

食用油の光過酸化抑制に対する $\beta$ -カロテン濃度の影響高木茂明\*<sup>1</sup> 三宅妙子\*<sup>1</sup> 松本義信\*<sup>1</sup>

## 要 約

市販の食用コーン油及びナタネ油に $\beta$ -カロテンを添加した試料油に太陽光線を照射し、その過酸化物価 (POV) とチオバルビツール酸価 (TBA) を経時的に測定し、 $\beta$ -カロテン濃度との関係を調べた。太陽光照射条件下で $\beta$ -カロテン無添加食用油の過酸化誘導期がほとんど 0 日であるのに対し、 $\beta$ -カロテンを添加したときに、その濃度に依存して誘導期は延長され、28mg%以上では10日を越えた。また POV は $\beta$ -カロテン濃度が高くなるにしたがって小さくなった。一方、試料油の TBA 値は対照の TBARS (TBA 反応生成物) の生成誘導期が 3 日であるのに対し、 $\beta$ -カロテン 28 mg%以上では10日以上に延びた。この間 $\beta$ -カロテン濃度は過酸化誘導期まで少しずつ減少してゆき、過酸化誘導期及び TBARS 生成誘導期に入るとその褪色速度は大きくなり、TBA 値上昇時にはさらに急速に減少した。これらのことから、 $\beta$ -カロテンの食用油における光過酸化抑制の機構は不飽和脂肪酸のパラオキシラジカル消去が主たる反応であると考えられる。また食用油に添加する望ましい $\beta$ -カロテン濃度として、本実験結果から10~20mg%が適当と考えられる。その有効な手段一つとして市販レッドパーム油 (カロテン約60mg%) の食用油への添加がある。

## はじめに

カロテノイドの食品中における抗酸化剤としての評価は近年少しずつ高まって来ているが、その作用の仕組みについては未だ不明の点が多い。カロテノイドは光合成植物が生合成するため植物性食品の殆どに含有されるが食物連鎖により多くの動物性食品にも分布している。植物細胞においては光合成や光防御作用などに関与しており、動物細胞においてはプロビタミン A, 細胞分化因子, 活性酸素消去などの諸機能を持つことが知られている。このうち活性酸素消去能として一重項酸素の消去 ( $^1\text{O}_2 \rightarrow ^3\text{O}_2$ ), ミトコンドリア等におけるスーパーオキシドラジカル ( $\cdot\text{O}_2^-$ ) の消去, 及びヒドロキシラジカル ( $\cdot\text{OH}$ ) の消去等の作用が知られている<sup>1,2)</sup>。しかし、カロテノイドのラジカル捕捉作用はビタミン E よりも小さいという報告もあり<sup>3)</sup>、むしろ一重項酸素の消去効果が主であるとも言われている<sup>4)</sup>。

油脂に対するカロテノイドの抗酸化性についてこれまでにいくつかの報告がある。Terao<sup>5)</sup> はリノール酸メチルを用いた油脂モデル系で $\beta$ -カロテンなど4種類のカロテノイドを用いて、ラジカル反応のイニシエーターを導入した人工的な短時間過酸化反応

条件下で抗酸化性を調べている。また、Warnerら<sup>6)</sup> は5~10 ppmの $\beta$ -カロテン含有大豆油に短時間光照射して抗酸化性を調べると同時に、加熱時にカロテンが減少していくことを見ている。我々は<sup>7)</sup> レッドパーム油と同等濃度の $\beta$ -カロテンを溶解させた市販のコーン油とナタネ油が、その抗酸化性を大きく向上させることをすでに認めている。しかし $\beta$ -カロテンの酸化防止効果は濃度依存的であり<sup>8)</sup>、数 ppm以下の低濃度の $\beta$ -カロテン存在下では油脂の酸化を促進するという報告もある<sup>9)</sup>。

ここでは、市販食用油に加えた $\beta$ -カロテンの濃度と油の光過酸化性との関係について調べ、油の抗酸化性を向上させる $\beta$ -カロテン濃度を実用的観点から求めることを目的とした。その観点から、実験が容易なこと、また過酸化反応速度が大きいことの理由で太陽光を選んだ。その結果、10~20 mg %の $\beta$ -カロテンを市販コーン油及びナタネ油に添加すると過酸化誘導期を2倍以上延ばし、過酸化物及びその分解物量を1/2以下に抑制することが明らかになった。

