

赤色化万願寺とうがらしの食品素材としての利活用法検索

原 口 健 司*¹ 河 村 眞 也*¹

上 野 義 栄*²

[要 旨]

赤色化万願寺とうがらしの加工に伴う各種抗酸化性成分含量や抗酸化能の変化を調査した。赤色化色素の主体であるカプサンチンの乾燥条件別含量変化は、50℃減圧乾燥、60℃熱風乾燥処理が50℃熱風乾燥処理に比べて高かった。DPPHラジカル消去能は、加熱乾燥処理試料間では、50℃減圧乾燥>60℃熱風乾燥>50℃熱風乾燥の順であった。生果実を室温下で90日間塩水保存したところ、外観上は鮮やかな赤色を保っていたが、各種抗酸化性成分含量及び抗酸化能は保存前に比べて減少していた。

1 目 的

京都府では、伝統野菜を中心とした京野菜の生産・流通の推進を図っており、生産から販売までの一貫した取り組みとしてブランド化を進めている。平成17年度現在では、「京のブランド産品」として、水菜、聖護院だいこん、万願寺とうがらし、黒大豆など21の品目が(社)京のふるさと産品価格流通安定協会によって認証され、首都圏をはじめ全国に出荷されている。なかでも、大果で食味が良く、人気の夏野菜である万願寺とうがらしは、主に京都府舞鶴市を中心に栽培され、最近では辛味の少ない新系統が京都府農業試験研究機関で育成され、一部普及している。しかし、在来種、新系統ともに収穫時期の後半頃から、果実に赤い脂溶性色素のカプサンチンが蓄積して赤色化する¹⁾ものがあり、これらは府外への種子の流出が懸念されることから、商品化されずに処分されている。

一方、カプサンチンは赤いパプリカに多く含まれる色素で、抗酸化性、発癌抑制物質として知られている^{2~5)}。そこで、本試験ではこの赤色化した万願寺とうがらしを機能性食品素材原料として位

置付け、乾燥方法や塩水保存によるカプサンチン等の抗酸化性成分含有量の調査及び抗酸化能の機能性評価を行ったので報告する。

2 実験方法

2-1 試料及び試薬類

平成17年に京都府農業総合研究所で栽培された万願寺とうがらし(品種:京都万願寺1号)のうち、赤色化した果実を使用した。一旦冷凍保存(-25℃)しておいた赤色化万願寺とうがらしを室温で自然解凍後、果実から萼片部を切除し、縦に4分割した。胎座部とともに種子を取り除き、試料重量の10倍量の沸騰水中で60秒間ブランピングし、水を切ったものを乾燥試験の試料とした。これとは別に参考として、ブランピングする前の試料を凍結乾燥したものを凍結乾燥試料とした。また、生産現場で収穫された果実を簡易に一時保存することを目的として、今回は濃厚塩水中での保存試験を行った。この試験には平成16年に収穫し、冷凍保存しておいた試料を用いた。

試薬類は特にことわりのない限り、和光純薬工業(株)製の試薬特級品を用いた。

* 1 応用技術室 主任研究員

* 2 応用技術室 主任

2-2 乾燥試験

ブランピング後、水切りした試料を熱風乾燥器（ヤマト科学(株)製 DNF64）を用い、50℃、60℃の温度で乾燥処理を行った。1時間ごとに質量を測定し、ほとんど質量変化がなくなるまで乾燥した。また、真空定温乾燥器（ヤマト(株)製 DP61）を用いて、減圧下（約133Pa）、50℃で同様に乾燥処理を行った。凍結乾燥は、凍結乾燥機（東京理化学器械(株)製FD-1）により行った。

乾燥試料は、粉碎機（IKAジャパン(株)製 A11分析ミル）を用いて、20秒間粉碎し、1mmのふるいを通して粉末化し、分析試料とした。

2-3 塩水保存試験

市販の簡易漬物容器（材質：アクリロニトリルスチレン共重合体、ポリプロピレン）、に解凍した万願寺とうがらしを入れ、25%（w/v）食塩水で浸漬した。漬物容器の押え板の位置を調節して、試料が常に食塩水中にあるようにした。これを23℃に調節された室内に置き、90日後に取り出して、表面色及び成分含有量を調査した。

