

## 食用油の加熱劣化に対する新しい評価方法の開発

佐藤 大道, 山口 悟\*

†茨城県立日立第一高等学校 化学部 〒317-0063 茨城県日立市若葉町 3-15-1

(2020年9月10日 受付; 2020年9月30日 受理)

## Abstract

“とんかつ”などの揚げ物を作る際に大量の食用油が必要となる。食用油を定期的に交換しないと、その油の品質が低下し風味や触感が悪くなり美味しいとんかつではなくなってしまう。さらに、このような状況が進行した食品を摂取した場合、健康に悪影響を及ぼすようになる。したがって、美味しく安全なとんかつを食べるためにも、油の的確な交換のタイミングを知るための、簡単にできる油の劣化程度(劣化度)の評価方法が必要である。そこで本研究では、油の劣化を調査し、油の劣化度を簡単に知ることができる新たな評価法の確立を目的とした。

文献調査から、油の加熱劣化により過酸化物質、その分解物、重合物、および遊離脂肪酸からなる“極性化合物”が生成され、これが原因で食品の風味や食感の低下、健康被害が起こることがわかった。現在日本では衛生規範で、油の劣化度は酸価、カルボニル価、そして発煙点における決められた値を指針としている。しかしながら、これは油の劣化により生成される“極性化合物”の全てを測定しているわけでないため、十分な評価方法とはいえない。そこで、油の加熱により壊れていない油の分子から劣化度を評価する“セッケン法”を考案した。結果として、食用油の劣化の指標の1つである酸価“AV”を簡易的に測ることのできるAV試験紙での測定より、劣化度を詳細に評価できることがわかった。油の劣化度を簡単に評価する方法として、“セッケン法”は有用であることが示唆された。

## Introduction

日本の国民食として親しまれている“とんかつ”は揚げ物であるために大量の食用油が必要である。その際、食用油を定期的に交換しないと、油の品質が低下し風味や食感が悪くなり、美味しいとんかつではなくなってしまう。また、このように劣化した油で揚げられたとんかつを食べた場合、劣化油症候群や食中毒といった健康被害を引き起こす可能性がある。したがって、美味しく安全なとんかつを作るためには、油の的確な交換の時期を知るための、簡単にできる油の劣化程度(劣化度)の評価方法が必要である。

食用油を加熱すると“極性化合物”が生成される<sup>1)</sup>。極性化合物とは油脂以外のすべての劣化生成物で過酸化物質、その分解物、重合物、および遊離脂肪酸などの化合物である。既存の油の劣化度の評価方法として、加熱劣化の場合は過酸化物質価以外に、酸価“Acid Value; AV”, カルボニル価“Carbonyl Value; CV”, アニシジン価“Anisidine Value; AnV”, 重合物量, 極性化合物量“Polar Compounds; PC”などの定量分析がある<sup>2)</sup>。その他簡易的な方法として、着色, 臭気, 粘度および泡立ちなどの物理的な評価や官能評価があることがわかった<sup>2) 3)</sup>。日本における食用油の使用上の管理基準として“弁当および惣菜の衛生規範”があり<sup>3)</sup>、その中で使用中の揚げ油は、AVが2.5以下、CVが50以下、発煙点170°C以上であることとある。この基準を超えたものは、すべて新しい油脂と交換する必要があると書かれてあった。しかしながら、これらは油の劣化に

より生成される“極性化合物”の全てを測定しているわけでないため、十分な評価方法とはいえない。そこで本研究では、油の劣化度を簡単に知ることができる新たな評価法の確立を目的とした。

## Experimental

## 器具

50 mL ビーカー, 200 mL ビーカー, 湯浴, ガラス棒, こまごめピペット, ガーゼ, 温度計, AV 試験紙 (柴田科学株式会社)

## 試薬

水酸化ナトリウム (関東化学 鹿一級), エタノール (関東化学 鹿一級), 塩化ナトリウム (純正化学 一級)

## セッケン法

実験は参考文献 4)を参照して、次の手順で行った。得られたセッケンの収率は3回の実験から得られた平均値である。

- (1) 50 mL ビーカーに油 5.0 g をとり、約 70 °C の湯浴で温めた。
- (2) ガラス棒でかき混ぜながら、エタノール 5.0 mL と 6.0 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 4.0 mL を加え、15 分間加熱攪拌した。
- (3) 得られた生成物(セッケン)を、塩化ナトリウム飽和水溶液 50 mL に加え、ガラス棒でほぐすようによく混合した。

