

栗渋皮を利用した新規機能性製品の開発 (第2報)

樋口誠一*¹ 鶴菌大*¹ 海野まりえ*¹ 高橋広子*² 竹内了*²

Japanese Chestnut Peel as Functional Food Materials (Part II)

HIGUCHI Seiichi*¹, TSURUZONO Masaru*¹, UMINO Marie*¹, TAKAHASHI Hiroko*²,
TAKEUCHI Satoru*²

抄録

果肉付き栗渋皮をローストした際の香気成分、ポリフェノール含量及び抗酸化性の変化について検討を行った。香気成分ではメイラード反応生成物であるピラジン類、フラン類などが同定され、これらの測定結果などから、200℃10分をロースト処理の最適条件とした。また、この条件におけるポリフェノール含量を評価したところ、ロースト処理により減少しているものの、他の食品素材と比較して豊富なポリフェノールを含むことが確認された。抗酸化性をORAC法により評価したところ、試料のロースト度合いによらず、ほぼ同程度の値を示した。

キーワード：栗，渋皮，ロースト，香気成分，ポリフェノール，抗酸化性

1 はじめに

近年、生活習慣病の予防には、特定保健用食品などに代表される機能性食品が有効であるとの認識が、消費者の間に高まっている。そのため、県内の食品製造業者にとっても製品への機能性の付加は大きな関心事であり、消費者にアピールしやすい埼玉県産の機能性素材を求める声は多い。

そこで我々は県の特産品のひとつである栗の未利用部分、渋皮に着目し、その加工特性や含有機能性成分などについて検討を行ってきた。その結果、渋皮は高分子ポリフェノールであるプロアントシアニジン¹⁾を約30%と豊富に含んでおり、抗酸化性などの機能性を有していることや、栗渋皮独特の渋味と風味が菓子類に適していることなどが分かった¹⁾⁴⁾。また、近年育種された渋皮の剥皮性の良い栗新品種「ぼろたん」⁵⁾の渋皮も従来品

種と同様に扱えることが確認された⁴⁾。

前報⁶⁾で、その独特の渋味と風味をより生かすため、ローストした果肉付き栗渋皮を用いた菓子類の試作品についてアンケート調査を行った。その結果、概ね良い評価ではあったものの、風味が弱いという意見も多数あげられた。そこで本研究では栗渋皮の嗜好性を向上させる目的で、果肉付き栗渋皮のロースト処理によって生成する香気成分の特定と加工に伴う変化について検討するとともに、ロースト処理の最適条件の決定を行った。また、これに伴うポリフェノール含量や抗酸化性の変化について評価を行った。

2 実験方法

2.1 供試試料及び加工

栗の甘露煮製造の際に排出される渋皮(乾燥重量として約80%の果肉も含む)を原料として用いた。本品を熱風乾燥機にて135℃で約6時間乾燥処理し、さらに160℃、180℃及び200℃でロー

*¹ 北部研究所 食品・バイオ技術担当

*² 北部研究所 技術支援交流室

スト処理を行い、粉碎して試料とした。別に熱風乾燥を行わずに凍結乾燥したものを比較試料とした。

2.2 香気成分の分析

ロースト栗渋皮の香気成分は固相マイクロ抽出 (SPME) 法で採取した。試料約 1g を密閉容器に入れて 60°C に 10 分間保ち、SPME ファイバー (ジビニルベンゼン (DVB)/carboxen/ポリジメチルシロキサン (PDMS)、膜厚 50/30 μm、Supelco 社製) をヘッドスペースガスに 20 分間露出させて香気成分を吸着させた後、ガスクロマトグラフ (GC) (HP 5890, Hewlett Packard 社製) により分析を行った。カラムは DB-Wax (30m×0.25mm i.d., 膜厚 0.25 μm, Agilent 社製) を用い、検出器には水素炎イオン化検出器を用いた。キャリアーガスにはヘリウムを用いた。カラム温度は 40°C で 5 分間保った後、230°C まで 10°C/min で昇温した。注入口及び検出器の温度はともに 240°C とした。

各ピークの同定は、保持指標⁷⁾及び GC 質量分析計 (JMS-Sun200, 日本電子(株)製) により行った。分析条件は GC に準じた条件とし、質量分析部のイオン源温度は 230°C、イオン化電圧は 70eV とした。

2.3 総ポリフェノール量及び総プロアントシアニジン量の測定

試料の 80%メタノール抽出液について、総ポリフェノール量 (TPP) をフォーリンチオカルト法⁸⁾により、また、総プロアントシアニジン量 (TPA) をバニリン硫酸法⁹⁾により測定した。なお、いずれも標準物質として (+)-カテキン水和物 (sigma 社製) を用いた。

