

# 県産農産物加工素材を利用した油の劣化抑制に関する研究

橋本卓也・樋口かよ・木村英生・尾形美貴

## Study on Inhibition of Oil Degradation Using Local Agricultural Materials

Takuya HASHIMOTO, Kayo HIGUCHI, Hideo KIMURA and Miki OGATA

### 要 約

従来の研究で高い抗酸化性を示すことが明らかになった県産農産物4品種（クレソン、モロヘイヤ、ブルーベリー、甲州）および高い抗酸化性が認められているラベンダーを利用した、油脂分を含む加工食品の保存性向上について検討した。油脂分としてはバターとマーガリンを試験対象として、加熱と光照射による油劣化に対する抑制効果を確認した。その結果、バターにおいては加熱と光照射の条件下ではどの農産物も抑制効果が確認されず、加熱のみの条件下では、ブルーベリー、甲州およびラベンダーで抑制効果が認められた。一方、マーガリンにおいては、ブルーベリー、甲州およびラベンダーで抑制効果が確認された。

### 1. 緒 言

油脂分を多く含む加工食品（クッキーなどの洋菓子やマヨネーズなど）は、長期の流通や保存の過程で、油脂分が酸化劣化するため、良好な風味を維持することが難しい。その結果、官能面で劣化が進み、異味・異臭が著しい場合にはクリームにつながることもある。したがって、油脂分の劣化を考慮した賞味期限の設定が重要である。

油脂劣化の外的要因は、温度、光、酸素、水分、金属イオンなどの影響が挙げられる。これらは、温度管理を徹底すること、包装を工夫すること（脱酸素剤を封入した包装、光を通しにくい素材を用いた包装）などにより、ある程度の劣化対策は達成することができる。しかしながら、これらの対策によっても時間とともに油脂は劣化していくため、より長く品質を保持する目的で、油脂の劣化抑制手段が求められている。また、製品によっては油脂劣化防止に有効な包装ができないこともあり、製品自体における酸化防止策が重要である。

当センターでは、県産農産物の抗酸化性を評価した従来の研究において、クレソン、モロヘイヤ、ブルーベリーおよびブドウ（特に甲州）などが高い抗酸化性を示すことを明らかにした<sup>1)</sup>。これら抗酸化性が高い農産物を、油脂分を含む加工食品に添加することで、油脂の劣化を抑制できる可能性が考えられた。

本研究では、県産農産物を利用した、油脂分を含む加工食品の保存性向上について検討した。

### 2. 実験方法

#### 2-1 供試試料

##### 2-1-1 農産物試料

山梨県産農産物については、県内の農園、農産物直売所、スーパーなどで平成26年に収穫期のもの入手し、供試した。これらの試料は、農産物を凍結乾燥（FDU-220型、東京理化器械社製）後、ミキサーで粉碎して用いた。

##### 2-1-2 油脂含有試料

今回検討に用いた油脂は、バター（飽和脂肪酸が多い）とマーガリン（不飽和脂肪酸が多い）であり、油脂分を多く含む加工食品としてクッキーを想定して検討を行った。バターは、雪印北海道バター（雪印メグミルク）、マーガリンはネオソフト（雪印メグミルク）を用いた。

#### 2-2 油脂含有試料からの油脂の抽出

バターおよびマーガリン200gをそれぞれ50℃の恒温槽内にて溶解させ、上層をジエチルエーテル200mlに加えた。それに蒸留水100mlを加え、分液ロートで攪拌し、水層を除いた。これを3回繰り返した後、エーテル層に無水硫酸ナトリウムを加え脱水し、エバポレーターで溶媒留去して、それぞれの油脂を得た。

#### 2-3 ORAC法による測定

検討に用いた各農産物の抗酸化性をORAC（Oxygen Radical Absorbance Capacity；活性酸素吸収力）法により評価した。測定は、既報<sup>2)</sup>の方法および食品機能性

