

アミノカルボニル反応により褐変化したタマネギの 抗酸化性について

下 橋 淳 子*

Antioxidative Activity of Brownish Onion by Amino-Carbonyl Reaction

Atsuko SHIMOHASHI*

抄録

アミノ基とカルボニル基が共存する食品中では調理、加工中の成分間反応として非酵素的褐変反応、アミノカルボニル反応が起こりやすい。タマネギを炒めたり発酵させたりした場合も、アミノカルボニル反応によりメラノイジンが生成し非酵素的な褐変現象が起こる。この現象で生じた褐色色素は、高い抗酸化性を有することが知られているが、今回、さまざまな調理で利用される炒めタマネギの褐変度と抗酸化性との関係を検討した結果、炒めタマネギの褐変度と DPPH ラジカル消去能の間には相関係数 $r=0.988$ ($\alpha < 0.01$) の非常に高い正の相関が得られ、その関係は回帰直線 $y=116x+28.9$ で示された。さらに、タマネギを発酵・熟成して得られる黒タマネギエキスには $833 \pm 45.4 \mu\text{mol Trolox 相当量} / 100\text{mL}$ の高い DPPH ラジカル消去能が認められ、タマネギの香りと酸味を活かしたドレッシングをはじめ、いろいろな食品の抗酸化性を高める調味料として利用できる可能性を見出すことができた。

キーワード: 非酵素的褐変 メラノイジン DPPH ラジカル消去能

はじめに

食品の加工、貯蔵、調理の過程で食品中のアミノ化合物がカルボニル化合物に作用してシッフ塩基を形成することから始まる非酵素的褐変反応、アミノカルボニル反応(メイラード反応)では食品に好ましい色と香りの生成をもたらすとともに、生成した褐色色素メラノイジンが高い抗酸化力を示すことが知られている。^{1), 2), 3), 4)}

パンや焼き菓子、コーヒーの焙煎などの加熱による褐変のほか、味噌、しょう油、黒酢などの発酵

食品の色もアミノカルボニル反応によるもので、これらの食品に含まれるメラノイジンは食品の酸化防止にも寄与している。

今回、炒めタマネギの褐変度とDPPHラジカル消去能および発酵させたタマネギの褐変度とDPPHラジカル消去能を測定し、タマネギのアミノカルボニル反応による褐変度と抗酸化性について検討したので報告する。

*人間健康学部 健康栄養学科

実験方法

1. 試料液の調製

1-1 炒めタマネギ

タマネギの皮をむき根元を除いてフードプロセッサーでみじん切り状態にした後、全面3層網で内面をフッ素樹脂塗膜加工した炒め鍋に入れ、油を加えることなく加熱した。

炒めたタマネギの着色度を見ながら20gずつ試料を取り出し、80%エタノールを加えてブレンダーにかけ、0.45 μ m孔のボルトトップフィルターで吸引ろ過し、褐色の抽出液を得た。

1-2 黒タマネギ

有機栽培されたタマネギを50～80 $^{\circ}$ Cの発酵庫内で位置変えなどにより品質の均一化をはかりながら約30日間発酵させ、黒く変色し熟成した黒タマネギを20g採取し、80%エタノールを加えてブレンダーで破碎し、0.45 μ m孔のボルトトップフィルターで吸引ろ過して抽出液を得た。

黒タマネギは、長野県の農事法人アグリコより提供されたものである。

1-3 黒タマネギエキス(エキス分 34.5%)

黒タマネギエキスは、黒タマネギから抽出したタマネギ臭のある比重1.165の褐色の液体である。固形物を含まず、粘性もないが、酸味を持ち、その酸度は酢酸換算にして1.6%であった。

黒タマネギエキスも、商品開発中の試料として黒タマネギ同様、長野県の農事法人アグリコより提供されたものである。

2. 褐変度の測定

アミノカルボニル反応による褐変の程度は、炒めタマネギと黒タマネギの場合は80%エタノール抽出液を80%エタノールで定容とした試料液の440nmにおける吸光度を測定し、試料液50mL当たりの吸光度換算で試料の褐変度を示した。黒タマネギ

エキス、その他の液体試料は脱イオン水で希釈し、440nmにおける吸光度を測定して原液100mL当たりの吸光度換算で示した。

3. DPPHラジカル消去能の測定

試料の抗酸化性は、6-Hydroxy-2,5,7,8-Tetra-methylchromate-2-carboxylic acid (Trolox) (Fluka Chemica社製)を標準物質として分光測定法⁵⁾によりDPPHラジカル消去能を測定した。1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH)はSIGMA社製、緩衝液を調製する2-Morpholinoethanesulfonic acid (MES)は和光純薬工業社製を用いた。

