

# 米油の劣化特性評価

## Evaluation of the Thermal Stability of Rice Bran Oil

市川 和昭, 北川 絵里奈

Kazuaki ICHIKAWA, Erina KITAGAWA

米油は唯一の国産食用油で、耐熱性がよく、血清コレステロール値を低下させる生理的効果があることが知られている。本報では、米油の加熱安定性を大豆油およびエゴマ油と比較しながら長時間加熱試験によって劣化の全体像を把握すべく評価した。それぞれの油の極性化合物量(PC%)、過酸化値(PV)、カルボニル値(CV)、酸値(AV)及びトコフェロール量を測定し、PV+CV+AV指標によって加熱安定性を評価した。その結果、米油はAVの増加が大豆油やエゴマ油に比較してやや大きかったが、加熱安定性は大豆油やエゴマ油と大きな差はないと判断された。

The rice bran oil, the only domestic edible vegetable oil made from rice bran produced in Japan, is known to be an excellent salad and frying oil with high oxidative stability and physiological activity to lower serum cholesterol. In this paper, the thermal stability of the rice bran oil was evaluated in the prolonged heat treatment, compared with the edible oils such as soybean oil and perilla oil, by the measurement of polar compounds content (PC%), peroxide value (PV), carbonyl value (CV), acid value(AV) and by the PV+CV+AV index. The thermal stability of the rice bran oil was nearly equal to those of soybean oil and perilla oil, though the increase in the AV of the rice bran oil was more than those of soybean oil and perilla oil.

キーワード：米油, 加熱安定性, PV+CV+AV 指標, 極性化合物量  
rice bran oil, thermal stability, PV+CV+AV index, polar compounds content

### 1. 緒言

わが国の油脂類の自給率は供給熱量ベースで13%と著しく低く、油脂供給にはいわゆる“油断”の不安を抱えている<sup>1)</sup>。油糧資源の乏しいわが国にとって、米油は原料が国産でまかなえる唯一の植物油脂である。しかし米油は国内で消費される植物油の3.5%にすぎない。米油は玄米の精白過程で副産物である米糠から得られる。玄米のうち約8%が胚芽を含めた米糠で、その中に約20%の油分が含まれるため、60kgの

玄米から1kgの米油が得られる<sup>2)</sup>。米糠には植物ステロール、 $\gamma$ -オリザノール、フェルラ酸、トコフェロール、トコトリエノールなどの機能性成分が多く含まれる為、圧搾法や溶媒抽出により得られる米油にもそれらの成分が含まれる<sup>3)</sup>。米油がHDLを変化させることなくLDLやVLDLを減らして血清コレステロール値を低下させる好ましい生理効果があること<sup>2)3)4)</sup>や、コレステロール低下作用をもつ植物油の中で米油はリノール酸含量が約36%と最も少ないにもかかわらず

ず、人の血清コレステロール低下作用が最も強いこと<sup>2)3)5)</sup>、また米油とサフラワオイルの7:3の混合油では人の血清コレステロール値がかってない著しい低下作用を示したことが報告されている<sup>6)</sup>。米油はそのあっさりとした風味が好まれ、サラダ油、揚げ油、米菓用や調理用など用途が多い<sup>2)3)4)</sup>。

わが国で多く消費されている大豆油、トウモロコシ油、菜種油などはアメリカやカナダなどから油糧原料種子が輸入され国内メーカーにより搾油されるが、これらの油糧原料には遺伝子組み換えの大豆、菜種、トウモロコシなどが含まれる。現在は、精製した食用油脂では組み換えられた遺伝子又はたんぱく質が精製後にきわめて微量となり、科学的に遺伝子を測定することができないので遺伝子組み換え食品の表示が免除されている。また食物アレルギー反応を示す人が増加している現状を受けて食品衛生法に基づくアレルギー物質を含む食品表示を義務化し、食用油脂関係では落花生、大豆、牛、豚、魚類を原料とする油脂が表示の対象となり、植物油脂では落花生油は義務表示、大豆油は推奨表示、動物性油脂では牛脂と豚脂及び魚油(さば油)が推奨表示の対象となった<sup>7)8)</sup>。加工食品の表示では特定原材料の抗原量(特定たんぱく質量)ではなく、総たんぱく量で代替することになり、総たんぱく質量が数 $\mu\text{g/mL}$ 又は数 $\mu\text{g/g}$ (ppm)レベルに満たない場合は表示の必要はないとされる<sup>7)8)</sup>。食物アレルギーは人によってきわめて微量でもアナフィラキシーを起こすことがあるため特定原材料と特定原材料に準ずるものについては、特に注意が必要である。そのため、油脂中の微量たんぱく質についても精度よく定量され、ほとんど存在しないことの確認が必要となる。現状においては原油中に含まれるたんぱく質は精製工程を経て精製油中の残存たんぱく質が数 $\mu\text{g/g}$ 濃度に低減されることから、製品を検証のうえこの基準以下であればアレルギー物質を含む食品表示は免除され市販されている<sup>7)8)</sup>。精製された食用油では残存遺伝子が検出限界以下となり、また特定たんぱく質(アレルゲン)は極めて微量となりアレルギー惹起の可能性はほとんどないであろうとの判断による。

一方、米油は遺伝子組み換えのない主食の米の副産物であり、またアレルギー表示の対象ではないので消費者の安全安心が得られる食用油と言える。異常気象、水資源の枯渇や国際紛争などの不安定要因によって農産物の供給が次第に逼迫しつつあるので、自国でまかなえる安全安心な食用油を供給できる国産油糧資

源の確保が必要となり、米油の重要性は高まっている。米糠の利用は、わが国では米油の製造用37.5%、きこの栽培用9.5%、配合飼料7%などで、一部漬け物の糠床など自家消費されているが、産業用に利用されている米糠は約半分程度で国産資源としてさらに利用率の向上が望まれている<sup>2)</sup>。

