

筍罐詰の白濁に関する研究

鈴木 保 治
三 島 公 子

Studies on the white clouding in a can of boiled bamboo sprout.

Yasuji Suzuki and Kimiko Mishima

Summary

White clouding that occurs in a can of boiled bamboo sprout is that of the liquor in the can and the contents suffer no change for it, though it may give a look that they are spoiled. Canned bamboo sprout mentioned above is in perfectly good condition, while it cannot keep its original shape when spoiled. Clouding of liquor should be sharply distinguished from the spoilage. In the case of highly developed clouding, white gel-like substances are seen crowding in the liquor. We collected and dried these substances and analyzed them and found that dried matters contained 60% of tyrosin in them. As for the amount of nitrogen, total nitrogen was average 2% more than nitrogen of tyrosin. By means of paper chromatography 12 kinds of amino acid (aspartic acid, glutamic acid, glycine, asparagine, threonine, alanine, tyrosine, valine, phenylalanine, leucine, lysine, arginine) and 3 kinds of sugar (glucose, sucrose and fructose) were detected in the can liquid. In the white cloudy materials were detected 7 kinds of amino acid (glutamic acid, glycine, asparagine, alanine, tyrosine, phenylalanine, leucine) and 3 kinds of sugar (glucose, sucrose and fructose). We hydrolyzed them 3% sulphuric acid and then detected 3 kinds of sugar (glucose, arabinose and xylose) in the hydrolysates by means of paper chromatography.

緒 論

筍罐詰に於て一般に白濁といわれるものは罐詰内の液汁が白く濁ってくるのであるが、風味等には変化がなく、勿論筍自体は正常な状態を保って居り変敗とは関係がない。然し白濁故に外觀悪く、又腐敗と間違えられ易い。筍が崩れかきによって正常な形態を保たない罐詰については福本、岸等①は酵素の reactivation によるものであろうとし、志賀、岡屋②は筍を崩れかきする細菌を分離したが、この様な罐詰と白濁罐詰とは全く異なるものである。白濁の著しいものになると液汁中に豆腐の崩れた様なゲル状の白濁物が一面に生じてくる。これまでこの様な状態は単に筍中のチロシンが罐詰液汁中に溶出しそれが析出した為であるといわれてきたが、藤井③は白濁物はチロシン以外

に有機無機物を含有し、それ等がコロイド状にある様に思われると報告した。

我々も又白濁罐詰を得ることができ、若干の研究を行ったのでその結果を報告する。

実験の部

1. 白濁物質とチロシン

白濁物質はこれまで単にチロシンとのみいわれて来たが藤井^③は白濁物質及び罐詰筍表面に附着せる粘質物には無水物中2~3%のチロシンを、罐詰筍内部の白色物には90%のチロシンを認めたと報告している。当校においては毎年筍罐詰を試作しているが白濁罐詰は一度も発生した事が無い。

但し水晒操作をしていないのでその為か罐詰液汁は透明であるが筍の表面に一面にシモフリ状に白色物質が固着したものが生ずる事がある。この白色物中には表4の如く85~90%のチロシンがあった。但しこの白色物は粘質物では無かった。

白濁罐詰研究の為にN工場とH工場がボイル時間と水晒時間を種々変えて試作した罐詰の中に白濁の発生したものを得る事が出来た。この中白濁の激しいものは液汁全体が豆腐の崩れた様な状態となっていたが、液汁濾液は淡黄色透明で何れもPH5.6附近を示し筍も良好な状態である。之等白濁罐詰の液汁より白濁物質を濾別し、良く吸引して50~60°Cで乾燥、デシケーター中に数日放置してから白濁乾燥物質として秤量した。結果は表1の如くである。試験罐詰は2号罐入である。

Table 1. Amount of white cloudy material in the liquid of can of boiled bamboo sprout packed in No.2 can. (Japanese can size: 101.5mm×121mm.)

