

アントシアニン含有馬鈴しょの調理・加工に関する研究

吉澤 仁美 (指導：林 一也)

Study on cooking and processing of anthocyanin content potatoes

By Hitomi Yoshizawa

1. 目的

アントシアニン含有馬鈴しょは、世界に先駆けて日本で育種され、「ブランドニッポン」にあげられたものである。赤や紫色をしたアントシアニン含有馬鈴しょは、その色を活かした料理への利用、スナック菓子や洋菓子などの幅広い用途が期待されるだけでなく、その色素に多くの有用な機能性が見出され注目される品種である。

アントシアニンは橙赤～紫色を呈する色素で、主要構造に糖や有機酸が結び付いた配糖体の形で存在し、発色に関係している部分を、アントシアニンジンと言う^{1) 4)}。アントシアニンは、基本的にアントシアニンジンの構造で色調が決まるが、pHや金属イオンの存在などで、色調が多様に変化する性質を持つ。

馬鈴しょアントシアニンは非常に不安定な色素で、調理や食品加工の際に容易に分解してしまう。これまでに、精製された馬鈴しょアントシアニンの安定化については、種々の添加物の影響等で検討されているが、馬鈴しょをそのまま用いた料理や、調理に関わるような添加物などの影響について検討が行われていない。

そこで、本研究では、アントシアニン含有馬鈴しょの調理における諸条件を検討し、アントシアニンをより多く残存させる調理法を開発することを目的とした。

2. 実験方法

2-1. pHが馬鈴しょアントシアニンの色調に与える影響

0.1M クエン酸-0.2M Na₂HPO₄緩衝液 (pH2.0

～8.0) と 0.1M Na₂CO₃-0.1M NaHCO₃ 緩衝液 (pH9.0～11.0) を用い、精製した赤肉系馬鈴しょアントシアニンおよび精製した紫肉系馬鈴しょアントシアニンを 0.2mg/ml になるように溶解し、各 pH において馬鈴しょアントシアニンがどのような色調変化をするのか検討した。

2-2. 各種調理操作が馬鈴しょアントシアニンの色調に与える影響

北海道農業研究センターで栽培されたキタムラサキ (KM)、ノーザンルビー (NR)、シャドークイーン (SQ) を用いて、煮る、揚げる、炒める、焼くなど一般的な調理を行い、調理前と比べどのような色調変化が生じるか検討した。

2-3. 水煮調理の影響

2-3-1. 水煮方法

硫酸カルシウム (Ca) と硫酸マグネシウム (Mg) の混合溶液 (Ca:Mg の重量比 =2:1)、および単体溶液を用い、硬度 50、硬度 150、硬度 300、硬度 1000 の溶液を調整した。馬鈴しょ塊茎を 4mm 厚にスライスし、スライス片重量の 5 倍量の各種硬度水に投入し、加熱した。さらに、一般的な調理に使われる調味成分として、スクロース溶液 (5%、10%、20%)、酢酸溶液 (0.1%、0.2%、1%)、塩化ナトリウム溶液 (1%、2%、3%)、クエン酸溶液 (0.5%、1%、2%)、イノシン酸溶液 (0.025%)、グルタミン酸溶液 (0.025%)、ミョウバン溶液 (0.5%) を調整し、同様に加熱した。

2-3-2. 各種硬度水による水煮調理後の馬鈴しょの最大荷重の測定

加熱後切片を約 20℃ に冷ました状態で最大荷重の測定を行った。測定には、クリープメーター

(RE-3305、山電)を用い、各切片の中心部で行った。

2-3-3. 各種溶液の水煮調理前後の pH 測定

水煮調理した前後で、溶液の pH に変化が認められるか pH メーター (F-53、HORIBA) を用い測定を行った。

2-3-4. 色差測定

各種溶液における水煮処理後の切片の色調を、分光色差計 (SE-7700、日本電色工業) を用い、 L^* 、 a^* 、 b^* 値に示した。

2-3-5. 水煮調理後切片のアントシアニン残存量の測定

各種溶液における水煮調理後の切片より、3% 塩酸溶液を用いて色素を抽出した。抽出液を、ダイオードアレー分光分析機 (DU7500、BECKMAN) を用い、KM、SQ においては 525nm、NR においては 515nm の吸光度を測定し、加熱後切片のアントシアニン量とした。同様に生切片より抽出したアントシアニンの吸光度も測定し、これを基準として退色率を算出した。

