

## 水ようかんの変敗、離水の防止に関する研究 (第4報)

あんの色調に及ぼすショ糖、エタノール、pHおよび加熱処理の影響

南場 毅・鈴木峰夫\*

今までに水ようかんの変敗防止について報告し<sup>1)~3)</sup>、水ようかんの加熱殺菌の際にエタノール添加やpH調整及び両者の併用により変敗、離水を引き起こす*Bacillus*属細菌の増殖が抑制され、水ようかんの変敗、離水の防止が可能なることを報告した。しかしながら、エタノールを添加して加熱すると無添加と比較して水ようかんの濃色化が進む傾向がみられた。本報では、水ようかんの主原料で着色に関係すると考えられる小豆あん(以下あん)の色調に及ぼすショ糖、エタノールの添加、pH調整および加熱処理の影響について検討したので報告する。

### 実 験 方 法

#### 1. 試料および測定方法

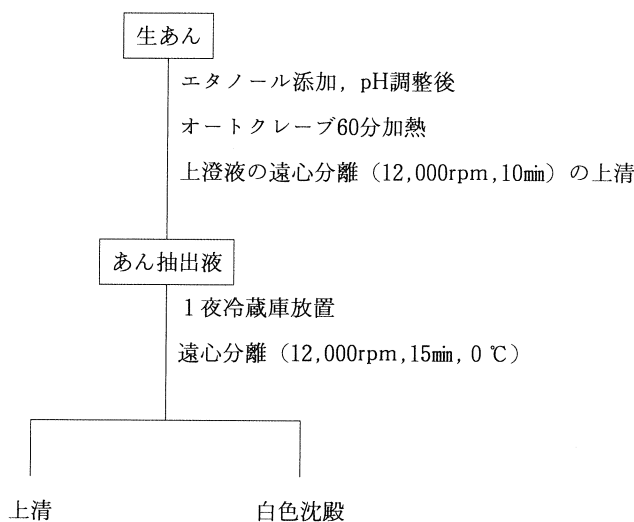
1-1 試料、加熱方法およびあん抽出液の調製法 試料のあんは市内の製あん所から購入した生あんを使用した。あん懸濁液はショ糖添加の場合は生あん500g、ショ糖500g、脱イオン水500gの割合で、無添加の場合は生あん500g、脱イオン水1000gの割合で混合後、加温溶解し、10mlずつ18×180mmの試験管に分注した。エタノールは5%、10%(V/V)の2試験区、pHも4.0、5.0、無調整(pH6.6~6.8)の3試験区、オートクレーブによる加熱試験は無加熱区以外は120℃で加熱時間を15分、30分、60分と変えて供試サンプルを調整した。生あんからの抽出液及び白色沈殿物質は第1図に示す方法で分離した。

1-2 色調および吸光度測定 あんの色調は色差計(日本電気工業株式会社製色差直読デジタル測色色差計 ND-504型)により測定した。生あんからの抽出液の吸光度は、分光光度計(島津電子制御型光度計)を用いて測定した。

1-3 ゲル濾過による色素の分離 ショ糖無添加(実験結果の2でも述べるが、ショ糖添加と無添加では、吸光度曲線のパターンに大きな差はなかった)、粘性が低く取扱い易いショ糖無添加の生あんを用いた)、エタノール無添加および5%添加でオートクレーブ15分処理した生あんからの抽出液を減圧濃縮し、強アルカリ性にして強く赤色に着色させたものを試料とした。セファデックスG-15カ

