

缶詰成分に関する研究(第1報)

アスパラガス中のアミノ酸および有機酸の変化

大塚 滋 ・ 岩本 喜伴 ・ 下田 吉夫
毛利 威徳 ・ 青山 延子

Studies on Components of Canned Food.

(1) Change of Free Amino Acids and the Organic Acids in Asparagus during Processing.

By Shigeru Otsuka, Yoshitomo Iwamoto, Yoshio Shimoda,
Takenori Mouri and Nobuko Aoyama.

Summary

- 1) Chemical analyses were carried on fresh and canned asparagus.
- 2) As the amino acid, aspartic acid, glutamic acid, glycine, serine, threonine, alanine, valine, phenylalanine, leucine, proline, histidine and cystine, and as the amide, asparagine, glutamine were detected.
- 3) As the organic acid, acetic, fumaric, succinic, pyroglutamic, malic and citric acid were found, and it was assumed that a small amount of oxaloacetic, α -ketoglutaric and isocitric acid was also found.

はじめに

缶詰食品は一般にその殺菌過程中の高温と、 Sn^{++} 、 Fe^{++} の影響を受けて、または、その後の貯蔵中に主として、 Sn^{++} 、 Fe^{++} の影響を受けて、新鮮な原料と味、香りの点において、変化していることが多い。これは原料中の何らかの成分が缶詰製造中または、貯蔵期間中に変化したためであることが推察される。しからば、どのような成分がいかに変化しているのだろうか。現在までに知られている食品成分の中、味、香りの変化に関連のあるものとしては揮発性アミン¹⁾、低級脂肪酸²⁾、含硫化合物³⁾、アミノ酸⁴⁾⁵⁾および有機酸⁶⁾⁷⁾等が考えられる。

われわれはまずアスパラガスを材料として選び、その缶詰製品と新鮮原料中のアミノ酸および有機酸につき調べてみた。しかし、本回の実験においては、時間等の都合で同一ロットの試料が得られず、また、分析した試料数も十分ではないので、ここに得られた結果だけで結論を下すことのできないのは十分承知しているが、一応アミノ酸、有機酸の一般分析的な今回の実験結果から二、三の興味ある現象が認められたので簡単に報告する。

実験材料および方法

本実験に用いた生アスパラガスは、ホワイト、グリーンともに当研究所農場で採れたものを、グリーンアスパラガスの缶詰は当研究所にて製造したものを、ホワイトアスパラガスの缶詰は市販品を用いた。

実験方法はアミノ酸は Table 1 のごとくにして、イオン交換樹脂で処理した後、一次元フェノール (NH₃ を含む)、二次元 n-ブタノール：醋酸：水 (4：1：2) を展開剤として、二次元ペーパークロマト法で分析した。有機酸は Table 2 のごとく、イオン交換樹脂で処理後、豊島、上田氏^{8,9)} の方法に準じてシリカゲルを用いて、パーティションクロマト法で分離定量した。

実験結果および考察

(1) ホワイトアスパラガス中の遊離アミノ酸組成

生および缶詰ホワイトアスパラガス中の遊離アミノ酸の組成は、Table 3 のごとくであった。

なお Fig. 1 にペーパークロマトグラムの一例を示す。

ホワイトアスパラガスの生原料中には、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、スレオニン、アラニン、バリン、フェニールアラニン、ロイシン、プロリン、ヒステジン、システインの12種、アミドとしてアスパラギン、グルタミンの2種が認められた。また、缶詰にしたものでは、ほぼ、同様のマップが得られたが、プロリンがやや増し、逆にグルタミンが顕著に減少していることが認められた。

Table 1 Procedure of preparations of free amino acids and amides in asparagus.