評価マニュアル<sup>3)</sup>に準じて測定した。なお、L-ORAC (親油性抗酸化能) 値、H-ORAC (親水性抗酸化能) 値を各々測定し、合計値をORAC値として算出した。

### 2-3-1 L-ORAC 値の測定

凍結乾燥後の粉末試料を、ヘキサンジクロロメタン混液 (ヘキサン:ジクロロメタン=1:1) を溶媒として、高速溶媒抽出装置 (ASE-350 型, サーマフィッシャー・サイエンティフィック社製) で抽出した。抽出液は、37℃で加温しながら窒素を吹き付け、溶媒を留去した。乾固したら、アセトンを加え超音波洗浄機を用いて溶解させ (2~5 ml), L-ORAC 用試料溶液とした。

測定は、標準試料として Trolox ((±)6-Hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxylic acid) を用いた。試料には RMCD 溶液 (メチルβ-シクロデキストリン 7 g に対し、50%アセトン溶液を 100 ml 加え溶解) を用いて適宜希釈し、96 穴マイクロプレートに 35 μL ずつ分注した。次に、Assay buffer (75 mM K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 500 ml と 75 mM KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 155 ml を混和したもの) 25 ml に 6.0 μM FL stock solution (FL sodium salt <Sigma 社製, F6377-100G>を Assay buffer で濃度調整) 470 μl を添加し 37℃に保温したものを各ウェルに 115 μl ずつ分注し、10 分後 37℃に保温したプレートリーダー (SH-9000Lab 型, コロナ電気社製) にて蛍光強度 (Em. 485 nm, Ex. 520 nm) を測定した。測定後、96 穴マイクロプレートを取り出し、Assay buffer で調製した AAPH (2,2'-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride) 溶液 (63.4 mM) を 50 μl 添加後、プレートリーダーに戻し 2 分後に測定を再開した。2 分間隔で合計 120 分間蛍光強度の経時変化を測定し、その値から L-ORAC 値を算出した。

### 2-3-2 H-ORAC 値の測定

凍結乾燥後の粉末試料を、MWA 溶液 (メタノール:水:酢酸=90:9.5:0.5) を溶媒として、高速溶媒抽出装置で抽出した。抽出液は MWA 溶液を用いて 50 ml に定容し、H-ORAC 用試料溶液とした。

測定は、標準試料として Trolox を用いた。試料には 37℃に保温した Assay buffer を用いて適宜希釈し、96 穴マイクロプレートに 35 μl ずつ分注した。Fluorescein 溶液を各ウェルに 115 μl ずつ分注し、10 分後 37℃に保温したプレートリーダーにて蛍光強度 (Em. 485 nm, Ex. 520 nm) を測定した。測定後、96 穴マイクロプレートを取り出し、Assay buffer で調製した AAPH 溶液 (31.7 mM) を 50 μl 添加後、プレートリーダーに戻し 2 分後に測定を再開した。2 分間隔で合計 90 分間蛍光強度の経時変化を測定し、その値から H-ORAC 値を算出した。

### 2-4 油脂の劣化抑制効果の検討

熱と光照射による油脂の劣化の経時変化を測定した。すなわち、バターやマーガリンから抽出した油脂を透明なプラスチックの容器に 25 g 採取し、各農産物の凍結乾燥粉末を油脂量に対して 2%添加した。容器を 40℃の恒温槽にて保存し、容器全体に光が照射されるように蛍光灯ランプ (15 W) を容器から 20 cm の場所に設置して、酸化劣化を促した。油脂の劣化は過酸化価値 (POV) と酸価 (AV) により調べた。保存期間は、油脂劣化の基準とされている POV が 50 meq/kg に達するまでの期間とした。

また、遮光条件下で熱による劣化に対する抑制効果についても検討を行った。すなわち、容器を 60℃の恒温槽にて遮光保存し、光照射下での検討同様、POV が 50 meq/kg に達するまでの期間、油脂の劣化の経時変化を POV と AV により調べた。なお、POV, AV は常法により測定した。

