総 説

ホットプレート加熱油脂の劣化とその防止

広 井 勝

郡山女子大学家政学部食物栄養学科 (〒963 福島県郡山市開成 3-25-2)

Deterioration and Its Prevention of Fats and Oils during Hot Plate Heating

Masaru HIROI

Department of Food and Nutrition, Faculty of Home Economics, Koriyama Women's College (3-25-2, Kaisei, Koriyama-shi, Fukushima-ken, 〒963)

Abstract : To investigate the deterioration of fats and oils by hot plate heating, several experiments were carried out. Lard (2 g, 10 g) and /or vegetable oils (2 g, 10 g) kept in beaker (500 mL) were heated using hot plate for 10 min at 200°C. Lard and vegetable oils with or without silicone oil (5 ppm) were also heated using the same way. The effect of some antioxidants such as tocopherol, silicone oil and lecithin on the thermal deterioration was compared. To prevent the deterioration of lard during heating, adding a mixture of tocopherol (0.1%), soybean lecithin (0.5%) and silicone oil (5 ppm) showed better effect than adding them separately. Addition of silicone oil (5 ppm) alone could suppress the deterioration of fats and oils by heating, residual tocopherol increased. Silicone oil effectively suppress the thermal deterioration, but no such effect was noticed on autoxidation of oils. Commercially available cooking oils with lecithin showed preventive effect on deterioration of oils by heating. The degree of thermal decomposition of tocopherol in heated oils at 200°C was found to much more high levels of oleic acid in safflower oil (HOSO) than high levels of linoleic acid in safflower oil (HLSO). Deterioration of oils was affected remarkably to the specific surface area and heating temperature.

Key words : lard, silicone oil, tocopherol, lecithin, safflower oil, hot plate heating

1 はじめに

油脂は 9 kcal/g と最もエネルギーの高い栄養素であり、また、食品にコクを与えることから家庭では揚げ物用、いた(炒)め物用として広く利用されている。しかし油脂は食品成分の中でも特に酸化をうけやすく、変質しやすいものなので、加熱したり、空気、日光に長くさらすと次第に変質してくる。とりわけ油脂を加熱した場合には通常の状態と保存した場合は異なりその変質は著しい。油脂が変質すると風味が悪くなるだけではなく、油脂およびフライ食品の酸化安定性や栄養価は低下し、変質が進行した場合には毒性を持つこともある¹⁾。したがって、油脂の変質を防止することは油脂の品質保持、栄養の面ではきわめて重要である。家庭における油脂の使用量は揚げ物が 79%、炒め物や焼物が 14% となっているが、実際のメニューの出現頻度では炒め物や焼き物が 70%、揚げ物が 15% で炒め物、焼き物の割合が著し

く多い²⁾。炒め物と揚げ物では使う油脂の量が著しく異なるが、一般に油脂量が多いほど加熱油脂の劣化は少ない。揚げ物に使う油脂は 3 回以下の使用で捨てている家庭が 70% を示すことが調査で認められていることから³⁾、揚げ油の劣化は家庭ではほとんど問題にすることはないと思われる。これに対して炒め物の油は少量の油脂が薄膜の状態と加熱されることから、わずか数 min の加熱でも油脂の劣化は著しい⁴⁾。また、近年は家庭用のホットプレートが普及し、ホットプレート上で鉄板焼、焼きそばなどを行うことも多い。ホットプレートはフライパン加熱とは異なり、200°C 前後で加熱することが多いが、この条件では油脂が発煙することがないことから、加熱時間がフライパン加熱に比べ長い傾向にある。これらのことを考慮し、本総説ではホットプレート上で油脂を加熱した場合の油脂の劣化とその防止についてシリコーン油、レシチン、トコフェロールを中心に関連の報告を含めてまとめた。

2 油脂量と加熱温度

炒め物の際の油脂の劣化は材料を入れる前の空焼き時の影響が大である⁵⁾とされており、油脂のみを薄膜の状態で加熱し劣化度を検討した報告がいくつかなされている。福井ら⁴⁾は油の劣化と油脂量との関係を見るために、フライパンを加熱し、180℃に達した時に1~10 gの大豆油を加え、その後2 min 加熱を続けPV およびCVなどを測定している。その結果、油脂量が少ないほどPV, CVともに高い値を示すことを認めている。同様の実験を湯木⁶⁾および筆者⁷⁾もホットプレートを使用し行っており、加熱条件が一定であれば、油脂の劣化は油の比表面積に比例することを認めている。

