

「揖斐川よもぎ」を使った機能性食品の開発(第1報)

今泉茂巳、鈴木寿

Development of Functional Food with “Ibigawa Yomogi” (I)

Shigemi IMAIZUMI and Hisashi SUZUKI

「揖斐川よもぎ」の一次加工におけるスチームブランチングの可能性および香りの変化について検討した。スチームブランチングを行った「よもぎ」は、熱水ブランチング「よもぎ」と比べクロゲン酸類保持率が大きく増加した。しかし一方で、クロフィルのフェオフィチン化が著しく、かなり黄色味を帯びた。また、「揖斐川よもぎ」の香りの主成分はテルペンやテルペンエステルであった。しかし、一次加工により一部の成分がほとんど失われ、元々のヨモギとは異なる香りになることが確認された。

1. はじめに

岐阜県から滋賀県に広がる伊吹山麓には約280種類の薬草が繁殖しており、医薬品や民間薬として利用されてきた¹⁾。その中の1つである「よもぎ」も古くから草餅の材料や和漢薬(艾葉)、艾として利用され、現在、揖斐川町においてブランド化が進められている。町内の生産組織が伊吹山一帯に自生するヨモギから優良系統の選抜と栽培を進めており、それらは「揖斐川よもぎ」と呼ばれている²⁾。

ヨモギ(*Artemisia princeps* PAMPAN.)はキク科の多年草で、ポリフェノールの一種で抗酸化作用や血糖値の調節等の生理活性を有するクロゲン酸類を豊富に含む³⁾。収穫した「よもぎ」は鮮度の低下に伴いクロゲン酸類の酵素的酸化による褐変が起こるため、食材等として利用するには予めブランチングにより酵素失活させる。しかし、この工程は生理活性成分であるクロゲン酸類の流失が最も懸念される工程である⁴⁾。そこで、当所では様々な濃度の重曹水で「揖斐川よもぎ」のブランチングを行い、「よもぎ」の色とクロゲン酸類の保持の面から最適な条件を検討した。その結果、色の保持の点では0.1%以上の重曹水で処理するのがよく、クロゲン酸類保持の点では0.01%以下の重曹水で処理するのがよいこと、また、ブランチングした「よもぎ」には多くても生葉の4割程度のクロゲン酸類しか含まれていないことが明らかになった⁵⁾。

本研究は「揖斐川よもぎ」を使った新たな食品や美容健康商品の開発を最終目標とする。本年度は、(1)クロゲン酸類含有量の向上を目的としたスチームブランチングの活用、ならびに、(2)ブランチングおよび乾燥粉末化に伴う香氣成分組成の変化、について検討した。

2. 実験

2.1 材料

揖斐川町のNPO法人が管理するヨモギ圃場(揖斐郡揖斐川町春日淀廻)で2013年5月21日に収穫した「揖斐川よもぎ」の新芽部分を使用した。ただし、生葉の香氣成分の分析については2013年10月16日に収穫したものをを使用した。

2.2 方法

2.2.1 生葉の一次加工

従来の熱水ブランチングに加え、スチームブランチングにより生葉の処理を行った。処理液として蒸留水、10mMりん酸緩衝液(pH7.5)、0.2%重曹水を使用した。

スチームブランチング(ST-1~3)は、市販の2段蒸し器を使用して行った。下段に処理液2リットルを入れて沸騰させた状態で、上段に水洗い、水切りした生葉200gを入れ、3分間蒸熱処理した。続いて蒸し器から取り出し、簡単に水洗い、粗熱の除去を行った後水気を切り、冷凍保存した。

熱水ブランチング(HW-1~3)については、市販の鍋に処理液2リットルを入れて沸騰させ、水洗い、水切りした生葉200gを投入し、軽く沸騰した状態で3分間ボイルした。処理後は水に晒して粗熱を取り、水気を切って冷凍保存した。

なお、ブランチング前後の処理液のpHをpHメータF-14(榊場製作所)により測定した。

冷凍保存した試料は、後日解凍後、恒温恒湿機エンピロスKCL-2000A(東京理化学器械(株))により40℃で5時間程度熱風乾燥し、さらに、アブソルートミル(大阪ケミカル(株))により粉末にした。

