

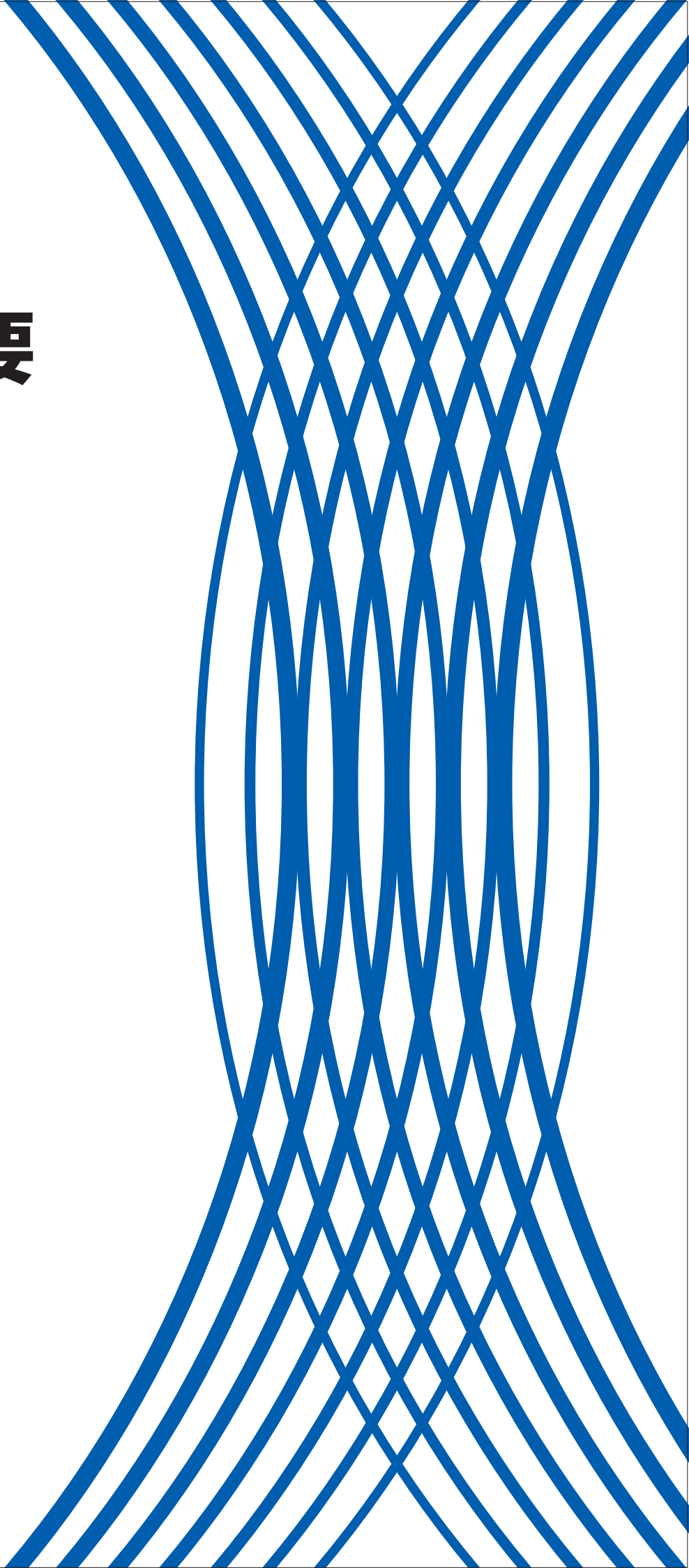
ISSN 1883-2911

# 紀 要

第4号

2012年

東京聖栄大学





原著論文

$\beta$ -ツヤプリシンの分析に用いるHPLCカラムの比較研究

A Comparative Study on High Performance Liquid Chromatography Columns for Determination of  $\beta$ -thujaplicin

眞木 俊夫、山本 直子、野田 結子

Toshio MAKI, Naoko YAMAMOTO, and Yuiko NODA . . . 1

原著論文

SPME-GCを用いた白インゲン豆中の食中毒原因物質の検証

Verification of Causative Substance Isolated from Navy Beans using Solid Phase Microextraction-GC

眞木 俊夫、眞栄城 千恵

Toshio MAKI and Chie MAESHIRO . . . 7

原著論文

鍋加熱による焼き芋の簡易調理法の開発—ガスコンロの場合—

Study on Convenient Method of Cooking for Baked Sweet Potato in Pot —Case of Gas Cooker—

品川 弘子、根本 勢子

Hiroko SHINAGAWA and Seiko NEMOTO . . . 15

再録 総説

Beneficial Effects of Mulberry on Human Health

Hiroshi SAKAGAMI and Satoru WATANABE . . . 21

再録 報告

たんぱく質食材中のNaClの二元収着拡散

橋場 浩子、牛腸 ヒロミ . . . 22

再録 報告

炭水化物食材（じゃがいも）中のNaClの二元収着拡散

橋場 浩子、牛腸 ヒロミ . . . 23

学会口頭発表

ラットにおける餌中カルシウム給源ならびに脂肪組成の違いがカルシウムの体内利用に及ぼす影響について（2）

大塚 静子、青山 美子、渡辺 修弘、梶原 智子、阿左美 章治、北野 隆雄 . . . 24

学会口頭発表

ラットにおける餌中のカルシウム給源ならびに脂肪組成の違いがマグネシウムの体内利用に及ぼす影響について—その2—

渡辺 修弘、大塚 静子、青山 美子、梶原 智子、阿左美 章治、北野 隆雄 . . . 24

学会口頭発表

有色ジャガイモジャムの嗜好特性

品川 弘子、高増 雅子、津久井 亜紀夫 . . . 25

学会口頭発表

炭水化物食材（じゃがいも）中のNaClの二元収着拡散

橋場 浩子、牛腸 ヒロミ . . . 25

学会口頭発表

魚肉すり身中のNaClの二元収着拡散

橋場 浩子、哥 亜紀、牛腸 ヒロミ、小見山 二郎 . . . 26

学会口頭発表

6種の食材中のNaClの2元拡散と‘ガラス転移’

橋場 浩子、牛腸 ヒロミ、小見山 二郎 . . . 26

学会口頭発表

シルクパウダー添加クッキーに関する研究

山田 雅智、松田 大樹、筒井 知巳、小林 謙一、山本 祐司、田所 忠弘 . . . 27

学会ポスター発表

市販ヨーグルトを用いて調製した豆乳原料ヨーグルトの性状について

荒木 裕子、藤本 諒、長谷山 日々可 . . . 27

学会ポスター発表

Influence of Thickeners on the Fragmentation of solid by Mastication

Atsuko SAGAWA, Naoki KOBAYASHI, and Hatsue MORITAKA . . . 28

学会ポスター発表

Anti-oxidant activities and polyphenol components of the lotus teas

Satoru WATANABE, Hiroko ARAKI, Miyo ISOBE, Satoshi KITAO, Toshio MORIKAWA,

and Osamu MURAOKA . . . 28

$\beta$ -ツヤプリシンの分析に用いる HPLC カラムの比較研究

眞木俊夫、山本直子、野田結子

A Comparative Study on High Performance Liquid Chromatography Columns for Determination of  $\beta$ -thujaplicin.

Toshio MAKI, Naoko YAMAMOTO, and Yuiko NODA

The optimum column for determination of  $\beta$ -thujaplicin by using ODS-C<sub>18</sub>, ODS-3, ODS-4 and RP-Amide columns was investigated. The most important observation was the disappearance of tailing on the chromatogram peak in the analysis of  $\beta$ -thujaplicin by an Ascentis RP-Amide reversed phase column. The separation and sensibility of  $\beta$ -thujaplicin was satisfactory, and the quantitative determination was possible. The column was applied to the determination of  $\beta$ -thujaplicin in commercial food products.  $\beta$ -Thujaplicin in the samples was extracted with ethyl acetate, and the extracted solution was cleaned up by using a Sep-Pak Classic C<sub>18</sub> cartridge. The eluate was analyzed on the column with acetonitril: 0.1%-phosphoric acid (6:4) as a mobile phase.  $\beta$ -Thujaplicin was analyzed at 240nm and the calibration curves showed linearity at 0~3 $\mu$ g/mL. The detection limit of  $\beta$ -thujaplicin was 0.05 $\mu$ g/g and the recovery rates were 75% in the sample. The analysis of  $\beta$ -thujaplicin was carried out within ten minutes.  $\beta$ -Thujaplicin of 0.25 $\mu$ g/g was detected in the baked Yatsunashi which did not have any mention of food preservatives. The other samples were less than detection limit.

**Keywords;** HPLC,  $\beta$ -thujaplicin, Ascentis RP-Amide column, baked Yatsunashi

## 緒言

$\beta$ -ツヤプリシンは平成5年4月に既存添加物名簿一覧表<sup>1)</sup>に保存料として収載された食品添加物である。野副らは台湾ヒノキ材の精油から融点51~52℃、分子式C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>の結晶化に成功し、この結晶成分を台湾ヒノキの名からヒノキチオールと名付けた。このヒノキチオールは台湾ヒノキ以外にも青森ヒバなどの精油中にも含まれていることが判明したが、その後、ベイスギ (*Thuja plicata*) の心材から $\alpha$ 型、 $\beta$ 型および $\gamma$ 型の3種の異性体をもつ成分が見出され、その一つである $\beta$ -ツヤプリシンがヒノキチオールと同一であった。

$\beta$ -ツヤプリシンは、鉄や銅と容易にキレートを形成する。また金属に対して強い腐食性を有し、光分解性が

ある。抗菌作用が比較的強く<sup>2,4)</sup>、広い抗菌スペクトルを示す。毒性について詳細に検討した報告は少ないが、妊娠マウスに対して催奇性があると報告<sup>5,6)</sup>されている。従って保存料として食品中への使用が認められているが、その使用量などには注意が必要と思われる。

これまで $\beta$ -ツヤプリシンの分析は、金属キレートの生成能を利用した定量法<sup>7)</sup>、三価鉄と安定な錯塩を形成して発色する性質を利用した比色定量法<sup>8)</sup>、HPLC法としては三フッ素化ホウ素誘導体化後に定量する方法<sup>9)</sup>が報告されているが、いずれも複雑な操作を行わなければならない。HPLC逆相系カラムを用いた分析でも成分の溶質後のテーリング現象が生じ正確な定量ができないのが現状である。その理由には $\beta$ -ツヤプリシンとカラム中

\* 東京聖栄大学健康栄養学部

\*\* 健康大学生命科学部

に存在する微量金属とが容易にキレートを形成しテーリング現象を起こすからと考えられている<sup>10</sup>。現在の技術ではカラム内の微量金属を完全に除去することは困難であると考えられていることから、微量金属をカラム内に残存させたままで分析が行われている。このような現状ではβ-ツヤプリシンの含有量を調査した報告は少なく、小川ら<sup>10</sup>の水蒸気蒸留法を用いた醤油、味噌中の含有量調査および萩野ら<sup>11</sup>の台所用品中などの実態調査が見られるだけである。

そこで複数の HPLC カラムを用いて良好なクロマト分離条件を検討することにし、合わせて市販の穀類加工品の含有量調査を行ったので報告する。

## 実験方法

### 1. 試料

小売店で販売している市販食品 10 試料を購入し分析対象とした。市販食品の概要は以下の通りである。2010 年 10 月から 11 月に、乾麺(中華そば 2 試料、うどん 1 試料、日本そば 1 試料)、焼八つ橋(1 試料)、せんべい(3 試料)、その他(2 試料)、総計 10 試料を購入し試料とした。

### 2. 試薬

β-ツヤプリシン標準溶液：β-ツヤプリシン C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (和光純薬株式会社製) 100mg を精秤し HPLC 用メタノールに溶解し、正確に 100mL としたものを標準原液(1000μg/mL)とした。分析に使用するまでは遮光して冷暗所に保存した。これを適宜アセトニトリルで希釈し、0.1~100ppm 標準溶液を調製した。Figure 1 にβ-ツヤプリシンの化学構造を示した。化学名は 2-ヒドロキシ-4-イソプロピル-2,4,6-シクロヘプタトリエン-1-オン、水酸基とケトン基を持つ7員環のトロポロン誘導体である。融点 50~52℃、沸点 140℃、水には微溶(0.1%程度)だがアルコールなどに可溶である。

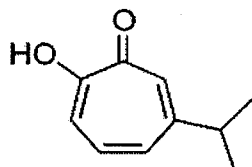


Figure 1. Chemical structure of β-thujaplicin

テトラブチルアンモニウムクロリド溶液：テトラブチルアンモニウムクロリド(和光純薬工業株式会社製) 0.500g を正確にとり蒸留水を加えて 100mL にした。その他の試薬は和光純薬(株) 特級品を用いた。

カラム：ODS-C<sub>18</sub>系(25cm×4.6mm 3μm)、ODS-3系(25cm×4.6mm 3μm)、ODS-4系(25cm×4.6mm 5μm)、RP-Amide

(25cm×4.6mm 5μm) をそれぞれ用いた。

Sep-Pak Classic C<sub>18</sub>：予め 40%メタノールで洗浄したものを用いた。

### 3. 装置

高速液体クロマトグラフ：SHIMADZU SPD-20A/LC-20AT

検出器：SHIMADZU SPD-10Avp 型

### 4. 試料調製

試料 10g を取り、蒸留水 10mL、10%リン酸を加え酸性とし、酢酸エチル 50mL を加え 5 分間振盪抽出した。酢酸エチル層を取り出し、先の水層に酢酸エチル 30mL を加え、この振盪抽出を 2 回繰り返した。全抽出した酢酸エチルを全て集め、無水硫酸ナトリウムで十分に脱水を行った。これを濾過し、濾液をエバポレーターにて 30℃で 5mL 以下に濃縮し、アセトニトリルで 5mL に定容した。予め 40%メタノールでコンディショニングした Sep-Pak Classic C<sub>18</sub> に試料液 5mL を流し負荷した。100%メタノール 5mL で不純物を取り除き、ただちに移動相 5mL でβ-ツヤプリシンを溶出させ、これを HPLC 用試験溶液とした。

