

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月12日現在

機関番号：82111
 研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2007～2011
 課題番号：19700585
 研究課題名（和文） 食品の調理加工におけるポリフェノール化合物の消長と機能性の変動に関する研究
 研究課題名（英文） Study on decline of phenolic compounds and change of functionality during cooking and processing of foods
 研究代表者
 竹中 真紀子（TAKENAKA MAKIKO）
 独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構・食品総合研究所・食品工学研究領域・主任
 研究員
 研究者番号：60353968

研究成果の概要（和文）：本課題では、一般的な農産物素材の調理加工中のポリフェノール化合物の消長と機能性の変動について一部を明らかにした。ジャガイモの各種加熱処理における温度履歴とポリフェノール化合物の変動を追跡し、急速加熱によりジャガイモ内部でおこるポリフェノールの酵素反応を抑制できることを確認した。また、タマネギを原料として工業的に製造されるオニオンエキスについては、特にタマネギの濃縮搾汁液を加熱する過程でポリフェノール化合物は大部分消失するが同時に褐変物質が生成し、抗酸化活性が著しく上昇することを確認した。

研究成果の概要（英文）：In this study, I partly clarified on decline of phenolic compounds and change of functionality during cooking and processing of common agricultural products. As for potato, temperature history and change in phenolic compounds during heating them by some methods showed that rapid heating is effective to suppress enzyme reaction in which phenolic compounds were involved. As for onion, I used onion extract which is industrially produced from onion by squeezing, concentrating and heating. During heating concentrated onion juice, most of phenolic compounds were lost, browning substance arose, and antioxidative activity significantly rose.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	102,007	0	102,007
2008年度	397,993	119,397	517,390
2009年度	500,000	150,000	650,000
2010年度	0	0	0
2011年度	500,000	150,000	650,000
総計	1,500,000	419,397	1,919,397

研究分野：生活科学

科研費の分科・細目：食生活学

キーワード：食品、調理、機能性

1. 研究開始当初の背景

食品の調理加工により褐変物質が生成することは古くから知られており、それはポリ

フェノール化合物の酵素的酸化重合体と、還元糖とアミノ化合物の加熱により生じるメイラード反応生成物（メラノイジン）に大別

される。特にメラノイジンの化学構造は未解明な部分が多く、またメイラード反応生成物と一括りに呼ばれている褐変物質においては、食品によっては糖やアミノ化合物の他にポリフェノール化合物も生成反応に寄与している可能性が指摘されている。これらの褐変物質の生成メカニズムに関しては、モデルメラノイジンを用いた分子レベルの解明が進められているが、食品の調理加工や機能性と褐変物質を関連付けた研究は少なく、本研究では、食品の機能性が大きく変動するポイントである褐変現象に特に注目し、その制御の可能性を探る。

2. 研究の目的

本課題においては、ポリフェノール化合物等の機能性成分を含む一部の農産物において調理加工中に機能性が向上する現象に注目し、それに関わる要因を検索するとともに機能性の変動を制御する方法を見出すことを目的とする。具体的にはタマネギ等の農産物の調理加工に見られるように、高温加熱によってポリフェノール化合物が減少すると同時に褐変物質が生成し、全体としては加熱前よりも高い抗酸化性を示す現象について詳細な追跡を行い、各種機器分析により褐変物質の化学構造を部分的に明らかにし、抗酸化活性の発現との関わりを見出すことを目指す。さらにそれらの素材を用いた実際の調理・加工において、より高い機能性を引き出すための加熱加工条件を見出す。

3. 研究の方法

(1) ジャガイモの調理加熱について

ジャガイモ（キタアカリ）を用いた。

①各種調理加熱

四つ割りにしたジャガイモ（異なる3個体由来）について茹で加熱、オープン加熱（180℃）、過熱水蒸気加熱（120℃および180℃）およびアクアガス加熱（115℃の過熱水蒸気雰囲気中に微細な水滴を噴霧するもの）を行った（加熱時間：2.5、5、10、20、30分）。これらの加熱中の表面温度および中心温度を測定し、温度履歴を確認した。

②モデル試験

ジャガイモの凍結乾燥粉末と水を混合してヒートブロックにて60、70、80、85および90℃で5分間加熱した。また、ジャガイモブロック（各辺1.5 cmの立方体）を40、50、55、60、65、70および80℃の水中で30分間加熱した。