## 材料及び方法

(1) 試料の調製<sup>7)</sup>: コーン油 (AJINOMOTO ピュアオイル), ナタネ油 (AJINOMOTO ピュアライトオ

\*1 川崎医療福祉大学 医療技術学部 臨床栄養学科  
(連絡先) 高木茂明 〒701-0193 倉敷市松島288 川崎医療福祉大学

イル)及びレッドパーム油(マレーシア産, Carotino)の3種を試料油とした. コーン油とナタネ油には $\beta$ -カロテン濃度を変えて添加し, レッドパーム油はそのまま試料とした. 試料油の $\beta$ -カロテン濃度はレッドパーム油の濃度(68.0 mg/100g oil)を参考とし, 食用油への $\beta$ -カロテンの溶解性を考慮して5種の異なった濃度の試料油を調製した. すなわち, 前報<sup>7)</sup>と同じく先ず55.4 mg%の $\beta$ -カロテンを含有するコーン油及びナタネ油を調製し, これを油で希釈して表1に示す各濃度の食用油試料を調製した. したがって照射用試料は $\beta$ -カロテン濃度を変えたコーン油6試料, ナタネ油6試料及びレッドパーム油の13種類である.  $\beta$ -カロテンは和光純薬特級を使用した.

(2) 照射: 300 ml ビーカーに試料油の各100 gを入れ, ガラスシャーレで覆って本学厚生棟ビル屋上に2000年5月9日から6月7日まで28日間放置して太陽光を照射し, 照射終了は基本的に $\beta$ -カロテンの着色がほとんど無くなる時点とし, 2~5日間隔で経時的に試料油を採取し, 直ちにPOV, TBA値, 及び $\beta$ -カロテン量を測定した.

(3) POV測定法: POVは日本油化学協会編, 基準油脂分析試験法<sup>10)</sup>に準じておこなった.

(4) TBA値: Sidwellらの方法<sup>11)</sup>に準じて行った.

(5)  $\beta$ -カロテンの定量: 試料油を精秤しヘキサンに溶かして一定容としたのちAbs453を測定し, E 1%, 1cm, 453 = 2592を用いて $\beta$ -カロテン濃度を算出した.

表1  $\beta$ -カロテン濃度を変えて調製した試料油<sup>\*1</sup>

No.	$\beta$ -カロテン濃度 (mg / 100g oil)
1	0 <sup>*2</sup>
2	8
3	16.5
4	27.7
5	36.9
6	55.4

\*1 コーン油とナタネ油に添加した $\beta$ -カロテン濃度を同一とした.

\*2  $\beta$ -カロテン無添加

### 結果及び考察

#### 1) 食用油添加 $\beta$ -カロテン濃度と POV, TBA 及び $\beta$ -カロテンの褪色

異なった $\beta$ -カロテン濃度の各試料油を経時的に採取し POV, TBA 値及び $\beta$ -カロテン濃度の経時変化を測定したが, コーン油, ナタネ油のいずれも $\beta$ -カロ

