固形揚げ物用油脂の課題

島 村 馬 次 郎

日本油脂株式会社王子工場（東京都北区豊島4の17の28）

Problems On Deep Frying Shortenings

Umajirō Shimamura

Ōji Factory Research Division, Nippon Oils and Fats Co., Ltd.
(Toshima 4-Chome, Kita-ku, Tokyo.)

1 は じ め に

わが国の各種産業の急速な近低化の中にあって、食用油脂加工、および加脂加工関連工業も例外でなく、とりわけ、フライング加工食品の即席めん、スナック食品、揚げ菓子、冷凍加工食品などの加工工業の近時の発展に、とくに目をみはるものがある。これらの加工食品の伸長を支えている背景は、もちろん最近の食品シ好の変遷、食生活の改善向上、加工技術の高度化、多様化などに負うところがきわめて大きい。他面、これら加工食品の製品特性に関連した揚げ物用油脂の食品加工上の機能、食味性、保存性、栄養面などの改善向上に果たしてきたその役割の重要性も軽視することができない。

現在、わが国内で精製加工される食用油脂生産数量は食糧庁の昭和44年度の需給見通しによると年間約93万tといわれ²²⁾、このうち植物性油脂の生産は国内全油脂消費量の約80%弱に当たる70万tを見込まれ、その使用法の内訳では揚げ物用がもっとも多い²³⁾。また、本稿に関係のある固形食用油脂の国内推定消費量は年間約28万程度とみられており²²⁾、このうち約9万tが即席めんなどに多用されている豚脂類である。また最近、米国をはじめわが国においてもその伸長性が、とくに注目されてきたスナック食品類などの加工に関連したショートニングの国内需要は精製油換算で約8万5千tを見込まれているに過ぎない。

最近、揚げ物用食品の加工で、揚げ油の使用用途上に生成する酸化生成物に関しては各方面から注目され、その劣化の機構^{24)~25)}酸化変質の促進因子^{26)~28)}、酸化の抑制^{29)~31)}変質油脂成分に起因した加工食品の食味、栄養価、有毒性成分の究明などに関連した^{32)~36)}多面的な諸検討が行なわれている。また、その成果は各種のフライング加工食品に広く活用されてきているが加工管理面でその細部に入るとまだ未解決の課題がきわめて多い。

本稿はこのような観点から揚げ物用油脂に関し、主と

して、固形揚げ物用油脂に関する現状の問題点を中心にその内容も食品加工上、揚げ物用油脂が調理上に果たす種々の機能、役割などの面から採り上げその課題の一端に触れてみたい。

2 揚げ物用油脂の機能上の問題点

2.1 揚げ物用油脂の機能

一般に食用油脂は熱量を供給する熱量素としての働きのほか、生体内で生合成することのできない必須脂肪酸、油溶性ビタミン類の供給源としても重要でその摂取の形態はわれわれにとってフライング加工食品によるものがもっとも多いとみられている²³⁾。

食品の調理面で、揚げ物用食用油脂のもつ機能からはまず熱の伝導媒体としての加工特性をあげられる。一般に、揚げ油は使用の途上、酸化、重合、加水分解などに起因した劣化から発泡、発煙、着色、油切れ、保存性の低下などを起こし管理上とくに問題とされる。しかし揚げ油の機能はいうまでもなく熱源からの熱を効率的に吸収するとともに伝導し、揚げ食品中の必要水分を高温ですみやかに脱水させる機能の活用にある。第二の機能は、食品を揚げ油処理する場合、揚げ油の一部が例外なくフライ加工食品に吸収され^{17)~21)}食品成分として加工食品の味、におい、触感、外観などの食味および栄養、保存能などに関与するので揚げ油は食品の栄養価、質を決定する上ではなほ重要である。

一般に揚げ油の処理温度は深なべ使用の場合、140~270°Cが実用される²⁴⁾。処理温度の高低は揚げ油の酸化、フライ食品の風味、外観、吸油、加工食品からの脱水の遅速などに複雑な影響を与える。また、フライ加工する場合コ（糊）化、熱変性、脱水など、揚げの目的、内容によりその処理に適性な温度、時間の関係が認められ、フライング処理は単に、温度だけ上げて表面の水分が蒸発している間は常に表面温度も100°C付近にあり、表面の水分蒸発がし終わるに従いその温度をあげ、

表皮形成によるカッ変化をみるわけである。またこのような揚げ加工食品の特徴となる表皮形成後のカッ変化はメイラード反応によるもので揚げ油はその反応に直接的関与をしない²⁵⁾。

最近、太田²⁶⁾はポテト、マグロ、豚肉、を用い、空揚げ、天ぷらなどの揚げ物につき、適性温度、揚げ時間などの関係を内部温度、外面の色度測定などで検討し、フライ食品の可食状態に達する温度は食品の種類などにより相違はあるがその間に適性値を認めている。

揚げ油加工した食品と油脂による、いわゆる、いためものとの間に認められる調理食品の風味や、触感の関与する油脂味の相違などについては松元^{25), 27)}の評論がある。揚げ油加工した食品の特長は Robertson らにより触感、焦臭、食味の面から評論されている^{28), 45)}。

