

粉末系における食品の抗酸化能に及ぼす水分活性の影響

Effect of Water Activity on the Antioxidative Ability of Food Samples in a Powder Model System

杉 山 薫* 姚 薇* 富岡和子**

(Kaoru Sugiyama) (Wei Yao) (Kazuko Tomioka)

The effect of water activity (Aw) on the antioxidative ability of various high-molecular-weight polysaccharides, proteins, spices, table luxuries and food industry by-products was examined in a powder model system. Each of these samples was mixed with linoleic acid in the ratio of 4:1 (w/w) and incubated at various levels of Aw and 50°C.

No antioxidative ability of the potato starch, cellulose, curdlan and konjak powder polysaccharides was apparent at Aw 0.2-1.0.

The antioxidative ability of the soy protein isolate (SPI), and zein and casein proteins was correlated with Aw. Their peroxide values (PV) remained low during storage at Aw 1.0, and in the case of zein, at not less than Aw 0.8.

In the case of garlic, turmeric, ginger, green tea, coffee and cocoa, their antioxidative abilities were apparent during storage in the Aw range of 0.2-1.0.

Except at a low Aw level, the antioxidative ability of sake lees and wheat bran was apparent during storage, while that of rice bran was shown regardless of Aw.

キーワード：抗酸化能 antioxidative ability；水分活性 water activity；分離大豆タンパク質 soy protein isolate (SPI)；ツェイン zein；産業副産物 industry by-product

従来、油脂の酸化防止にはBHA (butylhydroxyanisole), BHT (dibutylhydroxytoluene)などを主体とするフェノール性合成抗酸化剤が使用されてきたが、その発ガン性(中村1998, 寺尾1994)に対する不安からこれらの使用は避けられる傾向である。このようななかで、食品中の油脂の酸化を食品に存在する成分により抑えることができれば有意義である。これまで香辛料(菊崎1994, 中谷1994, 湯上他1971), 茶(原1991, Kumamoto et al. 1998, Roedig-Penman 1997)をはじめとする嗜好品(Sanbongi et al. 1998)の抗酸化物質について数多く報告され成書(藤本と寺尾1994, 梶本1964, 並木他1990, 太田1972)にまとめられているが、実際に抗酸化能をもつ食品が食品の酸化

を抑える目的で応用された報告は、クッキーやビスケットなどへの応用に限られている(越智他1997, Taguchi et al. 1992)。

食品の油脂酸化防止に関する研究は、溶液系、エマルション系などが主流であり、加工食品に多くみられる乾燥系での検討は、タンパク質の抗酸化能に関する報告(Iwami et al. 1987, 1988, Taguchi et al. 1992, 1993, 山口他1980, Wang et al. 1991), 凍結乾燥食品における香辛料と野菜の抗酸化性に関する報告(藤尾他1969)などに限られている。一般に油脂の酸化は含水量だけではなく、周囲の水の存在状態、すなわち試料の水分活性(Aw)に強く影響されることが知られている(Labuza et al. 1972)が、乾燥食品の抗酸化能を水分活性と関連付けて検討した報告はさらに少ない(Iwami et al. 1987, 1988, Wang et al. 1991)。

また近年、家庭での調理の簡素化、食品産業の大規模化により食品産業副産物が大量に廃出されている

* 奈良教育大学教育学部
(Faculty of Education, Nara University of Education)

** 神戸女子大学家政学部
(Faculty of Home Economics, Kobe Women's University)

が、その用途は飼料、肥料などに限られているのが現状である。このようななかで、食品産業副産物を食品資源として再生させるだけでなく、食品産業副産物をもつ抗酸化活性の利用を検討し、その活性を活かすことは有意義であると考えられる。そこで本実験では、数種の高分子多糖、タンパク質、香辛料や嗜好品および食品産業副産物を試料とし、とくに乾燥粉末系における抗酸化能に及ぼす水分活性の影響を検討した。

試料および実験方法

1. 試料

1) 高分子多糖

ジャガイモデンプンおよびセルロースはナカライテスク製、カードランは武田薬品工業製を用いた。コンニャク粉は奈良市内のコンニャク製造業者より入手したコンニャク製造用（粉末）を用いた。

2) タンパク質

カゼインおよびツェインはナカライテスク製を用いた。分離大豆タンパク質 (SPI) は不二製油製フジプロ R を用いた。

3) 香辛料および嗜好品

ガーリックおよびジンジャーは市販のニンニクおよび根ショウガをおろし、凍結乾燥後、乳鉢で粉碎して試料とした。ブラックペパー、パプリカ、ナツメグはハウス食品製、赤トウガラシはエスビー食品製、いずれも調理用市販品を用いた。煎茶は静岡産緑茶を用いた。コーヒーはキーコーヒー製ブラジル、グアテマラ、コロンビア産のブレンドコーヒー（中挽き粉末）、ココアは片岡物産販売のバンホーテンココア（ココアバター 22~24% 含有粉末）を用いた。

4) 食品産業副産物

米ぬかは奈良市内の精米業者より購入した。酒粕は白鹿酒造製の市販品を 60°C で 1 日乾燥後、乳鉢で粉碎して試料とした。小麦ふすまは日本製粉製、大豆胚軸は大豆油採油前的大豆より胚および種皮の部分を集めた不二製油製、いずれも食品製造用（粉末）を用いた。