\*農林水産省 名古屋消費技術センター

ラムは内径1.5cmのカラムに高さ35cmに充填し、試料5mlを流し、溶出液は減圧濃縮して吸光度を測定した。



第1図 あん抽出液, 白色沈殿物質の分離法

## 実験結果および考察

### 1. エタノール添加と加熱時間のあんの色調に及ぼす影響

エタノールの添加量とオートクレーブでの加熱条件が生あんの色調に及ぼす影響について検討した。ショ糖無添加の場合を第1表に示した。エタノール無添加区と同様, エタノール添加区もオートクレーブ(加熱温度120℃)の時間が長いほどY%が低下する傾向を示したが, x, y値はほとんど変動しなかった。ショ糖添加の場合では(第2表), エタノール無添加区のY%の低下は弱く, x値はやや高まった。エタノール添加区は5%, 10%のいずれの添加区ともオートクレーブでの加熱時間を60分になるとY%は著しく低下し, 前報<sup>3)</sup>の水ようかんの場合と同様な傾向を示し, 水ようかんの着色促進がショ糖存在下での生あんとエタノールとの同時加熱に起因すると考えられた。

次に, 生あんからの抽出液の色調を比較, 検討した。エタノール添加と無添加の場合を比較すると, 添加区の方が510nm付近で吸収が強いことが認められた(第2図)。しかし, 両者とも吸光度に差が認められたが, 吸収パターンには大きな差異はみられなかった。紫外外部吸収についてはショ糖無添加, 無加熱の例を第3図に示すようにエタノール添加区, 無添加区とも195, 265および320nm付近に吸収がみられた。また, 無加熱区では第2図にみられるような510nm付近での吸収はみられず, 510nmの吸収極大は加熱により生ずると考えられた。

第1表 加熱条件とエタノールのあんの色調に及ぼす影響 (ショ糖無添加)

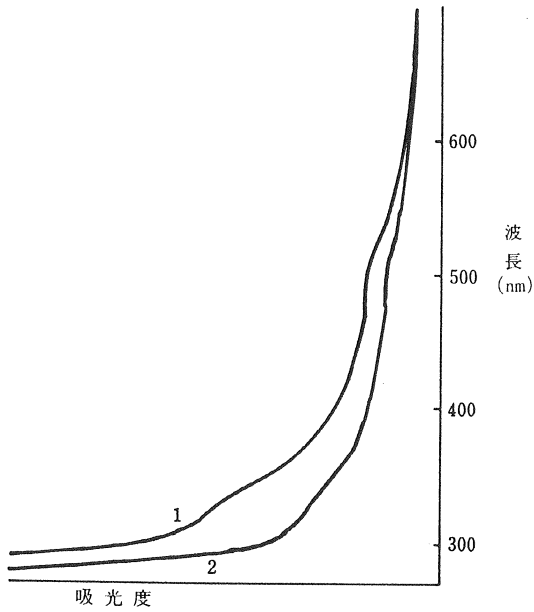
加熱条件		Y%	x	y
無加熱	無添加区	9.90	0.322	0.335
	エタノール5%区	10.00	0.322	0.335
	エタノール10%区	10.61	0.322	0.335
オートクレーブ15分	無添加区	9.83	0.322	0.335
	エタノール5%区	9.84	0.322	0.335
	エタノール10%区	9.71	0.322	0.335
オートクレーブ30分	無添加区	9.57	0.322	0.335
	エタノール5%区	9.79	0.322	0.335
	エタノール10%区	10.33	0.322	0.335
オートクレーブ60分	無添加区	9.23	0.322	0.335
	エタノール5%区	9.50	0.322	0.335
	エタノール10%区	10.27	0.322	0.335

オートクレーブでの加熱温度は全て120℃。

第2表 加熱条件とエタノールのあんの色調に及ぼす影響 (ショ糖添加)

