

山梨県産“キノア”種子の機能性成分の探索と 特性を生かした調理・加工法の検討

山梨大学 教育人間科学部

理科教育講座 教授 廣瀬 裕子

山梨県の農業を活性化する一つの方策として、付加価値が高く、栽培が容易な新規な農産物の生産と、高付加価値商品の開発が求められている。これに対する取組みとして、これまで日本ではほとんど栽培されたことがない南米原産の“擬穀類”キノアを栽培し、機能性成分の探索を行うとともに、機能性を生かした商品を開発することにより農工融合の産業を創出することを目指している。本稿では、キノア種子に含まれる機能性成分の探索と調理加工に関するこれまでの検討の概要と、今後の課題について紹介する。

1. 穀物としてのキノア¹⁾

キノア (*Chenopodium quinoa* Willd.) は、キンワ、キヌアとも呼ばれるアカザ科の植物で、種子はコメ、コムギなどと同様な食べ方が出来るが、イネ科でないため、ソバ、アマランサスなどとともに、擬穀類に分類されている。炭水化物 (67-74%)、たんぱく質 (8-22%)、脂質 (2-10%) を含むばかりでなく、ビタミン、ミネラル、食物繊維などに富み、コメに少ないリジンなども豊富でアミノ酸バランスがよく、原産地では“母なる穀物”と呼ばれ、5000年以上にわたり主食として利用されてきた。しかし、スペインの統治以後はコムギやモロコシなどが主食として利用されるようになったことに伴い、一部の地域で限定的に生産されてきた。1970年代になって、アメリカ科学アカデミーが、将来有望な経済作物として栽培・開発を奨励した。また、1990年代には、アメリカ航空宇宙局 (NASA) が、宇宙食の素材として検討し、キノアは優れた作物の候補であると結論したことなどが、契機となってヨーロッパやアメリカでも注目を集めるようになった。こうした見直

しにより換金性のある穀物のひとつと認識され、原産国でも栽培が拡大した。日本国内でも、ペルー・ボリビアなどで生産されたキノア種子が輸入・販売されているが、日本国内で栽培されたキノア種子はほとんど流通していない。

2. 山梨県産キノア種子に含まれる機能性成分の探索²⁾

食品は、生命活動に必要なエネルギーを生産するため、また生体組織を形成するために、日々欠かすことが出来ない。しかし、現在の日本においては、飽食や、伝統的な日本食から欧米型の食事への嗜好変化により、多様な生活習慣病が顕在化している。ガン、心疾患、糖尿病に代表される様々な生活習慣病の原因のひとつとして、活性酸素による障害が挙げられる。呼吸により取り込まれる酸素は、1日500ℓにも達し、エネルギー生産の過程において、1-2%が活性酸素に変換される。また、生体異物に対する免疫機能などにより意図的に活性酸素が生産されるが、過剰に生産された活性酸素は生体組織や細胞を傷つけ、各種の疾病や、障害の原因になっている。当然、活性酸素の害から生体を防御する機能を構築しているが、加齢とともに機能が衰えるため、食事成分として酸化防止力を有する植物成分を摂取することは、生活習慣病の予防や抑制に効果的であると注目されている。

山梨県での栽培適正が確認できた Sea-level type NL-6系統のキノア種子を、気象条件等が異なる県内各地で栽培した。この16試料をメタノール/水 (2:1 v/v) で抽出し、水系媒体における抗酸化活性の指標である DPPH ラジカル捕捉活性および総フェノール量を測定した。コメなどの

穀類や南米産キノア種子等についても、同様な測定を行い比較した。その結果、抗酸化活性は、イネ、コムギなど（イネ科 10試料）＜アマランサス（ヒユ科 3試料）＜市販南米産キノア種子（4試料）＜山梨産キノア種子（16試料）＜ソバ（タデ科 3試料）の順に明確な差があり、すべての山梨産キノア種子は、ソバには劣るが、他の穀物ならびに南米産キノア種子より抗酸化性に優れた食材であることが明らかになった。また、抗酸化活性はそれぞれの試料の総フェノール量と正の相関を示し、山梨産キノア種子には抗酸化活性に關与する著量のフェノール性化合物が存在するものと推定された。

種子をメタノール/水で抽出し、得られた抽出物について抗酸化活性を指標にして各種クロマトグラフィー並びに分取 HPLC を繰り返し、9種の単一成分を分離することが出来た。抽出・分離の概略を図1に示す。

