

# ゴマとゴマ油の食用油脂におよぼす酸化抑制効果

## 第1報 食用油の保存による過酸化物価の変動

加藤 信子・鷺見 孝子・上野 良光

### 緒 言

アフリカが発祥地のゴマは、先史時代から古代にかけて、アメリカ大陸を除き早い速度でユーラシア大陸に広まった。日本へゴマが入ったのは縄文晩期といわれる<sup>1)</sup>。

ゴマに関わる多くの日常語や諺があるのは、ゴマは高栄養そして強精、老化防止などの薬理的効果を有する食品と賞用され、インドの伝統医学ではゴマ油が重要な役割を果たしており、中国の古書には久しく服すれば老いずと書かれている。また、この油は特有の香味とともに優れた酸化安定性があることなどによるものといえる<sup>2)</sup>。

このような魅力をもったゴマ種子およびゴマ油中の抗酸化性物質については、セサモール、セサミノールなどリグナン系の抗酸化物質が報告されている<sup>3)4)5)6)</sup>。

油脂や油脂食品は一般に空気との接触による自動酸化や加熱による熱酸化で劣化を起す。これは油脂の不飽和脂肪酸から過酸化脂質を生成し、異臭のある物質へと変化するためである。過酸化脂質の生成は食品中のみならず生体内でもおき、老化や発癌の原因となることが明らかにされてきている<sup>7)8)</sup>。そこでゴマの酸化安定性という特性を食品の加工や調理への応用などゴマ種子・ごま油の抗酸化性の評価を中心に検討することにした。今回は、油脂の酸化・変敗の程度を示す尺度の一つである過酸化物価 (POV) を測定することで、6種の油の加熱による酸化、加熱した油の保存中に促進される酸化を検討した。

### 実験方法

#### 1. 実験試料

焙煎搾りゴマ油 (A)、生搾りゴマ油 (B) は、パキスタン産とベネゼラ産 (1:1) 種子を5月2日 (1991) に調製されたもので、竹本油脂KKより寄贈。サラダオイル [菜種油・大豆油] (C)、天ぷら油 [大豆油・菜種油] (D)、コーン油 (E)、べに花油 (F) は市販されているものを購入した。

#### 2. 実験方法

1) 開封直後の過酸化物価 (POV meq/kg) を測定した後、A、B、C、D、E、F各油を15gずつシャーレ (径6cm) に秤量、加熱直前のPOV測定用各油を0.2g~0.05g採取、その後ホットプレート上で加熱した。加熱温度は140℃、160℃、180℃ (熱電対使用) とし、それぞれの温度で2分加熱と5分加熱をととのえた。そして各油の加熱直後のPOVを測定した。加熱後のシャーレは、遮光して室温に置き、空気の混入を最少にするよう留意しながら6月22日から9月19日まで保存した。その間7日、10日、14日、60日、80日後にそれぞれのPOVを測定した。

2) 各油C、D、E、F 15gに油Aを10%添加したものと、油Bを10%添加したものをそれぞれシャーレに調製し、同じように保存してPOVを測定した。対照としてAからFまでの油をシャーレに採取し保存した。

#### 3. POVの測定法

##### 1) 検量線の作成

過酸化物価の測定は藤田ら<sup>9)</sup>の方法に従い、

ヨウ素酸カリウム標準溶液にヨウ化カリウムを添加し、定量的に遊離するヨウ素を分光光度計を用いて360nmの吸光度を測定して検量線を作成し図1に示した。

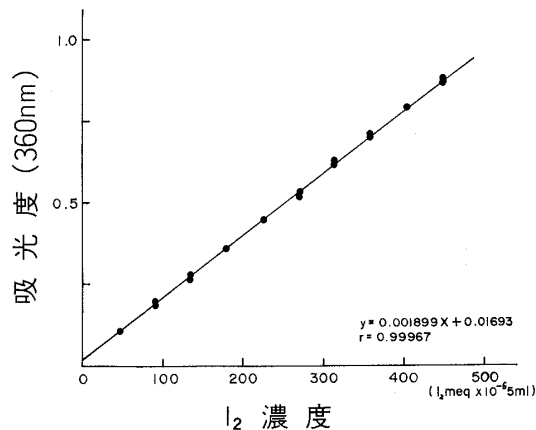


図1. ヨウ素濃度と吸光度の検量線(360nm)

