

パーム油の加熱安定性の評価

Evaluation of the Thermal Stability of Palm Oil

市川 和昭, 北川 絵里奈

Kazuaki ICHIKAWA, Erina KITAGAWA

パーム油は世界一の生産量を誇り、優れた生産性と価格の割安感によって著しく消費が伸びている。加工しやすい植物油として、食品用途に利用が拡大している。本報では、パーム油の加熱安定性を大豆油および米油と比較しながら長時間加熱試験によって劣化の全体像を把握すべく評価した。それぞれの油の極性化合物量 (PC%), 過酸化価値 (PV), カルボニル価 (CV), 酸価 (AV) 及びトコフェロール量を測定し、PV+CV+AV 指標によって加熱安定性を評価した。その結果、パーム油が PC%, CV, AV いずれも大豆油や米油に比較して加熱による増加が著しく少なく、加熱安定性が非常によいことが認められた。着色も少なかった。

The palm oil replaced soybean oil as the largest produced vegetable oil in the world, by high production capacity and the low cost of production. There has been a considerable increase in consumption of the oil, which are used for frying oil and raw materials of modified fat and processed food. In this paper, the thermal stability of the palm oil was evaluated in the prolonged heat treatment, compared with the edible oils such as soybean oil and rice bran oil, by the measurement of polar compounds content (PC%), peroxide value (PV), carbonyl value (CV), acid value (AV) and by the PV+CV+AV index. The thermal stability of the palm oil was significantly higher than those of soybean oil and rice bran oil, because the increase in the PV+CV (Bu)+AV index and PC% of the palm oil was markedly less than those of soybean oil and rice bran oil. The coloration of palm oil was less than those of soybean oil and rice bran oil in the heating test.

キーワード：パーム油, 加熱安定性, PV+CV+AV 指標, 極性化合物量
palm oil, thermal stability, PV+CV+AV index, polar compounds content

1. 緒言

パーム油は近年生産量が著しく増加し大豆油生産量を抜いて世界一の生産量となった植物油である¹⁾。パーム油はアブラヤシ (オイルパーム) の果実の果肉中果皮部から採取される油脂である。インドネシア、

マレーシアが主な生産国で、パーム果実の油分が高く1年に何回も収穫できるので、生産性が高く、生産コストが低い。そのため価格の割安感や加工しやすさから消費量が増大している²⁾³⁾。日本の食品工業や外食産業において、パーム油の利用は増大して重要な油脂

の地位を獲得した²⁾。日本ではパーム油が固体脂であることから、固体脂である牛脂と豚脂の代替油としてラーメン(揚げ麺)製造用油脂への利用が始まった。マーガリン、ショートニング、ココアバター増量剤、ココアバター代替脂原料などその用途は拡大してきた。

以前、パーム油はアメリカにおいて熱帯油と表現され、「熱帯油はアメリカの大豆油市場を盗んでいるだけでなく、消費者の健康を脅かしている。」とアメリカにおける飽和脂肪論争において標的になったことがある⁴⁾。パーム油は植物油脂でありながら大豆油などと異なり飽和脂肪酸が多く高度不飽和脂肪酸の量は少ない。一方牛脂や豚脂と異なり本来トコリエノールやトコフェロールなどの抗酸化物質を含み、耐熱性もよい³⁾。しかし当時、構成脂肪酸として飽和脂肪酸の多い熱帯油は動脈を詰まらせる問題の油とされていた⁴⁾。そのため不飽和脂肪酸を多く含む液体の油脂に、水素を付加して固体化した水添植物油が推奨され、熱帯油は健康によくない油と宣伝された⁴⁾。その結果、水素添加による部分水添硬化油の製造がすすみ大量に使われ始めた⁴⁾。そして心疾患を引き起こすとされるトランス脂肪酸の摂取量がアメリカに於いて著しく増加することに繋がったとされる⁴⁾。そして今、トランス脂肪酸摂取量を減らすために、皮肉にもパーム油を主成分とする有機ショートニングが利用されている。