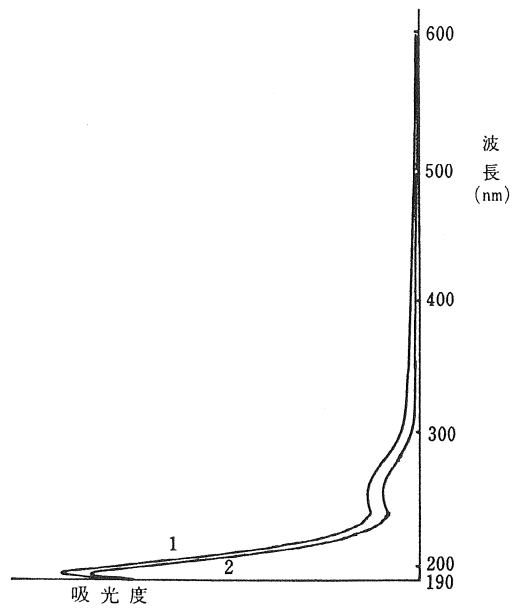
加熱条件		Y%	x	y
無添加	無添加区	6.17	0.354	0.326
	エタノール5%区	6.12	0.354	0.326
	エタノール10%区	6.21	0.354	0.326
オートクレーブ15分	無添加区	6.21	0.354	0.326
	エタノール5%区	6.13	0.359	0.327
	エタノール10%区	5.96	0.359	0.327
オートクレーブ30分	無添加区	6.36	0.364	0.328
	エタノール5%区	6.17	0.364	0.328
	エタノール10%区	6.05	0.364	0.328
オートクレーブ60分	無添加区	5.98	0.364	0.328
	エタノール5%区	5.55	0.364	0.328
	エタノール10%区	5.15	0.364	0.328

オートクレーブでの加熱温度は全て120℃。



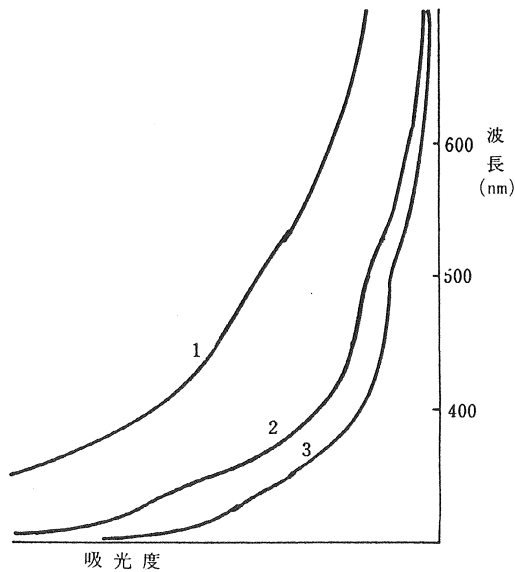
第2図 生あんからの抽出液の吸収スペクトル  
(ショ糖添加, オートクレーブ60分加熱)

1. エタノール10%添加, 2. エタノール無添加



第3図 生あんからの抽出液の吸収スペクトル  
(ショ糖無添加, 無加熱, 20倍希釈)

1. エタノール10%添加, 2. エタノール無添加



第4図 生あんからの抽出液の吸収スペクトル  
(ショ糖無添加, オートクレーブ15分加熱)

1. エタノール10%添加, 2. エタノール5%添加, 3. エタノール無添加

シヨ糖無添加でエタノール濃度を変えて試験した結果は第4図に示すように、シヨ糖無添加でも加熱すれば生あんからの抽出液は着色し、510nm付近での吸収を生ずることが判明した。これらのことから、加熱により生成したあん抽出液の着色は510nmの吸収極大と関係があり、また、あん抽出液の着色促進は、糖と生あんととの褐変反応が主な要因ではなく、加熱やエタノール添加によって、生あんからの色素の溶出が促進されたことによると思われる。また、あん抽出液を冷蔵庫内に放置しておく、しばしば白色沈殿がみられ、特に、エタノールを添加した場合やオートクレーブ加熱による処理を60分と長くした場合に多く生じることが認められた。

