報 文

水噴霧加熱法によるフライ油の変質について (第 10 報)

加水分解に対する水噴霧および水蒸気吹込みの影響

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. X.

Influence of Water-spraying and Steam Blowing to the Fat Hydrolysis

Etsuji YUKI

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

Rates of hydrolysis of soybean oil were examined in relation to the water introducing conditions in the water-spraying and heating apparatus described in the previous paper⁴⁾, and it was found that when dry steam was introduced instead of sprayed water, the rate of fat hydrolysis was lower than the case of water-spraying (Fig.-1, 2, 3, Table-1). On the other hand, when the water content of treated oils was compared after rapid cooling for the water-spraying and the dry steam blowing, it was observed that the water content of the water-sprayed samples was about two times greater than that of the steam blown samples (Table-3). This fact may indicate that there is some difference in the degree of water saturation into the oils according to the water introducing conditions, that is, the contact of liquid water with high temperature oil results the high degree of water saturation, and the contact of dry steam results the low degree of water saturation, and this difference of water saturation may affect to the rate of fat hydrolysis.

Accordingly, in connection with the fat hydrolysis during deep fat frying, it is considered that the condition of water which contacts with oil is one of the important factor, and in the practical frying, the structure of frying materials influences to the water discharging condition from inside of the materials and thus to the rate of fat hydrolysis.

1 緒 言

著者は水噴霧加熱法によりフライ油の変質について各種の試験を行ってきたが、実際のフライ試験¹⁾に比較して、とくに加水分解による変質が強く起きることを認めている。このことは古く Porter ら²⁾も報告している。フライ油の加水分解に対する温度³⁾ および酸性物質など⁴⁾の影響についてすでに報告したが、上記の事実から、油と接触する水の状態が一つの重要な因子であることが推定される。すなわち、実際のフライにおいて、揚種の周囲に付着している水分および揚種の組織から遊離しやすい水分はフライ油の加水分解に対して、水噴霧の場合の水と同様に強い影響をもつと考えられるが、揚種の内部に存在し、外部から熱の供給を受けて組織の中で

水蒸気となり、油中に放出される水分は異なる影響をもつと考えられる。

本報において、水噴霧加熱装置を使用してフライ油に水蒸気を吹き込む試験を行ない、水噴霧の場合と加水分解的変質について比較した。その結果、水蒸気吹込みの場合は水噴霧の場合に比較して酸価の増加が非常にゆるやかであることが認められた。また、両者の試料油について水分含量を測定したところ、水噴霧の場合は水蒸気吹込みの場合に比較して約 2 倍の値を示し、このことがフライ油の加水分解速度に影響しているものと推定された。なお、太田ら⁵⁾はフライのモデルとして水蒸気を吹き込む方法について報告しているが、フライ油の加水分解について試験する場合は非常に長時間を必要とすることが欠点と考えられる。

2 実験と結果

2.1 試料油および分析方法

実験に使用した油は抗酸化剤未添加の大豆白絞油であり、その性状は酸価 0.06, ケン化価 190.1, ヨウ素価 130.5, ロビボンド色度 (133.35 mm セル) 黄色 10.0, 赤色 1.0 および過酸化値 0.35 meq/kg であった。

試料油の水分含量はカールフィッシャー法により、そのほかの分析は第2報⁹⁾と同じ方法によって測定した。

2.2 水噴霧および水蒸気吹込み試験

Fig.-1 に示す装置を用いて行なった。加水分解に対

Fig.-1 Apparatus for continuous dry steam blowing system.

する伝熱面の温度の影響を小さくするため改良された装置⁴⁾を使用し、熱酸化を防止するためフードを使用した。大豆油 400 g をステンレス製ビーカー (内径 10 cm) に入れ、 $180 \pm 2^\circ\text{C}$ に保ち、水噴霧用ホールから 100 g/hr の水および 160 g/hr の水蒸気を導入した。水蒸気は蒸気発生器からでたものを加熱器を通して加熱し、乾燥水蒸気として使用した。7 hr ごとに 10% の変質油を取り出して分析用とし、10% の新しい大豆油を加えた。この操作を水噴霧の場合に延 42 hr, 水蒸気吹込みの場合に延 84 hr 行なった。そのときの実験条件を Table-1 に示した。熱酸化的変化を Table-2 に示したが、いずれの場合もあまり変化していない。また、酸価の変化を Fig.-2, 3 に示した。

Fig.-2 Relation of acid value vs time.

Table-1 Experimental condition of main factors affecting to the rate of fat deterioration.

	Water-spraying	Dry steam blowing
Temperature ($^\circ\text{C}$)	180 ± 2	180 ± 2
Specific surface area exposed in air (cm^2/g)	0.035	0.035
Water vaporized ($\text{g}/100 \text{ g} \cdot \text{oil}/\text{hr}$)	25	40
Fat turnover rate ($\%/ \text{hr}$)	10/7	10/7

Four hundred grams of soybean oil was taken in the stainless steel beaker (10 cm inside dia.) and 100 g/hr of water or 160 g/hr of dry steam was continuously introduced at $180 \pm 2^\circ\text{C}$, and at the protected state of fat surface by means of metal hood. At every 7 hours interval, 10% of heated oil was taken out from the beaker for the analysis and 10% of fresh soybean oil was added. These treatments were continued for 42 hr in the case of water spraying and 84 hr in the case of dry steam blowing.

