報 文

エゴマ（シソ）油の加熱安定性と食品成分添加の影響

丸 谷 宣 子*, 白杉（片岡）直子*, 岡 本 裕 子*

谷 口 智 子*, 服 部 美 穂*, 中 尾 百 合 子*

津久田 貴子*, 早 崎 華**

* 神戸大学発達科学部人間環境科学科

** 現 大阪医科大学第2解剖学教室

High-temperature Stability of Refined Perilla Oil and Effects of Adding Some Food Components

Nobuko MARUYA,* Naoko SHIRASUGI-KATAOKA,* Yuko OKAMOTO,*
Tomoko TANIGUCHI,* Miho HATTORI,* Yuriko NAKAO,*
Takako TSUKUDA* and Hana HAYASAKI**

* *Department of Human Environment, The Faculty of Human Development,
Kobe University, Nada-ku, Kobe 657-8501*

** *Department of Second Anatomy, Osaka Medical College, Takatuki 569-8686*

J. Jpn. Soc. Nutr. Food Sci., **51**, 323~332 (1998)

We have investigated the heat stability of refined perilla oil (PO) without additives during continuous heating in a test tube for 10 h at 180°C by measuring the acid value (AV), carbonyl value (CV), *p*-anisidine value (*p*-An.V), percentages of residual tocopherols and those of residual fatty acids. Prolonged heating brought about greater deterioration of PO than soy-bean oil. With 10 h heating of PO, CV and *p*-An.V. increased to 131.0 and 242.4, respectively, in spite of the low value of 0.20 for AV. By 70 min of heating, although deterioration of PO was somewhat greater than that of SO, 93.6% residual α -linolenic acid and 87.0% residual total tocopherol remained in the former. The effect of water on the heat-induced deterioration of oils was compared between PO and SO following deep-frying of cotton balls containing certain amounts of distilled water successively in the both oils at $182 \pm 2^\circ\text{C}$, for 60 min. The increase of AV of PO after adding the water was somewhat greater than that of SO, while the CV, *p*-An.V and POV increased to a similar extent in either oil. Greater deterioration of PO occurred upon addition of FeCl_3 , glucose and water to the oil, but addition of glycine inhibited the deterioration considerably.

Key words perilla oil, high-temperature stability, α -linolenic acid, tocopherol, cotton ball.

(Received January 4, 1998)

近年、脂質栄養の問題点として、リノール酸の長期過剰摂取による弊害が指摘されるようになり¹⁻³⁾、これら n-6 系高度不飽和脂肪酸 (n-6 PUFA) を減らし、対する n-3 PUFA の摂取比率を高めることが動脈硬化やがん、アレルギーなどの慢性疾患予防につながる可能性を示唆する報告が、数多くなされてきた⁴⁾⁵⁾。EPA や DHA と同じく n-3 PUFA に属する α -リノレン酸の生理作用に関

する一連の研究では、試料油として精製エゴマ油やアマニ油が用いられている。これらはいずれも α -リノレン酸を約 60% 含む点で共通している。このうち、アマニ油については食用に利用される例がほとんど知られていない。これに対し、エゴマ油は日本、インド、韓国などの一部の地域で食用に供された歴史をもつ⁶⁾⁷⁾。

すでに EPA や DHA、ならびにそれらを含む魚油を上記の諸疾患の臨床治療や食事療法に応用する試み⁸⁻¹²⁾ がなされているが、エゴマ油についても α -リノレン酸供給源として食事療法に応用された報告があり¹³⁻¹⁵⁾、ま

* 〒 657-8501 神戸市灘区鶴甲 3-11

** 〒 569-8686 高槻市大学町 2-7

た、日常の食生活に健康食品として取り入れられることも考えられる。

しかし、一般に PUFA 含有量の高い油は酸化安定性が低く、食用油として用いるにはいくつかの問題点がある。第一に、エゴマ油も自動酸化が進みやすく、第二に加熱調理には適さないとされていることである¹⁶⁾。前者については、Kashima *et al.* がリン脂質の添加によりエゴマ油の酸化安定性が向上することを報告している¹⁷⁾。また、酒向らは、エゴマ油をフレンチドレッシングに利用した際の保存安定性について詳しく報告している¹⁸⁾。一方、加熱調理に関しては、岩手県の郷土料理¹⁹⁾や韓国料理⁶⁾などで炒め物にエゴマ油が使われる例が知られている。しかし、エゴマ油の熱酸化について詳しく検討した報告はほとんどない。

わが国では現在、精製エゴマ油に抗酸化剤としてトコフェロールやL-アスコルビン酸を添加し、健康食品として市販されており、これらが一般家庭において加熱調理に用いられる可能性がないとはいえない。そこで、食生活におけるエゴマ油の適正な使い方確立するためには、その酸化安定性について詳しく検討を加え、エゴマ油の食用油としての使用限界を明確にすることが必要と考えられる。

われわれは現在、エゴマ油の常温下における自動酸化についても検討中である^{7,20)}が、本報では、とくに加熱の影響について検討を行った。まず、エゴマ油の熱に対する安定性を調べるために、抗酸化剤を添加しない(以後、無添加と略す)精製油を180°Cで加熱し、酸価(acid value, AV)、カルボニル価(carbonyl value, CV)などの酸化の化学的指標を測定しつつ、比較的長時間の経時的变化を調べた。さらにその間のToc.とPUFA含有量の変化も調べ、ダイズ油と比較した。次に、エゴマ油を揚げ物に用いた場合、油は揚げ種に含まれる水や食品成分の影響を受けると考えられるため、コットンボールを揚げ種モデルとし、家庭での揚げ物時間を想定した短い加熱時間内(60分)における水や食品成分添加の影響を調べ、これらについて知見を得たので報告する。