5) リノール酸

ナカライテスク製を用いた。

2. 実験方法

1) 相対乾物重量の測定

相対湿度調整のため所定濃度の硫酸を入れた（秋場 1974）密閉容器に上記試料を入れ、酸素を充填後 50°C で保温した。所定期間後、直ちに重量を測定し、105°C で恒量に達するまで乾燥させた。相対乾物重量として、保温後の試料重量に対する乾燥後の試料重量の割合

(%) を求めた。

2) 試料調製および保温

上記粉末試料とリノール酸を重量比 4:1 で混合し、50mg ずつ試験管に分取した。1) のとおり、相対湿度を調整した密閉容器にこれらの試験管を入れ、同様に保温した。経時的に試験管を取り出し、クロロホルム-メタノール (2:1 v/v) 4ml を加えて脂質を抽出し、ロダン鉄法で過酸化価 (PV) を測定した (Mitsuda et al. 1967)。各試料 40mg について同様に操作し測定したものを対照とした。測定は、各試料について 4 回繰り返し行い、その代表的な結果を示した。なお、過酸化価はリノール酸 1kg 当たりの過酸化物のミリ当量数で表示した。

結果および考察

1. 保温試料の経時的重量変化

Aw 0.25, 0.50, 0.75 および 1.00 になるように硫酸で相対湿度を調整し、酸素を充填した密閉容器にジャガイモデンプンおよびカゼインの粉末をそれぞれ入れ、50°C で保温した。このときの相対乾物重量の経時変化は Fig. 1 に示したとおりである。いずれの試料も Aw 0.25, 0.50, 0.75 に調整したときは、保温開始 1 日目に試料中の水分が失われ、相対乾物重量が保温前の試料と同程度またはやや上昇し、それ以降は同レベルで推移したのに対し、Aw 1.00 の場合はいずれの試料においても保温開始 2 日目までに周囲から水分を吸収し、相対乾物重量はやや低下し、それ以降は同レベルを保った。したがって、本実験においては Aw 0.75 以下では保温開始 1 日以内に、Aw 1.00 では 2 日以内に硫酸と容器内の大気、容器内の大気と試料との間の水分子の出入りが平衡状態に達するものと考えられた。

2. 食品の抗酸化能

1) 高分子多糖の抗酸化能

ジャガイモデンプンおよびセルロースを試料としたときの過酸化価の経時変化を Fig. 2 に示した。ジャガイモデンプンは、いずれの水分活性においても保温開始 3 日目から 4 日目の間に過酸化価が上昇しはじめ、4 日目に PV 2000 を超えるピークが出現した。セルロースでは、Aw 0.8 以上では 1 日目から 2 日目の間に、Aw 0.6 以下では 2 日目から 3 日目の間に過酸化価が上昇しはじめ、3 日目に PV 2000 を超えるピークが認められた。セルロースを Aw 1.0 に保温した場合、密閉容器内での水分子の移動が平衡状態に達すると考えられる 2 日目 (Fig. 1) よりも過酸化価の

粉末系における食品の抗酸化能に及ぼす水分活性の影響

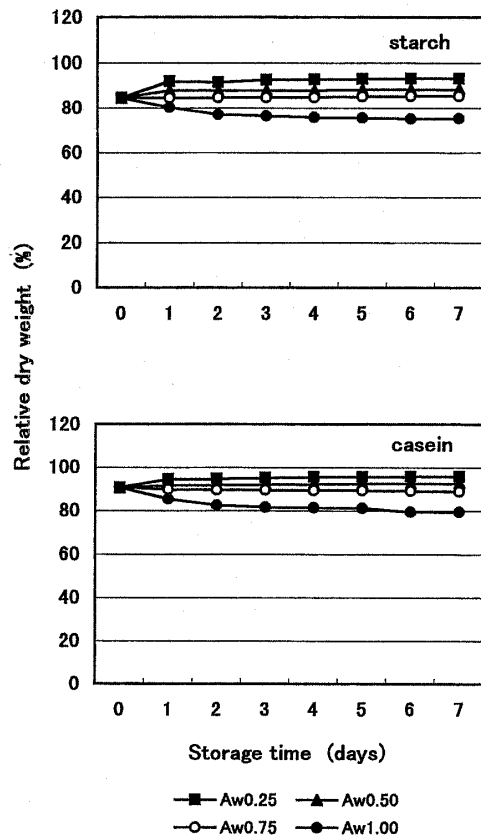


Fig. 1. Relative dry weight of starch and casein 50°C

Starch and casein were stored at A_w 0.25–1.00 in a sealed container substituted oxygen for air. Dry weight of samples were assayed by heating at 105°C. Relative dry weight (%) is calculated as follows; dry weight (g)/pre-dry weight (g) $\times 100$.