### 2-5 農産物からのクロロフィル除去

凍結乾燥後粉末化した農産物をビーカーに入れ、粉末が浸る程度のジエチルエーテルを加え、1 時間放置後、吸引濾過することでクロロフィルを除去した。この操作を 3 回繰り返して、エーテル臭がなくなるまで放置した。

### 2-6 クッキーの試作

クッキーの材料として、ふるいでふるった薄力粉 240 g、マーガリン 180 g、砂糖 140 g、卵 2 個を使用した。まず、マーガリンをクリーム状になるまで攪拌し、砂糖を加え、さらに攪拌を続け、その後溶いた卵とブルーベリー粉末を加え、生地とした。生地をクッキングペーパーに挟み、麺棒で 0.1 cm の厚さに均一にして冷凍庫に入れて固めた。冷凍庫から生地を取り出し、5 cm 角の正方形に分割し、180℃15 分焼成した。クッキーは、ブルーベリー粉末を小麦粉に対して 1, 2, 3%添加したもの、および無添加のものを作成した。

クッキーの一般成分分析は、五訂日本食品標準成分表の測定法に準じ、水分は常圧加熱乾燥法により測定した。タンパク質は改良ケルダール法によって定量した窒素量に窒素・タンパク質換算係数を乗じて算出した。脂質は酸分解法、灰分は直接灰化法によってそれぞれ測定した。炭水化物は差し引き法により試料 100 g から水分、タンパク質、脂質および灰分の量を減じて算出した。エネルギーは試料 100 g 中のタンパク質、脂質および炭水化物にそれぞれ 4 kcal/g, 9 kcal/g および 4 kcal/g を乗じた値の和を算出した。

### 3. 結果および考察

#### 3-1 各農産物の抗酸化性

供試した各農産物を凍結乾燥後粉末化し、抗酸化性をORAC法で評価した結果を図1に示した。5品種ともに抗酸化性が高い結果が得られ、中でもブルーベリーが最も高く、ラベンダー、クレソン、モロヘイヤ、甲州の順で高い値を示した。また、どの農産物も抗酸化性の大部分はH-ORAC値が占め、L-ORAC値の占める割合は少量であった。ブルーベリーと甲州においては、ほぼL-ORAC値は認められなかった。

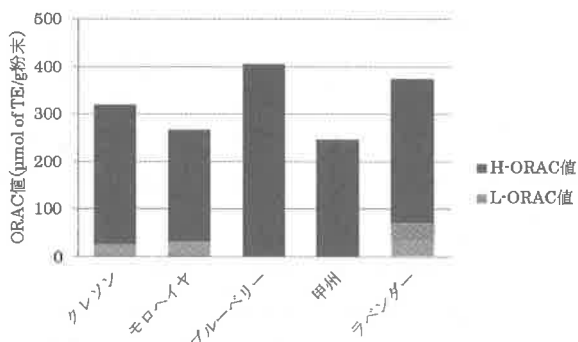


図1 供試した農産物の抗酸化性 (ORAC 値)

#### 3-2 バターの劣化に対する抑制効果

バターから抽出した油脂に、各農産物の凍結乾燥粉末を油脂に対して2%添加して、40℃、蛍光灯照射下にて保存した場合における油脂の劣化を確認した。そのときの油脂のPOVとAVの経時変化を図2に示した。

POVを指標に油脂の劣化を評価すると、ブルーベリー添加区とラベンダー添加区は無添加区と同様な傾向がみられ、添加による油脂の劣化抑制効果は確認できなかった。また、クレソン、モロヘイヤおよび甲州添加区は無添加区と比較して、POVの上昇が著しく、添加により油脂の劣化が促進される結果となった。また、AVは、クレソンとモロヘイヤ添加区において保存時間とともに値の上昇が認められたのに対して、無添加区を含むその他の添加区では保存時間による値の上昇はみられなかった。したがって、AVの指標からはクレソンおよびモロヘイヤの添加は油脂の劣化を促進することが示唆された。