米の中の脂質は大部分は糠にあり、普通の穀物や種子の脂質と大差ないが、玄米中2.6%の脂質のうち中性脂質77.3%、糖脂質9.8%、リン脂質11.5%が含まれ、リン脂質はホスファチジルコリン、ホスファチジルエタノールアミンおよびホスファチジルイノシトールが主成分であることが報告されている<sup>9)</sup>。これらのリン脂質の含有量は多くはないがそれが主食に含まれることは意義深く思われる。体の老化を抑制するビタミンとしてビタミンEが米糠に含まれるが、小麦胚芽ほど多くない。米油は他の植物油脂に比べて酸価が高い傾向があるとされる<sup>2)</sup>。これは精米過程で生じた米糠の脂質が糠に含まれるリパーゼによって急速に分解されるためである<sup>2)9)</sup>。また米の種子にはリポキシゲナーゼ酸化酵素があり米の脂質を酸化する。とくに米糠脂質のリノール酸は酸化されやすく、嫌な匂いすなわち古米臭を生成する<sup>2)</sup>。このため、製油時の歩留まりが約97%の大豆と比較して60~70%と低い欠点がある<sup>10)</sup>。そこで精米で出る米糠をできる限り保存よく短時間に回収し製油する努力がなされる。また脂質含量が高く、脂質分解活性が低い米油原料用稲の開発も進められている<sup>10)</sup>。しかし精製された米油はAOM(Active Oxygen Method)油脂安定性試験で、種々の植物油の中で高い安定性を示したことが報告されている<sup>11)</sup>。実際に比較的長期の保存が要求されるスナック菓子、ポテトチップス、揚げおかし、揚げせんべいなどの加工食品は、価格、風味、安定性などを総合的に判断して米油を主体の調理油が多く使用される<sup>2)3)10)</sup>。米油は業務用には不可欠だが、家庭用にはあまり出回っていない<sup>10)</sup>。

油脂の劣化は品質の維持や栄養特性の面で好ましくなく、できる限り新鮮な油の摂取が望まれる。油脂の劣化は複雑であり劣化の全体像の把握には総合的な評価が必要だが、劣化の評価は一面的になりやすく単独の指標を用いたり、複数の指標を用いても独立した指標として評価されることが多く、指標相互の関連性を含めて劣化の全体像を評価した報告はきわめて少ない。先に著者は、油脂の酸化劣化を酸化による過酸化脂質(LOOH)の生成、その分解によるカルボニル化

合物 (L-CHO) の生成, 分解物の酸化 (L-COOH) の一連の変化としてとらえ, それぞれの生成物の指標である過酸化価 (PV), カルボニル価 (CV), 酸価 (AV) の各分析値とそれらの和 ( $=PV+CV+AV$ ) を単位 (meq/kg) をそろえて評価した<sup>12)</sup>. これは揚げ油中に存在するペルオキシ基, アルデヒド基やケトン基, カルボキシル基の官能基数の割合及びその和によって揚げ油の劣化の全体像を評価しようとするものである. 欧米で食用油の加熱劣化評価に用いられる極性化合物量 (PC%) と  $PV+CV+AV$  指標がよく相関し, かつ劣化生成物の内容が簡便に評価できることを報告した<sup>12)</sup>. 今回, 我が国にとって貴重ですぐれた栄養特性や加工調理特性をもつ米油について筆者らが提案したこの複合的な評価法およびトコフェロール量の分析を用いて, 大豆油やエゴマ油との比較で劣化特性を詳細に検討し, 新たな知見を得たので報告する.

## 2. 実験

### 2・1. 加熱処理油の調製

米油, 大豆油及びエゴマ油の各々を内径 1 cm, 長さ 13 cm の試験管 25 本に 10 mL ずつ入れた. 180°C のアルミバスで一定時間 (24, 48, 72, 120, 168 h) 毎に試験管 5 本分ずつ加熱処理油を透明ポリ容器に集め, 空隙を窒素置換して冷凍庫 (-30°C) に保存した. 未加熱油 (新鮮油) 及び各加熱処理油の着色度, PV, CV, AV, トコフェロール (Toc) 量 ( $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ), 極性化合物量 (PC%) を分析評価した.

### 2・2. 分析方法

PV は, 先に報告した鉄チオシアネート新法 (PV\*法)<sup>13)</sup> によって測定した. 試料溶液の吸光度は日立製 U-2800 型分光光度計で測定した. AV は基準油脂分析試験法<sup>14)</sup> に準拠したが, 中和滴定は電位差滴定により行い終点は滴定曲線の変曲点とした. 試料油 10 g を 200 mL ビーカーに採取精秤して, ジエチルエーテル/エタノール (1:1, v/v) 混合溶媒 90 mL を加えて均一に溶解した. 京都電子製電位差滴定装置 (APB-410-20B, APB-410, AT-400) を用いて 0.1 N 水酸化カリウム-エタノール標準液で滴定して酸価を求めた. カルボニル価は 1-ブタノール法 (CV(Bu))<sup>15)</sup> を用いた. 加熱処理油の着色は写真で判定した. Toc 量は順相 HPLC により測定した. 島津製 LC9A を用いカラム NUCLEOSIL-5NH2 ( $\Phi$  4.6 mm  $\times$  15 cm), 移動相 n-ヘキサン・イソプロピルアルコール (95:5, v/v), 流

速 1 mL/min で測定し, 島津製紫外線検出器を用いて波長 297 nm で定量した. 島津クロマトパック C-R8A データ処理機でピーク面積を求めた. 検量線作成用の各 Toc 標準物質は, エーザイ株式会社製ビタミン E 同族体セットを用いた. 油脂の脂肪酸組成は硫酸-メタノール法<sup>16)</sup> でメチルエステル化した後キャピラリ GC 分析により求めた. FID 検出器を有する島津製ガスクロマトグラフ GC-14B を用いた. カラムはキャピラリ-カラム DB-23 (内径 0.25 mm  $\times$  30 m, 膜厚 0.25  $\mu$  m, J&W 社製) を使用した. 島津クロマトパック C-R8A データ処理機でピーク面積を求めた. カラム温度 80°C で 1 分間保持した後, 10°C/min で 200°C まで昇温した. 200°C で 40 分間保持した. キャリアーガス He 2 mL/min, Make up  $N_2$  30 mL/min の流量, スプリット比は 10:1, DET 温度は 240°C, INJ 温度 240°C で分析した.

