

油脂を熱媒体とした野菜の加熱調理とビタミンC残存量

大羽 和子・藤江 歩巳

Remaining Vitamin C Content in Fresh Vegetable after Dry Cooking with Plant Oils

Kazuko ÔBA and Ayumi FUJIE

緒 言

ビタミンC(VC)は抗酸化ビタミンとしてビタミンAやEとともに注目を集めている。また、他のビタミンと異なり多量に摂取すると抗がん作用、抗ストレス作用、感染症の予防、コラーゲンの合成、免疫機能の維持・亢進、ホルモンの活性化、鉄吸収の促進などの様々な生理機能が発見されてきた¹⁾。我々は、主に野菜や果物からVCを摂取している。VCは、酸化され易く、水に溶解易いことから、調理の過程において損失が大きい。しかし、野菜は生で食するより調理して食することが多く、調理法によってVCの損失量は異なる。一般に、VCは茹で加熱した場合に茹で水に流出するために損失が多いが、油脂を熱媒体として炒めたり揚げたりした方がVCの損失は少ないとされている。しかし、炒め調理や揚げ調理の場合は、高温になり油脂の熱酸化が進むことから調理後保存した食品のVC量の減少が考えられる。近年、外食産業の発展、単身生活者の増加や食の簡便化を求める人が多くなり、食の外部化が進み、惣菜やデリカテッセンの利用が拡大してきた。したがって、調理をしてから食するまでの時間が長くなってきており、調理後の食品のVC量、さらに調理後保存した食品のVC量の測定が必要になってきた。

一方、熱媒体として用いる油脂は、加熱時に熱酸化により劣化する。油脂に含まれるリノール酸などの多価不飽和脂肪酸は、食品の加工や調理の過程で酸化され、脂質過酸化物が生成する。脂質過酸化物やその代謝物は毒性を示し、老化や発がんの原因にもなる。最近では、食の多様化、国際化により様々な油脂が市場に出回っている。油脂を構成する脂肪酸とがんや動脈硬化などの生活習慣病、アレルギー疾患との関連についての研究が進み、消費者のニーズと共に様々な食用油脂が開発されている。そこで本研究では、家庭で日常よく使用されるサラダ油を始めとする植物性油脂7種類を用いて野菜を炒めたり、揚げたりした。用いる油の種類によって調理直後および調理後24時間冷却保存した野菜のVCを分析し、油脂の種類によって残存VC量に差があるかどうかを検討した。また、加熱調理前後の油の劣化度についても比較検討した。

実験方法

1. 材 料

食材として日常よく用いる生鮮野菜（ピーマン、ホウレン草、キャベツ、モヤシ、ジャガイモ、サツマイモ）を用いた。名古屋市内の市場から当日朝入荷したものを購入し、その日のうちに調理、分析した。市販の食用植物性油脂はサラダ油（日清製油製）、紅花油（味の素製）、大豆油（竹本油脂製）、シソ油（スギヤマ薬品製）、ゴマサラダ油（以後ゴマ油という、竹本油脂製）、オリーブ油（味の素製）、ココナッツ油（協同食品製）の7種を使用した。

2. 調 理

炒め調理は、野菜重量に対して0.5～1倍量の油を用い、油の温度が180℃に到達後試料を入れ炒めた。茹で調理では、野菜重量に対して5～13倍量の0.5%食塩水を沸騰させ材料を加えて加熱した。最適加熱時間は予備実験をして決定した。ピーマンは縦に8等分にし、炒め時間1分30秒、茹で時間3分、ホウレン草は葉と茎に分け、葉は炒め時間35秒、茹で時間40秒、茎は炒め時間1分20秒、茹で時間1分、キャベツは葉身のみを採取し、炒め時間45秒、茹で時間30秒、ジャガイモは5mm幅の輪切りにし、炒め時間3分、茹で時間3分、モヤシは炒め時間1分30秒、茹で時間40秒とした。

