

# 健康成分を保持した冷凍ブロッコリー開発に向けた加工条件の最適化

## Optimization of Processing Conditions for the Development of Frozen Broccoli to Preserve Healthy Ingredients

梅林志浩

Yukihiro Umebayashi

食品開発研究所 農産食品・菓子担当

本研究ではブロッコリーの健康成分に着目し、訴求効果の大きいビタミンCを中心に加工による成分変化を評価した。実験の結果、ブランチングによる成分損失を抑制するために温度制御が重要であることを確認した。

### 1. はじめに

ブロッコリーは白ネギ、らっきょう等と並ぶ本県主要野菜の一つであり、減肥料栽培による“さらさらみどり”ブランドの立ち上げや、農水省の地理的表示保護制度(GI)への「大山ブロッコリー」の登録など、関係者一丸となりブランド化を推進している。

県の支援体制としては、「鳥取県農業生産1千億円達成プラン(H30策定)」の中でブロッコリーを主要園芸品目に位置づけ、ブランド化及び首都圏へのPR等を推進している。県内のブロッコリーはほぼ周年収穫されており、関係者からは冷凍加工品開発の要望もある。

冷凍ブロッコリーを商品化する上で既存商品との差別化は不可欠である。本研究では、ブロッコリーの健康成分に着目し、各加工工程での変化を明らかにし、最終的に成分損失を最小限に抑える加工条件の提案を目指した。健康成分としては訴求効果の大きいビタミンC及び近年抗癌作用等が注目されているグルコシノレート類を評価対象とした。また、当所においてノウハウを有したLC-MS多成分測定による分析効率化の検討も併せて実施した。ビタミンC及び葉酸は熱により分解し易いことから、加工工程においては特にブランチング条件(加熱方法、温度、時間等)に重点を置いて検証した。また、水溶性ビタミンであることから解凍時にドリップとともに溶出する可能性も考慮し、凍結条件(冷媒、温度等)についても併せて検証した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 多成分同時測定の検証

ブロッコリーからのビタミンC抽出等についてはNievesら<sup>1)</sup>の方法を参考に一部改変して行った。則ち、ブロッコリーを1%メタリン酸溶液中でフードプロセッサーにて粉碎し、12,000rpm-3分間の遠心により溶液を分離したサンプルをLC-MS(Waters社製Xevo G2-S Q-TOF)に供した。グルコシノレート類分析についてはBellら<sup>2)</sup>の方法を参考に一部改変して行った。則ち、ブロッコリーに加熱した80%メタノールを添加しフードプロセッサーにて粉碎後、以下同様の遠心分離操作を行った。LC-MS分析条件を表1に示す。

表1 LC-MS分析条件

	ビタミンC	グルコシノレート
カラム	C18	HILIC
カラム温度	40°C	30°C
移動相	0.1%ギ酸	50mMギ酸アンモニウム/アセトニトリル
流速	0.3ml/min	0.3ml/min
イオンモード	ESI-	ESI-
キャピラリー電圧	1kV	1kV
コーンガス流量	800L/h	800L/h

#### 2.2 ブランチング条件の検証

加熱処理は沸騰水又は水蒸気(T-fal社製スチームクッカー使用)により行った。各時間加熱したブロッコリーを急速冷凍した後、上記方法で成分抽出を行った。測定対象は上記成分に加え遊離アミノ酸分析を行った(日本電子株式会社製JLC-500/V2を使用)。

## 2.3 凍結条件の検証

凍結条件の食感への影響を評価するためクリープメーター（山電製 RE2-33005S）による数値測定を行った。ブロッコリーを加熱後急速冷凍及び緩慢凍結したものをサンプルとした。ブロッコリーの茎中心部から5×5×20mmの大きさに切り出したものを試験片とした。プランジャーは楔形を用い、測定速度は1mm/secとした。

## 3. 結果と考察

### 3.1 多成分同時測定法の検証

図1にLC-MSによるビタミンC測定結果を示す。通常のHPLC分析では、還元型及び酸化型を別々に分析を行う必要があるが、LC-MSでは還元型及び酸化型の同時分析が可能となる。グルコシノレート類についてもLC-MSによってグルコラファニン、グルコエルシン及びグルコブラシジンの同時分析が可能となり、以降の実験にて加熱後の増減を検証した。