一般に精製加工をよく施した油脂には真の味覚がなく油脂の風味はもっぱら、においと感触によるといわれている²⁸⁾。揚げ油に認められるにおいは主として油脂酸化によるものでその成分はトウモロコシ油の場合フライング途上、生成が確認されているものだけで 95 成分にも及ぶ^{1)~2)}。しかしこれらの成分は、すべてフライング食品特有の香気および呈味の特徴づけに不可欠な成分だけでない。Chang によると、揚げ物に望ましいにおい成分はリノール酸からの熱分解生成物とみられている 2,4-ジエナール類とラクトン類によることが指摘されている²⁹⁾。このうち 2,4-ジエナールはとくに、フライ食品のにおいを特徴づける強い香気をもち、この成分は揚げ物の風味にきわめて重要な役割を果たしている。またフライ食品の新鮮なにおいが保存中に低下する起因の一つは 2,4-ジエナールが非常に不安定で加工または貯蔵中に重合、または二次的な自動酸化を受け消失することによるのだと推論されている²⁾。

2・2 揚げ油の熱安定性と関与因子

揚げ油の使用途上に認められる酸化、重合、加水分解などに基づく油脂の質変、劣化の関与因子として、揚げ油の組成^{1)~3), 29), 38), 45), 46)}加熱温度^{21), 30)~35)}空気との接触面積^{6), 7), 35)~37)}フライヤーの材質^{39), 40)}加熱方法^{3), 41), 42)}種物の種類^{32), 43)}加熱時間^{10), 19), 21), 29)}新油添加率^{35), 44), 45)}などを主体に採り上げた諸検討が広く行なわれてきた。またこれらの関与因子と揚げ油および揚げ物の食味性¹⁰⁾、風味保持能^{10), 29)}、栄養価^{14), 17), 18)}または変質脂の毒性などについても究明され多くの知見が得られている^{47)~50)}。

2・2・1 熱安定性と揚げ油の脂肪酸組成

一般に、揚げ油の酸化速度は油脂を構成する脂肪酸の不飽和結合の状態、組成比などにより強い影響を受けるため、油脂の安定性を単にヨウ素価の高低からだけで評価することができない。Stirton ら^{51)~53)}は脂肪酸の不飽和度と酸化安定度との関係を究明する目的でステアリ

ン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸メチルを用い、100°C の酸化率を Tohston⁴⁹⁾ の酸素吸収法で検討している。その結果ペンタジエン基をもつリノール酸、リノレン酸エステルはオレイン酸エステルより非常に酸化を受けやすい傾向を単一エステルおよび混合成分系から観察した。表-1 に各測定者から報告された各脂肪酸の不飽和度と酸化安定性との間に認められる関係を示した。表-1 から明白なようにリノール酸、リノレン酸、アラキドン酸などの多不飽和脂肪酸は、不飽和二重結合間の孤立活性メチレン基一個増すごとに酸化率が約 2 倍程度になることがわかる。また、オレイン酸の酸化率はリノール酸に対し約 1/10 である。オレイン酸、リノール酸の混合エステルの酸化率は Bolland⁵⁴⁾ らが詳細に検討されている。混合成分の酸化速度はリノレートのモル濃度と直線関係を示し、オレエートはリノレートにより酸化促進を受けず、むしろ希釈効果だけを認められている。

表-1 脂肪酸の不飽和度と酸化安定度

脂肪酸	温 度	100°C	37°C	20°C
	測 定 者	Stirton ⁵¹⁾	Holman ⁵³⁾	Gunstone ⁵²⁾
ステアリン酸		100	—	—
オレイン酸		10	10	—
リノール酸		0.9	0.8	1
リノレン酸		0.6	0.4	0.4
アラキドン酸		—	—	0.2

酸化安定度と水添油脂の脂肪酸組成との関係は多くの研究者から検討がなされている。その結果は検討の目的内容により非常に複雑な結果が観察されている^{55)~58)}。

Chang はトリステアリン、トリオレイン、トリリノレインを用い、フライ食品の香味成分と脂肪酸組成の関係を究明し、フライ食品の新鮮な芳香成分はリノール酸からの酸化生成物によることを明らかにした²⁹⁾。また水添綿実油、トウモロコシ油についてもレストラン同様条件下で検討を行なった結果、トウモロコシ油からはその成分とみられているジエナール類やラクトン類を認められるが、リノール酸含量の非常に少ない水添綿実油、トリオレイン、トリステアリンからは認められない²⁹⁾。

水添油脂に含まれる *trans*-型不飽和脂肪酸の安定性も検討されている。その結果は *cis*-型より安定である⁵³⁾。Beal らは大豆水添油の脂肪酸組成と A.O.M. 安定性との間に 図-1 の関係を認めている⁵⁵⁾。

一般に揚げ物加工に用いるショートニングはその使用目的に、におい、触感なども関係する食味性とか、酸化安定性などのほか、加工食品に賦与する機能上の特性（色つや、老化防止能、揚げ食品の感触）も重視されることが多い。その使用はターンオーバー比率（新油添加率）が低く、揚げ製品に耐久性を要求されるような場

図-1 水添大豆油の組成と安定性の関係

合にとくに多用されている⁵⁹⁾。フライショートニングの加工内容からは全水添油型がブレンド型より安定度が高い。ショートニング基油としては選択水添油脂の使用を望まれる⁵⁶⁾。Baeuerlen らはフライ用ショートニングを機能面から分類し、スナック食品用には高安定性フライショートニングよりも軽度の水添処理をした全水添型植物性ショートニングが適当であると指摘している⁵⁹⁾。

