

葛水・葛葉の 抗酸化能とその利用

Sugiyama Kaoru

杉山 薫

奈良教育大学 家庭科教育講座

葛水・葛葉の抗酸化能とその利用

奈良教育大学 家庭科教育講座 杉山 薫

私どもの研究室では、一貫して様々な食品素材、食品成分、食品製造中に産出される副産物や未利用素材の粉末系での抗酸化能について検討してきました。今回、奈良の特産である葛粉の製造中に、最初の葛根を水中で揉む段階で大量に産生される懸濁液、および春から秋にかけて旺盛な生命力で空地をたちまち覆ってしまう葛葉の抗酸化能とその抗酸化能を食品に応用した一例を紹介いたします。



葛根



葛水

マメ科の藤本、クズ (*Pueraria lobata* (Wild.) Ohwi) は、繁殖力が強く、荒地にも適応し、北海道南部以南の温帯域に広く分布しています。冬季肥大した根からは良質のデンプンが採れ、主に日本料理、和菓子の製造に用いられています。葛粉の製造は昔から奈良で盛んに行われてきました。現在国内では、火山灰質の土壌であるシラス台地で繁殖・生長した葛から採れる葛根を原料とした、九州の葛粉製造が最も盛んですが、奈良では、今でも宇陀市、御所市を中心に盛んに生産されています。

葛粉製造は葛の根を粉碎してから何度も寒水にさらして灰汁（アク）と不純物を流し去って沈殿したデンプンを乾燥する工程からできています。現在、この灰汁と不純物を含む懸濁液（実質的には葛根の成分を水抽出した水ですが、以下、葛水と表示することにします）の廃棄処理が葛粉製

造業者の大きな負担になっています。そこで、奈良の地に根付いた大学として、奈良の特産品である葛粉製造に何か貢献できる研究をしようと、本研究に着手しました。

1. 抗酸化能とは

ここで、油脂の酸化と抗酸化能について説明します。

油脂とは、グリセロール（グリセリン）と脂肪酸がエステル結合した化合物で、一般的には脂肪酸が3個結合しているトリアシルグリセロール（トリグリセリド）を指します。この油脂の基本構造はどんな油脂でも同じです。油脂は脂肪酸のカルボキシル基(-COOH)が結合に使われ、他に酸性基がないので中性を示すため、中性脂肪とも呼ばれています。代表的な油脂は食用油です。

油脂には大豆油、キャノーラ油、エゴマ油、ベニバナ油、ヤシ油、ラード、ヘット、魚油など様々なものがあります。これらの油脂のうち、常温で液体のものを脂肪油（油）と呼び、固体のものを脂肪（脂）と呼びます。このような違いは結合している脂肪酸の種類や数、グリセロールへの結合位置に起因します。一般に、結合している脂肪酸に、脂肪酸を構成する炭素の数が大きいものほど、また、脂肪酸の炭素間に二重結合（不飽和結合）が少ないほど固体に、その反対であるほど液体になる傾向があります。油脂に結合している脂肪酸の種類はこのような物理的な性質だけではなく栄養価にも影響しています。

スリムな体型を願望する傾向が強い現代、油脂は肥満の元凶とされ、摂取が敬遠される傾向があります。しかしながら、ヒトは油脂を全く摂取せずに生きていくことは不可能です。ヒトには、体内で作ることができないが生きていくためには欠かせない脂肪酸があります。これを必須脂肪酸と呼んでいます。代表的なものは、リノール酸、 α -リノレン酸、アラキドン酸、エイコサペンタエン酸(EPA、イコサペンタエン酸とも呼び IPA と略すこともある)、ドコサヘキサエン酸(DHA)があります。これらの脂肪酸は、二重結合を複数個もつという共通した構造があり、多価不飽和脂肪酸と呼ばれています。必須脂肪酸の摂取が低下すると、成人では欠乏症が現れづらいのですが、成長期の子どもでは現れやすく、成長が遅れ、毛髪の発育が悪く、体幹より皮膚がふすま状に剥離して感染症に罹患しやすいなどの症状が報告されています。必須脂肪酸は二重結合の