* No.	Blanching in boiling water (min.)	Soaking in Cold water (hrs.)	Content of white cloudy material (gr.)
1	80	6	0.35
2	40	6	0.67
3	40	12	0.15
4	40	0	0.56
5	40	0	0.61
6	80	12	0.18
7	60	15	0

* No.1~3 : N factory ; No.4~7 : H cannig factory

上表に見られる如く最高0.67gの白濁物があったが、この様に多量なものは少ない。白濁物の量は水煮時間よりもむしろ水晒時間の長い程少なくなって居り水晒15時間では白濁は零である。然し表IIの様に24時間の水晒に於いても白濁のあるものもあり、又実際に水晒をしなくても白濁のしない場合もあるのであるから水晒の方法とか筍個々の相違によって白濁の発生する程度が異なる

ものと思われる。

以上述べた様な方法に於いて集めた白濁物質に就いてチロシンと総窒素を測定したが表Ⅱの如くである。

又罐詰液汁中のチロシン量については表Ⅲの如くである。

Table Ⅱ. Amount of Tyrosin and total Nitrogen in the white cloudy material.

No.	Blanching in boiling water (min.)	Soaking in cold water (hrs.)	Total N (%)	Tyrosin (%)	Tyrosin N (%)	Difference between total N and Tyrosin N
1	100	0	6.75	54.80	4.24	2.51
2	40	0	7.51	80.75	6.24	1.27
3	40	6	5.85	48.00	3.71	2.14
4	60	24	7.20	60.24	4.66	2.14
5	80	24	6.75	58.14	4.49	2.26

Tyrosin N was calculated as 7.73%.

Table Ⅲ. Amount of Tyrosin dissolved in the liquor of can of boiled bamboo sprout.

No.	Blanching in boiling water (min.)	Soaking in cold water (hrs.)	White cloudy material	Tyrosin in 100c.c. liquor (gr.)
1	10	0	none	0.12
2	40	0	a little	0.08
3	40	24	much	0.08

Table Ⅳ. Amount of Tyrosin in the whitish material fixed on the surface of boiled bamboo sprout packed in can.

No.	Tyrosin%
1	85
2	90

チロシンの定量は Folin and Marenzy ⑤の方法によりミロン反応の赤色を光電比色計で比色した。除蛋白剤として燐タングステン酸、トリクロール醋酸等は比色に影響を与え、又実際に除去困難であったので、塩基性醋酸鉛を用い、鉛を硫酸或いは硫酸ソーダで除いて定量したが無処理のものと比較して定量値は同一か、殆ど変化が無かった。

総窒素量はケールダール法（セミマイクロ）によった。

白濁物質中のチロシンは表Ⅱの如く平均60%であるが窒素量としてはチロシンの窒素量よりも総窒素の方が平均2%多い。従ってチロシン以外に種々の窒素化合物が白濁物質中に共存していると思はれる。水晒時間と白濁物中のチロシン量との関係については試料 No.2 に於てチロシン量が目立って増加している以外には何等一定の関係が見出されなかった。筍罐詰液汁中に溶解せるチロシンについては表Ⅲの如く0.08~0.12%で白濁の多量のものも白濁せぬものも之以上の差は無い様である。

この様に筍の罐詰液汁中に於いてはチロシンは0.1%前後を飽和点とし、殺菌、加熱等により之以上過剰に溶解したチロシンが罐詰の冷却されるに及んで徐々に析出しその際窒素化合物等を伴って所謂白濁物質を生ずるものと思はれる。

Ⅱ 筍罐詰液汁及び白濁物質中の遊離アミノ酸の検索

筍罐詰液汁及び白濁物質中の遊離アミノ酸をペーパークロマトグラフィーによって検索した。筍中の成分に関しては古くから多くの研究がありアミノ酸については古在⑥はチロシン、アスパラギンを分離、田部⑦はアスパラギン酸を得たが浸出再結中にアスパラギンがアスパラギン酸に変化した為であろうとし、三宅、田所⑧はチロシン、アスパラギンを分離、藤瀬⑨はチロシンを分離しアルギニンの存在を報告、高橋、横山⑩はチロシンを分離、藤井、浮田⑪、小清水、三井⑬、大西、石津⑭等はペーパークロマトグラフィーによって多数のアミノ酸を検出した。

