

食品に含まれる抗酸化物質の ハイリノール型サフラワー油に対する酸化防止効果

下橋 淳子 寺田 和子

Antioxidative Effect of Food for High Linolein Safflower Oil

Atsuko SHIMOHASHI Kazuko TERADA

緒言

油脂の酸化に基づく過氧化物、毒性物質の生成は、風味の劣化や栄養価の低下だけでなく、生体膜、組織などに損傷を引き起こし、動脈硬化、老化の促進などに関連するさまざまな障害をもたらすことが知られている。

油脂および油脂を含む食品の酸化を防止するために、消費者も冷暗所保存はもちろんのこと、脱酸素剤を利用したり、保存容器を工夫したりしているものと考えられるが、抗酸化剤は、製品の製造過程でこれらの製品に添加して市販されており、消費者が後で添加することは一般的ではないと考えられる。

天然の抗酸化物質が、身近な食品に含まれていれば、これを利用することによって油脂製品の抗酸化性を高め、食生活をより安全で豊かなものにすることができる。

食品の酸化防止のための食品添加物として現在ブチルヒドロキシトルエンなど10種類ほどの化学合成品が使用されているが、消費者の合成食品添加物を敬遠する傾向や、食品添加物の表示制度の普及などにより、最近ではビタミンEなどの天然抗酸化剤が広く使用されるようになってきた。

食品中の天然抗酸化物質としては、ハーブの抽出物、ビタミン類、微量元素、あるいは色素物質などが知られている。¹⁾²⁾³⁾⁴⁾

今回、著者らはハーブ5種類とビタミンEやカロチンを多く含む食品4種類、褐変に関わる物質3種類およびβ-カロチン、また対照として合成抗酸化剤であるブチルヒドロキシトルエンをハイリノール型サフラワー油に添加し、その抗酸化効果を調べ、食品中の抗酸化物質の利用について知見を得たので報

告する。

実験

1. 試料

①油脂

ハイリノール型サフラワー油

天然ビタミンE強化ハイリノール型サフラワー油

(いずれもリノール酸70%以上)

②添加物

(1) シソ科のハーブ (5種類)

ローズマリー・セージ・オレガノ・タイム・バジル

ハーブ類は乾燥品のホールあるいはパウダー状のものを購入し、ホール状のものは粉砕器でパウダー状にして使用した。

(2) ビタミンEやカロチンを多く含む食品 (4種類)

青じそ・パセリ・緑茶・青のり

青じそ、パセリは葉の部分のみの凍結乾燥品を購入した。

4種類とも粉砕器でパウダー状にして使用した。

(3) 褐変に関わる物質 (3種類)

カテキン・クロロゲン酸・没食子酸

(4) β-カロチン

(5) 合成抗酸化剤

ブチルヒドロキシトルエン (BHT)

2. 方法

① 実験1

ハイリノール型サフラワー油30mlを50ml容のね

じ口付透明試験管に入れ、ハーブ類、ビタミンEやカロチンを多く含む食品を0.5%(W/V)、褐変に関わる物質、 β -カロチン、BHTを0.1%(W/V)濃度になるように添加し、混和後、60°Cの恒温器中で保存した。

60°Cの温度設定は、これまで多くの油脂の酸化実験に採用されていることによる。

コントロールとして無添加のハイリノール型サフラワー油、また天然ビタミンE強化ハイリノール型サフラワー油も30mlずつ同様に保存した。

これらについて20、50、95、145時間経過後の過酸化価(POV)を公定法⁵⁾に基づいて測定した。

② 実験2

ハイリノール型サフラワー油20mlと穀物酢10mlを50ml容のねじ口付透明試験管に入れ、ローズマリー(0.5%(W/V))、セージ(0.5%(W/V))、青

じそ(0.5および1.0%(W/V))、 β -カロチン(0.1%(W/V))、BHT(0.1%(W/V))をそれぞれ実験1と同濃度になるように添加して混合した。並行して穀物酢を加えずハイリノール型サフラワー油30mlに上記の添加物を同量添加した試料も調製した。