上昇が早く認められた。しかし、相対乾物重量は1日目と2日目以降との差は5%以内であるので、先の実験結果は設定した水分活性を反映していると考えた。図には示していないが、カードラン、コンニャク粉にもPVピークの高さや出現の時期は多少異なるものの、保温開始10日以内に1000を超えるピークが認められた。したがって、高分子多糖においては保温開始数日のうちに水分活性にかかわらず過酸化物を生成するものと考えられた。これ以降の実験においては、過酸化物価の上昇がもっとも顕著であったセルロースを対照とした。

脂質と高分子多糖が共存すると、高分子多糖は水分子との親和性が高いので、試料の周囲を取り囲み、酸素分子との接触を遮断して脂質の酸化を防止していた水分子が高分子多糖に引き寄せられる。そのため水分子の酸素分子遮断効果が弱まることになるので脂質は

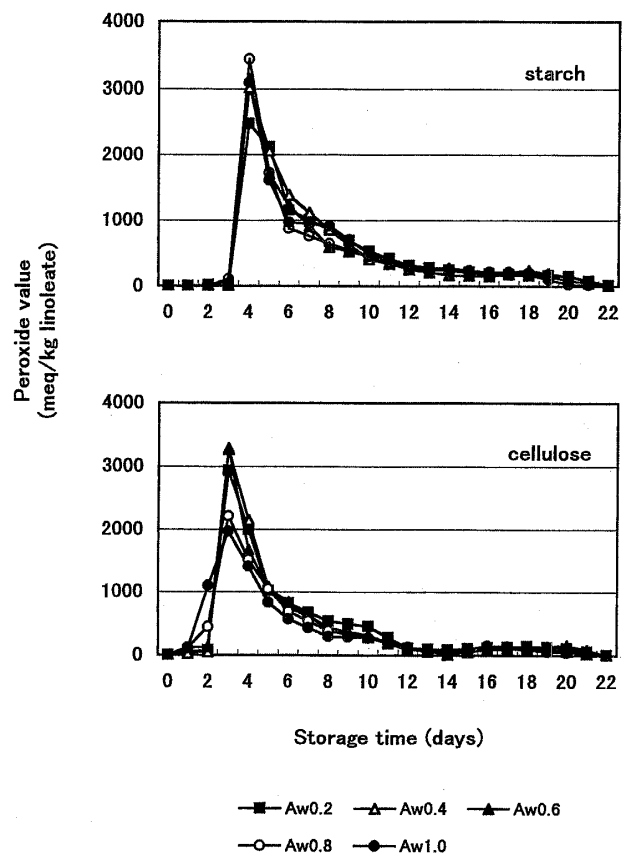


Fig. 2. Changes in peroxidation of linoleate with starch or cellulose in a powder model system during storage at 50°C

The samples mixed in the ratio 4 : 1 by weight were divided into 50mg each and stored in a sealed container substituted oxygen for air and controlled at A_w 0.2–1.0. They were assayed for their peroxide value at stated intervals.

酸化されやすくなるものと推測されている(豊水1973)。高分子多糖の種類によるPVピークの高さや出現時期の相違は、その多糖と水分子との親和力の違いによるものと考えられる。

2) タンパク質の抗酸化能

SPI, ツェイン, カゼインいずれも A_w 0.2 から 0.6 の低水分活性領域ないし中間水分活性領域では、保温開始1週間以内にPV 1500以上の大きなピークが出現し、抗酸化能は認められなかった(Fig. 3)。 A_w 0.8 においてツェインではPVピークは出現せず、さらに A_w 1.0 ではすべてのタンパク質試料で顕著なPVピークは認められなくなった。このように乾燥粉末系ではタンパク質は高水分活性領域で抗酸化活性をもつが、その機構についてはタンパク質疎水性部への油脂の吸着(伊吹他1989, Iwami et al. 1988, Wang et al. 1991)が推測されているものの水分活性との関連性は

