大麦ペーストの加熱後褐変における無機元素の影響

神山紀子[§], 松中 仁*

農業技術研究機構近畿中国四国農業研究センター

*現所属: 農業技術研究機構作物研究所

Effects of Inorganic Elements on the Browning Reaction in Heat-treated Barley Pastes

Noriko Kohyama[§] and Hitoshi Matsunaka*National Agricultural Research Center for Western Region,
1-3-1 Senyu, Zentuji, Kagawa 765-8508*Present address: National Institute of Crop Science,
2-1-18 Kannondai, Tsukuba, Ibaraki 305-8518

To examine the effects of inorganic elements on undesirable browning reaction in cooked barley grain, barley pastes were heated with or without salts including inorganic elements 0.3–10 times as much as the intrinsic ones. Effects of additives were evaluated by the differences in paste color (L^* , a^* , b^*) and the Hunter's Whiteness value. The browning reaction was enhanced by iron chloride and copper chloride dose-dependently, and inhibited by zinc chloride and calcium salts (chloride, nitrate, acetate) dose-dependently. Inhibition of browning reaction by three chelators (diethylenetriamine-N,N,N',N'',N'''-pentaacetic acid, EDTA, phytate) suggested that intrinsic iron and copper could catalyze browning reaction in barley.

(Received Sep. 6, 2002; Accepted Nov. 13, 2002)

大麦は、主食用として麦飯、大麦麺、餅菓子等に利用されているが、加熱の過程で褐変を起こしやすいため、米飯や小麦麺に比べて、経時的な色相と風味の低下が著しい。主食用途では白さに対する志向が根強いいため、加熱による褐変を低減させることが大麦の需要拡大のための課題となっている。大麦の加熱後の褐変は、ポリフェノール含量^{1)~3)}及びカテキンやプロアントシアニジン含量³⁾と相関すること、ポリフェノールオキシダーゼ活性とは相関しないこと²⁾、アスコルビン酸の添加で抑制されること¹⁾などが分かっており、ポリフェノール成分の非酵素的酸化が褐変に関与していると考えられる。搗精歩合との関係では、表層部を多く含むほど褐変が著しいが⁴⁾⁵⁾、表層部は中心部に比べポリフェノール⁴⁾だけでなく、灰分、脂質、タンパク質の含有量も高い⁵⁾ため、これらの成分の複合的な影響である可能性がある。しかし、ポリフェノール以外の大麦成分が褐変に及ぼす影響については検討されていない。

一般に、鉄や銅等の遷移元素はポリフェノールの自動酸

化を触媒すること⁶⁾が知られており、水溶液中ではカテキン⁷⁾やケルセチン⁸⁾の褐変を促進することが報告されている。また、小麦粉や小麦麺では、明るさと灰分含有率⁹⁾や鉄含量¹⁰⁾に負の相関があることから、ミネラルが色相に影響することが示唆されている。そのため、大麦穀粒に含まれるミネラルが加熱後の色相に影響している可能性が考えられる。

本研究では、大麦炊飯時の褐変のモデルとして、炊飯の色相と高い相関を示し²⁾、表面色の測定が容易なペーストを用い、加熱による色相変化を測定した。無機元素が大麦の加熱褐変に及ぼす影響を検討するため、大麦に含まれる8種類の無機元素を塩としてペーストに添加し、加熱後の色相変化を調べた。また、キレートを添加したときの色相変化を同様に調べ、内在性無機元素の褐変に対する影響を検討した。

1. 実験方法

(1) 試料および試薬

1998年産裸麦(イチバンボシ)の穀粒をグレインテストミル(佐竹製作所社製)で搗精歩合60%に搗精し、サイクロテック1093サンプルミル(Tecator社製)で粉碎した。得られた大麦粉は-30℃で保存した。大麦粉に含まれるマグネシウム、カルシウム、マンガンと亜鉛は乾式灰化後、ナトリウムとカリウムはそのまま塩酸抽出し、原子吸光度法で測定した。リンと鉄は乾式灰化後、それぞれバナドモリブデン酸吸光光度法、o-フェナントロリン吸光光度法で測定した。銅は湿式分解後ピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウムでキレートし、酢酸ブチル層を原子吸光度法で測定した。フィチン酸はLatta and Eskinの方法¹¹⁾に従い測定した。ジエチレントリアミン-N, N, N', N', N'-五酢酸(DTPA)、エチレンジアミン-N, N, N', N'-四酢酸(EDTA)、O, O'-ビス(2-アミノプロピル)エチレングリコール-N, N, N', N'-四酢酸(BAPTA)は同仁化学研究所社製を、フィチン酸カルシウム塩はSigma社製を用いた。