テンは類似の過酸化抑制効果を示したので, 例としてコーン油について数値的に述べる.  $\beta$ -カロテン無

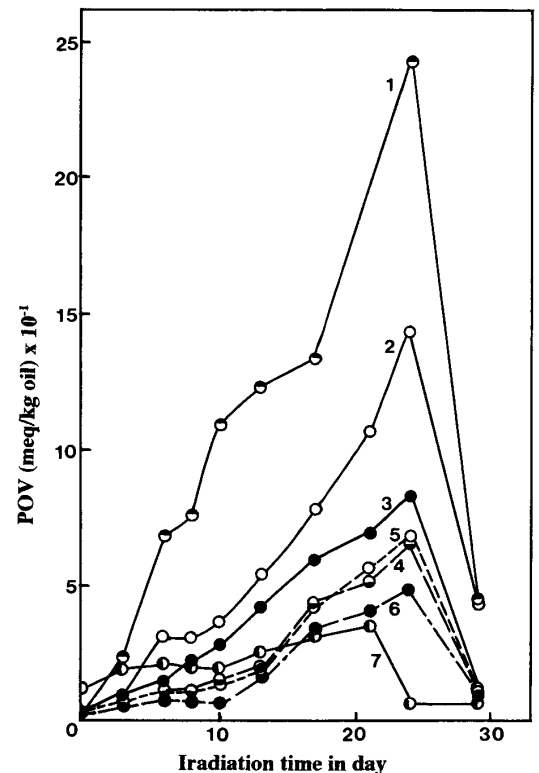


図1 Time courses of POV of corn oils with different  $\beta$ -carotene concentration during sun light irradiation  
Initial  $\beta$ -carotene concentrations (mg/100g oil); curve No.1, 0; No.2, 8.0; No.3, 16.5; No.4, 27.7; No.5, 36.9; No.6, 55.4; No.7, 68.0 (Red palm oil)

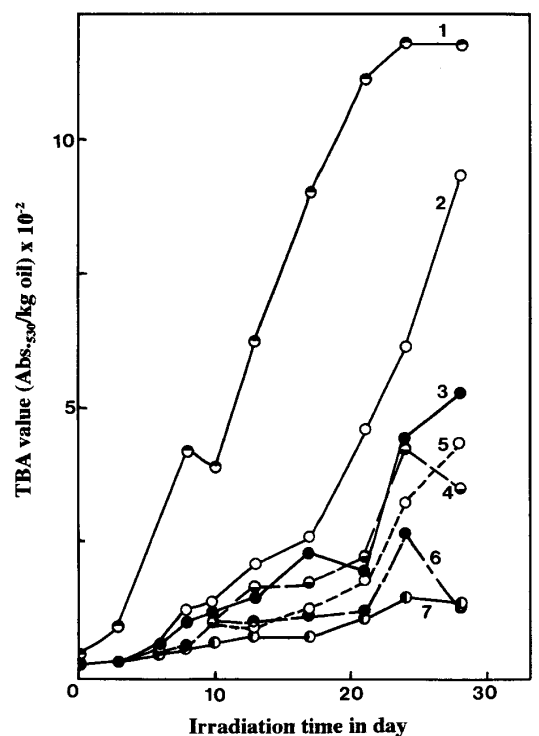


図2 Time courses of TBA value of corn oils with different  $\beta$ -carotene concentration during sun light irradiation  
Initial  $\beta$ -carotene concentrations, the same as those in Fig. 1.

添加コーン油のPOVは照射前に約2 meq/kgであったのが照射3日目には23 meq/kg, 6日目には68 meq/kgに増加する。β-カロテンを添加するとその濃度に逆比例して低値を示し、6日目にはβ-カロテン16.5 mg%で14 meq/kg, また36.9mg%では8 meq/kgを示していた(図1)。さらに、対照のTBA値は初め約40 Abs.<sub>530</sub>/kgであったのが、照射3日目には100 Abs.<sub>530</sub>/kg, 6日目には330Abs.<sub>530</sub>/kgと増加するが、この場合もβ-カロテン添加ではその濃度に逆比例して低値を示し、例えば6日目にはβ-カロテン16.5 mg%で50 Abs.<sub>530</sub>/kgであった(図2)。すなわち本実験条件下では、対照のPOVが急激に上昇する迄の期間である過酸化誘導期が“みかけ”上無くて不飽和脂肪酸の過酸化反応が照射直後から進行しているのに対し、β-カロテンを加えた試料油の過酸化誘導期及びTBA値が急上昇する迄の誘導期はβ-カロテン濃度に比例して延長されており、またPOVとTBA値も低くなって、過酸化反応が抑制されたことを示している。ナタネ油についてもコーン油の場合とほとんど同様にβ-カロテンが抗酸化性を示していた。これらの結果は市販食用油にβ-カロテンを添加すると油脂の光過酸化がβ-カロテンの濃度に依存して抑制されることを明らかに示すものである。

一方、β-カロテン濃度はコーン油の場合、誘導期にはゆっくりと経時的に減少するが、過酸化生成期に入ると急激に褪色した(図3)。コーン油においてβ-カロテン濃度が急に低下し始める照射期間はPOVの誘導期より長くて17~20日であり、これはむしろTBA値の誘導期に近い値であった。このことはβ-カロテンがPOVの抑制に関与すると同時に、その過酸化物の分解反応の抑制にも関わって光過酸化から油脂を防御していることを示すものであろう。ナタネ油においてもほとんど同様の結果が得られた。

