

二酸化チタン皮膜 (Powder Impact Plating, PIP) 処理鍋を使用した 揚げ油の化学的性状の変化

Chemical Properties of Frying Oil using A Pan Coated with Titanium Dioxide by Powder Impact Plating (PIP)

大野 佳美^{*§}

Yoshimi Ohno

The chemical properties of frying oil were compared using two types of pan with and without a coating of titanium dioxide (powder impact plating titanium). The average temperatures of the frying oil in the stainless steel-pans (A) were approximately 1°C higher than those in the aluminum-pans (B). The oil absorption rate (7.6~7.9%), dehydration rate (37.5~39.0%) and moisture contents (53.6~54.4%) of the fried potato were not different between the same type of frying pan with or without the coating, although the weight decrease of the fried potato was significantly higher with the coating than without. The carbonyl value (COV), p-anisidin value (ANV), acid value (AV), peroxide value (POV) and polar compounds (PC) increased with the number of uses of the frying oil. ANV of the coated B pan was lower than that without the coating up to 12 times of frying. These results suggest that the aluminum-pan coated with titanium dioxide might have contributed to the inhibitory effect on oxidation of the frying oil. The number of uses negatively correlated with the dehydration rate, whereas the oil absorption rate positively correlated with the dehydration rate, suggesting that the rate of exchange from water to oil inside the fried potato decreased with the number of uses which caused the oily taste of the fried materials.

キーワード：二酸化チタン Titanium dioxide；粉体衝突皮膜 powder impact plating (PIP)；揚げ油 frying oil；
化学的性状 chemical properties；揚げ操作 deep-frying；PIP 処理鍋 pan coated with PIP

緒 言

高温加熱による揚げ油の劣化、風味や栄養価の低下、さらに揚げ操作中に生じた過酸化物が生活習慣病に関与することが報告されており¹⁾、揚げ操作中の揚げ油の状態或使用限界を知ることは、安全な揚げものにするために重要である。最近、金属または、セラミックあるいは、これらの混合体からなる処理品の表面にチタン、またはチタン合金からなる粉体を高速で噴射すると衝突した部分で温度上昇を生じ、チタン粉体が処理品の表面に吸着すると共に大気中の酸素により酸化されて光触媒機能を有する二酸化チタン皮膜 (Powder Impact Plating チタン, PIP チタン) を形成することが報告された²⁾。この二酸化チタンは多くの有機物を酸化分解する性質があり、一方、水・食用油・鉱物油の酸化に対して還元する性質をもっている。そこで、電磁調理器にも対応可能な片手鍋の内面に PIP 処理を施した鍋を使用して揚げものの調理を行い、高温に加熱された揚げ油の化学的性状を調べるとともに測定項目間の関連性について検討した。

実験方法

1. PIP 処理鍋

表 1 に使用した鍋を示した。鍋の材質はステンレスまたはアルミニウムで、それぞれ PIP 処理および無処理鍋 2 種類ずつ、合計 4 種類の鍋を使用した。これらの鍋はいずれも電磁調理器対応可能である。

2. 揚げ材料および揚げ操作

市販の冷凍フライポテト (crinkle 12 mm, McCain Food Ltd., Canada) を 1 回約 100 g 使用し、3 時間以上間隔をあけて、15 回揚げ操作を行った (4 回/日、4 日間を要した)。揚げ油は市販のサラダ油 (日清サラダ油、食用調合油、食用なたね油、食用大豆油、日清オイリオ KK) を約 1,000 g 使用した。揚げ操作は電磁調理器 (KZ-PH 1, 家庭用、松下電器工業 KK) の目盛りを「強」にして、油温 185°C になるまで加熱、その後「中」にして、直

表 1. 実験に使用した鍋

鍋	鍋のサイズ	PIP 処理の有無	鍋の略称
18 cm SUS クラッド鍋	φ174×H95 (mm) 1.07 kgw (含フタ) 2.3 L	有	A-1
		無	A-2
18 cm アルミ鍋	φ180×H87 (mm) 0.93 kgw (含フタ) 2.0 L	有	B-1
		無	B-2

* 武庫川女子大学
(Mukogawa Women's University)

§ 連絡先 武庫川女子大学 生活環境学部 〒663-8558 西宮市池開町
6-46
TEL&FAX 0798(45)9869

ちに冷凍フライポテトを投入し、3分間揚げた。

3. 測定方法

1) 揚げ油の温度、吸油率、脱水率、重量減少率の測定

揚げ油の温度は、デジタル温度計 (CUSTOM, CT-1,200, カスタム KK) で測定した。揚げる前後の試料油重量の差を揚げ材料に吸収した油の量として吸油率を、また、揚げる前後の揚げ材料の重量の差から、重量減少率および脱水率を計算した。