\* Corresponding author. e-mail address: ymgstr@\*\*\*  
\*\*\* =outlook.jp

- (4) 得られたセッケンを冷ましてから、ガーゼでこしとり、さらに水分をしぼった。
- (5) 得られたセッケンを1日乾かし、質量を測定した。

### 酸価 AV 試験紙による油の劣化測定

AV 試験紙の試験部分を1分間油に浸し、標準カラーチャートと比較した。判定は、1.5, 2.5, 3.5 の3段階で行った。

## Results and Discussion

食用油は、室温付近で保存しておくだけで空気中の酸素によって自動酸化が起こり、てんぷら油やフライ油のような揚げ油として使用すれば加熱劣化が引き起こされる<sup>1)</sup>。また、食用油は加熱劣化されると“極性化合物”と呼ばれる劣化生成物を生じる<sup>1)</sup>。極性化合物とは油脂以外のすべての劣化生成物であり、過酸化物質、その分解物、重合物、および遊離脂肪酸などの化合物である。この極性化合物により、風味や食感の低下が生じ、栄養価も低下する。さらに、加熱劣化が進行した食品を摂取した場合、健康に悪影響を及ぼすようになる<sup>2)</sup>。

既存の油の劣化度の評価方法として、自動酸化の場合は主に過酸化物質価“Peroxide Value; PV”，加熱劣化の場合は過酸化物質価以外に、酸価“Acid Value; AV”，カルボニル価“Carbonyl Value; CV”，アニシジン価“Anisidine Value; AnV”，重合物量、極性化合物量“Polar Compounds; PC”などの定量分析のほか、着色、臭気、粘度および泡立ちなどの物理的な評価や官能評価がある<sup>2)3)</sup>。日本における食用油の使用上の管理基準として“弁当および惣菜の衛生規範”があり<sup>3)</sup>、その中で使用中の揚げ油は、AVが2.5以下、CVが50以下、発煙点170°C以上であることという記述があった。これらの基準を超えたものは、すべて新しい油脂と交換するとある。しかしながら、これは極性化合物の一部のみを測定しているだけなので、油の加熱劣化を評価する方法として十分ではないと考えられる。

一方、ヨーロッパ各国での揚げ油の廃棄基準は極性化合物量“PC%”で、25%が目安とされている<sup>1)</sup>。ドイツの基準では揚げ油の廃棄はPC27%と規定されている<sup>1)</sup>。極性化合物定量法はIUPACにおいて合同実験を経て基準化され、また、AOAC公定法にもIUPAC-AOAC法として採用されている<sup>6)7)</sup>。この方法は揚げ油中のトリアシルグリセロールを主体とする非極性化合物を定量し、その残部を極性化合物とみなして百分率で算出した値である<sup>2)</sup>。この方法はオープンカラムクロマトグラフィーであるため、操作性や再現性の点で多検体の測定には不向きである。TLC-FID法を用いた簡便法があるが非常に高価な装置が必要である<sup>2)</sup>。

日本における食用油の使用上の管理基準は、上記のように、食用油の加熱劣化による分解生成物に着目している。また、PC%のような評価方法は操作性や再現性の点で問題があるだけでなく、カラムクロマトグラフィーとなると手間のかかる装置が必要となってしまうため、実用的でもない。油は高級脂肪酸のグリセリンエステルである。そこで、PC%でも対象としている加熱や酸化などで壊れていない油の分子に着目し、その油から得られるセッケンにより、油の劣化度を評価する“セッケン法”を提案したい。具体的には、劣化前後の油から得られるセッケンの質量を測定し、その質量と油の劣化度との相関関係を評価するというものである。

図1に、油の加熱使用時間とその油から得られたセッケンの質量との関係を示した。図1の横軸は油の加熱使用時間を、縦軸は得られたセッケンの質量を示している。今回の実験で用いた油は、とんかつがってん多賀店で使用されたものを提供していただいたものである。図1から、加熱使用時間の増加とともに得られたセッケンの質量が減少することがわかった。

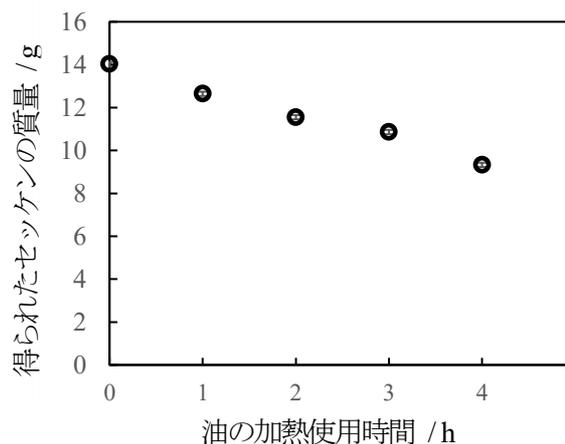


図1 油の加熱使用時間と得られたセッケンの質量の関係

さらに、対照実験として日本における食用油の使用上の管理基準の1つである酸価“AV”値を測定した。その際、AV値を簡易的に測定することができるAV試験紙を用いた。図2に油の加熱使用時間とAV値の関係を示した。横軸は油の加熱使用時間、縦軸はAV値である。図2から、油を2時間加熱使用すると、AV値は最大値となり、2時間から4時間の間で値は一定値となった。

AV値は、“油脂1g中に存在する遊離脂肪酸を中和するのに必要な水酸化カリウムのmg数”と定義されている。AV試験紙は、油中のpHを測定しているの、遊離脂肪酸のpHに到達すると、それ以降は油の劣化を評価できない。一方、本研究で提案したいセッケン法では、壊れていない油から得られたセッケンの質量