次に、遮光下で油脂を保存し、熱による油脂の劣化に対して、農産物添加が与える影響を検討した。各農産物をバターから抽出した油脂に、油脂に対して2%添加し、60℃の恒温槽にて遮光保存した場合のPOV、AVの経時変化を図3に示した。

熱によるバターから抽出した油脂の劣化に対しては、各農産物を油脂に添加することによって、いずれの農産

物も時間経過によるPOVの上昇が抑制された。一方、AVは光照射下の場合と同様、クレソンとモロヘイヤのみ時間の経過に伴い、値の上昇が確認された。

以上の結果より、バターに対する農産物添加による油脂の劣化抑制効果は、光の照射下ではどの農産物も期待できないが、遮光下では、ブルーベリー、甲州およびラベンダーで効果が認められ、保存性の向上が期待できることが示唆された。

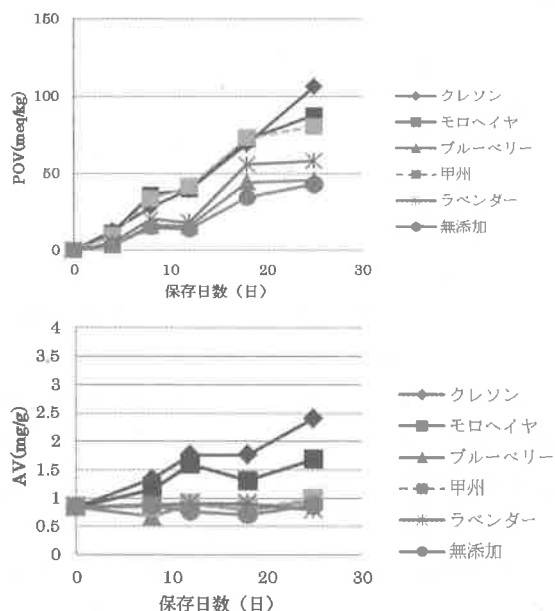


図2 バターに光照射して保存したときの酸化劣化評価 (上: POV値, 下: AV値)

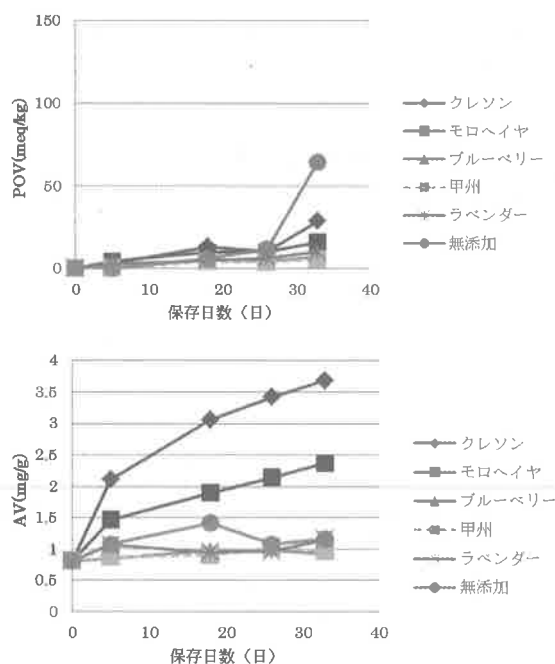


図3 バターを遮光下で保存したときの酸化劣化評価 (上: POV値, 下: AV値)

