

ローズマリー抽出物、および 茶抽出物を使用した酸化防止技術

高谷正敏, 渡邊由子

Masatoshi Takaya, Yuko Watanabe

三菱化学フーズ株式会社

1. はじめに

つくりたてのおいしさを届けたい、それは食品の仕事に携わる者の共通の願いである。しかし一方で、微生物による腐敗や発酵、食品中の酵素による分解、吸湿や乾燥などの物理作用、そして酸化などの化学作用により、食品は変化しやすい。なかでも酸化は、食品のおいしさ、つまり味と風味のみならず、色や栄養価をも損なう。さらには、酸化によって生じた過酸化物が健康障害を引き起こすこともあり、その防止は食品工業における重要な課題である。

油脂の酸化を例に取れば、その主な原因は、油脂中の構成脂肪酸にある。不飽和脂肪酸が多い場合、油脂の精製時や、油脂を含む食品の加工工程や保存中に、二重結合の一部が

パーオキサイドまたはラジカル体となり、重合物の生成や揮発性の低級アルデヒドへの分解に帰着するといわれる。こうした好ましくない現象を防ぐために、さまざまな包装システムや脱酸素剤に加えて、酸化防止剤が利用される。

酸化防止剤は自身が酸化されることによって食品の酸化を防ぐ働きをする。近年は、消費者の安心・安全重視の傾向により、従来の合成系の酸化防止剤に対し、天然物起源、特に植物起源のものがいっそう好まれる¹⁾。

ここではローズマリー抽出物、および茶抽出物を使用した酸化防止について紹介したい。

2. ローズマリー抽出物の特徴

ローズマリーは、地中海沿岸地方原産のシソ科に属する植物である。古くから、特に

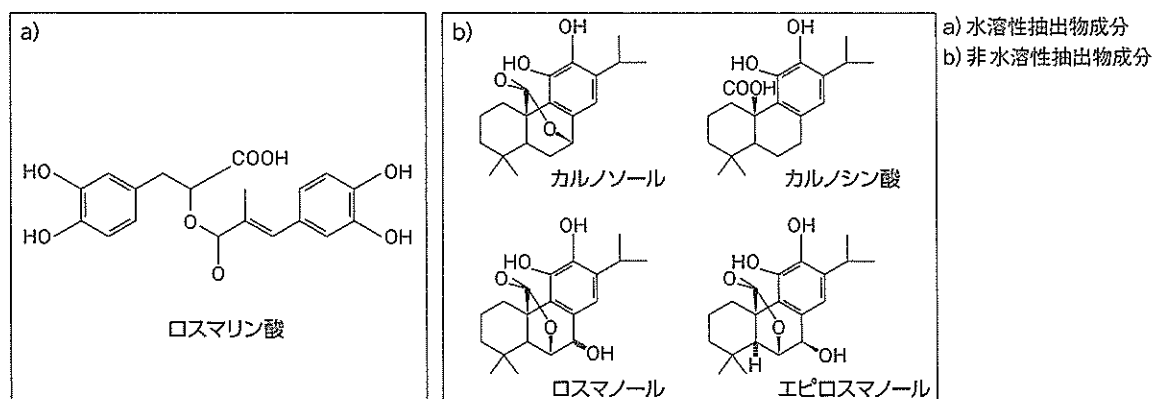


図1 ローズマリー中の主な抗酸化成分

表1 各油脂の酸化誘導時間とローズマリー抽出物濃度の関係

酸化防止剤	油脂への添加量 (ppm)	各油脂の酸化誘導時間 (hr)			
		オリーブ油	ナタネ油	大豆油	ラード
無添加 RM-21Bベース	0	3.9	6.8	8.0	3.8
	50	4.2	7.3	8.7	9.1
	100	5.2	8.6	9.0	12.1
	160	5.7	9.0	10.1	15.6
酸化誘導時間測定温度 (°C)		130	110	100	110

酸化誘導時間測定法：「ランシマツ 743 型」(メトロームシバタ社)，各油脂は局方品を使用，エア流量 20L/hr.