加熱温度および時間と油脂の劣化については比表面積25~55 cm²/gの場合、150℃以下の加熱では油脂の変質はほとんど進行しないが、200℃以上の温度になると、数minの加熱でも油脂は著しく劣化することを認めている^{6), 8)}。CVは加熱温度が高いほど高い値を示すが、PVは250℃以上の温度になると過酸化物の生成速度より分解速度が大きくなるため数値は逆に小さくなる。しかし200℃の場合にはPVが著しく増加し、油層の充分ある加熱(フライ油加熱)とは異なっており、過酸化物は分解されると同時に生成されていることを示している。しかしこの際生じる過酸化物は特に熱に安定な物でないことが確かめられている。

3 油脂の種類と変質

湯木⁵⁾は大豆油、なたね油、米ぬか油、とうもろこし油、サフラワー油、ラードおよび牛脂を比表面積55 cm²/g、加熱温度180, 200, 220 および240℃に設定した条件で、3 min 加熱し、CVを測定した結果から、加熱安定性のよいものは、米ぬか油、とうもろこし油であり、ラード、牛脂などは高温になるに従って加熱安定性が劣ることを示している。筆者⁷⁾および山崎もラードはとうもろこし油、大豆油に比べ加熱安定性が劣ることを

確認している。

4 ラードの加熱劣化防止

ラードが大豆油やとうもろこし油に比べ加熱安定性が劣るのはラードにはトコフェロール(Toc)がほとんど含まれていないことが原因とされ、山崎¹⁰⁾は0.2%のミックストコフェロール(MT)の添加が劣化防止に効果があることを認めている。筆者ら^{11), 12)}は家庭用ホットプレートを使用し、2 gのラードを500 mL ビーカーにとり(比表面積30 cm²/g)、ホットプレート上200℃で5および10 min 加熱を行い油脂の劣化を検討した結果、Toc 0.1% 添加の場合5 min 加熱までは劣化防止効果があるが、10 min 加熱では効果は少ないことを認めてきた。この際シリコン油(SO) 5 ppmを同時添加すると10 min 加熱の場合でも油脂劣化防止効果が顕著に認められた。Toc 0.1%, SO 5 ppmにさらに大豆レシチン(SL) 0.5%を同時添加すると、その効果はさらに促進された(Table 1)。山崎¹⁰⁾も同様の知見を報告している。SOやSLの添加はTocの分解を抑制することが知られているが^{13), 14)}、薄膜加熱時におけるSO, SLの油脂劣化防止効果とTocの分解抑制との関連についての報告は見あたらないのでこれらについて検討した。

5 植物油に対するシリコン油の加熱劣化防止効果

SOはフライ油の劣化防止効果が強いことは既によく知られた事実であるが^{15), 16)}、薄膜加熱油脂においても劣化防止効果が認められている¹⁷⁾。SOはラードのようにTocをほとんど含まない油脂でも劣化防止効果を有するが、Tocを同時添加するとSOの効果が高まることを確認してきた。植物油はラードと異なり本来Tocの含有量が多いのでSOのみの添加で加熱油脂の劣化防止効果は大きい。フライ油加熱ではSOは約2 ppmで劣化防止効果を有するといわれているが、梶本ら¹⁸⁾によ

Table 1 Antioxidative Effect of Tocopherol, Silicone Oil and Soybean Lecithin on the Hot Plate Heating of Lard.

Sample oil	PV (meq/kg)	CV (meq/kg)
Lard	107	120
Lard+0.1% Toc	79	95
Lard+5 ppm SO	71	72
Lard+0.1% Toc+5 ppm SO	42	43
Lard+0.1% Toc+0.5% SL	49	42
Lard+0.1% Toc+0.5% SL+5 ppm SO	29	27

Toc : tocopherol SO : silicone oil SL : soybean lecithin

Sample oil(2 g) kept in beaker(500 mL)was heated using hot plate for 10 min at 200℃

れば用いる油脂の種類により SO の添加効果が異なることが指摘されている。また SO は Toc の分解抑制効果があることが認められている。筆者はフライ油加熱に比べ比表面積の大きい炒め加熱の場合の SO の油脂劣化防止効果と Toc の分解との関連についての基礎的データを得るため、日常よく使われている 4 種の植物油を用いて検討した¹⁹⁾。実験に用いた大豆油、とうもろこし油、なたね油およびサフラワー油はいずれも SO を含まないものである。試料油の一般性状は Table 2 に示した。SO 添加油は、それぞれの油脂に信越化学工業 KK 製のオイル型 KF96 の SO (粘度 100 cSt) を研究室で添加したもので、添加量は 5 ppm とした。