## 2) 操作手順

試料0.2g ~ 0.05g 秤量して、溶剤  $\text{CHCl}_3$  :  $\text{AcOH}$  :  $\text{EtOH}$  (4 : 4 : 1) 4 ml を加え、振り混ぜて試料を溶解する。これに飽和ヨウ化カリウム溶液  $10 \mu\text{l}$  を加え、溶剤で全量 5 ml としよく振り混ぜる。60分冷暗所に放置してから溶剤を対照として360nmの吸光度  $a$  を測定する。同時に試薬ブランクとして溶剤に飽和ヨウ化カリウム溶液  $10 \mu\text{l}$  を加え上記と同じ操作を行い、求められた吸光度を  $b_1$  とする。試料ブランクとして、採取量と同量の試料に溶剤を加えて溶解し、同じ操作を行い、溶剤を対照として求められた吸光度を  $b_2$  とする。

試料中の過酸化物質とヨウ化カリウムが反応してヨウ素を遊離することにより得られる吸光度は、 $\text{Abs.} = a - b_1 - b_2$  となる。そして、POVは次式により計算した。

$$\text{POV (meq/kg)} = \frac{1000 \times I_2 (\text{meq}/5\text{ml})}{S}$$

ただし

$I_2$  : 検量線から求められるヨウ素のミリ当量数

$S$  : 試料採取量 g

## 結果および考察

### 1. 油のPOV経日変化

開封後の油は、家庭においてそうされているように購入時の容器で室温暗所に保存した。POVは開封直後と保存7、14、24、90日後に測定し、油の自動酸化の進行を経日的にみた。なお測定日以外は容器の振り動かしや開栓を行わないよう留意した。その結果は図2に示したよ

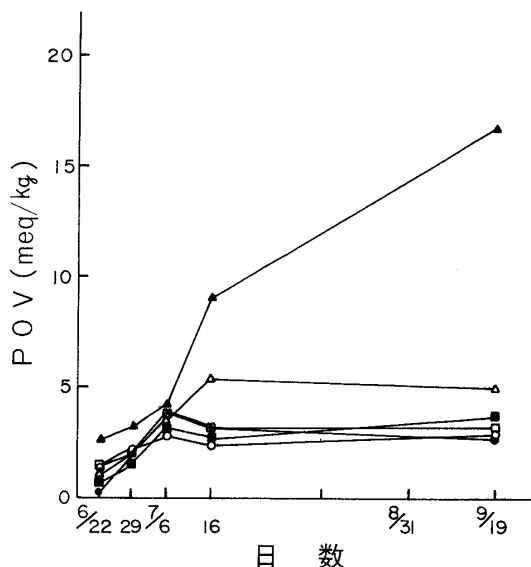


図2. 開封後のPOV経日的変動

○—○ A油、□—□ C油、△—△ E油  
●—● B油、■—■ D油、▲—▲ F油

うに、油A、B、C、D、EのPOVは開封後14日まで高くなったが、その後は安定した状態を示した。油FのPOVは、開封14日以後の自動酸化の進行が非常に速かった。Fは他の油と比べてリノール酸含量(74%)の高い油であることが、その一因となっていると言えよう。従って、開封後の空気との接触・混入・光などに留意して、できるだけ早く使いきり、酸化油を摂取しないように留意しなければならない。

### 2. 加熱による油のPOV経日変化

1) 140℃における2分間および5分間加熱した時の結果を図3-1、2、3に示した。なお、測定したPOVは相対比(未加熱時POV=1)

で比べた。

A：焙煎搾りゴマ油

2分加熱直後の油は、未加熱（加熱前）時のPOV 2.15meq/kgとほぼ同じ値で、熱酸化による酸化はほとんどなかった。保存7日後には未加熱の2.6倍を示し、保存中に酸化が促進されたが、17日後には加熱直後のPOVに一度戻り、保存80日後には2.5倍のPOV 5.4meq/kgとなった。

