

ゴマとゴマ油の食用油脂におよぼす酸化抑制効果

第2報 食用油脂の加熱酸化に及ぼすごま油の添加配合比の影響

加藤信子 鷺見孝子 上野良光

はじめに

脂質の過酸化は食品の風味、品質の低下をもたらし、また、生体での生理機能の低下、各種疾病の要因にもつながる。ところがごま油には特有のセサモールがあるため酸化安定性に優れ、さらに、老化防止的作用を持つ食品として扱われ、健康を意識したときに使う油と位置づけられている^{1,2,3)}。しかし、現在植物油脂の摂取量は41.3 g／人／日(1992)で、そのうちごま油は1 g／人／日と低い。

食用油脂には、大豆油、なたね油、ひまわり油、とうもろこし油、ごま油、綿実油、べにばな油、パーム油など多くの種類がある。マーケット等で市販されている油は、これらの油脂を2ないし3種組み合わせた調合油であり、それらは一般に揚げ物、炒め物用として使用されている。最も使用頻度の高い油は、サラダオイル・てんぷら油の名称で市販されている油脂である。

前報⁴⁾において6種類の市販油脂の開封後の自動酸化と加熱温度・加熱時間を変えたとき、保存中における劣化進行を過酸化物価の測定によって検討し報告した。その中でごま油は180°C、5分間の加熱に対する酸化も、その保存中における劣化も起きにくく、酸化安定性の非常に高い油脂であった。また、開封したサラダオイル・てんぷら油・コーン油等に10%のごま油を添加することで保存中の酸化(劣化)はほとんど抑制された。油脂の風味をも向上させるごま油をサラダオイル・てんぷら油・コーン油

に添加して加熱した場合の酸化安定性の面は明らかでない。そこで今回は、酸化抑制効果を有するごま油をいろいろな割合で添加して、加熱・保存したときの酸化安定性を過酸化物価の測定により検討した。

実験方法

1. 試料と方法

焙煎搾りごま油(以後ごま油と記す)は竹本油脂(株)より提供をうけ、サラダオイル、てんぷら油、コーン油は味の素(株)より購入。各油脂の開封時の過酸化物価(POV)は、前報同様、藤田ら⁵⁾の方法に従って測定した。また、再開封して実験に供する時も初期値として測定した。

サラダオイル、てんぷら油、コーン油それぞれを前報⁴⁾と同様、15gずつシャーレに量り、ごま油を2%、5%、7%添加して、ホットプレート上で180°C、5分間および10分間加熱した油脂のPOVを経日的に測定した。また、各油脂を加熱した後に2%、5%、7%のごま油を添加した場合のPOVについても経日的に測定した。さらに、表1に示すI、II、IIIの組合せにおいて配合割合(w/w)を変えたA・B・C・D・Eを調製した。調製した各油脂は上記と同様シャーレに15g量り、ホットプレート上にて180°C、5分間加熱したA・B・C・D・Eと10分間加熱したA'・B'・C'・D'・

表1. ごま油を添加したサラダオイル・てんぷら油・コーン油の配合油脂

		配合油脂				
		A	B	C	D	E
I	サラダオイル	10	9	5	1	0
	ごま油	0	1	5	9	10
II	てんぶら油	10	9	5	1	0
	ごま油	0	1	5	9	10
III	コーン油	10	9	5	1	0
	ごま油	0	1	5	9	10

E'を調えた。加熱後のシャーレは遮光して室温に置き経日にPOVを測定した。

一方、使用した各油脂は、その1.0gを20%メタノール性KOH(ピロガロール存在下)で加水分解し、アルカリ安定脂質と脂肪酸を得た。これらはベンゼン5mlに溶解して、その一定量をシリカゲル60(メルク)のプレートにスポットし、室温にて40分展開した。展開溶媒は、石油エーテル-エチルエーテル-酢酸(40:15:0.5v/v)、スポットの検出は、50%H₂SO₄噴霧後、加熱して出現させた。

結果および考察

1. 各油脂、開封時のPOV

各油脂開封直後のPOVは、サラダオイル；1.53meq/kg(meq/kg以後省略)、てんぶら油；0.97、コーン油；1.32、ごま油；3.79の値を示し、前報⁴⁾とよく一致した。即ち、メーカーが同一であれば購入時期が異なっても開封時のPOVに大きな差がないことを示した。