さて、油脂の劣化は複雑であり劣化の全体像の把握には総合的な評価が必要だが、劣化の評価は一面的になりやすく単独の指標を用いたり、複数の指標を用いても独立した指標として評価されることが多く、指標相互の関連性を含めて劣化の全体像を評価した報告は少ない。先に著者は、油脂の酸化劣化を酸化による過酸化脂質(LOOH)の生成、その分解によるカルボニル化合物(L-CHO)の生成、分解物の酸化(L-COOH)の一連の変化としてとらえ、それぞれの生成物の指標である過酸化価(PV)、カルボニル価(CV)、酸価(AV)の各分析値とそれらの和(=PV+CV+AV)を単位(meq/kg)をそろえて評価した⁵⁾⁶⁾。これは揚げ油中に存在するペルオキシ基、アルデヒド基やケトン基、カルボキシル基の官能基数の割合及びその和によって揚げ油の劣化の全体像を把握するものである。欧米で食用油の加熱劣化評価に用いられる極性化合物量(PC%)とPV+CV+AV指標がよく相関し、かつ劣化生成物の内容が簡便に評価できることを報告した⁵⁾⁶⁾。今回、我が国で特にレストランやディープフライを行うフランチャイズチェーンなどの外食産業や揚げ麺など

の加工食品工業で消費量が急速に伸びているパーム油について筆者らが提案した複合評価法およびトコフェロール量の分析を用いて、大豆油や米油との比較で長時間加熱における安定性を評価したので報告する。

2. 実験

2・1. 加熱処理油の調製

パーム油、大豆油及び米油の各々を内径1cm、長さ13cmの試験管25本に10mLずつ入れた。180℃のアルミバスで一定時間(24, 48, 72, 120, 168 hr)加熱し、各加熱時間毎に試験管5本分ずつ加熱処理油を透明ポリ容器に集めた。空隙を窒素置換して冷凍庫(-30℃)に保存した。未加熱油(新鮮油)及び各加熱処理油の着色度、PV、CV、AV、トコフェロール(Toc)量(α , γ , δ), 極性化合物量(PC%)を分析評価した。

2・2. 分析方法

PVは、基準油脂分析試験法(過酸化価法)⁷⁾および鉄チオシアネート新法(PV*法)⁸⁾によって測定した。試料溶液の吸光度は日立製U-2800型分光光度計で測定した。AVは基準油脂分析試験法⁹⁾に準拠したが、中和滴定は電位差滴定により行い終点は滴定曲線の変曲点とした。試料油10gを200mLビーカーに採取精秤して、ジエチルエーテル/エタノール(1:1, v/v)混合溶媒90mLを加えて均一に溶解した。京都電子製電位差滴定装置(APB-410-20B, APB-410, AT-400)を用いて0.1N水酸化カリウム-エタノール標準液で滴定してAVを求めた。CVは1-ブタノール法(CV(Bu))¹⁰⁾を用いた。加熱処理油の着色は写真で判定した。Toc量は順相HPLCにより測定した。島津製LC9Aを用いカラムNUCLEOSIL-5NH2(Φ4.6mm×15cm)、移動相n-ヘキサン/イソプロピルアルコール(95:5, v/v)、流速1mL/minで測定し、島津製紫外線検出器を用いて波長297nmで定量した。島津クロマトパックC-R8Aデータ処理機でピーク面積を求めた。検量線作成用の各Toc標準物質は、エーザイ株式会社製ビタミンE同族体セットを用いた。油脂の脂肪酸組成は硫酸-メタノール法¹¹⁾でメチルエステル化した後キャピラリーGC分析により求めた。FID検出器を有する島津製ガスクロマトグラフGC-14Bを用いた。カラムはキャピラリーカラムDB-23(内径0.25mm×30m、膜厚0.25μm, J&W社製)を使用した。島津クロマトパックC-R8Aデータ処理機でピーク面積を求めた。カラ

表 1 試料油の性状

試料油		パーム油	大豆油	米油
メーカー		不二製油	J-オイルミルズ	ボーソー油脂
製品名		精製パーム油 T	健康サララ	食用こめ油
PV	meq/kg	0.6	2.0	2.1
PV *		1.3	2.3	1.4
CV(Bu)	μ mol/g	7.9	12.9	11.0
AV	KOHmg/g	0.1	0.2	0.1
PC%	wt%	0	1.0	0.8
α -Toc	mg/100g	7.5	10.6	31.5
γ -Toc		7.4	93.7	0
δ -Toc		2.4	20.0	0
Toc 計		17.3	124.3	31.5
脂肪酸組成%				
ミリスチン酸	14:0	1.4	0	0.4
パルミチン酸	16:0	47.4	14.5	19.0
ステアリン酸	18:0	4.8	4.1	2.0
オレイン酸	18:1	35.9	17.5	42.0
リノール酸	18:2	10.7	54.3	35.7
α -リノレン酸	18:3	0	9.8	0.9
ヨウ素価 ^{a)}		49	135	100