5分加熱直後のPOVは2分加熱直後と同じ値、7日後は、3.7倍となり、2分のそれより約40%酸化が速い。80日後は3.2倍のPOV 6.9meq/kgを示し、加熱時間が長いと酸化も促進された。

B：生搾りゴマ油

2分加熱直後の油は未加熱時のPOV 1.9meq/kgとほぼ同値であった。保存7日後は油Aと同じような傾向を示したが、酸化の進行はAより速く、80日後は未加熱時の約4.6倍のPOV 8.66meq/kgを示した。

5分加熱直後のPOVは未加熱の約1.6倍を示し、80日後は、14.1meq/kgとなり、未加熱時の7.4倍の過酸化物を生成した。焙煎ゴマ油は生搾りゴマ油より酸化安定な油と言える。

C：サラダオイル〔菜種油・大豆油〕

2分加熱直後の油は未加熱のPOV 2.06meq

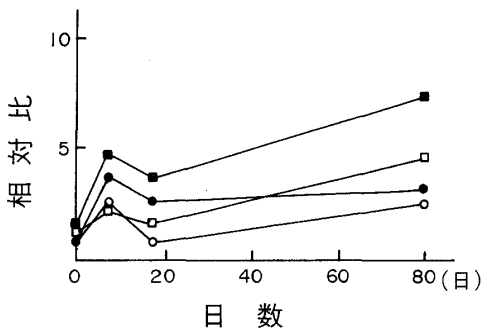


図3-1. 焙煎ゴマ油と生搾りゴマ油の140°C加熱後のPOV変動

○—○ 2分加熱 } 焙煎ゴマ油    □—□ 2分加熱 } 生搾りゴマ油  
●—● 5分加熱 } 焙煎ゴマ油    ■—■ 5分加熱 } 生搾りゴマ油

(相対比：未加熱時のPOV = 1)

/kgの1.1倍でほとんど酸化されていないが、保存7日後は加熱前の2.6倍のPOVを示した。保存17日後はA、Bと同じような低い値を示したが、80日後には8倍の16.6meq/kgまで酸化が進行した。

5分加熱直後のPOVは未加熱の約1.2倍で

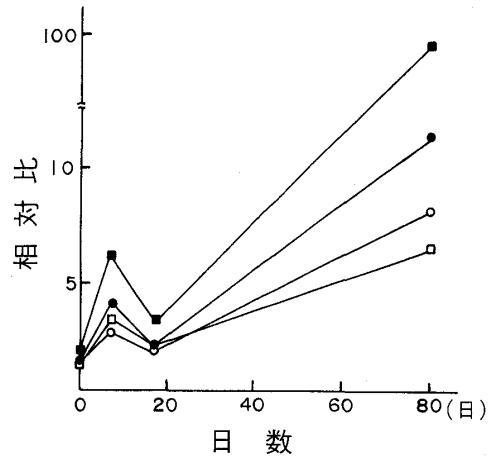


図3-2. サラダオイルとてんぷら油の140°C加熱後のPOV変動

○—○ 2分加熱 } サラダオイル    □—□ 2分加熱 } てんぷら油  
●—● 5分加熱 } サラダオイル    ■—■ 5分加熱 } てんぷら油

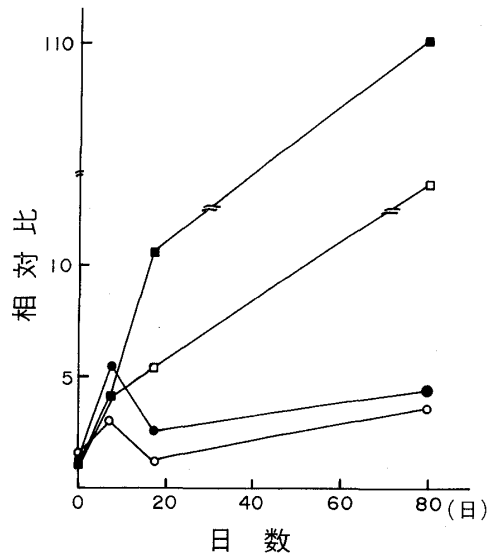


図3-3. コーン油とべに花油の140°C加熱後のPOV変動

○—○ 2分加熱 } コーン油    □—□ 2分加熱 } べに花油  
●—● 5分加熱 } コーン油    ■—■ 5分加熱 } べに花油

2分加熱直後の値より僅かに高いが、保存17日後まで同じような傾向を示した。その後、保存中に酸化し、80日後は約32倍となり、2分加熱の場合の酸化状態と大きく異なった。

