イ チ ョ ウ イ モ の 利 用 (そ の 1)^{*1}

(昭和42年7月13日受理)

佐藤利夫・水口 純・鈴木周一・岡本正義^{*2}

イチョウイモから乾燥粉末粘質物を得るための基礎的条件を究明した。イモ摩砕物そのままを送風法または溶媒法などで乾燥粉末化したものは粘性の戻りが悪く実用に供し得なかった。一方イチョウイモ摩砕物を水によって抽出した粘液からは容易に乾燥粘質物粉末が得られることがわかった。この場合通常の加熱乾燥法、送風乾燥法、真空乾燥法などによって得られた乾燥物は粘性の戻り、あるいは保存性の点で難点があったが、抽出粘液に析出剤を添加して粘質物を沈降させて夾雑低分子化合物と分別することによって吸湿性もほとんどなく、しかも保存性のよい乾燥粉末が得られた。特にエタノールを濃度 80% まで加えて得られた乾燥粉末は水に容易に溶解し、再現性ある高粘性液になった。

1 緒 論

俗にいうトロロイモ、学名では Dioscoreaceae に属するヤマノイモは世界各地に自生するものであるが、特に食料として各種の用途にこれを使用する風習はわが国独特のものと考えられる。

わが国におけるヤマノイモ類の年間使用量は約7万トン(ほぼ80億円)と推定されるが、ヤマノイモ類の化学についての信頼し得る基礎的ならびに応用研究は従来ほとんど見られなかったので、著者らはイチョウイモ(Dioscorea Batas Decne forma Ichō)を例にとり、この食糧工学的研究を行ってきた。

現在までに、粘質物の粘性に注目して精製を行ない純粹と思われる粘質物を単離し^{1,2)}、ついでその化学組成²⁾、構造^{4,5)}、粘質物の物性³⁾と粘性発現の本体⁶⁾などについて逐次これを明らかにしてきた。

この報告においては、実用を目的としてこの粘質物の粉末化を試みた。その理由はヤマノイモ類は甘藷などと同じく採取期は10~11月と短く、その保存が難しいために価格の変動、粘性の低下など年間使用については従来から問題点が多く、ヤマノイモの粉末化は使用者側から強く要望されてきたことによる。

ヤマノイモ類は、そのまますりおろし食用に供する以外にヤマノイモ粘質物の特性を生かし粘結性と空気連行性とを利用した製品、ハンペン、カマボコ、ガンモドキ、センベイなどに広く用いられている。その他高級なソバ、ウドンの類、ある種の和菓子などにも多く用いられている。この天然粘質物が好んで用いられる理由は、単なる粘性と空気連行性のみではなく、ヤマノイモ粘質物は80℃以上に加熱されると急激にその粘性を失う特性にある。この特性はCMC、PVAなど合成粘質物には見られないものである。天然物では卵白がややその特性に似た性質を持ち、アルギン

酸ナトリウム、グアルガムなどの多糖性高分子はイチョウイモ粘質物とはかなり異なる性質をもっている。

2 実験方法

2.1 イチョウイモ

イチョウイモは埼玉県産で1966年11月に収穫されたものを泥つきのまま保存して、用時水洗して用いた。イチョウイモは10℃以下ではいわゆる霜枯れを起こして腐敗しやすく、20℃以上にすると発芽してイモに含まれる粘質物含量が低下してしまうので^{1,2)}、約15℃の恒温室に保存した。また保存中に炭疽病などにかかりやすいので、クレゾールセッケン液を時々散布してこの防止に努めた。

使用したイチョウイモの組成の一例を表1に示す。

表1 イチョウイモ組成(%)

水分	74.7
灰分	1.2
粗繊維 ⁷⁾	1.0
デンプン ⁷⁾	16.0
粗脂肪 ⁷⁾	0.1 ₃
粗粘質物 ^{*3}	4.7
全窒素 ^{*4}	0.6 ₄
リン	0.08