2.4 着色度の測定

試料 1g に水 100mL を加え、室温にて 1 時間攪拌した。これを遠心分離 (またはろ過) して、得られた上清 (またはろ液) につき、450nm の吸光度を測定し、着色度¹⁰⁾とした。

2.5 抗酸化性の測定

ORAC (Oxygen Radical Absorbance

Capacity) 法により抗酸化性を評価した¹¹⁾。試料 0.4g をとり、ヘキサン:ジクロロメタン (1:1) 混液 10mL を加えてよく攪拌した後、遠心分離して上清を除く操作を 2 回行った。その後、残さに対してアセトン:水:酢酸 (70:29.5:0.5) 混液 10mL で 2 回抽出を行い、得られた 2 回分の抽出液を 25mL に定容した。この液をリン酸緩衝液 (75mM, pH7.0) で希釈したもの 20 μL、フルオレセイン溶液 (94.4nM) 200 μL 及び 2,2'-Azobis-(2-amidinopropane) dihydrochloride 溶液 (31.7mM) 75 μL を 96 穴マイクロプレートに入れ、37°C に保ったプレートリーダー (SH-9000, コロナ電気(株)製) により、蛍光強度 (励起波長 485nm、検出波長 520nm) を 90 分間測定した。測定結果からグラフの曲線下面積を算出し、同時に測定した 6-Hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxylic Acid (Trolox) の相当量 (μmol TE/g) として ORAC 値を表した。

3 結果及び考察

3.1 ロースト栗渋皮の香気成分

図 1 にロースト栗渋皮のガスクロマトグラムの一例を示す。また、表 1 にロースト栗渋皮の主要な香気成分の同定結果と、各ロースト条件におけるピーク面積を示す。ピラジン類 12 成分、フラン類 6 成分、ピロール類 1 成分及びその他 3 成分が同定され、多くはメイラード反応生成物であった。ロースト栗渋皮の香ばしい香りは主にピラジ

