

打木赤皮甘栗カボチャの β -カロテン, アスコルビン酸含有量, ラジカル消去活性の貯蔵中の変化およびこれを用いたノンフライチップスの特性

著者	寺沢 なお子, 前橋 均, 東 亜季, 津田 倫子, 宮沢 千晶, 松原 淳, 佐井 寛明, 三輪 章志
雑誌名	金沢大学教育学部紀要.自然科学編
巻	55
ページ	15-21
発行年	2006-02-28
URL	http://hdl.handle.net/2297/6285

打木赤皮甘栗カボチャの β -カロテン，アスコルビン酸含有量，ラジカル消去活性の貯蔵中の変化およびこれを用いたノンフライチップスの特性

寺沢なお子，前橋 均*，東 亜季，津田倫子，
宮沢千晶*，松原 淳**，佐井寛明**，三輪章志***

Changes during Storage of β -Carotene and Ascorbic Acid Content and Radical Scavenging Activity of Squash (Utsugi Akagawa Amaguri Kabocha) and Properties of Non-Fried Chips made from the Squash

Naoko TERASAWA, Hitoshi MAEHASHI, Aki HIGASHI, Michiko TSUDA,
Chiaki MIYAZAWA, Jun MATSUBARA, Hiroaki SAI and Shoji MIWA

緒言

石川県金沢市には特産農産物として「加賀野菜」がある。加賀野菜とは、昭和20年以前から現在まで金沢市で栽培されている野菜の中から、現在15品目（打木赤皮甘栗カボチャ，五郎島金時サツマイモ，源助ダイコン，二塚カラシナ，加賀太キュウリ，金時草，加賀ツルマメ，ヘタ紫ナス，加賀レンコン，金沢一本太ネギ，タケノコ，セリ，赤ズイキ，クワイ，金沢春菊）が金沢市農産物ブランド協会により認定されているものである¹⁾。一般に野菜には抗酸化作用や血圧低下作用など様々な機能性があることがわかっているが，加賀野菜に関しては，金時草の抗酸化性²⁾ およびがん細胞アポトーシス誘導効果³⁾，中島菜のアンジオテンシンI変換酵素阻害能⁴⁾ など若干の報告があるのみで，一般栄養成分をはじめとしてほとんど調べられていない。

一方近年，エネルギーや脂肪の過剰摂取，偏食などにより，生活習慣病が増加し患者の低年齢化もみられるようになってきている。食による健康の維持に関する情報が氾濫する一方で，食品の偽装，不当表示などによる不信感もつっており，食の安心・安全，および健康に対する消費者のニーズは増大する一方である。また「ス

ローフード」への取り組みも盛んになってきており，地域の伝統的な食材をもう一度見直し，取り入れていこうという動きもみられる。このような中で，(株)北陸製菓において加賀野菜素材100%ノンフライチップスが考案された。揚げ野菜のチップスは市場でもいくつかみられるが，ノンフライチップスは油で揚げないため脂肪の過剰摂取を防止，かつ油の劣化による風味低下も少ないという利点がある。さらに香り，色，味においてより野菜の特徴が生かされることから，時代に即した製品となることが期待される。また，加賀野菜は調理法もあまり知られておらず，普段の食事に取り入れにくい，チップスにすることで手軽に摂取でき，さらに地元の伝統を守り，食文化を次世代に受け継いでいくことも可能となる。

そこで本研究では，加賀野菜の一つである打木赤皮甘栗カボチャを試料とし，その β -カロテン，アスコルビン酸含有量およびラジカル消去活性の貯蔵中の変化について調べ，さらにこれを用いたノンフライチップスの作製を試みた。

実験方法

1. 試料

平成17年9月30日受理

* 北陸製菓株式会社

** 株式会社林原商事

*** 石川県農業総合研究センター資源加工研究部流通加工グループ

表 1 赤皮カボチャ試料の概要

収穫期	加工日	試料厚さ (mm)	乾燥時間 (h)	プレス日
10月中旬	16.10.28	3.0	3	16.10.29
	16.11.10	2.5	4	16.11.11
11月初旬	16.11.16	2.5	4	16.11.18
	16.11.24	2.5	4	16.11.26

