

ハスカップ色素の安定性に及ぼす pH, 温度, 光の影響

松 坂 裕 子

藤女子短期大学 生活学科 食品栄養学研究室

知 地 英 征

藤女子大学 人間生活学部 食品機能学研究室

ABSTRACT

Effects of pH, temperature and light on the stability of pigments from the berries of Haskaap, *Lonicera caerulea* L. var. *emphylocalyx* Nakai. YŪKO MATSUSAKA (Laboratory of Food and Nutrition, Department of Studies of Human Life, Fuji Women's College, Ishikari-chō, Hokkaidō 061-32) and HIDEYUKI CHIJI (Laboratory of Food Biochemistry, Department of Food Science and Human Nutrition, Faculty of Human Ecology, Fuji Women's College, Ishikari-chō, Hokkaidō 061-32).

The anthocyanin pigments were extracted with methanolic HCl from the berries of Haskaap and partially purified by using Dowex 50 W (H⁺) column. The effects of pH, temperature and light on the stability of the crude and purified pigments were examined. The pigments, which were intense red at pH 3, faded at between pH 4 and 6. In the pH range 7-8, the color tone varied from light purple to light blue. Although the crude and purified pigments were stable at 4°C, the optical density at 520 nm was reduced at 20°C after 7 days. The crude pigments became more unstable compared to the purified pigments under ultraviolet irradiation. From the results, it was deduced that the pigments of Haskaap were very unstable in the neutral and alkaline solutions, at the room temperature and in the light.

緒 言

ハスカップ (クロミノウグイスカグラ, *Lonicera caerulea* L. var. *emphylocalyx* Nakai) は, 北海道および本州北中部に生育するスイカズラ科の落葉低灌木である。5月中旬~6月上旬に淡黄色の花が咲き, 6月下旬~7月中旬に黒紫色で長円形の小さな実をつける。この鮮やかな紫色色素はアントシアニン系色素である。

一般に, アントシアニン系色素はきわめて不安定で, 加工や貯蔵中にすみやかに変色して褐色となり, 食品の品質を低下させる。

ハスカップの加工利用は全道に広まり, 加工食品として, ジャム, 果汁飲料, ゼリー, ケーキ, 果実

酒などに利用されているが, 色素の退色が問題となっている。

ハスカップの色素については, 寺原ら¹⁾が, 主要な色素は, シアニジン 3-グルコシドとシアニジン 3,5-ジグルコシドであると報告しているが, 色素の安定性についての研究はほとんどされていない。

そこで, 本研究ではハスカップ色素の安定化を目的として, その基礎的データを得るため退色因子と考えられる pH, 温度, 光の影響について検討を行った。

実験方法

1. 実験材料

ハスカップは, 1994年, 千歳市農協で栽培された

“在来種”で、粒形と色調がそろったものを採取後、直ちに -20°C で冷凍し、試料とした。

2. ハスカップ果実からアントシニアン色素の抽出と精製

冷凍ハスカップ100gに少量の1%塩酸メタノールを加えて²⁾ミキサーで粉碎した。さらに1%塩酸メタノール300mlを加えて2~3回攪拌し、 4°C で一夜放置して色素成分を抽出した後、上澄液を濾過して抽出液とした。抽出液の一部は 40°C 減圧下で濃縮乾固し、ハスカップ粗色素とした。

色素抽出液270mlをイオン交換樹脂カラム(Dowex 50 W \times 4, H⁺型)200mlに吸着させ、松

富ら³⁾の方法に従って次のように色素を溶出させた。純水及びメタノールで十分洗浄後、1%塩酸メタノール、次に3%塩酸メタノールで色素を溶出させた。この溶出液を 40°C 減圧下で濃縮乾固し、ハスカップ精製色素とした。

3. pHによる色調の変化

ハスカップ精製色素の一定量を各pHのMcIlvaine緩衝液(pH 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0)に溶解し、日立ダブルビーム分光光度計2000型を用いて各pHの吸収スペクトルを測定した。

