

紫黒米「むらさきの舞」アントシアニン色素の特性

小河拓也*, 池上 勝**, 三好昭宏**, 井上喜正*

要 約

紫黒米品種「むらさきの舞」色素の特性を調査した。

1. 色素の抽出効率にはpHが低いほど高く、エタノールで抽出する場合、濃度60%が最も高かった。
2. アントシアニン色素の組成は90%以上がcyanidin-3-glucosideと推察された。
3. 金属イオンに対しては不安定で、特に二価のFeイオン、およびCuイオンに関しては低濃度でも退色がみられた。
4. 玄米貯蔵中の色素は安定していた。熱に対しては比較的安定で、抽出液の貯蔵は低温であるほど安定であった。

Characteristic of Anthocyanin Pigment from Purple-Black Rice "Murasakinomai"

Takuya OGAWA, Masaru IKEGAMI, Akihiro MRYOSHI and Yoshinobu INOUE

Summary

Characteristics of anthocyanin pigments from purple-black Rice "Murasakinomai" were investigated.

1. The buffer of low pH raised the extraction efficiency of pigments. 60% ethanol was the most effective.
2. The main ingredients of Anthocyanin pigment from "murasakinomai" was cyanidin-3-glucoside.
3. This pigment was faded by low concentration of various metal ion. Especially, existence of Fe²⁺ and Cu²⁺ had strong influence.
4. Pigment of brown rice in all strage condisions was stable. It cannot be easily influenced of high temperature conditions. The extraction liquid saved under low temperature did not fade in prolonged preservation.

キーワード：アントシアニン，紫黒米

緒 言

近年、消費者の健康志向が強まり、コメにおいてもアントシアニンを多く含み、ミネラル分も多く含むとされる紫黒米の育種・利用の研究が盛んにされるようになってきている^{5, 8)}。兵庫県においても紫黒米品種「むらさきの舞」を育成している。この「むらさきの舞」は紫黒米品種中でもアントシアニン色素量が多く、色素としての利用が有望視されている³⁾。

アントシアニン色素は各種野菜・果実中に含まれる赤、青、紫およびその中間色を呈する天然色素で、調理、加工に関するアントシアニン色素の性質等は報告がみられる^{1, 4, 7)}が、不安定なものが多く実用面で問題とされており、紫黒米も報告がほとんどみられない。

加工品等への利用を図るためには「むらさきの舞」ア

ントシアニン色素の品質的な特性を調査し、その特徴に応じた加工品を開発する必要がある。そこで、「むらさきの舞」の色素利用を図るために諸特性の調査を行った。

材料及び方法

供試材料は平成14年6月13日に兵庫県加東郡社町の兵庫県立中央農業技術センター酒米試験地圃場に移植した紫黒米品種「むらさきの舞」を用いた。施肥は基肥(0.4kg/a: N成分)のみとし、高度化成肥料(窒素16% - 燐酸17% - カリ18%)を用いた。栽培管理は県の栽培指針に基づき成熟期に収穫を行った。

色素の抽出

玄米粉砕試料(40mesh以下)0.5gにpH2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0および8.0のMcIlvain Bufferあるいは0, 20, 40, 60および80%のエタノール溶液を5ml添加して16時間静置後、3000rpm, 5分間遠心分離して得られた上澄液を0.45μmのフィルターでろ過したものを抽出液とした。エタノール抽出の場合はクエン酸でpHを調整して

2004年8月31日受理

* 兵庫県立農林水産技術総合センター部長(食品加工流通担当)

