

硫化黒変に関する研究—IV

アスパラガス中の遊離アミノ酸組成と缶内面腐食性

竹内伊公子, 長田 博光, 大塚 滋

Studies on Sulfur Stain of Internal Wall of Cans—IV

Changes of Free Amino Acids in Fresh White Asparagus and Their Relation to Sulfur Stain and Corrosion of Internal Wall of Canned Asparagus

Ikuko Takeuchi, Hiromitsu Osada and Shigeru Otsuka

The differences of free amino acids of three portions of cut asparagus were investigated, and changes of free amino acids in asparagus at the various harvest terms and locations were compared. Total amino acids and some of the amino acids, arginine and lysine, were contained in the tops in a greater amount than in the bottoms of asparagus.

Severe sulfur stain and corrosion of the internal wall were observed with the tops. The changes in the contents of total amino acids, proline and arginine were remarkable with the different harvest terms. Particularly, the content of proline was significant in the middle of April and was gradually lowered toward the middle of June.

The differences in sulfur stain and in corrosion of the internal wall of canned asparagus were hardly found with the various harvest locations. It was only observed that arginine content was less in asparagus of Kanazawa than in that of other locations, and proline content was greater in asparagus of Sapporo than in others.

From these results, it was obvious that the sulfur stain and corrosion of the internal wall of canned asparagus were significantly correlative to the total amino acids content, particularly to the contents of proline and basic amino acids as arginine, lysine and histidine.

第1報¹⁾において、ホワイトアスパラガス缶詰における缶内面腐食は、生ホワイトアスパラガスのエキス中の陽イオン交換樹脂に吸着されない酸性区分に著しい結果を得た。このことから、腐食および硫化黒変には、原料中の遊離含硫アミノ酸の関与は考えられないと結論づけた。森²⁾、岩本³⁾らは、アスパラガス原料を部位別（頭部と基部あるいは頭、中、基部）に2分ないし3分したとき、これらの缶内面腐食は頭部に最も著しく、他の部位では、腐食や硫化黒変の度合は低下すると報告している。アスパラガス原料の部位別の遊離アミノ酸組成およびその含量を比較したところ、全アミノ酸量と個々のアミノ酸量は頭部に多く含まれており、特にアルギニン、リジンなどの塩基性アミノ酸量の変化が著しかった。本報では、原料部位別に加えて、収穫時期別、収穫地域別などのアスパラガス原料について、全アミノ酸量および個々のアミノ酸量を比較した。また、これら試料の抽出液を実缶試験に供して得られた缶内面腐食性との関連について調べた。

実験方法

1. 試料

部位別用の原料は、新海アスパラガス K.K. で6月中旬に収穫したメリーワシントン種を使用した。収穫時期別用の原料は、当研究所農場で、4月中旬、5月中旬、6月中旬にそれぞれ収穫したものである。収穫地域別用の原料は、札幌、金沢、滋賀、兵庫の各地で、6月中旬に収穫したものを使用した。

2. 試料調製

生ホワイトアスパラガス（全長約15cm）を、頭部（約3cm）、中部（約7cm）、基部（約5cm）の3部位に切断した。それぞれの部位別原料1kgを前報の方法に準じて調製し、1定量にした。その1部を希釈し、アミノ酸分析用の試料とした。残りは *McIlvaine buffer* (pH6.2) 溶液を加え、実缶用の試料溶液とした。収穫時期別、収穫地域別用の試料は、それぞれの原料（全長約15cm）1kgを、前述の部位別の方法に準じて調製した。

3. アミノ酸分析

日立液体クロマトグラフ装置 034 型で分析し、定量した。

4. 缶内面腐食性

部位別、収穫時期別および収穫地域別用の原料の抽出液それぞれに、*McIlvaine buffer* (pH 6.2) 溶液を加えて試料溶液とした。無塗装のジュース缶 (J-200) に充てん、50cm Hg で真空巻締後、120°C、20分間加熱殺菌した。冷却後、37°C で1週間貯蔵した。溶出スズ量はポーラログラフ法⁴⁾で、缶内面の硫化黒変の度合は視覚的に判別して、+・-で表示した。

