

(Memoirs of the Faculty of Education and Human Studies)
 (Akita University (Natural Science))
 70, 99 – 110 (2015)

中国産及び日本産菜種油の安全性と品質の評価

黄 鐘倩, 鈴木 景子, 池本 敦

Evaluation of Safety and Quality of Rapeseed Oil Made in China and Japan

Zhongqian HUANG, Keiko SUZUKI, and Atsushi IKEMOTO

Division of Regional Studies, Faculty of Education and Human Studies, Akita University

Abstract

Rapeseed (canola) oil contains moderate amount of n-6 fatty acid such as linoleic acid and relatively high amount of n-3 fatty acid such as α -linolenic acid. Therefore it is considered to be useful for improvement of the essential fatty acid balance. However, previous studies showed that rapeseed oil shortened the survival of SHRSP rats compared with soybean oil. These results indicate the possibility that rapeseed oil contains minor harmful compounds. In this study, we evaluated the safety of rapeseed oil made in China and Japan. Using several cell lines, we did not detect the marked toxicity of these rapeseed oil as compared with soybean oil. We also measured some indexes for the quality of edible oil such as fatty acid composition, polyphenol content, antioxidant activity, acid value (AV), peroxide value (POV), viscosity and color tone. The correlations between these indexes and components were discussed.

Keywords : Linoleic acid, α -Linolenic acid, canola oil, fatty acid composition, toxicity, peroxide value

1. 緒言

食用油の安全性及び有効性について議論する時、過去には動物性か植物性かといった分類がなされていた。植物性油脂の主成分であるリノール酸の血清コレステロール値低下作用は一過性で、長期投与では効果がないと報告され、脂肪酸の種類によって食用油脂を分類した方が合理的であることが分かってきた⁽¹⁾。現在、油脂はそれに含まれる脂肪酸の体内での代謝の違いによって、飽和脂肪酸、一価不飽和脂肪酸、多価不飽和脂肪酸に分類される。

植物油はエネルギー、脂肪酸、ビタミンEの給源だ

けではなく、脂溶性微量成分の吸収も促進している。近年、食事の欧米化が進み、n-6系脂肪酸が過剰摂取の状態、n-3系が不足している。バランスを適正化するために、n-6系のリノール酸含量が低く、n-3系の α -リノレン酸含量が高い植物油が望まれる⁽²⁾。

菜種油及び大豆油は世界三大主要植物油であり⁽³⁾、日本の家庭で使用される食用油脂の大半を占めている。菜種油はリノール酸が控えめで、 α -リノレン酸が11.2%と比較的多い。これに対して、大豆油はリノール酸含量が高く、 α -リノレン酸が7.6%と低いことから、必須脂肪酸バランスの改善には、菜種油の方が有用である(図1)。

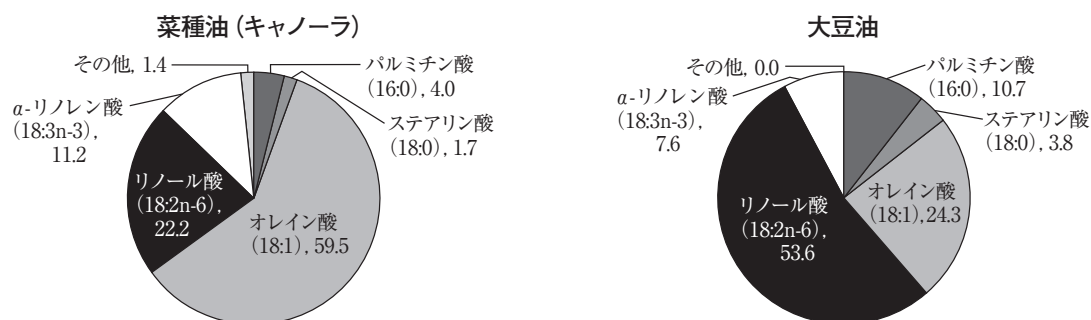


図1. 菜種油と大豆油の脂肪酸組成 (%)

しかし、先行研究において、脳卒中易発症性高血圧自然発症ラット (SHRSP) に10%の油脂を含む餌を与えて生存率などが調べられた実験では、菜種油 (キャノーラ) を摂取した場合、大豆油摂取群と比較して寿命を著しく (食塩負荷なしの条件では40%前後) 短縮した⁽⁴⁾。n-3系脂肪酸含量の高いシソ (エゴマ) 油や魚油は、n-6系脂肪酸であるリノール酸含量の高い大豆油より寿命を約10%程度延長した。以上の結果から、菜種油 (キャノーラ) には脂肪酸バランスでは説明できない微量有害因子が存在し、脳卒中発症を促進することで寿命を短縮したと考えられた⁽⁵⁾。

その他の油脂では、n-3系脂肪酸含量の高いフラックス (亜麻仁) 油の寿命や動物性脂肪のバターやラードの寿命が長く、n-6系脂肪酸含量の高いゴマ油や紅花 (サフラワー) 油の寿命が1割程度低かった。また、オリーブ油や高オレイン酸紅花油、高オレイン酸ひまわり油、月見草油、コーン油、硬化大豆油 (水素添加)、硬化菜種油 (水素添加) などの油脂が大幅に寿命を短縮した。これらの油脂には脂肪酸バランスでは説明できない微量有害因子が存在すると考えられる^(4,5)。

中国の家庭では日本と同じく、大豆油と菜種油を食用油脂として使用している。中国では、原材料から搾油したままの未精製の菜種油が最も使用されている。これらの菜種油は色が最も濃く、沈殿がある。市販されている菜種油の場合でも、日本の菜種油ほど精製されていない状態となっている。また、中国では様々な品種の菜種から油脂を製造している。以上のような産地や製造過程の違いによってそれぞれの菜種油の成分が異なることから、日本産の精製された菜種油よりも中国の菜種油の方が微量有害成分の含量が多い可能性が考えられる。また、食用油脂は地域によって製造工程も違う。そのため、

主成分である脂肪酸組成も違っている可能性が考えられる。

菜種油の微量有害成分が同定されていないため、本研究では、微量有害成分を追跡可能な試験管レベルでの活性の測定方法を確立することを目的とした。そのために菜種油に特徴的な生理作用を培養細胞レベルで探索し、特に精製工程が簡略化されている中国産の菜種油に着目して、日本産との相違や、微量有害成分、油脂成分や安全性指標について分析することを計画した。

2. 実験及び調査方法

中国産菜種油の収集

中国産の菜種油8種類、調合食用油1種と椿油2種、合計11種の食用油を収集した (表1)。そのうち、⑤番と⑧番目の菜種油の色がととても濃かった。

日本産菜種及び大豆粕抽出物の作製

菜種粕と大豆粕各100gに70% EtOH 500mlを加え、室温で24時間 (一晚) 振とうさせた後、3000rpmで10分間遠心分離し、上層を濾紙で濾過し別のナスフラスコに回収した。その後、ナスフラスコに移しかえてロータリーエバポレータによる減圧乾固 (water bathは40℃を目安に設定)、凍結乾燥機による凍結乾燥を行った。抽出物は固形物として菜種粕8.45gで、大豆粕9.24gが得られ、それぞれを42.25ml、46.2mlの70% EtOHに溶解し、0.2g/mlに調製した。

細胞の培養

実験には、ヒト卵巣ガン細胞株 OVCAR-3、ヒト白血病細胞株 U937、ヒト肺胞基底上皮腺ガン細胞 A549、マウスメラノーマ細胞株 B16 4A5、マウス脂肪前駆細胞

表1. 中国産食用油の基本情報

番号	品名	値段	産地	製造	製造者
①	金健一級菜種油	1377円/5L	湖南省常德市	压榨一級	湖南省金健米業株式会社
②	金健純正菜種油	1360円/5L	湖南省常德市	压榨一級	湖南省金健米業株式会社
③	道道全純正菜種油	1122円/5L	湖南省岳陽市	浸出	湖南巴陵油脂有限会社
④	道道全压榨菜種油	1190円/5L	湖南省岳陽市	压榨一級	湖南巴陵油脂有限会社
⑤	道道全濃香菜種油	1343円/5L	湖南省岳陽市	压榨四級	湖南巴陵油脂有限会社
⑥	香谷坊一級菜種油	1122円/5L	湖北省荊州市	浸出一級	中粮粮油工業有限会社
⑦	福臨門一級菜種油	1124円/5L	江蘇省蘇州市	浸出	中粮東海粮油工業有限会社
⑧	地元産菜種油 (華油9号)	340円/1KG	湖南省懷化市	生压榨 (機械でろ過)	
⑨	地元産椿油 (山茶油)	680円/1KG	湖南省懷化市	生压榨 (機械でろ過)	
⑩	地元産椿油 (山茶油)	1020円/1KG	湖南省懷化市	生压榨 (機械でろ過)	
⑪	山潤椿油・菜種油 (食用調和油) → 椿油+菜種油+トウモロコシ油	1054円/4.5L	湖南省平江市	压榨・浸出	湖南山潤油茶科学技術開発有限会社