** 兵庫県立農林水産技術総合センター農業技術センター

同様の抽出を行った。

色素の分析

アントシアニン色素については、津久井ら⁶⁾の方法に基づき、組成の分析を行った。すなわち、玄米粉を3%トリフルオロ酢酸(TFA)に4℃で一夜浸漬し、ろ過した。ろ液はアンバーライトXAD-7を充填したオープンカラム(30mm i.d.×450mm)に通し色素を吸着させた。カラムを洗浄後0.3%TFA-メタノールで色素を溶出させ濃縮、乾固し、これを少量の0.1%TFA-メタノールに溶解し、凍結乾燥にて色素粉末を得た。分析はHPLC(LC-9A, 島津製作所)にカラム Inertsil ODS-3(4.6mm i.d.×250mm, GLサイエンス)を装着して行った。移動相はアセトニトリルと0.05%TFAを1:4で構成した。流速は1.0ml/minとし、UV検出器により530nmの波長での吸光度を検出した。cyanidin-3-glucoside等の標準品(EXTRASYNTHESIS S.A製)は高純度(99.9%以上)のものを用いた。

吸光曲線および吸光度

吸光曲線は、抽出に用いたそれぞれのpHのMcIlvain Bufferで10倍に希釈し、紫外可視分光光度計を用いて400~700nmでスキャンした。

色素の安定性

金属イオンによる色調の変化および加熱処理に対する安定性の試験は、玄米粉砕試料に60%アルコール溶液を添加しクエン酸でpH3.5に調整して得られた抽出液(O.D_{525nm}:0.9~1.0)について吸光度の変化を測定した。また、原材料および抽出色素の貯蔵性は貯蔵2, 4, 6, 12か月後に粉砕試料に60%アルコール溶液(pH3.5)に抽出し吸光度(525nm)を測定した。安定性の試験は全て密封系で行った。

結 果

色素の組成

「むらさきの舞」の色素成分のHPLCクロマトグラムを図1に示した。主成分のピークは色素成分cyanidin-3-glucosideと一致した。他の成分は少なかった。

色素の抽出条件

それぞれのpHにおける抽出液の吸光曲線を図2に示す。最大波長は530nmにあり、pHが低いほどその吸光度は高い値を示し、pH2.0がもっとも吸光度が高くなった。また、抽出液の色調はpHが低いほど鮮やかな赤色になり、pHが高くなるに従って紫から暗赤紫色さらには黄褐色となった。

