極微弱発光測定によるフライ油の劣化度判定

薄木理一郎*・鷹左右紀子*・金田尚志*

Estimation of Oxidative Deterioration of Frying Oils by Measurement of Ultraweak Chemiluminescence

RIICHIRO USUKI*, NORIKO TAKASO* and TAKASHI KANEDA*

A study was undertaken to evaluate the oxidative deterioration of frying oils by the measurement of ultraweak chemiluminescence using the single photoelectron counting system. For the measurement of chemical characteristics and chemiluminescence, potato-fried soybean oil was prepared in a laboratory, and 10 kinds of frying oils were also collected from food manufacturers. The results showed that the increase of emission intensity was correlated to the degree of the oxidative deterioration in all frying oils. However, since the deteriorated frying oils revealed different emission intensities depending on their kinds and heating procedures, it was rather difficult to compare them quantitatively. It was suggested that in the case of thermally oxidized soybean oil, there would be various emitting species, in which active oxygen would be partly responsible for chemiluminescence.

(Received Nov. 9, 1979)

近年光エレクトロニクス技術の進歩はめざましく、光電子増倍管の高感度化、高精度化が進み、一秒間に光子が数個という極めて弱い光もカウントすることができるようになった。東北大学電気通信研究所の稲場らは、10年程前から極微弱光検出法の開発研究を行い、既に光電子パルス計数方式による極微弱光測定装置を完成^{1,2,3)}し、いくつかの生化学的^{4,5,6)}、薬学的^{7,8)}応用を試みている。

1962年、VASIL'EVとVICHUTINSKII⁹⁾は自動酸化的連鎖反応によって生成した含酸素化合物(例えばケトン、アルコール、アルデヒドなど)が弱い光を発しうることを指摘した。

油脂劣化の際、酸化反応は大きな役割を果たしているが、著者らは食用油脂の劣化に伴う発光量の測定により油脂の劣化度を判定できるのではないかと考えた。そこで加熱大豆油および自動酸化大豆油の化学特数と発光量を測定したところ、油脂の劣化度と発光量との間にはかなりの相関性があり、極微弱光測定法が油脂および油脂系食品の劣化度判定に適用できることがわかった¹⁰⁾。

本測定法は非常に簡単で、試料(液体、固体を問わない)を何ら前処理することなく石英セル(50×10×43 mm)にとり、一定温度に保持した cell oven に入れて計数するだけであり、これが油脂の劣化度判定あるいは食品製造時の品質管理に常用されれば非常に有効と考える。

本実験で著者らはじゃがいもを揚げるとともに各種フライ食品工場からフライ油を集め、実際のフライ油でも発光量を測定することにより劣化程度を判定できるかを検討した。その結果、油脂の種類により発光量に若干の差は見られたが、フライ油の劣化程度と発光量との間にある程度の相関が認められ、少なくとも同一の油を同一の条件で加熱する際にはフライ油の工程管理に適用できると思われたので以下報告する。

実験方法

1. 試験油の調製

(1) じゃがいもフライ油

水分含量 87%のじゃがいも 10 kg を市販ポテトチップ

* 東北大学農学部食糧化学科 (〒980 仙台市堤通雨宮町 1-1)

Dept. of Food Chemistry, Faculty of Agriculture, Tohoku University. 1-1 Amamiyamachi-Tsutsumidori, Sendai, 980

プス程度に薄切し、3 kg のシリコーン無添加大豆油で8時間フライし、この間1時間ごとに約200 g ずつフライ油を採取した。

(2) フライ食品製造中のフライ油

実際に使用されている10種のフライ油を主として宮城県下の食品工場より集めた。フライ油は、新鮮油を一日だけ使用したもの、盛んに使用中のもの(中間使用油)および廃棄直前のものの3種を集めた。このほか新鮮油も同時に試料とした。