加熱に用いたホットプレートは、縦 30 cm、横 40 cm の角型ホットプレート (東芝ホットプレート 154 型, 1200 W) で、この上に 500 mL 容ビーカー (柴田科学, ハリオ) をのせ、加熱実験を行った。実験では各油脂 2 g (比表面積 30 cm²/g) または 10 g (比表面積 6 cm²/g) をビーカーにとり、加熱温度はホットプレートの温度目盛で 160℃, 180℃, 200℃に設定し、加熱時間はいずれも 10 min とした。10 min 加熱後、各油脂を

50 mL 容のビーカーに移し、冷却後試料油とした。油脂の PV は基準油脂分析試験法, CV は熊沢法²⁰⁾, Toc は HPLC 法で分析した。

5・1 加熱温度の違いによる劣化度の比較

大豆油に SO を添加した油脂を、160℃, 180℃および 200℃, 油脂 2 g (比表面積 30 cm²/g) の条件で加熱した時の PV, CV と Toc の残存率を Fig. 1 に示した。大豆油のみの加熱の場合、PV は 160℃で 12 と低いが、180℃で 63, 200℃で 88 を示し 180℃から急激な上昇がみられた。また CV は 180℃までは 25 前後であるが、200℃では 100 と著しく増加しており、ラードの結果と同様であった。SO を添加するといずれの温度でも油脂の劣化防止効果がみられ、併せて Toc の残存率の増加が認められた。この条件では、SO の添加効果は 180℃および 200℃で顕著であった。なお家庭用のホットプレートは最高加熱温度が 200℃であるものが多いことなども考慮して引き続きこの条件での油脂の劣化について検討した。

5・2 各種油脂に対するシリコン油の効果

5・1 と同様の条件で加熱温度を 200℃として、比表面

Table 2 Analytical Data of Vegetable Oils Used.

Sample oil	PV	CV	Fatty acid composition (%)				
			16:0	18:0	18:1	18:2	18:3
Soybean oil	0	9	10.3	3.2	24.3	53.4	8.7
Corn oil	2	8	11.2	1.9	28.2	56.7	1.8
Rapeseed oil	0	9	4.5	1.8	59.2	23.0	10.9
Safflower oil	2	15	6.6	2.0	12.5	78.5	0.2

Fig. 1 Thermal Decomposition of Tocopherol and Deterioration of Soybean Oil by Hot Plate Heating.

* Sample oil (2 g) kept in beaker (500 mL) was heated using hot plate for 10 min at 160, 180 and 200°C

Fig. 2 Thermal Decomposition of Tocopherol and Deterioration of Vegetable Oils by Hot Plate Heating.

* Same footnote as in Table 1

積 30 cm²/g で大豆油, とうもろこし油, サフラワー油の3種 (SO 無添加油, SO 添加油) を加熱し油の劣化度の違いを Toc の分解との関連から検討した (Fig. 2)。

SO 無添加では, 大豆油, とうもろこし油はそれぞれ PV は 88 および 85, CV は 100 および 97 で, 劣化度はほぼ同じであった。これに対して, サフラワー油は PV 115, CV 138 と他の2種の油に比べいずれの値も高かった。

SO を添加して加熱した場合, 3種の油脂いずれも劣化防止効果がみられ, 大豆油, とうもろこし油, サフラ

ワー油の PV はそれぞれ 53, 53 および 84, CV は 57, 68 および 83 であった。いずれの場合も SO 無添加油より 30~40% 値が低く, SO を加えることで劣化防止効果が見られたが, サフラワー油は, SO 添加の有無にかかわらず他の2種より劣化が大きかった。

Toc の残存率をみると SO を添加することにより, 大豆油は 8.4% から 27.6% に, とうもろこし油では 6.1% から 20.7% に, サフラワー油では 3.1% から 9.3% と上昇していたがこの場合もサフラワー油の残存率が一番低かった。

Fig. 3 Thermal Decomposition of Tocopherol and Deterioration of Vegetable Oils by Hot Plate Heating.

