フキ（水ブキ）水煮缶詰の変色防止に関する研究*

沢山善二郎　下田吉夫　奥　正和　松本熊市

Studies on the Control of Colour in Canned Butterbur, *Petasites Japonicus* MAXIM.

By Zenjiro Sawayama, Yoshio Shimoda, Masakazu Oku and Kumaichi Matsumoto

Summary

1) The contents of polyphenol in butterbur (fuki) are different according to the portions of stalk. The top portion near the leaf shows the largest amount, the middle portion less, and the basal part (the lowest) the least.

Also the colour has some corelation to the content of polyphenol. Yonger stalks of dark green colour contain polyphenol more than well-matured yellowish ones.

2) The amount of polyphenol may be lost about 90% by soaking in water for 72 hours, also pH value is downed to around pH 4.5.

3) Treating fuki with diluted HCl solution caused about the same effect as the one caused by soaking it in the water for 72 hours.

4) The tannin in butterbur was tested by the paper chromatography.

I　緒　　言

従来から行なわれているフキ水煮缶詰の製造はボイルして剝皮した葉柄をそのまま缶に詰めたのではフキに含まれるアクのためにどうしても色が暗色を呈してさえないから長時間水晒しを行なってフキのアク成分を流し出して後缶詰にしている．この水晒しは72時間も行なうことが基準となっている．そのため水質の悪い所では水の中の鉄分とフキのアクが作用して水晒し中に却って色が悪くなったりする場合がある．いずれにしてもこのような水晒し法はフキの鮮度保持の上からも改良すべきものと考えられる．

そこで我々は短時間の稀塩酸浸漬法によりフキ水煮缶詰の製造時間の短縮と品質の改良を目的として実験を行なったので結果を報告する．

II　実験材料および方法

水ブキは主として奈良県生駒郡平郡村産の缶詰原料を用い，その他市販の生食用のものを若干使用した．愛知早生は大阪府貝塚市清児産のもの，秋田ブキは本学農場にて採れたものを用いた．水晒し稀塩酸浸漬試験は常法に従い水ブキを10分間ボイルした後剝皮し約 30cm に切り揃えたものを用いてそれぞれ処理した．なお稀塩酸処理の条件は 0.05 ～ 0.07% HCl 浸漬 1 時間後水洗 1 時間乃至 1 時間半で温度はいずれも室温で行なった．

---

* 本報告の大要は昭和36年度園芸学会秋季大会にて発表した．

缶詰製造条件は処理後のフキを4号白缶に300g宛肉詰し，微量の銅塩を含む熱注液（Cuとして約25ppm）を満注し100°Cで5分間脱気した後巻締した．殺菌は105°Cで20分間行なった．

Polyphenol の定量は佐藤氏[4]の方法に準じてフキを50% MeOH と共に磨砕してから1時間温浸出する．これに5% H_3PO_3 溶液を添加して酸化を防ぎながら MeOH を除き一定量にする．次にその一部をとり nitrosophenol 法で発色させ，その赤色を日立のＥＰＵ-2Ａ型の spectro photometer を用い波長 510mμ で測定し，別に求めた pyrocatechin の標準曲線よりフキ polyphenol の mg% (pyrocatechin として）を求めた．サンプル 10ml + AcOH 0.5ml + 尿素 0.5g + 30% $NaNO_2$ 0.5ml 3分後 30% NaOH 5ml をかえる．

缶詰製品の色彩の測定は1cmの cuvette にフキ（３本宛）をいれ測定中の酸化を防ぐため0.1%アスコルビン酸を満したものを島津自記色彩測定器ＲＣ-Ⅲ型を用いて測定した．

フキタンニンのペーパークロマトによる同定は大島[1]，中林[5]氏等の方法に準じて行ない，80% MeOH で温浸し浸出液を炭酸ガス気流中で減圧濃縮したものを HCl 処理し鉄を除いた沪紙（東洋沪紙No.51A 30×30cm）に spot した．展開剤は1次に1% aq. $NaHSO_3$ 飽和phenol，2次に n-BuOH：AcOH：1% aq. $NaHSO_3$ = 4：1：5 の上層を，発色剤は0.5% $FeCl_3$MeOH 溶液を用いた．

Ⅲ 実 験 結 果

先ずフキ缶詰製品の色調を暗色化する原因に鉄イオンが関係していることを確認するために種々の濃度の鉄溶液に剝皮したフキを一夜浸漬して見た．結果は Table 1 に示す．

Table 1 The corelation between the darkening of fuki and the concentration of iron.