(1) 筍罐詰液汁については用いた罐詰は当校試製罐詰で水晒をせず液汁は透明であるが筍の表面に一面にシモフリ状の白色物が附着していたものである。この液汁濾液に塩基性醋酸鉛を加えて沈澱を去り硫化水素で鉛を除き炭酸ガスで硫化水素を除き50°C以下で析出物を除きつつ濃縮する。濃縮物にアルコールを加えて上清をとり、再び濃縮次いで Neuberg and Kerb ⑭の方法により、アミノ酸を水銀塩として分離、硫化水素で水銀を除いてアミノ酸溶液を得た。之を濃縮して試料とした。

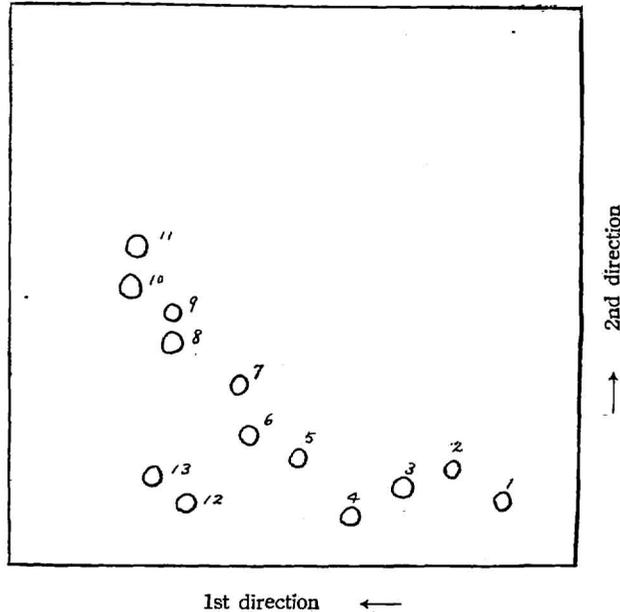
展開剤は一次元は0.1%アムモニアの30%水添加フェノール、二次元はブタノール：醋酸：水(4:1:1)。フェノールは一級品を再溜し178°~179°Cの溜分をとった。ブタノールは酸及びアルカリで数回洗滌して116°~117°Cの溜分をとった。濾紙は東洋No.50、二次元は40×40cm、一次元は3×40cmを用いた。展開は大體室温にて行い、発色は0.2%ニンヒドリンの水飽和ブタノールを用い、発色した各スポットを標準アミノ酸の一次元、二次元展開のスポットと相対的位置を比較して12種のアミノ酸に相当するスポットを検出し得た。Fig. Iの如くである。スポットNo.8は不明であり、又プロリンについては醋酸水銀処理前の濃縮物の時は黄色のスポットを認め、又相対的位置の比較に於いてもプロリンと思われたが、醋酸水銀処理後に於いては認め得なかった。かくて1)アスパラギン酸、2) グルタミン酸、3) グリシン、4) アスパラギン、5) スレオニン6) アラニン、7) チロシン、8) 未知、9) バリン、10) フェニールアラニン、11) ロイシン、12) リジン、13) アルギニンを検出した。

Fig. 1

Chromatogram of free amino acid in the liquid of can of boiled bamboo sprout.

1st direction 0.1%NH₄ phenol added 30%water.

2nd direction Butanol : acetic acid : water (4 : 1 : 1).



