

加工時に於けるアスパラガス成分の変化について (第1報)*

遊離アミノ酸及び有機酸の消長

下 田 吉 夫 松 木 熊 市

Studies on the Change of the Components of Asparagus During the Processing.

(1) Change of Free Amino Acids and the Organic Acids.

By Yoshio Shimoda and Kumaichi Matsumoto

Summary

- 1) In this study free amino acids and the organic acids in fresh and canned asparagus were analysed.
- 2) As the free amino acid, aspartic acid and other 11 kinds, and, as the amide, asparagine and glutamine were also found.
- 3) As the organic acid, acetic acid and other 9 kinds of acids were observed.
- 4) During canning period, following changes took place: increase in proline, decrease of glutamine and increase of acetic acid, fumaric acid and pyroglutamic acid. Malic and citric acid were decreased.
- 5) It was assumed that, during canning, glutamine in asparagus was changed into pyroglutamic acid and free NH_3 .

(1) 緒 言

一般に加工食品はその加工操作中の加熱殺菌等の処理によって新鮮原料と比較し味、香りの点で変化していることが多い。この風味の変化に直接影響する物質としては低分子化合物、特にカーボニル化合物⁴⁾、含硫化合物¹⁾、揮発性還元物質⁶⁾およびアミン¹¹⁾等があげられるが、それらに関連してアミノ酸、有機酸も重要な役割を果していることは充分考えられる。

我々はアスパラガスを材料に選び、まず生原料と缶詰製品中の遊離アミノ酸および有機酸の分析を行なったので報告する。

(2) 実験材料および方法

1) 実験材料

本実験に用いたアスパラガスの品種はメリーワシントン種でグリーンアスパラガスは本研究所農場産のものを、ホワイトアスパラガスは滋賀県稲枝の新海アスパラガスK.K.より分譲していただいたものを用いた。缶詰製造条件は常法に従い注液は水のみを用いた。

* 本報告の概要は昭和37年度園芸学会秋季大会にて発表した。

2) 実験方法

アミノ酸は Table 1 に示したように処理して得られた試料を東洋濾紙 No. 51A (30×30) にスポットし、展開剤は一次元に水飽和フェノール (NH₃少量添加) を、二次元にn-ブタノール：氷醋酸：水 = 4：1：2を、また発色剤は0.2% ニンヒドリンのブタノール溶液を用い二次元ペーパークロマト法により分析した。

有機酸は Table 2 の如くイオン交換樹脂処理した後、上田氏等の方法⁹⁾ に準じてシリカゲルを用いて、パーテーションクロマト法で分離定量した。

アミド態Nの定量は村山氏の方法¹⁰⁾ に従い、酸分解した後通気蒸溜を行ない、得られたNH₃を波多野氏の方法⁸⁾ に準じネスラー法により比色定量した。

(3) 実験結果

1) アミノ酸の分析結果

Table 3 に生および缶詰ホワイトアスパラガス中の遊離アミノ酸およびアミドの分析結果を示す。遊離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、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、ヒスチジンおよびシステインが、またアミドとしてアスパラギン、グルタミンの存在が認められた。

生原料と缶詰製品との間には大差は認められなかったが、グルタミンのみが缶詰することにより相当量減少すること、また若干ではあるがプロリンは缶詰することにより逆に増加するようにみられた。

Table 4 にグリーンアスパラガスの生原料および缶詰製品中の遊離アミノ酸およびアミドの分析

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

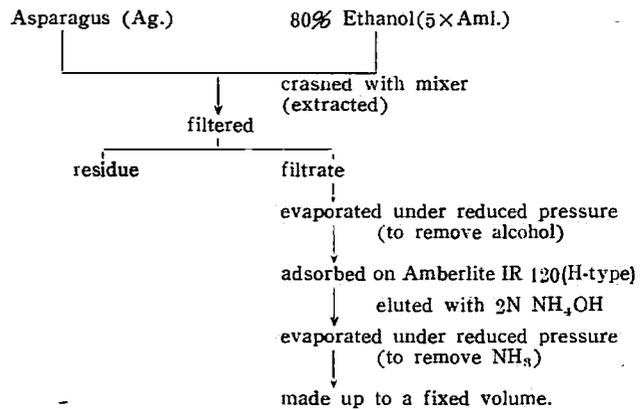


Table 2 Procedure of preparations of organic acids in asparagus.