位置によって、n-6系脂肪酸（以下、n-6系と略す）、n-3系脂肪酸（同様にn-3系と略す）に分けられ、前者にはリノール酸、アラキドン酸が、後者には α -リノレン酸、EPA、DHAが属します。近年、必須脂肪酸の代謝産物が様々な生理作用をもつことがわかり、脂質栄養の分野ではn-6系、n-3系の理想的摂取比率がホットな話題になっています。ここでは、これらの代謝産物のことは紹介しませんが、興味のある方は「エイコサノイド、SREBP-1、PPAR α 、UCP-2」などを糸口に是非調べてください。

多価不飽和脂肪酸の栄養学的な価値について説明してきました。それでは、多価不飽和脂肪酸のみを摂ればいいと考えがちですが、多価不飽和脂肪酸には欠点があります。読者のみなさんには、「酸化油はからだに悪い」ということを耳にしている方がいると思います。ここでいう酸化油とは、「酸化された油」のことです。酸化油の毒性をヒトで実験することはできませんから、実験動物に酸化油を投与して調べたところ、下痢、脱毛、肝臓・腎臓・肺の肥大、組織の変性、壊死、赤血球膜の不安定化、各種酵素活性の低下、免疫機能低下などの症状が見られたとのことです。そこで、不飽和脂肪酸の酸化を防止する手段が必要になります。

ここから、不飽和脂肪酸の酸化機構について説明します。

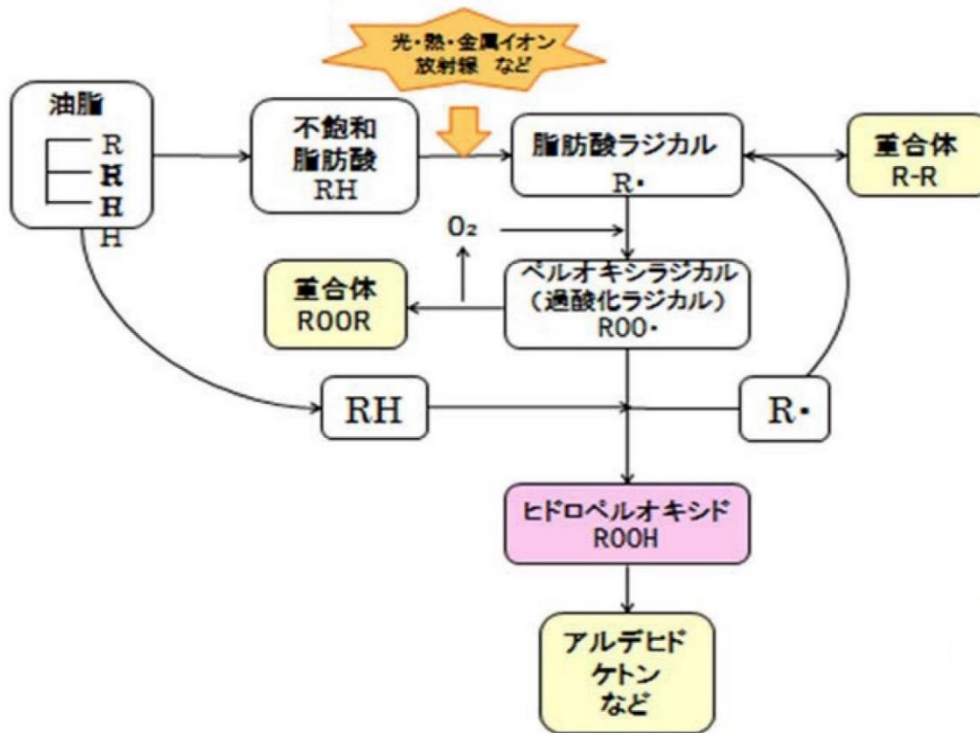


図1 油脂の酸化機構

図1に酸化機構の概略を示しました。油脂の酸化、もう少し正確に言えば、油脂を構成している不飽和脂肪酸の酸化は、次の三段階に分けることができます。

1 開始反応

不飽和脂肪酸 RH に光、熱、金属イオン、放射線などが作用して脂肪酸ラジカル R• が生成する段階です。

電子が安定した状態で運行していると考えられている道筋、電子軌道は電子が2個存在することによって安定化します。ラジカルとは、2個存在すべき電子軌道に電子が1つしか存在しない状態の原子または原子団をいい、対をなしていない電子を不対電子といいます。ラジカルは不安定なため、他の物質と短時間で反応します。特にラジカル同士はお互いの不対電子を共有して安定化し、結合する性質があります。