コントロールとしてハイリノール型サフラワー油および天然ビタミンE強化ハイリノール型サフラワー油各30mlとこれらのサフラワー油20mlに穀物酢10mlを加えたものを調製した。

上記の試料は時々振り混ぜながら、夏期の温度を想定し35°Cの恒温水槽中で、2、3、5、7、10、13日後のPOVを公定法⁵⁾に基づいて測定した。

結果および考察

図1にハーブ類を添加した試料の60°C恒温器保存におけるPOVの経時変化を示した。

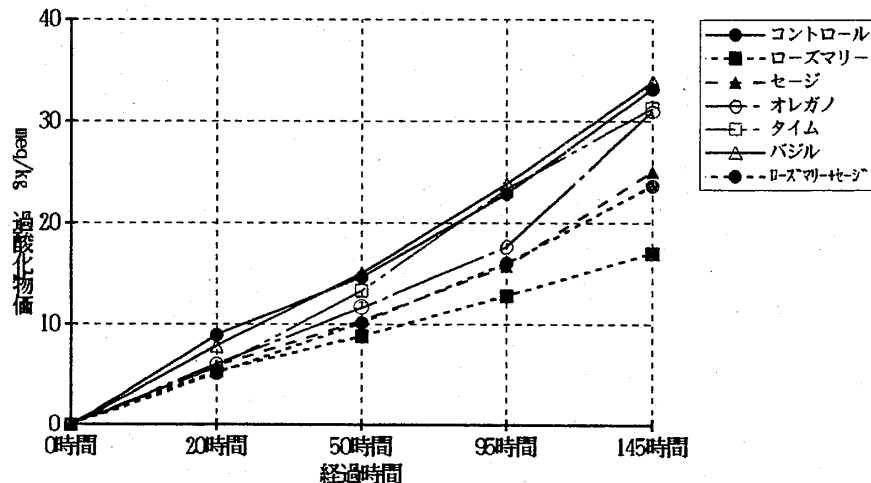


図1 過酸化価の経時変化 (60°C)

—0.5%ローズマリー・セージ・オレガノ・タイム・バジルおよび

0.25%ローズマリー+0.25%セージ添加による抗酸化効果—

20時間後のPOVはいずれも新鮮な油と判定される10以下の値を示し、バジルが7.9とやや高い他は、ローズマリー・セージ・タイム・オレガノが6.0前後の同程度の値を示していた。

しかし、50時間以降は、添加物の種類の違いによる差が大きくなっていった。

50時間後にもPOVが10以下であった試料は、ローズマリーを添加した試料のみであった。

セージのPOVはわずかに10を上回り、次にオレガノ、タイムの順にPOVは高値を示した。

バジルは、50時間以降コントロールを上回る値を示し、0.5%バジル添加による抗酸化効果はまったく

認められなくなった。

95時間後には、タイムもコントロールを上回る値を示し、最もPOVが低いローズマリーでも12.9の値を示した。

POVは、20以下が食用に適すると考えられるが、95時間後でもローズマリーの他セージが15.8、オレガノが17.7でコントロールの22.9と比較すると抗酸化効果が認められた。

145時間後でも、ローズマリーのPOVは17.1で食用可の状態にあったが、セージは、POVが25.1に上昇した。また、オレガノは、95時間を過ぎてからの酸化促進が急速でPOVは31.0まで上昇した。これは、

50時間を過ぎてから抗酸化効果が認められなくなったタイムと同程度の値であった。

抗酸化効果の高かったローズマリーとセージを0.25% (W/V) ずつ混合して添加した試料は、相乗効果的な抗酸化効果を示すことを期待したが、セージと同程度の抗酸化効果しか示さなかった。このことからセージは、0.25%添加でも0.5%添加でも同様の