実験方法

1. 試料

エゴマ油は太田油脂㈱より購入した。ダイズ油は不二製油㈱より提供を受けた。いずれも抗酸化剤無添加の精製油を用いた。

2. 油の加熱

梶本らの方法²¹⁾に準じ、試料油20gをガラス試験管(径2.7cm、長さ20cm)にとり、180°Cの油浴中で加熱した。

試験管を加熱開始後経時的に抜き取り、速やかにステ

ンレス製のビーカーにいれ、氷水中で3分間冷却した後、細口褐色瓶にいれ、5分間窒素を封入し冷凍庫中に保存し、できるだけ早く分析に供した。

3. 測定方法

油脂の熱酸化度は、AV、過酸化物価(peroxide value, POV), CV, アニシジン価(*p*-anisidine value, *p*-An.V)を指標として測定した。これらはCV以外は基準油脂分析試験法²²⁾に基づき、若干改変して行った。ヨウ素価(IV)も同試験法に基づいて測定した。CVは熊沢・大山の方法²³⁾により測定した。

Tocの定量は既報と同様にしてHPLCで行った⁷⁾。また、脂肪酸の定量も既報と同様にGLCを用いて行った⁷⁾。

4. コットンボールによる水添加加熱実験

加熱器具は、1,200 W, 700 W, 500 W 三段切り替えスイッチ付きオイルバスを使用した。揚げ種として、コットンボール(2.5×2.5 cm, 0.18 g)1枚当りに蒸留水を0.4 mLの割合で添加したものを用意した。試料油700gを1L容ビーカーに入れ、205±3°Cに達したシリコンオイルを入れたオイルバス中に浸して加熱し、約30分後に試料油の温度が182°Cに達した時点で、30秒ごとにコットンボールを1枚ずつ油中に投入し、1分30秒後に1枚ずつ取り出した。この際、試料油を吸収したコットンボールは軽く搾って取り出した。このように試料油の中に常に3枚のコットンボールが存在するように、1枚を入れては1枚を取り出す操作を1時間続けた。これによって、油の温度は常に182±2°Cを保つことができた。この間、さし油は行わなかった。以上のようにして、1時間にコットンボール120枚をフライし、添加した全水分量は48.0 mL(はじめの油量の6.86%)であった。

油のサンプリングは、1回に約60gずつステンレス製金じゃくしでとり、実験方法の2と同様にステンレスビーカー中で冷却し、褐色瓶に入れ、窒素封入後保存した。

5. コットンボールによる食品成分添加加熱実験

試料油はエゴマ油のみを用いた。揚げ種として、コットンボール(2.5×2.5 cm, 0.18 g)に蒸留水、0.5%第二塩化鉄、10%グルコース溶液、10%グリシン溶液のそれぞれを単独にコットンボール1枚当たり0.3 mLの割合で添加したものを用意し、食品成分添加のモデルとした。試料油450gを1L容ビーカーに入れ、205±3°Cに達したシリコンオイルを入れたオイルバス中に浸して加熱し、約30分後に試料油の温度が181°Cに達したところで、コットンボールを1枚ずつ油中に投入し(1回に投入する水分量は、初めの油量の0.07%)、以後は「実験方法の4」に記した方法と同様にして1時間フライングを行った。以上のようにして、1時間にコットンボール

120枚をフライした。したがって、油中に投入した全水分量は36.0 mL (初めの油量の8.00%) であった。

サンプリングは、食品成分添加直前、つまり油温が181°Cに達したとき、その添加開始60分後の2回行い、1回につき60g採油した。なお、加熱開始より約25分後に試料油の温度が181°Cに達した。

結果と考察

1. エゴマ油に及ぼす短時間加熱の影響

本研究で用いた試料油の化学的一般性状をTable 1に示した。

梶本らの方法²¹⁾に従い、抗酸化剤無添加の精製エゴマ油を180°Cに保ち、70分まで10分ごとにAV, POV, CV, *p*-An.Vの変化を調べた。また、Tocと α -リノレン酸の残存率も同時に調べた。対照として抗酸化剤無添加のダイズ精製油についても同様に調べ、それらの結果をTable 2にまとめた。

AVはダイズ油が70分後に0.02、エゴマ油は0.06であり、両者ともAVとしては問題のない値であった。

一般にヒドロパーオキシドは熱に不安定なため、POVは熱酸化の指標として不適当とされている。しかし、Table 2に示したように、熱酸化の初期ではPOVが上昇するため、ある範囲の時間内では測定する必要があると考えた²⁴⁾。エゴマ油、ダイズ油はそれぞれ、未加熱時のPOVが0.6、0.1であった。その後、両試料油ともに60分後にPOVがそれぞれ6.4、2.1と最大値を示し、エ

ゴマ油がダイズ油に比べて加熱初期にややヒドロパーオキシドを蓄積しやすいことがわかった ($p < 0.001$)。しかし、食品衛生法では、即席めん類の成分規格として「含有油脂のAVが3以下またはPOVが30以下」とされ、また揚げ菓子では「含有油脂のAVが3を越え、かつPOVが30を越えてはならない」または、「AVが5を越えるか、またはPOVが50を越えてはならない」とされている。このことから加熱60分後のエゴマ油のPOVは加熱を受けた食用油として問題のある値ではないと考えられた。また、60分以降、エゴマ油、ダイズ油ともにPOVが減少したが、これはヒドロパーオキシドが熱分解を受けたためと考えられる。

また、CVと*p*-An.Vはダイズ油が70分後にそれぞれ11.9、40.0であるのに対し、エゴマ油は21.9、65.7であった。加熱開始時に比べ、CVの上昇度はエゴマ油が16.6であるのに対し、ダイズ油では8.7であり、これら二つの油の加熱によるCVの上昇度に有意差 ($p < 0.05$) が観察された。また、*p*-An.Vについても、加熱による上昇度はエゴマ油が55.2であり、ダイズ油の38.0に比べ有意に高い値 ($p < 0.001$) を示した。したがって、エゴマ油の方が熱酸化を受けやすいことが確かめられた。しかし、揚げ油の使用限界のめやすとして、CVが50、*p*-An.Vが150といわれており、エゴマ油は70分の加熱でこれらの値の半分以下であった。