### 2・3. 試料油の性状

米油および大豆油は市販品を購入した. エゴマ油は太田油脂より提供して戴いた. 開封後は窒素置換して冷凍庫に保管した. 試料油の性状を表 1 に示した.

## 3. 結果と考察

### 3・1. 加熱による着色度の時間変化

試料油は加熱前はいずれも無色透明液体であったが, 加熱時間が 24 h 程度でやや黄色, 72 h 程度で橙色を帯び, 120 h 後には米油とエゴマ油が淡褐色に着色した. 着色は米油がやや速かった (図 1).

### 3・2. 加熱による各種分析値の時間変化

加熱処理油の分析値の時間変化を表 2 に示した.

CV(Bu), AV, PC% 及び和 ( $=PV^*+CV(Bu)+AV$ ) の変化を図 2 に示した. 本報では CV(Bu) の単位  $\mu$  mol/g は meq/kg で示し, AV の単位 KOHmg/g を meq/kg に換算して, 分析値の単位を meq/kg にそろえて和 ( $=PV^*+CV(Bu)+AV$ ) の値を示した. これにより過酸化 (ROOH), アルデヒド (RCHO), カルボン酸 (RCOOH) の分子種の個数割合および総数を指標としておよそ把握できる.

#### 3・2・1. 加熱によるカルボニル価 (ブタノール法) (CV(Bu)) の 時間変化

CV(Bu) は米油 > 大豆油 > エゴマ油の順に速く増加し, 管理基準 CV50 (CV(Bu) 74.6 ( $\mu$  mol/g) に相当) に

表1 試料油の性状

試料油		米油	大豆油	エゴマ油	試料油		米油	大豆油	エゴマ油
メーカー		ポーソー油脂	J-オイルミルズ	太田油脂	メーカー		ポーソー油脂	J-オイルミルズ	太田油脂
製品名		食用こめ油	健康サララ	精製エゴマ油	製品名		食用こめ油	健康サララ	精製エゴマ油
PV	meq/kg	2.4	1.3	1.4	栄養成分表示	100g 当たり	100g 当たり <sup>b)</sup>	100g 当たり <sup>c)</sup>	
PV*		2.1	1.2	2.1	エネルギー	kcal	900	900	—
CV(Bu)	μmol/g	11.7	12.4	4.8	たんぱく質	g/100g	0	0	—
AV	KOHmg/g	0.06	0.1	0.16	脂質		100	100	—
PC%		0.8	3.2	0	炭水化物		0	0	—
α-Toc	mg/100g	9.1	9.4	1.8	ナトリウム	mg/100g	0	0	—
γ-Toc		0.6	101.9	44.1	ビタミン E		25	—	—
δ-Toc		0	22.1	16.8	コレステロール		0	0	—
Toc 計		9.7	133.2	62.7	植物ステロール		1071	1709	—
脂肪酸組成		%			γ-オリザノール		100	—	—
パルミチン酸	16:0	20.0	13.7	10.2	トコトリエノール	g/100g	40	—	—
ステアリン酸	18:0	2.3	4.3	2.8	オレイン酸		43	—	—
オレイン酸	18:1n-9	42.0	19.8	19.4	リノール酸		36	—	—
リノール酸	18:2n-6	34.7	53.0	17.9					
α-リノレン酸	18:3n-3	1.1	9.3	49.7					
ヨウ素価 <sup>a)</sup>		99	133	178					

a) 日本油化学会制定 基準油脂分析試験法2003年版 暫14-2003

b) 大きじ1杯 (14g) あたりのメーカー成分表示値を100gあたりに換算した。

c) 1日当たりの摂取目安量 (11g) のメーカー成分表示値を100gあたりに換算した。

米油



大豆油



エゴマ油



加熱時間 0 24 48 72 120 168(h)

図1. 試料油の加熱による着色変化

表2 加熱処理油の分析値

	加熱	PV*	CV(Bu)	AV <sup>a)</sup>	AV	PV*+CV(Bu)+AV	PC% <sup>b)</sup>
	h	meq/kg	meq/kg	meq/kg	KOHmg/g	meq/kg	
米油	0	2.1	11.7	1.0	0.06	14.8	0.8
	24	4.6	56.0	3.6	0.20	64.2	24.8
	48	2.5	72.5	16.3	0.91	91.3	37.2
	72	3.2	88.9	22.4	1.26	114.5	43.6
	120	4.8	108.9	34.4	1.93	148.1	54.6
	168	7.0	125.4	43.3	2.43	175.7	62.3
大豆油	0	1.2	12.4	1.8	0.10	15.4	3.2
	24	2.1	38.7	4.3	0.24	45.1	20.7
	48	2.0	67.8	8.7	0.49	78.5	38.5
	72	2.9	69.0	11.1	0.62	83.0	50.0
	120	4.8	102.2	18.8	1.05	125.8	59.5
	168	4.9	109.4	24.6	1.38	138.9	67.5
エゴマ油	0	2.1	4.8	2.8	0.16	9.7	0.0
	24	0.4	20.6	3.9	0.22	24.9	8.9
	48	2.1	46.3	5.6	0.31	54.0	15.0
	72	2.3	59.4	5.8	0.33	67.5	24.5
	120	6.5	123.6	14.6	0.82	144.7	55.1
	168	5.4	108.8	23.7	1.33	137.9	60.1

a) AV(meq/kg)=AV(KOHmg/g)×1000/56.11

b) PC%=(試料g-非極性成分g)×100/試料g

達する時間は米油48h, 大豆油48~72h, エゴマ油87hであった(図2のCV(Bu)).