金沢市内で10月中旬および11月初旬に収穫された打木赤皮甘栗カボチャ(以下赤皮カボチャとする)をそれぞれJA金沢より購入した。これを加工まで20℃前後の室温に貯蔵した。

2. ノンフライチップスの作製

赤皮カボチャのヘタを落として縦に4分割し、厚さ2.5~3mmにスライスしてカボチャ切片を作製した。これを沸騰水中で30秒間ブランチング処理し、10%マルトース液(サンマルト-S®, 林原商事)に浸漬して真空デシケーター中に入れ、20分間減圧下で放置した後、重ならないよう網上に並べて80℃の乾燥機中で3~4時間乾燥した。これを以下「乾燥試料」とした。ここまでの工程は同日中に行い、これを「加工日」とした(表1)。また、加工日の翌日~翌々日に、乾燥試料を195℃で3秒間高圧プレスし、チップスを作製した。このチップスを以下「プレス試料」とした。

3. 水分量測定

各試料の水分含有量は赤外線乾燥式電子水分計(シービーシー)を用いて置換式で測定した。用いた試料は各5g、測定時間は生鮮試料30分間、乾燥試料10分間、プレス試料4分間とした。

4. β-カロテン量測定

AOAC法に準じ、以下のように行った⁵⁾。

1) 生鮮試料の抽出

生鮮試料2~5g(a)にほぼ同量の海砂を加えて十分摩砕した後、アセトン30mlを加えてすり潰しながら抽出した。アセトン層を遮光した分

液漏斗に集め、残渣はさらにアセトン30mlで繰り返し抽出し、最後にヘキサン30mlで抽出した。この分液漏斗にヘキサン55mlを加えよく混合した後、抽出液を100mlの水で5回洗浄してアセトンを除去した。得られたヘキサン層に無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥した後、ヘキサン層をメスフラスコに移し、メスアップして一定容(b, 50~100ml)とした。

2) 乾燥試料の抽出

乾燥試料、プレス試料は、それぞれミルサー(IFM-66D, イワタニ)で30秒間粉碎した後、2~5g(a)をけん化フラスコに精秤した。これにエタノール30ml、10%ピロガロール/エタノール溶液1ml、40%水酸化カリウム/メタノール溶液30mlを加え、還流冷却器を付して約70℃で40分間けん化した。けん化終了後は直ちにけん化フラスコを水で冷却し、水30mlを加えた後、けん化液を遮光した分液漏斗に移した。けん化フラスコは水20mlとヘキサン30mlでそれぞれ洗い、洗浄液を同様に分液漏斗に集めた。分液漏斗の気層を窒素ガスで置換した後、強振して色素を抽出した。順次ヘキサン30mlによる抽出を、ヘキサン層が無色になるまで繰り返した。その後、抽出液に水50mlを加え、洗液が1%フェノールフタレイン溶液で呈色しなくなるまで洗浄した。抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮して一定容(b, 50~100ml)とした。

3) カロテンの分離

200メッシュのクロマト用アルミナを800℃で3時間加熱し、デシケーター中で冷却後密栓保存した。使用前、この乾燥アルミナ10gに対して水1mlを加え、攪拌後、密栓容器中で1日

放置した。活栓付きクロマト管に上記のアルミナをヘキサンに懸濁して充填した（カラムサイズφ8×150mm）。上端に約1cm厚の無水硫酸ナトリウムを重層し、これに5~10ml(c)の色素抽出液を重層してヘキサンで展開した。最初に分離溶出した色素部分を集め、減圧乾固した後ヘキサンに再溶解し、一定容(d, 5~10ml)とした。これを453nmで吸光度測定し、下記の式に従って得られた値を試料100g中のβ-カロテン量とした。赤皮カボチャは各加工日に2個ずつ用いて試料を作製し、1個の赤皮カボチャから得られる各試料につきそれぞれ3回、計6回の測定を行った。また、β-カロテン標品（和光純薬）の各濃度における吸光度（453nm）から検量線を作成し、これを用いて求めた試料のβ-カロテン濃度をE（μg/ml）とした。

$$\beta\text{-カロテン}(\mu\text{g}/100\text{g})=E \times b/c \times d \times 1/a \times 100$$