表-2 に一般的に米国内で使用されているショートニング類の脂肪酸組成と性状値を示した⁶⁰⁾。

表-2 米国で使用されている主要固形油脂の組成, 性状

	家庭用ショートニング		業務用ショートニング		豚 脂
	全植物型	動植物脂型	全植物型	動植物脂型	
(%)					
オレイン酸	53~75	37~57	45~76	40~65	47~83
リノール酸	3~14	6~13	3~13	3~13	7~13
リノレン酸	0~0.5	0~0.6	0~0.7	0~0.8	0.2~1.4
アラキドン酸	0	0~0.5	0	0~0.5	0.2~0.4
全飽和酸	16~31	30~50	15~40	28~40	29~37
ヨウ素価	70~81	54~74	65~90	55~67	63~69
融点 (FAC)°F	108~125	114~129	103~124	110~125	99~112
S.F.I. (70°F)	15~30	16~28	16~26	19~30	17~21
(90°F)	10~20	10~22	7~21	7~21	4~6

揚げ油に認められる変質のうち、加水分解耐性に関しては Arenson らの研究がある⁶¹⁾。一般に飽和酸グリセリドは不飽和酸トリグリセリドより加水分解を受けやすい。Chang²⁹⁾ はトウモロコシオイルと水添綿実油を揚げ油に使用し、経時的に揮発性酸化生成物を検討した結果、水添油脂は非水添油より加水分解に対し感受性が高いことを認めている。

油脂中に共存する遊離脂肪酸が加水分解反応に自触媒作用を示すことはすでに、Sarkadi によって指摘されて

いる⁶²⁾。湯木はフライ油の検討に大豆油を用い酸価 0.1~10 の間で各種脂肪酸を添加しその影響を検討した⁶³⁾。その結果、揚げ油の加水分解速度は遊離脂肪酸濃度に比例した値を得た。その起因は遊離脂肪酸の自触媒作用によるものと推論している。

シナージストとして使用される酸性物質の影響も検討されている。その作用はリン酸>酒石酸>クエン酸>乳酸の順で、自触媒作用を示す。クエン酸の作用は遊離脂肪酸と大体同程度である。

2.2.2 揚げ条件と関与因子

1) 温度, 時間

揚げ油を用いた食品加工では適温, 適性時間とが最近揚げ油の変質抑制の面からだけでなく、揚げ加工食品の風味, 質を決定する上からとくに重視されてきた。通常、揚げ油は加熱の条件が同じなら、揚げ温度が高いほど酸化を受けやすく、また揚げ時間が長くなるほど揚げ油の化学的, 物理的な面の変質も激しく受けやすい^{23), 24), 30), 45), 71)}。

最近、固形揚げ物用油脂はとくにユーザーの取扱, 管理の簡易化を計る目的などで、ローリー輸送, 融解貯蔵などによる精製油を使用する例がきわめて多くなり、そのため融解貯蔵中の温度管理に起因した変質に特別の留意を必要としてきた。一般に自動酸化に起因した油脂の劣化は貯蔵中であっても温度上昇によって著しく促進される。実験的にも 60°C 前後を境界に劣化に著しい変化が認められている^{64)~67)}。自動酸化に加熱温度の影響を検討した各研究者の試験結果を要訳してみると、通常の融解ショートニングの場合およそ 20°C から 60°C 以下の温度なら、大体 15°C ごとに 2 倍程度に酸化率は増加する^{65), 67)}。温度が 60°C 以上になると、ほぼ 10°C ごとに 2 倍に増す傾向も観察されている^{65), 66)}。フライ塗上の酸化率を温度時間の関与効果から検討した研究も数多く散見される^{10), 29)~35) 41), 46), 71)}。また揚げ油へのこれらの因子の影響は検討の方法, 内容により結果が非常に複雑である。揚げ油の経時的な変質を揮発性分解生成物 (VDP) から分離した酸性成分を中心に推論すると、一般に揚げ油の場合使用の初期は揚げ油の炭素鎖の切断を主とした酸化反応が優先的に起こり後期はグリセリドの加水分解反応が支配的になる^{1), 2)}。

Perkin は加熱中に揚げ油に起こる劣化形態を自動酸化, 熱重合, 熱酸化に分類し、変質の解明, 劣化成分の究明を試みている⁷⁰⁾。その結果、揚げ油の劣化は加熱時間が同じでも加熱方法で異なり、断続加熱は継続的加熱によるより揚げ油を激しく疲労させる。また促進起因は断続的に揚げ油の冷却, 加熱を繰り返すことにより揚げ油中に生成蓄積した酸化生成物が分解し、その酸化生成物が連鎖反応から酸化をさらに促進することによるのだと推論している³⁾。

加熱時間の揚げ油に及ぼす影響を検討した研究も非常に多い^{23), 24), 71)}。Chang はトウモロコシ油と水添綿実油を 185°C でレストラン同様条件下で使用し、加熱時間と VDP との間に認められる劣化を検討した²³⁾。その結果トウモロコシ油を 30 hr 程度加熱した初期酸化油の場合、VDP 中の酸性成分は大部分低級脂肪酸が認められた。加熱時間をさらに長くした (90 hr) 揚げ油からは高沸点脂肪酸を多く検出された。しかし水添綿実油を 150 hr 加熱した油の VDP より分離した酸性成分からはトウモロコシ油と違いフライの初期から揚げ油の脂肪酸組成と大体同じ成分比の高沸点脂肪酸が検出された。このような結果から水添綿実油については、加水分解反応がフライングの初期から起こるのではないかと推論された。また VDP の中性成分を検討した結果その主成分はトウモロコシ油と水添綿実油から得られた両成分とがきわめて類似している。なお VDP の組成比はトウモロコシ油を 30 hr 使用したものと水添綿実油を 150 hr 使用した揚げ油からのものとが非常によく似た結果で認められている²⁾。