### 3・2・2. 加熱による酸価(AV)の時間変化

米油は大豆油やエゴマ油に比較してAVの上昇が速

かった(図2のAV, 図3). 食品衛生法の衛生規範では処理油はAV(KOHmg/g)が2.5を超えてはならないと規定されているが, 米油においてもこの値までは余裕があった(図3). この加熱条件では水分の混入が無く加水分解による遊離脂肪酸の生成が無いため

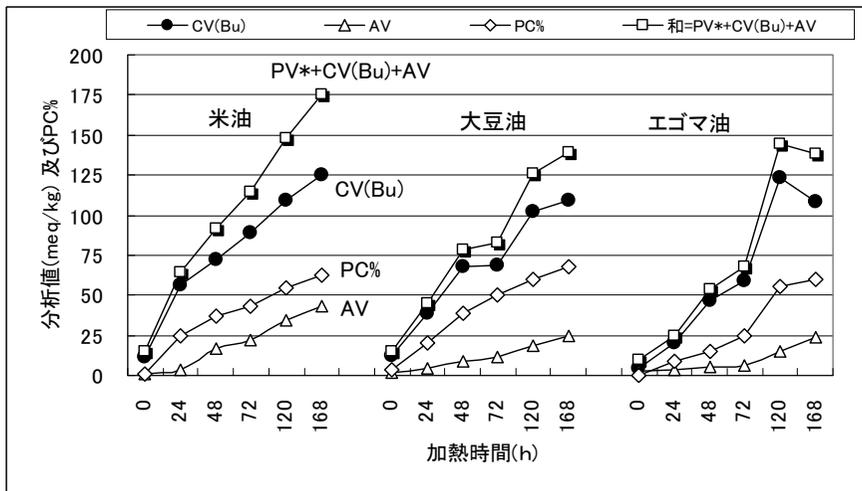


図2 CV(Bu), AV, PC% 及び和 (=PV\*+CV(Bu)+AV) の時間変化

PC% は極性化合物重量 %。他の分析値はいずれも単位は meq/kg。

CV(Bu) の単位は  $\mu\text{mol/g}$  だが、meq/kg で示した。

揚げ処理用油脂規格基準 CV 上限値 50 (ブタノール法では74.6に相当) に達した時間：  
米油48h, 大豆油72h, エゴマ油87h

廃棄基準 PC%25に達した時間： 米油24h, 大豆油30h, エゴマ油72h

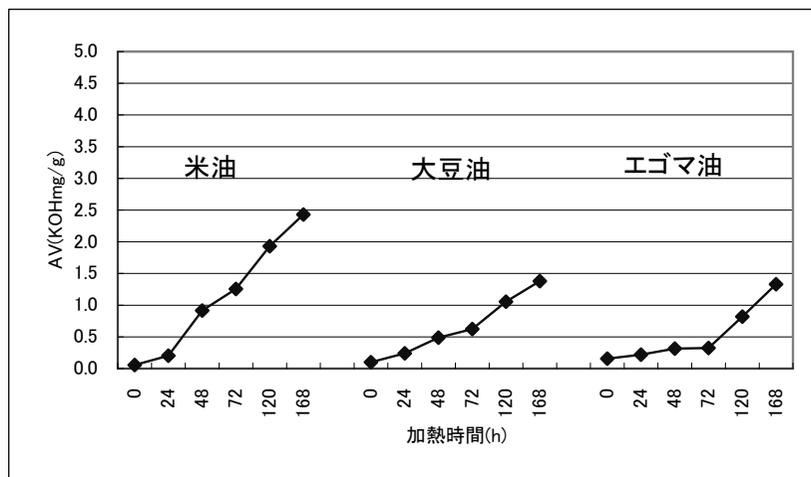


図3 AV(KOHmg/g) の時間変化

AV 1.0に達する時間 米油56h, 大豆油120h, エゴマ油140h

AV 2.5に達する時間 米油 約168h, 大豆油, エゴマ油ともに168h より長い

に、油脂の酸化劣化によるカルボン酸の生成のみに AV が依存する為と思われることは前報で述べた<sup>12)</sup>。

AV(KOHmg/g) が 1 (=17.8meq/kg) に達する時間は米油56h, 大豆油120hで、エゴマ油は140hであった(図3)。

### 3・2・3. 加熱による過酸化物価 (PV\* 新法) の時間変化

いずれの油も PV\* は増加したが7以下で大きく増えることはなかった(表2のPV\*)。AOM 試験による種々の植物油脂の安定性評価では、米油>綿実油>ナ

タネ油>コーン油の順に安定性が高かったと報告されている<sup>2)</sup>。AOM 試験では加熱温度が100°C付近で過酸化物がそれほど速く分解する条件ではないので自動酸化を迅速に評価する手段として用いられているが、本報の加熱条件は揚げ物の処理温度180°Cで高温のため過酸化物が加熱により分解したため自動酸化のようなPVの増加がなかったと考えられる。PVは処理温度180°Cでは油の耐熱性の指標とはならない。

### 3・2・4. 極性化合物量(PC%)の変化

米油はPC%の増加が大豆油に比較して同等かやや少ない傾向がみられ(図2のPC%)、米油の耐熱性の良さを示している。エゴマ油は72hまではPC%の増加が大豆油や米油に比較してゆっくりで、不飽和度の高い油脂(表1のヨウ素価)としては予想外の挙動を示した。

PC%25に達する時間は、米油24h、大豆油30h、エゴマ油72hであった(図2のPC%)。PC%25に達した時、米油CV(Bu)56, AV(KOHmg/g)0.20, 大豆油CV(Bu)46, AV(KOHmg/g)0.30, エゴマ油CV(Bu)59, AV(KOHmg/g)0.33であった(表2)。この結果より180°Cでの連続加熱使用では米油や大豆油の場合は油の交換時期は24~30h程度と推定される。この結果は食品衛生法の加熱処理油の衛生規範CV(Bu)75(ベンゼン法CV50に相当)及びAV2.5に比較して低い値となりわが国の規範が欧米に比較して厳しくないことを示唆している。ただし欧米の規制値との正確な比較には揚げ種の水分や成分が混入する条件での検討が必要となる。