ヨーロッパにおいて好まれるハーブの一つであり，さまざまな肉料理の下処理や加熱調理時に，その葉や茎が添えられてきた。風味を整えると同時に，料理を長持ちさせることが経験的に知られてきたため，酸化防止効果や抗菌効果が実際に確認されている²⁾。

ローズマリー抽出物には，図1に示すように，カルノソール，カルノシン酸，ロスマノール，そしてロスマリン酸などの複数の成分が含まれている。城戸はこれらの抗酸化成分の，主に油脂に対する機能を検討し，ビタミンEやカテキンが酸化を受け，開環または重合するのに対し，ローズマリー由来の各成分ではこのような抗酸化剤自身の副反応が起こりにくいことが特徴的であると推測している^{3,4)}。最近では，松藤らが2種の市販ローズマリー抽出物についてDPPH消去活性測定法を用いて抗酸化活性を検討し，活性を示す主な成分はロスマリン酸，カルノソールおよびカルノシン酸であると，改めて結論付けている⁵⁾。

これらの有効成分は，複合的にも機能を発揮していると考えられるが，効率的に抽出・濃縮するための溶媒の選択や精製法の工夫が種々報告され⁶⁻¹¹⁾，活用の幅はさらに広がりつつある。

ここではまず，油脂をはじめ，さまざまな加工食品へのローズマリー抽出物の効果に関する近年の主な研究例をレビューし，その上で筆者らの油脂に関する検討結果，そして食肉加工についての検討結果についても紹介していきたい。

3. 食品におけるローズマリー抽出物の効果

食品の加工に用いられる多くの植物油や動物油の中で，多価不飽和脂肪酸比率の高い大豆油，ヒマワリ油，魚油などは，加工あるいは保存の条件によって酸化を受けやすい。

Cordeiroらは，大豆油において5種の植物抽出物の抗酸化活性をランシマツなどの手法で評価し，ローズマリー抽出物が他の抽出物よりも，さらにはBHT抗酸化剤より有効であると述べている¹²⁾。また，揚げ物を行うような高温においても，ローズマリー抽出物が安定に存在できると述べている¹³⁾。他方，Chenらはヒマワリ油においてローズマリー抽出物が合成抗酸化剤を凌ぐ強力な酸化防止効果を示すとも述べている¹⁴⁾。

さらに，油脂の酸化が人体に好ましくない物質の生成を招くことも知られているが，ヒマワリ油加熱時のトランス脂肪酸異性体の生成が，ローズマリー抽出物の添加により抑制されるという報告例¹⁵⁾，ヒマワリ油で揚げたフライドポテト中のアクリルアミドがローズマリー抽出物により，低減できるという報告例¹⁶⁾がある。魚油においての効果については吉岡らの研究がある¹⁷⁾。

筆者らは，実際に各種の油脂に対して，三菱化学フーズ製の非水溶性ローズマリー抽出物：カルノシン酸とカルノソールなどを主な酸化防止成分として含む「RM-21Bベース」を添加し，CDM試験法にて酸化の進行を評価した。本法は，油脂が酸化されるまでに要す時間を誘電率の変化でモニターするものであり，装置としてはランシマツ743型，

メトロームシバタ社製を使用した。結果を表1に示す。RM-21Bベースは、油脂に対して非常に低濃度でも効果を示すこと、および添加濃度に比例して効果が高まることを明らかにした。

一方、ローズマリー抽出物は、油脂の酸化防止のみならず、食肉加工や水産加工におけるおいしさを保つ上でも有用であることが知られている。特に食肉製品では食欲を刺激する独特の香りが重要であるが、この香りの成分も油脂と同様、経時的に酸化され、劣化するといわれている。加熱調理した肉の香りの定量的な解析は、従来ほとんど行われていなかったが、筆者らは米国イリノイ大と共に、調理した肉に対し、においGCなどの手法を用い、その機構を考察した¹⁸⁾。