胞株 3T3-L1, マウス骨格筋細胞株 C2C12 を用いた。OVCAR-3 細胞と U937 細胞の培養には, RPMI 1640 を基礎培地として用い, 10% (v/v) ウシ胎児血清 (Fetal Bovine Serum, FBS), 100 µg/ml ペニシリン・ストレプトマイシンを添加し, 37 °C・5% CO₂ の条件の下で培養した。培地は 3 日に 1 回希釈して継代した。A549 細胞, B16 melanoma 4A5 細胞及び C2C12 細胞の培養には, DMEM を基礎培地として用い, 10% (v/v) ウシ胎児血清 (Fetal Bovine Serum, FBS), 100 µg/ml ペニシリン・ストレプトマイシンを添加し, 37 °C・5% CO₂ の条件の下で培養した。培地は 3 日に 1 回希釈して継代した。3T3-L1 細胞の培養には, DMEM を基礎培地として用い, 10% (v/v) 仔ウシ血清 (Calf Serum, CS), 100 µg/ml ペニシリン・ストレプトマイシンを添加し, 37 °C・5% CO₂ の条件の下で培養した⁽⁵⁾。培地は 3 日に 1 回交換し, その際に 1/10 希釈して継代した。

細胞毒性の測定

5 × 10³ 個の細胞を 90 µl の培地で 96 well のプレートに 37 °C・5% CO₂ の条件の下で 24 時間培養した。培養後, 調整した各濃度の油脂を 10 µl 添加しさらに同条件下で 48 時間培養した。培養後 10 µl/well の Cell Counting Kit-8 を添加し, 30 秒攪拌して, 1 ~ 4 時間後の吸光度を 450 nm/655 nm の波長で micro plate reader を用い測定した。

脂質の抽出とガスクロマトグラフィー (GC) による定量分析

Bligh & Dyer 法による脂質の抽出を行い⁽⁶⁾, 抽出した脂質を窒素乾固して GC による分析を行った。1 ml 5% HCl-MeOH を加え, 攪拌した後, 100 °C で 1 時間保温した。室温に戻した後, 1 ml H₂O, 2 ml 石油エーテルを加え, 攪拌, 遠心し, 上層を抽出した。さらに残った下層に, 2 ml 石油エーテルを加え, 攪拌, 遠心し, 上層を抽出した。抽出したものを窒素乾固し, 硫酸ナトリウムで脱水した石油エーテルで溶解し, GC に注入し, 脂肪酸を測定した。

Folin-Denis 法による総ポリフェノール量測定

結果の定量化のため, 没食子酸を 20 µg/ml に調製したものを用いて検量線を作成した。5, 10, 15, 20 µg/ml に調製してスタンダードとした。サンプルを 2 µl ずつとり, フォーリン試薬を 500 µl 加えて攪拌し, 3 分間室温放置後, 10% (w/v) 炭酸ナトリウムを 500 µl 添加して攪拌し, 室温で 60 分間放置した。その後, 分光光度計で 700 nm の吸光度を測定した。

DPPH を用いた抗酸化能 (ラジカル捕捉活性) の測定

菜種粕及び大豆粕 70% EtOH 抽出物の抗酸化活性の検討のため, DPPH を用いた測定を行った。まず 100 µM DPPH in EtOH を調製した。結果の定量化のため, Trolox を MeOH に溶かし, 0, 0.5, 1, 1.5, 2 mM に調製してスタンダードとした。100 µM DPPH 1 ml にサンプルを 20 µl 加え攪拌し, 室温, 暗所で 30 分間放置した。その後, 分光光度計で 517 nm の吸光度を測定した。

酸価の測定

日本油化学会により制定された基準油脂分析試験法を参考とし, 各種油脂 0.5 g を測りとった。中性溶剤 (ジエチルエーテル, 99.5vol% エタノール 1 : 1 の混合溶剤 100 mL にフェノールフタレイン指示薬約 0.3 mL を加えた) 2 ml を添加し, 油脂が完全に溶けるまで十分に振った。水酸化カリウム 7 g を二酸化炭素を含まない水に溶解して 1,000 mL とした 0.1 mol/L 水酸化カリウム標準液で滴定し, 指示薬の変色が 30 sec 続いたときを中和の終点と定めた。

過酸化物質の測定

日本油化学会により制定された基準油脂分析試験法を参考とし, 各種油脂 0.5 g を測りとった。溶剤 (酢酸と 2,2,4-トリメチルペンタン (イソオクタン) を 3 : 2 (vol) に混合した) 2 ml を加え, 静かに手で弾いて油脂を完全に溶かした。その後, 飽和ヨウ化カリウム溶液 33.3 µl を加え, Voltex で 1 min 振り混ぜた後に, 5 min 暗所放置した。サンプルを取り出してから, 2 ml の水を添加し, 10 秒間転倒混して完全に溶かした。その後, 10% トウモロコシデンブ溶液 16.7 µl を加えた。そして, 振りながら, 0.01 mol/L チオ硫酸ナトリウム標準液で滴定し, デンブンによる発色が消失した時を終点とした。

粘度の測定

中国産と日本産油脂の違いを明らかにするために, 粘度の測定を行った。ガラス製試料管に各油脂を 5 g ずつ取って, 振動式粘度計 SEKONIC VM-10 で粘度を測った。粘度は温度によって多少上下する可能性が高いと思われるため, 粘度を測る前後の油脂温度を NETUKEN SN3000 で測った。各油脂を 3 回程測定した。

色彩の測定

油脂の色から品質の違いを明らかにするために, 油脂の色彩測定を行った。機械専用のガラスセルに各油脂を 5 g ずつ取って, 日本電色工業の測色色差計で測定した。各油脂を 3 回程測定した。

3. 実験及び調査結果

中国産菜種油の細胞毒性

湖南省で使用されている③番菜種油と色が最も濃い⑤番菜種油、⑧番菜種油が細胞増殖や細胞に及ぼす影響を調べた。3T3-L1 細胞の増殖に及ぼす影響を検討したところ、添加した各油脂の濃度が低いため、各菜種油の差が殆ど見られなかった(図2A)。U937 細胞の増殖では、⑧番菜種油が500 $\mu\text{g/ml}$ で若干増加する傾向にあった(図2B)。特に、OVCAR-3 細胞の増殖では、各油脂の添加

が逆に増殖を促進していた(図2C)。

最も色が濃い⑤番菜種油について、A549, B16 4A5, C2C12 細胞の増殖に及ぼす影響を見てみると、どちらも若干増加した傾向が見られた(図3A, D, E)。U937 細胞は低濃度で下がっていたが、濃度が高ければ高いほど増加した(図3B)。3T3-L1 細胞は高濃度で少し下がっていた(図3C)。全体的に、10 mg/ml の高濃度を添加しても、いずれの細胞でも細胞増殖の抑制は観察されなかった(図3)。