D：てんぷら油〔大豆油・菜種油〕

この油はCと同じような変動で酸化が進行した。しかし、5分加熱した油の保存80日後は、未加熱のPOV1.54meq/kgの約92倍となり、過酸化物の多いことを示した。食用適否の限度をPOV30とすれば<sup>10)</sup>、140度で5分加熱した油の使用可能な保存日数はおよそ50日程度と推察される。

E：コーン油

この油は焙煎ゴマ油とほとんど同じような値を示し、2分加熱した油の保存80日後では未加熱のPOV1.86meq/kgの約3.6倍、5分加熱した油では約4.3倍の低い酸化に止まった。この油にはγ-トコフェロールが存在し、それが、酸化安定な油にしているものと思われる。また、ゴマ油A、Bと同じような図を示すことから、他の抗酸化物質を含有している可能性もある。

F：べに花油

2分と5分の加熱直後の油は、未加熱時のPOV3.25meq/kgと同じ値で、保存7日後は未加熱時の4.2倍のPOVを示した。また5分加熱の方は、保存17日後に食用適否の限度であるPOV30を超えた。保存80日後の2分加熱の油は46倍の150meq/kg、5分加熱の油は約112倍の363meq/kgと高い値を示した。

2) 160℃における2分および5分加熱した結果を図4-1、2、3に示した。

A：焙煎搾りゴマ油

2分加熱直後の油は、未加熱時のPOV2.79meq/kgの約1.2倍になり、保存10日後まで変動しなかった。保存16日後は2.6倍のPOVを示したが、その後、変化しなかった。5分加熱直後の油は2分加熱直後のPOVとほぼ同じであったが、保存10日、16日後は未加熱時の4.5~5.0倍の酸化を示し、その後は僅かであるが下がる傾向を示した。

B：生搾りゴマ油

2分と5分加熱直後の油は未加熱時の

3.85meq/kgの約1.1倍という僅かな酸化を示した。保存16日以後、74日までに2分加熱の油は、約3.4倍のPOV13.03meq/kgを、5分加熱の油は約5.3倍のPOV20.29meq/kgを示した。

C：サラダオイル〔菜種油・大豆油〕

2分加熱の方は保存16日まで、ほとんど酸化されない状態を示したが、その後、酸化し、保存74日には未加熱のPOV3.77meq/kgの3.2倍を示した。5分加熱の方は、保存16日まで、2分加熱の油と同じような状態であったが、16

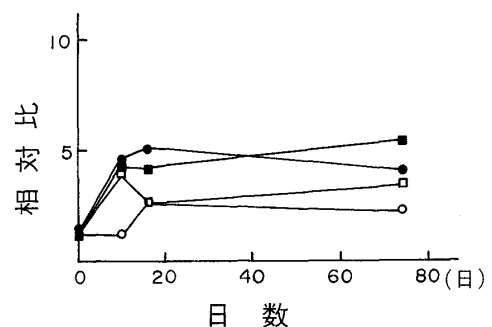


図4-1. 焙煎ゴマ油と生搾りゴマ油の160℃加熱後のPOV変動

○—○ 2分加熱 } 焙煎ゴマ油      □—□ 2分加熱 } 生搾りゴマ油  
●—● 5分加熱 }                      ■—■ 5分加熱 }