2) 揚げ油の色調の測定

揚げ油の色調は電子測色色差計 (Model ND-101 DP, 日本電色工業 KK) を用い、L 値 (明度)、a 値、b 値を測定し、これらの値から色差 (ΔE 値) を求めた。

3) カルボニル価 (COV)、アニシジン価 (ANV)、酸価 (AV)、過酸化価 (POV) および極性化合物 (PC) 量の測定

揚げ油の COV の測定は Chiba らの方法³⁾、ANV、AV および POV は日本油化学協会編、基準油脂分析法⁴⁾ によって行った。PC は、PC テスター (3M, 住友スリーエム KK) を使用して測定した。

4) 揚げ材料の水分量の測定

磨砕混合して均一にした試料約 5 g を使用して、電子水分計 (MC-30 MB, 長計量器製作所) を用いて水分量を測定した。

4. 統計処理

得られた結果は平均値 $\pm$ 標準偏差 (SD) で示した。平均値の差の検定には t 検定を、測定項目間の相関性については Pearson の相関係数を求めた。これらの分析には Stat View (SAS Institute Inc., NC, USA) を使用した。

結果および考察

1. 揚げ操作の条件

平均使用油量は $1,002 \pm 3$ g、1 回のフライポテトの平均重量は 101.1 ± 0.5 g、油温 185°C に達するのに要した平均時間は 380 ± 32 秒で、これらは鍋の違いによる有意差はなかった。揚げ温度の平均値は $175.3 \pm 1.3^\circ\text{C}$ であったが、A のステンレス鍋に比べて B のアルミ鍋の方が約 1°C 低かった。これは、B の鍋は打ち出しで、鍋底が滑らかでなかったことが、電磁調理器における熱の発生を妨げたと考えられた。

2. 揚げ材料の吸油率、重量減少率、脱水率および水分量

表 2 にフライポテトの吸油率、重量減少率、脱水率および水分量を示した。フライポテトの平均吸油率は A, PIP 処理無し (A-2) で $7.56 \pm 0.95\%$ から B, PIP 処理無し (B-2) の $7.92 \pm 0.93\%$ の範囲であり、鍋の違いによる有意差はなかった。しかし、フライポテトの重量減少率は A, B いずれの鍋も PIP 処理有り (それぞれ A-1, B-1) の方が PIP 処理無しよりも有意に高かった。脱水率および重量減少率は同一材質の鍋では PIP 処理の有無による

表 2. 揚げものの吸油率、重量減少率、脱水率および水分量

鍋 \ 項目	吸油率 (%)	揚げ材料の重量減少率 (%)	脱水率 (%)	水分量 (%)
A-1	7.74 ± 1.17	30.88 ± 1.20^a	38.31 ± 2.93	53.9 ± 2.5
A-2	7.56 ± 0.95	29.83 ± 0.94^{ab}	37.45 ± 1.54^d	53.8 ± 2.5
B-1	7.92 ± 0.93	31.11 ± 1.42^{bc}	39.03 ± 1.87^d	53.6 ± 2.6
B-2	7.73 ± 1.28	29.88 ± 1.57^c	38.01 ± 2.11	54.5 ± 2.6

平均値 $\pm$ SD (各 $n=15$)。同じアルファベット文字 (abcd) 間では有意差有り ($p < 0.05$)。

ちがいはなかった。しかし、吸油率が低いと脱水率が低い傾向を示した。4 種類の鍋によるフライポテト中の水分量は約 54% で、鍋の違いによる有意差はなかった。キッチンフライヤー (NF-F 150, ナショナル) を使用した同条件による冷凍フライポテトの揚げもの実験では吸油率約 7%, 脱水率約 38% で、今回の結果と同程度であった⁵⁾。しかし、キッチンフライヤーを使用し、 180°C で 3 分間、揚げ油の約 10% の揚げ材料の天ぷらを行った結果では、吸油率および脱水率はそれぞれ、えび、 17.2% 、 38.0% 、さつまいも、 23.0% 、 28.4% ⁶⁾ で、今回の吸油率の方が低く、これは、揚げ材料の種類や衣の有無によって吸油率が異なることにもよるが、使用した冷凍フライポテトが凍結前に加熱した調理済食品であったことも関連していると考えられた。