退色率 (%) = $\frac{\text{生切片の吸光度} - \text{加熱後切片の吸光度}}{\text{生切片の吸光度}} \times 100$

有意差の検定は Wilcoxon-Mann-Whitney 検定を用いた。

2-3-6. 水煮調理後溶液中のクロロゲン酸量の測定

各水煮溶液を、Acquity UPLC、PDA 検出器 (Waters) にて分析を行った。分析カラムには、Inertsil OD-3 を用い、移動相には、0.1% トリフルオロ酢酸 : アセトニトリル (80 : 20) を用い、検出波長 315nm で 35 分間測定した。

3. 結果および考察

3-1. pH が馬鈴しょアントシアニンの色調に与える影響

各 pH の緩衝液に、精製した馬鈴しょアントシアニンを溶解した結果、赤肉系と紫肉系馬鈴しょでは、色調変化に若干の差異が認められたが、pH が酸性に傾くと赤色、中性付近で紫、アルカリ性で青色へと変化した。アントシアニンは溶解液の pH に応じて様々な構造変化を起し、これに伴い吸光スペクトルパターンも変化し、色調が

変化する。馬鈴しょアントシアニンにおいても、色調変化が大きく、pH の影響を受けやすいことが示された。

3-2. 各種調理操作が馬鈴しょアントシアニンの色調に与える影響

アントシアニン含有馬鈴しょを用いて、各調理操作を行った結果、調理法の違いにより色の保持に差が生じた。NR (生) の断面は全体的に赤色をしているが、水道水を用いて中心に火が通るまで加熱をすると、くすんだ灰色に近い色調に変化した。これは、NR の色素が茹で汁中に溶出してしまったためと考えられた。また、KM と卵白を混合した生地や、SQ を用いた餡と重曹生地の接触では、馬鈴しょの色調が緑色に変色をした。これは、pH がアルカリ側に傾いたためと考えられた。一方で、油を用いた調理操作では、生馬鈴しょに近い色調を保てることが確認できた。これは、油脂がアントシアニンを包み込み、疎水状態を保ったため、色素が安定化されたためではないかと考えられた。

以上より、水を介した調理操作がアントシアニンを不安定にさせやすいことを明らかにした。

3-3. 各種硬度水による水煮調理後の馬鈴しょの最大荷重の測定

硬度 0 の水で水煮調理後のアントシアニン含有馬鈴しょ切片の最大荷重を基準として、各種硬度水で水煮調理後の切片の最大荷重と比較をした。その結果、KM において、硬度の上昇に伴い 1.42 倍 ~ 6.26 倍と最大荷重が上昇する傾向を示した。Mg 単体溶液では、硬度の上昇に伴い、1.32 倍 ~ 1.55 倍の値を示し、Ca 単体溶液では、1.82 倍 ~ 3.15 倍の値を示した。NR では、Ca-Mg 混合溶液の各種硬度水において、KM と同様の結果を示したが、Ca 単体溶液において、硬度の上昇による最大荷重の変化がほとんどなく、硬度 300 で約 2.5 倍の値を示した。SQ では、Mg-Ca 混合溶液において、1.17 ~ 2.22 倍と KM、NR に比べ、最大荷重の上昇度合いが低い値を示した。Mg 単体溶液では、いずれの硬度においても 0.8 倍程度でほとんど変化がなく、Ca 単体溶液においては、硬度の上昇に伴い、1.29 ~ 1.33 倍程度の上昇が見られた。以上より、3 品種全てにおいて、同濃度の Ca 単体

溶液と Mg 単体溶液では、最大荷重に相違が認められた。Mg 単体溶液においては、いずれの硬度においても、Ca-Mg 混合溶液硬度 0 から硬度 50 で近似値を示した。一方で、Ca 単体溶液では、硬度が高いほど最大荷重が大きくなることを確認した。Ca-Mg 混合溶液では、硬度が高いほど最大荷重が増す傾向を示し、硫酸 Ca による馬鈴しょ硬化作用が認められたことから、馬鈴しょ切片中のペクチン質が Ca^{2+} と架橋を形成し、硬化したのではないかと推察した。