得られた単一成分の NMR, MS 等のスペクトル分析の結果から構造を決定した。結果を、図2に示す。いずれも代表的なフラボノイドであるクエルセチンあるいはケンフェロールをアグリコンとし、C環3位に3単位あるいは2単位の糖がエーテル結合した構造であった。このうち、3単位の糖が結合した1、3、5は、南米産キノア種子の成分として既報³⁾であった。配糖体1-3および5について、山梨産および市販の南米産種子

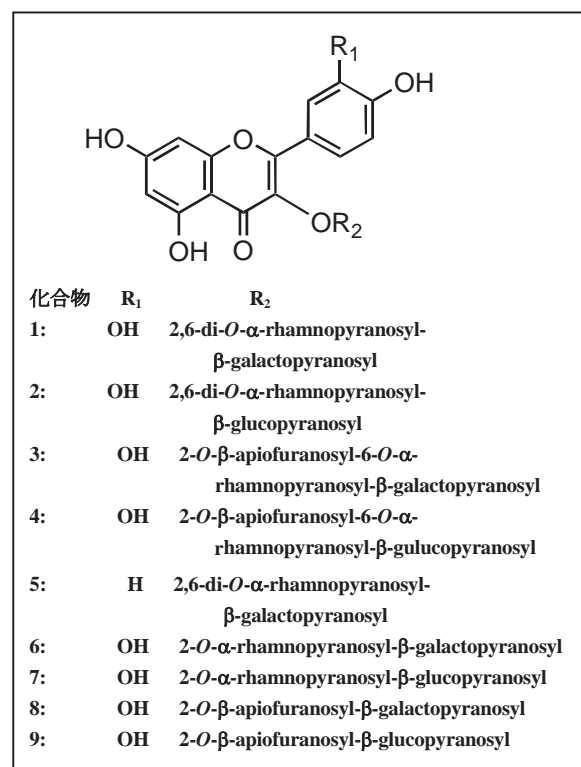


図2 キノア種子に含まれるフラボノール配糖体の構造

における含有量を測定した結果を、表1に示す。1-3および5は、キノア種子100g（新鮮重）あたり130mg~193mg含まれていた。一方、2単位の糖が結合した配糖体6-9の合計存在量は100g（新鮮重）あたり数mg程度であった（詳細は省略）。クエルセチン配糖体の含有量が、南米産に比べて山梨産種子では高く、山梨産キノア種子の強い抗酸化活性を裏付ける結果であった。また、他の穀類にはこれらの配糖体は検出されなかった。

フラボノイド類は、ほとんどの高等植物に配糖体として分布している。フラボノイド類を摂取すると、加水分解され、アグリコンとして腸壁から吸収される。しかし、フラボノイド類は体外異物として認識されるため、グルクロン酸抱合体等に変換され、24時間程度のうちには体外に排出されるため蓄積性はないが、消化・排出までの間に血流に乗り体内を循環するため、生体調節機能に貢献できるといわれている。生理活性は、金属キレート作用、抗酸化作用、たんぱく質結合作用などに基いており、アグリコン部分が活性発現のキー構造である。そこで、キノア種子抽出液を酸加水分解し、生成するアグリコンを定量した。そ

