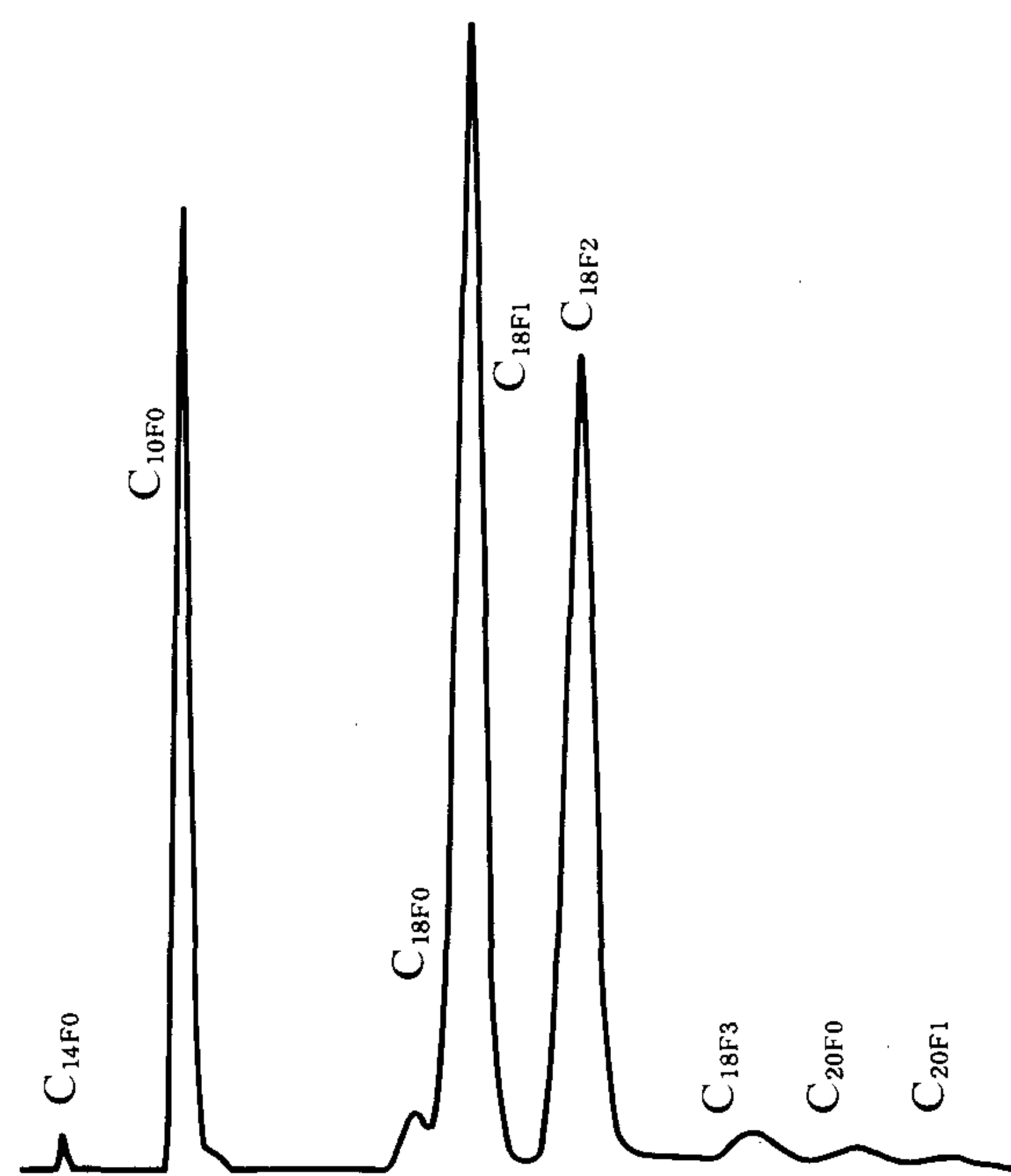


Fig. 1-B GLC Chart of Rice Bran Oil by EGA Column.