2.2 粘度

フィッツシモンズ型粘度計(流下時間54.2秒)を用い、25.0℃の恒温水槽中で粘度測定を行なった。溶媒は常に0.1mol/l塩化ナトリウム水溶液を用いた。

3 実験結果および考察

3.1 乾燥法の予備的検討

3.1.1 摩砕物の乾燥粉末化 イチョウイモ根茎の摩砕物を送風乾燥法、凍結乾燥法、溶媒法など各種の乾燥法を用いて粉末としたものは粘度の回復率が著しく悪く20%以下であって実用に供し得なかった。以後の実験は、イチョウイモ摩砕物に2倍量の水を加えて混和した後16500×gで10分間遠心沈降して得た上澄液(以下イチョウイモ粘液)について乾燥粉末化の検討を行なった。

3.1.2 イチョウイモ粘液の乾燥粉末化

(i) 送風乾燥法: 原料イチョウイモ粘液の組成、粘度を表2に示す。イチョウイモ粘液は60~70℃に加熱すると徐々に、80℃

^{*3} イチョウイモ試料粘液に5倍量の95%エタノールを加えて生じた沈殿。

^{*4} 銅-Folin法⁸⁾で定量し、カゼイン量として換算した総タンパク質としては5.6%。

7) 日本薬学会編, “衛生試験法註解”(1957) p. 26.

8) O. H. Lowry, N. J. Rosebrough, R. J. Randall, J. Biol. Chem., 193, 265 (1951).

^{*1} この報文を「植物粘質物に関する研究(第7報)」とする。

^{*2} Toshio SATOH, Jun MIZUGUCHI, Shuichi SUZUKI, Masayoshi OKAMOTO 東京工業大学資源化学研究所: 東京都目黒区大岡山。

1) 水口 純, 鈴木周一, 佐藤 利夫, 戸倉 正利, 日化, 87, 1115 (1966).

2) 佐藤利夫, 水口 純, 鈴木周一, 戸倉 正利, 日化, 88, 216 (1967).

3) 佐藤利夫, 水口 純, 鈴木周一, 戸倉 正利, 工化, 70, 1553 (1967).

4) 佐藤利夫, 日化, 88, 982 (1967).

5) 佐藤利夫, 日化, 88, 985 (1967).

6) 佐藤利夫, 日化, 88, 989 (1967).

では急激に粘性を失う³⁾ 表2 イチョウイモ粘液の組成、粘度
 ので 60°C 以下で乾燥を

行なうことは、いずれの乾燥法を行なう場合にも必要である。ここでは 25°C で乾燥を行なった。内径 95 mm, 深さ 27 mm の皿状プラスチック容器に深さ約 3 mm になるように粘液を入れた (20 ml)。25°C, 相対湿度約 50% の空気を送風機で吹きつけて乾燥した。含水率 5~10% のものを得るのに約 5~7 時間を要した。さらに含水率の低い乾燥物を得ようとする場合にはデシケーター中で減圧乾燥した。粘液は容器内でフィルム状の乾燥物となった。これに 20 ml の水を加え、直径約 6 mm のガラス球 60 個を入れ 160 rpm で 2 時間回転して溶解した。粘度収率⁵⁾を濃度 1% の場合と比較すると、含水率 2~6% の乾燥物では約 90%, 含水率 14% では 76% であった。しかしこの送風法で得られたフィルム状乾燥物は吸湿性が強く、したがって腐敗しやすいので、保存性のよい乾燥粉末にすることは困難であった。

一般に食品の乾燥方法としては、以上述べた送風乾燥法の他に、自然乾燥、噴霧乾燥、真空乾燥、ドラムドライヤーまたはフォームマットドライヤーによる乾燥、凍結乾燥などがあるが、これらの方法によって乾燥する場合は粘液中に夾雑している低分子化合物をも同時に乾燥物中に含んでしまうため、送風法の場合と同様な吸湿性の強い乾燥物しか得られず、粉末化、保存性の点でこの粘液中には適用できないことが判明した。