効果を示し、ローズマリーは、0.25%添加より0.5%添加の方が抗酸化効果がより高くなることが示唆された。

図2にビタミンEやカロチンを多く含む食品を添加した試料の60°C恒温器保存におけるPOVの経時変化を示した。

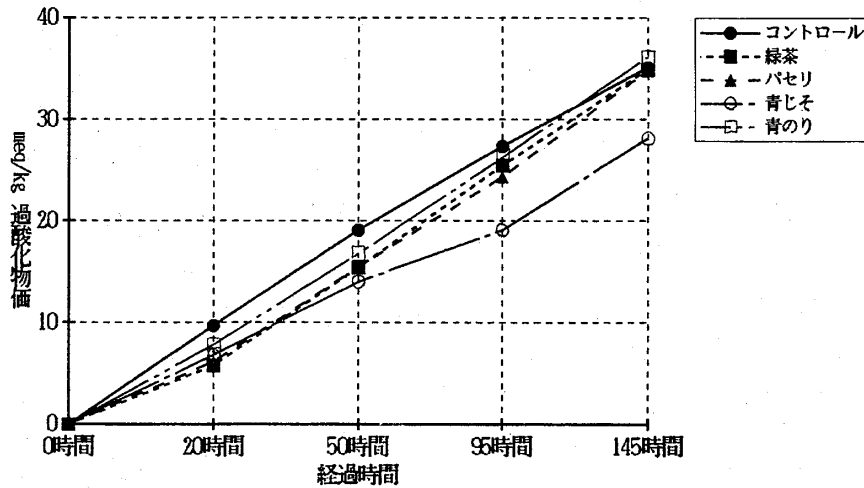


図2 過酸化価の経時変化 (60°C)

-0.5%緑茶・パセリ・青じそ・青のり添加による抗酸化効果-

緑茶、パセリ、青じそ、青のりは、20時間後まではPOVが10以下で、ハーブ類と同程度の値を示していたが、その後のPOVには、ハーブ類より急激な上昇が見られた。

これらの食品にも0.5%添加で抗酸化効果は、いく

らか認められ、その中では青じその抗酸化効果が最も高く、50、95、145時間後のPOVは、それぞれコントロールの73、70、80%であった。

図3に褐変に関わる物質を添加した試料の60°C恒温器保存におけるPOVの経時変化を示した。

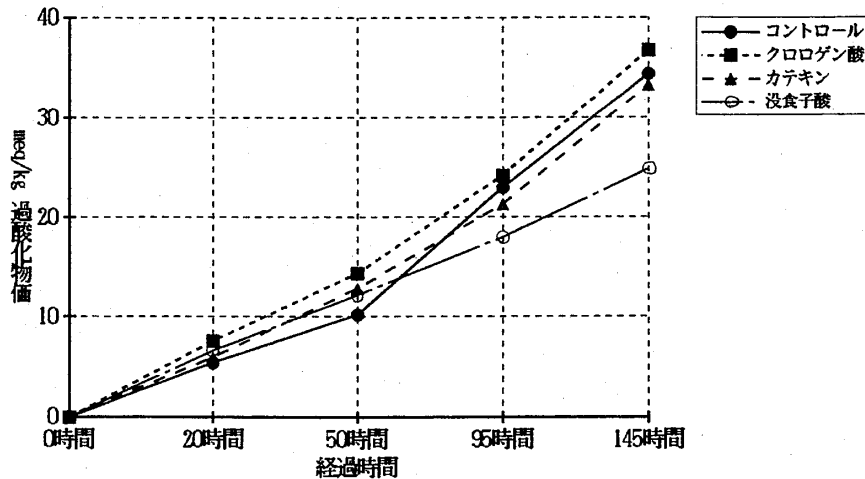


図3 過酸化価の経時変化 (60°C)