## 結果および考察

### 1. β-ツヤプリシンの分析法の確立

#### 1) 移動相の検討

逆相系カラムを用いることから酸性下で極性溶媒であるアセトニトリルとリン酸の混合溶液を、また過去の報告<sup>7,9,12</sup>を参考に ODS-3 系カラムを用いて検討を行った。Figure 2 に 3ppm β-ツヤプリシン標準液を用いた。アセトニトリル：0.1%リン酸(4:6) および同(6:4)の両移動相で得られた HPLC クロマトグラムを示した。双方のクロマトグラムには大きなテーリング現象が認められ、移動相の混合比の調製では消失させることはできなかった。この大きなテーリング現象は、カラム内に存在する微量金属がβ-ツヤプリシンと安定なキレートを形成したからであると考えた。しかし、溶出時間のみに大きな違いが認められた。すなわち、移動相の混合比が(4:6)の場合で約 16 分であり、(6:4)の場合は約 7 分とかなりの開きが見られた。迅速性のある分析法が求められていることから(6:4)の移動相を使用することにした。正確な定量分析を可能にするためには、このテーリング現象を消失させる必要があることから、先の移動相(6:4)に 0.001 M のテトラブチルアンモニウムクロリドのイオン対試薬を添加し検討を行った。そのク

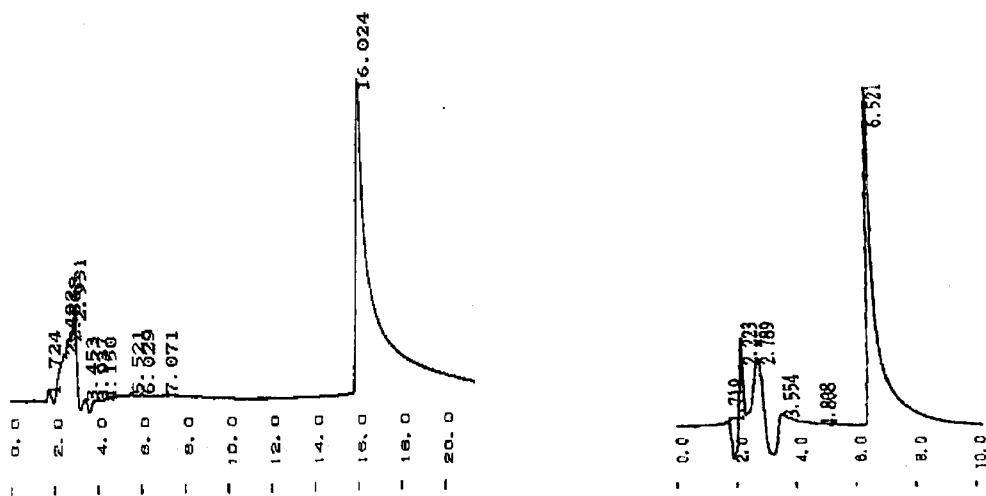


Figure 2. HPLC chromatograms of : acetonitrile-0.1% phosphoric acid , left (4:6) right (6:4) column; ODS-3 (4.6×250mm 3μm)

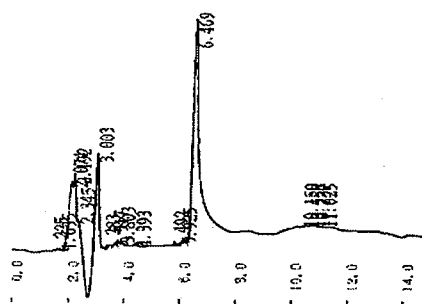


Figure 3. HPLC chromatogram of : acetonitrile-0.1% phosphoric acid (6:4) containing tetramethyl ammonium chloride, column; ODS-3 (4.6×250mm 3μm)

ロマトグラムを Figure 3 に示した。その結果、溶出時間に変化はなく、テーリング現象はやや消失されたものの完全なクロマトグラムではなかった。イオン対試薬は、カラムの劣化を生じることが多いので低濃度の範囲内で用いた。微量金属との結合を阻害するまでには至らなかった。高濃度のイオン対試薬を使用するとカラムの劣化が生じ、空気中の水分に溶けやすい性質があるため作業が複雑になる。イオン対試薬を 0.01M まで上げて検討したがテーリング現象の消失効果は得られなかった。さらにアセトニトリルとリン酸の混合比を (1:9) まで変えた移動相、アセトニトリルの代わりにメタノールを使用した移動相、またリン酸の代わりにクエン酸を添加した移動相による各検討を行ったが、いずれも良好なピー

クは得られなかった。

## 2) 測定波長の検討

β-ツヤプリシンの分析では 240nm、254nm および 320nm の 3 種の波長のいずれかを使用している報告<sup>10-12)</sup>がほとんどである。そこで、最適な測定波長を決定するために、再度、3ppm の β-ツヤプリシン標準液で測定をした。Figure 4 にそのクロマトグラムを示した。いずれの波長もテーリング現象の消失は認められず、測定波長とテーリング現象とは関係がないことが分かった。しかし、240nm で得られたピーク高が、その他の波長の約 2 倍以上であったので 240nm を用いることにした。

## 3. カラムの検討

β-ツヤプリシンの分析カラムには、逆相系カラムを用いていることから、ODS-C<sub>18</sub>系、ODS-3 系、ODS-4 系及び RP-Amide の 4 種のカラム、移動相は先の通り混合比 (6:4)、測定波長 240nm を用いて検討を行った。Figure 5 にそれぞれのカラムで得られたクロマトグラムを示した。まず、ODS-C<sub>18</sub> 系のカラムでは、測定時間を最長 40 分まで行ったが、β-ツヤプリシンを検出することはなかった。明確な理由は不明だが、他のカラムと比較して微量金属含有量が多量に存在し強い吸着現象が生じたからと推定した。

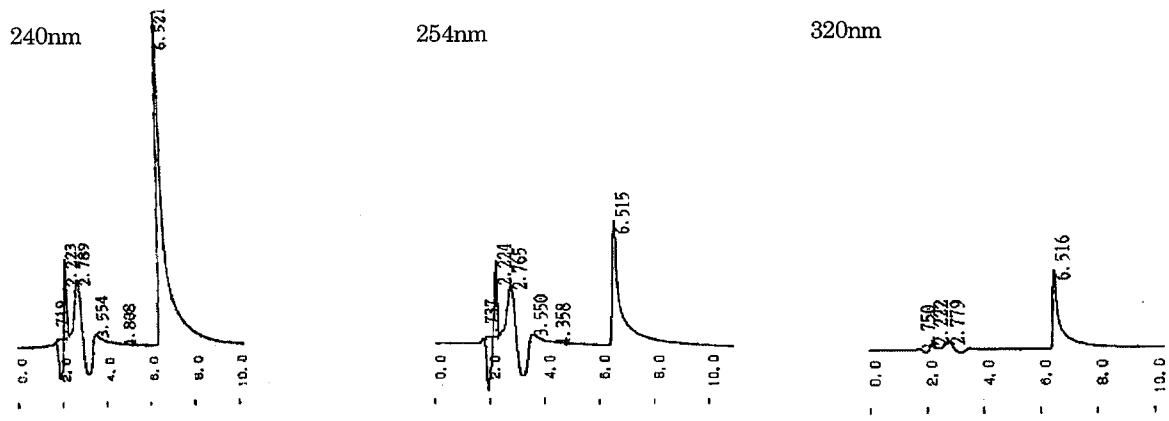
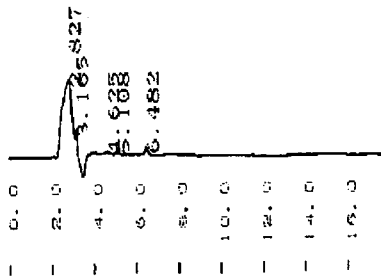
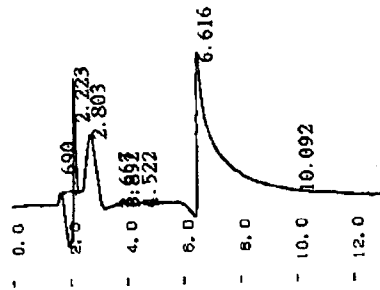


Figure 4 HPLC chromatograms of  $\beta$ -thujaplicin by the difference of detection wavelength, column; ODS-3 (4.6 $\times$ 250mm 3 $\mu$ m)

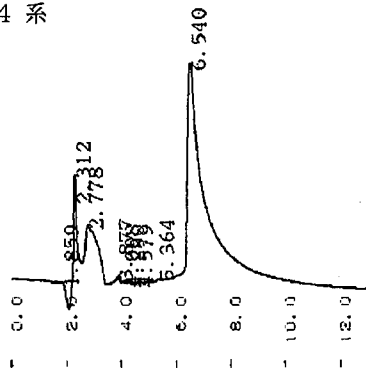
ODS-C<sub>18</sub> 系



ODS-3 系



ODS-4 系



RP-Amide

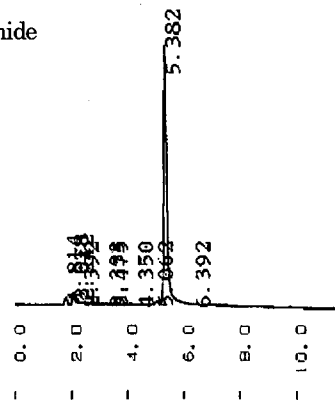


Figure 5. HPLC chromatograms of four columns



次に ODS-3 系と ODS-4 系カラムでは、 $\beta$ -ツヤプリシンは溶出したが、テーリング現象が大きく認められ、このクロマトグラムからでは正確な分析値が得られないと考えた。事前の繰り返しの測定を行えば微量金属のキレート率が低下するとの情報があることから試みたが、少なくとも得られたクロマトグラムからでは、そのような事実は得られていない。ODS-C<sub>18</sub>系カラムと同様にカラム内の微量金属の存在が大きく影響しているものと考えた。一方、RP-Amide カラムを使用したところ、テーリ

#### 4. 分析条件の設定

カラムは、Acentis RP-Amide (25cm×4.6mm 5 $\mu$ m)、移動相は、アセトニトリル：0.1%リン酸 (6：4)、測定波長は 240nm、流速は 1 mL/min、注入量は 10  $\mu$ L とした。

#### 5. 市販食品からの $\beta$ -ツヤプリシンの実態調査

菓子類・麺類 総計 10 試料中の  $\beta$ -ツヤプリシンの含有量調査を Table 1 に示した。今回、調査を行った 10 試料のうち焼八つ橋 1 試料から  $\beta$ -ツヤプリシンが

Table 1. Contents of  $\beta$ -thujaplicin in commercial food products

Food products	expiration date	indication of additive	Content
Chinese noodle	11.4.20	Antioxidant (vitamin E)	n.d.*
Chinese noodle	11.4.3	non	n.d.
Wheat noodle	11.9	non	n.d.
Soba noodle	11.5.29	non	n.d.
Baked Yatsushashi	11.3.8	non	0.25 $\mu$ g/g
Nambu sembei	11.2.6	non	n.d.
Soy sembei	11.4.19	non	n.d.
Solto sembei	11.4.12	non	n.d.
Biscuit	11.5.4	non	n.d.
Glanola	11.6.9	Antioxidant (vitamin E)	n.d.

※ n.d. means less than 0.05 $\mu$ g/g

ング現象が全く認められなかった。微量金属の妨害もなく吸着と脱着が良好で、検討した他のクロマトグラムと比較しても分離は優れていた。理由として、この酸アミド基と  $\beta$ -ツヤプリシンの水酸基とが水素結合により微量金属とキレートの形成が阻害されているからか、あるいはこのカラム内の微量金属が取り除かれている製品であるからと考えられる。

このカラムを用いて検量線を作製したところ、原点を通り 3 $\mu$ g/mL までは良好な直線性が得られた。そのときの検出限界は 0.05 $\mu$ g/g 以下であった。実験方法 4 の試料調製に従って回収率を求めたところ 75%であった。以上のことから、 $\beta$ -ツヤプリシンの最適な HPLC 分析条件を確立しまとめた。

0.25 $\mu$ g/g 検出された。他の試料はすべて検出限界以下であった。焼八つ橋に保存料の表示がなかったにも関わらず検出された。これは各種八つ橋には原材料として桂皮、シナモン、精油などが使用され、これによる菓子加工品であるため植物由来と考えられる。今後、幅広い調査が望まれる。

#### 結 論

$\beta$ -ツヤプリシンの HPLC 分析には、Ascentis RP-Amide カラムが適していた。検出限界は 0.05 $\mu$ g/g、検量線は原点～3 $\mu$ g/mL の範囲内で良好な直線が得られた。従来報告されている分析法と比較しても数倍感度が高く、また溶出時間も 10 分以内と迅速性が認められた。この分析法を用いて市販食品を検査したところ、焼八つ

橋1試料から0.25 $\mu$ g/gの $\beta$ -ツヤプリシンを検出した。今後、この分析条件を用いれば市販食品の使用実態などに大きく貢献するものと思われる。

#### 参考文献

- 1) 日本食品添加物協会技術委員会編：既存添加物名簿収載品目リスト注解書、359、(1999)日本食品添加物協会、東京
- 2) 乗上綾子、熊木奈々、千葉海里、伊藤雄幸：ヒノキチオール・ガス体の抗菌作用、弘前大学医学部保健学科卒論集 (2005)。
- 3) Miyano, N., Nakashima, H. and Matsunaga, I. : Evaluation of antibacterial activity for antimicrobial/deodorant processed textile products using natural ingredients., Bulletin of Osaka Prefectural Institute of public health, 37, 23-26 (1999).
- 4) 岡部敏弘、斉藤幸司、大友良光：木材成分HNの物理化学的性状と抗菌作用、ジャパンフードサイエンス, 2, 45-52 (1988)。
- 5) 小縣昭夫、長澤明道、湯沢勝広、他：天然添加物ヒノキチオールの催奇性について、食品衛生学会第75回学術講演会 講演要旨集 (1998)。
- 6) Ogata, A., Ando, H., Kubo, Y., et al. : Teratogenicity of thujaplicin in ICR mice., Food Chem. Toxicol., 37, 1097-1104 (1999).
- 7) 花房文人、中村淳、梅野清作、太田忠男：高速液体クロマトグラフィーによる化粧品中のヒノキチオールの定量、分析化学 38, 124-128 (1989)。
- 8) H. MacLean, J. A. F. Gardener : Analytical Method for Thujaplicins., Anal. Chem., 28, 509 (1956)。
- 9) Endo, M., Mizutani, T., Matsumura, M., et al. : High-performance liquid chromatographic determination of hinokitiol in cosmetics by the formation of difluoroborane compounds., J. Chromatogr., 445, 430-433 (1988)。
- 10) 小川仁志、勝木康隆、鈴木敬子、他：食品中のヒノキチオールの分析法、東京衛研年報、48, 129-134 (1997)。
- 11) 萩野賀世、松本ひろ子、坂牧成恵、中里光男、安田和男：台所用品からのヒノキチオールの分析、東京健安研七年報, 54, 247-250 (2003)。
- 12) 中島晴信、宮野直子、高塚正、荒川泰昭：抗菌加工繊維製品中のヒノキチオールの分析法と光分解による抗菌効果の増強、繊維学会誌、56, 60-65 (2000)。

## 原著論文

### SPME-GC を用いた白インゲン豆中の食中毒原因物質の検証

眞木俊夫、眞栄城 千恵

#### Verification of Causative Substance Isolated from Navy Beans using Solid Phase Microextraction-GC

Toshio MAKI, and Chie MAESHIRO

The unpleasant flavour substances isolated from navy beans suspected to cause nausea and vomiting were determined using a solid phase microextraction(SPME) of the fiber assembly divinylbenzene/polydimethyl siloxane coupled with GC and GC/MS. The navy beans were set to a heating temperature of 40, 50, 60 and 80°C and were incubated for 5, 10, 15, 20 and 30 minutes, respectively. The levels of n-hexanal were increasing slightly when the heating time was from 5 to 25 minutes at from 60°C to 80°C. However, n-hexanal was decreasing rapidly from 25 to 30 minutes at 80°C. This is because the formation of n-hexanal from linolic acid was inhibited by heating. The inhibition ratio of n-hexanal / n-hexanol in ascorbic acid and in stew including navy beans were the same at 25 minutes. Though the presence of ascorbinase in the stew participated to the inhibition of n-hexanal strongly, ascorbic acid alone was decreasing to 42 % by heating for 30 minutes at 80°C. Thus, it seems that the elementary school children who ate the stew including navy beans developed nausea and vomiting were due to the n-hexanal which remained in the stew.