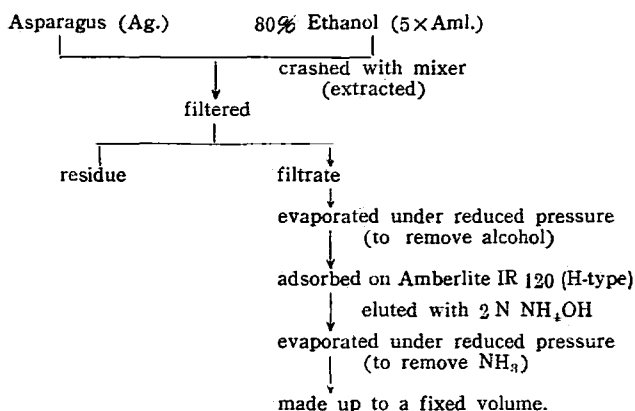


Table 2 Procedure of preparations of organic acids in asparagus.

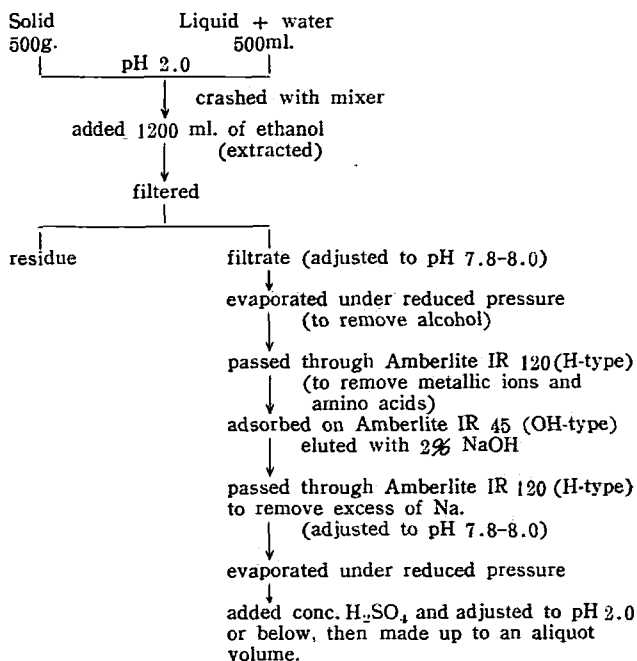


Table 3 Free amino acids in white asparagus.

Amino acid	Fresh	Canned
aspartic acid	+	+
glutamic acid	+	+
glycine	+	+
serine	+	+
threonine	+	+
alanine	+	+
valine	+	+
phenylalanine	+	+
leucine	+	+
proline	+	+
histidine	+	+
cystine	+	+
asparagine	+	+
glutamine	+	+

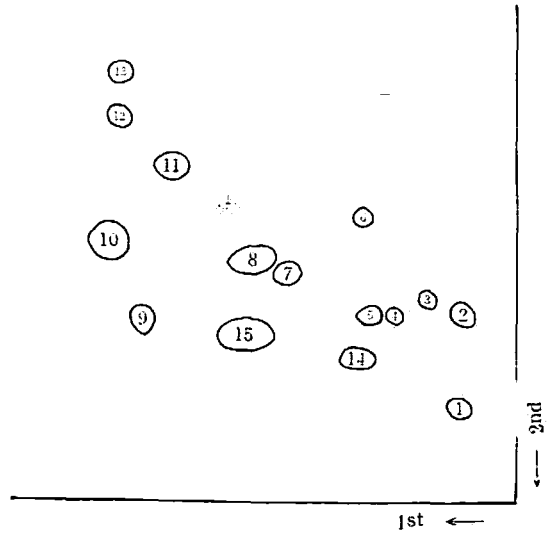


Fig. 1 Paper-chromatogram of amino acids in fresh white asparagus.

1. cystine, 2. glutamic acid, 3. aspartic acid,
4. serine, 5. glycine, 6. unknown, 7. threonine,
8. alanine, 9. histidine, 10. proline, 11. valine,
12. phenylalanine, 13. leucine, 14. asparagine,
15. glutamine.