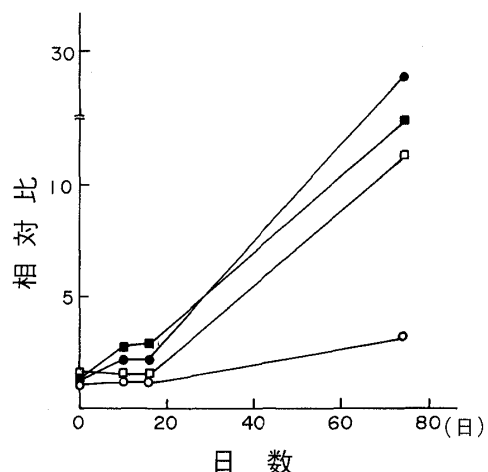


図4-2. サラダオイルとてんぷら油の160℃加熱後のPOV変動

○—○ 2分加熱 } サラダオイル      □—□ 2分加熱 } てんぷら油  
●—● 5分加熱 }                      ■—■ 5分加熱 }

日以後急速に酸化が進み、74日には未加熱の約26倍のPOV100meq/kgを示した。

この油は菜種油を主とした大豆油との調合油である。両油にはγ-トコフェロールが含まれているが、5分加熱の油にはその効果がみられなかった。また、POV100を示したが酸敗臭はなかった。

D：てんぷら油〔大豆油・菜種油〕

2分加熱と5分間加熱ともに保存16日までサラダオイルと同じような状態を示したが、その後、保存中に酸化は促進し、74日後には未加熱のPOV3.14meq/kgの14.4倍と19.5倍のPOVを示した。

てんぷら油は大豆油と菜種油の調合油で、サラダオイルと同じ油の構成である。しかし2分加熱のてんぷら油とサラダオイルの16日以後の酸化の傾向は異なった。菜種油は酸化されやすいリノレン酸が大豆油より多く、抗酸化力の強いγ-トコフェロールが大豆油より少ないことから、この二種の油の調合割合が酸化状態に影響しているものと考えられる<sup>11)12)</sup>。

E：コーン油

この油の未加熱時のPOVは3.51meq/kgで2分加熱した後、保存74日後までほとんど酸化されず、未加熱時の1.2倍のPOVを示すに

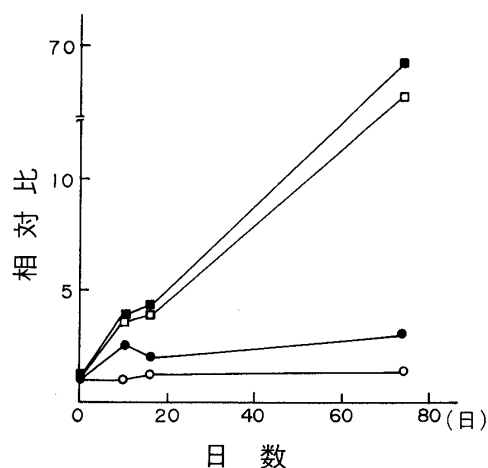


図4-3. コーン油とべに花油の160°C加熱後のPOV変動

○—○ 2分加熱 } コーン油      □—□ 2分加熱 } べに花油  
●—● 5分加熱 }                      ■—■ 5分加熱 }

止まった。5分加熱した方も1.2~3.0倍の変動で酸化の進行は緩慢であった。

140、160度加熱のコーン油は、保存してもPOV10meq/kgに止まり、焙煎ゴマ油に似た性質の油のようである。

F：べに花油

この油は2分、5分共に同じような酸化状態を示し、16日後は未加熱のPOV4.2meq/kgの3.9倍と4.4倍のPOVを示した。保存74日後には、約41倍、60倍のPOV170、250.7meq/kgという高い値を示した。また食用適否のPOV30を超えるのは、保存20日頃に当たる。

べに花油は生理活性の強いα-トコフェロールを多く含有するが、抗酸化作用の強いγ-トコフェロールの含有はゴマ油の1/30程度であり、さらに、酸化されやすいリノール酸を74%と高濃度に含有することから<sup>13)</sup>、加熱調理には不向きな油と言える。