1. aspartic acid, 2. glutamic acid, 3. glycine, 4. asparagine, 5. threonine,
6. alanine, 7. tyrosine, 8. unknown, 9. valine, 10. phenylalanine, 11. leucine,
12. lysine, 13. arginine

(2) 白濁物質については分離乾燥せる白濁物 0.5g を一度温湯に溶解し低温で析出物を除きつつ濃縮、アルコールを加えて 3°C 前後に置き遠沈して上清をとり、濃縮し試料とした。一次元、二次元展開により Fig. 2 の如く、2) グルタミン酸、3) グリシン、4) アスパラギン、6) アラニン、7) チロシン、8) 未知、9) バリン、11) ロイシンに相当するスポットを検出し得た。

■ 筍罐詰液汁及び白濁物質中の糖の検索

ペーパークロマトグラフィーによって糖類を検索した。

筍中の炭水化物については多くの研究があり、三宅、田所⑧は北海道、東北地方のねまがり竹の筍について主要炭水化物ペントザンはキシランとアラバンで特に前者多く、糖分はグルコース、フラクトース、シュクロースと報告。小松、笹岡⑬は真竹筍より遊離ペントースを単離、又田中⑭は筍は一般に若き部分に多量の可溶性糖を含み、セルロース、ペントザンは老いたる部分に多い。神谷⑯は筍中の全還元糖は平均12.6%、セルロース、ペントザンの如き多糖類は上部より下部に多い。西岡⑰は真竹筍について筍上部には mono一、又は polysaccharide の含量最小と報告。馬場、大久保⑱は澱粉について筍より amylose 結晶及び amylopectin の割合を分別して、その存在を証明、又白濁液汁に amylase を作用させた後に於いても濁濁は消えないから 澱粉は白濁に大きな影

Fig. II

Chromatogram of free amino acid in the white cloudy material deposited in the liquor of can of boiled bamboo sprout.



2. glutamic acid, 3. glycine, 4. asparagine, 6. alanine, 7. tyrosine, 8. unknown,
9. phenylalanine, 11. leucine.

響を与えるとは考えられないと述べた。藤井、浮田^⑪は筍中の遊離糖類としてグルコース、フラクトース、シュクロース、キシロース、ラムノースを、大西、石津^⑫は罐詰筍液汁を透析して得た乳濁状粘質物を加水分解しキシロース、アラビノースを各々ペーパークロマトグラフィにより検出した。

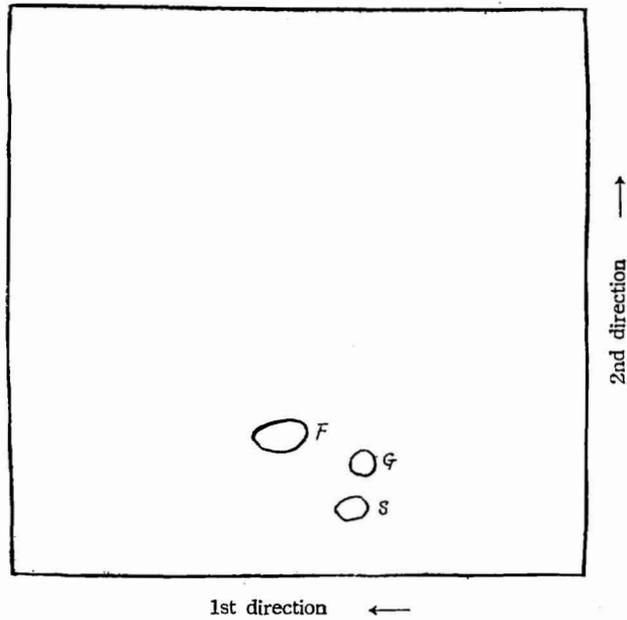
1) 我々は筍罐詰液汁を中性醋酸鉛で処理 50°C 以下で濃縮後アルコールを加え上清をとり、再び濃縮之を二度くり返し試料とした。

展開剤は一次元は30%水添加フェノール、二次元はブタノール、醋酸、水(4:1:1)、東洋濾紙 No.50、一次元は30×40cm、二次元は40×40cm を用いた。発色剤は Partridge^⑬の anilin hydrogen phthalate の外に平瀬、荒木等^⑭により提案された o. amino phenol 発色剤(o. amino phenol 0.15g, ethanol 20c.c., 50% (w/w) phosphoric acid 10c.c.)を用いた。o. amino phenol 発色剤はシュクロースを黄色にケトヘキソースをレモン黄色に発色鋭敏である。何れも標準の糖との相対的位置及び発色調を比較してシュクロース、グルコース、フラクトースに相当する3個のスポットを検出した。Fig. 3 の如くである。

2) 白濁物質については、1) 白濁物を多量の水に加熱しつつ溶解した液はわずかに白く濁っているが、沃度沃度加里溶液を加えると青色を呈する。2) このわずかに濁った溶液を5%硫酸酸性

Fig. III

Chromatogram of free sugar in the liquid of can of boiled bamboo sprout.