2 成長（連鎖）反応

ヒドロペルオキシド ROOH とペルオキシラジカル $\text{ROO}\cdot$ の生成段階です。

3 停止反応

生成したラジカル同士が反応して重合物を形成する反応です。

開始反応によって反応が開始すると、自己増殖的に反応が促進され（自動酸化、自己酸化、自然酸化）、成長反応によってヒドロペルオキシドが蓄積します。

このヒドロペルオキシドを一次生成物と呼びます。蓄積したヒドロペルオキシドは分解してラジカルを形成し、ラジカル同士の結合による停止反応にいたり、アルデヒドやケトン、炭化水素、アルコールなどの各種低分子成分、二量体などの重合物、環状ペルオキシドなどのこれら二次生成物が形成されます。二次生成物が産生すると、色が付いたり、酸化臭がしたり、粘度が上昇して商品価値が低下するのみならず、前述の通り毒性が生じます。

この油脂の酸化を防止する能力を抗酸化能と呼び、油脂の酸化を防止するために添加される物質を抗酸化剤と呼びます。油脂の酸化は、光、高温、遷移元素（鉄、銅など）、酵素（リポキシゲナーゼ）、酸素（空気との接触面積の影響を含む）により促進されます。水分の存在は条件により促進または抑制します。このうち、光（遮光）、高温（冷蔵）、酵素（熱処理などによる失活）、酸素（真空パック、窒素充填）で酸化を防ぐことができます。しかしながら、酸素に接する通常の条件ではこのような処理を施しても酸化は進行します。そこで、酸化を抑制するために添加される、抗酸化能を有する物質が抗酸化剤です。

抗酸化剤には、ラジカルを捕捉して自動酸化の成長反応を抑制するラジカル阻害剤、過酸化物を非ラジカル分解して不活性にする過酸化物分解剤、遷移元素を捕捉し、キレート化合物を形成して遷移元素の酸化促進作用を阻害するキレート化剤、自らは抗酸化能をもたないが、ラジカル阻害剤と共存することにより、ラジカル阻害剤を賦活化する相乗剤（シナージスト）などがあります。また、抗酸化剤は起源によりトコフェロールに代表される天然抗酸化剤と、3-ブチル-4-ヒドロキシアニソール(BHA)やジブチルヒドロキソトルエン(BHT)に

代表される合成抗酸化剤に分けられます。

従来、油脂の酸化防止には BHA や BHT などの合成抗酸化剤が用いられてきましたが、その発がん性に対する懸念から使用が控えられています。これまで、香辛料、茶をはじめとする嗜好品の抗酸化能については数多くの報告がありますが、葛の抗酸化能に関する報告は見られませんでした。私どもはこれまで油脂の酸化が問題とされる食品の一般的な形態である粉末系（固体）で、食品または食品成分、ならびに酒粕をはじめとする食品製造副産物の抗酸化能について検討してきました。その結果、粉末系での抗酸化能は水分活性（Aw）の影響を強く受けること、一般にタンパク質には高 Aw 領域で抗酸化能が認められること、特に、その活性が強いプロラミンの一種、ツェインでは主要構成アミノ酸の一つであるプロリンの寄与が多きいことなどを報告しました。今回は、葛水、葛葉の粉末系での抗酸化能を明らかにするとともに、それらをクッキーに添加したときの抗酸化能について紹介します。

2. 水分活性について

食品中での水分子の存在状態には二つのパターンがあります。一つは全く束縛されていない自由な運動をしている状態（このような水分子は自由水と呼ばれています）、もう一つは、食品中の他の物質によって引きつけられ、自由な運動が束縛されている状態（このような水分子は結合水と呼ばれています）です。水分子が他の物質に引き付けられる力は、水分子と他の物質の距離が延びるほど弱くなります。このように、束縛が弱い水分子は準結合水と呼ばれ、結合水を引きつけている物質を中心に、結合水のさらに外側を取り巻いています。

