屈折計によるフライ油の熱劣化速度の検討 —フライ油熱劣化の法則—

北 村 啓 三

日清製油株式会社食品開発センター (〒239-0832 神奈川県横須賀市神明町1番地)

Examination of Deterioration Rate on Deep-fat Frying Oils by Refractometer —Heat Deterioration Law of Oils in Deep-fat Frying—

Keizo KITAMURA

Food R & D Center, The Nisshin Oil Mills Ltd.

(1, Shinmei-cho, Yokosuka-shi, Kanagawa-ken 239-0832)

Abstract : Examination was made to determine factors on the deterioration rate of deep-fat frying oil, using refractometer. Under constant conditions, this rate was found to be proportional to the heat stability constant, gas-liquid interface area, and oxygen density of air, while to be inversely related to frying oil weight. This should be called heat deterioration law of oils in deep frying. The density of oxygen is proportional to atmospheric pressure, and thus heat deterioration rate can be expressed as follows

$$\frac{dRI}{d\theta} = k \left[\frac{S}{W} \right] \cdot \frac{P}{1013} \dots\dots\dots (I)$$

$$\Delta RI = k \left[\frac{S}{W} \right] \cdot \theta \cdot \frac{P}{1013} \dots\dots\dots (II)$$

In above equations, signs are RI : Refractive Index (20~40°C), θ : Heating time (h), k : Heat stability constant ($g \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$), S/W : Specific surface (cm^2/g), P : Atmospheric pressure (hPa). When ΔRI limit (e.g. 12×10^{-4} or ΔRI equivalent to 25~27% total polar material) was specified, the heat tolerance period could be calculated from equation (II). The range of k at 180°C was from 0.5×10^{-4} to 5×10^{-4} . The relationship between frying temperatures and k was, for example, $k = 2.3 \times 10^{-4}$, 3.2×10^{-4} , 4.8×10^{-4} , at 160°C, 180°C, 200°C, respectively. If the deterioration limit is the same or constant, the following equation can be available.

$$k_1 \left[\frac{S_1}{W_1} \right] \theta_1 P_1 = k_2 \left[\frac{S_2}{W_2} \right] \theta_2 P_2 \dots\dots\dots (III)$$

Where, $k_1 W_1 S_1 P_1$ and $k_2 W_2 S_2 P_2$ show that the frying conditions of oil are different each other.

Key words : refractometer, heat stability constant, heat deterioration law, refractive index
heat tolerance period

1 緒 言

フライ油は通常180°C前後で、空気の下で加熱し続けられるため、熱酸化、重合、分解など複雑な反応が起り劣化する。その劣化の程度を知る指標や目安として、極性物質、重合物、屈折率、粘度、泡高、発煙点、カルボニル価、酸価、色など数多く知られている¹⁾。これらの指標や目安を手段として、フライ油の熱劣化に関し数多くの研究が行われてきた^{2)~4)}。フライ油の熱劣化とそれに関わる諸因子、例えば加熱温度、時間、フラ

イ油の量、空気接触面積、フライ油自身の熱安定性などとの関係は、各種フライ油毎に個々に調べられているが、一般的な関係は、まだ明らかにされていない。

そこで本報告では、一定の条件(比表面積、空気酸素密度又は大気圧)下で、フライ油が一定温度で加熱され続けられると、フライ油の屈折率が時間に比例して増加することに着目し、劣化速度とそれに及ぼす諸因子の関係を調べた。その結果、どのフライ油にも適用できる熱劣化速度式が得られ、その式によってフライ油の熱安定性を「熱安定性定数」で表わせるほか、一定の劣化に

達するまでの「耐熱時間」の計算も可能となったので報告する。

2 実験

2・1 試料油

精製大豆油、精製なたね油、なたねサラダ油、綿実サラダ油、とうもろこしサラダ油、サフラワーサラダ油(ハイオレイック、ハイオレイック・ハイリノールタイプ)、精製こめ油、ごま油、オリーブ油、精製パームオレイン、精製パーム油及び精製ラードで、いずれも市販品を用いた。