Soaking solution	Colour change after soaking over night
Tap water	no change
Water from well	darkened
0.1 ppm Fe solution	no change
0.2 〃	little darkened
0.5 〃	darkened
1.0 〃	remarkably darkened
2.0 〃	〃

この表からも明らかに 0.5ppm 以上の鉄が共存する場合に黒変の起こることが認められた．なお表にはあげていないが，同時に行なった実験でこの鉄とフキのアクとの反応はpHにより著しく影響をうけ中性～弱アルカリ性では黒変を生ずるが，pH4.5以下の酸性では黒変を起こさないことが認められた．

次にフキの MeOH 抽出物が，赤血塩と硫酸第二鉄で青藍色を呈することより polyphenol 系の物質が存在することが認められた．

更に Fig. 1 の如く佐藤氏の方法[4]に準じ nitrosophenol 法で発色させたものは pyrocatechin のそれと全く同様に 510mμ に吸収が認められるこ

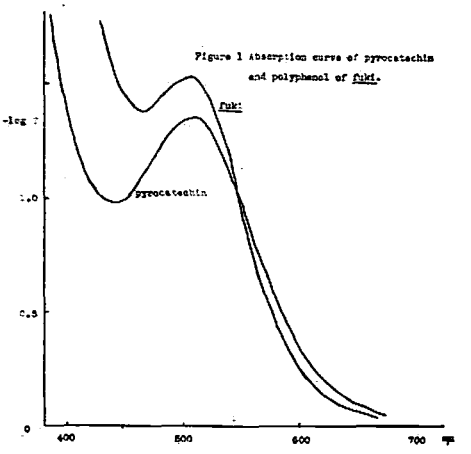


Figure 1 Absorption curve of pyrocatechin and polyphenol of fuki.

とから以下はフキのpolyphenolはpyrocatechin としての mg% で表すことにした.

Table 2 にフキの部位別，色調別の polyphenol 含量を調べた結果を示す.

先端部（葉柄の最先端），中間部，基部（葉柄の最下部）の三部位ではかなり poryphenol の含量に差異があり先端＞中間＞基部の順であった.

またフキの色調別では緑色の強いもの（若い葉柄）に多く黄色がかったフキ（老化した葉柄）に少ない傾向が見られた.

Table 2 The polyphenol contents in fuki stalk in relation to the portion and colour of stalk.

Portion	polyphenol contents.
Upper most end	52.7mg %
Middle part	28.2
Basal part	19.6
Yellowish in colour	28.1
Greenish in colour	33.8

Table 3 The polyphenol contents in regard to varieties of fuki.

Variety	Polyphenol contents
Mizu fuki	28.2mg %
Mizu fuki (in market)	91.5
Early Aichi	28.0
Akita fuki	40.0

Table 3 に 2, 3 の品種別の polyphenol 含量を示す.

この表で水フキの市販品（生食用の極く細いもの）の polyphenol 含量が特に多いことが判った.

また秋田フキも若干高い値が得られた.

Table 4 The change of polyphenol content and pH value during soaking in water.

Hour	First exp.		Second exp.		Factory exp.	
	pH	P.P. cont's	pH	P.P. cont's	pH	P.P. cont's
		mg%		mg%		
0	6.0	27.6	5.8	25.8	—	—
24	5.5	5.6	5.4	6.6	—	—
48	4.7	3.0	4.5	6.2	—	—
						mg%
72	4.8	3.0	4.3	5.0	4.6	6.0
after canning	4.9	3.1	4.4	3.4	4.6	4.9

Table 5 The change of polyphenol contents and pH value in fuki during the treatment of HCl solution.