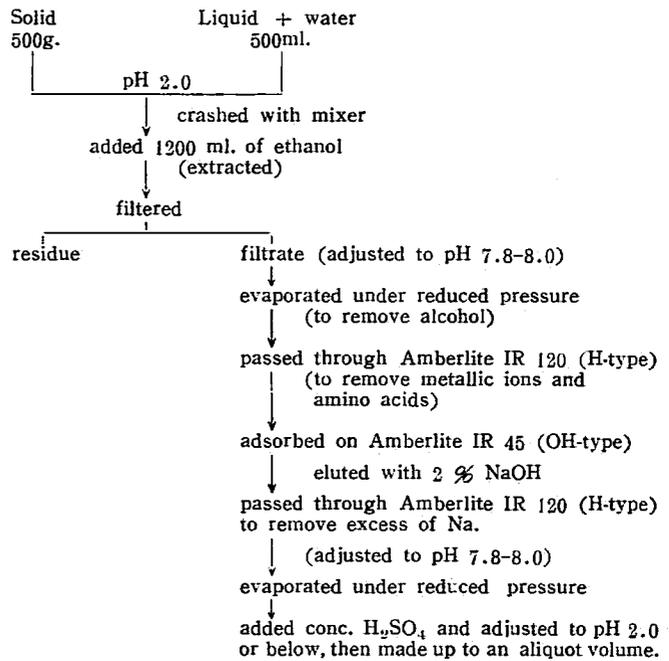


Table 3 Composition of free amino acids and amides in fresh and processed white asparagus.

Amino acids and amides	Fresh	Processed
Aspartic acid	++	++
Glutamic acid	++	++
Glycine	++	++
Serine	++	++
Threonine	+	+
Alanine	++	++
Valine	++	++
Phenylalanine	+	+
Leucine	+	+
Proline	++	++
Histidine	+	+
Cystine	+	+
Asparagine	++	++
Glutamine	++	+

Table 4 Composition of free amino acids and amides in fresh and processed green asparagus.

Amino acids and amides	Fresh	Processed
Aspartic acid	+	+
Glutamic acid	++	++
Glycine	++	+
Serine	++	++
Alanine	++	++
Valine	++	++
Phenylalanine	++	++
Leucine	+	+
Proline	+	++
Histidine	+	+
Cystine	+	+
Asparagine	++	++
Glutamine	++	+

Table 5 Composition of developments.

Compoition	Volume
1. 100 % Chloroform	100 ml.
2. 95 % Chloroform + 5 % Butanol	100 ml.
3. 90 % Chloroform + 10 % Butanol	100 ml.
4. 85 % Chloroform + 15 % Butanol	100 ml.
5. 80 % Chloroform + 20 % Butanol	100 ml.
6. 75 % Chloroform + 25 % Butanol	100 ml.
7. 70 % Chloroform + 30 % Butanol	100 ml.
8. 60 % Chloroform + 40 % Butanol	200 ml.
9. 50 % Chloroform + 50 % Butanol	200 ml.

