

赤混黒米の色素の安定性

磯部 由香・森岡めぐみ・成田 美代

Stability of pigment from black rice (akamajirikuro-mai)

Yuka ISOBE, Megumi MORIOKA and Miyo NARITA

要 旨

アントシアニン系色素のシアニジン-3-グルコシド (Cy-3-Glc) およびタンニンの二種類以上の色素を有する有色米である「赤混黒米 (あかまじりくろまい)」から色素を抽出し、その安定性について検討を行った。赤混黒米から抽出した色素は、pH が低く、加熱時間が短く、加熱温度が低いほど安定であった。酸、糖、金属イオンの色調に対する影響を調べたところ、金属イオン添加時の色調の変化が最も大きかった。また、紫外線 5 時間照射に対しては変化が見られなかった。

1. 緒 言

現在、日本では様々な有色米が栽培され、食されている。有色米の中には、米粒の種皮が紫黒色の黒米、赤色の赤米、緑色の緑米などがある¹⁾。これまでの研究により、各有色米の主な色素成分については、黒米はアントシアニン²⁾、赤米はタンニン³⁾、緑米はクロロフィル⁴⁾であることが明らかとなっている。三重県では、通称「赤混黒米 (あかまじりくろまい)」と呼ばれる有色米が一時期栽培されていた。この米は個人的に中国から持ち帰り栽培されたものが伊勢神宮に奉納され、栽培されるようになったとされているが、詳細については不明である。平成2年頃から約10年間、明和町五木宮歴史博物館において、古代米の伝承を目的として、伊勢神宮から譲り受けた赤混黒米についての栽培が行われていたが、利用法の確立がなされなかったために、現在では栽培が中止されている。赤混黒米の外皮は黒い部分と茶褐色の部分が混ざっており、著者らは、赤混黒米の色素にはアントシアニン系色素のシアニジン-3-グルコシド (Cy-3-Glc) およびタンニンの二種類以上の色素からなり、この色素は抗酸化性を有することを明らかにしている⁵⁾。有色米の色素を用いた加工食品としては、黒米色素を用いた酒類の製造^{6,7)}および赤米色素を用いた酒類の製造についての報告^{8,9)}があり、その際に色素の安定性についての検討が行われているが、ここで得られた結果はいずれもアントシアニン系色素またはタンニン系色素単

独についてのものである。そこで、今回は、赤混黒米の利用拡大のために、調理・加工を行う上で重要な要因となる色素の安定性について検討を行った。

2. 実験方法

(1) 試料

平成11年に、三重県多気郡明和町で収穫され、供与された赤混黒米を試料として用いた。

(2) 試薬

試薬はナカライテスク(株)、和光純薬工業(株)製の特級品を用いた。

(3) 粗色素の調製

有色米 20g に 100ml のジエチルエーテルを加えて一晩放置し、脱脂を行った。ジエチルエーテルをろ過して除き、乾燥させた米に 0.1% トリフルオロ酢酸を含む 95% エタノール 100ml を加え、一晩放置して色素を抽出し、これを減圧濃縮した後、真空乾燥を行い、粗色素とした。

(4) 安定性試験

1) 試料

赤混黒米、黒米から調製した粗色素をイオン交換水で溶解し、不溶性成分をろ過して除去し、528nm における吸光度 1.0 に調製した色素溶液を原液とした。

2) 色調の測定

色素の安定性の指標として、測色色差計 (日本電色(株)製、Color Meter NE2000) で L 値 (明度) および

a、b 値（彩度）を測定した。

3) pH の影響

色素溶液に水酸化ナトリウム溶液を添加し、pH3、5、7、9 に調製し、30℃、暗所で静置し、48 時間後に測色色差計で L、a、b 値を測定した。

4) 加熱の影響

色素溶液を pH3 に調製し、暗所で 30、60、80、100℃で加熱し、15、30、45、60 分に測色色差計で L、a、b 値を測定した。

5) 酸の影響

色素溶液にクエン酸、酢酸、アスコルビン酸を 1%、になるようにそれぞれ添加し、暗所で 30、60、80、100℃で 60 分間加熱し、測色色差計で L、a、b 値を測定した。

6) 糖の影響

pH3 に調製した色素溶液にグルコース、サッカロース、フラクトースを 10% になるようにそれぞれ添加し、暗所で 30、60、80、100℃で 60 分間加熱し、測色色差計で L、a、b 値を測定した。

7) 金属イオンの影響

pH3 に調製した色素溶液に、 Al^{3+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} を 100ppm の濃度になるようにそれぞれ添加し、30℃、暗所で静置し、48 時間後に測色色差計で L、a、b 値を測定した。なお、金属イオンは全て塩化物を使用した。

