

21 米ぬか食用油に関する研究

第4報 オリザノールと α -トコフェロールの耐熱性比較

北海道立衛生研究所 福 士 敏 雄

緒 言

米ぬか油は一般に保存性が優れているが、特に加熱された後の試料においてその特色は一層発揮される。著者は同条件で加熱実験を行ない、米ぬか油は大豆油、なたね油に比べて過酸化物質及び粘度の上昇が極めて緩慢で、かつ酸敗臭の発生も遅いことをさきに報告¹⁾した。このことから米ぬか油には耐熱性の抗酸化物質が存在するものと推定される。また前報²⁾において米ぬか油に含まれる抗酸化物質の検索を行なつたところ、トコフェロールの他にオリザノール(フェルラ酸エステル)にその効力が認められた。オリザノール自体の効力は比較的弱いが高濃度の場合には強い抗酸化性を現わし、これが米ぬか油の保存性に大きく役立つことを明らかにした。本報では米ぬか油に含まれる耐熱性の酸化防止因子が果してオリザノールであるかどうかを確認する目的で、 α -トコフェロールと比較実験した結果オリザノールは α -トコフェロールに比べて非常に耐熱性が強いことを認めたので報告する。

実 験 方 法

1 試 料

(1) 米ぬか食用油
市販の米ぬか食用油(北光製油)を供試した。

(2) オリザノール
前報²⁾と同じ。

(3) α -トコフェロール
市販の特級試薬(関東化学)

2 実験試料油の調製

対照試料には前報²⁾と同様に米ぬか食用油をアルミナカラム処理して抗酸化物質を除去したフラクションA油をもちいた。実験試料油はこれを基油とし、オリザノール区は0.5%及び2.0%、 α -トコフェロール区は0.025%及び0.1%になるようにそれぞれ添加調製した。通常米ぬか油のオリザノール含量は精製程度によつて異なるが、およそ0.5~2.0%の間にあるものと推定され、またトコフェロール含量も必ずしも一定しないが一般的には0.06~0.07%を中心にして0.025%~0.1%の範囲内に入るものと仮定して上記の実験濃度を定めた。

3 試料油の加熱方法

各試料油35gを径9cmのシヤールに入れ、蓋をのせたまま $160^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$ の恒温器内に8時間放置して加熱した。そ

の間において1時間毎にシヤールを軽く傾斜回転させて混合した。この場合の油量に対する表面積は $1.82\text{cm}^2/\text{g}$ である。また同時にオリザノール及びトコフェロールの加熱残存率測定用として市販米ぬか油についても同じ条件で加熱を行なつた。

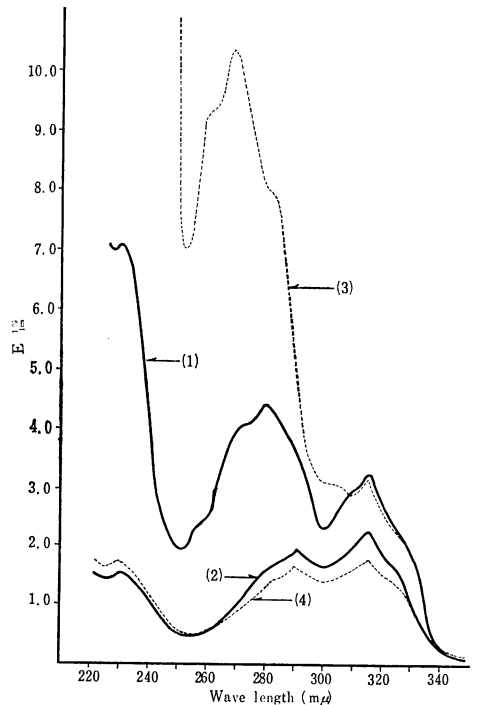
4 抗酸化試験法

未加熱試料は35gをシヤールに入れ、蓋をのせ、また加熱試料は前記の加熱後に室温に冷却したのち、いずれも 45°C のオープンテストによつて過酸化物質の経時変化を測定した。

5 トコフェロールの定量法

不ケン化物をアルミナカラムで純化後、Emmerie-Engel

Fig. 1 Ultraviolet absorption spectra at before and after the described oryzanol determination process on each of the heated and unheated edible rice bran oils.



- (1)—Unheated oil.
- (2)—After purification process on unheated oil.
- (3)—Heated oil.
- (4)—After purification process on heated oil.

