

エゴマ油の酸化安定性を高めるための検討

—油脂の配合割合の影響—

The consideration to raise oxidation stability of perilla oil

—Effects of blend ratio of oil—

郡 司 尚 子*

Naoko Gunji

Perilla oil contains α -linolenic acid of about 60%. Therefore the perilla oil is easy to oxidize. I checked it about the way for which perilla oil is difficult to oxidize. Even if the high oleic acid type sunflower oil was mixed, perilla oil couldn't stop oxidation. Oxidation stability was kept 30% of straight perilla oil at the blend ratio oil of 70% of roast sesame oil. Oxidation stability was kept 70% of roast perilla oil at the blend ratio oil of 30% of roast sesame oil. I hope that you add roast sesame oil to roast perilla oil more than 30 % to stop oxidation of perilla oil.

Key words : perilla oil, stability of oil, blend ratio of oil, high oleic sun flower oil, sesame oil

1. 緒言

エゴマ (*Perilla frutescens*) はシソ科の中でも最もシソに近い植物で、日本では縄文時代から食べられてきたといわれ、その油は、油紙、雨傘、提灯、合羽などの塗布油としても用いられてきた¹⁾。日本への渡来はきわめて古く、日本最古の作物の一つとして農耕の起源と結びついている^{2) 3)}。エゴマには様々な呼び名があり、その中でジュウネン (菘苳) と呼ぶ地域があるが、これは「ごまと異なり表皮が軟らかい」ことを表し、表皮がやわらかいため、ごまよりつぶしやすく、種子をすりつぶして使う料理に適する反面、雑穀の中では発芽持続年数が短いという欠点もある²⁾。

エゴマ種子の油には60%程度の α -リノレン酸が含まれている。 α -リノレン酸は必須脂肪酸と呼ばれ、ヒトの体内では合成できないため、食事として摂取しなければならず、不足すると欠乏症を引き起こす。また α -リノレン酸は、体内でEPAやDHAに変換することができ、これを多く含む油はエゴマ油、亜麻仁油、シソ油などに限られている。

2012年に発表された観察研究のメタ・アナリシスでは、 α -リノレン酸摂取量と心血管疾患罹患 (脳卒中も含む) との間には弱い負の関連が認められ、1g/日の α -リノレン酸摂取量の増

* 食物栄養学科

加は心筋梗塞による死亡を10%減少させると推定されている⁴⁾。

また、エゴマやエゴマ油に関する研究では、気管支喘息に対するエゴマ油ドレッシングでの食事療法効果⁵⁾やエゴマ軟膏を使用したアトピー性皮膚炎への有効性⁶⁾など様々な生理機能が報告されており、現在マスコミなどにも取り上げられ、注目されている食品の一つである。

しかし、エゴマ油は α -リノレン酸を多く含み、健康に良い油として注目されている⁷⁾が、すでに広井は、エゴマ油は酸化安定性が低い油であること、生搾りエゴマ油に比べ焙煎搾りエゴマ油の酸化安定性が高いことを報告している^{8) 9)}。

以前、福島県を中心に、エゴマの利用に関する実態調査を行った際、エゴマ油の利用法についての問いに、「炒める」との回答が利用者の38%と一番多かったため¹⁰⁾、加熱によりエゴマ油が酸化したものを摂取している利用者があることが示唆された。

西沢らは、エゴマ油の酸化安定性を高めるために抗酸化剤(トコフェロール)を添加しても、その効果が少ないことを示しており¹¹⁾、酸化安定性を高める方法としてオリーブ油とエゴマ油を(1:1)で配合した油が日本油脂により開発されている¹²⁾。

また、広井は、オレイン酸やトコフェロール含量が多く、酸化安定性が高いとされている高オレイン酸ヒマワリ油を用い、エゴマ油の酸化安定性を高める方策についてすでに検討を行っており¹³⁾、生搾りエゴマ油と高オレイン酸ヒマワリ油を1:1~1:2に配合することにより、焙煎搾りエゴマ油程度の劣化防止効果があることを報告している。そこで、さらに酸化安定性を高める方策として今回は、生搾りエゴマ油、焙煎搾りエゴマ油に、焙煎搾りごま油を配合することで、エゴマ油の酸化安定性をより高めることが可能か検討した。

2. 実験試料ならびに分析方法

1) 実験試料

試料には、生搾りエゴマ油(田村市、日本エゴマの会、2012年産)、焙煎搾りエゴマ油(田村市、日本エゴマの会、2012年産)、焙煎搾りごま油(かどや純正ごま油、2013年産)、高オレイン酸ヒマワリ油(昭和産業株式会社、2013年産)を用いた。

分析試料は、生搾りエゴマ油と高オレイン酸ヒマワリ油を10:0、7:3、5:5、3:7、0:10の割合で配合したもの2g、生搾りエゴマ油と、焙煎搾りごま油を、10:0、7:3、5:5、3:7、0:10の割合で配合したもの2g、焙煎搾りエゴマ油と、焙煎搾りごま油を、10:0、7:3、5:5、3:7、0:10の割合で配合したもの2g、120℃5分間、フライパンで炒ったエゴマ黒種子(田村市、日本エゴマの会、2012年産)と、炒りごま黒種子(カタギ食品(株)、2013年産)をそれぞれブレンダー(Osterrizer Blender 16speed 1980年製)にてBLEND-HIGHで約30秒粉碎後、10:0、9:1、7:3、5:5、3:7、1:9、10:0の割合で総量5gになるように混合したものを用い、それぞれの割合のものを3点ずつ分析した。