* Sample oil (10 g) kept in beaker (500 mL) was heated using hot plate for 10 min at 200°C

次になたね油を加えた4種の油脂10gをややおだやかな条件(比表面積 $6\text{ cm}^2/\text{g}$)で加熱し同様の実験を行った(Fig. 3)。4種の油脂のPVはいずれも30前後を示していた。CVはサフラワー油が他の3種の油脂よりもいくぶん高めであったが比表面積 $30\text{ cm}^2/\text{g}$ 加熱の場合と同様にSOを添加するといずれの油脂も劣化防止効果が認められた。

Tocの分解をみると、比表面積 $30\text{ cm}^2/\text{g}$ 加熱ではほとんど分解されている α -Tocもこの条件ではかなり残存していた。Toc全体の残存率も、大豆油62.3%、とうもろこし油60.4%、なたね油50.0%と高い値を示していたが、サフラワー油では25.5%と最も低かった。SO添加油では大豆油91.8%、とうもろこし油88.3%、なたね油87.2%と高い値を示し、サフラワー油においても76.3%残存しており、いずれの油脂でもSOを添加することによりTocの分解を抑制することが認められた。サフラワー油では特に比表面積 $30\text{ cm}^2/\text{g}$ 加熱の場合に比べ残存率の増加が顕著であった。

各種油脂を加熱した場合のTocの分解については梶本らの一連の報告がある。梶本らは試験管を用いた(油層の充分ある状態)実験から、 180°C 加熱の条件でオレイン酸を主としたオリブ油やオレイン酸メチル中のTocの分解は、リノール酸、リノレン酸を主としたなたね油、大豆油に比べ大きいと述べている^{(21), (22)}。今回用いた4種の油は、いずれもリノール酸またはリノレン酸を含む油脂であるので、オリブ油のような著しい分解は認められず、むしろToc組成の違いが影響していると思われる。サフラワー油は α -Toc含量が多いため、 γ -Toc、 δ -Toc含量の多い大豆油、とうもろこし油に比べTocの分解が大きかった。また、油脂を高温で加熱した場合には、Tocの分解がおきるが、今回の条件では 180°C までの短時間加熱では分解はあまりおこらず、 200°C から急激に分解が促進されるようである。また、比表面積 $30\text{ cm}^2/\text{g}$ 、10 min加熱のように、油脂が薄膜の状態では、多くの場合90%以上Tocは分解してしまうが、SOを添加するとTocの分解がかなり抑制される。SOを加えるとTocの分解が抑制される理由については、SOの添加により油脂の劣化防止がおき、二次的にTocの抑制に働くと考えることが妥当のようである。この逆、すなわちTocの分解を抑制することにより、油脂の劣化が抑制されるのではないことは、Tocをほとんど含まないラードの場合でもSOの添加で油脂劣化がかなり抑制されることより明らかである。SOを添加すると何故油脂が劣化防止されるかについては太田は一連の実験から次のような説を提唱している。すなわち、SOが油表面に単分子膜を形成し、空気中の酸素が油中に溶解、拡散することを防ぐ。また、SOが油表面付近に薄膜をつくって加熱時の対流を抑え

ることにより熱酸化を防ぐなどである。

これらの現象については、フライ油つまり油層の充分ある場合について論じているので、薄膜加熱の場合でも同様の劣化防止効果説が認められるかどうかは明らかでない。単分子膜形成説について、太田⁽¹⁷⁾はSOを1 ppm程度添加した油を、きわめて薄い油層で加熱するとき、1 ppmの添加では単分子膜として油の表面を覆うに足りないが、SOの効果は顕著に認められることを確認している。つまりSOが油表面をすべて覆う添加量でなくても、表面膜が少しでもある時は酸素の透過性が少なくなるとしている。またアシルグリセリンへの溶解性の良好なSOは添加効果が少ないという事実も、逆にSOが油脂の表面に偏って存在し劣化防止を果たしている可能性を示している。現在のところ、SOの機能は薄木ら⁽²³⁾も述べているように一つの説で説明することは不可能のように思える。しかし今回の実験でSOを添加すると油量の多少にかかわらず油脂の劣化防止効果があることが再確認された。

6 リノール酸含量の異なるサフラワー油の加熱劣化とトコフェロールの残存率との関連

サフラワー油は食用油中、最もリノール酸含量の多い油脂であり、血清コレステロールの低下作用のあることが知られている。しかし、油脂の酸化安定性が悪いので⁽²⁴⁾育種改良によりオレイン酸含量を高めたものやリノール酸含量の高いタイプとオレイン酸含量の高いタイプを混合したものなどが市販されている。前記のように、高オレイン酸含量の油脂ほど加熱によるTocの分解が著しいという報告⁽²⁵⁾もあるので、上記の3種のサフラワー油を用いて加熱劣化とTocの残存率との関連を検討した。

実験には、市販の3種のサフラワー油、すなわち高リノール酸タイプ(HLSO-1)と、高オレイン酸タイプ(HOSO-1)、両者の中間タイプ(MLSO)を用いた。そ

Table 3 Analytical Data of Safflower Oil Used.