以上の結果から、イチョウイモ粘液を乾燥粉末化するには、粘質物と夾雑する低分子化合物とを分別する必要があることがわかった。

(ii) 溶媒乾燥法：粘質物を夾雑低分子化合物から分別して乾燥する方法として溶媒法を検討した。溶媒としてはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコールおよびアセトンを選び、試料粘液中にかきまぜながら加え所定濃度にした。温度 25°C。生じた沈殿を 150 メッシュのバイレン布でろ別し、室温で風乾してから乳鉢中で粉碎して微粉とした。沈殿が析出する溶媒濃度、沈殿の外観、粉末化の難易、水に対する溶解性などについて得られた結果を表3に示す。

グルカンやマンナンなどの通常多糖類の場合と異なり、この粘質物はアセチル基を多量に含んでいる⁴⁾ ために高濃度メタノールによっても析出しなかった。溶媒析出法に用いる溶媒としてはメタノールが最も有利であると考えられた⁹⁾ ので、塩化ナトリウムを添加して粘質物を析出させることを試みた。粘液中に 0.5 mol/l の塩化ナトリウムを加えて溶解させた後、メタノールを終濃度 80% まで加えると一応沈殿物は析出した。しかしこの沈殿は水に対する溶解性が悪く再び粘液とすることができなかった。一方、エタノールを終濃度 80% まで加えた場合には白色繊維の沈殿が生じた。この析出物は風乾後も見かけ比重の小さい多孔性のもので乳鉢中で容易に粉末にすることができた。また水に対する溶解

*5 乾燥粉末を水に溶解した液 (比粘度 η'_{sp}) の容積を乾燥前の試料粘液 (比粘度 η'_{sp}) の容積と等しくした時、 $\eta'_{sp}/\eta'_{sp} \times 100$ を粘度収率とした。

*6 粘液と 0.2 mol/l 塩化ナトリウムとを同量混合した後に 25°C で測定した値。

9) S. P. Rogovin, V. E. Sohns, E. L. Griffin, Jr., *Ind. Eng. Chem.*, 53, 37 (1961)。

表3 有機溶媒による粘質物の析出

溶媒	溶媒終濃度 (%)	塩化ナトリウム濃度 ^{a)} (mol/l)	析出の有無	外観	粉末化の難易	溶解性
メタノール	90	0	—	ゾル状	—	溶解せず
	80	0.5	+	白色フレーク状	容易	溶解せず
	70	3	+	白色ゾル状	容易	良好
エタノール	80	0	+	白色繊維状	容易	良好
	70	0	±	ゾル状	容易	ほとんど溶解せず
	60	0	—	黄白色繊維状	容易	ほとんど溶解せず
イソプロピルアルコール	60	1.5	+	変化なし	困難	ややとげにくい不溶物残る
	50	4	—	薄褐色ゴム状 ^{b)}	困難	ややとげにくい不溶物残る
	80	0	+	薄褐色ゾル状 ^{b)}	困難	ややとげにくい不溶物残る
アセトン	70	0	+	ゾル状	困難	ややとげにくい不溶物残る
	60	0	+	ゾル状	困難	ややとげにくい不溶物残る
	60	0	—	ゾル状	困難	ややとげにくい不溶物残る

a) 試料粘液当りの濃度。

b) 乾燥後は角質化した。

性も良好で室温で20分間かきまぜることにより均一な高粘性の液を得ることができた。使用エタノール量を少なくする目的で塩化ナトリウムを添加した。沈殿を生成するエタノール濃度を 60% までさげることができたが、生成した析出物は水に対する溶解性が悪く使用できなかった。このほかイソプロピルアルコール、アセトンの場合は繊維状沈殿が析出せずゴム状沈殿であった。この沈殿は風乾すると角質化してしまい、粉末化が非常に困難であった。またこの粉末を水に再溶解した場合の粘度収率も低く 50% 以下であった。

以上の結果からイチョウイモ水抽出粘液から粗粘質物を析出させる溶媒としてはエタノールが適していることがわかったので、次にエタノール濃度に対する粘質物の沈殿量、粘度収率などを検討した。

3.2 エタノール添加法によるイチョウイモ粘液の乾燥

水抽出粘液 50 g (乾燥固型分 0.96 g を含む) をビーカーにとり、ガラス棒でかきまぜながら 99% エタノールを終濃度 20~90% となるまで加えた。析出した沈殿を 150 メッシュバイレン布でろ別し風乾後さらに減圧乾燥した。得られた白色繊維状物を乳鉢中で微粉とした。

