フライ試験によるトコフェロールのパーム油に およぼす酸化防止効果

青山 稔*・丸山武紀*・新谷 勲*・赤塚慎一郎**

Antioxidant Effects of Tocopherols on Palm Oil by Frying Tests

Minoru AOYAMA*, Takenori MARUYAMA*, Isao NIHYA* and
Shinichiro AKATSUKA**

*Japan Institute of Oils & Fats, Other Foods Inspection,
Foundation, 3-27-8, Nihonbashi-Hamacho, Chuo-ku, Tokyo 103

**Eisai Co., Ltd., 5-5-5, Koishikawa, Bunkyo-ku, Tokyo 112

Antioxidant efficiencies of α -, γ - and δ -tocopherols (Toc) in vegetable oils were investigated by a storage test of potato chips fried with palm oil. (1) In addition to palm oil in freshly use, α -, γ - and δ -Tocs showed no effects on the autoxidation of the potato chips in continuous frying. (2) In addition to palm oil in continuously use, γ - and δ -Tocs showed considerable effects. The effect of δ -Toc was higher than that of γ -Toc. The effects became higher with an increase of the added amounts and lower with an increase of the frying times. (3) α -Toc in the palm oil was markedly consumed in the continuous frying, but the most of γ - and δ -Tocs remained. The similar trend had observed in the oven or AOM tests. (4) The residual amounts of tocotrienol (Toc-3) which contained inherently in the palm oil was the highest in δ -Toc-3, followed by γ -Toc-3 and α -Toc-3. The trend of Toc-3 was similar to that of Toc.

(Received Mar. 11, 1987)

トコフェロール (Toc) の抗酸化力は、動物脂に対しては効果的であるが、植物油脂では添加することによりむしろ酸化を促進することが知られている。この相違は油脂既存の Toc 含有量、構成脂肪酸の組成などによるものといわれている¹⁾。従って、植物油脂で調製した油脂加工食品には、Toc は抗酸化剤としてあまり用いられない。

著者らは先にポテトチップの酸化安定性におよぼす Toc の効果について検討した²⁾。その際、パーム油でポテトチップを調製した場合、Toc の添加は、酸化防止効果になんら寄与しないことを明らかにした。しかし、ポテトチップフライ後のパーム油について AOM 試験器で酸化安定性を試験したところ、 γ -及び δ -Toc 添加油は無添加油よりも安定性に優れていることを見い出

した。このことは、パーム油で継続的にフライを行う場合には、Toc がその酸化防止に有効ではないかと推察した。

そこで本研究ではパーム油をフライ油に用いる場合の Toc の酸化防止効果について検討したので報告する。

実験方法

1. 試料

パーム油は、油脂工場での精製直後のものを用いた。パーム油には総 Toc が 7.0 mg/100 g 及び総トコリエノールが 11.8 mg/100 g (α -Toc 換算) 含まれていた。Toc は d 体の α -, γ -, δ -Toc を用いた。これらの純度はいずれも 90% 以上である。フライ油への添加には純度を補正した。

* 財団法人 日本食品油脂検査協会 (〒 103 東京都中央区日本橋浜町 3-27-8)

** エーザイ株式会社 (〒 112 東京都文京区小石川 5-5-5)

じゃがいもは市販品 (品種: だんしゃく) を厚さ約 1.5 mm にスライスし, 冷水に一夜浸漬した後, フライ直前に水切りした.

2. 装置

通常のフライはフライ槽に 18×19 (深さ) cm (4.5 l)

の丸型ステンレスポットを, 熱源には家庭用の電気コンロ (1.2 kW) を用いた.

大量の油でフライする場合はフライ槽には 35×30×15 (深さ) cm のステンレス製深型バットを熱源には投込み型ヒーター (1.2 kW) を用いた.