5. 還元型アスコルビン酸量測定

生鮮試料は5~10gをすりおろし、濾過して得た果汁を適宜希釈した。乾燥・プレス試料はミルサーで30秒間粉碎し、この1gに蒸留水10mlを加え、乳鉢ですり潰して抽出した。これらの抽出液について、RQフレックスプラス（メルク）とリフレクトクアントアスコルビン酸テスト（メルク）を用いて還元型アスコルビン酸含有量を測定した。

6. ラジカル消去活性測定⁶⁾

生鮮試料はすりおろし、この2gにエタノール30mlを加えて密栓容器に入れ、90℃以上の湯浴

で10分間加熱した。乾燥・プレス試料はミルサーで30秒間粉碎し、この0.3gにエタノール30mlを加えて同様に90℃以上で10分間加熱した。加熱後直ちに水浴中で冷却し、濾過して抽出液を得た。この抽出液2mlと0.1M酢酸緩衝液（pH 5.5）2ml、500μM DPPH（1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl）/エタノール溶液1mlを混合し、混合直後（0分後）と30分後に517nmにおける吸光度を測定した。コントロールは試料抽出液の代わりにエタノールを加えた。また抽出液の色が測定結果に与える影響を考慮し、DPPHラジカルの関与しない系として500μM DPPH/エタノール溶液の代わりにエタノールを加えたものを用意し、これを色ブランクとした。測定はいずれも3連とした。ラジカル消去活性は以下の式に従って算出し評価した。

$$\text{ラジカル消去活性} = \{A - (B - C)\} / D \times 100(\%)$$

A=コントロール0分後の吸光度

B=試料抽出液30分後の吸光度

C=色ブランク30分後の吸光度

D=コントロール30分後の吸光度

さらに、BHT（dibutyl hydroxytoluene）について濃度とラジカル消去活性の関係を検量線に表し、これを用いて各試料のラジカル消去活性をBHT量換算で示した。

結果および考察

1. 水分含有量

生鮮試料、乾燥試料、プレス試料の水分含有量を表2に示した。生の赤皮カボチャの水分量は85%前後であった。栗カボチャを西洋カボ

表2 赤皮カボチャ試料の水分含有量（%）

試料	加工日			
	10/28	11/10	11/16	11/24
生鮮試料	86.2	85.3	84.1	85.8
乾燥試料	9.6	6.8	13.1	13.6
プレス試料	4.6	2.7	2.5	4.4

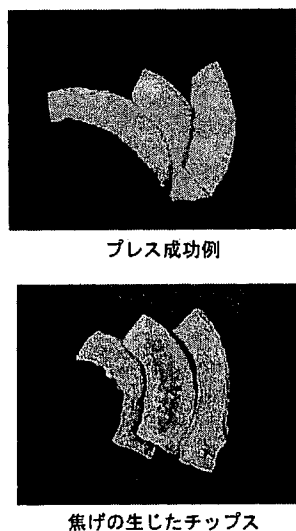
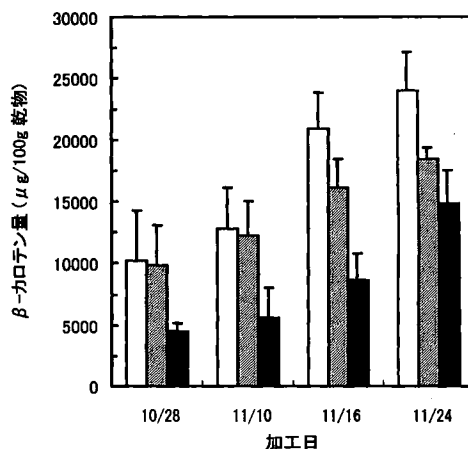


