

# 褐変反応後のりんごの色の還元方法と官能評価について

北海道札幌啓成高等学校 理数科 (2023 年入学) 10 班

安藤 千晴 小川 梨乃 杉谷 そら

When polyphenol foods such as apples are cut and exposed to air for extended periods of time, a browning reaction occurs that causes them to turn brown over time. While there is currently much research on how to prevent the browning reaction, there is little research on how to restore the original color. Therefore, our objective was to clearly explain a method to restore the original color of apples that have turned brown to their original color and to make them tasty to eat. Since previous studies have shown that the browning reaction is caused by oxygen, we thought that we could restore the original color by using a reducing agent. In this study, we first investigated which reducing agents were effective, determined the minimum concentration at which the reducing agents would react, and evaluated the taste of the apples that had been subjected to these agents. Based on the results of the experiments and discussions, we found that reducing agents are effective in restoring the browning of apples, and that ascorbic acid, in particular, is the most effective. The concentration of ascorbic acid used should be 0.01 mol/L to 0.001 mol/L, and the taste of the apples should be improved.

キーワード：酵素的褐変反応、りんご、還元剤

## 1. 序論

りんごを切ると時間が経つにつれて茶色く変化する「褐変反応」が起こる。その変化による見た目が悪くなるのが食欲の落ちる原因になり、食品ロスにつながる可能性がある。そのため幅広い食品での褐変反応を防ぐ様々な方法が研究されている。(1)-(3) しかしすでに褐変したりんごの色を戻す方法はあまり知られていない。

そこで私達は本研究で、褐変したりんごの色を還元によって戻す方法を探り、見た目の改善やそれによる食品ロスの削減につなげていきたいと考えた。

本論文では、まずりんごを還元することができるのか知るため、様々な還元剤を用いて色の変化を調べ、最も効果的であり食べることができる還元剤に絞るとともに、色を変化させることができる最小の濃度を求める。そして還元剤の濃度ごとに人の五感によって評価する方法である「官能評価」を実施し、どのような種類でどの程度の濃度の還元剤が有効なのか調べる。

## 2. 酵素的褐変反応について

### 2.1 定義

主にポリフェノール食品で起きる酸化によって色が変わる反応のことである。本論文で私たちは酵素的褐変現象のみを褐変反応と呼び、非酵素的褐変反応とは区別して考えるものとする。

### 2.2 褐変現象のしくみ

酸化を促進する酵素(ポリフェノールオキシダーゼ)と色素成分(ポリフェノール類)が切断されたり擦り潰されたりして仕切りとなっていたものが破壊されて混ざり合い、空気中の酸素と色素成分の結合が促進される。それによりポリフェノール類が酸化して色が変わる。

## 3. りんごの色の評価方法について

実験にて撮影した写真の色の評価方法は以下の通りに行った。撮った写真のりんごの一部をモノクロに加工し、その Gray-Value(濃淡値)を Image-J (画像の色や大きさを数字で調べられるソフト)を使って数値化し、選択した部分全体の Gray-Value の平均値を求めた。本研究ではこの作業を色の解析と呼んでおり、同じ個体の写真では同じ場所を切り出して評価を行った。