法で総トコフェロールを定量した。

6. オリザノールの定量法

オリザノールは*n*-ヘプタン溶液で 315m μ に吸収極大があり、その比吸光係数は土屋等³⁾によつて $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 358.9$ と報告されている。比較的純度の高いものではこの波長における吸光度からおよその含量測定が可能である。しかし食用油、特に加熱されたり、酸化をうけた油では妨害吸収が影響し、そのままでは測定が無理と考えられる。著者はアニオン交換樹脂によつてオリザノール及び遊離脂肪酸を吸着分離し、更に後者を炭酸カリウム水溶液で除去することによつてオリザノールを純化し、このものの吸光度から定量を行なつた。Fig. 1 は市販米ぬか食用油の加熱前後における紫外部吸収スペクトルと、これについて定量方式にしたがつて純化した後の吸収スペクトル(試料油の $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ に換算)を比較したものである。純化により 260~280 m μ にわたる妨害吸収が全く消失し、オリザノール特有の曲線となつた。以下その定量方式について記す。

オリザノール定量法

(1) イオン交換樹脂カラムの調製

アンバーライト I RA-401 (30~50メッシュ) 約 2.5 g を水で充分膨潤させ、内径 10mm の活栓付ガラス製クロマト管に流し入れ、10×60mm のカラムを作る。ついで 2N-NaOH 20ml を通して樹脂を OH 型とした後、水 30ml で洗滌し(フェノールフタレンで中性となる迄)更にメタノール 20ml を通しておく。

(2) 吸着・洗滌

試料油 2~3 g を精秤し、エーテル・メタノール(2:1) 混液 5 ml に溶解し、駒込ビペットでカラムに注加し、更に 10ml を数回に分けて容器を洗ひながら定量的に移す。ついで同じ溶媒 20ml を通しカラムを洗滌し、中性物質を流出し去る。

(3) 溶出

受器をかえ、まず塩酸(1:10) 20ml を通した後メタノール 20ml をゆつくり通過させると吸着物は白濁して流出する。引き続きエーテル・メタノール(2:1) 混液 20ml を通して洗滌する。以上の操作を再度繰返すことにより吸着物は完全に溶出する。

(4) 酸性物質の除去

溶出液は定量的に分液ロートに移し、水及びエーテルを加えて振盪し、エーテル抽出する。水層は別の分液ロートに移し、あらたにエーテルと振盪しエーテル層を前のエーテル層に合する。次にこのエーテル抽出液を水洗して塩酸を除いたのち、3%炭酸カリウム溶液と軽く振り混ぜ、遊離脂肪酸その他の酸性物質を水層に抽出除去する。これを数回繰返してからエーテル層を充分水洗する。

(5) 脱水・エーテル溜去

エーテル溶液は出来るだけ定量的に操作して無水芒硝で

脱水し、減圧下にエーテルを完全に溜去する。

(6) 吸光度の測定

エーテル蒸溜残渣を精製*n*-ヘプタンに溶解し、10mm セルをもちいて光電分光光度計にて 315m μ における吸光度を測定する。著者は米ぬか油試料 2 g に対しては*n*-ヘプタン 50ml に溶解し、更にその 1 ml を 50ml に希釈した。すなわち総計希釈容量は 2500ml に相当する。

(7) 計算

含有するフェルラ酸エステル量を次式によつてオリザノールとして算出する。

$$\text{試料油のオリザノール含量(\%)} = \frac{E}{358.9} \times \frac{V}{W}$$

但し E……吸光度測定値

W……供試油重量(g)

V……*n*-ヘプタンによる総計希釈容量(ml)

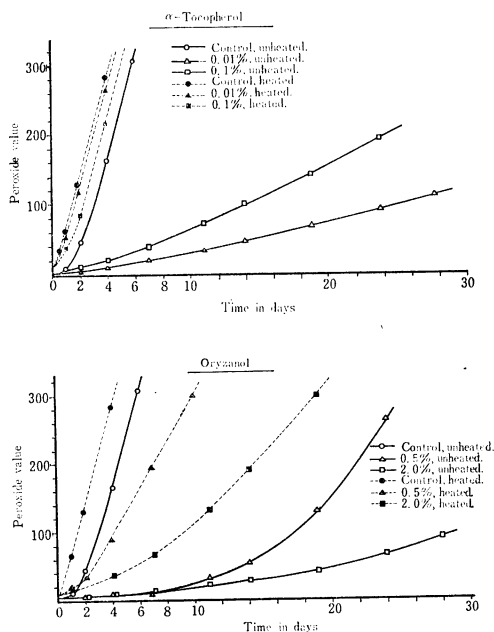
358.9……オリザノールの比吸光係数($E_{1\text{cm}}^{1\%}$)

実験結果

1 オリザノールと α -トコフェロールの抗酸化効力の耐熱性比較

オリザノール濃度 0.5% 及び 2.0%, α -トコフェロール濃度 0.025% 及び 0.1% の 4 試料についてそれぞれ加熱前後の

Fig. 2 Comparison of heat-resisting properties as antioxidant between α -tocopherol and oryzanol.



Oven-test(45°C) was carried out on the experimental oil samples before and after the heating under the condition of surface area ratio 1.82cm² per gm, at 160°C, 8 hrs.

