

使用済みフライ油の各種吸着剤による改質

Improvement of Used Frying Oils by Treating with Several Adsorbents

薄 木 理一郎*

(Riichiro Usuki)

Frying oils have been used less than three times in half the number of recent Japanese home cooking. For the prolongation of available period of frying oils, through simple filtration procedure after frying, eleven kinds of adsorbents were heated at 180°C for 20min in fish-fried oils. After filtration of adsorbents, color intensity, oxidative stability and acid value of each oil were estimated.

As the results, Zeolite, an inexpensive mineral, gave rise to slight improvement in oxidative stability, but not in bleaching of color. To the contrary, activated carbon, activated clay and aluminium hydroxide gel acted as bleaching agent, but considerably lowered the oxidative stability. Oils treated with oyster shell, ceramics plate and calcium oxide, were tinged with brown color. In these experiments, effective adsorbents in both bleaching ability and oxidative stability were not found out, even in the combination of two adsorbents.

わが国では1991年10月「再生資源の利用の促進に関する法律」が施行され、廃棄物の処理は新たな段階に入った。家庭から発生する食用廃油は年間約8万トンと推定され、その殆んどは焼却または廃棄されている現状は、食糧資源の有効利用、環境保全の観点から問題視されている。

家庭で使われているフライ油の劣化程度は、それ程大きくないにもかかわらず、揚げ回数3回以下で廃棄する家庭が半数を越えるという贅沢な使い方をしており、フライ油を廃棄する目安として、フライ油の着色と泡立ちを挙げる家庭が多いという実態が著者の研究など^{1,2)}によって示されている。もし揚げ終わったフライ油を簡単な処理によって色その他を改善できれば、フライ油の使用回数をさらに2~3回延長させることが期待される。

そこで本研究では、吸着剤をセットした簡便な汙過・貯蔵缶を作成することを最終目的として、使用限界に近い調理油に各種吸着剤を添加混合したのち、汙別した油の着色度や酸化安定性などの変化を検討し、揚げ終わったフライ油を改質できる吸着剤を見つけようとした。吸着剤としては、比較的安価で入手できる未利用資源である

ゼオライト、カキ殻などを選び、併せてこれまで報告のある活性炭、活性白土などの効果と比較した。

実験方法

1. 吸着剤

本実験で使用した吸着剤を表1に示した。アルミニウムゲルおよび活性白土を除き、処理試験直前に220°Cで3時間加熱乾燥して使用した。

2. 試験油

劣化程度の異なる三種類のフライ油を使用した。一つは小麦粉2kgに卵10個、砂糖300g、バター200g、牛乳600ml、ベーキングパウダー20gを加えてドーナツ生地を作り、2kgの大豆油で揚げたもの（以下、劣化油1と呼ぶ）のもであり、他方は、本学の調理実習でさんま、鶏肉などを揚げたサラダ油4kgを用いてさらに8kgのいわしを揚げ、かなり着色の進んだ劣化油（以下、劣化油2および3と呼ぶ）を試験油とした。

劣化油1、2および3の主な一般特数は、順に、酸価；0.25、0.39、0.36、ヨウ素価；130.9、132.3、131.9、アニジン価；14.9、29.3、29.7であった。

* 尚綱女学院短期大学

使用済みフライ油の各種吸着剤による改質

表 1. 実験に使用した吸着剤

品名と形状	製造所名
ゼオライト (仙台市産) 球状 ペレット状	新東北化学工業 (株) (仙台)
ゼオライト (山形県米沢市板谷産) 破砕物	東北工業技術試験場
カキ殻 破砕物	小泉ライフ環境設備設計事務所 (気仙沼)
セラミックス 板状加工したもの (“セラエース”) を破砕	(株) 日商 (秋田県本荘)
アルミニウムゲル 乾燥水酸化アルミニウムゲル S-100	協和化学工業 (株)
ケイ酸 カラムクロマト用, 20~40 メッシュ	和光純薬 (株)
酸化カルシウム 一級試薬, 粉末	和光純薬 (株)
酸化マグネシウム (重質) 一級試薬, 粉末	和光純薬 (株)
活性炭 白鷺A	武田薬品工業 (株)
活性白土 ガレオンアース V ₂	水澤化学工業 (株)