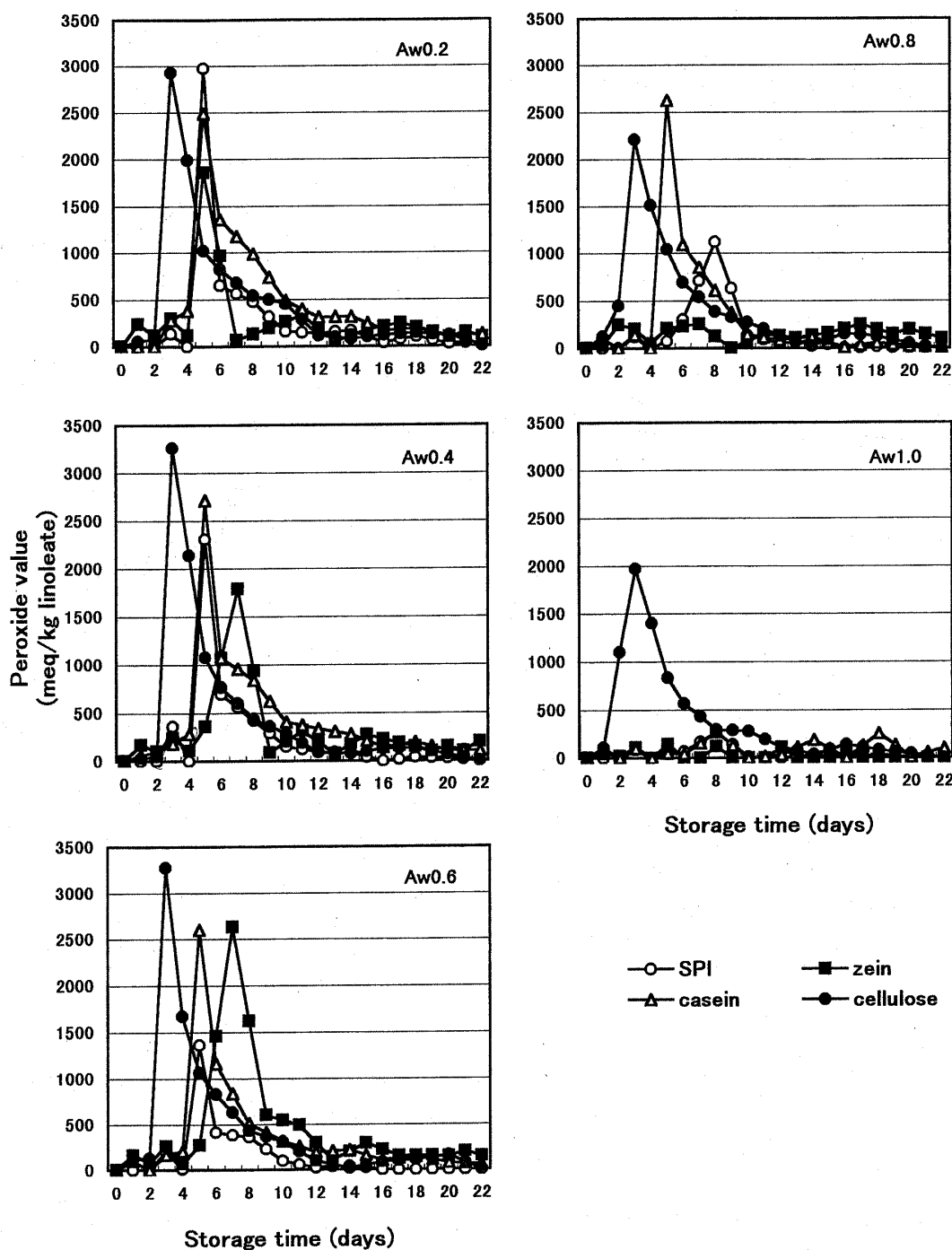


Fig. 3. Changes in peroxidation of linoleate with SPI, zein, casein or cellulose in a powder model system during storage at 50°C

The experimental conditions are the same as shown in Fig. 2.

明らかではない。また、夾雑するトコフェロールの作用では説明できないとも報告(伊吹と岩見 1990, Wang et al. 1991) されており、この機構については今後さらに検討が必要である。

3) 香辛料および嗜好品の抗酸化能
水分活性にかかわらず対照のセルロースには PV ピ

ークが出現したが、ガーリック、ターメリック、ジンジャーはいずれも PV ピークは出現せず、強い抗酸化能が認められた (Fig. 4)。図には示していないが、赤トウガラシ、バジル、ナツメグ、ブラックペパー、パプリカも同様の傾向であった。Fig. 5 に煎茶、コーヒー、ココアの過酸化値の経時的変化を示した。保温