3) 180°Cにおける2分および5分加熱した結果を図5-1、2、3に示した。

A：焙煎搾りゴマ油

2分加熱直後の油は、未加熱時のPOV2.38meq/kgの約1.9倍となり、7日後には約4.3倍のPOV10.21meq/kgを示した。その後53日間保存したがほとんど酸化されなかった。5分加熱の場合、加熱直後は未加熱時の4.1倍となり、加熱時間が長いと熱酸化による過酸化物の生成が多くなることを示した。保存7日後には4.9倍となり、その後保存中の酸化はほとんどなかった。

B：生搾りゴマ油

2分加熱直後の油は未加熱時のPOV3.21meq/kgとほぼ同じ値を示し、保存7日後は未加熱時の約2倍、60日後には2.8倍のPOVを示した。5分加熱直後の油は、未加熱時の4.5倍のPOVを示し、60日後は5.2倍のPOV16.69meq/kgで、保存中の過酸化物の生成が僅かであることを示した。

油A、Bを各温度で加熱したが、保存中における酸化は非常に緩慢で、劣化しにくい油であった。

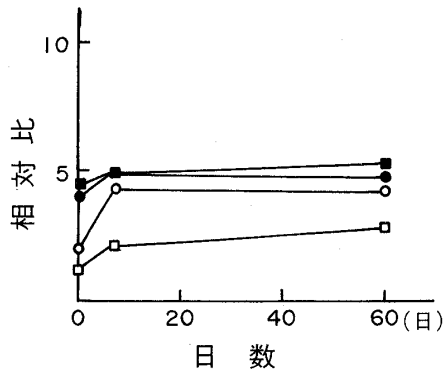


図5-1. 焙煎ゴマ油と生搾りゴマ油の180°C加熱後のPOV変動

○—○ 2分加熱 } 焙煎ゴマ油    □—□ 2分加熱 } 生搾りゴマ油  
●—● 5分加熱 }                    ■—■ 5分加熱 }

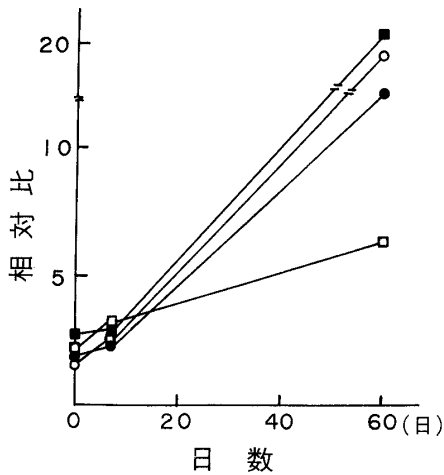


図5-2. サラダオイルとてんぷら油の180°C加熱後のPOV変動

○—○ 2分加熱 } サラダオイル    □—□ 2分加熱 } てんぷら油  
●—● 5分加熱 }                    ■—■ 5分加熱 }

C: サラダオイル [菜種油・大豆油]

2分加熱直後の油は未加熱時のPOV 3.10meq/kgの1.6倍のPOVを示し、保存7日後は2.5倍、60日後は約19倍の58.77meq/kgを示し、保存中の酸化が速かった。5分加熱の場合も2分加熱と同じ傾向で酸化が進行し、60日後のPOVは、約15倍の47.0meq/kgを示した。

サラダオイルは今日、最も使用頻度の高い油で、フライ・てんぷらなど揚げ油として一般家庭で使用されることが多い。加熱したサラダオ

イルの保存は酸化油になりやすいことから、できるだけ早く使いきることである。

D: てんぷら油 [大豆油・菜種油]

2分加熱直後の油は、未加熱時のPOV 2.65meq/kgの約2.2倍のPOVを示し、保存7日後、60日後は、それぞれ3.2倍、6.3倍のPOVを示した。5分加熱直後の油は、2.7倍のPOVを示し、60日後は21倍の55.61meq/kgの過酸化物を生成し、サラダオイルと同じような傾向を示した。

2分加熱した油が、60日後においてもPOV 16.76meq/kgに止まったのは、大豆油と菜種油の調合の割合が油の成分的特性として影響しているものと考えられる。

E: コーン油

2分、5分加熱直後の油は、未加熱のPOV 5.36meq/kgの1.1倍、1.2倍、保存7日後は1.6倍、1.5倍、60日後は7日のPOVより低い値を示した。

コーン油は、ノートコフェロールの含量が多く、リノレン酸の少ないことがゴマ油と似た状態を示したものと思われる。さらに、ゴマのように特殊な抗酸化作用を持つ物質の存在も示唆される。