Scheme 1 Procedures of adding tocopherol to palm oil in freshly and continuously use of frying and frying potato chips for the storage test

Table 1 Effect of tocopherol on the autoxidation of potato chips fried with the palm oil in freshly used in the storage test (at 60℃)

Tocopherol added (%)	Time of frying	PV of lipid fraction							
		0	7	14	21	28	35	42	49(days)
No addition	1	2.5	3.0	5.1	9.0	14.9	23.8	29.6	35.4
	5	3.3	5.4	7.8	13.2	18.8	24.2	30.5	36.2
	10	4.3	6.6	9.5	13.3	19.0	25.5	30.6	37.1
γ -	0.03	1	3.1	3.4	6.7	12.5	20.1	28.7	33.4
		5	3.7	6.3	9.9	15.9	21.5	28.9	36.6
		10	4.2	7.7	10.8	16.8	22.1	30.6	38.8
	0.07	1	3.2	3.7	6.6	15.7	22.9	28.5	33.4
		5	4.2	6.1	10.4	15.7	23.3	29.4	36.6
		10	4.4	7.6	10.8	16.3	24.7	30.6	38.8
	δ -	1	3.2	3.4	5.1	10.3	16.3	23.6	31.1
		5	3.6	5.8	8.8	12.1	19.8	27.5	33.0
		10	4.1	7.1	9.5	15.8	21.0	27.7	35.8
	0.07	1	3.1	2.9	5.2	10.5	18.0	24.9	33.6
		5	3.7	5.6	9.2	13.8	22.2	29.6	35.7
		10	4.3	7.8	11.9	17.9	23.9	33.1	37.8

3. Toc の添加とポテトチップの調製

フライ操作は Scheme 1 に示したように Toc を新油へ添加した場合と継続フライの途中で添加した場合とに別けて行った。

新油への添加の場合のフライ条件は次のとおりである。

フライ油: 2 kg

Toc 添加量: 0, 0.03, 0.07%

じゃがいも: 300 g/回

フライ回数: 10 回

フライ温度: 170°C, 11 分間

継続フライでの添加は、あらかじめ Toc 無添加のパーム油 10 kg でじゃがいもを毎回 500 g, 連続 5 回フライする。この操作を 2 回くり返して約 20 kg の油を調

製した。これを 2 kg ずつに別けてから所定の Toc を添加し、以後、新油のフライと同様にポテトチップを調製した。なお、フライ回数の増加に伴ってフライ油量が減少するが、“差し油”はいずれの場合にも行わなかった。

4. 酸化安定性試験

ポテトチップは連続フライにおける初回、5 回及び 10 回目のものをそれぞれポリエチレン製の袋に入れて封をし、60°C の恒温槽（ヤマト科学社製 IL-81 型）に保存し、経日的に過酸化物質（PV）を測定した。

5. 分析方法

ポテトチップの PV は分取した油脂について測定した³⁾。またフライ油の一般性状は基準油脂分析試験法⁴⁾

Table 2 Effect of tocopherol on the autoxidation of potato chips fried with the palm oil in continuously used in the storage test (at 60°C)

Tocopherol added (%)	Time of frying	PV of lipid fraction									
		0	7	14	21	28	35	42	49	63	77(days)
No addition	1	5.6	7.7	9.4	12.9	17.7	21.6	29.0	37.2	—	—
	5	6.0	8.6	10.0	14.8	17.0	21.7	30.0	38.3	—	—
	10	6.0	8.6	11.7	14.6	18.2	24.1	34.6	55.5	—	—
α - 0.05	1	7.8	12.0	14.4	19.2	44.2	54.0	—	—	—	—
	5	7.7	12.1	15.5	18.9	41.4	50.5	—	—	—	—
	10	8.0	13.0	15.5	20.3	45.0	56.3	—	—	—	—
γ - 0.03	1	5.5	7.5	9.0	9.9	16.0	18.9	25.0	28.3	32.6	40.5
	5	5.8	7.9	9.4	11.6	16.1	19.8	25.4	29.3	32.8	42.0
	10	5.9	7.8	9.9	12.2	16.9	22.1	28.9	30.7	38.2	49.1
0.05	1	5.6	7.5	9.7	11.8	17.8	18.8	27.3	28.4	31.6	39.2
	5	5.7	7.6	9.3	11.5	16.8	19.7	27.1	29.6	35.7	42.4
	10	5.6	7.6	9.6	11.7	17.2	23.1	29.0	32.6	39.8	49.6
0.07	1	5.7	7.7	9.5	12.6	16.2	19.8	26.7	29.8	34.0	39.0
	5	5.6	8.5	9.8	13.0	17.1	21.2	27.6	29.9	34.1	41.3
	10	5.9	8.6	10.0	15.8	18.0	24.9	30.9	33.9	40.2	48.4
δ - 0.03	1	5.6	7.4	8.3	10.4	13.1	17.8	21.2	22.7	27.0	33.4
	5	5.8	7.2	9.0	10.5	15.1	18.8	21.6	25.6	30.3	38.8
	10	6.2	8.0	9.0	13.3	17.7	21.8	26.5	27.2	36.1	40.7
0.05	1	5.7	7.3	9.2	11.1	13.9	15.0	20.8	23.1	26.2	35.6
	5	5.8	7.7	9.1	11.2	14.2	17.1	24.6	26.0	30.6	41.5
	10	5.7	7.6	8.9	11.2	14.8	21.4	27.0	27.6	34.2	44.8
0.07	1	5.0	7.2	8.6	11.3	13.0	16.9	19.9	23.5	25.3	34.9
	5	5.9	7.5	8.7	11.8	14.3	19.0	21.9	25.9	29.6	40.1
	10	5.7	7.8	9.0	12.9	16.9	22.2	26.3	29.5	33.5	43.9