粉末系における食品の抗酸化能に及ぼす水分活性の影響

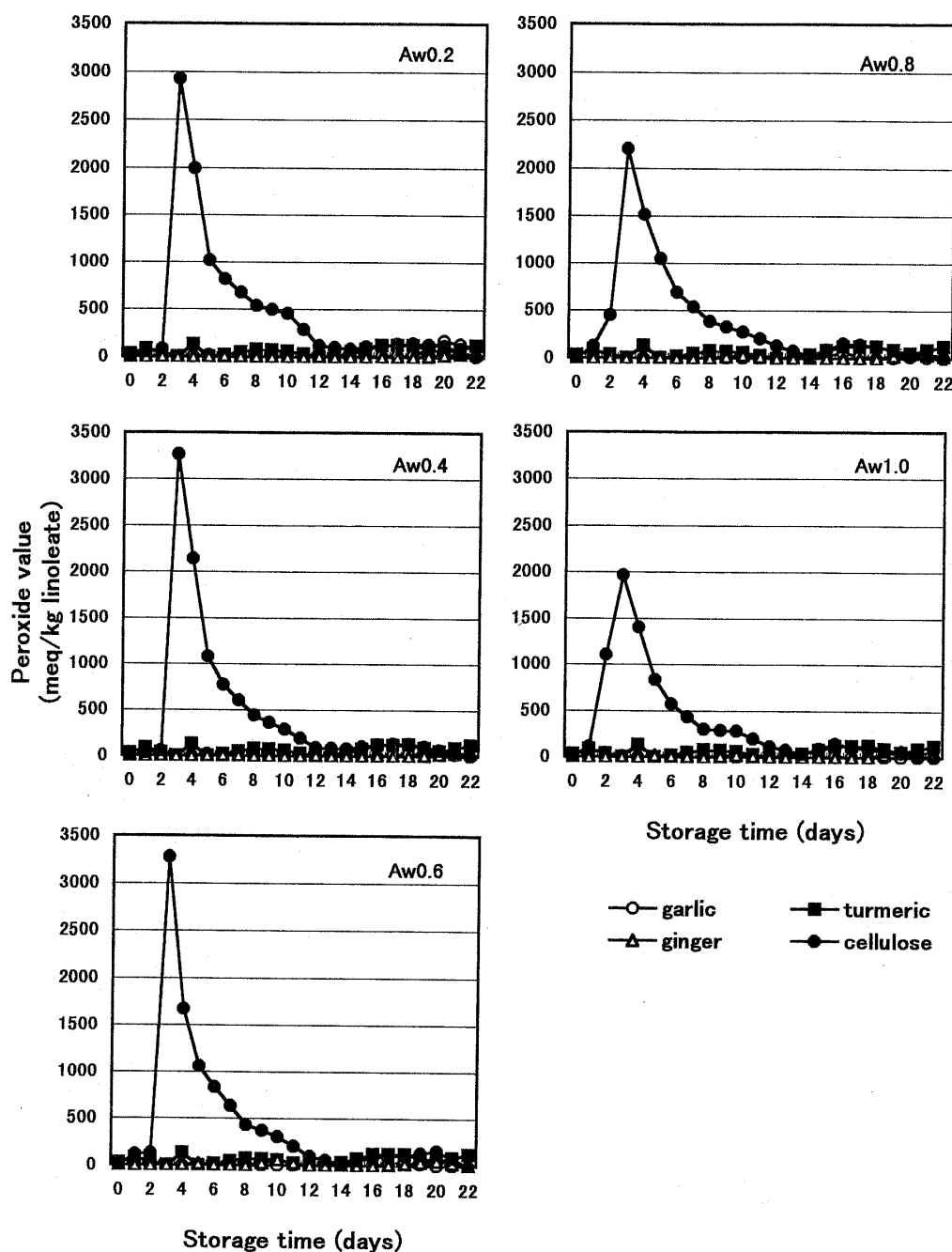


Fig. 4. Changes in peroxidation of linoleate with various spices in a powder model system during storage at 50°C

Preparation of garlic and ginger powders were described in materials and methods, and turmeric in the market was used. The experimental conditions are the same as shown in Fig. 2.

期間を通して煎茶には PV 500 程度の変動は認められたが、ピークを形成するには至らなかった。コーヒー、ココアでは水分活性にかかわらず過酸化物質価の顕著な上昇はなかった。

これまで香辛料や嗜好品に含まれる抗酸化物質は数多く報告されている。ガーリックの抗酸化物質はアリシン、ジアリルスルフィド、ジアリルトリスルフィド

などの含硫化合物であり(太田 1972, Kim et al. 1997), ジンジャーではショーガオール, ジンゲロンおよびその誘導体(太田 1972, 中谷 1987, 藤本と寺尾 1994, 湯上他 1971), トウガラシではトコフェロールとカプサイシンを主体とするバニリルアミド(菊崎 1994, 藤本と寺尾 1994), ターメリックではクルクミン(菊崎 1994, 中谷 1987, 並木他 1990), 緑茶はカテキンおよ