Table-2 Thermal oxidative changes of treated oils in water-spraying and dry steam blowing.

	Water-spraying	Dry steam blowing	
	42 hr	42 hr	84 hr
Viscosity increasing ratio (%)	7.0	5.4	10.0
Carbonyl V. (meq/kg)	17.6	16.0	19.2
Iodine V.	128.7	129.2	128.0

Fig.-3 Relation of acid value vs time on semilog paper.

2.3 水噴霧および水蒸気吹込みの操作を行なった試料油の水分含量の測定

新しい大豆油および大豆油脂脂肪酸またはソルビットモノステアレートを添加した大豆油について、前項の水噴霧および水蒸気吹込みの操作を各 30 min 行ない、操作を中止したのち、ただちに油を石英ビーカーに移し、氷水中に浸せし、 30°C まで冷却し、ついで 3,000 rpm にて 10 min 遠心分離を行なった。この試料油についてカールフィッシャー法により水分含量の測定を行なった。その結果を Table-3 に示した。大豆油脂脂肪酸およ

Table-3 Water content of treated oils in water-spraying and dry steam blowing system.

	Water-spraying	Dry steam blowing
Soybean oil Acid V. 0.06	0.104%	0.053%
Free fatty acid added soybean oil		
Acid V. 2.3	0.130%	0.062%
Acid V. 5.0	0.156%	0.074%
Sorbitol monostearate added		
soybean oil 0.5 mmol/100 g·oil	0.117%	0.058%
1.0 mmol/100 g·oil	0.132%	0.070%

Soybean oil and the oils added free fatty acid or sorbitol monostearate, were water sprayed or dry steam blown for 30 min as similar to that of **Table-1**, and immediately after stopping, these oils were cooled to 30°C in the ice water and centrifuged for 10 min at 3,000 rpm. The water content of these oils was measured by Karl Fisher Method. The cooled samples from the water-spraying treatment gave a cloud state at room temperature and became clear by heating up to about 60°C, while the samples from dry steaming was clear at any temperature.

びソルビットモノステアレート添加の試験を行なったのは水分溶解量の比較を各種の条件において行なうためおよびこれらの添加による加水分解の助長と水分溶解量の関係を明らかにするためである。また、水分含量測定前に遠心分離を行なったのは水噴霧の場合に水滴の存在がけ念されたためであるが、今回の試験の条件では水滴の存在は認められず、その必要はなかった。なお、水噴霧を行なった試料油は 30°C において白く曇っていたが、60°C 以上に暖めることにより透明となった。一方、水蒸気吹込みを行なった試料油は 30°C においても透明であった。

2.4 シャガイモ片のフライ状況の観察

実際のフライにおいて、揚種から発生する水分の状況を観察するため、180°C において 1 cm 立方体のジャガイモ片をフライした。そのときの状況を **Fig.-4** に示し

Fig.-4 The state of potato solid frying at 180°C.

た。最初、揚種の周囲の全面から小さいアワが激しく発生し、揚種の付近の油中にも分散した水分の小さなアワが観察された。時間が経過すると、揚種の周囲の数箇所から大きなアワが発生し、これは揚種の中で水蒸気となり、油中に放出されるものと考えられた。

3 考 察

Fig.-2 に示すように、水蒸気吹込みの場合は水噴霧の場合に比較して酸価の増加が非常にゆるやかであった。また、**Fig.-3** に示すように、酸価の対数を反応時間に対してプロットすると酸価 0.1~5.0 の間において直線となり、酸価の変化は酸価に関して一次反応であり、前報⁷⁾に述べたように、酸価の増加速度は酸基の量に比例することが認められた。しかし、両者の間においては速度恒数の値に大きな差がみられた。一方、**Table-3** に示すように、水噴霧を行なった試料油の水分含量は水蒸気吹込みのものに比較して約 2 倍の値を示した。この事実は、油と接触する水の状態により、油層への水の溶解量に差があることを示している。すなわち、液体の状態の水が高温の油と接触し、熱の供給を受けて水蒸気となり、油中をくぐって蒸発する場合は、最初から水蒸気の状態で油と接触する場合に比較して油層への水の溶解量が大きくなるものと考えられる。そして、このことがフライ油の加水分解に影響し、両者の間において酸価の増加に大きな差ができた原因と考えられる。油の加水分解が主として油層で行なわれ、油層への水の溶解量が加水分解の速度を支配する一つの因子であることは良く知られている^{8)~10)}。フライ中に起きるフライ油の加水分解は常圧において高温の油と水が接触する特殊な状態におけるものであり、油と接触する水の状態が一つの重要な因子になると考えられる。なお、水噴霧の場合は水の蒸発のための熱量が必要であり、伝熱面の温度がやや高くなり、加水分解に影響していると考えられるが、本報の結果の主原因とは考えられない。また、**Table-3** に示すように、油中の遊離脂肪酸含量が大きいほど、油層への水の溶解量が大きくなり、このことがカルボキシル基の水素イオンの作用とともに加水分解に対する遊離脂肪酸の自触媒作用の原因と考えられる。乳化剤が存在する場合も油層への水の溶解量が大きい。

