

食塩水がりんごの 褐変を防ぐのはなぜか

●インターネットの通説を仮説実験的に検証

塚本浩司 千葉・千葉科学大学教授
藤原龍信 千葉・千葉科学大学3年



研究のきっかけ

ある日、私（塚本）の理科教育法の授業を受けている藤原龍信くん（当時大学2年生）が「〈りんごの褐変の研究〉について相談にのってほしい」と研究室を訪ねてきました。

りんごをカットしてしばらく放置すると、果肉の部分が赤茶けた色に変色してしまいます。この現象を「^{かっぺん}褐変」というのだそうです。

彼によれば、私とは別の先生（伊永隆史教授）が担当する化学の授業で、「中学理科の授業で化学分野を教える題材を考えてプレゼンせよ」という課題が与えられたのだそうです。藤原くんは、「中学校で扱うような物質を使った身近な現象はな

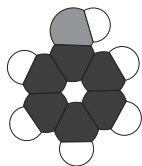
いか」と考えた結果、「そういえば、りんごは食塩水で変色が防げると聞いたけどなんでだろう？ これについて調べれば、ちょうどいい教材になるかもしれない」と思って調べて、発表したのだそうです。

すると、伊永教授がその発表をととても面白がってくれて、「ぜひ塚本先生のところに相談に行って、研究を続けるといいよ」と勧めてくれたというのです。伊永先生は化学の専門家なのですが、「このテーマは化学研究の観点から掘り下げるより、理科教育の観点から掘り下げたほうがきっと面白くなるに違いない」と感じたのだと思います。そこで、理科教育が専門である私のところに相談に行くことを勧めてくれたのでしよう。

りんごの褐変のメカニズム

藤原くんが調べたところによると、このりんごの褐変というのは、りんごに含まれるポリフェノールという成分が、酸素分子と結合（酸化）することによって起こるのだそうです。

ポリフェノールというのは〈たくさんのフェノール〉という意味で、下図のようなフェノール基 (C_6H_5OH) という構造がたくさんくっついたものの総称です。



フェノールの構造

紅茶が赤いのも、もともとは緑茶に含まれているポリフェノールの一種、カテキン類が酸化して、別のポリフェノールであるテアフラビンに変化することによって赤くなったものです(木村進・中村敏郎・加藤博通・編著「光琳テクノブックス 18 食品の変色の科学」株式会社光琳〔1995年10月30日〕 p 78)。りんごが褐変するのもこの紅茶の場合と同じで、りんごに含まれるポリフェノールが酸化して、赤茶けた別のポリフェノールに変化することによっておこるのです。

リンゴの褐変を防ぐのはナトリウムイオン？

ところで、〈リンゴの褐変を防ぐには塩水に浸すのが有効だ〉ということは、わりとよく知られていることではないでしょうか。遠足のお弁当に食塩水につけたリンゴを持って行った経験のある人は多いと思います。リンゴが褐変を防ぐ理由をインターネットで検索すると、「食塩水に含まれるナトリウムイオンによる」という説明が多くヒットします。どうやら、〈ナトリウムイオンが、りんご中のポリフェノールを取り囲んで酸素分子に触れるのを防ぐので褐変が起きない〉ということのようです。

これが本当なら、ナトリウムイオンを含む他の電解質水溶液でも褐変を防ぐことができるはずで。たとえば重曹(NaHCO_3)を水に溶かした重曹水もナトリウムイオンを多く含んでいま

す。そこで藤原くんはためしに、重曹水にカットしたリンゴを浸してから、外に出して様子を観察してみたのだそうです。

さて、その結果はどうだったでしょうか？

予想

- ア. 重曹水も食塩水と同じようにリンゴの褐変を防いだ。
- イ. 食塩水ほどの効果はなかった。
- ウ. そのほか。

比較のために、重曹水以外に食塩水や水道水に浸したリンゴもまじえて観察してみました。

30分後には、何にも浸さなかったリンゴはかなり褐変しているのに対して、食塩水に浸したリンゴは白いままでした。一方、重曹水に浸したものと水道水に浸したものは少しだけ褐変しました。