3. 揚げ油の色調の変化

揚げ油の色調は、いずれの鍋も揚げ回数が多くなるとともに、明度の低下、色が赤色や黄色が強くなり、色調が変化した。 ΔE 値は揚げ回数 15 回で 40.91 (B-2) から 43.19 (A-2) の範囲で、鍋の違いによる著しい差はなかった。揚げ油の ΔE 値は揚げ材料の影響を受けることが知られているが、いずれも揚げ回数とともに高くなるので、揚げ油の劣化の目安となると考えられた⁵⁾⁷⁾⁸⁾⁹⁾。

4. 揚げ油のカルボニル価 (COV)、アニシジン価 (ANV)、酸価 (AV)、過酸化価 (POV) および極性化合物 (PC) 量

図 1 に揚げ油の COV の変化を示した。未加熱油の平均 COV は 13.1 ± 0.3 meq/kg であり、揚げ回数が多くなるとともに高くなった。揚げ回数 15 回では、A-2 の COV は 92.2 ± 5.1 meq/kg でもっとも高値を示した。同材質の鍋では PIP 処理の有無による有意差はなく、また、PIP 処理に関わらず A のステンレス鍋の方が B の鍋よりも揚げ回数が多くなるとともに COV が高くなる傾向があった。

図 2 に揚げ油の ANV の変化を示した。ANV も COV と同様の傾向を示し、揚げ回数とともに高くなった。また、B の鍋使用では、揚げ回数 12 回までは、PIP 処理鍋の方が有意に低値を示したが、A の鍋では PIP 処理の有無による有意差は揚げ回数 3 回以外は認められなかった。これ

二酸化チタン皮膜 (Powder Impact Plating, PIP) 処理鍋を使用した揚げ油の化学的性状の変化

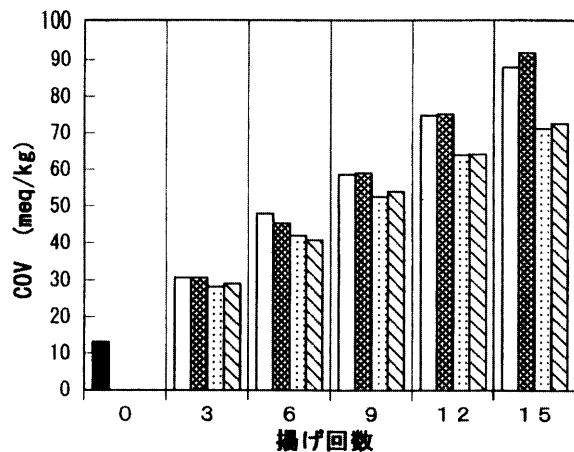


図1. 揚げ油のカルボニル値 (COV) の変化

■: 未加熱, □: A-1, ▨: A-2, ▤: B-1, ▥: B-2. A-1, A-2, B-1 および B-2 は鍋の種類を示す (表1を参照).

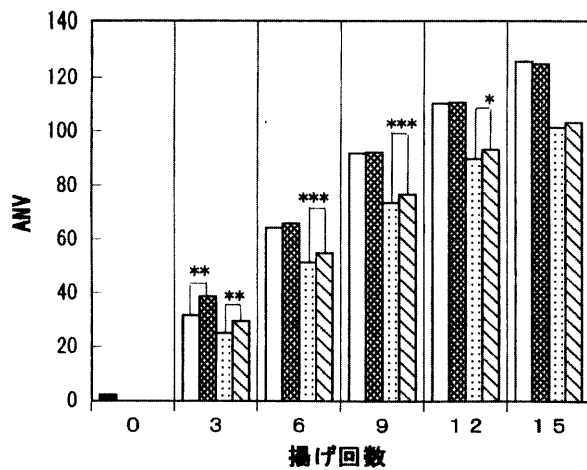


図2. 揚げ油のアニジジン値 (ANV) の変化

■: 未加熱, □: A-1, ▨: A-2, ▤: B-1, ▥: B-2. A-1, A-2, B-1 および B-2 は鍋の種類を示す (表1を参照).
* $p < 0.05$, ** $p < 0.01$, *** $p < 0.001$

は、揚げ油の温度や加熱時間が影響していると考えられ、揚げ回数が少ない場合には、PIP 処理によって食用油の熱酸化を抑制する可能性が示唆された。特にBのアルミニウム鍋では揚げ回数12回まではPIP処理の効果が示唆されたが、この回数は、一般家庭における揚げ油の使用限界、さし油なしで7回、さし油有り（揚げ回数3回ごとに元の油の20% 添加）で10回くらいまでは揚げ油の性状は安全性の面から問題がないこと⁷⁾ から考えると、一般家庭における4人分の揚げものを行う場合にはPIP処理鍋使用により、食用油の熱酸化をある程度抑制できる可能性が示唆された。揚げ回数15回でもっとも高かったANVは、Aの125~126であったが、この値はANV約150が揚げ油の使用限界とする報告¹⁰⁾ よりも低値であった。