2. 極微弱発光量の測定

東北電子産業(株)製極微弱発光測定装置を用いた。測定温度は液体油の場合は $35 \pm 2^\circ\text{C}$ 、固体脂は $55 \pm 2^\circ\text{C}$ とした。固体脂の場合、 35°C でも測定は可能であるが、発光量が小さくまた試料の採取に手間取るため、 55°C に上げて完全な液体として測定した。発光量は30秒当りの総カウント数として印字し、測定セルをセット後、10～15分間の発光量の平均値を試験油の発光量とした。高く且つ安定した発光量を得るため、0.25φテフロンチューブから毎分約20 mlの酸素を試料油に通じつつ測定した。なお、既報¹⁰⁾したように、通気した酸素が試料油の過酸化物質(POV)およびカルボニル価(COV)に影響を及ぼさないことを確認している。

3. 油脂一般特数の測定

酸価、POV、ヨウ素価、共役不飽和脂肪酸含量は基準油脂分析試験法¹¹⁾により、COVは熊沢、大山法¹²⁾により測定し、着色度は試料油の440 nmにおける吸光度で表わした。

4. 熱酸化大豆油の分画

発光本体を調べるためケイ酸カラムクロマトによる熱酸化大豆油の分画を行った。すなわち、シリコーン無添

加大豆油500 gを通気下 180°C 、32時間加熱して試料油とし、大藤らの実験¹³⁾に準じて3区分に分画した。分画区分についてCOV、共役不飽和酸含量¹¹⁾および発光量を測定した。

実験結果および考察

1. じゃがいもフライ油の劣化と極微弱発光

測定結果をTable 1に示した。8時間フライ油はCOVの上昇が30、ヨウ素価の低下が3程度と、揚げ種を入れない熱酸化油の場合に比較しそれほど劣化していなかったが、揚げたじゃがいもは5時間目位から色、臭いとも悪く、もはや商品価値のないものであった。発光量はフライ時間と共に増加し、とくに、劣化の著しい程発光量は著しく増大した。この結果は揚げ種を入れない油のみの加熱実験結果¹⁰⁾と一致した。

本結果は、極微弱発光測定装置がフライ油の劣化度判定に応用可能なことを示唆した。

2. 各種食品工場のフライ油の劣化と極微弱発光

油揚げ、揚げせんべい、惣菜(天ぷら)、かりんとう、揚げかまぼこ、えびせんべい、フライナッツ、ポテトチップス、ドーナッツ、即席ラーメンに使用したフライ油およびそれぞれの未使用油についての発光量をTable 2に示した。表中、試験油に2(1日使用油)のないものは、継続して油を使用しているため「新鮮油を一日だけ使用した油」としては採取できなかったものであり、4(廃棄油)のないものは、差し油を行って継続使用するため廃棄油の出ないことを示している。

油揚げを揚げた大豆油では、一般特数が示すように加熱時間と共に油の劣化が進行し、発光量も増加した。とくに廃棄直前の油はCOVの上昇、ヨウ素価の減少が大

Table 1. Chemiluminescence and chemical characteristics of potato fried soybean oils with different frying times

Frying time (hour)	A.V.	COV	I.V.	Conjugated unsaturated fatty acid (%)		Brown color	Emission intensity* (counts/30 sec)
				Diene	Triene		
0	0.063	0.6	130	0.53	0.020	0.033	30
1	0.078	12	130	0.71	0.025	0.128	200
2	0.078	15	130	0.75	0.026	0.167	250
3	0.099	17	129	0.77	0.026	0.198	370
4	0.122	23	128	1.02	0.034	0.253	370
5	0.128	25	128	1.06	0.034	0.313	420
6	0.136	26	128	1.11	0.042	0.414	680
7	0.151	25	127	1.19	0.042	0.410	720
8	0.159	31	127	1.29	0.043	0.425	1370

* Emission intensity was measured without bubbling oxygen.