一方、各pHにおける色調を道立食品加工センターに依頼し、JUKI分光色彩形JP7200型によって

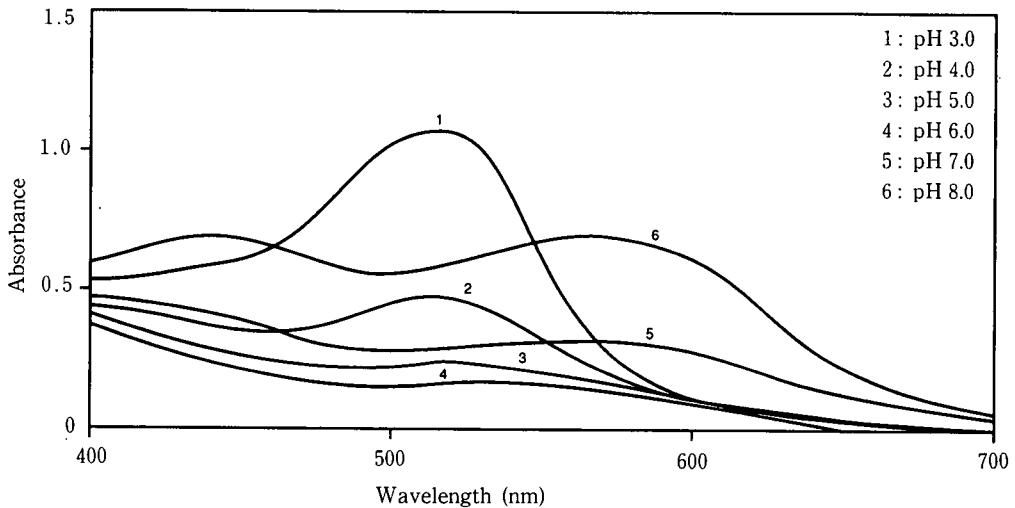


Fig. 1. Absorption spectra of Haskaap pigments at several pH.

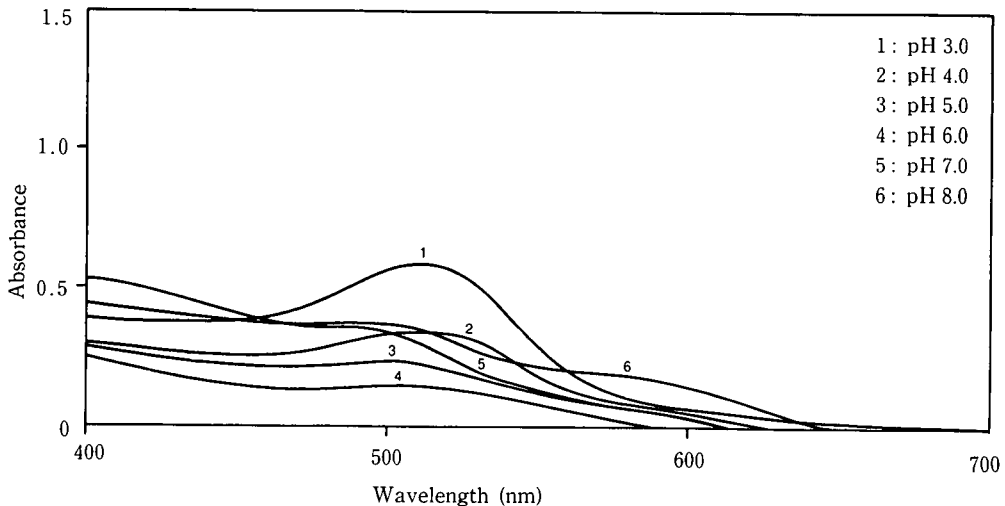


Fig. 2. Absorption spectra of Haskaap pigments after seven days at room temperature (20°C)

測定した。

4. 温度の影響

ハスカップ粗および精製色素の一定量を緩衝液 (pH 3.0) に溶解し、共栓試験管に入れ、4°C および 20°C の暗所に 7 日間放置し、その間、分光光度計を用いて 520 nm における吸光度を測定し、測定初日の吸光度を 100 とした時の相対値で表わした。

5. 光の影響

光源として紫外線灯 (2536 Å) を用い、色素の退色を調べた。緩衝液 (pH 3.0) に溶解した粗および精製色素をビーカーに入れ、光源から 8 cm のところに置いて 20°C で 21 時間放置した。その間、一定時間 (3.5, 7.0, 14.0, 21.0) ごとに 520 nm における吸光度を測定し、照射前の吸光度を 100 とした時の相対値で退色の程度を表わした。