DEGS カラムでリノレイン酸の保持時間とガドレイン酸 ( $C_{20}F_1$ ) のそれとが近いと重複して 3% 近い数値をとりあげた例さえ見られる<sup>1-4)</sup>。これに対して著者は完全に水素添加した脂肪酸メチルの GLC チャートを原試料のものと比較して  $C_{20}$  酸の全量%を明らかにし、カラムの充填剤の変更改良、すなわちジエチレングリコールサクシネート (DEGS) の代りにエチレングリコールアジペート (EGA) を用いることによって、リノレイン酸 ( $C_{18}F_3$ ) とアラキン酸 ( $C_{20}F_0$ )、ガドレイン酸 ( $C_{20}F_1$ ) とを夫々完全に分離<sup>6)</sup>させた。(Fig. 1) 加藤<sup>7)</sup>はエチレングリコールサクシネート (EGS) を用いて同様な分離に成功しているが、麓<sup>8)</sup>および山崎<sup>14), 15)</sup>は異なる 2 種類の充填剤例えば DEGS と SE30 の使用による油脂中の PCB などや脂肪酸の分離を提唱した。

以下米ヌカ油中のフェルラ酸エステル等のフェノール性物質の妨害による酸価 (A.V.) やアニジン価 (p-A.V.) の過大値の問題、一般油脂にも共通の過酸化物質価 (P.V.) 測定における試料、溶剤及びよう化カリウム飽和水溶液の量的バランスにより 2 層分離の現象が見られるときには P.V. は真値より過小となる問題<sup>12)</sup>及びその他著者らの発見した測定の阻害因子について論じる。

以上の問題は穀物油脂の品質が優れているのかかわらず A.V. や p-A.V. が高く出たり、脱臭時にフェノー

ルフタレイン酸価が下らない結果が出て、誤って低品位に見えたり、または公的規格<sup>10)</sup>に合致しないように見える原因を排除するために重要である。

## 2. 実験及び結果の考察

### 2.1 酸価の過大値または二重酸価

米ヌカ油の酸価は測定に用いる指示薬のちがいによりおおむね二種類の値が出る。そして電位差滴定においてもこのことが確認された。滴定の指示薬はフェノールフタレイン (P.P.) とアルカリブリュー 6B (AB6B) とによる差異が典型的なものである<sup>9)</sup>。大豆油等ではどちらの指示薬でもほぼ共通な値が得られる。(Table 1) これらのことから米ヌカ油の二重酸価の原因がフェルラ酸のトリテルペンアルコールエステルであるオリザノール等フェノール性物質に起因することを実験的に明らかにした。従って米ヌカ油の A.V. 測定値はフェノールフタレイン酸価とアルカリブリュー 6B 酸価とのうち、後者が遊離脂肪酸%に対応するもので前者と後者の値の差はフェノール性物質に対応する数値であることを知った。

これらの結果は著者らが既に発表し<sup>9)</sup>、学会や政府の規格、試験法にも採用されている。このことが採用される前は米ヌカ油が酸価のうえで政府筋の購買規格に適合しなかったりすることも起った。

これらに関する実験値はフェルラ酸エステルの存在を

Table 1 Recently Investigated Acid Values of Industrial Oils<sup>9)</sup>

Sample	AV \ Indicator	PP	AB	Diff	Sample	AV \ Indicator	PP	AB	Diff
crude or refined rice bran oil	mainly solvent refined oil	0.08	0.02	0.06	corn germ oil	crude oil	6.35	6.29	0.06
		0.09	0.03	0.06			3.18	3.12	0.06
		0.10	0.05	0.05		refined oil	0.07	0.05	0.02
		0.12	0.03	0.09			0.08	0.05	0.03
	general refined oil	0.18	0.03	0.15			0.12	0.10	0.02
		0.28	0.03	0.22			wheat germ refined oil		0.19
	crude oil	37	35	2	rape seed oil	crude	1.37	1.37	0.00
						refined	0.03	0.03	0.00

