ノ ー ト

フライ後の油に対する酸化防止剤の影響

法定酸化防止剤の比較

熊 沢 恒*・杉 浦 あ や*

Influence of Antioxidants to Fried Oil.

Comparison of the Legal Antioxidants

Hisashi KUMAZAWA and Aya SUGIURA

ま え が き

酸化防止剤の効力に関する報告は多数あり、またその効力試験法および試験の対象もきわめて広範囲にわたっている。すなわち原料油脂に直接酸化防止剤を加えて AOM 試験を行ない、単一油脂に対する数種の酸化防止剤の効力比較、また数種の油脂に対する酸化防止剤の選択性の検討、あるいは酸化防止剤を直接添加または乳化懸濁させたものを噴霧した食品類、および酸化防止剤で処理した包装紙や包装箱などのカマ試験、魚類の油揚げ防止試験法などである。酸化防止剤の種類はさらに複雑をきわめ、単一使用の場合の濃度による相違、混合で使用する際の効果の異常変化、また著効ではあるが毒性の点で問題のあるもの、毒性はないが風味に問題が残るものなどがある。

筆者らは、先に、フライした油はたね物の種類で油の変敗状態が違ふことを報告した¹⁾。その際豚およびイワシのフライが変敗度が大きく、豚はその脂肪が多量にフライ油へ移行すること、および豚、イワシともにカルボニル化合物も移行することも認めた。

本報では豚、イワシを比較的多量にフライした油について酸化防止剤の効力比較試験を行なった。なお吉川、野中²⁾はフェノール系、アミン系、含イオウ系 29 種の酸化防止剤を豚脂に試験し、没食子酸プロピル、NDGA、BHA、BHT の著効を認め、田村ら³⁾は有効と称せられる酸化防止剤と同系統の類似物質を多数合成し、豚脂に対する過酸化値 20 を基準に比較している。Miller ら⁴⁾はアルキルフェノール系酸化防止剤を選んで豚脂に対する効果を、その構造上から検討し、Raeitel⁵⁾ および Privett ら⁶⁾は Synergist との活性について論じ、豚脂には NDGA (0.05%) とアスコルビン酸 (0.05%) の混合が著効ありとしている。

Gearhart ら⁷⁾は同じ効力試験で風味についても触れ

ており、没食子酸プロピルおよびこれと混合したものは変敗臭を発しやすいと述べている。Moore⁸⁾らは豚脂には低濃度ではヒドロキノン (0.01%)、高濃度では没食子酸プロピル (0.05~0.1%) がすぐれているが、植物油には低濃度では没食子酸プロピルが有効とし、その他豚脂に対しては酸化防止剤単独より BHA、NDGA 混合の方が効果があり、大豆油、綿実油その他の植物油においても BHA、没食子酸プロピルの混合がすぐれた抗酸化性を示すなど、2 種以上の酸化防止剤の混合を推奨する報告も多く見られる。宇野ら⁹⁾は煮熟したイカナゴの日乾し後の油揚げ防止について、BHA、BHT を懸濁および乳化して噴霧したところ、いずれの場合も BHA がすぐれているとし、外山ら¹⁰⁾は BHT が油脂に対して著効があるのに魚類の油揚げに対して効果を示さないのは、酸化防止剤の油脂に対する移行性に問題があるとし、接触期間の長い新巻サケに両者を実験した結果、BHT は BHA よりはるかにすぐれた結果を示したと報告している。

いずれにしても酸化防止剤の効力試験は、実験の対象の選び方、実験の方法、酸化防止剤の精度および使用方法でその効果がまちまちになるのは当然である。

本邦の食品衛生法でその使用を許可されている酸化防止剤は、一応これらの報告中で必ず見受けられる有効なものを選んではあるが、法律で規定された濃度に関しては、効力の点からではなお問題があるように思われる。本邦食品衛生法で規定されている酸化防止剤は、天然物ではグアヤク脂 (0.1%)、NDGA (0.01%)、の 2 種類、化学的合成品では没食子酸プロピル (0.01%)、没食子酸イソアミル (0.01%)、プロトカテク酸エチル (0.05%)、BHA (0.02%)、BHT (0.02%) の 5 種類、合計 7 種類だけである。