Sample oil	PV	CV	Fatty acid composition (%)				
			16:0	18:0	18:1	18:2	18:3
HLSO-1	3	19	7.4	2.2	12.1	77.0	0.6
MLSO	2	12	6.6	2.2	42.4	48.8	0.3
HOSO-1	6	7	5.1	2.0	72.4	19.9	0.4
HLSO-2	0	10	6.9	2.4	13.2	76.8	0.5
HOSO-2	0	5	5.2	2.1	75.6	16.5	0.3

HLSO : high levels of linoleic acid in safflower oil

HOSO : high levels of oleic acid in safflower oil

MLSO : high levels of linoleic acid in safflower oil + high levels of oleic acid in safflower oil

それぞれの油脂の性状および脂肪酸組成を Table 3 に示した。ホットプレートによる加熱の条件は 5・1 と同様である。自動酸化による油脂の劣化をみるために 500 mL 容のビーカーに油脂 10 g をとりアルミホイルで軽く蓋をし、恒温器 (ヤマト DNF-44) 中で 60°C, 4 d 放置したものを試料として用いた。上記 3 種のサフラワー油を用い、200°C, 10 min 加熱酸化と、60°C, 4 d 自動酸化時のそれぞれの劣化度を比較した。その結果、200°C で 2 g (比表面積 30 cm²/g) の油脂を加熱した場合、図表は省略したが、いずれの油脂も PV, CV とともに 100~150 を示し著しい劣化が認められた。PV は HOSO-1, ML-SO, HLSO-1 の順であり、CV は逆に HLSO-1, ML-SO, HOSO-1 の順であった。油脂量を 10 g (比表面積 6 cm²/g) にすると Fig. 4 に示したように、劣化度は、油脂量 2 g の時の約 1/3 になり、PV はいずれも 30 前後でその傾向は Fig. 3 の 200°C の場合と同様であっ

た。60°C 加熱の場合は自動酸化に相当するが、Fig. 5 のように PV は HLSO-1 で 95, ML-SO で 34, HOSO-1 で 24 と HOSO-1 の値が HLSO-1 の約 1/4 であった。CV も HLSO-1 で高く、HOSO-1 および ML-SO で低かった。このように加熱温度の違いで油脂の劣化度に違いが認められた。

3 種の油脂の未加熱時の Toc 含量は、似たような値を示しており、いずれも α -Toc が大部分 (全 Toc の約 90%) を占めていた。比表面積 30 cm²/g の加熱では先の実験でサフラワー油の Toc 残存率は約 3% であり、その 97% が分解されており、分解率が高く、油脂の違いによる差がわかりにくい。比表面積 6 cm²/g の加熱では油脂の種類による差が顕著に現れているので、今回はこの条件でのみ、Toc の分解を比較した。200°C 加熱の場合、油脂の劣化度と Toc の分解とは全く逆の関係が認められた。すなわち、HOSO-1 の残存率が 1.5%,

Fig. 4 Thermal Decomposition of Tocopherol and Deterioration of Safflower Oil by Hot Plate Heating.

* Same footnote as in Fig. 3

Fig. 5 Decomposition of Tocopherol and Deterioration of Safflower Oil at a Constant Temperature Oven.