2・2 加熱劣化方法及び屈折率の測定

試料油をビーカーに量り取り、1.2 kw 電熱器上で加熱した。温度はデジタル温度計(感温部 1.5 mmφ)で測定し、温度調節はスリッドで行った。低酸素密度 N_2 混合ガス雰囲気下での加熱劣化は、ビーカーに代えて三角フラスコを用いた。屈折率は屈折計(ATAGO Abbe Refractometer)を用い、恒温水(測定温度 ± 0.1

℃)を循環して測定した。なお、測定値の読み取りはプリズム面にサンプルをセットしてから5分以上経過後に行った。

3 結果及び考察

3・1 加熱時間(θ)と屈折率(RI)の関係

加熱時のフライ油の表面積 $S \text{ cm}^2$ と、重さ $W \text{ g}$ の比を S/W とし、100 mL ビーカーに 10.0 g の油を量り取ると $S/W=2.00$ であった。この条件で試料油を 180℃ 一定温度で劣化させ、RI の経時変化を測定した。その結果を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 から各試料油について次の一般式が成り立つ。

$$RI = \alpha\theta + RI_0 \dots\dots\dots (1) \text{式}$$

(1) 式から

$$dRI/d\theta = \alpha \dots\dots\dots (2) \text{式}$$

ここで RI は加熱時間 $\theta \text{ h}$ 後の RI 値(測定温度 = 20~40℃)、 RI_0 は加熱して 180℃ に至った直後の RI 値である。 α は比例定数で、 $dRI/d\theta$ は劣化速度を表わ

Fig. 1 Relationship between RI and heating time at 180℃ and $S/W=2.00$.

す。

(2) 式はフライ油の気液接触面、重さ、及び加熱温度が一定ならば、RI の増加速度は一定で、この関係は油の種類によらず成り立つことを示している。

3・2 S/W を変化させた場合の ΔRI と θ の関係

100 mL 又は 200 mL ビーカーに、S/W が 2.00, 1.00, 0.50 及び 0.25 となるように試料油を量り取り、それぞれ 180℃ 一定温度に加熱し、 ΔRI と θ の関係を求めた。その結果の一部を Fig. 2 に示す。

Fig. 2 は同じ試料油を加熱する場合であっても、S/W 比が高いほど RI の上昇が速く、劣化も速いことを示している。また S/W 比が変わっても (2) 式が成り立つことを示している。

3・3 $dRI/d\theta$ と S/W の関係

100 mL 又は 200 mL ビーカーに、S/W が 1.00, 0.50 及び 0.25 となるように試料油を量り取り、それぞれ 180℃ 一定温度で加熱し、3 h 又は 4 h 後の ΔRI を求めた。その結果から $dRI/d\theta$ を算出し、これと S/W の関係を Fig. 3 に示した。

Fig. 2 Relationship of the same oil between ΔRI and heating time at different S/W.

Fig. 3 の結果から次の一般式が得られる。

$$\frac{dRI}{d\theta} = k \left[\frac{S}{W} \right] \quad \dots\dots\dots (3) \text{式}$$

この式から、 k がフライ油の熱安定性を示す定数であって、値が小さいほど劣化の速さ $dRI/d\theta$ が遅く、安定性が優れていることを示す。

なお、これらの式は 180℃ の加熱温度で得られた結果であるが、160℃, 200℃ でも同様な結果が得られた。但し、 k 値は後述するように温度によって変る。

3・4 k と加熱温度との関係

同じフライ油であってもフライ温度によって熱安定性定数 k は異なる。そこで加熱温度と k の関係を実験により求め、Table 1 に示す結果を得た。

Table 1 Heat stability constant k at different temperature.

samples	160℃	180℃	200℃
A	2.9×10^{-4}	4.0×10^{-4}	6.0×10^{-4}
B	2.3×10^{-4}	3.2×10^{-4}	4.8×10^{-4}
C	0.78×10^{-4}	1.2×10^{-4}	1.9×10^{-4}

Fig. 3 Relationship between $dRI/d\theta$ and S/W on different k oils (dRI : 25°C).