2.2.2 クロゲン酸類の分析

生葉3gまたは粉末0.5gの80%メタノール抽出液を調整し、高速液体クロマトグラフ Alliance HPLC システム(Waters Corp.)を使用したグラジエント分析を行った。Mightysil RP-18 150-4.6(5 μ m) カラム(関東化学(株))を使用し、カラム温度40℃、検出波長325nmで分析した。移動相は10mMりん酸(A)ーアセトニトリル(B)を使用し、Bの割合を0-20分:5-25%、20-30分:25-95%、30-40分:95%(一定)と変化させ、流速1.0ml/minで展開した。3-Caffeoylquinic acid (3-CQA)、4-Caffeoylquinic acid (4-CQA)、5-Caffeoylquinic acid (5-CQA, Chlorogenic acid)、3,4-Dicaffeoylquinic acid (3,4-diCQA)、3,5-Dicaffeoylquinic acid (3,5-diCQA)、4,5-Dicaffeoylquinic acid (4,5-diCQA)の6成分について分析した。定量は5-CQAを標準とし、モル吸光係数 3-CQA=1.84 $\times 10^4$ 、4-CQA=1.74 $\times 10^4$ 、5-CQA=1.84 $\times 10^4$ 、3,4-diCQA

$=3.18 \times 10^4$, 3,5-diCQA $=3.16 \times 10^4$, 4,5-diCQA $=3.32 \times 10^4 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ から算出した⁶⁾。

2. 2. 3 クロロフィル類の分析

生葉3gまたは粉末0.5gの80%アセトン抽出液を調整し、Mackinney法⁷⁾によりクロロフィルa(Chl a)およびクロロフィルb(Chl b)を定量した。

また、田中らが緑茶および生茶葉について行った方法⁷⁾に準拠し、一次加工時のクロロフィルからフェオフィチンへの変化率を測定した。上記80%アセトン抽出液を2本の試験管に5mlずつ採取した。一方に80%アセトン、他方にしゅう酸飽和80%アセトン0.15mlずつ加え、暗所で2時間静置後、それぞれの534nmと556nmの吸光度比(A_{534}/A_{556})を求めて(それぞれ R_x , R_{100} とする)、下式によりフェオフィチン変化率を算出した。なお、 R_f は生葉の吸光度比である。

$$\text{Pheophytin変化率(\%)} = (R_x - R_f) / (R_{100} - R_f) \times 100$$

吸光度の測定は紫外可視分光光度計UV-2450(株島津製作所)により行った。

2. 2. 4 水分の測定

分析値を乾燥重量(DW)あたりの値に換算するため、105℃常圧加熱乾燥法⁹⁾により分析試料中の水分を測定した。

2. 2. 5 香気成分の測定

固相マイクロ抽出(SPME)法を利用したガスクロマトグラフ質量分析(GC/MS)により、香気成分を分析した。生葉2gまたは粉末0.15g(乾燥重量で共に約0.14g)をヘッドスペースバイアル(容積23.6ml)に入れ、セプタム入りクリンプキャップでシールしたものを試料とした。分析条件は表1のとおりである。

3. 結果および考察

3. 1 ブランチング処理液のpH

ブランチング処理液のpHと処理前後の変化を表2に示す。蒸留水は実際には二酸化炭素が溶けているためpH6程度と

表1 香気成分分析条件

-SPME-	
Fiber Coating	50/30 μ m DVB/CAR/PDMS
Temperature	60℃
Adsorption Time	30min
-GC-	
Column	Rtx-5MS (RESTEK) 30m x 0.32mm I.D., df = 0.25 μ m
Oven Temp.	40℃(2min)-5℃/min-200℃(6min)
Carrier Gas	He 30.0 kPa
Injection Temp.	270℃
Injection Method	Split, 1:10
-MS-	
Ionization Method	EI
Ionization Energy	0.7eV
Ion Source Temp.	230℃
Interface Temp.	280℃
Scan Range	m/z 29-500

表2 ブランチング処理液のpH

試料	処理液	調整時 pH	→	処理後 pH
スチームブランチング				
ST-1	蒸留水	6.1	→	7.0
ST-2	pH7.5りん酸緩衝液	7.5	→	7.7
ST-3	0.2%重層水	8.5	→	9.4
熱水ブランチング				
HW-1	蒸留水	5.7	→	6.9
HW-2	pH7.5りん酸緩衝液	7.5	→	7.2
HW-3	0.2%重層水	8.4	→	8.7