加熱時間と不揮発性酸化物との関係は Perkins が綿実油で検討しているが不揮発性酸化生成物はほとんど直線的な関係の増加が認められている⁷¹⁾。

2) フライヤーの構造、材質

食味性にすぐれ、保存性のある良質のフライ食品を加工するには、まずフライヤーの中で起こる揚げ油の変質をできるだけ防止する効率的なフライヤーを使用することが必要である。最近、揚げ油の検討にこのような観点から空気接触面積^{6), 7), 33), 37), 46)}水分蒸発量^{6), 7), 63), 72)~75)}、⁴¹⁾フライヤーの材質、構造などを関与させた変質抑制のための積極的な諸検討が行なわれている^{39), 40)~47), 76), 77)}。

一般にフライヤーの中で起こる揚げ油の変質でもっとも大きい因子は熱酸化である^{37), 72), 73)}。また、揚げ油の熱酸化の促進にもっとも影響を示す因子は空気接触面積^{33), 46), 37), 72)}でその影響は温度よりも強いといわれている⁷⁸⁾。湯木は揚げ油の変質を検討し⁷²⁾空気接触面積と揚げ油の劣化が起こる粘度上昇率の間に比例関係の成立を認めている。また空気接触面積の小さい場合、熱酸化反応が起こりにくい結果から揚げ油表面の空気をシャ断する方法も講じている³⁵⁾。Carlin も金属フロートを用い表面保護した揚げ油試験から酸化抑制に好結果を認めたと報告している³⁶⁾。また最近、ポテトチップのフライングに真空フライヤーを使用した試みもある⁷⁹⁾。フライ塗上の水分蒸発量が多いと蒸発水蒸気による空気シャ断効果が認められる。その際、揚げ油に熱酸化反応は起こりにくくなる反面加水分解による酸価上昇は著しい^{7), 72)~75)}。なお蒸気発生量の多いフライング処理では、発生蒸気による液面かくはんが激しくなるため、かえって空気接触面積が大きくなることなどから揚げ油の熱酸化変質の抑

制効果は低下する⁷²⁾。

揚げ油の変質にフライヤーの構造、材質が関与することも経験的に古くから知られ検討もこれらに関し多面的に行なわれてきた^{10), 39)~47)}。また本誌に湯木の総説もある⁷⁸⁾。

フライヤーに起きる揚げ油の変質は熱酸化、熱重合、加水分解のいずれの劣化反応も関係し、構造、材質が大きく関与している。とくに、最近の固形揚げ油処理では連続式大型フライヤーによるものが多く、その材質、加熱方法、伝熱方法、揚げ物の移動形式、フライヤー構造などが揚げ油の変質、吸油率、食味性などにきわめて重要な影響を与えている^{42)~45), 79)}。フライヤーの材質はまた銅、鉄などの微量溶存金属とともに揚げ油の変質を促進する。最近、安定性を重視される即席めん、スナック食品などの保存性揚げ食品の加工では鉄製フライヤーからステンレス製フライヤーの使用に転換されつつあり好結果が得られている⁴⁰⁾。

3) 揚げ油の回転率 (新油添加率)

揚げ油の変質を抑制し、一定品質の揚げ食品を常に管理下で加工するには、揚げ油の回転率をできるだけ大きくすることが最も重要である^{7), 44), 45), 59), 71)}。

揚げ油の回転率はフライヤーの揚げ油を完全に更新するに要する日数で示される⁴⁴⁾。Vernon はドーナツのフライングに使用する各種ショートニングの回転率の限界値を以下のように指摘している⁴⁴⁾。

精製豚脂	12.5~6.3 (%/hr) 以上
水添豚脂	12.5~4.0 (%/hr) 以上
混合型植物性ショートニング (回転率のよい場合だけ使用可)	
混合型動植物油ショートニング	12.5~6.3 以上
水添動植物油ショートニング	12.5~3.1 以上
多目的型水添ショートニング	12.5~4.0 以上

湯木は大豆白絞油を用いた検討で新油添加率が 10 (%/hr) 以上なら空気存在下でもフライ油の変質は非常に少なく、10 (%/hr) 以下なら変質防止にフライ油表面の空気シャ断などの方法を講ずる必要があるといっている⁷⁾。わが国において一般に使用されている豆腐油揚げ用油は変質の大きいことで知られているがその起因は揚げ油の新油添加率が 1~4 (%/hr) と非常に小さいためといわれている³⁹⁾。これに反し、新生あらねなどの場合 250°C 程度の高温でフライを行なっても新油添加率が 18~27 (%/hr) と非常に大きいため揚げ油の変質が少ない^{39), 78)}。

図-2 は即席めんの製造に精製豚脂を使用し新油添加率の影響をオートフライヤーによって検討した結果である⁸⁰⁾。図-2 から明白のように、新油添加率の低い揚げ油はフライした経過日数に従い、疲労を蓄積し、揚げめんの保存性も低下する⁸⁰⁾。

自動酸化反応から形成される過酸化重合物は非常に不安定であり炭素炭素二重結合へ付加して分解し、ヒドロキシルやエポキシ化合物も形成する。また、反応途上で生成したヒドロペルオキシド中に不飽和ペルオキシドが存在したときは飽和および不飽和アルデヒド、ケト化合物なども生成する⁷⁰⁾。またヒドロペルオキシドの分解が100°C以上の温度で行なわれた場合、一般にC-C結合の重合が起こる⁹⁴⁾。熱重合反応は共役ジエン結合の1,4位置に二重結合の付加するDiels-Alder反応から環状ポリマーを形成する反応で知られている^{92)~93)}。

