水噴霧加熱法によるフライ油の変質について (第2報)

水噴霧加熱法および水の存在しない連続加熱法 における大豆油の化学的、物理的变化の比較

湯 木 悦 二

広島県食品工業試験場 (広島市比治山本町 12 番 70 号)

Studies on the Deterioration of Frying Oils in Continuous Water-spraying and Heating System. II.

Chemical and Physical Changes of Soybean Oil Treated in the Continuous Water-spraying
and Heating System Compared with that of Continuous Heating without Water

Etsuji Yuki

Food Industrial Experimental Station, Hiroshima Prefecture
(70-gō, 12-ban, Hijiya-honmachi, Hiroshima-shi)

Chemical and physical changes of soybean oil were determined after treated in the continuous water-spraying and heating system reported in previous paper¹⁾ and in the continuous heating without water, and the type of deterioration were compared between the both systems (Table-1, Fig.-1~5).

In the presence of water, remarkable changes were observed in the increase of acid value, monoglyceride content and hydroxyl value. In parallel with this, a noticeable colour development were also observed. In the absence of water, however, these changes were very small. These facts indicate that the hydrolysis should not be disregarded in heating of frying oil in the existence of water. On the other hand, thermal oxidative changes in the presence of water about two times greater than without water. However, the effect on promotion of the thermal oxidation was considered as the increase of fat surface exposed in air by the physical agitation of oil during the boiling of discharged water.

Accordingly, it was concluded that the major difference of deterioration of frying oil between continuous water-spraying and heating system and continuous heating system without water was the hydrolytic deterioration.

1 緒 言

前報¹⁾において水噴霧加熱法により、実際のフライ試験と類似の変質が起こり、操作が簡単で再現性が良く、実際のフライのモデルとして適当であることを報告した。

本報において、フライ油の変質に対する水の影響について明らかにする目的で水噴霧加熱法および水の存在しない連続加熱法により、大豆白絞油を変質させ、化学的、物理的な変化を測定し、変質の相違について比較を行なった。その結果、水を噴霧することにより、酸価、モノグリセリド含量および水酸基価が著しく増加し、水の存在においてフライ油を加熱した場合に加水分解が無視できないこと、およびカルボニル価、粘度上昇率、比重、屈折率など熱酸化的変化においても水の存在しない場合に比較して約2倍の強さで起きることを認めたので

報告する。

2 実験と結果

2.1 試料油

実験に使用した油は第1報に使用したのと同じものであり、抗酸化剤未添加の大豆白絞油で、その性状は酸価 0.08, ケン化価 189.5, ヨウ素価 131.7, ロビボンド色度 (133.35 mm) 黄色 10.0, 赤色 1.2 および過酸化物価 0.8 meq/kg である。原料大豆は米国 (オーデナリ) 産で原油の酸価は 0.76 であった。

2.2 分析方法

粘度上昇率はオストワルド粘度計を用いて 50°C における比粘度を測定し、上昇率を % で示した。カルボニル価は熊沢²⁾の方法により、水酸基価は Robinson ら³⁾の方法により、エポキシ価は A.O.C.S. Tentative Method Cd 9-57 によりオキシラン酸素量を測定した。

モノグリセリド含量は A.O.C.S. Tentative Method Cd 11-57 により α -モノグリセリド含量を測定した。尿素非付加物は Firestone からの方法によりエチルエステルとして測定し、油の誘導期は Olcott からの重量法により 60°C において測定した。アワ立ちは内径 2.5 cm の試験管に試料油 40 g をとり、温度 200°C の油浴中に保ち、試料油の温度が 180°C になったとき、小麦粉を半量の水で練ったものをガラス棒の先につけて浸し、そのときの最高のアワの高さ (cm) で示した。比重、屈折率、ヨウ素価 (ウィイス法)、過酸化価、共役二重結合酸、酸価、色度 (ロビボンド比色計) は日本油化学協会油脂試験法により測定した。

Table-1 Experimental conditions of chief factor affecting to the rate of fat deterioration.

	Water-spraying	Non water-spraying
Temperature (°C)	180±2	180±2
Specific surface area exposed in air (cm ² /g)	0.332	0.332
Water-sprayed (g/100 g·oil/hr)	25	0
Fat turnover rate (%/hr)	10/7	10/7
Film temperature (°C)	193±2	198±2

Four hundred grams of soybean oil was taken in the stainless steel beaker (13 cm inside dia.) and 100 g/hr of water was continuously discharged on the surface of the oil at 180±2°C. At every 7 hours interval, 10% of deteriorated oil was taken out from the beaker for the analysis and 10% of fresh soybean oil was added. These treatments were continued for 49 hr. On the other hand, continuous heating system without water was continued for 98 hr. Film temperature was measured by pushing the point of contact of copper-constantan thermocouple against to the bottom of the beaker.