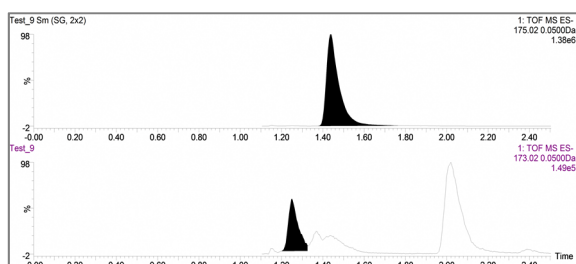


図1 LCMSによるビタミンC分析例  
上段：還元型ビタミンC、下段：酸化型ビタミンC

### 3.2 ブランチング条件の検証

沸騰水（茹で）又は水蒸気（蒸し）による加熱後のブロッコリー中残存ビタミンCを比較した（加熱前のビタミンC量を100%とした）結果、茹でた場合には急速にビタミンCは減少した。また、還元型と酸化型では酸化型が熱に弱く加熱時間とともに減少することが明らかになった（図2）。

図3に加熱後のブロッコリーのグルコシノレート類の測定結果を示す（加熱前のグルコシノレート量を100%とした）。ブロッコリーは花蕾と茎に分けそれぞれを沸騰水及び水蒸気で加熱した結果、ビタミンCと同様に、グルコシノレート類は沸騰水より水蒸気加熱