一般にフライ条件下では揚げ油の変質に熱酸化から生成するポリマーがもっとも影響を与えるとみられている⁷⁰⁾。通常、揚げ油を使用条件下で加熱(180°C前後)すると検索結果からはC-C結合の構造をもつ二量体、三量体の重合生成物が最も多く認められている^{88)~90)}。トウモロコシ油の場合200°Cで加熱酸化を行なってから分離すると重合生成物は幾つかの非環状複合物質が認められ、その組成は平均二つ以上のカルボキシル基をもつ下記のような構造を示す重合物質の形成が推論されている⁸⁸⁾。

市販のフライ食品に使用されている揚げ油中のポリマー含量も検討されている^{3), 10), 89), 91)}。表-3は米国でフライ食品用に使用している一般的揚げ油のポリマー含量値を示した³⁾。

3.2 フライ食品加工管理上の変質油脂

加熱劣化した揚げ油の栄養価の低下、毒性については数多くの研究が発表されている^{47)~49), 88), 89), 95)~100)}。また、総説も数多い^{3), 12), 14), 50), 101)~105)}。これらの検討を中心に変質油脂を推論すると、その主たる有毒成分は明ら

表-3 市販フライ食品用揚げ油のポリマー含量

揚げ油	用途	ポリマー (%)
トウモロコシ油	ポテトチップ用	3.1
"	チップからの抽出油	3.2
"	一般フライ用	7.8
豚脂	フレンチフライ用	3.4
水添ショートニング	一般フライ用	3.3
動物ショートニング	"	9.0

かに二つの問題から成るようである。すなわち、それは揚げ油またはフライ食品などを比較的低温下(100°C以下)に貯蔵した場合の酸化脂に見られる過酸化物による毒性^{95), 97), 100), 104), 105)}と高温加熱変質脂に認められる環状化合物を含む重合油による栄養上の障害である^{96), 98), 104)}。また変質油脂をフライ食品の風味、保存性との関係から検討した管理上の研究も多い^{10), 17), 80)}。

3.2.1 過酸化物を中心とした問題点

自動酸化反応から生成する酸化脂中のおもな有毒成分は過酸化物で、その毒性の強さは変質の激しい過酸化物価の高い変質脂では過酸化物濃度に比例するといわれている^{95), 104), 105)}。

最近、過酸化物を中心に生体内における酸化脂の毒性機構の解明が検討されてきた^{106)~108)}。Andreuesらは過酸化物の究明に生理阻害作用面で注目し、とくに生体内酵素の不活性化を指摘している¹⁰⁶⁾。またミトコンドリアの酵素系に対し同様の阻害作用を認めた関連報文も散見される^{107)~109)}。

フライ食品中の過酸化物が生体内に吸収されるかどうかには現在疑問は残されているが¹¹⁸⁾、ある量を越える摂取は生体内で水素供与体が消費されつくし、生体組織も損傷を受けることは容易に推論しうる。

生体組織に対する化学作用面から究明した研究もある^{110)~112)}。また、油溶性ビタミンの破壊、欠乏症状の促進作用から検討した報文も散見されている^{113), 114)}。しかしKaunitzらはネズミを使い飽和酸による過酸化物を用いてその毒性を検討した結果、過酸化物は無毒で、自動酸化脂の毒性成分は過酸化物以外の他の分解産物によるもので基油との関係の解明が必要だと指摘している^{14), 104), 115), 116)}。三浦らは過度に劣化させた即席めん用揚げ油を用いマウスに対する毒性実験の結果、急性毒が認められたのは、過酸化物価(P.O.V.)500以上酸価10以上に達したもので、P.O.V.が急性毒に深い関連性をもつことは否定できないが酸価との関係を考慮すべきだと指摘している¹⁰⁰⁾。

一般に過酸化物の毒性試験は極端に酸化変質させた油脂によって行なわれている。最近のフライ食品にそのような極端な酸化変質はよほど悪い条件の重ならない限り遭遇することはまれである。しかし微量であっても過酸

化物が有毒であることにまちがいない。一般に過酸化物は熱に非常に不安定だといわれている。金田らは即席めんを用いゆで時間と P.O.V. の変化を調べているが(表-4)¹¹⁷⁾通常の調理時間で、ほとんど分解が認められていない。

表-4 油揚げメンのゆで時間と過酸化物価の変化

ゆで時間 (min)	0	3	5	7
市販めん (A)	6	7	6	5
〃 (B)	276	257	254	288

3・2・2 加熱重合油を中心とした問題点

高温加熱変質油の栄養価の低下、毒性などについては数多い総説で論説されているが^{3), 12), 14), 101)~105)}, 多くは高温下、または通気下、不活性ガス気流下などで長時間加熱変質させた重合油を主としたものである。現在市販の使用揚げ油に毒性を認めた報告はごくまれで¹²⁰⁾, わずかに、栄養価の低下を認めた研究が散見されるに過ぎない^{3), 18)}。加熱変質油の有毒成分は環状単量体^{96), 98)}環状二量体^{47), 89), 122)}, などのほか、非環状ダイマー、トリマー、二次生成物による消化率低下などを認めた研究がある^{47), 88), 101)}。また加熱酸化の進んだ油脂に発ガン性を指摘した報告も散見される^{49), 104), 123)}。