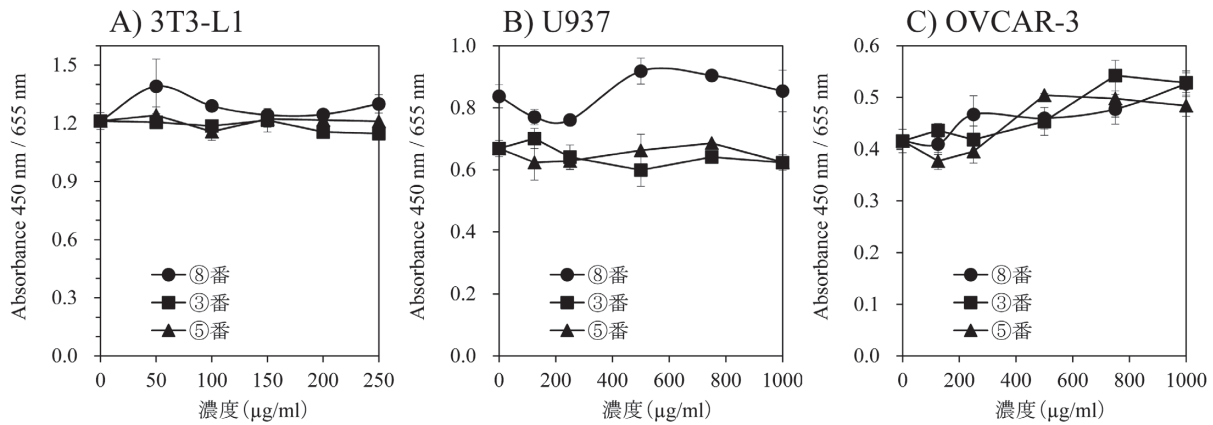


図2. 3T3-L1, U937, OVCAR-3 細胞に対する中国産菜種油 (③, ⑤, ⑧) の影響

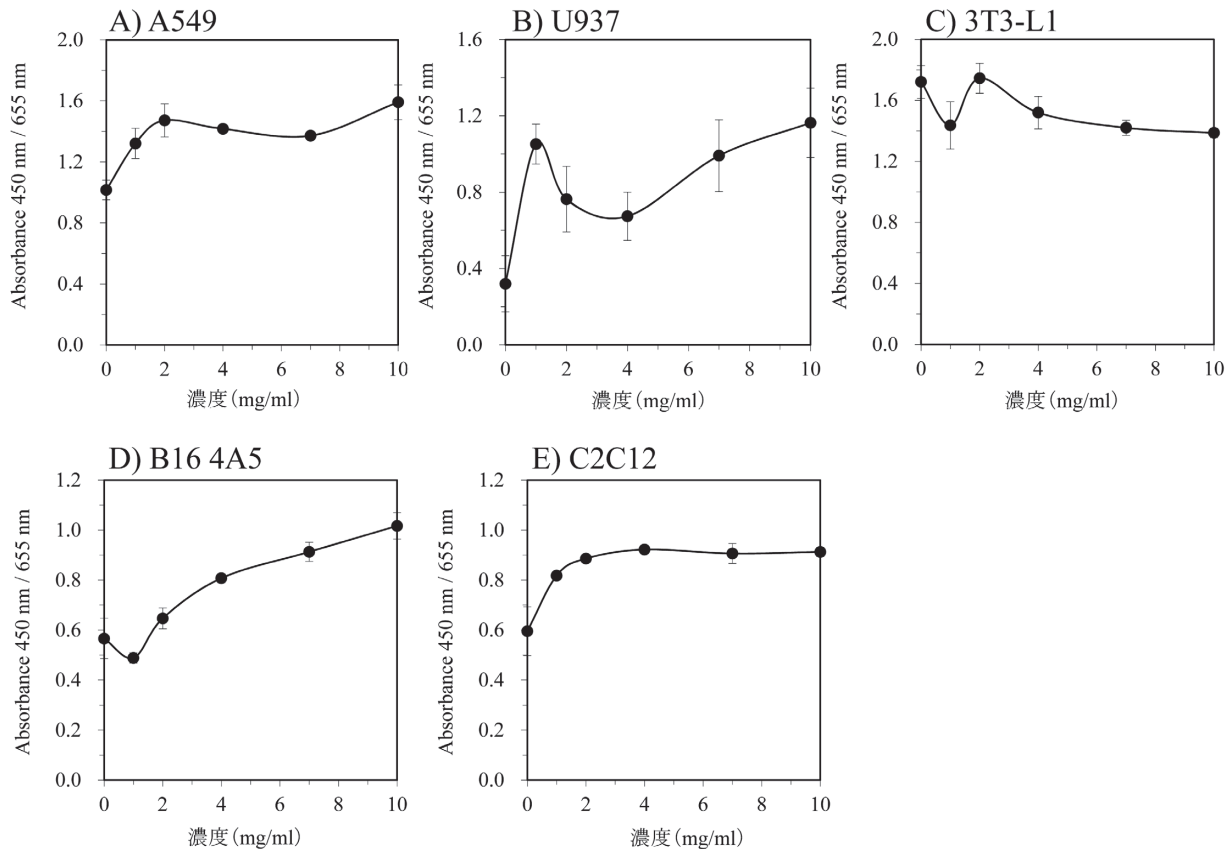


図3. 各種細胞に対する中国産菜種油 (⑤) の影響

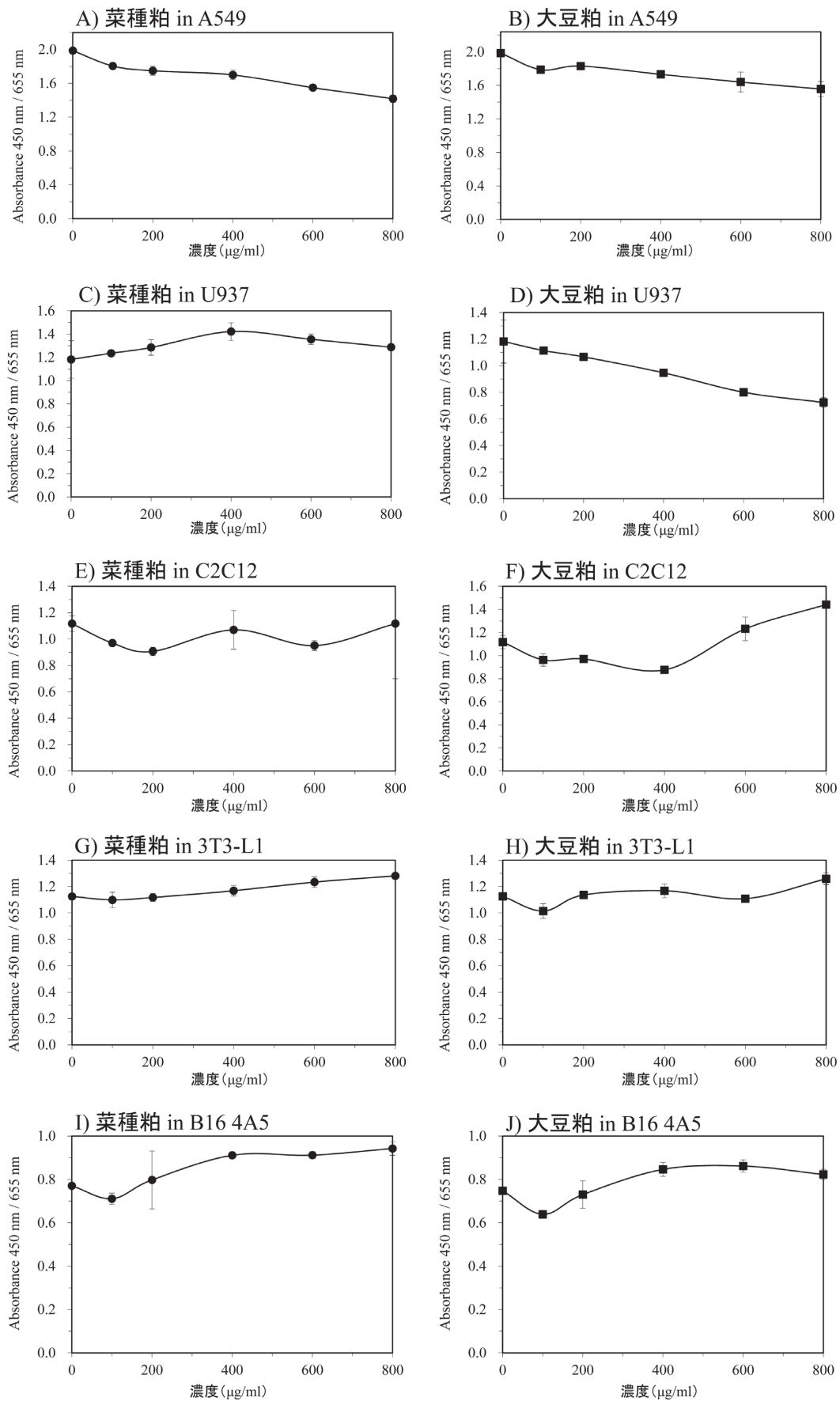


図4. 菜種粕及び大豆粕抽出物が各種細胞に及ぼす影響

日本産菜種及び大豆粕抽出物の細胞毒性

A549 細胞の増殖に関しては、菜種粕と大豆粕の添加により、やや低下する傾向が見られた (図 4 A, B)。U937 細胞の増殖は、高濃度の大豆粕の添加により、減少する傾向が見られたが、死滅には至らなかった (図 4 C, D)。C2C12, 3T3-L1, B16 4A5 細胞の増殖は、粕の濃度が高ければ高いほど逆に増加する傾向にあった (図 4 E, F, G, H, I, J)。総括すると、いずれの細胞でも細胞増殖の抑制は観察されなかった (図 4)。