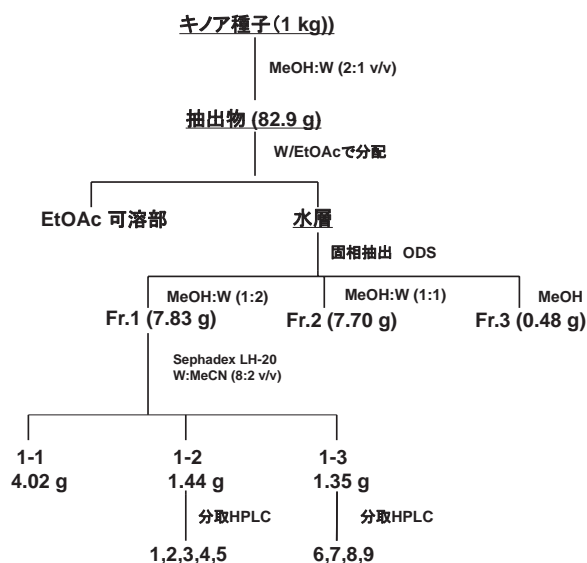


図1 キノア種子からフラボノール類の抽出と分離

表1 フラボノール配糖体の含有量と酸加水分解により生成するフラボノールの定量結果*

試料番号	生産国	収穫時期	フラボノール配糖体の含有量 (mg/100gFW) ^{a)}				1-3および5の合計含有量 (mg/100gFW)	酸加水分解により生成するフラボノール (mg/100gFW) ^{a)}	
			1	2	3	5		クエルセチン	ケンフェロール
1	日本 (山梨)	夏	83.8±0.8	14.0±0.2	47.2±0.3	41.1±0.4	186.1	67.4±0.9	18.4±0.3
2	日本 (山梨)	夏	69.0±0.5	9.8±0.2	42.5±1.1	34.6±0.8	155.9	55.0±0.3	15.9±0.5
3	日本 (山梨)	冬	79.5±1.5	15.0±0.3	46.7±0.3	48.8±1.9	190.0	64.9±0.6	20.3±0.7
4	日本 (山梨)	夏	87.3±2.5	11.2±0.2	51.7±1.2	42.6±1.2	192.8	68.0±2.1	18.0±0.8
5	日本 (山梨)	冬	51.5±0.4	10.4±0.2	34.4±0.2	33.8±0.2	130.1	45.3±0.9	15.0±0.5
6	日本 (山梨)	夏	83.9±1.9	9.9±0.3	48.9±1.4	39.3±0.7	182.0	61.0±1.8	16.7±0.2
7	ボリビア	— ^{b)}	53.3±0.8	6.9±0.0	36.9±0.3	78.7±1.6	175.8	42.9±1.2	36.6±0.6
8	ボリビア	—	24.3±0.7	3.3±0.2	21.5±0.6	113.3±2.9	162.4	22.5±0.7	52.1±0.6
9	ボリビア	—	45.4±1.3	5.8±0.2	28.5±0.8	113.3±3.0	193.0	34.7±0.9	50.1±0.9
10	ペルー	—	42.0±0.5	6.0±0.2	30.1±0.2	93.0±0.3	171.1	34.7±1.2	41.2±1.7

*: 文献2)の Table 3を改変

a): 定量は3回実施 (含有量平均値±標準偏差)

b): 収穫時期不明

の結果を表1に合わせて示す。キノア種子100g (新鮮重)あたり、クエルセチンは45.3~68.0 mg、ケンフェロールは15.0~20.3 mgであった。同様に、市販の南米産キノア種子を分析した結果は、クエルセチンは22.5~42.9 mg、ケンフェロールは36.6~52.1 mgであった。クエルセチン配糖体1-3、およびケンフェロール配糖体5の定量結果と加水分解して生成したフラボノールの定量結果をモルに換算して比較したところ、配糖体1-3および5の合計量は、酸加水分解の結果定量されたクエルセチンおよびケンフェロールの定量値の平均89.2%および87.5%であり、主要なフラボノール配糖体1-3および5以外のフラボノール類の存在量は少ないことが確認できた。

フラボノイド類が抗酸化活性を発現するための構造上の因子としては、①B環カテコール構造、②C環2、3位の二重結合と4位のカルボニル基、③3、5位のOH基が重要であるといわれており、クエルセチンはこれらの必要な構造因子をすべて満たしているため、強い抗酸化活性を示し、SOD様活性、血圧上昇抑制、ヒスタミン放出の阻害、脂質酸化酵素の阻害、抗変異原性、アポトーシス誘導、プロテインキナーゼCの阻害、アンジ

オテンシン変換酵素の阻害など様々な生理活性を有することが多数報告されている。ケンフェロールの抗酸化活性はクエルセチンよりは劣るが、アレルギー抑制などの各種生理活性が報告されている。こうしたことから、食品中のフラボノイド類の含有量が、機能性食品因子データベース (<http://www.nihn.go.jp/FFF/>) や米国農務省 (USDA) のフラボノイドデータベース (<http://www.nal.usda.gov/fnic/foodcomp/Data/Flav/Flav02-1.pdf>) に掲載されている。データベース中で、クエルセチンを多く含む食材としては、乾燥茶葉 (662 mg/100 g)、ケーパー (234 mg/100 g)、タマネギ (21.4 mg/100 g)、ソバ (23.1 mg/100 g)などをあげることが出来るが、茶葉や香辛料のケーパーを日常食品として大量に摂取することはない。主食として用いることが出来るキノア種子は、クエルセチンおよびケンフェロールの供給源として優れた日常的な食材であると言える。