一方、光安定性に対する pH の影響をみるために、ハスカップ精製色素の吸光度が 1.5 になるように各

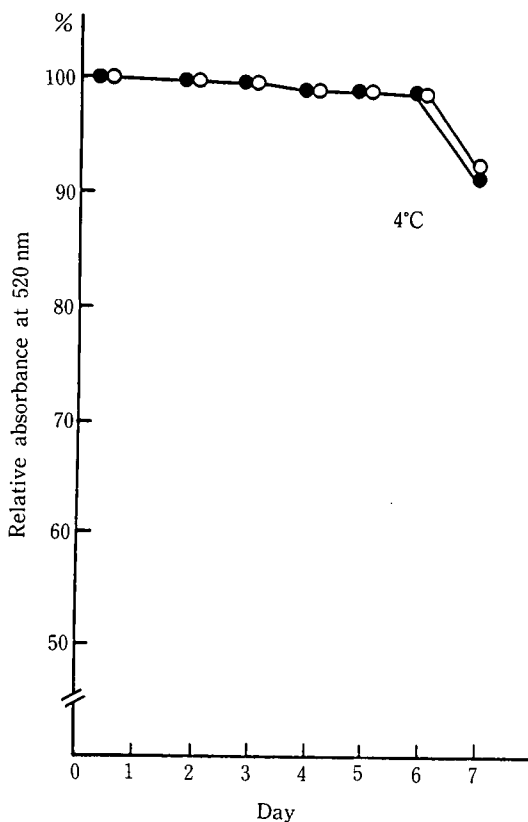


Fig. 3. Effects of temperature (4°C) on absorbance at 520 nm of Haskaap pigments (pH 3.0).
○ : purified pigments, ● : crude pigments

pH 緩衝液 (pH 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0) に溶解し、共栓試験管に入れ、27 W の蛍光灯を照射し、5 日後の吸収スペクトルを測定した。

結果と考察

1. pH による色調の変化

各 pH における吸収スペクトルの変化を Fig. 1 に示した。pH 3.0 のハスカップ精製色素の可視部における極大吸収波長は 520 nm 付近であった。pH 4.0 では吸光度曲線は全体的に低くなり、pH 5.0, pH 6.0 ではさらに吸光度が低くなった。アルカリ側

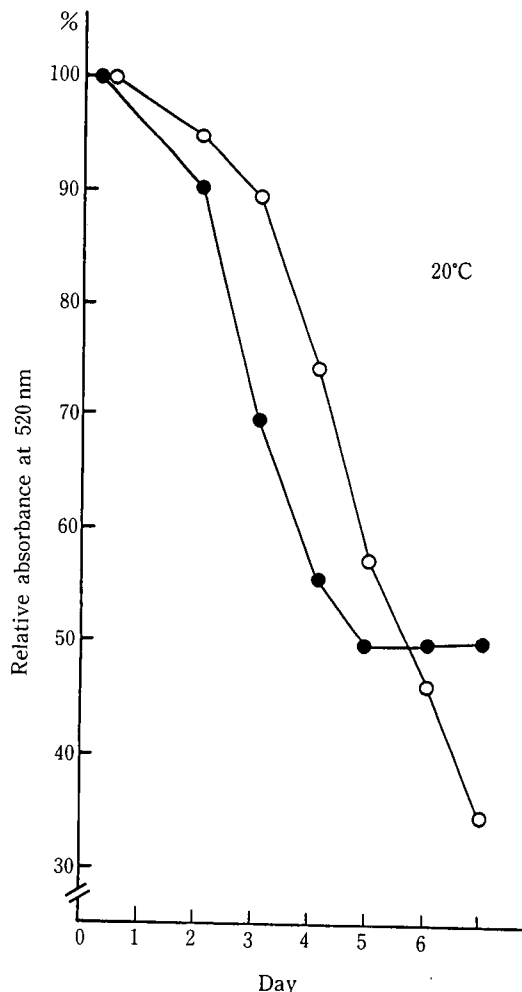


Fig. 4. Effects of temperature (20°C) on absorbance at 520 nm of Haskaap pigments (pH 3.0).
○ : purified pigments, ● : crude pigments