### 3-3 マーガリンの劣化に対する検討

次に、マーガリンから抽出した油脂に各農産物を添加した場合における油脂の劣化抑制効果を検討した。

バターとの検討と同様に、まずは各農産物の凍結乾燥粉末を油脂に対して 2 % 添加して、40 °C、蛍光灯照射下にて保存した場合の抑制効果を検討した。そのときの POV および AV の経時変化を図 4 に示した。バターに農産物を添加したときは異なり、マーガリンの場合は、いずれの農産物添加においても、無添加区と比較して時間の経過に伴う POV 上昇は抑制された。その中でも特に、ブルーベリーおよびラベンダー添加区において最も強い抑制効果がみられた。また、AV の経時変化は、クレソンおよびモロヘイヤ添加区のみで時間とともに値の上昇がみられ、劣化が促進されていると示唆された。

さらに、遮光下で熱における油脂劣化時の抑制効果を検討した。図 5 に示すとおり、POV、AV ともに光照射下の場合と同様な傾向が確認されたが、POV の値に関して、クレソンおよびモロヘイヤの値の上昇が光照射時より小さかった。

以上より、マーガリンへの農産物添加による油脂の劣化抑制効果は、クレソンおよびモロヘイヤでは認められないが、ブルーベリー、甲州およびラベンダーでは油脂の劣化が抑制されると考えられた。

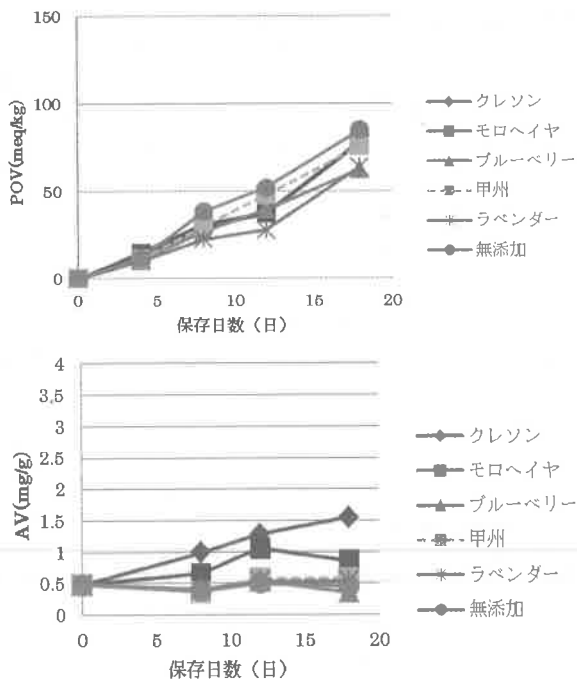


図 4 マーガリンに光照射して保存したときの酸化劣化評価 (上: POV 値, 下: AV 値)

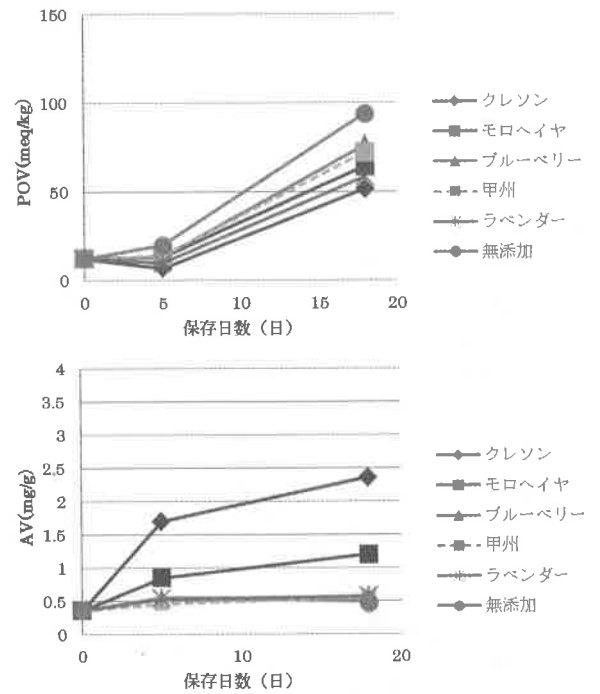


図 5 マーガリンを遮光下で保存したときの酸化劣化評価 (上: POV 値, 下: AV 値)