2. pH変動、エタノール添加、シヨ糖の有無および加熱時間があんの色調に及ぼす影響

エタノール、シヨ糖添加の有無、pHおよびオートクレーブ加熱での処理時間を変えてあんの色調変化を測定した(第3～6表)。x、y値はどの試験区も変動は認められなかった。無加熱区ではシヨ糖(+), エタノール5%の場合以外はpHを下げるとY%(明度)はやや高くなった。オートクレーブ加熱15分および30分の場合も無加熱区とほぼ同様な傾向であった。オートクレーブ加熱60分では、シヨ糖(+), エタノール(-)やシヨ糖(-), エタノール(-)ではpHを4.0にしてもY%はやや高くなり、特に、シヨ糖(-), エタノール5%ではpHが酸性になるに従い、Y%がかなり高くなる傾向を示した。しかし、シヨ糖(+), エタノール5%添加での条件では、pHの低下とともにあんのY%の低下が認められ、特にpHを4.0に下げると著しいY%の低下が認められ、水ようかんでの着色促進の結果が再現された。第6表の結果からあんの濃色化は生あんにシヨ糖およびエタノールの添加だけでなくpHを酸性に調整して加熱することがあんの着色をさらに大きく促進する要因であると考えられた。

第3表 pH変化、エタノール添加、シヨ糖の有無および  
加熱時間があんの色調に及ぼす影響(無加熱)

	シヨ糖(+), エタノール(-)			シヨ糖(-), エタノール(-)		
	Y%	x	y	Y%	x	y
pH6.6	5.30	0.341	0.320	12.85	0.341	0.320
pH5.0	5.64	0.341	0.320	12.65	0.341	0.320
pH4.0	6.00	0.341	0.320	13.27	0.341	0.320
	シヨ糖(+), エタノール5%			シヨ糖(-), エタノール5%		
	Y%	x	y	Y%	x	y
pH6.6	5.29	0.341	0.320	12.51	0.341	0.320
pH5.0	6.14	0.341	0.320	13.05	0.341	0.320
pH4.0	5.59	0.341	0.320	14.34	0.341	0.320

第4表 pH変化, エタノール添加, ショ糖の有無および加熱時間が  
あんの色調に及ぼす影響 (オートクレーブ処理120℃, 15分)

	ショ糖 (+), エタノール (-)			ショ糖 (-), エタノール (-)		
	Y%	x	y	Y%	x	y
pH6.6	4.96	0.370	0.330	10.53	0.370	0.330
pH5.0	6.32	0.370	0.330	12.08	0.370	0.330
pH4.0	6.64	0.370	0.330	12.98	0.370	0.330
	ショ糖 (+), エタノール 5%			ショ糖 (-), エタノール 5%		
	Y%	x	y	Y%	x	y
pH6.6	4.75	0.370	0.330	10.94	0.370	0.330
pH5.0	5.91	0.370	0.330	12.58	0.370	0.330
pH4.0	6.27	0.370	0.330	12.98	0.370	0.330

第5表 pH変化, エタノール添加, ショ糖の有無および加熱時間が  
あんの色調に及ぼす影響 (オートクレーブ処理120℃, 30分)

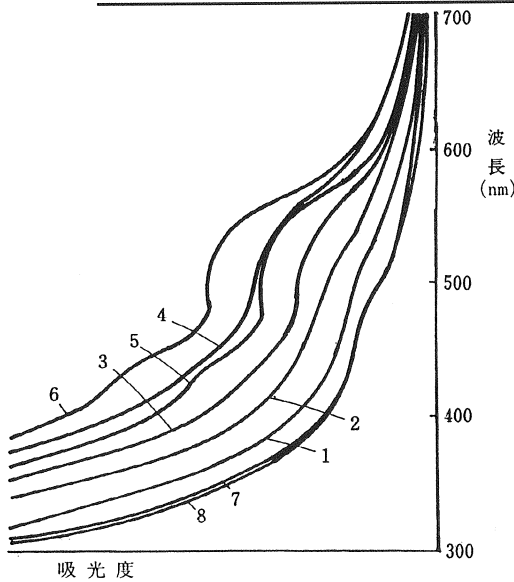
	ショ糖 (+), エタノール (-)			ショ糖 (-), エタノール (-)		
	Y%	x	y	Y%	x	y
pH6.6	5.40	0.379	0.334	11.05	0.379	0.334
pH5.0	6.33	0.379	0.334	12.72	0.379	0.334
pH4.0	6.36	0.379	0.334	13.73	0.379	0.334
	ショ糖 (+), エタノール 5%			ショ糖 (-), エタノール 5%		
	Y%	x	y	Y%	x	y
pH6.6	4.76	0.379	0.334	11.45	0.379	0.334
pH5.0	6.13	0.379	0.334	12.90	0.379	0.334
pH4.0	5.70	0.379	0.334	13.43	0.379	0.334

