

機関番号：32305
 研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20500687
 研究課題名（和文） 塩蔵ダイコンの黄変化制御による品質保持技術ならびに食品機能に関する研究
 研究課題名（英文） Study of the keeping quality using yellowing controlled methods and food functions of salted radish.
 研究代表者
 松岡 寛樹（MATSUOKA HIROKI）
 高崎健康福祉大学・健康福祉学部・教授
 研究者番号：20299837

研究成果の概要（和文）：

長期の塩蔵処理により、ダイコンは鮮黄色化する。しかし、その黄色は光退色しやすい性質を持っている。本研究は塩蔵ダイコンの黄変化制御技術と黄色関連物質の機能性に着目した実験を行った。その成果の概要は、次の通りである。

- (1) 塩蔵ダイコンの退色は、500 nm 未満の光を遮光することで抑制された。
- (2) 青色 LED の照射により、効率の良い淡色化が可能になった。
- (3) 黄色関連物質はアスコルビン酸と同等以上の抗酸化性を有していた。
- (4) ダイコンを干すことで、機能性アミノ酸や黄色関連物質の生成が促進された。

研究成果の概要（英文）：

The radish root turns bright-yellow during the several months of the salting process. However, the yellow color fades easily under photo-irradiation. This study was performed to clarify the yellowing controlled methods by light irradiation and the functional components in the salted radish. Summary of results show as follows.

- (1) The discoloration of the yellowing salted radish was suppressed by cutoff the light of less than 500 nm.
- (2) The yellowing salted radish was made a light color by irradiating blue LED.
- (3) The yellow pigment and the precursors showed antioxidative activity more than the equal to ascorbic acid.
- (4) The production of the functional amino acid, the yellow pigment and the precursors of pigment was promoted by drying the radish.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2009 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：食品化学

科研費の分科・細目：生活科学・食生活学

キーワード：漬物、塩蔵ダイコン、黄色色素、フォトクロミック化合物、光安定性、抗変異原性、抗酸化性

1. 研究開始当初の背景

我が国の伝統食品であるタクアン漬けは、1980年頃までは国内の全漬物生産量の25%程度を占めていたが、年々減少し、2000年頃には浅漬けやキムチにその座を奪われ、10%を大きく割ってしまった。その原因として、伝統食品に共通の課題である消費者の食の多様化と製造業の弱体化による流通業へのパワーバランスシフトが挙げられる。このような状況下で、浅漬けは生きた素材や手軽さを、そして、国際的な食材であるキムチが日本の伝統食品にはない刺激的な味覚をアピールしているのに対し、タクアン漬けは、重量製品であること、高塩食品として誤解されていること、そして、製品の特徴である黄変化が着色料によるものと誤解されていることが敬遠される要因になっている。これまで申請者等の研究グループは、タクアン漬けの黄変化がダイコンの塩蔵過程で生じる着色反応であり、ダイコンイソチオシアナートを由来とする非酵素的反応により生成してくることを解明した。(図1)。しかしながら、この黄色は光退色しやすいため、タクアン漬けの黄変化反応の制御は、その品質保持の観点から極めて重要な課題となっている。

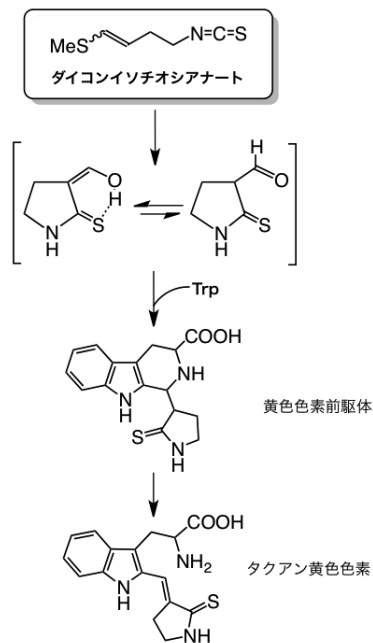


図1 タクアン漬けの黄変化機構

一方、日本の伝統食品の機能性研究によって、加工に伴って生じる褐変物質や発酵産生物質に抗酸化活性を始めとする生理機能が次々と明らかにされるようになってきた。味噌や醤油において、発酵により産生する脂肪酸、大豆イソフラボン誘導体やテトラヒドロ-β-カルボリン化合物は抗酸化性や抗血小板