* Sample oil(10 g) kept in beaker(500 mL) was heated using constant temperature oven for 4d at 60°C

MLSO が 14.5%, HLSO-1 が 28.6% であった。この結果は、高リノール酸タイプに比べ高オレイン酸タイプの Toc が、200℃加熱ではより分解しやすいことを示していた。比表面積 $6 \text{ cm}^2/\text{g}$ で 60℃, 4 d 加熱の場合は自動酸化に相当する条件であるが、この場合は HOSO-1, MLSO は PV が低く、これらの油の Toc 残存率は 93% 以上であったのに対し、HLSO-1 では PV が 95 であり、Toc の残存率は HOSO-1, MLSO のほぼ半分の 47% であった。この条件では HLSO-1 の Toc 分解が大きく 200℃加熱とは全く逆の結果であった。

この結果より HLSO-1 と HOSO-1 では油脂の劣化

度や Toc の分解に差が認められたが、この実験に使用した油脂の未加熱時の油脂の PV や CV がやや高めであったことが結果に影響を及ぼしていることも危惧されたので、次に製造直後の HLSO および HOSO をメーカーより提供してもらい両油の劣化度の比較および Toc の分解と SO 添加の影響について検討した。その結果は Fig. 6~8 に示した。HLSO, HOSO については今回のものをそれぞれ HLSO-2, HOSO-2 として前の実験で用いたものと比較した。比表面積 $6 \text{ cm}^2/\text{g}$ で 200℃, 10 min 加熱の場合 (Fig. 6), HLSO-2 は前の実験の HLSO-1 と PV, CV とともに類似の値を示し、PV 32,

Fig. 6 Thermal Decomposition of α -Tocopherol and Deterioration of Safflower Oil by Hot Plate Heating.

* Same footnote as in Fig. 3

Fig. 7 Thermal Decomposition of α -Tocopherol and Deterioration of Safflower Oil by Hot Plate heating.

* Sample oil(10 g) kept in beaker(500 mL) was heated using hot plate for 10 min at 180℃

CV 43 であった。HOSO-2 は PV 24, CV 24 で HOSO-1 の PV 37, CV 27 に比べ特に PV がやや低かった。SO を添加した場合はいずれの油脂も劣化防止効果が顕著に認められ PV でみると HLSO-2 は 9, HOSO-2 は 8, HOSO-1 は 14 と、いずれも無添加油に比べ低い値を示した。CV も同様に HLSO-2 で 21, HOSO-2 は 12, HOSO-1 は 16 とその効果が確認できた。180℃加熱の場合は (Fig. 7), HLSO-2 は PV 28, CV 25 と劣化が認められたが、SO 添加で PV 9, CV 18 と 200℃加熱の場合と同様の劣化防止効果が認められた。しかし HOSO-2 は劣化が非常に少なく、そのため SO を添加しても PV, CV にほとんど差は認められなかった。比表面積 $6 \text{ cm}^2/\text{g}$ で 60℃, 4 d 加熱の場合 (Fig. 8), HLSO-2 の PV は 47, SO 添加で 51 と大きな差がなく、CV はいずれも 25 前後であった。HOSO-2 は HOSO-1 に比べ PV 10, CV 8 と低く、ほとんど劣化は認められなかった。また HLSO-2, HOSO-2 ともに SO を添加しても劣化度に大きな差は認められなかった。自動酸化に対しては SO は効果を示さないとされているが¹⁶⁾、本実験でも同様の結果であった。

サフラワー油では全 Toc の残存率の変化と α -Toc の残存率の変化が同様の傾向にあるので、ここでは α -Toc の残存率のみを示した。比表面積 $6 \text{ cm}^2/\text{g}$, 200℃, 10 min 加熱では、前の結果と同様 HOSO-2 の残存率が低かった。すなわち HOSO-2 4.2%, HLSO-2 30.8% であった。HOSO-2 の残存率は HOSO-1 の残存率 0.7% に比べて高かったが、これは油脂の劣化度の差がそのまま影響していた。SO を添加した場合には HLSO-2 の残存率は 73%, HLSO-2 の残存率は 75% といずれも著しい残存率の増加が認められた。HOSO-1

の場合は SO 添加で 61.3% となっており、この場合も HOSO-2 に比べ残存率は低かった。比表面積 $6 \text{ cm}^2/\text{g}$ で 180℃, 10 min 加熱では HLSO-2, HOSO-1 については 200℃加熱と同様に、 α -Toc の残存率も HOSO-2 で 47.7%, SO 添加 HLSO-2 で 84.8%, HOSO-1 で 6.6%, SO 添加 HOSO-1 で 67.9% と SO 添加による効果が認められた。しかし、HOSO-2 については、PV, CV の上昇が SO 無添加でもほとんど見られず、Toc 残存率にも大きな差はなく、SO 添加による影響はみられなかった。60℃ 4 d 加熱の場合 (自動酸化) は HOSO, HLSO とも SO を添加しても PV, CV, α -Toc の残存率に差はみられなかった。このように 200℃加熱では、SO 添加により Toc 残存率の増加が認められたが、60℃加熱 (自動酸化) においては、SO 添加による Toc 残存率の増加は認められなかった。180℃加熱では HLSO-2 と HOSO-1 については SO の効果が認められたが、HOSO-2 では SO の影響は認められなかった。180℃加熱の場合、未加熱時の油脂の劣化度のわずかな違いで、高オレイン酸タイプサフラワー油の Toc の分解が逆転することが見られたが、この理由については引き続き検討中である。