2) 分析方法

①酸素量の分析

各割合に配合した油または種子入りの10mlガスクロバイアルビン(褐色)を密閉後、60℃定温器(ヤマトDNF44)中にて加温した後、HITACHI G-3000 Gas Chromatographにより熱伝導度型検出器を用いて、ヘッドスペース中の酸素量の分析を行った^{14) 15)}。

②過酸化物価の分析(油のみ)

- (1) 加温前と加温後4日目の各割合で混合した試料をそれぞれ0.5g~1.0gを乾いた共栓三角フラスコに正確にはかりとり、これにクロロホルム10ml、酢酸15mlを加えよく混合する。
- (2) ヨウ化カリウム飽和溶液1mlを加え、ふたをして1分間激しく振り混ぜた後、空気を一度抜き暗所に5分放置する。
- (3) その後暗所より取り出し、75mlの蒸留水と1%でんぷん溶液を加え、紫色が消えるまで1/100Nチオ硫酸ナトリウム溶液にて滴定する。
- (4) 計算式により過酸化物価(PV)を求めた。

[計算式]

$$\text{チオ硫酸ナトリウムの滴定値} \times 1/100\text{Nチオ硫酸ナトリウムのファクター} \\ / \text{サンプル量} \times 0.01 \times 1000 = \text{過酸化物価 (PV)}$$

③脂肪酸組成の分析(油のみ)

各割合で混合した油を30ml平底フラスコに約1mgとり、5%塩酸メタノール5mlを加えて、80~100℃で2時間加温してメチル化した。冷却後、この脂肪酸メチルを含む溶液を分液ロートに移し、石油エーテル15mlと2~3mlの水を加えて抽出し、上層を、無水硫酸ナトリウムと無水炭酸ナトリウム(4:1)を加えた50mlの三角フラスコに移し、15分以上室温で放置後、30mlの三角フラスコにろ過し、溶液をロータリーエバポレーター(Rotavapor R-114)にて濃縮後、ガスクロマトグラフィー分析用の試料とした。脂肪酸組成の分析は、島津GC-14A型のガスクロマトグラフを用い、カラムはUlbon-HR-SS-10、50m×0.25mmIDのキャピラリーカラム(スプリット比50:1)、カラム温度は1分間3℃の昇温で160℃→220℃、FID検出器を用い分析を行った。ピーク面積の定量は、HITACHI D-2500型 Chromato-Integratorを用い、脂肪酸の同定は、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸を標品として用い、同一条件で測定した時の保持時間(RT)の比較によった。

結果および考察

本実験に用いた未加熱油の脂肪酸組成は表1の通りである。

エゴマ油の酸化安定性を高めるための検討

表1 未加熱油の脂肪酸組成(%)

	パルミチン酸 (16:0)	ステアリン酸 (18:0)	オレイン酸 (18:1)	リノール酸 (18:2)	α -リノレン酸 (18:3)
生搾りエゴマ油	5.9	1.4	12.9	15.0	64.7
焙煎搾りエゴマ油	6.1	1.4	12.7	15.2	64.4
焙煎搾りごま油	10.6	5.4	41.1	42.2	0.2
高オレイン酸ヒマワリ油	3.5	2.8	86.4	6.0	0

本実験では、表2、3に示すとおり、各試料3点ずつ分析を行い、その平均値と標準偏差を示した。

表2 油の配合割合の違いによる60℃の定温器で加温した際の酸素濃度変化

使用油	温度・時間	配合割合				
		10:0*	7:3	5:5	3:7	0:10
生搾り エゴマ油： 高オレイン酸 ヒマワリ油	60℃ 0日目	19.9±0.0	19.9±0.0	19.8±0.1	19.8±0.0	19.8±0.0
	60℃ 1日目	14.6±0.4	16.3±0.3	17.2±0.2	18.0±0.0	19.7±0.0
	60℃ 2日目	10.3±0.5	12.7±0.3	14.3±0.3	15.6±0.1	19.6±0.0
	60℃ 3日目	6.9±0.7	9.3±0.1	10.7±0.4	12.5±0.4	19.5±0.1
	60℃ 4日目	4.8±0.4	7.4±0.3	7.9±0.7	10.1±0.6	19.4±0.1
生搾り エゴマ油： 焙煎搾り ごま油	60℃ 0日目	19.9±0.0	19.9±0.1	19.9±0.1	20.0±0.2	20.0±0.1
	60℃ 1日目	14.6±0.4	17.9±0.3	18.8±0.5	19.6±0.1	19.8±0.0
	60℃ 2日目	10.3±0.5	15.9±0.8	17.3±1.2	19.5±0.3	19.8±0.1
	60℃ 3日目	6.9±0.7	13.4±1.4	16.3±1.0	19.3±0.4	19.7±0.1
	60℃ 4日目	4.8±0.4	11.8±2.1	14.8±1.0	19.1±0.5	19.7±0.1
焙煎搾り エゴマ油： 焙煎搾り ごま油	60℃ 0日目	20.0±0.0	19.9±0.0	19.9±0.0	19.9±0.0	20.0±0.1
	60℃ 1日目	16.5±0.6	19.2±0.1	19.5±0.0	19.8±0.0	19.8±0.0
	60℃ 2日目	12.8±0.3	18.6±0.2	19.4±0.0	19.7±0.0	19.8±0.1
	60℃ 3日目	9.4±3.2	17.9±0.3	19.3±0.1	19.7±0.0	19.7±0.1
	60℃ 4日目	7.0±3.3	16.9±0.6	19.2±0.1	19.7±0.0	19.7±0.1