第6表 pH変化, エタノール添加, ショ糖の有無および加熱時間が  
あんの色調に及ぼす影響 (オートクレーブ処理120℃, 60分)

	ショ糖 (+), エタノール (-)			ショ糖 (-), エタノール (-)		
	Y%	x	y	Y%	x	y
pH6.6	5.40	0.379	0.334	11.05	0.379	0.334
pH5.0	6.33	0.379	0.334	12.72	0.379	0.334
pH4.0	6.36	0.379	0.334	13.73	0.379	0.334

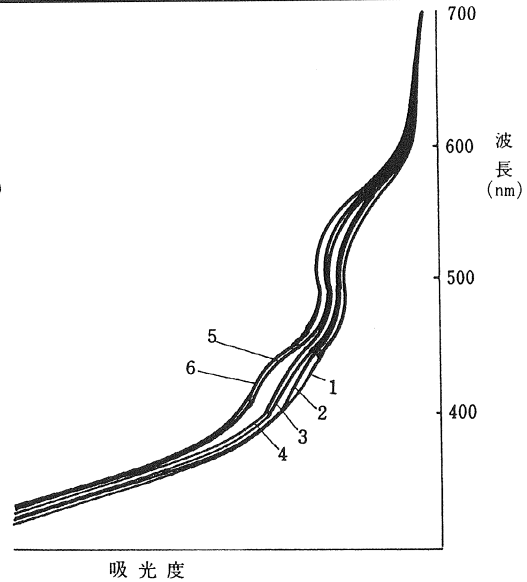
  

	ショ糖 (+), エタノール 5%			ショ糖 (-), エタノール 5%		
	Y%	x	y	Y%	x	y
pH6.6	4.76	0.379	0.334	12.10	0.379	0.334
pH5.0	4.77	0.379	0.334	14.15	0.379	0.334
pH4.0	4.10	0.379	0.334	17.16	0.379	0.334



第5図 生あんからの抽出液のpH変化による吸光度変化

1. pH6.8 エタノール無添加
2. pH6.8 エタノール 5%添加
3. pH10.0 エタノール無添加
4. pH10.0 エタノール 5%添加
5. pH11.0 エタノール無添加
6. pH11.0 エタノール 5%添加
7. pH5.0 エタノール無添加
8. pH5.0 エタノール 5%添加



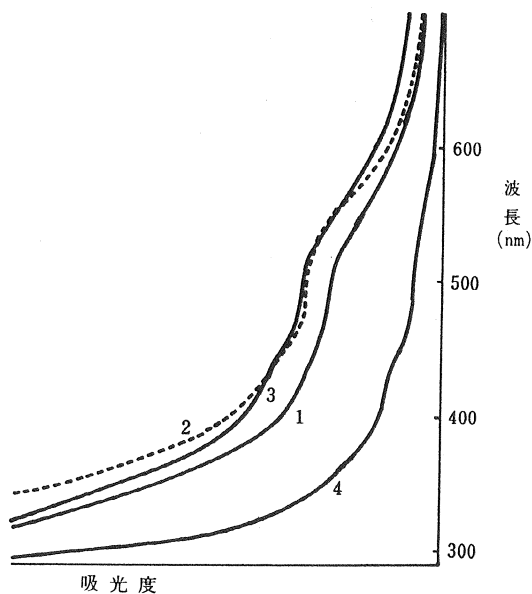
第6図 生あんからの抽出液の時間経過による吸光度変化

(ショ糖無添加, オートクレーブ15分加熱, pH11)