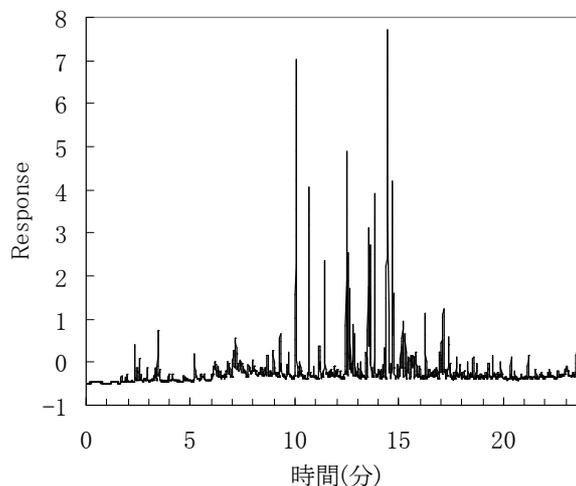


図 1 ロースト栗渋皮のガスクロマトグラム

表 1 ロースト栗渋皮の主要な香気成分と各ロースト条件におけるピーク面積値

成分名	type ^{*1}	Rt ^{*2}	ピーク面積 (×10 ³)									
			135°C	200°C			180°C			160°C		
			乾燥	10分	20分	30分	20分	30分	60分	60分	120分	180分
dodecane	o	10.07	13.26	22.97	17.69	20.60	10.89	14.57	13.62	25.69	20.10	16.87
2-pentylfuran	f	10.67	3.35	9.02	15.23	21.54	8.52	11.82	20.41	10.88	21.51	36.63
2-methylpyrazine	p	11.42	0.74	6.78	4.01	3.18	4.28	3.95	3.02	3.20	2.41	1.82
butylbenzene	o	12.18	0.00	0.67	0.00	9.95	0.00	1.53	3.30	0.00	1.03	2.74
2,5-dimethylpyrazine	p	12.45	1.19	10.82	6.43	3.70	5.20	5.66	3.77	3.99	3.41	2.70
2,6-dimethylpyrazine	p	12.57	0.86	6.14	4.60	3.45	3.34	3.83	3.24	2.66	2.78	2.63
2-ethylpyrazine	p	12.64	0.97	4.31	3.26	2.69	2.34	2.88	2.45	1.85	1.84	1.75
2,3-dimethylpyrazine	p	12.80	0.55	2.72	3.62	3.79	1.06	2.04	2.29	1.59	2.28	2.13
1-pentyl-1H-pyrrole	r	13.43	0.19	1.15	1.23	0.55	0.58	0.75	0.47	0.74	0.48	0.28
2-ethyl-6-methylpyrazine	p	13.51	0.57	6.84	5.66	3.75	3.01	4.45	3.26	2.12	1.93	1.80
2-ethyl-5-methylpyrazine	p	13.61	1.17	5.60	4.19	2.40	2.62	3.32	2.37	1.94	1.99	1.99
2-ethyl-3-methylpyrazine	p	13.81	1.61	10.46	8.63	5.87	5.00	6.97	6.22	2.88	2.93	3.12
pentylbenzene	o	13.88	0.00	0.00	0.00	2.82	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2,6-diethylpyrazine	p	14.28	0.00	1.66	1.89	1.95	0.70	1.45	1.60	1.21	0.76	0.00
2-ethyl-3,6-dimethylpyrazine	p	14.42	9.72	24.12	19.90	16.10	13.44	18.93	16.59	12.27	10.46	10.24
furfural	f	14.67	0.99	9.10	19.81	11.57	5.65	14.65	15.62	4.83	12.78	13.00
2-ethyl-3,5-dimethylpyrazine	p	14.70	0.70	4.13	3.28	3.48	2.16	3.56	2.57	0.99	1.28	0.20
2,3-diethyl-5-methylpyrazine	p	15.08	0.30	1.54	1.44	2.09	0.89	1.36	1.34	0.55	0.56	0.85
2-acetylfuran	f	15.12	1.63	3.87	4.61	6.42	2.30	4.37	4.84	1.31	2.28	4.35
furfurylacetate	f	15.71	1.13	1.86	4.75	4.27	1.01	3.38	4.11	0.82	2.39	4.46
5-methylfurfural	f	16.21	0.59	3.59	8.28	5.94	2.03	5.84	7.15	1.34	4.35	5.61
furanmethanol	f	17.46	0.44	3.48	3.74	3.51	2.69	3.93	4.79	1.67	2.75	0.00

*1 p: ピラジン類、f: フラン類、r: ピロール類、o: その他

*2 保持時間 (分)

ン類、また、カラメル様の甘い焦げ臭はフラン類によるものと考えられる。

次に、表 1 に示した結果を元に、各ロースト条件におけるピラジン類、フラン類及び両者のピーク面積合計値並びに同定された成分のピーク面積合計値を算出し、図 2 にその変化を示す。ピラジン類は加熱により増加し、200°Cでは 10 分、180°Cでは 30 分、160°Cでは 60 分で最高となった。その中でも 200°C10 分が最も高かった。その後、加熱を続けると各温度とも減少していく傾向が見

られた。フラン類も加熱により増加し、200°Cでは 20 分で最高に達し、その後はやや減少する傾向を示したが、一方、180 及び 160°Cでは加熱時間が長くなるほど増加していく傾向を示した。これらのことからピラジン類とフラン類は、いずれも加熱にしたがって増加するが、その消長の性質は加熱条件により異なると考えられる。また、加熱時間の延長とともに、香ばしい香りから焦げ臭が強くなっていた。この原因としては、ピラジン類よりフラン類の割合が増加する、あるいは本方

