

花卉類の食品化学的研究(第3報)

アントシアン系色素の食品染着性

松島由美子

Studies on the Petals of Flowers as the Materials of the Food

(Part 3) Studies on the Anthocyanin as Color-Substances of Foods

by

Yumiko. MATSUSHIMA

緒 言

従来、食品添加物として許可されていた物質も、その後の反復試験により毒性が問題視されるようになったものがあり、着色料として許可されているタール系色素に代って、最近天然色素の開発がすすんでいる。天然色素の中でもウコンよりとられるクルクミン、ベニノキよりとられるカルタミン、ビキシンをはじめクロロフィル、フラビン、カロチノイド系色素など10余種類のもはすでに食品着色料として利用されている¹⁾。しかしアントシアン系色素はその化学構造上不安定な物質であるため、着色料として利用する場合は多くの問題点がある。

今回はバラおよびツツジの花弁より抽出した色素の食品への染着性と、着色度の安定性を調べ、花卉色素の食品着色料としての可能性を検討した。

実 験 方 法

1. 花卉抽出液の食品染着試験

井川氏らの方法²⁾に準じて、バラ、ツツジの花弁抽出液の食品への染着性を調べた。なお比較のため市販食紅(PPCにより食用赤色2号と105号の混合物であることを認めたもの)についても同様の試験を行なった。

(i) 供試食品の種類

糖質性食品として下記の4種を使用し、蛋白質食品として下記の2種を使用した。

甘藷デンプン：市販甘藷より当研究室にて常法³⁾により、沈澱法を繰返して分離、精製したもの。

可溶性デンプン：試薬1級品(片山化学KK製)

デキストリン：試薬1級品(米山薬品工業)

寒天：試薬1級粉末寒天(片山化学KK製)

ゼラチン：培養基用(片山化学KK製)

ミルクカゼイン：試薬1級品(米山薬品工業)

(ii) 花卉抽出液の調製ならびに染着試験

a) バラ花卉抽出液：花卉(風乾物)5gに1%塩酸300mlを加え、5日間浸漬抽出し、その滲液25mlに食品試料5g(但し、寒天、ゼラチンは2.5g)を添加し、20°Cで6時間振盪し

て19時間静置後、4000rpmで10分遠沈して上澄液を3倍稀釈し400~600m μ の吸収スペクトルを日立自記分光光度計で測定した。pHは振盪前後で変化なく、0.2~0.3であった。

b) ツツジ花卉抽出液：花卉（新鮮物）226gに1%塩酸1400mlを加え、4日間浸漬抽出し、その汨液25mlに食品試料5g（但し、寒天は2.5g）を添加し、20°Cで7時間振盪し18時間静置後、4000rpmで10分遠沈して上澄液を5倍稀釈し400~600m μ の吸光度を測定した。pHは振盪前後で変化なく0.5~0.7であった。

c) 食紅水溶液：食紅水溶液（1.5mg/ml）25mlに食品試料5gを添加し20°Cで6時間振盪し19時間静置後、4000rpmで10分遠沈して上澄液を10倍稀釈し400~600m μ の吸光度を測定した。

2. 花卉抽出液による食品染着度の安定性

ツツジの花卉抽出液を用いてゼラチン、寒天、カゼインを染色し、これをビーカーに入れパラフィルムで密封して冷暗所（4°C \pm 2°C）および室内（24°C \pm 4°C）に4ヶ月間放置した。はじめ15日間は日本電色の測色色差計でY, x, yを測定し、CIE色度図よりPe（彩度）および λ_d （主波長）を求めた。その後肉眼的に色調の変化を観察した。同時に市販食紅（赤色2号と105号の混合物）を用いて同様な実験を行ない、その染着度の安定性や褪色状態などを比較した。

花卉抽出液の調製法と染着試験の方法は下記のとおりである。

(i) 花卉抽出液の調整

前記1の(b)で得た新鮮なツツジ花卉の抽出汨液を着色液として使用した。この溶液はpH 0.3であり、濃度は波長530m μ における吸光度(-logT)が、3倍稀釈液で0.74である。比較のため使用した食紅水溶液はツツジ抽出液と濃度を同じにするために0.376mg/mlに調整した。

