

原 著

アントシアニン系色素がマヨネーズ貯蔵中の脂質酸化へ及ぼす影響

島田謙一郎^{1*}・永井 麻希¹・石井 洋²・韓 圭鎬¹・福島 道広¹¹帯広畜産大学 食品科学研究部門 加工利用学分野 〒080-8555 北海道帯広市稲田町西2線11番地²帯広大谷短期大学生生活科学科 〒080-0335 北海道河東郡音更町希望が丘3番地

*連絡著者 (Corresponding author): kshimada@obihiro.ac.jp

Anti-lipid oxidation effect of mayonnaise including anthocyanines during storage

Ken-ichiro SHIMADA[§], Maki NAGAI, Hiroshi ISHII, Kyu-Ho HAN, Michihiro FUKUSHIMA¹Department of Food Science, Obihiro University of Agriculture and Veterinary Medicine,

Inada 2-11, Obihiro, Hokkaido 080-8555

Tel:0155-49-5560 Fax:0155-49-5577

²Department of Home Economics and Science, Obihiro Otani Junior College,

Kibogaoka3-3, Otofuke-cho, Kato-gun, Hokkaido 080-0335

キーワード：マヨネーズ、アントシアニン、過酸化物質、脂質酸化

Key words : Mayonnaise, Anthocyanin, POV, Lipid oxidation

要 約

アントシアニンは近年、食品の着色機能だけでなく抗酸化能を示すことが見出され、再評価されている。しかし、アントシアニンが食品中の脂質の酸化を抑制するという研究はあまり行われていない。マヨネーズは酸化による品質劣化が起こりやすい食品である。そこで本研究では、マヨネーズにシアニンをもつアントシアニン系色素の紫サツマイモ色素、赤キャベツ色素、紫トウモロコシ色素を添加し、貯蔵中の脂質酸化を調べて、アントシアニン系色素が脂質酸化を抑制するか検討した。紫サツマイモ色素を0.5%以上添加すると、添加していないものに比べて脂質の酸化を有意に抑制した。特に1%以上の添加で過酸化物質を低い値に抑制した。色素間における脂質酸化の抑制効果は、紫サツマイモ色素>赤キャベツ色素>紫トウモロコシ色素の順に大きかった。合成抗酸化剤であるBHTを0.1%添加と比較すると、紫サツマイモ色素は1%添加で同等レベルに脂質の酸化を抑制していた。以上の結果より、アントシアニン系の色素を添加することで、マヨネーズ中の脂質の酸化を抑制できることが明らかとなった。

Abstract

Recently, it has been found that coloring pigments in foods not only have coloration functional attributes but also have antioxidant potential. Mayonnaise can be easily deteriorated in quality by the oxidation. Therefore, in this study, we added purple sweet potato pigments, red cabbage pigments and purple corn pigments of the anthocyanin family to cyanidin into mayonnaise, and examined the lipid oxidation during storage and investigated whether pigments could restrain the lipid oxidation. According to data, it was found that even adding 1% of purple sweet potato pigments could restrain the lipid oxidation significantly compared to the control (without the pigments). Especially adding more than 1% of purple sweet potato pigments could restrain the lipid oxidation in a low value of peroxide. In summary, purple sweet potato pigments had the highest potential to restrain the lipid oxidation, whereas, the purple corn pigments had the lowest potential compared to purple sweet potato and red cabbage pigments (purple sweet potato pigments>red cabbage pigments>purple corn pigments). Restraining capacity of 0.1% BHT was equal to the restraining capacity of 1% purple sweet potato pigments. It was

observed that lipid oxidation in mayonnaise could be restrained by adding pigments of the anthocyanin family.

緒 言

食品として摂取する植物の種子類、野菜、果実類などの中には各種のアントシアニンが含まれている。アントシアニンはポリフェノールの1種で、ポリフェノールは分子内に数個以上のフェノール性水酸基を持つ植物成分の総称である。アントシアニンは各種の条件によって構造変化を受け退色や変色しやすいものの、合成着色料に比べて安全性の高いことや、自然の色合いを持つことから加工食品の着色に利用されている。近年では単に食品の着色機能だけでなく抗酸化能を示すことが見出され、再評価されている(寺原, 2000)。しかしアントシアニンが食品中の脂質の酸化を抑制するという研究はあまり行われていない。アントシアニンは自らが酸化されることにより、目的とする物質の酸化を防ぐため、アグリコンのB環の隣り合った位置に2個以上の水酸基を持つ成分は強い抗酸化作用を持つといわれている(津志田, 2001)。シアニジンはB環にカテコール構造を持つために抗酸化作用が強いと言われている(五十嵐, 2000)。