水道水に浸しただけでも、表面はある程度空気とは遮断されるので、酸化を防ぐ効果はあります。〈重曹水につけたリンゴの褐変は水道水とほとんどかわらない〉ということは、重曹のナトリウムイオンは、ほとんど褐変を防ぐ役割をしていないということになります。

インターネットで調べると、「レモン汁を入れた水にもリンゴの褐変を防止する効果がある」という情報もヒットします。

レモンの場合、「レモン汁に含まれるビタミンCが先に酸化して酸素を奪うことで、結果的に変色を防ぐ」ということです。藤原くんはそれについても実験を行ってみたようですが、ビタミンCの濃度が薄かったのか、水道水とかわらないという結果だったとのことでした。

さらなる実験、その結果は……

ここまでが藤原くんが授業でおこなったプレゼンです。

そこで私はさらに、ナトリウムを含むいろいろな電解質溶液で実験してみることを提案しました。それから、レモン水についても、濃度を濃くするためにビタミンCそのもの（アスコルビン酸）の水溶液で実験して見るよう提案しました。

藤原くんは、化学系の手束聡子先生の研究室で試薬をわけてもらったりして、重曹水、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) 水溶液、アクエリアス（成分表示にNaの記載があった）でさっそく実験して結果を持ってきました。どれも30分後には同じ程度の褐変がおきてしまっていました。

これらの結果から考えて、やはり「ナトリウムイオンが褐変を防ぐ」という説はかなりあやしいと考えられます。

また、藤原くんはアスコルビン酸と炭酸水について実験した結果も持ってきてくれました。藤原くんによると、「炭酸水にも褐変を防ぐ効果がある」という情報がネットにあったそうで

す。濃度を濃くしたためか、アスコルビン酸には効果が見られましたが、炭酸水では効果が見られません。どうやらこれもあやしそうです。

私はナトリウムイオンとアスコルビン酸についてのみ提案したのですが、藤原くんは食塩水に含まれているもうひとつのイオン、塩素イオンにも注目して実験していました。塩素イオンが含まれる塩化カリウム (KCl)、塩化マグネシウム (MgCl₂)・塩化カルシウム (CaCl₂) の水溶液でも同様の実験を行って、その結果を持ってきたのです。

さて、どうでしょう。塩素イオンを含む水溶液は、リンゴの褐変を防ぐことができたでしょうか？

予想

- ア. 褐変を防ぐことができた。
- イ. 褐変を防ぐことはできなかった。
- ウ. 防ぐことができたものも、できないものもあった。

その結果は……こんどはどれも、30分たっても一切褐変しませんでした。

藤原くん、なかなか鋭いです。どうやらリンゴの褐変を防いでいるのはナトリウムイオンではなく塩素イオンのようです。

褐変を防ぐのは塩素の漂白作用か？

ところで、塩素というと〈漂白作用〉が思い浮かびます。塩素が水に溶解すると次亜塩素酸 (HClO) という物質になります。これが分解するときに放出される酸素分子が色素を構成する分子を酸化して無色にするのです。しかしそうになると、塩素はむしろリングのポリフェノールを酸化して、褐変を促進するようにも思えます。それとも、一旦リングを褐変させ、さらに強い酸化作用で褐変したリングを漂白しているのでしょうか？ そのような疑問を持った私は、藤原くん、市販の漂白剤でも実験してみることを提案しました。

漂白剤には塩素系の他に酸素系、還元系などがあるようです。今回は塩素系のハイター (NaClO) および酸素系のワイドハイター液体タイプ (H_2O_2) とワイドハイター粉末タイプ ($2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$)、さらに塩素を含む洗剤サンポール (HCl) も使って比較実験してみました。結果は以下のとおりです。

塩素を含むサンポールとハイターは、それぞれ30分後、25分間後まで白いままでしたが、酸素系の粉末ハイター (Na_2CO_3) は13分ほどで褐変しました。ほぼ水道水と同じです。また、酸素系の液体ワイドハイター (H_2O_2) は10分で褐変しています。塩素系漂白剤は褐変を防ぎ、液体ワイドハイターなど酸素系は褐変を早めるという結果です。