(ii) 食品の染着試験

a) ゼラチンの染着：ゼラチン30gに上記ツツジ花卉抽出液または食紅水溶液200mlを添加し湯浴にてゼラチンを溶解し保存した。

b) 寒天の染着：粉末寒天6gに水200mlを添加し加熱溶解し、放冷後花卉抽出液または食紅水溶液10ml添加し保存した。

c) カゼインの染着：ミルクカゼイン30gに花卉抽出液または食紅水溶液150mlを添加し、沸騰湯浴中で5分加熱し保存した。

3. 花卉よりアントシアン系色素の分離

分離法は中林氏らの方法⁹⁾に準じて行なった。すなわち、洗浄、水切りした新鮮バラ花卉0.8kgに2%塩酸・メタノール液を添加し、室温にて2日間浸漬して色素を抽出する。この抽出を3回行ない（2回は3倍量の塩酸・メタノール液で抽出し、3回目は1.3倍量で抽出した）汨液を合して窒素気流中にて65°Cで減圧濃縮する（約800ml）。これに飽和塩基性酢酸鉛液（塩基性酢酸鉛100gに水500ml添加し加熱溶解後、上澄液使用）を添加すると、初め白色の塩化鉛の沈殿が生じ、後青色のアントシアンの鉛塩が沈殿してくる。上澄液にアントシアンの赤色が少し残っている点、すなわちフラボノイドの黄色の鉛塩が生じて緑色となる前に添加をやめ、沈殿を吸引汨集し、よく水洗して氷酢酸中に入れ攪拌溶解すると再び赤色溶液を得る。不溶物を除き窒素気流中70°Cで減圧濃縮し（約200ml）、3倍量のエーテルを加えると青色の鉛塩が再び沈殿する。これを5%塩酸・メタノール液100ml中に入れて分解し、白色の塩化鉛を汨別して5%塩酸・メタノール液で洗浄して汨液と洗液を合する（500ml）。これを窒素気流中70°Cで減圧濃縮し（20ml）、5倍量のエーテルを添加するとアントシアンの粗色素の沈殿を得る。エ

ーテルで洗浄、脱水して秤量した結果1.5gの粗色素を得た。

比較のためナスの皮より同様の方法でアントシアンを分離したところ、ナスの皮332gよりアントシアンの粗色素350mgを得た。

4. アントシアン系色素の吸収スペクトルおよびpHによる色調の変化

吸光度の測定は日立の自記分光光度計を用いて行なった。測定条件は、scal 2, slit 0.5m μ , chart speed 60mm/min (但し, (ii)の(b)は20mm/min) である。

(i) アントシアン系色素の吸収スペクトル

a) バラのアントシアン：上記3で分離した粗色素10mgを0.1%塩酸・メタノール液10mlに溶解し、その汙液 (pH2.1) の300~600m μ における吸収スペクトルをとった。