一般に変質の激しい高温加熱油脂を実験動物に投与した場合、生長阻害、器官肥大、下痢などを伴う消化障害、果てはヘイ死などの症状もみられることは今日では周知となり、一般からも強い関心が揚げ油およびフライ食品に寄せられてきた。市販フライ食品用揚げ油の変質度、栄養価などに関しては数多い報告があり^{13), 17), 119), 121)}, ポリマー含量の検討も各用法に報告がある^{3), 71), 91)}。それらの報告によると、比較的、新油添加率の高い揚げ油の場合、通常のポリマー含量は2%以下であるが、一般のポテトチップ、ドーナツなどの揚げ油からは3~4%が認められている^{3), 91)}。

最近、Melnick は米国内の89のポテトチップ工場で製造に使用している揚げ油について熱変質を中心に検討している。その結果、安定性では新鮮油より劣るが揚げ油の熱変質はきわめて軽度であることからポテトチップに吸収された油脂の栄養価については疑問をはさむ余地がないと結論している¹⁷⁾。

Keanne は水添綿実油を市販揚げ油同様の条件下において、10~24日間使用してから20%の高水準でネズミに投与したがなんら悪影響を認めなかった¹¹⁹⁾。Riceらは最近の食品加工工業において、通常管理条件で処理した揚げ油であれば、栄養的に損傷されることはない¹³⁾。Poling もレストランやポテトチップ、ドーナツ工場などで使用した揚げ油で動物試験を行なった結果、一部にわずかに肝の肥大を認めたものもあったがほとんど悪影響はなかったという¹²⁴⁾。

加熱変質油のポリマー含量を揚げ油の管理面から検討した報告も多い^{3), 42), 91)}。Rock は揚げ油の粘度とフライ食品の油切れの関係を検討し、粘度と疲労した揚げ油の尿素付加物含量に相関関係を認めている⁹¹⁾。また揚げ油の粘度1cStの増加はフライケーキの吸油に10~15%の影響をするという⁴²⁾。そのほか、吸油に及ぼす影響を検討した報告も多くある^{21), 61), 125)}。揚げ油のアワ立ちと重合生成物との関係は太田らによる詳細な報告がある^{5), 21), 30), 46), 84)}。

3・2・3 揚げ油管理上の課題

揚げ油の変質防止はフライ食品の加工管理上、風味、保存性を向上させる面からだけでなく、フライ食品の品質維持や栄養価を高める面からも軽視できぬ問題である。加工上の関与因子は前述したように非常に複雑であるが効率的フライヤーによる空気接触面積、水分蒸発量、材質構造、適温、清浄化、新油添加率などに留意した改善により劣化抑制をはかる必要がある。

揚げ油およびフライ食品の品質管理面では官能試験、化学試験、物理試験が重視されている。Jacobson は揚げ油の一般管理試験に酸価、ヨウ素価、TBA 価、A.O. M. 試験、尿素非付加物試験、色調、粘度、揮発性成分のガスクロマト法による評価の重要性を指摘している¹⁰⁾。揚げ油管理上で実用的に最も目につく劣化は酸価の上昇、着色、発煙、アワ立ち性の変化、油減りの増加、保存安定性の低下などであるが、それらに関しては太田の総説がある^{23), 24)}。加熱劣化を起こした揚げ油の試験に、アセトンナンバー、分子量、透電恒数、粘度、屈折率なども測定されるがこれらの試験ではポリマーの間接的評価しかできない。重合油の分別精製に溶剤分別法¹²⁷⁾分子蒸留法¹²⁶⁾尿素付加法¹²⁸⁾カラムクロマト法¹²⁹⁾ペーパークロマト法¹³⁰⁾ガスクロマト法¹³¹⁾などが検討されている。揚げ油に添加した抗酸化剤は高温の場合加熱中に飛散、または分解し、揚げ油に抗酸化効果を認められない¹⁰³⁾。油脂に0.01%添加した抗酸化剤試験では170°C加熱で、pG. 1 G. は30 min. BHA 60 min. BHT 120 min で飛散または分解が確認されている¹⁰³⁾。揚げ油の劣化遅延、発泡性の抑制にはむしろシリコン油の効果が認められている^{45), 132)}。

4 あとがき

揚げ油の関与する現課題は非常に複雑で、内容も広範囲であるため本論はその一部にしか触れることができなかった。固形揚げ油の使用上の問題点、フライ食品の保存上の課題、揚げ油変質脂を中心とした評価、栄養価に関する問題点などについては本論で省略した。

(昭和45年2月12日受理)