3-4. 各種溶液の水煮調理前後の pH 測定

各種硬度水、スクロース溶液、塩化ナトリウム溶液の加熱前の pH は、溶液の濃度に関係なくほぼ一定であった。酢酸溶液とクエン酸溶液は、溶液の濃度が高くなるにつれ、pH が低下した。これは、溶液中の水素イオン濃度が高まるためである。スクロース溶液、酢酸溶液、塩化ナトリウム溶液、クエン酸溶液においては、加熱前溶液の pH と比べ、加熱後溶液の pH が高くなり、アルカリ側に傾く傾向を示した。一方で、硬度水、イノシン酸溶液、ミョウバン溶液においては、加熱後溶液の pH が下がり、酸性側に傾く傾向を示した。グルタミン酸溶液においては、加熱前後であまり変化が認められなかった。各水煮溶液により、加熱前後で pH の推移に違いがあったが、品種間による pH の変動は認められなかった。生馬鈴しょの汁液は pH が 6.0 ~ 6.2 であり²⁾、水煮溶液の pH の変動には、馬鈴しょ塊茎に含まれるミネラル成分が関係しているのではないかと考えられた。

3-5. 色差測定

各種硬度水における水煮調理後の切片の色調を L^* 、 a^* 、 b^* 値に示した結果、KM、NR では生と比べ、 a^* が負に移動していることがわかった。SQ では a^* 値にあまり変化はなく、 b^* 値が大きく負に移動していた。Mg 単体硬度水と Ca 単体硬度水で比較した結果、Mg と Ca の違いによる差はほとんど認められなかった。梅干しを作る際、漬け込みに用いる塩の種類（含有ミネラル成分などの違い）により、色調に違いが生じることがすでに明らかとなっており、これは Ca と Mg などの無機塩の影響であると考えられている³⁾。

次に、各種硬度水以外の各種溶液における切片の色調を L^* 、 a^* 、 b^* 値に示した結果では、塩化ナトリウム溶液において、3 品種とも b^* 値が負に移動し、青みが濃くなったことがわかった。また、クエン酸溶液においては、濃度が上がるに従い、色調の変化が大きく、特に a^* 値における値が正の方向へ移動し、加熱後切片の赤みが濃くなったことがわかった。これは、クエン酸溶液の pH の影響により、アントシアニンの赤色のフラビリウムイオンの増大に基づくものと考えられた。

3-6. 水煮調理後切片のアントシアニン残存量の測定

各種硬度水における水煮調理後の塊茎切片のアントシアニン退色率は、KM では、硬度 0 で 24.2% であり、Ca-Mg 混合溶液の硬度が上がるに従い、硬度 1000 で 62.8% と、退色率が増す傾向を示した。Mg 単体溶液では、硬度が上がるに従い、30.6 ~ 38.6% と若干の退色率増加を示した。しかし、Ca 単体溶液では、55% 程度と硬度の違いでほとんど差が認められなかった。NR では、KM と比べると全体の退色率は 20 ~ 34.1% と低いものの、KM と同様に Ca-Mg 単体溶液および Mg 単体溶液では、硬度が高くなるに従い退色率が増す傾向を示し、Ca 単体溶液では減少する傾向を示した。SQ でも全体の退色率は 13.6 ~ 39.6% と低い値であり、NR と同様の傾向を示した。退色には Ca と Mg の濃度が影響していると推察できるが、Ca-Mg 混合溶液と Mg 単体溶液では、濃度が高くなるに従い退色率が増す傾向を示し、Ca では、低い濃度ほど色素の退色率が高く、不安定であった。以上より、Ca よりも Mg の方が退色への影響が大きいのではないかと推察した。

次に、各種硬度水以外の各種溶液における水煮調理後の塊茎切片のアントシアニン退色率は、KM では、2%、3% 塩化ナトリウム溶液、2% クエン酸溶液において硬度 0 の退色率よりも 5% の危険率 ($p < 0.05$) で有意に差が認められた。2% クエン酸溶液においては、退色率が 14% と一番低値を示し、色素の残存率が一番高い結果を得た。NR では、2% 塩化ナトリウム溶液、0.5%、2% クエン酸溶液、ミョウバン溶液において硬度 0 の退色率よりも 5% の危険率 ($p < 0.05$) で有意に差が

