

脂溶性機能性成分の分析技術の妥当性確認と国内産小麦への応用 (H30)

公益財団法人 とちかち財団 ものづくり支援部

食品加工技術センターグループ

佐々木香子

1 研究の背景と目的

十勝は国内での小麦の作付・収穫量が最も多いが、小麦加工品には殆ど海外産小麦が使用されているのが現状である。一方、近年では製パンや製麺向き的小麦品種が増えるとともに生産量は増加傾向にあり、今後さらに増加した場合は海外産との差別化・付加価値化が重要と考えられる。これに関し、(国研)農研機構では小麦の機能性成分に着目した研究を進めている。そこで、本研究では十勝産小麦の付加価値化に繋げることを目的とし、農研機構が有する脂溶性成分分析技術について妥当性を確認するとともに、当該分析技術を用いて小麦の γ -オリザノール構成成分のフェルラ酸化合物について検討した。

2 試験研究の方法

(1) 試験サンプル

十勝(北海道)産小麦の玄麦およびふすまについては十勝管内小麦関連企業、関東産および海外産小麦の玄麦は農研機構より提供頂いたものを用いた。小麦粉やミックス粉等は市販品を数種用いた。表1、2に各小麦品種の種類と主な用途を示した。

表1 十勝(北海道)産小麦と関東産小麦の種類と主な用途

	十勝産品種名	種類・用途	関東産品種名	種類・用途
秋蒔き小麦	きたほなみ	中間質小麦(中力粉、菓子、日本麺)	農林61号	中間質小麦(中力粉、日本麺)
	キタノカオリ	硬質小麦(準強力粉、パン、パスタ)	さとのそら	中間質小麦(中力粉、日本麺)
	ゆめちから	硬質小麦(強力粉、パン、パスタ)	あやひかり	中間質小麦(中力粉、日本麺)
	つるさち	硬質小麦(中~強力粉、中華麺)	ゆめかおり	硬質小麦(中~強力粉、パン)
春蒔き小麦	春よ恋	硬質小麦(準強力粉、パン、中華麺)		
	はるきらり	硬質小麦(準強力粉、パン、中華麺)		

表2 海外産小麦の種類と主な用途

海外産品種名	種類・用途
アメリカ産 WW (Western White)	軟質小麦(薄力粉、菓子用)
オーストラリア産 PH (Prime Hard)	中間質小麦(中力粉、うどん用)
オーストラリア産 ASW (Standard White)	中間質小麦(中力粉、うどん用)
アメリカ産 SH (Hard Red Winter)	硬質小麦(中~強力粉、製パン等)
カナダ産 1CW (Western Red Spring)	硬質小麦(中~強力粉、製パン等)
アメリカ産 DNS (Dark Northern Spring)	硬質小麦(中~強力粉、製パン等)

(2) フェルラ酸化合物分析

1) フェルラ酸化合物の抽出

小麦粉等の粉体試料はそのまま、玄麦およびふすまは超遠心粉碎機 (ULTRA CENTRIFUGAL MILL、Retsch 製) で粉碎してフェルラ酸化合物抽出に用いた。試験管に 0.1g の試料を入れ、0.1ml の 1%NaCl および 2ml の 99.5%エタノールを加えて 20 分間超音波処理し、70℃で 15 分間インキュベートした。冷却後の試験管に 2ml のヘキサンを加えて超音波処理する操作を 2 回繰り返し、さらに 4.5ml の NaCl を加えて超音波で 2 分間処理した後、遠心分離した上層をナス型フラスコに移した。上層を移した後の試験管に 1ml のヘキサンおよび 1ml の 99.5%エタノールを加え、同様の操作で上層を 2 回集積した。集積したヘキサン層から溶媒を留去した後、残留物を 1ml の 99.5%エタノールに溶解して分析試料とした。

2) フェルラ酸化合物の分析

標準品は γ -オリザノール (和光純薬工業株式会社製) を用い、1mg/ml 溶液を調製した後、10 倍希釈したものを HPLC に供した。フェルラ酸化合物の HPLC 分析は、カラムには東ソー製 TSKgel ODS-80Ts (4.6 mm×15 cm)、および TSKgel ODS-100Z (4.6 mm×15 cm) を用い、カラム温度は 40℃、溶離液をアセトニトリル：メタノール：2-プロパノール=50：45：5 とし、流速 1ml/min、UV 波長 325nm の条件で行った。