### 3-4 クロロフィルが油脂劣化へ与える影響

クレソンおよびモロヘイヤはいずれの試験区でも、無添加区と比較して AV の時間による上昇が著しく、POV の値も光照射下では、他の試験区と比較して高い傾向が得られた。そこで、クレソン、モロヘイヤともに抗酸化性は他の農産物同様高いにも関わらず、油脂の劣化抑制効果が得られない原因を調べる必要が考えられた。クレソンおよびモロヘイヤは緑色野菜の 1 種で農産物中にクロロフィルを含有する。このクロロフィルは、酸化を促進させる作用が知られており<sup>5)</sup>、これが油脂の劣化に影響を与えた可能性が考えられた。そこで、クレソン粉末(粉末 1)とクレソン粉末からエーテル処理によりクロロフィルを低減させた粉末(粉末 2)を作製し、それらを油脂に添加した場合の劣化を比較した。

その結果、図 6, 7 に示すとおり、バター、マーガリンどちらに添加した場合も、粉末 2 を添加した試験区の方が粉末 1 を添加した試験区と比較して、POV および AV の時間による上昇が抑制された。これにより、クレソン粉末により油脂の劣化が促進された要因は、クロロフィルであると示唆された。

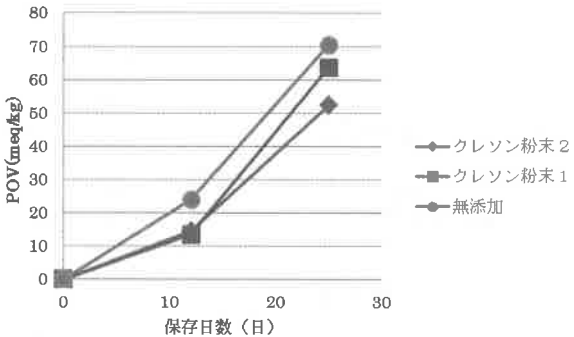
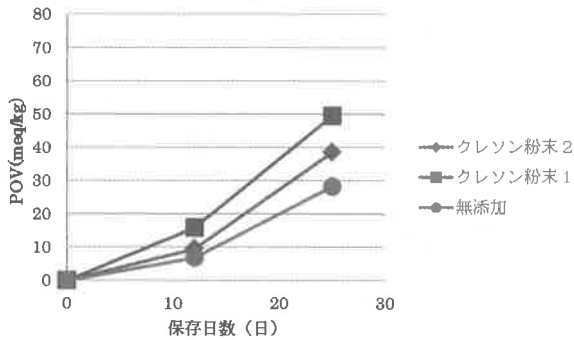


図6 クロロフィルを除去したクレソン粉末添加による酸化劣化評価 (POV 値) (上: バター, 下: マーガリン)

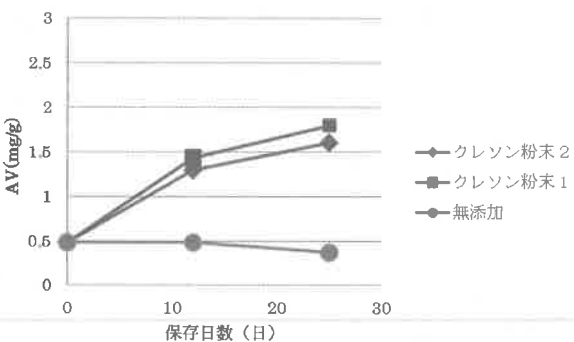
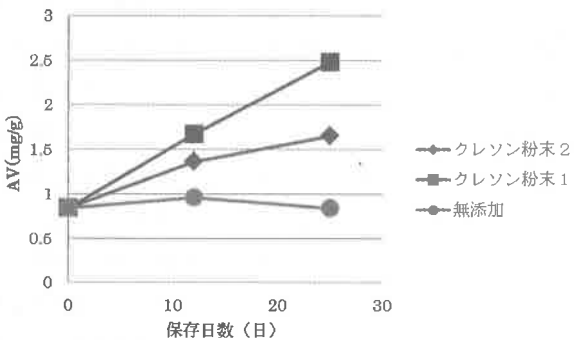