認められた。KMと同様に2%クエン酸溶液において、退色率が8.7%と一番低値を示した。SQでは、20%スクロース溶液、1%酢酸溶液、3%塩化ナトリウム溶液、ミョウバン溶液において硬度0の退色率よりも5%の危険率 ($p < 0.05$) で有意に差があった。中でも3%塩化ナトリウム溶液での退色率が8.8%と一番低い値を示した。

塩化ナトリウム溶液下における退色率が低く、色素が安定的であった理由として、コピグメント効果¹⁾²⁾によるものと推察した。クエン酸はキレート作用を有するため、馬鈴しょ切片中に含まれる何らかの金属イオンとキレートした後、アントシアニンと金属錯体を形成し、退色率の低下に繋がったものと推察した。ミョウバンでは、アントシアニンにミョウバンの Al^{3+} が作用し、金属錯体を形成して安定化する¹⁾³⁾。スクロース溶液、酢酸溶液において、SQのみ退色率が低かったが、これは、SQの塊茎中のアントシアニン色素量がKMとNRに比べ約4倍多いため、自己会合が起るためではないかと推察した。

3-7. 水煮調理溶液中のクロロゲン酸量の測定

アントシアニン含有馬鈴しょ切片を硬度0の水で水煮調理した溶液に溶出したクロロゲン酸の総量を100%として、各種溶液での水煮調理後の溶液中に溶出したクロロゲン酸量と比較をした。KMにおいて、Ca単体硬度300で118.8%、20%スクロース溶液で125.8%、2%クエン酸溶液で125.6%、0.025%グルタミン酸溶液で157.1%、0.5%ミョウバン溶液で118.2%と硬度0よりも溶出量が増える傾向にあった。NRにおいては、Ca単体硬度300で131.8%、3%塩化ナトリウム溶液で112.0%、0.5%ミョウバン溶液で137.2%であった。SQにおいては、20%スクロース溶液で126.0%、2%クエン酸溶液で138.6%、0.025%イノシン酸溶液で142.3%であった。

クロロゲン酸は、馬鈴しょの調理後黒変に影響を及ぼすため、クロロゲン酸の溶出が増えることにより、調理後黒変を軽減できると考えられた。また、渋味の軽減にもつながり、美味しさや食べやすさの面で、食味に関与できるのではないかと考えられた。

4. まとめ

様々な調理操作における馬鈴しょアントシアニンの変化を検討し、水を介した加熱調理条件下におけるアントシアニンは不安定となりやすいことを見出した。そこで、水中のCaとMg、添加物等に注目し検討を行った。その結果、Ca-Mg混合溶液の硬度上昇に伴い、水煮後馬鈴しょ切片の硬化が認められ、Caによる馬鈴しょ硬化作用であると推察した。また、硬度の上昇により、馬鈴しょ切片中のアントシアニンの退色率が増す傾向を示した。Mg単体溶液では、濃度が高くなるに従い、馬鈴しょアントシアニンの退色率が増す傾向を示すことから、退色への影響にはMgが大きく関わっているのではないかと推察した。

水煮調理加工の際に、塩化ナトリウム溶液やクエン酸溶液を用いることで、アントシアニン含有馬鈴しょの色調を鮮やかにし、さらに色素を残存させることができることを明らかにした。さらにクエン酸溶液は、クロロゲン酸の溶出を増加させる作用があることも明らかにし、調理後黒変の緩和が示唆された。

本結果を元に、アントシアニン含有馬鈴しょの製品へ応用することや、調理加工後に保存中のアントシアニンの変化など、保存性について、今後さらなる検討が期待される。

5. 参考文献

- 1) 津久井 亜紀夫、寺原 典彦：アントシアニンと食品—アントシアニン含有食品の加工利用特性と機能性—、建帛社、p15¹⁾¹⁾、p52-54¹⁾²⁾、p36-38¹⁾³⁾、(2015)
- 2) 江原 勝也、高橋 燦吉、伊藤 和行、小池 彬之、馬鈴薯汁液の逆浸透処理特性に及ぼす汁液腐敗の影響、化学工学論文集、9 (1)、p52-57 (1983)
- 3) 吉田 誠、曾我 綾香、中山 由佳、眞壁 優美、使用塩類の違いが梅干しの品質に与える影響、神奈川県農業技術センター研究報告、153、p61-64 (2010)