b) ナスのアントシアン：上記3で分離した粗色素10mgを0.1%塩酸・メタノール液47.5mlに溶解し、その汙液 (pH 2.6) の吸収スペクトルをとった。

c) ツツジ花卉抽出液：1%塩酸抽出液 (1の(b)で調整したもの) をメタノールで稀釈後 (pH2.1) 吸収スペクトルをとった。

(ii) アントシアン系色素のpHによる色調の変化

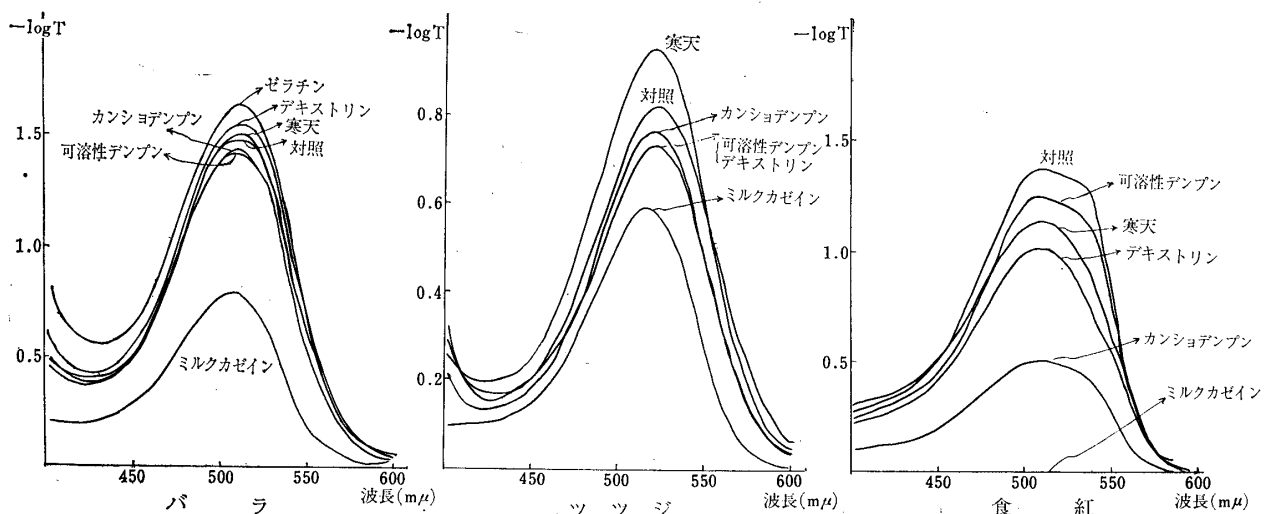
a) バラ花卉抽出液：バラ花卉 (風乾物) 3gに水100mlを加え、3日間浸漬抽出し汙液を100mlにメスアップする。(pH 5.9) これを $\frac{N}{10}$ 塩酸または $\frac{N}{10}$ 水酸化ナトリウムでpH 2, 3.5, 7, 8.5, 10.5に調整し、5倍稀釈して370~700m μ の吸光度を測定し、さらに5倍または10倍稀釈して200~370m μ の吸光度を測定した。

b) ナスのアントシアン：3で分離した粗色素の少量をメタノールに溶解し、 $\frac{N}{10}$ 塩酸または $\frac{N}{10}$ 水酸化ナトリウムでpH 0.3, 0.65, 0.8, 1.22, 2.9に調整し、15倍に稀釈して吸光度を測定した。