2.3 実験方法および結果

前報¹⁾に述べた水噴霧加熱装置を用いて行なった。すなわち、水噴霧加熱法の場合は 400 g の大豆油を内径 13 cm、高さ 15 cm、厚さ 0.2 cm のステンレス鋼製のビーカーに入れ、180±2°C の温度に保ち、100 g/hr の水を油面に噴霧した。7 hr ごとに変質油 10% をとりだし、分析用にあて、新しい大豆油を 10% 加えた。この操作を延 49 hr 行なった。一方、水の存在しない連続加熱法の場合は水を噴霧せず、単に加熱のみを行ない、延 98 hr 試験した。フライ油の変質に影響するおもな因子について実験条件を示すと Table-1 のようである。

水噴霧加熱法の場合と水の存在しない連続加熱法の場合について、各変質油の化学的、物理的性質を測定した結果を Fig.-1~5 に示した。

3 考 察

水噴霧加熱法および水の存在しない連続加熱法による大豆油の変質において最も顕著な相違は酸価、モノグリセリド含量および水酸基価の増加にみられた。

28 hr ころから水酸基価が急増しているが、これは酸価およびモノグリセリド含量の急増する時期と一致し、モノグリセリドおよびジグリセリドの OH 基によるものと考えられる。これらのことは、水の存在においてフライ油を加熱する場合に加水分解が無視できないことを示している。一方において、カルボニル価、粘度上昇率、尿素非付加物、比重および屈折率の増加、ヨウ素の減少など熱酸化的变化は水の存在しない場合に比較して約 2 倍の強さで起きた。太田⁶⁾はフライ油に水蒸気を吹き込む試験において、密閉容器の場合には水蒸気により窒素ガス吹込みと同様に熱酸化を防止する効果を認め、開放型のフライナベの場合

Fig.-1 Relation of viscosity increasing ratio, specific gravity and ref. index vs time.

Fig.-2 Relation of hydroxyl, epoxy and carbonyl value vs time.

Fig. 3 Relation of iodine, peroxide value and conj. diene (%) vs time.

Fig. 4 Relation of acid value, rovimond red colour and alpha-monoglyceride content vs time.

Fig. 5 Relation of urea non adduct forming material, foaming tendency and induction period vs time.

には水蒸気吹込みにより逆に粘度、屈折率などフライ油の劣化が促進されることを認めている。Perkins ら⁷⁾は加熱した油に水を添加することにより、水の存在しない

連続加熱の場合に比較して酸価の増加が著しく、重合物の生成も増加すると報告している。

著者は水を噴霧した場合に熱酸化が促進される効果は主として水の沸騰によるアワ立ちによりフライ油の空気接触面積が増加するためと解釈している。このことは前報¹⁾に述べたように、フライ油の粘度上昇率が空気接触面積に比例し、水噴霧を行なっても空気接触面積が小さいときは熱酸化がほとんど起こらないという事実からも理解される。伝熱面の境膜温度は Table-1 に示すように、水噴霧加熱の場合に低い。熱負荷が大きいかかわりなく、伝熱面の境膜温度が低いのは噴霧した水の沸騰により、激しいかくはんが起きるためと考えられる。Johnson ら⁸⁾はトウモロコシ油の熱酸化が2段に進行し、最初にヨウ素価の減少、カルボニル価の急増が起こり、つぎに粘度が急に増加すると報告している。本研究の結果において、水の存在しない連続加熱の場合には明らかにこの傾向がみられるが、水の存在する場合には粘度上昇率、比重および屈折率などの変化はほとんど直線に近くなっている。また、水の存在する場合に、共役二重結合酸、過酸化値およびエポキシ化合物などの蓄積が少ない。これらのことから、水の存在する場合に酸化生成物の二次応答が促進されているように推定される。アワ立ちは水を噴霧した場合に小さいようである。また、水を噴霧した場合に、酸価の増加と平衡して著しい着色が見られたが、これには生成する遊離脂肪酸の存在が関与していることが推定される。油の誘導期の低下は水を噴霧した場合に著しい。

以上種々考察を行なったが、水噴霧加熱法と水の存在しない連続加熱法の間の最も本質的な相違は加水分解的変質であると結論される。

終わりに、本研究に終始御懇切なる御指導、御鞭撻をいただいた近畿大学工学部、畑 忠太教授に深く感謝します。また、試料油の提供を受けた日本興油工業株式会社に厚くお礼申し上げます。(昭和42年2月28日受理)

文 献

- 1) 湯木, 油化学, **18**, 351 (1967)
- 2) 熊沢, 名古屋市衛生研究所報第5号 (1958)
- 3) W.T. Robinson et al., *Anal. Chem.*, **33**, 1030 (1961)
- 4) D. Firestone et al., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **38**, 418 (1961)
- 5) H.S. Olcott et al., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **35**, 161 (1958)
- 6) 太田ら, 油化学, **13**, 651 (1964)
- 7) E.G. Perkins et al., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **42**, 782 (1965)
- 8) O.C. Johnson et al., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **34**, 407 (1957)