-0.1%クロロゲン酸・カテキン・没食子酸添加による抗酸化効果-

クロロゲン酸、カテキンには、0.1%添加でサフラワー油に対する抗酸化効果は認められず、かえって酸化促進の傾向が見られた。

没食子酸は、50時間以降の酸化速度がクロロゲン酸やカテキンよりゆるやかであったため、95時間後、145時間後のPOVは、それぞれコントロールの78、72

%であった。

フェノールカルボン酸である没食子酸は、タンニンの一種であるクロロゲン酸やカテキンの構成成分として存在するが、抗酸化効果は必ずしもこれら2つと同様の傾向を示すものではなかった。

植物フェノール化合物は高い抗酸化効果を持つと

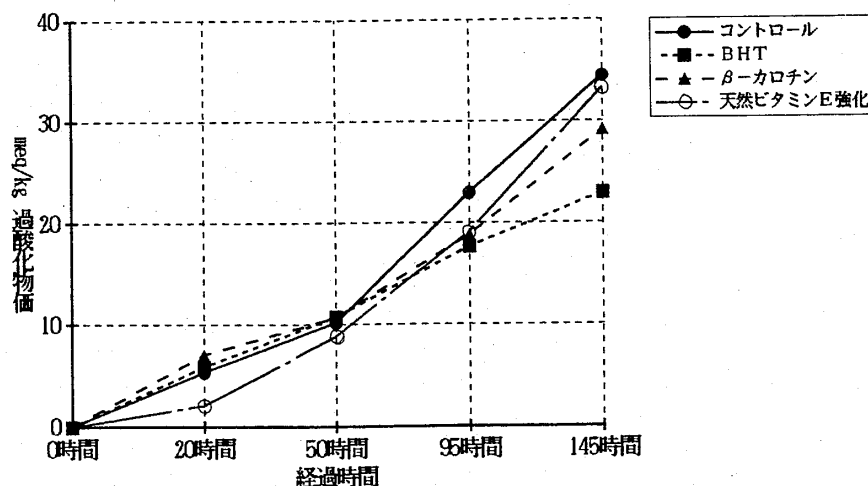


図4 過酸化物質価の経時変化 (60°C)

-0.1%BHT・ β -カロチン添加および天然ビタミンE強化による抗酸化効果-

天然ビタミンE強化サフラワー油は、ビタミンEが強化されていないコントロールと比較すると20時間までは抗酸化効果が目立っていたが、50~95時間後ではBHTや β -カロチンと同程度の抗酸化効果を示し、その後はBHTや β -カロチンより急激に酸化が進んでコントロールとの差異は認められなくなった。

0.1%BHT添加は、60°C保存では天然ビタミンEの強化や0.1% β -カロチン添加よりサフラワー油に対する抗酸化効果が高く、145時間後のBHT添加試料のPOVは、コントロールの67%であった。

実験1の結果から、60°Cでのハイリノール型サフラワー油に対する抗酸化効果は、0.5%ローズマリー添加試料が最も高く、145時間後のPOVはコントロールの52%であり、合成抗酸化剤であるBHTを上回る効果を示した。

また、天然ビタミンEの強化は、初期においてはサフラワー油に対してかなり抗酸化効果が期待できるものと考えられた。

ローズマリーの抗酸化効果については多くの文献⁷⁾⁸⁾があり、その抗酸化成分の単離、構造決定も成され、^{9)~14)}60°Cでラードに対して同濃度のBHTと同程度の抗酸化効果を示すことも報告されている。¹³⁾¹⁴⁾

今回の実験ではハイリノール型サフラワー油に対

報告されている⁶⁾が、今回の添加物については、目立った抗酸化効果は認められなかった。

図4にBHT、 β -カロチンを添加した試料と天然ビタミンE強化サフラワー油の60°C恒温器保存におけるPOVの経時変化を示した。

して食品添加物として使用されるBHT濃度0.02%の5倍の添加による抗酸化効果よりもローズマリー粉末0.5%添加の方が抗酸化効果が高かった。

オレガノは、今回の実験ではローズマリーやセージより抗酸化効果は低かったがマヨネーズにおいてはこれらより高い抗酸化効果を示したという報告⁷⁾もあり、その抗酸化成分も単離されている。¹⁵⁾¹⁶⁾