### 3・2・5. PV\*+CV(Bu)+AV 指標(=和)の時間変化

米油は大豆油に比してPC%の増加はやや少ないか同程度と判定される。一方CV(Bu)値の増加は米油が大豆油に比して幾分速めの傾向はあるが、大きな差ではなかった。米油は大豆油に比較してPV\*+CV(Bu)+AVの和の増加が速かったが、これはAVの増加が大きかったことによることが分かる(図2の和)。エゴマ油は72hまではPC%の増加、AVの増加、CV(Bu)の増加ともに他の油に比較して遅く結果的にPV\*+CV(Bu)+AVの和の増加が最もゆっくりでこの条件では劣化しにくい油といえる。本報での加熱酸化条件は試験管に油を静置しアルミバスで加熱するので、AOM試験のように強制的に空気を送り込んで加熱劣化をさせるのと異なり酸素の供給量が少ない

と考えられる。また本報での加熱温度が揚げ調理の温度170~180°Cであるのに対してAOM試験では100°C程度と低く、試験した試料の過酸化物価が100に達するまでの時間を測定するので、過酸化物の分解物であるカルボニル化合物やカルボン酸は測定されない。AOM試験は油脂の自動酸化に対する安定性を評価する試験中、迅速に結果がえられる試験法として採用されているので、本報の加熱劣化条件下での評価と基本的に異なる。不飽和度の高いエゴマ油が予想に反してPC%及びPV\*+CV(Bu)+AV指標ともに米油や大豆油に比較して劣化進行を示さなかったのは酸素の供給が比較的少ない加熱条件であったこと、また油中の様々な抗酸化物質の影響などが考えられる。前報<sup>12)</sup>と同様、PC%25は和の60付近に相当したので、和60が廃棄の目安になりうる。

### 3・2・6. トコフェロール(Toc)量の時間変化

米油はToc含量が元来少なく、トコトリエノールやオリザノールなど他の抗酸化物質を含むとしても $\alpha$ -Tocが24h後には消失しているの、PC%の増加速度が大豆油に近い挙動を示しエゴマよりも速かったと推定される(図4)。米油ではTocのHPLC分析において $\alpha$ -Tocの他に、Toc同族体以外の幾つかのピークが認められたが、同定していない。量的にも少なくとも24h後にはほとんど消失した。大豆油とエゴマ油のTocは $\gamma$ 体が多く次に $\delta$ で $\alpha$ は少なかった。エゴマ油は大豆油や米油の場合に比較してTocの消失速度が遅く長時間残存した。エゴマ油は72h加熱の時点でPC%25となり抗酸化物質 $\alpha$ -Tocがほぼ無くなりTocの合計量が新油の含有量の30%にまで減少していた。この時点までは抗酸化物質の作用により加熱劣化が抑制されていたことが考えられる。大豆油はTocの加熱による減少がはやく50h後にはToc合計量が新油の10%程度しか残存していなかった。エゴマ油中Tocの残存率が高い理由は不明であるが、Tocの残存は不飽和度の高いエゴマ油が米油や大豆油に比較して予想に反してPC%及びPV\*+CV(Bu)+AV指標ともに速い劣化進行を示さなかった要因の1つと考えられる。また、エゴマ油に含まれる様々なポリフェノールを含む抗酸化物質の相乗効果の影響と考えることもできる。PC%25の時点でTocの残存率は米油12%(24h)、大豆油35%(30h)、エゴマ油30%(72h)であった。

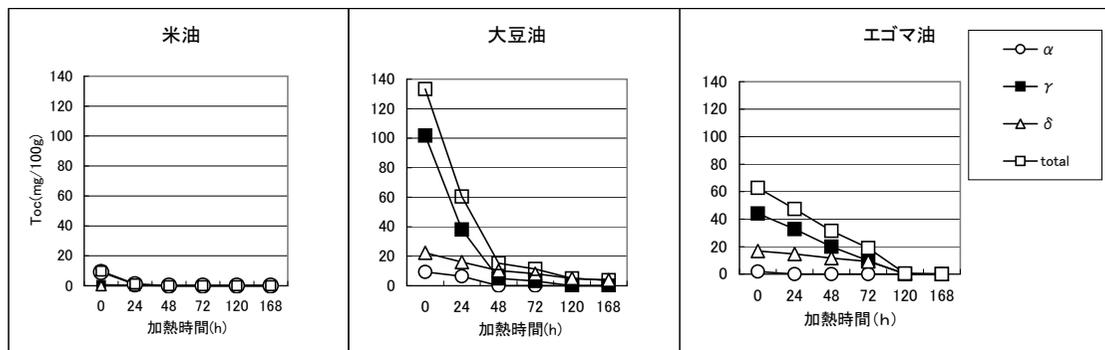


図4 トコフェロール (Toc) 量の時間変化

PC%25 到達時間および Toc 残存量：米油24h, 0.8mg (12%)；大豆油30h, 47.5mg (35%)；  
エゴマ油72h 18.9mg (30%)