(pH 8.0) になると、420 nm と 570 nm 付近に 2 つの吸収極大が認められた。

各 pH 域での色調変化をみるために、感覚色度の L^* 、 a^* 、 b^* 値を求めた⁴⁾ (Table 1)。pH が低いほど赤色は濃く、pH の上昇につれて赤色の濃度は低く、pH 5.0~6.0 では淡紅色となり、中性からアルカリ側では紫から藍色を呈した。

Table 1. Effects of pH on color tone of Haskaap pigments.

pH	Color tone		
	L^*	a^*	b^*
3.0	50.19	43.89	36.09
4.0	58.94	25.99	12.17
5.0	65.24	12.29	5.84
6.0	63.54	8.13	7.25
7.0	53.61	4.50	8.26
8.0	38.69	7.63	6.89

L^* : lightness; a^* : chromaticness (degree of red);
 b^* : chromaticness (degree of yellow).

同じサンプルを 20°C で 7 日間放置した後の吸収スペクトルの変化を Fig. 2 に示した。どの pH でも色素の退色は進むが、特に中性、アルカリ側では非常に不安定であった。

色素への pH の影響について、太田ら⁵⁾ はブドウ果汁を用いての実験で、pH 3.1 から pH 2.9 の変化で極大吸収波長 (520 nm) の吸光度は飛躍的に増大すると報告している。

今回の実験で、最低 pH を 3.0 としたのは、ハスカ

ップ希釈果汁の pH が 3.0 であったためである。pH 3.0 から pH 8.0 の範囲では、pH 3.0 の吸光度が最も高く、色素も安定であったので、温度と紫外線の影響については pH 3.0 を用いたが、多くの果実食品の示す pH 領域 (pH 2.8~pH 4.5) で今後さらに詳しく検討を行なう必要がある。

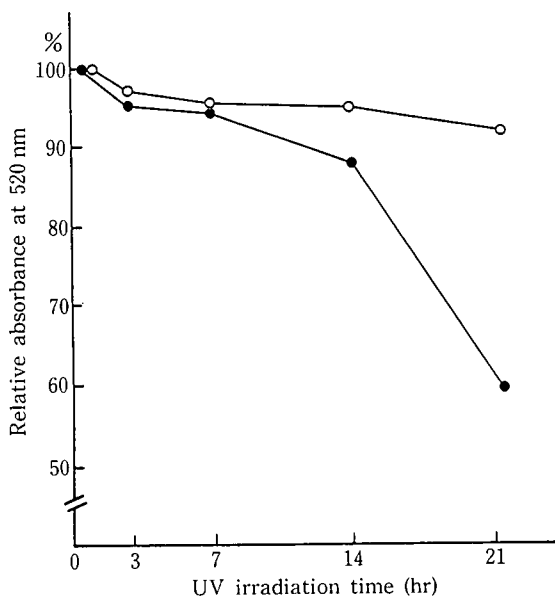


Fig. 5. Effects of UV irradiation on absorbance at 520 nm of Haskaap pigments (pH 3.0).

○: purified pigments, ●: crude pigments

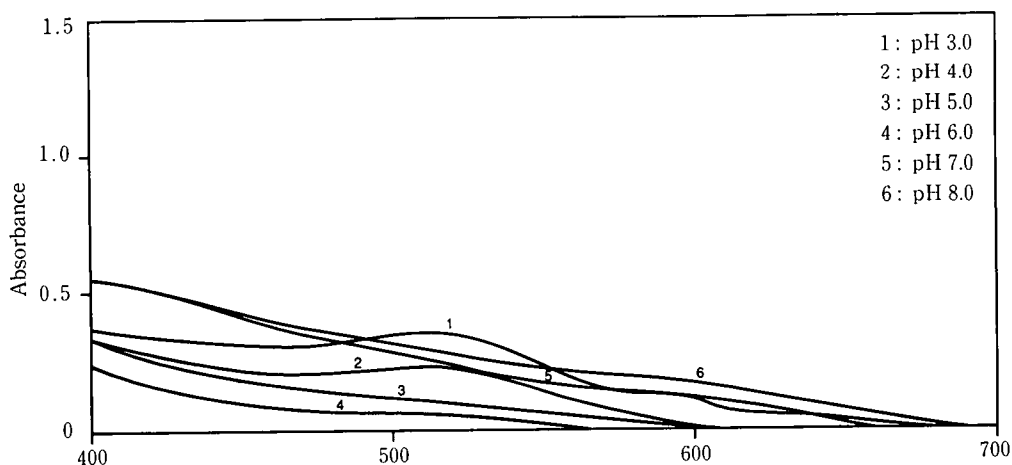


Fig. 6. Absorption spectra of Haskaap pigments five days after fluorescent irradiation.