0~99%エタノール(pH3.5)の各濃度における色素抽出量を図3に示す。色素抽出効率にはエタノール0%が

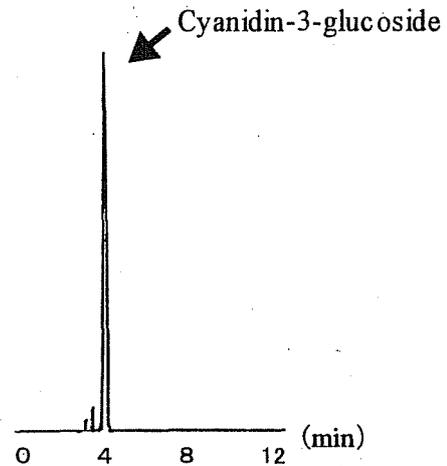


図1 「むらさきの舞」色素のクロマトグラム

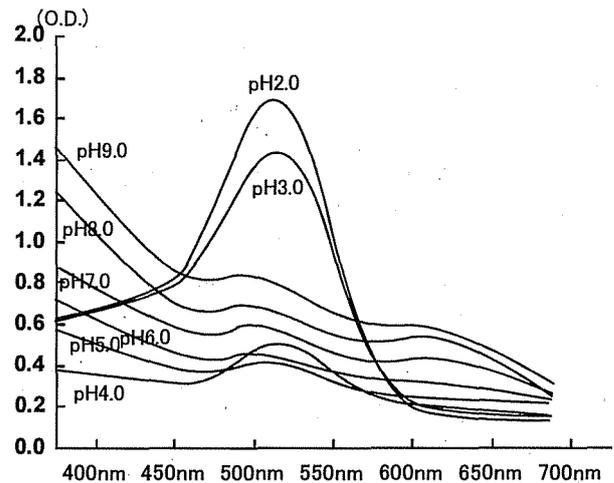


図2 各pHによる抽出液の吸光曲線

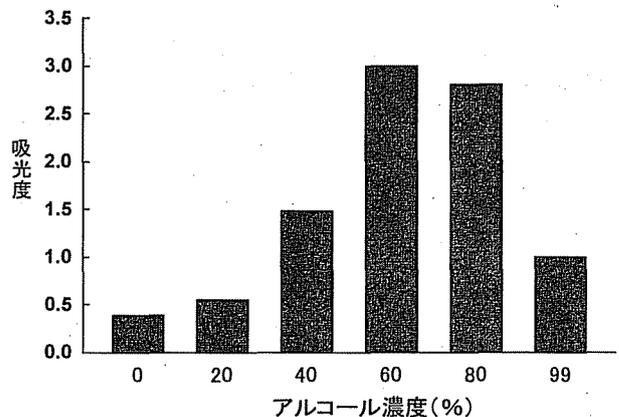


図3 各エタノール濃度における抽出効率

もっとも低く、アルコール濃度が高くなるほど効率がよくなり、60~80%で抽出したときが最も効率がよかったが、99%では反対に抽出効率が低下した。

色素の安定性

抽出液の無処理区の開始時の吸光度に対する吸光度の割合を表1に示す。色素はCu, Fe(2), Fe(3), Sn, Alの全ての金属イオンにイオンの存在によって、変色を起こした。Cuイオンについてはきわめて少量の濃度でも退色が生じ、濃度が高くなるに従って退色が激しくなった。Fe(2), Fe(3), Sn, Alについては高濃度で一時的に吸光度が上昇する傾向が見られたが、30日後には退色が見られるものが多かった。

抽出色素の熱に対する変化を図4に示す。1時間加熱における色素の残存率は60℃で97%, 80℃で95%, 100℃では90%であり、2時間の加熱においては60℃で95%, 80℃で89%, 100℃では78%色素が残存した。

色素の貯蔵性

「むらさきの舞」玄米を各種温度で1年間の貯蔵期間中に色素を抽出した場合の抽出できる色素量の比較を図5に示す。0℃から30℃貯蔵のいずれの貯蔵条件においても色素抽出量に差はなかった。

エタノール色素抽出液の色素の残存率を図6に示す。色素残存率は期間が長くなるほど低下する傾向にあった。低温ではその傾向は小さく0℃で12か月後でも95%程度残存しており、5℃では90%程度残存している。温度が高くなるほど残存率は小さくなる傾向にあり、15℃と室温はほぼ同様の傾向を示しており6か月で85%, 12か

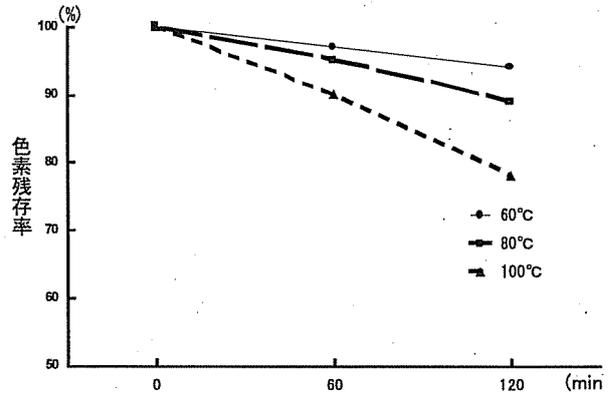


図4 加熱処理における色素残存率

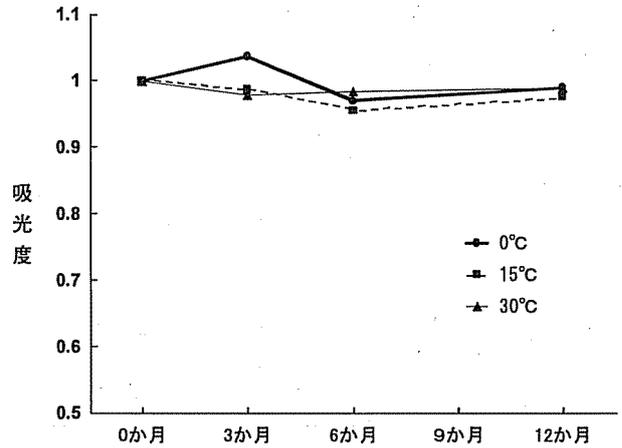


図5 玄米貯蔵時における色素の残存率(吸光度525nm)