(2) グリーンアスパラガス中の遊離アミノ酸組成

生および缶詰グリーンアスパラガス中の遊離アミノ酸の組成は、Table 4のごとくであった。

グリーンアスパラガスの生原料中にも、大体ホワイトアスパラガス中と同じアミノ酸、アミドが認められた。しかし、今回の実験においてはシスチンは認められなかった。缶詰にしたものでも、ほとんど同様の結果が得られたが、やはりグルタミンの減少が著しかった。また、プロリンは白缶に詰めたものについてのみ認められた。

Table 3, 4の結果よりみて、アスパラガスを缶詰にすることにより、生原料中のグルタミンが著しく減少することが認められた。また、プロリンもやや増加するようにも見えるが、この点はさらに実験を進めることが必要と考える。

Table 4 Free amino acids in green asparagus.

Amino acid	Fresh	Canned*	Canned**
aspartic acid	+	+	+
glutamic acid	+	+	+
glycine	+	+	+
serine	+	+	+
threonine			+
alanine	+	+	+
valine	+	+	+
phenylalanine	+	+	+
leucine	+	+	+
proline			+
histidine	+	+	+
asparagine	+	+	+
glutamine	+	+	+

* Enameled can, ** White can.

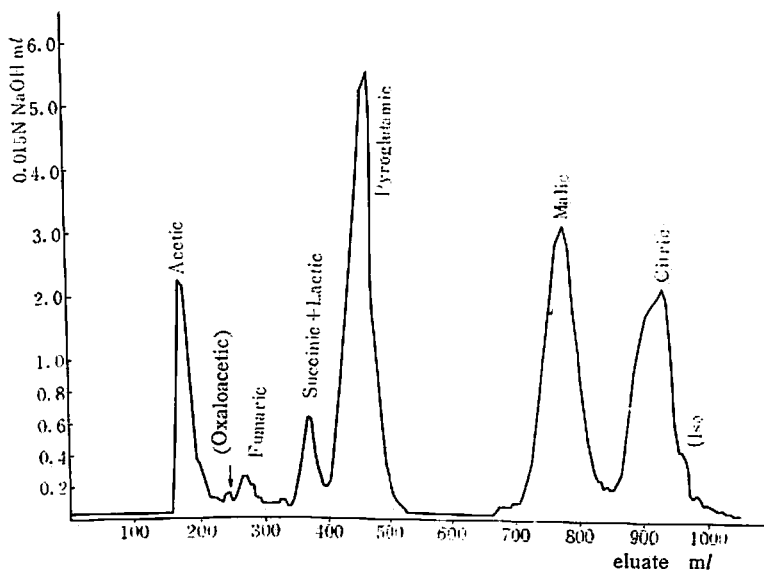


Fig. 2 Chromatogram of the organic acids in canned white asparagus.

Table 5 Composition of developers.

	Composition	Volume
7/5ml 7.36	100% Chloroform	100 ml.
7.17	95% " + 5% Butamol	100 "
7.00	90% " + 10% "	100 "
6.84	85% " + 15% "	100 "
6.71	80% " + 20% "	100 "
6.53	75% " + 25% "	100 "
6.36	70% " + 30% "	100 "
6.01	60% " + 40% "	200 "
5.67	50% " + 50% "	200 "

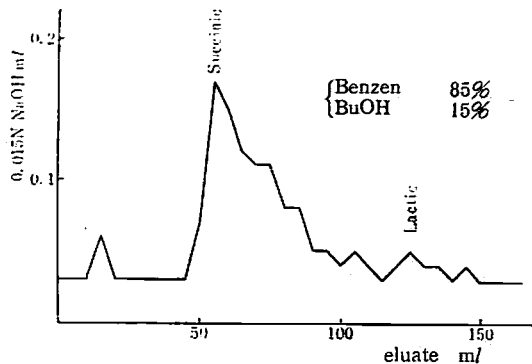


Fig. 3 Separation of succinic and lactic acids in asparagus.