実験結果および考察

1. 花卉抽出液の食品染着試験

結果は第1図に示す。対照に対する試料の吸光度の減少率から染着率を計算してまとめた結果を第1表に示す。



第1図 花卉抽出液の食品染着試験

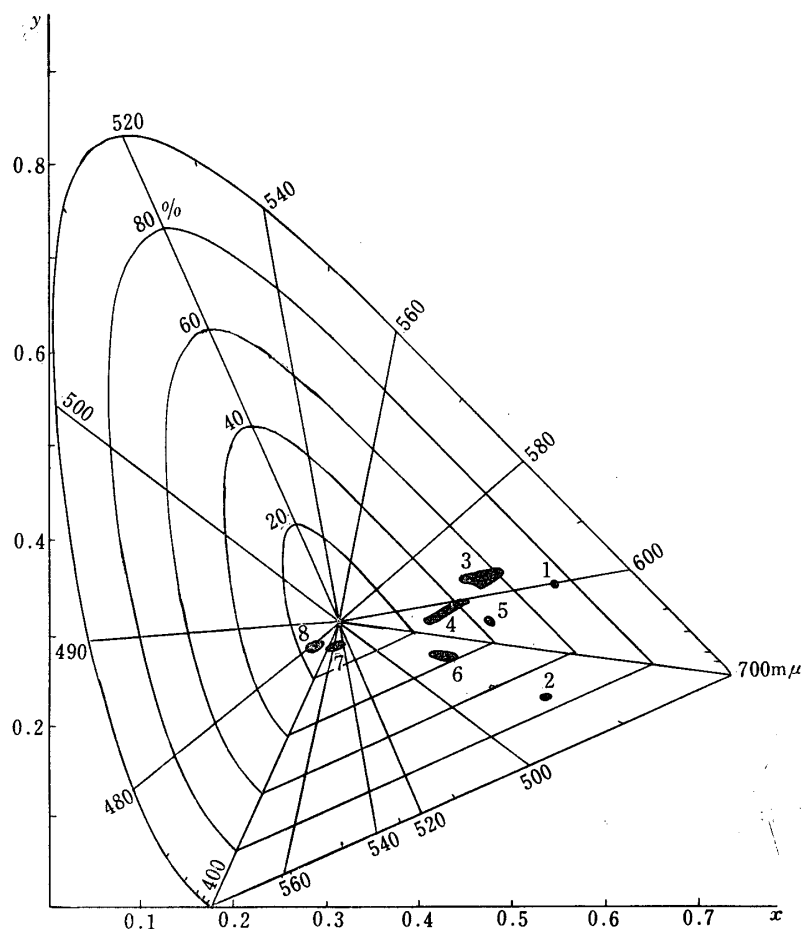
第 1 表 天然色素の食品への染着性

試料名	食 紅		バ ラ		ツ ツ ジ	
	吸光度 510m μ	染着率 %	吸光度 510m μ	染着率 %	吸光度 520m μ	染着率 %
対 照	1.388		1.49		0.832	
可溶性デンプン	1.239	10.7	1.425	4.4	0.746	10.3
寒 天	1.155	16.8	1.51	—	0.951	—
デキストリン	1.025	26.2	1.555	—	0.744	10.6
カンショデンプン	0.510	63.3	1.437	3.6	0.775	6.9
ミルクカゼイン	0	100	0.80	46.3	0.595	28.5

これによると天然色素の染着性は食紅より若干劣るが、いずれも蛋白質であるミルクカゼインが染着されやすく、それに比較して炭水化物は一般に染着されにくいようである。炭水化物の中でも甘藷デンプンは染着性がよい方である。寒天は花卉抽出液の酸性によって成分が溶出するためか水層の吸光度が対照区より大となり、染着率が求められなかった。