2) 食用油におけるβ-カロテンの抗酸化作用と褪色について

一般に、β-カロテンの抗酸化性は他のフェノール系抗酸化剤であるBHAやBHTと同じくフリーラジカルの消去が主であるとされており、脂肪酸パーオキシラジカルにプロトンを与えて自身がラジカルとなり、その共役二重結合系のラジカル共鳴によって安定なラジカルとなるためラジカル連鎖反応を抑制すると考えられる<sup>12,13</sup>。このβ-カロテンラジカルが消滅する時には分解や二重結合の減少等の変化により、β-カロテンは褪色を惹き起こす<sup>6)</sup>。しかしながら、この実験のTBA値測定で得られた結果はカロテノイドによる既知のラジカル消去剤としての

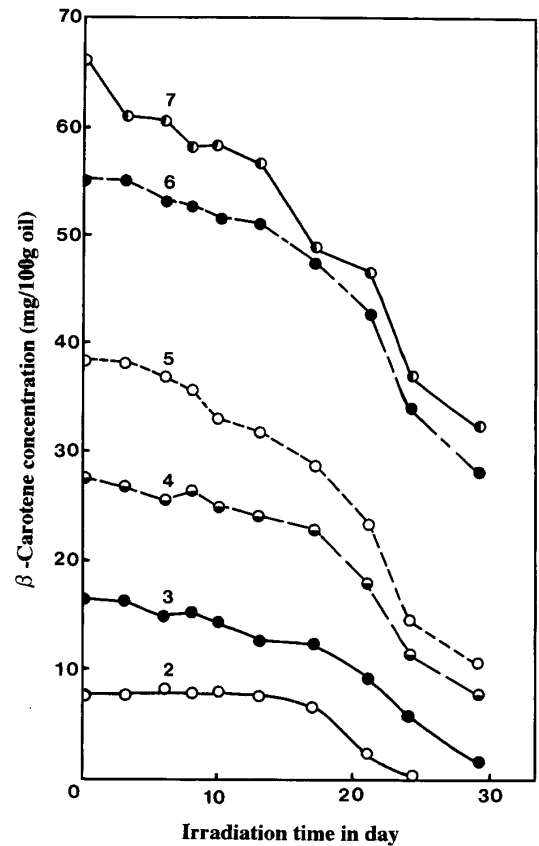


図3 Time courses of carotene decrease of corn oil with different β-carotene concentration during sun light irradiation  
Initial β-carotene concentrations (mg/100 g oil), curve No.2, 8.0; No.3, 16.5; No.4, 27.7; No.5, 36.9; No.6, 55.4; No.7,68.0 (red palm oil).

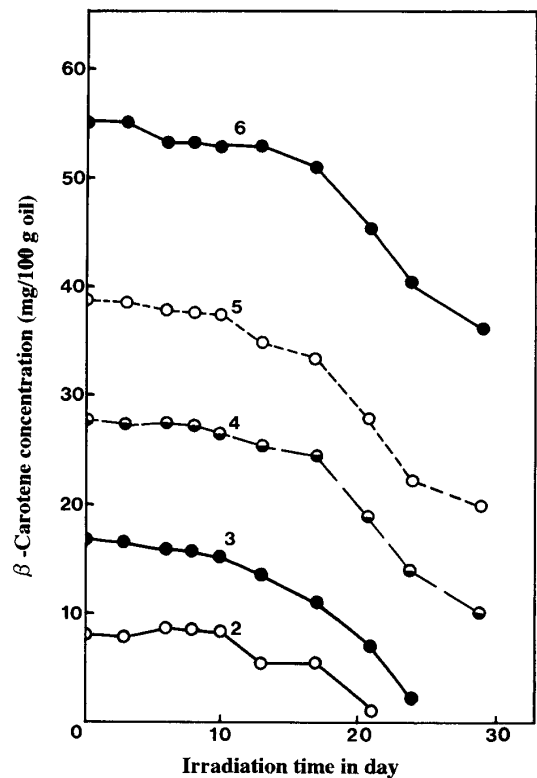


図4 Time courses of carotene decrease of rape seed oil with different β-carotene concentration during sun light irradiation  
Initial β-carotene concentrations, the same as those except curve No.7 in Fig. 3.