により残存しやすいことが確認された。さらに花蕾より茎における残存率が高いことが明らかとなった。

図4は加熱後のブロッコリーの旨味関連アミノ酸の

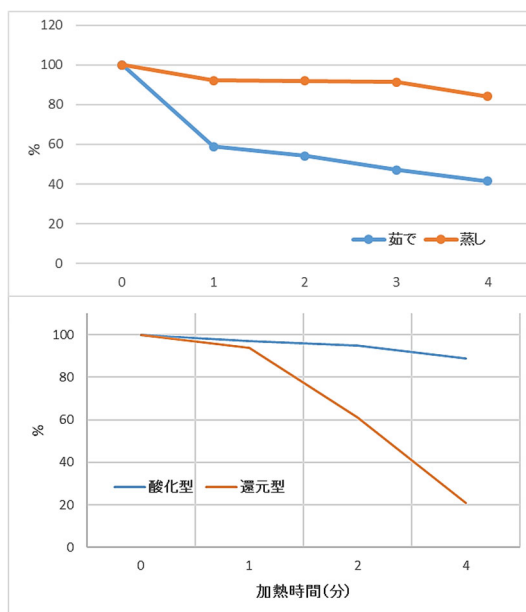


図2 加熱後のブロッコリー中ビタミンC残存率  
上：加熱方法の比較 下：還元型及び酸化型の比較

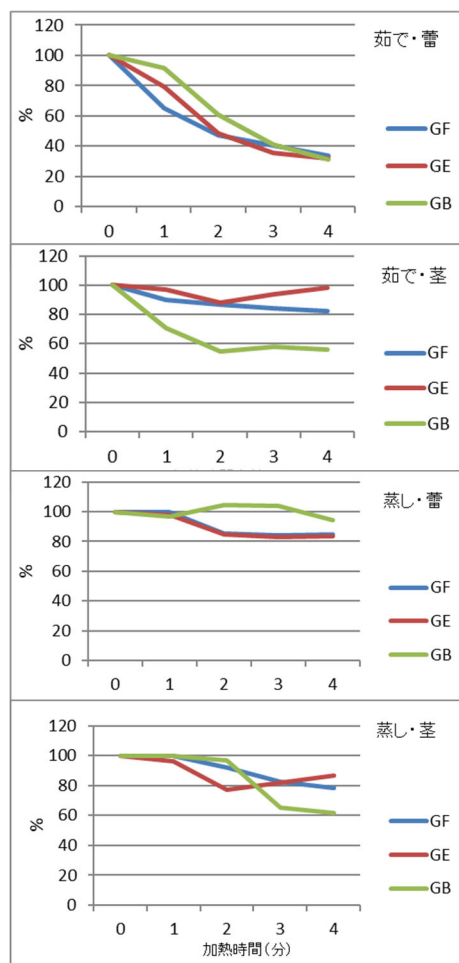


図3 加熱後のブロッコリー中グルコシノレート残存率  
GF:グルコラファニン、GE:グルコエルシン、GB:グルコブラシジン

測定結果を示す。これもビタミンCと同様に、熱水より水蒸気加熱で旨味関連アミノ酸は残存しやすいことが確認された。

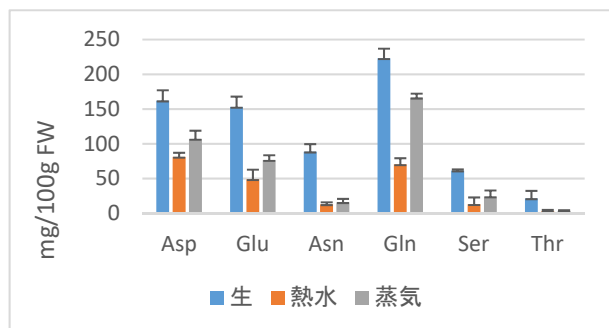


図4 加熱後のブロッコリー中の遊離アミノ酸量

### 3.3 凍結条件の検証

図5にクリープメーターによる測定結果を示す。急速ブラスト冷凍したサンプルは茹でた直後（未凍結）のサンプルと類似の応力値パターンを示し、食感が損なわれていないことが示された。一方、緩慢凍結したサンプルは食感が悪くクリープメーターの測定結果も急速冷凍とは異なるパターンを示した。更に比較対象として市販冷凍ブロッコリー（中国産）を測定した結果、緩慢凍結と類似の測定パターンが得られ食感も同様に悪かった。これらの結果から、食感の客観的指標としてクリープメーターでの測定が有効であることが示された。

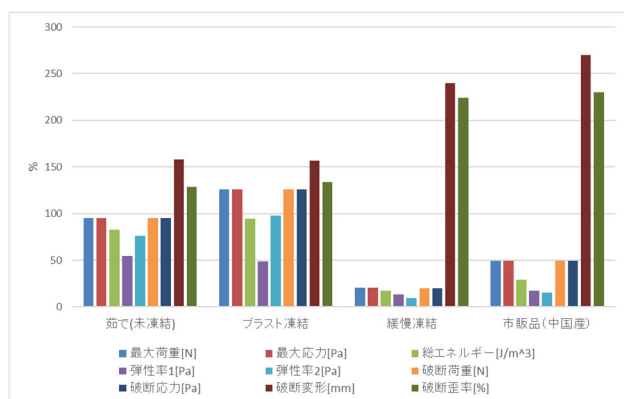


図5 クリープメーターによる応力値比較

## 4. おわりに

国内冷凍ブロッコリー市場は価格又は産地により住み分けられてきたが、加工による健康成分の変化を把握し、食味と併せて最適条件を設定できれば健康機能面での訴求が可能となり、鳥取産ブロッコリーの知名度向上及びブランド化への貢献が期待できる。さらに、ブロッコリー生産者のこだわり（栽培方法、収穫後管理、品種等の生産物の付加価値）を健康成分の客観的数値として裏付ける等、本研究成果の応用も可能になると思われる。本実験では冷凍ブロッコリーの加工工程のうち特に加熱工程に焦点を絞り検討を行ったが、今後は収穫・洗浄・保存など他の工程についても検討を進めていきたい。

## 文献

- 1) Baenas, N. et al.; New UHPLC-QqQ-MS/MS Method for the Rapid and Sensitive Analysis of Ascorbic and Dehydroascorbic Acids in Plant Foods, *Molecules*, 24(8), p.1632(2019).
- 2) Bell L. et al.; Identification and quantification of glucosinolate and flavonol compounds in rocket salad (*Eruca sativa*, *Eruca vesicaria* and *Diplotaxis tenuifolia*) by LC-MS: highlighting the potential for improving nutritional value of rocket crops, *Food Chem.*, 172, p.852-61(2015).