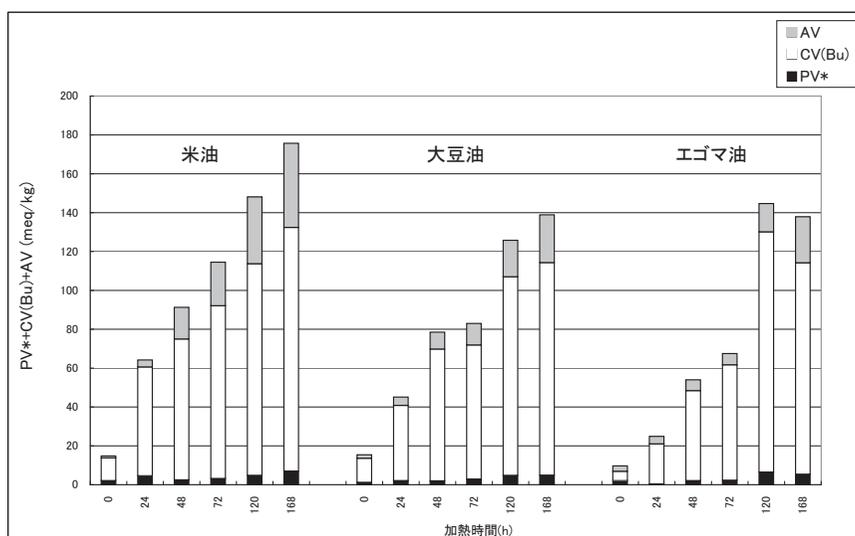


図5 PV\*,CV(Bu) 及び AV の時間変化

### 3・3. 各分析値と PC%の相関

図2に示したように、米油、大豆油及びエゴマ油ともに各油の CV(Bu)、AV、和 (=PV\*+CV(Bu)+AV) の時間変化と PC%の時間変化の傾向はよく似ている。特に和および CV(Bu) の変化と PC%の変化はよく一致していることがわかる。

油間で比較すると、エゴマ油が他の油に比べて各分析値の増加がやや遅い傾向があった。PV\*,CV(Bu) 及び AV の加熱による時間変化のうちで、特に大きな変化を示した分析値はいずれの油においても CV(Bu) であった (図5)。カルボニル化合物の生成が加熱劣化の主体であることがわかる。

PC%に対して和 (=PV\*+CV(Bu)+AV)、CV(Bu)、

AV をプロットしそれらの相関性を図6、図7、図8に示した。

本実験では前報と同様<sup>12)</sup>、和の値と PC%は最も高い相関が認められた (図6)。その相関の決定係数  $R^2$  は米油 0.98、大豆油 0.96 とエゴマ油 0.98 であった。PC25%に達したとき、和の値 (meq/kg) は米油 64~70、大豆油 53、エゴマ油 67~68 であった。

CV(Bu) と PC%は非常に高い相関が認められた (図7)。その相関の決定係数  $R^2$  は米油 1.00、大豆油 0.97 とエゴマ油 0.96 であった。今回の条件では CV(Bu) のみでも食用油間の加熱安定性の比較が可能と思われる。PC25%に達したとき、CV(Bu) は米油 55~56、大豆油 44~46、エゴマ油 56~59 であった。日本の管理

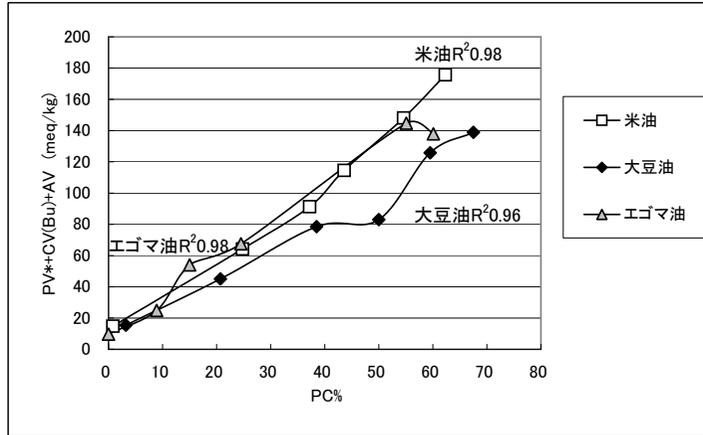


図6 PC%と和(=PV\*+CV(Bu)+AV)の相関性

線形近似 回帰式

米油 和 =  $2.60 \times \text{PC}\% + 4.69$ ,  $R^2=0.98$ , PC%25のとき 和 =  $70^{\text{a}}$ ,  $64^{\text{b}}$   
 大豆油 和 =  $1.89 \times \text{PC}\% + 5.81$ ,  $R^2=0.96$ , PC%25のとき 和 =  $53^{\text{a}}$ ,  $53^{\text{b}}$   
 エゴマ油 和 =  $2.26 \times \text{PC}\% + 11.5$ ,  $R^2=0.98$ , PC%25のとき 和 =  $68^{\text{a}}$ ,  $67^{\text{b}}$   
 但し <sup>a)</sup> 回帰式より求めた和の値, <sup>b)</sup> グラフより読み取った和の値。

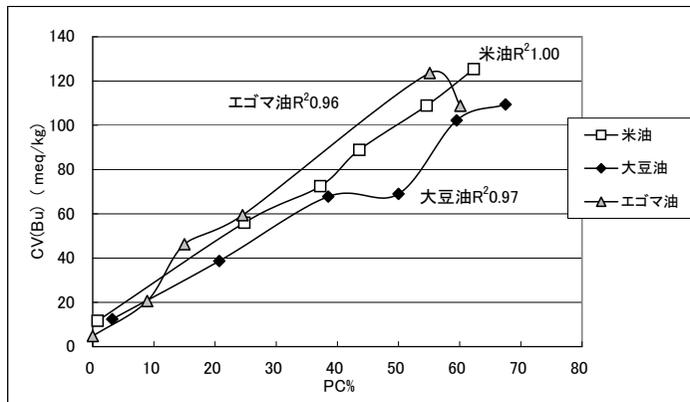


図7 PC%とCV(Bu)の相関性

線形近似 回帰式

米油  $\text{CV(Bu)} = 1.82 \times \text{PC}\% + 9.20$ ,  $R^2=1.00$ , PC%25のとき  $\text{CV(Bu)} = 55^{\text{a}}$ ,  $56^{\text{b}}$   
 大豆油  $\text{CV(Bu)} = 1.49 \times \text{PC}\% + 7.03$ ,  $R^2=0.97$ , PC%25のとき  $\text{CV(Bu)} = 44^{\text{a}}$ ,  $46^{\text{b}}$   
 エゴマ油  $\text{CV(Bu)} = 1.87 \times \text{PC}\% + 9.69$ ,  $R^2=0.96$ , PC%25のとき  $\text{CV(Bu)} = 56^{\text{a}}$ ,  $59^{\text{b}}$   
 但し <sup>a)</sup> 回帰式より求めたCV(Bu)値, <sup>b)</sup> グラフより読み取ったCV(Bu)値。

