

研究論文

未利用食用小菊の飲料素材としての活用

三浦健史^{*1}、日渡美世^{*2}

Utilization of Unused Edible Chrysanthemum Flowers as a Beverage Material

Kenji MIURA^{*1} and Miyo HIWATASHI^{*2}Food Research Center ^{*1*2}

食用小菊のパウダーの熱水抽出液に含まれる主要なポリフェノールは、クロロゲン酸類やルテオリン等のフラボノイド化合物の配糖体であった。ポリフェノール総量と抗酸化性(DPPH ラジカル捕捉活性)は、夏や秋の品種において高かった。特に抗酸化活性については、夏品種「涼風」の熱水抽出液が最も高く、緑茶を除く茶類よりも高かった。糖類や遊離アミノ酸は春や冬の品種で含有量が多かった。

1. はじめに

愛知県豊橋市は食用花の産地であり、特産品である食用小菊は国内需要の約5割を占めている。しかし、形状が重視される食材であるため、毎年生産量の3~4割が未利用品として処分されている。昨年度の研究¹⁾では食用小菊の未利用品を、黄色味を退色させずにパウダー状に加工して食品素材とすることに成功した。さらに、このパウダーが高い抗酸化性を有していることを明らかにした。本年度の研究では、この食用小菊のパウダーを飲料素材として活用することを目的として、パウダーの熱水抽出液の色調、抗酸化成分や糖類、遊離アミノ酸などの成分を評価し、飲料素材としての特徴や性質について検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

豊橋地区で栽培されている食用小菊は季節によって収穫される品種が異なっている。本研究では、こまり(春)、涼風(夏)、秋月(秋)及び金錦(冬)の4品種の食用小菊のパウダーを使用した。

2.2 熱水抽出液の調製とその色調の測定

食用小菊のパウダー1gをイオン交換水150mlに入れ約10分間かけて沸騰させた。2分間煮沸した後ろ過して熱水抽出液を調製した。金錦のパウダーとその熱水抽出液の色調は、それぞれ測色計(SE6000、日本電色工業(株))、分光光度計(V-730、日本分光(株))で測定した。

2.3 80%メタノール抽出液の調製と抽出液中のポリフェノール成分の検討

食用小菊のパウダー3gを80%メタノール100mL中で1時間攪拌した後、遠心分離し、上清液を採取した。残

渣を80%メタノール100mL中で再び1時間攪拌した後遠心分離し、先の上清液と合わせて200mLに定容した。これを80%メタノール抽出液とし、LC-MSでポリフェノールの質量電荷を組成ごとに測定した。maXis(ブルカー・ダルトニクス(株))を使用し、カラムはBEHC18 150mm(日本ウォーターズ(株))、カラム温度は40℃、溶出速度は0.5mL/minで、A液0.1%ギ酸水溶液とB液0.1%ギ酸アセトニトリル溶液を溶離液とし、B液を9分で15%から20%、その後6分かけて50%、2分かけて98%にし、3分間溶出させた。なお、同時に320nmにおけるUV吸収も測定した。イオン源はESIで正の質量電荷を測定した。

食用小菊の80%メタノール抽出液と2.2と同様に調製した熱水抽出液のポリフェノール成分を高速液体クロマトグラフィシステム((株)島津製作所)で測定した。カラムはCAPCELL PAK C18 UG120(株)資生堂)、カラム温度は40℃、検出器はマルチスキャン検出器(MD-915、日本分光(株))で波長設定は320nm、溶出速度は1mL/minの条件下で、A液10mMリン酸溶液とB液アセトニトリル、メタノール混液(アセトニトリル:メタノール:水=4.5:4.5:1)を溶出液とし、30分でB液を20%から70%にし、その後B液100%で5分間溶出させた。

2.4 ポリフェノール総量の測定

熱水抽出液をイオン交換水で10倍希釈した溶液を試料とし、ポリフェノール総量をフォーリンチオカルト法に従って測定した¹⁾。ポリフェノール総量はクロロゲン酸相当量(mg-Chlorogenic acid eq/100mL)として示した。