これらのデータをアレニウスの式に基づき、 $\ln k$ と $1/T$ の関係をグラフ上にプロットすると、ほぼ直線に近い関係が得られた。また Table 1 の結果から、180℃ 一定温度での劣化を基準とした場合、200℃ では劣化速度が 1.5~1.6 倍となり、耐熱時間は 0.6~0.7 倍に減少することがわかる。同様に 160℃ では劣化速度は 0.6~0.7 倍となり、耐熱時間は 1.4~1.5 倍となることがわかる。

3・5 $dRI/d\theta$ と空気中の酸素密度との関係

(3) 式は反応速度式とみなすことができるので、反応物質である空気中の O_2 密度 (g/L) も考慮する必要がある。 O_2 密度は気圧によって変化し、特に標高が高い地域では低くなる。そこで実験室の気圧を変化させる代わりに、通常の大気圧下の空気よりも O_2 密度を低くした、 N_2 との混合ガス 2 種類 (150 kg/cm², 10 L) と、 N_2 ガス (150 kg/cm², 7 m³) を用いて実験を行った。実験は (3) 式の k (S/W) を一定にし、180℃ 加熱により $dRI/d\theta$ と O_2 密度の関係を求めた。なお O_2 密度の表示は 21% O_2 を 1.00, 14% O_2 を 0.67, 7% O_2 を 0.33, 0% O_2 を 0 に変換して行った。結果を Fig. 4 に示す。

Fig. 4 の結果から、 $dRI/d\theta$ は O_2 密度比に比例することがわかる。また、空気中の O_2 密度は大気圧 P

(hPa) に比例することから、(3) 式を発展させた次に示すフライ油の「熱劣化速度式」が得られた。

$$\frac{dRI}{d\theta} = k \left[\frac{S}{W} \right] \cdot \frac{P}{1013} \dots\dots\dots (4) \text{式}$$

ここで、 P は大気圧 (hPa) である。

この (4) 式は「フライ油の熱劣化速度は、①熱安定性定数、②気液接触面積、③大気酸素密度に比例し、④フライ油の重さに反比例する」ことを表わした「フライ油熱劣化の法則」と見ることができる。

なお、本報告では RI を利用しているが、極性物質を代用できることも考えられる。理由は、極性物質も加熱時間に比例して、直線的に増加すると考察されている^{5),6)}からである。

3・6 熱劣化速度式の積分形とその利用

3・6・1 積分形

(4) 式で S , W 及び P が θ の函数でなく一定の場合には、(4) 式を積分し、更に簡略して表わすと次式が得られる。

$$\Delta RI = k \left[\frac{S}{W} \right] \cdot \theta \cdot \frac{P}{1013} \dots\dots\dots (5) \text{式}$$

$P \approx 1013$ では

Fig. 4 Effect of specific density of O_2 in air on $dRI/d\theta$ at fixed k (S/W) and 180℃ (dRI : 25℃).

$$\Delta RI = k \left[\frac{S}{W} \right] \cdot \theta \dots\dots\dots (6) \text{式}$$

(5) 式の応用は標高が高い約 400 m 以上の地域等、P/1013 の値が無視出来ない場合に限るものであって、それ以外では P/1013=1 とし (6) 式を利用して差し支えないと考えられる。

3・6・2 熱安定性定数 k の求め方

フライ油 Wg をビーカー又はフライヤーに量り取り、加熱する。所定温度になったらサンプルを少量採取し、RI を測定する。油の気液接触面積も合わせて測定する。次に θ h 加熱後の ΔRI を求める。得られたデータを (5) 式に代入して k 値を求める。なお、加熱はオープン状態で行い、オープン加熱クローズド加熱は行わない。

180℃ における各種フライ油の k の範囲は、およそ $0.5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-4}$ 程度と見られる。

なお、この方法による熱安定性の評価法は、基準油脂分析試験法の「フライ安定性試験」(参 2.12-1996) よりも、簡便かつ迅速に行なうことができる。

3・6・3 耐熱時間 θ の求め方

(6) 式を移項して $\theta = (\Delta RI / k) \cdot (W / S)$ で求めることができる。一例として、耐熱時間はまずどのフライヤーを使うかを決め、更にそのフライヤーに入れるフライ油の重さ Wg を決める。続いてフライ油の表面積 $S \text{ cm}^2$ を測定する (加熱により S が変わる場合は加熱後に行う)。次に使用限界の ΔRI , k, W, S 値を (6) 式に代入して耐熱時間 θ を求める。ここで使用限界の ΔRI を仮に 12×10^{-4} とすれば家庭用フライ鍋の一例では $S/W = 0.35$ で、 $k = 3.0 \times 10^{-4}$ とすれば $\theta = 11.4$ 時間となる。

