

ハスカップ色素の安定性に及ぼす 糖, 有機酸, L-アスコルビン酸の影響

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 sugars, organic acids and L-ascorbic acid on the stability of pigments from the berries of Haskaap, *Lonicera caerulea* var. *emphyllocalyx* NAKAI. YŪKO MATSUSAKA (Laboratory of Food and Nutrition, Department of Studies of Human Life, Fuji Women's College, Ishikari, 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, Hokkaidō 061-32).

The anthocyanin pigments were extracted with methanolic HCl from the berries of Haskaap and purified by using Dowex 50W (H⁺) column. The effects of sugars (D-gulucose, D-fructose, sucrose, maltose), organic acids (malic acid, tartaric acid, citric acid) and L-ascorbic acid on the stability of Haskaap pigments were examined. The results were as follows.

(1) When sugars were added to Haskaap pigments the color density increased in absorbance as the concentration (5-20%) of sugars increased. Moreover, the enrichment of the color was maintained for 27 days at 4°C and 20°C.

(2) Organic acids were also found to enrich the color density at 520nm of Haskaap pigments. The pigments were stable for 7 days at 4°C and 20°C.

(3) L-ascorbic acid was ineffective to prevent decolorization of the Haskaap pigments at 4°C.

緒言

ハスカップ(和名はクロミノウグイスカグラ)の鮮やかな紫色はアントシアニン系色素によるものである¹⁾。一般に、アントシアニン系色素はきわめて不安定で、加工や貯蔵中に変色して食品の品質を低下させる。

ハスカップ色素の退色と関連の深い温度、pH、光の影響についてはすでに報告し²⁾、低温と pH 3.0 付近では色素は安定であるが、pH 4.0 以上では退色し、光によっても分解が進むことが明らかにされている。

ハスカップ色素を食品へ利用する場合、他の共存物質の影響も大きいと考えられる。そこで、本研究ではハスカップ色素の安定性に及ぼす他の要因とし

て、糖と有機酸、L-アスコルビン酸の影響について検討した。

実験方法

1. 実験材料

ハスカップは、1995年、千歳市農協で栽培された品種“ゆうふつ”で、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アニン色素の抽出と精製

冷凍ハスカップに少量の1%塩酸メタノールを加えてミキサーで粉碎した。さらに1%塩酸メタノールを加えて2~3回攪拌し、 4°C で一晩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。この色素抽出液をイオン交換樹脂カラム(Dowex 50W \times 4, H^{+} 型)に吸着させ、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した。この溶出液を 40°C 減圧下で濃縮乾固し、ハスカップ色素を得た。

試薬は全て市販特級品を用い、緩衝液は McIlvaine buffer (pH 3.0) を使用した。

吸収スペクトルの測定には、日立ダブルビーム分光光度計2000型を使用し、ハスカップ色素の初期濃度は吸光度で1.6とした。

3. 糖の影響

ハスカップ色素液 (pH 3.0) に5.0, 10.0, 15.0,

20.0%の濃度になるように、それぞれにD-フルクトース、D-グルコース、シュクロース、マルトースを添加した。

低温 (4°C) 及び室温 (20°C) で暗所に27日間放置し、その間 520nm における吸光度を測定し、無添加の吸光度を100とした時の相対値で表わした。

4. 有機酸の影響

ハスカップ色素液 (pH 3.0) に0.8%の濃度になるように、それぞれリンゴ酸、酒石酸、クエン酸を添加した。

糖と同様に低温 (4°C) 及び室温 (20°C) で暗所に27日間放置し、その間 520nm における吸光度を測定し、無添加の吸光度を100とした時の相対値で表わした。