**Keywords:** SPME, GC, GC/MS, navy beans, n-hexanal, n-haxanol

#### 緒言

昭和60年10月福島市の小学校で、給食を食べた児童、教職員計413人のうち324人(78%)が、喫食直後や最中から気分が悪くなり嘔吐したと福島県保健環境部に報告<sup>1)</sup>があった。食中毒事件時の給食メニューは、白インゲン豆のクリーム煮、油で揚げたソーセージ、レタス、キュウリ、パン、牛乳であったが、生徒たちは「シチュー(クリーム煮)を食べたら、いつもと味が違い、胸が悪くなった」「変なおいしがした」などと話していた。このことから、豆の青味臭成分であるn-ヘキサノール(以下n-Hxa)などが原因物質と推定した。

一方、平成18年5月、白インゲン豆を3分間煎じて粉末にしたものを食べるダイエット法がTV放映され、

これを喫食した視聴者らから健康被害の訴えが相次いだ。白インゲン豆中に存在するフィトヘマグルチニンの作用によるものと報告がある<sup>2-4)</sup>。

江花ら<sup>1)</sup>が推定したn-Hxaは、鎖状脂肪族アルデヒドの一種で、脂肪酸の酸化により生じる。豆の他にリンゴをはじめ果物全般に微量含まれていて<sup>5)</sup>、建材の防腐剤としても使用される。特に豆の種子中のリポキシゲナーゼが豆油中のリノール酸を酸化することに起因する不快臭である<sup>6-8)</sup>。この原因はリポキシナーゼによって生成されるヒドロペルオキシドが分解して生じる中鎖アルデヒド・アルコール類であると考えられ、その成分がn-Hxaである<sup>9),10)</sup>。一方、n-ヘキサノール(以下n-Hxo)は揮発性脂肪族アルコールの一種で、工業的にはn-Hxa

から水素化することで  $n$ -Hx0 が得られる。さらに、タンパク質やビタミンとも反応し、品質低下や栄養価の低下まで引き起こすことが報告されている。これらの成分は揮発性が強く、低濃度の段階から青味臭が認められる。揮発性成分の抽出法には、溶媒抽出から減圧濃縮を行う方法やヘッドスペース法が用いられている。しかしながら、減圧濃縮では回収率が低く再現性を得るには不十分である。またヘッドスペース法でも容器と揮発性成分の物性をかなり考慮する必要がある。一方、J. Pawliszyn が考案<sup>11)</sup>した固相マイクロ抽出器 (SPME) は、1993 年に製品化した抽出器で、有機溶媒などの抽出操作を行わずに微量の揮発性物質を直接水溶液から吸着・抽出できる。そのことから幅広い分野で注目されている。Mathieu ら<sup>12)</sup>、Akiyama ら<sup>13)</sup>は焙煎コーヒー豆中の揮発性化合物、Giuffrioda ら<sup>14)</sup>は腐敗に近い牛肉ブイヨン、Panseri ら<sup>15)</sup>はバターそれぞれから  $n$ -Hxa をいずれも SPME 抽出器を用いた方法で確認を行っている。

そこで福島市の食中毒事件の原因物質に青味臭成分が関与したとのことから、この SPME 抽出器を用いて白インゲン豆水溶液の加熱による  $n$ -Hxa や  $n$ -Hx0 の挙動から再度、食中毒原因物質の検証を行うことを目的とした。

### 実験方法

#### 1. 試料および方法

##### 1) 試料

白インゲン豆：白花豆 北海道産、購入日；2010 年 8 月 15 日から 2010 年 12 月 25 日の間に市販されていたものを購入した。試料は購入後、直ちに抽出・分析を行った。その他、スープの具材である、ニンジン、玉ねぎ、ベーコンは、市販品を使用した。

##### 2) 試薬

$n$ -ヘキサナール (和光純薬)、 $n$ -ヘキサノール (和光純薬)、それぞれの化学構造式を Figure 1 に示した。 $n$ -ヘキサナールおよび  $n$ -ヘキサノール混合標準溶液：両化合物の標準原液 1000ppm から適時メタノールで希釈して作製した。その他の試薬は特級品を用いた。



Figure 1. The chemical structures of  $n$ -hexanal (left) and  $n$ -hexanol (right)

#### 3) 試料の調製

白インゲン豆を一晩 (6~12 時間) 水に浸漬した後、フードプロセッサーで粉碎する。試料は次の 3 試料を調製し、アルミ箔で覆った SPME 抽出器用バイアル瓶に入れた。①白インゲン豆；豆粉末 1.0g に蒸留水 10mL、②白インゲン豆+スープの具材：白インゲン豆粉末 1.0g に蒸留水 10mL、ニンジン 4.0g、玉ねぎ 4.0g、ベーコン 1.0g を混合しみじん切りにした、③白インゲン豆+L(+)-アスコルビン酸；白インゲン豆粉末 1.0g に蒸留水 10mL、アスコルビン酸 4mg を添加した。以上①~③の水溶液試料を 40℃、50℃、60℃、80℃の 4 段階に設定し、各 5、10、15、20、25、30 分の加熱時間で加熱し、得られた水溶液を GC および GC/MS 用の試験溶液とした。

#### 4) 装置

##### 1) GC 分析条件

SHIMADZU キャピラリー型 GC-14B

カラム：DB-5 (30m×0.250mm、膜厚 0.50  $\mu$ m)

キャリアガス：He, 15mL/min

検出器：水素炎イオン化検出器

カラム温度：40℃ - 3 分保持、10℃/min 昇温、最終温度 220℃ - 3 分保持、注入口温度：220℃、検出器温度：220℃

##### 2) GC/MS 分析条件

SHIMADZU GC-17A/QP5050A

カラム：DB-5 (30m×0.250mm、膜厚 0.50  $\mu$ m)

キャリアガス：He

検出器電圧：70eV

カラム温度：40℃ - 3 分保持、10℃/min 昇温、最終温度 220℃ - 3 分保持、注入口温度：220℃、インターフェース温度：220℃、測定方法：スキャン m/z40~m/z200

##### 3) 固相マイクロ抽出 (SPME) 分析条件

SPME ファイバーアッセンブリー：50/30  $\mu$ m ジビニルベンゼン/ポリジメチルシロキサン

キャピラリーガスクロマトグラフ 14A 型 (SHIMADZU)、カラム：DB-5 (30m x 0.25mm)、カラム温度；40℃ (3) -10℃/min. -180℃ (3)、注入口温度：220℃、検出器：220℃、キャリアガス：He

各温度設定で得られた白インゲン豆水溶液から加熱により遊離する揮発性成分を SPME 抽出器のファイバーシリンジを 15 分吸着・抽出し、続いてファイバーシリンジを GC に 5 分間注入し分析を行い、GC/MS で確認を行った。ファイバー先端の充填剤は、その都度 150℃で 5 分間空焼きを行った後に使用した。

## 実験結果

### 1. 白インゲン豆中の青味臭成分の確認

白インゲン豆粉末 1.0 g と蒸留水 10 mL に 10 ppm の混合標準溶液 (a) および上記同様の試料水溶液 (b) から抽出したときのガスクロマトグラムを Figure 2 に示した。

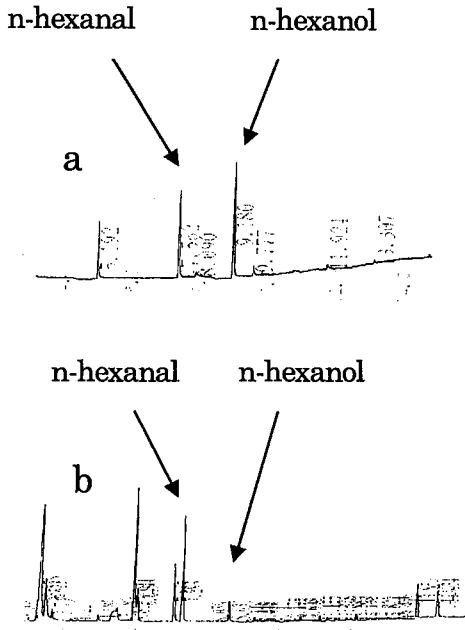


Figure 2. GC chromatograms of 10ppm authentic mixed standard (a) and extracted solution (b)  
Operating conditions: DB-5 column (30m)  
Column tem. 40(3)—10/min.—220(3)

両成分のガスクロマトグラムから n-Hxa は約 7 分、n-Hxo は約 9 分にピークが得られた。両成分が溶出する保持時間の前後には妨害ピークを認めることはなく、良好な分離が得られた。また、昇温プログラム条件からも 1 試料の分析に要する時間は 15 分以内であることが分かり、迅速な分析条件が得られた。両成分ともクロマトグラム上で 1ppm 以上の濃度が存在すれば分析は可能であった。

Figure 3 に GC/MS 分析で得られた試料中の n-Hxa および n-Hxo のスペクトルを示した。上段は n-Hxa の GC/MS スペクトルを示している。m/z 100 は n-Hxa の分子イオンピーク  $C_6H_{12}O^+$  に相当した。また m/z84 は  $C_6H_{12}^+$ 、m/z56 は  $C_4H_8^+$ 、m/z44 は  $C_3H_8^+$  のそれぞれはフラグメントイオンピークに帰属し、n-Hxa であることが確認できた。下段は n-Hxo のスペクトルを示した。m/z102 は n-Hxo の分子イオンピーク  $C_6H_{14}O^+$  に相当し、m/z84 は  $C_6H_{12}^+$ 、m/z56 は  $C_4H_8^+$ 、m/z43 は  $C_3H_7^+$  のフラグメントイオンピークに帰属でき、n-Hxo であることが確認できた<sup>16)</sup>。

### 2. 加熱温度別による青味臭成分の推移

GC で得られた n-Hxa および n-Hxo のピーク面積値を縦軸、加熱時間を横軸に表し、それぞれ加熱温度別に両成分の推移を Figure 4 に示した。両成分を検出しない白インゲン豆水溶液を用いて、0 分から 5 分間隔で 30 分まで 40℃、50℃、60℃および 80℃で加熱を行った。それぞれの加熱温度によるパターンは、40℃と 50℃および 60℃と 80℃が酷似していた。特に 40℃、15 分のときの

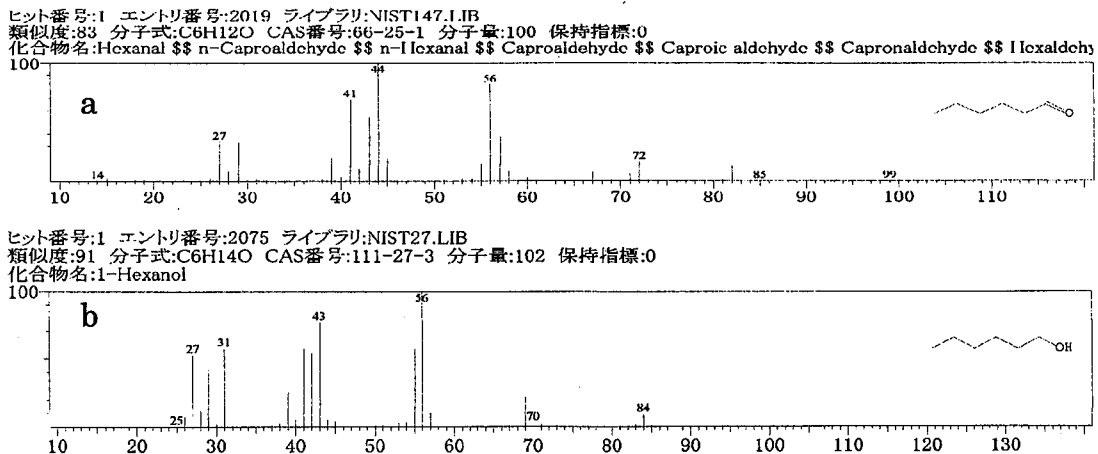


Figure 3. GC/MS spectrum of the extracted n-hexanal (a) and the extracted n-hexanol (b)