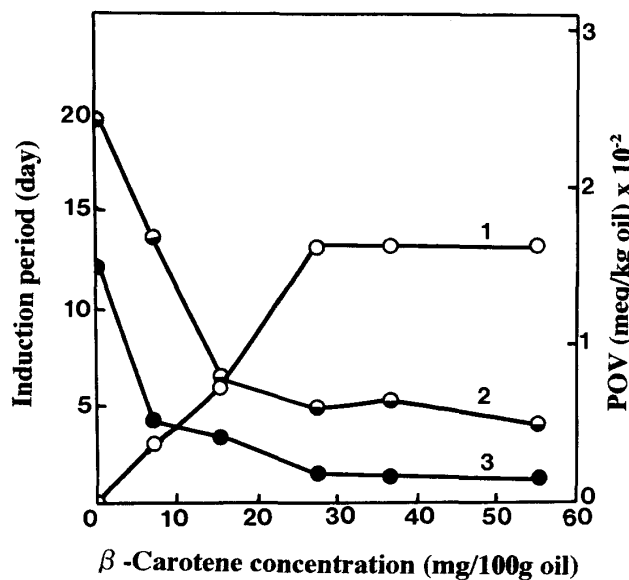


図5 Effects of  $\beta$ -carotene concentration on both per-oxidation inductive period and POV of corn oil with different  $\beta$ -carotene concentration. Curve No.1, per-oxidation inductive period ; No.2, maximum value of POV ; No.3, POV after 13 days irradiation.

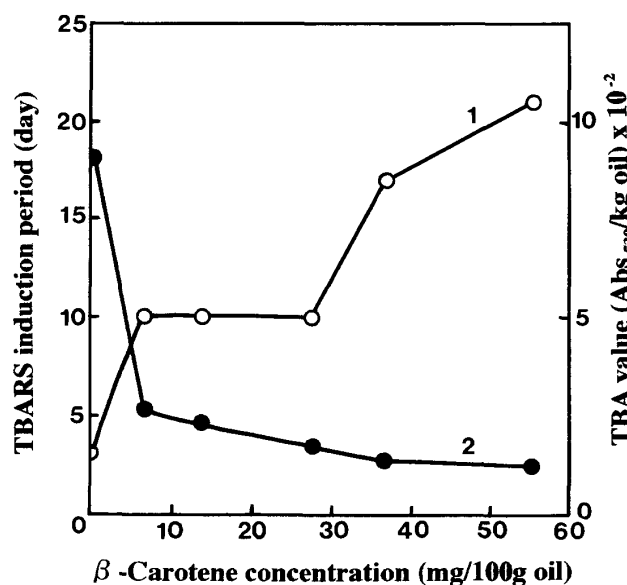


図6 Effects of  $\beta$ -carotene concentration on both TBARS inductive period and TBA value of corn oil with different  $\beta$ -carotene concentration. Curve No.1, TBARS inductive period ; No.2, TBA value after 17 days irradiation.

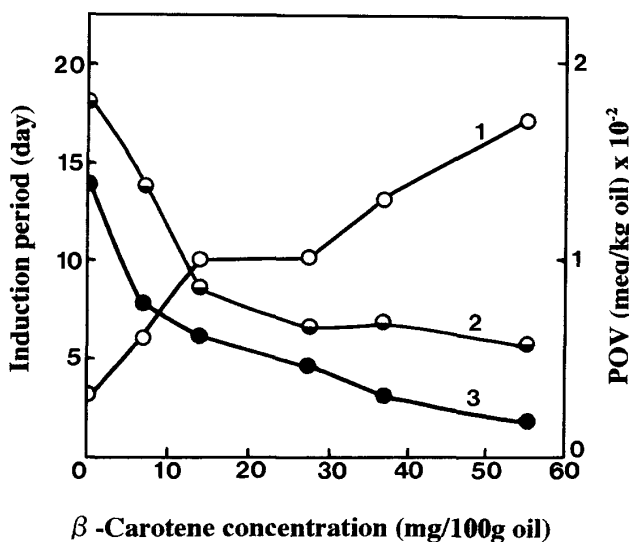


図7 Effects of  $\beta$ -carotene concentration on both per-oxidation inductive period and POV of rape seed oil with different  $\beta$ -carotene concentration. Curve No.1, per-oxidation inductive period ; No.2, maximum value of POV ; No.3, POV after 13 days irradiation.