このときのTocと脂肪酸の残存率を見ると、エゴマ油は70分後に総Tocが87.0%に減少しているが、総脂肪酸は94.5%、 α -リノレン酸も93.6%残存しており、栄養的な損失は比較的少ないといえる。

以上のことから、抗酸化剤無添加の精製エゴマ油は180°C、70分までの加熱により、精製ダイズ油に比べて熱酸化を受けやすいものの、揚げ油の使用限界値と照らし併せると、食用油として支障があるほど劣化は進んでいないことがわかった。

2. 180°C、10時間加熱におけるエゴマ油とダイズ油の熱酸化度の違い

180°Cで10時間加熱したエゴマ油とダイズ油のAV, CV, *p*-An.Vの経時変化をFig. 1に示した。AVについてエゴマ油とダイズ油の有意差検定を行ったところ、加熱開始より1および2時間後は $p < 0.05$ 、3時間後は $p < 0.01$ 、4、5、7および10時間後は $p < 0.001$ で二つの油間に有意差が見られた。同様に、CVについては、未加熱時は二つの油間に有意差がなかったが、加熱開始の1および3時間後は $p < 0.01$ 、2、4、5、7および10時間後は $p < 0.001$ で二つの油間に有意差が認められた。*p*-An.Vは、1および2時間後が $p < 0.05$ 、3時間後が $p < 0.01$ 、0、4、5、7および10時間後が $p < 0.001$ であり、二つの油間に差が認められた。いずれも加熱時間が長く

Table 1. Analytical data for the oils.

	PO ^a	SO ^b
Acid value	0.03	0.00
Peroxide value (meq/kg)	0.6	0.1
Iodine value	188.6	128.4
Fatty acid composition (g/100 g fatty acid) ^c		
16:0	4.8	9.2
18:0	1.3	2.8
18:1	17.1	23.5
18:2	15.4	56.6
18:3(n-3)	61.4	7.9
Tocopherol contents (mg/100 g oil) ^d		
α -Toc	2.6	24.2
β -Toc	0.3	0.8
γ -Toc	40.5	36.0
δ -Toc	0.9	12.1
Total Toc	44.3	73.1

Each value is mean ($n=3$). ^aPO: Perilla oil, ^bSO: Soybean oil. ^cMeasured by GLC. ^dDetermined by HPLC.

Table 2. Effects of heating on refined perilla oil and soybean oil.

	Oil	Heating time (min)							
		0	10	20	30	40	50	60	70
Acid value	PO ^a	0.03 (0.00)	0.04** (0.01)	0.05*** (0.00)	0.05** (0.01)	0.05** (0.01)	0.06*** (0.01)	0.06** (0.00)	0.06** (0.00)
	SO ^b	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.01 (0.00)	0.01 (0.00)	0.01 (0.00)	0.02 (0.01)	0.02 (0.01)
Peroxide value (meq/kg)	PO	0.6 (0.1)	0.9*** (0.0)	1.0*** (0.1)	1.5** (0.2)	1.9*** (0.2)	2.4*** (0.1)	6.4*** (0.4)	4.5*** (0.5)
	SO	0.1 (0.0)	0.2 (0.1)	0.3 (0.0)	0.6 (0.1)	0.6 (0.0)	1.0 (0.2)	2.1 (0.3)	1.2 (0.2)
Carbonyl value (meq/kg)	PO	5.3 (0.1)	7.9* (0.4)	10.4** (0.7)	11.5** (1.0)	14.6** (1.3)	16.3*** (0.5)	17.5*** (0.7)	21.9** (2.7)
	SO	3.2 (0.2)	6.2 (0.7)	7.9 (0.3)	8.1 (0.5)	10.3 (0.8)	10.6 (0.7)	11.1 (0.8)	11.9 (1.1)
<i>p</i> -Anisidine value	PO	10.5 (0.4)	14.3*** (0.8)	20.9*** (1.2)	31.7** (0.9)	36.5*** (0.5)	40.4*** (1.1)	46.2*** (1.0)	65.7*** (2.0)
	SO	2.0 (0.2)	4.0 (0.4)	8.7 (0.4)	15.5 (0.5)	24.0 (0.9)	27.4 (1.0)	34.1 (0.8)	40.0 (2.1)
Percent of residual fatty acid (%) ^c									
16:0	PO	100	100.1 (0.1)	100	99.9 (0.1)	99.8 (0.1)	99.8 (0.1)	99.8 (0.1)	99.5** (0.1)
		100	100 (0.0)	99.6 (0.6)	99.2 (0.7)	99.4** (0.1)	98.2 (1.5)	97.8 (2.0)	96.5* (1.7)
18:1	PO	100	99.5 (0.1)	99.0** (0.1)	98.6** (0.1)	97.9 (0.4)	97.1 (1.2)	96.5 (1.2)	94.3 (1.0)
		100	99.5* (0.2)	98.2 (0.9)	97.4 (0.9)	96.6 (1.2)	95.5 (1.4)	94.8 (1.4)	93.6 (1.9)
18:2	PO	100	99.7 (0.1)	98.7* (0.5)	98.0* (0.5)	97.4 (0.7)	96.4 (0.9)	95.8 (1.0)	94.5 (1.6)
		100	99.7 (0.2)	98.7 (0.0)	98.0 (0.1)	97.4 (0.2)	96.4 (0.1)	95.8 (0.1)	94.5 (0.1)
18:3 (n-3)	PO	100	99.8 (0.1)	99.7 (0.1)	99.2 (0.1)	97.9 (0.1)	97.9 (0.0)	96.5 (0.0)	96.3 (0.0)
		100	99.8 (0.2)	99.7 (0.1)	99.2 (0.1)	97.9 (1.3)	97.9 (1.3)	96.5 (1.5)	96.3 (1.4)
Total FA ^d	PO	100	99.8 (0.4)	99.7 (0.7)	99.2 (0.5)	98.4 (0.8)	98.3 (0.9)	97.4 (1.3)	97.1 (1.2)
		100	99.8 (0.2)	99.7 (0.1)	99.2 (0.1)	98.4 (0.8)	98.3 (0.9)	97.4 (0.9)	97.1 (0.7)
16:0	SO	100	100 (0.2)	100.1 (0.0)	100 (0.1)	100 (0.2)	99.9 (0.1)	100 (0.1)	100 (0.1)
		100	100.1 (0.1)	100.1 (0.1)	100.1 (0.1)	100 (0.1)	100 (0.0)	100 (0.0)	100 (0.0)
18:1	SO	100	99.8 (0.2)	99.7 (0.1)	99.2 (0.1)	97.9 (1.3)	97.9 (1.3)	96.5 (1.5)	96.3 (1.4)
		100	99.8 (0.4)	99.7 (0.7)	99.2 (0.5)	97.9 (0.8)	97.9 (0.9)	96.5 (1.3)	96.3 (1.2)
18:2	SO	100	99.8 (0.2)	99.7 (0.1)	99.2 (0.1)	97.9 (0.8)	97.9 (0.9)	96.5 (1.3)	96.3 (1.2)
		100	99.8 (0.2)	99.7 (0.1)	99.2 (0.1)	97.9 (0.8)	97.9 (0.9)	96.5 (1.3)	96.3 (1.2)
18:3 (n-3)	SO	100	99.8 (0.2)	99.7 (0.1)	99.2 (0.1)	97.9 (0.8)	97.9 (0.9)	96.5 (1.3)	96.3 (1.2)
		100	99.8 (0.2)	99.7 (0.1)	99.2 (0.1)	97.9 (0.8)	97.9 (0.9)	96.5 (1.3)	96.3 (1.2)
Total FA	SO	100	99.8 (0.2)	99.7 (0.1)	99.2 (0.1)	97.9 (0.8)	97.9 (0.9)	96.5 (1.3)	96.3 (1.2)
		100	99.8 (0.2)	99.7 (0.1)	99.2 (0.1)	97.9 (0.8)	97.9 (0.9)	96.5 (1.3)	96.3 (1.2)