表1 各金属イオン影響下での色素の変化

金属イオン	濃度 (ppm)	12時間後 (%)	3日後 (%)	7日後 (%)	30日後 (%)
Al	無処理	100.3*	99.5	98.5	99.0
	0.1	103.2	96.3	98.5	94.6
	1	98.0	96.0	96.0	90.3
	10	136.1	122.4	116.7	86.3
	100	224.6	215.2	205.0	61.2
Cu	0.1	98.5	80.3	76.1	56.0
	1	96.8	82.1	74.1	48.1
	10	99.0	85.1	71.1	45.3
	100	146.0	84.3	42.3	29.3
Fe(2)	0.1	92.0	83.1	75.4	55.4
	1	94.5	84.1	80.3	50.3
	10	121.4	110.2	91.3	61.3
	100	175.9	174.1	188.3	45.3
Fe(3)	0.1	101.2	98.5	97.8	77.8
	1	100.7	83.8	79.1	54.3
	10	101.2	90.3	61.2	41.2
	100	179.1	149.5	129.4	36.4
Sn	0.1	101.7	95.3	91.3	71.3
	1	100.5	95.3	87.3	63.9
	10	203.5	150.2	187.1	67.1
	100	197.0	199.5	180.8	42.9

*無処理区0時間と比較した吸光度(525nm)の割合

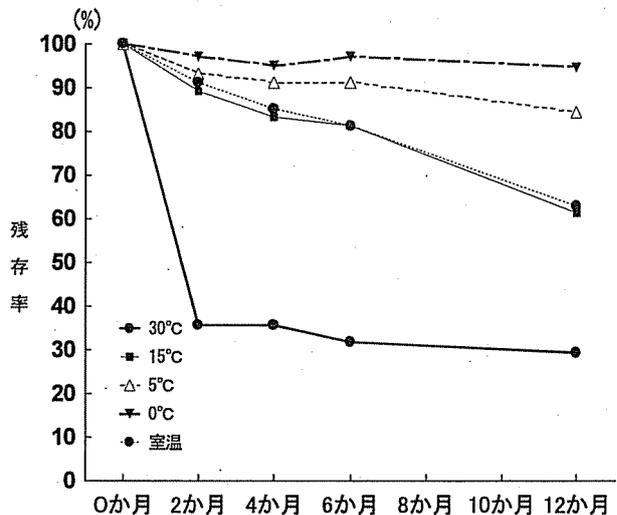


図6 抽出色素の貯蔵温度における保存性

月では65~67%まで低下した。30℃では急速に残存率が低下し2か月で32%になった。

考 察

紫黒米を食品に利用する場合、色、機能が注目され、それは紫黒米色素の主成分であるアントシアニンの量、質に左右されるため、いかにこのアントシアニンを効率よく利用できるかが鍵となる。

アントシアニンはpHが低くなるに従いみかけの濃度が上昇することが報告されている²⁾。「むらさきの舞」色素においてもpHが低いほどみかけの濃度が上昇する傾向がみられた。クエン酸を用いてアントシアニン特有の発色を得るためにはpH3.5程度以下で利用できる食品であることが望ましい。

色素を食品利用する場合、エタノールで抽出する方法が適している。エタノール抽出の濃度についてはサツマイモアントシアニン色素では20%エタノールでの抽出が効率が良いとの報告⁴⁾がみられるが、「むらさきの舞」は60~80%と濃度が高い方が抽出効率が良かった。サツマイモでは蒸しイモにした方が抽出効率に優れるため、「むらさきの舞」も抽出時の一次加工の必要性を検討する必要がある。