3. 吸着剤処理

試験油 100 g を 300 ml のビーカーにとり, これに各種吸着剤 5 g を加え, 時々ガラス棒で攪拌しながら, 110~120°C で 20 分加熱後, 直ちに No.2 の濾紙で濾過した。吸着剤を加えないで同様に加熱を行い, 濾過したものを対照の無添加油とした。

4. 処理効果の判定

1) 酸化安定性試験

濾別した油 50 g を 200 ml のビーカーにとり, 45±1 あるいは 60±1°C の恒温器に放置して酸化を行い, 数日おきに過酸化価 (PV)³⁾ を測定した。

2) 脱色性

ロビボンド比色計 (Tintometer Type D) を使用した。

結果および考察

1. ゼオライト, 活性炭および活性白土の処理効果

各種吸着剤の処理実験は何回かに分けて行った。まず劣化油 1 を試験油とした際のペレット状ゼオライト, 活性炭, 活性白土の効果を添加量を 5 および 10% として比較した。表 2 に脱色効果の程度を示した。活性白土の脱色は非常に大きい, ゼオライトの効果はわずかであ

表 2. ゼオライト, 活性炭および活性白土で処理したフライ油の脱色性

吸着剤	添加量	ロビボンド色 (Yellow/Red)
無添加		8.9/2.0
ゼオライト	5%	6.0/1.2
同	10%	6.0/1.2
活性炭	5%	1.8/0.4
同	10%	1.4/0.2
活性白土	5%	1.2/0.2
同	10%	1.2/0.3
ゼオライトと活性炭	各5%	1.7/0.4
活性白土と活性炭	各5%	1.0/0.1

(試験油は劣化油 1 を使用)

った。一方, 酸化安定性試験の結果を図 1 に示したが, ゼオライト処理油が無添加油と余り変わらない安定性を示したのに対し, 活性炭および活性白土処理油はいずれも安定性が著しく低下した。ゼオライトの 5% と 10% 添加では, 処理油の安定性に大差なかった, 以下の実験では, 処理剤の添加濃度をすべて 5% として比較した。

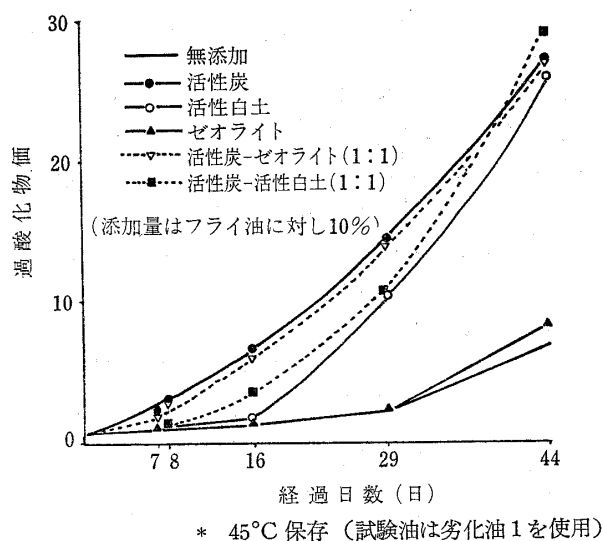


図 1. ゼオライト、活性炭および活性白土で処理したフライ油の酸化安定性試験

2. ゼオライトと活性炭の混合処理

表1に示したようにゼオライトの形状にはいろいろあるが、その形状による効果の差異を調べたところ、粉末状は無添加油より安定性が劣り、球状はペレット状よりもやや安定性の向上を示したので、以下の実験には主として球状ゼオライトを使用した。

ゼオライトの脱色性を補うために、活性炭をゼオライトに混合添加してその効果を検討した。試験油は劣化油2を使用し、処理剤の添加量は全体として5%とした。前項の実験で、活性白土の方が活性炭よりやや脱色性に優れたが、操作性の点から活性炭を選び、また活性炭の添加量をゼオライト量より少なくして、フライ油が脱色され、なおかつ酸化安定性のよい混合比を見つけないと考えた。

脱色効果の程度を表3に、酸化安定性試験の結果を図2に示した。図2からわかるように、少しでも活性炭が加われば、処理油の安定性は低下し、低下の程度は活性

表 3. ゼオライトと活性炭の混合物で処理したフライ油の脱色性

混 合 比 (ゼオライト:活性炭)	ロビボンド色 (Yellow/Red)
無添加	50.0/10.5
2:1	19.0/ 2.0
3:1	43.0/ 3.3
5:1	31.0/ 5.1
10:1	56.0/ 7.5
20:1	50.0/ 8.9

