調査・研究

# 古代えんどう豆の調理による 抗酸化性の変化と加工食品への応用

近藤 美樹

#### はじめに

えんどう (Pisum sativum L.) は、未熟 な莢を食用とするさやえんどう、未熟な実 をグリーンピースとして利用する青実用の 種類、さらに、熟した豆を利用する子実用 の種類などが存在する。青実用のえんどう のうち、うすいえんどうなどの一般的品種 (緑えんどう) は、図1に示すように、花弁 は白く、莢および実は緑色を呈している。 一方、通称ツタンカーメンえんどうは、ツ タンカーメンの墓を発掘した際に見つかっ たことから、古代エジプトにまつわるえん どう豆として広まったとされ1)、古代品種 (紫えんどう) として知られている。紫え んどうの花および莢は紫色をしており、そ の色素成分はアントシアニンである2)。未 熟な生豆は、緑えんどうと同様に緑色を呈 しているが、成熟した乾燥豆では、紫えん どうの表皮が緑えんどうと比較して赤黒 く、扁平になり、赤えんどうと類似の外観 を呈する。年数を経ると図1のように紫色 になる。

さらに、紫えんどうの生豆は、図2に示すように、水中で加熱を続けることで緑色から赤褐色に変化する。調理例として、豆ごはんを炊いて保温すると、保温時間によって淡い桜色から赤飯のような濃い赤褐色にまでご飯を着色させるユニークな豆である。この色の変化に対する関心は高く、かつ栽培の容易さなどから、一部の農家や家庭菜園で栽培され、また、全国的に幼稚園や小学校における食育活動の学習教材として、栽培、収穫、調理の一連の体験に利用されている。

食品には3つの機能が知られており、栄養性、嗜好性(おいしさ)、およびヒトの健康維持に関与する生体調節機能である。栄養面では、紫えんどうの生豆の栄養成分は緑えんどうと類似しており<sup>3)</sup>、炭水化物、タンパク質、ミネラルの給源となる。嗜好性にはヒトの五感が影響し、特に紫えんどうの場合、色の変化が嗜好性に影響することが予想される。また、紫えんどうの生豆は、細胞内デンプンの糊化特性から、小豆など餡原料豆と似た性質を示し、製餡適性を有すると考えられており<sup>3)</sup>、このことは食感と関連する。一方、生体調節機能では、

こんどう みき 徳島文理大学 人間生活学部 食物栄養学科准教授

#### 緑えんどう

#### 紫えんどう

## 栽培の様子

羰 実

苯 実

栽培の様子



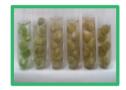


乾燥豆

乾燥豆

えんどう豆(生豆・乾燥豆)

#### 緑 えんどう(生)



紫えんどう(生)





加勢(90°C)時間

炊飯後保温12時間

図2 紫えんどう(生豆)の加熱による色の変化

紫えんどうは、緑えんどうよりも高い抗酸 化性を示し、緑えんどうに比べて機能性食 品素材としての利用価値が期待できる。

しかし、現状では、未熟な生豆である野 菜類としての利用が主であり、成熟して乾 燥させた豆類としての利用が普及していな い。さらに、紫えんどうの調理によって生 じる着色反応については、着色源となる成 分や着色成分もよく分かっていない。また、 抗酸化性成分についても未同定であり、生 豆や乾燥豆の調理や加工による抗酸化性の

変化に関する情報がほとんど存在しない。 そこで、本研究では、平成28年度豆類振 興事業からの助成により「古代えんどう豆 の調理による着色機構の解明と機能性の解 析 | を実施し、紫えんどうの着色機構の解 明、調理・加工によって生じる抗酸化性の 変化の解析、および紫えんどう豆の加工食 品としての利用方法を検討した。このうち、 本稿では、調理中の抗酸化性の変化の解析 および乾燥豆を中心とした加工食品への応 用例について紹介する。

#### 1.材料

紫えんどうおよび対照の緑えんどう(う すいえんどう) は、2016年4~5月に和歌 山県で収穫されたものを購入し、莢から外 した実を真空包装して-30℃で保存した。 これを生豆として、必要に応じて自然解凍 して実験に使用した。また、乾燥豆は、上 記収穫地で生豆と同時栽培して成熟させた ものを用いた。さらに乾燥豆の対照として、 北海道産の小豆を使用した。