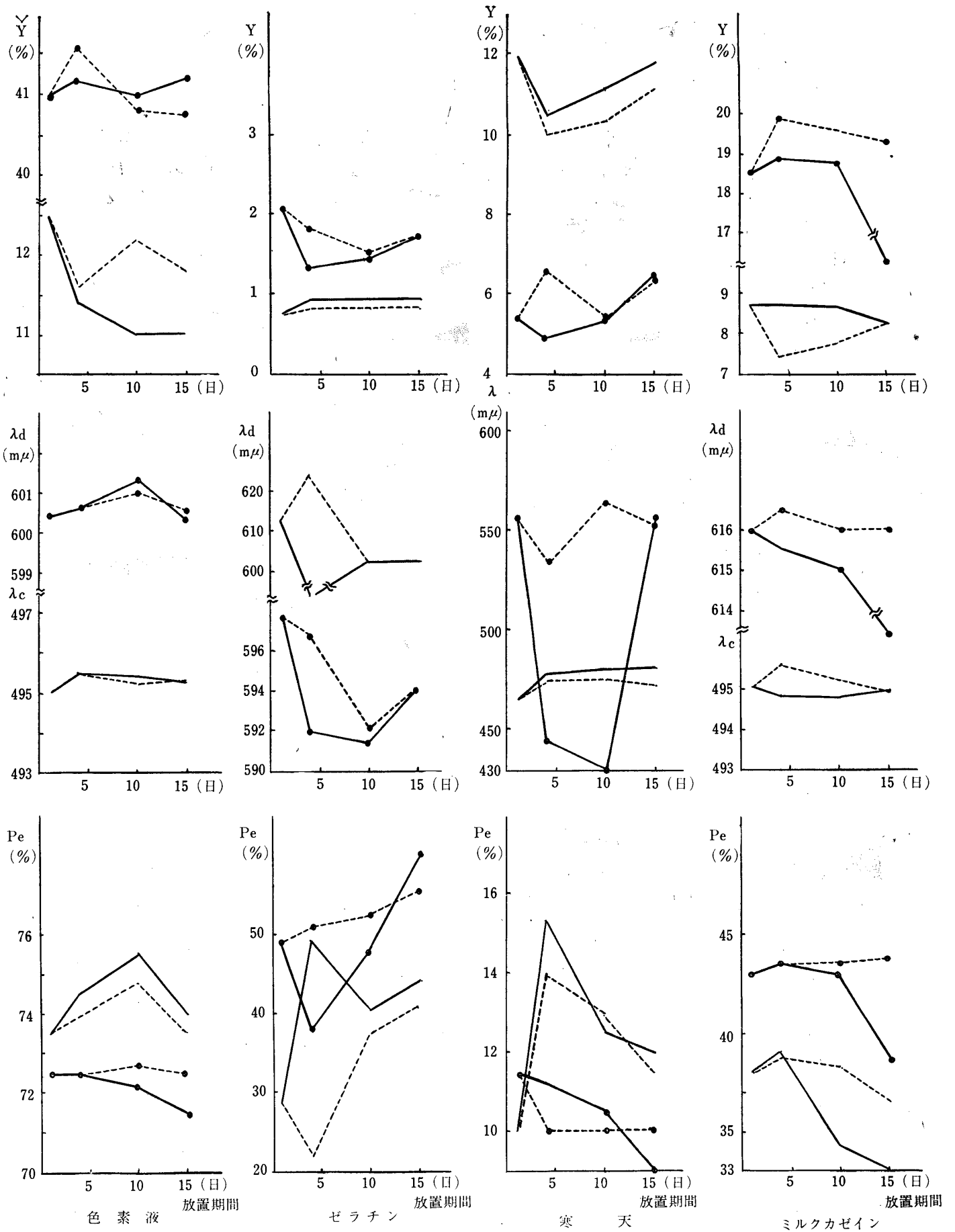
2. 花卉抽出液による食品染着度の安定性

上記染着試験によって、天然色素も蛋白質食品および炭水化物食品の両方に染着可能なこと



- 1) 食紅液 2) ツツジ花卉抽出液 3) 食紅染着ゼラチン 4) ツツジ染着ゼラチン
5) 食紅染着ミルクカゼイン 6) ツツジ染着ミルクカゼイン 7) 食紅染着寒天 8) ツツジ染着寒天

第 2 図 染着食品の C I E 色度図



— ツツジ抽出液染色 — } 室温保存
 ●●● 食紅染色 }
 - - - 冷蔵庫保存

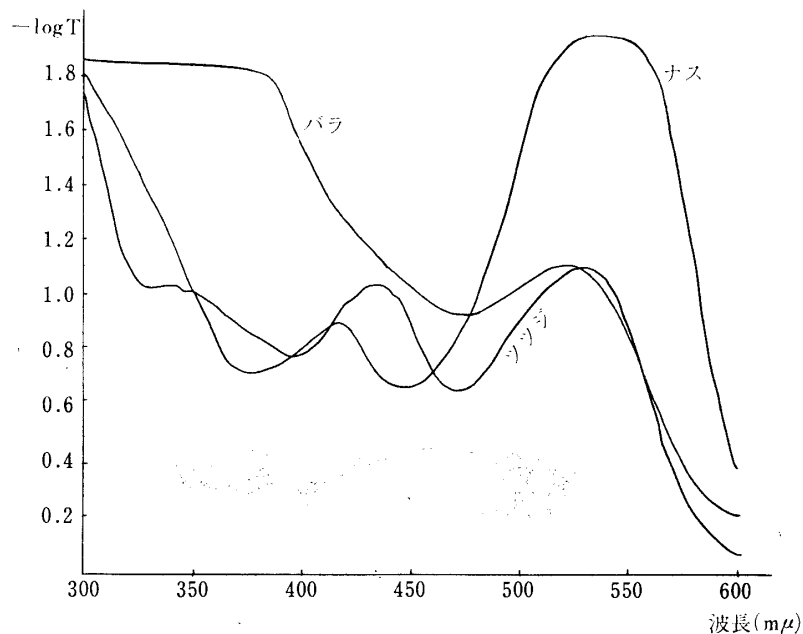
第 3 図 染着食品の色調の経時的変化

が明らかとなったが、天然色素を着色料として利用する場合、染着食品の色調の安定性が問題となる。そこで天然色素としてツツジの花弁抽出液を用いて食品を着色した場合の、染着食品の色調の安定性を観察した結果、染着食品の色調をCIE色度図に表わしたのが第2図である。又色調の経時的变化は第3図に示す。

15日間では肉眼的にほとんど変化は認められないが、ツツジ抽出液により染着された室内放置の寒天がわずかに褪色し、ミルクカゼインの彩度が減少した。今回は防腐処理をしなかったため室内放置のものは2週間後に腐敗して実験継続は不可能となったが、冷暗所放置のものはさらに継続し4ヶ月後に観察したところ、肉眼的には著しい変化は認められなかった。