図 1 赤皮カボチャチップス

チャとも言うが、打木赤皮甘栗カボチャの水分量は西洋カボチャ (76.2%⁷⁾) より高く、日本カボチャ (86.7%⁷⁾) に近いことが示された。また、生の場合では試料間で水分量に大差なかったが、これについては近ら⁸⁾ が、10℃および25℃の各貯蔵温度における西洋カボチャ (「えびす」) 果肉の3ヵ月後の水分減少率はそれぞれ5%、6%であったと報告しており、また長尾ら⁹⁾ は、10℃で貯蔵したえびすカボチャの水分含有量を93日目まで測定した結果、約10%増加したと報告している。このことから、今回のように貯蔵期間が1ヶ月未満と短い場合には水分含有量はほぼ一定であると考えられ、一致した結果が得られたといえる。一方乾燥試料、プレス試料では、各試料間で水分含有量に2倍近い差が生じた。これについてはカボチャ切片の厚さや乾燥・プ

図 2 赤皮カボチャ試料のβ-カロテン含有量 (乾物換算)
□ 生鮮試料 ■ 乾燥試料 ■ プレス試料

レス時の試料の個体差などによると考えられるが、詳細は不明である。またプレス時に試料が焦げる場合があり (図 1)、これは乾燥試料の段階での水分含有量、赤皮カボチャの収穫時期、収穫後の貯蔵日数などとはほとんど関連がみられなかったことから、さらなる検討が必要である。一方、赤皮カボチャの減圧浸漬時に用いた糖類についてマルトースの他、トレハロース (トレハ®, 林原商事)、水飴 (ハローデックス®, 林原商事) などの使用を試みたが、試料の乾燥に時間がかかる、プレス時に試料が焦げやすい、などの点で使用に適さなかった (データは示していない)。

2. β-カロテン含有量

各試料 100g 当たりの β-カロテン含有量を表

表 3 赤皮カボチャ試料のβ-カロテン含有量 (μg/100g)

試料	加工日			
	10/28	11/10	11/16	11/24
生鮮試料	1293 ± 336	1876 ± 489	3313 ± 476	3365 ± 466
乾燥試料	8902 ± 2852	11357 ± 2597	13975 ± 2023	15871 ± 792
プレス試料	4272 ± 675	5523 ± 2352	8456 ± 2077	14150 ± 2529

表4 赤皮カボチャ試料の還元型アスコルビン酸含有量 (mg/100g)

試料	加工日			
	10/28	11/10	11/16	11/24
生鮮試料	30.3 ± 0.43	44.0 ± 0.93	65.5 ± 1.36	50.0 ± 7.47
乾燥試料	359 ± 40.2	379 ± 26.5	236 ± 8.00	318 ± 5.22
プレス試料	230 ± 45.3	265 ± 22.3	201 ± 32.0	180 ± 12.0

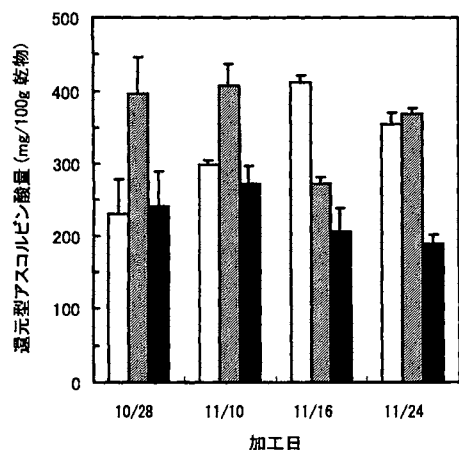


図3 赤皮カボチャ試料の還元型アスコルビン酸含有量 (乾物換算)