③ジャガイモ中のポリフェノール化合物およびポリフェノールオキシダーゼ（PPO）活性の分布の評価

ジャガイモを表層からピーラーで1.3 mm

の厚さに剥いていき、剥き取ったジャガイモ片を直ちに液体窒素で凍結させた。凍結させた各層のジャガイモを凍結乾燥し、乳鉢で粉碎した。これらの各試料について、後述の方法でポリフェノール化合物の含有量およびPPO活性を求めた。

④ポリフェノール化合物の定量

各試料を凍結乾燥、粉碎し、80%メタノールで抽出し、HPLCによりポリフェノール化合物（3-カフェオイルキナ酸、4-カフェオイルキナ酸、5-カフェオイルキナ酸およびコーヒー酸）をHPLCで定量した。

⑤PPO活性の測定

ジャガイモの最外層については乾燥粉末100 mgと純水1.5 mLを混合し、それ以外の各層については乾燥粉末100 mgに0.2 mg/mLクロロゲン酸水溶液1.5 mLを混合して、室温（約25℃）で5分間放置した。この操作による主要なポリフェノール化合物（3-カフェオイルキナ酸、4-カフェオイルキナ酸、5-カフェオイルキナ酸およびコーヒー酸）の損失をPPO反応によるとみなし、PPO活性を求めた。

(2) オニオンエキスについて

タマネギ（品種不明）を原料としてローストタイプオニオンエキスの製造の各段階でサンプリングされたものを用いた。各サンプルを純水で10倍希釈し、さらにこれをメタノールで5倍希釈してポリフェノール化合物（ケルセチン 3,4'-ジグルコシド、ケルセチン 4'-グルコシド、イソラムネチン 4'-グルコシド、ケルセチン）をHPLCで定量した。また、ポリフェノール化合物の定量に用いた試験液を適宜希釈して分光光度計を用いて光路長1 cm、450 nmにおける吸光度を測定し、希釈率を考慮し褐変度とした。また同じ試験液を用いてDPPHラジカル消去活性を測定した。また、タマネギ搾汁濃縮液を恒温チャンバー（100℃設定）で加熱して24時間まで加熱を行い、経時的にサンプリングして上記特性の変化を詳細に追跡した。また、オニオンエキスの製造工程に生じた褐変物質を固相抽出カートリッジ Oasis HLB (Waters) を用いて分画（0~100%メタノール水溶液で段階的に溶出）し、褐変度や分子量と抗酸化活性の関係について考察した。

これらの結果から、実際の農産物の調理加工において、抗酸化性をより高く保持するための加熱方法や前処理法について考察した。

4. 研究成果

(1) ジャガイモの調理加熱について

①各種調理加熱

ジャガイモの各条件での加熱前後の主要

なポリフェノール化合物の含有量を図1に、各種加熱時のジャガイモ表面および中心の温度を図2に示した。いずれの加熱方法においても、ポリフェノール化合物の減少の大部分は加熱開始後5分までに認められ、加熱開始後10分以降のポリフェノール化合物の保持率は、アクアガス加熱と茹で加熱においては9割程度、過熱水蒸気オープンの水オーブン機能およびオープン機能による加熱においては7割程度であった(図1)。四つ割りジャガイモの各種加熱処理時には、ジャガイモの大部分において品温は100℃を越えておらず(図2)、加熱処理時のポリフェノール化合物の減少は熱分解ではなく、細胞が損傷を受けたことによって進行した酵素(PPO)反応によることが示唆された。このことを確認するために、ジャガイモのモデル急速加熱およびモデル組織破壊試験を行った。