35°C恒温水槽保存におけるサフラワー油およびサフラワー油：穀物酢を2：1に混合した試料に対する添加物の抗酸化効果を図5~8に示した。

図5は、天然ビタミンE強化サフラワー油、図6は、ハーブ類の中で実験1の結果から抗酸化効果が高いと認められたローズマリーとセージ、図7は β -カロチンとBHT、図8はドレッシングなどに加えられることが多く、実験1の結果からパセリなどの食品より抗酸化効果が高いと認められた青じそを添加した場合のPOVの経時変化を示したものである。

これらの図から酢を加えることによって油のみの場合よりPOVが高くなることから、添加物の抗酸化効果が低下することがわかった。

しかし、青じそは、13日目には0.5%添加でも1.0%添加でも油のみの試料のPOVが酢を加えた試料のPOVを上回った。 β -カロチンも13日目には酢を加え

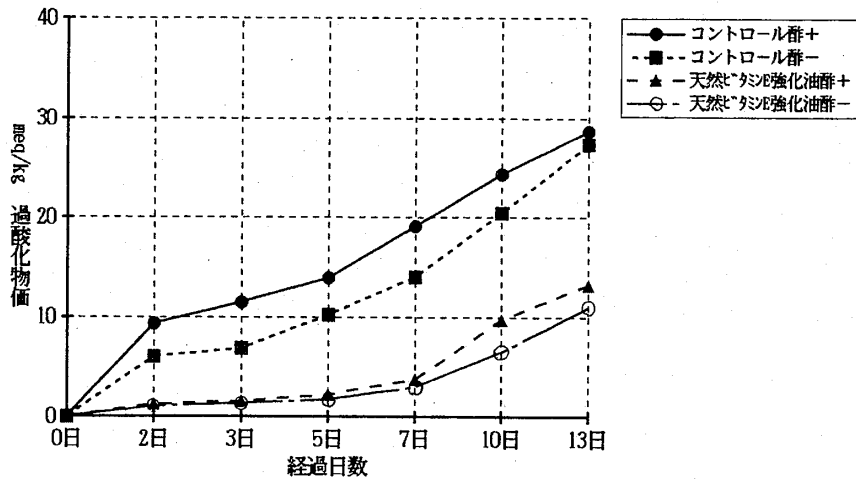


図5 過酸化物価の経時変化 (35°C)

— 酢を加えたものと加えないものに対する天然ビタミンEの強化効果 —

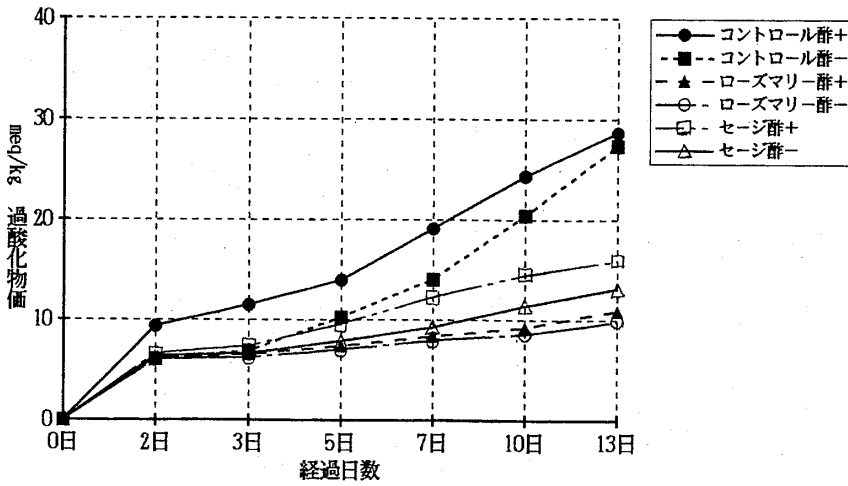


図6 過酸化物価の経時変化 (35°C)