油脂は空气中に放置すると、やがて酸素と結合して過酸化脂質を生成する。このような自動酸化は、不飽和脂肪酸から水素原子が引き抜かれ、生じたラジカルが空気中の酸素と結合して起こる。自動酸化は、微量の金属イオンや光、温度により促進される(島崎, 1995)。マヨネーズは水中油型乳化食品であり、植物油、卵黄などの多価不飽和脂肪酸を多く含む脂質成分が配合されており、しかも卵黄由来の鉄イオンも豊富に含むため、酸化による品質劣化が起こりやすい食品である。酸化による品質劣化は異味や異臭を招く。そこで、海外で市販されている製品ではEDTAなどの酸化防止剤を配合し酸化劣化を防ぐことが一般的となっている。一方、日本では製造工程や容器包材において酸素を遮断することで酸化を防いでいる(小林, 2005)。

そこで本研究では、食品添加物として市販されている天然系色素のアントシアニン系色素のうちマヨネーズ中における抗酸化効果を報告されていない紫サツマイモ色素、赤キャベツ色素、紫トウモロコシ色素を混和し、貯蔵中の脂質酸化を調べ、アントシアニン系色素が脂質の酸化を抑制するのか検討した。

材料および方法 マヨネーズ製造

材料はすべて市販品の全卵、コーン油、穀物酢、食塩、砂糖を用いた。全卵100に対して、穀物酢125、食塩12.5、砂糖12.5にコーン油1000の3分の1量をゆっ

くり注ぎ、ミキサーを用いて乳化させた。残りのコーン油を少量ずつ加え、その都度十分に攪拌しマヨネーズを製造した。色素添加マヨネーズは材料の合計重量に対して、0.5、1.0、2.5、5.0%重量の色素を酢に溶かして添加した。色素は三栄源エフ・エフ・アイ株式会社(大阪)より購入した。紫サツマイモ色素の主色素はシアニジンアシルグルコシドおよびペオニジンアシルグルコシド、赤キャベツ色素の主色素はシアニジンアシルグルコシド、紫トウモロコシ色素の主色素はシアニジン-3-グルコシドであった。BHT添加マヨネーズは材料の合計重量に対して、0.1%重量のBHTをコーン油に溶かして添加した。

過酸化価(POV)の測定

マヨネーズ60gに約半量の無水硫酸ナトリウムを加えて、混和し、油を分離した。3,000 rpmで15分間遠心分離(himac CT 6D, HITACHI, 東京)を行い、得られた上澄みをろ過して(No.1, 東洋ろ紙, 東京)試料とした。日本油化学協会の公定法に従って測定した(太田, 1982)。三角フラスコに試料を1~10g精秤し、クロロホルム10ml、氷酢酸15mlを加えて溶解させた。飽和ヨウ化カリウム溶液1mlを加えて栓をし、1分間激しく混和した。その後、暗所で放置し、5分後、純水75mlを加え、再び栓をし、1分間激しく混和した。1%でんぷん溶液を数滴加え、青紫色に呈色し、0.01Nチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定した。無色になった点を終点とした(宮川, 2006)。

<計算式>

$$\text{過酸化価(meq/kg)} = \frac{0.01 \times (T1 - T2) \times F \times 1000}{S}$$

- 0.01 : 0.01Nチオ硫酸ナトリウム溶液1mlに相当する過酸化物のミリ当量数
 T1 : 本試験に対する0.01Nチオ硫酸ナトリウム溶液の滴下量(ml)
 T2 : 空試験に対する0.01Nチオ硫酸ナトリウム溶液の滴下量(ml)
 F : 0.01Nチオ硫酸ナトリウム溶液の規定度係数
 S : 試料採取量

37°Cの暗所で貯蔵したマヨネーズのPOVは、0, 7, 14, 21, 28日目に測定した。

抗酸化能の測定

紫サツマイモ色素、赤キャベツ色素、紫トウモロコシ色素をそれぞれ1gを穀物酢で溶解し、穀物酢で100mlにメスアップして試料とした。抗酸化能測定キッ

トTAS (Total Antioxidant Status, Randox Laboratories Ltd., Antrim, United Kingdom)を用いて測定した(宮川, 2006)。96穴プレートに蒸留水、standard、試料をそれぞれ4 μ l入れ、クロモゲンをそれぞれ200 μ l加え、ふたをして、攪拌し、37°Cで10分間反応させた。マイクロプレートリーダーで595 nmの吸光度を測定した。基質を40 μ lずつ加え、攪拌し、静置した。3分後、再び595 nmで吸光度を測定した。