(2) 加熱褐変の測定

直径90mmのプラスチックシャーレに大麦粉5gと蒸留水(対照)又は添加物溶液10mlを加え、3分間ヘラで攪拌して平らなペーストを作成した。シャーレに蓋をして水分の蒸発を防ぎ、非密閉のまま90℃のナチュラルオーブンで2時間加熱し、一晩放冷した。ペースト表面の色相(L^* , a^* , b^* 値)は、加熱前と放冷後に色彩色差計(ミノルタCR-310)の遮光筒ガラス面を接触させて測定し、ハンター白度($W = 100 - ((100 - L^*)^2 + a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$)を算出し、各2反復の平均値を求めた。添加物であるナトリウム、マグネシウム、カリウム、カルシウム、マンガン、鉄、銅、亜鉛の塩化物塩及びカルシウムの硝酸塩と酢酸塩は、無機元素量が大麦粉に内在する量の約0.3~10倍に相当する濃度に調製し、溶液のpHと電気伝導度を測定した。DTPA、

〒765-8508 香川県善通寺市仙遊町 1-3-1

* 〒305-8518 茨城県つくば市観音台 2-1-18

§ 連絡先 (Corresponding author), norikok@affrc.go.jp

EDTA, BAPTA, 及びフィチン酸は、各 0.1~10 mM の溶液の pH を予め塩酸又は水酸化ナトリウムで 6 に調整した。添加物の効果は、測定ごとに対照のペーストの色相に対する変化量で表した。

2. 実験結果

本研究で用いた大麦粉のミネラル含量は、100 g 当たりナトリウム 0.9 mg, マグネシウム 25.9 mg, リン 152 mg, カリウム 168 mg, カルシウム 24.8 mg, マンガン 543 μ g, 鉄 0.77 mg, 銅 231 μ g, 亜鉛 1.22 mg であった。

加熱前のペーストでは、無機塩添加による色相変化は 1 未満と小さかったが、0.5 mM の塩化第一鉄の添加で L* 値と b* 値が 3.0 低下し、0.5 mM の塩化第二鉄の添加で L* 値が 1.7 低下した。一方、20 mM のカルシウムの塩化物塩、硝酸塩、酢酸塩を添加したペーストでは、L* 値がそれぞれ 1.0, 1.7, 1.8 増加した。

すべてのペーストは、加熱に伴い L* 値が低下、a* 値が増加、b* 値が増加したが、加熱後は、無機塩の添加による色相の変化も顕著になった (Fig. 1)。銅及び鉄の塩化物を添加したペーストでは、対照に比べて L* 値が顕著に低下し、b* 値は銅では増加し鉄では低下した。塩化亜鉛や 3 種類のカルシウム塩の添加では、濃度依存的に顕著な L* 値の増加が観察された。塩化ナトリウムと塩化マンガンでは、濃度依存的な色相変化は観察されなかった。

次に、ペーストに添加した各無機元素量を算出し、大麦粉由来の無機元素量との比を求めた。対照のペーストでは、加熱により白度が 20.02 ± 1.13 (N=36) 低下したが、内在量と等量の無機元素を塩として添加した場合、加熱後白度は、マグネシウム、カリウム、カルシウムと亜鉛では約 1~2 増加、鉄と銅では約 0.5~1.5 低下し、変動することが分かった (Fig. 2)。

Fig. 1 Color changes of barley paste by the addition of inorganic salts after heat treatment

Barley pastes were made by mixing barley flour (5g) with 10 ml of distilled water or inorganic salt solutions. Color values (L*, a*, b*) of barley pastes were measured after heat treatment (90°C, 2 h), and the difference in each value induced by the addition of inorganic salt was calculated. The pH and electric conductivity of each solution was measured before mixing with barley flour.