に従い、Toc は HPLC 法で行った⁵⁾。また、トコトリエノール (Toc-3) は、Toc の HPLC で検出されるピークを α -Toc を標準品として算出した。

実験結果及び考察

1. 新油における酸化防止効果

ポテトチップの 60°C 保存における PV の経日変化を Table 1 に示した。各試験区の初回フライによるポテトチップの PV はいずれもほぼ同様に増加した。この傾向は前報²⁾の結果と一致する。フライ回数の増加による影響についてみると、Toc 無添加区のものには、差が現れなかった。一方 γ -及び δ -Toc 添加区ではフライ回数が 5, 10 と多くなるにつれて、ポテトチップの酸化安定性は低下し、その傾向は添加量が増えるに従って顕著になった。

パーム油に対して Toc 同族体は α -Toc の場合、酸化促進作用を示し、 γ -及び δ -Toc は酸化防止作用を示すことが AOM 試験より確かめられている⁶⁾。しかしポテトチップにその効果が現れなかったのは、AOM 試験とフライ試験とでの加熱条件の相違、さらに揚げ種（じゃがいも）に由来する種々の物質の蓄積などの影響によるものであろう。

2. 継続フライにおける酸化防止効果

フライの継続中で Toc をフライ油へ添加し、調製し

たポテトチップの経日変化を Table 2 に示した。Toc 無添加区ではフライ初回及び 5 回目のポテトチップは保存 42 日目で PV が約 30 になり、新油による酸化安定性 (Table 1) とほぼ同様である。しかし、フライ 10 回目のポテトチップは、これらよりも明らかに PV が高く、特に保存日数が増すに従って、その差が大きくなる。継続フライ実験では Scheme 1 に示したように、あらかじめ油 1 kg 当り 250 g のじゃがいもをフライした後のフライであり、10 回目は通算 1.75 kg の処理量になったためであらう。

Toc 添加区におけるポテトチップの経日変化についてみると、 γ -及び δ -Toc は PV の増加を抑制し、抗酸化作用を示した。この効果は γ -よりも δ -Toc の方が勝る。添加量は 0.07% が強く次いで 0.05, 0.03% であるがその差は少ない。またフライ回数が少ないほど効果が大きいことが判明した。一方、 α -Toc の添加は PV の増加を速め、ポテトチップの酸化安定性を低下させる作用を示した。この現象はオープン試験、AOM 試験の挙動^{6,7)}と一致する。

これらの結果からパーム油で継続的にフライをする場合には、Toc の添加は酸化防止効果が得られる。そして添加方法は、ある程度フライが進んでから δ -Toc を少量ずつ回数多く加えると効果的なことを示している。

Table 3 Analytical results of the palm oil in freshly used with and without the addition of tocopherol, before and after frying potato chips for the storage test