2. ごま油を添加した油脂のPOV

サラダオイル・てんぶら油・コーン油にごま油を2、5、7%添加した後、180°Cで10分間加熱した油脂を遮光して保存し、7日後、15日後のPOVを測定した。その変動を図1に示した。サラダオイル、コーン油の7日以後のPOVは40前後で保たれたが、添加量による差は小さく、2~7%添加によるごま油の抗酸化力は低いことが示された。

前報⁴⁾においてサラダオイル・てんぶら油・コーン油をシャーレに量り、10%のごま油を添加して約2か月放置した結果、これら油脂の自動酸化はほぼ完全に抑制された。そこでごま油添加の油脂を加熱してみたのであるが上述のようにごま油の酸化抑制効果はほとんどなかった。同様に180°C、5分間加熱の油脂でも検討した

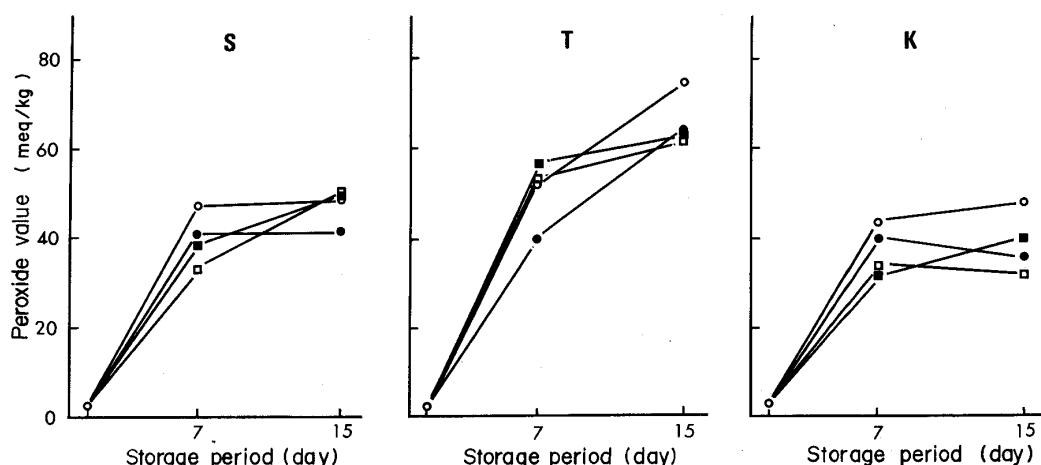


図1. サラダオイル(S)、てんぶら油(T)、コーン油(K)に2, 5, 7%のごま油を添加し180°C、10分間加熱した場合のPOV

○—○ 対象
□—□ 5%ごま油
●—● 2%ごま油
■—■ 7%ごま油

が、その結果は10分間加熱とほぼ同様の傾向を示した。さらに、加熱後にごま油を添加して7日後、15日後のPOVを測定したが10分間加熱した油脂に対する効果なく、5分間加熱の油脂に対しては僅かな酸化抑制が認められた。即ち、加熱後の酸化を防止するには10%以下のごま油添加では有用でないことが明らかになった。

3. 各油脂配合割合の油脂間におけるPOVの比較

表1に示した配合割合に従って、各油脂の酸化安定性の面で望ましい配合比を調べるために180°C(揚げ物の平均的温度)で5分間および10分間加熱した油脂の7日後、15日後のPOVを測定してごま油の添加による酸化抑制効果を比較した。