自由水と結合水の違いは、こんにやくを思い浮かべていただくとわかりやすいと思います。こんにやくの水分含量は 96～97%ですが、こんにやくをいくら絞っても水が流れ出てくることはありません。これは、こんにやくに含まれている水が、こんにやくの成分であるグルコマンナン（コンニャクマンナン）に強く吸着している結合水であるからです。自由水と結合水の違いは生物にとっては重要な意味があります。生物は水を摂取したとき、自由水は吸収できますが、こんにやく中の水のように他の物質に強く結合している結合水を吸収することはできません。したがって、食品においては、微生物による腐敗を防止

する観点から、特に保蔵（保存と貯蔵）において重要な意味を持ちます。

水の束縛の程度は、水の蒸気圧に現れます。この現象を利用して食品中に存在する自由水の割合の指標が水分活性（ A_w ）です。

$$A_w = \frac{\text{食品を入れた食品を入れた密閉容器内の水蒸気圧}(P)}{\text{その温度における純水の水蒸気圧}(P_o)} = \frac{\text{容器内の相対湿度}(\%)}{100}$$

3. 実験方法

1 葛水・葛葉の乾燥粉末の調製

奈良県高市郡高取町の山林に自生する葛より葛根および葛葉を採取しそれぞれの乾燥粉末を調製しました。葛根は木槌で粉砕後、重量比 3 倍量の冷水を加えて調理用ミキサーで懸濁液を調製しました。これをさらし布製の袋に移し、5 倍量の冷水中で十分に揉み、上部懸濁液を凍結乾燥後、乳鉢で粉砕して葛水乾燥粉末としました。葛水乾燥粉末の収率は葛根に対して 7~8%でした。また、葛葉は採取後十分に水洗いし、凍結乾燥後、乳鉢で粉砕、35 メッシュの篩にかけて葛葉乾燥粉末としました。収率は生葉に対して 18~19%でした。

2 保温および油脂の酸化の確認

粉末試料（セルロース粉末(対照)、葛水または葛葉乾燥粉末）とリノール酸（油脂の代わりにリノール酸を使用しています）を重量比 4:1 で混合したものを保温試料としました。

この実験では、 A_w 0.2, A_w 0.4, A_w 0.6, A_w 0.8, A_w 1.0 に調整するために、相対湿度をそれぞれ 20%, 40%, 60%, 80%, 100% に調整した密閉容器を用意し、保温試料またはクッキーの粉末を入れ、試料（保温試料またはクッキー粉末）と密閉容器内の間の水分子の移動が平衡状態に達したとき、試料の A_w が所定の値に調整されたとみなしました。

これらの密閉容器に酸素を充填後、50℃で保温し、定期的に酸化の程度を調べました。

油脂の酸化の確認は、過酸化価（PV）を求めて行いました。PV は、一次酸化物であるヒドロペルオキシドの量を反映しています。すなわち、PV が上昇し

たなら、油脂の酸化は開始され、いずれ二次生成物が産生されることを意味しています。

3 クッキーの調製

葛水または葛葉の乾燥粉末、薄力粉、リノール酸、ベーキングパウダー、水を重量比 8.5:25.0:8.5:1.0:12.0 の割合で混合して生地を調製しました。この生地を成型した上でオーブンで 160℃、20 分間焼成し、これを粉砕してクッキー試料としました。

4. 結果

図 2 が対照セルロース粉末の PV 変化です。保温開始 1~2 日目から上昇し、3 日目にはピークを形成しています。これに対し、保温試料では、50%葛水乾燥粉末試料の Aw0.2 でやや上昇するものの、100%葛水乾燥粉末および 50%、100%葛葉乾燥粉末では PV 上昇がみられず、良好な抗酸化能がみられました(図 3)。

