

チョコレートにおけるメイラード反応生成物 メラノイジンの役割とポリフェノールについて

グエン・ヴァン・チュエン (日本女子大学家政学部)

チョコレート製造の過程でメイラード反応が起こり、糖とタンパク質、ペプチド、アミノ酸と反応し、褐色のメラノイジンなどが生成される(図1)。五明らによると100g食材中の μg メラノイジン量では信州味噌は0.9、濃口醤油では5.3、インスタントコーヒーでは1.6、ココアでは0.3であった(表1)。チョコレート中にはカカオバター、糖、粉乳などもあり、チョコレートの種類によっても異なるが、おそらくメラノイジン含量は約 $45\mu\text{g}/100\text{g}$ である。すなわち、一般食品の中でチョコレート中のメラノイジン含量は高い方である。メラノイジンはこれまでに抗酸化性、活性酸素消去作用、ニトロソアミン生成抑制、抗変異原性、などの性質があることが知られている(表2)。一方、カカオマス中のポリフェノールは抗酸化性、動脈硬化予防作用、発ガン予防作用、糖尿病合併症抑制作用、などを有することも知られている。そこで本研究では、メラノイジンとポリフェノールが共存する際の抗酸化性の発現を中心に検討を行った。抗酸化性はラットの脳ホモジネートを用いて過酸化脂質(TBA値)を測定した。また、ESRによりメラノイジンとポリフェノールのOHラジカル消去能を測定した。

図1 メイラード反応の反応機構

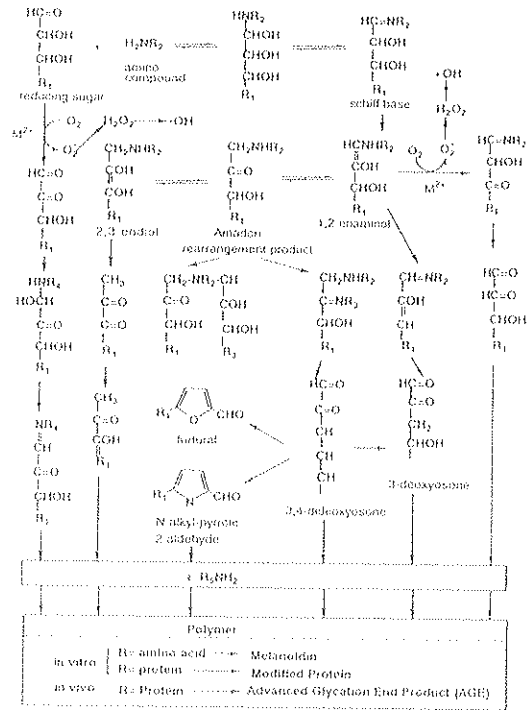


表1 食品中のメラノイジンの定量(%)

みそ	八丁	17.5	紅茶	0.6
	仙吉	3.8	ウーロン茶	0.6
	信濃	0.9	ほうじ茶	0.3
醤油	丹仕込み	13.6	レギュラーコーヒー	0.9
	たまり	9.3	インスタントコーヒー	1.5
	濃口	5.3	コーラ	0.3
	白	0.3	ココア	0.3
魚醤	しょっつる	0.7	黒砂糖	0.9
ソース	デミグラス	5.0		
	オイスター	4.0		
	ウスター(原液)	2.7		
	ウスター(希釈)	2.2		

M.Hirano, M.Miura, T.Gomyo, Biosci. Biotech. Biochem., 60 (5), 877-879, 1996

表2 メラノイジンのメリットとデメリット

●メリット

- 着色
- 酵素(アミラーゼ, リパーゼ, トリプシン)阻害作用
- 抗酸化性
- ラジカル(活性酸素)消去作用
- 抗変異原性
- ニトロソアミン生成抑制効果
- コレステロール低下作用
- アンジオテンシンI変換酵素阻害作用
- 食物繊維類似作用
- 腸内乳酸菌増殖効果
- 香気成分の保持(コーヒーなど)