なるにつれ、ダイズ油に比べてエゴマ油の熱酸化を示すパラメータ値が大きくなり、劣化が著しく進んでいる。エゴマ油の AV は 10 時間後には 0.20 と低い値であったが、エゴマ油の CV が 50 を越えるのは約 5 時間後であった (ダイズ油は 10 時間後である)。さらに 10 時間後にはエゴマ油の CV は 131.0 に達した。*p*-An.V も同様にエゴマ油が大きく上昇し、10 時間後にはダイズ油が 168.0 であるのに対し、エゴマ油は 242.4 を示した ($p < 0.001$)。このときの総 Toc の残存率を見ると (Fig. 2), 5 時間後においてダイズ油では 66.2% 残存しているのに対し、エゴマ油では 33.9% に減少している ($p < 0.001$)。

梶本らは、油に含まれる Toc 含量が少ないと Toc の分解率が高まること²⁵⁾や、共存する構成脂肪酸の種類により Toc の分解率が影響を受けることを報告している²⁶⁾。そこで、上記の結果は、本来、エゴマ油の Toc 含有量がダイズ油に比べて少ない (Table 1) ことや、Toc と共存する構成脂肪酸の不飽和度が相対的に高いことにより Toc の分解率が高まったと考えられる。また、エゴマ油は 10 時間の加熱を通して、常に各 Toc 同族体の残存率は δ -Toc > γ -Toc > α -Toc の順に低くなっていった (加熱開始 1 時間後, α -Toc vs γ -Toc; $p < 0.01$, γ -Toc vs δ -Toc; $p < 0.05$, 2 時間後, α -Toc vs γ -Toc ;

Table 2. Continued

	Oil	Heating time (min)							
		0	10	20	30	40	50	60	70
Percent of residual tocopherol (%) ^e									
α -Toc	PO	100	98.7 (1.2)	96.8 1.9	91.7 2.1	84.6 2.3	82.7 1.9	77.0** 1.4	74.2** (1.6)
γ -Toc		100	99.7 (0.2)	99.1* 0.8	96.3* 0.6	95.7** 1.5	93.0* 2.1	88.5 2.1	87.6 (1.9)
δ -Toc		100	99.9 (0.1)	99.3** 0.5	98.9*** 0.7	97.3** 1.8	97.0** 2.1	96.7** 2.3	95.7** (2.1)
Total Toc ^f		100	99.7 (0.2)	99.0* 0.9	96.0* 0.7	95.1** 1.5	92.5* 2.1	88.0 2.0	87.0 (1.9)
α -Toc	SO	100	99.0 (1.0)	92.7 2.0	91.0 1.2	87.1 1.7	84.1 1.4	83.7 1.2	83.5 (1.2)
γ -Toc		100	98.7 (0.8)	94.1 2.2	92.1 2.4	89.6 1.3	87.6 1.7	86.6 1.7	85.7 (2.0)
δ -Toc		100	98.7 (1.0)	92.0 1.7	89.4 1.7	88.6 1.4	88.1 1.8	87.9 1.9	87.1 (1.9)
Total Toc.		100	98.8 (0.9)	93.3 2.1	91.2 1.9	88.6 1.4	86.5 1.6	85.8 1.5	85.2 (1.7)

Sample oils (20 g) in glass tubes were heated at 180°C. Each value is mean $\pm$ SD ($n=3$). Standard deviation values are shown within the parentheses. *** $p<0.001$, ** $p<0.01$, * $p<0.05$, for PO vs SO. ^aPO, Perilla oil; ^bSO, Soybean oil; ^cMeasured by GLC; ^dThe ratio of the residual amounts of total fatty acids (sum of 16:0, 18:1, 18:2 and 18:3 (n-3) fatty acids) in heated oils to their initial amounts; ^eDetermined by HPLC; ^fThe ratio of the residual amounts of total tocopherols (sum of α -, β -, γ - and δ -tocopherols) in heated oils to their initial amounts.