3. アントシアン系色素の吸収スペクトルおよびpHによる色調の変化

バラのアントシアン、ツツジの花弁抽出液およびナスのアントシアンの吸収スペクトルを第4図に示す。



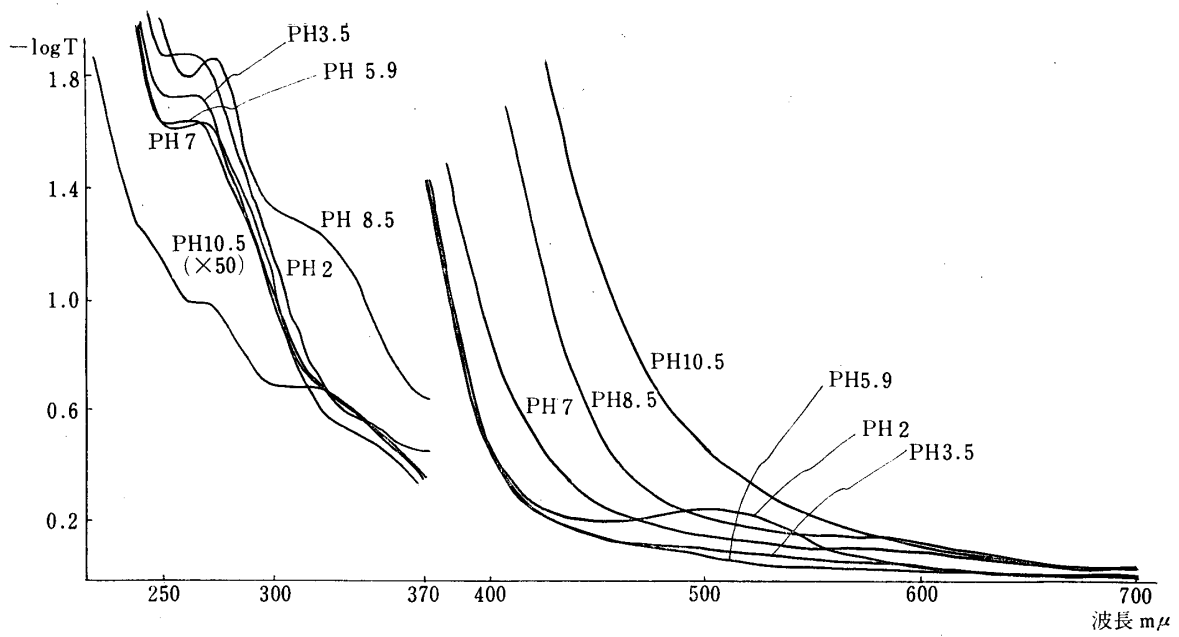
第4図 アントシアン系色素の吸収スペクトル

バラは522m μ 、ツツジは530m μ と435m μ に吸収極大があり、351m μ と338m μ 付近にも吸収がみられた。ナスは540m μ と418m μ に吸収極大があったが、中林氏によると⁴⁾ 435m μ に吸収極大を有するものはペラルゴニンで、ナスの色素のナスニンの属するデルフィニンは435m μ 付近に少し吸収がみられるのみである。結局418m μ の吸収はナスの色素の分離の際加熱濃縮操作によって2-フェニルベンゾピリリウムのB環の-OH基が分解されたためではないかと考えられる。