<計算式>

抗酸化活性(mmol/l) = Factor \times (ΔA blank - ΔA standard)

$$\text{Factor} = \frac{\text{Concentration of standard}}{(\Delta A \text{ blank} - \Delta A \text{ standard})}$$

Concentration of standard = 1.78

ΔA = 2回目の吸光度 - 1回目の吸光度

アントシアニン含量の測定

紫イモ色素、赤キャベツ色素、紫トウモロコシ色素をそれぞれ100 mg精秤し、蒸留水で溶解後、100 mlにメスアップして試料とした。Giusti *et al.*の方法(2001)に従い、各試料を試験管に400 μ l、2本ずつ用意し、1本は0.025 M Potassium chloride buffer (pH 1.0)を、もう1本には0.4 M Sodium acetate buffer (pH 4.5)を1.6 μ l入れた。各試料、510 nmと700 nmで吸光度を測定した。紫サツマイモ色素の主色素はシアニジンアシルグルコシドおよびペオニジンアシルグルコシド、赤キャベツ色素の主色素はシアニジンアシルグルコシド、紫トウモロコシ色素の主色素はシアニジン-3-グルコシドであるため、紫サツマイモ色素はシアニジンとペオニジンの合計をアントシアニン含量、赤キャベツ色素と紫サツマイモ色素はシアニジンをアントシアニン含量とした。

<計算式>

$$\text{Monomeric anthocyanin pigment (mg/l)} = \frac{(A \times MW \times DF \times 1000)}{(\epsilon \times l)}$$

$$A = (A_{510} - A_{700}) \text{pH} 1.0 - (A_{510} - A_{700}) \text{pH} 4.5$$

MW = 449.2 (シアニジンの分子量)

DF = 希釈倍率

ϵ = 26900 (Molar absorptivity)

統計処理

データは平均値 \pm 標準偏差で示した。各群間の有意差検定は分散分析(ANOVA)により解析し、有意差が認められた場合、多重検定としてDuncan's Multiple range test (SAS Institute, Cary, NC, U. S. A.)を用いた。

有意差は $p < 0.05$ を統計学的に有意と判断した。

結果

1. 紫サツマイモ色素、赤キャベツ色素、紫トウモロコシ色素のアントシアニン含量と抗酸化能

紫サツマイモ色素、赤キャベツ色素および紫トウモロコシ色素を加えて作成したマヨネーズは図1aにあるようにそれぞれ色鮮やかなマヨネーズとなった。アントシアニン含量は紫サツマイモ色素8.11%、赤キャベツ色素5.25%、紫トウモロコシ色素3.83%であった(Table 1)。

抗酸化能は、赤キャベツ色素>紫サツマイモ色素 \approx 紫トウモロコシ色素の順に抗酸化能が高かった(Table 2)。

Table 1 Anthocyanin contents of pigment powders

Pigment	Anthocyanin contents (%)
Purple sweet potato	8.11 \pm 0.06 ^a
Red cabbage	5.25 \pm 0.06 ^b
Purple corn	3.83 \pm 0.02 ^c

Values with different letters are significantly different by Duncan's multiple range test ($p < 0.05$)

Table 2 Antioxidant status of pigment powders.

Pigment	Antioxidant status (mmol/l)
Purple sweet potato	2.25 \pm 0.11 ^b
Red cabbage	3.05 \pm 0.13 ^a
Purple corn	2.38 \pm 0.11 ^b

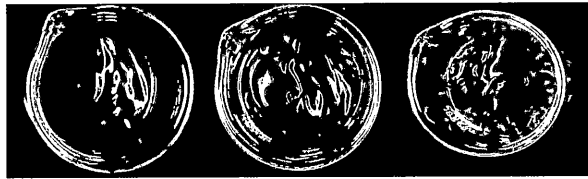
Values with different letters are significantly different by Duncan's multiple range test ($p < 0.05$)