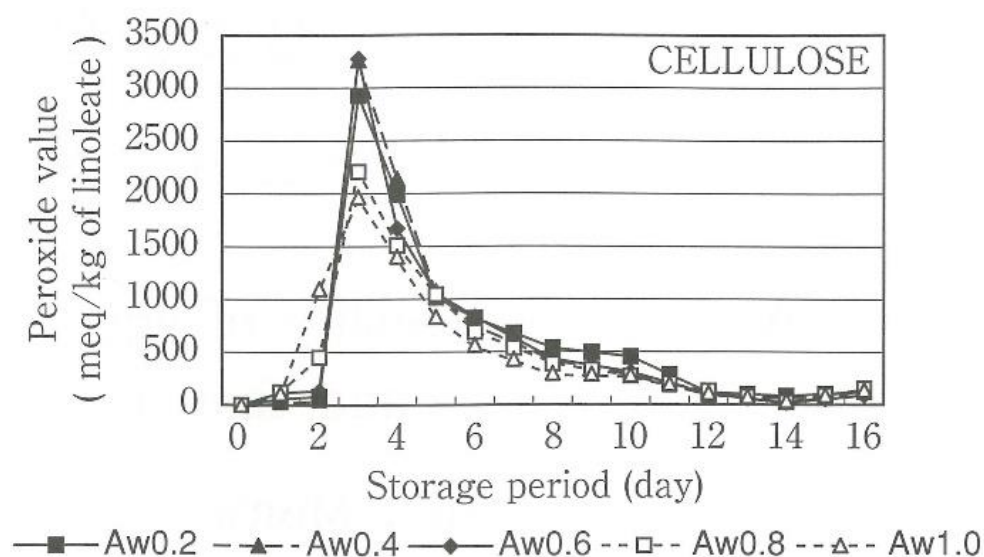


図 2 セルロース粉末試料の PV 変化

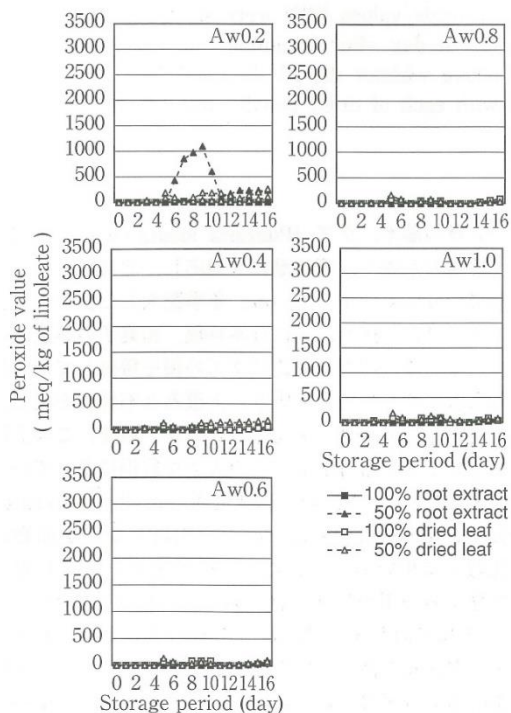


図 3
葛水・葛葉乾燥粉末試料の
PV 変化

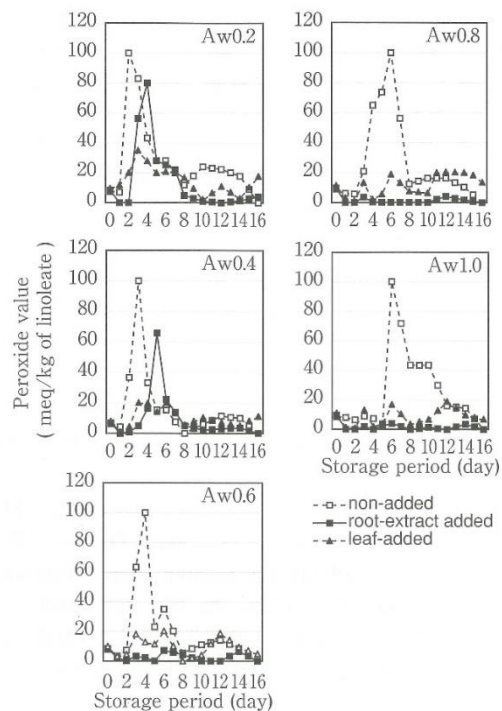


図 4
葛水・葛葉乾燥粉末添加クッキーの
PV 変化

図 4 に葛水乾燥粉末または葛葉乾燥粉末添加クッキーの PV 変化を示しました。無添加クッキー(対照)では全 Aw 領域で保温開始 6 日以内に PV の上昇がみられますが、葛水乾燥粉末添加クッキーでは低 Aw 領域では PV 上昇がみられるものの、中間～高 Aw 領域では PV の上昇は抑えられました。葛葉乾燥粉末添加クッキーでも同じ傾向がみられています。以上より、干菓子の範疇に入るクッキー(約 Aw0.4)で利用するよりも、半生菓子であるバウムクーヘン(約 Aw0.7)やカップケーキ(約 Aw0.8)などに利用する方が有効であることが示唆されました。葛水は葛根から水抽出しているため、現時点では薬事法の規定で食品に添加して販売することができませんが、今後未利用機能成分として食品添加物の承認を受ければ抗酸化機能が十分に発揮できると思われます。抗酸化能に対する Aw の関与の詳しい機構は明らかにされていませんが、水分子による油脂と酸素の物理的な遮断を考えています。葛水乾燥粉末、葛葉乾燥粉末を添加し

た食パンを調製してみたところ、評判は上々でした。

このように、現在、未利用素材の食材化に取り組んでいます。



葛水乾燥粉末、葛葉乾燥粉末
添加食パンの調製

A 各食パンの焼成前



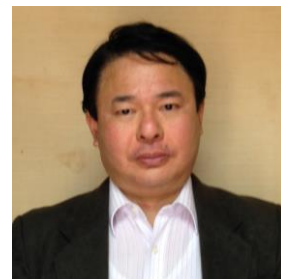
B 無添加食パン(対照)

C 葛水乾燥粉末添加食パン

D 葛葉乾燥粉末添加食パン

杉山 薫 (Sugiyama Kaoru)

1989年 京都府立大学 大学院 農学研究科 博士課程単位
取得満期退学（博士/農学）。
1990年 京都府立大学 農学部 助手。
