

# ツタンカーメンエンドウの赤色色素の安定性

磯部 由香\*・石丸 奈緒\*・水谷和花奈\*・平島 円\*

The stability of the red pigment from king tut purple (Tutankhamen) peas

Yuka ISOBE\*, Nao ISHIMARU\*, Wakana MIZUTANI\* and Madoka HIRASHIMA\*

## 要 旨

ツタンカーメンエンドウから得られる赤色色素を食品添加物の着色料として利用するために、収量、色価、糖および金属イオン添加と紫外線照射に対する安定性について検討した。豆 100g から得られる薄皮 28g あたり約 1.3g の粉末色素が得られ、収率は 4.6%だった。本色素水溶液の最大吸収波長は 490nm で色価は 35.9 であった。本色素水溶液へのグルコース、スクロースおよびフルクトース添加の影響を調べたところ、本色素は一般に用いられる赤色系着色料と同様に 3 種類のいずれの糖の影響も受けにくく、安定だった。糖無添加時および添加時のいずれにおいても紫外線照射に対して比較的安定であった。特にフルクトース存在下において他の色素よりも安定性が高かった。金属イオン添加の影響も他の色素とほぼ同じであり、Fe<sup>2+</sup>添加にひじょうに不安定、Al<sup>3+</sup>添加にやや不安定、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>添加に対して比較的安定であった。

## 1. はじめに

ツタンカーメンエンドウは、一般のエンドウ（学名 *Pisum sativum* L.）とは明らかに異なる品種とされているが、分類学的に確かな位置づけはされていない。背丈および茎、葉、豆、花、鞘の形は一般に栽培されているエンドウと同様である。一般のエンドウの花が白色、鞘が緑色であるのに対して、ツタンカーメンエンドウの花はワインレッド、鞘は紫色という独特な特徴を持っている。

一般栄養成分含量は一般のエンドウと大きな差異はなく、豆の加工方法の一つである製餡適性も有する<sup>1)</sup>。しかし、食品の機能性の一つである抗酸化性として DPPH ラジカル捕捉能について検討した結果、一般のエンドウよりも高い抗酸化性を有することがわかっている<sup>2)</sup>。

また、ツタンカーメンエンドウの豆を長時間加熱すると赤く着色する、つまり、加熱によって赤く着色する色素成分を有しているという特徴を持つ。

現在、天然着色料として利用されている赤色色素は、ムラサキトウモロコシ色素、アカダイコン色素や赤キャベツ色素などアントシアニン系色素に由来するものが多い。しかし、アントシアニン系色素は熱や pH など外的要因による変色が著しく、安定性が低い<sup>3)</sup>。また、アントラキノン系色素であるコチニール色素は、これを含む化粧品の使用や食品の摂取によりアレルギー症

状を示した事例報告があり、2012年に消費者庁からコチニール色素に関する注意喚起が出された<sup>4)</sup>。これまでも様々な食品から抽出した色素の天然着色料活用への試みが報告されている<sup>5~8)</sup>。そこで本研究では、ツタンカーメンエンドウの赤色色素の食用天然着色料としての利用を検討することにした。ツタンカーメンエンドウから色素を精製し、得られた赤色色素の安定性試験を行った。

## 2. 方法

### 2.1 試料および試薬

平成 28、29 年に三重県及び兵庫県で栽培されたツタンカーメンエンドウを用いた。

安定性試験（後述）では比較として一般に使用されている赤色の天然着色料であるコチニール色素（三菱化学フーズ(株)ドレニン CA）、ベニコウジ色素（三菱化学フーズ(株)ルビルカ N）、ムラサキトウモロコシ色素（三菱化学フーズ(株)マイスレッド A）を用いた。その他の試薬は、和光純薬工業(株)の特級試薬を用いた。

### 2.2 色素の精製

冷凍保存した豆を解凍後に剥いた薄皮 3g を 50ml 容バイアル瓶に量りとり、蒸留水 20ml を加え、沸騰水浴中で 30 分間加熱し、色素前駆体を抽出した。抽出試料を 19,000×g で 30 分間遠心分離し、得られた上清を

\*三重大学教育学部

100°Cで30分間加熱し、赤色色素を生成した。この色素を水に溶解し、0.05%になるようにクエン酸を加え、酸により沈殿する物質を遠心分離で除去した。この溶液を凍結乾燥して赤色色素粉末を得た。

## 2.3 色素の評価方法

色素水溶液の赤みについては、測色色差計（日本電色工業(株)NE-2000）により測定した $a^*$ 値を指標とした。色の違いについては、 $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ 値から色差を算出し、NBS（National Bureau of Standards）単位（表1）<sup>9)</sup>で評価した。色差1.5~3.0は2つの色を並べて比較した際に「感知できる」程度の差であり、本論文では、色差3.0以下であれば、色の変化は小さいと判断した。