5. L-アスコルビン酸の影響

ハスカップ色素液 (pH 3.0) にL-アスコルビン酸を添加し、30, 60, 90, 120 mg%濃度の溶液を調製した。

低温 (4°C) 及び室温 (20°C) で暗所に7日間放置し、その間 520nm における吸光度を測定し、無添加を100とした時の相対値で表わした。

結果と考察

1. 糖の影響

シュクロース添加による吸収スペクトルの変化を Fig. 1 に示した。シュクロースは濃度の増加に伴い、ハスカップ色素の吸光度を増大させる濃色化効

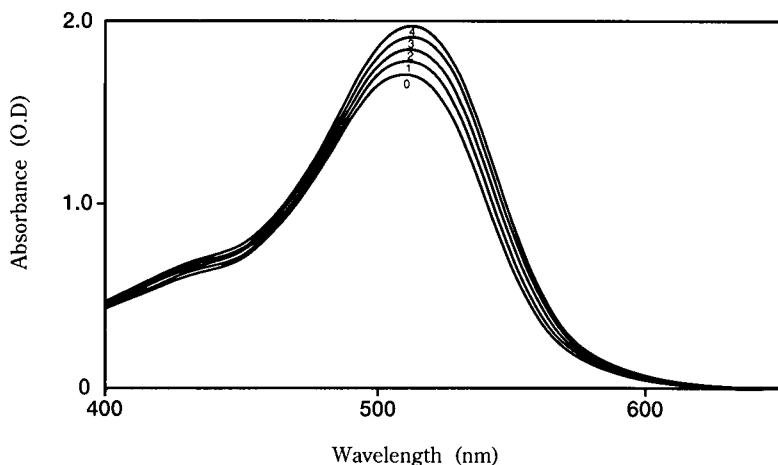


Fig. 1. Absorption spectra of Haskaap pigments at sucrose concentration.
0: 0%; 1: 5%; 2: 10%; 3: 15%; 4: 20%

果を示した。吸光度が高くなるだけで、吸収極大波長の移動はみられなかった。供試糖液は全て同様のスペクトルを示したが、D-フルクトース添加では、他の糖に比べて濃色化の割合は少なかった。

次に、10.0%濃度の各糖を低温（4℃）と室温

（20℃）に放置した時の経時変化を調べ、その結果を Fig. 2 と Fig. 3 に示した。低温（4℃）では、各糖を添加した色素液は、一日目に吸光度の減少がわずかに（2%位）認められたが、その後27日まで糖添加によって増強された赤色は殆ど変化せず、非

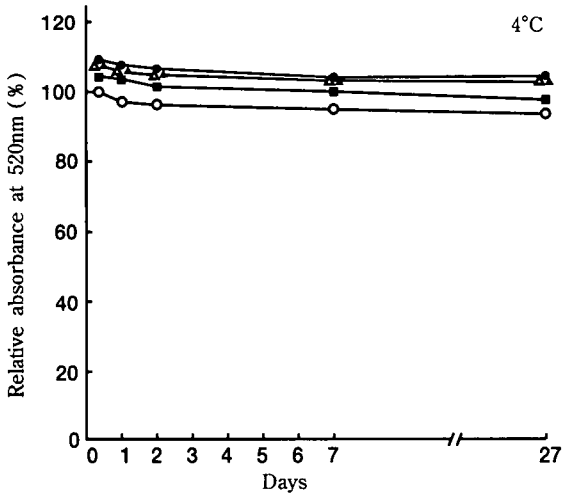


Fig. 2. Effects of sugar on absorbance at 520 nm of Haskaap pigments (pH 3.0).

○ : control ; ● : sucrose (10%) ; △ : maltose (10%) ; ▲ : glucose (10%) ; ■ : fructose (10%).

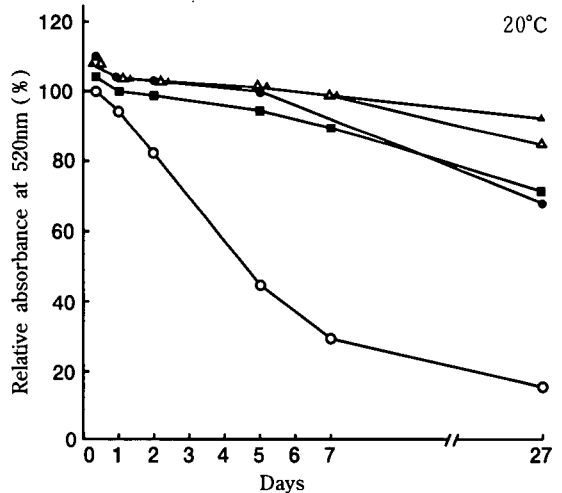


Fig. 3. Effects of sugar on absorbance at 520 nm of Haskaap pigments (pH 3.0).

○ : control ; ● : sucrose (10%) ; △ : maltose (10%) ; ▲ : glucose (10%) ; ■ : fructose (10%).