Fig. 1. Changes in acid, carbonyl and *p*-anisidine values in the oils during heating at 180°C.

Sample oils (20 g) in glass tubes were heated at 180°C. The vertical bars indicate the standard deviation of the mean ($n=3$). ****Significant difference from soybean oil at $p<0.05$, $p<0.01$ and $p<0.001$, respectively. ○, Perilla oil; ●, Soybean oil.

$p<0.01$, γ -Toc vs δ -Toc; $p<0.05$, 3時間後, α -Toc vs γ -Toc; $p<0.01$, γ -Toc vs δ -Toc; $p<0.01$, 4時間後, α -Toc vs γ -Toc; $p<0.001$, γ -Toc vs δ -Toc; $p<0.001$, 5時間後, α -Toc vs γ -Toc; $p<0.01$, γ -Toc vs δ -Toc; $p<0.001$, 7時間後, α -Toc vs γ -Toc; $p<0.05$, γ -Toc vs δ -Toc; $p<0.001$, 10時間後, α -Toc vs γ -Toc; $p<0.05$, γ -Toc vs δ -Toc; $p<0.01$). また, ダイ

ズ油も加熱開始より7時間後以降にこの順で残存率が有意に低くなっており (7時間後, α -Toc vs γ -Toc; $p<0.001$, γ -Toc vs δ -Toc; $p<0.01$, 10時間後, α -Toc vs γ -Toc; $p<0.001$, γ -Toc vs δ -Toc; $p<0.001$), δ -Tocが加熱に比較的強いことが改めて確認された²⁷⁾。

一方, この間, 脂肪酸の分解も進み (Fig. 3), 加熱開始5時間後にダイズ油の α -リノレン酸の残存率が

Fig. 2. Changes in tocopherol contents in the oils during heating at 180°C.

Sample oils (20 g) in glass tubes were heated at 180°C. The amount of each tocopherol was measured by HPLC. The vertical bars indicate the standard deviation of the mean ($n=3$). ***,**,* Significant difference from γ -Toc at $p < 0.05$, $p < 0.01$ and $p < 0.001$, respectively. PO, Perilla oil; SO, Soybean oil; ●, α -Toc; ◆, γ -Toc; ▲, δ -Toc; □, total Toc.

Fig. 3. Changes in fatty acid contents in the oils during heating at 180°C.

Sample oils (20 g) in glass tubes were heated at 180°C. The amount of each fatty acid was measured by GLC. The vertical bars indicate the standard deviation of the mean ($n=3$). PO, Perilla oil; SO, Soybean oil; △, 16:0; ◇, 18:1; ○, 18:2; ●, 18:3 ($n=3$).

59.1%であるのに対し、エゴマ油の α -リノレン酸は36.2%にまで減少し ($p < 0.001$), 栄養価の低下も著しかった。

以上のことより, 180°C, 10時間という比較的長時間の加熱過程では, エゴマ油はダイズ油に比べかなり熱酸化が進みやすいことが確認された。実際, 肉眼で観察したところ, 加熱開始後5時間目において, すでにエゴマ油

は着色が著しく, 試験管の内壁に熱酸化による重合体と思われる粘質物が付着し, ダイズ油とは異なる様相を呈していた。現在エゴマ油はTocやL-アスコルビン酸を添加したり, ごま油と混合して市販されている。われわれはTocとL-アスコルビン酸をエゴマ油に添加し, 加熱実験を行って, どの程度熱酸化を抑えるかについて調べたが, わずかに抑えるものの, それほど大きな抑制効

Fig. 4. Influence of water on the deterioration of the oils during heating at 180°C.

Each arrow indicates the time when perilla oil has just reached to 180°C and started addition of the cotton balls containing water. The vertical bars indicate the standard deviation of the mean ($n=3$).

***, ** Significant difference from soy-bean oil at $p<0.05$, $p<0.01$ and $p<0.001$, respectively. ○, Perilla oil; ●, Soybean oil.

果は見られなかった(未発表)。したがって、抗酸化剤の選択とそれらの適正な添加量については検討の余地がある。今後、日常の食生活の中でエゴマ油を利用していくためには、熱酸化に対する抗酸化剤の添加の影響を詳しく検討する必要があると考えられる。

上記のようにエゴマ油は抗酸化剤の含まれていない状態で長時間加熱した場合、熱酸化を受けやすいことが確認されたが、前項の結果より、エゴマ油のみを1時間程度加熱した場合には、食用に支障があるほどの劣化は認められなかった。そこで、一般家庭における揚げ物に費やされる比較的短いフライイングの時間内において、フライ油中に溶出する食品成分のうちのいくつかを想定し、エゴマ油の熱酸化に、重ねて影響を与える要因について検討した。

3. コットンボールによる水添加加熱の影響

実際のフライイング中には、「揚げ種中の水分と油の交換」という現象が部分的に生じているから、フライ油は常に水の影響を受けている。また、その際に水以外の食品成分も溶出し、油の劣化に影響を及ぼすことが知られている。そこで、揚げ種から溶出するいくつかの成分を想定し、より実際のフライイングに近い条件下での、エゴマ油への影響を調べることにした。

はじめに、食品をモデル化するため、吸水させたコットンボールを人工揚げ種として用い、再現性のあるフライモデル実験の条件を検討した。その結果、「実験方法の4」に記したような条件を設定し、フライモデル実験を行うことにした。

まず、最も基本的な食品成分として水のみを添加し、水添加加熱時におけるエゴマ油の熱安定性を、ダイズ油と比較した。その結果はFig. 4に示した。一般に水を添加した状態で油を高温に加熱すると、脂質のエステル結合が加水分解されて遊離の脂肪酸が増加し、AVの値が