## 4. 【実験 1】還元剤の効果を調べる

### 4.1 実験目的

褐変反応が起こって変わったりんごの色を還元剤を用いて戻すことができるのか調べるため。また一番反応に有効な還元剤を調べ今後の実験に繋げる。

### 4.2 実験内容

#### 4.2.1 実験材料

- (1)りんご：市販のサンふじりんごを購入し使用
- (2)アスコルビン酸：市販のヘルシーカンパニー ビタミン C300 g L-アスコルビン酸 100%食品

添加物規格を使用

(3)塩化スズ：一級品を使用

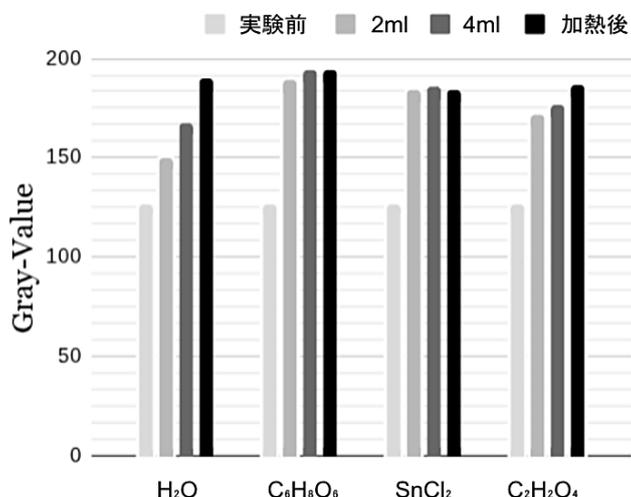
(4)シュウ酸：一級品を使用

#### 4.2.2 実験方法

精製水で作成したアスコルビン酸水溶液 0.1mol/L、塩化スズ水溶液 0.1mol/L、シュウ酸水溶液 0.1mol/L と 50mL の精製水を用意した。購入したりんごをすりおろし器ですりおろし、5g ずつ量り取り 4 つの蒸発皿に移した。先ほど用意した水溶液をそれぞれ 2mL ずつ駒込ピペットで量り取り、別々の蒸発皿に入れた。5 分後、先程と同様にそれぞれの水溶液から 2mL ずつ駒込ピペットで量り取り先ほど入れた蒸発皿と同じものに入れた。5 分後、シュウ酸の反応を促進させるためにすべての蒸発皿を 30 秒加熱した。また、①すりおろしたりんごのみ（実験前）、②それぞれの薬品をりんごに 2mL 加えたあと、③それぞれの薬品を 4mL 加えたあと、④加熱したあと、の 4 回りんごの写真を撮り、それぞれの薬品を加えたりんごの色の解析を行った。

#### 4.3 結果

グラフ 1 は、各過程でのりんごの色の変化を溶液ごとに色を変えて Gray-Value で表したものである。このグラフでは Gray-Value の値が大きければ大きいほど白に近似していくことを表している。このグラフから、実験前と 2ml 加えた後の値を比べると、それぞれ水は 23.9、アスコルビン酸は 62.5、塩化スズは 57.8、シュウ酸は 45.4 それぞれ上昇した。また実験前と加熱後の Gray-Value を比較すると、水は 63.7、アスコルビン酸は 67.8、塩化スズは 57.3、シュウ酸は 59.8 とそれぞれ上昇した。



グラフ1 溶液ごとの各過程のGray-Valueの変化(n=1)

結果より 2ml の溶液を加えた後の Gray-Value

値の上昇を比較すると、水に比べてどの酸化剤を溶かした水溶液も大きく値が上昇していた。また、実験前と加熱後の Gray-Value 値の上昇を比較すると、還元剤としてアスコルビン酸を使用したときの値が、もとのりんごの色の Gray-Value に最も近くなっていた。

以上より、褐変反応によって変色してしまったりんごは、還元剤によって還元することで Gray-Value を褐変反応前のりんごの色の値に戻すことが可能であることがわかった。また、今回用いた 3 種類の還元剤の中で、褐変反応によるりんごの変色をもとに戻すのに適しているものはアスコルビン酸であると考えた。

実験に使用する薬品をアスコルビン酸に絞り、大きく味を変化させずに色を戻せるアスコルビン酸水溶液の濃度を求めたいと思い、次の実験を行った。

### 5. 【実験 2】 反応する還元剤の最小濃度

#### 5.1 実験目的

どの濃度のアスコルビン酸水溶液が有効に、かつ水溶液自体の味を薄く作ることができるのか調べる。

#### 5.2 実験内容

##### 5.2.1 実験材料

- (1)りんご：市販のサンふじりんごを購入し使用
- (2)アスコルビン酸：6.還元剤の効果についての実験で使用したものと同じもの

##### 5.2.2 実験方法

0.1mol/L のアスコルビン酸水溶液を作り、さらに 10 倍、100 倍、1000 倍希釈をして、0.01mol/L、0.001mol/L、0.0001mol/L のアスコルビン酸水溶液を用意した。一辺が 2cm のさいの目状に切ったりんごを用意し、先に用意したアスコルビン酸水溶液の各濃度をそれぞれりんご 8 個ずつにかけて写真を撮り、5 分間おいて還元反応を進行させ、再度写真を撮った。

#### 5.3 結果

以下の写真 1 から 4 はそれぞれアスコルビン酸の濃度別で分類しており、褐変したりんごに溶液をかける前後の様子を矢印の前後で表したものである。0.1mol/L のアスコルビン酸水溶液では溶液をかける前後の 8 つのりんごの Gray-Value の平均の変化量は 8.56 上昇、0.01mol/L の Gray-Value の平均の変化量は 9.36 上昇、0.0001mol/L の Gray-Value の平均の変化量は 7.40 上昇した。一方、0.0001mol/L の Gray-Value の

平均の変化量は 5.02 下降した。また目視では 0.1mol/L から 0.001mol/L の濃度では目視でもさしいの目状に切ったりんごの角の褐変による変色が褐変前のりんごの色に戻っているのが確認された。

