

## 県産素材を用いた高付加価値食品の開発

### －県産小麦麺の色調保持技術の開発－

小島登貴子\* 樋口誠一\* 仲島日出男\*

小内康弘\*\*

## Development of Value Added Food with Agricultural Products in Saitama Prefecture

### －Development of the Color Preservation Technology of Japanese salted noodles－

KOJIMA Tokiko\*, HIGUCHI Seiichi\*, NAKAJIMA Hideo\*,

ONAI Yasuhiro\*\*

#### 抄録

埼玉県産小麦「あやひかり」は、ルテインを多く含有し、ゆで麺に加工した際に明るい黄色みが良好な麺となるが、ゆで後の麺の退色が商品価値の低下を引き起こす。ゆで麺の色調保持を目的として検討を行った結果、ゆで後の経時的な黄色みの退色については小麦粉酵素リポキシゲナーゼ (LOX) 活性の関与が示唆され、黄色みの保持のためLOX阻害作用を有する有機酸の添加が有効であった。

キーワード：あやひかり，黄色み，ルテイン，リポキシゲナーゼ (LOX)

## 1 はじめに

埼玉県内では小麦品種「あやひかり」が栽培され、生麺や乾麺等へ幅広く活用されている。低アミロース小麦あやひかりの使用は、ゆで麺にもちもちとした食感だけでなく、明るい黄色みの良好な色調を付与する。しかし、ゆで後の時間の経過とともに黄色みが抜け、ゆで麺製品の商品価値の低下を引き起こしている。

小麦粉の黄色みの成分は、小麦の品質の指標の一つであり、特にデュラム小麦を原料とするパスタは、黄色みが強いほど商品価値が高いことから、デュラム小麦の色素成分や製麺中の色素の変化について多くの研究がなされている<sup>1)~5)</sup>。これらの報告から、麺の黄色みは小麦粉に含まれるカロ

テノイドのルテインに由来し、その退色には小麦含有のリポキシゲナーゼ (LOX) が関与するものと考えられる。また、ルテインについては、近年加齢黄斑変性等の目の疾病予防効果を有する機能性成分として注目され<sup>6),7)</sup>、サプリメント製品として市場に出回っている。

そこで本研究では、あやひかりの麺の高品質化に向けて、黄色みの退色の原因解明と、ゆで麺での黄色み保持技術の開発について検討した。

## 2 実験方法

### 2.1 麺色の測定

ゆで麺の色調は色彩色差計 (ミノルタ製 CR-300) を用いた。15 mm の長さで切ったゆで麺 6~7 本をプラスチック製容器につめ、測色部を軽くおしあて測色した。1 試料につき 3 回測色し、各麺につき 3 試料測定した。

\* 北部研究所 生物工学担当

\*\* (株) 新吉

## 2.2 黄色み成分の測定

AACC Approved Method - 10<sup>th</sup> の 14-50 Determination of Pigments の方法に基づいた。ゆで麺の凍結乾燥粉末（以下FD粉と略す）あるいは小麦粉 4.0 g を 125 ml の栓付き三角フラスコにはかりとり、水飽和ブタノールを 40ml 加え、マグネチックスターラーで 1 分間攪拌した。15 分静置後、遠心分離をして、上澄をろ紙でろ過後、分光光度計（日立製作所製 320 型自記分光光度計）により 350 nm ~ 550 nm の分光吸収スペクトルを測定した。

## 2.3 ルテインの HPLC 測定

金子ら<sup>8)</sup>の方法に基づき、小麦粉のブタノール抽出液についてルテイン（和光純薬）を標準物質に使用し HPLC により分析した。移動相は(A)アセトニトリル、(B) THF-イソプロパノール-アセトニトリル (35:35:30) とし、30 分で(A)100% から (B)100% へのグラジエント溶出とした。カラムは島津製作所製 Shim-Pack CLC-ODS(M)(4.6×250 mm) を使用し、流速は 1.0 ml/min、吸光度 445 nm で測定した。

## 2.4 製麺及びゆで試験

市販のあやひかりブレンド粉（あやひかり 6 割）とオーストラリア産小麦粉（以下 ASW と記す）を使用した。小麦粉 200 g に対して食塩添加量 3.2 %、加水 38 % で製麺した。麺に練り込む pH 調整剤として市販のフマル酸製剤を使用した。縦型ミキサー（カントー製）を用いて低速で加水後、中速、高速で計 4 分間混捏した。ロール間隙 4 mm で 2 回複合し、2.5 mm まで圧延後 10 番の角切刃で幅 3 mm に切り出した。