値は3サンプルの平均値±SDで示した

* 配合割合はエゴマ油(生搾り、焙煎搾り)に対する高オレイン酸ヒマワリ油または焙煎搾りごま油の割合を示している

表3 種子の配合割合の違いによる60℃の定温器で加温した際の酸素濃度変化

使用油	温度・時間	配合割合						
		10:0*	9:1	7:3	5:5	3:7	1:9	0:10
炒りエゴマ 黒種子： 炒りごま 黒種子	60℃ 0日目	20.0±0.2	20.4±0.4	20.4±0.2	20.4±0.2	20.2±0.4	20.0±0.3	20.0±0.1
	60℃ 1日目	19.2±0.1	19.5±0.1	19.3±0.2	19.6±0.2	19.0±0.5	19.4±0.1	19.5±0.0
	60℃ 2日目	17.8±0.1	18.5±0.4	18.7±0.1	18.9±0.1	19.0±0.0	19.1±0.2	19.0±0.0
	60℃ 3日目	15.3±0.5	16.6±1.6	17.9±0.1	18.5±0.0	18.6±0.0	18.9±0.3	18.8±0.0
	60℃ 4日目	10.7±0.8	13.9±2.6	16.6±0.3	17.9±0.1	18.3±0.1	18.6±0.2	18.5±0.1

値は3サンプルの平均値±SDで示した

* 配合割合はエゴマ種子に対するごま油脂の割合を示している

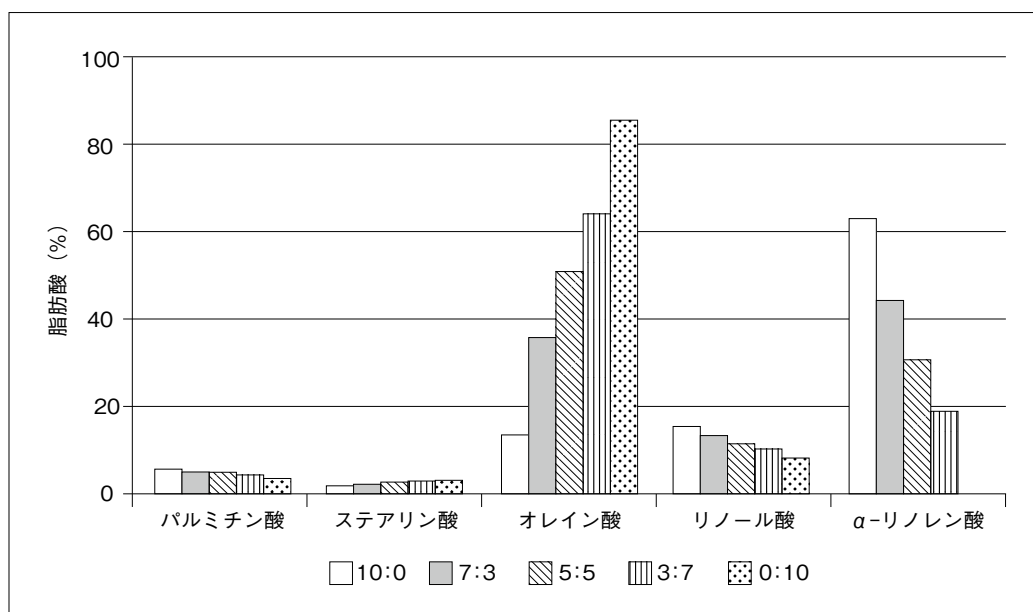
エゴマ油の酸化安定性を高めるための検討

はじめに、 α -リノレン酸含量の高いエゴマ油は劣化しやすいと言われているため、高オレイン酸ヒマワリ油を配合し、脂肪酸組成を変化させることで、劣化防止効果が得られるか実験を行った。

60℃加温4日目の生搾りエゴマ油：高オレイン酸ヒマワリ油と生搾りエゴマ油：焙煎搾りごま油の脂肪酸組成を図1、2に示した。両油のどの配合割合でも α -リノレン酸含量はほとんど変わらなかった。

高オレイン酸ヒマワリ油は自動酸化では著しく酸化安定性がよいことが知られている¹³⁾が、図3に示すとおり、今回も高オレイン酸ヒマワリ油100%では、加温4日目でも酸素量の低下はみられなかった。しかし、3：7の混合割合にすると加温4日目には酸素濃度が10.1%となり、安定性が低下していることが認められた。図4に示した過酸化物価の結果を見ても、3：7で混合されたものでも57.1とヒマワリ油のみの5.2と比較し、かなり高い値を示した。従って、生搾りエゴマ油に高オレイン酸ヒマワリ油を70%配合しても、著しい酸化防止効果は認められず、過酸化物価の結果も酸素濃度と同様であった。