Treatment	First exp.*		Second exp.**		Factory exp.*	
	pH	P.P. cont's.	pH	P.P. cont's.	pH	P.P. cont's.
		mg%		mg%		mg%
Before treatment	5.8	25.1	5.7	24.8	6.1	26.3
After HCl treatment	2.6	8.1	3.0	12.8	3.4	13.0
Washing by water	4.1	3.8	4.4	8.4	4.8	10.0
After processing	3.5	2.0	4.2	6.5	5.2	4.6

* 0.07% HCl used, ** 0.05% HCl used.

また72時間水晒中のフキの polyphenol 含量と pH の変化を調べた結果を示す.

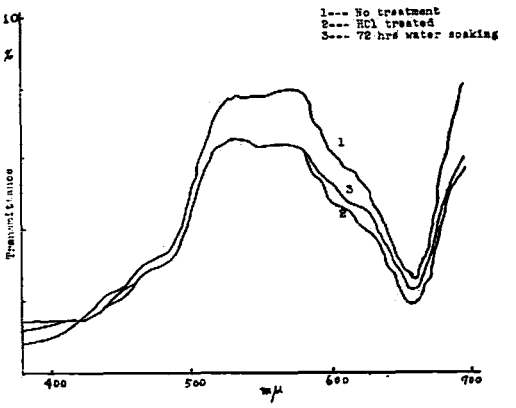
フキのpolyphenol含量は最初の24時間中に著しく減少するが，pHは48～72時間後に初めて4.5附近まで低下することが認められた．この pH の低下について詳細はまだ確めてはいないが，一応水晒中に繁殖するバクテリヤのためと考えられる.

次に稀塩酸処理中の polyphenol 含量および pH の変化を調べたのが Table 5 の結果である.

この表よりも明らかなように稀塩酸浸漬1時間，水洗い1時間～1時間半（いずれも室温）という短時間の処理で polyphenol 含量の減少， pH の4.5前後への低下という点で充分72時間水晒しするのと同様の効果が得られ，またフキ特有の香気の保持の点でも良好な結果が得られた．なお，Table 5 の中で工場試験の結果が若干劣ったのは使用した容器の関係でフキと稀塩酸液の比が1：2程度になり液量が不足気味であったためと考えられる．

Fig. 2 にフキ缶詰製品の色彩の測定結果を示す．この結果も稀塩酸処理を行なったものは72時間水晒ししたものと良く一致した傾向を示し，ＣＩＥ表示法による主波長は 565mμ であった．一方無処理のものは前二者と若干異なったカーブを示しＣＩＥ表示法による主波長は，566.5mμで主波長として1.5mμの差が認められた．更に無処理区と処理2区の間に570mμ附近のピークに差異が認められる．このピークは希塩酸処理，72時間水晒しの両区にも認められるが，両区とも無処理区に比しかなり減少していることから polyphenol 系物質に起因するものと考えられ缶詰製品の暗色化に関係があるものと推定される．

Figure 2. The colour analysis of canned fuki.



以上フキのアク成分である polyphenol 系物質に関しての実験を行なってきたが，この polyphenol 系物質は恐らくタンニンの一種であろうと考えられる．しかし現在までにフキの成分に関する研究は殆んど行なわれておらず，僅かに栗原氏[2)3)]等のフキノトウの成分に関するものが認められるにすぎない．そこで我々は大島氏等の植物タンニンのペーパークロマトによる分類を用いてこの polyphenol 系物質の同定を行なって見た．結果を Fig. 3 に示す．

Figure 3. Paper chromatogram of tannins.