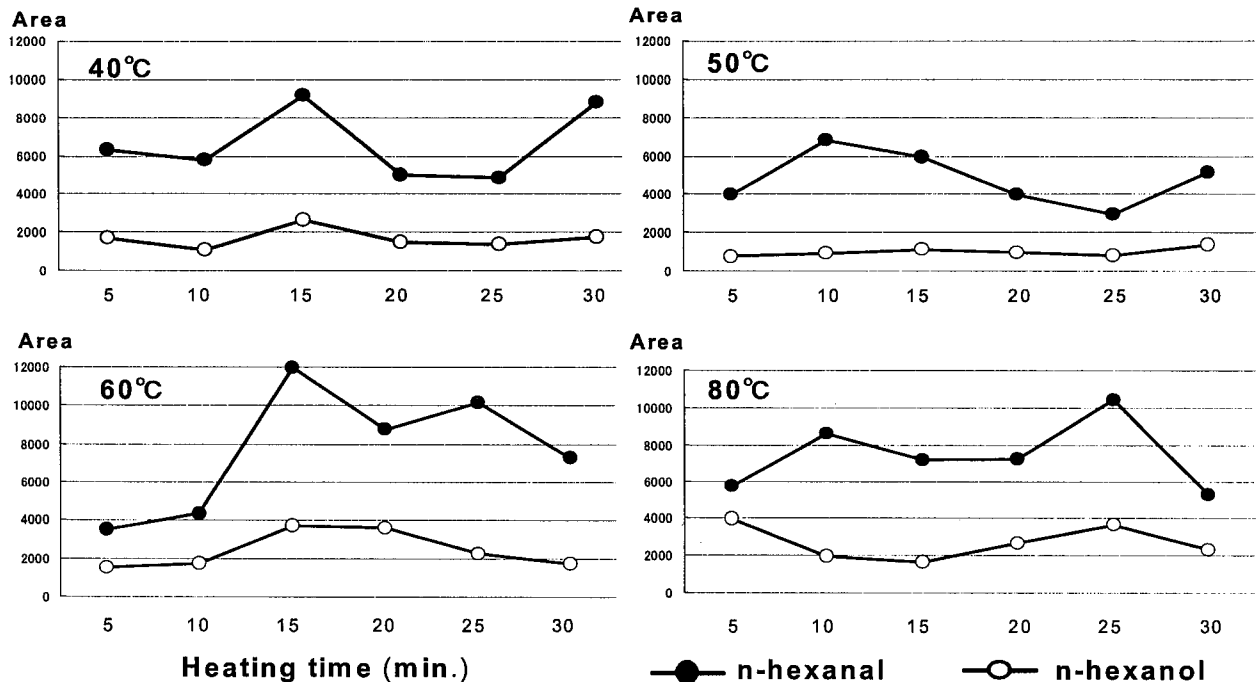


Figure 4. Relation between heating temperature and heating time of n-hexanal and n-hexanol in navy beans

生成量は、10分のピーク面積比の約1.6倍増加していた。また、40°C、25分から30分にかけて、25分のときの約2倍に増加していることが分かった。この傾向は50°Cのときでも幾分見られたが、40°Cの変量よりも小さかった。一方、60°Cでは10分から15分の間で最も多い生成量であり、約3倍増加していた。しかし、80°C、15分まででは、その様な挙動は特に観察されなかった。60°Cおよび80°Cにおける25分から30分にかけてn-Hxaの減少が見られ、80°Cでは2分の1に減少していた。しかし、n-Hxoは全ての加熱温度でn-Hxaほどの大幅な変動を示さなかった。

### 3. 80°Cの加熱時間による青味臭成分の推移

Figure 5に白インゲン豆試料(以下 白豆試料)、シチュー具材試料(以下 シチュー試料)、アスコルビン酸添加試料(以下 アス酸試料)の3試料を0分から5分間隔で30分まで80°Cで加熱をしたときのn-Hxaおよびn-Hxo加熱開始5分までのn-Hxaの生成は、シチュー試料、白豆試料、アス酸試料の順で少なくなっていることが分かった。シチュー試料は、加熱開始5分から10分までで約3分の1に減少し、15分以降ほぼ一定で推移した。の推移を示した。縦軸および横軸はFigure 4と同様で白豆試料は5分の加熱時間では、シチュー試料の約2分の1の生成であったが、10分以降は3試料のうちで最も

高く推移した。特に25分時のn-Hxa生成量は急激に増加し30分時には著しく減少をした。アス酸試料は、加熱開始から15分までの生成量は少なかった。その後は増減の繰り返しであった。30分時では、白豆試料、アス酸試料、シチュー試料の順に少なくなっていた。一方、n-Hxoの生成は、3試料ともn-Hxaほどに大きな変動は観察されず、白豆試料の生成量が最も多く、シチュー試料とアス酸試料がほぼ同量で推移した。

## 考 察

### 1. 分析条件の検討

白インゲン豆水溶液から加熱により遊離する青味臭成分、n-Hxaやn-Hxoを対象としたGC分析条件を検討した。両成分の物性からも弱酸性カラムであるDB-5が適していると考えられた。また多数の揮発性成分が予想されるので昇温プログラム条件を検討し、可能な限り迅速性のある分析条件を作製した。その結果、n-Hxaは7分台、n-Hxoが9分台に溶出ピークが認められた。両成分が溶出する前後に妨害ピークが認められず分離は十分であった。また、1試料15分以内と迅速性のある良好な分析が可能であった。さらに、GC/MSによる両成分は、脂肪族アルコールや脂肪族アルデヒド類であるため分子イオンピークの検出が認められにくい物性であった。

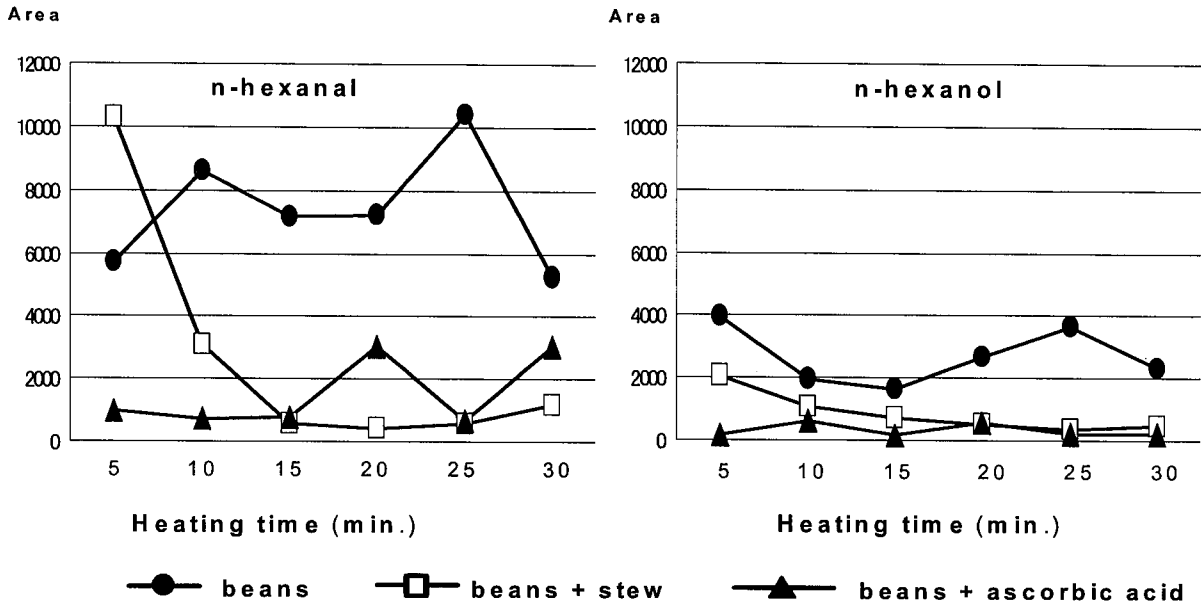


Figure 5. Behavior of n-hexanal and n-hexanol and the relation between the heating temperature of 80°C and heating time in three samples

しかし、フラグメントイオンピークは十分であった。

福島市の食中毒は、当初からシチューが疑われたことから、今回の試料は水溶液から直接抽出することが必要と考えた。江花ら<sup>11)</sup>は両成分をエーテル抽出の操作を行っていることから、エーテルやn-ヘキサンなど適当な有機溶媒に溶解し、減圧濃縮により有機溶媒の留去を試みた。しかし、減圧度や水浴温度を緩やかに行ったにもかかわらず、両成分は溶媒と共に留去され検出することはなかった。ヘッドスペース抽出法もヘッドスペース内の温度の確保、スペース内と目的物質の揮発力のバランスが確保できず、十分な量を検出するに至らなかった。

水溶液からの揮発性成分を効率良く抽出が可能であると報告されているSPME抽出器に着目した。このSPME抽出器先端に装着しているファイバーシリンジの充填剤は、分析成分の種類によって使い分ける必要があった。今回の実験から水溶液に直接浸して吸着・抽出が可能かどうか検討することにした。種々検討した結果、ジビニルベンゼン/ポリジメチルシロキサン充填剤を水溶液に浸すことが可能であることが分かった。そこでMathieuらが報告<sup>11~15)</sup>しているSPME/GC・MSによる食品中からの揮発性成分の抽出方法を参考に、水溶液に浸す時間およびGCへの脱着時間の検討を行った。SPME抽出器の充填剤付きのファイバーシリンジをジュアル瓶中のn-Hxaおよびn-Hxo含有の水溶液にそれぞれ5、10、15、20分間浸し、吸着・抽出時間を調べた。その結果、15分間

最も感度が良好であった。次にこのシリンジをGCに注入し脱着させる時間を調べたところ5分間で十分であることが分かった。

## 2. 原因物質の検索

Figure 4に示したように40°Cのときのn-Hxaは、15分と30分で増加が見られた。菅原<sup>17)</sup>は、枝豆(未熟大豆)を長期間冷凍保存しても不快臭成分であるn-Hxaを容易に生成すると述べている。40°Cの加熱温度では、白豆試料中のリノール酸分解酵素の活性化が関与し始めたと思われた。n-Hxoは著しい増加もなくほぼ一定であった。白豆中の多種の酵素と脂肪酸との関係がないことを伺わせた。50°Cの加熱のときはn-Hxa、n-Hxoとも大幅な増加は観察されることはなく、30分まではほぼ一定の推移をした。60°C、80°Cにおけるn-Hxaはやや増加傾向を示した。加熱温度が高くなるにつれて酵素が活性化したと思われた。特に40°Cおよび60°Cともに加熱時間が10分より15分のときの方が約3倍に増加した。この増加は50、80°Cでは得られない最も高い生成であった。このことは白インゲン豆中のリポオキシナーゼの活性によりリノール酸からn-Hxaが生成したと推定した。De Lumenら<sup>7)</sup>はリノール酸からn-Hxaの生成過程にこの酵素の関与が高いことを確認したと述べていることと類似していた。その後も60°Cと80°Cでは増加傾向を示した。しかしながら、25分から30分にかけてn-Hxaの急激な減少が観察された。この減少は80°Cの方が60°Cよ

り顕著で加熱温度での酵素の失活によるものと判断した。加熱温度の高い 80℃の方が酵素の影響が強く表れたものと思われる。一方、n-Hxo は、n-Hxa ほど大きな増減を示さず、ほぼ一定で推移していることが分かった。加熱による脂肪酸からの生成に酵素が関与していないと推定した。

今回、80℃、30 分加温による急激な減少が見られたので、あらためて水溶液中の n-Hxa および n-Hxo の挙動を調べた。その結果、n-Hxa が検出されたにも関わらず、n-Hxo はほとんど検出されることはなかった。そのときのジュアル瓶のヘッドスペース内では n-Hxa は全く検出されないにも関わらず、n-Hxo は認められた。このことは n-Hxo の溶解度あるいは揮発性が n-Hxa より強いことを表している。従って、n-Hxa や n-Hxo が食中毒の原因物質であると仮定するのなら、n-Hxa はシチューに残留し、n-Hxo は揮発し、もはやシチューに残留していないと思われた。しかしながら、食中毒事例の場合は、白インゲン豆入りのシチューが提供されているので、あらためて野菜類を加えた試料からの両成分の増減について調査する必要があると判断した。

シチューの調製は、江花らの報告に従って野菜類を調達した。試料は実験方法 3) 試料の調製に示した。シチューに用いられる野菜類には、特にアスコルビン酸 (以下 Asc) が多く含有されていることから、具材から得られる Asc 量を食品成分表<sup>18)</sup>から求め、その同量の Asc を添加した試料にした。また、江花ら<sup>1)</sup>の官能試験では、生の白インゲン豆は固く、60℃、30 分間加熱しただけでは喫食できない。80℃、30 分で、やや固いものの喫食は可能であると述べている。このことは 80℃以下、30 分以内の加熱調理では、喫食も嗜好性においても不十分であることが分かった。

そこで、先の調査で最も顕著な結果が得られた 80℃の加熱温度、実際の給食で調理されたときの加熱温度を鑑み 80℃に限定した。加熱開始 5 分後における 3 試料中で n-hxa が最も多かったのは、シチュー試料で、白豆試料、アス酸試料の順に少なくなった。シチュー試料の n-Hxa が一時的に多くなったのは、具材に用いたニンジンにアスコルビナーゼが多く含まれ、この酵素が活性化すると、Asc が速やかに破壊され<sup>19)</sup>、そのため n-Hxa の生成が増加したと推定した。10 分まで急激な減少が続き、それ以後加熱時間と共に徐々に減少し 30 分までほぼ一定で推移した。次に白豆試料は、5 分時にはシチュー試料より生成が少なかったが、加熱時間と共に増加傾向に転じた。

この生成は他の試料と比較しても多かった。この増加は 25 分まで続いた。リポオキシナーゼの活性が関与していると推定された。25 分から 30 分時には急速な減少が見られた。リポオキシナーゼは 80℃、30 分の加熱により失活し、リノール酸から n-Hxa の生成経路が阻害されたからと推定した。東ら<sup>9)</sup>が豆中のリポオキシナーゼを失活させると n-Hxa などの生成のない豆乳が開発できたと述べている減少パターンと似ていた。一方、アス酸試料は、加熱開始から 30 分までの n-Hxa の生成量は、20 分から 30 分の間で変動が見られたものの全体として大幅な変動は観察されなかった。このことはアス酸試料中の Asc 量はほぼ添加量がそのまま残存し、Asc が n-Hxa の生成を阻害していたためと考えた。30 分時の n-Hxa の生成は、白豆試料、アス酸試料、シチュー試料の順に少なくなった。生成が最も少なくなったシチュー試料は、試料中のアスコルビナーゼが加熱により失活したために Asc が残存し、n-Hxa の生成が阻害されたと考えた。

一方、n-Hxo は 3 試料とも大幅な変動は観察されなかった。n-Hxo の生成は、白豆試料、シチュー試料とアス酸試料がほぼ同等で推移した。しかも 25 分から 30 分時に顕著な挙動を示すことはなかった。

25 分から 30 分にかけて白豆試料中の n-Hxa の著しい減少に対してシチュー試料、アス酸試料の n-Hxa の生成にどのような影響をしているのか、25 分から 30 分までの範囲をピックアップし、その抑制率を Table 1 にまとめた。抑制率は白豆試料で得られた n-Hxa および n-Hxo の GC ピーク面積値から、各試料で得られた両成分の GC ピーク面積値を差し引いて白豆試料の GC ピーク面積値で除した数字を百分率で表した。

Table 1. Inhibition ratios (%) of n-hexanal and n-hexanol

heating time (min)	n-hexanal		n-hexanol	
	ascorbic acid	stew	ascorbic acid	stew
25	94	95	94	90
30	42	77	81	79

まず 25 分時におけるアス酸試料とシチュー試料の抑制率を比較すると、アス酸試料による n-Hxa、n-Hxo とも 94%と両成分の抑制率は同等で高率を示した。Asc による酸化防止などの効果が推定された。また、シチュー試料では n-Hxa は 95%、n-Hxo では 90%と 2 試料ともほぼ同じ抑制率が得られた。この加熱時間では両成分の生成はかなり抑えられていたことになる。Asc 自体や野菜類