8) 耐光性

色素溶液を紫外線殺菌灯（TOSHIBA 製、殺菌ランプ GL 15）で 5 時間照射し、測色色差計で L、a、b 値を測定した。

3. 実験結果

(1) pH の影響

色素溶液を pH3、5、7、9 および 11 に調製し、48 時間放置後の L、a、b 値の変化について検討した結果を表 1 に示す。L 値は pH3 から 9 ではあまり変化せず、pH11 では大きく増加した。a 値は pH5 以上でかなり低下し b 値は pH の上昇とともに増加している

ことから、赤味が減少し、緑味が大きくなった。データは示さないが、pH 調製後の経時的変化を彩度の変化率により検討したところ、pH5 以上では約 50~70% と変化率が大きく、赤混黒米色素は pH3 の強酸性下で安定であることが明らかとなった。一般にアントシアニンの安定性に関しては、pH が低いほど安定であり¹⁰⁾、黒米から抽出された Cy-3-Glc は酸性で赤色、中性で紫色、アルカリ性で暗藍色に変化する⁷⁾ことがわかっている。また、タンニンを含む赤米の色素液は酸性および中性では 450~460nm 付近に吸収ピークを持つ黄褐色、アルカリ性では 500nm までピークが続く赤褐色に変化する^{3、9)}。赤混黒米の色素には Cy-3-Glc とタンニンの両成分が共存しているが、上記の結果からみて、本色素の色調の pH による変化には Cy-3-Glc が主要な要因となっていると思われる。また、赤混黒米色素を赤色色素として応用の際には強酸性下での利用が望ましいと思われる。

(2) 加熱の影響

加熱による色調の変化を表 2 に示す。L 値は 30、60 度の加熱ではほとんど変化がなかったが、80、100 度の加熱では増加し、色が薄くなった。a 値はいずれの温度においても、加熱時間が長くなるほど低下し、赤味が退色した。また、その変化は温度が高いほど顕著であり、100℃1 時間の加熱で a 値の減少率は約 30% であった。本色素と同じ Cy-3-Glc を含む黒米色素抽出液は 80℃2 時間の加熱ではわずか 10% ほどの退色であった⁷⁾。この変化の違いは共存する色素などの影響であると思われる。

表 1 pH による色調の変化

pH	L	a	b
3	50.5	35.4	13.5
5	51.2	13.6	14.5
7	55.7	11.4	17.0
9	54.9	9.6	26.5
11	68.4	10.2	34.2

48 時間放置後

表 2 加熱による色調の変化

加熱時間 (分)	加 熱 温 度 (°C)											
	30			60			80			100		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b	L	a	b
0	63.0	51.5	18.4									
15	61.1	54.4	20.6	64.7	48.4	17.6	64.9	47.7	18.2	66.3	45.0	18.8
30	63.3	50.3	17.8	64.7	48.3	17.8	65.0	45.9	18.3	68.3	40.4	18.8
45	63.2	49.9	17.7	64.8	47.9	17.7	65.6	44.6	18.5	70.2	36.2	18.9
60	62.8	49.2	17.6	64.7	47.6	17.8	66.2	43.9	18.7	72.1	33.2	19.1

(3) 酸添加の影響

酸添加時の加熱による色差の変化を表3に示す。それぞれ加熱前のL、a、b値を基準とし、各温度60分間加熱後のL、a、b値との色差を算出した。アスコルビン酸添加の影響が最も大きく、30℃で色差が約16、100℃では約35であった。クエン酸、酢酸の影響は少なく、80℃での加熱でもそれぞれ色差は約5および7と小さく、かなり安定であった。データは示さないが、a、b値についてみると、クエン酸、酢酸添加により、a、b値とも上昇し、アスコルビン酸添加により、a、b値ともわずかに低下したが、色調は無添加とほとんど変わらなかった。また、アスコルビン酸および酢酸添加では、80℃までの加熱において、クエン酸添加では、100℃加熱においても色調は変わらなかった。各酸を添加したときのpHは、アスコルビン酸添加時が2.42、クエン酸添加時が2.08、酢酸添加時が2.40と、クエン酸添加時が最も低かったことから、各酸添加による安定性の違いは、溶液のpHに起因すると思われる。

表3 酸添加時の加熱による色差の変化

添加物	色 差*			
	加熱温度 (°C)			
	30	60	80	100
無添加	2.5	4.4	8.3	20.5
1%アスコルビン酸	16.1	7.6	24.8	34.9
1%クエン酸	1.1	1.7	4.6	16.5
1%酢酸	1.9	5.5	6.9	25.2