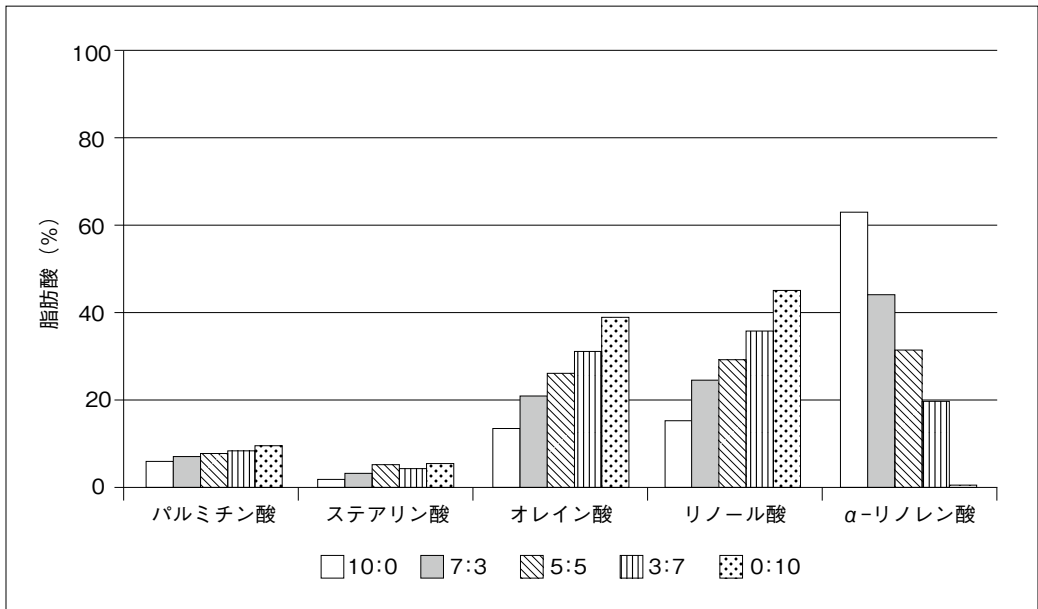
広井は、500mlビーカーに10g(生搾りエゴマ油：高オレイン酸ヒマワリ油1：1)を加えて60℃で4日間加温した場合の油脂の劣化防止効果は、過酸化物価やトコフェロール残存率からみて、焙煎搾りエゴマ油と同程度の防止効果であったと述べており、脂肪酸組成を変化させても著しい効果は認められていない¹³⁾。今回は、焙煎搾りエゴマ油と高オレイン酸ヒマワリ油を



加温4日目で分析値は各1点

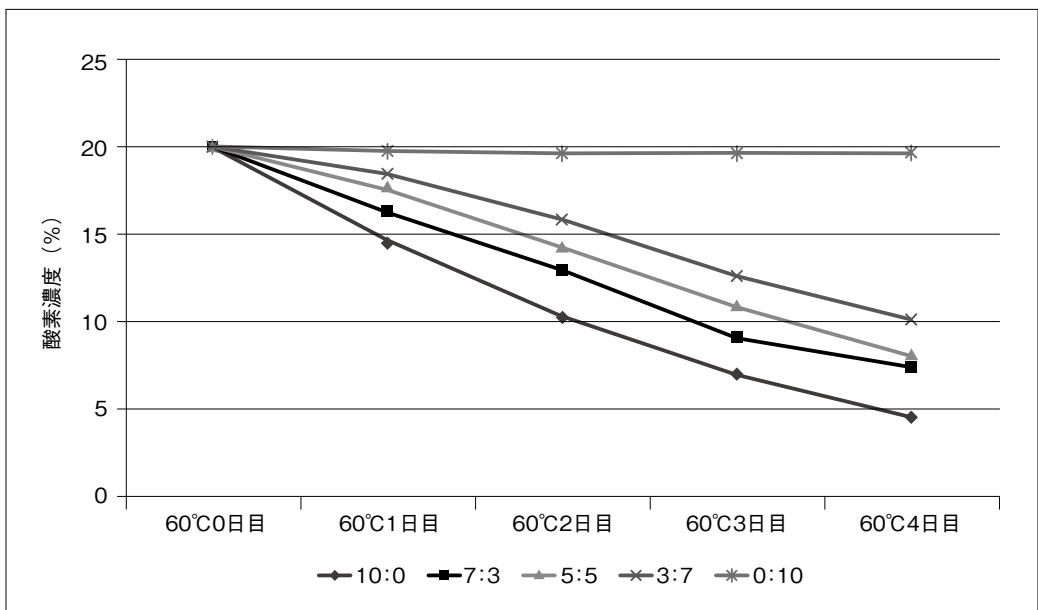
図1 生搾りエゴマ油と高オレイン酸ヒマワリ油を各割合で配合し60℃の定温器で加温した際の脂肪酸組成