2. 温度の影響

ハスカップ粗色素と精製色素の4°Cにおける変化をFig. 3に示した。両色素とも6日間までは色素残存率98%以上と安定で、7日間で92%の残存率であった。両色素にほとんど差異は認められなかった。

20°Cにおける変化はFig. 4に示したが、精製色素の残存率は4日間で72.3%、5日間で57.1%、7日間で34.3%にまで退色した。同様に粗色素は4日間で55.9%、5~7日間は50%の残存率であり、4°Cの時よりも急激に退色が進行した。また、5日後から綿状の沈でんが生成した。

3. 光の影響

ハスカップの粗色素および精製色素への紫外線照射の影響をFig. 5に示した。粗色素は照射時間の経過に伴い退色が進行し、21時間後には色素残存率は59%であった。一方、精製色素の21時間後の色素残存率は92%で、粗色素に比べて退色は少なかった。

津久井⁶⁾らは、アントシアニン色素は精製することによって不安定になると報告しているが、今回の実験では、喜多ら⁷⁾の小豆アントシアニンと同様に精製色素に比べ、粗色素の退色が著しかった。

次に、色素の光安定性に対するpHの影響をみるために、20°Cで5日間蛍光灯照射後の結果をFig. 6に示した。Fig. 1と比較すると、色素は中性からアルカリ側では非常に不安定であり、吸光度の一番大きいpH 3.0でも色素残存率は約32%とかなり低下していた。

これらの結果から、ハスカップ色素は、pH、温度、光によって大きく影響され、低温とpH 3.0では安定であるが、pH 4.0以上で退色し、光によっても分解が進み、非常に不安定な色素であることがわかった。

さらに色素の安定性におよぼす他の要因として、

アスコルビン酸などの抗酸化剤、金属イオンの影響について現在検討中である。

要 約

ハスカップのアントシアニン色素を塩酸メタノールで溶出し、Dowex 50 W カラムを用いて部分的に精製した。

粗色素および精製色素の安定性におよぼすpH、温度、光の影響を検討した。

1. 色素の水溶液はpH 3.0では濃い赤色を呈し、pH 4.0からpH 6.0の範囲では淡紅色に変化した。pH 7.0からpH 8.0の範囲での色調は淡紫色から淡青色へ変化した。
2. 粗色素および精製色素は4°Cでは安定であったが、520 nmの吸光度は室温(20°C)で徐々に減少した。
3. 精製色素に比べて粗色素は、紫外線照射で非常に不安定であった。

以上の結果から、ハスカップ色素は、中性とアルカリ性水溶液、室温および光照射に対して非常に不安定であることがわかった。

謝 辞

色調を測定して頂いた北海道立食品加工センターの田中常雄科長に感謝致します。

なお、この研究の一部は、平成6年度藤女子大学・藤女子短期大学特別研究助成金によって行われたものである。

文 献

- 1) Terahara, N., Sakanashi, T. and Tsukui, A.: J. Home Econ. Jap., 44, 197-201 (1993).
- 2) 林 孝三 編:「植物色素」, 151-156頁(1988). 養賢堂, 東京.
- 3) 松富直利・山村益士・小林邦彦・太田英明・芥田三郎:日本食品工業学会誌, 24, 279-285 (1977).
- 4) 日本色彩学会 編:「新編色彩科学ハンドブック」, 140-142頁(1982). 東京大学出版会, 東京.
- 5) 太田英明・殿原慶三・内藤 毅・幸野憲二・葦島 豊:日本食品工業学会誌, 30, 290-295 (1983).
- 6) 津久井亜紀夫:日本家政学会誌, 39, 209-215 (1988).
- 7) 喜多出穂・藤原智子・花崎憲子・丸山悦子・梶田武俊:調理科学, 26, 202-207 (1993).