

平成 30 年 6 月 21 日現在

機関番号：36101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K00803

研究課題名(和文) 含有フェノールの構造変化を利用した調理油の新規品質評価法

研究課題名(英文) Quality evaluation methods of cooking oils using the structural changes of contained phenols

研究代表者

増田 晃子(MASUDA, Akiko)

四国大学・生活科学部・准教授

研究者番号：80631720

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：調理油は現代の食生活に欠かせないものであるが、油の不飽和脂肪酸は酸化されやすく酸化分解により有害成分を生成するという問題がある。

油糧植物由来のフェノール成分が油中に微量存在するが、これらが油の初期酸化を調べる指標となる可能性があると考え、フェノール成分の化学構造の変化に基づいた調理油の品質評価法を確立することを目指し、各種調理油の極性画分の抗酸化性測定やフェノール成分の同定等を行った。

研究成果の概要(英文)：Although cooking oils are indispensable for modern dietary life, unsaturated fatty acids of oils are easily oxidized, and there is a problem that harmful components are produced by oxidative decomposition.

Phenolic components derived from oil plants in oils could be the indicators of the initial oxidation of oils. In this study, antioxidant properties of polar fractions of various cooking oils have been investigated and phenolic components have been identified, for establishment the quality evaluation methods of cooking oils by using the structural changes of contained phenols.

研究分野：複合領域

キーワード：調理油 抗酸化性 フェノール成分

## 1. 研究開始当初の背景

調理油は様々な調理法で用いられ、また加工済み食品にも相当量使用されており、現代の食生活に欠かせない存在となっている。ところで油の不飽和脂肪酸部は、体内での有用性が認められているが、酸化されやすいという化学的性質がある。油が酸化されると栄養価が下がることに加え、有害な酸化分解物を生成するといった問題があり、調理油は使用時の品質管理に注意を要する食材である。

現在利用されている調理油の品質評価法は、不安定な過酸化物を測定する方法や、有毒な酸化分解物の生成後これらの一部を検出し測定する方法である。分解物が生成する前の初期酸化の段階で、安定物質を測定する品質評価法の開発が望まれている状況である。

## 2. 研究の目的

調理や食品加工の過程で、油から発生する過酸化物を定量することは難しく、また油を使用し続け有毒な酸化分解物が発生してから行うこれまでの調理油の品質評価では、食の安全性が確保できない。

本研究では、あらかじめ調理油に含まれている油糧植物由来のフェノール性成分の変化を利用した油の初期酸化測定法の確立を目指し、抗酸化性フェノール性成分を、酸化を防ぐという側面だけでなく、新たに食品の安全性において活用していくことを目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1) 調理油の抗酸化性

食用調理油に2倍量のメタノールを加えて攪拌し分配抽出した抽出液について、DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) の安定ラジカル消失 (515nm の吸光度減少) を指標とした抗酸化性を測定した。(マイクロプレートリーダー、及び活性測定試料液: 調理油メタノール抽出液 100  $\mu$ L、5mMDPPH 6  $\mu$ L、メタノール 194  $\mu$ L の混合液を使用)。試料として以下の23種の市販油を入手し実施した: アーモンド油、麻の実油、アボカドオイル、亜麻仁油、えごま油、オリーブ油、くるみ油、グレープシードオイル、コーン油、ココナッツオイル、ごま油、こめ油、サチャインチ油、しそ油、大豆油、椿油、なたね油、ピーナッツ油、ひまわり油、ヘーゼルナッツ油、ベニ花油、マカダミアナッツ油、綿実油。90%以上の強いラジカル消去活性を示した試料についてはメタノール抽出液を希釈して再測定し、試料の活性強度順を得た。

### (2) 調理油に含まれる抗酸化性フェノール分析

ODS (オクタデシルシリル化シリカゲル) カラムやPDA (フォトダイオードアレイ) 検出器を接続したHPLC (高速液体クロマトグラフィ) 分析システムで、調理油の極性画分に

ついて、フェノール成分を想定し280 nm や320 nm 等での多波長同時分析 (全フェノール分析) を行った。移動相はリン酸水とアセトニトリルの組成を変えたグラジエント分析である。調理油の極性画分はメタノールやメタノール-水混合液による分配抽出、あるいは固相抽出によるヘキサン可溶部除去後の水メタノール抽出により得た。

全フェノール分析した調理油試料について、HPLC を用いた DPPH 添加実験を行い、HPLC で検出されるピークの減少やピークの保持時間の変化から、調理油に含有されている抗酸化性成分の存在を確認した。

トコフェロール類の定量は順相の HPLC 分析で行った。

### (3) 調理油の極性抗酸化性成分の同定

(2)の方法で存在を確認した抗酸化性成分について、分取クロマトグラフィによる精製単離後の機器分析による化学構造決定、あるいは標品との比較による同定を行った。

また油の色については測色色差計で測定した。

## 4. 研究成果

### (1) 調理油の抗酸化性

図に DPPH ラジカル消去活性を指標とした調理油の極性画分の抗酸化性測定の結果を示した。多くの試料が高いラジカル消去率を示すという結果が得られ、調理油中の抗酸化性フェノール成分の存在が示唆された。ラジカル消去率が90%以上のものについては希釈液について再測定し、抗酸化性の活性強度順を得た。

・ラジカル消去率 50%未満: アーモンド油 (11%) < ココナッツオイル (15%、20%) < マカダミアナッツ油 (23%) < アボカドオイル (26%、33%) < 椿油 (39%)

・ラジカル消去率 50%以上 80%未満: ベニ花油 (58%) < ピーナッツ油 (59%) < ヘーゼルナッツ油 (65%)