●デメリット

- 着色
- 酵素(アミラーゼ, リパーゼ, トリプシン)阻害作用

メラノイジンは混合物であり、分子量分布は広く、500~15,000Daである。

図2 メラノイジン・カテキンおよび混合物のラット脳ホモジネートを用いた過酸化脂質測定法による抗酸化性測定結果

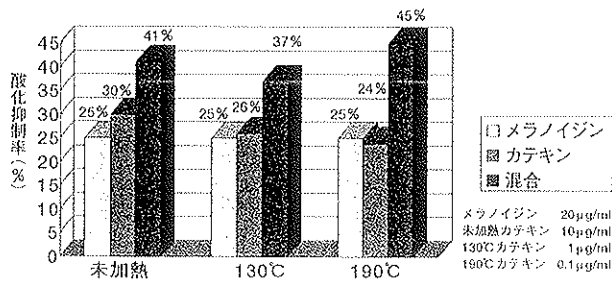
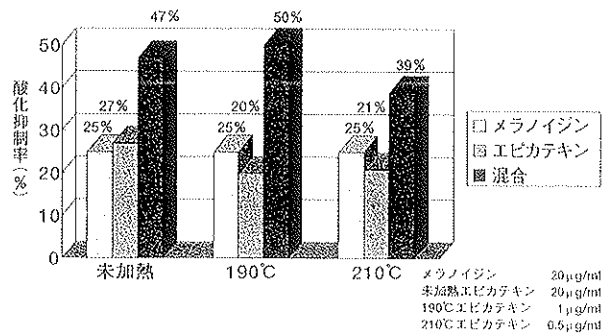
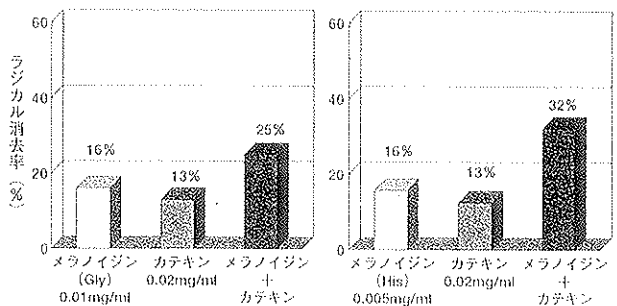


図3 メラノイジン・エピカテキンおよび混合物のラット脳ホモジネートを用いた過酸化脂質測定法による抗酸化性測定結果



その結果、ヒスチジン系メラノイジン (1mg/ml) では脳ホモジネート系において約70%の酸化抑制率を示した。一方、ポリフェノールの代表としてカテキンおよびエピカテキンの抗酸化能を測定した結果、カテキンおよびエピカテキンはヒスチジン系メラノイジンよりも若干強い抗酸化能を示した(図2, 3)。さらに、カテキンあるいはエピカテキンをメラノイジンと混合しその抗酸化能を測定した

図4 メラノイジン・カテキンおよび混合物のESRによる・OHラジカル消去能測定結果



結果、抗酸化能は低下せず両活性を足し合わせた結果となった。また、OHラジカル消去能についても同様の傾向が確認された(図4)。すなわち、メラノイジンとポリフェノールとの混合における抗酸化能は相加性であることが明らかとなった。なお、本研究において、カテキンあるいはエピカテキンを160°C - 210°Cで1時間加熱してから抗酸化能を測定した結果、条件によっては約20倍高くなることが発見された(図5, 6) これは本研究で初めて確認された現象である。さらに、これら加熱されたカテキンあるいはエピカテキンをメラノイジンに添加した結果、抗酸化能も高くなることが分かった。そこで、この現象を確実に実証するために、抗酸化能の測定法を上記の方法以外に