凝集作用を有していることが報告されている。残念ながら、製造に発酵・熟成が欠かせない漬物の食品機能研究例は少なく、ぬか漬けにおいて血圧降下剤として知られているγ-アミノ酪酸が発酵産生してくることや、原料野菜の機能性が論じられている程度である。漬物研究者がきわめて少ない状況下では、漬物に特化した研究は少ない。このことは、日本の伝統食品に関わる文化の継承と産業の発展を考えたとき、憂うべき状況にあるといえる。

近年、食品は価格競争にさらされ、生き残りのためには、嗜好性の向上はもちろん高品質化とブランド化を図っていかねばならない。本研究は、タクアン漬けの黄変化防止技術や色素安定化技術の開発といった食品加工・保蔵学的研究、並びに生体調節機能明らかにすることを目的としている。本基盤研究の推進は、タクアン漬けの高付加価値を図り、ただの「黄色いタクアン」といったイメージを打破していくための有効な手段になりうるものである。同時に、タクアン漬を含む他の多くの『漬物』という我が国の伝統的な食文化の継承と見直しという観点からも極めて意義深い研究であるといえる。

2. 研究の目的

(1) 塩蔵ダイコンの黄変化制御による品質保持技術の開発

これまでの先行研究により、図1で示した塩蔵ダイコンの黄変化機構について、モデルダイコンの黄変化機構について、モデル実験を通して解析を行ってきた。さらに、タクアン黄色色素が波長依存性を有するフォトクロミック化合物であり、紫外線により黄色の濃いシス形、可視光により色の淡いトランス形に相互に変換することを見いだした。本研究では、前駆体を安定化し、色素物質への反応を阻害する方法を明らかにする。さらに、光の照射波長のコントロールによる包装モデル実験を構築し、光退色防止技術を明らかにすることを目的とした。

(2) 塩蔵ダイコン抽出物の生理機能の解析

塩蔵ダイコンは長期の塩蔵と発酵熟成によって製造されていることから、他の伝統食品で得られたような機能性に期待して、先行研究を行ったところ、中～低極性画分における抗変異原性物質の単離同定に成功し、ダイコンではあまり注目されてこなかった遊離脂肪酸であることを明らかにした。そこで、脂肪酸だけでなく、他の抗変異原物質、抗酸化物質、既知の栄養・機能性成分について明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 塩蔵ダイコンの黄変化制御による品質

保持技術の開発

①黄色色素の光制御技術の開発

タクアン漬けの色調は光に弱く、長時間明所下に静置すると、色むらが生じ、製品寿命が短くなる。先行研究において黄色色素に対する光の影響について解析を行った結果、黄色色素は長波長紫外線により色調の濃いシス型に、可視光により色調の淡いトランス型に可逆的に光異性化し、シス型の存在比が黄変化に寄与していることを推察してきた。そこで、これらの知見をもとに、黄色色素安定化のための基盤的研究を実施した。

a) 黄色色素の安定化因子の探索

pH 制御、ポリフェノール、糖類、無機塩類の共存下における黄色色素に対する化学的安定化因子について探索研究を行った。光異性化反応の最適波長にて光照射を行い、シス→トランス変換にもとづく退色反応の抑制因子について探索研究を行った。

b) 蛍光灯照射による退色防止技術の最適化

市販の蛍光灯照射による色調に与える影響を検討した。色調は分光測色計(CIE-Lab 表色系)による b^* 値を指標とした。

c) 光学フィルターによる遮光照射による退色防止の最適化

包装材モデルとしてカットオフフィルターを用いて b) と同様の方法で照射実験を行った。光源と試料の間にフィルターを設置し、照射を行った。

d) LED 光による淡色化反応の最適化

光源には青色、白色、長波長紫外線を発する LED を用いた。色調の変化は b) と同様な方法で行った。

(2) ダイコンの各種塩蔵条件下における黄色関連物質及び機能性成分のメタボローム解析

a) 各種条件下における塩蔵ダイコンの試作

先行研究において、塩蔵ダイコン中の主要な抗変異原性物質が遊離脂肪酸であることを明らかにした。そこで、これまであまり注目されてこなかった辛味成分以外の成分に着目した。ダイコンは「干し理想」を用いた。タクアン漬けの製法に倣い、脱水処理として日干しならびに塩押しを行ったダイコンを低温低塩蔵、常温高塩蔵条件にて塩分・温度条件の異なる 4 種類の条件にて塩蔵ダイコンを試作し、8 ヶ月間塩蔵した。

b) 各種成分分析

塩蔵ダイコンの各種成分の分析法については次のように行った。クロロホルム-メタノール抽出-GC-FID 分析により総脂肪酸ならびに遊離脂肪酸の定量解析を行った。80%エタノール抽出-HPLC 分析によりアミノ酸、遊離糖、有機酸の定量解析を行った。黄色関連物質については、0.5%TFA-メタノール抽出を行い、HPLC 分析を行った。