文 献

- 1) S.S. Chang. 油化学, 16, 626 (1967); *J. Am. Oil Che-*

- mists' Soc.*, **42**, 878 (1965)
- 2) S.S. Chang, 油化学, **16**, 681 (1967)
 - 3) E.G. Perkins, *Food Technol.*, **21**, 611 (1967)
 - 4) 戸井, 太田, 岩田, 油化学, **10**, 536 (1961); **11**, 504, 508 (1962)
 - 5) 太田, 向井, 山本, 油化学, **13**, 264 (1964); 210
 - 6) 湯木, 油化学, **16**, 351 (1967)
 - 7) 湯木, 油化学, **16**, 499 (1967)
 - 8) 熊沢, 油化学, **9**, 324 (1960)
 - 9) 湯木, 大西, 畑, 油化学, **10**, 464 (1961)
 - 10) G.A. Jacobson, *Food Technol.*, **21**, 147 (1967)
 - 11) E.F. Hoover, *U.S.* 3,231,390 (1966)
 - 12) 松尾, 油化学, **12**, 261 (1963)
 - 13) E.E. Rice *et al.*, *J. Am Oil Chemists' Soc.*, **37**, 607 (1960)
 - 14) H. Kannitz, *Food Technol.*, **21**, 278 (1967)
 - 15) A.A. Pasheed, *et al.*, *J. Nutrition*, **79**, 323 (1963)
 - 16) 梶本, 向井, 栄養と食糧, **16**, 374 (1964)
 - 17) D. Melnick *et al.*, *J. Am Oil Chemists' Soc.*, **34**, 578 (1957); *ibid.*, **35**, 271 (1958)
 - 18) E.E. Rice *et al.*, *T. Am Oil Chemists' Soc.*, **37**, 607 (1960)
 - 19) F.G. Wheeler *et al.*, *Bakers Digest*, **41**, 63 (1967)
 - 20) 山下, 油化学, **14**, 754 (1965)
 - 21) 太田, 伊豆山, 油化学, **13**, 328 (1964)
 - 22) 農林省農林経済局, 油脂, **22**, No. 4, 49 (1969)
 - 23) 太田, 油化学, **12**, 436 (1963)
 - 24) 太田, 油化学, **14**, 748 (1965)
 - 25) C.J. Robertson, *Food Technol.*, **21**, 34 (1967)
 - 26) 太田, 松田, 栄養日本, **4**, No. 13, 38 (1961)
 - 27) 松元, 油化学, **17**, 657 (1968)
 - 28) 高田 “調味料” (1966) 光生館
 - 29) S.S. Chang, “Chemical Reactions involved in the deep Fat Frying of Foods” May. 1 (1924) to April 30 (1969)
 - 30) 戸井, 太田, 家政学, **8**, 197, 269 (1957)
 - 31) M. Bennion, *Food Technol.*, **21** 1638 (1967)
 - 32) M. Beeion *et al.*, *J. Home Econ.*, **48**, 184 (1956)
 - 33) O.C. Johnson *et al.*, *J. Am Oil Chemists' Soc.*, **34**, 407 (1957)
 - 34) E.C. Rice *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **37**, 607 (1960)
 - 35) 湯木, 油化学, **16**, 654 (1967)
 - 36) G.T. Carlin *et al.*, *Food Technol.*, **8**, 161 (1954)
 - 37) S.P. Rock, H. Roth, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **41**, 228 (1964)
 - 38) L.T. Kilgore, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **41**, 496 (1964)
 - 39) 湯木, 第 17 回製油研究部会資料 No. 14 (1964) 油化学協会
 - 40) 島村, 斯波, 未発表
 - 41) 太田, 山本, 油化学, **13**, 651 (1964)
 - 42) S.P. Rock, H. Roth, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **41**, 531 (1964)
 - 43) 吉松, 沢野ら, 家政学, **16**, 123 (1965)
 - 44) H.R. Vernon, *Bakers Digest*, **32**, 46 (1958)
 - 45) E.M. Deck, 深鍋揚げ物用ショートニングの講演 (昭 39 年)
 - 46) 戸井, 大上, 油化学, **6**, 87 (1957)
 - 47) H. Kaunitz *et al.*, *J. Am Oil Chemists' Soc.*, **33**, 630 (1956); **36**, 611 (1959)
 - 48) E.G. Perkins *et al.*, *J. Nutrition*, **68**, 101 (1959)
 - 49) M. Sugai *et al.*, *Cancer Res.*, **22**, 510 (1962)
 - 50) 松尾, 栄養と食糧, **15** (2), 69 (1962)
 - 51) A.T. Stirton *et al.*, *Oil & Soap*, **22**, 81 (1945)
 - 52) F.D. Gunstone *et al.*, *J. Chem. Soc.*, **1945**, 836
 - 53) R.T. Holman, O.C. Elemer *J. Am Oil Chemists' Soc.*, **24**, 127 (1947)
 - 54) J.L. Boland, *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 669 (1948)
 - 55) R.E. Beal *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **31**, 619 (1954)
 - 56) A.E. Bailey “Industrial Oil and Fat Products”, (1945) Interscience Pub. Inc.,
 - 57) G.S. Fisher *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **24**, 379 (1947)
 - 58) L.W. Horne *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **25**, 314 (1948)
 - 59) R. Baeuerlen *et al.*, *Bakers Digest*, **42** (6), 51 (1968)
 - 60) Technical Committee, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **36**, 181 (1959)
 - 61) S.W. Arenson, E.G. Heyl, *Oil & Soap*, **20**, 149 (1943)
 - 62) O.S. Oarkadi, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **36**, 143 (1959)
 - 63) 湯木, 油化学, **16**, 600 (1967)
 - 64) 光永, 島村, 油化学, **7**, 275 (1958)
 - 65) R.F. Paschke, D.H. Wheeler, *Oil & Soap*, **21**, 52 (1944)
 - 66) V.C. Mehlenbacher, *Oil & Soap*, **19**, 137 (1942)
 - 67) S.W. Thompson, Proceeding of the Committee on Food Research Conference on Deterioration of Fats and Oils, Quatermaster Corps Manual 17-7 (1945)
 - 68) 太田ら, 油化学, **12**, 399 (1963)
 - 69) W.R. Johnston *et al.*, *Ind. Eng. Chem.(Anal. Ed.)*, **13**, 479 (1941)
 - 70) E.G. Perkins, *Food Technol.*, **14**, 508 (1960)
 - 71) E.G. Perkins, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **42**, 782 (1965)
 - 72) 湯木, 油化学, **16**, 351, 410 (1967)
 - 73) 湯木, 油化学, **16**, 449 (1967)
 - 74) T.P. Dornseifer *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **42**, 1073 (1965)
 - 75) F.R. Portor *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, **24**, 311 (1932)
 - 76) H.L. Smith, *Food Tech.*, **14**, 84 (1960)
 - 77) H.L. Smith, *Food Eng.*, **27**, 60 (1955)
 - 78) 湯木, 油化学, **16**, 284 (1967)
 - 79) P.H. Sijbring *et al.*, *Food Trade Review*, **39** (6), 39 (1969)
 - 80) 島村, 食品と科学, **11** (通巻 126), 78 (1969)
 - 81) A. Lachmann, Snacks and Fried Products 1969 NdC. in U.S.A.
 - 82) 岩田ら, 油化学, **14**, 23 (1965)
 - 83) 岩田ら, 油化学, **16**, 113 (1967)
 - 84) 太田ら, 油化学, **12**, 407 (1963)
 - 85) F. Dickens, H.E.H. Tones, *Brit. J. Cancer*, **15**, 85 (1961)
 - 86) B.R. Reddy *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **45**, 629 (1968)
 - 87) 安田ら, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **45**, 625 (1968)
 - 88) E.G. Perkins, F.A. Kummerow, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **36**, 371 (1959)
 - 89) D. Firestone *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **38**, 253 (1961)
 - 90) L. Williamson, *J. Appl. Chem.*, **3**, 301 (1953)
 - 91) S.P. Rock, H. Roth, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **43**,