表1 色差と感覚的な差（NBS単位）<sup>9)</sup>

色差の範囲	感覚的な差
0~0.5	trace(かすかに)
0.5~1.5	slight(わずかに)
1.5~3.0	noticeable(感知できる)
3.0~6.0	appreciable(目立つ)
6.0~12.0	much(おおいに)
12.0~	very much(非常に)

また、食品添加物の色素濃度の評価には色価<sup>10)</sup>を用いた。精密に量りとった試料（Sg）に蒸留水を加えて10mlに定容した後、最大吸収波長における吸光度が0.3~0.7の範囲になるように希釈し（希釈倍率：F）、吸光度を測定し（A）、下式により試料1gあたりの10w/v%水溶液の吸光度に換算した。

$$\text{色価} = (10 \times A \times F) / \text{試料}[g]$$

## 2.4 安定性試験

色素の安定性試験には、清涼飲料水への添加を想定し、クエン酸溶液でpH3に調整し、490nmにおける吸光度を0.7に調整した色素水溶液を用いた。

糖の影響についてはグルコース、スクロース、フルクトースを10w/v%となるように色素水溶液に添加し、冷暗所で14日間静置した。糖無添加試料を対照とし、 $a^*$ 値の変化および色差により安定性を評価した。

紫外線の影響については、上記の糖添加色素水溶液をガラス製の遠沈管に入れ、紫外線殺菌灯（関東芝製、殺菌ランプ、GL15, 253.7nm）で10時間紫外線を照射した。照射前後の $a^*$ 値の変化および色差により安定性を評価した。

金属塩の影響については、色素水溶液に金属塩を10ppmになるように添加し、冷暗所で5日間静置した。用いた塩は塩化アルミニウム（III）六水和物（ $Al^{3+}$ ）、塩化ナトリウム（ $Na^+$ ）、塩化カリウム（ $K^+$ ）、塩化鉄（II）（ $Fe^{2+}$ ）および塩化カルシウム二水和物（ $Ca^{2+}$ ）である。

金属塩無添加試料を対照とし、 $a^*$ 値の変化および色差により安定性を評価した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 収量および色価

上記2.2の方法で得られた色素粉末の収量は、豆100gの皮約28gあたり、約1.3gであった（収率4.6%）。色素粉末の色価は、極大吸収波長454nm~457nmで35.9であった。一般に使用が認められている天然着色料の色価は15~2500と定められているため<sup>10)</sup>、ツタンカーメンエンドウの赤色色素粉末は、天然着色料として使用できる色価を有するといえる。なお、今回比較として用いた色素の色価はコチニール色素が1500、ベニコウジ色素が70、ムラサキトウモロコシ色素が80であり、本色素の濃度はこれらと比較して低かった。

### 3.2 色素の安定性

#### 3.2.1 糖添加の影響

ツタンカーメンエンドウから抽出した赤色色素水溶液および比較した天然着色料の赤色色素水溶液に種々の糖を添加した際の $a^*$ 値および無添加試料との色差を表2に示す。糖無添加時の $a^*$ 値は8.05、グルコース添加後は7.47、スクロース添加後は7.49、フルクトース添加後は6.95と糖を添加すると若干、赤みが弱くなった。糖無添加時との色差を見ると、グルコース添加では1.85、スクロース添加では1.27、フルクトース添加では2.61と色の違いを「わずかに」感じる又は「感知できる」範囲であり、色の変化は少なく、本色素は3種類のいずれの糖の影響も受けにくかった。

他の赤色着色料水溶液においては、コチニール色素にグルコースとスクロースを添加すると $a^*$ 値が大きくなり、赤みが強くなった。また、ベニコウジおよびムラサキトウモロコシ色素は糖を添加すると赤みが弱くなった。

色差については、グルコースを添加した場合、ベニコウジ色素が0.69と色の違いを「わずかに」感じる値、コチニール色素は1.62、ムラサキトウモロコシ色素が1.77と色の違いを「感知できる」値であった。スクロース添加では、ムラサキトウモロコシ色素が0.53、ベニコウジ色素が0.86と色の違いを「わずかに」感じられる値、コチニール色素は1.64と色の違いを「感知できる」値であった。フルクトース添加では、コチニール、ムラサキトウモロコシ、ベニコウジ色素は1.62~2.53と色の違いを「感知できる」値であった。