ゆで水に水道水 3 リットルを用い、生麺 100g を 8 分間ゆでた。流水下で 30 秒水冷して水を切った後重量を測定し、生麺の重量に対する歩留まりを算出した。

ゆで麺 5 g に蒸留水 50 ml を入れ、ミルサーで 30 秒間攪拌した溶液の pH を pH メーター（堀場製）により測定した。

## 2.5 LOX 活性測定

大関ら<sup>9)</sup>の方法に基づき、ゆで麺のFD粉のLOX

活性を測定した。乾燥粉末 200 mg に 1 mM ジチオスレイトール(DTT)を含む 50 mM リン酸カリウム緩衝液 (pH 6.0) 1.5 ml 加えて 4℃条件下で 1 時間抽出 (15 分ごとに 30 秒攪拌) した後、15,000 rpm で 15 分間遠心し、上澄を粗酵素液とした。粗酵素液 20 μl に 2.9 ml の 8 mM リノール酸を添加し、3 分後における 234 nm の吸光度の差異を測定した。酵素活性の 1 単位 (U) は乾燥粉末 1 g あたり、吸光度を毎分 1.000 増加させる力値とした。測定は 1 試料 2 回行い再現性を確認し平均値で示した。

## 3 結果と考察

### 3.1 ゆで麺の色調変化

S 社製造のゆで麺において、ロングライフ商品としてゆで後に蒸気加熱殺菌処理（以下再加熱と記す）を行った場合黄色みが保持された。そこで、S 社製造の 2 種類のゆで麺（通常の麺と再加熱処理麺）について、ゆで後 1 日～10 日後の各日にゆで麺の色調測定を行い、再加熱の有無による色調変化の違いを調べた。X 軸を a\* 値、Y 軸を b\* 値としてプロットした結果を図 1 に示す。a\* および b\* は値が大きいほど、それぞれ赤味および黄色みが強いことを示す。この結果、製造から 10 日後まで再加熱麺の a\* 値、b\* 値がほとんど変化しなかった一方で、再加熱無の麺は経時的に a\* 値の上昇と b\* 値の減少が確認された。また、見た目にも再加熱麺との色調の差異が顕著となった。

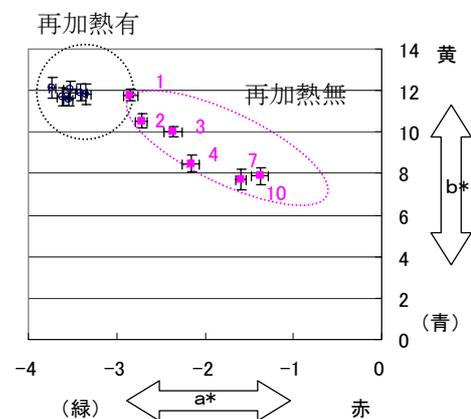


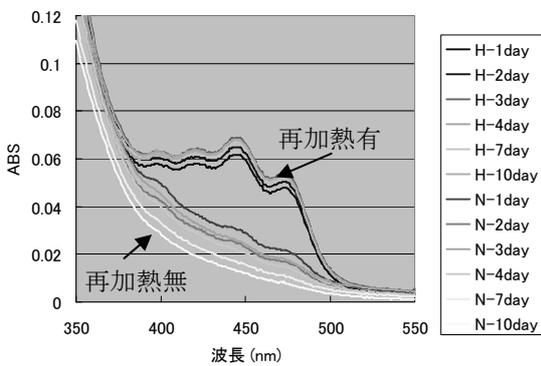
図 1 ゆで麺の色調変化

図中の数値はゆで後の経過時間(日)を示す。

### 3.2 ゆで麺抽出液の色素成分

色調測定を行った同じロットのゆで麺について冷蔵庫（5℃）から各日ごとにゆで麺を取り出して-20℃で冷凍した。このFD粉の水飽和ブタノール抽出液の分光吸収スペクトルを図2に示す。