- 116 (1966)
- 92) J.E. Jackson *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1113 (1952)
- 93) D.E.A. Rivett, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 635 (1956)
- 94) W.O. Lundberg "Autoxidation and Antioxidants" Vol. 1, p. 1 (1961) John Wiley and Sons, Inc., London
- 95) 金田, 日水誌, **19**, 171 (1953); **20**, 50 (1954); **20**, 658 (1954)
- 96) E.W. Crampton *et al.* *J. Nutrition* **43**, 431, 533 (1951)
- 97) C.E. Poling *et al.*, *J. Am Oil Chemists' Soc.*, **39**, 315 (1962)
- 98) 松尾, 栄養と食糧, **12**, 118 (1959)
- 99) 秋谷, 栄養と食糧, **14**, 7 (1961)
- 100) 三浦ら, 油化学, **16**, 503 (1967)
- 101) 金田, 油化学, **12**, 541 (1963)
- 102) 秋谷, 油化学, **14**, 733 (1965)
- 103) 梶本, 油化学, **13**, 631 (1961)
- 104) H.W. Schultz "Lipids and their Oxidation", Avl Publishing Company Inc. U.S.A.
- 105) 松下, 化学と生物, **7**, 132 (1969)
- 106) J.S. Andrews *et al.*, *J. Nutrition*, **70**, 199 (1960)
- 107) P.J. O'Brin, A.C. Frazer, *Proc. Nutrition. Soc.*, **25**, 9 (1966)
- 108) A.I. Zhuralev *et al.*, *Med. Radiol.*, **6**, 46 (1961)
- 109) A. Ottolenghi *et al.*, *Arch. Biochem. Biophys.*, **56**, 157 (1955)
- 110) F. Andrew *et al.*, *J. Am Oil Chemists' Soc.*, **42**, 779 (1965)
- 111) A.W. Venolia, A.L. Tappel, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **35**, 135 (1958)
- 112) L.A. Witting, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **42**, 908 (1965)
- 113) M.C. Reporter, R.S. Harris, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **38**, 47 (1961)
- 114) R.T. Holman, *Arch Biochem. Biophys.*, **26**, 85 (1950)
- 115) H. Kannitz *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **38**, 301 (1961)
- 116) H. Kannitz *et al.*, *J. Am Oil Chemists' Soc.*, **33**, 630 (1956)
- 117) 金田, 梶本, 栄養と食糧, **20**, 177 (1967)
- 118) F.A. Kummerow, *J. Am Oil Chemists' Soc.*, **37**, 503 (1960)
- 119) K.W. Keane *et al.*, *J. Nutrition.*, **68**, 57 (1959)
- 120) 三浦ら, 食衛誌, **7**, 67 (1966)
- 121) R.B. Alfin-Slater, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **36**, 638 (1959)
- 122) N.R. Bottino, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **39**, 25 (1962)
- 123) A.H. Raffo, *Bol. Inst. Med., Expt., Estud. Cancer*, **21**, 1 (1944)
- 124) C.E. Poling *et al.*, *J. Nutrition*, **72**, 109 (1960)
- 125) A.H. Goodman, Z. Block, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **29**, 616 (1952)
- 126) R.F. Paschke *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **31**, 5 (1954)
- 127) O.S. Privett *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **24**, 204 (1947)
- 128) D. Firestone *et al.*, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists'*, **44**, 465 (1961)
- 129) H.E. Rost, *Fette-Seifen, Anstichmittel*, **64**, 427 (1962)
- 130) H.R. Huebner, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **38**, 628 (1961)
- 131) E.N. Frankel *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **38**, 130 (1961)
- 132) J.B. Martin, *U.S.* 2,634,213 (1953)