— 酢を加えたものと加えないものに対する0.5%ローズマリーと0.5%セージの影響 —

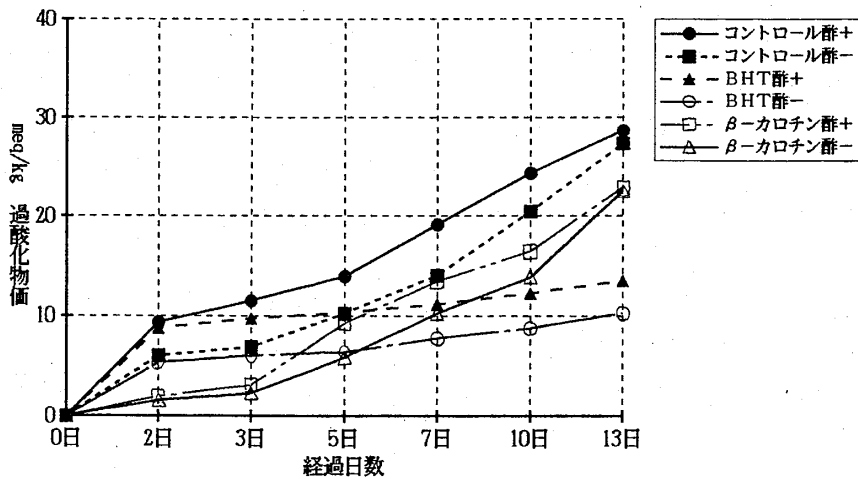


図7 過酸化物価の経時変化 (35°C)

— 酢を加えたものと加えないものに対する0.1%BHTおよび0.1%β-カロチンの影響 —

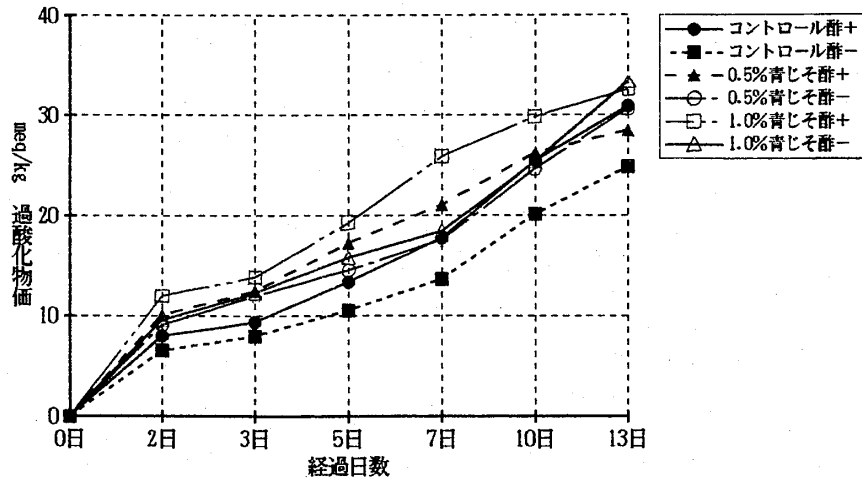


図8 過酸化物質の経時変化 (35°C)

— 酢を加えたものと加えないものに対する0.5%青じそおよび1.0%青じそ添加の影響 —

ない試料と加えた試料のPOVがほぼ同じになり、青じそと同様の傾向を示す可能性も推測された。

図5に示したように天然ビタミンE強化サフラワー油は、コントロールに比べかなり高い抗酸化効果を示した。

5日目までは、酢を加えたことによるPOVの上昇もほとんどなく、コントロールの14~16%のPOVを示し酸化が横ばい状態に抑えられていた。しかし、7日目以降は酢を加えたことによるPOVの上昇が目立つようになり、酸化の進行も速くなっていった。