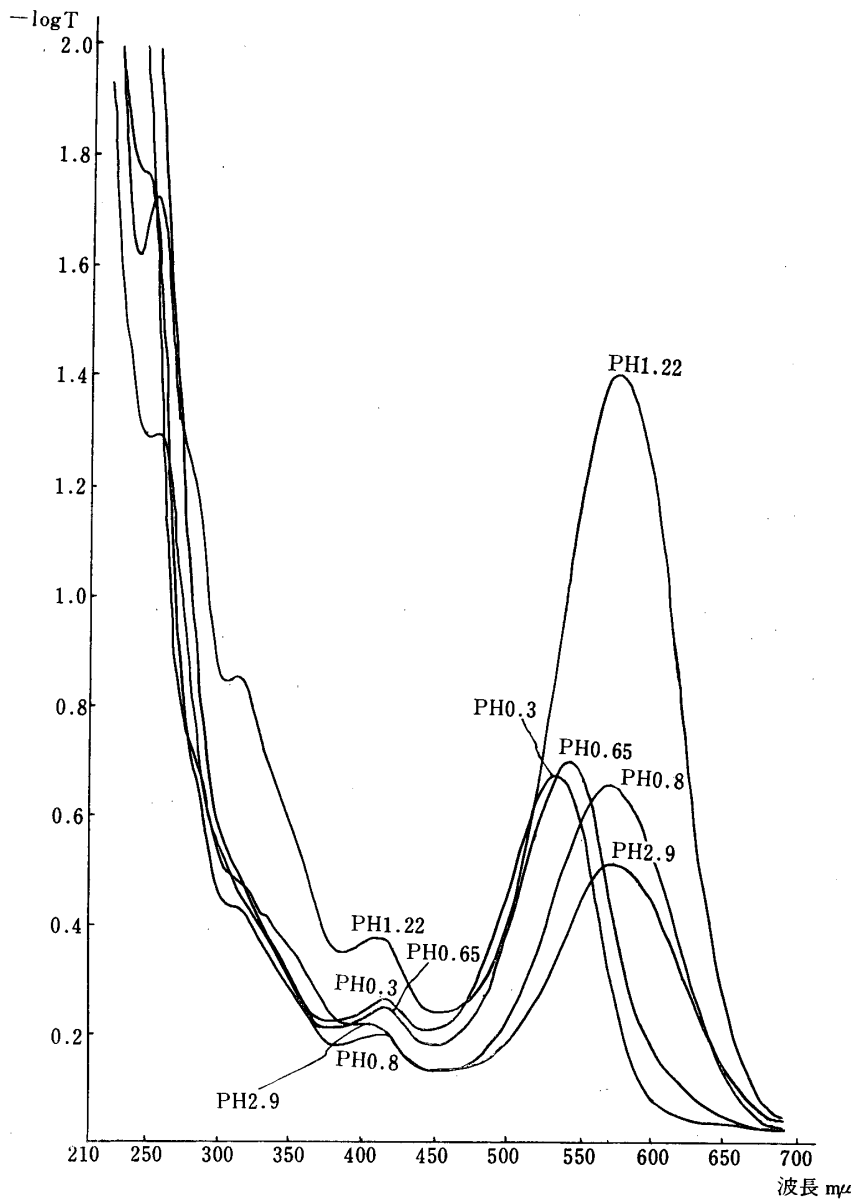
次にバラの色素のpHによる色調の変化を第5図に示す。pH 2で510m μ に吸収極大があり、pH 8.5では590~600m μ に少し吸収が現われ緑黄色となり不安定である。

また比較のためナスより分離したアントシアンのpHによる色調の変化を第6図に示す。

これによるとpH 0.3から2.9に変化する間に吸収極大は530m μ から580m μ まで移行し、色調は赤紫から紺色に変化した。415m μ 付近の吸収のpHによる移行はほとんどみられなかった。紫外部の吸収は、pH 0.3で255m μ に、pH 0.8で315m μ と245m μ に、pH 1.22で310m μ と255m μ に、pH 2.9で315m μ にみられた。永島ら⁵⁾ はナスの色素の薄層クロマトグラフィを行ない、その分離帯の吸収スペクトルをとっているが、同様に530~550m μ 、310m μ