Tocopherol added (%)	IV	AV	PV	Color*	Tocopherols (mg/100 g)			Tocotrienols (mg/100 g)		
					α -	γ -	δ -	α -	γ -	δ -
Before frying										
No addition	51.2	0.1	0.5	3	5.4	0.3	1.3	5.0	5.0	1.8
γ - 0.03	—	—	—	—	5.7	31.6	1.4	5.4	5.5	1.9
0.07	—	—	—	—	5.5	74.6	1.4	5.2	5.1	1.9
δ - 0.03	—	—	—	—	5.3	1.0	33.3	4.9	4.9	1.8
0.07	—	—	—	—	5.7	2.2	75.6	5.3	4.8	1.8
After frying										
No addition	50.6	0.1	9.3	4	3.2	0.3	0.6	2.8	3.3	1.8
γ - 0.03	50.5	0.1	10.7	4	3.2	19.3	0.6	2.8	3.5	1.7
0.07	50.8	0.1	10.7	4	3.3	49.1	2.1	2.9	3.3	1.8
δ - 0.03	50.7	0.1	10.2	4	3.2	0.9	30.0	2.7	3.1	1.7
0.07	50.0	0.1	9.7	4	3.7	1.7	67.4	2.7	3.0	1.7

* by the GARDNER method

Table 4 Analytical results of the palm oil in continuously used with and without the addition of tocopherol, before and after frying potato chips for the storage test

Tocopherol added (%)	IV	AV	PV	Color*	Tocopherols (mg/100 g)			Tocotrienols (mg/100 g)		
					α -	γ -	δ -	α -	γ -	δ -
Before frying No addition	50.8	0.1	8.6	4	3.5	0.3	0.8	2.4	3.6	1.6
α - 0.05	—	—	—	—	51.3	0.4	0.5	2.4	3.5	1.5
γ - 0.03	—	—	—	—	3.5	33.1	0.6	2.5	3.6	1.7
0.05	—	—	—	—	3.4	54.7	0.7	2.5	3.5	1.7
0.07	—	—	—	—	3.4	72.4	0.5	2.5	3.6	1.6
δ - 0.03	—	—	—	—	3.6	1.0	32.4	2.4	3.6	1.5
0.05	—	—	—	—	3.6	2.0	53.6	2.3	3.7	1.6
0.07	—	—	—	—	3.4	2.6	70.8	2.4	3.5	1.5
After frying No addition	50.0	0.1	10.2	4	0.5	0.0	0.0	0.0	1.1	0.6
α - 0.05	49.6	0.1	11.0	4	5.6	0.0	0.0	0.0	1.2	0.6
γ - 0.03	50.1	0.1	10.3	4	0.8	18.9	0.0	0.0	1.1	0.6
0.05	50.4	0.1	10.6	4	0.7	33.9	0.0	0.0	1.3	0.7
0.07	50.2	0.1	10.1	4	0.8	51.4	0.0	0.0	1.4	0.6
δ - 0.03	50.1	0.1	10.1	4	0.5	0.3	25.3	0.0	0.9	0.7
0.05	50.0	0.1	10.3	4	0.8	1.0	44.5	0.0	1.0	0.6
0.07	50.1	0.1	10.5	4	0.6	1.4	60.2	0.0	1.1	0.7

* by the GARDNER method

3. フライ油の性状

新油によるフライ前及び10回フライ後の一般性状、Toc及びToc-3の含有量をTable 3に示した。フライ後の油脂はフライ前に比べてIVが低下し、PVが高く、着色しているのでポテトチップの調製により劣化したことは明らかである。しかし、これらの性状はToc添加油と無添加油とで、差異がみられない。従って、添加したTocが、パーム油の酸化防止に、特に寄与しているとはみなされない。

Tocの含有量についてみると、Toc無添加のパーム油でも10回フライ後の油脂に比較的多く残存していた。また γ -及び δ -Tocを添加したものは、残存量及び率とも高い。この残存性が γ -よりも δ -Tocが高いことはオープン試験やAOM試験による結果⁶⁾と同様である。

パーム油にはToc-3が通常の油脂よりも多く含まれ、これがTocと同様に抗酸化性を示すことが知られている⁸⁾。Toc-3の含有量は少ないので結論づけることは出

来ないが、Toc-3同族体間の残存率は δ -Toc-3が最も高く次いで γ -Toc-3、 α -Toc-3の順であった。この傾向はTocと類似している。

継続フライによるフライ油脂の性状をTable 4に示した。あらかじめフライした油脂の一般性状、Toc及びToc-3の含有量は新油による、10回フライ後のもの(Table 3)とほぼ同等であった。このフライ油に新たにTocを添加し、再度10回フライした後では、一般状態はそれほど変らない。Toc残存量では無添加のものからは検出されず、また、 α -Toc添加のもの残存量が著しく少ないのが特徴的である。 γ -および δ -添加区の残存量は新油に添加した場合の残存量と同等である。また、Toc-3の残存率は新油によるフライに比べて相当少ない量であった。