*: 球状ゼオライトを使用し、活性炭との混合物としてフライ油に対して5%添加した。
(試験油は劣化油2を使用)

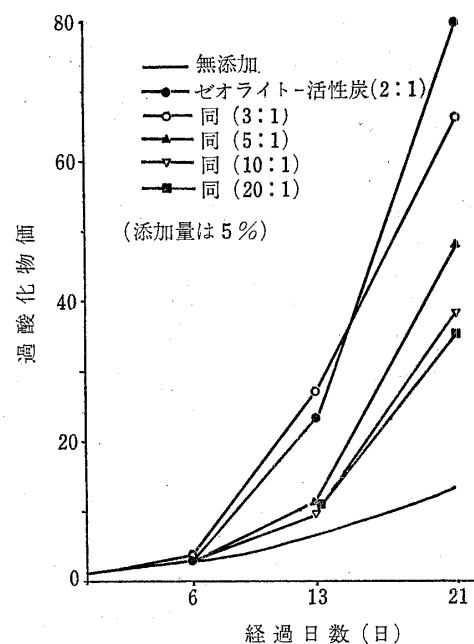


図 2. ゼオライト-活性炭混合物で処理したフライ油の酸化安定性試験

炭の添加量に対応した。

同様の実験を、球状、ペレット状、破砕物と形状の異なるゼオライトについて劣化油2で行ったところ、やはり活性炭の添加は安定性を低下させ、また脱色性においても、球状ゼオライト-活性炭(2:1)とゼオライト破砕物-活性炭(2:1)では殆んど差が見られなかった(表4)。これらの結果から、ゼオライトと活性炭の混合

表 4. 形状の異なるゼオライトおよびカキ殻で処理したフライ油の脱色性

吸 着 剤	ロビボンド色 (Yellow/Red)
無 添 加	50.0/10.4
カ キ 殻	43.0/10.4
球状ゼオライト	51.0/12.0
ペレット状ゼオライト	50.0/10.4
ゼオライト破砕物	40.0/10.5
球状ゼオライト	
一活性炭 (2:1)	20.0/ 2.2
同 (3:1)	30.1/ 3.1
同 (5:1)	31.0/ 5.0
ゼオライト破砕物	
一活性炭 (2:1)	22.0/ 2.2
同 (3:1)	30.0/ 3.2
同 (5:1)	31.0/ 5.0
球状ゼオライト	
一カキ殻 (1:1)	61.0/17.0

(試験油は劣化油2を使用)

使用済みフライ油の各種吸着剤による改質

は適当でないと判断した。

なおこの実験で、カキ殻の効果を同時に試験したが、単独ではゼオライトと同程度の効果を示し、ゼオライトとの混合処理ではむしろ着色が増加した。また、カキ殻に活性炭を混合すると、着色度は軽減されるものの、やはり酸化安定性は低下した。

3. カキ殻、水酸化アルミニウムゲル、セラミックスなどその他の吸着剤による処理

ゼオライト以外の吸着剤として、カキ殻、水酸化アルミニウムゲル、ケイ酸およびカキ殻と活性炭の混合物について試験した。湯木らがその脱酸効果を報告しているアルミニウムゲル⁴⁾ および酸化マグネシウム⁵⁾ は、劣化油3を試験油とした本実験においても脱酸の効果が顕著であり、とくにアルミニウムゲルではよく脱色した(表5)が、酸化安定性は双方とも大きく低下した(図3)。酸化マグネシウムに次いで脱色性が認められている酸化カルシウム⁵⁾ は、本実験では、未処理油より優れた酸化

安定性を示したが、フライ油の脱色は観察されなかった。脂質の分析によく用いられるケイ酸も効果が認められなかった。

遠赤外線を放射して油温を上げる結果としてフライ油を長持ちさせる⁶⁾ と発表されているセラミックスについても同様試験したが、汙過油の酸化安定性はよかったものの脱色性が悪く、酸価も未処理油より高い値となった。