□ 生鮮試料 ■ 乾燥試料 ■ プレス試料

3に示した。生の赤皮カボチャのβ-カロテン量は1,293~3,365 μg/100g (平均 2,462 μg/100g)であり、これは西洋カボチャのカロテン量4,000 μg/100gに近い値であった(日本カボチャは730 μg/100g)⁷⁾。また各試料の水分含有量の違いを考慮し、試料を乾物(水分0%)に換算したときのβ-カロテン含有量を図2に示した。これより、赤皮カボチャのβ-カロテン量は貯蔵中に増加し、かつ収穫期が遅い方が多いことが示された。長尾ら⁹⁾はえびすカボチャをキュアリング処理後7.5~15℃で貯蔵した結果、43~55日目にβ-カロテン量がピークを示し、収穫時の2~3倍となったと報告している。同様にえびすカボチャを10℃および25℃の各温度で貯蔵した結果、3ヵ月後にカロテノイド量がそれぞれ2.4倍、3.7倍に増加したとの報告⁸⁾、カボチャ果肉の赤色度を示すa値は、カボチャ着果後の日数および収穫後の貯蔵日数の経過に伴い増加

したとの報告^{10,11)}もみられる。しかしチップス加工工程においては、生鮮試料、乾燥試料、プレス試料と段階的にβ-カロテン含有量が減少し、プレス試料では生鮮試料の1/2程度となった(図2)。カロテンは比較的耐熱性のある物質であるが、分解温度は180℃前後である。今回用いたプレス温度は195℃であったことから、カロテンの損失を少なくするためにはもう少し温度を下げる必要があると考えられる。

3. 還元型アスコルビン酸含有量

生の赤皮カボチャの還元型アスコルビン酸含有量は30.3~65.5 mg/100g (平均47mg/100g)であった(表4)。西洋カボチャと日本カボチャのビタミンC含有量はそれぞれ43 mg/100g, 16 mg/100gであることから⁷⁾、赤皮カボチャは西洋カボチャと同等のビタミンCを含有していることが示された。アスコルビン酸含有量もβ-カロテン同様、工程が進むに従って減少する傾向にあったが、減少率にはばらつきがみられた(図3)。カボチャは果皮にアスコルビン酸酸化酵素を多く含んでおり、すりおろすことにより活性が非常に高まるとの記述¹²⁾もみられることから、生鮮試料のアスコルビン酸含有量については検討を要する。

4. ラジカル消去活性

生の赤皮カボチャのラジカル消去活性はBHT換算で12mg/100g程度と低いものであったが、プレス試料では10倍以上に増加した(表5)。一方、乾物換算ではプレス試料の活性は生鮮試料の約2倍となったが(図4)、乾燥試料の活性は一樣に低かった。これは、試料の乾燥工程に

表5 赤皮カボチャ試料のラジカル消去活性 (mg BHT/100g)

試料	加工日			
	10/28	11/10	11/16	11/24
生鮮試料	11.5	9.36	12.8	14.1
乾燥試料	8.41	24.8	17.9	80.8
プレス試料	135	138	148	170

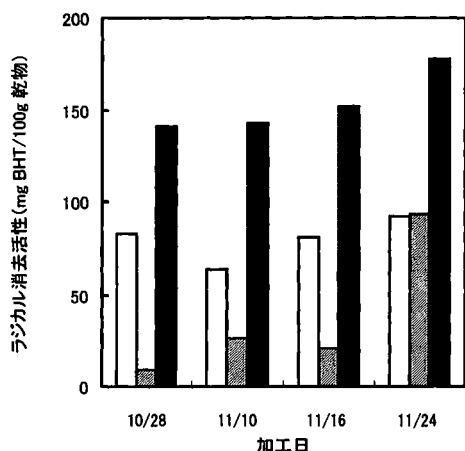


図4 赤皮カボチャ試料のラジカル消去活性(乾物換算)

□ 生鮮試料 ■ 乾燥試料 ■ プレス試料

においてカロテン、アスコルビン酸などが減少し、それに伴ってラジカル消去活性が低下したが、プレス試料では赤皮カボチャ中でメイラード反応が起こり新たにメラノイジンなどの抗酸化性成分が生成したため、活性が上昇したと考えられる。プレス試料のラジカル消去活性が経時的に若干増加しているのは、赤皮カボチャの貯蔵期間中にデンプンから糖が生成し^{9,11)}、メイラード反応に関わったためと考えられる。メイラード反応生成物、特にメラノイジンの抗酸化力は、天然抗酸化剤として用いられるトコフェロールより強く、合成抗酸化剤である BHA (butylated hydroxyanisole) や BHT に匹敵し¹³⁾、かつその効力は食品中でも生体内でも有効であったと報告されている¹⁴⁾。以上より、生の赤皮カボチャよりもチップスとして食べる方がより高いラジカル消去活性を得られ、さらにチッ