本実験では法定酸化防止剤の中から、グアヤク脂、NDGA、BHA、BHT、没食子酸プロピルの 5 種類を選んでそれぞれに規定された最高濃度、および Synergist としてクエン酸を併用して豚、イワシをフライした油に対するその効力の比較、および選択性の有無ならびに風味に

* 名古屋市衛生研究所 (名古屋市中村区名楽町)
Nagoya Municipal Hygienic Laboratory

ついて検討した。フライ油は同一ロットのトウモロコシ油を使用した。

実験および考察

5種の酸化防止剤の効果を、すべて同一条件下で比較するために、これらをフライ後の油に添加することにした。フライの要領は、豚の場合は1.6 kgのトウモロコシ油に豚のロース肉1 kg、イワシでは1.2 kgの油にイワシ2 kg (27尾)の頭、内臓を取り去ったもの(1.25 kg)を油温190°Cのとき、おのおのをから揚げにした。フライ中の油温は175~190°Cで、豚は15 min、イワシは20 minを費した。フライ後沈殿物をガーゼでろ過して秤量したところ、豚フライ油は1.7 kgで、溶出した脂肪、水分などが、吸収した油の量を越えて約100 gの増加を見た。イワシフライ油は1.03 kgと約170 g減少した。

フライ前および後の油の性状は表-1のとおりである

表-1 フライ前および後の油の性状

	屈折率 n_D^{15}	ケン化価	ヨウ素価	酸価	P.V.	DPH	外 観 (0°C)
前	1.4756	192.6	105.7	0.05	0.0	.040	淡黄 澄 明
豚	1.4747	193.2	101.0	0.07	5.5	.075	豚 脂 状
魚	1.4760	194.8	107.6	0.29	1.6	.097	カッ 色 混濁

注) P.V. は過酸化価, DPH は2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン (490 mμ) の吸光度

フライ後のヨウ素価から、フライ油中に豚脂約11 %

(180 g) が溶出しておるようで、屈折率も低下している。イワシの場合もヨウ素価、屈折率が上り、また両方ともにカルボニル化合物が移行している。

フライ前の油、豚フライ油からは200 gずつ、イワシフライ油からは150 gずつ取り、これに酸化防止剤およびSynergistを表-2の割合に加えたものを試料とした。

これら試料油は試験期間中0°Cの低温恒温器中に貯え極力酸化変質を防止した。貯蔵器格納時に

はフライ前の油の過酸化価0.0、豚フライ油5.5、イワシフライ油1.6であったものが実験完了後(40日間)には、フライ前の油は0.4、豚フライ油は6.2、イワシフライ油は2.0であって、ほとんど変化を認めなかった。

表-2 酸化防止剤と使用濃度

control	無	添	加
グアヤク脂 (GR)	0.1 %	+	クエン酸 0.05 %
NDGA	0.01 %	+	" "
没食子酸プロピル (PG)	0.01 %	+	" "
BHA	0.02 %	+	" "
BHT	0.02 %	+	" "

フライ前および豚、イワシフライ油から10 gずつを20 mm×120 mmの試験管に取り、98°Cの湯セン中で50 cc/minの風化を行ない、おのおのの酸化変敗する状態を前報¹⁾の方法でP.V.(過酸化価)とDPH(2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン)を測定した。

実験の結果を図-1 (P.V.)、図-2 (DPH) に示す。

これによれば各酸化防止剤の効果はグアヤク脂 (以下GRと記す) が最も少なく、NDGAが最高の効果を示しており、豚フライ油とイワシフライ油では没食子酸プロピル (以下PGと記す) とBHTが入れ換っている。BHAはフライ前の曲線に比べて、豚およびイワシフライ油ではGR曲線に接近し、BHTは豚フライ油ではNDGA曲線に遠く、イワシフライ油ではNDGAに近く現われている。なおGearhart, Stuckey²⁾は豚脂についてのAOM試験でBHA, BHT, PGの効果もP.V.20

図-1 試料油のP.V.の変化

図-2 試料油のDPHの変化

までの時間で測定した結果、BHA の最有効濃度は 0.01 % であって、それ以上の濃度の増加は安定性を増さないが、BHT は濃度の増加とともに安定性も増加すると報告している。