紫外吸収スペクトル法 (Fig. 2) で、その他は化学滴定および電位差滴定法を用いて以下のような各種の植物油脂についての結果を得た。また植物油脂中のフェルラ酸エステルの存在については、生合成におけるセルロースの生成の際に中間体としてフェルラ酸が存在することを参考文献からも明らかにした。(Fig. 3) 前に述べたように米ヌカ原油では2%近いオリザノールの存在が認められるが、その構成成分フェルラ酸の持つ弱酸性のフェノール性-OHがフェノールフタレイン指示薬による滴定にはかかるが、アルカリブリュー6Bではこれはかからず、遊離脂脂酸だけがチェックされる結果となる。すなわち米ヌカ油の酸価測定指示薬としてはアルカリブリュー6B (AB6B) かブロムチモルブリュー (BTB) 指示薬かが適当である。

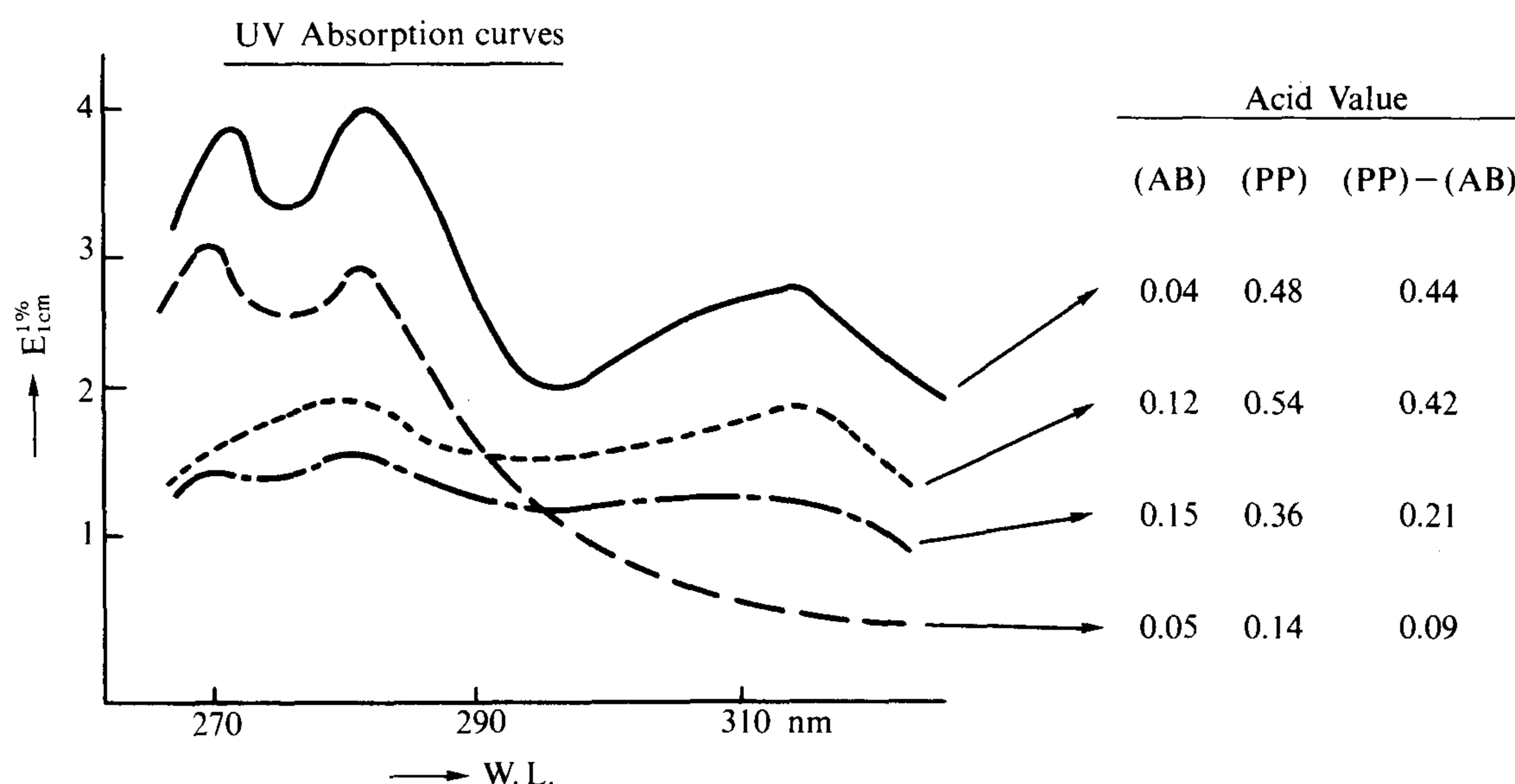
なおこの指示薬による酸価の差は米ヌカ油の場合も精

製により次第に小さくなるが、その差を全く無くすることは工業的には難しく極めて僅かながら差が残る。<sup>9)</sup>

例をあげると最も差の少ない場合もフェノールフタレイン酸価0.07, アルカリブリュー酸価0.03, 両者の差0.04などとなる。

## 2.2 アニシジン価にフェルラ酸エステルの影響

著者らはアニシジン価 (p-A.V.) の測定法の基準化に参加し、その際米ヌカ油とパーム油とについて過酸化物価 (P.V.) とアニシジン価 (p-A.V.) とをそれぞれ測定すると、米ヌカ油ではP.V.が低いのにp-A.V.が高く、パーム油ではp-A.V.が低いのにP.V.は高い結果が見られることに強い関心をもった。これについて、日本油化学協会の酸化専門委員会のスタッフとして著者らと協力して飯村らは、米ヌカ油のp-A.V.の高い原因は米ヌカ油の二重酸価と同様フェルラ酸エステルの影響

Fig. 2 Acid Values & UV-absorption Indices by Phenolic Substances of Refined Rice Bran Oils.<sup>9)</sup>