中国産の菜種油の脂肪酸組成

ほとんどの脂肪酸組成は日本産の一般菜種油の脂肪酸組成とほぼ同じであった。但し、⑦番菜種油の α -リノレン酸含有量は一般の菜種油の 1/3 ほどで 2.71 % と少なく、⑧番菜種油はオレイン酸含有量が 70.96 % と多く、リノール酸が 13.87 % と少なかった (表 2)。

日本産の菜種及び大豆粕抽出物の脂肪酸組成

菜種粕抽出物のトリアシルグリセロール (TG) 部分

に含有されるオレイン酸とリノール酸はいずれも一般の菜種油より少なかった (表 3)。リン質部分のオレイン酸と α -リノレン酸含有量はやや少なかったが、リノール酸含有量は 29.85% で一般の菜種油より多かった (表 3)。

大豆粕抽出物においては、TG 部分に含有されるオレイン酸は 16.99% で一般の大豆油より多かったが、リン質の方が 7.27% と少なかった (表 3)。リノール酸含有量に関しては、TG 部分は一般の大豆油の 1/2 ほどで 32.97% と少なかったが、リン質部分は 65.58% で多かった。 α -リノレン酸含有量はどちらも一般の大豆油より少なかったが、TG 部分が 5.6% でリン質部分よりさらに少なかった (表 3)。

日本産の油脂の脂肪酸組成

菜種油に含有されるオレイン酸が 64.28%、リノール酸が 20.33% で、一般のキャノーラ油とほぼ同じだった (表 4)。100% 大豆油のオレイン酸含有量が 22.63% で、リノール酸が 56.10% と一般の大豆油とほぼ同じだった。その一方、60% 大豆油のオレイン酸含有量は 100% 大豆

表 2. 中国産菜種油の脂肪酸組成 (% of total fatty acids)

脂肪酸 (Fatty acid)	略号	① 金健一級 菜種油	② 金健純正 菜種油	③ 道道全純正 菜種油	④ 道道全压榨 菜種油	⑤ 道道全濃香 菜種油	⑥ 香谷坊一級 菜種油	⑦ 福臨門一級 菜種油	⑧ 地元産菜種油 (華油泰9号)
パルミチン酸	16:0	4.86 ± 0.01	5.08 ± 0.11	3.93 ± 0.04	3.86 ± 0.00	3.86 ± 0.01	4.51 ± 0.01	6.23 ± 0.19	3.60 ± 0.00
パルミトリン酸	16:1	0.17 ± 0.00	0.19 ± 0.03	0.20 ± 0.00	0.20 ± 0.01	0.20 ± 0.00	0.18 ± 0.00	0.20 ± 0.01	0.15 ± 0.00
ステアリン酸	18:0	1.85 ± 0.02	2.03 ± 0.39	1.57 ± 0.02	1.57 ± 0.01	1.50 ± 0.00	2.17 ± 0.01	2.03 ± 0.05	1.96 ± 0.00
オレイン酸	18:1	57.12 ± 0.22	55.70 ± 0.75	63.20 ± 0.20	63.48 ± 0.06	62.57 ± 0.24	64.73 ± 0.20	57.98 ± 1.85	70.96 ± 0.00
リノール酸	18:2 n-6	26.15 ± 0.09	27.46 ± 0.89	20.23 ± 0.05	19.87 ± 0.08	20.36 ± 0.05	20.93 ± 0.10	27.26 ± 1.00	13.87 ± 0.07
α -リノレン酸	18:3 n-3	8.23 ± 0.11	8.03 ± 0.57	8.91 ± 0.09	9.09 ± 0.07	9.71 ± 0.04	4.83 ± 0.04	2.71 ± 3.11	6.39 ± 0.02
アラキジン酸	20:0	0.43 ± 0.01	0.38 ± 0.08	0.47 ± 0.00	0.47 ± 0.00	0.45 ± 0.00	0.42 ± 0.00	0.49 ± 0.01	0.41 ± 0.02
エイコセン酸	20:1	0.83 ± 0.00	0.80 ± 0.08	1.12 ± 0.02	1.07 ± 0.08	0.97 ± 0.00	2.03 ± 0.02	2.72 ± 0.04	2.59 ± 0.01
ヘン酸	22:0	0.15 ± 0.05	0.22 ± 0.08	0.14 ± 0.03	0.15 ± 0.00	0.09 ± 0.12	0.20 ± 0.01	0.16 ± 0.02	0.07 ± 0.10
エルカ酸	22:1	0.21 ± 0.03	0.11 ± 0.15	0.23 ± 0.01	0.23 ± 0.00	0.29 ± 0.13	0.00 ± 0.00	0.23 ± 0.05	0.00 ± 0.00
飽和脂肪酸量 (%)	SFA	7.29 ± 0.01	7.71 ± 0.49	6.11 ± 0.05	6.06 ± 0.01	5.90 ± 0.12	7.30 ± 0.03	8.91 ± 0.26	6.03 ± 0.07
一価不飽和脂肪酸量 (%)	MUFA	58.33 ± 0.19	56.80 ± 0.96	64.75 ± 0.18	64.98 ± 0.13	64.03 ± 0.11	66.94 ± 0.18	61.12 ± 1.85	73.71 ± 0.01
n-6系列脂肪酸 (%)	n-6 PUFA	26.15 ± 0.09	27.46 ± 0.89	20.23 ± 0.05	19.87 ± 0.08	20.36 ± 0.05	20.93 ± 0.10	27.26 ± 1.00	13.87 ± 0.07
n-3系列脂肪酸 (%)	n-3 PUFA	8.23 ± 0.11	8.03 ± 0.57	8.91 ± 0.09	9.09 ± 0.07	9.71 ± 0.04	4.83 ± 0.04	2.71 ± 3.11	6.39 ± 0.02
n-6/n-3 ratio		3.18 ± 0.03	3.42 ± 0.13	2.27 ± 0.02	2.19 ± 0.01	2.10 ± 0.01	4.33 ± 0.02	29.82 ± 34.5	2.17 ± 0.01

表 3. 日本産菜種粕及び大豆粕の脂肪酸組成 (% of total fatty acids)

脂肪酸 (Fatty acid)	略号	菜種粕		大豆粕	
		リン質	TG	リン質	TG
パルミチン酸	16:0	9.69 ± 0.01	7.78 ± 0.01	16.73 ± 0.10	14.29 ± 0.17
パルミトリン酸	16:1	0.45 ± 0.00	0.57 ± 0.80	0.09 ± 0.00	0.00 ± 0.00
ステアリン酸	18:0	0.66 ± 0.01	0.00 ± 0.00	2.56 ± 0.01	0.00 ± 0.00
オレイン酸	18:1	53.33 ± 0.37	49.08 ± 1.56	7.27 ± 0.05	16.99 ± 2.19
リノール酸	18:2 n-6	29.85 ± 0.26	17.62 ± 0.62	65.58 ± 0.02	32.97 ± 0.26
α -リノレン酸	18:3 n-3	5.66 ± 0.10	8.27 ± 0.36	7.48 ± 0.02	5.60 ± 1.23
アラキジン酸	20:0	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
エイコセン酸	20:1	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
ヘン酸	22:0	0.25 ± 0.00	16.68 ± 3.35	0.29 ± 0.03	30.15 ± 1.39
エルカ酸	22:1	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
飽和脂肪酸量 (%)	SFA	10.71 ± 0.01	24.46 ± 3.34	19.58 ± 0.09	44.44 ± 1.22
一価不飽和脂肪酸量 (%)	MUFA	53.78 ± 0.37	49.65 ± 2.37	7.36 ± 0.05	16.99 ± 2.19
n-6系列脂肪酸 (%)	n-6 PUFA	29.85 ± 0.26	17.62 ± 0.62	65.58 ± 0.02	32.97 ± 0.26
n-3系列脂肪酸 (%)	n-3 PUFA	5.66 ± 0.10	8.27 ± 0.36	7.48 ± 0.02	5.60 ± 1.23
n-6/n-3 ratio		5.27 ± 0.05	2.13 ± 0.02	8.76 ± 0.02	6.03 ± 1.37