1st direction phenol added 30%water.
2nd direction butanol, acetic acid, water (4:1:1).
S sucrose, G glucose, F fructose

とし隣タングステン酸を加えると沈澱を生じ透明な液となるが沃度沃度加里を加えるとやはり青色を呈する。3) 白濁物質を溶解した液は、フェーリング溶液と加熱しても亜酸化銅の沈澱が認められなかったが白濁物を3%硫酸で分解したものについては赤色亜酸化銅の沈澱を生じた。

これ等の事から白濁物中には非還元糖、澱粉、其他の多糖類等の存在が予想されたのでペーパークロマトグラフィーによって糖類の検索を試みた。

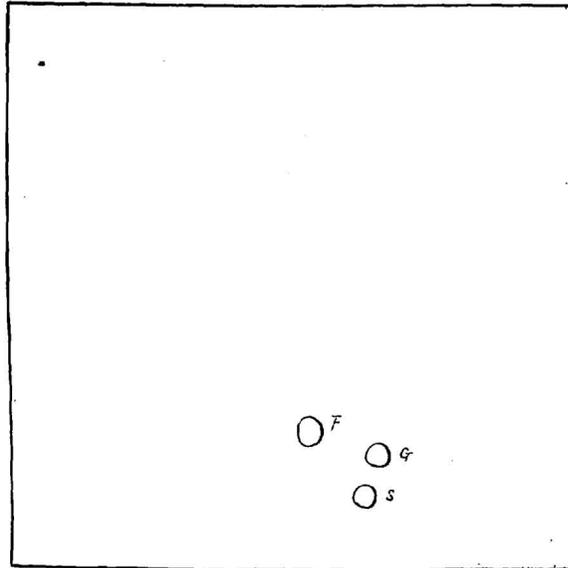
白濁物 0.5g を一度温湯に溶解、溶液を 50°C 以下で析出物を去りつつ濃縮、10倍量のアルコールを加えて 3°C 前後に置き、析出物を遠沈して上清を再び 50°C 以下で濃縮、試料とした。展開溶剤、発色剤等は前と同一、濾紙は東洋 No.50、一次元 3×40cm、二次元 20×20cm を用いた。

かくてシュクロース、グルコース、フラクトースを検出した。Fig. 4 の如くである。前にフェーリング溶液との反応に於いては、赤色の沈澱が認め得なかったが、還元糖の微量の為に観察し得なかったのではないだろうか。

3) 又白濁物 0.5g を 3%硫酸で加水分解し、バリタで中和、析出物を去りアルコールを加え沈澱を去り、上清を濃縮して試料とし、キシロース、アラビノース、グルコースを検出した。Fig.5 の如くである。

Fig. IV

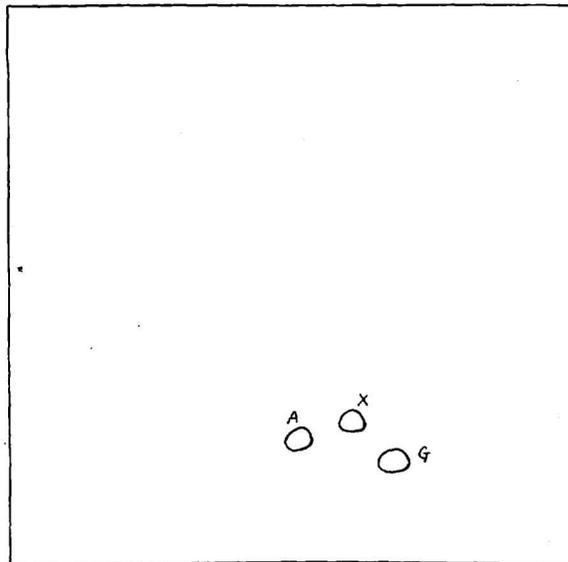
Chromatogram of free sugar in the white cloudy material.