* 酸無添加、加熱前を基準として色差を算出した。
加熱時間：60分間

(4) 糖添加の影響

糖添加時の加熱による色差の変化を表4に示す。糖無添加、糖添加いずれの場合も、加熱温度の上昇により、色差は大きくなり、その値もほとんど同じであった。また、糖による違いも見られなかった。データは示さないが、いずれの糖の添加においても、L値は加熱温度、加熱時間の増加に伴い、上昇し、80℃までは、a、b値はほとんど変化がないが、100℃では加熱時間の増加に伴い、a値が低下し、赤味が弱くなった。アントシアニン色素に対する糖の効果については、イチゴ中に含まれる色素を用いて、糖濃度の低い場合、糖が色素保護に作用するという報告¹¹⁾、これとは逆に色素分解に作用するという^{12、13)}相反する報告がある。今回は、糖添加時と無添加時の退色率にあまり差がなかったことから、糖添加による分解促進はないことが明らかとなった。また、太田ら¹⁴⁾はブドウ果汁（キャンベル、アリー）のマルビジン3,5-ジグルコシドについて、供試糖類は全て520nmにおける吸光度の増大効

果を示し、糖濃度と520nmにおける吸光度との間には直線関係が成立し、分子量が大きいほどその濃色効果が強かったと報告しているが、今回は単糖と二糖による影響の違いはみられなかった。

表4 糖添加時の加熱による色差の変化

添加物	色 差*			
	加熱温度 (°C)			
	30	60	80	100
無添加	2.5	4.4	8.3	20.5
10%グルコース	2.8	5.1	9.2	22.0
10%サッカロース	2.0	6.2	9.8	23.5
10%フラクトース	2.0	4.2	9.5	23.7

* 糖無添加、加熱前を基準として色差を算出した。
加熱時間：60分間

(5) 金属イオンの影響

金属イオン添加による色調の変化を表5に示す。Fe³⁺、Cu²⁺添加では、a値が低下、b値が上昇し、赤味が弱まり、黄味が強くなった。Fe²⁺、Sn²⁺添加ではa、b値とも低下し、赤味、黄味が弱まった。Al³⁺添加ではa値が上昇、b値が低下し、赤味が強まり、青味が強くなった。その他の金属イオンはほとんど変化がみられなかった。L値はZn²⁺添加で上昇し、Fe²⁺、Al³⁺、Sn²⁺添加では低下した。L値はCu²⁺添加では上昇し、K⁺、Al³⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺、Sn²⁺では低下した。

黒米から抽出したCy 3-Glcを含む色素を添加したりキュールにFe³⁺を添加すると10ppm以上で赤味が退色すること⁹⁾や、赤米から抽出した抽出したタンニン系色素にFe³⁺を添加すると50ppmで500nmでの吸収ピークが減少すること⁹⁾が報告されている。両色素が共存している本色素溶液においてもFe³⁺添加では赤味が弱まっており、同様の傾向が見られた。Cu²⁺については上記キュールへ100ppm添加すると赤味が増加し⁹⁾、タンニン系色素では1ppmで赤味が退色

表5 有色米抽出色素の金属イオン添加による色調の変化

金属イオン	L	a	b
無添加	52.6	35.1	13.6
Al ³⁺	33.6	68.3	-31.5
Na ⁺	56.8	38.5	13.1
K ⁺	54.8	36.3	12.8
Zn ²⁺	67.5	36.6	12.8
Ca ²⁺	59.7	37.1	12.9
Mg ²⁺	51.5	35.8	13.3
Sn ²⁺	14.1	28.8	2.4
Fe ³⁺	52.9	3.7	21.1
Cu ²⁺	55.9	2.6	16.3
Fe ²⁺	44.9	11.7	2.7

する⁹⁾と報告されており、本色素では Cu^{2+} 添加で赤みが弱まっているので、タンニン系色素の変化の影響が大きかったと考えられる。また、赤混黒米色素と同じ Cy 3-Glc を主色素とするムラサキトウモロコシ色素において、 Fe^{2+} 添加では b 値が低下し、 Cu^{2+} 添加では a 値が上昇する¹⁰⁾という報告や、 Sn^{2+} での変化が最も大きく、1ppm でも変色し、 Fe^{2+} では 1~10ppm で変色、 Al^{3+} では 10~50ppm で変色、 Cu^{2+} では 50~100ppm で変色する¹⁶⁾という報告がある。また、赤混黒米色素と同じ Cy 3-Glc を含むブドウ果汁色素は Sn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} で最も変化が大きく 1ppm で変色、 Al^{3+} では 10~50ppm で変色する¹⁶⁾と報告されている。以上のように、主成分が同じアントシアニンでありながら、影響を受ける金属イオンが異なるのは、赤混黒米に含まれる Cy 3-Glc 以外のアントシアニンやタンニン系色素によるものと思われる。また、今回は金属イオン濃度 100ppm での影響を調べたが、より低濃度での影響も検討する必要があると思われる。