まず調理肉モデル系の調整の概要を図2に示す。所定の条件でホモジナイズした牛肉からエキスを抽出し、三菱化学フーズ製RM-21Bベースを添加して調理を模した加熱処理

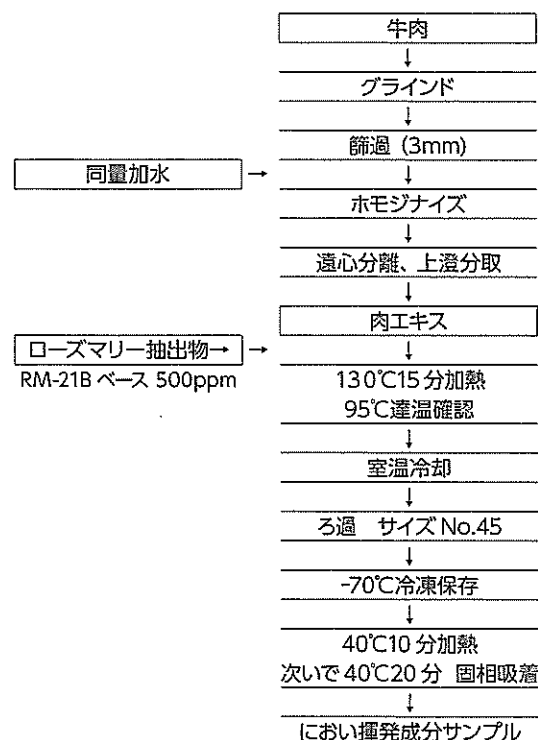


図2 調理肉モデルを用いたにおい揮発成分の調整

を行い、生成した揮発成分についてSPME-GC-MS (においの各成分を分離した上でそれぞれの構造を同定する方法)をはじめとする各種の機器評価を行った。また、ヒトによる揮発成分全体の官能評価も同時に行った。

表2 牛肉エキス揮発成分の相対濃度^{注1)}

Chemical class	Control	RM-21Bベース
Aldehydes (ng/g)		
2-Methylbutanal	1.16±0.20	0.37±0.07
3-Methylbutanal	1.95±0.21	0.70±0.17
Hexanal	4.47±0.35	1.08±0.15
Heptanal	1.12±0.07	0.11±0.02
Octanal	0.39±0.11	0.21±0.10
Nonanal	0.68±0.15	0.49±0.07
Benzaldehyde	1.99±0.27	1.31±0.17
Ketones (ng/g)		
2-Propanone	4.85±0.60	0.48±0.09
2-Butanone	1.02±0.09	0.13±0.02
3-Pentanone	0.15±0.01	0.15±0.05
2-Pentanone	1.97±0.32	1.16±0.13
3-Hydroxy-2-butanone	34.4±0.24	15.1±0.72
Alcohols (ng/g)		
1-Butanol	0.28±0.09	0.28±0.05
2-Ethoxyethanol	0.52±0.05	1.06±0.08
1-Pentanol	0.90±0.18	0.10±0.04
1-Octen-3-ol	1.01±0.13	0.45±0.16
2-Ethyl-1-hexanol	0.70±0.12	0.78±0.09
Esters (ng/g)		
Ethyl acetate	nd	0.57±0.08
Ethyl butanoate	nd	1.98±0.15
Ethyl pentanoate	nd	0.10±0.04
Ethyl hexanoate	nd	1.50±0.26
Terpenes (ng/g)		
Camphene	nd	0.51±0.10
Verbenene	nd	1.74±0.26
α -Phellandrene	nd	0.12±0.04
Limonene	nd	1.45±0.06
β -Phellandrene	nd	0.37±0.05
p-Cymene	nd	3.49±0.36
β -Ocimene	nd	0.14±0.07
Camphor	nd	4.69±0.10
Linalool	nd	1.03±0.18
Bornyl acetate	nd	0.92±0.12
α -Terpineol	nd	17.6±1.44
δ -Cadinene	nd	0.21±0.05
Furans (ng/g)		
Dihydrofuran isomer	0.07±0.02	0.11±0.03
2-Ethylfuran	0.42±0.06	0.16±0.06
2-Pentylfuran	1.79±0.40	0.99±0.10
Alkanes (ng/g)		
Octane	0.48±0.15	0.12±0.03
Undecane	1.16±0.12	1.10±0.15
Pentadecane	0.13±0.07	0.06±0.03
Miscellaneous compounds	omitted	omitted