図7 クロロフィルを除去したクレソン粉末添加による酸化劣化評価 (AV 値) (上: バター, 下: マーガリン)

### 3-5 クッキーの試作

農産物添加により, 光照射下においても油脂劣化抑制

効果のあったマーガリンを用いてクッキーの試作を行い, 成分分析, 抗酸化性や保存性の評価を行った. また, 添加する農産物は最も効果のあったブルーベリーを用いた.

試作した各クッキーの一般成分分析と抗酸化性を表 1 に示したが, 添加したブルーベリー粉末量の増加に伴って, 抗酸化性も上昇した. 保存性に関しては, クッキーから抽出した油脂の POV を測定することにより評価を行ったが, 50 日目で無添加のものは POV23.7 meq/kg であったのに対して, 1~3%添加したものは, 6.9 ~ 9.5 meq/kg で油脂の劣化抑制に効果が確認された.

表1 試作したクッキーの成分分析

	粉末添加量			
	0%	1%	2%	3%
水分(g/100g)	3.6	3.7	3.9	2.6
脂質(g/100g)	26.0	26.8	26.3	27.3
タンパク質(g/100g)	6.8	6.7	6.8	7.1
炭水化物(g/100g)	62.9	62.4	62.3	62.3
灰分(g/100g)	0.7	0.4	0.7	0.7
エネルギー(kcal/100g)	513	518	513	523
ORAC( $\mu$ mole of TE/g)	6.35	8.05	8.75	10.25

表2 試作したクッキーの保存性

粉末添加率(%)	POV (meq/kg)	
	0 日目	50 日目
0	0	23.7
1	NT*	9.5
2	NT*	7.5
3	NT*	6.9

\*NT: 分析していない.

## 4. 結言

県産農産物の抗酸化性を利用した油脂の劣化抑制効果について検討し, 以下の結果を得た.

(1) クレソン, モロヘイヤ, 甲州, ブルーベリーおよびラベンダーの抗酸化性を ORAC 法により再評価し, 高い抗酸化性を確認した.

(2) バターへの農産物添加により, ブルーベリー, ラベンダーおよび甲州は遮光下で油脂の劣化抑制が確認されたが, 光照射下では認められなかった. また, クレソンおよびモロヘイヤは効果が確認できなかった.

(3) マーガリンへの農産物添加により, ブルーベリー, ラベンダーおよび甲州に油脂劣化抑制効果が確認された. また, クレソンおよびモロヘイヤは抑制効果

が認められなかった。

(4) 油脂の劣化抑制効果が確認されたブルーベリーを添加してクッキーを試作した。その結果、クッキーの保存性の向上が認められた。

### 参考文献

- 1) 木村英生, 樋口かよ, 小嶋匡人, 橋本卓也: 山梨県工業技術センター研究報告, No. 25, P. 64-67 (2011)
- 2) 樋口かよ, 尾形美貴, 木村英生, 中川裕子, 仲尾玲子, 飯野久和: 山梨県工業技術センター研究報告, No. 27, P. 78-83 (2013)
- 3) 食品機能性評価支援センター編: 食品機能性評価マニュアル集第Ⅱ集, P. 71 (2008)
- 4) 寺沢なお子, 山崎希, 福井優美子: 日本食品科学工学会誌, Vol. 48, No. 2, P. 99-104(2001)
- 5) 東京化学同人編: 食品学—食品成分と機能性, P. 114-116(2003)