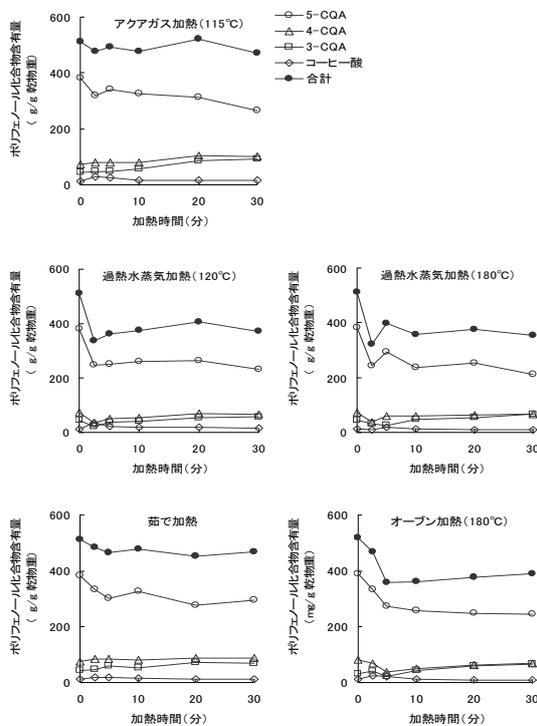


図1 四つ割りジャガイモの各種加熱中の主要なポリフェノール化合物の変動
CQA=カフェオイルキナ酸

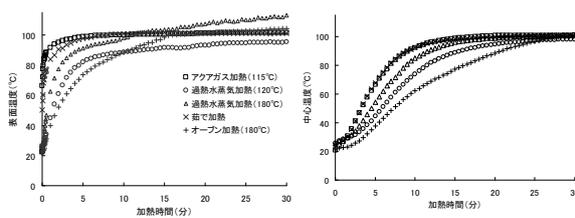


図2 四つ割りジャガイモの各種加熱中の

温度履歴(左:表面温度, 右:中心温度)。

②モデル試験

急速加熱においては、加熱が進むにつれて5-カフェオイルキナ酸の異性化が見られたが、主要なポリフェノール化合物の総量は加熱時間を通してほとんど変わらなかった(図3, 左グラフ)。組織破壊においては、初めの5分間ほどの間にPPO反応によると思われるポリフェノール化合物の著しい減少が認められた(図3, 右グラフ)。四つ割りジャガイモのアクアガス加熱および茹で加熱では、過熱水蒸気オープンの水オーブン機能およびオープン機能による加熱に比べて品温の上昇速度が大きい(図2)、ジャガイモ中の酵素反応の進行がより効率的に抑えられたことにより、ポリフェノール化合物がより高く保持されたと考えられる。次にジャガイモ組織においてPPO反応の進行する温度域を確認するため、各温度におけるモデル加熱試験を行った。

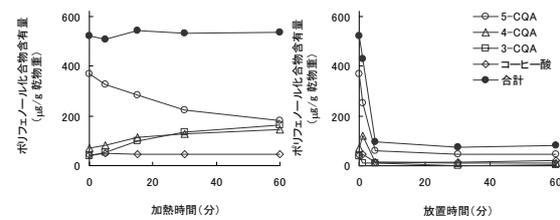


図3 ジャガイモの急速加熱モデル(左)および組織破壊モデル(右)におけるポリフェノール化合物の変動。

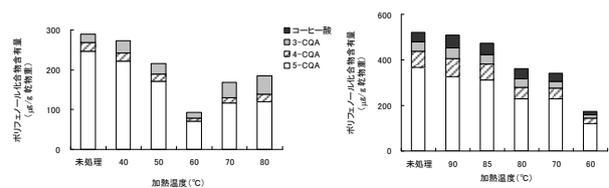


図4 ジャガイモの各形態、各温度での加熱中のポリフェノール化合物の変動。

ジャガイモ組織においてPPO反応が起こる下限の温度を見積もるためにジャガイモブロックを、PPO反応が起こる上限の温度を見積もるためにジャガイモ凍結乾燥粉末-水混合物を用いて各温度で加熱し、ポリフェノール化合物の変動を評価した。ジャガイモブロックの加熱においては60℃以上でポリフェノール化合物の顕著な減少が認められたことから、50-60℃でジャガイモの細胞が損傷を受けPPOとポリフェノール化合物が反応したと考えられる(図4, 左グラフ)。また、ジャガイモブロックからはコーヒー酸は検出されず、コーヒー酸はジャガイモの表層

付近にのみ存在することが示唆された。ジャガイモ凍結乾燥粉末-水混合物の加熱においては 85℃以上でポリフェノール化合物は十分に保持されており、PPO 反応が進行する上限温度は 80℃付近と考えられる (図 4、右グラフ)。以上のことから、ジャガイモ組織を加熱する場合、PPO 反応が進行するのは 60℃付近から 80℃付近までと予想された。

③ ジャガイモのポリフェノール化合物と PPO 活性の分布

被加熱物のポリフェノール化合物の保持に温度履歴が重要であるのと同時に、被加熱物におけるポリフェノール化合物および PPO 活性の分布も重要なポイントとなる。生ジャガイモにおける主要なポリフェノール化合物の中心部から表層までの累積含有量および PPO 活性の分布を図 5 に示した。ジャガイモ塊茎のポリフェノール化合物の大部分は表層から中心までの距離の 10%以内に存在していた。また、PPO 活性は表層部が最も高く中心に近づくほど低い傾向が認められた。ジャガイモの調理加熱においてポリフェノール化合物を有効に保持するには、表層部の温度を速やかに 80℃以上まで上昇させることが重要であると考えられる。