2. 紫サツマイモ色素、赤キャベツ色素、紫トウモロコシ色素によるマヨネーズの脂質酸化

マヨネーズに紫サツマイモ色素、赤キャベツ色素、紫トウモロコシ色素を1.0%ずつ添加して、37°Cの空気循環式恒温器中に暗所で28日間貯蔵し、経日的にPOV値を測定した。その結果、コントロールは保存日数に伴い酸化しているのに対し、色素を添加したマヨネーズでは貯蔵14日目から強く酸化を抑制していた(Fig. 1b)。貯蔵28日目のPOV値を比較すると、紫サツマイモ色素>赤キャベツ色素>紫トウモロコシ色素の順に脂質の酸化を抑制していた。

3. 紫サツマイモ色素の濃度の違いによるマヨネーズの脂質酸化

マヨネーズに紫サツマイモ色素を0.5%、1.0%、2.5%、5.0%添加して、37°Cの空気循環式恒温器中に暗所で28日間貯蔵し、POV値を測定した結果、紫サツマイモ色素を0.5%以上添加すると、コントロールに比べて酸化を有意に抑制していた(Fig. 2)。特に1%以



(A) (B) (C)
Fig.1a.

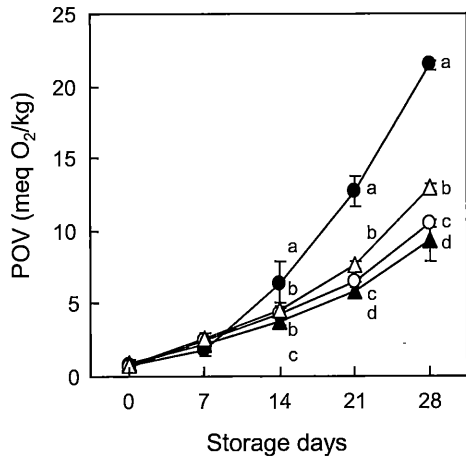


Fig.1b.

Fig.1. Peroxide values in the mayonnaise (control) and mayonnaises containing 3 type of pigments during storage.

a) Pictures of fresh mayonnaises containing 1% purple sweet potato pigments (A), 1% red cabbage pigments (B) and 1% purple corn pigments (C). b) The storage was done at 37°C in a dark place. Control (●), 1% purple sweet potato (▲), 1% red cabbage (○), 1% purple corn (△). Values with different letters are significantly different by Duncan's multiple range test ($p < 0.05$).

上の添加でコントロールの半分以下のPOV値に抑制し、色素の添加量に依存して酸化を抑制していた。

4. 合成抗酸化剤BHTと紫サツマイモ色素による脂質酸化の比較

マヨネーズにBHTを0.1%、および最も強い抗酸化能をもつ紫サツマイモ色素を1%添加し、37°Cの空気循環式恒温器中に暗所で28日間貯蔵し、経日的にPOV値を測定した (Fig. 3)。その結果、コントロールが貯蔵日数に伴って酸化が促進しているのに対し、1%紫サツマイモ色素は貯蔵後14日から、0.1%BHTは貯蔵後21日から有意に酸化を抑制した。貯蔵28日目の1%紫サツマイモ色素および0.1%BHTのPOV値を比較すると、脂質に対する同等の抗酸化能を有していた。

考 察

今回、アントシアニン色素成分のマヨネーズ中の抗酸化能について検討を行った。アントシアニン含量は、紫サツマイモ色素8.10%、赤キャベツ色素5.25%、紫トウモロコシ色素3.83%であった。アントシアニン

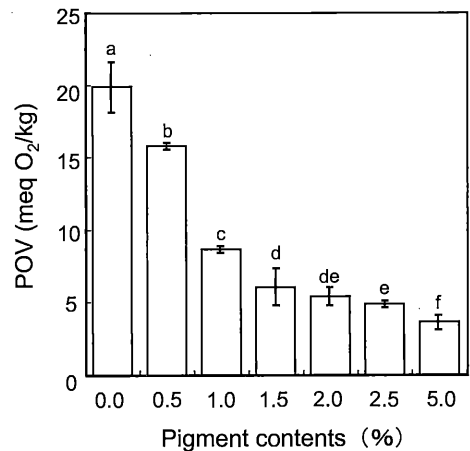


Fig.2. Peroxide values in the mayonnaise (control) and mayonnaises containing 0%, 0.1%, 2.5%, 5.0% purple sweet potato pigments after storing at 37°C for 28 days in a dark place.

Values with different letters are significantly different by Duncan's multiple range test ($p < 0.05$).