図6に示したように、ローズマリーは、今回の試料の中で酢を加えたことによるPOVの上昇が13日間を通して最も小さかった。さらに2日目は、ローズマリーの酢を加えた試料のPOVが6.3で、加えない試料のPOVが6.1であり、13日目のそれぞれのPOVは11.0と9.9で最も高い抗酸化効果を示した。13日目のこれらの値はコントロールのそれぞれ38%、36%である。

セージは、2~3日目まではローズマリーと同程度の抗酸化効果を示していたが、その後は、酢を加えた試料と加えない試料のPOVの差が大きくなり、酸化の進行がローズマリーより速くなっていった。

しかし、セージの13日目のPOVは酢を加えた試料と加えない試料でそれぞれコントロールの56%、48%で、セージにも35°Cでサフラワー油あるいはこれを用いたドレッシングなどにおいて抗酸化効果が認められた。

図7に示したように、BHTは酢を加えた試料と加えない試料のPOVの差は大きかったが、抗酸化効果

の持続についてはローズマリーやセージと同じ傾向を示した。

それに対して、 β -カロチンは、2~3日目までは高い抗酸化効果を示したが、その後は、急激に抗酸化効果が低下しPOVの変化はコントロールと同様の傾向を示した。

BHTの酢を加えた試料と加えない試料の13日後のPOVはそれぞれコントロールの47%、38%で β -カロチンではこれらの値がそれぞれ80%、82%であった。

今回の実験では、透明のガラス試験管を使用したのが、遮光できる試験管を用いれば β -カロチンの分解が抑制され、本実験結果とは異なる結果が得られたことも考えられる。

図8に青じそを0.5%添加した場合と1.0%添加した場合の酢を加えた試料と加えない試料のPOVの経時変化を示した。

青じそについては60°Cで0.5%添加の145時間後(6日目)にもある程度の抗酸化効果が認められたが、35°Cでは2日目でもPOVはコントロールを上回り0.5%添加より1.0%添加の方がPOVは高く、この傾向は13日目まで続いた。

青じそについては、35°Cでサフラワー油に対する抗酸化効果は認められず、酸化促進的に作用する物質の影響が示唆された。

実験2の結果から、ハイリノール型サフラワー油に穀物酢を2:1の割合で加え35°Cで保存するとPOVが油のみの場合より上昇することがわかった。

実験2の場合にも0.5%ローズマリー添加試料が最も安定して抗酸化効果が高く、0.1%BHTを上回る抗

酸化効果を示した。

ハイリノール型サフラワー油に天然ビタミンEを強化した油や0.1%β-カロチンを添加した試料は、35°Cで2~3日間は、非常に高い酸化効果を示したが、その後は日数が経過するにつれて酸化効果は低下し、POVの上昇がローズマリー、セージ、BHTよりも急激であった。

緑黄色野菜やのり、緑茶などに含まれるカロチノイドは、酸化効果を持つことが知られているがβ-カロチンと青じその結果を比較すると、食品中には酸化効果のある物質と酸化促進作用のある物質が共存し、保存や調理条件などによって酸化効果が異なることが示唆された。手作りのドレッシングを調製し使用する場合は、ビタミンE強化油を用い、ハーブ類を効果的に利用し、低温保存して早期に消費することが好ましい方法であると考えられる。

さらに、ハーブ類は、油や油を含む食品にうまく利用すれば、合成酸化剤以上に酸化効果を期待できるものと思われる。

要約

ハーブ5種類、ビタミンEやカロチンを多く含む食品4種類、褐変に関わる物質3種類およびβ-カロチンをハイリノール型サフラワー油に添加して60°Cにおける酸化効果を調べた。さらに、効果の大きかった添加物については、35°Cで油：酢=2：1の試料に対する酸化効果を調べた。比較のために合成酸化剤BHT添加試料と天然ビタミンE強化ハイリノール型サフラワー油についても並行してPOVを測定し、次の結果を得た。