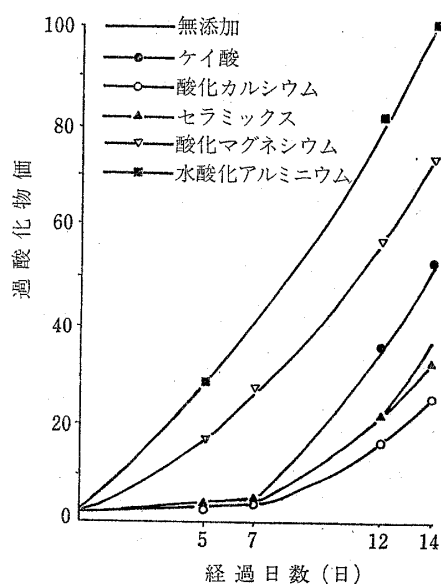
以上のように、各種吸着剤についてフライ油処理試験を行った結果、単独で使用了際および活性炭と混合使用した際に、酸化安定性と脱色性を同時に満足させる吸着剤を見つけることはできなかった。そこで比較的酸化安定性のよかったセラミックスと酸化カルシウムに、脱色性のよかった活性炭と水酸化アルミニウムゲルを、混合比を変えて加え処理試験を行った。

劣化油2を試験油とした際の酸化安定性の試験結果を図4に示した。酸化カルシウム単独処理では、酸化安定

表 5. 各種吸着剤で処理したフライ油の着色度と酸価

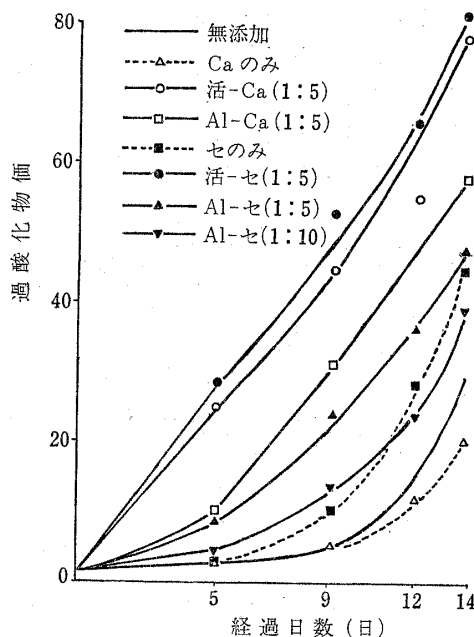
吸 着 剤	ロビボンド色 (Yellow/Red)	酸 価
無 添 加	43.1/13.1	0.36
水酸化アルミニウム	20.0/ 4.5	0.16
酸化マグネシウム	40.0/11.0	0.25
ケ イ 酸	49.0/11.0	0.38
酸化カルシウム	53.0/13.5	0.41
セラミックス	53.1/13.0	0.48

(試験油は劣化油3を使用)



* 60°C 保存 (試験油は劣化油3を使用)

図 3. 各種吸着剤で処理したフライ油の酸化安定性試験



* 60°C 保存 (試験油は劣化油2を使用)

〈略記〉 Ca: 酸化カルシウム, セ: セラミックス,
活: 活性炭, Al: 水酸化アルミニウム

図 4. 各種吸着剤を混合して処理したフライ油の酸化安定性試験

性がよかったのは前試験と同じ結果であったが、これにアルミニウムゲルを加えると安定性が低下した。安定性のよかったセラミックスに脱色性のよかったアルミニウムゲルを混合したものは、酸化安定性はそれほど低下するわけではなかったが、脱色効果が殆んど認められなかった(表6)。セラミックスに活性炭を加えると、脱色性が向上するものの、やはり酸化安定性が低下した(表

表 6. 吸着剤混合物で処理したフライ油の着色度と酸価

吸 着 剤	ロビボンド色 (Yellow/Red)	酸 価
無 添 加	51.0/14.0	0.39
酸化カルシウム	42.0/13.5	0.41
酸化カルシウム—水酸化 アルミニウム (5:1)	40.0/12.0	0.24
酸化カルシウム— 活性炭 (5:1)	20.0/ 4.7	0.36
セラミックス	55.0/13.3	0.38
セラミックス—水酸化 アルミニウム (5:1)	51.0/12.0	0.24
セラミックス—水酸化 アルミニウム (10:1)	52.0/12.0	0.30
セラミックス—活性炭 (5:1)	54.0/ 5.2	0.35

(試験油は劣化油2を使用)