得られた粉末の全量を 50 ml の水に徐々に加え 60 分間⁷⁾かきまぜて抽出液とほぼ同量の液を得た。この液の相対粘度を 25°C で測定して粘度収率を算出した。その結果を表4、図1に示す。

エタノール濃度が 70% 以上になると析出物量が急激に増大し、エタノール濃度の増加とともに沈殿量も増加した。しかし粘度収率はエタノール濃度 80% で最大であった。このとき得られた乾燥粉末は純粘質物 (アセチルマンナン-タンパク質-フィチン酸複合体)⁸⁾ の他に粘質物の約 3 倍の夾雑タンパク質をも同時に含ん

表4 エタノール濃度と沈殿量および粘度収率との関係
 水抽出粘液 50 g (固型分 0.96 g)

エタノール終濃度 (%)	沈殿物外観	沈殿量 (g)	粘度収率 (%)
90	白色繊維状	0.42	87
85	"	0.39	84
80	"	0.36	90
77	"	0.34	81
75	(脱水不十分)	0.24	50
70	白色ゾル状	0.01	1
50	"	0.0	0
20	変化なし	0.0	0

*7 溶解時間はほとんどの場合 20 分で十分であった。

*8 アセチルマンナン 62%, タンパク質 10%, フィチン酸ナトリウム 16%, 文献 4), 5) 参照。

図1 エタノール濃度と沈殿量および粘度収率(溶媒法)

でいた。表5にこの粘液乾燥粉末の組成を示す。

以上の結果から、イチョウイモ粘液に有機溶媒を添加して乾燥粉末を得ようとする場合、エタノールを終濃度 80% になる

まで加える方法が最も良い結果を与えることがわかった。この方法で得られた乾燥粉末はほぼ白色で吸湿性もほとんどなかった。また保存性も良好で、室温で6カ月間放置した後においても水に対する溶解性は良好であった。また粘性の発現も乾燥直後とほとんど変わらず粘度収率 85~90%であった。

*9 フェノール-硫酸法により求めたマンナン量からの換算値、文献 2), 4) 参照。

*10 分析法は文献 2) 参照。

表5 イチョウイモ粘液乾燥粉末の化学組成 (%)

水分	12.1
純粘質物*9	20.5
タンパク質*10	59.0
灰分	7.3
窒素*10	9.3
リシン*10	0.7

4 結 論

ヤマノイモ類の粘質物を年間平均して使用する目的で、その粉末化を試みた。得られた成果を次に記す。

1. ヤマノイモ摩砕物をそのまま粉末化したものは、いずれの乾燥方法によっても、再び水と練り合せた時の粘性発現がきわめて悪く、またその保存性も良くない。

2. ヤマノイモ摩砕物から繊維素、デンプンなどの固型分を除去した粘液については上記1の欠点が非常に少なくなる。しかしながらこの粘液を適当な乾燥法で粉末化し得ても、注目粘質物以外の低分子夾雑物も同時に乾燥されて混入するために、吸湿性が強く、したがって保存性が悪くまた粘性発現の度合も低くなる。

3. 上記粘液から適当な方法によって主として注目粘質物を分取(沈殿)し、それを乾燥する方式は原則として良好な結果を与える。

4. 分取の方法としては、今回はメタノール、エタノールなどの各種極性有機溶媒を粘液に添加して粘質物を析出させ、分別、乾燥、粉末化し、その吸湿性、保存性、とくに粘性再現の度合を究明した。

5. その結果、ヤマノイモを摩砕し、これに2倍量の水を加えて可溶成分を抽出した粘液にエタノールを終濃度 80% になるように添加して生じた沈殿の乾燥物が最も良い製品を与えた。

このものは水分 12%、純粘質物 20%、タンパク質 59% を含み、白色非吸湿性、易溶性であって粘性発現率は粉末化直後 90%、6カ月間乾燥保存後は 85~90% で粉末化に関しては一応満足すべき結果を得た。

6. 今後、経済条件を考慮して実用的な分取乾燥方式の検討を行なう。