油より約10%多かったが、リノール酸含有量は約8%少なかった(表4)。

キウイフルーツ油に含有されるオレイン酸が11.98%、リノール酸が13.22%で、 α -リノレン酸が66.58%と多かった(表5)。サルナシの種から抽出した油脂に含有される α -リノレン酸は、キウイフルーツ油やシソ油より多かった。シソ油に含有されるオレイン酸が18.90%で、キウイフルーツ油より多かったが、リノール酸と α -リノレン酸の含有量はそれぞれ12.31%、61.10%とやや少なかった。その一方、ユズ油にはオレイン酸の含有量が37.39%で、リノール酸が36.74%で、どちらもキウイフルーツ油とシソ油より倍以上多かったが、 α -リノレン酸の含有量は2.41%で、極めて少なかった(表5)。

日本産菜種及び大豆粕抽出物の総ポリフェノール含量とDPPHラジカル捕捉活性

Folin-Denis法により、菜種粕・大豆粕抽出物に含まれるポリフェノール量を測定した。グラフのように、菜種粕抽出物のポリフェノール含量は大豆粕よりも5倍高い値だった(図5A)。

DPPHラジカル捕捉活性を用いて、菜種粕及び大豆粕抽出物の抗酸化能の測定を行った。Trolox当量は、大豆抽出物で2.01 μmol Trolox当量/g素材、菜種粕抽出物で27.4 μmol Trolox当量/g素材となり、菜種粕抽出物が大豆粕よりも約14倍高い値になった(図5B)。

油脂の品質特性の比較

中国産の菜種油の酸価においては、色が濃い⑤番の値は0.61で、同じく色が濃い⑧番菜種油の0.34より約2倍ほど高かった(表6)。②番、③番、④番、⑥番菜種

表4. 日本産菜種油及び大豆油の脂肪酸組成 (% of total fatty acids)

脂肪酸 (Fatty acid)	略号	菜種油	60%大豆油	100%大豆油
パルミチン酸	16:0	3.86 \pm 0.01	9.11 \pm 1.88	10.42 \pm 0.02
パルミトリン酸	16:1	0.18 \pm 0.00	0.08 \pm 0.02	0.06 \pm 0.01
ステアリン酸	18:0	1.09 \pm 0.02	2.68 \pm 0.47	3.01 \pm 0.00
オレイン酸	18:1	64.28 \pm 0.03	31.50 \pm 12.50	22.63 \pm 0.04
リノール酸	18:2 n-6	20.33 \pm 0.01	48.79 \pm 10.15	56.10 \pm 0.19
α -リノレン酸	18:3 n-3	8.98 \pm 0.02	7.32 \pm 0.31	7.46 \pm 0.10
アラキシン酸	20:0	0.36 \pm 0.01	0.22 \pm 0.06	0.17 \pm 0.01
エイコセン酸	20:1	0.89 \pm 0.00	0.26 \pm 0.22	0.09 \pm 0.02
ヘン酸	22:0	0.00 \pm 0.00	0.00 \pm 0.00	0.00 \pm 0.00
エルカ酸	22:1	0.00 \pm 0.00	0.00 \pm 0.00	0.00 \pm 0.00
飽和脂肪酸量(%)	SFA	5.34 \pm 0.01	12.06 \pm 2.29	13.66 \pm 0.03
一価不飽和脂肪酸量(%)	MUFA	65.35 \pm 0.03	31.84 \pm 12.74	22.78 \pm 0.06
n-6系列脂肪酸(%)	n-6 PUFA	20.33 \pm 0.01	48.79 \pm 10.15	56.10 \pm 0.19
n-3系列脂肪酸(%)	n-3 PUFA	8.98 \pm 0.02	7.32 \pm 0.31	7.46 \pm 0.10
n-6/n-3 ratio		2.26 \pm 0.00	6.65 \pm 1.11	7.52 \pm 0.13

表5. その他の日本産油脂の脂肪酸組成 (% of total fatty acids)

脂肪酸 (Fatty acid)	略号	サルナシ種	キウイフルーツ油	シソ油	ユズ油
パルミチン酸	16:0	3.32 \pm 0.22	5.68 \pm 0.03	6.19 \pm 0.01	19.73 \pm 0.03
パルミトリン酸	16:1	0.00 \pm 0.00	0.04 \pm 0.00	0.06 \pm 0.00	0.48 \pm 0.02
ステアリン酸	18:0	2.03 \pm 0.05	2.16 \pm 0.03	1.27 \pm 0.00	2.97 \pm 0.02
オレイン酸	18:1	15.64 \pm 0.03	11.98 \pm 0.15	18.90 \pm 0.05	37.39 \pm 0.00
リノール酸	18:2 n-6	8.34 \pm 0.02	13.22 \pm 0.08	12.31 \pm 0.03	36.74 \pm 0.11
α -リノレン酸	18:3 n-3	69.97 \pm 0.12	66.58 \pm 0.31	61.10 \pm 0.10	2.41 \pm 0.02
アラキシン酸	20:0	0.00 \pm 0.00	0.02 \pm 0.03	0.07 \pm 0.00	0.18 \pm 0.00
エイコセン酸	20:1	0.35 \pm 0.01	0.17 \pm 0.01	0.09 \pm 0.00	0.05 \pm 0.00
ヘン酸	22:0	0.36 \pm 0.06	0.13 \pm 0.01	0.00 \pm 0.00	0.00 \pm 0.00
エルカ酸	22:1	0.00 \pm 0.00	0.00 \pm 0.00	0.00 \pm 0.00	0.00 \pm 0.00
飽和脂肪酸量(%)	SFA	5.71 \pm 0.12	8.00 \pm 0.08	7.54 \pm 0.01	22.92 \pm 0.06
一価不飽和脂肪酸量(%)	MUFA	15.98 \pm 0.03	12.20 \pm 0.15	19.05 \pm 0.05	37.92 \pm 0.03
n-6系列脂肪酸(%)	n-6 PUFA	8.34 \pm 0.02	13.22 \pm 0.08	12.31 \pm 0.03	36.74 \pm 0.11
n-3系列脂肪酸(%)	n-3 PUFA	69.97 \pm 0.12	66.58 \pm 0.31	61.10 \pm 0.10	2.41 \pm 0.02
n-6/n-3 ratio		0.12 \pm 0.00	0.20 \pm 0.00	0.20 \pm 0.00	15.26 \pm 0.17
総脂肪酸量 (mg/g)		191.30 \pm 20.10			

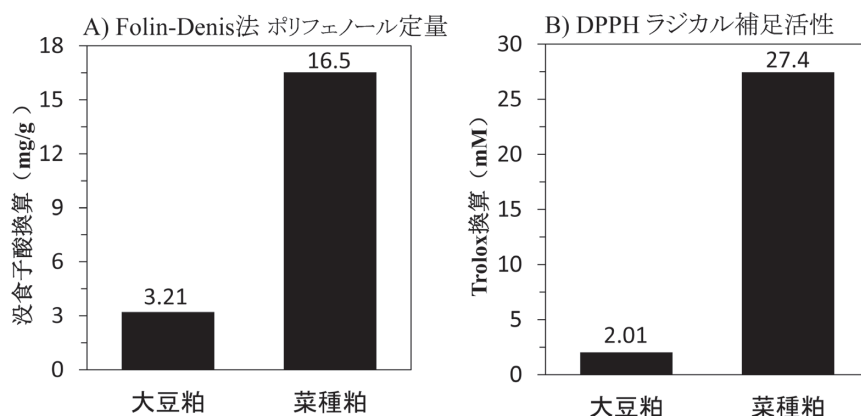


図5. 菜種粕及び大豆粕抽出物のポリフェノール含量とラジカル補足活性

油の値は日本産菜種油に近かった。過酸化物価においては、⑧番菜種油の値が67.5、④番菜種油が38.2で、どちらも30 meq/kgという基準を超えた。⑥番と⑤番菜種油の値は30 meq/ml以下であるが、①番、②番、③番、⑦番菜種油より2～3倍ほど高かった。だが、これら8種類の中国産菜種油はいずれも、日本産菜種油の過酸化物価より高かった。特に、⑧番菜種油の値は日本産の約34倍だった(表6)。