a) 日本油化学会制定 基準油脂分析試験法2003年版 暫14-2003

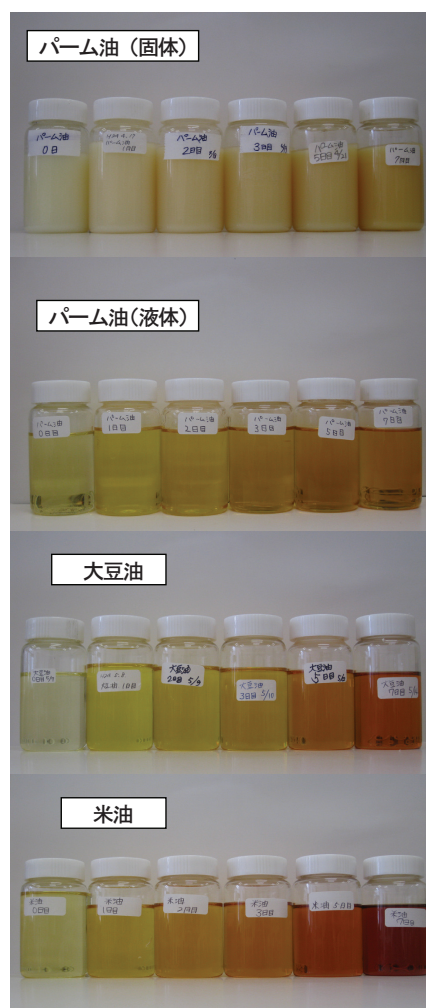
ム温度80℃で1分間保持した後、10℃/min で200℃まで昇温した。200℃で40分間保持した。キャリアーガス He 2mL/min, Make up N₂ 30mL/minの流量, スプリット比は10:1, DET 温度は240℃, INJ 温度240℃で分析した。

2・3. 試料油の性状

パーム油は不二製油より提供して戴いた。米油および大豆油は市販品を購入した。開封後は窒素置換して冷凍庫に保管した。未加熱の試料油の性状を表1に示した。

3・1. 加熱による着色度の時間変化

試料油は室温でパーム油が固体、他の油は液体であった。加熱溶融した試料油はいずれも無色に近い透明液体であったが、加熱時間が24h程度でやや黄色、72h程度で橙色を帯び、120h後には大豆油と米油が淡褐色に着色した。パーム油の着色はいく分少なかった(図1)。



加熱時間 0 24 48 72 120 168 (h)

図1 試料油の加熱による着色変化

表2 加熱処理油の分析量

		PV [*]	CV(Bu)	AV ^{a)}	AV	PV [*] + CV(Bu) + AV	PC% ^{b)}
	加熱時間 h	meq/kg	meq/kg	meq/kg	KOHmg/g	meq/kg	
パーム油	0	1.3	7.9	1.7	0.09	10.9	0.0
	24	1.6	13.0	2.7	0.15	17.3	1.1
	48	1.4	21.0	4.3	0.24	26.7	14.7
	72	1.5	23.5	6.5	0.36	31.5	16.0
	120	1.6	33.8	10.5	0.59	45.9	20.2
	168	1.9	37.8	15.6	0.88	55.3	24.4
大豆油	0	2.3	12.9	3.8	0.21	19.0	1.0
	24	4.4	57.9	5.6	0.31	67.9	25.4
	48	7.2	67.3	8.7	0.49	83.2	38.8
	72	7.3	75.1	10.9	0.61	93.3	43.2
	120	8.8	106.4	16.6	0.93	131.8	57.7
	168	11.0	123.2	24.0	1.35	158.2	69.9
米油	0	1.4	11.0	1.5	0.08	13.9	0.8
	24	4.8	57.4	7.5	0.42	69.7	30.8
	48	4.2	69.2	17.7	0.99	91.1	35.5
	72	4.4	77.9	23.1	1.30	105.4	47.8
	120	5.0	96.6	34.1	1.91	135.7	51.0
	168	9.1	134.9	51.9	2.91	195.9	66.8

a) AV(meq/kg) = AV(KOHmg/kg) × 1000/56.11

b) PC% = (試料 g - 非極性成分 g) × 100/ 試料 g

3・2. 加熱による各種分析値の時間変化

加熱処理油の分析値の時間変化を表2に示した。

PV*, CV(Bu), AV, PC%及び和 (=PV*+CV(Bu)+AV) の変化を図2に示した。本報ではCV(Bu)の単位 μ mol/g は meq/kg で示し、AVの単位 KOHmg/g を meq/kg に換算して、分析値の単位を meq/kg にそろえて和 (=PV*+CV(Bu)+AV) の値を示した。これにより過氧化物 (ROOH), アルデヒド (RCHO), カルボン酸 (RCOOH) の分子種の個数割合および総数を指標として油の劣化を評価できる。