1. エタノール無添加15分後
2. エタノール 5%添加15分後
3. エタノール無添加30分後
4. エタノール 5%添加30分後
5. エタノール無添加75分後
6. エタノール 5%添加75分後

次に、あんのパHが抽出液に及ぼす影響について検討した。第5図に示すように、pH低下により抽出液は着色せず、470nm付近に小さな吸収がみられた。pH無調整のあんから得られた抽出液も大きな吸収極大はみられなかった。しかし、あんのパHを10以上に調整後、抽出液を得た場合は520nm付近に大きい吸収極大がみられ、また、pH無調整のサンプルからでは生じなかった430nmの2つの吸収極大がみられると共に濃く赤色に着色した。しかも第6図に示すように、時間の経過によって吸収極大は高くなり、着色の度合も強くなる傾向がみられ、約5時間後に最大吸収を示した。

あんからの抽出液のパH変化による吸光度の復調の有無を調べた。抽出液のパHを下げると、pH4～5で白色沈殿を生じ、その沈殿を除去すると溶液の色は淡黄色～橙色を呈した。この白色沈殿を除去し、再びpHをアルカリ側に戻しても液の色は戻らず、吸収もみられなかった(第7図)。pHを1～2に調整した場合、白色沈殿は溶解したが、溶液の色は淡黄色のままであった。しかし、抽出液のパHを中性→強アルカリ性→中性としても、pH調整の前後の中性域での吸収パターンは変わらなかったため着色の強弱は色素物質の不可逆的な構造変化のために生じるのではないと考えられた。



第7図 生あんからの抽出液のパH変化による吸光度の復調の有無

(エタノール5%添加抽出液)

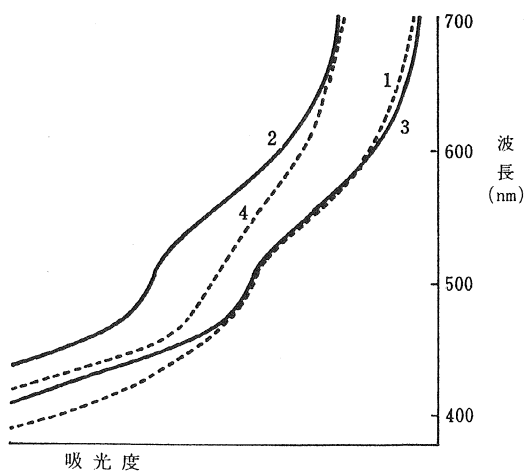
1. pH無調整, 2. pH11.0, 3. pH6.5

4. pH酸性にして白色沈殿を除去後、pH11.0にしたもの



### 3. ゲル濾過による色素の分離

生あんにエタノールを添加又は無添加で得られた抽出液はゲル濾過によって2つの区分に分離され、最初に溶出した区分(第1区分)は赤色、後に溶出した区分(第2区分)は黄～橙色を呈した。溶出液を濃縮し、不溶解性物質を遠心分離(12000rpm, 10min)で除去した溶液の吸収曲線は第8図のようになった。エタノール添加の有無により第1区分には大きな差異はないが第2区分ではエタノール添加の場合520nmの大きな吸収がみられた。



第8図 ゲル濾過液の吸収スペクトル

1. エタノール5%, ショ糖(-), pH12の抽出液からの第一区分
2. エタノール5%, ショ糖(-), pH12の抽出液からの第二区分
3. エタノール無添加, ショ糖(-), pH12の抽出液からの第一区分
4. エタノール無添加, ショ糖(-), pH12の抽出液からの第二区分