3 結果および考察

(1) フェルラ酸化合物分析方法の妥当性確認

1) 分析カラムの選定

γ -オリザノール標準品について 2 種類のカラムを用いて分析した。その結果、ODS-80Ts 分析ではピーク全体の検出時間は速いもののピークの重なりが多く、ODS-100Z では多少検出時間は遅いが ODS-80Ts よりも分離が良い傾向であった。さらに ODS-100Z では、インジェクト量を ODS-80Ts に供した 5 分の 1 程度の濃度にしても検出可能であり、特に小さいピークとして検出されるシトスタニルフェルレイトも検出できていた。そのため、分析カラムは ODS-100Z を用いることとした。

2) 各機関によるフェルラ酸化合物分析値の有意差検定

農研機構およびとち財団の両機関において、同試料の十勝 (北海道) 産玄麦 5 品種についてフェルラ酸化合物を分析し、分析値の有意差検定を行った。両機関とも各品種を数検体分析し、それぞれのフェルラ酸化合物の総含量について分析値を t 検定により評価した (表 3)。その結果、どの分析値も p 値が 0.05 より十分高い数値であり、両者の分析値に有意差はないことが判った。この結果により、本試験における分析手法についての妥当性が確認できたことから、本分析手法を基本とし、両機関で共有することとした。

表3 両機関でのフェルラ酸化合物分析値の有意差検定結果

	フェルラ酸化合物総含量 (mg/100g・ww)		t 検定結果 (p 値)
	とちかち財団分析値	農研機構分析値	
きたほなみ	7.9 ±0.4	8.6 ±0.3	0.51
キタノカオリ	8.8 ±0.8	9.2 ±0.2	0.62
ゆめちから	11.3 ±1.0	11.4 ±1.0	0.20
春よ恋	7.9 ±1.1	9.6 ±0.1	0.34
はるきりり	8.0 ±0.5	10.1 ±1.0	0.13

*t 検定 : p 値<0.05 で「有意差あり」、p 値>0.05 で「有意な差があるとは言えない」

(2) 小麦フェルラ酸化合物についての検討

1) 小麦玄麦フェルラ酸化合物と米由来γ-オリザノールの比較

小麦玄麦のフェルラ酸化合物の HPLC 分析時に検出されるピークを、米由来γ-オリザノール標準品 (STD) のピークと比較した (図1)。γ-オリザノールの分析では5つのピークが検出され、これらは7つの成分で構成されることが知られている。一方、ゆめちからおよびキタノカオリ玄麦の分析では、はじめの2つのピークは検出されずに後半3つのピークが検出され、特にシトスタニルフェルレイトのピークはγ-オリザノールよりも大きく検出された。この結果から、小麦に含まれるフェルラ酸化合物の構成と含有量は米由来フェルラ酸化合物とは異なる事が確認できた。農研機構で小麦フェルラ酸化合物は米由来オリザノールと同等の抗酸化力を示すことを確認していることから、小麦中のフェルラ酸化合物がγ-オリザノールと同様の機能性を示す可能性が示唆された。