Table 2. Chemiluminescence and chemical characteristics of several kinds of frying oils collected from food manufacturers

(1) Soybean oil used for ABURA-AGE

	POV	A.V.	COV	I.V.	Emission*1
1*2	1.7	0.09	9	134	500
2	3.8	0.86	21	132	1,340
3	8.3	1.28	72	128	5,170
4	15.5	7.65	155	101	7,250

*1 Emission counts/30 sec

*2 Sample oils were designated by number as follows:
1: fresh oil; 2: oil used for one day; 3: oil in the midst of use; 4: oil to be wasted.

(2) Rice salad oil used for fried SENBEI

	POV	A.V.	COV	I.V.	Emission
1	1.6	0.11	12	108	415
3	2.7	0.22	25	107	3,010

(3) Soybean oil used for TEMPURA, croquette and fried fish

	POV	A.V.	COV	I.V.	Emission
1	2.5	0.03	9	134	820
2	3.6	0.24	27	132	1,685
3	3.7	0.59	25	127	9,770

(4) Rice oil used for KARINTŌ

	POV	A.V.	COV	I.V.	Emission
1	5.0	0.12	16	107	665
3	10.1	0.12	31	104	7,100

(5) Rapeseed oil used for fried KAMABOKO

	POV	A.V.	COV	I.V.	Emission
1	1.3	0.05	4	117	280
2*3	4.7	0.14	10	114	1,630
2'	4.2	0.16	9	116	1,030
3	5.7	1.45	99	108	5,010
3'	6.0	1.41	96	111	5,440
4	10.8	3.48	154	104	13,180

*3 2 and 3 represent frying oils used at lower temperature, 2' and 3' represent those at higher temperature.

(6) Soybean-rapeseed oil used for fried shrimp-SENBEI

	POV	A.V.	COV	I.V.	Emission
1	1.9	0.05	13	122	1,055
4	5.0	0.47	32	121	1,910

(7) Palm-shortening oil used for fried nuts

	POV	A.V.	COV	I.V.	Emission
1	0.5	0.04	6	51	1,210
2	0.4	1.16	15	52	3,780
3	0.3	2.15	17	51	7,840
4	1.5	21.70	17	59	1,180

(8) Rice-palm oil used for potatochips

	POV	A.V.	COV	I.V.	Emission
1	1.4	0.07	11	84	725
3	1.7	0.36	17	84	2,260

(9) Cottonseed-shortening oil used for doughnuts

	POV	A.V.	COV	I.V.	Emission
1	2.0	0.04	18	50	555
3	7.6	2.67	50	36	10,430
4	9.0	3.07	60	33	13,335

(10) Lard-palm oil used for instant Chinese noodles

	POV	A.V.	COV	I.V.	Emission*4
1	1.0	0.12	10	63	6,535
3m*5	6.4	0.12	17	63	6,900
3n	5.2	0.13	17	64	9,190
3e	4.5	0.13	16	64	9,270

*4 Emission intensity was measured at 57°C.

*5 Abbreviation; 3m: sampling at morning, 3n: at noon, 3e: at evening.

きく、発光量も7,250と高く、かなり劣化が認められた。(3)に示した惣菜揚げ油は、2の段階で植物性の天ぷらを一皿揚げたのち、3でコロケ、魚フライ等動物性の材料をフライしたものであり、動物性のものを揚げると油の劣化、発光量ともかなり増大した。揚げかまぼこ(5)

の場合、低温鍋(2,3)と高温鍋(2',3')の二度揚げを行っていたので両油について測定したが、両者間における劣化度および発光量の差はそれほど認められなかった。しかし廃棄直前の油は劣化が著しく発光量も13,180と最高に近い値を示した。ドーナツ(9)を揚げた綿実・ショ-