色素の組成は90%以上がcyanidin-3-glucosideと考えられた。さつまいもアントシアニンでは主要なアントシアニンだけで7~10種類とされている⁶⁾が、紫黒米品種は比較的単純で80%以上cyanidin-3-glucosideである場合が多く、「むらさきの舞」も同様に単純なアントシアニン組成であることが推察される。

サツマイモアントシアニン等でも報告⁴⁾がみられるようにアントシアニンは金属イオンに対し比較の変退色を起こしやすく、イオン濃度が高くなるほど変退色しやすい。2価の鉄イオン、Cuイオンでは微量でも退色の原因になることが推察されるため、これらのイオンの存在には十分に注意を払う必要がある。また、高濃度のAl、Snイオンにおいては一見発色が良くなる傾向がみられるがその後急速に退色がみられるため、これらの金属イオンはアントシアニンの発色において悪影響を与えると考えられ、加工時等にこれらのイオンの存在には十分に注意が必要である。

一般的にアントシアニン系色素は熱に対し比較的安定しており、「むらさきの舞」のアントシアニン色素においても、熱に対する比較的強い安定性が確認された。食品への色素利用を考える場合には、殺菌処理の80℃30分が目安になっており、この程度の加熱では大きな変化はないと考えるが、加熱の色素の変化や添加する糖などの成

分に対する影響は不明であり今後、対象となる食品について調査が必要である。

「むらさきの舞」のアントシアニン色素は原材料中では時間・温度に対してもきわめて安定であることが示された。食品に利用する場合、年間を通して供給する原材料の品質が一定することが重要となるが、「むらさきの舞」は玄米の状態での貯蔵条件においても色素を年間を通して安定供給が可能である。

「むらさきの舞」色素は常温~高温においては速やかな退色がみられたが、暗黒低温条件下では1年程度の品質保持が可能であると考えられる。長期間保存する食品に添加する場合は、商品化に際し低温での流通保存を行う必要がある。

以上のことから、「むらさきの舞」色素は酸性条件下で発色がよく、時間経過、温度等にも比較的安定しており、食品加工素材として十分に利用できる。今後は加工条件等を考慮した利用法について更に検討が残されている。

引用文献

- (1) 朝来壮一・Kaita 釘宮美和・Leida 柿坂輝美(2000): ジャム製造のためのイチゴ「とよのか」の色特性評価:大分県農水産物加工総合指導センター研究報告 2, 25-34
- (2) 名和義彦・大谷俊郎(1991): 有色素米の色素特性: 食品工業: 11, 30, 28-33
- (3) 小河拓也・池上 勝・小河 甲・三好昭宏・井上喜正(2002): 紫黒米「むらさきの舞」の品質特性: 近畿作物・育種研究 47, 19-24
- (4) 瀬戸口眞治・上山貞茂・安藤浩幸・高峯和則・亀澤浩幸・濱崎幸男(1996): 有色素サツマイモを用いた新しい酒類に関する研究(1) - 紫サツマイモの色素成分について: 鹿児島県工業技術センター研究報告 10, 27-30
- (5) 鈴木雅博・木村俊之・山岸賢治・新本洋士・八巻幸二(2004): 色素米のミネラル比較: 日本食品科学工学会誌 51, 424-427
- (6) 津久井亜紀夫・鈴木敦子・小巻克己・寺原典彦・山川 理・林 一也(1999): さつまいもアントシアニンの組成比と安定性: 日本食品科学工学会誌 46, 148-154
- (7) 津久井亜紀夫・鈴木敦子・永山スミ・寺原典彦(1996): シソアントシアニン色素の安定性: 日本食品科学工学会誌 43 113-119
- (8) 鶴木隆文・吉村浩三・鮫島陽人・岩屋あまね・亀澤浩幸・下野かおり・間世田春作(2000): カンショを用いた発酵食品の開発: 鹿児島県工業技術センター研究報告 15, 17-24