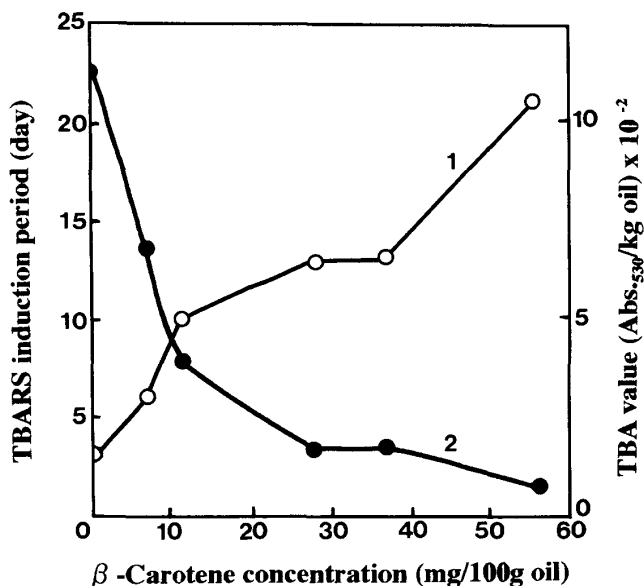


図8 Effect of  $\beta$ -carotene concentration on both TBARS inductive period and TBA values of rape seed oil with different  $\beta$ -carotene concentration. Curve No.1, TBARS inductive period ; No.2, TBA value after 17 days irradiation.

機能以外にヒドロパーオキシドの分解反応にも深く関わっていることを示すものであった。その分解時期に $\beta$ -カロテンの褪色速度が急に大きくなることが明らかになった。

照射中に残存する $\beta$ -カロテン濃度が高ければ食用油は長期間の光抗酸化性を示しており、例えばコーン油(図3)において $\beta$ -カロテン55 mg % (No.6)は照射29日目に28 mg %であるが、16.5 mg % (No.3)では1.5 mg %にまで低下している。この $\beta$ -カロテン

の濃度の相違が油脂の過酸化反応における誘導期の長さに影響していることがわかる(図1, 2 & 3)。ナタネ油(図4)の場合コーン油と比べて $\beta$ -カロテンの褪色速度はほとんど変わらないように見える。これは油の脂肪酸組成や食用油製品に存在する他の抗酸化剤の影響をあまり受けていないためとも考えられるが、今後の検討課題である。

3) 過酸化誘導期及び TBARS 誘導期と添加 $\beta$ -カロテン濃度との関係

コーン油について $\beta$ -カロテン濃度に対して過酸化誘導期及びPOVとTBA値の極大値をプロットし、 $\beta$ -カロテン濃度がそれら過酸化の尺度にどのような影響を及ぼすかを見た(図5)。明らかに、過酸化誘導期は $\beta$ -カロテン濃度が高いと長くなり、POV極大値は $\beta$ -カロテン濃度が15 mg%以上になると急激に小さくなっていくことがわかる。またTBA反応性物質(TBARS)の生成誘導期も $\beta$ -カロテン濃度が高くなれば長くなり、対照で3日であったのに対し $\beta$ -カロテン15 mg%では約10日に延びた(図6)。ナタネ油についても同様の結果が得られた(図7 &

8)。これらの結果から $\beta$ -カロテンを市販食用油に加えることによる光過酸化抑制効果は顕著であり、上記結果から10~20 mg%の $\beta$ -カロテンを食用油に加えることにより効果的な酸化防止が可能であろう。そして、食用油にカロテンを混合し抗酸化性を向上させる手段の一つとして市販レッドパーム油(平均60 mg%カロテン濃度)の添加が考えられる。