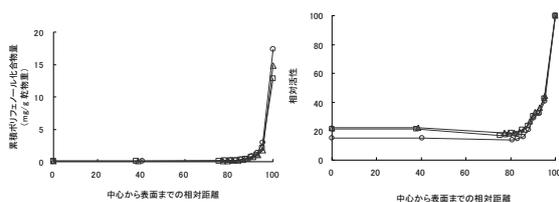


図 5 ジャガイモ塊茎のポリフェノール化合物 (左) およびポリフェノールオキシダーゼ活性 (右) の分布

(2) オニオンエキスについて

オニオンエキスの原料であるタマネギの主な抗酸化成分としてはケルセチン配糖体を中心としたフラボノイドが知られているが、タマネギ搾汁濃縮液の加熱工程においてフラボノイド含有量は徐々に減少し、ローストタイプオニオンエキスにはほとんど含まれていなかった。また、タマネギ搾汁濃縮液の加熱工程においてラジカル消去活性は徐々に上昇し、同時に褐変度も上昇した。この工程は閉鎖系で行われており、予備検討においても水分の変化はないことを確認している。タマネギ搾汁濃縮液のラジカル消去活性はほとんどケルセチン類に由来し、その後加熱が進むにつれて上昇するラジカル消去活性の活性本体は褐変物質であると考えられる。様々な加工食品に含まれることが知られている褐変物質であるメラノイジンやその反応中間体は還元能やキレート作用に由

来する抗酸化性を有するが、オニオンエキスの製造工程においても、タマネギに含まれていた糖やアミノ化合物が反応してメラノイジンを形成し、これが高いラジカル消去能を有していると考えられる。

タマネギ搾汁濃縮液の小スケールでの加熱により、タマネギ搾汁濃縮液のラジカル消去活性および褐変度は、加熱時間 8 時間まで上昇し、以後減衰した。ピークとなった時点のラジカル消去活性は、オニオンエキス B のそれとほぼ同じであったことから、ローストタイプオニオンエキスは、タマネギ搾汁濃縮液の 100℃での加熱によって上昇し得るラジカル消去活性の範囲においてほぼ最高に達したものであると推察される。

疎水性相互作用を利用した固相抽出によるローストタイプオニオンエキスの分画で、各画分の固形分の収量の合計はもとのオニオンエキスの固形分の 99% (w/w) であった。各画分の分布を見ると、最初の画分 (素通り + 水洗い) に固形分の 84% (w/w) が溶出し、残りのほとんどは 20, 40 および 60% (v/v) メタノールに溶出し、80 および 100% (v/v) メタノールで溶出されたものは 1% (w/w) 程度であった。各画分に溶出された固形分の濃度を一定にして褐変度を比較すると、メタノール濃度 40% (v/v) 以上で溶出された画分の褐変度が高かった。また、各画分のラジカル消去活性はメタノール濃度 60% (v/v) をピークに各画分に分布しており、全画分の活性の合計は分画前の 94% であった。各画分に溶出された固形分の濃度を一定にしてラジカル消去活性を比較すると、メタノール濃度が高い (疎水性が高い) 画分ほど活性が高い傾向が見られた。メラノイジンは幅広い分子量、褐変度を有する複合物質であり、ローストタイプオニオンエキスの製造工程においても加熱に伴いメラノイジンが高分子化し、褐変度およびラジカル消去活性が向上したと推察される。

(オニオンエキスに関しては論文投稿中のため、成果に関連する図は掲載しなかった。)

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 1 件)

① 竹中真紀子、五月女格、七山和子、五十部誠一郎、ジャガイモの各種加熱処理とポリフェノール化合物の変化、日本食品科学工学会誌、査読有、56(3)、2009、171-176
https://www.jstage.jst.go.jp/article/nskkk/56/3/56_3_171/_pdf

〔学会発表〕 (計 1 件)

① 竹中真紀子、七山和子、小野裕嗣、クロロ

ゲン酸の分子内エステル転移反応による異性体の製造、日本食品科学工学会第 56 回大会，2009 年 9 月 12 日，名古屋

6. 研究組織

(1) 研究代表者

竹中 真紀子 (TAKENAKA MAKIKO)

独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構・食品総合研究所・食品工学研究領域・主任研究員

研究者番号：60353968