なお、耐熱時間をフライ作業前に予め知ることができれば、過度に劣化しているフライ油を知らずにそのまま継続使用することを防ぐ、有力な手段となり得るのではないかと考えられる。

3・6・4 フライ油を同一レベルの劣化まで加熱使用する場合

フライ油を実際に使用する場合には、熱安定性の優劣など品質上の k 値の変動、フライヤーの取替え更新などで、S/W を変えるケースが考えられる。そのような場合で、標高が変わらずに、フライ油を同一レベルの劣化まで加熱使用するときは、次式が利用出来る。

$$k_1 \left[\frac{S_1}{W_1} \right] \theta_1 = k_2 \left[\frac{S_2}{W_2} \right] \theta_2 \dots\dots\dots (7) \text{式}$$

ここで同じフライヤーに、フライ油を同量張り込むのであれば、 $(S_1/W_1) = (S_2/W_2)$ で $k_1 \theta_1 = k_2 \theta_2$ となり、同じフライ油であれば $k_1 = k_2$ から、 $(S_1/W_1) \theta_1 = (S_2/W_2) \theta_2$ となる。なお、 $k_1 S_1 W_1 \theta_1$ を今まで使用していたフライ油に関する値であるとするれば、 $k_2 S_2 W_2 \theta_2$ はこれから使用するフライ油に関する値である。

4 おわりに

(4)～(7) 式からも明らかなように、熱安定性の評価や実際のフライ作業に於いて、加熱温度、時間と共に重視すべき要因として S/W 比がある。フライ油の熱劣化に関する研究で、この比を明記した報文は少なく、多くは不記載か、あってもフライヤーのサイズか容量を規定していたに過ぎない。180℃ で加熱した場合でも S/W 比によっては、200℃ あるいは 160℃ に近い劣化速度であった可能性もある。

次に、フライに関しては揚げ油が何回使えるか、使用限界、廃棄基準等の課題がある。これらは揚げ油の汚れ具合と汚れ成分の劣化の問題を除けば、耐熱時間 (θ) の問題である。この時間を求めるには (5) 又は (6) 式によるが、前提条件として許容 ΔRI 値を決めておく必要がある。油脂安定性専門委員会が行った合同実験の結果⁷⁾でも、泡立ち 100% になった時の ΔRI は 12×10^{-4} であり、このレベルが妥当な値と思われる。その他の決め方として、ヨーロッパの一部の国々で規制に利用されている、極性物質が 25～27% となったとき⁸⁾を許容限界とし、これに相当する ΔRI とする方法もある。また、(5) 式から次のような考察も出来る。同じフライ油に対し、シリコン 1 ppm 程度を添加したもの k_1 と、無添加のもの k_0 とでは $k_1 < k_0$ となり、熱安定性に差が生じる。この差を、シリコン 1 ppm がフライ油の反応性を変化させたとみるか、もしくは (5) 式でシリコン添加油の k_1 が、 $k_0 \cdot P/1013$ として観測された結果と見るかである。後者は気液接触面で、気圧 (P) の低下と同じ効果をもたらす酸素密度の低下があったとみることも出来る。

最後に、加熱したフライ油の劣化程度を調べる方法として、物性測定や化学分析の方法が数多くあるが、それらの中でも最も簡便、迅速、しかも少量のサンプルで測定できるのが屈折率である。この屈折率を利用して、劣化速度とそれに及ぼす諸因子の関係を明らかにできた。加熱酸化による屈折率の増加⁹⁾は、ヒドロキシ酸、カルボニル化合物など極性物質の生成、共役二重結合の増加などが原因と考えられる¹⁰⁾ことから、屈折率の測定は簡単ではあるが優れた方法であると考えられる。

熱劣化速度式 (4) 式と、この式から誘導される (5)～(7) 式が、フライ油メーカー、ユーザー、フライヤーメーカーなど幅広い分野で役立てば幸いである。

(受付: 1997 年 12 月 22 日, 受理: 1998 年 3 月 27 日)