Fig. 2 Relative inorganic element contents in barley paste and differences in Whiteness value after heat treatment

The ratio of added inorganic element ($[E]_{ad}$) to an intrinsic one ($[E]_{in}$) was calculated and plotted against the difference in Whiteness value after heat treatment.

$$W = 100 - ((100 - L^*)^2 + a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$$

Fig. 3 Color changes of barley paste by the addition of chelators after heat treatment

Color values (L^* , a^* , b^*) of barley pastes with or without chelators were measured after heat treatment (90°C, 2h), and the difference in each value was calculated.

Fig. 3に、キレート剤の添加による加熱後のペーストの色相変化を示した。DTPA、EDTA やフィチン酸を添加すると、 L^* 値と b^* 値が増加し顕著な褐変抑制効果がみられた。実験に用いた大麦粉に内在するフィチン酸量は 1g 当たり $0.95 \mu\text{mol}$ であった。一方、BAPTA は、3 mM 以上で L^* 値を低下させた。

3. 考察

本研究により、大麦ペーストに無機塩を添加すると無機元素の種類により加熱後の褐変が促進あるいは低減されることが明らかとなった。大麦の加熱褐変は pH が高くなる

と顕著になることが知られており¹⁾、無機塩の添加でペーストの pH が変化し、褐変に影響した可能性は考えられる。しかし、塩化第一鉄と第二鉄が共に褐変を促進したことや、3 種のカルシウム塩がいずれも褐変を低下させたことから、無機元素の影響を反映していると考えられる。

大麦ペーストの褐変は、銅や鉄の塩溶液を添加することにより顕著に促進され、DTPA、EDTA やフィチン酸を添加することにより顕著に抑制された。また、DTPA、EDTA やフィチン酸を添加したペーストでは、 L^* 値と共に b^* 値の増加が観察されたが、鉄を添加した際には L^* 値と b^* 値の低下した結果と合わせ、特に内在する鉄の影響が示唆される。銅や鉄は水溶液中でカテキンの自動酸化⁶⁾や褐変⁷⁾を促進することが報告されているが、炊飯のモデルである大麦ペーストにおいてもポリフェノール等の自動酸化を促進していると考えられる。

穀粒において、ミネラルは表層部分に多く分布しているため、搗精歩合によって含量の変動が著しい⁵⁾。また、小麦では栽培条件や品種によりミネラル成分が 2~3 倍の変動を示すことが報告されている¹²⁾¹³⁾。含有量と同程度の無機元素を塩として添加した場合、銅と鉄では褐変が促進し、亜鉛、カルシウム、マグネシウム、カリウムでは褐変が抑制されたことから、ミネラル成分の変動は、大麦の加熱後の褐変程度に少なからず影響を及ぼすと考えられる。また、穀粒に内在するフィチン酸は、褐変抑制的に作用している可能性がある。

褐変抑制がみられた無機塩のうち、亜鉛とカルシウムは特に低濃度で効果がみられた。Vadlamani and Seib¹⁴⁾ は、小麦麵に 0.05% の亜鉛イオンやアルミニウムイオンを添加すると明度が高くなることを報告しているが、本研究で

用いた塩化亜鉛は大麦粉の 0.0003~0.003% に相当する低濃度である。亜鉛は、遷移元素による生体分子の自動酸化を遅らせる作用をもつことが報告されている¹⁵⁾ため、鉄や銅が触媒する自動酸化を妨げることにより褐変を抑制していると考えられる。カルシウムは、カット果実の軟化防止に効果があり日持ち向上に利用されている¹⁶⁾が、物理的に反応成分の拡散を妨げ、褐変を遅らせているのかもしれない。カルシウムキレートである BAPTA¹⁷⁾ の添加でわずかながら L* 値が低下したことから、内在性カルシウムも褐変抑制的に作用していると考えられる。亜鉛やカルシウムは、不足しがちなミネラルであるため、褐変抑制のための添加物として期待できる。