また、黒変した缶胴面から4平方インチの単位面積を切り抜き、2N アルカリに室温で、30分間浸漬し、缶内面の硫化錫を溶かし出して、P-アミノジメチルアニリンを用いて硫化水素量を測定するメチレンブルー法⁵⁾を用いて、缶内面の硫化黒変の度合を、単位面積あたりの硫化水素量で表示した。

実験結果と考察

1. 原料部位別の遊離アミノ酸組成と缶内面腐食性

頭、中、基部の3部位それぞれ100gあたりの遊離アミノ酸の含量を、表1に示した。アスパラギン、グルタミンは、スレオニン、セリンと溶出位置が重なるため、分離されずにスレオニン、セリンとして、定量した。各部位ともに、スレオニン（アスパラギンを含む）、セリン（グルタミンを含む）が多く含まれ、全アミノ酸量の25~48%を占めた。ついで、グルタミン酸とアラニンが多く含まれ、20%前後であった。また、頭部ではアルギニンが9%を占め、バリン含量も高い値を示した。このように、全アミノ酸量と個々のアミノ酸量は頭部に著しく、中部から基部にかけて減少の傾向を示した。なかでも特長的な変化を示したものは、アルキニン、リジンおよびヒスチジンなどの塩基性アミノ酸であった。頭部のアルギニン含量は基部のその約30倍、リジン含量では約10倍を示した。

3部位の試料を実缶試験に供し、これらの缶内面腐食の結果を、表2に示した。溶出スズ量は、森²⁾、岩本³⁾らと同様に、頭部に著しい結果を得た。缶内面硫化黒変の度合を視覚的に判別すると頭部：中部：基部は、6：3：1になり、メチレンブルー法⁵⁾による缶内面の硫化水素の定量比は、8：2：1を示した。溶出スズ量の比は、3：1：1で、各部位の間に著しい差異が認められた。全アミノ酸量、溶出スズ量および缶内面硫化黒変の度合のいずれも、頭部が最も高い値を示し、中部から基部にかけて漸次減少した。同様の傾向を示した個々のアミノ酸のうち、アルギニン、リジ

ンおよびヒスチジンなどの塩基性アミノ酸とプロリンの含量の変化が著しかったが、山田⁶⁾らが魚貝肉缶詰においてインドール核をもつ有機物質（トリプトファンその他）が黒変を形成すると報告しているように、アルギニンにおけるグアジニル基、ヒスチジンにおけるイミダゾール基、プロリンにおけるピロリジン基などが、缶内面腐食に直接関与するか、ルチジン、ピリドキザール誘導体（ビタミンB₆など）の触媒作用と似た反応をおこす役割をしているのではないかと考えられる。

2. 収穫時期別の遊離アミノ酸組成と缶内面腐食性

4月中旬、5月中旬および6月中旬と収穫時期を異にした試料（兵庫県）の遊離アミノ酸含量の変化を、表3に示した。遊離アミノ酸のうち、プロリンの変化が著しく、6月中旬に収穫したアスパラガスのプロリン含量は、4月中旬の約10分の1量であった。また、全アミノ酸量とプロリン含量は、4月中旬から6月中旬へと収穫時期の移行に従って、漸次減少の傾向を示した。1973年度収穫の試料についても、同様の結果を得た（表4）。他に、アルギニン、リジン、バリンなどの含量の変化も著しかったが、プロリン含量における特長的な減少の傾向はみられなかった。なお、4月中旬は当研究所農場では収穫初期、5月中旬は最盛期、6月中旬は終期にあたることから、プロリンおよび他のアミノ酸含量の著しい変化は、施肥、アスパラガス自体の代謝に大きく左右されたと考えられる。

収穫時期別の試料の缶内面腐食の結果を、表5に示した。溶出スズ量の比は、4月中旬：5月中旬：6月中旬、1.3：1.1：1であり、缶内面の硫化黒変の度合は視覚的な判別によると、3：3：1を示した。また、全アミノ酸量の比は1.8：1.5：1を示し、部位別の場合と同様に、これらの間に相関した関係が認められた。

Table 1 Comparison of free amino acids contents of each portion of cut asparagus.
(μ mole / 100 g sample)