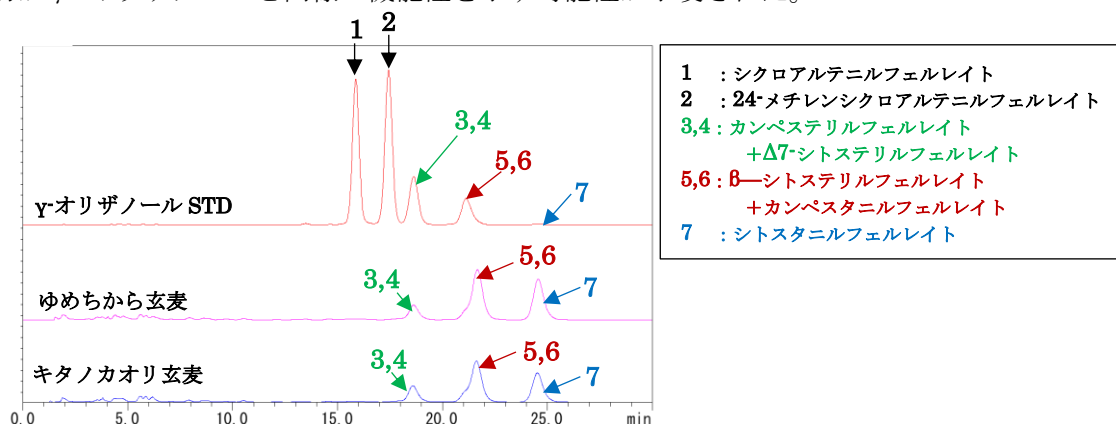


図1 米由来γ-オリザノール STD と小麦玄麦の分析チャート比較

2) 十勝 (北海道) 産小麦の品種別・年度別フェルラ酸化合物の比較

十勝 (北海道) 産小麦について、品種別・年度別にフェルラ酸化合物を測定した (図2)。年度によって多少のばらつきはあるが、全体的に春蒔き小麦よりも秋蒔き小麦の方がフェルラ酸化合物含量が高い傾向だった。秋蒔き小麦は 8~9 月頃に播種して翌年の 7~8 月に

収穫されるのに対し、春蒔き小麦は4～5月に播種して8～9月に収穫される。秋蒔き小麦は春蒔きより栽培期間が長いことから、フェルラ酸化合物が作られる期間が長く、含量が高くなったと考えられ、特に、秋蒔き小麦の中でもたんぱく質含量の高いゆめちからにフェルラ酸化合物が多く含まれていた。

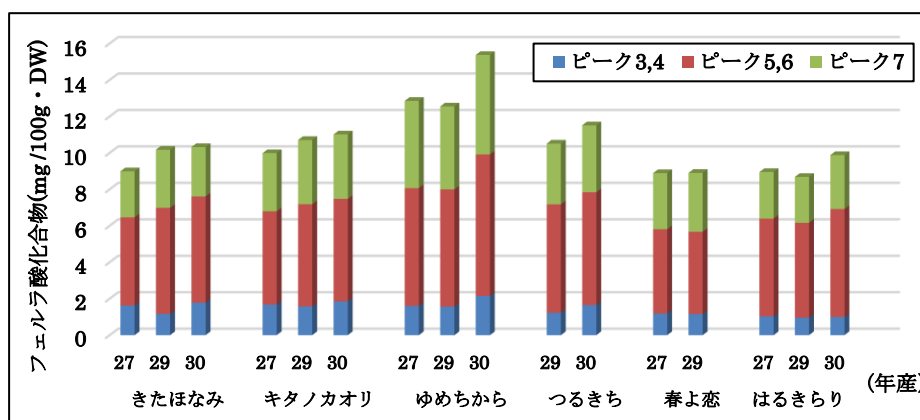


図2 十勝（北海道）産小麦玄麦の品種別・収穫年度別フェルラ酸化合物含量

3) 国内産および海外産小麦におけるフェルラ酸化合物の比較

十勝（北海道）産小麦に加え、関東産小麦および海外産小麦の玄麦についてフェルラ酸化合物分析を行い、比較した（図3）。十勝（北海道）産および関東産小麦は2～3年間の平均値、海外産小麦は単年度の分析値で示した。全体的に地域間差よりも品種による差が見られ、十勝（北海道）産では高たんぱく質で硬質小麦系のキタノカオリ、ゆめちから、つるきちで他の道産品種よりもフェルラ酸化合物含有量が高い傾向であり、関東産でも他品種と比較して硬質小麦系のゆめかおりで含有量が高めであった。さらに、国内産小麦と海外産小麦を比較した場合では、海外産はいずれの品種も国内産小麦よりフェルラ酸化合物含量が低い傾向であった。これは、海外産小麦の栽培期間が国内産小麦よりも比較的短期間なことや、国内に輸入されるまでの保存状態が影響している可能性も考えられた。