2.5 抗酸化性(DPPH ラジカル捕捉活性)の測定

熱水抽出液100mLを凍結乾燥して得られた粉末に80%エタノールを100mL加えて試料溶液とし、DPPH

*1 食品工業技術センター 分析加工技術室(現産業振興課 分析加工技術室)

繊維・窯業・生活産業グループ) *2 食品工業技術センター

ラジカル捕捉活性を測定した¹⁾。DPPH ラジカル捕捉活性は Trolox 相当量($\mu\text{mol-Trolox eq}/100\text{mL}$)として示した。

2.6 食用小菊の熱水抽出液の成分の検討

食用小菊の熱水抽出液中の成分として、糖類、有機酸、遊離アミノ酸を測定した。

糖類は、熱水抽出液を凍結乾燥し、得られた粉末を 50%アセトニトリル溶液で 2%に調製したものを試料溶液とし、HPLC により測定した。カラムは VG50-4E(昭和電工(株))、カラム温度は 40°C、検出器は示差屈折率計(RID-20A、(株)島津製作所)、流速は 1mL/min の条件下で、80%アセトニトリルを溶離液として溶出させた。有機酸は有機酸分析システム((株)島津製作所)を使用し、pH 緩衝化ポストカラム電気伝導度検出法により測定した。アミノ酸分析は Nexera X2 UHPLC システム((株)島津製作所)を使用し、 α -フタルアルデヒド(OPA)とメルカプトプロピオン酸を用いた OPA プレカラム誘導体化法により測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 食用小菊のパウダーと熱水抽出液の色調

食用小菊(金錦)のパウダーと熱水抽出液(図 1)を測色計で測定した結果を表 1 に示す。

黄色を表す b^* の値は、金錦のパウダーの値 54.3 に比べて、熱水抽出液では 12.4 と低い値であった。そこで、波長と吸光度の関係を表した図 2 を見ると、黄色の色調に関連している吸収は、熱水抽出液の場合は 380nm 以降の弱い吸収であり、金錦のパウダーでは 380~530nm 付近の強い吸収であると考えられる。

食用小菊は 400~500nm の可視光領域に吸収を持つカロテンを多く含んでいるため、パウダーの黄色はカロテンやこの波長領域に吸収を持つ黄色色素に由来していると考えられる。それに対し、熱水抽出液では、脂溶性であるカロテンに由来する吸収は見られず、代わりにフラボノイド系のポリフェノールが 200 前半~400nm 付近に吸収を持つため、熱水抽出液の色はポリフェノールの可視光領域部分(380nm 以降)の吸収に由来するものであると考えられる。

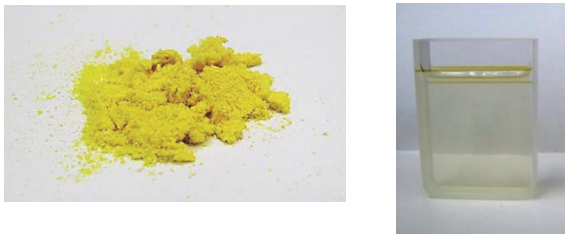


図 1 金錦のパウダーと熱水抽出液

3.2 食用小菊の抗酸化成分(ポリフェノール)の検討

食用小菊(秋月)から抽出したポリフェノールの構造を LC-MS で得られた質量電荷と文献情報を基に推定した^{2),3)}。水のみでは溶解しにくいポリフェノールも多いため、まず 80%メタノールで菊花に含まれるポリフェノールを抽出し LC-MS 測定を行った。そのときのクロマトグラムの結果と主要ピークの分子構造を図 3 に示す。また、a~j までの化合物の質量電荷と予想される化合物を表 2 に示す。

主要なピークの内、a のピークはクロロゲン酸、c のピークがジカフェオイルキナ酸(イソクロロゲン酸)であり、f、g 及び j のピークはそれぞれルテオリン、アピゲニン、アカセチンの配糖体であると推察された。菊花にはクロロゲン酸類やルテオリン、アピゲニン、アカセチンが含まれている⁴⁾と言われており、豊橋地区の菊にもこれらのフラボノイド系のポリフェノールが多く含まれ