さらにホワイトアスパラガスとグリーンアスパラガスを比較すると現在の段階では、ほぼ同様の結果が得られている。ただ、プロリンはグリーンにはほとんど認められず、ホワイトアスパラガス中には相当多量に存在するようである。しかし、これらの点についてもさらに定量的な実験を行なってみる必要があるものと思う。

(3) 缶詰ホワイトアスパラガス中の有機酸

Table 2 のごとくして得た試料をシリカゲルを用いて、分離定量した。展開剤の組成は Table 5 のとおりである。

結果を Fig. 2 に示す。

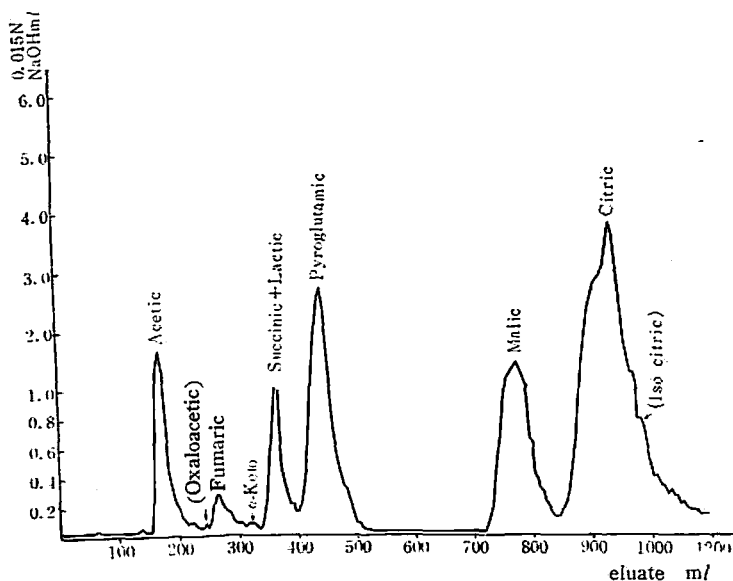


Fig. 4 Chromatogram of the organic acids in canned green asparagus.

缶詰ホワイトアスパラガス中の有機酸として醋酸，フマル酸， α -ケトグルタル酸，コハク酸（乳酸を含む），ピログルタミン酸，リンゴ酸，クエン酸が認められ，その他少量のオキサロ醋酸，イソクエン酸と思われるピークが認められた。なお，この方法ではコハク酸と乳酸の分離が不能であるから，この部分について，さらにベンゼン85%，ブタノール15%を展開剤として分離定量を行った結果をFig. 3に示す。

Fig. 3に見られるように缶詰アスパラガスの場合，この区分中の有機酸はほとんどがコハク酸で乳酸はごく少量しか含まれていないことが明らかになった。

(4) 缶詰グリーンアスパラガス中の有機酸

ホワイトアスパラガスと同様の方法でイオン交換樹脂処理を行なった試料を，シリカゲルを用いて分離定量した。結果をFig. 4に示す。

グリーンアスパラガスのクロマトグラムはほぼ，ホワイトアスパラガスのものと同様で，やはりクエン酸，リンゴ酸，ピログルタミン酸が多く，それについて醋酸，フマル酸，コハク酸等が，そしてさらに少量ではあるが α -ケトグルタル酸，オキサロ醋酸，イソクエン酸のピークが認められた。この場合，コハク酸と乳酸の分離は省略した。

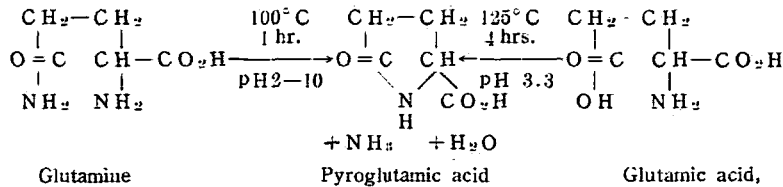
Table 6 The organic acids in canned asparagus.