山梨産キノア種子のケンフェロール配糖体5に対するクエルセチン配糖体1-3の合計含有量をモルで比較したところ、夏収穫の試料 (試料番号: 1、2、4、6) では3.5倍であったが、冬収穫の

試料(3、5)では、2.8倍であった。他の山梨産種子においても夏収穫の試料のクエルセチン含有量が高い傾向が見られ(詳細は省略)、クエルセチン類は強い太陽光による酸化障害に対する防御の機能のため夏により多く蓄積すると推定された。一方、南米産に比べて山梨産キノア種子のクエルセチン配糖体の含有量が高いことは、品種による相違であると推定した。

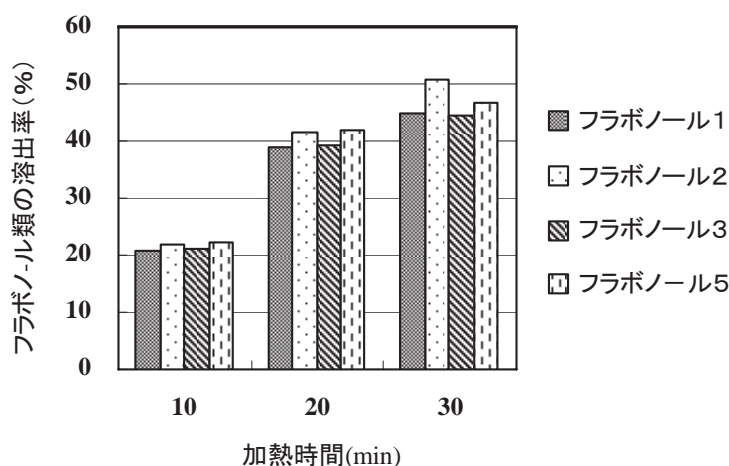


図3 水加熱処理により溶出したフラボノール類 (n=3)

3. 抗酸化性を生かした調理法

山梨県産キノア種子は南米産に比べて抗酸化性が高い。この特徴を生かした付加価値の高い加工食品を開発するため、キノア種子の調理加工に伴うフラボノール配糖体の含有量および抗酸化性の変化を検討した⁴⁾。

キノア種子は苦味の原因となる著量のサポニン類を外皮に含むため、通常は果皮を除去するか、水に浸漬するなどしてから食用に供される。一方、フラボノイド類は、植物にとっては紫外線による障害や、病虫害に対する防御の機能として存在する機能性成分であるため、植物の外皮に存在することが多いと考えられている。そこで、収穫後、脱穀・風力選別・精米機で脱皮処理したのち、主要なフラボノール配糖体の含有量を定量した。脱皮処理後、フラボノール類は未処理試料の100~106%検出された。また、水に24時間浸漬し、浸漬水をHPLCで分析したところ、フラボノール類の水への溶出はほとんど観察されなかった。サポニン類の除去のための軽い脱皮処理あるいは水洗は、フラボノール類の損失にはならないことが確認できた。

次に、キノア種子を沸騰水中で加熱したとき、茹で汁に溶出するフラボノール類を定量した。加熱時間の増加とともに茹で汁に溶出するフラボノール量が増加し、プチプチした食感になる20分間の加熱では、約40%のフラボノール類が水へ溶出した。その結果を、図3に示す。スープのように煮汁ごと摂取する調理や、コメに添加して炊飯する場合には問題ないが、茹でこぼす調理法はフ

ラボノール類の損失が大きいことが明らかとなった。

キノア種子を粉碎後、140~180℃で10~30分間加熱し、DPPHラジカル捕捉活性、フラボノール配糖体含有量および加水分解して遊離するフラボノール類を定量した。フラボノール配糖体は、加熱温度140および160℃では、30分間加熱後もほとんど残存していたが、180℃の加熱では加熱時間が20分以上になると、残存率が60%に低下し、加熱によるフラボノール配糖体の減少が大きかったことがわかった。その結果を図4に示す。しかし、抗酸化活性は未加熱試料の100~120%に増強された。抗酸化活性の変動の結果を、図5に示す。加熱処理後、加熱前には検出されなかった遊離のクエルセチンあるいはケンフェロールが著量検出され、加熱により配糖体が分解し、遊離のクエルセチン等が生成したため未加熱試料より高い抗酸化性を示したと推定した。

これらの結果を生かしたキノアの加工法として、あらかじめ焙煎したキノア種子を粒のまま、あるいは粉末にして小麦粉に10%あるいは20%添加し、クッキーを調製し、60℃に保存した。キノア無添加のクッキーに比べて、キノアの添加により脂質の過酸化が顕著に抑制されることが確認できた。