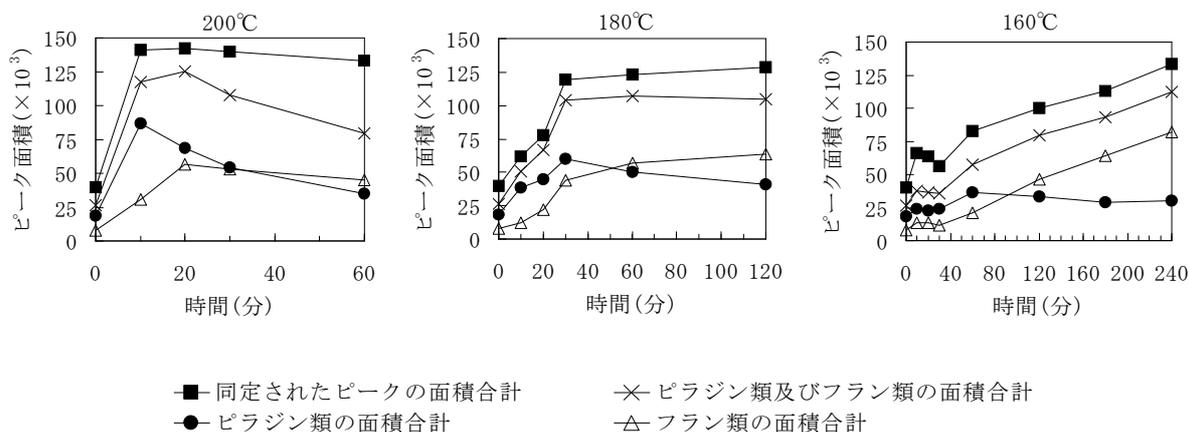


図 2 各ロースト条件における香気成分量の関係

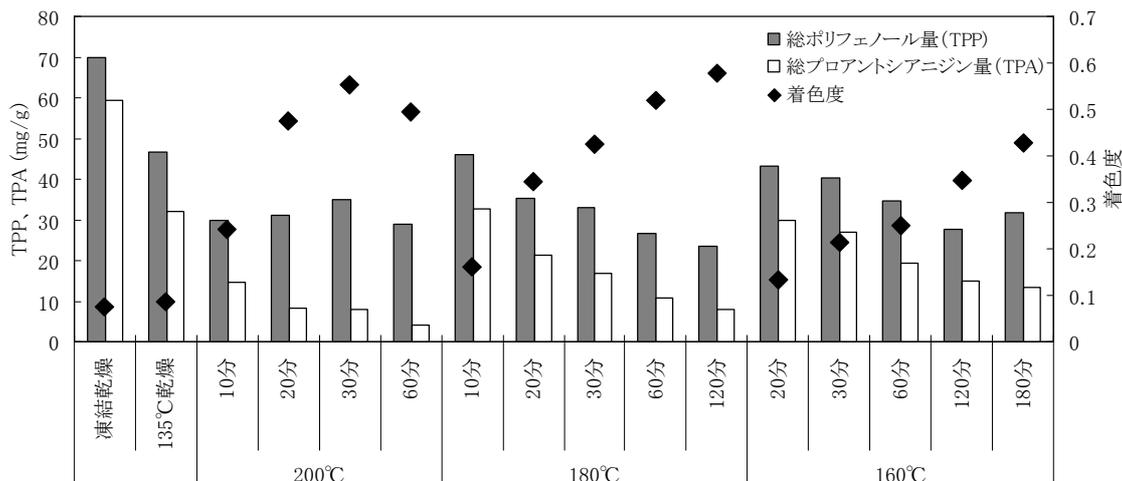


図3 各ロースト条件におけるポリフェノール含量と着色度

法では検出はできていない焦げ臭物質が増加していることなどが推測される。

香りは、複雑な成分組成が影響しているので個々の成分の増減だけで良否が決まらないが¹²⁾、香ばしい香りを有するピラジン類の含量が高かった条件での香りが最もよかった。以上の結果から200°C10分をロースト処理の最適条件とした。

3.2 ロースト栗渋皮のポリフェノール成分

前項においてロースト処理の最適条件を決定したが、このときのロースト栗渋皮のポリフェノール含量はどのようになっているか検討を行った。その結果を図3に示す。TPP及びTPAは135°Cで乾燥するとそれぞれ7割及び5割程度に減少し、その後200°C10分のロースト処理を加えると、その6割及び5割程度にさらに減少した。また、処理時間を長くすると、TPPはあまり変化しないが、TPAについては徐々に減少していく傾向が認められた。他のロースト条件でもTPPよりもTPAの減少量が大きい傾向が見られた。これは、TPPの値が共存物質、主としてメイラード反応生成物の影響を受けているためであると考えられる¹³⁾。着色度を見るとロースト処理時間の長い試料はこの値が高く、メイラード反応が進行していることを示している。したがって、ポリフェノール含量は、メイラード反応生成物の影響を受けにくいTPAで評価したほうがよいと考えられる。最適条件とした200°C10分でのTPAは

135°C乾燥の値の約半分である15mg/g程度であり、本来の果肉付き栗渋皮に含まれている量からはかなり減少しているものの、他の野菜素材などと比較しても十分豊富なポリフェノールを含んでいることが確認された⁸⁾。

3.3 ロースト栗渋皮の抗酸化性

既報³⁾においても栗渋皮の抗酸化性を評価しているが、本研究ではロースト栗渋皮の抗酸化性を、方法が標準化されつつあり、他の食品素材と比較しやすいORAC法で評価した。結果を図4に示す。凍結乾燥ではやや高い結果であったが、その他の試料では、ローストの度合いや図3に示したTPAに相関する傾向もなく、ほぼ同程度の値を示した。メイラード反応生成物であるメラノイジンにも抗酸化性が報告されている¹⁰⁾ことか