本研究に協力して頂いた学生の秋山景子、岩城陽子の両氏に感謝します。

## 文 献

- 1) Burton GW and Ingold KU (1984)  $\beta$ -Carotene: An unusual type of lipid antioxidant; *Science*, **224**, 569-573.
- 2) Boey PL, Nagao A, Terao J, Tanaka K, Suzuki T and Takama K (1992) Antioxidant activity of xanthophylls on peroxy radical-mediated phospholipid peroxidation; *Biochim. Biophys. Acta*, **1126**, 178-184.
- 3) Tsuchihashi H, Kigoshi M, Iwatsuki M and Niki E (1995) Action of  $\beta$ -carotene as antioxidant against lipid peroxidation; *Arch. Biochim. Biophys.* **323**, 137-147.
- 4) Wagner JR, Motchnik RA, Stocker R, Sies H and Ames BN (1993) The oxidation of blood plasma and low density lipoprotein components by chemically generated singlet oxygen; *J. Biol. Chem.*, **267**, 18502-18506.
- 5) Terao J. (1989) Antioxidant activity of  $\beta$ -carotene-related carotenoids in solution; *Lipids*, **24**, 659-661.
- 6) Warner K and Frankel EN (1987) Effects of  $\beta$ -carotene on light stability of soybean oil; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **64**, 213-218.
- 7) 高木茂明, 松本義信, 三宅妙子 (2000) 食用油の光又は加熱過酸化に対する $\beta$ -カロテンの抗酸化性について; 川崎医療福祉学会誌, **10**(2), 1-6.
- 8) Krinsky NI (1968) Protective function of carotenoid pigments; *Photophysiology*, **3**, 123-195.
- 9) Lee, E. C. and Min D. B. (1988) Quenching mechanism of  $\beta$ -carotene on chlorophyll sensitized photooxidation of soybean oil; *J. Food Sci.*, **53**, 1894-1895.
- 10) 日本油化学協会編; 基準油脂分析試験法, 2. 4. 12. 71. (1971).
- 11) Sidwell CG, Salwin H, Benca M and Mitchel J H (1954) The use of thiobarbituric acid as a measure of fat oxidation; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **31**, 603-606.
- 12) Kennedy TA and Liebler DC (1992) Peroxy-radical scavenging by  $\beta$ -carotene in lipid bilayers. Effect of oxygen partial pressure; *J. Biol. Chem.*, **267**, 4658-4663.
- 13) Yamauchi R, Miyake N, Inoue H and Kato K (1993) Products formed by peroxy radical oxidation of  $\beta$ -carotene; *J. Agric. Food Chem.*, **41**, 708-713.

(平成13年11月16日受理)

## Antioxidative Effect of Various Concentrations of $\beta$ -Carotene on the Photo-peroxidation of Corn and Rapeseed Oils

Shigeaki TAKAGI, Taeko MIYAKE and Yoshinobu MATSUMOTO

(Accepted Nov. 16, 2001)

Key words : EDIBLE OIL, PEROXIDATION, ANTIOXIDANT,  $\beta$ -CAROTENE CONCENTRATION, SUN LIGHT

### Abstract

The antioxidant activity of various concentrations of  $\beta$ -carotene in both corn and rapeseed oil was examined under sun light irradiation. The peroxidation induction period with irradiation of both oils without  $\beta$ -carotene added (controls) was almost zero, while some oil samples supplemented with  $\beta$ -carotene showed prolonged induction periods, for example, over 10 days at 28 mg%  $\beta$ -carotene. The peroxide value (POV) of the oils also decreased in proportion to the increase in  $\beta$ -carotene concentration. Furthermore, the TBA reacting substance (TBARS) induction periods of the control oils were about 3 days with irradiation, and were prolonged over 10 days for samples with more than 28 mg% of  $\beta$ -carotene. During irradiation the concentration of  $\beta$ -carotene decreased continuously. At the end of the peroxidation induction period, the  $\beta$ -carotene concentrations were less than 10% of the initial value.

These results show that the antioxidant mechanism of  $\beta$ -carotene in edible oils involves mainly the elimination of free radicals produced from unsaturated fatty acids. Also, considering economic factors, the best concentration of  $\beta$ -carotene for inhibiting peroxidation of edible oils is 10 to 20 mg%. An effective and recommended method for adding carotene may be mixing of red palm oil, which contains about 60 mg% carotene at a ratio of two parts  $\beta$ -carotene to one part  $\alpha$ -carotene.

Correspondence to : Shigeaki TAKAGI

Department of Clinical Nutrition, Faculty of Medical Professions  
Kawasaki University of Medical Welfare  
Kurashiki, 701-0193, Japan  
(Kawasaki Medical Welfare Journal Vol.11, No.2, 2001 325-330)