未加熱油のAVは0.074であり、COV、ANVと同様に揚げ回数とともに高くなり、揚げ回数15回で 0.196 ± 0.005 であったが、鍋の種類、PIP処理の有無による明らかな差

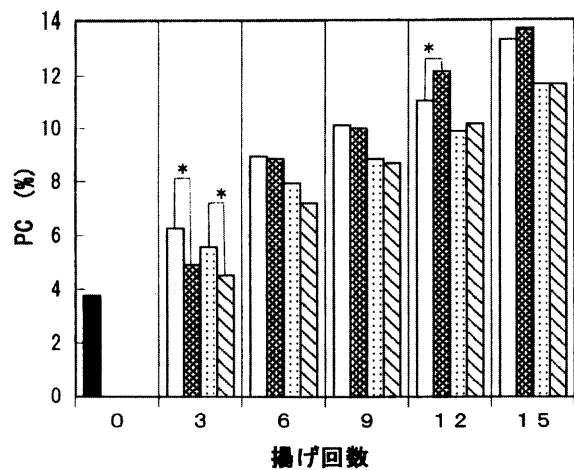


図3. 揚げ油の極性化合物 (PC) 量の変化

■: 未加熱, □: A-1, ▨: A-2, ▤: B-1, ▥: B-2. A-1, A-2, B-1 および B-2 は鍋の種類を示す (表1を参照).

* $p < 0.05$

は認められなかった。AVは揚げ材料から出た水によって脂質の加水分解が生じた結果であり、揚げ材料の水分含量に影響されることが大きいと考えられた。

未加熱油の平均POVは 0.40 ± 0.05 meq/kgであったが、揚げ回数3回で 11.11 ± 0.96 (A-2)~ 8.36 ± 0.07 meq/kg (A-1)を示し、揚げ回数15回でわずかな上昇が認められたが、著しい変化がなかった。POVは初期の脂質の変敗・酸化を知る指標なので、このような高温では、一定の傾向を示さなかったと考えられた。

図3に揚げ油のPC量の変化を示した。未加熱のPC量は約3.8%であり、揚げ回数が多くなるとともに多くなり、PC量はPIP処理の有無よりも、Aの鍋の方が多い傾向を示した。揚げ油は高温加熱中に加水分解、熱酸化などにより種々の重合物と極性化合物(PC)を生じ、PC、24~25%を揚げ油の使用限界としている報告があるが¹¹⁾¹²⁾¹³⁾、今回の揚げ材料、揚げ条件ではPCはその約半分の数値であった。

5. 測定項目間の関連性

表3に測定項目間の関連性を示した。揚げ回数は揚げ油の化学的性状を示す項目と正の高い相関を示した。また、化学的性状を示す項目相互間に正の相関があった。このことから、一般家庭での廃油の目安の一つに揚げ回数が適当であると考えられた。また、揚げ回数と脱水率間に負の相関、吸油率と脱水率間に正の相関があったことから、揚げ回数が多くなるにつれて揚げ材料から水分が失われにくくなる一方で、吸油率が増加することになり、揚げ操作を繰り返すとともに揚げ材料中の水分と油の交代率が低くなることが示唆された。そして、これが揚げ回数が多くなると揚げ油の劣化がすすみ、揚げものが「カラリ」と揚がらなくなる一因ではないかと考えられた。

揚げもの調理における揚げ油の化学的性状値は、揚げ回

表3. 測定項目間の関連性

項目	揚げ回数	吸油率	重量減少率	脱水率	水分量	COV	ANV	AV	PC
揚げ回数	1.000								
吸油率	-0.141	1.000							
重量減少率	-0.194	0.316	1.000						
脱水率	-0.375*	0.619***	-0.199	1.000					
水分量	0.268	-0.646***	-0.861***	-0.908***	1.000				
COV	0.959***	0.223	0.358	0.350	-0.192	1.000			
ANV	0.953***	0.246	0.371	0.365	-0.214	0.981***	1.000		
AV	0.946***	0.211	0.321	0.315	-0.156	0.913***	0.908***	1.000	
PC	0.929***	0.202	0.362	0.345	-0.201	0.946***	0.945***	0.890***	1.000