(3) 黄色関連物質の抗酸化活性

黄色関連物質の抗酸化活性については、ABTS ラジカルカチオンに対する消去活性を測定した。

4. 研究成果

(1) 塩蔵ダイコンの黄変化制御による品質保持技術の開発

① 蛍光灯照射下における光退色防止技術の最適化

前駆体から黄色物質への変換は中性 pH 条件下で速く、酸性条件下では遅くなり、pH 4 未満でほぼ完全に抑制できることを見いだした。しかしながら、この条件では酸味が強くなるため、実用的な方法ではなかった。また、黄色物質の分子レベルでの光異性化反応に対する化学的抑制因子を見いだすことはできなかった。そこで、鮮黄色化した塩蔵ダイコンそのものを試料として、光制御に着目した実験を行った。照明用蛍光灯(12種類)による退色率の差異を検討した。一時間の照射において昼白色光を有する蛍光灯(NEC FL10N)を用いたとき退色率が最も高かった。そこで、特徴的な波長特性を有する有色蛍光灯(黄色、赤色、青色)を用いて、退色率を測定したところ、黄色光では変化が小さかったが、青色光で大きく退色し、昼白色光よりも退色率が高かった。(図2)

各蛍光灯の照射スペクトルを測定した結果、500 nm 未満の照射光の強度が強いほど退色が促進した。得られた結果は、黄色色素で得られている可視光照射下における光化学特性と一致した。

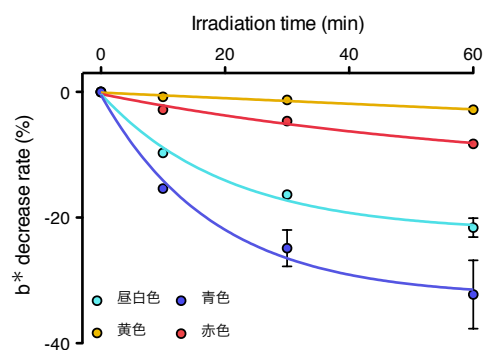


図2 塩蔵ダイコンの b^* 値に及ぼす蛍光灯照射の影響

有色光を発する蛍光灯は食品照明に用いられることはない。次に、一般照明として広く使われている昼白色光を光源とし、仮想包装モデルとしてカットオフフィルター(Y-49, -47, -45, L-42, 旭テクノガラス)を介した照射実験を行った。図3にその結果を示した。非遮光照射時と比較から、L-42 フィルターの退色抑制効果が小さかった。しかし、Y-45 フ

フィルターから一定の退色抑制効果がみられ、それぞれの1時間後の退色率はY-45で72%、Y-47で36%、Y-49で18%まで抑えることを見いだした。以上の結果から、塩蔵ダイコンの光退色反応の化学的抑制因子を見いだすことはできなかったが、光の制御、つまり、500nm未満の遮光を行うことにより、容易に抑制可能であることを明らかにした。

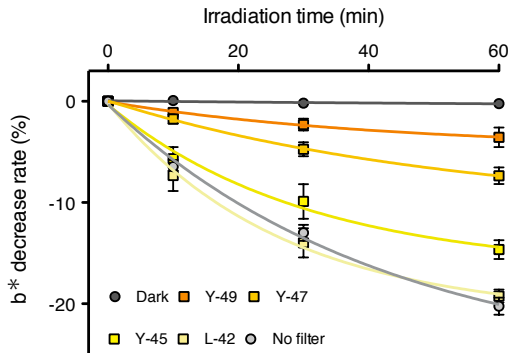


図3 昼白色光照射下での塩蔵ダイコンのb*値に与える光学フィルターの影響

② LED光照射による光淡色化技術の最適化

塩蔵ダイコンを原料とする桜漬けでは、塩蔵ダイコンの脱塩時に太陽光による脱色を行っている。この脱色を行わないと、ピンク色に染めたあと、時間の経過とともに黒ずんできると、(1)-①で得られた知見をもとに、強制退色による淡色化技術の最適化を検討した。光源には発光強度の制御が容易で、波長特性のシンプルなLEDを用いた。その結果、退色を誘導する波長を有する青色LED (20 $\mu\text{W}/\text{cm}^2/\text{nm}$, λ_{max} : 465 nm) は窒素雰囲気下、1時間照射で初期b*値を40%低下させることを見いだした(図4)。また、白色LEDを用いた照射でも青色LEDと同様に淡色化した。白色LEDは比視感度の高い550nmの発光波長帯とともに450nmの極大発光波長帯を有するため、類似の光反応を示すことが示唆された。また、白色LEDは青色および黄色発光体を利用して白色光をつくっていることから、青色LEDの利用により、衛生的、省エネルギー的、かつ、より効率的に塩蔵ダイコンを淡色化できることを明らかにした。