サツマイモは7mm幅の輪切りにし、材料が十分かぶる量の油を用い、油の温度が180℃に到達後材料を入れ揚げた。素揚げは2分、衣をつけた天ぷらの場合は3分とした。天ぷらの衣は、小麦粉：卵：水＝20：10：26.4の割合とした²⁾。天ぷらは、衣を除いた種（イモ）の部分についてVCを定量した。

加熱調理した野菜は油分を紙で除去し、室温まで冷えた時点でポリエチレンフィルムで包み4℃で24時間保存した。

3. ビタミンCの定量

材料の片寄りをなくすため、数個の材料から5～15gを採取して、2～6倍量の冷5%メタリン酸溶液とともに、ホモブレンダー（佐久間製作所、18,000rpm）で30～60秒間磨砕し、遠心分離（4℃、12,000rpm）後、上清をVC定量用試料とした。これをWaters Associates Sep-Pack C18に通した後、0.2μmのフィルター（ADVANTEC DISMIC-13HP PTFE）に通して、HPLC分析用試料とした。VC量は、HPLCポストカラム誘導体法を用いて測定した²⁾。条件は、カラム：Shim-pack SCR-102H 8mm×300mm、温度：40℃、溶離液：2.0mM過塩素酸、流速：1.0ml/min、反応液：50mM水素化ホウ素ナトリウムを含む100mM水酸化ナトリウム溶液、流速：0.5ml/min、検出波長300nmで行った。この方法は、H型陽イオン交換樹脂を充填したカラムでアスコルビン酸（AsA）、デヒドロアスコルビン酸（DHA）を分離した後、アルカリ条件下で水素化ホウ素ナトリウムなどの還元剤が共存すると、AsAおよびDHAが300nmに極大吸収波長を持つ構造に変化することを利用して両者を一斉に検出するものである。AsA（和光純薬工業製）、DHA（Aldrich社製）の標準液を用いて、各々のピーク面積からこれらの量を算出した。加熱調理した野菜のVC量は新鮮時の重さ100gあたりに換算して示した。

4. TBA 陽性物質 (TBARS) の測定⁴⁾

加熱前の油は 1.0g 前後, 加熱後の油は 0.5g 前後精秤し, エーテル・エタノール溶液 5.0ml に溶解し試料溶液とした. 試験管に試料溶液 1.0ml, 20% トリクロロ酢酸 (TCA) 溶液 1.0ml, 0.67% チオバルビツール酸 (TBA) 水溶液 2.0ml を加えよく混和し, 沸騰浴中で正確に 10 分間反応させた. 直ちに氷冷し, 遠心分離 (20°C, 3,000rpm) 後下層の 535nm における吸光度を測定した. 20% TCA 溶液 1.0ml, 0.67% TBA 水溶液 2.0ml のみで試料溶液と同様に操作したものを対照とした. また, マロンアルデヒド (MA, 実際にはテトラメトキシプロパン (TMP)) で検量線を作成し, 試料 1.0g 当たりの TMP 当量 (nmol) で表した. なお, 反応時に抗酸化剤として 0.01% ブチルヒドロキシアニソールを添加した場合としなかった場合の両者で予備実験を行ったところ両者の値に差は認められなかったため, 本実験では抗酸化剤は添加しなかった.

結果および考察

1. 野菜の炒め加熱に伴う総 VC 量の変化

5種の野菜を7種の油で炒めた後の総 VC 量を図 1 に示した. ピーマン, ホウレン草, キャベツの総 VC 残存率は, 炒め直後, 炒め後 24 時間保存後ともに高かった. 各野菜の生の総 VC 量を 100% とすると, ピーマン, ホウレン草ではともに総 VC 残存率が炒め直後 95%, 24 時間後 92% であった. キャベツでは炒め直後 101%, 24 時間後 95% であった. ジャガイモでは炒め直後 86%, 24 時間後 81%, モヤシでは炒め直後 71%, 24 時間後 60% と低くなった. ジャガイモは, 炒め時間が 3 分と長かったため VC の損失が多くなったと考えられる. また, モヤシは軟弱野菜であることから, 炒め中に組織から VC が溶出しやすいため残存率が低くなったと考えられる. AsA 量についてみると, 炒め直後ではどの野菜においても生の AsA 量とほとんど変わらなかったが, 24 時間後には酸化が進み, 生の 34~88% に減少した. 特にモヤシでは AsA 量の減少が顕著であった. DHA 量は, 炒め直後ではどの野菜においても生の DHA 量とほとんど変わらなかったが, 24 時間後には生の 1.5~3.5 倍に増大した. 高温加熱中に生成された油脂の酸化物により, 24 時間の間に野菜の AsA が酸化されたために DHA が多く生成されたと考えられる.