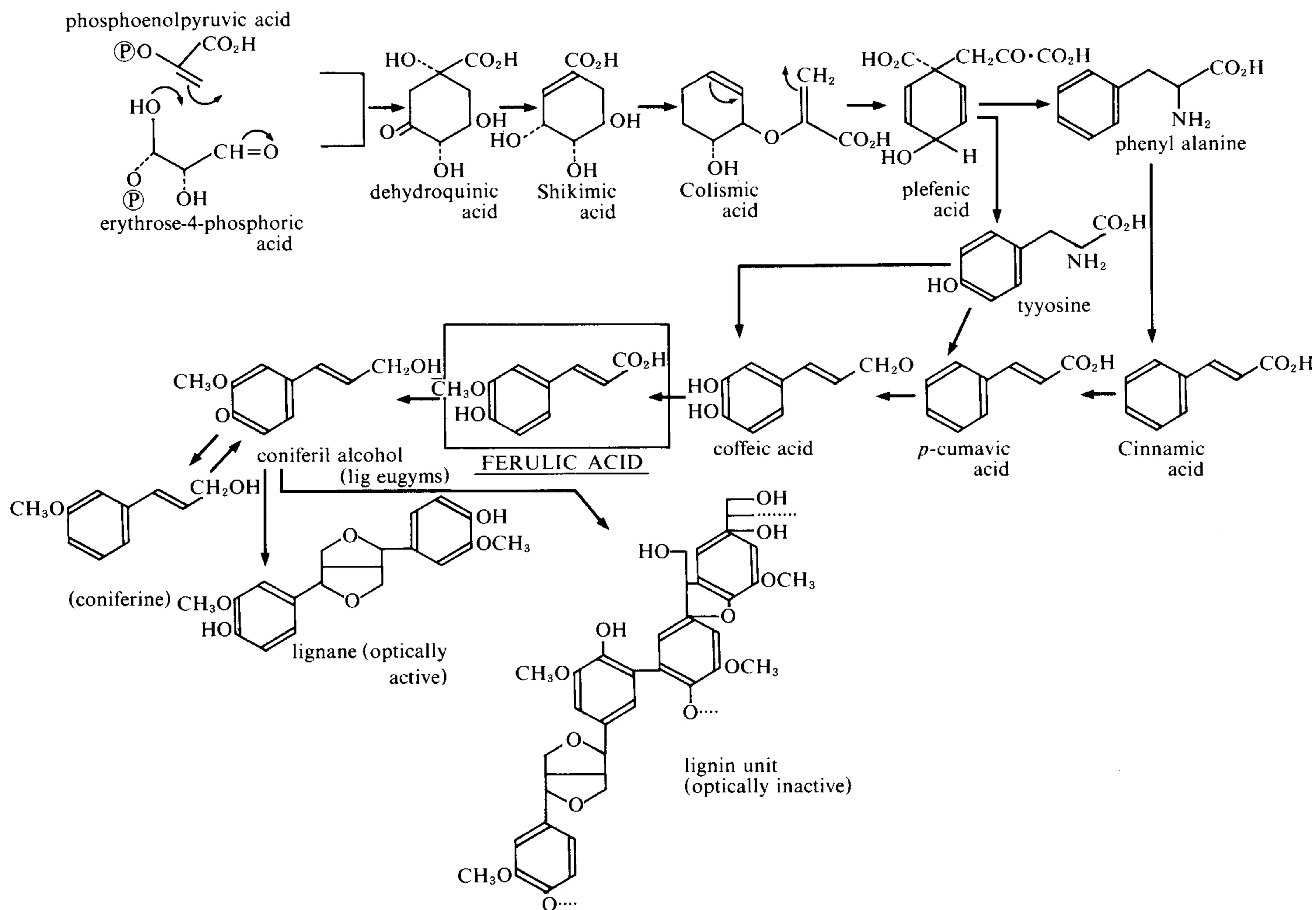


Fig. 3 Biosynthesis of Ferulic Acid (by A. Sato, Kyoto Univ.)<sup>9)</sup>

によることを見出した。これは極度に精製した米ヌカ食用サラダ油にオリザノールを添加すれば p-A.V. が添加量に応じて直線的に比例して増加するが P.V. は全く増加しないことで明らかである。(Fig. 4)

すなわち米ヌカ油のアニシジン価は本来油脂の酸化による上昇と共にフェルラ酸エステルの存在による影響が見られる。本来 p-アニシジンは油脂の酸化によって生じる2-アルケナールと反応して 350 nm 付近の可視部に吸収極大をもつ物質を生じると見られるが、フェルラ酸の化学構造は2-アルケナールと同様に p-アニシジンと作用して有色物質を発生するものである。しかもその効果は油脂の酸化による発色よりも相当顕著に発現することが知られた。

よって米ヌカ油のアニシジン価が精製油で 9~10 と高く、一般油脂の 2~5 程度に比べて大きい原因は酸化ではない穀物油脂特有のフェルラ酸の阻害因子によることが知られた。

米ヌカ油中のフェルラ酸エステルはアルカリ精製工程で中和除去することができるが、遊離脂肪酸に比べて沸点が高いため真空脱臭の工程では留出除去することが比較的困難である。従って残留した部分が影響して A.V.