表 1 金錦のパウダーと熱水抽出液の測色結果

	L*	a*	b*
パウダー	64.0	-1.6	54.3
熱水抽出液	89.4	-1.3	12.4

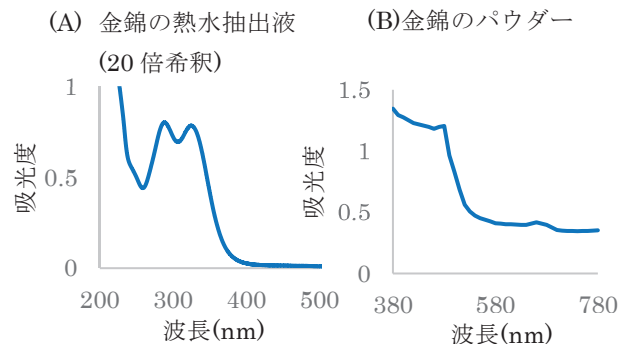


図 2 金錦の熱水抽出液とパウダーの波長と吸光度の関係

表 2 食用小菊(秋月)の 80%メタノール抽出液中の抗酸化成分

	m/z	推定される化合物
a	355	Chlorogenic acid
b	287,449	Luteolin-7- <i>O</i> -glucoside
c	163,499,517	Di-caffeoylquinic acid
d	579	Apigenin-7- <i>O</i> -rutinoside
e	271,433	Apigenin-7- <i>O</i> -glucoside
f	535	Luteolin-7- <i>O</i> -6''-malonylglucoside
g	519	Apigenin-7- <i>O</i> -6''-malonylglucoside
h	593	Acacetin-7- <i>O</i> -rutinoside
i	461	Acacetin-7- <i>O</i> -glucuronide
j	533	Acacetin-7- <i>O</i> -6''-malonylgalactoside

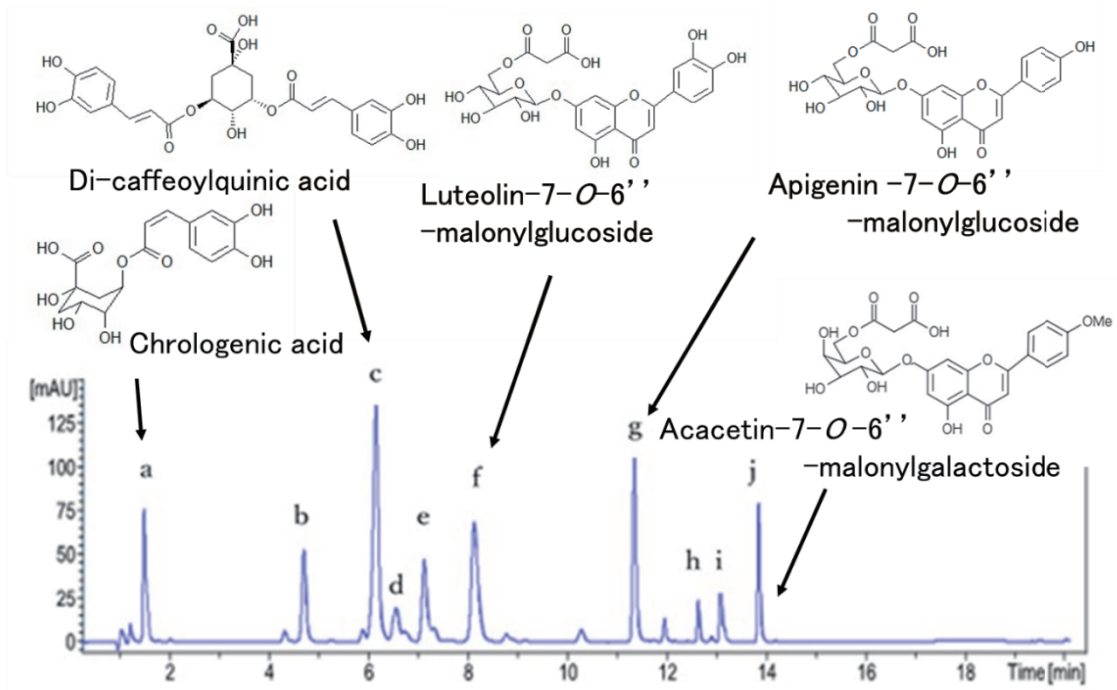


図3 食用小菊(秋月)の80%メタノール抽出液のLC-MS測定におけるクロマトグラム(UV 320nm)