4. 要 約

大麦の加熱後の褐変に対する無機元素の影響を検討するため、大麦粉ペーストに内在する無機元素の 0.3~10 倍に相当する濃度の無機塩やキレートを添加し、90℃ で 2 時間加熱した褐変後の色相に対する効果を調べた。銅と鉄では顕著に加熱後の L* 値が低下し、濃度依存的な褐変促進効果がみられた。DTPA、EDTA やフィチン酸 (0.1~10 mM) の添加で褐変が抑制されたことから、内在性の銅や鉄が褐変促進的に作用していることが示唆された。塩化亜鉛 (0.05~0.5 mM) 及びカルシウム塩 (2~20 mM) は加熱後の L* 値を増加させ、低濃度で褐変抑制効果があることが明らかとなった。

文 献

- 1) 佐藤有一, 大麦の加工時の褐変に及ぼす pH, 保存温度, 添加物ならびにポリフェノール成分の影響, 福井県農業試験場研究報告, **32**, 43-49 (1995).
- 2) 藤田雅也, 武田和義, 神山紀子, 土門英司, 土井芳憲, オオムギにおける穀粒の加熱褐変とポリフェノール含量の品種間差異, 四国農業試験場報告, **65**, 9-16 (2000).
- 3) Kohyama, N., Fujita, M. and Takeda, K., Correlations between barley constituents and the browning reaction in heat-treated barley pastes, *Food Sci. Technol. Res.*, **7**, 297-299 (2001).
- 4) 神山紀子, 藤田雅也: オオムギの加熱褐変におけるポリ

フェノール成分の影響, 四国農業試験場報告, **65**, 1-7 (2000).

- 5) Yeung, J. and Vasanthan, T., Pearling of hull-less barley : Product composition and gel color of pearled barley flours as affected by the degree of pearling, *J. Agric. Food Chem.*, **49**, 331-335 (2001).
- 6) Kumamoto, M., Sonda, T., Nagayama, K. and Tabata, M., Effects of pH and metal ions on antioxidative activities of catechins, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **65**, 126-132 (2001).
- 7) Oszmianski, J., Cheynier, V. and Moutounet, M., Iron-catalyzed oxidation of (+)-catechin in model systems, *J. Agric. Food Chem.*, **44**, 1712-1715 (1996).
- 8) Makris, D. M. and Rossiter, J. T., Heat-induced, metal-catalyzed oxidative degradation of quercetin and rutin (quercetin 3-O-rhamnosylglucoside) in aqueous model, *J. Agric. Food Chem.*, **48**, 3830-3838 (2000).
- 9) Feillet, P., Autran, J. -C. and Icard-Verniere, C., Pasta brownness : an assessment, *J. Cereal Sci.*, **32**, 215-233 (2000).
- 10) 木谷裕亮, 堀田博, 本多一郎, 国内産小麦粉の色相とミネラル含量の関係, 食科工, **49**, 49-52 (2002).
- 11) Latta, M. and Eskin, M., A simple and rapid colorimetric method for phytate determination, *J. Agric. Food Chem.*, **28**, 1313-1315 (1980).
- 12) 福岡忠彦, 堀野俊郎, 小麦とその 60% 粉の窒素およびミネラル含量-硬質小麦と軟質小麦の比較, 日作紀, **58**, 502-506 (1989).
- 13) 佐藤暁子, 小柳敦史, 和田道宏, コムギの子実と無機成分に及ぼす土壌の種類と施肥の影響 (第一報) 子実と粉の無機成分含有率と灰分含有率との関係, 日作紀, **65**, 29-34 (1996).
- 14) Vadlamani, D. R. and Seib, P., Two metal ions improve brightness in wheat-dough products and affect aqueous dispersion of gluten, *Cereal Chem.*, **74**, 318-325 (1997).
- 15) Powell, S. R., The antioxidant properties of zinc, *J. Nutr.*, **130**, 1447S-1454S (2000).
- 16) Dong, X., Wrolstad, R. E. and Sugar, D., Extending shelf life of fresh-cut pears, *J. Food Sci.*, **65**, 181-186 (2000).
- 17) Tsien, R. Y., New calcium indicators and buffers with high selectivity against magnesium and protons, design, synthesis, and properties of prototype structures, *Biochemistry*, **19**, 2396-2404 (1980).

(平成 14 年 9 月 6 日受付, 平成 14 年 11 月 13 日受理)