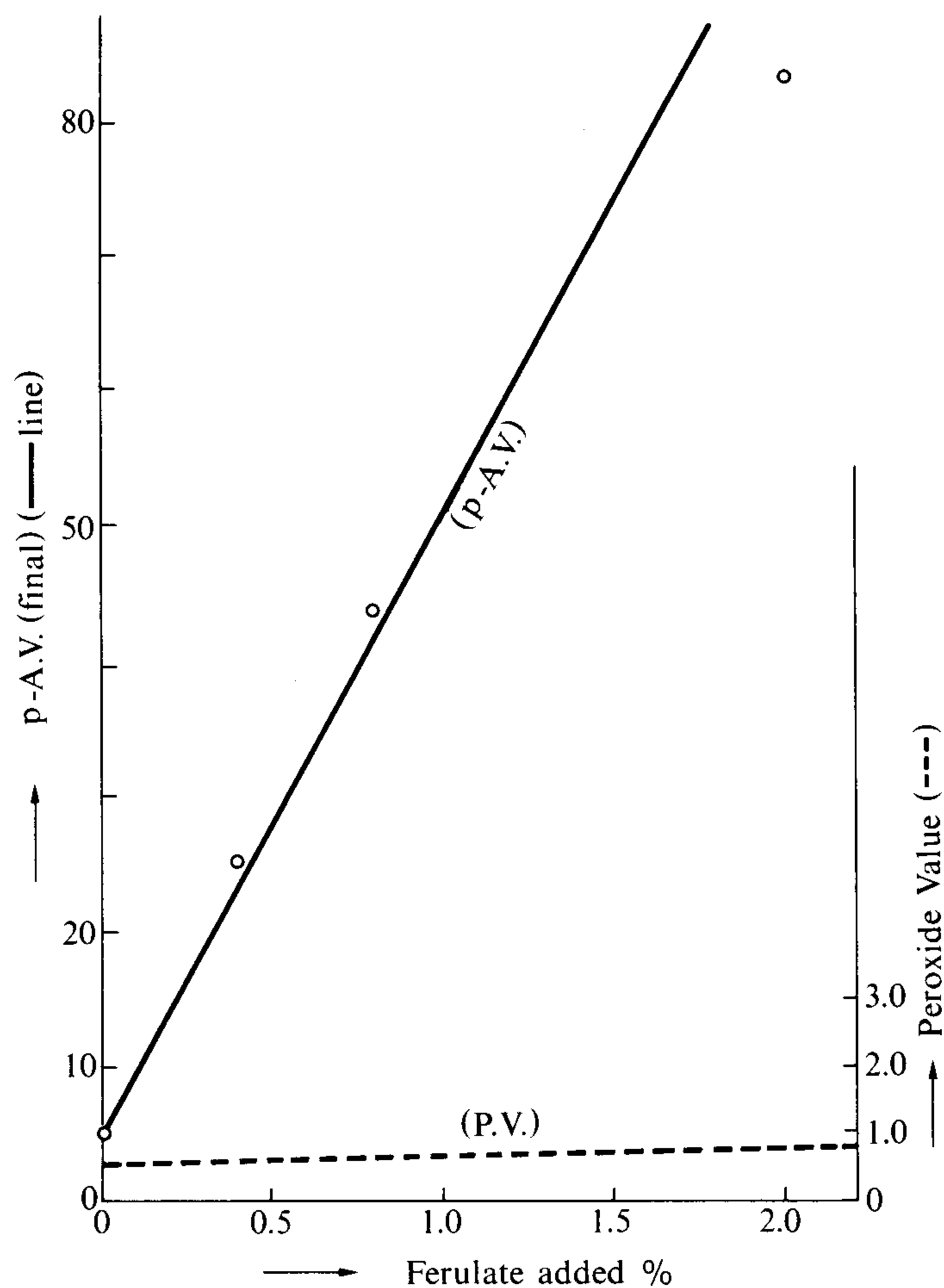


Fig. 4 p-A. V. & P. V. to Ferulate Added Refined Rice Bran Oil.

やp-A.V.を高く見せる阻害因子となる。

### 2.3 米ヌカ油のきょう雑物や不けん化物の測定と高融点ろうエステル

米ヌカ油の水分、きょう雑物%はJAS<sup>10)</sup>で1.5%以下となっているが、この数値はほかの油脂と比べて1%も大きい。これに含まれる高融点脂質が溶剤に溶けにくいので石油エーテルの代りにベンゼンを用いることになっている。しかしベンゼンは日本産業衛生学会で採択した許容濃度<sup>11)</sup>が10 ppm (32 mg/m<sup>3</sup>)でn-ヘキサンの40 ppm, (140 mg/m<sup>3</sup>)に比べても極めて小さいうえに、常に25 ppm以下を維持することがはやくから要求されている。米ヌカ油のきょう雑物%の測定ではこれら慢性毒性の大きい溶剤を温めて脂質を除去しても尚ほ紙上に脂質が残留して過大値を与える結果となる。