2-4 色差計による測色

分光式色差計（日本電色工業(株)製SQ-2000）を用いて、乾燥粉末及び塩水保存した試料の表面色を測色した。

2-5 カプサンチン含量の測定

乾燥粉末0.1g（生果実の場合は1g）を精秤し、少量の海砂と3%（w/v）ピロガロール-エタノール溶液を加えて磨砕抽出し、抽出液を合わせて50mlに定容した。これを3%ピロガロール-エタノール溶液抽出画分とした。けん化処理は、「栄養表示基準における栄養成分等の分析方法」（厚生省通知⁶⁾）に準じて行った。すなわち、3%ピロガロー

ルーエタノール溶液抽出画分10mlに60%（w/v）水酸化カリウム溶液1mlを加え、70℃水浴中でときどき攪拌しながら30分間加熱した。水冷後、1%塩化ナトリウム溶液22.5mlを加えた後、ヘキサノー酢酸エチル混液（9:1v/v）15mlを加えた。振とう、遠心分離後、駒込めピペットで上層を100ml容ナスフラスコに移した。水層をヘキサノー酢酸エチル混液（9:1v/v）15mlで更に2回、同様に抽出した。抽出液を合わせ40℃で減圧濃縮した。残留物を3%ピロガロール-エタノール溶液5mlに溶解し、けん化試料として高速液体クロマトグラフィー（HPLC）による分析を行った。標品のカプサンチンはExtrasynthese社製のものを使用した。カプサンチン含量はけん化後の試料から求めたが、試料に含まれるβ-カロテン量はけん化により変化しないので、けん化処理前後のβ-カロテン量からカプサンチンのけん化中の減少を補正した¹⁾。

（HPLC分析条件）

合田ら⁷⁾の方法に準じて分離を行った。

分析装置：(株)島津製作所製 液体クロマトグラフ LC-10Aシステム

分離カラム：ナカライテスク(株)製COSMOSIL 5C18-AR- II (4.6×250mm)

カラム温度：40℃

流速：1.0ml/min

検出器：紫外可視光検出器（460nm）

注入量：20 μl

移動相試薬：アセトン（和光純薬工業(株)製HPLC用）

移動相グラジエント条件：A液：70%アセトン-30%水（v/v）、B液：100%アセトン

0-5分；B液0%、5-10分；B液0-67%、10-13分；B液67%、13-33分；B液67-100%、33-38分；B液100%、38-45分；B液0%（再平衡化）

2-6 還元型ビタミンC含量の測定

粉末試料0.1g (生果実の場合は1g) を精秤し、5% (w/v) メタリン酸溶液を加えて磨砕抽出し、抽出液を合わせて50mlに定容した。これを試料抽出液として、高速液体クロマトグラフィーによって定量した。

(HPLC分析条件)

池ヶ谷ら⁸⁾の方法により定量を行った。

分析装置：(株)島津製作所製 液体クロマトグラフ

LC-10Aシステム

分離カラム：ナカライテスク(株)製COSMOSIL 5C18-AR- II (4.6×250mm)

カラム温度：40℃

流速：1.0ml/min

検出器：紫外可視光検出器 (242nm)

注入量：10 μl

移動相：1% メタリン酸

2-7 ポリフェノール含量の測定

粉末試料0.5g (生果実の場合は5g) を精秤し、80% (v/v) メタノール溶液を加えて磨砕抽出し、抽出液を合わせて50mlに定容した。これを試料抽出液とした。フォリン-デニス法⁹⁾によってポリフェノール含量を測定し、乾燥重量1gあたりの(+)-カテキン (Cayman Chemical社製) 相当量として表示した。

2-8 DPPHラジカル消去能評価試験

粉末試料0.1g (生果実の場合は1g) を精秤し、80% (v/v) エタノール溶液を加えて磨砕抽出し、抽出液を合わせて50mlに定容した。これを試料抽出液とした。須田らの方法¹⁰⁾に準じて、抽出液をpH6.0で、安定なラジカルであるDPPH(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl)と反応させ、20分後に反応液の520nmにおける吸光度を測定した。標準としてα-

トコフェロールを用い、乾燥粉末1mgあたりのα-Toc.相当量として表示した。

3. 結果及び考察

3-1 乾燥に伴う外観変化

赤色化万願寺とうがらしの乾燥に要した時間及び乾燥後の水分を表1に、色差計によって測色した結果を表2に示す。

表1 乾燥に要した時間と試料の水分率

	50℃熱風	60℃熱風	50℃減圧	凍結乾燥
乾燥時間	9hr	7hr	7hr	-
水分率(%)	8.4	6	5.9	6.3

表2 乾燥試料の明度、色度、彩度

試料	L*	a*	b*	C*
50℃熱風	46.9	34.0	47.4	58.3
60℃熱風	51.5	35.2	52.7	63.4
50℃減圧	57.3	36.7	57.3	68.1
凍結乾燥	62.8	34.4	63.8	72.5