図5 ラット脳ホモジネートを用いた未加熱・加熱カテキンの過酸化脂質抑制試験結果

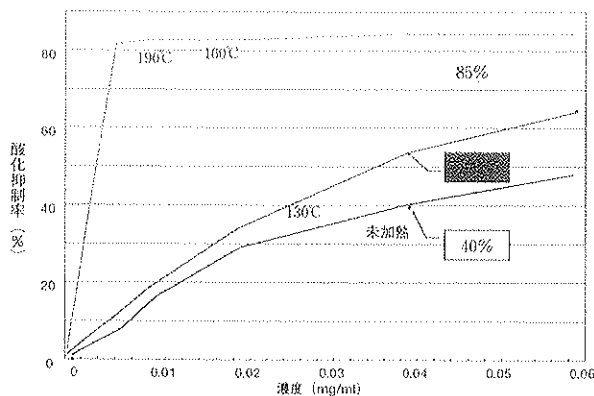


図6 ラット脳ホモジネートを用いた未加熱・加熱エピカテキンの過酸化脂質抑制試験結果

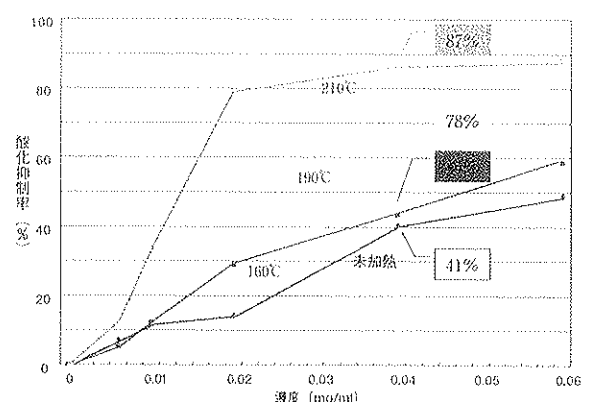


図7 β-カロテン退色法による未加熱・加熱カテキン
およびエピカテキンの抗酸化能測定結果

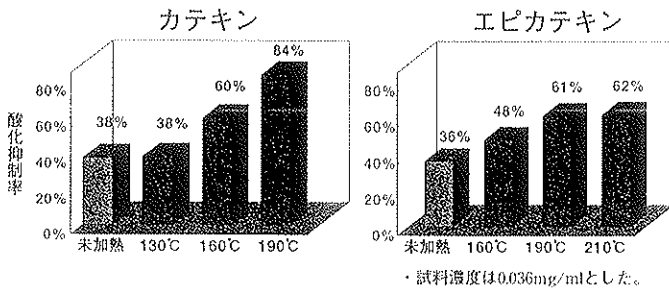
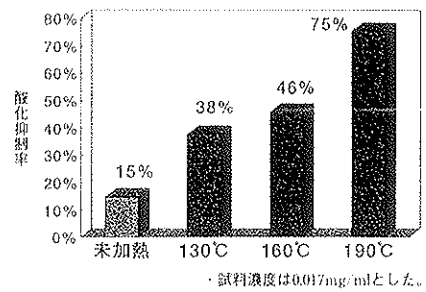


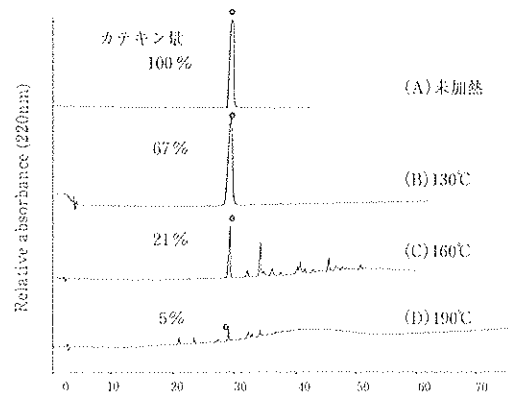
図8 未加熱・加熱エピカテキンの
POV測定結果



POV、β-カロテン退色法、で確認したところ、同様な結果が得られた (図7, 8)。また、加熱したポリフェノールをHPLCで検討した結果、複数の生成物が確認された (図9)。これらの生成物が加熱ポリフェノールの抗酸化能に寄与していると考えられた。目下、これらの生成物の構造を検討中である。

以上の結果から、ポリフェノールを加熱することによる抗酸化能の増加、メラノイジンとの相加効果は今後機能性チョコレートの製造、または機能性食品の開発に寄与することが期待される。

図9 未加熱・加熱カテキンの
HPLC分析結果



分析装置: Shimadzu HPLC-10A
 カラム: YMC Pack ODS-16AM (YMC社製、φ15mm × 180mm)
 流速: 0.8ml/min、検出波長: UV220nm
 溶出条件: (A) 0.1% TFA・(B) 0.1% TFA・CH₃CN = (100:0) to (55:45) in 90min
 (A) 未加熱カテキン、(B) 130°C 加熱カテキン、(C) 160°C 加熱カテキン
 (D) 190°C 加熱カテキン
 試料濃度: 0.5mg/ml