プス自体の酸化も抑制する効果が得られることが示された。

本研究において、赤皮カボチャの水分量、 β -カロテン量、還元型アスコルビン酸量などの一般成分を測定すると共に、赤皮カボチャのノンフライチップスでは栄養成分が乾物換算で生鮮試料の 1/2 程度保持され、さらに新たな機能性が付与されることを明らかにした。しかしカボチャは貯蔵期間中にカロテン、全糖、還元糖が増加し、デンプンが減少することがわかっている^{8,9)}。これらの含有量は収穫時期によっても異なることから、常に同条件のカボチャを使用することは困難であり、チップスの色(焦げの防止)、硬さなどを一定の製品とするためには製法の工夫が必要となる。また赤皮カボチャノンフライチップスは多くのカロテンを含有しているが、カロテンは紫外線や酸素に弱いことから、遮光保存や不活性ガス充填保存などが不可欠である。今後は、製造方法の改良はもとより、製品の貯蔵条件の検討、経時的変化の測定など、さらなる検討が望まれる。

引用文献

- 1) いいね金沢「加賀野菜」: 金沢市農産物ブランド協会, <http://www.kanazawa-kagayasai.com/>
- 2) 林 美央, 三輪章志, 八木敏江, 道島俊英, 榎本俊樹: 金時草の抗酸化性と有効利用技術, 石川県農業総合研究センター研究報告, 24, 25-33 (2002)
- 3) 林 美央, 岩下恵子, 勝部直美, 八巻幸二, 小堀真珠子: 金時草(スイゼンジナ)色素抽出物のがん細胞アポトーシス誘導効果, 日本食品科学工学会誌, 49(8), 519-526 (2002)

- 4) 榎本俊樹, 三輪章志, 吉村香奈子, 北村利夫：中島菜（ナカジマナ）の機能性—アンジオテンシンⅠ変換酵素阻害能と高血圧自然発症ラット（SHR）の血圧に及ぼす影響—, *New Food Industry*, 44(7), 31-35 (2002)
- 5) (社)日本食品科学工学会, 新・食品分析法編集委員会編：新・食品分析法, 光琳, 東京, 316-322 (1996)
- 6) 寺沢なお子, 山崎 希, 福井優美子：ハーブ水抽出成分の抗酸化活性, *日本食品科学工学会誌*, 48(2), 99-104 (2001)
- 7) 科学技術庁資源調査会編：五訂食品成分表, 女子栄養大出版部, 東京, 86-87, 440-441 (2005)
- 8) 近 雅代, 榎葉良之助：カボチャのカロチノイド蓄積, *日本家政学会誌*, 39(10), 1059-1064 (1988)
- 9) 長尾明直, 印東照彦, 土肥 紘：カボチャの収穫後の品質に及ぼすキュアリング条件と貯蔵温度の影響, *園芸学会雑誌*, 60(1), 175-181 (1991)
- 10) 福山 聡, 加藤善啓, 鮫島陽人, 迫田隆仁, 志茂正人：カボチャの収穫時期と収穫後の果実の品質変化, *鹿児島県農業試験場研究報告*, 25, 13-19 (1996)
- 11) 鮫島陽人, 田之上隼雄, 迫田隆仁, 福山 聡：貯蔵によるカボチャの品質制御, *鹿児島県農業試験場研究報告*, 25, 41-46 (1996)
- 12) 杉田浩一, 田島 眞, 平 宏和, 安井明美編：日本食品大事典, 医歯薬出版, 東京, 125 (2003)
- 13) 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(1), 99-107 (1991)
- 14) 加藤博通：メイラード反応生成物の安全性と食品機能, *澱粉科学*, 38(1), 109-114 (1991)