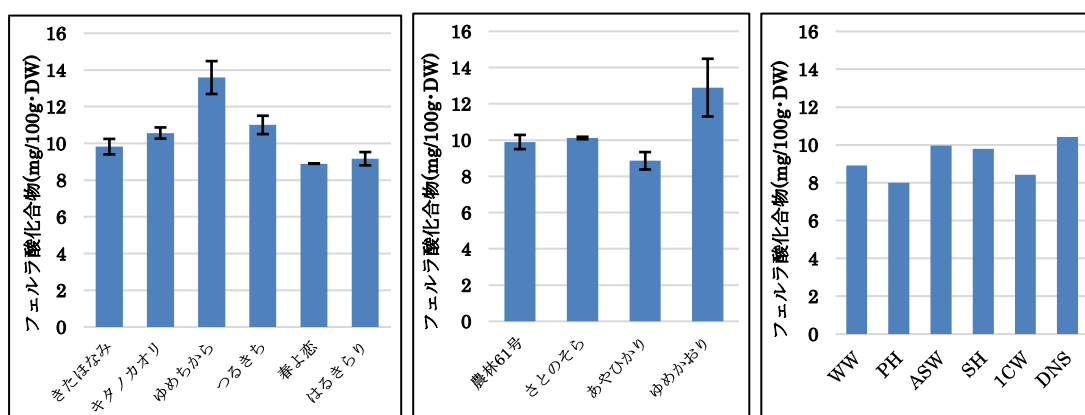


図3 十勝（北海道）産・関東産小麦および海外産小麦のフェルラ酸化合物の比較

4) 小麦外皮（ふすま）中のフェルラ酸化合物

小麦粒は外皮（以下ふすま）・胚乳・胚芽で構成されている。通常的小麦粉は製粉時にふすまが除去され、胚乳部分を使用されているが、近年ではふすまを残して製粉した全粒粉小麦粉の需要が高まっている。米の場合、フェルラ酸化合物はふすまに相当する糠部分に多く含まれていることから、十勝産小麦のふすま部分についてフェルラ酸化合物分析を行った（図 4）。その結果、ふすま部分にはフェルラ酸化合物が多く含まれており、玄麦と比較して3~5倍の量が含まれていた。そのため、フェルラ酸化合物を摂取するには通常的小麦粉よりも全粒粉小麦粉の方が効率よく摂取できると考えられる。

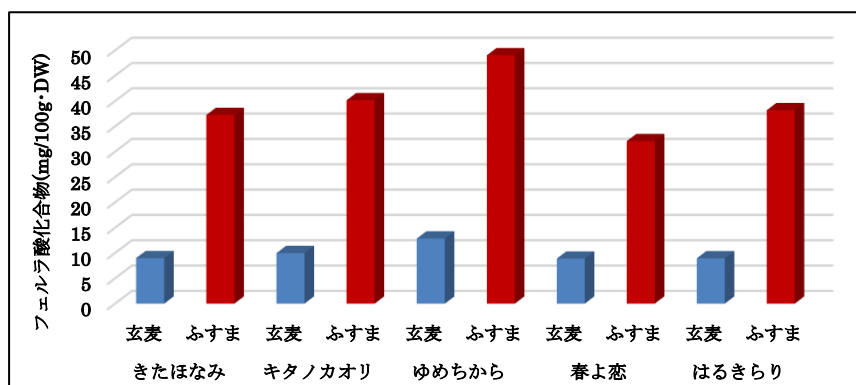


図 4 十勝（北海道）産小麦の玄麦およびふすまのフェルラ酸化合物含量

(3) 市販粉類製品のフェルラ酸化合物と加熱加工時の影響

1) 市販粉類製品中のフェルラ酸化合物分析

市販されている小麦粉やミックス粉について、フェルラ酸化合物を分析した（表 4）。その結果、外皮を取り除いて製粉されている小麦粉や米粉はフェルラ酸化合物含量が低く、殆ど含まれていなかったが、全粒粉小麦粉にはフェルラ酸化合物が多く含まれていた。また、パンケーキ用のミックスでは、玄米と薄力粉を配合したプレーンのミックス粉に比べ、玄米と全粒小麦粉を配合した全粒タイプのミックス粉では玄米および全粒小麦粉由来のフェルラ酸化合物が付与され、総量が多くなっていた。この結果から、全粒小麦粉や玄米等の外皮を含む素材を配合した製品には様々なフェルラ酸化合物が含まれており、一般的な小麦粉より効率よく摂取できることが判った。