この結果、再加熱麺の抽出液のスペクトルはほぼ一定で、423、445、473 nmの吸収極大はルテインの吸収極大に一致した。一方、再加熱無の麺ではゆで後の経過時間に伴いこれらの吸収極大が減少した。



H : 再加熱有 N : 再加熱無

図2 乾燥粉末抽出液の吸収スペクトル

### 3.3 色素成分の HPLC 測定

小麦粉およびFD粉の黄色みの成分がルテインであることを確認するためHPLC測定を行った。小麦粉のブタノール抽出物のHPLCチャート(図3)のピークのリテンションタイムおよびピークの吸光スペクトルはルテインの標準のものと一致し、色素成分がルテインであることが確かめられた。

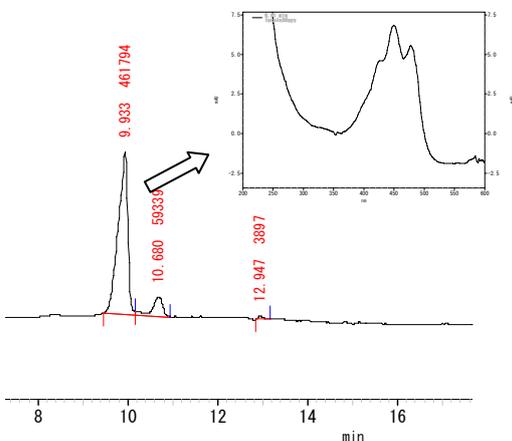


図3 小麦粉あやひかり抽出液のHPLCチャートと吸光スペクトル

### 3.4 ゆで麺の色調とルテイン含量

FD粉の黄色みの成分がルテインに由来すると考えられたことから、吸収極大445 nmにおける吸光度をルテイン含有量の指標として、前述のゆで麺の色調a\*およびb\*との比較を行った。

この結果、再加熱なしのゆで麺において、吸光度とa\*、b\*との間にそれぞれ負と正の相関が認められ(図4)、ゆで後の経過時間に伴う赤みの増加や黄色みの減少がルテイン含有量の減少によることが推察された。

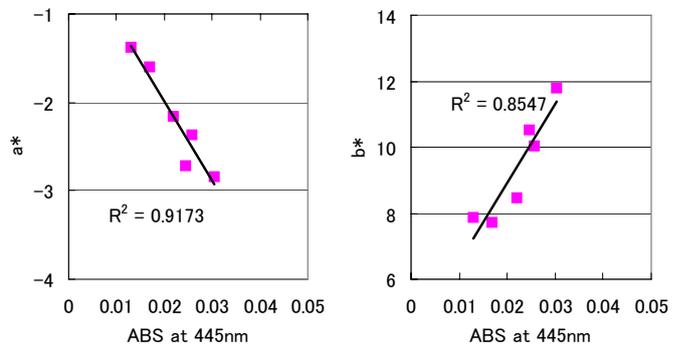


図4 ゆで麺(再加熱なし)のFD粉抽出液の吸光度とゆで麺の色調

### 3.5 pH調整剤の添加と再加熱の効果

2種類の市販粉(あやひかりブレンド、ASW)を用いて製麺し、pH調整剤(市販のフマル酸製剤)の添加の有無と再加熱(85℃、20min)の効果調べた。その結果、2種類の小麦粉ともに、フマル酸製剤の添加によりゆで麺の黄色みが退色する一方で、無添加の麺の色は時間をおいてもほとんど変わらなかった。つまり、退色がフマル酸製剤の添加により引き起こされることがわかった。また、麺の再加熱により退色が抑制される傾向が認められた。

### 3.6 ゆで麺乾燥粉末のLOX活性

小麦含有のルテインの酸化には、LOX活性の関与が大きいとされていることから、黄色みが保持された麺(pH調整剤無添加)と、退色した麺(pH調整剤添加)のFD粉のLOX活性を測定した。2種類の小麦粉の麺について結果を表1に示す。

表1 ゆで麺乾燥粉末の LOX 活性

No.	使用小麦粉	フマル酸製剤	LOX活性(U)
1	あやひかりブレンド	無添加	ND
2	あやひかりブレンド	添加	33.0
3	ASW	無添加	0.5
4	ASW	添加	30.4

ND : Not Detection (不検出)