実際のフライにおいて、揚種の周囲に付着している水分および揚種の組織から遊離しやすい水分は、液体の状態で高温の油と接触し、水噴霧の場合の水分と同じようにフライ油の加水分解に強い影響を与えることが考えられる。一方、揚種の内部に存在する水分は、外部から熱の供給を受けて組織の中で水蒸気となり、油中に放出されるため、加水分解に対する影響は小さいものと考えられる。

Fig.-4 にその状態を示した。また、揚種の組織の状

態も油と接触する水の状態に影響を与えることが考えられる。すなわち、揚種の組織が強く、組織と水分の結合が強固である場合は、組織の中で水蒸気となり、油中に放出される水分の割合が大きく、フライ油の加水分解に対する影響は小さいであろう。

終わりに、本研究に終始、御懇切な御指導、御べん達をいただいた近畿大学工学部 畑 忠太博士に深く感謝します。また、試料油の提供を受けた 吉原製油株式会社に 厚くお礼申し上げます。

(本研究の一部は昭和42年10月名古屋市中における油化学研究発表会において発表した。)

(昭和43年1月8日受理)

文 献

- 1) 湯木, 油化学, **17**, 232 (1968)
- 2) F.R. Porter *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, **24**, 311 (1932)
- 3) 湯木, 油化学, **16**, 499 (1967)
- 4) 湯木, 油化学, **16**, 600 (1967)
- 5) 太田ら, 油化学, **13**, 651 (1964)
- 6) 湯木, 油化学, **16**, 410 (1967)
- 7) 湯木, 油化学, **16**, 600 (1967)
- 8) L. Lacsaray, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 786 (1949)
- 9) A. Sturgenegger *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 510 (1951)
- 10) V. Mills *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1982 (1949)

ヌカ油中のフェルラ酸エステルの研究(第1報)

GLC および TLC による分析

遠藤 富夫・上野紀一郎・稲葉弥之助

中滝製薬工業株式会社(東京都中央区日本橋本町 3-5)

Studies on the Ferulates Contained in Rice Bran Oil. I.

Analysis of the Ferulates by Means of GLC and TLC

Tomio ENDŌ, Kiichirō UENO and Yanosuke INABA

Nakataki Pharm. Industry Co., Inc(3-5, Nihonbashi-hon-chō, Chūō-ku, Tokyo)

Previously there was report on the isolation of β -sitosteryl ferulate, cycloartenyl ferulate and 24-methylenecycloartanyl ferulate from rice bran oil by several other authors. Recently the authors confirmed the existence of seven ferulates, in which above-cited compounds were contained, in rice bran oil.

Owing to the success of separation of free steroids and ferulates from the so-called "pitch", followed by isolation and identification of the steroids and triterpenoids from their unsaponifiable matter by means of techniques of various chromatographies and other procedures, it was found that the steroids and triterpenoids consisted of 7 compounds……that is, campesterol, stigmasterol, β -sitosterol, cycloartanol, cycloartenol, 24-methylenecycloartanol and a new terpenoid whose literature is not yet known and which may be reported later on. In this paper, physico-chemical properties and chromatographic data of these compounds which are complex alcohols and their ferulates are given in detail. This report is the introductory part of our "Studies on the ferulates in rice bran oil", which will be followed by several reports.

1 緒 言

1954 年, 土屋ら¹⁾ はヌカ油から 137.5~138°C の新物質(オリザノール)を分離した。この物質はトリテルペンアルコール($C_{30}H_{50}O$ および $C_{31}H_{52}O$) のフェルラ酸エステルであり, 紫外線吸収スペクトル(UV)において n -ヘプタン溶液で 230, 290 および 315 m μ に吸収極大を有し, 動物に対して栄養効果のあるものと²⁾, さらにこの物質はヌカ油中に 1.5~2.9% 含有さ

れていると述べた³⁾。その後ヌカ油中にはシクロアルテノールフェルラ酸エステル, 24-メチレンシクロアルテノールフェルラ酸エステル⁴⁾, ステリンフェルラ酸エステル⁵⁾, トリメチルステリンフェルラ酸エステル⁶⁾, β -シトステリンフェルラ酸エステル⁷⁾ などの各種⁸⁾ のフェルラ酸エステルの存在が認められた。1960 年ころ, ステロイド類がガスクロマトグラフィー(GLC)によって測定可能であることが明らかにされ⁹⁾, 清水ら¹⁰⁾ は GLC によってヌカ油のケン化分解中性部よりシクロアルテノ