上昇しやすい。そこで、はじめにエゴマ油とダイズ油のAVの経時的変化を調べた。フライイングの準備段階として、試料油の入ったビーカーを202°Cのオイルバス中にセットしてから約30分後に試料油の温度は180°Cに達した。その時点からコットンボールを揚げ始め、60分間水を含むコットンボールを油中に加え続けて、揚げ油中への水移行量を増加させた。その間Fig. 4に示したように、エゴマ油はダイズ油に比べAVがわずかに高く、エステルの加水分解が若干進みやすいことがわかった(加熱開始より0, 60および90分後; $p<0.01$, 30, 45および75分後; $p<0.001$)。しかし、60分間フライイングした後(加熱開始より90分後)のエゴマ油のAVは0.11であり、AVとしては問題となる値には至らなかった。

次にCVの経時的変化を調べた(Fig. 4)。未加熱時のCVは、エゴマ油が5.3、ダイズ油が3.8であった($p<0.05$)。その後180°Cに達するまでは、エゴマ油、ダイズ油ともに徐々にCVが上昇しているが、顕著な上昇傾向は認められなかった。水添加開始後はエゴマ油もダイズ油もほぼ同じ上昇傾向を示し(加熱開始より, 30, 60および75分後; $p<0.05$, 45分後; $p<0.01$)、フライイング60分後(加熱開始より90分後)にはCVはそれぞれ15.7, 10.1になった($p<0.01$)。前述の、揚げ種を加えない加熱実験(Fig. 1)においても、エゴマ油とダイズ油のCVの差は1時間以内では比較的小さく、2時間以降にその差が大きく広がっていった。よりフライ条件に近づけた水添加の場合でも1時間以内ではエゴマ油とダイズ油のCVの増加の傾きに大きな差はみられなかった。

同じくFig. 4にp-An.Vの経時的変化を示した。未加熱時のエゴマ油とダイズ油のp-An.Vはそれぞれ15.3, 3.9であった($p<0.001$)。コットンボールによる油中への水添加開始後、エゴマ油とダイズ油のp-An.Vはいずれも似た上昇傾向を示し(加熱開始より, 30, 45, 60お

よび75分後; $p<0.001$),フライイング60分後では,それぞれ49.7, 25.7を示した($p<0.01$)。CVはカルボニル化合物であるアルデヒドとケトン, p -An.Vはアルデヒドのみを測定しているが, いずれも似た傾向を示したことから, これらの測定結果には整合性があると考えられた。

また, 図には示していないがこのときのPOVの変化についてはフライイング60分後のみの油について測定した。未加熱時のエゴマ油が0.6, ダイズ油が0.1であったのに対し($p<0.01$), 60分間のフライイング後の値はそれぞれ6.1, 3.1であった($p<0.001$)。

以上の結果を, 前述のエゴマ油を試験管内で60分間加熱した場合の結果(Table 2)と比べると, 本実験の方が油の劣化が進んでいない。これは, 油の体積あたりの空気への曝気面積の割合が, ビーカーを用いた本実験の方が少ないためと考えられる。

また, 本実験の結果を, 食品衛生法による即席めん類の含有油脂の規格や, 弁当およびそうざいの衛生規範として厚生省が指導しているAV 2.5, CV 50の基準と比較すると, すべてそれらの値以下であり, 1時間という短い時間内での水添加加熱実験では, 抗酸化剤を加えないエゴマ油であっても熱酸化の程度に問題がないことがわかった。

4. エゴマ油のモデル食品成分添加加熱の影響

加熱時における, エゴマ油に対する食品成分添加の影響を調べるために, コットンボールにモデル食品成分の水溶液を含ませてフライモデル実験を行った。添加するモデル食品成分として水の他に, アミノ酸としてグリシン, 糖としてグルコース, 金属の影響を見るために第2塩化鉄の4種類を選んだ。「実験方法の5」に記した方法にしたがって, 単独のモデル成分を添加した水溶液を調製し, このものを含むコットンボールのそれぞれを60分間, 180°Cでフライイング後, エゴマ油に対する熱酸化の影響を比較した。

AV, CV, p -An.Vの測定結果をFig. 5に示した。まず, AVについては水添加時(D)とグルコース添加時(E)を比べると, グルコース添加によるAVの増加は認められなかった。これに対し, グリシン添加時(F)は水の水みの添加時(D)に比べて有意にAVが上昇していた($p<0.05$)。しかし, この理由として, グリシン由来のカルボキシル基を定量していることが考えられ, この場合AVの上昇が必ずしも油の劣化を表しているとはいえない。エゴマ油は水の水みの添加時(D)に比べて, Fe^{3+} 添加時(G)に最も大きくAVが上昇した($p<0.01$)。

60分間フライイング後のCVについては, まず, 何も添加しない状態で油を加熱したとき(C)に比べると, 水添加(D)によって有意に値が上昇していた($p<0.01$)。

Fig. 5. Influence of some model food components on the deterioration of perilla oil during heating at 180°C.

The vertical bars indicate the standard deviation of the mean ($n=3$). *, **, ****, ***** Significant difference from (D) at $p<0.05$, $p<0.01$ and $p<0.001$, respectively. □, Unheated perilla oil (A); ▨, Perilla oil which has been heated and just reached to 180°C (0 time) (B); ■, Perilla oil which has been heated up to 180°C and added the cotton balls containing some models of food components continuously for 60 min at 180°C: Addition of none, (C); water, (D); D-glucose, (E); L-glycine, (F); and $FeCl_3$, (G).