なり、ST-1およびHW-1は弱酸性から中性条件下でのブランチングとなった。ST-3およびHW-3では、ブランチング中に重曹が分解したため、処理液のpHが若干増加した。りん酸緩衝液(ST-2、HW-2)は既報⁹⁾で使用した0.01%重層水の代わりに使用したものであるが、0.01%重層水のpHがブランチング中に8.3から7.1と大きく変化したのに対し、りん酸緩衝液では0.2から0.3の変化しか見られず、安定した条件下でブランチングを行うことができた。

3. 2 スチームブランチングによるヨモギのクロロゲン酸類含有量と色の变化

一次加工粉末のクロロゲン酸類含有量を図1に示す。熱水ブランチングにおける総クロロゲン酸類含有量が最大でも24.1mg/gDWであったのに対し、スチームブランチングでは41.3~43.8mg/gDWと約2倍以上の含有量を維持することができた。また、熱水ブランチングでは処理液のpHの増加に伴う著しい含有量の減少が見られたが、スチームブランチングでは明確な傾向は見られず、処理液のpHは影響しないことが明らかになった。

一方、色についてはスチームブランチングを行った「よもぎ」に明らかな黄変が認められた。そこで、色の指標となるクロロフィル含有量とフェオフィチン変化率について測定した

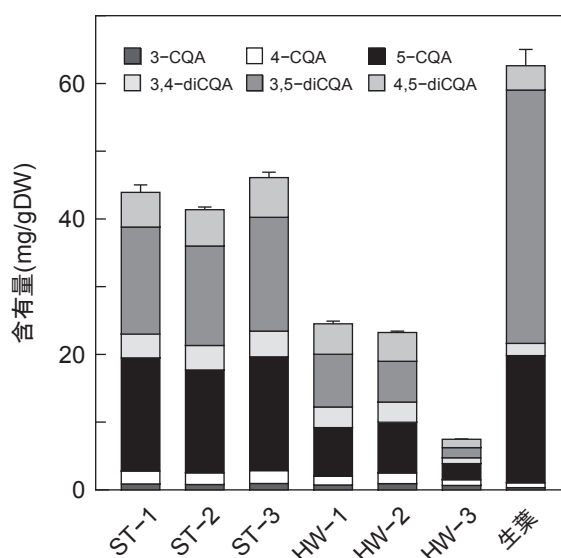


図1 一次加工粉末のクロロゲン酸類含有量

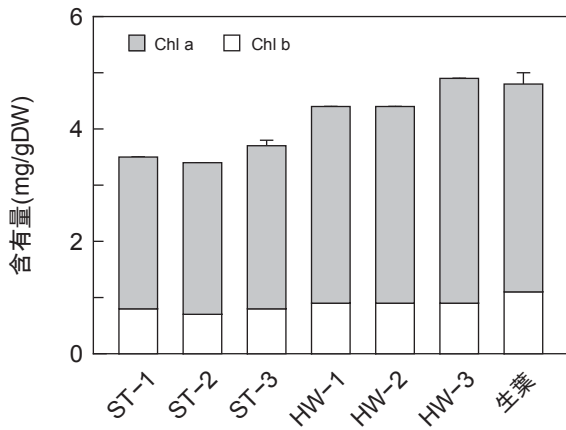


図2 一次加工粉末のクロロフィル含有量

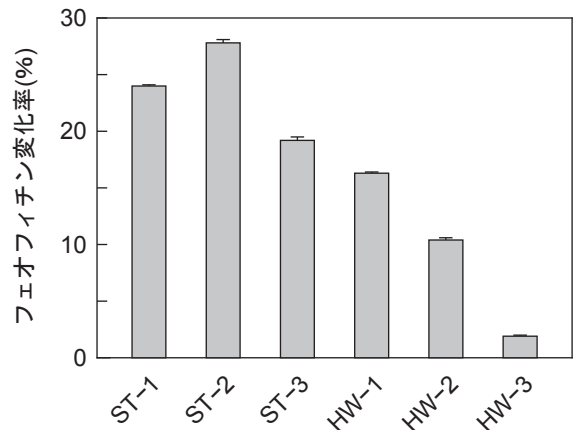


図3 一次加工によるクロロフィルからフェオフィチンへの変化

ところ、図2および図3の結果が得られた。熱水ブランチングにおいてもpHが小さくなるとフェオフィチン化によるクロロフィル含有量の減少が起こるが、スチームブランチングではより一層フェオフィチン化が進行していた。ST-2が最大のフェオフィチン変化率27.8%を示し、これは蒸留水ブランチング(HW-1)の1.7倍であった。また、クロロフィル含有量も生葉の71%であった。フェオフィチン化は酸性環境下においてクロロフィルのマグネシウムイオンが水素イオンに置換する現象であるが、熱や光によっても起こることが知られており⁹⁾、今回は主に熱が要因となって進行したと考えられる。