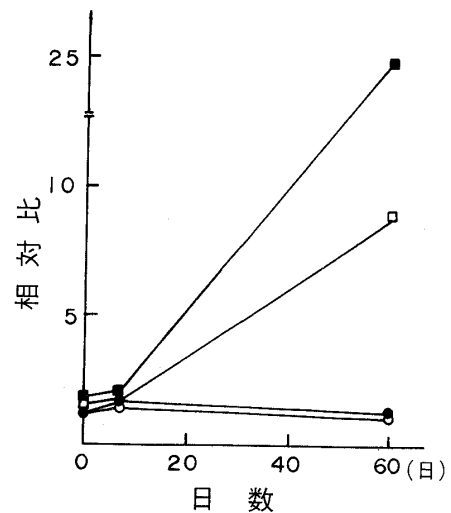


図5-3. コーン油とべに花油の180°C加熱後のPOV変動

○—○ 2分加熱 } コーン油    □—□ 2分加熱 } べに花油  
●—● 5分加熱 }                    ■—■ 5分加熱 }

表1. ゴマ油を添加して62日保存した時のPOV

(meq/kg)

	A	B	C	D	E	F
対 照	4.65	8.57	14.81	11.28	4.67	156.15
10%焙煎ゴマ油			3.87	3.15	3.95	123.5
10%生搾りゴマ油			5.07	3.48	3.75	138.25

A;焙煎ゴマ油 B;生搾りゴマ油 C;サラダオイル D;てんぷら油 E;コーン油 F;べに花油

F:べに花油

2分加熱直後の油は、未加熱時のPOV 9.05meq/kgの約1.6倍のPOVを示し、保存7日後は1.8倍の15.88meq/kg、60日後は8.9倍の80.78meq/kgとなり、高いPOVを示した。

5分加熱の油は、保存7日まで2分加熱と同じような変動を示したが、保存60日後は24.4倍の221.0meq/kgという高いPOVを示した。食用適否のPOVが30ならば、使用可能な保存日数は15日程度となる。

### 3. ゴマ油添加によるPOVの変化

油C、D、E、Fに焙煎ゴマ油と生搾りゴマ油を10%ずつ添加して保存し、62日後のPOVを表1に示した。サラダオイルとてんぷら油にその効果を十分に認めることができる。またその効果は生搾りゴマ油より焙煎ゴマ油のほうが高かった。コーン油に対しても両ゴマ油は酸化を抑制し、ゴマ油添加の有効性を示した。べに花油に対しても10%のゴマ油添加により10~20%抑制された。

油脂および油脂食品のPOVは100程度が安全性の一つの目安とされているが、食用適否の限度は30付近にするのが妥当とされている。即席めんのPOVは30以下と食品衛生法に定められている<sup>8)10)</sup>。

ゴマはセサモリンという抗酸化前駆体を含み焙煎ゴマ油にはセサモールが、生搾りゴマ油にはセサミノールが、油の酸化安定性に寄与している。さらに、両ゴマ油にはγ-トコフェロールという強い抗酸化性を示す物質も存在している<sup>14)15)</sup>。そのためゴマ油は、他の油と比べて加熱前、加熱後共に保存安定性であり、優れた

油と言えよう。使用の時、焙煎ゴマ油は特有の香りがあるので、他の油と混合して使用されることが多い。生搾りゴマ油は加熱しても香気がでないので、てんぷら油、フライ油として使用するのに適している。

ゴマは、昔から日常の食事のなかである特別な地位をもった食品でもある。赤飯にゴマ塩、ふりかけのゴマ、ゴマあえ、ゴマだれ、ゴマとうふ、ゴマ油は中華料理の香味として、また、高級てんぷら油でもある。にもかかわらず種子とその油で1日平均1g位しか食べられていない。