3・2・1. 加熱による CV(Bu)の時間変化

CV(Bu) は米油>大豆油>>パーム油の順に速く増加し、管理基準 CV50 (CV(Bu)74.6 (μ mol/g) に相当) に達する時間は米油48~72h, 大豆油72h であり、パーム油は168h で37.8となり基準値74.6に達することはなかった (表2 及び図2の CV(Bu))。

3・2・2. 加熱による AV の時間変化

パーム油は AV の増加が大豆油や米油に比較して遅かった。米油は大豆油やパーム油に比較して AV の上昇が速かった (図2の AV, 図3)。食品衛生法の衛生規範では処理油は AV(KOHmg/g) が2.5を超えてはならないと規定されているが、米油においても120hまではこの値には達しなかった (図3)。水分の混入が無い本加熱条件では加水分解による遊離脂肪酸の生成が無いため、AVの増加は油脂の酸化劣化によるカルボン酸の生成のみに依存すると考えられる^{5) 6)}。AV(KOHmg/g) が1 (=17.8meq/kg) に達する時間は米油48h, 大豆油120h であり、一方パーム油は168h でAV0.88であり、1に達しなかった。パーム油はカルボン酸を生成しにくい油脂であり、米油はカルボン酸を生成しやすい油脂であり、大豆油はこれらの中に位置することが確認された (図3)。