結果および考察

図1に炒めタマネギの褐変度とDPPHラジカル消去能の関係を示した。

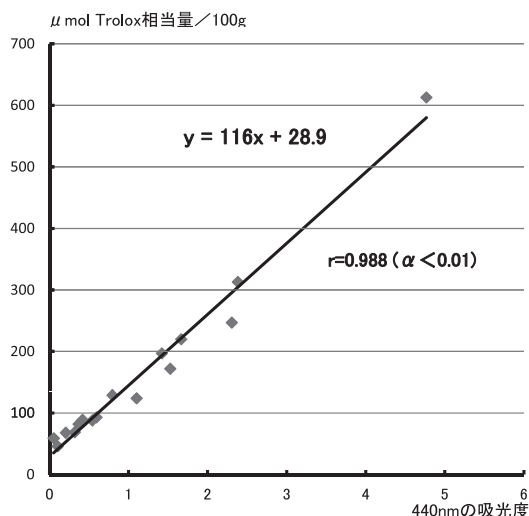


図1 炒めタマネギのDPPHラジカル消去能

生のタマネギのDPPHラジカル消去能は 47 ± 7.8 μ mol Trolox相当量/100g (n=6)であり、タマネギを透明になるまで炒めた程度の加熱では59 μ mol Trolox相当量/100gだったことから、生の場合と大きな差違はなかったが、試料液の褐変

度が440nmの吸光度で0.8以上になるとDPPHラジカル消去能は100 μmol Trolox相当量 / 100g以上となり、褐変度が高くなるにしたがってDPPHラジカル消去能も顕著に高くなっていった。褐変度が440nmの吸光度で4.8の最高値を示した試料のDPPHラジカル消去能は613 μmol Trolox相当量 / 100gで生タマネギの約13倍の抗酸化性を示した。なお、この数値は著者の研究室のデータによると、一般的によく食べられている野菜のDPPHラジカル消去能が高くても200 μmol Trolox相当量 / 100g程度であることと比較しても非常に高く、生野菜の中でもきわめて高いDPPHラジカル消去能を示す黄～赤パプリカの670～730 μmol Trolox相当量 / 100gに近い値となっていた。

炒めタマネギの褐変度とDPPHラジカル消去能との間には相関係数 $r=0.988$ ($\alpha<0.01$)の強い正の相関が得られ、その関係は $y=116x + 28.9$ の回帰直線で示された。

加熱条件が糖蜜のDPPHラジカル消去能に及ぼす影響として、氏家ら⁴⁾は、160℃ 10分～20分までは非加熱糖蜜の約4.3倍の抗酸化性を示したが、その後は活性が著しく減少したことを報告している。また、コーヒー豆も、焙煎により活性酸素消去能の低下がみられる²⁾とされる。しかし、今回の炒めタマネギ試料は、最終的に赤味噌程度の色調まで加熱し、この状態は通常の炒めタマネギとして利用する範囲と考えたが、この程度までの加熱ではDPPHラジカル消去能の低下はみられなかった。

図2にタマネギを発酵させ、発酵中のアミノカルボニル反応で黒く褐変したタマネギから得た黒タマネギエキスと、比較試料として発酵調味料である濃口醤油、米黒酢および魚醤(しよつづる:ハタハタ100%)のDPPHラジカル消去能の測定結果を示した。

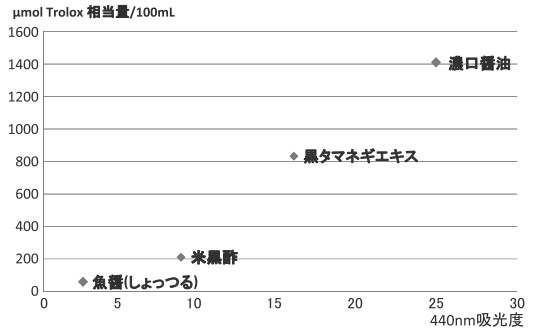


図2 発酵試料のDPPHラジカル消去能

濃口醤油、黒タマネギエキス、米黒酢、魚醤のDPPHラジカル消去能は、褐変度が高いほど高いDPPHラジカル消去能を示した。

ハタハタを原材料としたしよつづるは、魚醤の中では色調も薄く、DPPHラジカル消去能が低い試料であるが、原材料の種類によっては、しよつづるの数倍以上のDPPHラジカル消去能をもつ魚醤もある。¹⁾これは、魚醤の色がアミノカルボニル反応によるメラノイジン以外の色素とも関係し、さらに色素以外の魚の成分も抗酸化性に影響しているためと考えられた。山田ら⁶⁾は、鰹だしのフェノール系物質やクレアチニンが、DPPHラジカル消去能を高める要因になっていることを報告している。