### 2.4 その他の妨害条件

穀物油脂の品質評価に関係する化学試験だけでなく、一般の油脂の分析を含めて、妨害条件として挙げられるものがある。たとえば土屋らは酸価測定ではフェノールフタレイン指示薬を過量に用いると酸価が逆に低い値を与えることをあげた。

著者らは過酸化物価の測定に於て溶剤：試料：よう化カリ飽和溶液の3つの量のバランスによっては反応液の二層分離の現象が生じ、測定値が小となりやすいことを報告した<sup>12)</sup>が、これに対しIUPACのP.V.分析法<sup>13)</sup>では一部に溶剤25 ml：試料5.00 g：よう化カリウム飽和溶液1.0 mlと、まだこのバランスのわるい部分が残っているので今後指摘、訂正することが好ましい<sup>12)</sup>。

### 2.5 GLCによる脂肪酸組成の検索

穀物油脂の中にはC<sub>20</sub>脂肪酸を含むものがありC<sub>18</sub>F<sub>3</sub>脂肪酸と保持時間が近く誤った解析が行われやすい。これについては著者らはすでに発表したとおり<sup>6)</sup>、試料の水素添加により、C<sub>18</sub>F<sub>3</sub>とC<sub>20</sub>F<sub>0~1</sub>とを区分した。

## 3. 結 論

穀物油脂の中に含まれるフェルラ酸エステル等のフェノール性物質や高融点ろうエステルは食用油脂の品質評価に対して阻害因子となり酸価やアニシジン価の過大な値を与えることがある。

酸価については指示薬をアルカリブリュー6Bや

BTBのような変色域がpH 4~5付近と低いものに変更することに、すでにJAS<sup>10)</sup>でも改訂された。

アニシジン価を低くすることについては試料米ヌカ精製食用油中のフェノール性物質を活性アルミナ等で除去する方法がある。

過酸化物価の測定法については一般に過剰量のよう化カリ溶液1.0 mlが用いられているので、これを考慮し、溶剤や試料の量とのバランスを破らないように量的配慮をし、IUPAC法でも0.5 mlとする必要がある。

GLCによる脂肪酸組成の検索では緒言に述べたようにカラムにEGAや加藤らのようにEGSを用いることによりすでに解決された。

**謝辞** 本研究は1987年10月22日、名古屋大学における油化学研究発表及び討論会で口頭発表した。

ご叱正を賜った故土屋知太郎博士及び研究に協力された各位に感謝の意を表します。

(原稿受付 昭和62年9月14日)

## 文 献

- 1) 森田ら：*Analyst*, **14**, 560 (1951)
- 2) 藤野，間野：栄養と食糧，**25**(6)，472 (1972)
- 3) 窪田博：*New Chem. Ind.*, **15**, 230 (1986)
- 4) J. C. Lugay and B. O. Juliano: *JAOCs*, **41**, (4) 273 (1964)
- 5) J. Hemavathy and J. V. Prabhakar: *JAOCs*, **64**, (7) 1016 (1987)
- 6) 竹下，浦川：No. 12 油化学研究発表会，(1963) 名古屋大学，口頭発表
- 7) 加藤秋男：私信 (1978. 4. 28)
- 8) 麓：口頭連絡 (1969)
- 9) Y. Takeshita, O. Okubo: *Transac. of Kokushison Univ. Faculty of Engineering*, **14**, 20 (1981)
- 10) 日本農林規格 (JAS) 1983年改正
- 11) 許容濃度表，産業衛生学会誌，**28**, (3) 215 (1986)
- 12) 竹下ら：国土館大・工・紀要，**16**, 178 (1983)
- 13) IUPAC, Standard Methods for the Analysis of Oils Fats and Derivatives 2, 501 "Determination of the Peroxide Value (1979)"
- 14) 山崎恵："GLCによる脂肪酸組成と国産油脂原料の脂肪酸組成"، 食糧，**26**, 53 (1986)
- 15) 山崎，長尾：日本食品工業学会誌，**31**, (11) 691 (1984)