第 5 図 バラの色素のpHによる色調の変化

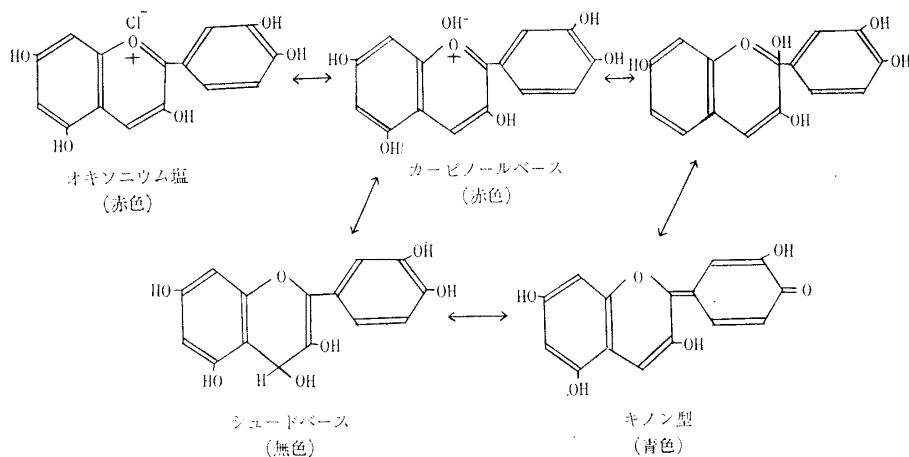


第 6 図 ナスのアントシアンの pH による色調の変化

および 270m μ に吸収を得ており、270m μ と 548m μ はデルフィニジンに、310m μ は P-クマール酸の吸収に一致すると報告している。

このように花卉抽出液のようなアントシアニン系色素は pH によってその色調が変化することはよく知られているが、その不安定さはオキソニウム塩構造によるといわれている⁴⁾。

(第7図) すなわち1位の酸素が3価になっていて正に荷電している。これは pH の上昇とともに無色のシュードベースを経てさらにアルカリを加えるとキノン型となって青色~緑色となる。それで天然色素を食品加工に利用する場合問題となるのは、熱および光に対する安定性、金属イオン、酸素、pH による影響などであるが¹⁾、アントシアニン系色素の場合一番の問題点は pH による色調の変化である。K. Na. Mg. Fe. Al などを添加して安定な紫~青色を呈することは知られているが⁴⁾、赤色として利用しようと思えば対象食品は酸性のものに限定されることになる。赤色の安定化は着色液自身に緩衝作用をもたせて使用する¹⁾ など、今後研究すべき点である。



第7図 アントシアニジンのpHによる色調の変化機構

すなわち食品添加物が食品衛生上の見地から注目をあびている現在、着色料への天然色素の利用は意義あることと思われる。前報において花卉抽出液が生体に若干の障害を与えることを認めたと、これには色素以外のポリフェノール類、無機質なども含有される。

アントシアニン系色素は古来、食品とともに摂取されてきた色素であり、植物生体組織においては比較的安定であるが、生体外に分離した場合不安定化するため食品着色料として利用するにはこれらの点が解決されなければならない。分離したアントシアニン系色素に対する各種無機質の影響などを調べ、色素の安定化を究明することを今後の課題としている。

要 約

1) バラおよびツツジ花卉抽出液の食品染着性をみるため、食品試料として甘藷デンプン、可溶性デンプン、デキストリン、寒天、ミルクカゼインを用いて実験した結果、これら天然色素による食品の染着は可能であるが、食紅より若干染着性は劣る。

2) ツツジ花卉抽出液でゼラチン、寒天、ミルクカゼインを着色した場合、色調の安定性を15日間室内および冷暗所に放置して観察した結果、肉眼的にはほとんど変化は認められなかったが、ツツジ花卉抽出液で着色した室内放置の寒天がわずかに褪色した。冷暗所放置のものは4ヶ月後にも著しい変化は認められなかった。

3) バラおよびナスより鉛塩沈澱法によって分離したアントシアニン色素とツツジ花卉抽出液の300~600m μ における吸収スペクトルを測定した結果、バラは522m μ に、ツツジは530m μ と435m μ に、ナスは540m μ と418m μ に吸収極大がみられた。

4) バラ花卉抽出液のpHによる色調の変化を吸光度により測定したところ、pH2で510m μ に吸収がありpH8.5で590~600m μ に少し吸収があつて緑黄色となる。なおナスのアントシアニンの場合は、pH0.3から2.9に変化すると吸収極大は530m μ から580m μ まで移行し、色調は赤紫から紺色に変化した。

最後に終始親切に御指導下さいました本学の青木みか教授に深謝致します。

文 献

- 1) 井川房欣：1970, ジャパンフードサイエンス, 9, (No.2) p.34~47
- 2) 井川房欣, 山沢正勝：天然色素に関する研究, 第3報ラッカイン酸の蛋白質, 炭水化物への染着性について (第17回 日本食品工業学会発表要旨)
- 3) 二国二郎：デンプンハンドブック p.197
- 4) 中林敏郎他：食品の変色とその化学 p.37~45
- 5) 永島靖子, 平友恒：1964, 栄養と食糧, 17, 6, p.50~52