定安性を比較した結果は Fig. 2で、両者は全く同時に平行実験したものである。 α -トコフェロール区の未加熱試料では前回の実験²⁾と同様に濃度の高い0.1%の方が過酸化物質は高く進行したが、共に強い酸化防止効果があった。しかし加熱によつてその効力はいずれも殆んど認められなくなつた。これに反しオリザノール添加区は0.5~2.0%の間でかなりその効果が残存した。オリザノール0.5%は α -トコフェロール0.1%よりもすぐれていることがわかり、通常の米ぬか油における含有濃度においてオリザノールは α -トコフェロールに比較して大きな耐熱性をもつことが認められた。

2 加熱による残存率の比較

市販米ぬか食用油を同じ条件で加熱し、その前後におけるオリザノールと総トコフェロール含量の変化を測定した結果、トコフェロールは加熱前に100g中65.4mg含有されていたが、加熱によつて8.1mgに減少し、その残存率は12.4%であつた。オリザノールの場合は0.62%が0.52%となり、その残存率は83.8%という高い値をしめし、加熱に対して安定であることが判明した。

考 察

この実験における加熱条件、すなわち160°C、8時間の静置加熱は特に攪拌あるいは通気などを行なわなかつたが、油量に対する表面積は1.82cm²/gであつて非常に大きいためにかなり苛酷な条件と考えられる。この加熱によつて米ぬか油中のトコフェロール残存率は12.4%であつたから、 α -トコフェロール0.1%試験区においても加熱残存率を同じく約12%と仮定すると、未だ0.012%程度が存在していることになる。通常この濃度であれば強い酸化防止効果が現われる筈であるが、実験結果では殆んど効果が現われなかつた。これは基油そのものが非常に酸化を受け易い形になつてゐるためと考えられる。抗酸化物質を含まない対照(基油のみ)について見ると、酸化生成した過酸化物質は加熱によつて分解されるために加熱直後の過酸化物質は比較的到低い。しかし引続いて行つた45°Cのオープンテストでは誘導期が全く認められず、開始と同時に直ちに急上昇することからも基油そのものがフリーラジカルの増加などによつて酸化され易い構造に変化していることが説明される。一方オリザノールの場合はその効果の低減は認められるが、トコフェロール程完全に失効せず未だ相当の効果を保つていることは83.8%という高い残存率から説明することが出来よう。この両結果から一般の米ぬか食用油に含まれている濃度範囲内で、オリザノールは α -トコフェロールに比較して加熱に対する抵抗性が極めて強いことが確認された。

また対照及び α -トコフェロール添加のものは加熱直後にすでにランシド臭に近い異臭を発生していたが、オリザノール0.5%のものではそれが極めて軽微で、2.0%では全

く異臭を発生せずかえつてバニラ様の香を感じた。これはオリザノールの分解に由来するものと考えられる。米ぬか油を用いた揚げ物が一般にランシド発生が遅く、保存性が高いのはオリザノールの耐熱性がその理由であろう。現在使用されている抗酸化剤はフライにおける加熱によつて酸化、分解あるいは蒸発等による消失を起しやすく、揚げ物製品及び使用中のフライ油の保存性を目的として使用出来るものが少ないので、米ぬか油を他の食用油に配合することや、耐熱性のあるオリザノールの応用なども興味ある今後の課題であろう。

要 約

米ぬか油に含まれるオリザノールは油脂の自動酸化に対して抑制作用を有するが、その耐熱性を α -トコフェロールと比較実験した。市販米ぬか食用油を160°C、8時間静置加熱(表面積1.82cm²/g)した後の両者の残存率は、総トコフェロールでは12.4%であつたが、オリザノールは83.8%という高い値をしめした。また α -トコフェロール0.01及び0.1%、オリザノール0.5及び2.0%をそれぞれ含有する実験試料油を同じ条件で加熱した後オープンテストで安定性を比較した結果では、 α -トコフェロールは2者共に抗酸化性が失なわれたのに対し、オリザノールはかなりの効果をしめした。

米ぬか油が他の食用油に比べて長時間加熱された後においても安定であるのは、耐熱性のオリザノールを比較的高濃度に含有するためと考えられる。

終りにのぞみ御助言、御覧を頂いた当所特別研究員森量夫博士に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 福士 敏雄: 本誌 13 149 (1962)
- 2) 福士 敏雄: 本誌 16 111 (1966)
- 3) 土屋知太郎, 金子良平, 大久保修: 東工誌 52 1 (1957)

21 Studies on the Edible Rice Bran Oils.

(Part 4) Comparison of heat-resisting character between oryzanol and α -tocopherol.

Toshio Fukushi

(Hokkaido Institute of Public Health)

At the previous experiment, it was observed that oryzanol existing in rice bran oil had the retardative effect for autoxidation of oil. On this paper, comparison of heat-resisting character between oryzanol and α -tocopherol was carried out. Oryzanol (0.5 and 2.0%) and

α -tocopherol (0.01 and 0.1%) were added respectively in oils free of antioxidants and heated among 8 hrs at 160°C, surface area ratio 1.82cm² per gram. After heating, stabilities of these samples were examined. The antioxidant effect of α -tocopherol disappeared almostly by heating, however oryzanol retained the effect remarkably. On the other hand, the commercial edible rice bran oil were heated under the same conditions and contents of oryzanol and total tocopherol were determined at before and after heating. Tocopherol retained only 12.4%, but oryzanol retained 83.8%.