に含まれる Asc の関与が考えられた。次に 30 分時を見ると、アス酸試料では n-Hxa は 42%、n-Hxo が 81%であった。シチュー試料では、n-Hxa は 77%、n-Hxo が 79%を示した。両成分ともシチュー試料よりアス酸試料の方が低い抑制率であることが分かった。その分、30 分の加熱では Asc 単独は、Asc の分解が多かったので n-Hxa の生成が増加したとも言える。いずれも 25 分よりも僅か 5 分だけ長い加熱であったにも係らず、n-Hxa の生成に対して 35%と大差を生じた。Asc の存在が強く関与していると思われた。林<sup>20)</sup>は Asc 単独でも 100℃の加熱や pH などに対してアスコルビナーゼの存在があれば安定していると述べていることから、試料に添加した Asc にはアスコルビナーゼの存在はあり得ないことから、加熱による酸化など分解が起きて抑制効果が減少し始めていたと推定した。Asc は n-Hxa の抑制効果に深く関係していることが示唆された。さらに、シチュー試料の抑制率が 77%であったことは、決して高い抑制率であったとは言えない。今回の実験で水溶液中の n-Hxa は、n-Hxo より残留性が高いことを明らかにしているの、給食時のシチュー中の n-Hxa および n-Hxo の変動は、実験で得られた n-Hxa および n-Hxo の変動と同様な挙動をしていたと考える。白インゲン豆の柔らかさからすれば 30 分以上加熱が理想と思われるが、n-Hxa や n-Hxo の豆の酵素活性を阻害し、アスコルビン酸の分解を抑えることができる条件は極めて難しいと考えたが、Tran<sup>21)</sup>は大豆の保存には酸素を吸収させることが、n-Hxa 量を低下させる方法であるとも述べている。また、Madhujithら<sup>22)</sup>は、インゲン豆の外皮の色による抗酸化活性を比較しているが、白色豆は着色豆より弱かったという結果を報告した。いずれにしても調理時間の不足が元で n-Hxa などの生成を抑制できなかったことから吐き気、嘔吐など中毒症状を引き起こしたと推定した。

## 要 約

SPME 抽出器を用いて白インゲン豆水溶液中から n-ヘキサナール、n-ヘキサノールを吸着・抽出し、迅速性のある分析法を作製した。この分析法を用いて白インゲン豆試料、アスコルビン酸添加試料、シチュー具材試料について 40℃から 80℃の 4 段階で、0 分から 30 分までの加熱時間内での n-ヘキサナールおよび n-ヘキサノールの挙動を調査した。その挙動から鑑みてシチュー具材試料に残留した n-ヘキサナールが原因で二次的な中毒症状を呈したと推定した。

## 文 献

- 1) 江花恭子、斉藤公男、新村牧子、高橋美穂子 豆類の加熱によるデンプン粒と青味臭成分の変化について 白いんげん豆生煮えによる食中毒事件の解明の一環として 福島県衛生公害研究所年報 3, 76-84 (1986).
- 2) 林原亜樹、衛藤真理子、肥前昌一郎 白インゲン豆による食中毒に伴うレクチン活性の分析事例 福岡市保健環境研究所報 NO. 32, 101-104 (2007).
- 3) 済田清隆、野口有三、渡部健二郎、市川博道 インゲン豆中のレクチンによる健康被害について 横浜市衛生研究所年報 (46) 105-107 (2007).
- 4) 杉浦義昭、上田泰人、田中敏嗣、葉山康之、吉川一哉、青木伸實 加熱不足の白インゲン豆喫食による健康被害について 神戸市環境保健研究所報 34, 47-49 (2006).
- 5) 果物に含まれる香り成分表 7-1 [www.geocities.jp/choji\\_kashima/Foodschem/Foodschem7.pdf](http://www.geocities.jp/choji_kashima/Foodschem/Foodschem7.pdf)
- 6) BOATRIGT W. L., LU G Hexanal Synthesis in Isolated Soy Proteins. J. Am. Oil Chem Soc. 84 (3) 249-257 (2007).
- 7) De LUMEN B O., STONE E J., KAZENIAC S. J. FORSYTHE R. H. Formation of volatile flavor compounds in green beans from linoleic and linolenic acids. J. Food Sci. 43 (3) 698-702 (1978).
- 8) 鈴木秀之、富山大輔 大豆の青臭さの原因である n-ヘキサナールを分解できるアルデヒドデヒドロゲナーゼのスクリーニング 大豆タン白質研究 11, 67-70 (2008).
- 9) 東成章、今泉幸彦 全脱脂臭大豆粉製造の基礎技術 食品と科学 増刊号 1987, 108-109 (1987).
- 10) 大豆の科学 初版、第 1 刷：山内文男、大久保一良編、p65 株式会社朝倉書店 1992 年 6 月
- 11) SPME ガイド 第 2 版 b クロマト分析試料の抽出/濃縮/導入 固相マイクロ抽出法の原理と使用法 シグマアルドリッチジャパン株式会社
- 12) MATHIEU F., MALOSSE C., FRE'ROT B., Identification of the Volatile Compounds Released by Fresh Coffee Berries at Different Stages of Ripeness. J. Agric. Food Chem. 46 (3) 1106-1110 (1998).
- 13) AKIYAMA M., MURAKAMI K., OHTANI N., IWATSUKI K., SOTOYAMA K. Analysis of Volatile Compounds

- Released during the Grinding of Roasted Coffee Beans using Solid-Phase Microextraction. : J. Agric. Food Chem. 51, (7) 1961-1969 (2003).
- 14) GIUFFRIDA F., GOLAY Pierre-Alain, DESTAILLATS F., HUG B., DIONISI F. Accurate determination of hexanal in beef bouillons by headspace solid-phase microextraction gas chromatography mass spectrometry. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 107 (11) 792-798 (2005).
  - 15) PANSERI S., SONCIN S., CHIESA L. M., BIONDI P. A., A headspace solid-phase microextraction gas chromatographic mass spectrometric method to quantify hexanal in butter during storage as marker of lipid oxidation. Food Chem 127(2), 886-889 (2011).
  - 16) 有機化合物スペクトルデータ集 第1刷、中西香爾、梶原正宏、堤憲太郎 訳 株式会社講談社 1982.5.
  - 17) 菅原悦子 枝豆(未熟大豆)の冷凍保存による香气成分の変化 日本家政学雑誌 45(6), 545-548 (1994).
  - 18) 日本食品成分表 五訂増補 食品成分研究調査会編 医歯薬出版株式会社 2008年2月
  - 19) 村上美代子、佐藤洋子、永江春江 園田学園女子大学論文集 (10), 9-15 (1975).
  - 20) 林宏子 食品中のビタミンCの安定性に関する基礎的検討 調理科学 26(1), 12-26 (1993).
  - 21) TRAN Q. K., TAKAMURA H., KITO M. Dried Soy Milk with Low Content of n-Hexanal. Biosci. Biotechnol Biochem. 56(3) 519-520 (1992).
  - 22) MADHURJITH T. SHAHIDI F. Antioxidant activity of common beans J. Food Lipids 11(3), 220-233 (2004).

## 原著論文

### 鍋加熱による焼き芋の簡易調理法の開発—ガスコンロの場合—

品川弘子 根本勢子

#### Study on Convenient Method of Cooking for Baked Sweet Potato in Pot — Case of Gas Cooker —

Hiroko SHINAGAWA and Seiko NEMOTO

The cooking for baked sweet potatoes in Japanese deep frying pot have been tried out to obtain the equivalent to Ishiyaki-imo cooked by heating gently in a mass of pebbles, is known to become sweet by the activation of  $\beta$ -amylase at appropriate temperature. The sweet potatoes wrapped with aluminum foil were heated gradually from 30 to 95°C for 30 or 35 min. by weak caloric force of gas cooker. After 15 min. heating, they were turned over. Heating conditions were tested for the temperature and duration. It was found that the heating temperature rising from 30 to 70°C and heating for 20 min. can give the highest saccharinity. The sweetness was equivalent to that of Ishiyaki-Imo and higher than that of the oven cooking. The sensory evaluations with respect to the sweetness and total evaluation indicated that the above method gives significantly better than that with the oven cooking.

keywords: baked sweet potato, cooker, saccharinity, sensory analysis, pot

#### 1. 緒言

焼き芋といえば一般に「石焼き芋」がもっともおいしいと言われている。石焼き芋は鉄板の箱の中に熱した小石を敷き詰め、その上にサツマイモを置か、石をイモにかけるかして、焼けた小石の熱によって穏やかに約 50 分程度加熱したものである<sup>1)</sup>。サツマイモにはデンプンを麦芽糖に分解する  $\beta$ -アミラーゼが多く含まれており<sup>2)3)4)</sup>、この酵素が加熱中に最適温度(55~65°C)で十分に作用すると、糖度が増えて甘味が増すため「石焼き芋」のようにゆっくり時間をかけて加熱したほうがおいしいとされる<sup>5)</sup>。酵素作用は温度に依存しサツマイモを 60~80°C にゆっくり加熱した際マルトースへの転化が速いとされる<sup>6)</sup>。サツマイモの貯蔵中にも行われ、加熱時間が長いと糊化度が高く、糖の生成量も多い<sup>6)</sup>。また、加熱温度については 30~60°C とする説<sup>8)</sup>や 30~65°C とする<sup>9)</sup>等の報告がある。植物性の多くの酵素は 40~60°C の温度に比例して反応するが、最適温度を超えると反応が鈍くなり 60~

70°C 以上で失活し<sup>10)</sup>、焼き芋の場合加熱 30 分で 90% が失活する<sup>11)</sup>。失活の原因となる要因としては、熱の外に pH、塩濃度、溶媒、他の酵素による作用などが知られている<sup>12)</sup>。以上のように、サツマイモの甘味を引き出す調理法は諸説あるが、加熱温度や加熱時間と糖度の関係が曖昧である。

近年は石焼き芋に準じた調理方法として、家庭では一般にオーブンや電子レンジ、蒸し器などが使われているようである。これらのうち、オーブンの伝熱方法は、庫内の対流熱、天板からの伝導熱、庫壁からの放射熱に起因することから、もっとも石焼き芋に近い「焼き芋」が作れるのではないかと推察される。

一方、オーブンや石焼き加熱法の伝熱と同様の条件設定の可能性がもっとも高い調理器として、鍋を使用した加熱(以下、「鍋加熱」)が考えられる。

そこで本実験では、おいしい「焼き芋」を手軽に作る調

理法の開発を目的として「鍋加熱」により焼き芋を調製し、加熱温度や加熱時間を検討し若干の結果が得られたので報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料

実験に用いたサツマイモ(紅アヅマ:千葉県産)は9月末~10月末までの期間に同一販売者から購入し、購入後3日以内に実験に用いた。購入後は室温(23±2℃)で保存した。一般的に芋の形状は中央部より両端が細くなるが、なるべく形の整った芋を選び(中央部の直径5.2±0.4cm)、皮付きのまま両端を切り落とし、長さ14.0±0.2cmに揃え(1本の重量:190~200g)、各調理方法の試料に用いた。

### 2.2 調理方法

「鍋加熱」による焼き芋のおいしさを比較検討するため、オープン、蒸し器、電子レンジによる調理も併せて行った(以下、「オープン加熱」「蒸し加熱」「電子レンジ加熱」)。いずれも竹串を刺し、串がすっと刺さった段階を加熱終了の目安とした。

#### 2.2.1 鍋加熱

鍋加熱法として家庭用の天ぷら鍋(片手付き:直径20.0cm、高さ15.0cm、ヒロシヨウ製)を用いた。鍋を用いてオープン加熱および石焼と同様な熱伝導を可能とするため、サツマイモはアルミ箔で二重に包んだ。アルミ箔は鍋底に芋が直接当たり過度に焦げるのを防ぐため一度軽く丸めて皺を作り、凹凸状態にしたものを用いた。試料用のサツマイモ2本を鍋に入れ、卓上ガスコンロ(KG-11B、リンナイ製)を用い弱火で加熱した。蓋には二枚重ねにしたアルミ箔を用い、中央に2箇所穴を開け(各直径0.6cm)、ここから防水型デジタル温度計(MODEL SK-250WP II-K、佐藤計量器製作所製)の温度センサーを差し込み、芋の中心温度および鍋内の温度を測定した。温度は室温から95℃まで2~3分毎に測定した。予備実験は数回を行い、鍋内の温度を200℃以内、弱火で30~35分の加熱を目安として実験を行い、これらの条件下で5回実施した。

#### 2.2.2 オープン加熱

オープン(オープンレンジ EMO-FZ4、三洋電機製)の天板中央に試料用サツマイモ2本を置き、メーカー添付の冊子に基づき、余熱無し、250℃、40分間の条件下で加熱した。実施回数は3回とした。

#### 2.2.3 蒸し加熱

家庭用の蒸し器(直径27cm、高さ20.5cm:鍋2個の組合せ)の下鍋に常法通りに水を入れ、中敷きの上に試料用サツマイモ2本を置き、室温から卓上ガスコンロ(上に同じ)を用い中火で45分間加熱した。蓋の蒸気抜き穴にサーミスターのセンサーを差し込み、芋の中心温度が95℃に安定したとき消火した。実施回数は3回とした。

#### 2.2.4 電子レンジ加熱

電子レンジ(オープンレンジ:EMO-FZ4、三洋電機製)のメーカー添付の冊子に基づき、ラップで包んだサツマイモ2本を700Wで約4分間加熱し、加熱後、庫内から取り出し、ラップをしたまま5分間蒸らした。実施回数は3回とした。

## 2.3 糖度の測定

予めセラミック製のおろし器ですりおろした生および加熱したサツマイモをブレンダー(Oster Blender ST-2、OSAKA CHEMICAL 製)付属のガラス容器(容量:250ml)に20gを精秤し、希釈倍数が4~5倍となるように水を加え、水と共に60秒間磨砕し、ろ過後の液を糖度計(APAL-1、アタゴ製)で測定した。生および加熱後の糖度は次式により求めた<sup>13)</sup>。すなわち、糖度=糖度計の読み(Brix%)×希釈倍数×100/(100-重量減少率(%))として算出した。測定部位は各調理法に用いた1本の芋を3等分し、その中心部から切り取った円柱(高さ2.0±0.2cm)を各測定し、1本分の値とした。測定回数は各調理法の実施回数と同様とした。