・ラジカル消去率 80%以上: 麻の実油 (93%)、亜麻仁油 (82%、91%)、えごま油 (85%、93%)、オリーブ油 (85%、91%)、くるみ油 (83%)、グレープシードオイル (93%、94%)、コーン油 (91%、96%)、ごま油 (92%、93%)、こめ油 (94%)、サチャインチ油 (95%)、しそ油 (91%)、大豆油 (91%、92%)、なたね油 (86%、94%)、ひまわり油 (86%、88%)、綿実油 (94%)

上記スクリーニング測定でラジカル消去率の高い(80%以上)これらの試料については、希釈後の測定や複数種の調理油を検討に加え活性強度順を求めた。その結果、ごま油(非焙煎>焙煎)、エキストラバージンオリーブ油、サチャインチ油がほぼ同等>大豆油、えごま油、麻の実油がほぼ同等であった。それに続くものは、コーン油、グレープシードオイル>なたね油、綿実油>亜麻仁油、こめ油>しそ油であり、これらは複数のピュアオリーブ油が示した活性と同程度であった。

以上の結果において活性の低い油はアーモンド油、アボカドオイル、ココナッツ油、椿油、マカダミアナッツ油で、比較的大きな種子から製造された調理油であり、いわゆるナッツ系の油の多くは抗酸化性フェノールの存在量が少ないと推察された。(2)以降ではこれらを除外し、ラジカル消去活性の強いその他の調理油で実施した。

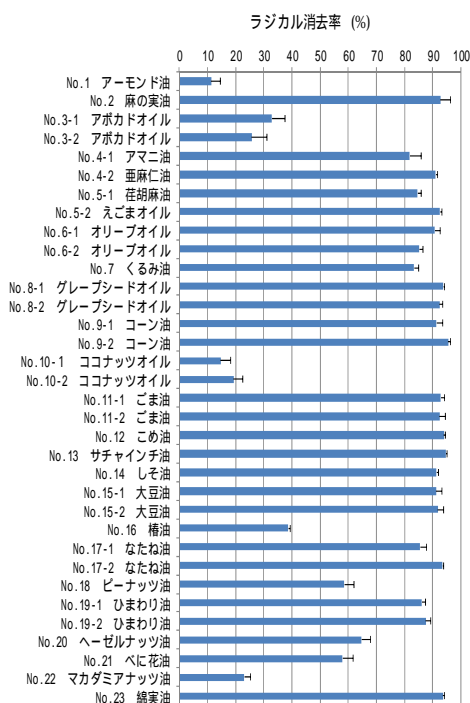


図 調理油メタノール抽出液の DPPH ラジカル消去活性

## (2)調理油の全フェノール分析

(1)において極性画分が強い抗酸化性を示した調理油 - オリーブ油 (エキストラバージン)、サチャインチ油、ごま油、えごま油に、新たに測定しメタノール抽出液が高いラジカル消去活性 (91%) を示したチアシード油を試料に加え、これらについて成分分析を行った。まず HPLC 分析システムの移動相比率を試料ごとに変えながら、多くのフェノール成分をピーク分離させた同時分析条件を検討し、その後その分析条件を用いて DPPH 添加実験による抗酸化性成分のピーク検出を行った。

その結果、サチャインチ油についてはトコフェロール類の他に今回の試料濃度では極性抗酸化性成分の存在が確認できず、(1)における強い抗酸化性はメタノール抽出時に一部コロイド化して極性画分に含まれてくるトコフェロール類によるものと推察した。植物から得られる油、特に精製度の低い油にはサポニンなども微量含まれると考えられ、これらの乳化作用によりメタノール抽出液に油滴コロイドに溶解した疎水性抗酸化成

分が含まれてくることが考えられた。

一方、オリーブ油、えごま油、チアシード油には比較的高極性に抗酸化性成分のピークを検出した。

## (3) 調理油の極性抗酸化性成分の同定

標品との比較により、(2)においてオリーブ油の分析でみられた抗酸化性成分はこれまでにオリーブでの存在が知られている抗酸化性成分のオレウロペインとは異なるものであり、またチアシード油の抗酸化性成分はシソ科に多い抗酸化フェノールのルテオリンやロスマリン酸とは異なるものであった。オリーブ油では色 (黄色味) の強い成分が抗酸化性を示していた。これらは本研究期間においては構造未定であるが、食品成分による安全な油の初期酸化測定法に活用できることが期待され、今後の研究課題としたい。

また、えごま油について複数種の試料の抗酸化性を調べたところ、色 (黄色味) の濃さと抗酸化性の強さが正の相関を示す傾向がみられた。さらに、えごま油の抗酸化性の強さの違いは、トコフェロール類の含有量の違いによらないことが定量結果より示唆された。えごま油でピーク検出されてくる複数の抗酸化性成分は、機器分析や標品との比較により、ルテオリン、ロスマリン酸、カフェ酸であると同定した。えごま油については、これらの成分が速やかにラジカル消去し HPLC においてピーク消失する挙動を利用し、油の酸化においても初期に発生する過酸化脂質ラジカルをトラップしながら構造変化し、油の酸化測定に利用できると考えられる。油の新規品質評価法として確立するためには、含有量や HPLC クロマトグラムでのピーク分離状況からロスマリン酸が酸化マーカーになりうる可能性が高いが、さらなる検討が必要である。

現在これまでに得られた研究結果を論文としてまとめ、学術誌に報告することを計画している (*Journal of Science and Vitaminology* 投稿中)。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 0 件)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：

種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況（計 0 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

増田 晃子 (MASUDA, Akiko)  
四国大学・生活科学部・准教授  
研究者番号：80631720