トニング (57°Cで測定) の場合, 中間使用中の油でもかなり劣化していることが明らかとなった。

即席ラーメン(10)(57°Cで測定)の場合は, 朝・昼・晩の3回採取して測定したが, これらフライ油間の劣化程度には大きな差は見られなかった。しかし発光量は加熱時間がのびるにつれ増加し, 酸価および COV のわずかな上昇と対応している可能性があった。

前報¹⁰⁾に報じたごとく, 熱酸化油の場合は自動酸化油と異なり劣化の進行につれ発光量は増加したが, フライナッツ(7)の廃棄直前油だけが唯一の例外であった。この油は酸価, ヨウ素価が著しく増加しており, 他の油が混入した可能性が考えられる。

以上の測定結果より, 食品工場でのフライ油の劣化程度と発光量との間にはある程度の相関性が存在し, 35°Cで測定した発光量が7,000を越える油はかなり劣化していると云えた。ところが, 例えば油揚げフライ油4

(7,250)とナッツフライ油3(7,840)の発光量にあまり差がないのに対し, フライ油の劣化程度には大きな差が見られたように, 発光量の値から直ちに油脂の一般特徴を予測することには無理があるように思われた。しかし, じゃがいもフライ油における実験から考えると, 同じ揚げ種を同じ油脂を用いて同一条件でフライする場合の工程管理に 응용が可能であろう。

3. 熱酸化大豆油の発光本体についての検討

自動酸化, 熱酸化を問わず酸化油脂が発する極微弱光の本体はなお不明である。熱酸化大豆油の発光本体を調べるために行ったケイ酸カラムクロマトの分画結果と, 各分画区分の発光量, COV, 共役不飽和酸含量を Table 3に示した。分画した3区分のうち, フラクション (Fr.) 3の発光量が最も大きかったが, 各 Fr. の発光量の分画前発光量に対する寄与率を算出すると, 各 Fr. 間に大きな差はなく, ケイ酸カラムによる分画で発光本体を濃縮

Table 3. Fractionation of thermally oxidized soybean oil by silicic acid column chromatography

Fraction (Eluting solvent)	Fr. 1 (IPE*)	Fr. 2 (IPE-ether=1:1)	Fr. 3 (Ether)	Oil before fractionation
Yield (%)	56.5	33.9	9.6	—
Emission count	1230	3585	8680	4435
Contribution to total emission (%)**	25	45	30	—
COV	259	575	586	318
Conjugated diene (%)	3.66	5.34	5.52	4.36
Conjugated triene (%)	0	0	0.02	0.03

* Isopropyl ether

** Emission of each fraction×Yield

Σ (Emission of each fraction×Yield)

Fig. 1. Emission spectra of three fractions separated from the thermally oxidized soybean oil.

* The wave length region of the spectral analyzer is from 270 nm to 680 nm with a resolution about 30 nm. The measured emission intensity was processed by NOVA 3 mini-computer and displayed on a cathode ray tube.

することはできなかった。3区分を東北大学電気通信研究所の Spectral Analyzer^{8,14)}で発光スペクトルをとったところ (Fig. 1), 各 Fr. は各々異なったスペクトルを示し, INABA ら¹⁴⁾および KAHN ら¹⁶⁾が報告している一重項酸素のスペクトルとも異なっており, 熱酸化大豆油の発光本体が単一でないことをうかがわせた。

著者らは本実験以外に熱酸化大豆油からカルボニル化合物を分離し, 未加熱大豆油および熱酸化大豆油に添加して発光量を測定したところ, カルボニル添加未加熱大豆油では 100 counts/30 sec の発光量の増加が認められたのに対し, 熱酸化大豆油では 3,100 の発光量の増加を観察した。このことは熱酸化油がある種の“活性化する雰囲気”をもっており, それがカルボニル化合物を励起して発光させたと考えられることもできる。NATHAN ら¹⁶⁾も実験的証明はないが, 有機化合物の酸化反応で生ずる発光の本体を励起状態のケトンと想定している。