日本産油脂においては、菜種油、60%大豆油とユズ油の酸価値は同じく0.12で、キウイフルーツ油とシソ油はそれぞれ0.21、0.25という値で、他の3つの油脂より倍高かった。過酸化物価からみると、ユズ油が21.5で一番高かった。キウイフルーツ油とシソ油はそれぞれ7.30、6.60で、値が近かった。菜種油と大豆油は2.0前後だった(表6)。

表6. 各油脂の酸価及び過酸化物価の比較

中国産菜種油				
油脂	菜種油①	菜種油②	菜種油③	菜種油④
酸価	0.23 ± 0.01	0.17 ± 0.04	0.15 ± 0.02	0.15 ± 0.02
過酸化物価 (meq/ml)	8.50 ± 0.71	5.10 ± 0.14	7.20 ± 0.28	38.2 ± 1.98
油脂	菜種油⑤	菜種油⑥	菜種油⑦	菜種油⑧
酸価	0.61 ± 0.02	0.12 ± 0.01	0.17 ± 0.01	0.34 ± 0.01
過酸化物価 (meq/ml)	14.0 ± 5.66	19.3 ± 1.56	5.00 ± 0.00	67.5 ± 2.40
日本産油脂				
油脂	菜種油	60%大豆油	100%大豆油	
酸価	0.12 ± 0.01	0.12 ± 0.01	0.07 ± 0.02	
過酸化物価 (meq/ml)	2.00 ± 0.00	2.40 ± 0.00	2.40 ± 0.57	
油脂	キウイフルーツ油	シソ油	ユズ油	
酸価	0.21 ± 0.02	0.25 ± 0.04	0.12 ± 0.01	
過酸化物価 (meq/ml)	7.30 ± 0.71	6.60 ± 0.28	21.5 ± 0.71	

油脂の粘度の比較

中国産菜種油においては、粘度が一番高かったのは⑤番菜種油86.6で、次は⑧番菜種油81.0、⑦番80.2、⑥番78.3、④番75.3、③番72.4、①番70.9、②番67.6という順だった。これらの値は日本産菜種油の82.5に近かった(表7)。日本産油脂においては、菜種油の粘度が一番高かった。100%大豆油の粘度は65.8で、60%大豆油の72.0よりやや低かった。また、キウイフルーツ油の粘度が45.3で、シソ油の53.3及びユズ油の70.5に比べ、割と低かった(表7)。

油脂の色彩の比較

色彩を測定したところ、明度L*の値においては、中国産菜種油と日本産油脂のいずれも大きな差が見られなかった(表8)。但し、中国産⑤番と⑧番菜種油がそれぞれ6.85と8.03という値で、他の油脂に比べて低かった。色が濃ければ濃いほど明度が低くなると考えられる。また、彩度と色相を表すa*とb*から見ると、中国産⑤番菜種油のa*値は5.02で、赤みが付いている特徴が観察された。その一方、⑧番菜種油のb*値は12.17で他の油脂より著しく黄色みが付いていると見られた。日本産

表7. 各油脂の粘度の比較

中国産菜種油				
油脂	菜種油①	菜種油②	菜種油③	菜種油④
温度(°C)	22.3 ± 0.2	23.1 ± 0.5	22.2 ± 0.3	21.8 ± 0.3
粘度(mPas)	70.9 ± 1.0	67.6 ± 0.8	72.4 ± 1.0	75.3 ± 0.8
油脂	菜種油⑤	菜種油⑥	菜種油⑦	菜種油⑧
温度(°C)	21.9 ± 0.2	21.6 ± 0.1	21.6 ± 0.1	21.5 ± 0.2
粘度(mPas)	86.6 ± 24.6	78.3 ± 0.8	80.2 ± 0.7	81.0 ± 0.5
日本産油脂				
油脂	菜種油	60%大豆油	100%大豆油	
温度(°C)	19.4 ± 0.0	21.1 ± 0.3	21.4 ± 0.3	
粘度(mPas)	82.5 ± 0.2	72.0 ± 3.8	65.8 ± 0.4	
油脂	キウイフルーツ油	紫蘇油	ユズ油	
温度(°C)	22.6 ± 0.1	21.6 ± 0.2	23.3 ± 0.3	
粘度(mPas)	45.3 ± 0.9	53.3 ± 0.3	70.5 ± 2.8	

表8. 各油脂の色彩の比較

中国産菜種油				
油脂	菜種油①	菜種油②	菜種油③	菜種油④
L*	9.50 ± 0.40	8.72 ± 0.71	10.26 ± 0.85	10.62 ± 1.05
a*	-1.13 ± 0.07	-1.26 ± 0.12	-1.02 ± 0.26	-0.84 ± 0.11
b*	3.37 ± 0.29	3.15 ± 0.34	3.27 ± 0.33	2.88 ± 0.61
油脂	菜種油⑤	菜種油⑥	菜種油⑦	菜種油⑧
L*	6.85 ± 0.52	9.63 ± 2.06	9.48 ± 0.74	8.03 ± 1.76
a*	5.02 ± 0.32	-0.51 ± 0.92	-1.41 ± 0.18	-1.15 ± 0.27
b*	7.62 ± 0.33	3.30 ± 0.32	3.16 ± 0.13	12.17 ± 0.42
日本産油脂				
油脂	菜種油	60%大豆油	100%大豆油	
L*	8.44 ± 0.25	8.69 ± 0.18	8.38 ± 0.55	
a*	-0.67 ± 0.11	-0.70 ± 0.27	-1.39 ± 0.25	
b*	2.83 ± 0.13	2.75 ± 0.15	3.70 ± 0.25	
油脂	キウイフルーツ油	シソ油	ユズ油	
L*	9.99 ± 1.05	10.07 ± 0.54	8.93 ± 0.22	
a*	-1.18 ± 0.22	-1.43 ± 0.11	0.68 ± 0.09	
b*	2.49 ± 0.58	3.82 ± 0.15	-2.02 ± 0.02	

油脂においては、ユズ油の a* 値は 0.68 で b* 値は - 2.02 で、他の油脂に比べ、独特だと考えられた (表 8)。

4. 考 察

毎日摂取する食用油脂がわれわれの健康に及ぼす影響は甚大である⁽⁷⁾。「健康に良い」とされている「油」への理解について、様々な説が出て来た。

近年、植物油は環境ホルモンとして働き、若者の精子を減少させ、アレルギー疾患を悪化させ、がんの発生を増やし、精神状態を攪乱し、はては寿命を縮めると指摘されている⁽⁸⁾。長期の動物実験では、大豆油に比べ菜種油が脳卒中易発症性ラットの生存期間を 40% 以上短縮することが明らかになった⁽⁹⁾。

本研究では、試験管レベルで日本産キャノーラ油ほど精製されていない中国産各種菜種油の細胞毒性を測定したところ、10 mg/ml の高濃度を添加しても、いずれの細胞でも増殖の抑制は観察されなかった。試験管レベルで油脂に含有される微量有害成分を検証可能な実験方法を再検討する必要がある。また、これまでの動物実験では菜種油の有害性が見られたため、今回収集した中国産菜種油を動物実験に使用し、同じ結果が出るかどうかを検証するのも方法の一つである。

圧搾抽出キャノーラ油粕を摂取した若鶏の発育能力、臓器重量などを評価する実験では、キャノーラ油粕濃度の増加により、発育の能力を低下させ、肝機能を妨げる可能性があり、肝重量の増加が体重および血清中のテトラヨードチロニン (T4) 濃度と相関することが示された⁽¹⁰⁾。試験管レベルでの実験では、日本産菜種粕と大豆粕抽出物を最大濃度に添加しても、いずれの細胞にも影響を与えなかった。粕には有害成分が残されていないのか、実験方法が正しくないのか検討する必要がある。また、今回の実験で使用したのは日本産のものであったが、中国産の粕が入手できれば、同じ方法で測定してみ

ようと考えている。

脂肪酸は種類によって、その役割が異なる。n-3 系脂肪酸が豊富な油であるエゴマ油や亜麻仁油などは n-6 系脂肪酸であるリノール酸豊富な油に比べ、脳卒中を起こしやすい自然発症高血圧ラット (SHRSP) の生存時間を 10% 延長した。低い n-6/n-3 比は、SHRSP ラットの寿命延長に有用であることを示している⁽¹¹⁾。同じ種類の油脂であっても、製造工程によって、脂肪酸組成は多少差が出るので、考慮する必要がある。