I) サラダオイルとごま油の配合油脂の場合

(1) 図2-1はサラダオイルとごま油(I)の各配合油脂を180°C、5分間加熱した時のPOVを示した。

I-A(サラダオイル100%)の初期値のPOVは1.92であったが、7日後は38.7、15日後には

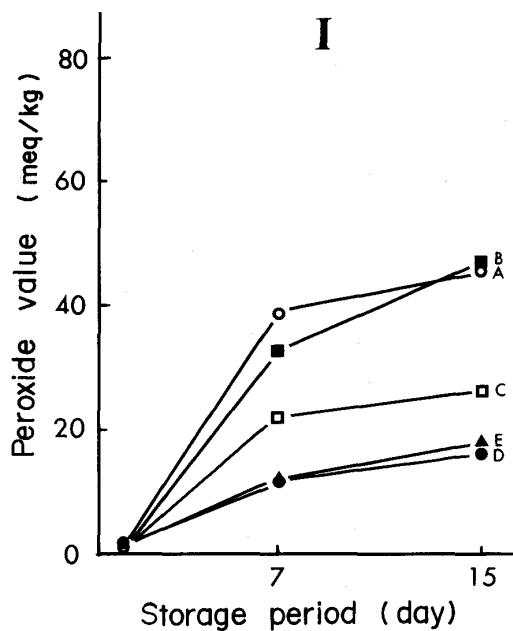


図2-1 サラダオイルとごま油(I)の配合油脂を180°Cで5分間加熱した場合のPOV

A ; サラダオイル, B ; サラダオイルーごま油 (9:1)
C ; サラダオイルーごま油 (5:5),
D ; サラダオイルーごま油 (1:9), E ; ごま油

初期値の23倍の45.1を示し、酸化は進行した。この傾向は前報の結果とも同じであることを示した。

I-B(ごま油10%)は7日後にPOV 33.4を示し、15日後にはI-Aとほぼ同値となり、加熱に対するごま油10%添加の効果は望めなかつた。

I-C(ごま油50%)の7日後は、I-A、Bの7日後より約44~35%低いPOV値を示し、その後15日までの酸化は僅かでごま油の抑制効果が示された。即ち、10%以下の添加では抑制されなかったが、50%添加では180°Cで5分間加熱されても酸化は抑制され、ごま油添加の効果がみられた。

I-D(ごま油90%)は、7日後にPOV 11.7を示し、I-Aの約75%、I-Cの約50%の酸化抑制を示した。その後保存15日後においても酸化は抑制されPOV 15.9を示すに止まった。

I-E(ごま油100%)の7日後はPOV 12.3でI-Dとほとんど同値であり、その後においても同様の傾向を示し、ごま油が酸化安定性の高い油であることを前報同様示された。

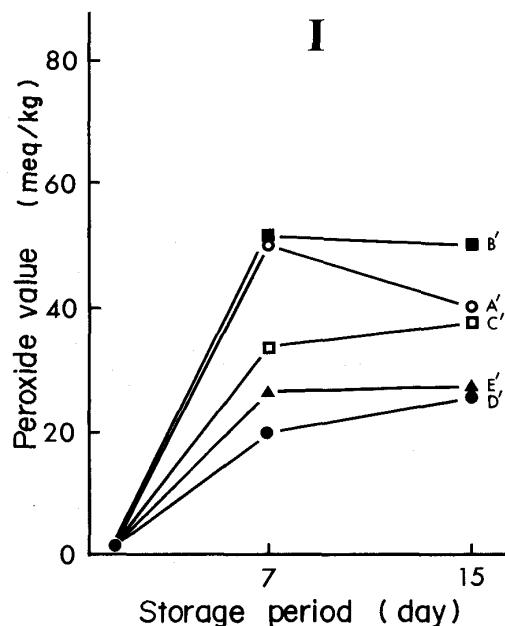


図2-2 サラダオイルとごま油(I)の配合油脂を180°Cで10分間加熱した場合のPOV

A' ; サラダオイル, B' ; サラダオイルーごま油(9:1)
C' ; サラダオイルーごま油 (5:5),
D' ; サラダオイルーごま油 (1:9), E' ; ごま油

(2) 図2-2はサラダオイルとごま油(I)の各配合油脂を180°C、10分間加熱した時のPOVを示した。

I-A'の7日後のPOVは49.9を示し、5分間加熱I-Aの約1.3倍酸化し、加熱時間の長さが油脂の過酸化に大きく影響したことを示した。

I-B'のPOVは7日後、51.3でI-A'とほぼ同値を示し、5分間加熱I-Bの1.5倍の酸化で、加熱時間の長さが酸化を進行させたことを示した。

I-C'の場合は、7日後、33.5でI-A'およびB'より約33%抑制された。その後の酸化は緩慢で、7日のPOVの10%程度に止まった。しかし、5分間加熱のI-Cと比較すると7日後で35%、15日後で30%それぞれ高いPOVを示しており、加熱時間の長さが酸化を促進した。