いずれにしろ、200℃加熱の場合、Toc の残存率はリノール酸含量の高いもののほど高く、逆に 60℃加熱 (自動酸化) では油脂の劣化度の高リノール酸タイプの Toc の残存率は低く、加熱条件は異なるものの梶本ら²⁵⁾の結果と同様であった。また、比表面積 $6 \text{ cm}^2/\text{g}$ の条件で 230℃, 10 min 加熱を行うと、HLSO の油脂の劣化は HOSO に比べさらに促進されるが、Toc の残存率は 200℃加熱の場合と同様、HLSO の方が高いことを確認している。何故、高温加熱時に不飽和度の高い油脂ほど

Fig. 8 Decomposition of α -Tocopherol and Deterioration of Safflower Oil by Constant Temperature Oven.

* Same footnote as in Fig. 5

Fig. 9 Presumptive Scheme of Thermal Decomposition of Tocopherol and Deterioration of Oils.

RH, unsaturated fatty acid; R•, free radical; ROO•, peroxidative radical; ROOH, hydroperoxide; Toc, tocopherol; Toc•, chromanyl radical; RO•, alkoxyl radical.

Toc の残存率が高いのかについては不明点が多いが、前記梶本²⁵⁾らは Fig. 9 に示したような機構を推定し、クロマンリジカル (Toc•) は、高温加熱時では不飽和脂肪酸 (RH) より水素の引き抜きを起こしやすく、比較的容易に Toc に再生されるためではないかと考えている。加熱温度の違いにより油脂の劣化度や Toc の分解が異なることは非常に興味のあることで、この点については現在さらに検討中である。

7 市販クッキングオイル (炒め物専用油) の加熱劣化防止効果

ラードに Toc と SL を添加すると薄膜加熱でも油脂劣化防止効果が認められ、大豆油に 0.5% SL を添加した場合¹⁹⁾およびとうもろこし油に 0.5% 以上の SL を添加した場合²⁶⁾にも同様の効果が認められている^{8), 11)}。またレシチンが添加されている炒め物専用油ホーネンデリシイも他の植物油と比べ劣化防止効果が大きいことが確認されている^{8), 11)}。一方 10 年程前より各

製油メーカーからレシチンおよび酵素分解レシチンを添加した炒め物専用油が相次いで市販されている。この油はいわゆる「はねない油」と称されるもので、レシチンの乳化力を利用し調理の際のはねを防いでいる²⁷⁾。そこで市販炒め物専用油の劣化防止効果について比較検討を行った²⁸⁾。また、あらかじめ油脂のみを加熱してから、肉や野菜を炒めた場合の付着油脂の劣化状態についても調べた。

実験には 5 種の炒め物専用油と比較のためにとうもろこし油を使用した。使用油脂の性状を Table 4 に示した。これらの油脂を 500 mL ビーカーに 2 g (比表面 30 cm²/g) とり、ホットプレート上 200℃, 10 min 加熱し劣化度を比較した (Fig. 10)。

PV は F 油 (とうもろこし油) が 101 ともっとも高く、次いで E 油 80, B 油 67, D 油 55, C 油 43, A 油 22 であった。炒め物専用油はいずれも対照に用いたとうもろこし油に比べ PV が低かった。特に A 油は PV の上昇抑制効果が大きかった。CV も対照のとうもろこし油

Table 4 Chemical Properties of Commercially Available Cooking Oils.

Labelling of raw material		AV	PV	CV
A	Corn oil, Sesame oil, Lecithin	0.95	5	11
B	Corn oil, Acylglycerols, Lecithin	0.97	2	10
C	Corn oil, Lecithin	0.28	5	10
D	Sunflower oil, Acylglycerols, Lecithin	0.36	3	11
E	Rapeseed oil, Cottonseed oil, Sunflower oil, Acylglycerols, Lecithin	0.33	2	12
F	Corn oil (control)	0.18	1	9