6 および図4)。

本研究は、緒言でも述べたように、比較的安価で入手できる未利用資源であるゼオライト、カキ殻などを吸着剤として汙過処理し、使用済みフライ油を改質することを当初の目的とした。しかし、これらは着色度を殆んど改善しなかった。使い終わった油を汉過処理した際に色が視覚的にはっきりと改善されなければ、たとえ酸化安定性が多少増しても、ユーザーがフライ油を汉過処理することはしないと予想される。そこで活性炭や活性白土を加えて脱色を試みたが、こんどは酸化安定性が大きく低下した。このようにして今回、安価な未利用資源を吸着剤とする実用性のある“簡易汉過器”の試作には成功しなかった。現在、家庭用フライ油の貯蔵缶として、活性炭カートリッジをセットした“天ぷら油クリーナー”や汉紙を積層にしてフィルターとした油こし器などが市販されている。しかし活性炭を汉材として使用することは、本実験でも示されたように、汉過した油の酸化安定性が著しく低下するので適当ではないと考える。

ゼオライトの使用は、油の着色度を改善しなかったが、ドーナツを揚げた大豆油をゼオライト処理して官能検査したところ、処理しない油よりも加熱臭や油っぽさが弱くなった。また、吉岡⁷⁾は市販天ぷら油8kgで8kgのイワシを180°Cで素揚げした後にゼオライト処理する実験を三回繰り返し、同量のイワシを三回素揚げした油と比較した。その結果、ゼオライト処理三回の油は素揚げ油とはほぼ同程度の酸化安定性を示し、また着色度がわずかながら改善されることを認めている。

最近、板橋ら^{8,9)}はゼオライトにイオン交換能を持たせた基材を開発したので、今後これが多量に且つ安価に生産された時に、フライ油の脱酸を試みたいと考えている。

このようにゼオライトを活用できる可能性は残されて

いる。天然資源の有効利用は大事な課題であり、今後もフライ油の安価で簡便な“汉過貯蔵缶”の試作を追求したい。

要 約

揚げ調理に使用した油を簡単な吸着処理によって劣化生成物を除去し、フライ油の使用限界を延長することを目的として、形状の異なる3種のゼオライトを含む11種の吸着剤でイワシ調理油を処理し、処理後の油の自動酸化安定性、着色度、酸価などについて比較検討した。

1. ゼオライトは酸化安定性をわずかながら向上させたが、脱色効果はなかった。
2. カキ殻、セラミックスおよび酸化カルシウムは無添加油とはほぼ同程度あるいはややよい酸化安定性を示したが、油の着色度を増加させた。
3. 活性炭および活性白土はフライ油をよく脱色したが、酸化安定性を著しく低下させた。
4. 水酸化アルミニウムゲルおよび酸化マグネシウムは脱酸能に優れ、とくに前者は脱色効果も大きかったが、両者とも油の酸化安定性を大きく低下させた。
5. ケイ酸は酸化安定性を低下させた。
6. 数種の吸着剤を混合使用したが、酸化安定性と脱色性を同時に満足させる条件は見出せなかった。

本研究をすすめるにあたり、試料を快く提供くださった新東北化学工業(株)佐藤徹雄氏、小泉ライフ環境設備設計事務所 小泉則一氏、東北工業技術試験所 板橋修氏および(株)日商 高橋庄治氏に厚く御礼申し上げます。なお、本研究の概要は第28回油化学討論会・研究発表会(平成元年9月29~30日、広島)で発表した。

文 献

- 1) 薄木理一郎: 尚絅女学院短期大学研究報告, **33**, 115 (1986)
- 2) 太田静行: 油化学, **34**, 518 (1985)
- 3) 日本油化学協会編: 基準油脂分析試験法, 2・4-12-71
- 4) 湯木悦二, 広瀬徹: 油化学, **23**, 296 (1974)
- 5) 湯木悦二: 同, **20**, 313 (1971)
- 6) 佐々木完: New Food Ind., **29** (4), 19 (1987)
- 7) 吉岡倭子: 私信 (1987)
- 8) Itabashi, O. and Goto, T.: The 7th Intern. Zeolite Conference, Tokyo, p.79 (1986)
- 9) 板橋修, 後藤富雄, 生島豊: 東北工業技術試験所報告, **21**, 25 (1988)

(平成4年4月13日受理)