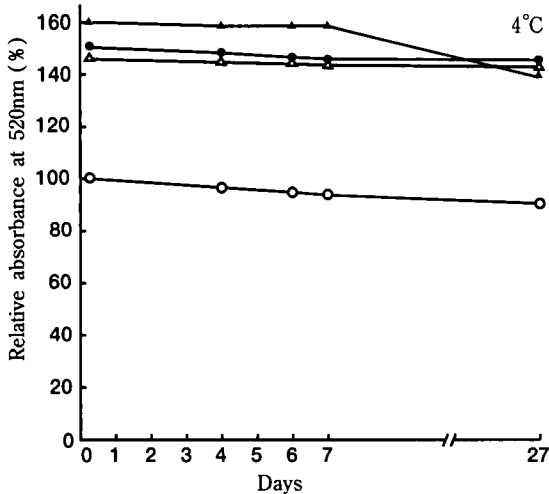


Fig. 4. Effects of organic acid on absorbance at 520 nm of Haskaap pigments (pH 3.0).

○ : control ; ● : citric acid (0.8%) ; △ : malic acid (0.8%) ; ▲ : tartaric acid (0.8%).

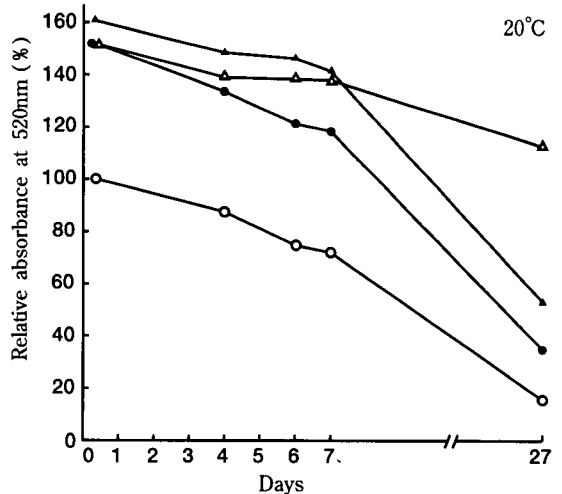


Fig. 5. Effects of organic acid on absorbance at 520 nm of Haskaap pigments (pH 3.0).

○ : control ; ● : citric acid (0.8%) ; △ : malic acid (0.8%) ; ▲ : tartaric acid (0.8%).

常に安定であった。糖無添加の色素液でも安定で、27日まで吸光度は5%程度の減少であった。室温(20℃)での無添加、糖添加の色素液は、ともに一日目に吸光度は5%程減少したが、糖添加色素液は7日までは安定であった。その後は、D-グルコース、マルトース添加に比べてD-フルクトース、シュクロース添加色素液の退色は多少認められたが、比較的安定であった。一方、糖無添加の色素液では5日目から急激に退色が進んだ。他の糖濃度(5.0, 15.0, 20.0%)でも同様の結果が得られた。

糖の添加によって色素の吸収極大における吸光度が増大し、安定化する理由はまだ明らかではないが、水分活性の低下や糖の水酸基とアントシアニンとの水素結合が安定化に寄与しているとも考えられる。室温下においても、糖添加によって色素が安定化するということは、ゼリーなどの加工食品への色素を添加する場合、有用な結果であると考えられる。

2. 有機酸の影響

ハスカップ中に存在する有機酸³⁾注目し、リンゴ

酸、酒石酸、クエン酸の影響を低温(4℃)と室温(20℃)で検討した結果をFig. 4とFig. 5に示した。供試した有機酸は全て濃色化効果が認められた。

低温(4℃)では、7日間は増強された赤色に殆ど変化はなく、特に酒石酸添加の色素液で、他の2有機酸添加に比べて濃色化効果は大きかった。一方、室温(20℃)でも、有機酸無添加の色素液に比べると有機酸添加の色素液は赤色を保持したが、日数の経過と共に退色は進んだ。特に、クエン酸と酒石酸添加の色素液で顕著であった。

有機酸の色素への影響について、太田ら⁴⁾もブドウ果汁での実験結果から、有機酸が濃色化効果(吸光度の増大)を有し、同時にその効果を長時間保持すると報告している。

3. L-アスコルビン酸の影響

ハスカップ色素にL-アスコルビン酸を添加し、低温(4℃)及び室温(20℃)で7日間にわたって測定した結果をFig. 6とFig. 7に示した。その結果、L-アスコルビン酸の濃度が高くなるに従い、