### 2.紫えんどう(生豆)に含まれる抗酸化成 分の検索

抗酸化性は、2.2-ジフェニル-1-ピクリ ルヒドラジル(DPPH)ラジカル消去活性 を測定し、抗酸化成分非存在下の吸光度に 対する抗酸化成分存在下の吸光度を阻害率 で評価した。緑えんどうと紫えんどうの抗 酸化性を予備実験で確認したところ、紫え んどうが緑えんどうに比べて有意に高い抗 酸化性を示した。そこで、紫えんどうに含 まれる抗酸化成分を探索した。まず、生豆 における抗酸化成分の局在を明らかにする ために、生豆を胚乳、胚芽、種皮の3つの 部位に分けて抽出液を得た。種皮抽出液に DPPHラジカル消去活性が認められたこと から、種皮に抗酸化成分が高濃度に含まれ ることが明らかになった。そこで、種皮抽 出液を大量に調製するとともに、比較対照 として緑えんどう種皮抽出液を得た。

次いで、各抽出液に含まれる成分をAtlantis T3カラム( $5\mu$ m,4.6mmI.D.×250mm)(ウォーターズ(株))を装備した高速液体クロマトグラフィー(HPLC)(日本分光株式会社)にて分離し、フォトダイオードアレイ検出器により260nmの波長で追跡した。移動相は0.2%トリフルオロ酢酸とし、アセトニトリルの直線濃度勾配により溶出した。流速は0.5mL/min、カラム温度は $40^{\circ}$ Cであった。種皮抽出物の分画と抗酸化性の測定を繰り返すことにより、抗酸化成分を追跡した。図3A,Bに示すように、緑えんどうと紫えんどう種皮抽出物は、異なるHPLCパターンを示した。しかし、図3Bに示すよ

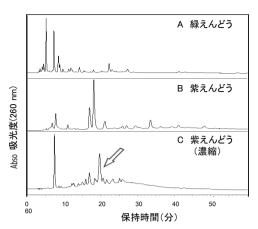
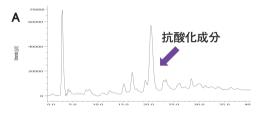


図3 えんどう種皮抽出液のHPLCパターンA,緑えんどう種皮抽出液;B,紫えんどう種皮抽出液;C,Bの粗精製物



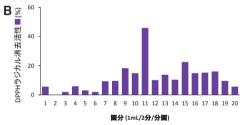


図4 紫えんどう種皮抽出物の粗精製画分の HPLCパターン(A)および抗酸化性(B) HPLCで2分毎に分画し、DPPHラジカル消去活性を測定した。消去活性が高いほど抗酸化性が高いことを示す。

うに、粗抽出液の段階で抗酸化成分は HPLCにおいて検出限界以下であり、その 存在量は非常に低濃度であることが判明し た。そこで、各種クロマトグラフィーに供 し、抗酸化成分を濃縮した試料の結果を図 3Cに示した。この分画物についてDPPH ラジカル消去活性を測定したところ、図4 に示すように、ラジカル消去活性が最も高 い画分として画分11を認めた。

次いで、画分11に含まれる抗酸化成分 を単離し、同定を試みた。Masslynxシス テム装備したACQUITY UPLC-TQDquardrupoleマススペクトロメーター (ウォーターズ(株)) を用い、イオン放射 電圧20kV、1.0kV、流速0.5ml/minにて質量 分析を行った。その結果、抗酸化成分の質 量分析において、質量イオン[M-H]=609.2 および[M+H]<sup>†</sup>=611.2が検出された。これ らの結果から、抗酸化成分は分子質量610 の成分であることが明らかになった。さら に、MS/MS解析において検出されたフラ グメントイオンから、その構成成分として カテキンの二量体であることが示唆され た。現在のところ、当該成分と完全に一致 すると推定される市販の化合物は存在しな いため、詳細な構造決定のためには、更な る機器分析が必要であると考えている。