Amino acid	Top	Center	Bottom
Total amino acids	3345.5	2075.6	1163.4
Lysine	76.1	21.3	8.9
Histidine	40.7	25.5	12.3
Arginine	285.0	36.2	9.0
Aspartic acid	94.7	44.6	19.6
Threonine	804.5	400.5	268.0
Serine	687.5	802.7	399.1
Glutamic acid	329.5	212.7	116.2
Proline	110.2	86.6	62.3
Glycine	87.2	85.5	46.3
Alanine	338.8	218.4	123.2
Cystine	0	0	0
Valine	252.2	83.2	57.0
Methionine	10.8	trace	trace
iso Leucine	80.0	13.5	12.4
Leucine	102.6	26.4	18.4
Tyrosine	10.2	trace	trace
Phenylalanine	35.7	18.4	11.0

Table 2 Comparison of total amino acids content of each portion of cut asparagus and the corrosive activities.

	Top	Center	Bottom
Total amino acids * (μ mole)	3345.5	2075.6	1163.4
Tin dissolved (ppm)	524	248	233
Sulfur stain ** (H ₂ S value)	81.7	20.9	10.4
	+++	++	±

* μ mole / 100 g sample

** H₂S value by the methyleneblue method

3. 収穫地域別の遊離アミノ酸組成と缶内面腐食性

表6は4つの異なった地域（札幌、金沢、滋賀、兵庫）で、6月中旬に収穫した試料の遊離アミノ酸組成とその含量を示したものである。全アミノ酸量では、あまり大きな差異は認められなかったが、個々のアミノ酸のうち、プロリンおよびアルギニン含量に大きな変化がみられた。金沢で収穫した試料では、プロリンおよびアルギニン含量の少ないことが特長で、1972年度の実験結果も似た傾向を示した（表7）。逆に、札幌産の試料は、プロリン含量が高く、金沢産の約5倍量を示した。

比較した6月中旬は、札幌では収穫初期から中期に、金沢や滋賀産では収穫中期に、兵庫産では収穫終期にあたることから、前述の時期別における遊離アミノ酸含量の大きな変化を考えると、地域における変化よりもむしろ、各地域によって6月中旬が収穫初期から終期のいずれの時期に該当するかという収穫期の違いによる要素が大きいと考えられる。また、各地域の

Table 3 Changes of free amino acids of asparagus at the different harvest terms.

(μ mole / 100 g sample)

Amino acid	Mid-April	Mid-May	Mid-June
Total amino acids	2934.6	2834.2	2309.9
Lysine	36.6	54.2	17.5
Histidine	24.9	38.0	14.0
Arginine	140.8	221.2	89.9
Aspartic acid	62.2	50.0	27.0
Threonine	950.4	882.5	583.3
Serine	491.9	672.4	548.2
Glutamic acid	318.3	304.8	180.6
Proline	1067.1	308.6	162.5
Glycine	168.3	201.1	162.5
Alanine	679.9	577.3	444.2
Cystine	0	0	0
Valine	116.8	153.8	81.9
Methionine	16.3	11.6	2.6
iso-Leucine	21.1	27.6	15.1
Leucine	59.5	62.5	33.3
Tyrosine	13.6	13.0	8.6
Phenylalanine	39.8	23.5	14.6

Table 4 Changes of contents of total amino acids, arginine and proline in asparagus in 1973 and 1974.

(m mole / 100 g sample)

Harvest term	Arginine		Proline		Total amino acids	
	1973	1974	1973	1974	1973	1974
Mid-April	0.08	0.02	0.96	0	4.21	4.20
Mid-May	0.15	0.22	0.65	0.31	3.60	3.56
Mid-June	0.15	0.09	0.20	0.10	2.31	2.90

Table 5 Comparison of amino acid contents of asparagus at the different terms and the corrosive activities.

Harvest term	Total amino acids (m mole)	Proline (m mole)	Basic amino acids (m mole)	Tin dissolved (ppm)	Sulfur stain
Middle of April	4.21	1.07	0.20	320	+++
Late April	3.70	0.98	0.14	280	+++
Early May	3.77	0.70	0.21	340	+++
Middle of May	3.60	0.31	0.31	280	+++
Late May	2.75	0.30	0.12	280	++
Early June	2.84	0.21	0.15	260	++
Middle of June	2.32	0.10	0.12	260	++ ~ +