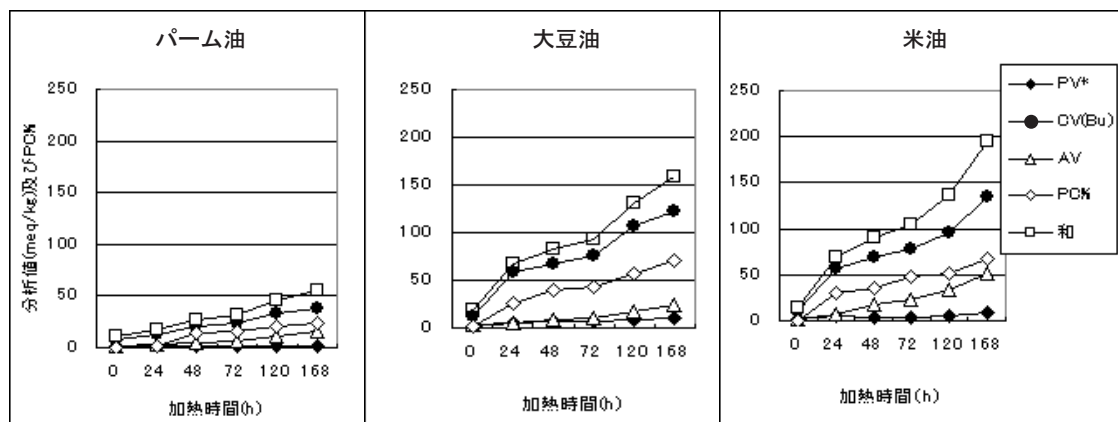


図2 PV*, CV(Bu), AV, PC% 及び和(=PV*+CV(Bu)+AV)の時間変化

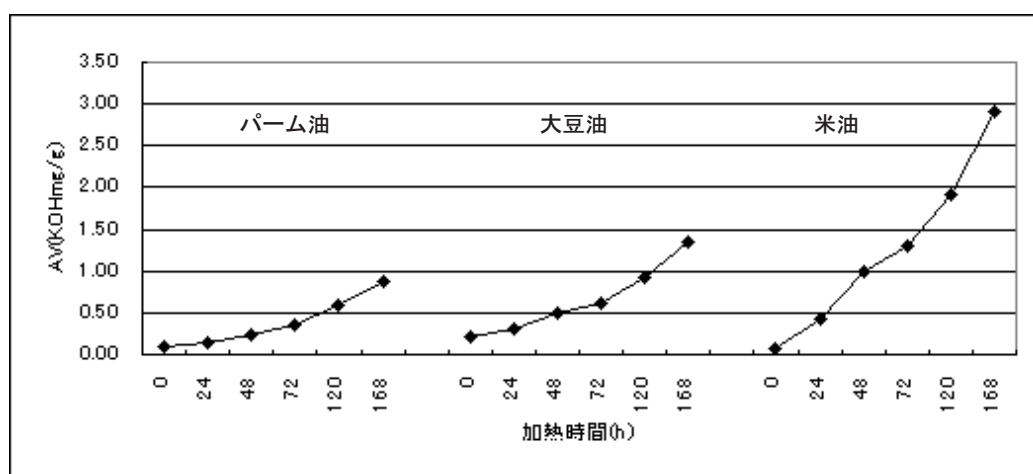


図3 AV(KOHmg/g)の時間変化

3・2・3. 加熱によるPV*の時間変化

いずれの油も168h加熱してもPV*は11以下で大きく増えることはなかった(表2及び図2のPV*)。本報の加熱条件は揚げ物の処理温度180℃で高温のため過酸化物が加熱により分解したためパーム油、大豆油、米油ともにPVの増加がなく、PVは処理温度180℃では油の耐熱性の指標とはならない。

3・2・4. PC%の変化

パーム油は大豆油や米油に比較して著しくPC%の増加が少なく耐熱性の良さを示した(表2及び図2のPC%)。米油はPC%の増加が大豆油に比較して同等かやや少ない傾向がみられ、米油の耐熱性の良さも伺える。これらの耐熱性の良さは油脂のヨウ素価すなわ

ち不飽和度の低さとほぼ一致している。パーム油の加熱安定性の良さは、飽和脂肪酸が多く不飽和度が低いことが主な理由と考えられるが、抗酸化物質の関与も考えられる。

PC%25に達する時間は、パーム油168h、大豆油24h及び米油24h弱であった(表2及び図2のPC%)。この結果より、180℃での連続加熱使用では大豆油や米油の交換時期が24h程度に対して、パーム油は168hと数倍長い使用が可能であることがわかる。