茹で加熱直後の野菜の総 VC 残存率は, すべての野菜において炒め加熱直後の残存率よりも低かった. 各野菜の炒め直後の総 VC 量を 100% とすると, 茹で直後の野菜の総 VC 残存率は, ジャガイモで最も低く 68%, 比較的残存率の高かったホウレン草でも 90% であった. 24 時間後の総 VC 残存率は, 茹で直後とほとんど変わらなかった. AsA 量についてみると, 茹で直後では生の 57~88% に減少し, 24 時間後には生の 37~89% に減少した. しかし, 茹で直後から 24 時間後の AsA 量の減少割合は, 炒め直後から 24 時間後の減少割合に比べると低かった. DHA 量についてみると, 茹で直後では生より減少しており, 生の 39~87% であった. 24 時間後には生の 70~170% に増大していた.

使用した油脂 (7種類) の種類別に 5 種の野菜の VC 残存率の平均値を図 2 に示した. 炒め直後の総 VC 残存率の平均値は, ゴマ油以外の油を用いた場合は 90% 前後となり, AsA 残存率の平均値は 80% 前後であった. また, 24 時間後の総 VC 残存率の平均値は 85% 前後, AsA 残存率は 60% 前後であり, 油脂の種類による VC 残存率の差はほとんどみられなかった. しかし, ゴマ油を用いた場合には炒め直後の総 VC 残存率の平均値が 83%, AsA 残存率の平均値が 70% と低い傾向がみられた. 24 時間後には, AsA 残存率の平均値は最も低く 48% にまで減