この結果、黄色みが退色した麺の FD 粉で LOX 活性が高かったのに対して、黄色みが保持された麺の FD 粉では LOX 活性がほぼ 0 となっていた。このことから、ゆで麺の黄色みの退色つまりルテインの酸化が LOX 活性により促進されることが示唆された。

ゆで麺は 90 °C 近い温度で 8~10 分ゆでており、この間に通常の酵素は失活されると考えられる。しかし pH 調整剤の添加により LOX 活性が保持された結果、ゆで後にルテインが酸化され、黄色みの退色が進んだ可能性が高い。

### 3.7 有機酸の添加効果

pH 調整剤添加の目的は、ゆで麺の pH を約 5 以下にすることで微生物の働きを抑えて日持ちを向上することである。麺の製造現場では、ゆで上げ後の麺を有機酸等の希釈液に浸漬するか、あるいは、水に不溶性のフマル酸製剤を麺に練りこみ pH の調整を行っている。

そこで、フマル酸製剤のかわりに各種有機酸（試薬特級）を小麦粉に対して 1%（重量）添加した麺を作成し、ゆで後 3 日経過した麺の色調を調べた。

この結果、フマル酸は市販のフマル酸製剤ほどではなかったが、黄色みの退色効果が確かめられた。そして、フマル酸以外の有機酸では、無添加の麺に比べて b\*値が増加し黄色みが増し、a\*値が減少し赤みが少なくなった（図5）。しかし、有機酸の添加によりゆで麺の pH が下がるほどゆでどけが顕著になり、麺の歩留まりが下がる傾向が認められた。また、有機酸の種類によっては、味や香りが変わるなど、ゆで麺自体の品質にマイナスの効果が懸念される場合があった。

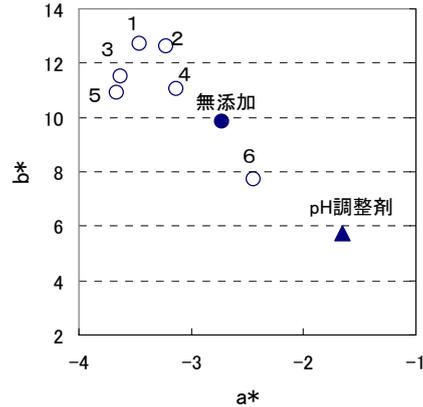


図5 有機酸の添加効果

- 1:フェルラ酸, 2:マレイン酸, 3:リンゴ酸
- 4:クエン酸, 5:アスコルビン酸, 6:フマル酸

金谷ら<sup>10)</sup>は、小麦粉等穀類を含む食品の製造方法として、先にLOXを添加して食品の色を白くさせた後で有機酸等添加してLOX活性を阻害する方法を用いている。そこで、製麺の際にフマル酸製剤とLOX阻害効果を持つ有機酸の併用について検討した。

製麺時の通常量のフマル酸製剤添加と同時に少量のアスコルビン酸あるいはフェルラ酸を添加した麺のゆで後の色調変化を図6に示す。

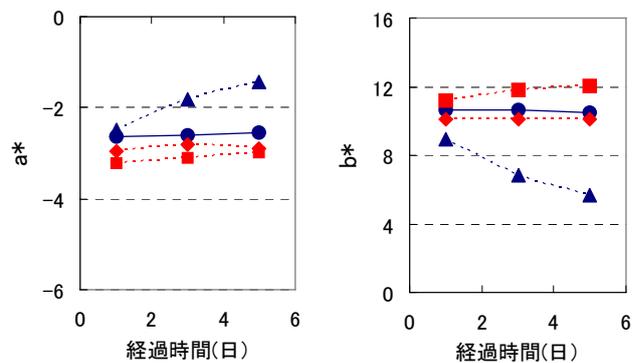


図6 各種ゆで麺の色調変化

- :フマル酸製剤無添加
- ▲:フマル酸製剤添加
- ◆:フマル酸製剤+フェルラ酸
- :フマル酸製剤+アスコルビン酸

この結果、フマル酸製剤を加えた場合でも有機酸の併用によりゆで麺の色調が保持されることが示された。加えて、少量の有機酸の添加は、ゆで麺の pH や歩留まりには、ほとんど影響を及ぼさなかった。