Organic acid	White	Green
	mg/100g	mg/100g
acetic acid	7.64	5.85
fumaric acid	1.17	1.31
α -ketoglutaric	0.26	0.22
succinic acid	3.43	4.45
lactic acid	0.24	—
pyroglutamic acid	74.37	35.68
malic acid	28.39	15.74
citric acid	22.45	55.62

Fig. 2, Fig. 4 の結果から、各有機酸の含量 (mg%) を求めたものが Table 6 の結果である。

以上の結果よりみて、缶詰アスパラガス(ホワイト、グリーンともに)中には、有機酸としてクエン酸、リンゴ酸、コハク酸、フマル酸、酢酸およびピログルタミン酸が多く、その他少量ではあるが、 α -ケトグルタル酸、オキサロ酢酸、イソクエン酸等が含まれていることを認めたが、この場合、特にピログルタミン酸が多量に含まれていることに注目される。

このピログルタミン酸、すなわちピロリドンカルボン酸が缶詰グリーンアスパラガス中に存在することは、すでに Dame 等⁷⁾により報告されている。そして彼等は、このピログルタミン酸が生アスパラガス中には存在しないことを認め、この酸は殺菌過程に生じてくるものであろうと述べている。また、Rice 等の報文⁶⁾によると、缶詰トマトジュース中にピログルタミン酸が存在すること、さらに、この酸はおそらくグルタミンまたは、グルタミン酸のいずれかより生ずるものであろうと述べられている。そして次の実験的模式を示している。



この式によれば、グルタミンからのピログルタミン酸の生成は、グルタミン酸からのそれより相当容易であることが考えられる。このことと先に述べたわれわれの実験において、缶詰アスパラガス中のグルタミンの含量が生原料中のそれよりも著しく減少していること、一方、グルタミン酸は缶詰および生アスパラガス中でほとんど量的な変化を示さなかったことから考えて、缶詰アスパラガス中のピログルタミン酸は少なくとも、その一部はやはり缶詰製造過程に(特に殺菌過程に)グルタミンから生じたものであることが十分推察される。

さらにピログルタミン酸は缶詰ピースのフレーバーの主要成分であるという報告¹⁰⁾や、ピーツビューレの香気に関係するという報告¹¹⁾があるが、こういう点より見ても缶詰食品中で果すピログルタミン酸の役割が大きいことが考えられる。

要 約

生および缶詰アスパラガス中のアミノ酸および有機酸の分析を行なった。アミノ酸としては、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ゼリン、スレオニン、アラニン、バリン、フェニルアラニン、ロイシン、プロリン、ヒスチジン、およびシスチンが認められた。また、アミドとして、グルタミン、アスパラギンが存在した。生と缶詰アスパラガス間の差異は、グルタミンが著しく減少し、プロリンはやや増加する傾向がある。有機酸としては、酢酸、コハク酸、フマル酸、ピログルタミン酸、リンゴ酸、クエン酸が存在し、さらに少量ではあるが、オキサロ酢酸、 α -ケトグルタル酸、イソクエン酸の存在することが推定された。

終りにのぞみまして、本実験を行なうに当たり、種々ご教示いただきました大阪大学工学部寺本研究室の上田氏始め皆様方に厚く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) C. Weurman and C. D. Rooij : Food Science, 28, 239 (1961)
- 2) L. R. Mattick and F. A. Lee : Food Science, 26, 356 (1961)
- 3) S. D. Bailey, M. L. Bazinet, J. L. Driscoll and A. I. McCarthy : Food Science, 26, 163 (1961)
- 4) R. Bressani, L. G. Elias and D. A. Navarrete : Food Science, 26, 525 (1961)
- 5) S. G. Majumder R. N. Dutta and N. C. Ganguli : Food Research, 21, 477 (1956)
- 6) A. C. Rice and C. S. Pederson : Food Research, 19, 106 (1954)
- 7) C. Dame, C. O. Chichester and G. L. Marsh : Food Research, 24, 20 (1959)
- 8) 豊島, 上田 : 醸酵工学雑誌 38, 5 (1960)
- 9) 豊島, 上田 : 醸酵工学雑誌 37, 431 (1959)
- 10) F. A. Lee and R. S. Shallenberger : Food Research, 24, 68 (1959)
- 11) R. S. Shallenberger and J. C. Moyer : Agr. Food Chem., 6, 604 (1958)