注1) SPME-GC-MS を用いて内部標準法にて測定、平均値±標準偏差 (n=3)

表3 ヒトによる牛肉エキス揮発成分の官能評価

	コントロール	RM-21Bベース
3点識別	違う (16回答/全18回答)	
コメント	酸化臭強い 牛肉臭強い	酸化臭なし、焦げ臭なし 甘い花のような香り

装置や条件の詳細は原著論文を参照いただきたいが、その結果を表2, 3に示す。

表2は、調理肉モデルのにおい成分の詳細である。食品から立ち上るにおいは時には数百種類の成分の混合からなるが、本系においても多数の成分が確認された。その中、RM-21Bベース添加により、酸化臭の指標といわれるアルデヒドとケトン、とりわけヘキサナールが明らかに減少し、逆にエステルやテルペン類は増加した。

これらのことから、ローズマリー抽出物の添加により、肉の脂質酸化、およびメイラード反応が抑制された結果、付随する好ましくない酸化臭・焦げ臭が抑制されたと筆者らは考察した。ローズマリー抽出物の添加量を吟味することで、肉らしい香ばしさを損なわず、不快な酸化臭や焦げ臭を抑え、調理肉の好ましい風味の実現と維持が可能であると考えている。

以上の結果は牛肉に関する検討例であるが、その他の肉や調理品、また米国の流通・保管時に特有なγ線照射下の肉類においても、ローズマリー抽出物の有効性が確認されている。さらに畜産物や水産物の育成時に、ローズマリー抽出物を給餌することにより、成長した個体の肉の加工品の酸化が抑制され

ている例も報告されており、詳細の解明が待たれる。これらの事例については、筆者らの前報¹⁹⁾で紹介しているので併せて参照されたい。

今回は、ローズマリー抽出物の油脂と加工肉への効果を中心に紹介した。これらの基礎データを踏まえ、実際の食品に適用しやすい形の配合製剤として、「RMキーパー OS」、「RMキーパー OSE」、「RMキーパー MP」などを用意している。RMキーパー MPはローズマリー抽出物に有機酸、塩類、糖類などを配合した、ローズマリー抽出物を含む肉用の製剤で、肉の色が保たれたまま流通でき、加熱調理時の風味も著しく向上する。RMキーパー MPの効果の例を表4にまとめた。

そのほかにも、清涼飲料やリキュール、菓子における天然色素の褪色を防止するものなど、目的と対象に応じて適用しやすいいくつかのタイプの配合製剤を準備しているので、お問合わせいただきたい。

4. 茶抽出物の特徴

次に茶抽出物について紹介する。茶は紀元前2700年頃の中国で発見され、同国で幅広く飲用されるようになり、陸路と海路を通じて世界に広まった。茶は多くの有効成分を含み、独特の清涼感のある味わいを呈する。

茶の有効成分としては、カテキンに加えて、テアニン、アミノ酸、フラボノイド、ビタミンCを始めとするビタミン類、ミネラル、カ

表4 豚肉に対するローズマリー抽出物製剤；RMキーパー MP添加の効果

処理	無添加系	RMキーパー MP添加系
	—	3wt%水溶液に90分浸漬
肉焼成条件	厚さ10mmのロース部スライス肉を210-230℃にて焼成4分	
焼成前の肉の呈色 ^{注2)}	やや白化	赤味維持
焼成後の風味 ^{注3)}	わずかに特有の臭みを感じる	良好
焼成後のにおい成分エリア比 ^{注4)}	100	6
焼成後の歩留まり ^{注5)}	60%	80%
焼成後の硬さ ^{注6)}	3,500gf	2,000gf