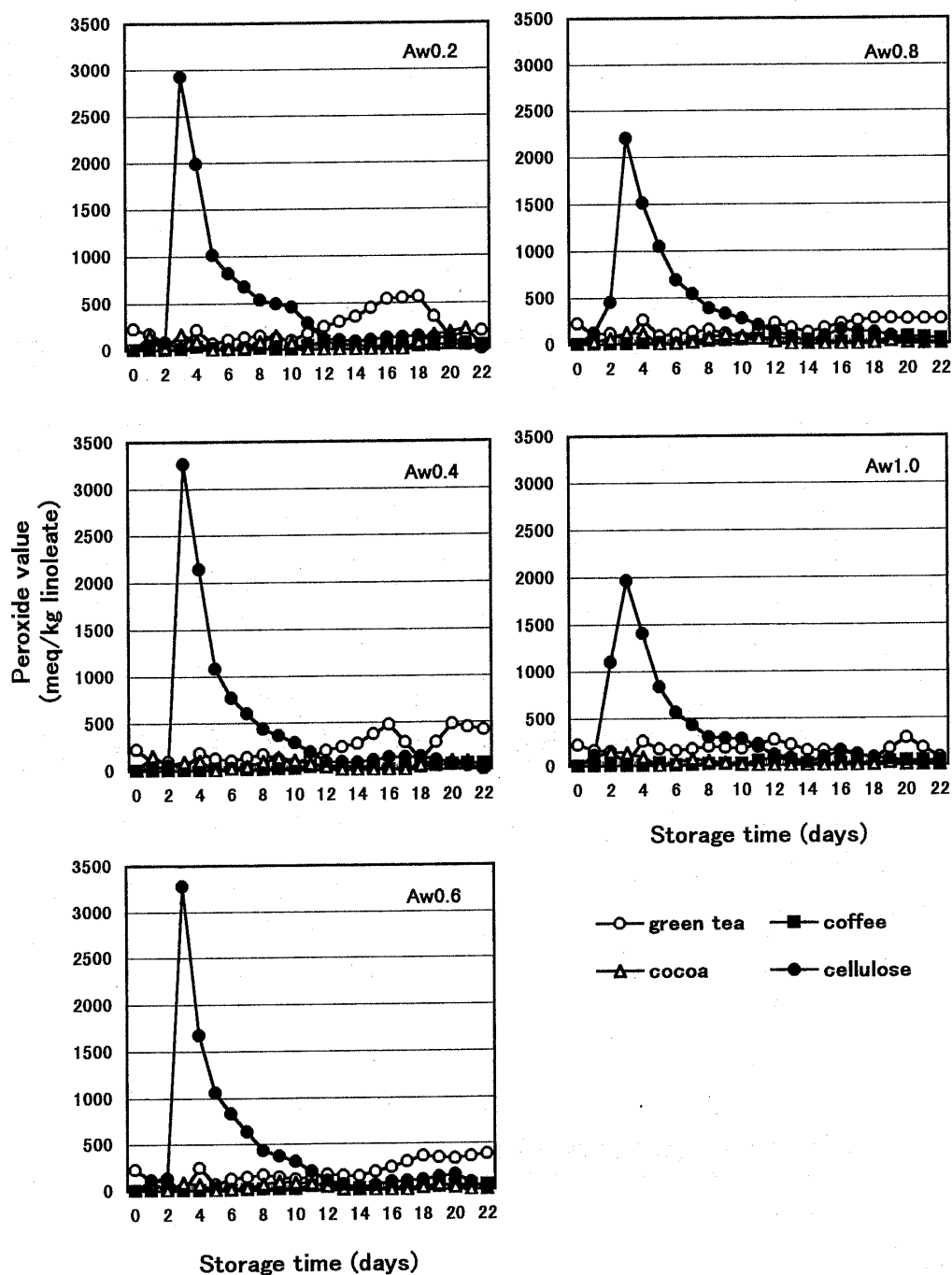


Fig. 5. Changes in peroxidation of linoleate with various table luxuries in a powder model system during storage at 50°C

The experimental conditions are the same as shown in Fig. 2.

びその没食子酸エステル (原 1991, Kumamoto et al. 1998, Roedig-Penman et al. 1997), コーヒーではクロロゲン酸および焙焼中に生じるメラノイジン (太田 1972), ココアではエピカテキン, カテキン, クロバミドなどのフェノール類 (Sanbongi et al. 1998) が主な抗酸化物質である。これらの抗酸化物質はほとんどの場合非乾燥系で検討されているが、乾燥系でも抗酸化

の主たる機構はその構造からラジカル消去であることが予測される。香辛料および嗜好品において、水分活性変動に伴う抗酸化パターンが、前述のタンパク質試料のパターンとは異なっていた。このパターンの相違は両者に含まれている抗酸化物質の作用機構の違いと深く関わっているものと考えられる。