1995年 奈良教育大学 助教授。



【研究テーマ】

我が国では少子化による人口減少が問題視されていますが、世界人口は2050年には92~95億人に達すると見込まれています。ここで、食料をいかに安定的に確保するかが問題になります。この解決策として今まで廃棄してきた素材や未利用の素材を食料とする方法があります。私どもの研究室では、廃棄・未利用素材を、その特性を活かした食料資源とする研究を進めています。

【著者の自己紹介】

ー趣味

人生（日々の喜怒哀楽、様々なことを楽しんでいます）

ー推薦する書籍

・「ドイツ戦歿学生の手紙」（ヴィットコップ集録）岩波新書

第一次世界大戦で戦歿した学生たちが綴った書簡を戦後ヴィットコップが編纂したものです。学生たちの生死を分ける極限状態において綴ったひとりひとりの書簡に澄んだ心と重みを感じました。読後、私自身ならどうなるだろうかと想像し続けました。

・「蘭学事始」（杉田玄白 著）岩波文庫

杉田玄白が我が国の蘭学の黎明期を回想して記した手記です。当時の蘭学者たちの熱意を感じ取ることができます。また、前野良沢と平賀源内の才気あふれるがゆえの性格の不一致も描写され、杉田玄白の苦心が読み取れて人間関係の読み物としても面白いと思います。

ー伝えておきたいこと

食の分野は食料生産・食品加工から調理、栄養・食文化と様々な領域に広がっています。すそ野は広いですが、共通点はすべて自然科学を基礎としている総合科学であることです。調理でも何故こうするのかを科学的に説明することを考えます。単においしい食物を作り出すだけならそれは調理マニアにほかなりません。食に関心のある方は小中高の各時代で是非自然科学を熱心に学んでください。

葛水・葛葉の抗酸化能とその利用

著者 すぎやま かおる
杉山 薫

2015年3月31日 第1版

奈良教育大学出版会

〒630-8528

奈良市高畑町

TEL: 0742 (27) 9135 FAX: 0742 (27) 9147

E-mail: g-kenkyu@nara-edu.ac.jp

URL: <http://www.nara-edu.ac.jp/PRESS/>