添加成分としてグルコース(E)の場合は水の水みの添加時(D)と有意差はなかった。 Fe^{3+} 添加時(G)は水添加時(D)に比べて有意に高かった($p<0.01$)。グリシン添加後(F)は水の水みの添加時(D)よりもむしろ有意に減少していた($p<0.001$)。また, p -An.Vにおいても, CVとはほぼ同様の傾向を示し, グリシン添加後(F)は水の水みの添加時(D)より酸化が抑制され($p<0.001$), むしろ未加熱時(A)の値にまで減少していた。これまでの加熱油に対するモデル食品成分添加の影響についての報告を見ると, 糖は水添加のみに比べてやや酸化促進的に働き, 鉄は著しく酸化を促進することが知られている。しかし, 今回の実験の結果では, グルコースはこの添加量

では、有意に促進はしなかった。一方、グリシンの添加によりエゴマ油はフライイング 60 分後に CV, *p*-An.V ともに未加熱時の値に近いまたは同じくらいまで減少した。このときのグリシン添加油は特有の香ばしい香りを発し、油の色は褐変していた。このことより、グリシンのアミノ基と油中に生成されたカルボニル化合物がアミノカルボニル反応を起こし、メラノイジン様物質が生成したことが推測される。このため、カルボニル基やアルデヒド基を定量する CV や *p*-An.V の値が減少したと考えられる。また、アミノ酸やメラノイジンにも抗酸化性やトコフェロールの相乗剤 (synergist) としての効果があることが知られており²⁸⁻³⁰⁾、エゴマ油の熱酸化を抑制したと考えられる。

以上の結果より、エゴマ油は、加熱時に水やグルコース、鉄を添加すると酸化が促進されることが確認されたが、60 分以内の加熱においては鉄成分添加時以外は食用油として問題になるほどの酸化度ではなかった。しかし、Fe²⁺ 添加時には大きな劣化が見られたため、鉄分を多く含む動物性の揚げ種をフライする際、あるいは鉄鍋を利用する際にはとくに注意が必要である。しかし、これらの動物性の揚げ種には遊離のアミノ酸が含まれている³¹⁾ことを考慮すれば、グリシン添加によって酸化が抑えられることから、本実験における Fe²⁺ 単独添加時ほどのエゴマ油の酸化は起こらないことも予想される。

これまでエゴマ油は加熱調理に適さないといわれてきたが、本研究で行ったフライモデル実験の範囲では、フライ時間が 1 時間以内であれば、必ずしも栄養学的、食品衛生学的に問題になるほど熱酸化は進まなかった。しかし、実際の食品では種々の因子が複雑に働くことや、また、ここで用いたエゴマ油は抗酸化剤無添加の精製油であり、抗酸化剤の存在下における加熱実験も検討する必要があり、エゴマ油を揚げ物調理に利用できるかどうかの結論を出すにはさらに詳しい検討が必要である。われわれは、現在エゴマ油を炒め物に用いた場合のモデル実験を行っているが、無添加精製エゴマ油に関しては、揚げ物に用いた場合よりも熱酸化が進みやすいという結果を得ている³²⁾。このことからさらに、エゴマ油の調理における使用限界を明らかにすることは重要と考えている。

要 約

抗酸化剤無添加の精製エゴマ油を 180°C で 10 時間加熱し、経時的に油の AV, POV, CV, *p*-An.V, Toc 量と脂肪酸量の変化を調べた。対照試験としてダイズ油についても同様に測定し、両者の熱安定性を比較した。また、コットンボールを用いて加熱時のモデル食品成分添加の影響を調べた。

1) 180°C, 70 分までの短時間加熱では、ダイズ油に比べてエゴマ油の劣化は若干進んでいたが、 α -リノレン酸の残存率も 90% 以上であり、栄養的にも食品衛生上も支障があるほどではなかった。

2) 180°C, 10 時間加熱においては、加熱時間が長くなるにつれ、ダイズ油に比べてエゴマ油の劣化が著しく、CV が 50 を越えるのがダイズ油が 10 時間後であるのに対し、エゴマ油は約 5 時間後であった。エゴマ油は着色も著しく、10 時間後には AV は 0.20 と低かったが、CV は 131.0, *p*-An.V は 242.4 に達した。

3) コットンボールを用いて、エゴマ油とダイズ油の水添加加熱時の熱安定性を比較した結果、1 時間以内では、エゴマ油はダイズ油に比べ AV, CV, *p*-An.V, POV ともやや上昇したものの、食品衛生上問題になるほど酸化は進まなかった。

4) エゴマ油の熱酸化は第二塩化鉄により促進された。グルコースや水の添加によっては若干酸化が進んだ。逆に、グリシン添加時は POV, CV, *p*-An.V の値が減少した。これは、アミノ酸自身の抗酸化性と、アミノカルボニル反応によって、油中に生成されたカルボニル化合物が消費されたこと、さらに生成されたメラノイジンが抗酸化性を示したことが考えられた。

最後に、精製ダイズ油をご提供いただきました不二製油㈱に感謝申し上げます。

文 献

- 山口 優, 二川良子, 国友 勝, 阪東芳雄 (1988) Cholesterol 負荷マウスの血清および大動脈脂質に及ぼす食餌性脂肪の影響—リノール酸摂取量との相関. 日本薬理学雑誌 **91**, 61-9.
- Muldoon MF, Manuck SB, Matthews KA (1990) Lowering cholesterol concentrations and mortality: a quantitative review of primary prevention trials. *Br Med J* **301**: 309-14.
- Strandberg TE, Salomaa VV, Naukkarinen VA, Vanhanen HT, Sarna SJ, Miettinen TA (1991) Long-term mortality after 5-year multifactorial primary prevention of cardiovascular diseases in middle-aged men. *J Am Med Assoc* **266**: 1225-9.
- 米倉郁美, 佐藤章夫 (1989) Sprague-Dawley ラットにおける 7,12-dimethylbenz[a]anthracene 誘発乳癌に対するエゴマ油および魚油の抑制効果. 医学のあゆみ **150**, 233-4.
- 橋本篤司, 片桐雅博, 鳥井新平, 奥山浩美 (1988) ラット好中球ロイコトリエン産生に及ぼす食餌の α -リノレン酸/リノール酸バランスの影響. アレルギー **37**, 157-65.
- 野口泰久 (1990) シソ油と α -リノレン酸の生理機能. 油脂 **43**, 44-9.
- 白杉直子, 丸谷宣子, 早崎 華, 高見裕子, 谷口智子, 村上亜由美, 津久田貴子 (1994) 食生活環境学領域における脂質栄養研究の意義と実験課題— ω_3 系脂肪酸を供給する食糧資源とその利用に関する実験的研究—その 2) しそ (えごま) 油の酸化安定性に関する研