## 2.4 色調

分光測色計(CR-13、コニカミノルタ製)を用いてハンター尺度のL・a・b値を測定した。測定部位は糖度と同様とし、その切り口の断面について中心部およびその外側を含めた5箇所を測定した。

## 2.5 官能評価

2点試験法により、「鍋加熱」および「オープン加熱」による焼き芋の2種類について、「色」「風味」「食感」「甘味」「総合評価」の項目を評価した。パネルは東京聖栄大学健康栄養学部の女子学生30人とし、同大学官能評価室にて平成23年10月25日に実施した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 鍋加熱による加熱温度および加熱時間

#### 3.1.1 鍋内の温度

皺状のアルミ箔で二重に包んだサツマイモ 2 本を鍋で加熱した場合の加熱時間と芋の中心温度の変化を Figure 1 に示した。加熱開始時の芋および室温は  $25.2 \pm 0.3^\circ\text{C}$  であった。

鍋内の温度は加熱後 5 分で  $150^\circ\text{C}$ 、10 分～15 分後には  $170^\circ\text{C} \sim 190^\circ\text{C}$  に上昇し、その後消火するまでの 35 分間は約  $200^\circ\text{C}$  を保持した。しかし、加熱 15 分の時点で蓋を取り芋の天地変えを行うと、一旦  $130^\circ\text{C}$  程度まで急降下するが蓋をした後再び  $200^\circ\text{C}$  近辺まで上昇した。芋の天地変えにかかった時間は 40～50 秒であった。

#### 3.1.2 芋の温度

芋の中心温度は加熱 35 分間で  $25^\circ\text{C}$  から  $95^\circ\text{C}$  まで直線的に上昇し、天地変えを行った 15 分は  $60^\circ\text{C}$  近辺であった (Figure 1)。竹串がすっと刺さった 30 分以降は徐々に焦げ臭が強くなったので 30 分で消火するのが望ましいと思われた。天地変えは芋の周りの焼き色を均等に付与するため、また、加熱を均等にするために行った。天地変えの際、芋の中心温度の急激な温度変化は観察されなかった。これはアルミ箔で二重に包まれているため鍋内の温度変化の影響を直接受けなかったことによると考える。

以上の結果から、「鍋加熱」では、芋を皺状のアルミ箔で二重に包み、弱火で加熱し、加熱開始後 15 分で芋の天地変えを行い、蓋をして再び 15 分加熱すれば焼き芋となることが認められた。そこで次に、温度計を使わずに、皺状のアルミ箔で二重に包んだサツマイモ 2 本を上の方法と同様な火加減(弱火)として加熱し、竹串がすっと刺さる時間を加熱終点としてみたところ、30 分間の加熱で同様な焼き芋が出来上がった。また、市販の鍋蓋を用いた場合も同様な焼き芋を得ることができた。蒸気抜き穴がない蓋の場合は、加熱と蒸気による温度上昇を適度に調節するため、鍋の淵から竹串の太さ分だけずらして蓋をした。測定値は平均値  $\pm 0.2 \sim 0.5$  の範囲であった。

次に糖度や色調の変化を調べ、従来の加熱方法と併せて比較・検討を行った。

### 3.2 調理法別の糖度

Figure 2 に調理法別の糖度および蒸発量を示した。糖度は生のサツマイモに対する加熱後の芋の相対的値として示した。「鍋加熱」の糖度は「石焼き加熱」の見かけの糖度とほぼ同様であった。ただし、石焼き芋(紅アズマ:

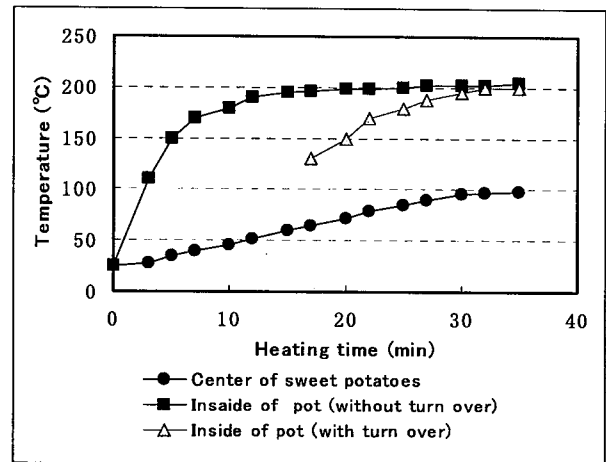


Figure 1 Temperature of center in sweet potatoes and inside of pot

千葉産)は屋台から購入したため、本実験の「鍋加熱」の重量変化率を使用し、見かけの糖度として算出した。測定値は平均値  $\pm 0.2 \sim 0.4$  Brix % の範囲であった。「オーブン加熱」と「蒸し加熱」の糖度には大きな差が見受けられなかったが、「蒸し加熱」は水分量が増えたため幾分糖度が低下したものと思われる。「電子レンジ加熱」の糖度がもっとも低く、「石焼き加熱」<sup>11)</sup>および「鍋加熱」の約 1/2 であった。以上の結果から、「鍋加熱」での焼き芋の甘さは石焼き芋とほとんど差異のない調理方法であることが示唆された。鍋蓋をずらして加熱した場合も同様の結果が得られた。

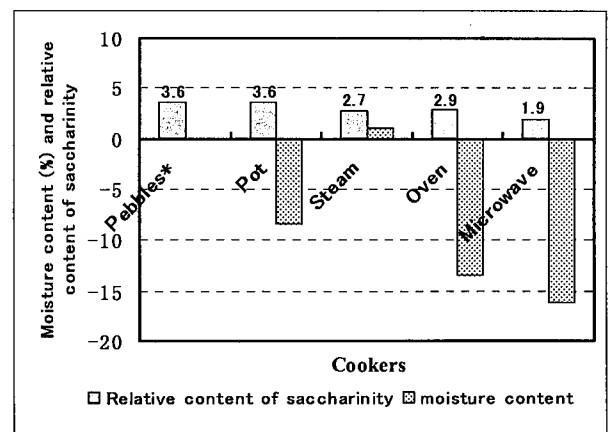


Figure 2 Saccharinity of different cookers

\* Apparent saccharinity was calculated by moisture content on pot.

### 3.3 加熱・昇温過程の糖度

「鍋加熱」における昇温過程の糖度は Figure 3 に示したように加熱開始時から経時的に増加し  $70^\circ\text{C}$  で生のサ

ツマイモの約 3.6 倍となった。測定値は平均値±0.2～0.4 Brix %の範囲であった。

今回の「鍋加熱」による焼き芋の実験では 70℃のとき、もっとも糖度の蓄積が高く、また、70℃以上の加熱では糖度の増加は期待されることが認められた。これは、加熱によりサツマイモに含まれるβ-アミラーゼが失活したためと考える。しかし、さらに 70～80℃の温度上昇は十分な糊化を促し<sup>14)15)</sup>、加熱開始から30～35分後の90～95℃まで加熱を行ったことで「石焼き加熱」に近い焼き芋が完成したと思われる。これらの結果から「鍋加熱」においては、焼き芋が完成するまでの30分間のうち、加熱開始から30～70℃までの温度上昇時間を弱火で20分間保つことが糖度の高い甘い焼き芋をつくるコツであると認められた。本実験で行った「鍋加熱」での焼き芋の調理法は理にかなったものとする。

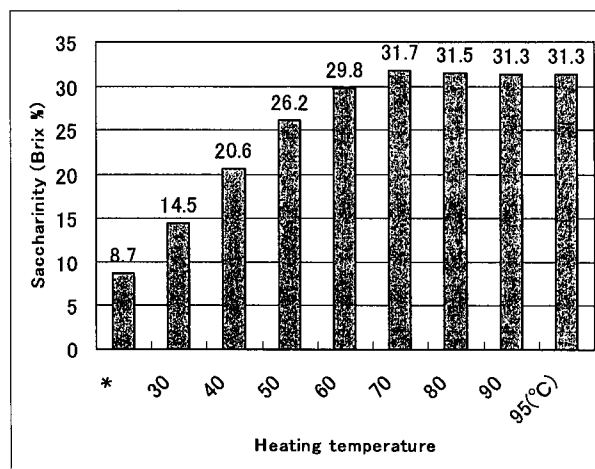


Figure 3 Changes of saccharinity of sweet potatoes with heating temperature (\*25.2±0.3℃)

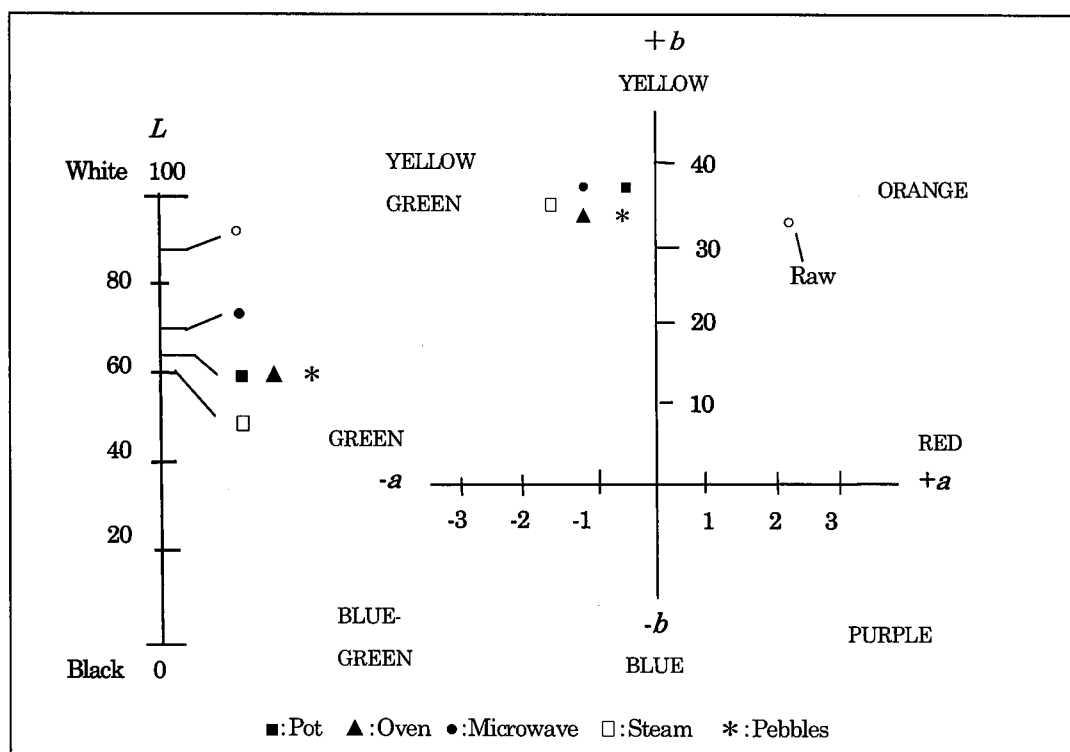


Figure 4 Color diagrams of Hunter's values of baked sweet potatoes

### 3.4 色調

各調理法で加熱したサツマイモと生のサツマイモの色調  $L \cdot a \cdot b$  値を測定し Figure 4 に示した。生の芋は明るく淡い黄色であったが、加熱により明度が低下した。 $b$  値には大きな変化は見られなかったが  $a$  値がマイナス方

向に移動し、淡い緑を帯びた黄色に変化した。 $a$  値の変化は蒸し芋において顕著に示され、この結果は肉眼的にも観察された。

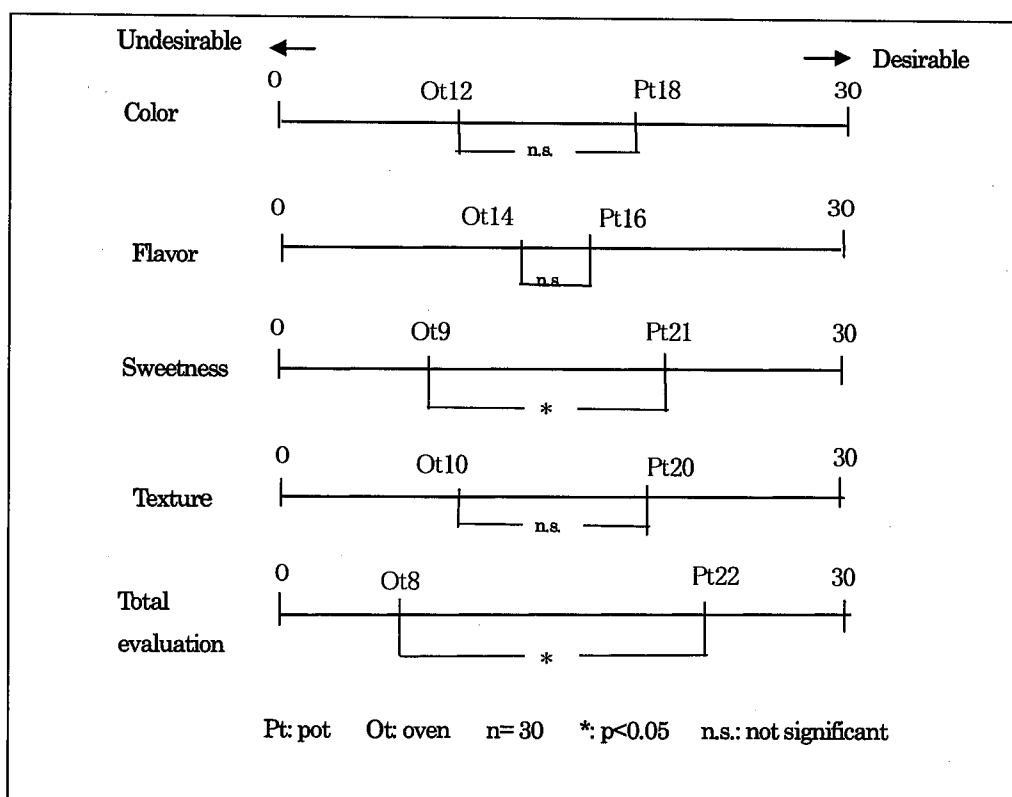


Figure 5 Grade of sensory analysis by paired preference test on baked sweet potatoes

### 3.5 官能評価

「鍋加熱」の焼き芋が食味に与える影響を調べるため、2点嗜好試験法により官能評価を行った。比較の焼き芋として「オーブン加熱」の焼き芋を用いた。有意水準  $\alpha = 5\%$  で検定し Figure 5 にその結果を示した。

「鍋加熱」の焼き芋が「オーブン加熱」の焼き芋に比べ、甘味および総合評価の2項目で有意に好ましいと評価されたが、色調、風味および食感には有意差は得られなかった。また、生のサツマイモと加熱後のサツマイモでは肉眼的な色調差が観察されたが (Figure 4)、加熱後の焼き芋としての色調間には差が見られなかった。「鍋加熱」は「オーブン加熱」より糖度が高く (Figure 2)、甘かったことが食味の評価に結びついた結果であった。