注2) 焼成前肉を冷凍保存～解凍後に目視評価

注3) 焼成後肉のにおいの官能評価

注4) 焼成後肉のヘッドスペース GC 分析におけるアルデヒド類のエリア総計の比

注5) 焼成前肉の重量に対する焼成後肉の重量比

注6) 焼成後肉のレオメータを用いた破断荷重、歯型押棒

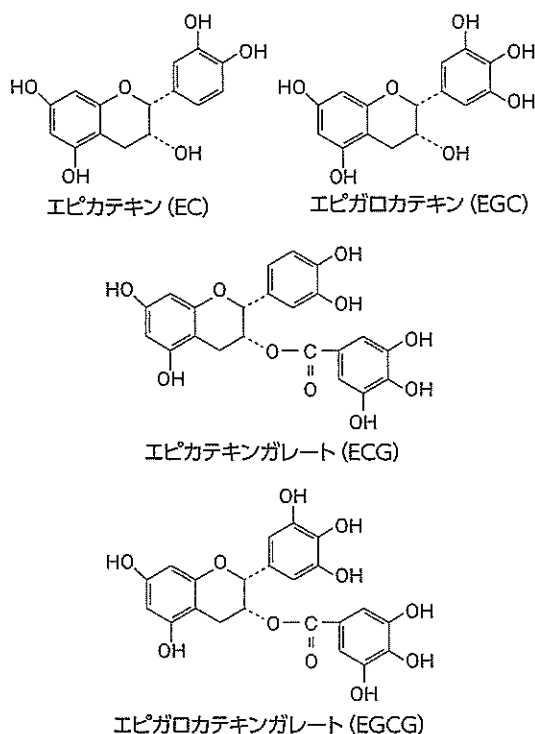


図3 茶抽出物に含まれる主なカテキン類

フェインなどのさまざまな成分があり、深い味わいを醸すとともに、その機能もさまざまに活用される²⁰⁾。

特に、茶ポリフェノールの中の、エピカテキン(EC)、エピガロカテキン(EGC)、エピカテキンガレート(ECG)、エピガロカテキンガレート(EGCG)からなる4種のカテキンは重要であり、酸化防止効果に加え、抗菌作用、血圧・血中コレステロール値抑制作用、血糖値抑制作用、消臭作用、発がん抑制作用などが知られている²¹⁻²³⁾。

茶抽出物は、チャの葉より、水、エタノールなどの溶媒によって抽出される。近年、カテキンを効率的に抽出するための条件の選択や、味を良好に保つための工夫も種々報告され²⁴⁻²⁷⁾、活用の幅が広がりつつある。茶抽出物の効果に関する最近の主な研究例をいくつか例示し、さらに当社の検討結果について紹介する。

5. 食品における茶抽出物の効果

ローズマリー抽出物の研究が、油脂や肉の系における酸化防止を扱ったものが多いのに対し、茶抽出物の研究は、これらの分野^{28,29)}、およびその他乳製品の変色防止などの例もあるものの³⁰⁾、カテキン自体の酸化防止周辺の基本物性、例えばDPPHを用いたラジカル補足能の評価や³¹⁻³³⁾、生理的な機能について検討している例^{21-22,34)}が多い傾向がある。茶抽出物が基本的には水溶性であり、かつ高純度のカテキンを入手しやすいことを背景として、基礎的な検討が充実している事実によると考える。

当社では、茶抽出物製剤として「サンフード」シリーズを用意している。配合の工夫により、油脂系から水系まで、幅広い食品に適用することができる。以降で、油脂系をはじめとして、いくつかの系での酸化防止効果と基本物性を紹介する。

まず、三菱化学フーズ製「サンフード油性」

表5 各油脂の酸化誘導時間と茶抽出物の濃度の関係

酸化防止剤	油脂への添加量 (ppm)	牛脂	大豆油
無添加	0	3.2	5.3
	100	3.9	5.4
サンフード油性	300	5.4	5.7
	1000	10.8	6.7
酸化誘導時間測定温度 (°C)		130	110

酸化誘導時間測定法：ランシマット743型（メトロームシバ社）、各油脂は局方品を使用、エア流量20L/hr.