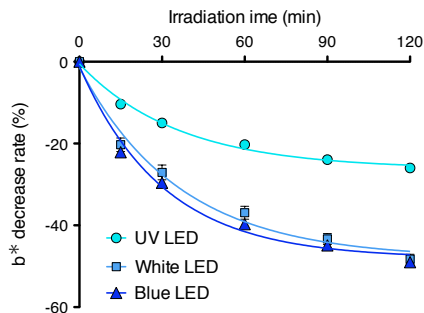


図4 塩蔵ダイコンのb*値に与えるLED光の影響

(2) ダイコンの各種塩蔵条件下における黄色関連物質及び機能性成分の解析

① 塩蔵ダイコンの色調ならびに色素関連物質の分析

塩蔵過程における黄色関連物質の経時的な生成について、分光測色計とHPLCを用いて解析を行った。その結果、塩蔵ダイコンの色調は塩押し塩蔵ダイコンでは1ヶ月までは黄変化は示さなかったが、干し塩蔵ダイコンではすでに淡黄色化が始まっていた。全ての塩蔵ダイコンで経時的に黄変化が増大すると同時に、b*値の上昇も確認された。なかでも、日干常温塩蔵ダイコンは顕著なb*値の上昇が認められ、6ヶ月後に最も鮮やかな黄色を呈した。8ヶ月後では褐変化が進み、b*値の上昇だけでなくa*値の上昇も認められた。図5で示したHPLC分析の結果も色調解析と同様な傾向を示した。以上のことから、黄色色素は脱水処理と漬込み温度に強く依存し、黄色物質の生成量の増大とともに、濃色化が進行し、鮮黄色から褐変化に移行した。他方、前駆体の生成はダイコンの前処理法に依存し、漬込み温度の影響はみられなかった。

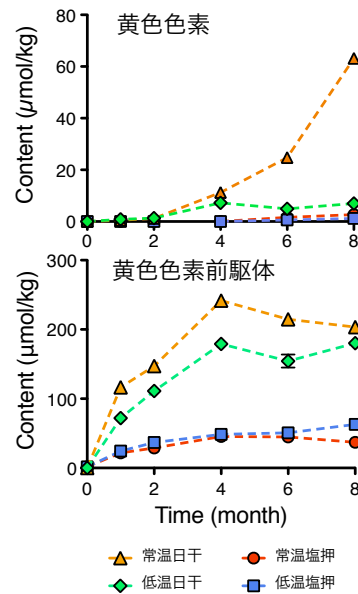


図5 塩蔵ダイコンのb*値に与えるLED光の影響

② 塩蔵ダイコンの機能性成分解析

(2)-①で試作した塩蔵ダイコンについてアミノ酸、糖、有機酸、脂肪酸の経時的分析を実施し、脱水方法の差による影響、塩蔵中の消長について解析を行った。その結果、干すことによる成分の蓄積効果は、別の品種で行った先行研究で得られたコハク酸、ショ糖では確認されず、総遊離アミノ酸の増大およびプロリンや血圧降下機能を有するγ-アミノ酪酸(GABA)について同様

に確認された。脂肪酸については、干しダイコンでは多価不飽和脂肪酸の比率が高く、新鮮ダイコンと大差がなかったが、塩押しダイコンでは、遊離度の上昇とともに、不飽和度は逆に低下していた。長期塩蔵における経時的な分析結果から、各種成分含量は1ヶ月で最大になり、その後の熟成に伴う変化は小さい、もしくは緩やかな減少傾向にあった。一方、遊離脂肪酸や有機酸のピログルタミン酸の増大が確認された。

黄色関連物質の抗酸化試験については、ABTS ラジカルカチオンの消去活性試験を行った。その結果、黄色色素ならびに色素前駆体はともに抗酸化活性を示し、前駆体より黄色色素の方が高い活性を示した。また、この活性はアスコルビン酸と比較しても高かった。このことは、黄色を呈する干しダイコン由来の塩蔵ダイコンは、高い機能性を有することが示唆された。