I-D'の場合、7日後のPOVはA'より59%低い20.5を示し、15日後には25.4を示した。5分間加熱のI-Dと比較すると7日後で約40%、15日後で36%それぞれ高い値であり、加熱時間が長かっただけ酸化が進んだことを示した。また、このD'のPOV変動は5分間加熱のI-Cと同じ傾向を示した。

I-E'の場合は、7日後のPOVが27.1、15日後27.4で、10分間の加熱にもかかわらず7日以後の酸化はほとんど抑制された。しかし、5分間加熱のI-Eと比較すると7日後・15日後でそれぞれ55%と32%高い値を示し、加熱時間による酸化が示された。

以上の結果からサラダオイルにごま油を添加して、180°Cで5分間および10分間加熱した油脂を保存する場合、ごま油の添加量が増加するほど酸化は抑制され、加熱時間が長いほど酸化は促進される。従って、油脂の酸化を抑えるには50%程度のごま油添加を必要とし、加熱時間は短くすることが油脂の酸化(劣化)を抑えることになる。

過去の経験から、揚げ油にごま油を1割程度加えると風味を増し、製品および油脂の酸化安定性の向上にもつながると言わされてきた。しかし、上述の結果に見るよう10%程度の添加で

は加熱した油脂の劣化は抑えられないことがわかった。従って、サラダオイルを使用する場合、料理への風味づけと共に過酸化を抑制するためには50%程度のごま油添加が必要であり、また、その効果を十分に望むことができる。

II) てんぷら油とごま油の配合油脂の場合

(1) 図3-1はてんぷら油とごま油(II)の各配合油脂を180°C、5分間加熱した時のPOVを示した。

II-A(てんぷら油100%)の7日後は39.6を示し、5分間加熱I-Aの7日後とほぼ同値であったが、15日後は1.4倍にあたる61.7を示し、酸化が進んだ。調合油はメーカーによって異なるが、今回、実験に供したてんぷら油は大豆油の割合がなたね油よりも多く、サラダオイルはなたね油の割合が多い調合油であった。即ち、大豆油の割合の多いてんぷら油がなたね油の多いサラダオイルより酸化されやすい油脂であったと言ふことである。

II-B(ごま油10%)は15日後までII-Aとほとんど同じ傾向で酸化が進み、POV 56.8を示した。10%ごま油添加による抑制効果は示さ

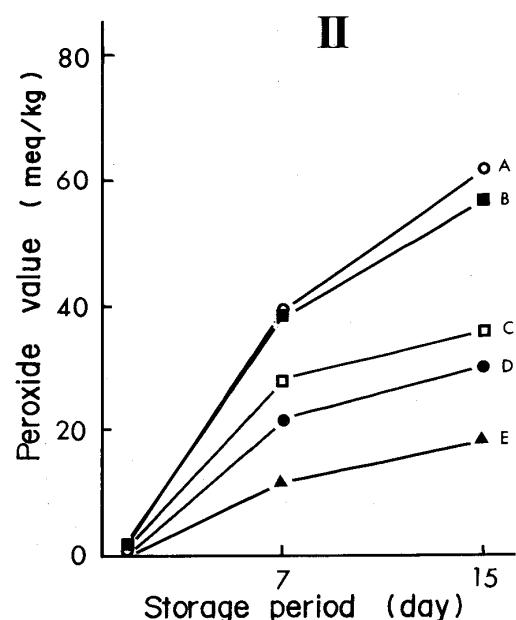


図3-1 てんぷら油とごま油(II)の配合油脂を180°Cで5分間加熱した場合のPOV

A ; てんぷら油, B ; てんぷら油-ごま油(9:1)
C ; てんぷら油-ごま油(5:5),
D ; てんぷら油-ごま油(1:9), E ; ごま油

れなかった。

II-C(ごま油50%)の15日後は35.5を示し、II-A、Bの酸化の37~43%下回り、てんぷら油においても50%ごま油添加で抑制が示された。しかし、サラダオイルに対する効果よりは劣った。

II-D(ごま油90%)はII-Cより僅かな抑制を示しながら進み、15日後にはPOV 30.3を示した。この値はAの酸化を50%抑制したことになる。しかし、同じ条件のサラダオイルII-Dと比較すると酸化は促進されており、サラダオイルとてんぷら油に対するごま油効果の違いがみられた。これは、てんぷら油のある成分がごま油の抗酸化力を抑えているか、あるいは両者の相乗作用的酸化促進によるものかも知れない。いずれにしても大豆油を主とした調合油のてんぷら油に対するごま油の酸化抑制効果は余り高くなかった。