50℃減圧乾燥処理では、乾燥に要する時間は60℃熱風乾燥処理とほぼ同じであった。色差計による測色結果において、L*a*b*表色系では明度L*は明るさを、色度a*、b*において+a*は赤方向、-a*は緑方向、+b*は黄方向、-b*は青方向を表す。さらに彩度C*は鮮やかさを示す。今回の試験結果では、熱乾燥処理において50℃減圧乾燥処理によるものが赤み、鮮やかさの点で最も高い値で、次いで60℃熱風乾燥処理であった。凍結乾燥処理区は、今回はブランチング処理を行っていないため、加熱乾燥処理区との比較はしにくい、彩度は最も高い値であった。乾燥粉末の外観(色)には、乾燥処理における空気の有無が、影響を及ぼすことが推測される。

3-2 乾燥粉末の成分分析結果

乾燥粉末のカプサンチン含量の測定結果を図1、還元型ビタミンC含量及びポリフェノール含量の

測定結果を図2に示した。

加熱乾燥処理の違いによる乾燥粉末のカプサンチン含量は、50℃減圧乾燥、60℃熱風乾燥処理が50℃熱風乾燥処理に比べて高かった。カプサンチンは、熱に対しては比較的安定¹¹⁾であるが、今回の乾燥試験条件においては、熱の影響よりも乾燥時間や空気の影響を受けるように思われる。また、図1において、加熱乾燥処理した試料のカプサンチン含量が今回参考とした凍結乾燥処理試料より

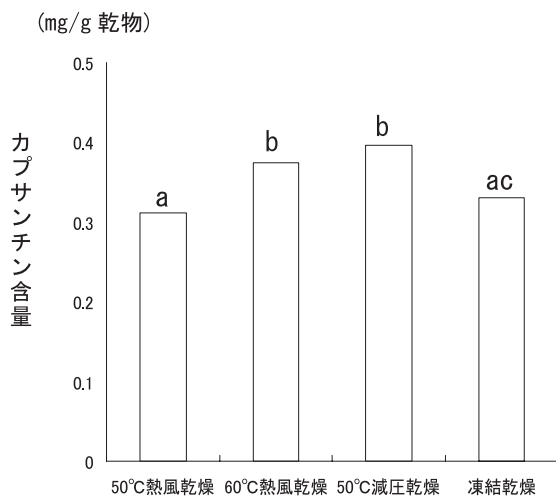


図1 乾燥粉末のカプサンチン含量

a,b,c: 異なる符号間で有意差あり(P<0.05)

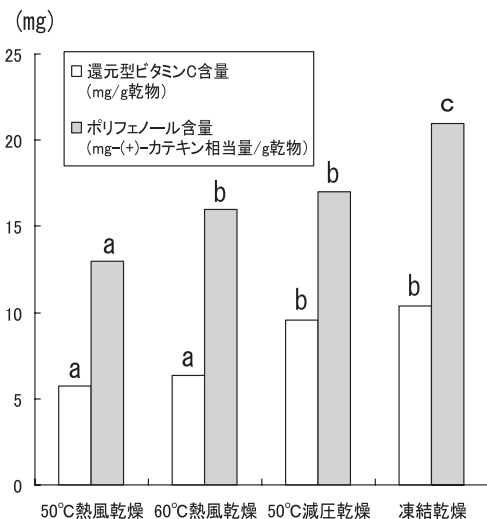


図2 乾燥粉末の還元型ビタミンC含量及びポリフェノール含量

a,b,c: 同一成分において、異なる符号間で有意差あり(P<0.05)

高い傾向にあるのは、加熱乾燥処理試料はブランチングを行っているため、ブランチング時に水溶性成分がいくらか溶出し、試料中の各種成分の組成比が変化したためと考えられる。

水溶性の抗酸化性成分である還元型ビタミンCは、加熱乾燥処理試料間では、50℃減圧乾燥の含量が最も高く、ポリフェノール含有量はカプサンチン含量と同様に、50℃減圧乾燥、60℃熱風乾燥処理の含量が、50℃熱風乾燥処理に比べて高かった。

還元型ビタミンC含有量は凍結乾燥試料で約10mg/g乾物程度含まれており、緑色の万願寺とうがらしと同程度であった¹²⁾。またポリフェノール含量もビタミンC含量より多く含まれており、これら水溶性の抗酸化性成分は、赤色化万願寺とうがらしを機能性食品素材として位置づけるための基本成分の一つとして考えることができる¹³⁾。