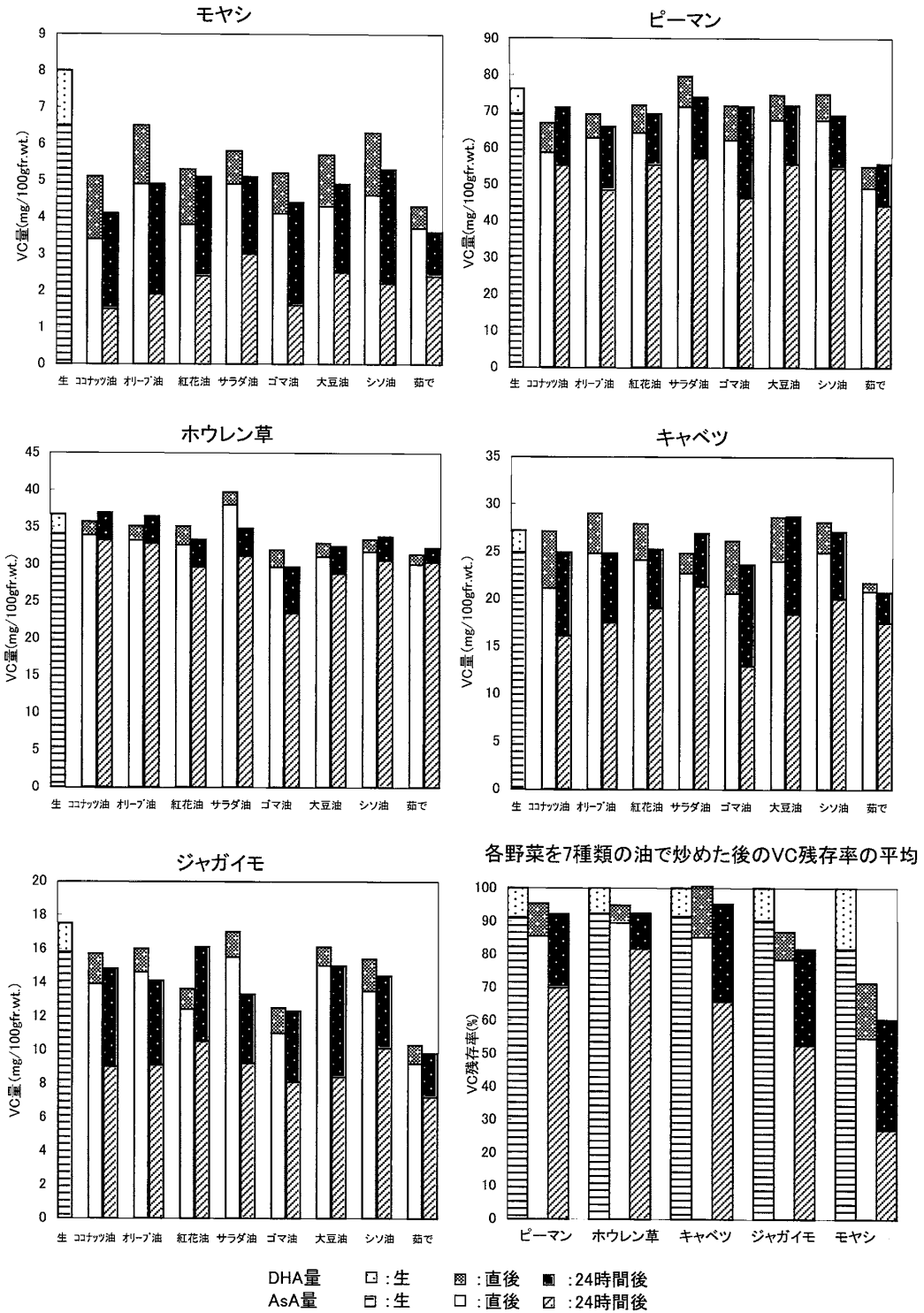


図1 7種類の油で炒めた後の野菜のVC量の変化

少し、茹で加熱の24時間後のAsA 残存率の平均値55%よりも低くなった。ゴマ油を使用した場合、炒め直後、24時間後ともに、他の油に比べ、野菜中のVCが酸化されやすい傾向にあった。DHA量は、どの油でも24時間後で増加しており、炒め直後の1.8~2.5倍であった。ゴマ油は加熱すると抗酸化性が高まり、油の酸化(劣化)が少ないと報告されている⁹⁾。本研究の結果、加熱中にゴマサラダ油中のリグナン類が抗酸化性の高い物質に変換する際に、AsAのような抗酸化性成分の酸化を伴う可能性が示唆された。

2. サツマイモの揚げ加熱に伴うVC量の変化

サツマイモの揚げ加熱に伴うVC量の変化を図3に示した。揚げ油には、一般的によく用いられるサラダ油とゴマ油、飽和脂肪酸の多いココナツ油を用いた。生のサツマイモの総VC量は100g 当たり25.1mgであり、AsA 22.9mg, DHA 2.2mgであった。生のサツマイモの総VC量を100%とすると、揚げ加熱後の総VC残存率は、サラダ油で素揚げをした直後75%、衣をつけて揚げた天ぷらでは71%、ゴマ油で素揚げした直後77%、天ぷらでは67%、ココナツ油で素揚げ直後73%、天ぷら70%であった。加熱後の総VC残存率は油の種類によってほとんど差はみられなかった。素揚げ後の総VC残存率は、加熱直後と24時間後でほとんど変化しなかったが、天ぷらにすると、加熱直後の総VC残存率が平均69%、24時間後では63%に減少した。素揚げと天ぷらのどちらにおいても、24時間後のDHA量は、加熱直後の値の約2倍に増大した。素揚げと天ぷらにした後のVC残存率を比較すると、素揚げより天ぷらの方がVC残存率が低い傾向がみられた。天ぷらの場合、野菜の水分が衣に移行するため、水溶性のVCも衣に移行し、衣を除去して測定した総VC量がより多く減少したと考えられる。