粉末系における食品の抗酸化能に及ぼす水分活性の影響

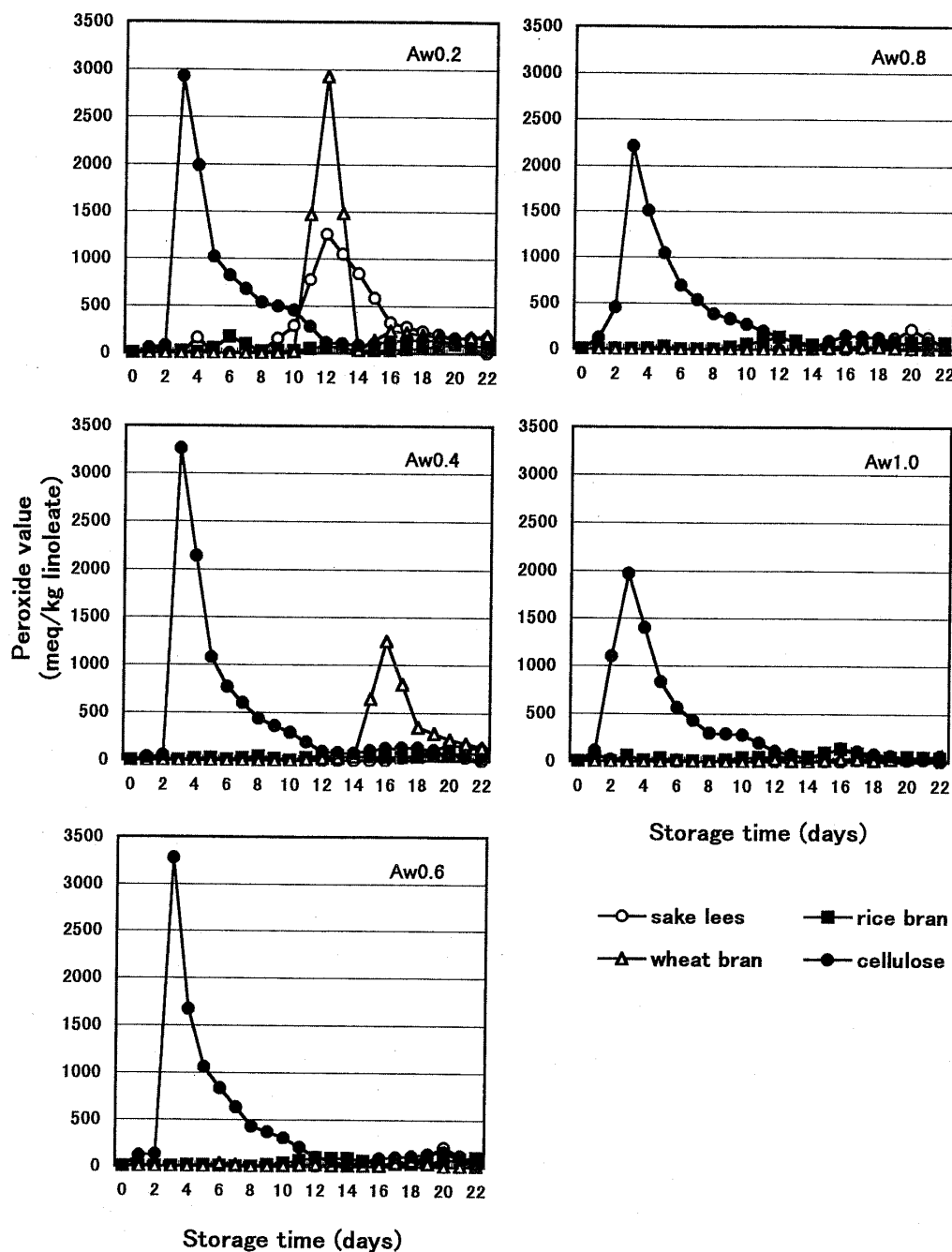


Fig. 6. Changes in peroxidation of linoleate with industrial by-products in a powder model system during storage at 50°C. The experimental conditions are the same as shown in Fig. 2.

4) 食品産業副産物の抗酸化能

米ぬかでは水分活性にかかわらず過酸化値の上昇は認められなかった (Fig. 6)。これに対し、酒粕、小麦ふすまは Aw 0.2 でいずれも保温開始 13 日目に、それぞれ 1250, 2900 の PV ピークが認められた。しかし、水分活性が上昇するにつれてピークの出現時期が遅れ、その高さも低下した。酒粕では Aw 0.4 以上、小麦ふすまでは Aw 0.6 以上で過酸化値の上昇はなく、

強い抗酸化能が認められた。図には示していないが、大豆胚軸について検討した結果、米ぬかと同じ傾向が認められた。

これまで米ぬかの抗酸化物質としてはトコフェロールとオリザノール (太田 1972, 藤本と寺尾 1994), 大豆に存在する抗酸化物質としては DDMP* サポニン (Kikuzaki et al. 1993, 吉城と大久保 1998), ダイゼン, ゲニステインなどのイソフラボン類, フィチン酸,

トコフェロール (吉城と大久保 1998) が報告されている。米ぬかおよび大豆胚軸では、本実験で用いた香辛料、嗜好品の多くと同様、抗酸化物質としてフェノール性化合物が含まれている。これに対し、酒粕、小麦ふすまは水分活性の上昇に伴い抗酸化活性が強まるタンパク質とくにツェインと類似した傾向が認められ、抗酸化の主要物質がタンパク質またはペプチドである可能性が示唆された。

本実験において、抗酸化活性が水分活性領域に影響されないパターンと、低水分活性領域では抗酸化活性は低い、水分活性の上昇とともに強まるパターンの二つのタイプが存在することを明らかにした。このパターンの相違は試料中に含まれている抗酸化物質の作用機構の相違によるものと考えられる。この知見は、食品またはその成分がもっている抗酸化能をどのような食品に適用できるかを検討するに当たって重要になると思われる。今後、前者のパターンでは使用量依存性について、後者では水分活性依存性の機構についてさらに明らかにしていく必要があると考えられる。

* DDMP; 2,3-dihydro-2,5-dihydroxy-6-methyl-4 H-pyran-4-one

要 約

数種の高分子多糖、タンパク質、香辛料や嗜好品および食品産業副産物について、乾燥粉末系における抗酸化能に及ぼす水分活性の影響を検討し次の結果を得た。

1) ジャガイモデンプン、セルロース、カードラン、コンニャク粉などの高分子多糖では、水分活性にかかわらず抗酸化能はみられなかった。

2) SPI, ツェイン, カゼインなどのタンパク質では低水分活性領域ないし中間水分活性領域では抗酸化能は認められなかった。しかし, Aw 1.0 の高水分活性領域では, いずれにも抗酸化能が認められ, とくにプロラミンに属するツェインでは Aw 0.8 以上と抗酸化能を示す領域が広がった。

3) ガーリック, ターメリック, ジンジャーほかの香辛料では, 水分活性にかかわらず強い抗酸化能が認められた。また, 煎茶, コーヒー, ココアなどの嗜好品においても同様の傾向が得られた。

4) 食品産業副産物のうち酒粕および小麦ふすまでは中間～高水分活性領域において抗酸化能が認められたが, 低水分活性領域では認められずツェインと類似した傾向が得られた。また, 米ぬかでは水分活性にかかわらず抗酸化能が認められた。

5) 乾燥粉末系における抗酸化能には, 水分活性に影響されないものと, 高水分活性領域で活性を示すものが存在することがわかった。このパターンの相違は, 試料中に含まれている抗酸化物質の作用機構の相違によるものと考えられた。