(6) 耐光性

紫外線照射による色調の変化を表 6 に示す。時間の経過による L、a、b 値の変化は若干あったが、5 時間紫外線照射の値は、照射なしとほとんど差はみられず、赤混黒米色素は耐光性を有することがわかった。シソに含まれるシソニンにおいて、紫外線照射 4 時間の残存率は 77%¹⁷⁾、赤キャベツ、シソ、イチゴ、リンゴに含まれる色素は 254nm の紫外線照射 5 時間で 10~50% と低い残存率を示したと報告されており¹⁸⁾、同じアントシアニン系色素でも耐光性が異なることがわかった。また、ハスカップ色素は紫外線照射 7 時間までは変化が少なく、14 時間から色素の残存率が低下している¹⁹⁾ので、赤黒米色素の耐光性試験は 24 時間以上の長時間で検討する必要もあると思われる。

表 6 有色米抽出色素の紫外線照射による色調の変化

照射条件	L	a	b
照射なし	63.9	48.2	16.3
照射あり	63.6	49.8	16.8

紫外線照射 5 時間

4. 要 約

赤混黒米から抽出した色素は、pH が低く、加熱時間が短く、加熱温度が低いほど安定であった。酸、糖、金属イオンの色調に対する影響を調べたところ、金属イオン添加時の色調の変化が最も大きかった。また、紫外線 5 時間照射に対しては変化が見られなかった。

引用文献

- 1) 猪谷富雄、小川正巳：わが国における赤米栽培の歴史と最近の研究情勢、日本作物学会紀事、73、137-147 (2004)
- 2) 高橋康次郎、杉本多起哉、三浦孝志、鷺巢幸夫、吉沢淑：赤米色素の分離同定、醸造協会誌、84、807-812 (1989)
- 3) 前川季義、新家龍：赤米色素の性質と赤米を原料とした清酒製造試験、醸造協会誌、84、787-793 (1989)
- 4) 磯部由香、森岡めぐみ、小宮孝志、寺原典彦、成田美代：赤混黒米の色素の抗酸化性、日本調理科学会誌、39、247-250 (2006)
- 5) 門倉利守、丸山智香、中里厚実、竹田正久、金子太吉、名越時秀、大森俊一：黒米および赤米を原料とした赤ライスワインの試醸、東京農業大農学集報、40、1-7 (1995)
- 6) 吉永和彦、高橋康次郎、吉沢淑：赤米色素を用いたリキュールの製造、81、5、337-340 (1986)
- 7) 高橋康次郎、吉沢淑：赤米色素とそれを利用した酒類の製造、醸協、82、740-744 (1987)
- 8) 山中信介、松沢一幸、川西祐成：赤米を用いた着色酒類の製造、奈良工試研究報告、12、4-7 (1986)
- 9) 山中信介、松沢一幸、川西祐成：赤米タンニンを用いた着色酒類の製造 (第 2 報)、奈良工試研究報告、13、58-62 (1988)
- 10) 大庭理一郎、五十嵐喜治・津久井亜紀夫：アントシアニン—食品の色と健康—、p. 46、建帛社 (2000)
- 11) 竹花秀太郎：果実・野菜のペクチンおよび色素の安定性に関する研究、千葉大学園芸学部特別報告、3、69-80 (1969)
- 12) I. J. Tinsley, A. H., Bockian: Some effects of sugars on the breakdown of pelargonidin-3-glucoside in model systems, *Food Res.*, 25, 161-173 (1960)
- 13) Daravingas, G. and Cain, R. F.: Thermal degradation of black raspberry anthocyanidin pigments in model systems, *J. Food Sci.* 33, 138-142 (1968)
- 14) 太田英明、渡部博和、箴島 豊：色素の及ぼす糖の影響、日本食品工業、26、111-115 (1979)
- 15) 谷村顕雄、片山脩、遠藤英美、黒川和男、吉積智司：「天然着色料ハンドブック」、287-288、光琳 (1979)
- 16) 大庭理一郎、五十嵐喜治、津久井亜紀夫：「アントシアニン—食品の色と健康—」、48-49、建帛社 (2000)
- 17) Tsukui, A., Suzuki, A., Nagayama, S., and Terahara, N.,: Stability of anthocyanin pigments from purple leaves of *Perilla ocimoides* L. var. *crispa*, *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi*, 43, 113-119 (1996)
- 18) 津久井亜紀夫、鈴木敦子、小巻克己、寺原典彦、山川理、小林一也：さつまいもアントシアニン色素の組成比と安定性、日本食品科学工学会誌、46、148-154 (1999)
- 19) 松坂裕子、知地英征：ハスカップ色素の安定性に及ぼす pH、温度、光の影響、藤女子大学・藤女子短期大学紀要、32、7-11 (1994)