基準のベンゼン法 CV50 (ブタノール法 CV(Bu)75に相当する) までには未だ余裕がある。

AV と PC%間の相関性は和の値や CV(Bu) のように直線的な相関ではなく、PC%25で屈曲した (図8)。決定係数  $R^2$ は米油0.89, 大豆油0.89とエゴマ油0.88であった。PC25%に達した時、AVは米油0.20, 大豆油0.30, エゴマ油0.33であった。日本の管理基準 AV2.5

よりもかなり低い値であった。米油ではPC%25で酸価の増加の傾斜が大きくなり、PC%50~60付近までゆっくり増加した大豆油やエゴマ油と挙動が異なった。酸価の上昇は酸化によるカルボキシル基の生成によると考えられるが、極性化合物量の増加は大豆油やエゴマ油とあまり差がないので、米油は極性化合物のうち特にカルボン酸が生成しやすい油と言うことがで

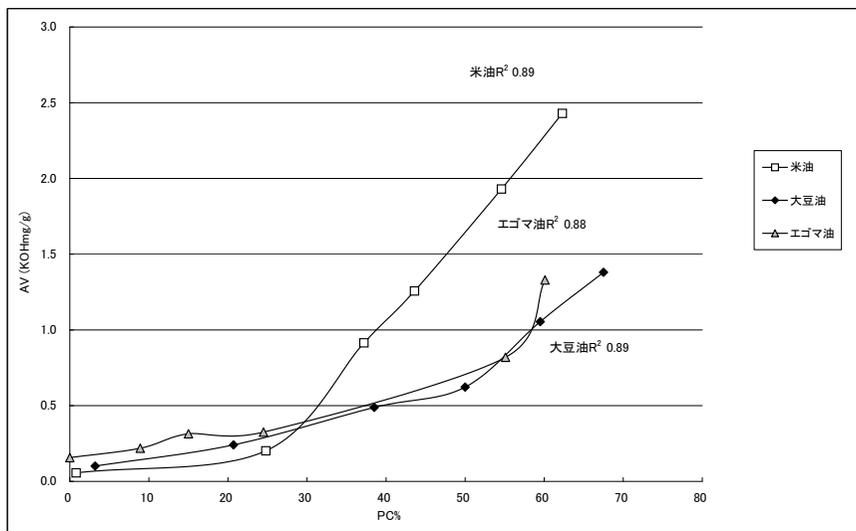


図8 PC%とAVの相関性

線形近似 回帰式

米油  $AV=0.040 \times PC\% - 0.355$ ,  $R^2=0.89$ , PC%25のとき  $AV=0.64^a)$ ,  $0.20^b)$ 大豆油  $AV=0.019 \times PC\% - 0.106$ ,  $R^2=0.89$ , PC%25のとき  $AV=0.37^a)$ ,  $0.30^b)$ エゴマ油  $AV=0.017 \times PC\% + 0.056$ ,  $R^2=0.88$ , PC%25のとき  $AV=0.49^a)$ ,  $0.33^b)$ 但し <sup>a)</sup> 回帰式より求めた AV 値, <sup>b)</sup> グラフより読み取った AV 値.

きる。

### 3・4. 自動酸化に対する安定性

米油, 大豆油およびエゴマ油の自動酸化に対する安定性を前報<sup>12)</sup>と同様の方法で評価した。PV\*+CV(Bu)+AVの変化を図9に示す。またToc量の変化を図10に示す。米油, 大豆油ともに28d後にPV\*が増加したがCV(Bu)やAVは大きな変化はなかった。一方, エゴマ油はPV\*が著しく増加しCV(Bu)もかなり増加した。またAVも増加した。エゴマ油は自動酸化しやすい油と言える。これはヨウ素価がエゴマ油は178であり, 大豆油133や米油99に比較して高く,  $\alpha$ -リノレン酸が多く不飽和度が高いことが主因と考えられる。米油はオレイン酸およびリノール酸主体の油脂でオレイン酸の割合が多く, 一方で大豆油はリノール酸が主体で次いでオレイン酸の多い油脂であるので, 不飽和度は大豆油の方が高いが, 自動酸化に対する安定性は大きな差はなかった。これらの結果について油中の抗酸化物質の関与が考えられる。米油はToc量が少なく, 大豆油はToc量が多いが28d後の自動酸化における減少は両者とも比較的少なかった(図10)。またエゴマ油はToc量が大豆油ほど多くはないが, 28d後の自動酸化においてToc合計量が約半分に減少し, 減少割合

が大きかった。

加熱劣化と自動酸化とは傾向が異なっていて, 自動酸化しやすいエゴマ油は, 加熱劣化では今回の条件で劣化が遅かった。酸素供給速度, 抗酸化物質などの関与が考えられるが, 今後の検討課題と考えられる。

### 要約

米油の加熱安定性をPC%, PV, CV(Bu), AV, PV+CV(Bu)+AV指標及び残存Toc量により大豆油およびエゴマ油と比較して評価した。米油は加熱時間によるPC%の増加が大豆油と同程度であったので加熱安定性にあまり差がないと判断されたが, PV+CV(Bu)+AV指標での評価ではAVの増加の寄与が大きくカルボン酸等の酸成分が生成しやすい油であることが確認された。PV+CV(Bu)+AV指標では米油が大豆油に比べて48h以降に大きな増加となったが, これは米油のTocが消失した時点と一致しており, Tocの消失により加熱劣化が進んだと考えられる。エゴマ油は不飽和度の高い油脂で自動酸化試験においてはPVの増加が他の油に比べて著しく大きくなったにもかかわらず, PC%及びPV+CV(Bu)+AV指標ともに米油や大豆油に比較して加熱安定性が劣ることはなく, 特にTocが長時間残存し72hまではむしろ