エゴマ油の酸化安定性を高めるための検討



加温4日目で分析値は各1点

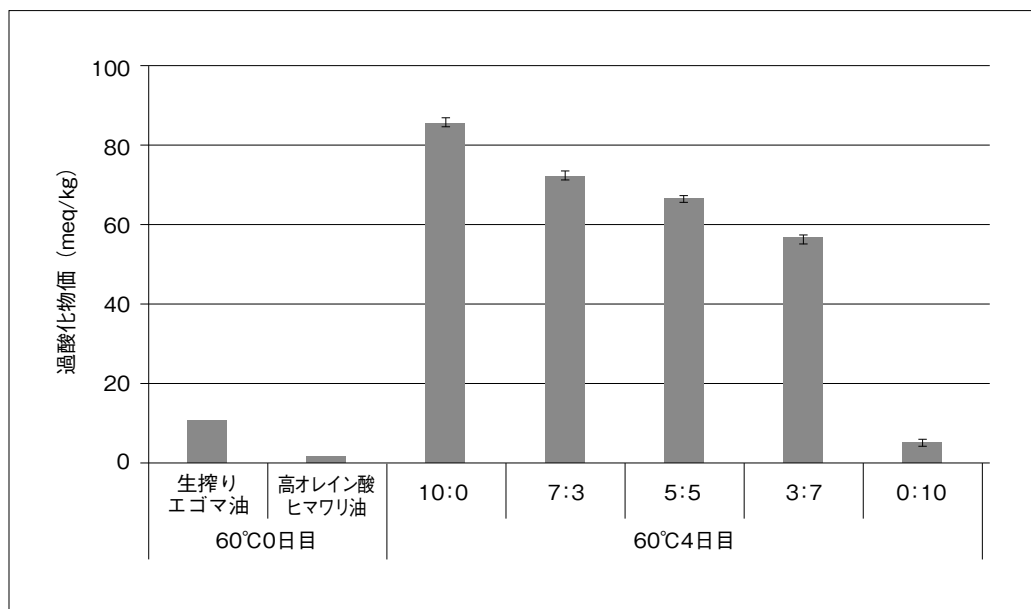
図2 生搾りエゴマ油と焙煎搾りごま油を各割合で配合し60°Cの定温器で加温した際の脂肪酸組成



分析値は3点の平均値で示した
標準偏差は表2に示した

図3 生搾りエゴマ油と高オレイン酸ヒマワリ油を各割合で配合し60°Cの定温器で加温した際の酸素量の変化

エゴマ油の酸化安定性を高めるための検討



分析値は0日目は1点、4日目は3点の平均値±SDで示した
60°C加温0日目と4日目の値を示した

図4 生搾りエゴマ油と高オレイン酸ヒマワリ油を各割合で配合し
60°Cの定温器で加温した際の過酸化物価

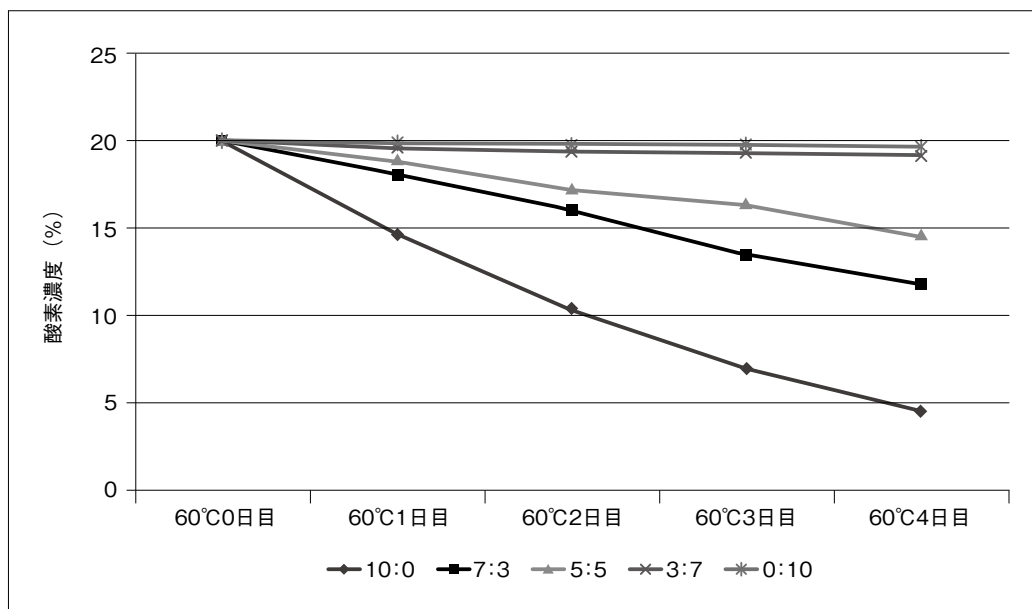
混合した実験を行っていないが、焙煎搾り油と組合せることで劣化防止効果が高まる可能性もあり、今後検討を行いたい。

次に、生搾りエゴマ油に天然の抗酸化作用を持つと言われている^{16) 17)}焙煎搾りごま油を配合することで、劣化防止効果が得られるかを検討し、その結果を図5、6に示した。油の入ったサンプル瓶中の酸素濃度は、油を入れた直後では20%前後であったが、各割合に配合された油の結果は、生搾りエゴマ油：焙煎搾りごま油が3：7以上、すなわち焙煎搾りごま油を7割以上混合すると酸化安定性が著しく増加し、酸素濃度の減少はほとんど見られなかった。過酸化物価の結果もそれを裏付け、酸化防止効果が著しいことが認められた。

焙煎搾りエゴマ油と焙煎搾りごま油の実験結果を図7、8に示した。5：5以上の割合で焙煎搾りごま油が配合された油でほぼ完全に劣化が抑制されることが分かった。また、焙煎搾りエゴマ油を使用した場合、7：3の割合の油も4日間の加温でも酸素濃度が16.9%と焙煎搾りエゴマ油のみの7.0%と比較し、かなり安定性が保たれていることが分かった。過酸化物価の結果をみると、酸化実験同様5：5以上の割合で焙煎搾りごま油が多く配合された油で効果が認められた。