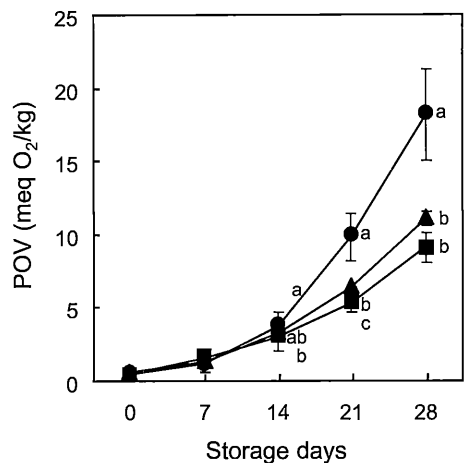


Fig.3. Changes in peroxide values in the mayonnaise (control) and mayonnaises containing 1% purple sweet potato pigment and 0.1% BHT stored at 37°C in a dark place.

Control (●), 1% purple sweet potato (▲), 0.1% BHT (■). Values with different letters are significantly different by Duncan's multiple range test ($p < 0.05$).

の定量法は種々の方法が示されているが、色素は複数のアントシアニンを含むため、それを正確に定量するのは難しいとされている (WROLSTAD *et al.*, 2005)。紫サツマイモ色素は主にシアニジンとペオニジンで構成され、赤キャベツ色素と紫トウモロコシ色素は主にシアニジンのみで構成されている (KONCZAKA *et al.*, 2005)。今回、測定したアントシアニン量については、各色素成分であるシアニジン-3-グルコシドおよびペオニジン-3, 5-ジグルコシドを同定することはできなかった。

色素成分の抗酸化能では、赤キャベツ色素>紫サツマイモ色素=紫トウモロコシ色素の順に抗酸化効果が認められた。紫サツマイモ色素はシアニジンとペオニ

ジンの割合が3:1、赤キャベツ色素と紫トウモロコシ色素はシアニジンのみで構成される(KONCZAKA *et al.*, 2005)。シアニジンのB環は2つのヒドロキシル基を持つのに対し、ペオニジンではその1つがメトキシ基になっている。よって抗酸化能がより強いシアニジンを多く含む赤キャベツ色素が抗酸化能は高かったと考えられる。しかし、同様にシアニジンのみを含有する紫トウモロコシでは赤キャベツと同等の抗酸化能は認められなかった。これは色素粉末に含まれている含量の差に起因している可能性が考えられるが、さらに詳細な検討が必要である。

紫サツマイモ色素のマヨネーズへの添加量の違いによる抗酸化効果については、紫サツマイモ色素を0.5%以上添加することでコントロールに比べ、有意に酸化を抑制していた。特に1%以上の添加量ではコントロールの半分以下の低い値に抑制した。抗酸化活性はアントシアニンの濃度に相関を示すという報告がある(KANO *et al.*, 2005)。今回の実験においても同様に色素の添加量を増やすほど酸化を抑制するというように、濃度依存的に酸化を抑制していた。

マヨネーズに3つの色素を添加して比較すると紫サツマイモ色素が有意に酸化を抑制していた。しかし、色素粉末での抗酸化能の結果(Table 2)では紫サツマイモ色素に比べ、赤キャベツ色素の方が抗酸化能は高かった。赤キャベツ色素は耐熱性が弱く、紫サツマイモ色素は耐熱性に強いと報告されている(片山と田島, 2003)。今回の結果は、37℃の貯蔵温度がその違いに影響を及ぼしている可能性が考えられる。なぜなら、赤たまねぎを種々の温度で貯蔵した場合、赤たまねぎに含まれるアントシアニンの抗酸化能は5℃では6週間貯蔵すると29%減少するのに対し、30℃で6週間貯蔵すると36%の減少がGENNARO *et al.* (2002)により報告されているため、低温での貯蔵の方が抗酸化能の減少が少ないと考えられる。以上のようにアントシアニンは構造変化を受けやすく、温度、湿度、光、pHなどの実験条件によりその効果に影響するものと考えられる。そのため、今回のマヨネーズ抗酸化試験の条件下では紫サツマイモ色素が最も酸化を抑制する結果になったのかもしれない。