# 3.紫えんどう(生豆・乾燥豆)の調理による抗酸化性の変化

生豆および乾燥豆の調理・加工による抗酸化性の変化を検討した。緑および紫えんどうの生豆および一晩浸水した乾燥豆を「煮る」および「茹でる」の2種類の方法で調理した。「煮る」は、豆重量に対して1.25倍量の熱湯中で約30分加熱し、最後に10分間煮含めた。「茹でる」は、重量に対して5倍量の熱湯中で10分加熱した。これら調理豆を凍結乾燥・粉砕した。対照には、加熱していない状態のものを「非加熱」として用いた。

次いで、50%エタノールを用いて成分を抽出し、DPPHラジカル消去活性を抗酸化成分であるトロロックス当量として表した。その結果を図5に示した。紫えんどうは、緑えんどうと比較して5~6倍高い抗酸化性を示した。紫えんどうの生豆の加熱調理において、「煮る」操作を加えた場合、抗酸化性は維持された。HPLC分析において、抗酸化成分は加熱により消失したが、保持時間が長く疎水性が高い性質を有する新規の成分の存在を示すピークを検出したことから(データ未掲載)、抗酸化成分のカテキンの二量体がさらに重合化し、その成分が抗酸化性を有するものと考えられた。

この考察は、紫えんどうの抽出物の温度やpHによる影響を検討した研究において、熱に値する抗酸化性は比較的安定であるとする報告<sup>4)</sup>を支持するものである。一方、「茹でる」では、有意に抗酸化性が低下した。この要因として、「煮る」操作では煮汁を煮含めたが、「茹でる」では調理中に茹で汁への成分の流出によるものであると推察した。また、乾燥豆においても紫えんどうの抗酸化性が一般品種よりも高い傾向にあった。しかし、乾燥によって、抗酸化性は生豆の約1/3に低下したことから、抗酸化性の点では生豆での利用が望ましいことが明らかになった。

さらに、植物の抗酸化性にはポリフェ ノール類が大きく関与する。当該抗酸化成 分もポリフェノールの一種であることか ら、フォーリン・チオカルト法によって抽

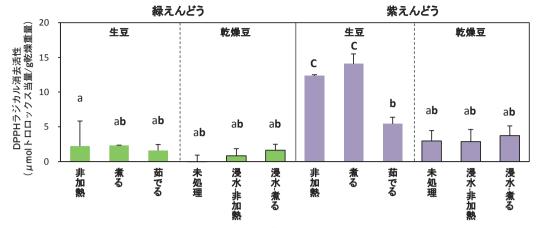


図5 調理によるえんどうの抗酸化性の変化 異なるアルファベット間には、有意差(p<0.05,Turkey HSD)があることを示す。

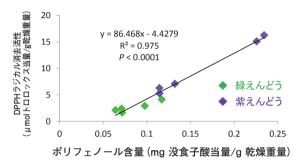


図6 えんどうにおける抗酸化性とポリフェノール含量との相関

出液のポリフェノール量を測定し、没食子酸当量として表した。図6に示すように、DPPHラジカル消去活性とフェノール量とは高い正の相関を示したことからも、抗酸化成分がフェノール類であることが裏付けられた。よって、紫えんどうの抗酸化性を活用するためには、調理の際に抗酸化成分が水溶性であることを考慮し、煮汁も一緒に利用する調理方法、例えば、含め煮、あるいはスープや餡として煮汁を利用する方法が適すると考えられた。

## 4.紫えんどう(生豆・乾燥豆)の餡特性の 評価

紫えんどうを利用した調理・加工食品の

開発および実用化を目指し、緑および紫えんどうの生豆および乾燥豆、さらに小豆を用いて餡を調製した。 生豆は水を加えて加熱したのち、裏ごしをした生餡に、50%の上白糖および1%の食塩を加えたものを餡とした。一方、乾燥豆は一晩水に浸した後に餡に使用した。乾燥豆の吸水

14時間後の体積を水置換法によって測定した結果、緑えんどうは2.3倍、紫えんどうで2.1倍、小豆は2.1倍になった。重量変化は、それぞれ2.3倍、2.1倍、1.9倍であり、紫えんどうも緑えんどうと同程度の復元性を有することが確認できた。