つまり、「鍋加熱」の調理法は「オーブン加熱」より甘く、「石焼き芋」と遜色ないと評価されたと考える。

### 4.1 要約

おいしい焼き芋をガスコンロで手軽に作る調理法の開発を目的とした。「鍋加熱」により焼き芋を調製し、加熱温

度および加熱時間を検討した。鍋は家庭用天ぷら鍋を用い、皺状にしたアルミ箔でサツマイモを包み、卓上ガスコンロの弱火で 30~35 分加熱した。均一に伝熱する目的で加熱の途中に天地変えを行った。以下の結果から、おいしい焼き芋が「鍋加熱」による調理法で手軽にできることが認められた。

- (1) 芋の中心温度は室温から 95°C まで上昇し、加熱開始から 30 分間で焼き芋となった。
- (2) 糖度の増加は 30 から 70°C までの温度上昇中に生じ、その時間は加熱開始時から 20 分間であった。
- (3) 「鍋加熱」の焼き芋の糖度は、石焼き芋の見かけの糖度と同様であり、オーブン加熱の糖度より高かった。
- (4) 官能評価の結果、「鍋加熱」の焼き芋は「オーブン加熱」より有意に甘く、「石焼き芋」と遜色ないことが認められた。

### 5.1 謝辞

官能評価に協力していただいた本学の学生に厚くお礼申し上げます。

## 6.1 参考文献

- 1) 河野友美: コツと科学の調理科学、医師薬出版(1994)
- 2) 河野昭子・石川和江・川本智・南森隆司: 家政誌、62,11、701(2011)
- 3) Balls A.K. Thompson R.R. and Walden, M.K., J. Biol. Chem., 163, 571 (1946)
- 4) Takeda Y. and Hizukuri S. : Biochem. Biophysics. Act. 185,469-471 (1969)
- 5) 木戸詔子・池田ひろ 編: 新 食品・栄養科学シリーズ 調理学、化学同人(2003)
- 6) Dual Boyer, Henry Lardy and Kale Myrback: The Enzyme, 2nd ed. Academic Press, New York and London, 4, 345(1960)
- 7) 山崎清子・島田キミエ・渋川祥子・下村道子・市川朝子・杉山久仁子: NEW 調理と理論、P.169(2011)
- 8) 村上祥子: お料理手品、講談社(2000)
- 9) 佐藤秀美: おいしさをつくる「熱」の科学、柴田書店(2009)
- 10) 調理科学学会編: 総合調理科学事典、光生館(2003)
- 11) 桐淵寿子・久保田紀久枝: 家政誌、27、421(1976)
- 12) P.M.GAMAN and K.B.SHERRINGTON: THE SCIENCE OF FOOD, THIRD EDITION(1990): 中浜信子監修・村山篤子・品川弘子訳: 食物科学のすべて、154、建白社(2000)
- 13) 大羽和子・川端晶子編著: 調理科学実験、P.69、学建書院(2007)
- 14) 竹田千重乃・檜作進: 農化、48、663(1974)
- 15) 別所秀子: 調理科学、5、12(1972)



## Beneficial Effects of Mulberry on Human Health

Hiroshi SAKAGAMI<sup>1)</sup> and Satoru WATANABE<sup>2)</sup>

1) Division of Pharmacology, Department of Diagnostic and Therapeutic Sciences, Meikai University School of Dentistry

2) Department of Administrative Nutrition, Faculty of Health and Nutrition, Tokyo Seiei College

### ABSTRACT

**Background:** Mulberry fruit juice is rich in carbohydrates, proteins, dietary fibers, vitamins, amino acids, minerals, alkaloids, polyphenols, flavonoids and anthocyanins. This review summarizes diverse biological activity of Mulberry extracts and components. Most of previous studies have focused on lower molecular weight of polyphenols. We present new two biological activities of Mulberry fruit: that is anti - stress activity of the non-fibrous materials, and the anti - HIV activity of fibrous fractions.

**Materials and Methods:** Anti - stress activity was evaluated by measuring the plasma level of lipid peroxide in mice loaded with water immersion restraint stress. Anti - HIV activity was evaluated by the selectivity index. Lignin carbohydrate complex was isolated by alkaline extraction and acid precipitation.

**Results:** Oral administration of supernatant of mulberry juice (that contains most of the lower molecular weight polyphenols) significantly showed anti - stress activity. Precipitating fibrous materials, inhibited the cytopathic effect of HIV - infection. *in vitro* more efficiently than blueberry juice that does not contain fibrous materials. Almost of the anti - HIV activity was concentrated in the lignin carbohydrate complex fractions (Fr. IV and VI) that occupy about 2%(w/w) of mulberry juice. Frs. IV and VI showed higher superoxide anion scavenging activity than Fr. 1, in a synergistic fashion with sodium ascorbate.

**Conclusion:** The presence of various attractive substances in the mulberry juice suggests its possible functionality as an alternative medicine.

## たんぱく質食材中の NaCl の二元収着拡散

橋場浩子\* 牛腸ヒロミ\*\*

\*東京聖栄大学健康栄養学部 \*\*実践女子大学生活科学部

Dual Mode Diffusion and Sorption of NaCl in a Protein Foodstuff

Hiroko Hashiba<sup>1</sup>, and Hiromi Gocho<sup>2</sup>

## 要旨

<研究目的>これまで、世界的に食材中の塩の拡散は、濃度が1~5mol/kgの水溶液中からの拡散過程として研究されてきた。このような高塩濃度の条件下では、フィックの拡散係数  $D$  は濃度によらずほぼ一定値になるため、濃度依存をしないと考えられてきた。ところが、1995年以後、豚肉、チーズなどでNaClの $D$ は食材中の塩濃度と共に、減少することが報告されている。しかしこのような $D$ の変化に対する説明は、全くなされていない。私たちは、3% (0.5 mol/kg) の塩溶液からの食材中へのNaClの拡散を、一次元の拡散として測定する簡便な方法 (FRITRUC法) を考えて測定し、食材中の異なる塩濃度での $D$ を求めてきた。その $D$ はある濃度で極大を示すことが明らかになった。高分子基質中の塩の拡散係数が、極大を示す変化を説明できる理論として、小見山らが1974年に報告した二元収着拡散理論がある。異なる程度に水で膨潤した、基質高分子相のうち非荷電部分への分配型(p型)収着と荷電した部分へのラングミュア型(L型)の収着との二元収着を考え、それぞれの種の真の拡散のし易さ(熱力学的拡散係数、 $D_T$ )が、L型のほうがp型より速いと考える作られた式である。食材中の塩の拡散は、含まれる液体水中の拡散で決まるのではなく、律速となる水で膨潤した基質中の拡散で決まると考えた方がよい。この理論と $D$ の極大を示す実験結果とが整合的であると考えて、この研究を行った。本研究では、たんぱく質食材として豚肉を取り上げ、凝固卵白の結果と比較しつつ、豚肉について、5℃~98℃での $D$ の濃度依存や、豚肉の種類と状態による $D$ の変化を測定し、二元収着拡散理論によって説明することを試みる。

<研究方法>薄いゴムで被覆した円柱形の食材を3%NaCl溶液に浸漬し、濃度プロファイルを得た。このプロファイルに俣野の式を適用し、 $D$ を算出した。 $D$  vs.  $C$ の曲線に五次式を適用し、平衡に関するパラメータ $\alpha$ 、収着座席濃度 $S$ 、熱力学的拡散係数 $D_T(L)$ および $D_T(p)$ を求めた。

<結果および考察>豚肉中のNaClの拡散も大根や凝固卵白と同様に、ある濃度で極大を示す濃度依存を示した。この曲線に二元収着拡散理論を適用し、4つのパラメータを得た。凝固卵白の $S$ は温度によらず一定値を示したのに対して、豚肉の場合は加熱肉の $S$ が生肉のそれに比べて半減した。これは加熱によりドリップ中に荷電たんぱく質が溶出したためと考えられる。一方、このパラメータを用いて1~0.5 mol/kgの5℃での理論曲線を5 mol/kgにまで延長し、他の研究者の $D$ 値と比較した結果、薄い塩濃度での $D$ 値の急激な減少、高濃度での緩やかな減少傾向を本理論線は説明することができた。このパラメータを用いて、僅かに上に凸の収着等温線も再現することができた。

## 炭水化物食材（じゃがいも）中の NaCl の二元収着拡散

橋場浩子\* 牛腸ヒロミ\*\*

\*東京聖栄大学健康栄養学部 \*\*実践女子大学生生活科学部

Dual Mode Diffusion and Sorption of NaCl in a Carbohydrate Foodstuff, Potato

Hiroko Hashiba<sup>1</sup>, and Hiromi Gocho<sup>2</sup>Hiroko Hashiba<sup>1</sup>, and Hiromi Gocho<sup>2</sup>

## 要旨

<研究目的>これまで、世界的に食材中の NaCl の拡散は、濃度が 1~5mol/kg の水溶液中からの拡散過程として研究されてきた。このような高塩濃度の条件下では、フィックの拡散係数 $D$ は濃度によらずほぼ一定値になるため、濃度依存をしないと考えられてきた。ところが、1995 年以後、豚肉、チーズなどで NaCl の  $D$  は比較的低い濃度領域で食材中の塩濃度と共に、顕著に減少することが報告されている。しかしこのような  $D$  の変化に対する説明は、全くなされていない。私たちは、3% (0.5 mol/kg) の NaCl 溶液からの食材中への NaCl の拡散を、一次元の拡散として測定する簡便な方法 (FRITRUC 法) を考え、本研究に先だって大根、凝固卵白、豚肉中の異なる塩濃度での  $D$  を求め、これらの  $D$  が特定の濃度で極大を示すことを明らかにしてきた。水を含む高分子基質中の塩の拡散係数が、極大を示す変化を説明できる理論として、小見山らの 1974 年の二元収着拡散理論がある。異なる程度に水で膨潤した、基質高分子相のうち非荷電部分への分配型 (p 型) 収着と荷電した部分へのラングミュア型 (L 型) の収着との二元収着を考え、それぞれの種の真の拡散のし易さ (熱力学的拡散係数、 $D_T$ ) が、L 型のほうが p 型より速いと考へて作られた式である。食材中の NaCl の拡散も、含まれる液体水中の拡散で決まるのではなく、律速となる水で膨潤した基質中の拡散で決まると考えた方がよい。この理論と  $D$  の極大を示す実験結果とが整合的であると考えて、これまでの研究を行ってきた。本研究では、炭水化物食材としてじゃがいもを取り上げ、大根の結果と比較しつつ、じゃがいもについて、30℃~98℃での  $D$  の濃度依存を測定し、温度による  $D_T$  の変化を二元収着拡散理論によって説明することを試みる。

<研究方法>薄いゴムで被覆した円柱形の食材を 3%NaCl 溶液に浸漬し、濃度プロファイルを得た。このプロファイルに俣野の式を適用し、 $D$  を算出した。極大を示す  $D$  vs.  $C$  の曲線に五次式を適用し、平衡に関するパラメータ  $\alpha$ 、収着座席濃度  $S$ 、熱力学的拡散係数  $D_T(L)$  および  $D_T(p)$  を求めた。

<結果および考察>予備加熱したじゃがいも中の NaCl の  $D$  も大根や凝固卵白や豚肉と同様に、ある濃度で極大を示す濃度依存を示した。この曲線に二元収着拡散理論を適用し、4つのパラメータを得た。2つの  $D_T$  は 50~70℃の間で大きな変化を見せたが、これは基質中のガラス転移によるものと推察した。このように、基質の状態の変化が熱力学的拡散係数に影響を及ぼすことから、拡散の律速段階は液体水中にあるのではなく基質中にあると結論した。これらのパラメータを用いて、僅かに上に凸の収着等温線も再現することができた。以上の結果から、これまでの 4つの食材中の NaCl の拡散は、二元収着拡散理論で統一的に説明できることが分かった。

## ラットにおける餌中カルシウム給源ならびに脂肪組成の違いがカルシウムの体内利用に及ぼす影響について(2)

○大塚静子<sup>1)</sup>、青山美子<sup>2)</sup>、渡辺修弘<sup>2)</sup>、梶原智子<sup>2)</sup>、阿左美章治<sup>1)</sup>、北野隆雄<sup>3)</sup>

1) 東京聖栄大学・健康・管理、2) 天然素材探索研究所、3) 熊本大院・生命科学・公衆衛生・医療科学

## 要旨

【目的】 演者らは昨年の本学会で Ca 給源の違いに加え、脂肪の質に着目し、脂肪給源(TAG と DAG)の違いによる腎石灰化との関連について報告した。TAG、DAG どちらにおいても低たんぱく質・高脂肪食により腎石灰化への影響が認められた。そこで、本研究では、昨年に引き続き、飼料中のミネラル含有量に考慮を加え、さらに検討を加えた。【方法】 生後 4 週令の Fischer 系雌ラットを 1 群 6 匹の 16 群に分け 40 日間飼育した。飼料は AIN-76 精製飼料の組成を基本とし、実験群はリン酸 Ca を Ca 給源とする P 群、リン酸 Ca を Ca 給源とする C 群とした。脂肪給源には TAG と DAG を使い、脂肪量はそれぞれ 5%、10%、20%とした。給餌方法は自由摂取法とし、たんぱく質源には豆粕を用い、たんぱく質量は 10%とした。測定項目は飼料総摂取量、体重増加量、腎臓中 Ca 量、尿 pH 等である。統計処理は Ca 給源、脂肪組成、脂肪量の 3 要因による三元配置分散分析を行った。【結果】 低たんぱく質・高脂肪食において、脂肪組成(TAG と DAG)の異なる餌を投与しても、腎臓の石灰化は亢進することが確認された。また、腎臓中 Ca 量は昨年との報告とは異なり、リン酸 Ca 群はリン酸 Ca 群と比較して低値を示し、TAG と DAG の投与により、腎臓の石灰化にも違いが認められた。

## ラットにおける餌中のカルシウム給源ならびに脂肪組成の違いがマグネシウムの体内利用に及ぼす影響について～その 2～

○渡辺修弘<sup>3)</sup>、大塚静子<sup>2)</sup>、青山美子<sup>3)</sup>、梶原智子<sup>3)</sup>、阿左美章治<sup>2)</sup>、北野隆雄<sup>1)</sup>