これより、いずれの色素も、糖添加により、色調に大きな変化はなく、糖添加に対し安定であると言える。ツタンカーメンエンドウの赤色色素は、グルコース添

加に対し、コチニールやムラサキトウモロコシ色素と同程度の安定性をもつことがわかった。また、スクロース添加に対してはコチニール色素と同程度、フルクトース添加に対してはコチニール色素より安定で、ベニコウジとムラサキトウモロコシ色素と同程度の安定性をもつとわかった。

表2 糖添加時の種々の色素水溶液の  $a^*$  値および糖無添加との色差

	$a^*$ 値	無添加試料との色差
無添加		
ツタンカーメンエンドウ色素	8.05±0.25	—
コチニール色素	11.90±0.05	—
ベニコウジ色素	10.20±0.10	—
ムラサキトウモロコシ色素	29.15±0.32	—
グルコース添加		
ツタンカーメンエンドウ色素	7.47±0.01	1.85±0.44 a
コチニール色素	11.93±0.07	1.62±0.07 ab
ベニコウジ色素	9.95±0.18	0.69±0.23 ac
ムラサキトウモロコシ色素	27.53±0.09	1.77±0.39 abc
スクロース添加		
ツタンカーメンエンドウ色素	7.49±0.06	1.27±0.13 a
コチニール色素	12.34±0.15	1.64±0.20 a
ベニコウジ色素	9.81±0.04	0.86±0.0 b b
ムラサキトウモロコシ色素	28.78±0.11	0.53±0.16c c
フルクトース添加		
ツタンカーメンエンドウ色素	6.95±0.04	2.61±0.24 a
コチニール色素	11.66±0.06	1.62±0.30 b
ベニコウジ色素	8.70±0.27	2.53±0.52 ac
ムラサキトウモロコシ色素	27.22±0.17	2.02±0.36 ad

異なるアルファベット間に有意差あり ( $p < 0.05$ )

### 3.2.2 紫外線照射の影響

糖無添加および糖添加時の各色水溶液の紫外線照射前後の  $a^*$  値および色差を表3に示す。ツタンカーメンエンドウ色素水溶液の  $a^*$  値の照射前後の変化を見ると、糖無添加、糖添加時ともに、わずかに低下した。色差を見ると、糖無添加、グルコース添加では1.89、1.55と色の違いを「わずかに」感じられる値であったが、スクロース添加およびフルクトース添加では0.83、0.87と「かすかに」感じられる値であり、紫外線に対する安定性が向上した。

他の赤着色色素水溶液の  $a^*$  値の変化を見ると、コチニール色素の糖無添加時およびスクロース添加時はほとんど変化がなかったが、他の色素については、すべて低下しており赤みが退色していた。退色した試料の色差をみると、コチニール色素のグルコース添加時、ムラサキトウモロコシ色素の糖無添加時およびスクロース添加時は1.67~2.17と色の違いを「感知できる」値、ベニコウジ色素の糖無添加時およびスクロース・グルコース添加時、ムラサキトウモロコシ色素のグルコース添加時は5.24~5.86と色の違いが「目立つ」値、ベニコウジ色素のグルコース・スクロース添加時はそれぞれ6.36、10.73と「おおいに」差がある値、コチニール色素とムラサキトウモロコシ色素のフルクトース添加時はそれぞれ15.96、24.40と「非常に」差がある値であった。よって、ツタンカーメンエンドウ色素は、紫外線照射に対して、一般に使用されている着色料より安定であるといえる。

表3 紫外線照射前後の種々の色素水溶液の  $a^*$  値および色差

	$a^*$ 値		照射前後の色差
	照射前	照射後	
無添加			
ツタンカーメンエンドウ色素	8.98±0.10	8.74±0.03	1.89±0.09 a
コチニール色素	12.17±0.16	12.76±0.10	0.78±0.19 b
ベニコウジ色素	10.92±0.06	6.66±0.27	5.86±0.49 c
ムラサキトウモロコシ色素	29.52±0.22	27.44±0.23	2.17±0.04 d
グルコース添加			
ツタンカーメンエンドウ色素	8.34±0.02	7.89±0.02	1.55±0.13 a
コチニール色素	12.38±0.06	11.20±0.04	1.67±0.01 a
ベニコウジ色素	10.42±0.10	5.49±0.14	6.36±0.08 b
ムラサキトウモロコシ色素	29.53±0.12	24.39±0.28	5.50±0.41 b
スクロース添加			
ツタンカーメンエンドウ色素	8.07±0.07	7.62±0.08	0.83±0.12 a
コチニール色素	11.44±0.04	11.70±0.04	0.60±0.09 a
ベニコウジ色素	9.93±0.04	5.84±0.13	5.24±0.14 b
ムラサキトウモロコシ色素	28.11±0.17	26.47±0.04	1.70±0.15 c
フルクトース添加			
ツタンカーメンエンドウ色素	8.15±0.04	7.39±0.14	0.87±0.10 a
コチニール色素	12.02±0.02	2.96±0.34	15.96±0.91 b
ベニコウジ色素	10.46±0.07	3.81±0.15	10.73±0.30 c
ムラサキトウモロコシ色素	28.21±0.20	7.31±0.38	24.40±0.65 d