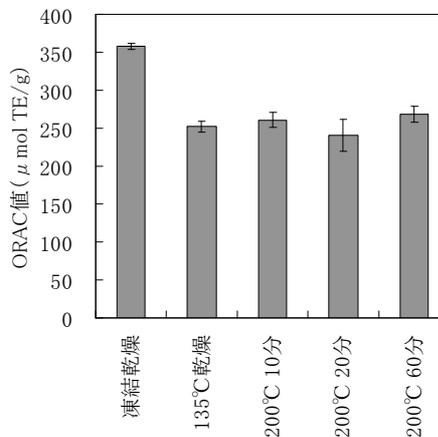


図4 各ロースト条件におけるORAC値
誤差線は標準偏差(n=3)を表す

ら、ポリフェノールとメラノイジンの両方の抗酸化性がこれらの ORAC 値に現れているものと推測される。同様の現象はコーヒーなどにおいても報告されている¹³⁾。また、これらの値を他の食品の ORAC 値と比較すると、通常の食品よりは高く、スパイス類に近い値であった¹⁴⁾。

4 まとめ

栗渋皮の嗜好性を向上させるため、ロースト処理に伴う香気成分、ポリフェノール含量及び抗酸化性の変化について検討を行った。その結果、香気成分ではピラジン類、フラン類などが同定され、これらの測定結果やロースト処理を行った栗渋皮の香りから、200°C10分をロースト処理の最適条件とした。また、栗渋皮がもつ高いポリフェノール含量及び抗酸化性は、ロースト処理を行っても他の食品素材に比べると高いということが確認された。このロースト栗渋皮を菓子等に添加することで、香りがよく、かつポリフェノールも豊富で、抗酸化性などの機能性を付与した製品ができると期待される。

機能性素材は味などの嗜好性に難があるものもあり、加工食品に利用する場合は「おいしさ」に問題が出る場合がある。幅広い利用を考えた場合、風味などを改善したり、素材の特長を生かす加工処理を行ったりすることも重要であると考えられる。

参考文献

- 1) 仲島日出男, 樋口誠一 : 埼玉県内植物資源由来のポリフェノール類の探索および利用, 農業および園芸, **86**, (2011) 341
- 2) 樋口誠一, 仲島日出男 : 「機能性食品素材・栗渋皮」の加工食品への利用, *New food industry*, **52**, (2010) 3
- 3) 樋口誠一, 高橋学, 早川淳一, 吉川麻美, 国分由梨, 仲島日出男 : 県産食品素材を用いた機能性食品の開発ー栗ポリフェノールの利用ー, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **7**, (2009) 46
- 4) 樋口誠一, 仲島日出男 : 県産素材を用いた高付加価値食品の開発ー栗ポリフェノールの利用ー, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **8**, (2010) 35
- 5) 齋藤寿広ら : ニホングリ新品種「ぼろたん」, 果樹研報, **9**, (2009) 1
- 6) 樋口誠一, 海野まりえ, 高橋広子, 竹内了, 仲島日出男 : 栗渋皮を利用した新規機能性製品の開発, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **9**, (2011) 6
- 7) Lopez-Galilea, I., Fournier, N., Cid, C. and Guichard, E. : Changes in Headspace Volatile Concentrations of Coffee Brews Caused by the Roasting Process and the Brewing Procedure, *J. Agric. Food Chem.*, **54**, (2006) 8560
- 8) 高橋学, 樋口誠一 : 県内植物資源に由来する機能性ポリフェノールの探索, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **5**, (2007) 81
- 9) Sun, B., Ricardo-da-Silva, J. M. and Spranger, I. : Critical Factors of Vanillin Assay for Catechins and Proanthocyanidins, *J. Agric. Food Chem.*, **46**, (1998) 4267
- 10) 山口直彦 : アミノカルボニル反応物の抗酸化性, 澱粉科学, **38**, (1991) 99
- 11) 沖智之 : ORAC 法, 食品機能性評価マニュアル集第II集, (2008) 79
- 12) 高島靖弘 : 香りと官能評価ー物と人ー, 日本食品保蔵学会誌, **24**, (1998) 201
- 13) Chu, Y.F., Brown, P.H., Lyle, B.J., Chen, Y., Black, R.M., Williams, C.E., Lin, Y.C., Hsu, C.W. and Cheng, I.H. : Roasted Coffees High in Lipophilic Antioxidants and Chlorogenic Acid Lactones Are More Neuroprotective than Green Coffees, *J. Agric. Food Chem.*, **57**, (2009) 9801
- 14) Wu, X., Beecher, G.R., Holden, J.M., Haytowitz, D.B., Gebhardt, S.E. and Prior, R.L. : Lipophilic and Hydrophilic Antioxidant Capacities of Common Foods in the United States, *J. Agric. Food Chem.*, **52**, (2004) 4026