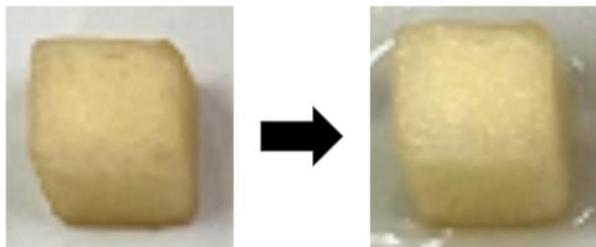


写真1 0.1mol/Lでのりんごの色の変化

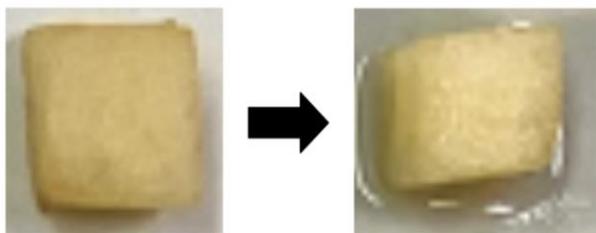


写真2 0.01mol/Lでのりんごの色の変化

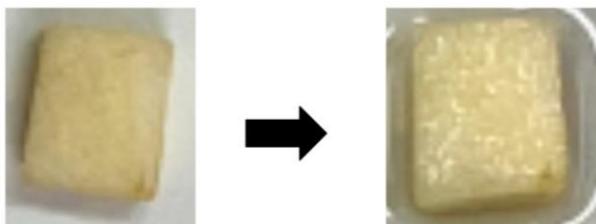


写真3 0.001mol/Lでのりんごの色の変化

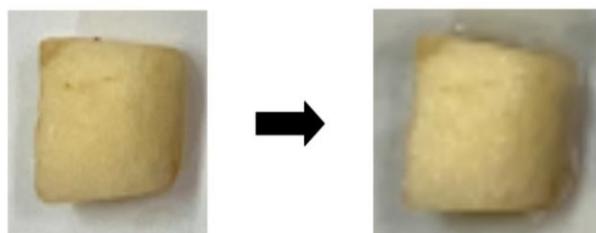


写真4 0.0001mol/Lでのりんごの色の変化

#### 5.4 考察

褐変反応によって変色したりんごの色を戻すことが可能な必要最低限のアスコルビン酸の濃度を考える実験について次のように考察した。

結果よりアスコルビン酸水溶液の濃度が 0.1 ~ 0.001mol/L であるとき Gray-Value の変化の観点でも、目視でも褐変反応を起こす前のりんごの色に近くなっていることがわかった。このことから褐変してしまったりんごの色を戻すのに必要なアスコルビン酸のモル濃度は 0.001mol/L 以上であり、0.0001mol/L 以下では十分に色を

戻すことが難しいことが考えられる。

色を戻すことができる最小の濃度を知ることができたので、アスコルビン酸を加えて色を戻したりんごの味がどのように変化するかを調べるために以下の官能評価を行った。

### 6. 【実験3】還元剤の濃度別の味の評価

#### 6.1 実験目的

アスコルビン酸水溶液をかけ、褐変してしまったりんごの色をもとに戻した後にどのように味が変化するか、また美味しいのかどうかを官能評価によって調査する。

#### 6.2 実験内容

##### 6.2.1 実験材料

- (1)りんご：市販のサンふじりんごを購入し使用
- (2)アスコルビン酸：6.還元剤の効果についてでの実験で使用したのと同じもの

##### 6.2.2 実験方法

水道水で作成した 0.01mol/L、0.001mol/L のアスコルビン酸水溶液と水道水 100mL を用意した。0.1mol/L のアスコルビン酸水溶液は酸味が強すぎてりんごの味に変化が出すぎるため除外した。購入したりんごを写真 5 のような形を 30 個作り、切り出したりんごを無作為に 10 個ずつ 3 つの紙皿に分けた。その後 3 つの紙皿にそれぞれ 0.01mol/L、0.001mol/L のアスコルビン酸水溶液、及び水道水を全体が浸るように上から注いだ。10 分後、それぞれの液から全てのりんごを取り出し、上を向いていた面を残して薄く切る。3 つの濃度で 1 セットとして 10 セット用意する。無作為に選んだクラスメイト（男子生徒 5 名、女子生徒 5 名）に水道水のかかったりんご、0.01mol/L のアスコルビン酸水溶液のかかったりんご、0.001mol/L のアスコルビン酸水溶液のかかったりんごの順番で食べさせた。味を甘さの強さ、酸味の強さ、りんご自体の味の濃さを強いものから 10 点、5 点、0 点の 3 段階の点数をつけ評価してもらった。