4. キノアの利用と今後の課題

キノア種子の生理活性としては、コラーゲナーゼ阻害、実験動物におけるコレステロール上昇抑

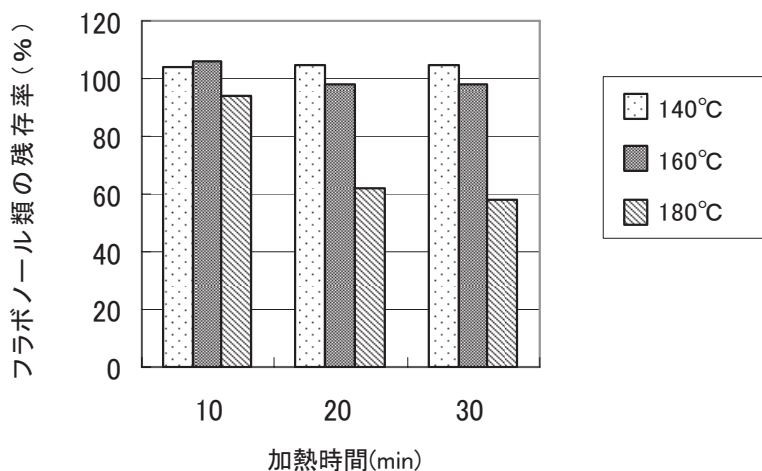


図4 高温加熱によるフラボノール類の含有量の変化 (n=3)

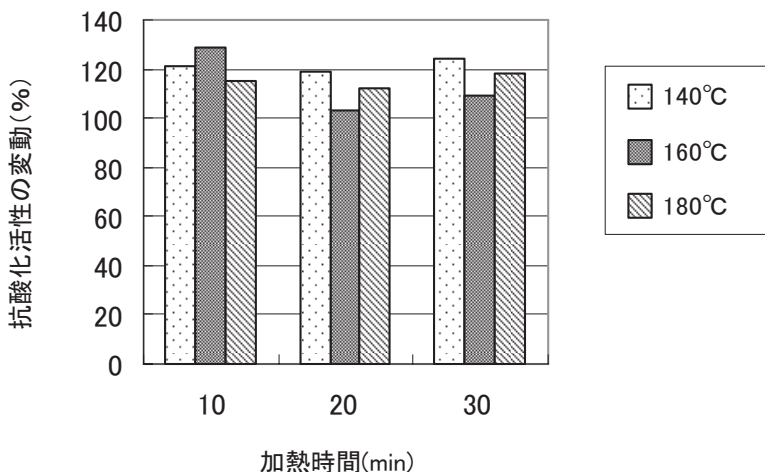


図5 高温加熱による抗酸化性の変化 (n=3)

制、血圧上昇抑制などが報告⁵⁾されている。今回の検討においては、難病として治療法の確立が望まれている潰瘍性大腸炎に対する予防効果が、実験動物において確認できた。機能性成分等に関しては今後検討したい。

キノア種子の利用としては、高温加熱を伴う焼

き菓子や、パンなどへの加工が、抗酸化性を生かした加工法である。一方、茹でこぼしすることは避け、様々な具材とともに煮込んだスープとして、コメに炊き込むなどが望ましい。

食材としては種子ばかりではなく、葉の利用も可能であり、生野菜としてサラダに、ゆがいておひたしにと利用できる。また、凍結乾燥することにより長期保存が可能であり、凍結葉を粉末にして利用する様々な調理法を検討中である。種子とともに葉も利用できることは栽培地ならではの利点であり、キノアの栽培利用は大いに期待できる。しかし、山梨県内で十分な供給量を確保することは、現段階では困難である。栽培のノウハウの啓蒙などにより、栽培面積の拡大を急ぎたい。

<参考文献>

- 1) Lilian E. Abugoch James, Advances in Food and Nutrition Research, 58, 1(2009).
- 2) Y. Hirose, T. Fujita, T. Ishii, N. Ueno, Food Chemistry, 119, 1300 (2010).
- 3) I. Dini, G. C. Tenore, A. Dini, Food Chemistry, 84, 163 (2004).
- 4) 廣瀬裕子、堀込知己、石井利幸、上野直也、竹丘 守、山梨県総合理工学研究機構研究報告書、第4号、6 (2009)。
- 5) 小西洋太郎、特産種苗、2、28 (2009)。