以上のことから、スチームブランチングはヨモギ中のクロロゲン酸の保持に有効ではあるが、緑色の保持については適さない一次加工手法であると言える。

3. 3 一次加工による香気成分組成の変化

図4に生葉と蒸留水ブランチング品(HW-1)の香気成分のGC/MS分析結果(TIC)を示す。生葉から主要な23のピークが得られ、そのうち14のピークについて成分を同定することができた。同定された成分は表3のとおりであり、ほとんどがテルペン系の成分(モノテルペン、セスキテルペン、モノテルペノイド、モノテルペンエステル)であった。

一方、一次加工粉末では一部の成分が大きく減少し、特にピークNo.1~6は不検出あるいは微量であった。これらは比較的沸点の低い成分であり、ブランチング時、あるいは、その後の乾燥時に揮散したと考えられる。ブランチングの方法(スチーム or 熱水)や処理液のpH、無機塩の種類による違いはあまり見られなかった。

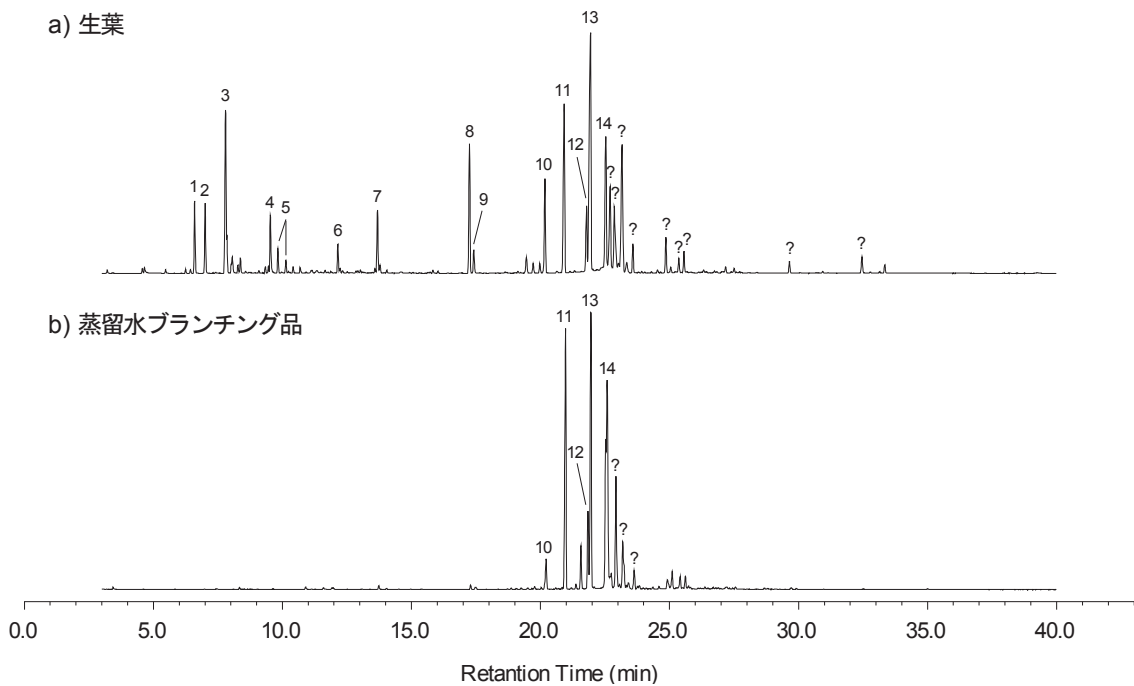


図4 ブランチングによる香気組成の変化

表3 「揖斐川よもぎ」生葉および一次加工粉末の香気成分(ng)