つぎに各試料の酸化油臭の発生時間と、その測定値を表-3 に示す。

表-3 試料油の酸化油臭の発生時間

	フライ前の油 hr P.V. DPH	豚 フ ラ イ 油 hr P.V. DPH	イワシフライ油 hr P.V. DPH
control	10 84.2 .250	8 72.1 .235	8 66.1 .224
GR	14 75.2 .196	12 84.1 .265	12 69.5 .242
BHA	16 84.2 .217	12 77.5 .246	12 65.7 .230
BHT	18 60.1 .193	14 60.9 .224	16 53.7 .236
PG	— — —	18 65.2 .250	16 59.9 .259
NDGA	— — —	18 62.2 .240	— — —

PG はフライ前の試料では酸化油臭を最後まで認めず、NDGA はフライ前およびイワシフライ油では最後まで認めなかった。BHT はフライ前の試料で酸化油臭を発生する以前に 16 hr(P.V. 50.6, DPH.150)で、なまぐさ臭を認めた。これによればPG を除くすべての試料は、豚をフライしたものはイワシフライ油より酸化の進行が大きいことを示し、逆に PG の効果はイワシフライ油よりフライ油にすぐれていることは特異な現われであった。最後にフライを行わない試料に酸化防止剤を表-2 に規定した濃度で加えて、その風味の試験を行なった。すなわちこれらの試料で野菜のソテーおよびマヨネーズを作り、調理担当者 5 名で香りと味を試験した。その結果調理品 2 種ともに臭気には異常を認めなかったが、味に対しては 5 名全部が GR で処理したものに異常を認め、最も信頼ある者を含む 2 名が BHA 処理に、わずかな風味の異常を認めた。この異常風味は“薬品臭”と表現された。

む す び

筆者らは法定酸化防止剤 7 種の中から、グアヤク脂、

NDGA, BHA, BHT, NDGA, 没食子酸プロピルの 5 種を選び、法規使用濃度の最高を使用して、それぞれの効果を豚、イワシをフライした油とフライを行なわない油とで比較した。その結果

- 1) フライ前の油および豚フライ油では NDGA, 没食子酸プロピル, BHT, BHA, グアヤク脂の順に有効であったが、イワシフライ油では没食子酸プロピルと BHT が入れ代った。
- 2) NDGA は豚、イワシともに著効があり、フライ前とフライ後にほとんど差がなかった。
- 3) BHT はイワシの場合ではほとんど過酸化物価の増加を見なかったのに対し、没食子酸プロピルは豚に対して同様な著効を認めた。
- 4) 風味の試験では調理室担当者 5 名が全部、グアヤク脂添加の油の調理食品に異常風味を指摘した。

本実験に当り、種々御便宜をいただいた笠原襄氏初め日本食品化工株式会社の方々、および有益な助言をいただいた当研究所長川端純一氏ならびに調理室の小柳津典子、杉浦洋子の諸氏に深謝する。(昭和33年4月28日受理)

文 献

- 1) 熊沢, 杉浦, 本誌, **7**, 156 (1958)
- 2) 吉川, 野中, 本誌, **2**, 186 (1953)
- 3) 田村ら, 農化, **26**, 410 (1952); **27**, 318, 323, 491 (1953); **28**, 1 (1954)
- 4) G.T. Miller, F.W. Quackenbush, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **34**, 249 (1957)
- 5) H. Raeitel, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **57**, 799 (1957)
- 6) O.S. Privett, F.W. Quackenbush, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **3**, 321 (1954)
- 7) W.M. Gearhart, B.N. Stuckey, *ibid.*, **32**, 386 (1955)
- 8) R.M. Moore, W.G. Bickford, *ibid.*, **29**, 34 (1952)
- 9) 宇野ら, 北海水産研, **16**, 47 (1957)
- 10) 外山ら, 日水産, **24**, 383 (1956)
- 11) 熊沢, 本誌, **7**, 99 (1958)

実験メソ

放射性洗剤の合成うら話

岡 崎 幸 子*・佐々木恒孝*

ラジオアイソトープ (以後略して R.I.) は今や時代の寵児となり、その利用は物理, 化学, 医学, 農学, 薬学などの学問や技術の広い範囲にわたっている。中でも界

* 東京都立大学理学部化学教室

面化学の研究においてはラジオトレーサー法はきわめて有力な武器となりつつある。

たとえば放射能を持った洗剤を合成し、これを水に溶かしその水面上に計数管を持ってゆくと、水表面に吸着