3・2・5. PV*+CV(Bu)+AV指標(=和)の時間変化

パーム油は大豆油や米油に比較して和(=PV*+CV(Bu)+AV)の増加が著しく少なく、PC%の結果と同様に劣化しにくい油である事を示している(表2及び

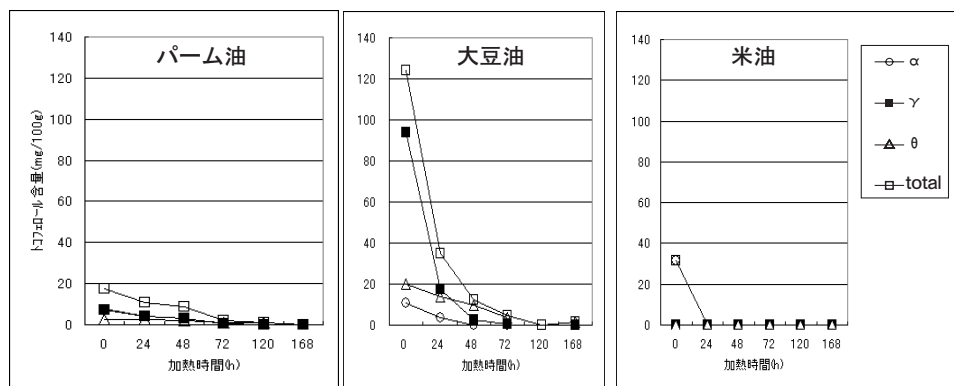


図4 トコフェロール (Toc) 量の時間変化

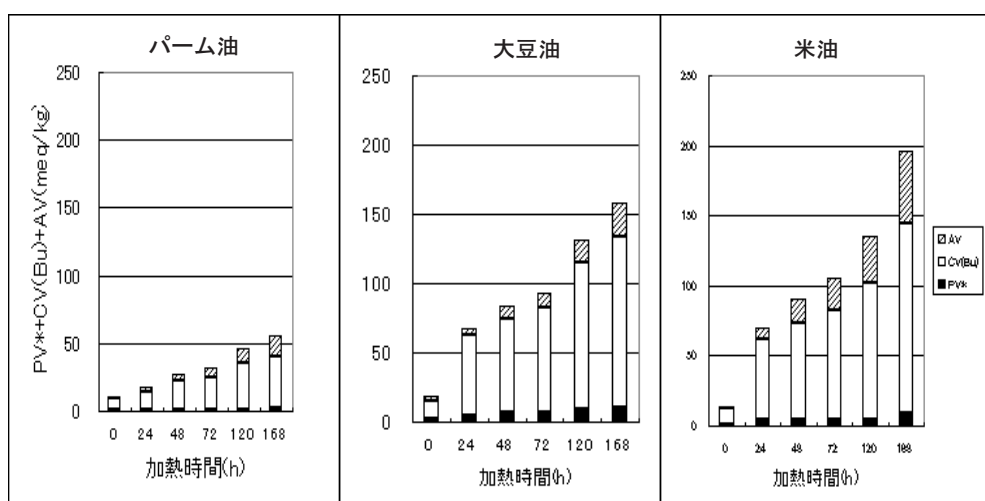


図5 PV*, CV(Bu) 及び AV の時間変化

図2の和)。米油は大豆油に比してPC%の増加はやや少ないか同程度と判定される。一方CV(Bu)値の増加は米油が大豆油に比して幾分速めの傾向はあるが、大きな差ではなかった。米油は大豆油に比較してPV*+CV(Bu)+AVの和の増加が速かったが、これはAVの増加が大きかったことによる。

3・2・6. トコフェロール (Toc) 量の時間変化

パーム原油は微量成分として抗酸化物質のα-トコフェロール、トコトリエノールなどを含む³⁾。

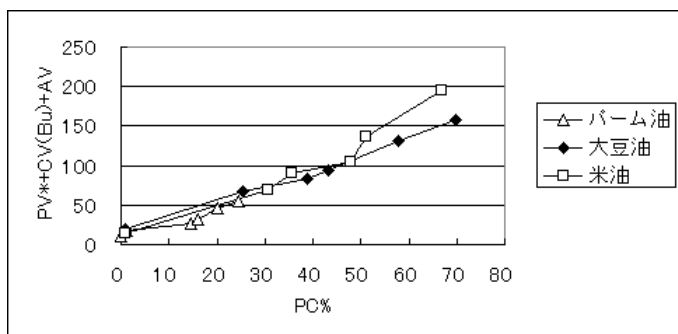
米油はToc含量が元来少なく、トコトリエノールやオリザノールなど他の抗酸化物質を含む。米油やパーム油ではTocのHPLC分析においてα-Tocの他にToc同族体以外の幾つかのピークが認められたが同定していない。米油のTocは量的にも少なく24h後にはほとんど消失した。大豆油はTocを多く含むが48～

72h後にTocがほぼ消失した。パーム油のTocは72h後にはほぼ消失したが、Tocが少ない割には長く残存するように思われた。PC%25の時点でTocの残存率はパーム油1% (168h)、大豆油28% (24h)、米油0% (24h)であった(図4)。

3・3. 各分析値とPC%の相関

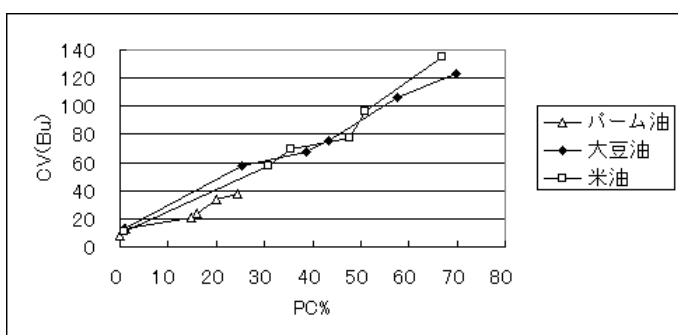
図2に示したように、パーム油、大豆油、米油ともにCV(Bu)、AV、和(=PV*+CV(Bu)+AV)の時間変化とPC%の時間変化の傾向はよく似ている。特に和およびCVの変化とPC%の変化はよく一致していることがわかる。油間で比較すると、パーム油が他の油に比べて各分析値の増加が著しく遅い傾向がある。

加熱によるPV*, CV(Bu)及びAVの時間変化で、特に大きな変化を示した分析値はいずれの油においてもCV(Bu)であった(図5)。カルボニル化合物の生



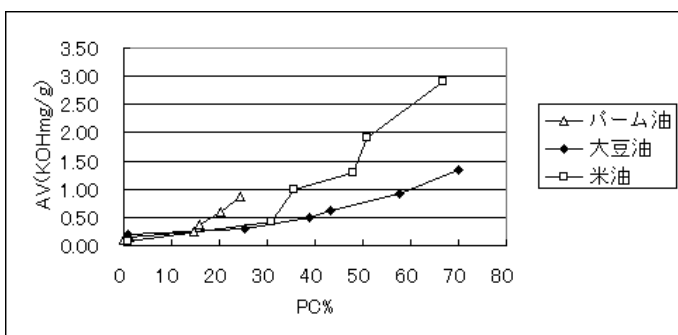
線形近似 回帰式
 パーム油 和 = $1.59 \times \text{PC}\% + 11.0$, $R^2=0.90$ PC%25 のとき和 = 51
 大豆油 和 = $2.00 \times \text{PC}\% + 13.7$, $R^2=0.99$ PC%25 のとき和 = 64
 米油 和 = $2.65 \times \text{PC}\% - 0.85$, $R^2=0.94$ PC%25 のとき和 = 65