S sucrose, G glucose, F fructose

Fig. V

Chromatogram of sugar obtained from hydrolysate of white cloudy material.



G glucose, X xylose, A arabinose

加水分解物としてアラビノーズ、キシロース、グルコース、を検出し得て之等の糖類を構成成分とする炭水化物が白濁物質中に存在するものと思われる。この様な炭水化物も筍液汁中に検出された遊離アミノ酸や遊離糖類と同じ様に筍より溶出され之等がチロシンの析出に伴われて、白濁物質を構成すると考える。

要 約

1. 白濁罐詰(2号罐)中の白濁物質の量は0.16~0.67gもあった。
2. 白濁せぬ罐詰の筍の表面にしもふり状に固着した白色物質中には乾物中85~90%のチロシンが在った。又筍罐詰液汁中に溶解せるチロシンは白濁罐詰においても白濁せぬ罐詰においても0.08~0.12%であった。
3. 白濁物質中には平均60%のチロシンが在るが窒素量に於いてはチロシンの窒素量より総窒素の方が平均2%多い。
4. ペーパークロマトグラフィーにより筍罐詰液汁及び白濁物質中の遊離アミノ酸と糖類を検索した。

A) 罐詰液汁中

遊離アミノ酸として、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、セリン、アスパラギン、スレオニン、アラニン、チロシン、バリン、フェニールアラニン、ロイシン、アルギニン、リヂンを検出した。

遊離糖類として蔗糖、グルコース、フラクトースを検出した。

B) 白濁物質中

遊離アミノ酸としてグルタミン酸、グリシン、アスパラギン、アラニン、チロシン、バリン、ロイシンを検出。

遊離糖類として蔗糖、グルコース、フラクトースを検出。

白濁物質を3%硫酸で加水分解して、グルコース、アラビノーズ、キシロースを検出した。

本研究に当り実験材料として罐詰等は当所沢山氏より提供された。ここに深く謝意を表する次第である。

文 献

- ① 福本、岸 : 科学と工業、24、283 (1950)
- ② 志賀、岡屋 : 本誌、2、1 (1952)
- ③ 藤井、浮田 : 醸工、31、48 (1953)
- ④ 藤井、浮田 : 醸工、31、443 (1953)
- ⑤ Folin and Marenzy : J. Biol.Chem., 83、89 (1929); Determination of the amino acids by Block (1938)

- ⑥ 古 在 : 東北、10、203
- ⑦ 田 部 : 薬学、1078 (明31)
- ⑧ 三 宅、 田 所 : 東北農紀、4、251
- ⑨ 藤 瀬 : 鹿児島高農、7、183 (1929)
- ⑩ 高 橋、 横 山 : 農化、15、280 (1939)
- ⑪ 藤 井、 浮 田 : 醸工、32、388 (1954)
- ⑫ 大 西、 石 津 : 武庫川女子大、1、165 (1953)
- ⑬ 小清水、 三 井 : 農化、30、65 (1956)
- ⑭ Neuberg and Kerb : Biochem. Z., 40, 498 (1912)
- ⑮ 小 松、 笹 岡 : Bull. C. S. J., 2, 57 (1927)
- ⑯ 田 中 : Anniv., 139 (1930)
- ⑰ 神 谷 : Anniv., 149 (1930)
- ⑱ 西 岡 : Anniv., 167 (1930)
- ⑲ 馬 場、 大久保 : 栄養と食料、160、6 (1953)
- ⑳ Partridge : Nature, 164, 443 (1949)
- ㉑ 平瀬、荒木、中西 : Bull. C. S. J., 26, 183 (1953)