(2) 図3-2はてんぷら油とごま油(II)の各配合油脂を180°C、10分間加熱した時のPOVを示した。

II-A'、B'は7日、15日後までほとんど同

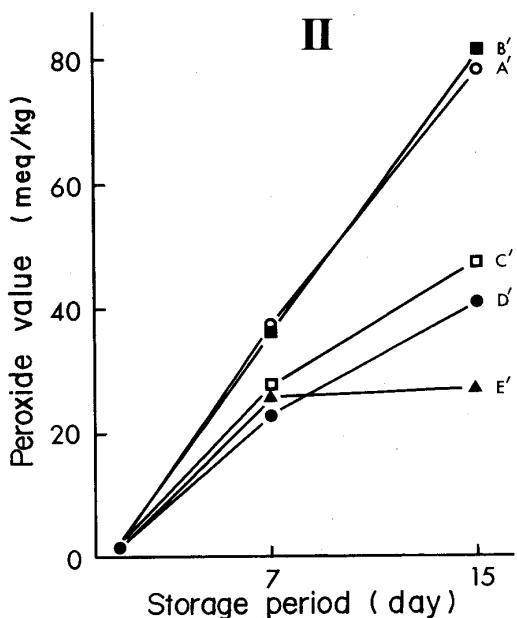


図3-2 てんぷら油とごま油(II)の配合油脂を180°Cで10分間加熱した場合のPOV

A'；てんぷら油, B'；てんぷら油-ごま油(9:1)
C'；てんぷら油-ごま油(5:5),
D'；てんぷら油-ごま油(1:9), E；ごま油

じ値を示しながら酸化し、保存15日のPOVはそれぞれ78.2と81.9を示した。これらは5分間加熱II-A、Bの1.3~1.4倍酸化しており、加熱時間が油脂の酸化に大きく影響していることを示した。また、上述したように、主になる油脂で酸化状態に違いが生じ、なたね油が多いと酸化も緩慢になり、ごま油の抗酸化力の効果も大きくなることを示した。

II-C'のPOVは7日後まで、D'・E'とほぼ同じような酸化状態を示したが、15日後は46.8でA'、B'より約40%酸化が抑制された。しかし、これは5分間加熱したII-Cの1.3倍のPOV値にあたり、加熱時間による影響の大きいことを示した。特に、その影響は7日以降に現れた。また、I-C'より高い酸化を示し、てんぷら油とサラダオイルに対するごま油の抑制効果に差がみられた。

II-D'の7日後は23.3、15日後は41.3を示した。これはII-A'より38%および47%それぞれ酸化を抑制した。しかし、サラダオイルにごま油90%添加のI-D'と比較すると、これは約39%も高いPOV値を示した。即ち、てんぷら油はサラダオイルほど抑制されなかった。それはてんぷら油には酸化されやすいリノール酸、リノレン酸がサラダオイルより多く含有するためごま油の抗酸化の効果が現れなかったものとも考えられる。

III) コーン油とごま油の配合油脂の場合

(1) 図4-1は、コーン油とごま油(III)の各配合油脂を180°C、5分間加熱した時のPOVを示した。

III-A(コーン油100%)の15日間の酸化は直線的で7日後に27.1、15日後には45.8となった。この値は5分間加熱のサラダオイルI-Aと同じような酸化傾向を示した。

III-B(ごま油10%添加)は、図に見るようにIII-Aより7日後で約24%、15日後で15%高いPOV値を示しながら酸化した。これは、サラダオイル、てんぷら油の場合と異なり、10%のごま油添加により酸化を促進した状態になった。使用したコーン油は単一の油脂であり、調合油に対するごま油の効果とは違うのかも知れ