図6 PC%と和(=PV*+CV(Bu)+AV)の相関性



線形近似 回帰式
 パーム油 $\text{CV(Bu)} = 1.11 \times \text{PC}\% + 8.69$, $R^2=0.93$ PC%25 のとき CV(Bu) = 36
 大豆油 $\text{CV(Bu)} = 1.58 \times \text{PC}\% + 11.6$, $R^2=0.99$ PC%25 のとき CV(Bu) = 51
 米油 $\text{CV(Bu)} = 1.80 \times \text{PC}\% + 4.69$, $R^2=0.97$ PC%25 のとき CV(Bu) = 50

図7 PC%とCV(Bu)の相関性



線形近似 回帰式
 パーム油 $\text{AV} = 0.027 \times \text{PC}\% + 0.046$, $R^2=0.79$ PC%25 のとき AV = 0.72
 大豆油 $\text{AV} = 0.016 \times \text{PC}\% + 0.010$, $R^2=0.87$ PC%25 のとき AV = 0.41
 米油 $\text{AV} = 0.042 \times \text{PC}\% + 0.369$, $R^2=0.85$ PC%25 のとき AV = 1.42

図8 PC%とAVの相関性

成が加熱劣化の主体であることがわかる。

PC%に対して和(=PV*+CV+AV), CV(Bu), AVをプロットしそれらの相関性を図6, 図7, 図8に示した。

本実験では前報と同様^{5) 6)}, 和の値とPC%は高い相関が認められた(図6)。その相関の決定係数 R^2 はパーム油0.90, 大豆油0.99, 米油0.94であった。PC25%に達したとき, 和の値(meq/kg)はパーム油51, 大豆油

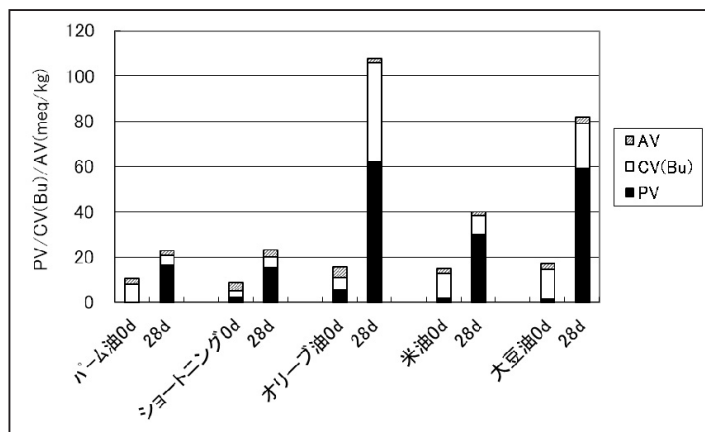


図9 自動酸化（室温28日間）における PV*+CV(Bu)+AV の変化

64, 米油 65であった。

CV(Bu) と PC% は最も高い相関が認められた (図 7)。その相関の決定係数 R^2 はパーム油 0.93, 大豆油 0.99, 米油 0.97 であった。今回の条件では CV(Bu) のみでも食用油間の加熱安定性の比較が可能と思われる。PC25% に達したとき, CV(Bu) はパーム油 36, 大豆油 51, 米油 50 であった。日本の管理基準のベンゼン法 CV50 (ブタノール法 CV(Bu) 75 に相当する) までには未だ余裕がある。

AV と PC% 間の相関性は和の値や CV(Bu) のように直線的な相関ではなく, パーム油は PC%15 で, また大豆油や米油は PC%25 付近で屈曲した (図 8)。決定係数 R^2 はパーム油 0.79, 大豆油 0.87, 米油 0.85 であった。PC25% に達した時, AV はパーム油 0.72, 大豆油 0.41, 米油 1.42 であった。日本の管理基準 AV2.5 よりもかなり低い値であった。パーム油は PC%15 以上で酸価の増加の傾斜が大きくなった。米油では PC%25 以上で酸価の増加の傾斜が大きくなり, PC%50~60 付近までゆっくり増加した大豆油とは挙動が異なった。前報^{5) 6)}と同様, PC%25 はパーム油では和の 51 付近, また大豆油, 米油ではそれぞれ 64, 65 に相当したので, 和 60 付近が廃棄の目安になりうる。