合成抗酸化剤BHTとの比較では1%紫サツマイモ色素は貯蔵後14日から、0.1%BHTは貯蔵後21日から有意に酸化を抑制した。28日間の貯蔵では1%紫サツマイモ色素添加と0.1%BHT添加では抗酸化作用の有意な差は見られなかった。人參から抽出したアントシアニンがBHTと同等の抗酸化能を持つという報告がある(NARAYAN *et al.*, 1999)。本研究においても同様にアントシアニンを含む紫サツマイモ色素はBHTと同等の抗酸化能を持ち、抗酸化剤としても十分な作用を持つことが明らかとなった。

以上の結果より、紫サツマイモ色素、赤キャベツ色

素、紫トウモロコシ色素を添加することで、マヨネーズ中の脂質の酸化を抑制することが確認された。また、その抗酸化作用は合成抗酸化剤BHTと同等の効果を示し、さらに天然素材の使用により、安全性の高いことから長期保存するマヨネーズにとって有効と考えられる。またアントシアニン系色素を添加することで、色鮮やかなマヨネーズの製造が可能となった。

謝 辞

本研究の一部は文部科学省地域イノベーションシステム整備事業(都市エリア型)の助成により行われた。

文 献

- 寺原典彦・太田英明・吉玉国二郎(2000)アントシアニンの性質: アントシアニン・食品の色と健康. “アントシアニンの性質の項執筆”(編著: 大庭理一郎, 五十嵐喜治, 津久井亜紀夫). 1-36. 建帛社. 東京.
- 五十嵐喜治・佐藤充克・寺原典彦・津田孝範・津志田藤二郎・梶本修身(2000)アントシアニンの性質: アントシアニン・食品の色と健康. “アントシアニンの生体機能調節の項執筆”(編著: 大庭理一郎, 五十嵐喜治, 津久井亜紀夫). 103-185. 建帛社. 東京.
- 津志田藤二郎(2001)新しい抗酸化食品のデザイン. 食品と開発 36, 5-7.
- 島崎弘幸(1995)過酸化脂質・フリーラジカル実験法. “過酸化脂質とフリーラジカル入門の項執筆”(五十嵐喜治, 島崎弘幸編). 1-12. 学会出版センター, 東京.
- 小林英明・高宮満・長谷川峯夫(2005)溶存酸素制御によるマヨネーズの酸化防止. オレオサイエンス, 5: 29-35.
- 太田静行(1982)食品分析法. “過酸化物の項執筆”(日本食品工業学会食品分析法編集委員会編). 551-562. 光琳, 東京.
- 宮川早苗(2006)抗酸化能の簡易迅速測定法. 食品と開発, 41: 33-35.
- GIUST, M.M. and WROLSTAD, R.E. (2001) Characterization and measurement of anthocyanins by UV-visible spectroscopy. in Current Protocols in Food Analytical Chemistry (Wrolstand RE, eds.) F1.2.1-F1.2.13. John Wiley & Sons, Inc, New York.
- WROLSTAD, R.E., ROBERT, W.D. and JUNGMIN, L. (2005) Tracking color and pigment changes in anthocyanin products. *Trends in Food Science & Technology* 16: 423-428.
- KONCZAKA, I., TERAHARA, N., YOSHIMOTO, M., NAKATANI, M., YOSHINAGA, M. and YAMAKAWA, O. (2005) Regulating the composition of anthocyanins and phenolic acids in a sweet potato cell culture towards

- production of polyphenolic complex with enhanced physiological activity. *Trends in Food Science & Technology* 16:377-388.
- KANO, M., TAKAYANAGI, T., HARADA, K., MAKINO, K. and ISHIKAWA, F. (2005) Antioxidative activity of anthocyanins from purple sweet potato, *Ipomoea batatas* cultivar *ayamurasaki*. *Biosci Biotechnol Biochem* 69:979-988.
- 片山脩・田島眞 (2003) 食品と色. "着色料の性質と利用の項執筆" (光琳選書②). 157-187. 建帛社, 東京.
- GENNARO, L., LEONARDI, C., ESPOSITO, F., SALUCCI, M., MAIANI, G., QUAGLIA, G. and FOGLIANO, V. (2002) Flavonoid and carbohydrate contents in Tropea red onions: effects of homelike peeling and storage. *J Agric Food Chem* 50:1904-1910.
- NARAYAN, M. S., AKHILENDER, N. K., RAVISHANKAR, G. A., SRINIVAS, L. and VENKATARAMAN, L. V. (1999) Antioxidant effect of anthocyanin on enzymatic and non-enzymatic lipid peroxidation. *Prostaglandins Leukot Essent Fatty Acids* 60:1-4.