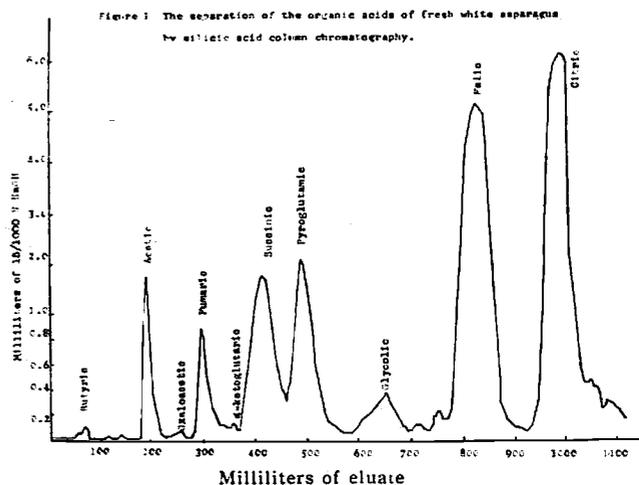
結果を示す。グリーンアスパラガスの分析結果もホワイトアスパラガスと略々同様のアミノ酸組成を示した。しかしこの場合はホワイトアスパラガスに比べて各アミノ酸共に量的には若干低い傾向にあるように思われた。

生原料と缶詰製品の間にはやはりグルタミンの減少とプロリンの増加が認められたが、他はほとんど差異が認められなかった。

2) 有機酸の分析結果

アスパラガス中の有機酸はTable 2の如く処理して得られた試料をシリカゲルに吸着させ、Table 5の如き組成の展開剤を用いてパーティションクロマト法により分離定量を行なった。

Fig. 1にホワイトアスパラガスの生原料中の有機酸のクロマトグ



ラムを示す。アスパラガス中には有機酸として酪酸、酢酸、フマル酸、コハク酸、ピログルタミン酸、グリコール酸、リンゴ酸およびクエン酸と少量ではあるが、オキザロ酪酸、 α -ケトグルタル酸のピークが認められた。

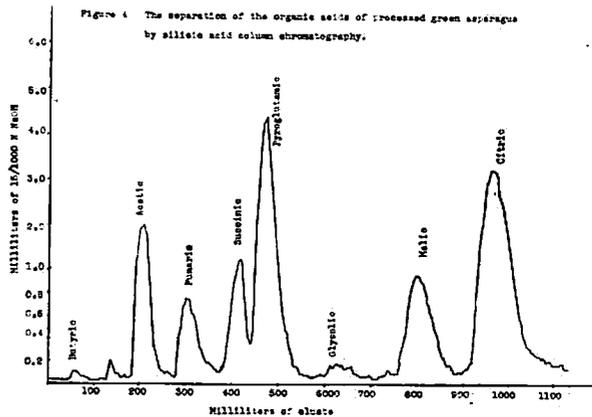
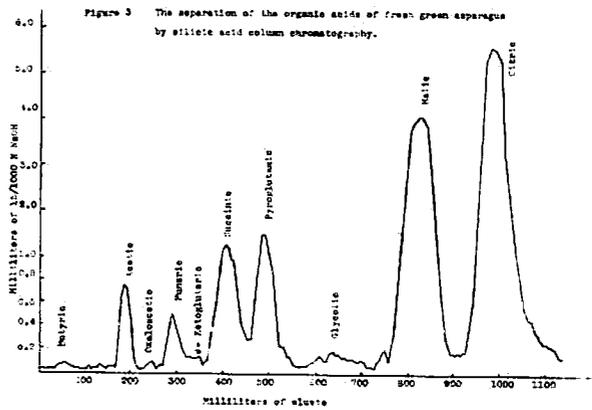
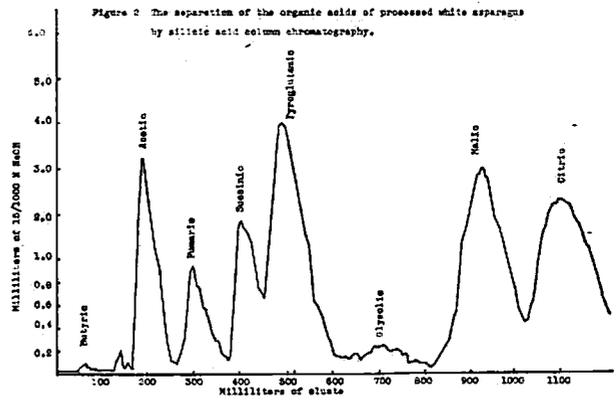
Fig. 2 にホワイトアスパラガスの缶詰製品中の有機酸のクロマトグラムを示す。有機酸の種類は略々生原料と同じであったが、量的には酢酸およびピログルタミン酸のピークがかなり増大しリンゴ酸、クエン酸のピークは若干減少していた。