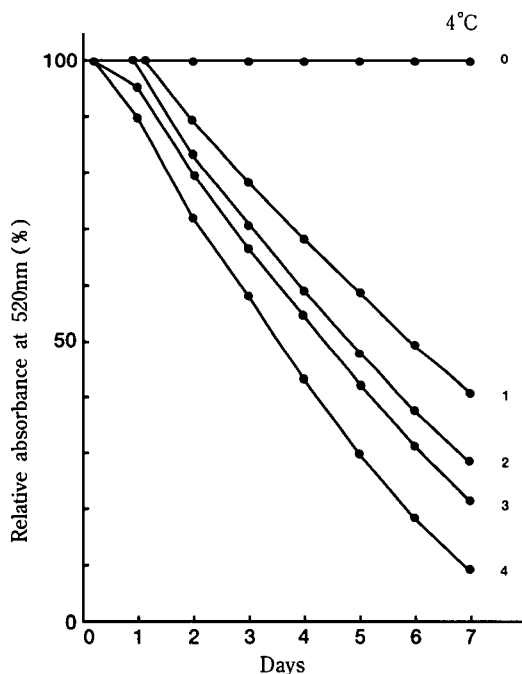


Fig. 6. Effects of L-ascorbic acid on absorbance at 520 nm of Haskaap pigments (pH 3.0). 0 : control; 1: 30 mg%; 2: 60 mg%; 3: 90 mg%; 4: 120 mg%.

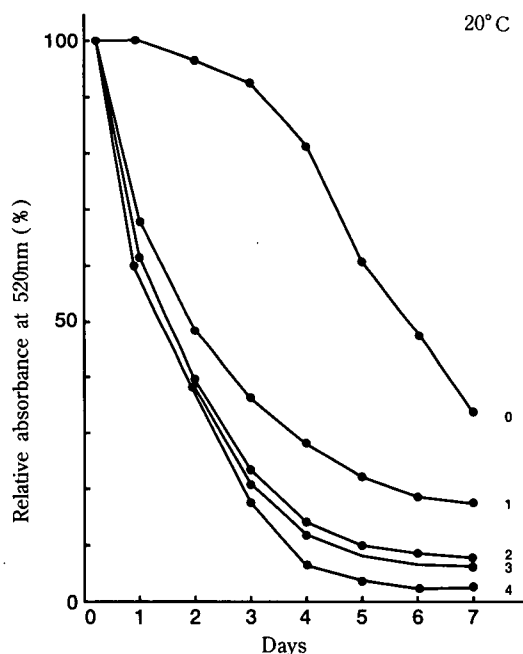


Fig. 7. Effects of L-ascorbic acid on absorbance at 520 nm of Haskaap pigments (pH 3.0). 0 : control; 1: 30 mg%; 2: 60 mg%; 3: 90 mg%; 4: 120 mg%.

また日数の経過に伴って退色した。温度との関係でも、室温（20℃）の方が低温（4℃）よりも退色が進んだ。

L-アスコルビン酸は抗酸化剤として色素の退色を妨げるのではないかと考え、添加を試みたが、今回の方法では逆に退色を促進した。津久井⁵⁾の報告にあるように、L-アスコルビン酸のフリーラジカルが分解に強く関与していることが示唆される。

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 50W カラムを用いて精製した。ハスカップ色素の安定性に及ぼす糖、有機酸、L-

アスコルビン酸の影響を検討した。

1. 糖類添加では、5.0～20.0%濃度、いずれも吸光度の増大が認められ、増強された赤色は長時間安定であった。また、糖濃度が高い程、濃色化効果は大きかった。
2. 有機酸0.8%添加でも濃色化効果を示し、その効果を長時間持続した。
3. L-アスコルビン酸添加では、色素は低温（4℃）、室温（20℃）ともに急激に退色が進んだ。

この研究の一部は、平成8年度藤女子大学・藤女子短期大学特別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) 松坂裕子・知地英征：藤女子大学・藤女子短期大学紀要 (32), II, 7-11 (1994).
- 3) 田中常雄・楨 賢治・大橋 拓：食品技術情報, 8, 1-5 (1994).
- 4) 太田英明・箴島 豊：日本食品工業学会誌, 25, 78-82 (1978).
- 5) 津久井亜紀夫：日本家政学会誌, 40, 15-22 (1989).