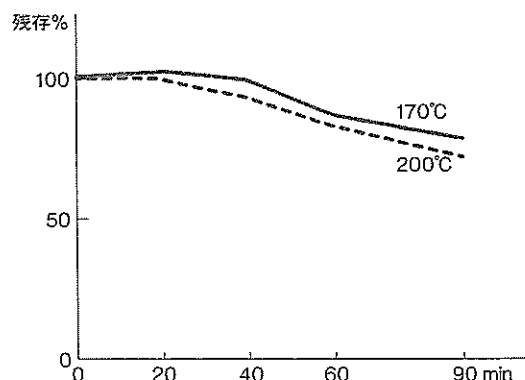


図4 高温食用油中におけるカテキン(EGCG)の安定性

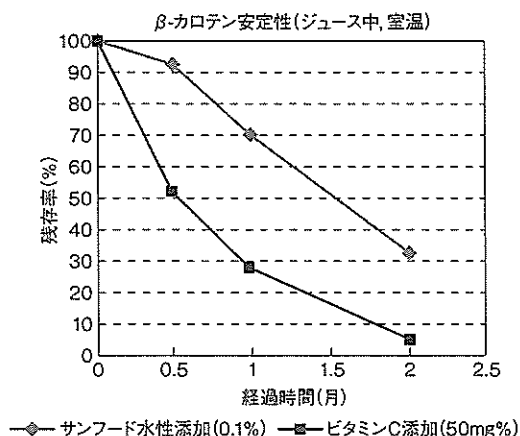


図5 サンフード添加による安定性への影響

を二種の油脂に対して添加し、本報2項と同様にCDM試験にて酸化の進行を評価した。結果を表5に示す。酸化誘導時間が伸びたことから、サンフード油性は動物性植物性いずれの油脂に対しても効果を示し、かつ、添加濃度に比例して効果が高まることが明らかとなった。

次に、食用油に対して、茶抽出物のアルコール溶液を添加し、170℃、200℃で加熱し、カテキン(EGCG)の残存量を測定した。結果を図4に示す。1時間という長時間でも80%以上の残存率を示し、揚げ物の際の油脂への添加あるいは揚げる食品において、酸化防止成分が確実に残存して機能することが示された。

また、酸化による色の褪色を防止し、ビタミンの安定化にも効果を示す。図5は、β-カロテン入りの飲料モデルに対し、サンフード水性またはビタミンCを添加して室温で長期保存を行った結果であり、茶抽出物の高い可能性を示すと考えている。

6. 各酸化防止剤の特徴と複数の酸化防止剤の併用による効果

酸化防止剤の効果は、適用する食品や油脂の種類、加工や保存の条件によっても影響を受ける。例えばローズマリー抽出物と茶抽

出物において、食品における効果が好ましい順位は、場合によって異なる^{35,36)}。目指す食品の設計に応じて、検討し選択することが望ましい。

また、ローズマリー抽出物、茶抽出物いずれも、ビタミンEやビタミンCなど、従来から食品に使用される機会の多い酸化防止剤との併用効果は見られる³⁷⁾など。併用は、食品の設計に応じて選択することができる大きな武器となる。その中、ローズマリー抽出物と茶抽出物の併用による酸化防止効果の向上もまた、報告されている³⁸⁾など。

より具体的な使用法の提案と、機構の解明は今後の課題と認識し、引き続き検討していく予定である。

7. おわりに

共働き世帯や高齢者の比率が増えている。同時にフードロスの低減が大きな課題となっている。おいしく、品質の保たれた食品への需要はますます大きくなるだろう。

ローズマリー抽出物、茶抽出物などの天然由来の酸化防止剤の活用と、周辺技術の開発がその鍵を握ると考え、食品に携わる方々と連携しながら提案、そして開発を続けたいと考える。