3-3 乾燥粉末のDPPHラジカル消去能

乾燥粉末の抗酸化能評価をDPPHラジカル消去能試験により行った(図3)。加熱乾燥処理試料間では、50℃減圧乾燥>60℃熱風乾燥>50℃熱風乾燥の順で、概ねカプサンチンや還元型ビタミンCなどの抗酸化性成分含有量と類似する傾向にあり、

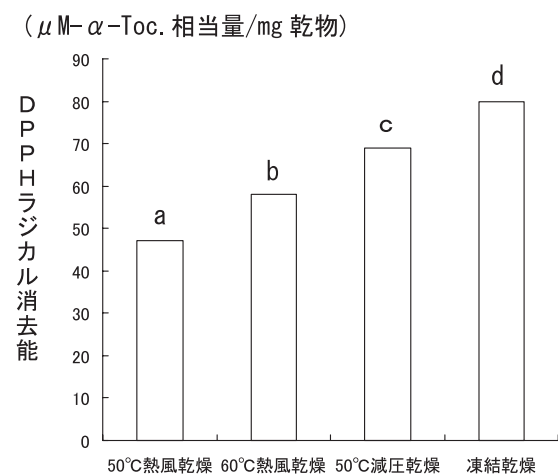


図3 乾燥粉末のDPPHラジカル消去能

a,b,c,d: 異なる符号間で有意差あり(P<0.05)

今回のDPPHラジカル消去能評価系では、これら抗酸化性成分が関与しているものと考えられる。

標品のカプサンチン、ビタミンC（L-アスコルビン酸）を用いて、今回のDPPHラジカル消去能試験で評価したところ、カプサンチンは 3.0×10^4 、ビタミンCは 5.6×10^3 （ともに単位は μM - $\alpha\text{-Toc}$ 相当量/mg乾物）であり、カプサンチンはビタミンCの約5倍強のDPPHラジカル消去能を有していた。赤色化万願寺とうがらしのカプサンチン含有量は、収穫時期や品種等によって変動すると考えられるため、機能的食品素材として赤色化万願寺とうがらしを活用するには、果実の生育時期による含有量を把握し、適切な収穫時期を検討する必要がある。また、コスト等を勘案し、使用目的に応じた乾燥法を選択することが望ましい。