本研究の成果より、塩蔵ダイコンの課題であった塩蔵ダイコンの黄変化について、光による着色度の制御という一定の解決法を見いだした。このことは経験則によって課題を解決してきた漬物業界にとっては、画期的なことであり、今後の応用技術の発展が期待できるものである。その一方で、生産効率の高い塩押しダイコンより手間ひまのかかる干しダイコンの方が、食品機能の観点から極めて高い素材であることが科学的に解明できたことは、伝統食品の見直しといった観点からも極めて有意義な成果が得られたといえる。

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4件)

- ① 松岡寛樹、タクアン漬けの鮮黄色色素と光化学、フードリサーチ査読無 Vol. 657, No. 3, 2010, pp22-25
- ② Asaka Takahashi, Hiroki Matsuoka, Emi Watanabe, Atsuko Shinagawa, Yoshio Ozawa, Yoichi Yamada, and Yasushi Uda, Quantitative analysis of yellow pigment in Takuan-zuke and their ABTS radical cation scavenging activity. *Food Science and Technology Research* 査読有, Vol.15, 2009, pp337-342
- ③ Hiroki Matsuoka, Shuji Honzawa, Asaka Takahashi, Hiroko Yoshikawa, Emi Watanabe, Takeaki Watanabe, Yoshio Ozawa, Yoichi Yamada, Takeshi Iizuka, Yasushi Uda, Photoisomerization of 2-[3-(2-Thioxopyrrolidin-3-ylidene)meth

yl]-tryptophan, a Yellow Pigment in Salted Radish Roots. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 査読有, 72, 2008, pp2262-2268

④ 松岡寛樹、ダイコンとタクアン漬けの研究、群馬分析研究会会報、査読無、34, 2008, pp4-7

[学会発表] (計5件)

- ① 内山洋平、塩野絵美、松本久美子、小宮千香子、関口明博、木村紀久、高橋仁恵、高橋朝歌、松岡寛樹、乾燥ストレス下におけるダイコン品質成分の消長、日本食品科学工学会、平成22年9月2日、東京農大
- ② 山田剛史、斎藤美香、堀江卓矢、木村紀久、高橋仁恵、高橋朝歌、松岡寛樹、塩蔵ダイコンの黄色色素発現と光退色技術に関する研究、日本食品科学工学会、平成21年9月3日、東京農大
- ③ 山田剛史、木村紀久、高橋仁恵、高橋朝歌、松岡寛樹、鮮黄色化した塩蔵ダイコンの光劣化防止技術に関する研究、日本食品科学工学会、平成21年9月12日、名城大学
- ④ 須永晃多、木村紀久、高橋仁恵、高橋朝歌、松岡寛樹、塩蔵ダイコン中の脂肪酸の解析とその抗変異原性に関する研究、群馬分析研究会、平成21年1月30日、桐生地域地場産業振興センター
- ⑤ 須永晃多、木村紀久、高橋仁恵、高橋朝歌、松岡寛樹、塩蔵ダイコン中の抗変異原性を有する脂肪酸の解析と各種塩蔵条件下における消長について、日本食品科学工学会、平成20年9月、京都大学

[その他]

ホームページ等

<http://www.takasaki-u.ac.jp/dept/eiyo/teacher/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松岡 寛樹 (MATSUOKA HIROKI)
高崎健康福祉大学・健康福祉学部・教授
研究者番号：20299837

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

関口 明博 (SEKIGUCHI AKIHIRO)
群馬県産業技術センター・独立研究員
木村 紀久 (KIMURA NORIHISA)
群馬県産業技術センター・独立研究員
高橋 仁恵 (TAKAHASHI HITOE)
群馬県産業技術センター・主任研究員
高橋 朝歌 (TAKAHASHI ASAKA)
長野県短期大学健康栄養専攻・助手
研究者番号：90290113

(4) 研究協力者

須永 晃多 (SUNAGA KOUTA)
高崎健康福祉大学大学院・修士
山田 剛史 (YAMADA TSUYOSHI)
高崎健康福祉大学大学院・修士
内山 洋平 (UCHIYAMA YOHEI)
高崎健康福祉大学大学院・修士
齋藤 美香 (SAITO MIKA)
高崎健康福祉大学・学士
堀江 卓矢 (HORIE TAKUYA)
高崎健康福祉大学・学士
塩野 絵美 (SHIONO EMI)
高崎健康福祉大学・学士
松本 久美子 (MATSUMOTO KUMIKO)
高崎健康福祉大学・学士
小宮 千香子 (KOMIYA CHIKAKO)
高崎健康福祉大学・学士