表 4 市販粉類のフェルラ酸化合物の比較

	(mg/100g · wet weight)					total
	Cycloartenyl ferulate	24-Methylene cycloartenyl ferulate	Δ^7 -Campestenyl <i>trans</i> ferulate +Campesteryl <i>trans</i> ferulate	Δ^7 -Sitostenyl <i>trans</i> ferulate +8-Sitosteryl <i>trans</i> ferulate	Stigmastanyl <i>trans</i> ferulate	
薄力粉	-	-	0.03	0.1	0.05	0.2
強力粉	-	-	0.03	0.1	0.03	0.1
パン用小麦粉	-	-	0.03	0.1	0.1	0.2
全粒粉小麦粉	-	-	1.0	4.2	2.8	8.1
米粉	0.2	0.3	0.2	0.1	0.02	0.7
パンケーキMixプレーン	0.5	0.8	0.3	0.4	0.2	2.3
パンケーキMix全粒タイプ	0.5	0.7	0.7	2.6	1.8	6.3

2) 市販小麦全粒粉のフェルラ酸化合物の熱安定性

市販の全粒粉小麦粉を使用して食パンを試作し、製パン加工時におけるフェルラ酸化合物への影響を調べた。食パンの配合のうち、小麦粉を100%あるいは50%を全粒粉に置き換えた場合のフェルラ酸含量を分析し、強力粉のみの場合と比較した。各食パンは、比較的熱の当たりが強い外相と弱い内相に分けて分析し、配合からの計算値と、実際に分析して水分換算した測定値を表5に示した。その結果、計算値と測定値に差はみられず、フェルラ酸化合物は加熱しても分解などの影響を殆ど受けないことが判った。このことから、小麦中のフェルラ酸化合物は加熱加工に対して安定性があり、加工品にそのまま残存すると考えられた。生活習慣予防のために推奨されるフェルラ酸化合物の摂取量は体重60kgのヒトで一日9mgとされている。試作した食パンを6枚切りにした場合の1枚当たりのフェルラ酸含量は、100%全粒粉を使用した場合は3.1mgであり、3枚で推奨摂取量が確保できる。

表5 試作した食パン中のフェルラ酸含量における計算値と測定値の比較

		配合中の 計算値 (mg/100g)	加工品 測定値 (mg/100g)	6枚切 1枚あたりの含量 (mg/75g)
100%全粒粉 食パン	内相	4.2	4.2	3.1
	外相	5.3	5.2	
50%全粒粉 食パン	内相	2.4	2.3	1.7
	外相	2.9	2.6	
強力粉のみ 食パン	内相	0.1	0.1	0.1
	外相	0.1	0.1	

4 まとめ

小麦は抗酸化物質である数種のフェルラ酸化合物を含み、春蒔き小麦よりも秋蒔き小麦、特に硬質小麦系の小麦に多く含まれていた。また、国内産小麦は海外産小麦と比較してフェルラ酸化合物が多い傾向があり、これらの結果は栽培期間の違いによるものと考えられた。また、フェルラ酸化合物は小麦のふすまに多く含まれており、ふすまを含む全粒粉小麦粉を用いた試作試験により、フェルラ酸は加熱加工による影響は殆ど見られず、加工品にそのまま残存することが判った。

北海道・十勝では強力粉タイプの小麦の生産が増加しており、特にフェルラ酸化合物含量の高いゆめちからは大手二次加工メーカーに対応できるぐらいの量が生産されている。ここ数年では全粒粉小麦粉を使用した、「身体にいい」イメージをPRした商品も見られるようになった。しかし今後はイメージだけでなく、栄養価や機能性成分などの評価を行い、エビデンスを得た上でPRすることも重要と考えられる。本研究ではフェルラ酸化合物の分析手法を習得し、様々な知見を得ることができた。今後も、小麦の有用成分の知見を広げること、十勝産・道産小麦の高付加価値化に繋げたい。