Fig. 3 にグリーンアスパラガスの生原料中の有機酸のクロマトグラムを示す。グリーンアスパラガスの有機酸組成はホワイトアスパラガスのそれと略々同様であった。

Fig. 4 にグリーンアスパラガスの缶詰製品中の有機酸のクロマトグラムを示す。この場合も Fig. 3 と比較して酢酸およびピログルタミン酸がかなり増大し、リンゴ酸、クエン酸のピークは逆に若干減少していた。

Table 6 にホワイトアスパラガスの生原料および缶詰製品中の有機酸量を示す。Fig. 1, 2 にも見られた如く酢酸およびピログルタミン酸は缶詰されることにより約4倍量に増加していることがわかった。またフマル酸も若干増加しているように見受けられた。リンゴ酸、クエン酸はやはり若干減少していた。しかし他の有機酸にはほとんど差異は認められなかった。

Table 7 にグリーンアスパラガスの生原料および缶詰製品中の有機酸量を示す。この場合も缶詰にすることにより酢酸が約5倍に、ピログルタミン酸は3倍余りに、フマル酸が約2倍に増加して



逆にリンゴ酸、クエン酸はかなり減少していることが認められた。

しかしコハク酸等他の酸はほとんど変化していなかった。

3) アミド態Nの定量結果

以上ホワイトおよびグリーン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が、Table 6, 7の中で缶詰製品中のピログルタミン酸量が著しく増加することが認められた。この酸については Dame 等²⁾ が缶詰グリーンアスパラガス中に、また Rice 等⁷⁾ は缶詰トマトジュース中に存在することを報告している。さらに Rice 等はこのピログルタミン酸は多分グルタミン酸またはグルタミンより生成されると述べている。しかるに Table 3, 4 の結果よりグルタミンが缶詰製品中で著しく減少する一方、グルタミン酸量には大差が認められないことから、このピログルタミン酸はグルタミンより生成されたものであると推定される。この点をさらに確かめるためにアミド態Nの定量を行なった。結果を Table 8 に示す。

表より明らかなようにアスパラガス生原料中のアミドの中アスパ

ラギンには余り変化が見られないのに反し、グルタミンは缶詰製造中に著しい減少を示す。即ちホワイトアスパラガスでは 668 μ mol、グリーンアスパラガスでは 882 μ mol の減少が見られた。同時に遊離のアンモニアが増加しホワイトで 689 μ mol、グリーンで 896 μ mol の増加が見られた。一方 Table 6, 7 の結果より缶詰製造時のピログルタミン酸の増量を算出するとホワイトアスパラガスで 620 μ mol、グリーンアスパラガスで 497 μ mol という値が得られ、グルタミンの消失量とピログ

Table 6 Composition of the organic acids in fresh and processed white asparagus.

Organic acid	Fresh mg/100 g.	Processed mg/100g.
Butyric acid	0.37	0.37
Acetic acid	4.84	19.74
Fumaric acid	4.36	7.75
α -Ketoglutaric acid	0.46	0.36
Succinic acid	14.91	14.51
Pyroglutamic acid	31.41	111.43
Glycolic acid	5.86	5.46
Malic acid	73.95	53.65
Citric acid	80.76	50.80

Table 7 Composition of the organic acids in fresh and processed green asparagus.

Organic acid	Fresh mg/100 g.	Processed mg/100g.
Butyric acid	0.34	0.50
Acetic acid	3.38	17.86
Fumaric acid	3.04	7.61
α -Ketoglutaric acid	0.30	0.33
Succinic acid	9.97	10.29
Pyroglutamic acid	25.45	89.63
Glycolic acid	4.12	3.10
Malic acid	46.05	28.18
Citric acid	73.68	59.96

Table 8 Change of amide-N by processing.