#### 4 まとめ

あやひかりを用いたゆで麺は明るい黄色みの特徴である。この色調保持について検討した結果以下のことがわかった。

- (1) HPLC 測定から、あやひかりの小麦粉の黄色みの主成分はルテインであることが確かめられた。
- (2) ゆで麺のフマル酸製剤の添加によりゆで後も LOX 活性が保持される。これによりルテインの酸化がすすみ黄色みの退色したものと考察された。
- (3) ロングライフ向けゆで麺では、ゆで後に保持された LOX 活性が再加熱により失活し、退色が抑えられたものと考察された。
- (4) pH 調整の目的からフマル酸製剤を加えた場合でも LOX 活性阻害作用のある有機酸の併用により、ゆで麺の色調が保持されることが示された。

豪州から提出された国際特許 WHEAT PIGMENT<sup>11)</sup>では、ゆで麺用として小麦の白さの要望の高さが示され、Cato<sup>12)</sup>らは、ゆで麺の色を白くするために大豆由来のLOXを添加効果について報告している。そして、麺用粉として評価の高い外国産小麦粉は明るく白いに対し、国内産小麦は一般的に色が暗くくすんだものが多い。しかし、機能性成分ルテインを多く含む小麦を原料粉として使用し麺の色調を保持することで、ゆで麺の高品質・高付加価値化が期待される。このためにもゆで麺の色調変化についてさらなる機構解明と保持技術の確立が期待される。

#### 謝辞

本研究を進めるに当たり、客員研究員として御指導いただきましたお茶の水女子大学の村田容常教授に感謝の意を表します。

本研究は(独)農業・食品産業技術総合研究機構作物研究所と共同で実施した。

#### 参考文献

- 1) Humphries, J. M., Graham, R. D. and Mares D. J.: Application of Reflectance Colour Measurement to the Estimation of Carotene and Lutein Content in

- Wheat and Triticale, *J. Cereal Sci.*, **40**, (2004)151-159
- 2) Trono, D., Pastore, D. and Fonzo, N. D.: Carotenoid Dependent Inhibition of Durum Wheat Lipoxigenase, *J. Cereal Sci.*, **29**, (1999)99-102
- 3) Barone, R., Briante, R., D'Auria, S., Febbraio, F., Vaccaro, C., Giudice, L. D., Borrelli, G. M., Fonzo, N. D. and Nucci, R.: Purification and Characterization of a Lipoxigenase Enzyme from Durum Wheat Semolina, *J. Agric. Food Chem.*, **47**, (1999)1924-1931
- 4) Abdel-Aal, E.-S. M., Young, J. C., Rabalski, I., Hucl, P. and Fregeau-Reid, J: Identification and Quantification of Seed Carotenoid in Selected Wheat Species, *J Agric. Food Chem.*, **55**, (2007)787-794
- 5) Borrelli, G. M., Troccoli, A., Fonzo, N. D. and Fares, C.: Durum Wheat Lipoxigenase Activity and Other Quality Parameters that Affect Pasta Color, *Cereal Chem.*, **76**, (1999)335-340
- 6) Landrun, J.T., Bone, R. A., Joa, H., Kilburn, M. D., Moore, L. L., and Spague, K. E.: A One Year Study of the Macular Pigment: The Effect of 140 Days of Lutein Supplement, *Exp. Eye Res.*, **65**, (1997)57-62
- 7) Shao, A.: The Role of Lutein in Human Health, *JANA* **4**(2001)8-24
- 8) Kaneko, S., Nagamine, T. and Yamada, T.: Esterification of Endosperm Lutein with Fatty Acids during the Storage of Wheat Seeds, *Biosci. Biotech. Biochem.*, **59**, (1995)1-4
- 9) 大関美香ら：我が国のビール大麦品種におけるリポキシゲナーゼ活性の変異と新たな活性欠失突然変異系統の作出, *育種学研究*, **9**, (2007)55
- 10) 金谷正也：小麦粉等穀類を含む食品の製造方法, 特願 2002-340019(P2002-340019)
- 11) WHEAT PIGMENT (WO/2007/006094)
- 12) Cato, L., Halmos, A. L. and Small D. M.: Measurement of Lipoxigenase in Australian White Wheat Flour: the Effect of Lipoxigenase on the Quality Properties of White Salted Noodles, *J. Sci. Food Agric.*, **86**, (2006)1670-1678