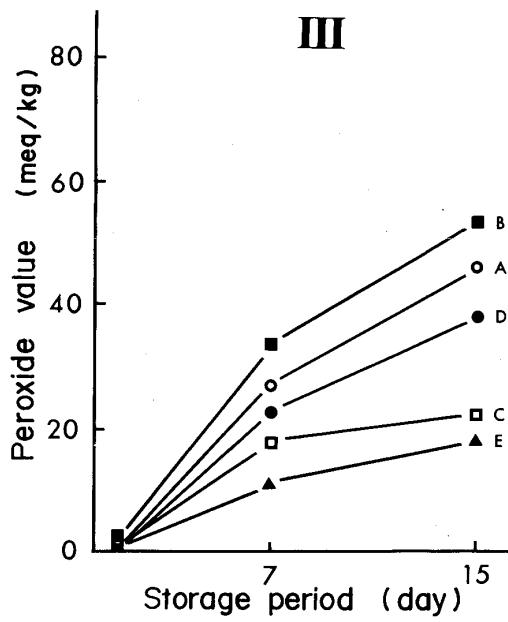


図4-1 コーン油とごま油(III)の配合油脂を180°Cで5分間加熱した場合のPOV

A ; コーン油, B ; コーン油-ごま油 (9:1)
C ; コーン油-ごま油 (5:5),
D ; コーン油-ごま油 (1:9), E ; ごま油

ない。あるいはコーン油の成分組成によるものとも考えられる。

III-C (ごま油50%添加) の7日後は、Aより約33%、Bより約50%抑制され、それ以後の酸化は僅かで、15日後は約52~58%も抑制された。10%ごま油添加のBは、酸化を促進する傾向にあったが、50%添加ではごま油(III-E)とほぼ同じような酸化状態を示し、コーン油に対するごま油添加の酸化抑制効果が大きく示された。

III-D (ごま油90%添加) は、図に見るようにIII-A、Bよりは抑えられたが、50%添加のCより約42%も高いPOV値を15日後に示し、抑制されなかった。即ち、コーン油においては添加するごま油量の多少が酸化抑制あるいは酸化促進に大きく関わっていることが示された。即ち、コーン油の酸化をごま油で抑制するには50%程度の添加量を必要とし、それを上回っても下回っても酸化は促進される。また、III-Cは図に示されるようにごま油(III-E)とほぼ同じような酸化安定性の高い配合油脂が調製されたことを示していると言えるのではないか。

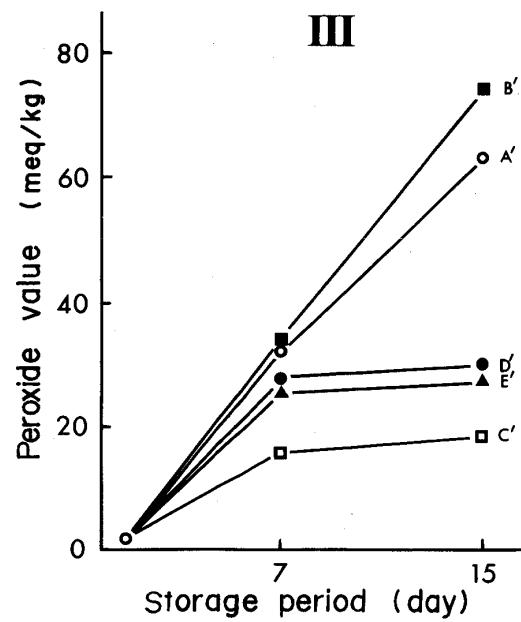


図4-2 コーン油とごま油(III)の配合油脂を180°Cで10分間加熱した場合のPOV

A' ; コーン油, B' ; コーン油-ごま油 (9:1),
C' ; コーン油-ごま油 (5:5),
D' ; コーン油-ごま油 (1:9), E' ; ごま油

(2) 図4-2は、コーン油とごま油(III)の各配合油脂を180°C、10分間加熱した時のPOVを示した。

III-A'の7日後のPOV 32.3は10分間加熱のサラダオイルI-A'、てんぷら油II-A'より低い値を示したが、その後の酸化は速く15日後には7日の約2倍の63.4を示した。

III-B'の7日後のPOVはA'とほぼ同値で、その後はA'より酸化が進み、74.4となった。この傾向は5分間加熱のIII-A、Bの間にも見られた。

III-C'は7日後でIII-A'より51%抑制、15日後には71%抑制され、7日以後はほとんど酸化されない状態を示した。また、このIII-C'は加熱時間の短いIII-Cより酸化が抑えられた。即ち、この配合油脂は加熱されることで酸化が抑制され、非常に酸化安定性の高い油脂に調製されたと考えられる。ごま油とコーン油の抗酸化成分が油脂の配合率により相乗効果となって現われ、ごま油よりさらに酸化安定性の高い配合油脂になったものと思われる。