図7に調製した餡の写真を示した。緑えんどうの生豆は、うぐいす餡となり、美しい黄緑色を呈したが、緑えんどうの緑色は乾燥により退色し、黄色を呈した。一方、紫えんどうの生豆は元来緑色であるが、餡として加熱および練り作業を重ねていくうちに着色成分の影響を受け、やや暗色化し、小豆に近い色になった。乾燥豆では、乾燥後の色が反映され、小豆色よりは明るいが

小豆餡に似た外観であった。

次いで、分光測色計ZE2000(日本電色工業(株))を用いて、餡のL\*値(明度)、a\*値(赤味度)、b\*値(黄味度)を測定した結果を図8に示した。紫えんどうの乾燥豆を原料とした餡と小豆餡とを比較すると、明度は同等であり、赤味度は小豆餡の方が有意に高く、黄味度は紫えんどう餡で高く、外観を裏付ける結果であった。また、紫えんどうの生豆から調製した餡も乾燥紫えんどうと類似の傾向を示した。

さらに官能評価を実施した。パネリストは、官能評価の訓練を受けた本学食物栄養 学科の学生および教員5名からなり、評価 項目は、食感、色、味、香り、総合評価の

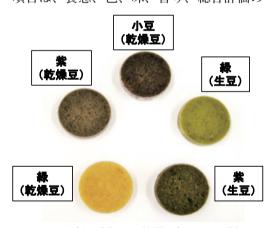


図7 えんどう(生豆、乾燥豆)から調製した 餡の写真

5項目とし、セマンティック・ディファレンシャル法により実施した。緑および紫の生豆餡の間には、食感、味、香り、総合評価において有意差はなく、紫えんどうは、緑えんどうと同様に餡として利用できると考えられた。一方、乾燥豆を用いた餡の比較では、紫えんどう餡は総合評価において小豆餡と有意差はなく、紫えんどうが小豆と同様に餡として利用できることが示された。ただし、今回の官能評価は、パネルの規模が小さいため、今後、パネリストを増やして評価する必要があると考える。

#### まとめ

えんどうの古代品種である通称ツタンカーメンえんどうの調理・加工における抗酸化性の変化を検討した結果、当該えんどうが一般品種のえんどうと比較して、抗酸化性の点で優れることが明確になった。利用にあたり、特有の着色や抗酸化性の点では生豆としての使用が好ましく、調理の際には、熱には安定であるが、水溶性の抗酸化成分を損失しないようにすることが重要である。一方、乾燥豆も保存性や吸水後の

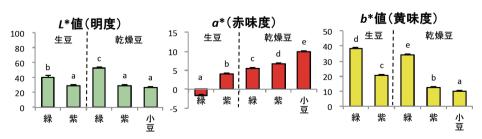


図8 えんどう (生豆、乾燥豆) から調製した餡の色調 異なるアルファベット間には、有意差 (p<0.05. Turkey HSD) があることを示す。

復元性に優れ、さらに、着色によって小豆 色を呈した餡として応用できることが明ら かになった。このことは、ツタンカーメン えんどうの乾燥豆が、小豆やささげの代替 になる可能性を示すものである。

今後、季節が限定される生豆での利用に加えて、乾燥豆としての利用範囲の拡大により、ツタンカーメンえんどうの認知度の向上や当該えんどうの食品工業的な活用によって、需要拡大につながることを期待したい。

#### 文献

- 1) 上地ちづ子. (1987) のびろのびろ! ツタンカーメンのえんどう,耀辞舎, 3-4.
- 2) Terahara N, Honda T, Hayashi M, Ishimaru K. (2000) New Anthocyanins from Purple pods of pea (Pisum spp.), Bioscience, Biotehonology, and Biochemistry, 64 (12), 2569-2574.
- 3) 伊藤知子、田中陽子、安田美代、磯部 由香. (2007) ツタンカーメンエンドウ の子葉細胞内デンプンの糊化特性, 日本 食品科学工学会誌,54 (11),463-467.
- 4) 磯部由香,伊藤知子. (2008) ツタンカー メンエンドウのラジカル捕捉能, 家政學 研究,55 (1) ,8-11.