継続フライにおけるTocの添加は明らかにポテトチップの酸化を抑制する。しかし、その作用は単なるTocの残存量によるものでなく、他の要因との相乗性によるものと考えられる。

近年パーム油はフライ用油脂としての利用度が増大してきた⁹⁾。フライ用油脂の酸化安定性は、油脂の耐久性、さらに二次製品の保存性を保つ上で重要で、この対策に通常、酸化防止剤が使われている。合成酸化防止剤は抗酸化力が強く安価であるが、熱安定性に乏しいためフライ操作を経る場合にはその効力が低下する¹⁰⁾。一方、Toc の抗酸化力は合成酸化防止剤よりも劣るが、耐熱性に優れているのでフライ食品での効果が大きい。しかし、その酸化防止作用はラードのような動物脂の場合に限られ、植物油では逆作用を示すためあまり用いられていない。しかし、本研究では、パーム油で継続的にフライする際に、ある程度フライが進んだ時点で Toc をフライ油へ添加すると、二次製品の酸化安定性が向上することを見出した。このことはパーム油の酸化防止策になるとともに、他の植物油において Toc を使用するに当たりの 1 つの指標になるものと考えられる。

要 約

α -, γ - 及び δ -Toc の植物油に対する抗酸化力について、それらを新鮮な状態及び継続的にフライ油として使用中に添加したパーム油を用いて調製したポテトチップの保存試験により検討した。

(1) 新油に Toc を添加した場合、フライ回数が増えた時点で調製したポテトチップに対しても各 Toc は酸化防止効果を示さなかった。

(2) 継続的に使用中の油に Toc を添加した場合、 γ - 及び δ -Toc はポテトチップに対して酸化防止効果を示し、その効果は γ -Toc より δ -Toc のほうが、また添加量が多いほど、さらにフライ回数が少ないほど大きかった。一方、 α -Toc はポテトチップの酸化を促進した。

(3) フライ回数の増加に伴う Toc の消失傾向は α -Toc の場合著しかった。 γ -及び δ -Toc は新油及び継続的に使用中のいずれの場合にも残存量が多く、その傾向はオープン試験や AOM 試験の場合と同様であっ

た。

(4) パーム油自体に含まれている Toc-3 は、 δ -Toc-3 が最も多く残存し、次いで γ -, α -Toc-3 の順であった。この Toc-3 同族体の挙動は Toc 同族体と類似していた。

本研究を進めるにあたり、Toc の提供に御協力いただいたエーザイ株式会社に、また有益な御助言をいただいたエーザイ株式会社化成事業部小西克和部長並びに財団法人日本食品油脂検査協会兼松 弘博士に深謝いたします。

文 献

- 1) 梶本五郎：抗酸化剤の理論と実際（三秀書房，東京）p. 35 (1984)。
- 2) 青山 稔・丸山武紀・新谷 勲・赤塚慎一郎：日食工誌，**33**，407 (1986)。
- 3) 厚生省環境衛生局長通知：環食第 248 号，昭和 52 年 11 月 16 日。
- 4) 日本油化学協会編：基準油脂分析試験法，2.3.1.3-71，2.4.1-83，2.4.5.1-71，2.4.12-71。
- 5) 福場博保：食品分析法，日本食品工業学会食品分析法編集委員会編（光琳，東京），p. 482 (1982)。
- 6) 兼松 弘・青山 稔・丸山武紀・新谷 勲・松本太郎：油化学，**33**，241 (1984)。
- 7) 兼松 弘・青山 稔・丸山武紀・新谷 勲・塚本正人・東海林茂・松本太郎：油化学，**32**，475 (1983)。
- 8) LEA, C.H.: *J. Sci. Food Agric.*, **10**, 537 (1959); 11, 212, (1960)。
- 9) 日本マーガリン工業会編：食用加工油脂昭和 60 年統計年報 p. 68 (1986)。
- 10) 青山 稔・丸山武紀・兼松 弘・新谷 勲・塚本正人・東海林茂・松本太郎：油化学，**35**，162 (1986)。

(昭和 62 年 3 月 11 日受理)