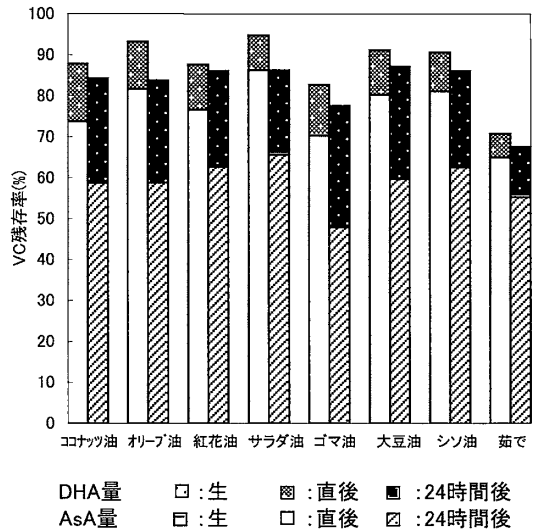


図2 7種の油による炒め加熱後の5種の野菜のVC 残存率の平均

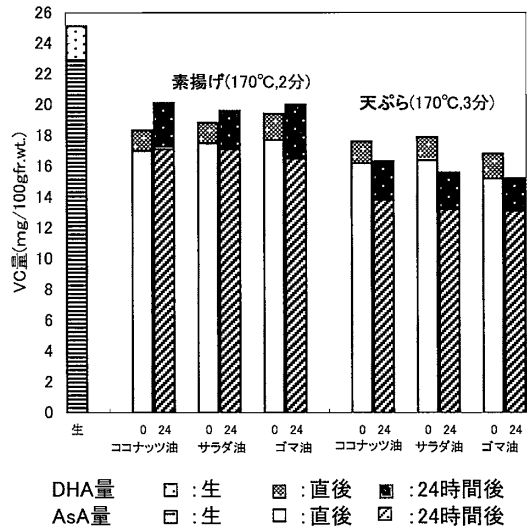


図3 サツマイモの揚げ加熱に伴うVC量の変化

3. 加熱前の油脂のTBARS

各油脂の加熱前後のTBARSを図4に示した。加熱前の油脂1.0g当たりのTBARSは、ココナッツ油で最も低く2.2nmol TMP <ゴマ油 3.2nmol TMP <紅花油 7.9nmol TMP <サラダ油 14.2nmol TMP <大豆油 23.9nmol TMP <オリーブ油 25.0nmol TMP の順に高くなり、シソ油で最も高く185nmol TMPであった。これらの値は各油脂の保存日数や保存状態による自動酸化のしやすさを示していると思われる。油脂の酸化安定性は、油脂の脂肪酸組成、特に不飽和脂肪酸の割合、油脂に添加されている酸化防止剤の有無等に影響されると考えられる。今回使用した7種の油脂の脂肪酸組成を表1^{6,7,8)}に示した。ココナッツ油の主な脂肪酸がラウリン酸(47.0mg/100g)や