3・4. 自動酸化に対する安定性

パーム油の室温での自動酸化に対する安定性を, パーム油と同様室温で固体のショートニング (製菓用, 雪印) 及び液体油のオリーブ油 (エキストラバージンオリーブオイル, 味の素), 米油, 大豆油と比較して, 前報^{5) 6)}と同様の方法で評価した。PV+CV(Bu)+AV

の変化を図 9 に示す。米油, 大豆油ともに 28 日後の PV がパーム油に比較して増加が大きかった。オリーブ油は未開封の市販品そのものの PV が大きく 28 日後の PV は著しく増加した。パーム油, ショートニング, 米油及び大豆油共に CV(Bu) や AV は大きな変化はなかったが, オリーブ油は CV(Bu) が著しく増加した。オリーブ油は一般に精製しないため, 原料のオリーブやその後の保存性に劣化度が左右される。そのため, このような結果が得られたと考えられる。自動酸化における劣化の主体は PV の増加であり, 加熱劣化における劣化の主体は CV(Bu) や AV の増加となることがわかる。自動酸化に対する安定性はおおよそ各食用油のヨウ素価に正相関していて, パーム油 (ヨウ素価 49), ショートニング (ヨウ素価 51), 米油 (ヨウ素価 100), 大豆油 (ヨウ素価 135) の順に 28 日後の PV が大きくなった。すなわち自動酸化の進行は不飽和度が高いことが主因と考えられ従来の説を支持している。オリーブ油 (ヨウ素価 79) は原料油自体 PV が高く, その影響により低ヨウ素価にも関わらず自動酸化が早く進行したと考えられる。今回の自動酸化の評価結果は, 全体的に前報^{5) 6)}と比較して 28 日後の PV が大きかったが, 試料油静置位置を前報の実験室中央部から実験室の窓際に変更したことにより, 光の照射量が増えたことが主な原因と考えている。

要約

パーム油の加熱安定性を PC%, PV, CV(Bu), AV, PV+CV(Bu)+AV 指標及び残存 Toc 量により大豆油および米油と比較して評価した。パーム油は加熱時

間による PC% の増加が大豆油や米油に比較して著しく少なく、加熱安定性に優れていると判断された。PV+CV(Bu)+AV 指標および各分析値のいずれも加熱時間に対する増加は大豆油や米油に比較して著しく少なく、酸化劣化しにくい油であることが確認できた。これはパーム油が飽和脂肪酸が多く不飽和度が低いことが主因と考えられ、更に Toc やトコトリエノールなどの抗酸化物質を含むためと推察された。米油は大豆油に比して AV の増加の寄与が大きく、カルボン酸等の酸成分が生成しやすい油である。ヨーロッパのフライ油の廃棄基準 PC%25は PV/CV(Bu)/AV 指標の60付近に相当した。和60付近がフライ油の廃棄の目安になりうる。

謝辞

試料を提供してくださいました不二製油株式会社に感謝いたします。また本研究を遂行するに当たり食品学研究室に在籍して研究に従事した卒業研究生の皆さんに心から感謝申し上げます。

文献

- 1) 農林水産省, 食糧需給表 平成20年度.
- 2) 息吹昌久, パーム油, 戸谷洋一郎 (監修), 油脂の特性と応用, 初版, 幸書房, 176-205 (2012).
- 3) Gunstone FD, Major Sources of Lipids. In : Lipid technologies and applications, Gunstone FD , Padley FB, (eds.), Marcel Dekker, Inc, 39-40 (1997).
- 4) 中原東郎, アメリカにおける飽和脂肪論争を振り返る, 第46回日本油化学会年会講演要旨集, p.62-63 (2007).
- 5) 市川和昭, 食用油の加熱劣化の評価ー PV/CV/AV 値と極性化合物の相関ー, 名古屋文理大学紀要, **12**, 121-130 (2012).
- 6) 市川和昭, 北川絵里奈, 米油の劣化特性評価, 名古屋文理大学紀要, **13**, 163-173 (2013).
- 7) 日本油化学会, 基準油脂分析試験法 2.5.2.1-2003
- 8) 市川和昭, 石井貴子, 小山吉人, 食用油脂の過酸化価の簡易測定法, 油化学, **45-4**, 355-359 (1996).
- 9) 日本油化学会, 基準油脂分析試験法 2.3.1-1996
- 10) 日本油化学会, 基準油脂分析試験法 暫13-2003
- 11) 日本油化学会, 基準油脂分析試験法 2.4.1.1-1996