### 4. 白色沈殿とあんの色素成分との関係について

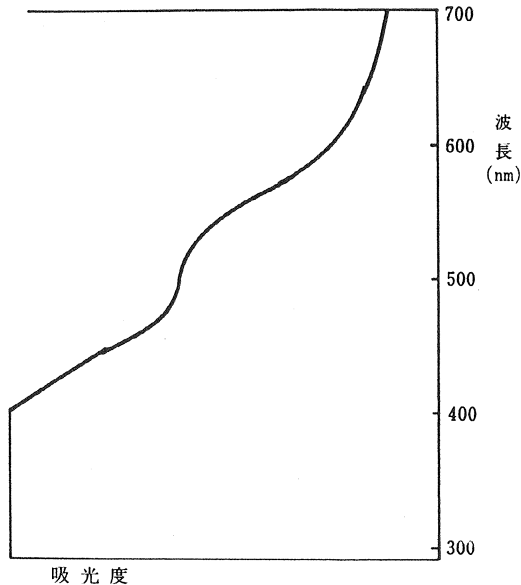
抽出液を低温(0℃)で遠心分離すると白色沈殿が生じ、これをアルカリ性にして加熱すると溶解して赤色を呈することから、この白色沈殿と溶液の赤色色素成分とは何らかの関係があると考え検討した。白色沈殿ができたのは次のような場合であった。

- 1) あんの加熱をオートクレーブ60分のとき(特にあんのpHを4~5に下げたとき)
- 2) あん抽出液(特にエタノール添加のものから得られたサンプル)を低温で放置したとき

3) あん抽出液のpHを4～5に下げたとき

4) あん抽出液をクロロホルムと振とうしたとき

エタノール5%添加, ショ糖(-), オートクレーブ60分処理した抽出液から分離した白色沈殿をアルカリ性にして加熱溶解した液(濃い赤色に着色)から, 不純物を遠心分離して除去した液の吸収曲線を第9図に示す。530nm付近に吸収があり, これは先に抽出液のpHを4～5に調整すると白色沈殿を多く生じ, この白色沈殿を除去すると溶液のpHを中性又は強アルカリ性に調整しても赤色に着色しなかったことから, 赤色の色素成分はこの白色沈殿物質と結合していると思われる。このことは, 白色沈殿が多くできると, 上澄液が淡黄色～橙色を呈することからも分かる。そして, この白濁物質はpHや温度変化によって溶解度が変動する水溶性たんぱく質のような高分子物質であり, アルカリ性になると包み込んでいた色素を放出し, 溶液の着色を促進させるのではないかと思われるが, これらの点については今後詳細な検討が必要である。



第9図 白色沈殿のアルカリ溶解液の吸収スペクトル

(エタノール5%, pH中性, オートクレーブ60分加熱からの  
白色沈殿のアルカリ溶解液)

## 要 約

あんの色調に及ぼすエタノール、ショ糖、pHおよび加熱処理の影響とあん抽出液の色調について試験した。

1. 生あんにショ糖とエタノールを添加した懸濁液を加熱すると、オートクレーブ（加熱温度120℃）による処理が30分まではpHを下げても、色調は明るくなる傾向を示したが、60分では著しいY%の低下がみられ、ショ糖存在下でエタノールと酸性pHの影響で濃色化し、水ようかんの着色促進と同様な結果を得た。

2. 生あんの懸濁液を加熱処理して得られた抽出液の吸収曲線は赤～赤褐色（520nm付近）、黄色～橙色（430nm付近）の2つに極大吸収を示した。あん抽出液を冷却したり、pHを4～5にすると白色沈殿を生じた。白色沈殿はアルカリ性にし加熱溶解すると赤色に変化すると共に520nm付近に吸収がみられることなどから、白色沈殿物質はあんの赤色色素成分と結合していると考えられた。

## 文 献

- 1) 南場ら：愛知食品工試年報，28，48（1987）
- 2) 南場ら：愛知食品工技年報，30，37（1989）
- 3) 南場ら：愛知食品工技年報，31，19（1990）