ゴマ種子は、脂質51.9%、タンパク質19.8%、糖質15.3%、繊維3.1%、カルシウム1200mg、鉄9.6mg、V.B<sub>1</sub> 0.95mg、V.B<sub>2</sub> 0.25mg、V.E (主としてγ-Toc) 15~25mgを含み<sup>13)</sup>、ステロール類は、カンペステロール、スチグマステロール、シトステロールを含有している<sup>16)</sup>。このように優れたゴマであるが、ゴマの料理への使用量に限りがあるため、ゴマの利用範囲を広げることが望まれる。

## 要 約

焙煎ゴマ油、生搾りゴマ油と他の食用油の酸化安定性および焙煎ゴマ油、生搾りゴマ油を他の食用油に添加した場合の酸化安定性をPOVの測定により比較検討した。

- (1) 開封した6種類の油は、遮光して室温にて6/22~9/19まで保存した。その結果、生搾りゴマ油=焙煎ゴマ油>サラダオイル>てんぷら油>コーン油>べに花油の順に安定であった。
- (2) 焙煎ゴマ油、生搾りゴマ油、サラダオイル、

てんぷら油、コーン油とべに花油を15gずつシャーレに入れ、2分加熱と5分加熱したものを保存した結果、

- 1) 140℃で2分加熱は、焙煎ゴマ油>コーン油>生搾りゴマ油>てんぷら油>サラダオイル>べに花油の順に安定であった。
  - 2) 140℃で5分加熱の方も同じ順に安定であった。
  - 3) 160℃で2分加熱は、コーン油>焙煎ゴマ油>生搾りゴマ油=サラダオイル>てんぷら油>べに花油の順に安定であった。
  - 4) 160℃で5分加熱は、コーン油>焙煎ゴマ油>生搾りゴマ油>てんぷら油>サラダオイル>べに花油の順に安定であった。
  - 5) 180℃で2分加熱は、コーン油>生搾りゴマ油>焙煎ゴマ油>てんぷら油>サラダオイル>べに花油の順に安定であった。
  - 6) 180℃で5分加熱は、コーン油>焙煎ゴマ油>生搾りゴマ油>サラダオイル>てんぷら油>べに花油の順に安定であった。
- (3) サラダオイルに焙煎ゴマ油、生搾りゴマ油を10%添加して62日保存した結果、POV 14.81meq/kgが添加により3.87meq、5.07meq/kgとなり、酸化抑制効果は大きかった。
- てんぷら油に対してもPOV 11.28meq/kgが添加により3.15meq、3.48meq/kgと低く、酸化は抑えられた。コーン油とべに花油に対するその効果は低かった。

ゴマ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、神谷みゑ子学長両先生に深謝いたします。

## 文 献

- 1) 小林貞作：ゴマの来た道、岩波新書(1986)
- 2) 並木満夫、小林貞作：日本ゴマ科学会研究会 要旨集(1990)
- 3) 大沢俊彦：食品と開発、**22**、No 2、20
- 4) 福田靖子、大沢俊彦、他：日食工誌、**35**、483(1988)
- 5) 福田靖子、大沢俊彦、並木満夫：日食工誌、**32**、407(1985)
- 6) 福田靖子、大沢俊彦、並木満夫：日食工誌、**28**、461(1981)
- 7) 菅野道広：日食工誌、**36**、603(1989)
- 8) 金田尚志、植田伸夫：過酸化脂質実験法、
- 9) 藤田 直、山中樹好：油化学、**40**、20(1991)
- 10) 食品衛生学、第一出版(1989)
- 11) 真鍋 久、五十嵐康子、平出美穂子：日食工誌、**36**、839(1989)
- 12) 福田靖子、並木満夫：日食工誌、**35**、552(1988)
- 13) 日本食品成分表(四訂)
- 14) Y. Fukuta, M. Nagata, T. Osawa, and M. Nagata : Agric. Biol. Chem., **50**, 857(1986)
- 15) Y. Fukuta, T. Osawa, M. Namiki and T. Ozaki : Agric. Biol. Chem., **49**, 301(1985)
- 16) H. T. Slover, R. H. Thompson, J. Am. Oil Chem. Soc., **60**, 1524(1983)