ミスチン酸(18.0mg/100g)などの飽和脂肪酸であったので、ココナッツ油のTBARSが最も低かった。ゴマ油は、2価不飽和脂肪酸のリノール酸(44.8g/100g)と1価不飽和脂肪酸のオレイン酸(39.0g/100g)が多いが、抗酸化性の強いγ-トコフェロール(43.7mg/100g)や天然の抗酸化物質であるセサミノールなどのリグナン類を含有するため、これらが酸化安定性に関与していると考えられる。今回使用した紅花油は、近年開発されたハイオレイック種の製品であり、オレイン酸含量が油脂100g中78.5gと多く、3価不飽和脂肪酸のリノレン酸が0.2gと少ないため、酸化されにくいと考えられる。オリーブ油にオレイン酸が多い(75.0g/100g)という点で似ているが、紅花油にはトコフェロール含量が油脂100g中30.3mgと多いためオリーブ油(トコフェロール含量:8.9mg/100g)よりも酸化安定性が高かったと考えられる。今回使用したサラダ油は、菜種油と大豆油を7:3の割合で混合した調合サラダ油であった。菜種油はオレイン酸、大豆油はリノール酸を主要な脂肪酸としている。この2種の油脂の混合によりオレイン酸の占める割合が多くなった。また、大豆油にはγ-トコフェロール(80.9mg/100g)が多く、サラダ油にもその含量が多くなったため(46.6mg/100g)、菜種油、大豆油、それぞれの単独よりも酸化安定性が向上したと考えられる。大豆油は2価不飽和脂肪酸のリノール酸が多く

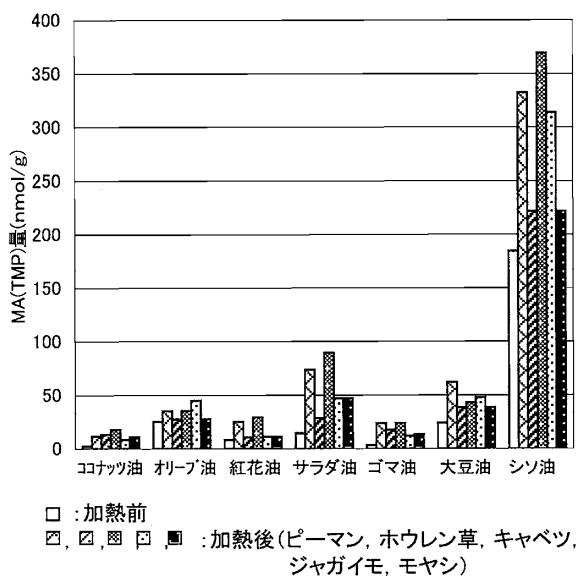


図4 炒め加熱前後の油脂のTBARS

表1 油脂の脂肪酸組成とトコフェロール含量^{6,7,8)}

油脂名	脂肪酸 (g/100g)							トコフェロール (mg/100g)			
	ラウリン酸	ミスチン酸	パルミチン酸	ステアリン酸	オレイン酸	リノール酸	リノレン酸	α	β	γ	δ
	C _{12:0}	C _{14:0}	C _{16:0}	C _{18:0}	C _{18:1}	C _{18:2}	C _{18:3}				
ココナッツ油	47.0	18.0	9.0	3.0	7.0	2.0		0.3	0.0	0.2	0.0
オリーブ油			9.9	3.2	75.0	10.4	0.8	7.4	0.2	1.2	0.1
紅花油		0.1	5.5	2.2	78.5	12.0	0.2	27.1	0.6	2.3	0.3
サラダ油			5.9	2.3	48.5	31.2	9.9	13.8	0.8	46.6	6.9
ゴマ油		0.1	9.0	5.3	39.0	44.8	0.6	0.4	0.0	43.7	0.7
大豆油			10.3	3.8	24.3	52.7	7.9	10.4	2.0	80.9	20.8
シソ油			5.5	1.5	14.2	16.3	62.2				26.0
菜種油		0.1	4.0	1.7	58.6	21.8	10.8	15.2	0.3	31.8	1.0

(52.7g/100g), 3価不飽和脂肪酸のリノレン酸も多いため (7.9g/100g) 酸化され易かった。オリーブ油は1価不飽和脂肪酸のオレイン酸が多く (75.0g/100g), 酸化しにくい油であるはずだが、今回は7種の油のうち2番目にTBARSが高かった。バージンオリーブ油は通常のオリーブ油に比べて酸化安定性が大きい、精製すると安定性が減少するといわれる。また、クロロフィルを含むため光酸化を受けやすいといわれる。今回使用したオリーブ油は精製されているものであり、瓶詰めの商品であった。また、オリーブ油にはリノール酸も存在 (10.4g/100g) した。従って、自動酸化が進んだものと考えられる。シソ油は3価不飽和脂肪酸の α -リノレン酸を多く含むため非常に酸化され易いといえる。事実このTBARSは高かった。今回用いたシソ油には抗酸化剤として δ -トコフェロールが添加されていたが、シソ油の酸化防止には十分でなかったといえる。また、測定操作の加熱過程でトコフェロールが分解し脂肪酸の酸化が促進されたとも考えられる。