一方, 活性型酸素の発光本体としての可能性も考えられる。すなわち, 既報の実験¹⁰⁾において, 酸素通気して測定した発光量が酸素なし測定値より常に高いこと, および劣化が著しい程両者の差が拡大されることを認めている。また, 本実験で調製した熱酸化大豆油に市販酸素素剤 (鉄系) を直接添加すると発光量が減少することを認めた。

このように熱酸化油の発光は複雑なことがわかったが解明するまでには至らなかった。今後も研究を続け, 発光本体を明らかにすることにより, 本技術によるフライ油および酸敗油脂の劣化度判定を確固たるものにしたいと考えている。

要 約

フライ油から発する非常に弱い光の量を「極微弱光測定装置」で計測することによりフライ油の劣化度を判定しようとした。

(1) ジャガイモを実験室的にフライした大豆油はフライ時間と共に発光量を増した。

(2) 10種のフライ油を食品工場より集め, 油の一般特徴および発光量を測定したところ, フライ油の劣化が著しいほど発光量が大きく, 両者の間にある程度の相関性を認めた。

(3) 熱酸化大豆油の発光本体は単一ではなく, 一部に活性型酸素が関与していると推定された。

本研究の主要な部分は日本食品工業学会第26回大会 (1979, 仙台) で発表した。

終りに臨み, 装置の貸与をはじめ種々御援助いただいた東北電子産業 (株) 社長佐伯昭雄理化学博士, およびスペクトル測定など種々御協力いただいた東北大学電気通信研究所稲場文男教授, 山岸昭雄助手, 田久長一技官に感謝します。

文 献

- 1) INABA, H., KANEKO, N. and ICHIMURA, T.: *IEEE J. Quantum Electronics*, QE-5, 320 (1969).
- 2) SHIMIZU, Y., INABA, H., MIZUNO, K., HATA, K., and TOMIOKA, S.: *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, IM-22, 153 (1973).
- 3) INABA, H., SHIMIZU, Y., and TSUJI, Y.: *Japan J. Appl. Phys.* 14, Supp. 14-1, 23 (1975).
- 4) NAKANO, M., NOGUCHI, T., SUGIOKA, K., FUKUYAMA, H., SATO, M., SHIMIZU, Y., TSUJI, Y. and INABA, H.: *J. Biol. Chem.*, 250, 2404 (1975).
- 5) NAKANO, M., TAKAYAMA, K., SHIMIZU, Y., TSUJI, Y., INABA, H. and MIGITA, T.: *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 1974 (1976).
- 6) NAKANO, M. and SUGIOKA, K.: *Arch. Biochem. Biophys.*, 181, 371 (1977).
- 7) 水野光司・熊木健治・畑 俊一・西井易穂・富岡穂一: 薬学雑誌, 98, 513 (1978).
- 8) 水野光司・熊木健治・畑 俊一・富岡穂一: 同上, 98, 520 (1978).
- 9) VASIL'EV, R.F. and VICHUTINSKII, A.A.: *Nature*, 194, 1276 (1962).
- 10) USUKI, R., KANEDA, T., YAMAGISHI, A., TAKYU, C. and INABA, H.: *J. Food Sci.*, 44, (6), 1,573 (1979).
- 11) 日本油化学協会編: 基準油脂分析試験法.
- 12) 熊沢 恒・大山 保: 油化学, 14, 167 (1965).
- 13) 大藤 武彦・桜井 和恵・金田 尚志: 同, 21, 68 (1972).
- 14) INABA, H., SHIMIZU, Y., TSUJI, Y. and YAMAGISHI, A.: *Photochem. Photobiol.*, 30, 169 (1979).
- 15) KHAN, A.U. and KASHA, M.: *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 3293 (1970).
- 16) NATHAN, R.A., MENDENHALL, G.D. and WALLACE, J.D.: *Ind. Res.*, 17, (13), 62 (1975).

(昭和54年11月9日受理)