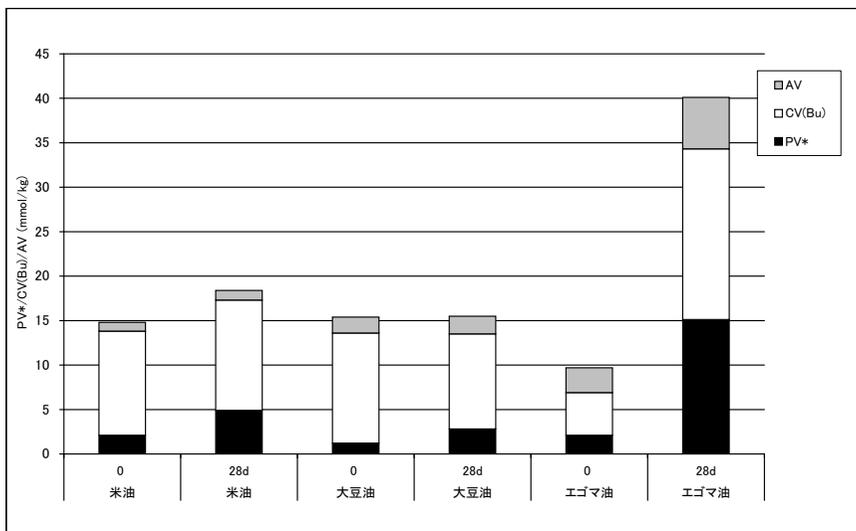


図9 自動酸化（室温28日間）におけるPV\*+CV(Bu)+AVの変化

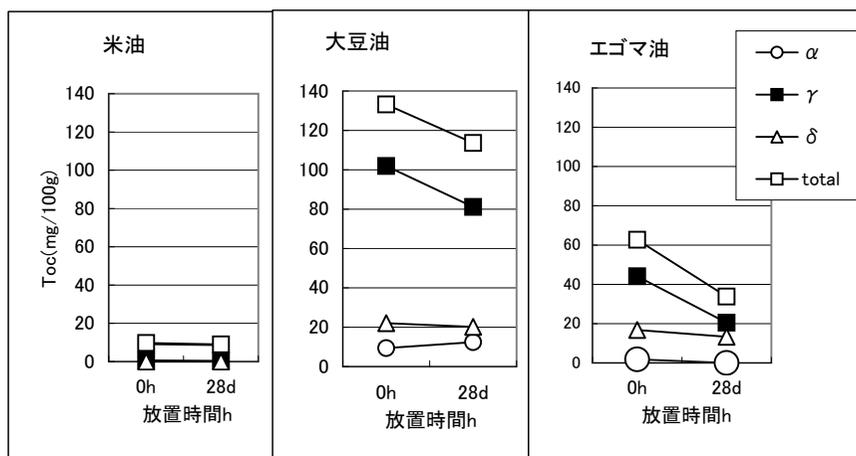


図10 自動酸化におけるトコフェロール量の変化

ろ加熱劣化は小さく Toc が消失した120 h で急増した。この結果は空気との接触面積の小さい試験管中で酸素供給量が少ないために起こる現象と推定された。食用油の加熱安定性は従来から言われている脂肪酸組成（不飽和度）、抗酸化物質の種類と量だけでなく、空気供給量等によりかなり結果が変わることが推測された。

#### 謝辞

試料を提供していただきました太田油脂株式会社に感謝いたします。また本研究を遂行するに当たり食品科学研究室に在籍して研究に従事した卒業研究生の皆さま

んに心から感謝申し上げます。

#### 文献

- 1) 農林水産省, 食糧需給表 平成20年度.
- 2) 谷口久次, 橋本博之, 細田朝夫, 米谷俊, 築野卓夫, 安達修二, 米糠含有成分の機能性とその向上, 日本食品科学工学会誌, 59-7, 301-318 (2012).
- 3) 齋藤典幸, 伊草久夫, こめ油, 戸谷洋一郎 (監修), 油脂の特性と応用, 初版, 幸書房, 91-108 (2012).
- 4) Gunstone FD, Major Sources of Lipids. In : Lipid technologies and applications, Gunstone FD, Padley FB, (eds.), Marcel Dekker, Inc, 39-40 (1997).

- 5) 鈴木慎次郎, 手塚朋通, 梶原寿美子, 久我達郎, 人の血清コレステロールに及ぼす食用油の影響 (その5) こめ油の影響, 栄養学雑誌, **20**, 139-141 (1962).
- 6) 鈴木慎次郎, 大島寿美子, 食用油脂の混合が人の血清コレステロール水準に及ぼす影響 (その1) こめ油とサフラワオイルの混合, 栄養学雑誌, **28**, 3-6 (1970).
- 7) 日本油化学会編, 油脂・脂質の基礎と応用, 260 (2005).
- 8) Fukazawa T, Ishida S., Maruyama T, Yanagita T, Determination of trace protein in oils and fats by fluorescence spectrophotometer, *J. Oleo Sci.*, **53-5**, 239-245 (2004).
- 9) 藤野安彦, 間野康男, 玄米の脂質の種類と脂肪酸組成, 栄養と食糧, **25-6**, 472-474 (1972).
- 10) 鈴木保宏, 脂質分解酸化酵素欠損イネの開発による米油生産性向上および貯蔵性改良に関する育種的試み, *Foods & Food Ingredients Journal of Japan*, **217-3**, 275-283 (2012).
- 11) Yuki E, Ishikawa Y, Tocopherol contents of nine vegetable frying oils, and their changes under simulated deep-fat frying conditions, *J. Am. Oil. Chem.Soc.*, **53**, 673-676 (1976).
- 12) 市川和昭, 食用油の加熱劣化の評価－PV/CV/AV値と極性化合物の相関－, 名古屋文理大学紀要, **12**, 121-130 (2012).
- 13) 市川和昭, 石井貴子, 小山吉人, 食用油脂の過酸化物価の簡易測定法, 油化学, **45-4**, 355-359 (1996).
- 14) 日本油化学会, 基準油脂分析試験法2. 3. 1-1996
- 15) 日本油化学会, 基準油脂分析試験法 暫13-2003
- 16) 日本油化学会, 基準油脂分析試験法2. 4. 1. 1-1996