	White (Fresh)	White (Processed)	Green (Fresh)	Green (Processed)
Free ammonia	310 μ mol	999 μ mol	232 μ mol	1,118 μ mol
Glutamine	946	278	1,082	200
Asparagine	1,035	935	—	—
Total amide	1,981	1,214	—	—

ルタミン酸の生成量はかなり良く一致することが認められた。

(4) 考 察

以上ホワイトおよびグリーンアスパラガスの生原料と缶詰製品中の遊離アミノ酸および有機酸の分析結果を示したが、缶詰製造時の変化としてはホワイト及びグリーンアスパラガス共に遊離アミノ酸およびアミドの中ではグルタミンが相当減少し、プロリンが若干増加すること、また有機酸ではリンゴ酸、クエン酸がやや減少し醋酸、フマル酸、ピログルタミン酸が増加することが認められた。

これらの変化の中でグルタミン→ピログルタミン酸+NH₃の反応は先述の通りである。しかしこのピログルタミン酸は缶詰ビースのオフフレーバーの主要成分であるという報告⁵⁾もあり、また缶詰アスパラガス中に特に多量に存在することからも今後さらに検討すべき要がある。

フマル酸の増加については蟻酸のピークと重なったのではないかという疑問もあり、今後ガスクロマト等により検討する予定である。また醋酸の増加は一応リンゴ酸、クエン酸等の分解産物と考えられる。

プロリンの増加は現在のところ詳細は不明であるが、Fischer 等³⁾は強力な還元剤を使用してグルタミン酸からピログルタミン酸を経てプロリンを合成している。一方缶詰アスパラガスにおいて缶内部の還元状態、触媒として Sn⁺⁺, Fe⁺⁺ の存在、さらにピログルタミン酸がかなり高濃度に存在することなどを考えるとピログルタミン酸→プロリンの転化が起る可能性もあるのでこの点さらに検討したいと思う。

(5) 要 約

(1) ホワイトおよびグリーンアスパラガスの生原料および缶詰製品中の遊離アミノ酸および有機酸の分析を行なった。

(2) 遊離アミノ酸としてはアスパラギン酸等12種が、またアミドとしてアスパラギン、グルタミンが見出された。

(3) 有機酸としては醋酸等10種類の酸の存在を認めた。

(4) 缶詰製造時の変化としてはプロリンの増加、グルタミンの減少、醋酸、フマル酸、ピログルタミン酸の増加、リンゴ酸、クエン酸の減少が認められた。

(5) 缶詰製造時にグルタミンがピログルタミン酸と遊離のNH₃に変化することを推定した。

文 献

- 1) S. D. Bailey, M. L. Bazinet, J. L. Driscoll and A. I. McCarthy, Food Science, 26, 163 (1961)
- 2) C. Dame JR., C. O. Caichester and G. L. Marsh, Food Research, 21, 20 (1959)
- 3) E. Fischer und R. Boehner, B., 44, 1332 (1911)
- 4) I. Hornstein, P. F. Crowe and W. L. Sulzbacher, J. Agr. Food Chem., 8, 65 (1960)
- 5) F. A. Lee and R. S. Shallenberger, Food Research, 24, 68 (1959)
- 6) B. S. Lnh, Food Technol., 15, 165 (1961)
- 7) A. C. Rice and C. S. Pederson, Food Research, 19, 106 (1954)
- 8) 関根等編, 生化学領域における光電比色法 (各論 2) P43, 南江堂 (1960)
- 9) 豊島, 上田, 醸酵工学雑誌, 38, 230 (1960)
- 10) 戸荊等編, 作物試験法, P317, 農業技術協会 (1960)
- 11) C. Weurman and C. D. Rooij, Food Science, 26, 239 (1961)