中国産菜種油の脂肪酸組成を測定したところ、ほとんどの脂肪酸組成は一般菜種油の脂肪酸組成とほぼ同じであった。但し、⑦番菜種油の α -リノレン酸含有量は一般の菜種油の 1/3 ほどで 2.71% と少なく、⑧番菜種油はオレイン酸含有量が 70.96% と多く、リノール酸が 13.87% と少なかった (表 2)。色が一番濃い菜種油では、⑤番菜種油の脂肪酸組成からは特徴的なものが見られなかったが、⑧番菜種油は独特なものであった。日本産菜種粕・大豆粕の抽出物の脂肪酸組成は一般のものとは異なった。60%大豆油には菜種油が半分入っているため、オレイン酸の含有量は 100%大豆油より多く、リノール酸の含有量は少なかった。

奥山はシソ (エゴマ) 油は、 α -リノレン酸が多いため DHA や EPA に変換されるので身体に良い油で、脳の働きと目を良くし、癌の予防、アレルギーを改善し喘息に効果があるだけではなく、脳卒中の予防、メタボリック症候群にも効果があり、さらに老化抑制作用をもち、寿命を延ばすことを示した⁽¹²⁾。キウイフルーツ油に含有される n-3 系である α -リノレン酸が 66.8% で、シソ油よりも高かったため、必須脂肪酸バランスの改善に有効であるといえる。また、サルナシ種の α -リノレン酸含有量がキウイフルーツよりさらに多いことから、サルナシ油を開発する価値がある。だが、ユズ油はオレイン酸とリノール酸含有量は 37%前後と高く、 α -リノレン酸含有量は僅か 2.41 でキウイフルーツ油とシソ油の約 1/34 に過ぎなかったため、必須脂肪酸バランスの改善にはよくないと考えられた。

油脂は空気中の酸素によって常温で酸化され、風味の劣化、不快な臭気の発生が起こる。さらに、油脂酸化の進行で発生する過酸化物質には、動物試験で発がん性その他の有害作用が多数報告されている。実験結果より、菜種粕にはフェノール構造を持った抗酸化能のある物質が大豆粕よりも高含量存在することがわかり、これらの影響が考えられる。

油脂の劣化の指標として、酸価、過酸化物質価が用いられることが多い。酸価は「油脂 1g に含まれている遊離脂肪酸を中和するに要する水酸化カリウムの mg 数」と定義されている。過酸化物質価は「規定の方法に基づき試

料にヨウ化カリウムを加えた場合に、遊離されるヨウ素を試料 1 kg に対するミリ当量数で表したものと定義されている。「食品衛生法施行規則」及び「食品、添加物等の規格基準」中では「即席めん類のうち、めんを油脂で処理したものの成分規格として、含まれる油脂の酸価が 3 を超え、又は過酸化価が 30 meq/kg を超えるものであってはならない」と定められている^(13,14)。

中国産の菜種油の酸価においては、色が一番濃い⑤番菜種油の酸価が一番高かった。酸価は油脂の精製程度を示す指標となると言われているため、⑤番の精製程度が一番低く、食用とするのは良くないと考えられた。過酸化価においては、⑧番菜種油と④番菜種油がどちらも 30 meq/kg という基準を超えているため、食用は適さない。また、⑧番菜種油の値は日本産の約 34 倍であり、日本産油脂に比べ、安全性が低いといえる。その一方、日本産油脂は酸価が低く、よく精製されていると思われる。そのうち、ユズ油の過酸化価が 21.50 で一番高かったが、酸価が一番低く、独特なものであることが示された。

粘度は液体が流動するときに生じる抵抗の程度を示す数値である。脂質を構成する脂肪酸は長鎖の化合物であるため、その物理的特性の一つとして特有の粘度を示す。一般的に同じ温度で測定した場合、脂肪酸の炭素数が少ない場合や不飽和度が高いと粘度の低下が見られることが分かっている^(15,16)。色彩は油脂の精製程度と関わり、

酸価や、過酸化価とある程度相関していると推測された。そこで、各種油脂の脂肪酸組成から見た不飽和度と粘度・酸価・過酸化価及び色彩と酸価・過酸化価との相関図を求め、関連の有無を検討してみた。

図 6 に示したように、粘度と不飽和度が有意な負の相関があった。不飽和度が高ければ高いほど粘度が低くなる傾向があった。キウイフルーツ油とシソ油の不飽和度が一番高かったが、粘度が一番低かった。大豆油の不飽和度と粘度は中間あたりに位置された。菜種油の不飽和度は低く、粘度が高かった(図 6 A)。酸価と及び過酸化価と不飽和度の相関が見られなかった(図 6 B, C)。L* は酸価とやや負の相関があると推測された。酸価が低ければ低いほど色調が明るくなった(図 7 A)。a* 及び b* は酸価と正の相関があり(図 7 B, C), b* は過酸化価との間にも正の相関が見られた(図 8 C)。油脂が変質することにより、色が黄色になると考えられる(図 7, 図 8)。このように油脂の着色は、品質劣化の指標となるといえる。

今後、中国産菜種油の精製過程を再検証する必要がある。菜種油の微量有害成分の活性を試験管レベルで検出する方法を確立することは今後も課題であるが、安全性確保のために、寿命短縮作用がなく必須脂肪酸バランスの改善に有効で、コストや品質・風味の優れた新たな油脂を開発することが重要である⁽¹⁷⁾。