ていることが分かった。

次に80%メタノール抽出液と熱水抽出液に含まれるポリフェノールの種類に違いがあるか確認するためHPLC測定を行った。図4に食用小菊(秋月)の80%メタノール抽出液と熱水抽出液のHPLCクロマトグラムを示す。どちらの溶媒で抽出した場合もピークの溶出時間に変化はないため、熱水抽出液に含まれるポリフェノールの種類は80%メタノールで抽出した場合のものと同じであると考えられる。また、他品種の熱水抽出液のクロマトグラムと比較すると、ピークの大きさに差はあるがどの品種も同じ溶出時間にピークがあったため、ポリフェノール成分は品種によらず同一であると考えられる。

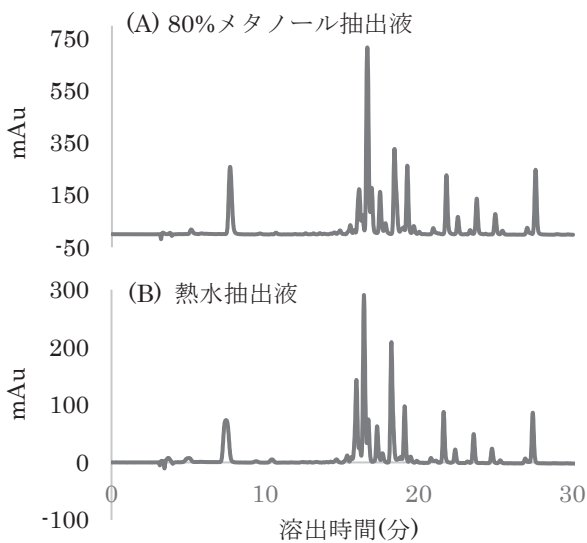


図4 食用小菊(秋月)の抽出溶媒による成分の違い

3.3 食用小菊の熱水抽出液のポリフェノール総量及び抗酸化性の検討

食用小菊の熱水抽出液のポリフェノール総量をフォーリンチオカルト法で、その抗酸化性をDPPHラジカル捕捉活性によって評価した。結果を図5に示す。

ポリフェノール総量(mg-Chlorogenic acid eq/100mL)は春のこまり、冬の金錦が低く、夏の涼風、秋の秋月が高かった。また、熱水による抽出効率は80%メタノールで抽出した場合と同程度であった。

DPPHラジカル捕捉活性に関しても、ポリフェノール総量と同様の傾向があり、夏と秋の品種が高く、春や冬の品種が低かった。

涼風の熱水抽出液のDPPHラジカル捕捉活性の値が最も高かったため、涼風の抗酸化性を他の飲料の文献値と比較した^{5)~7)}。

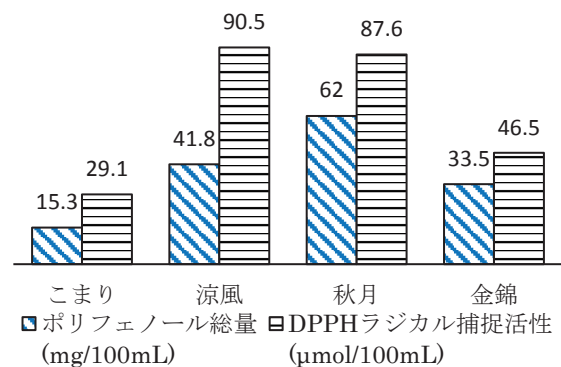


図5 食用小菊の熱水抽出液のポリフェノール総量とDPPHラジカル捕捉活性

今回試作した涼風の熱水抽出液の DPPH ラジカル捕捉活性値は 90.5 ($\mu\text{mol-Trolox eq}/100\text{mL}$ 、以下単位省略)であり、赤ワインのピノ・ノワールの 108.6 と近い値であった。茶類ではルイボス茶、玄米茶、プーアール茶はそれぞれ 30.7、3.2、63.7 であり、涼風の抽出液の方が高い値であった。一方、緑茶に関してはカテキンが多く含まれるためか、涼風の熱水抽出液よりも非常に高い 500 から 1000 という値であった。