III-D'の7日後のPOVはごま油III-E'と

ほぼ同値の27.7を示し、それ以後の酸化は抑制され、E'と同じ傾向を示した。この傾向はIII-Dの15日後と比較すると加熱時間が長くなつたにもかかわらず20%も抑制された。即ち、抗酸化力が増加したものと示唆される。

サラダオイル・てんぷら油はすでに調合油であるがコーン油は単一油脂であり、これに50%ごま油の添加によって前二者より、また、ごま油のみの時より酸化されにくく配合油脂になった。従って、この油脂は5分間より10分間加熱することにより酸化抑制物質が産生され、酸化抑制効果が現われたと推定される。

上記の結果からサラダオイル・てんぷら油・コーン油で加熱調理する場合、10%程度のごま油の添加では風味づけはともかく、油脂の酸化を抑えることはできない。揚げ物食品は種類が多く、てんぷらなどのように揚げた後、直ちに食するもの、一方、揚げた後消費されるまで数時間、中にはかなりの月日を経るものも多い。この種の食品中の油脂は、室温において空気と長時間接触することになる。従って、過酸化物の蓄積やその分解物による種々の問題が生じ、その解決のために多くの対策が行われている。その一つにジメチルポリシロキサン系のシリコーン油が酸化防止剤として添加されている⁶⁾。こうした添加剤の使用はできる限り避け、摂取しないようにしたいものである。本実験の配合油脂コーン油とごま油(1:1)は、加熱による酸化や保存中の酸化も抑制される油脂であり、フライ食品や調理へのこの配合油脂の利用が高くなればごま油の摂取量も増えることになり、この配合油脂の有用性が高くなるのではないかと考えられる。

4. 油脂の脂質成分の比較

図5は各油脂のアルカリ加水分解によって得たアルカリ安定脂質1~4、とアルカリ加水分解し酸性のもとで得た脂肪酸5~8のTLCである。

ごま油は4スポット、コーン油は3スポットてんぷら油、サラダオイルは2スポットのアルカリ安定脂質が検出された。ごま油のb成分

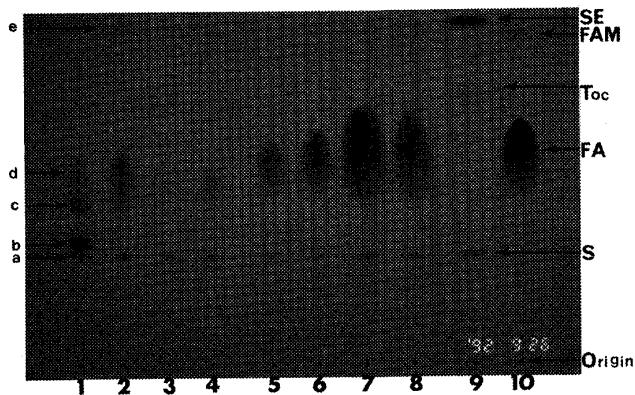


図5.油脂のアルカリ加水分解で得た脂質の TLC

アルカリ安定脂質；1.ごま油 2.コーン油
3.てんぷら油 4.サラダオイル
脂肪酸；5.ごま油 6.コーン油 7.てんぷら油
8.サラダオイル
標品；9.S：ステロール，SE：ステロールエス
テル，Toc：トコフェロール，
10.FA：脂肪酸，FAM：脂肪酸メチルエ
ステル，
プレート；シリカゲル60，
展開溶媒；石油エーテル エチルエーテル 酢酸
(40:15:0.5 v/v)
検出；50% H₂SO₄