No.	成分	沸点(°C)	生葉	ST-1	ST-2	ST-3	HW-1	HW-2	HW-3
1	α -pinene	155-156	153	4.36×10^{-2}	8.52×10^{-2}	3.90×10^{-2}	7.21×10^{-2}	8.88×10^{-2}	5.51×10^{-2}
2	camphene	159	132	ND	ND	ND	ND	5.86×10^{-2}	4.89×10^{-2}
3	sabinene	163-164	445	4.75×10^{-2}	8.76×10^{-2}	5.22×10^{-2}	0.151	6.40×10^{-2}	0.101
4	1,8-cineol	176-177	80.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND
5	β -ocimene	175.2	66.9	0.206	0.358	0.169	0.319	0.693	0.187
6	1-octen-3-yl acetate	208.5	66.7	5.21×10^{-2}	7.22×10^{-2}	6.40×10^{-2}	9.82×10^{-2}	0.151	0.183
7	borneol	212	239	18.6	9.40	12.1	11.2	12.9	13.2
8	bornyl acetate	223.5	456	5.46	4.70	4.53	11.2	12.3	14.0
9	acetic acid lavandulyl ester	232-234	43.3	3.81	2.59	3.18	4.69	4.56	4.92
10	β -elemene	252.1	305	152	101	149	172	136	171
11	β -caryophyllene	268.4	515	598	423	533	658	537	597
12	α -humulene	276.3	184	124	81.8	113	144	113	136
13	β -farnesene	272.5	464	406	270	414	441	356	438
14	germacrene D	279.7	854	921	613	939	1067	797	1034

以上の結果から、今回の方法で「よもぎ」を一次加工すると本来の「よもぎ」とは異なる香りになることが明らかになった。「揖斐川よもぎ」の香りを活かした製品開発を行うためには、一次加工方法や一次加工品の形態について再検討する必要がある。例えば、「よもぎ」を完全乾燥させずにペースト状で用いることにより香り成分の揮散を少しでも防ぐ、親油性であるクロロフィルやテルペン類を食用油等に抽出して「よもぎエキス」として活用するなどの方法が考えられる。

4. まとめ

「揖斐川よもぎ」の特徴を活かした食品や美容健康商品の開発を最終目的として、ヨモギのスチームブランチング、ならびに、ブランチングによる香りの変化について検討した。スチームブランチングはクロロゲン酸の保持率を高めるには有効な手段であったが、素材の黄変が熱水ブランチングよりも激しく、緑色を保つという点で有効な方法とは言えなかった。香りについては、ブランチングにより一部の香気成分がほとんど失われてしまい、一次加工後のヨモギの香りは本来のヨモギのとは異なるものになった。本来の「揖斐川よもぎ」の香りを活かした商品を開発するために、一次加工方法や利用方法について今一度考える必要がある。

【謝 辞】

NPO法人山菜の里いび様には「揖斐川よもぎ」をご提供いただきました。また、香気成分の分析においては財団法人越山科学技術振興財団から研究助成金を賜りました。心より感謝申し上げます。

【参考文献】

- 1) 水野, 伊吹山の薬草—基礎と応用—, 春日村役場, 138pp., 1997.

- 2) よみガエル-里山文化-, NPO法人山菜の里いび, 2012-06-22.
<http://kasugaeru.cocolog-nifty.com/blog/2012/06/post-2fbc.html>
- 3) 戸田, 関西医療大学紀要 6, pp.20-32, 2012.
- 4) 加島ら, 岐阜県産業技術センター研究報告 6, pp.32-35, 2012.
- 5) 今泉ら, 岐阜県産業技術センター研究報告 7, pp.35-38, 2013.
- 6) Morishita *et al.*, *Bull. Fac. Edu. Wakayama Univ. Nat. Sci.* 38, pp.33-39, 1989.
- 7) 日本食品科学工学会, 新・食品分析法, 光琳, 950pp., 1996.
- 8) 科学技術庁資源調査会食品成分部会, 五訂日本食品標準成分表分析マニュアル, 資源協会, 153pp., 1997.
- 9) 木村ら, 食品の変色の化学, 光琳, 415pp., 1995.

Abstract

Possibility of steam blanching as a method of preliminary processing of “*Ibigawa Yomogi*” (“yomogi” is Japanese name of Japanese mugwort, *Artemisia princeps* PAMPAN.) and changes of aroma of the *Yomogi* through the processing were examined. The steam-blanching *Yomogies* maintained higher contents of chlorogenic acids than those blanching in boiling bathes, however, they showed higher yellownesses derived from the pheophytinizations. Terpenes and terpene esters were detected as main components of aroma of the fresh *Yomogi*. The aroma was changed by the processing because of volatilizations of the several components.