1) 熊本大院・生命科学・公衆衛生・医療科学、2) 東京聖栄大学・健康・管理、3) 天然素材探索研究所、

## 要旨

【目的】 本学会では、昨年と同様に飼料中の Ca 給源や脂肪の質(TAG と DAG)の違いについて検討するとともに、K 量、P 量を変化させた場合に、低たんぱく質・高脂肪食が Mg の体内利用にどのような影響を及ぼすかについて検討した。【方法】 生後 4 週令の Fischer 系雌ラットを 16 群に分け 40 日間飼育した。飼料は AIN-76 精製飼料の組成を基本とし、実験群は Ca 給源用としてリン酸 Ca を用いた P 群、リン酸 Ca を用いた C 群とした。脂肪の給源には TAG と DAG を使い、脂肪量はそれぞれ 5%、10%、20%とした。たんぱく質源には豆粕を用い、たんぱく質量は 10%とした。なお、C 群のミネラル組成は、Ca 量 0.52%、P 量 0.28%、Mg 量 0.05%、K 量 0.36%にした。測定項目は、体重増加量、飼料総摂取量、尿中 Mg 量、尿 pH とした。統計処理は Ca 給源、脂肪給源、脂肪の質の 3 要因による三元配置分散分析を行った。【結果】 ①体重増加量：脂肪の質による影響が認められた、TAG に対して DAG は低値を示した。②飼料総摂取量：脂肪量による影響がみとめられ、TAG、DAG とともに脂肪量の増加に伴い摂取量の減少が認められた。③腎臓中 Mg 量 (mg/g) : Ca 給源、脂肪量、脂肪の質の各要因による影響が認められ、Ca 給源と脂肪量、脂肪量と脂肪の質の交互作用による影響も認められた。

## 学会口頭発表

日本食品保蔵学会 第59回大会講演要旨集、P52、沖縄県男女共同参画センター（2010年6月26日～27日）

### 有色ジャガイモジャムの嗜好特性 —カラフルジャムの場合—

品川弘子\* 高増雅子\*\* 津久井亜紀夫\*\*\*

\*東京聖栄大学 \*\*日本女子大学 \*\*\*東京農業大学

#### 要旨

〔目的〕 4種類（ノーザンルビー、インカレッド、インカパープル、キタムラサキ）の有色ジャガイモのアントシアニン色素による色調を活かしたカラフルジャムの製造を試み、食味の観点から各ジャムの嗜好性を検討した。

〔方法〕 原料は、各ジャガイモペースト（21.5%）、水（28.8%）、グラニュー糖（41.8%）、水飴（6.5%）、クエン酸（0.2%）、ペクチン（0.7%）、レモン果汁（0.5%）である。Brix60°を仕上げ点とし、レモン果汁を加え、肉詰め、脱気した。嗜好性の分析は、シッフエの一対比較法による官能評価を行った。パネルは女子大学生72名とし、色、香り、酸味、甘味、総合評価について7段階尺度で評価した。統計処理にはSPSS.V16を用い評価値を分析した。

〔結果〕 官能評価の結果、「色」は、赤系のインカレッドが他の3種に比べ有意に好ましいと評価された。「香り」は、各ジャム間に有意差が認められなかった。「酸味」は、ノーザンルビーがインカパープルより有意に好ましいと評価された。「甘味」は、インカレッドが紫色系のキタムラサキとインカパープルに比べ有意に好ましいと評価された。

「総合評価」では、赤色系のジャガイモが紫色系より有意に好まれ、ジャムの製造に向いていることが認められた。

## 学会口頭発表

第23回ソルト・サイエンス助成研究発表会要旨集 2011年7月19日（都市センターホテル）

### 炭水化物食材（じゃがいも）中のNaClの二元収着拡散

橋場 浩子\* 牛腸 ヒロミ\*\*

\*東京聖栄大学健康栄養学部 \*\*実践女子大学生生活科学部

#### 要旨

調理の基本過程として重要な食材中へのNaClの拡散の新しい機構を提案した。これまで例外なくNaClは食材中で一定の動きやすさで拡散するとされてきたが、本研究では水で膨潤した豚肉基質中にp型とL型の2種類の収着、拡散機構があり、従来NaClの動きやすさの指標と考えられてきたフィックの拡散係数、 $D$ がNaCl濃度に依存して極大を示す変化があることを、実験的および理論的に示した。このような $D$ の変化の挙動は著者が報告した他の食材、大根、卵白などと共通なので、さらに多くの他の食材の調理過程に共通の理解を与えるものと期待される。

## 学会口頭発表

日本食品科学工学会 第58回大会 一般講演 2011年9月11日 (東北大学)

### 魚肉すり身中の NaCl の二元収着拡散

橋場 浩子\* 哥 亜紀\* 牛腸 ヒロミ\*\* 小見山二郎\*\*\*

\*東京聖栄大学健康栄養学部 \*\*実践女子大学生活科学部 \*\*\*東京工業大学名誉教授

#### 要旨

[目的] これまで液体水と水和基質のモデルを仮定し、拡散の律速段階が水和基質中の拡散であると考えて二元収着拡散理論を適用し、NaCl の拡散と収着を統一的に解釈することが出来た。本発表では蒸し加熱した魚肉のみのすり身中の NaCl の拡散と収着を測定し、このモデルで説明する。

[方法] 98℃で予備加熱したマグロ、タラなどの魚肉すり身を FRITRUC 法により、98℃で 0.513 mol/kg NaCl 溶液に浸漬し、NaCl の一次元濃度プロファイルを得た。このプロファイルに俣野の式を適用してフィックの拡散係数、 $D$  を得た。拡散の律速段階が食材中の液体水を除く水和基質中の拡散であると考えて、極大を示す  $D$  vs.  $C$  の図を二元収着拡散理論で解析し、4つのパラメータ、 $\alpha$ 、 $S$ 、 $D_f(p)$ 、 $D_f(L)$ を得た。一方、98℃での収着等温線を測定し、二元収着拡散理論で解釈した。

[結果] マグロについては98℃で、 $\alpha=11$ 、 $S=0.123$ 、 $D_f(p)=1.5$ 、 $D_f(L)=2.4$ を得た。これらの値は豚挽肉のそれぞれの値とほぼ比較できる値であった。マグロとタラには  $S$  に大きな違いが見られた。これらの結果をそれぞれの食材の性質の違いに基づいて議論する。

## 学会口頭発表

第49回高分子と水に関する討論会予稿集 2011年12月5日 (東京工業大学)

### 6種の食材中の NaCl の2元拡散と‘ガラス転移’

橋場 浩子\* 牛腸 ヒロミ\*\* 小見山二郎\*\*\*

\*東京聖栄大学健康栄養学部 \*\*実践女子大学生活科学部 \*\*\*東京工業大学名誉教授

#### 要旨

二元収着拡散の理論は、もともとナイロン中の染料や塩などの拡散に関し、つくられた理論であるが、この30年間に、収着だけに関しては両性イオン交換樹脂についても、成り立つことが分かっている。これまで、私たちは、おでんを想定した色々な食材、大根、卵白凝固物、豚肉、ジャガイモおよび3種の魚肉中の NaCl の極大を示す、フィックの拡散係数、 $D$  の変化を、この理論が良く再現することを示してきた。これらの結果をもとに、NaCl が拡散する食材中の場のモデルを考え、得られる2種の拡散係数の意味を明らかにしてきた。本稿では、1. このモデルの妥当性を考え、2. いくつかの食材中で見られた、50-70℃での拡散係数の顕著な増大が、何に依っているかを考える。先に述べた2つの高分子基質の場合と比べて、食材は大量の液体水層を含んでいるが、このモデルは食材だけに適用される特殊なものではなく、高分子基質一般にも適用できると考えている。

## 学会口頭発表

日本食生活学会・第43回大会講演、一般講演 2011年11月12日

### シルクパウダー添加クッキーに関する研究

山田雅智、松田大樹、○筒井 知巳(東京聖栄大、食品)、小林謙一、山本祐司、田所忠弘(東京農大)

#### 要旨

【目的】シルクパウダー(SP、家蚕と野蚕(榨蚕、黄金蚕))添加クッキーの新規開発を検討した。そこで小麦粉やSPを添加した小麦粉(SW)の水分吸着量を検討するとともに、クッキーを製造し、SPがクッキーの品質にどのような影響を及ぼすか検討を加えた。【方法】小麦粉とSPの単位重量あたりの容積を測定後、常法により水分吸着量を測定した。さらにSP、小麦粉、バター、砂糖、卵、ベーキングパウダーを用い4種のクッキー(小麦粉のみ、家蚕、榨蚕、黄金蚕)を調製した。調製した4種のクッキーの色調、物性などを常法により測定した。また5段階評点法により官能評価を行った。【結果および考察】各粉の水分吸着量では、小麦粉とSWに大きな差は認められなかった。焼成したクッキーは、家蚕のものが最も硬く、ついで榨蚕、黄金蚕の順であった。各クッキーの硬さ(Y)と各粉の単位重量あたりの容積(X)の間には相関があり、 $Y=0.627X-2.338(r=0.996)$ の回帰式が得られた。官能評価では、味の良さ、総合評価の項目で、家蚕のクッキーが良いとされた。しかし榨蚕、黄金蚕のものは評価が低く、家蚕のものと黄金蚕のものでは1%の危険率で有意差があると判定された。次に各レシピに、メープルシロップ、シナモン、糖蜜、ココアパウダーのいずれかを添加したクッキーを製造し上記と同様に分析したところ、家蚕では、メープルシロップ、ココアパウダーを使用したものが、榨蚕、黄金蚕では、メープルシロップを添加したものが、総合評点が向上しより食べやすいものになった。またメープルシロップを用いたクッキーと他のクッキーには有意差が認められた。

## 学会ポスター発表

日本調理科学会 平成23年度大会

### 市販ヨーグルトを用いて調製した豆乳原料ヨーグルトの性状について

荒木 裕子 藤本 諒 長谷山 日々可

#### 要旨

【目的】4種類の市販ヨーグルトを用い、豆乳を原料乳としたヨーグルトを調製し、その性状について比較検討した。【方法】原料乳として、①牛乳、②豆乳、③豆乳と牛乳の混合したもの(豆乳割合30%,50%,80%)を用いた。これらの原料乳に市販されているヨーグルト4種(A社~D社)を乳酸菌として原料乳の10%を添加し、35℃で8時間発酵させた。発酵中の経時的変化をpHと滴定酸度により測定した。また、発酵後のヨーグルトの物性を山電製(TPU-2S(B))で測定し、乳酸菌数をBCP加プレートカウント培地で計測した。【結果】発酵中のpHと酸度の経時的変化を測定した結果、全てのサンプルが時間の経過とともにpHが低下し酸度は上昇した。発酵終了時ではpHが4.4~5.8、滴定酸度は0.44~0.76と変化したが、乳酸菌として用いた市販ヨーグルトの種類により変動に差があり、C社のヨーグルトを用いたものはpHの低下と酸度の上昇が顕著であった。原料乳の豆乳含量による変化は、豆乳含量が高くなるほどpHが低下し酸度の上昇が見られた。発酵終了後の物性を測定した結果、硬さは豆乳含量が高くなるほど上昇し、ヨーグルト本来のなめらかさが低下する傾向が見られたが、豆乳割合を30~50%にすることで改善できた。発酵後の乳酸菌数を測定した結果、全ての試料が乳等省令に順ずる菌数を上回っていた。

September 28, 29, 30, 2011 The University of Tokyo

**Influence of Thickeners on the Fragmentation of solid by Mastication**Atsuko SAGAWA,<sup>1,3</sup> Naoki KOBAYASHI,<sup>2</sup> Hatsue MORITAKA<sup>1</sup><sup>1</sup> Showa Women's University, <sup>2</sup> Chuo University, <sup>3</sup> Tokyo Seiei College**Abstract**

In the aging society with increasing numbers of people with lowered masticatory and swallowing functions, it is important to develop foodstuffs with the ease of swallowing. In order to offer the easily swallowed food for people with lowered mastication and swallowing functions, it is essential to analyze the physical properties of food mass in the oral cavity at mastication. There is no study so far that investigates the effect of added thickener on fragmentation of solid. Therefore in this study, using as a model samples of solid (fish meat sausage) added thickeners (potato starch, guar gum, xanthan gum and deionized water), the food fragment size was analyzed by using a numerical method.

The destruction process of fish meat sausage with potato starch and water dispersion medium by chewing in the present samples is consistent with a log-normal distribution function. But, the fragment-size distribution of the 100 w/w% fish meat sausage, guar gum and xanthan gum samples was explained as a double-size-group structure, i.e., the smaller group fit the log-normal distribution, while the larger group behaved as the exponential distribution. In other words, it was suggested that the chewing of these solid samples involves both destruction affected by a past destruction history and random destruction not affected by any history.

ICoFF (Taipei Taiwan) 2011 P2-144

Nov. 22, 2011

**Anti-oxidant activities and polyphenol components of the lotus teas**

Satoru WATANABE a\*, Hiroko ARAKI a, Miyo ISOBE b, Satoshi KITAO b,

Toshio MORIKAWA c and Osamu MURAOKA c

a:Tokyo Seiei College, Department of Health Nutrition

b:Osaka Shoin Women's University, Graduate School of Human Science

c:Kinki University, Pharmaceutical Research and Technology Institute

**Abstract**

We measured some radical scavenging activities of the lotus (*Nelumbo nucifera Gaertn.*) teas, which are Renshin-cha(one kind(1)), Renka-cha(4), Hasunohana-cha(3) and Hasunoha-cha(3), and tried to identify polyphenol components contributing to these activities. The obtained results were as follows.

- 1) Hot-water extracts of the all lotus teas had DPPH-, peroxy-, superoxide anion- and hydroxy- radical scavenging activities. Renka-cha(4) and Hasunohana-cha(2) had high activities, however, Renshin-cha and Hasunoha-cha(3) had low. These activities had highly positive relationship with their polyphenol contents.
- 2) Renka-cha(4), which were mainly composed of green tea, had higher total amounts of catechins, but other lotus teas had lower. It was estimated that three chlorogenic acid isomers and *p*-coumaroylquinic acid were exist in Renka-cha(1), except four catechins, by LC-MS analysis. Hasunoha-cha(3) were from lotus leaf, which contained mainly isoquercitrin and astragaln. Components of Hasunohana-cha (lotus purple, yellow and blue flower) were in progress.





東京聖栄大学  
紀要 第4号

---

平成24年 2月25日 印刷  
平成24年 3月 1日 発行

編集兼発行 東京聖栄大学  
紀要編集委員会

発行所 東京聖栄大学  
東京都葛飾区西新小岩1-4-6  
TEL 代表 (03)3692-0211

印刷所 (株)研恒社

---



ISSN 1883-2911

**MEMOIRS OF  
TOKYO SEIEI COLLEGE**

**No.4, March, 2012**

**TOKYO SEIEI COLLEGE**