参 考 文 献

- 1) Garcia-Lomillo Javier et al., Food Sci Technol, 27 (3), 14-16 (2013)
- 2) J.R.Chipault et.al, Food Res., 17, 46 (1952)
- 3) 城戸：月刊フードケミカル, 20 (6), 35-38 (2004)
- 4) 城戸：オレオサイエンス, 4 (10), 409-415 (2004)
- 5) 松藤ら：日本食品化学学会誌, 17 (3), 164-170 (2010)
- 6) 栄養と渡辺幸雄ら：栄養と食糧, 27 (4), 181 (1974)
- 7) 特開昭50-74588, ソシエデ・プロデュイ・ネッスル
- 8) 特開昭55-18436, 東京田辺製薬株式会社
- 9) 特開昭58-194974, 長谷川香料株式会社
- 10) 特開平10-36280, ポーラ化成工業株式会社
- 11) 特開2003-105337, 三菱化学フーズ株式会社

- 12) Cordeiro A. M. T. M. et al., J Therm Anal Calorimetry, 114 (2), 827-832 (2013)
 - 13) Cordeiro A. M. T. M. et al., J Therm Anal Calorimetry, 113 (2), 889-895 (2013)
 - 14) Chen Xiaoqiang et al., Int J Food Sci Technol, 49 (2), 385-391 (2014)
 - 15) F.S. Haribar et al., Eur J Lipid Sci Technol, 113 (2), 224-230 (2011)
 - 16) S. Urubancic et al., LWT Food Sci Technol, 57 (2), 671-678 (2014)
 - 17) 吉岡慶子：中村学園大学薬膳科学研究所研究紀要, 5, 21-28 (2012)
 - 18) Kim H., Cadwallader K.R., Kido H., Watanabe Y., Meat Sci, 94 (2), 170-176 (2013)
 - 19) 渡邊：ジャパンフードサイエンス, 53 (10), 16-20 (2014)
 - 20) 新しい茶の研究・開発, 食品と開発, 49 (2), 25-30 (2014)
 - 21) 石井ら：ファルマシア, 46 (12), 1143-1148 (2010)
 - 22) 大久保ら：オレオサイエンス, 4 (10), 401-407 (2004)
 - 23) 高橋：フードケミカル, 6, 29-34 (2004)
 - 24) Ye Jian-hui, et al., Food Bioprod Process, 92 (3), 275-281 (2014)
 - 25) Xi Jun, et al, Food Res Int, 44 (9), 2783-2787 (2011)
 - 26) 特開2008-193983, 長谷川香料株式会社
 - 27) 特開2003-304811, 花王株式会社
 - 28) S.Rong, et al., J Agric Food Chem, 62 (33), 8379-8384 (2014)
 - 29) Yin Jie, Food Chem, 135 (4), 2195-2202 (2012)
 - 30) Giroux H. J., Dairy Sci Technol, 93 (3), 241-254 (2013)
 - 31) Anissi J., Food Chem, 150, 438-447 (2014)
 - 32) Yang J., Int J Food Sci Technol, 48 (1), 163-171 (2013)
 - 33) Gorjanovic S., J Agric Food Chem, 60 (38), 9573-9580 (2012)
 - 34) Suzuki Y., Proc Jpn Acad Ser B, 88 (3), 88-101 (2012)等
 - 35) Jongberg S., Meat Sci, 93 (3), 538-546 (2013)
 - 36) Kmiecik D., Food Chem, 128 (4), 937-942 (2011)
 - 37) Martin D., Food Res Int, 45 (1), 336-341 (2012)
 - 38) Gibis M., Food Chem, 134 (2), 766-774 (2012)
-
- たかや・まさとし
三菱化学フーズ株式会社 第二事業部 技術グループ
E-mail : 8902549@cc.m-kagaku.co.jp

わたなべ・ゆうこ
三菱化学フーズ株式会社 第二事業部 技術グループ
E-mail : 1502074@cc.m-kagaku.co.jp