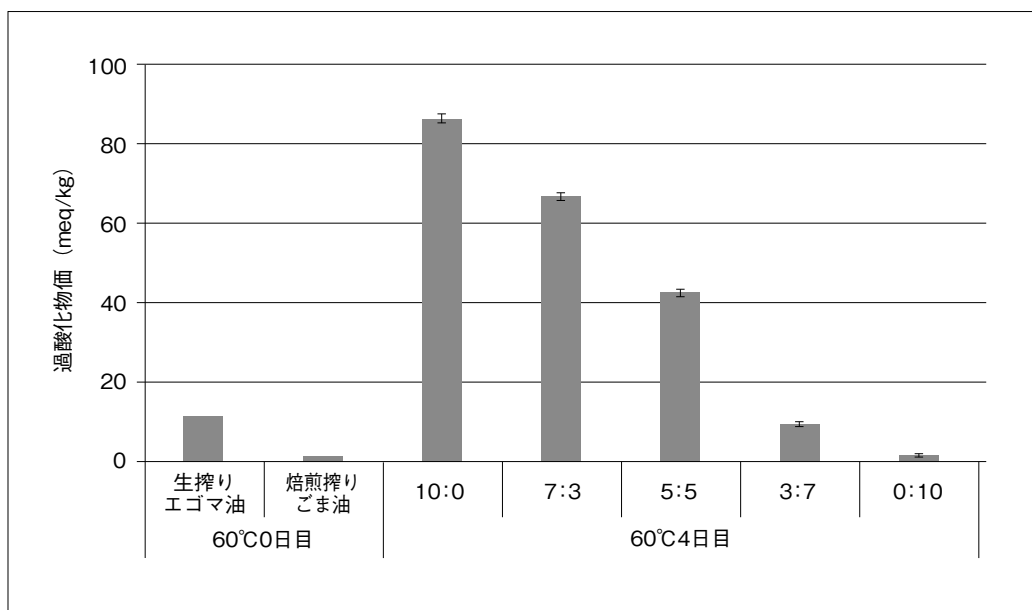
また、7：3の割合でも過酸化物価が21.9と生搾りエゴマ油：焙煎搾りごま油7：3の66.6と比較し酸化安定性が良いことが認められた。以上のことから、焙煎搾りエゴマ油と焙煎搾りご

エゴマ油の酸化安定性を高めるための検討



分析値は3点の平均値で示した
標準偏差は表2に示した

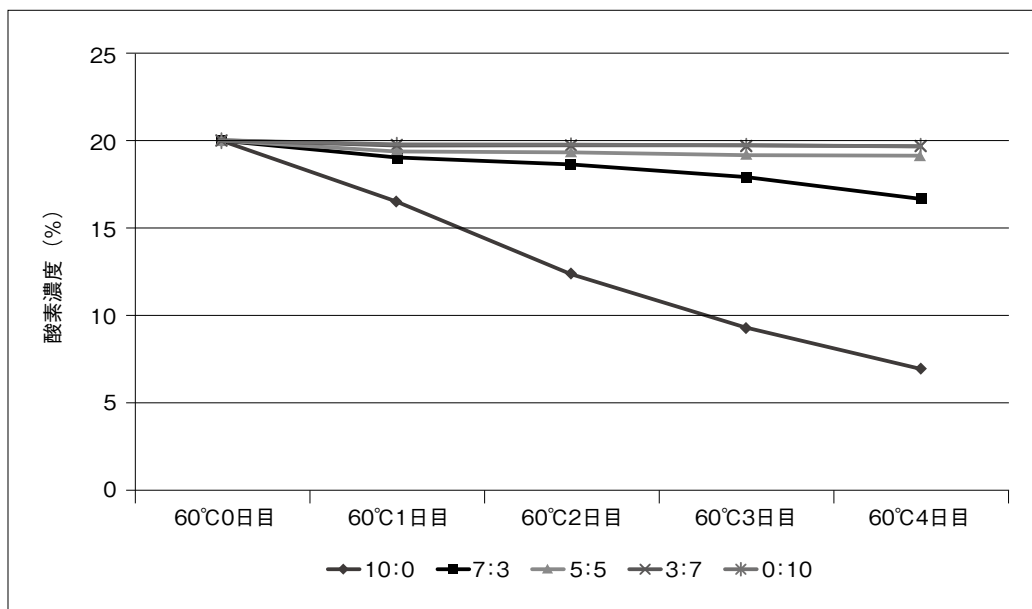
図5 生搾りエゴマ油と焙煎搾りごま油を各割合で配合し
60°Cの定温器で加温した際の酸素量の変化