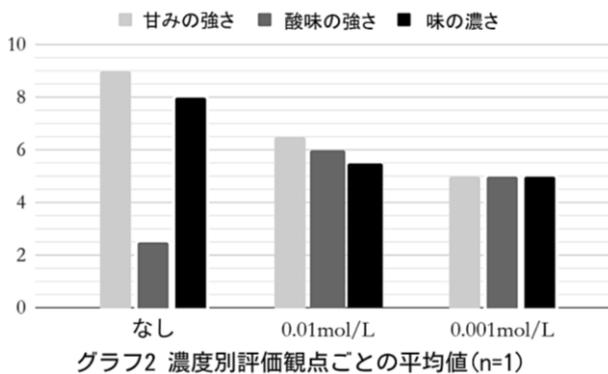
また、褐変してしまったりんごの色が戻っているか確認するためにそれぞれの濃度で三枚の写真(切った直後、褐変後にそれぞれ水溶液をかけて 10 分後)を撮り色の解析を行った。また写真は同じ場所、同じ画角、同じ明るさで撮った。



写真5 実験3で用いたりんごの形

### 6.3 結果

以下のグラフ 2 は甘みの強さ、酸味の強さ、味の濃さの観点ごとに平均点を示し、アスコルビン酸の濃度別でまとめたものである。水道水のみをかけたりんごの味の評価の平均点は、甘みの強さが 9 点、酸味の強さが 2.5 点、りんご自体の味の強さが 8 点だった。0.01mol/L のアスコルビン酸をかけたりんごの味の評価の平均点は、甘みの強さが 6.5 点、酸味の強さが 6 点、りんご自体の味の強さが 5.5 点であった。0.001mol/L のアスコルビン酸水溶液をかけたりんごの味の平均点は、甘みの強さが 5 点、酸味の強さが 5 点、りんご自体の味の強さが 5 点であった。



### 6.4 考察

アスコルビン酸の濃度別での味の評価について次のように考察した。

0.01mol/L は酸味が強く、また甘さや味の濃さが少し薄れると感じる人が多い。

0.001mol/L では 0.01mol/L に比べて酸味が少なく、甘さや濃さも薄く感じられる。

0.01mol/L は比較的甘みを感じられるが、酸味が強くなる。0.001mol/L では全体的な味のバランスは良いものの味が全体的に薄くなる。

以上から、酸味が強いのを気にせず味の濃さを求める人は 0.01mol/L のアスコルビン酸水溶液を、味が薄いのを気にせず全体的な味のバランスを求める人は 0.001mol/L のアスコルビン酸

水溶液を使って見た目が良いりんごを食べることができると考えた。

### 6.5 課題

りんごを食べてもらう順番を、水をかけたもの、0.01mol/L、0.001mol/L としたことで 0.01mol/L の強い酸味が残って 0.001mol/L の味が薄く感じられてしまい、味を正しく評価できていなかった可能性があった。

## 7. 結論と今後の課題

本研究を通して、褐変してしまったりんごの変色は、還元剤を使うことで元に戻すことが可能であり、特にアスコルビン酸が色を戻すのに最も適していることがわかった。りんごの色をもとに戻すために必要なアスコルビン酸の濃度は 0.0005mol/L 以上であり、官能調査より 0.001~0.01mol/L の範囲が、美味しく食べられる可能性のある濃度であると考えられる。

今後の課題としては、実験 3 で行った官能調査の調査方法を見直し、より正確な味の評価を得ること、アスコルビン酸以外でもりんごの褐変による変色を元に戻すことができ、なおかつ食用可能な還元剤を探すこと、りんごの品種によって還元剤の効果に違いがあるかどうかを追求していきたい。

## 8. 謝辞

課題研究を行うに当たり酪農学園大学の北村浩先生、守屋大樹先生、上野敬司先生、北海道札幌白石高等学校の藪本忍先生、北海道大麻高等学校の山口由人先生、市立札幌旭丘高等学校の大宮祐男先生、本校の伊藤崇由先生、村田祐亮先生。私達に多くの意見やアドバイスをくださり、本当にありがとうございました。

## 9. 参考文献

- (1) 村田容常, 酵素的褐変とその制御, 化学と生物 2007, 45, pp.403-410.
- (2) 杉田倭子, リンゴの褐変化とビタミン C の関係, 食物学会誌, 1964, pp.16.9-15
- (3) 武藤雅之, 深沢立太郎, 貯蔵褐変植物の緑色還元方法, 特許第 3082980 号