定植年度が異なることも、アミノ酸含量に微妙な変化を与えているとも考えられる。

表8はこれから試料の缶内面腐食性の結果である。溶出スズ量と缶内面の黒変度とともに、あまり差異がなく、部位別、収穫時期別の試料の時にみられた相関関係のような顕著な結果を得ることはできなかった。

要 約

生ホワイトアスパラガス原料の部位別、収穫時期別および収穫地域別における遊離アミノ酸組成とアスパラガス缶詰における缶内面腐食との関係について調べた。その結果、頭部、中部基部に3分したアスパラガスでは、全アミノ酸量、個々のアミノ酸の含量ならびにこれらの試料の缶内面腐食は、頭部に著しく、基部では低い値を示した。個々のアミノ酸では、各部位ともに、セリン、スレオニンが、ついでグルタミン酸とアラニンの量が多く、頭部では、アルギニン、リジンやヒスチジンなどの塩基性アミノ酸の含量が高い値を示した。

収穫時期別の比較では、4月中旬に収穫したアスパラガスの全アミノ酸量およびプロリンの含量、缶内面腐食性がともに著しく、6月中旬では低下していた。プロリン含量の変化は、特に著しく、他にアルギニン、リジンおよびバリンの含量もかなりの変化がみられた。

Table 6 Changes of contents of free amino acids in fresh white asparagus at the various harvest locations. (μ mole / 100 g sample)

Amino acid	Sapporo	Hyogo	Shiga	kanazawa
Total amino acids	2667.7	2309.9	2265.3	2164.4
Lysine	10.9	17.5	21.7	16.7
Histidine	15.9	14.0	20.1	17.9
Arginine	98.7	90.0	89.5	45.9
Aspartic acid	48.0	27.0	48.3	44.6
Threonine	620.5	583.3	389.8	433.7
Se ine	585.6	548.2	744.0	764.8
Glutamic acid	333.6	180.6	312.7	265.3
Proline	328.2	97.9	109.7	49.4
Glycine	84.3	162.5	75.3	83.3
Alanine	351.8	444.2	267.0	301.4
Cystine	0	0	0	0
Valine	135.7	81.9	117.8	101.6
Methionine	8.5	2.6	trace	trace
iso-Leucine	10.8	15.1	23.0	13.9
Leucine	16.8	33.3	35.8	26.1
Tyrosine	trace	8.6	trace	trace
Phenylalanine	12.5	14.6	10.5	trace

Table 7 Comparison of contents of free amino acids of asparagus at the various location and the corrosive and sulfur stain.

	Sapporo	Hyogo	Shiga	Kanazawa
Total amino acids (m mole)	2.67	2.31	2.27	2.16
Proline (m mole)	0.33	0.10	0.11	0.05
Arginine (m mole)	0.10	0.09	0.09	0.05
Tin dissolved (ppm)	300	260	300	350
Sulfur stain	+++	++~+	+++~++	+++~++

Table 8 Changes of contents of total amino acids, arginine and proline of asparagus at the various locations in 1972 and 1974. (m mole / 100 g sample)

	Arginine		Proline		Total amino acids	
	1972	1974	1972	1974	1972	1974
Sapporo	0.10	0.10	0.38	0.33	2.46	2.67
Hyogo	0.32	0.09	0.22	0.10	3.23	2.31
Shiga	0.11	0.09	0.15	0.11	2.69	2.27
Kanazawa	0	0.05	0.10	0.05	2.27	2.16

収穫地域別では、全アミノ酸量および缶内面腐食性ともに差異は認められなかったが、金沢で収穫したアスパラガスは、アルギニン、プロリン含量が少なく、札幌産のアスパラガスはプロリン含量が高く、金沢産の約5倍量も含まれていた。

文 献

- 1) 竹内伊公子, 長田博光, 大塚 滋: 食品工誌, 21 (7), 329 (1974).
- 2) 森 光国, 鈴木 健, 河原伸江: 缶詰時報, 48, 760 (1969).
- 3) 岩本喜伴, 前田秀子: 本誌, 11, 23 (1974).
- 4) 岩本喜伴, 前田秀子: 本誌, 11, 175 (1974).
- 5) 竹内伊公子, 大塚 滋: 本誌, 9, 31 (1970).
- 6) 山田紀作, 田中瑞徳: 缶詰時報, 37 (10), 72 (1958).