1. 60°Cにおいて、0.5%ローズマリー添加試料は、0.1%BHT添加試料を凌ぐ酸化効果を示し145時間後のPOVはコントロールの52%だった。
2. 60°Cにおいて、0.5%セージ添加試料は、ローズマリーに次ぐ酸化効果を示したが、0.5%オレガノ・タイム・バジル添加試料は、20時間程度しか酸化効果を示さなかった。
3. 60°Cにおいて、0.5%青じそ添加試料にはある程度の酸化効果が認められたが0.5%緑茶・パセリ・青のり添加試料には酸化効果がほとんど認められなかった。
4. 60°Cにおいて、0.1%没食子酸添加試料にはあ

る程度の酸化効果が認められたが、0.1%クロロゲン酸・カテキン添加試料には酸化効果が認められず酸化促進的な作用をする物質の存在が示唆された。

5. 60°Cにおいて、0.1%β-カロチン添加試料の145時間後のPOVは、コントロールの85%であった。
6. 60°Cにおいて、天然ビタミンE強化ハイリノール型サフラワー油は、20時間後のPOVがコントロールの39%であったが、その後の酸化効果の低下は、著しかった。
7. 35°Cにおいて、ハイリノール型サフラワー油に2：1の割合で穀物酢を加えると油のみの場合よりPOVが上昇し、添加物の酸化効果が低下した。
8. 35°Cで穀物酢を加えた試料に対しても、0.5%ローズマリー添加試料は0.1%BHT添加試料を凌ぎ最も安定して酸化効果が高く、13日目のPOVはコントロールの36%であった。
9. 35°Cでは、青じそは酸化促進的に作用し、0.5%添加試料より1.0%添加試料の方がPOVが高かった。
10. 35°Cで穀物酢を加えた試料に対し、0.1%β-カロチン添加試料は、2~3日間はPOVがコントロールの21~27%で高い酸化効果を示したが、その後の酸化効果の低下は、著しかった。
11. 35°Cで穀物酢を加えた天然ビタミンE強化ハイリノール型サフラワー油は、7日間はPOVがコントロールの14~20%で高い酸化効果を示したがその後は酸化効果が低下した。

文献

- 1) 森口覚ら；臨床栄養，88，3，294~300（1996）
- 2) 大澤俊彦；臨床栄養，89，5，563~570（1996）
- 3) 岩井和夫ら編；香辛料成分の食品機能，光生館，69~77（1989）
- 4) 藤尾秀治ら；日本食品工業学会誌，16，6，241~246（1969）
- 5) 金田尚志ら編；増補版 過酸化脂質実験法，医歯薬出版，58~59（1993）
- 6) 松原妙子ら；日本農芸化学会誌，59，129~134（1985）
- 7) J.R.Chipault,etal.;Food Technol.,10，

209~211 (1956)

- 8) 斎藤浩ら; 栄養と食糧, 29, 9, 505~510 (1976)
- 9) S.S.Chang et al.; J. Food Sci., 42, 4, 1102~1106 (1977)
- 10) N.Nakatani et al.; Agric. Biol. Chem., 45, 10, 2385~2386 (1981)
- 11) R.Inatani et al.; Agric. Biol. Chem., 47, 3, 521~528 (1983)
- 12) N.Nakatani et al.; Agric. Biol. Chem., 48, 8, 2081~2085 (1984)
- 13) C.M.Houlihan et al.; JAOCS, 61, 6, 1036~1039 (1984)
- 14) C.M.Houlihan et al.; JAOCS, 62, 1, 96~99 (1985)
- 15) N.Nakatani et al.; Agric. Biol. Chem., 51, 10, 2727~2732 (1987)
- 16) H.Kikuzaki et al.; Agric. Biol. Chem., 53, 2, 519~524 (1989)