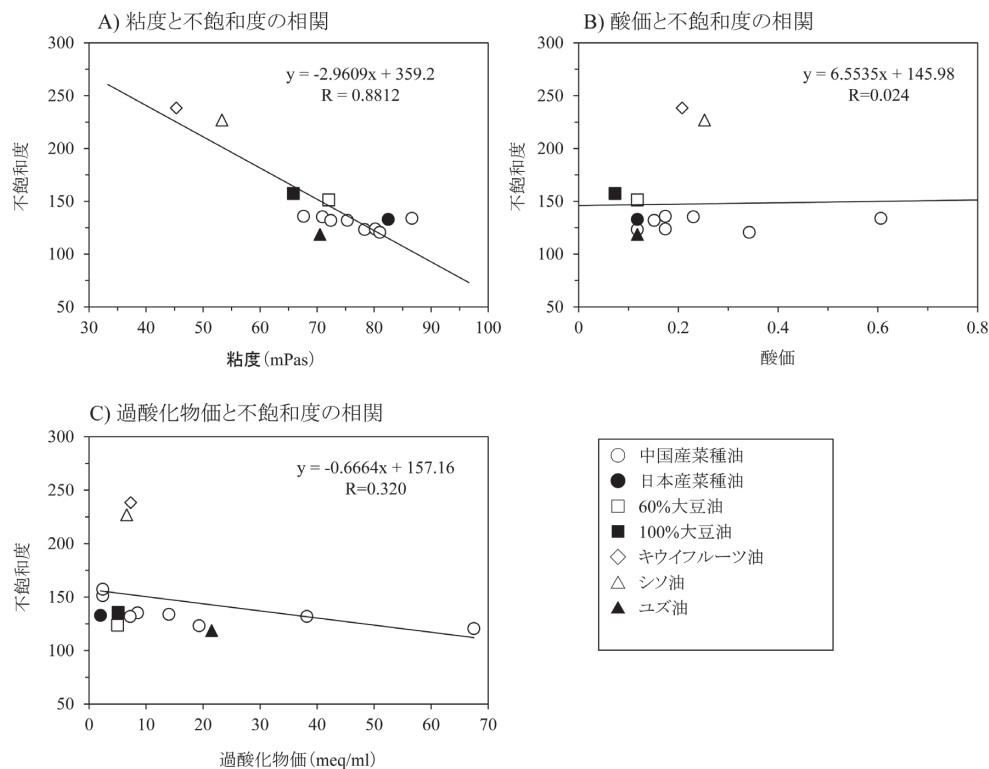


図 6. 脂肪酸の不飽和度と各種指標との相関関係

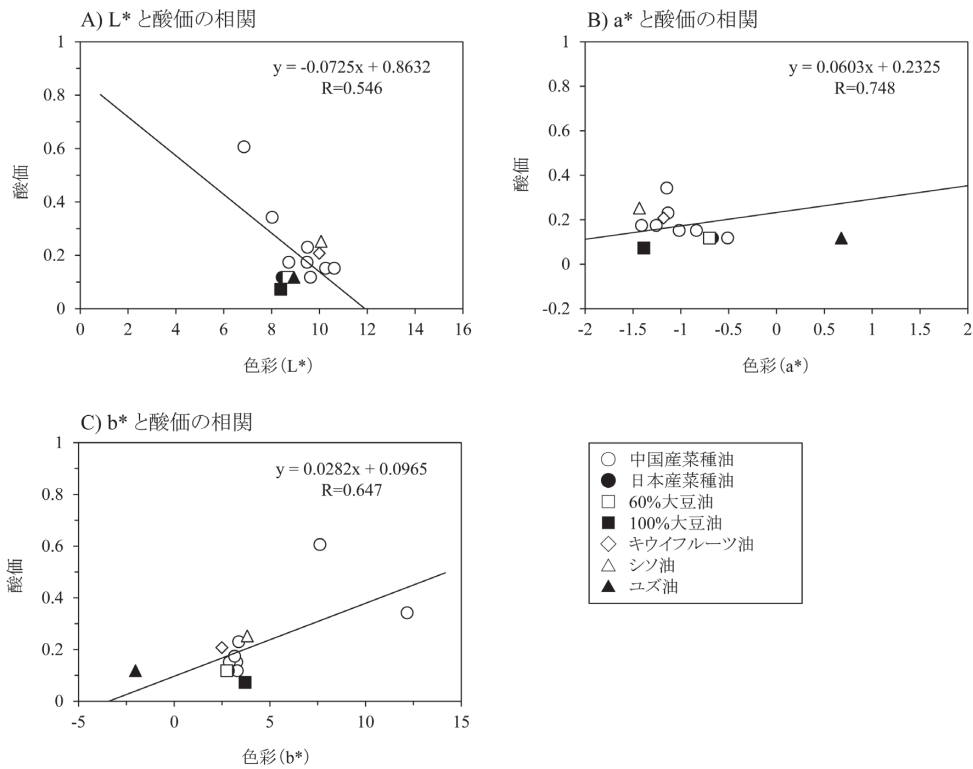


図7. 酸価と色彩との相関関係

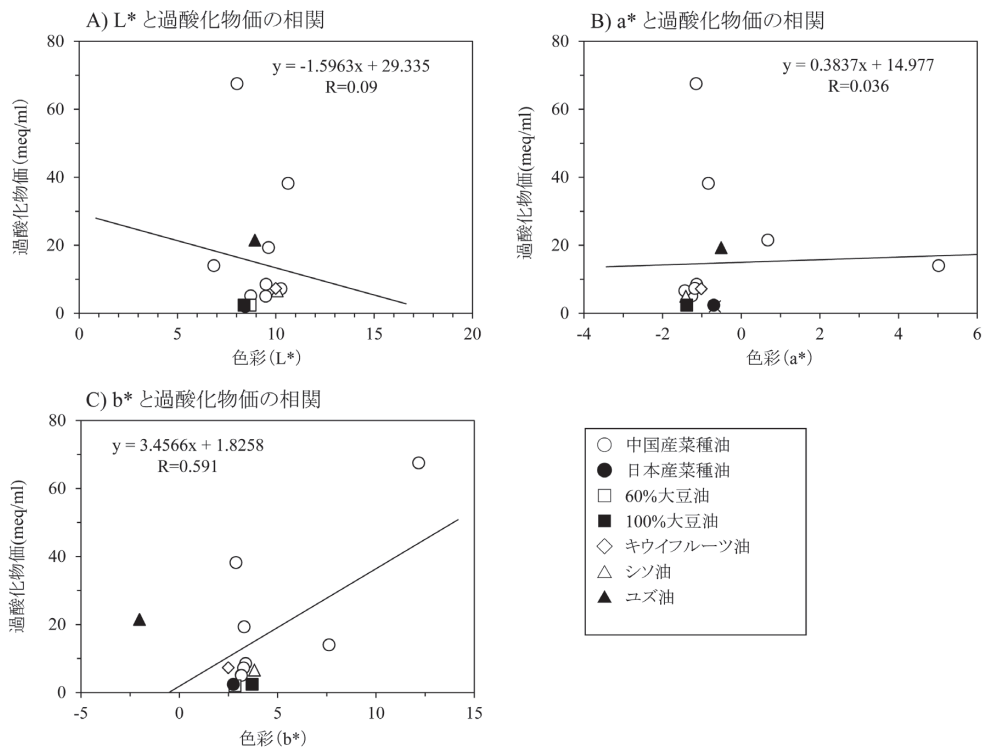


図8. 過酸化値と色彩との相関関係

謝 辞

本研究の一部は、著者が受領した文部科学省科学研究費補助金若手研究（B）及び挑戦的萌芽研究による助成によって行われたものであり、感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 奥山治美, 國枝英子, 市川祐子 (2008) 油の正しい選び方・摂り方－最新 油脂と健康の科学, 農山漁村文化協会.
- 2) Okuyama, H., Fujii, Y., and Ikemoto, A. (2000) N-6/n-3 ratio of dietary fatty acids rather than hypercholesterolemia as the major risk factor for atherosclerosis and coronary heart disease. *J. Health Sci.*, **46**, 157-177.
- 3) Haumann, B. F., Baidwin, A. R., Sieffert, A., and Berger, K. G. (1988) Feature. Uptake: Fats and oils industry changes. *JAOCs*, **65**, 702-713.
- 4) Miyazaki, M., Huang, M.-Z., Watanabe, S., Kobayashi, T., and Okuyama, H. (1998) Early mortality effect of partially hydrogenated vegetable oils in stroke-prone spontaneously hypertensive rats (SHRSP). *Nutr. Res.*, **18**, 1049-1056.
- 5) Tatematsu, K., Fuma, S., Satoh, J., Ichikawa, Y., Fujii, Y. and Okuyama, H. (2004) Dietary canola oil and soybean oil fed to SHRSP rat dams differently affect the growth and survival of their male pups. *J. Nutr.*, **134**, 1347-1352.
- 6) Bligh, E. G., and Dyer, W. J. (1959) A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.*, **37**, 911-917.
- 7) Okuyama, H., Kobayashi, T., and Watanabe, S. (1997) Dietary fatty acids - the n-6/n-3 balance and chronic elderly disease. Excess linoleic acid and relative n-3 deficiency syndrome seen in Japan. *Prog. Lipid Res.*, **35**, 409-457.
- 8) 奥山治美 (2013) 本当は危ない植物油 その毒性と環境ホルモン作用, 角川書店.
- 9) Huang, M.-Z., Naito, Y., Watanabe, S., Kobayashi, T., Kanai, H., Nagai, H., and Okuyama, H. (1996) Effect of rapeseed and dietary oils on the mean survival time of stroke-prone spontaneously hypertensive rats. *Biol Pharm Bull.*, **19**, 554-557.
- 10) Woyengo, T. A., Kiarie, E., and Nyachoti, C. M. (2011) Growth performance, organ weights, and blood parameters of broilers fed diets containing expeller-extracted canola meal. *Poult. Sci.*, **90**, 2520-2527.
- 11) Miyazaki, M., Takemura, N., Watanabe, S., Hata, N., Misawa, Y., and Okuyama, H. (2000) Dietary docosahexaenoic acid ameliorates, but rapeseed oil and safflower oil accelerate renal injury in stroke-prone spontaneously hypertensive rats as compared with soybean oil, which is associated with expression for renal transforming growth factor-beta, fibronectin and renin. *Biochim. Biophys. Acta.*, **1483**, 101-110.
- 12) 奥山治美 (2008) 「油の正しい選び方・摂り方－最新 油脂と健康の科学 (健康双書)」, 農山漁村文化協会.
- 13) 日本食品分析センター (2000) 油脂の酸価, 過酸化価の測定－食品劣化の指標としての役割－.
- 14) 渡辺優子, 酒井千恵, 清水英世. (2004) 油脂の変敗に関する調査研究－調理実習における揚げ油の酸化度試験－. 岐阜市立女子短期大学研究紀要, **54**, 119-121.
- 15) 小原哲二郎編 (1987) 食用油脂のその加工, 建帛社 (東京), 43-44.
- 16) 太田静行・湯木悦二 (1994) フライ食品の理論と実際, 幸書房 (東京), 424-425.
- 17) 池本敦 (2014) 食用油脂の製造と安全性及び有効性について, *食品機械装置*, **51**, 54-63.