異なるアルファベット間に有意差あり ( $p < 0.05$ )

上述したように、グルコースおよびフルクトース存在下で紫外線による退色が大きかったのは、グルコースやフルクトースの持つ還元性が紫外線に照射されることによって、その働きが強くなり、色素に大きく影響を与えたためだと考えられる。また、グルコースよりもフルクトース存在下において色素の退色が大きかったことも、還元性の強さに起因すると推察される。これらの糖の水溶液中の鎖状構造の割合は、グルコースが約 0.002%、フルクトースが約 3%と、フルクトースの鎖状構造の方が水溶液中に多く存在する。そのため、水溶液中において、フルクトースはグルコースよりも強い還元性を示すことから、色素の退色が顕著であったと考えられる。ツタンカーメンエンドウからの色素は、紫外線を照射しても他の色素と比較してほとんど退色しなかったことから、還元されにくい構造であると思われる。

### 3.2.3. 金属イオン添加の影響

各金属塩類を添加した際のツタンカーメンエンドウの色素水溶液の  $a^*$  値および無添加試料との色差について、一般的に使用されている天然着色料の水溶液と比較した結果を表 4 に示す。ツタンカーメンエンドウ色素水溶液に対する金属イオン添加の影響を見ると、 $\text{Fe}^{2+}$  添加の影響が最も大きく、 $a^*$  値が低下し、色差は 14.48 と色の違いを「非常に」感じる値であった。また、 $\text{Al}^{3+}$  添加により  $a^*$  値が増加し、色差は 3.31 と色の違いが「目立つ」値であった。他の金属の影響は少なく  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  および  $\text{Ca}^{2+}$  添加における色差は 1.76~2.93 と色の違いを「感知できる」程度の変化であった。

他の赤色着色料水溶液はツタンカーメン色素と同様に、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  および  $\text{Ca}^{2+}$  添加においては  $a^*$  値の大きな変化はなく、色差も 0.53~2.59 と色の差を「わずかに」感じるまたは「感知できる」値であった。

$\text{Fe}^{2+}$  添加では、コチニール色素およびムラサキトウモロコシ色素の  $a^*$  値が低下し、色差はそれぞれ 20.07、21.80 と色の違いを「非常に」感じる値であった。ベニコウジ色素のみ傾向が異なり、 $a^*$  値がわずかに増加し、色差は 4.60 と色の違いが「目立つ」値であった。 $\text{Fe}^{2+}$  の影響については、アントシアニン系色素<sup>11)</sup>、タンニン系色素<sup>12)</sup>のいずれにおいても、赤みを退色させる報告があり、本研究の結果も同様であった。これは鉄のキレート作用によるものと考えられる。

これより、本色素の金属イオン添加の影響は他の色素とほぼ同じ傾向であり、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  添加に対しては比較的安定、 $\text{Al}^{3+}$  添加にやや不安定、 $\text{Fe}^{2+}$  添加にひじょうに不安定であるとわかった。

表 4 金属イオン添加時の種々の色素水溶液の  $a^*$  値および色差

	$a^*$ 値	無添加試料との色差
無添加		
ツタンカーメンエンドウ色素	10.28±0.19	—
コチニール色素	12.04±0.09	—
ベニコウジ色素	8.80±0.05	—
ムラサキトウモロコシ色素	27.83±0.36	—
$\text{Na}^+$		
ツタンカーメンエンドウ色素	10.54±0.21	2.08±0.12 a
コチニール色素	13.27±0.45	1.75±0.39 ab
ベニコウジ色素	8.88±0.05	0.53±0.05 b
ムラサキトウモロコシ色素	29.16±0.52	1.60±0.16 ab
$\text{K}^+$		
ツタンカーメンエンドウ色素	10.61±0.04	2.93±2.08 a
コチニール色素	12.68±0.06	1.06±0.05 b
ベニコウジ色素	8.62±0.04	2.05±0.21 ac
ムラサキトウモロコシ色素	27.57±0.29	1.45±0.11 bcd
$\text{Ca}^{2+}$		
ツタンカーメンエンドウ色素	10.31±0.14	1.76±0.51
コチニール色素	13.95±1.40	2.59±1.46
ベニコウジ色素	8.41±0.04	2.06±0.07
ムラサキトウモロコシ色素	27.56±0.38	1.98±0.08
$\text{Fe}^{2+}$		
ツタンカーメンエンドウ色素	8.45±0.05	14.48±0.09 a
コチニール色素	8.45±0.05	20.07±0.14 b
ベニコウジ色素	10.85±0.03	4.60±0.04 b
ムラサキトウモロコシ色素	10.56±0.02	21.80±0.22 c
$\text{Al}^{3+}$		
ツタンカーメンエンドウ色素	12.05±0.04	3.31±0.19 a
コチニール色素	42.47±0.16	46.56±0.28 b
ベニコウジ色素	10.29±0.13	4.69±0.09 c
ムラサキトウモロコシ色素	31.23±0.43	4.53±0.12 c