(Rf0.350)は、かなり濃く検出されたがコーン油からは検出されなかった。しかし、コーン油には、Rf0.460, 0.564のcとd成分が濃く検出されておりアルカリ安定脂質の含有量は多いと思われる。一方、ごま油にはb, c, d成分が含有され、コーン油のアルカリ安定脂質量と同じ位の含量であろうと推定される。てんぷら油とサラダオイルのアルカリ安定脂質はスポットの検出濃度から少ない含量であることを示した。スポットa(Rf0.314)は標品SのRfと一致し、ステロール類の存在が認められる。アルカリ安定脂質にはステロール、リン脂質、トコフェロール類等が含まれている。ごま油の高い酸化安定性はリグナン系物質やトコフェロールの含有によるとされているが^{7,8,9)}、リン脂質の存在が酸化防止作用に大きく関わっていると考えられる。瀬川ら¹⁰⁾はリン脂質の酸化防止試験で、ホスファチジルコリンは強い効果を示したとしており、また、ホスファチジルエタノールアミンはトコフェロールの相乗剤として有効であったと

している。また、グリセロリン脂質の含窒素基部に酸化に対する抑制効果がある、とするならアルカリ安定リン脂質にも抑制効果があると考えられる。筆者らはごま油にこの種のリン脂質が存在することを認めている。コーン油のアルカリ安定脂質には β 成分はないが、ごま油との配合比1:1の時、両者のアルカリ安定脂質が相俟ってさらに酸化安定性の高い配合油脂になったと思われる。この油脂の抗酸化性成分については今後に検討したい。てんぷら油のアルカリ安定脂質は、サラダオイルよりさらに少ないとTLCは示している。てんぷら油が上述の実験結果から酸化（劣化）されやすい油脂であったが、油脂中のアルカリ安定脂質量の多少と関わっていると考えられる。

一方、5~8は R_f 0.571~0.60で標品FAの R_f とほぼ一致することから脂肪酸と言える。スポットの大きさからてんぷら油とサラダオイルの脂肪酸含有量は、ごま油・コーン油より高いことが示された。よって、てんぷら油・サラダオイルはごま油・コーン油より酸化の影響を受けやすい油脂であることを示したと言えよう。

要 約

油脂の加熱による酸化をごま油の抗酸化力で抑制するには、サラダオイル・てんぷら油・コーン油にどの程度の割合で添加すればその効果を得ることができるか種々な配合油脂を調製し、180°Cで5分間および10分間加熱した時の油脂の酸化を過酸化物価(POV)の測定によって検討した。

1. サラダオイル・てんぷら油・コーン油の各単独油脂の加熱によるPOV値と2%、5%、7%、10%のごま油を添加して加熱した油脂のPOV値に大きな差はなく、10%以下のごま油添加では油脂の酸化防止は低かった。
2. サラダオイルに対しては、50%以上のごま油配合で酸化は抑制された。この効果はてんぷら油より高かった。また、加熱時間が短時間であるほどごま油の酸化抑制効果は高い。

3. てんぷら油に対しては、50%以上のごま油配合で酸化は抑制されるが、その効果はサラダオイルと比較して低かった。また、加熱時間が長時間になれば、さらに抑制効果は低くなった。

4. コーン油に対しては、50%ごま油添加で最も酸化安定性が高い油脂となり、ごま油より酸化されなかった。ごま油添加量が10%のとき最も酸化し、90%でごま油とほぼ同様となり、添加量が油脂の酸化防止に影響した。

また、ごま油・コーン油(1:1)は5分加熱より10分間加熱の方に酸化防止の効果が、強く現れた。

5. ごま油とコーン油のアルカリ安定脂質の含量はサラダオイル・てんぷら油より多く、脂肪酸含量はサラダオイル・てんぷら油より少なかった。ステロールは4油脂いづれにも含有された。

今後、アルカリ安定脂質、脂肪酸組成、ステロール組成などについても検討したい。

ごま油を供与いただきました竹本油脂(株)、ご援助を賜りました神谷一三理事長、神谷みゑ子学長先生に深謝いたします。

文 献

- 1)鈴木真海：国訳本草綱目，春陽堂書店
- 2)大沢俊彦：食品と開発，22, No.2 20
- 3)寺尾純二：農化誌，64, No.12 1819 (1991)
- 4)加藤信子他：東海女子短期大学紀要，18, 33 (1992)
- 5)藤田直，山中樹好：油化学，40, 20 (1991)
- 6)太田静行：油化学，37, 331 (1988)
- 7)福田靖子他：日食工誌，35, 552 (1988)
- 8)福田靖子：食品工業，35, 30 (1992)
- 9)大沢俊彦：食品工業，35, 20 (1992)
- 10)瀬川丈史他：第31回油化学講演要旨集 (1992)