*p<0.005, ***p<0.001

数とともに高くなったが、PIP 処理による影響はごくわずかしめ認められなかった。PIP 処理の有無については、さらに検討を要すると思われる。

要 約

電磁調理器対応可能なステンレスまたはアルミニウム鍋に、それぞれ PIP 処理および無処理鍋を使用して、揚げ油の化学的性状および測定項目間の関連性を調べた。

1. 平均揚げ温度は A よりも B の鍋の方が低かった。吸油率、脱水率、水分量はそれぞれ 7.6~7.9%, 37.5~39.0%, 53.6~54.4% であり、それぞれの鍋で、PIP 処理の有無による有意差はなかったが、重量減少率はいずれの鍋も PIP 処理鍋の方が有意に高かった。
2. 揚げ油の化学的性状値は揚げ回数とともに高値を示した。ANV は B のアルミニウム鍋で揚げ回数 12 回までは PIP 処理の方が有意に低値を示し、このことからアルミニウム鍋の PIP 処理による揚げ油の酸化抑制効果の可能性が示唆された。
3. 揚げ回数と脱水率間に負の相関、吸油率と脱水率間に正の相関があったことから、揚げ回数が増えると、揚げ材料の水分と油の交代率が低くなり、このことが揚げものが「カラリ」と揚げにくくなる一因であると考えられた。

謝 辞

本研究の実施に、PIP 光触媒に関する資料や PIP 処理鍋の提供およびご協力をいただきました九州電力(株)総合研究所、環境・化学グループ、福田明男様および住友金属テクノロジー(株)受託研究事業部、浅野鐵夫様に、心より感謝いたします。

文 献

- 1) Mayne, S. T. (2003), Antioxidant nutrients and chronic disease : Use of biomarkers of exposure and oxidative

stress status in epidemiologic research, *J. Nutr.*, **133**, 933 S-940 S.

- 2) 宮坂四志男 (2001), PIP 処理 (Power Impact Plating) による高効率光触媒, 第 4 回技術講演会「最新の微粒子衝突による表面改質技術」要旨集 (主催: 微粒子衝突表面改質研究会), 49-53.
- 3) Chiba, T., Takazawa, M. and Fujimoto, K. (1989), A simple method for estimating carbonyl content in peroxide-containing oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **66**, 1588-1592.
- 4) 日本油化学協会編 (1981), 基準油脂分析試験法, No. 2・4・26-81 (ANV), No. 2・4・1-71 (AV), No. 2・4・12-86 (POV) 油化学協会, 東京.
- 5) 大野佳美 (未発表).
- 6) 内山綾子, 大野佳美 (2003), ジアシルグリセロール含有食用油による揚げ物調理について, 武庫川女子大学紀要 (自然科学), **51**, 19-25.
- 7) 大野佳美, 辰巳真紀, 金澤万希, 宮川久瀬子 (1999) フライ油性状への揚げ回数およびさし油の影響, 武庫川女子大学紀要 (自然科学), **47**, 89-93.
- 8) Ohno, Y. (2002), Deep-frying oil properties of diacylglycerol-rich cooking oil, *J. Oleo Sci.*, **51**, 275-279.
- 9) Ohno, Y. (2005), Stability of edible oils containing triacylglycerol and diacylglycerol in the presence of tocopherol and/or vitamin C, *J. Oleo Sci.*, **54**, 241-249.
- 10) 浜田滋子 (1994), 揚げもの, 日調科誌, **27**, 326-331.
- 11) Totoki, T. and Hatanaka, H. (2001), Assessment of new TLC method for measuring total polar compounds in deteriorated oils, *J. Oleo Sci.*, **50**, 569-573.
- 12) 藤村浩嗣, 穴田剛範, 白砂尋士, 高村仁知, 的場輝佳 (2002), フライ調理現場における総合的なフライ油管理手法, 日本食品科学工学会誌, **49**, 422-427.
- 13) 原知子, 安藤真美, 伊藤知子, 井上吉世, 大塚憲一, 大野佳美, 岡村由美, 白砂尋士, 高村仁知, 武智多与理, 露口小百合, 中原満子, 中平真由巳, 西池珠子, 林淑美, 深見良子, 藤村浩嗣, 松井正枝, 的場輝佳, 水野千恵, 村上恵, 山下貴稔, 湯川夏子, 渡辺健市 (2004), 揚げ物および揚げ油の風味と極性化合物量の関係, 日本食品科学工学会誌, **51**, 23-27.

(平成 16 年 11 月 11 日受付, 平成 17 年 9 月 22 日受理)