3-4 塩水保存に伴う外観、成分変化

表3に塩水保存前後の表面色測定結果を、図4、5に保存前後のカプサンチン、還元型ビタミンC含量及びポリフェノール含量の測定結果を示す。

表3 保存前後における明度、色度、彩度

試料	L*	a*	b*	C*
保存前	26.3	35.8	33.4	48.9
塩水保存後(90日)	27.3	13.8	9.1	16.5

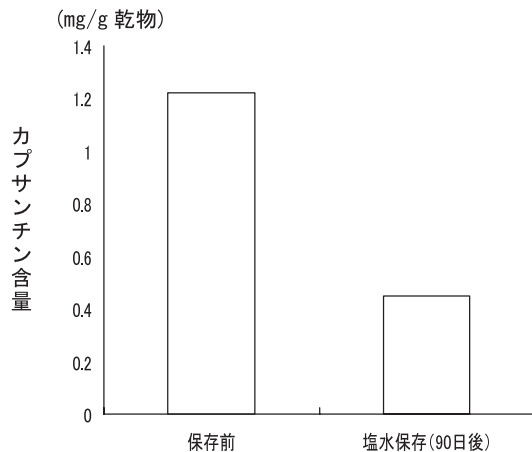


図4 保存前後のカプサンチン含量

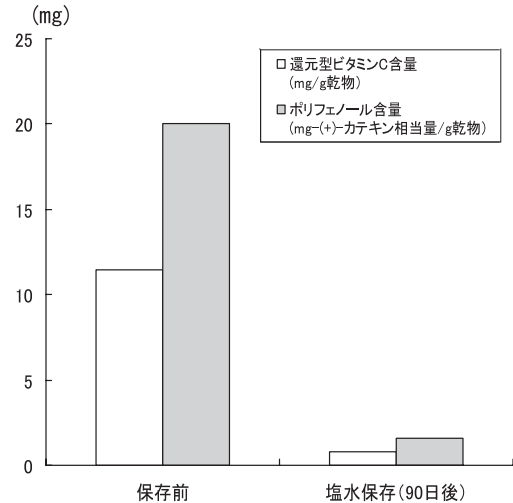


図5 保存前後の還元型ビタミンC含量及びポリフェノール含量

塩水保存90日後では赤み(a*)、彩度(C*)は保存前に比較して低くなっていたが、外観上は鮮やかな赤色を保っていた。カプサンチン含量は保存前含量の40%弱、還元型ビタミンC、ポリフェノール含量は10%弱と減少していた。また、DPPHラジカル消去能も保存前の14%に低下していた。濃厚塩水浸漬による保存は、低コストで簡易な保存法である。今回の保存試験に用いた試料はいったん凍結したものを用いているため、生産現場で収穫直後のものを同様に保存試験する場合とは結果が異なる可能性があるが、今回のように90日と比較的長期にわたる保存では、調査した抗酸化性成分の保持には不利な面があると考えられる。本保存法を用いて、機能性を前面に出した製品作りをするのであれば、保存期間や保存温度等、成分損失のより少ない保存条件を検討するとともに他の機能性成分を検索、補強するなど、プラス α の工夫も望まれるところである。

4 まとめ

赤色化万願寺とうがらしを機能的食品素材原料として位置付け、加工に伴うカプサンチンを主体

とした各種抗酸化性成分含量やDPPHラジカル消去能の変化を調査した。

(1) 各乾燥条件(50℃、60℃熱風乾燥及び50℃減圧乾燥)におけるカプサンチン、ポリフェノール含量は、50℃減圧乾燥、60℃熱風乾燥処理が50℃熱風乾燥処理に比べて高かった。カプサンチン含量は熱の影響よりも乾燥時間や空気の影響を受けるように思われた。還元型ビタミンC含量は、加熱乾燥処理試料間では、50℃減圧乾燥の含量が最も高かった。DPPHラジカル消去能は、加熱乾燥処理試料間では、50℃減圧乾燥>60℃熱風乾燥>50℃熱風乾燥の順で、概ねカプサンチンや還元型ビタミンCなどの抗酸化性成分含有量と類似する傾向にあった。

(2) 生果実の塩水保存90日後では、表面色測定の結果は赤み、彩度は保存前に比較して低くなったが、外観上は鮮やかな赤色を保っていた。カプサンチン含量は保存前含量の40%弱、還元型ビタミンC、ポリフェノール含量は10%弱と減少し、DPPHラジカル消去能も保存前の14%と低下していた。

(謝 辞)

本試験を行うにあたり、助言をいただいた京都府農林水産部 寺岸明彦氏、赤色化万願寺とうがらし試料の提供をいただいた京都府農業総合研究所 中澤 尚氏に感謝いたします。

(参考文献)

- 1) 佐藤健司、万願寺トウガラシ色素分析報告書、(2002)
- 2) T.Narisawa, Y.Fukaura, M.Hasebe, S.Nomura, S.Oshima, T.Inakuma, Proc Soc

Exp Biol Med.224(2),116- 22 (2000)

- 3) T.Maoka, K.Mochida, M.Kozuka, Y.Ito, Y.Fujiwara, K.Hashimoto, F.Enjo, M.Ogata, Y.Nobukuni, H.Tokuda, H.Nishino, Cancer Lett.172(2),103-9 (2001)
- 4) P.Molnar, M.Kawase, K.Satoh, Y.Sohara, T.Tanaka, S.Tani, H.Sakagami, H.Nakashima, N.Motohashi, N.Gyemant, J.Molnar, Phytother Res.,19(8), p700-7 (2005)
- 5) 奥田葉子,New Food Industry.,39(5),1-6 (1997)
- 6) 平成11年4月26日付け衛新第13号厚生省生活衛生局食品保健課新開発食品保健対策室長通知
- 7) 合田幸弘, 中西俊元, 坂元史歩, 佐藤恭子, 米谷民雄, 山田 隆, 食衛誌, 37(1), 20~28 (1996)
- 8) 池ヶ谷賢次郎, 高柳博次, 阿南豊正, 茶業研究報告, 71, p55-57 (1990)
- 9) 津志田藤二郎, 食品機能研究法(光琳), p318-322 (2000)
- 10) 須田郁夫, 食品機能研究法(光琳), p218-220 (2000)
- 11) 藤井正美監修, 新版・食用天然色素(光琳), p65 (2001)
- 12) 筒井剛毅, 足立 透, 京都府保環研年報, 39, p50-55 (1994)
- 13) 寺岸明彦, トップフードテクノフォーカス, 6, p35-46 (2004)