塩素系漂白剤にも酸化作用があるのに、ポリフェノールを酸

化させて褐変させないのはなぜでしょうか？ もしかしたら、塩素系のハイター（NaClO）は、一度褐変したリング（酸化されたポリフェノール）をさらに酸化して漂白しているのでしょうか。

そこでワイドハイター（酸素系）で褐変させたリングをハイター（塩素系）に漬けて漂白してみることにしました。その結果、リングは徐々に白くなっていき、かなり元の色に近づきましたが、完全に元通りにはなりませんでした。

この結果からは、いったん褐変したものをさらに漂白しているのではなく、塩素イオンが直接リングの褐変そのものを防いでいるように思えます。

学術的な研究の存在

私は、この実験と並行して、図書館でりんごの褐変に関する文献調査をおこなうことも提案していました。するとインターネット上とは違い、リングの褐変を防ぐ理由にナトリウムイオンをあげているものは一冊もみつけることができませんでした。科学入門書・啓蒙書などでは、〈塩水がポリフェノールの酸化を促進する酵素の働きを抑える〉というような記述にとどまり、ナトリウムイオンに言及しているものはみつからないのです。

そんな中、食品加工貯蔵学が専門の村田^{まさつね}容常教授（お茶の水

女子大学)が、リングの褐変について研究し学術論文をいくつも発表していることを藤原くんが見つけてきました。

村田教授の研究によると、リングのポリフェノールは、同じくリングに含まれるPPO(ポリフェノールオキシダーゼ)という酵素の働きによって酸化されるそうです。PPOは2つの銅原子(イオン)を持っていて、この銅原子(イオン)を中心とした反応によって、ポリフェノールを酸化するのですが、塩素はこの銅イオンと結合して、PPOの働きを阻害してしまうのだそうです(多少化学的な知識が必要なので、説明を簡略化していますが、詳しいことが気になる方は、村田容常「酵素的褐変とその制御」『化学と生物』Vol.45.No6.2007をご覧ください。インターネット上にもPDFファイルが公開されています)。

村田教授の研究は、私たちがおこなった実験結果を裏付けています。おそらくインターネット上で見かける「ナトリウムイオンが褐変を防ぐ」という記述は、最初に誰かが、入門書の「塩が取り囲む」という記述を「ナトリウムイオンが取り囲む」と誤解して書いて、それがコピペされて広まったのではないのでしょうか。

おわりに

本稿は、もともと藤原くんが論文として書いたものを、塚本が研究物語として全面的にリライトしたものです。そこで、文

章は塚本の一人称になっていますが、内容的は藤原くんの書いたものをベースにしており、実験も藤原くんが一人でおこなったものであることをお断りしておきます。

りんごの褐変を食塩水が防ぐメカニズムについては、村田教授による詳細な研究があるので、学術的な知見を付け加えるものではありません。しかし、身近な現象を解き明かす研究過程を私たちは楽しむことができました。それを追体験する仮説実験的な研究物語として楽しんでいただけたらと思ったのですが、いかがでしょうか。

*現在の化学教科書では、「塩素イオン」ではなく、「塩化物イオン」と表記することになっているようです。しかし、本稿ではあえて「塩素イオン」と記述しました。科学入門教育では、「塩素イオン」という呼び方のほうが適切だと思うからです。

藤原くんの研究を最初に評価してくださり、塚本のところへ来るように勧めてくださった伊永隆史教授、実験室の試薬を提供してくれた手束聡子講師（以上千葉科学大学）、化学的な知識について相談にのってくださった武藤実佐子さん（NPO法人楽知ん研究所）、坂下佳耶さん（千葉県立高校）、このレポートの初期の原稿をおもしろがってくれた吉野由起さん（東京都立高校）、改稿にあたって助言をくださった増井 淳さん（編集者）に感謝します。