よって、今回作製した涼風の熱水抽出液は緑茶程ではないが、茶類としては高い抗酸化性を有していると考えられる。

3.4 熱水抽出液の成分の検討

熱水抽出液中の糖類、有機酸、遊離アミノ酸を定量した結果を表 3 に示す。

糖類としてフルクトース、グルコース、スクロースが含まれていた。春や冬の寒い時期の品種に多く含まれており、夏や秋の品種にはわずかしが含まれていなかった。

次に、食用小菊の熱水抽出液の pH が 5 程度で弱酸性であったため、有機酸を調べたところリンゴ酸がわずかに含まれていた。

遊離アミノ酸に関しては、糖類の場合と同様に春や冬の寒い時期の品種に多く含まれていた。

対照として中国産の菊茶の原料花を今回の研究と同様の方法で熱水抽出したところ、糖類の含有量はこまり、金錦と同程度であった。遊離アミノ酸に関しては旨味にかかわるアスパラギン酸やグルタミン酸だけでなく、その他の遊離アミノ酸についても豊橋の食用小菊の熱水抽出液の方が多く含まれていた。

以上のことから、豊橋の食用小菊を飲料素材として使用する場合、抗酸化性を重視するならば、夏、秋の品

種を用い、遊離アミノ酸や糖類などの味成分に重点を置く場合は、春、冬の品種を用いることが有効であると考えられる。

4. 結び

- (1) ポリフェノールを多く含んだ食用小菊の熱水抽出液を作製することができた。最も抗酸化性の高かった品種は涼風であり、赤ワインに近い抗酸化性を有していることが分かった。
- (2) 熱水抽出液の成分を測定した結果、飲料素材として使用する場合、抗酸化性を重視するならば夏、秋の品種を用い、遊離アミノ酸や糖類などの味成分に重点を置くならば、春、冬の品種を用いることが有効であると考えられる。

謝辞

本研究における LC-MS の測定にご協力いただいた共同研究支援部の船越様に厚く御礼申し上げます。

文献

- 1) 三浦健史, 日渡美世: あいち産業科学技術総合センター報告, **9**, 86(2020)
- 2) 石田裕: 日本調理学会誌, **50**(1), 25(2017)
- 3) Long-Ze Lin, James M. Harnly: Food Chem., **120**(1), 319(2010)
- 4) Tetuya Sugawara: Food Sci. Technol. Res., **15**(5), 499(2009)
- 5) 本間裕人: 日本調理学会誌, **39**(4), 189(2013)
- 6) 三上奈々: 山口県立大学学術情報, (6), 5(2013)
- 7) 下橋淳子: 駒沢女子大学 研究紀要, **26**, 17(2019)

表 3 食用小菊の熱水抽出液中の成分 (単位: mg/100mL)

	こまり	涼風	秋月	金錦	中国産の菊
糖類					
フルクトース	40	< 20	< 20	80	50
グルコース	20	< 20	< 20	40	30
スクロース	20	< 20	< 20	20	20
有機酸					
リンゴ酸	12	13	14	14	7
遊離アミノ酸					
アスパラギン酸	3.0	3.3	1.1	2.1	0.6
グルタミン酸	4.7	2.0	1.2	2.2	0.8
アスパラギン	2.0	1.5	1.9	10.0	0.4
グルタミン	10.1	1.6	2.6	9.0	0.4
アルギニン	1.0	0.7	1.3	1.7	0.3
遊離アミノ酸総量	34.5	13.7	16.9	43.2	5.5