4. 野菜の炒め加熱後の油脂のTBARS

すべての油脂で炒め加熱後のTBARSは加熱前の値よりも高くなった。熱せられた油脂と野菜中の水分が接触して起こる油脂の加水分解によって遊離脂肪酸が生成し、それが熱酸化されて過酸化物が生成し、熱重合や過酸化物の熱分解などの様々な化学反応が起こったためと考えられる^{9,10}。どの油脂を用いてもピーマンとキャベツを炒めた後のTBARSが高く、ホウレン草を炒めた後で低い傾向が見られた。特にサラダ油とシソ油ではその差が顕著であった。サラダ油では加熱前で14.2nmol TMP/gであったがピーマンを炒めた後には73.8nmol TMP/g、キャベツを炒めた後で89.5nmol TMP/gと著しく増大し、ホウレン草の炒め後は28.4nmol TMP/gで、増加の割合は低かった。シソ油では、どの野菜を炒めた後もTBARSは高くなり、ピーマンを炒めた後で332nmol TMP/g、キャベツを炒めた後で369nmol TMP/gに増大し、ホウレン草を炒めた後では221nmol TMP/gであった。ホウレン草を炒めた後のTBARSが低い傾向にあったのは、ホウレン草は葉菜類で量がかさむため、フライパンに投入後フライパンを覆うような状態であったので、炒め操作中の油脂の温度が上昇しにくかったこと、油脂と空気との接触面が少なくなったことが考えられる。ピーマンをフライパンに投入してもフライパンを覆うほどではなかった。ピーマンとホウレン草の炒め加熱時間はほとんど差がなかったが、加熱中の油脂の状態に差があったと考えられる。キャベツは炒め時間が45秒で5種の野菜のうち最も短かったが、炒めた後のTBARSがすべての油で最も高い傾向が見られた。その原因は不明であり、今後検討したい。

野菜の炒め加熱では、用いる油脂の量が少ないことから油脂の温度が上昇しやすく、過酸化物が多く生成され、分解が促進されTBARSが高くなることが示唆された。また、TBARSは油脂を構成する脂肪酸の不飽和度にも依存することが確認された。

炒め加熱後の各油脂のTBARSの平均値はココナッツ油で12.2nmol TMP/gと最も低くなった。次いで紅花油17.4nmol TMP/g < ゴマ油17.9nmol TMP/g < オリーブ油34.0nmol TMP/g < 大豆油45.9nmol TMP/g < サラダ油46.9nmol TMP/gの順に高くなり、シソ油で291.5nmol TMP/gと著しく高くなった。ココナッツ油のTBARSが最も低かったのは、飽和脂肪酸含量が多いため炒め加熱中に遊離脂肪酸の熱酸化の度合いが低かったと考えられる。紅花油とゴマ油では加熱後のTBARSは変わらないが、加熱前と比較すると増加量が大きく異なっている。紅花油のTBARSは加熱前7.9nmol TMP/g、加熱後17.4nmol TMP/gであり、加熱前に比べ2.2倍になり9.5nmol TMP/g増加した。一方、ゴマ油のTBARSは加熱前3.2nmol TMP/g、加熱後