文 献

- 1) S.L. Melton, Sajida Jafar, Danielle Syker, M.K. Trigiano, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 71, 1301 (1994).
- 2) Y.H. Hui, "Bailey's Industrial Oil and Fat Prod-

- ucts", Fifth Edition. John Wiley & Sons, Inc. New York. Vol. 3, 429 (1994).
- 3) 太田静行, 油化学, 38, 687 (1989).
 - 4) G.R. Takeoka, G.H. Full, L.T. Dao, *J. Agric. Food Chem.*, 45, 3244 (1997).
 - 5) 原 京子, 長谷川清, 遠藤泰志, 藤本健四郎, 油化学, 43, 57 (1994).
 - 6) 無類井建夫, 福島朱美, 庄下順子, 油化学, 44, 387 (1995).
 - 7) 堀川和夫, 荒木幸夫, 岩本茂夫, 川上 力, 古川正博, 船路徳七, 善田裕文, 中野 司, 平田芳明, 弘井道人, 守本京三, 堤賢太郎, 油化学, 42, 435 (1993).
 - 8) D. Firestone, *INFORM*, 4, 1366 (1993).
 - 9) 戸井文一, 太田静行, 家政学雑誌, 8, 269 (1957).
 - 10) 湯木悦二, 油化学, 16, 410 (1967).
-

[ノート] キビ種子のステロール組成

高津戸 秀・川島 崇弘・角川 悦子

上越教育大学自然系化学教室 (〒943-8512 新潟県上越市山屋敷町 1)

キビ (*Panicum miliaceum*) の種子に含まれるステロール組成について調べた。キビの種子から得たステロール分画をトリメチルシリル誘導体とし、GC-MS 分析を行った。その結果、5種のステロール (コレステロール、カンペステロール、スチグマステロール、シトステロールおよびイソフコステロール) を同定した。コレステロールおよびイソフコステロールのステロール成分中の組成は各々約 3~16% および約 5~12% であった。

(連絡者: 高津戸秀) Vol. 47, No. 6, 605 (1998)

[ノート] 屈折計によるフライ油の熱劣化速度の検討

—フライ油熱劣化の法則—

北 村 啓 三

日清製油株式会社食品開発センター (〒239-0832 神奈川県横須賀市神明町 1 番地)

フライ油の熱劣化速度とそれに及ぼす諸因子との関係を屈折計を用いて調べた。一定条件下でのフライ油の劣化速度は熱安定性定数、気液接触面積、空気の酸素密度に比例し、フライ油の重さに反比例することがわかった (フライ油熱劣化の法則)。空気中の酸素密度は大気圧に比例するので、熱劣化速度式は次のように表わすことができる。

$$\frac{dRI}{d\theta} = k \left[\frac{S}{W} \right] \cdot \frac{P}{1013} \quad (I)$$

$$\Delta RI = k \left[\frac{S}{W} \right] \cdot \theta \cdot \frac{P}{1013} \quad (II)$$

ここで RI: 屈折率 (20~40℃), θ : 加熱時間 (h), k : 熱安定性定数 ($g \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$), S/W : 比表面積 (cm^2/g), P : 大気圧 (hPa) である。 ΔRI 限界値 (e.g. 12×10^{-4} 又は 25~27% 極性物質に相当する ΔRI) が設定されれば、耐熱時間は (II) 式から計算できる。 k の範囲は 180℃ に於いておよそ 0.5×10^{-4} から 5×10^{-4} であった。フライ温度と k の関係は一例として、160℃, 180℃, 200℃ でそれぞれ $k = 2.3 \times 10^{-4}$, 3.2×10^{-4} , 4.8×10^{-4} であった。仮に劣化限界を同じ又は一定レベルまでとすると、次式が利用できる。

$$k_1 \left[\frac{S_1}{W_1} \right] \theta_1 P_1 = k_2 \left[\frac{S_2}{W_2} \right] \theta_2 P_2 \quad (III)$$

ここで $k_1 W_1 S_1 P_1$ と $k_2 W_2 S_2 P_2$ はフライ油の使用条件が互いに異なることを示している。

(連絡者: 北村啓三) Vol. 47, No. 6, 609 (1998)