分析値は0日目は1点、4日目は3点の平均値±SDで示した
60°C加温0日目と4日目の値を示した

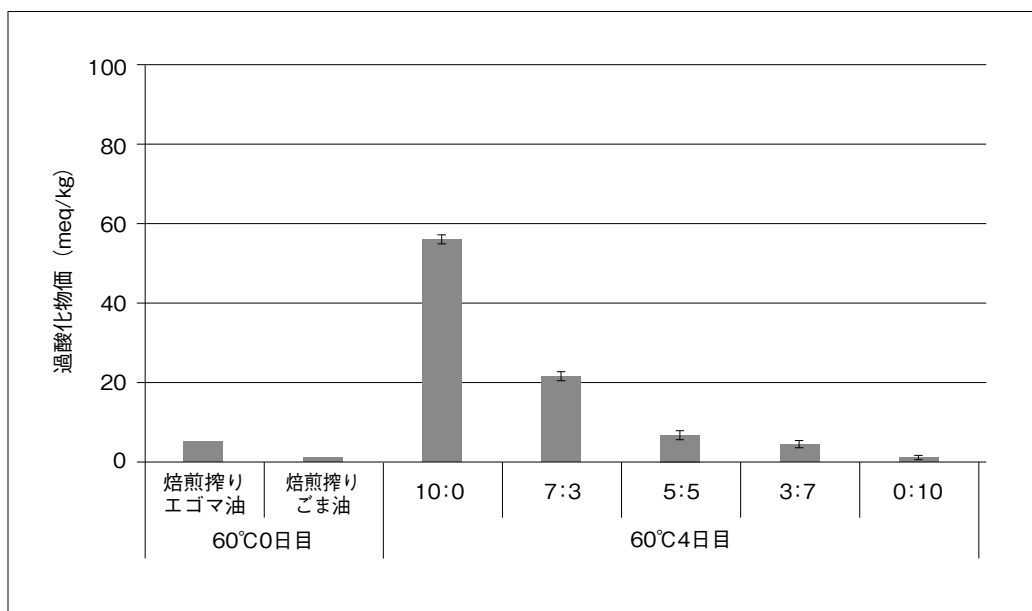
図6 生搾りエゴマ油と焙煎搾りごま油を各割合で配合し
60°C定温器で加温した際の過酸化物価

エゴマ油の酸化安定性を高めるための検討



分析値は3点の平均値で示した
標準偏差は表2に示した

図7 焙煎搾りエゴマ油と焙煎搾りごま油を各割合で配合し、60°C定温器で加温した際の酸素量の変化



分析値は0日目は1点、4日目は3点の平均値±SDで示した
60°C加温0日目と4日目の値を示した

図8 焙煎搾りエゴマ油と焙煎搾りごま油を各割合で配合し、60°C定温器で加温した際の過酸化物質

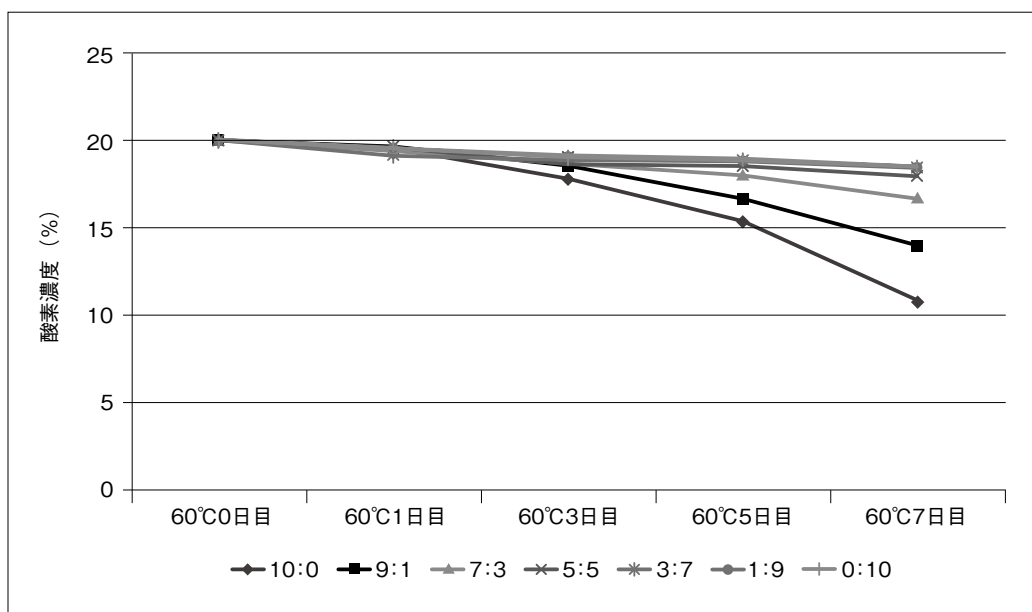
ま油を混合する場合は、焙煎搾りごま油を30%以上配合すればほぼ安定性が改善できると考えられた。

生搾りエゴマ油：焙煎搾りごま油の加温4日後の配合油の脂肪酸組成の分析結果を図2に示したが、焙煎搾りごま油の配合割合が多くなるほど α -リノレン酸含量が減少しており、配合割合に比例していることがわかった。表1の通り、生搾りエゴマ油と焙煎搾りエゴマ油の脂肪酸組成は、ほとんど差がないことから、焙煎搾りエゴマ油の酸化安定性の増加は、種子を焙煎することにより生じたアミノ・カルボニル反応生成物の影響が大きいと考えられた⁹⁾。

以上の結果から、エゴマ油の酸化安定性を高めるには、エゴマ油を焙煎搾りエゴマ油とし、これに焙煎搾りごま油を30%以上加えるとよいことが明らかとなった。

また、焙煎搾りエゴマ油と焙煎搾りごま油で酸化安定性が高まったのは、ごま油に含まれるセサミノール、それぞれの種子を焙煎することで起こるアミノ・カルボニル反応で生成されたメラノイジンという褐色重合色素などが、酸化安定性に関与していると考えられた^{9) 16) 17)}。