- 究. 神戸大学発達科学部研究紀要 1, 137-47.
- 8) Burr ML, Fehily AM, Gilbert JF, Rogers S, Holliday RM, Sweetnam PM, Elwood PC, Deadman NM (1989) Effects of changes in fat, fish, and fibre intakes on death and myocardial reinfarction: diet and reinfarction trial. *Lancet* II: 757-61.
 - 9) 桜井健司, 田辺達三, 三島好雄, 阪口周吉, 勝村達喜, 草場 昭, 佐久間昭 (1988) 慢性動脈閉塞症に対する MND-21 の治療成績—Ticlopidine との二重盲検比較試験—. 脈管学 28, 597-604.
 - 10) Bjorneboe A, Soyland E, Bjorneboe GE, Rajka G, Dreven CA (1989) Effect of n-3 fatty acid supplementation to patients with atopic dermatitis. *J Intern Med* 225: 233-36.
 - 11) Rangi SP, Serwonska MH, Lenahan GA, Pickett WC, Blake VA, Sample S, Goetzl EJ (1990) Suppression by ingested eicosapentaenoic acid of the increases in nasal mucosal blood flow and eosinophilia of ryegrass-allergic reactions. *J Allergy Clin Immunol* 85: 484-9.
 - 12) Arm JP, Horton CE, Spur BW, Mencia Huerta JM, Lee TH (1989) The effects of dietary supplementation with fish oil lipids on the airways response to inhaled allergen in bronchial asthma. *Am Rev Respir Dis* 139: 1395-400.
 - 13) 伊藤浩明, 菊池 哲, 山田政功, 鳥居新平, 片桐雅博 (1992) アトピー性皮膚炎に対する α -リノレン酸強化食療法の効果について—6 例の外來通院児によるパイロットスタディー—. 日本小児アレルギー学会誌 6, 87-91.
 - 14) 鳥居新平, 伊藤浩明, 山田政功, 片桐雅博, 奥山治美 (1991) 抗アレルギー食のすすめ. 小児科診療 54, 1153-61.
 - 15) Renaud S (1993) Fatty acids and lipids from cell biology to human disease. In: 1st International Congress of the ISSFAL 68 (Abstract).
 - 16) 磯田好弘, 西沢幸雄 (1991) 癌予防とアレルギー体質改善. 油脂 44, 49-54.
 - 17) Kashima M, Cha G-S, Isoda Y, Hirano J, Miyazawa T (1991) The antioxidant effects of phospholipids on perilla oil. *J Am Oil Chem Soc* 68: 119-22.
 - 18) 酒向史代, 森 悦子, 渡部博之 (1995) エゴマ油のフレンチドレッシングへの利用. 日本調理科学会誌 28, 247-52.
 - 19) 「日本の食生活全集 岩手」編集委員会編 (1984) 聞き書き岩手の食事. 農文協, 東京.
 - 20) 白杉直子, 丸谷宣子, 荻野綾香, 石森美帆, 阿部恵子 (1996) エゴマ油の自動酸化に及ぼす抗酸化剤の添加効果. 日本栄養・食糧学会第 35 回近畿支部大会講演抄録集, p 48.
 - 21) 梶本五郎, 岡島紀子, 高岡真由美, 吉田弘美, 芝原 章 (1988) 油脂中のトコフェロールの熱分解に対するカテキンの効果. 日本栄養・食糧学会誌 41, 213-18.
 - 22) 日本油化学協会編 (1996) 改訂版「基準油脂分析試験法」. (社)日本油化学協会, 東京.
 - 23) 熊沢 恒, 大山 保 (1965) 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンを用いる酸化油の総カルボニル測定法. 油化学 14, 167-71.
 - 24) 福井裕美, 薄木理一郎, 金田尚志 (1978) 炒め物の際の油の劣化について. 調理科学 11, 139-42.
 - 25) 梶本五郎, 嘉ノ海有紀, 田村幸一, 田口信夫 (1991) 油脂の熱酸化に及ぼすトコフェロールとシリコン油の効果. 調理科学 24, 198-203.
 - 26) 梶本五郎, 嘉ノ海有紀, 吉田弘美, 芝原 章 (1991) 油脂中のトコフェロールの熱分解に及ぼす脂肪酸組成の影響. 油化学 40, 196-201.
 - 27) 梶本五郎, 吉田弘美, 芝原 章 (1985) 食用油脂の熱安定性に及ぼすトコフェロールの役割. 日本栄養・食糧学会誌 38, 301-7.
 - 28) 山口直彦 (1969) 還元糖とアミノ酸との褐変反応物が油脂の安定性に及ぼす影響. 油化学 18, 111-7.
 - 29) 加藤博道 (1973) アミノカルボニル反応生成物の抗酸化性. 食品衛生学雑誌 14, 343-51.
 - 30) 山口直彦 (1976) 食品構成成分の油脂の酸化安定性に及ぼす影響. 油化学 25, 249-56.
 - 31) McCain GR, Blumer TN, Craig HB, Steel RG (1968) Free amino acids in ham muscle during successive aging periods and their relation to flavor. *J Food Sci* 33: 142-6.
 - 32) 白杉直子, 丸谷宣子, 近藤康夫, 堀川友香, 風呂理恵, 高木枝美子 (1997) エゴマ油の薄膜加熱と炒め物のモデル実験における酸化安定性. 日本栄養・食糧学会第 36 回近畿支部大会講演抄録集, p 40.

(1998 年 1 月 4 日受理)