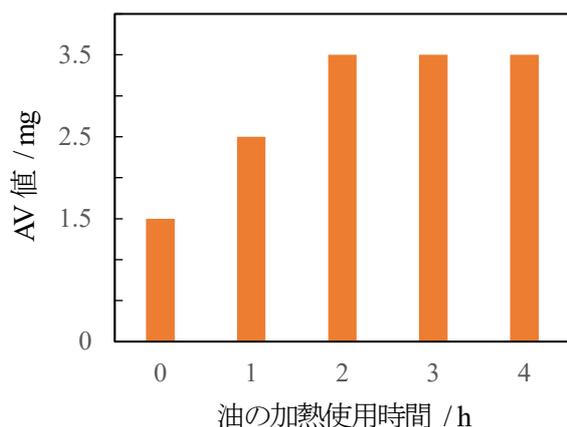


図2 油の加熱使用時間と AV 値の関係

で劣化度を評価するため、セッケン法は AV 試験紙での測定よりも劣化度を詳しく評価できると考えられる。

揚げ物を作る際に発生する水分により、油脂の一部が加水分解され劣化生成物の1つである遊離脂肪酸が生成される。また、セッケン法では、けん化を利用するため水酸化ナトリウムを用いる。したがって、遊離脂肪酸と水酸化ナトリウムとの中和によりセッケンが生成される可能性がある。その結果として、得られるセッケンには、けん化由来のものだけでなく、中和由来のものも含まれてしまうと考えられる。しかしながら、図1に示したように、3回の実験から得られたセッケンの質量は誤差が小さく、油の加熱使用時間の増加とともに減少していた。したがって、中和由来のセッケンは、油の劣化度の評価に対する影響は小さいことが示唆された。

今回の実験で使用した油は、実際にとんかつがってん多賀店で使用されたものであるため、揚げられたとんかつの量にも油の劣化度は比例すると考えられる。とんかつがってん多賀店の店主によると、揚げたとんかつの量は油を加熱しはじめて、1時間の間が最も多いとのことであった。また、図1から得られたセッケンの質量は1次の減少関数になっているとわかった。したがって、揚げられたとんかつ量は、油の劣化度に対する影響は小さいことが示唆された。

## Conclusions

本研究における文献調査から、食用油の劣化の原因は加熱劣化により過酸化合物、その分解物、重合物、および遊離脂肪酸からなる“極性化合物”が生成されることであった。また、既存の油劣化度の評価方法として、過酸化合物価“PV”，酸価“AV”，カルボニル価“CV”，アニシジン価“AnV”，重合物量，極性化合物量“PC”などの定量分析の他、着色，臭気，粘度および泡立ちなどの物理的な評価や官能評価があるとわかった。日本における食用油の使用上の管理基準として“弁当および惣菜の衛生規範”があり、使用中の揚げ油は、AV

2.5 以下，CV 50 以下，発煙点 170°C以上であることという記述があった。これらの基準を超えたものは、すべて新しい油脂と交換するとあった。

本研究から、加熱や酸化などで壊れていない油の分子に着目し、その油から得られるセッケンにより、油の劣化度を評価する“セッケン法”を新たに考案した。AV 値を簡易的に測定することができる AV 試験紙を用いた測定法とセッケン法との対照実験により、油の劣化度を簡単に評価する方法としてセッケン法は有用であることがわかり、油の劣化度をより詳細に評価できることが示唆された。そこで、油の劣化度を評価する新たな方法として、セッケン法を提案したい。

## References

- 1) 市川 和昭, “食用油の加熱劣化の評価—PV/CV/AV 値と極性化合物量の相関—” *名古屋文理大学紀要* (2012), **12**, 121-130.
- 2) 遠藤 泰志, “油脂および油脂食品の劣化度測定法” 一般財団法人食品分析開発センター <http://www.mac.or.jp/mail/131101/02.shtml> (2020年4月現在) .
- 3) 市川 和昭, “総説 油脂劣化とその分析評価” *名古屋文理大学紀要* (2009), **9**, 101-108.
- 4) 辰巳敬, 改訂版化学, 数研出版, 2018.
- 5) 株式会社 静環検査センター 生活衛生ニュース (2015), 2(7) 通巻 19号.
- 6) 米山 智, 鈴木 修武, 飯村 和夫, 雲崎 和雄, 竹下 安日児, 田中 章夫, 田辺 智志, 丹野 裕之, 山崎 恵, 和中 康, “揚げ油の極性化合物定量—油脂及び油脂製品試験法部会酸化専門委員会合同実験結果—” *油化学*(1991), **40**, 159-163.
- 7) 小林 敦子, 伊藤 知子, 久保 加織, 三明 清隆, 杉山 雅昭, 揚げ油の劣化指標としての極性化合物量測定方法の検討, 一般社団法人日本家政学会研究発表要旨集, 2007, 59 巻, 59 回大会(2007年), セッション ID D2-14, p. 290.

## Acknowledgement

とんかつがってん多賀店に、ご提供頂きました油のおかげで、実験が成功しました。本当にありがとうございました。