文 献

- 秋場稔 (1974) 水分活性の測定「水産生物化学・食品学実験書」(斎藤恒行, 内山均, 梅本滋, 河端俊治編), 恒星社厚生閣, pp. 341-351
- 藤本健四郎, 寺尾純二 (1994) 食品と抗酸化物質「抗酸化物質」(二木鋭雄, 島崎弘幸, 美濃真編), 学会出版センター, pp. 107-127
- 藤尾秀治, 日吉明, 浅利喬泰, 住江金之 (1969) 凍結乾燥食品の油脂の酸化防止法に関する研究, 日食工誌, **16**, 241-246
- 原征彦 (1991) 茶の抗酸化作用「茶の科学」(村松敬一郎編) 朝倉書店, pp. 124-131
- 伊吹文男, 島戸はるみ, 岩見公和 (1989) 大豆たん白質抗酸化能の改善と利用, 大豆たん白質栄養研究会誌, **10**, 23-27
- 伊吹文男, 岩見公和 (1990) 大豆たん白質を主素材とする不飽和脂肪酸安定剤の開発, 大豆たん白質栄養研究会誌, **11**, 17-22
- K. Iwami, M. Hattori and F. Ibuki (1987) Prominent Antioxidant Effect of Wheat Gliadin on Linoleate Peroxidation in Powder Model Systems at High Water Activity, *J. Agric. Food Chem.*, **35**, 628-631
- K. Iwami, M. Hattori, T. Yasumi and F. Ibuki (1988) Stability of Gliadin-Encapsulated Unsaturated Fatty Acids against Autoxidation, *J. Agric. Food Chem.*, **36**, 160-164
- 梶本五郎 (1984) 抗酸化剤の種類, 抗酸化剤の性質と抗酸化性「抗酸化剤の理論と実際」, 三秀書房, pp. 1-95
- 菊崎泰枝 (1994) スパイス・ハーブの化学と機能, 食品工業, **37**, 57-65
- H. Kikuzaki and N. Nakatani (1993) Antioxidant Effects of Some Ginger Constituents, *J. Food Sci.* **58**, 1407-1410
- S. M. Kim, K. Kubota and A. Kobayashi (1997) Antioxidative Activity of Sulfer-Containing Flavor Compounds in Garlic, *Biosci. Biotech. Biochem.*, **61**, 1482-1485
- M. Kumamoto and T. Sonda (1998) Evaluation of the Autoxidative Activity of Tea by an Oxygen Electrode Method, *Biosci. Biotech. Biochem.*, **62**, 175-177
- T. P. Labuza, L. McNally, D. Gallagher, J. Hawkes and F. Hurtado (1972) Stability of Intermediate Moisture Foods, 1 Lipid Oxidation, *J. Food Sci.*, **37**, 154-159
- H. Mitsuda, K. Yasumoto and K. Iwami (1967) Mechanism of Antioxidation of Amino Acids in Lipid Oxidation, Kyoto University, *Memoirs College Agric.*, **92**, 1-

粉末系における食品の抗酸化能に及ぼす水分活性の影響

16

- 中村宜督 (1998) フェノール性抗酸化剤の発がん抑制に対する二面性, 化学と生物, **36**, 728-729
- 中谷延二 (1987) 天然抗酸化性物質—香辛料を起源として, 日農化誌, **62**, 170-173
- 並木満夫, 松下雪郎, 大村浩久, 寺尾純二 (1990) 食品の安全性「食品の品質と成分間反応」(並木満夫, 松下雪郎編), 講談社, pp. 187-236
- 太田静行 (1972) 酸化防止剤と酸化促進剤「油脂食品の劣化とその防止」, 幸書房, pp. 111-154
- 越智知子, 青山稔, 丸山武紀, 新谷勲 (1997) 鉄含有クッキーにおける数種の酸化防止性物質の効果, 日栄食誌, **50**, 231-236
- A. Roedig-Penman and M. H. Gordon (1997) Antioxidant Properties of Catechins and Green Tea Extracts in Model Food Emulsions, *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 4267-4270
- C. Sanbongi, N. Osakabe, M. Natsume, T. Takizawa, S. Gomi and T. Osawa (1998) Antioxidative Polyphenols Isolated from *theobroma cacao*, *J. Agric. Food Chem.*, **46**, 454-457
- K. Taguchi, K. Iwami, F. Ibuki and M. Kawabata (1992) Oxidative Stability of Sardine Oil Embedded in Spray-dried Egg White Powder and its Use for n-3 Unsaturated Fatty Acid Fortification of Cookies, *Biosci. Biotec. Biochem.*, **56**, 560-563

- K. Taguchi, K. Iwami, F. Ibuki and M. Kawabata (1992) Preservability and Utilization of Powder α -Linoleic Acid with Egg White, *Biosci. Biotec. Biochem.*, **56**, 672-673
- 寺尾純二 (1994) 合成抗酸化剤「抗酸化物質」(二木鋭雄, 島崎弘幸, 美濃真編), 学会出版センター, pp. 117-127
- 豊水正道 (1973) 脂質酸化・褐変と水分活性「食品の水」(日本水産学会編), 恒星社厚生閣, pp. 124-137
- J. Y. Wang, K. Fujimoto, T. Miyazawa and Y. Endo (1991) Antioxidative Mechanism of Maiz Zein in Powder Model Systems against Methyl Linoleate: Effect of Water Activity and Coexistence of Antioxidants, *J. Agric. Food Chem.*, **39**, 351-355
- 山口直彦, 内藤茂三, 横尾良夫, 藤巻正生 (1980) 乾燥系モデル食品に対する大豆蛋白質加水分解物の抗酸化力, 日食工誌, **27**, 51-55
- 湯上進, 木村雄吉, 斎藤浩 (1971) 香辛料の科学 (2) 香辛料の抗酸化性について, 食品工業, **14**, 57-65
- 吉城由美子, 大久保一良 (1998) ダイズおよびダイズ食品の活性酸素消去能「ダイズのヘルシーテクノロジー」(日本食品科学工学会監修, 河村幸雄, 大久保一良編), 光琳, pp. 129-145

(1999年12月6日受理)