黒タマネギエキスの原料となる生のタマネギを発酵、熟成させた黒タマネギのDPPHラジカル消去能は、 $159 \pm 15.8 \mu\text{mol}$ Trolox相当量 / 100g ($n=6$)であった。図1からも試料液50mL当たりの吸光度が同程度の炒めタマネギのDPPHラジカル消去能が、およそ80 μmol Trolox相当量 / 100gであることから、黒タマネギは炒めタマネギの約2倍の抗酸化性を持つことが示された。加熱の影響を受けず、発酵によるアミノカルボニル反応で生じた褐色色素は、加熱によるアミノカルボニル反応により生じたメラノイジンを主とする褐色色素より高いDPPHラジカル消去能を示すことが示唆された。

黒タマネギエキスは、褐色で粘度はなく、タマネギ臭のする液体で、酢酸換算にして1.6%の酸度を

示し、醸造酢の1/3程度の酸味をもっていた。したがって黒タマネギエキスはタマネギの香りと酸味を活かして、抗酸化性の高い食材としてドレッシングをはじめいろいろな食品の調味料として利用できるのではないかと考えられた。

図3に発酵によるタマネギのDPPHラジカル消去能の増加を示した。

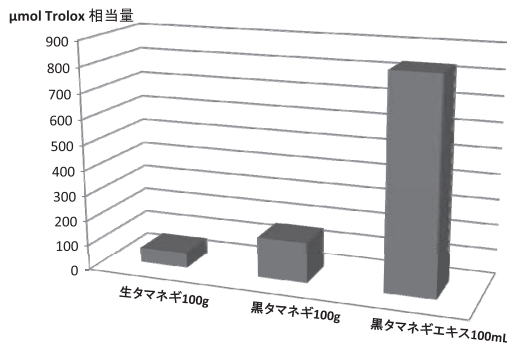


図3 発酵によるタマネギのDPPHラジカル消去能の増加

タマネギを発酵させることにより、アミノカルボニル反応で生じたメラノイジンが抗酸化性を高めていると推定される結果が得られ、黒タマネギエキスのDPPHラジカル消去能は、 $833 \pm 45.4 \mu\text{mol Trolox 相当量} / 100\text{mL}$ の高い抗酸化性を示した。Eun-Ju Yangら⁷⁾は、Aspergillus kawachiiを用いてタマネギを発酵させた場合、ケルセチンが増加し抗酸化性が増したことを報告しているが、黒タマネギエキスの場合、発酵中のアミノカルボニル反応によるメラノイジンの増加が抗酸化性増加の主因になっていると考えられた。

要約

タマネギを炒めたり、発酵させたりすることでアミノカルボニル反応により生じる褐色色素メラノイジンのDPPHラジカル消去能を測定し、次のような結果を得た。

1. 炒めたタマネギの褐変度とDPPHラジカル消去能の間には相関係数 $r=0.988$ ($\alpha < 0.01$)の非常に高い正の相関関係が認められ、その関係は $y = 116x + 28.9$ の回帰直線で示された。
2. タマネギの発酵に伴うアミノカルボニル反応により生成したメラノイジンは、加熱に伴うアミノカルボニル反応により生成したメラノイジンよりも高いDPPHラジカル消去能を示すと推定され、発酵タマネギから得られた黒タマネギエキスは、高いDPPHラジカル消去能を持つ食材として利用できる可能性が認められた。

参考文献

- 1) 下橋淳子 (2004), 褐変物質のDPPHラジカル消去能, 駒沢女子短期大学「研究紀要」, 第37号, 17-22
- 2) グュエン・ヴァン・チュエン, 石川俊次編著 (2006), コーヒーの科学と機能, 163-166, 株式会社アイ・ケイコーポレーション, 川崎
- 3) 下橋淳子, 西山一朗 (2008), 味噌の色調と抗酸化性との関係, 日本食生活学会誌, Vol.19, No.3, 247-250
- 4) 氏家邦博, 吉元誠, 和田浩二, 高橋誠, 須田郁夫 (2013), サトウキビ糖蜜の抗酸化活性に及ぼす加熱加工の影響, 日本食品科学工学会誌, Vol.60, No.4, 159-164
- 5) 篠原和毅, 鈴木健夫, 上野川修一編著 (2000) 食品機能研究法 218-220 光琳, 東京
- 6) 山田潤, 赤堀雄介, 松田秀喜 (2009), 鰹だしの抗酸化活性成分の同定, 日本食品科学工学会誌, Vol.56, No.4, 223-228
- 7) Eun-Ju Yang, Sang-In Kim, Sang-Yun Park, Han-Yeol Bang, Ji Hye Jeong, Jai-Hyun So, In-Koo Rhee, Kyung-Sik Song (2012) Fermentation enhances the in vitro antioxidative effect of

onion (*Allium cepa*) via an increase in quercetin content,

Food and Chemical Toxicology 50 : 2042-2048