異なるアルファベット間に有意差あり( $p < 0.05$ )

## 4. 終わりに

以上の結果より、ツタンカーメンエンドウ色素は、紫外線照射に対して、現在、使用されている赤色着色料よりも安定しているとわかった。また、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  および  $\text{Ca}^{2+}$  の金属塩添加に対して、他の赤色着色料とほぼ同程度かそれ以上の安定性を持つことが明らかになった。

これまでにアントシアニン系の色素の安定性を向上させるために、アルミニウムによるキレート<sup>13)</sup>、カゼインなどたんぱく質と複合体の形成<sup>14)</sup>が有効であることが報告されている。本色素についても、安定性の向上を目指して、これらの手法についても試行する必要がある。また、今回は、非加熱の液体における安定性のみ検討したが、食品添加物として利用する上では、クッキーやゼリー、練り製品など加熱操作を経て加工する固体状食品に添加した際の安定性についても検討する必要がある。

## 5. 参考文献

- 1) 伊藤知子・磯部由香 (2008) ツタンカーメンエンドウの製餡適性の検討, 家政學研究, 55, 71-74.
- 2) 磯部由香・伊藤知子 (2008) ツタンカーメンエンドウのラジカル捕捉能, 家政學研究, 55, 8-11.
- 3) 藤井清次, 林敏夫, 慶田雅 (1997) 『食品添加物ハンドブック』, p185-186, 光生館.
- 4) 消費者庁ホームページ (2012), コチニール色素に関する注意喚起,  
<http://www.jsshp.or.jp/cont/12/0515-2-2.pdf>
- 5) 阪本一央, 浅田善久, 古谷力 (1993) ウド培養胞の生産するアントシアニン色素の性質ならびに食品用着色料への応用, 日本食品科学工学会誌 40, 647-655.
- 6) 秋田徹, 日名保彦, 西豊 (2002), テーブルビート培養細胞由来赤色色素の食品への利用, 日本食品科学工学会誌, 49, 238-244.
- 7) 清水康弘, 今田隆文, 大野友道, 張慧利, 下村講一郎 (2012) スイゼンジナ色素の特性と新規食用天然色素としての利用, 日本食品科学工学会誌, 57, 539-545.
- 8) 山田幸信, 三輪 章志 (2013) リンゴ'秋星'果皮に含まれる赤色色素の抽出と濃縮, 石川県農林総合研究センター農業試験場研究報告, 30, 1-9.
- 9) 赤羽ひろ (1993), 『調理とおいしさの科学』, 朝倉書店, 170-171.
- 10) 厚生労働省の食品, 添加物等の規格基準 (昭和 34 年 12 月 28 日), 厚労省告示第 370 号.
- 11) 谷村顕雄編 (1979), 『天然着色料ハンドブック』, 光琳, 287-288.
- 12) 山中信介, 松沢一幸, 川西祐成 (1986), 赤米タンニンを用いた着色酒類の製造 II, 奈良県工業試験場報告, 12, 58-62.
- 13) 伊藤和子, 阿久津智美, 大山高裕, 渡邊恒夫, 山崎公位, 角張文紀, 吉成修一, 荒井一好, 橋本啓, 宇田靖 (2013) ナス下漬液からナスニンおよびクロロゲン酸を含む抗酸化性粉末の調製, 日本食品科学工学会誌 60, 30-37.
- 14) 橋本啓, 小原澤知美, 伊藤和子, 阿久津智美, 大山高裕, 渡邊恒夫, 山崎公位, 角張文紀, 吉成修一, 荒井一好, 宇田靖 (2013) ナス果菜外果皮からのナスニンを含む天然色素素材の調製, 日本食品科学工学会誌 60, 589-594.