次に、種子そのものを粉碎し焙煎エゴマ種子：焙煎黒ごま種子を各割合に混合した場合の結果を図9に示した。加温3日目までは大きな変化は見られなかったが、5日目には10:0、9:1、7:3の割合で配合されたもので徐々に酸素濃度が低下し始め、7日目には焙煎エゴマ種子のみのもので10.7%、9:1で13.9%の酸素濃度となった。焙煎搾りエゴマ油、焙煎搾りご



分析値は3点の平均値で示した
標準偏差は表2に示した

図9 焙煎エゴマ種子と焙煎黒ごま種子を各割合で混合し
60°Cの定温器で加温した際の酸素量の変化

ま油を使用した結果と類似の結果で、焙煎ごま種子を30%以上配合すると、種子油の劣化もかなり防げるように思われた。

また、広井は既に酸化安定性を高める方法として、竹炭の効果を報告している⁸⁾。さらに市川は、トコフェロールの添加はエゴマ油の劣化防止に効果を示さないが、0.02%程度のカテキン粉末の添加により安定性が高まることを報告している¹⁸⁾。今回の実験で焙煎搾りごま油の劣化効果は大きかったが、焙煎搾りごま油は独特の臭いがあることから、生搾りごま油でも同様の効果が得られるか、今後検討していく必要がある。

本実験は密閉容器(バイアルビン)での限られた実験であり、通常の開放系での自動酸化や加熱酸化でも同様の結果が得られるかの検討も今後必要である。

総 括

エゴマ油は先にも述べた通り、 α -リノレン酸を60%程度含むため、空気中の酸素により酸化されやすく、リノレン酸の分解は、栄養価の低下のみならず、生体に害をなす。したがって、エゴマの機能が損なわれる結果となる。

そこで、今回は、酸化安定性のよいと言われる¹⁶⁾¹⁷⁾焙煎搾りごま油と組み合わせることにより、エゴマの安定性に加え、ごま油の機能を付加することができた。とくに、エゴマ油を搾る際に種子を焙煎して搾る焙煎搾りエゴマ油を用い、これに焙煎搾りごま油を30%以上配合すると α -リノレン酸含量は焙煎搾りエゴマ油100%と比べ減少するが、安定性が向上することが示唆された。

謝 辞

今回の研究にあたり、ご指導いただき、有益なご助言をいただいた元郡山女子大学教授、広井勝先生、藤本健四郎先生に深謝いたします。

参考文献

- 1) 日本エゴマの会：よく効くエゴマ料理，114頁，創森社，2003.
- 2) 日本エゴマの会：エゴマ～つくり方・生かし方～，21頁，創森社，2004
- 3) 農文協：エゴマ栽培から搾油、食べ方、販売まで，24-28頁，農山漁村文化協会，2009
- 4) Pan A, Chen M, Chowdhury R, et al. Alpha-linolenic acid and risk of cardiovascular disease : A systematic review and meta-analysis. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 96, pp.1262-1273, 2012
- 5) 芦田耕造：気管支喘息に対する食事療法。N-3系脂肪酸（エゴマ油）によるロイコトリエン産生抑制，岡山大学三朝分院研究報告，68巻，41-44頁，1997.
- 6) 宮本美由紀：アトピー性皮膚炎に対する新しい治療の試み～エゴマ軟膏の効果～，岡山大学三朝分院研究報告，69巻，76-81頁，1998.
- 7) 吉村幸江：エゴマの成分と加工利用時の成分変動，愛知県農業総合試験場研究報告，3，103-108頁，2003.
- 8) 広井勝：エゴマ油の加熱酸化ならびに自動酸化時の油脂劣化とその防止，日本食品科学工学会第55回大会講演集，62頁，2008.
- 9) 広井勝：エゴマの成分と利用，特産種苗，第5号，34-39頁，2009
- 10) 郡司尚子：「福島県内外におけるエゴマの利用に関する実態調査」郡山女子大学紀要，第50集，167-187頁，2014.
- 11) 磯田好弘：癌予防とアレルギー体質改善，n-3系脂肪酸でシソ油に注目，油脂，Vo.144，49頁，1991
- 12) 西沢幸雄：「オリーブ油しそ油」の開発と応用，食の科学，240号，24頁，1998
- 13) 広井勝：エゴマ油、ヒマワリ油の加熱ならびに自動酸化時の劣化とトコフェロール残存率，日本家政学会第63回大会研究発表要旨集，128頁，2011.
- 14) Zhao, W., Shishikura, A. Fujimoto, K., Arai, K. and Saito, S. : Fractional extraction of rice bran oil with supercritical carbon dioxide, *Agric. Biol. Chem.*, 51 (7), 1773-1777, 1987
- 15) Cho, S.-Y., Miura, A., Fujimoto, K. and Inai, M : Improvement of oxidative stability of fish meal by addition of glucose via accelerated Maillard reaction., *Nippon Suisan Gakkaisi*, 54 (6), 1017-1022, 1988.
- 16) 並木満夫：ゴマーその化学と機能性一，6-9頁，丸善プラネット(株)，1998.
- 17) 福田康子：ゴマの食品科学，日本食品工業学会誌，Vol.35，No.35，552-562頁，1988.
- 18) 市川和昭：エゴマの栄養特性と利用，オレオサイエンス Vol. 6，257頁，2006.