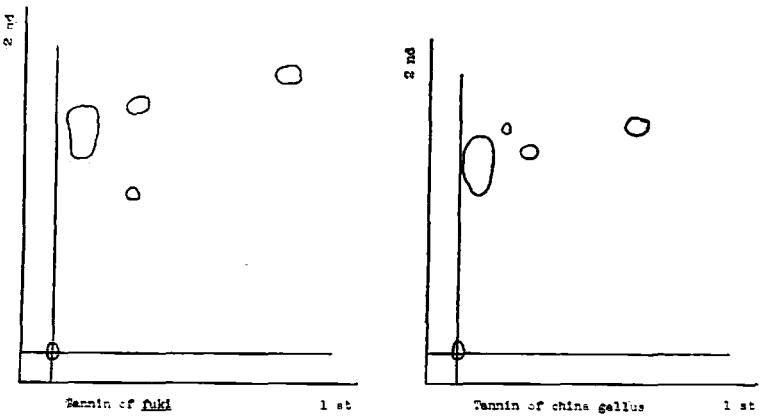


Fig. 3 に明らかなようにフキのタンニンのペーパークロマトグラムは五倍子タンニンのそれと良く一致し，フキのタンニンはアオミドロタンニン類似の加水分解し得る depside 型タンニンであると推定された．

Ⅳ 考　　察

現在広く行なわれている72時間の水晒し法は，その間に48時間目位に一度換水するのみで後は静水に浸漬しているだけである．長時間水晒しをすることがタンニンの溶出だけを目的とするならば流水中で行なった方が当然効果は大きいはずである．またTable 4の結果よりみてタンニンの除去という点では水晒し時間は24時間でも充分ではないかと考えられる．然るに実際には水槽中で72時間の水晒しを行なっているということはタンニンの除去だけではなくて，pH のコントコール，即ち pH を4.5附近まで低下させることが重要な目的の一つであると考えられる．この pH 4.5 附近では鉄タンニン反応が押えられることは先述の通りである．この pH の低下はバクテリヤの作用と考えられ実際に浸漬液中に多量のバクテリヤが存在することは認められている．これらのバクテリヤの作用機作はまだ確めてはいないが，何か有機酸醗酵的な反応を起しているものと推察される．いずれにしろタンニン含量の減少と pH の低下の二つが長時間の水晒しの目的でそれによって缶詰製品の色調を良好にしているのである．

次に塩酸処理についてもその目的がタンニンの除去と pH の調節にある．そのためには塩酸の濃度は0.07%程度処理時間 1 時間という条件が適当と考えられる．そしてその後で 1 時間～ 1 時間半水洗して最終の pH を 4.5 になるようにすれば良い．この際特に注意を要するのは pH 4.0以下では缶材の腐蝕が促進され水素膨張を起す原因になる．それ故最終 pH の調節には充分留意する必要があるが，この点さえ注意すれば 2 ～ 3 時間の処理で充分72時間水晒し法に劣らぬ，しかも鮮度の点でも良好な製品が得られるものと思われる．

Ⅴ 摘　　要

1) フキの葉柄部の先端，中間および基部の三部位で polyphenol 含量に大きな差があり，その順は先端＞中間＞基部である．またフキの色調別 polyphenol 含量は緑色の強いもの（若い葉柄）に多く黄味がかったもの（老化した葉柄）では減少が認められた．
2) 72時間の水晒し中の変化としては polyphenol 含量の減少（約 10 % 位まで）と pH の低下（4.5 前後まで）が認められた．
3) 稀塩酸処理を行なったものは短時間の処理で72時間水晒しを行ったものと同じ位の効果が得られた．
4) フキタンニンのペーパークロマトによる同定を行なった．

参　考　文　献

(1) 大島康義・中林敏郎・波田典正．1954，タンニンのペーパークロマトグラフィー（その 2）ペーパークロマトグラフィーによるタンニン分類の試み．農化誌，28，621～624.
(2) 栗原藤三郎・高瀬宗章．1957，フキのトウ成分の研究（第一報）苦味成分の分離．東北薬大紀要（第 4 号）149～152.
(3) 一・一．1959，蕗の根の成分研究．東北薬大紀要（第 6 号）51～54.
(4) 佐藤一郎．1962，ナガイモの"アク"に関する研究（第 1 報）褐変物質とその消長について．園学雑，31，(3)134～140.
(5) 中林敏郎・波田典正．1954，あおみどろタンニンの研究（その 1）タンニン成分の分離．農化誌，28，387～391.