17.9nmol TMP/g であり、加熱前の 5.5 倍になり 14.7nmol TMP/g 増加している。サラダ油では、加熱後の TBARS は 4.0 倍の、32.9nmol TMP/g に増加した。サラダ油は菜種油と大豆油が混合されており、その脂肪酸組成はオレイン酸 (48.5g/100g) が最も多いが、リノール酸 (31.2g/100g) とリノレン酸 (9.9g/100g) も多いため酸化され易かったと考えられる。シソ油では、加熱後の TBARS は加熱前の 1.6 倍で、107nmol TMP/g 増加し、加熱前後ともすべての油脂中で最も高い値であった。シソ油の主要脂肪酸が 3 価不飽和脂肪酸のリノレン酸 (62.2g/100g) であるため最も熱酸化され易かったと考えられる。

炒め調理では野菜中の VC 量は用いる油脂の脂肪酸組成や抗酸化性にはあまり影響を受けず、炒め時間や油脂の温度に強く影響されることが示唆された。炒め加熱は、野菜から VC を多く摂取できる調理法として適当であると考えられるが、加熱後放置すると AsA の減少が著しいことから調理後直ちに食することが推奨された。また、用いる油脂の劣化度が野菜の VC 残存量に大きく影響しなかったが、酸化され易い油脂は保存方法や賞味期限や調理法などを考慮して使用することが必要であるといえる。

要 約

- 1) 炒め加熱した直後の野菜の総ビタミン C 残存率は高いが、24 時間後には顕著に減少した。炒め加熱直後のアスコルビン酸、デヒドロアスコルビン酸量は、生の値とほとんど変わらなかったが、24 時間後にはデヒドロアスコルビン酸が増加し、アスコルビン酸の減少が顕著であった。
- 2) 6 種類の油を用いた野菜の炒め加熱後のビタミン C 残存率には、ほとんど差が認められなかったが、ゴマ油を用いた場合に低い傾向が見られた。
- 3) 揚げ加熱では、天ぷらの衣を除去した野菜の総ビタミン C 残存率より素揚げしたもののビタミン C 残存率が高かった。
- 4) 油脂の TBA 陽性物質 (TBARS) は、加熱調理前後ともに飽和脂肪酸の多いココナッツ油、抗酸化力が強いゴマ油、1 価不飽和脂肪酸の多い紅花油で低かった。3 価不飽和脂肪酸の多いシソ油では調理前後ともに最も高く、調理前で一番値の低いココナッツ油の TBARS の 84 倍、炒め加熱後で 24 倍になった。飽和脂肪酸含量の多いものは、TBARS の値は小さく、不飽和度の高い脂肪酸含量の多い油脂ほど TBARS が高くなった。

本研究を進めるにあたり、本学卒業生 (平成 12 年度卒) 内田薫さん、池内志帆さん、石川貴子さん、の協力を得たことを記して、感謝の意を表します。

文 献

- 1) 村田晃：新ビタミン C と健康，p9，共立出版 (1999)
- 2) 大羽和子，山本淳子，河合あずさ，坂田あゆみ，山崎真保代，丹羽麻美：ヒドラジン比色方および HPLC 法で測定した市販の新鮮野菜および加工調理済み野菜のビタミン C 量，ビタミン，74(8)，435～440(2000)
- 3) 山崎清子，島田キミエ，渋川祥子，下村道子：新版調理と理論，p186,187，同文書院 (2003)
- 4) 五十嵐脩，島崎弘幸 編著：生物化学実験法 34 過酸化脂質・フリーラジカル実験法，

- p144～151, 学会出版センター (1995)
- 5) 福田靖子：調理と食品の抗酸化機能性，日本調理科学会誌，34(3)，321～328(2002)
 - 6) 藤田哲：食用油脂－その利用と油脂製品，p71～84,106, 幸書房 (2000)
 - 7) 食品成分研究調査会編：五訂日本食品成分表，p346～347, 医歯薬出版 (2001)
 - 8) 藤田哲：食用油脂－その利用と油脂製品，p36～37, 幸書房 (2000)
 - 9) 日本脂質栄養学会監修 奥田治美，菊川清見編：脂質栄養と脂質過酸化，p30～34(1998)
 - 10) 高村仁知：調理加工過程における食品の風味成分の変化に関する研究，日本調理科学会誌，36(2)，95～99(2003)

