砂糖を含有するゲル状食品の研究 (第1報)

品質管理における糖屈折計の応用について

遠 藤 一*・永 沢 信**

日本人の食習慣では、アン製品を口にする機会がすこぶる多い。しかもその大部分が砂糖を加えて加熱しながら練った製品である。したがってその練り上りの時期を、かなりの正確度をもってしかも迅速に知る方法があれば、品質管理、食味の恒常性という点からはなほだ好つごうである。アンについて、たとえば原料の菜豆類の澱粉粒の性状¹⁾や、澱粉のレオロジー的性質の測定²⁾などに関する報告が見られるけれども、アン製品の代表的食品としてのヨウカンにしても、同じ原料、同じ工程を経たものの間で、練り上りのわずかな相違から、それを食べたときに別製品のような感じを受けるものができることが少なくない。アンと砂糖と水の割合をつねに一定にして練ったばあいに時間とともに水分含量が減少し、逆に粘度が増加し、同時に糖含量も増加するわけであるが、これらのうちのどれかを測定することによってアン³⁾の練り上りを察知する方法があるのではないかと考え、著者らがゲル状食品の性質の解明の一端として行なった実験の結果を報告する。

実験方法

1. 測定方法

- i) 水分: 常圧加熱乾燥法 (105°C) によるか、または赤外線含水率計を使用して測定した。
- ii) 粗灰分: 電気マッフル炉を用い、500°C にて灰化し定量した。
- iii) 脂質: ソックスレー脂肪抽出器を用いてエーテル抽出法で定量した。
- iv) 粗蛋白質: ケルダール法による全窒素量に 6.25 を乗じて粗蛋白質とした。
- v) 粗繊維: 1.25% 水酸化ナトリウムと 1.25% 硫酸とで煮沸し、残留物をアルコール、エーテルで洗浄後定

量した。

vi) シュ糖: 熱水抽出物についてベルトラン法により定量した。

vii) 糖度: 糖屈折計 (東芝 1 号 (0~32%) 最少目盛 0.2% 精度 $\pm 0.2\%$, アタゴ 2 号 (28~62%) 最少目盛 0.2% 精度 $\pm 0.2\%$, アタゴ 3 号 (58~90%) 最少目盛 0.5% 精度 $\pm 0.5\%$) により測定したものを「糖度」と表わした。

viii) 粘度: リオン (株) 製ビスコテスター (回転粘度計) V-1207 型を使用して測定した。

ix) 組織の顕微鏡写真: 偏光顕微鏡に鋭敏色板 (530 m μ) を挿入して撮影した。

2. 試料の調製

i) 生アン: シュウズ (アズキ) およびインゲン豆を 12 時間水浸後、3 時間蒸気ガマで煮沸し、石ウスですりつぶしてから 130 メッシュのフルイを通し、遠心脱水した。

ii) 乾燥アン: 上記生アンを 80°C で送風乾燥したのち、乳パチですりつぶし、130 メッシュのフルイを通し、実際の製造工程における条件を考慮して 3 日間室温放置後、共栓広口びんに保存した。

iii) シュ糖液: 市販グラニュー糖を室温で 59.1% に完全に溶解させたものを原液とし、これを必要に応じて希釈した。

実験結果および考察

1. 供試生アンおよびグラニュー糖の成分分析 (第1表)

生アンはシュウズ、インゲン豆とも水分以外では粗蛋白質がやや多いほかは主成分というべきものは糖質である。この糖質中の澱粉量を塩酸で加水分解し、ベルトラン法で定量したところ、シュウズ 98.9%, インゲン豆

* 宮城学院女子大学 (仙台市東三番丁 166)

** 東北大学農学部食糧化学科 (仙台市北六番丁 210)

Studies on Food Gels containing Sucrose. Part I. Application to check their qualities by the sugar refractometer. By HAJIME ENDO and SIN NAGASAWA.

第1表 生アンおよびグラニュ糖の分析値

成分(%)	水分	粗灰分	脂質	粗蛋白質	粗繊維	糖質
試料						
ショウズ生アン	64.80	0.32	0.24	14.03	0.01	20.60
インゲン豆生アン	64.91	0.55	1.55	13.85	0.02	19.12
市販グラニュ糖	0.12	0.07	0.02	0	0.03	99.76

98.2%であった。

いっぽう、グラニュ糖中の直接還元糖は0.24%であった。

2. アン練り工程中の水分、粘度および糖度の変化

アンとショ糖と水との量的関係をつねに一定にして、ほぼ一定の熱を加えながら練り上げていると思われるヨウカンの製造工場で、練りヨウカンができあがるまでの水分、粘度および糖度の変化を測定した。なお、ヨウカンの粘度については松下ら⁸⁾の報告がある。

ここに示す値は無作為抽出により5つの試料を取って行なったもので、第1図のグラフに表わした。これらの試料において、仕上りの時間は多少異なり、55~58分であった。

これらの数値のうち仕上りの時期を判定するための根拠となるものとしては、グラフの形から見て粘度がもっとも適していると思われるが、練っているカマのなかへ直接粘度計の回転体を入れることはきわめて困難で、測定するためにはそのつど被検物を別の容器にとらねばならず、さらにまた、被検物の温度を迅速正確に調整することが困難であるから、実際の工程中に応用することはむずかしい。

水分は赤外線含水率計を使用すればはるかに迅速ではあるけれども、結果を出すまでには若干の時間が必要で、仕上りの時期を失すおそれがある。また、仕上り付近の変化がゆるやかであるために的確な判定は下しにくい欠点がある。

以上の理由から、仕上りの時期を定めるには糖屈折計によって糖度を測定するのが一番便利であると思われる。すなわち糖屈折計による仕上り時期の判定はほぼ可能であるが、原料の量的配合が変動すると、糖度は一定でも水分と粘度が異なってくるから、その条件が満たされているばあい限り、糖度は間接的に仕上りの時期を示す数値として意味をもつことになる。

3. ショ糖液の濃度および量が一定で、加える生アンの量が異なるばあい

第2表第4欄の値はショ糖液に生アンを加えて均一に混和したのち、屈折計で測定した糖度である。記号シ1

第1図 アン練工程中の水分、粘度および糖度

～シ7まではショウズ生アン、イ1～イ6まではインゲン豆生アンについての数値である。また第5欄の理論値とは、ショ糖液にアンを加えたばあい、その全体にショ糖分子が均一に分布すると仮定したときの計算値で、以下C_rと表わすことにする。また、第2表中には24時間放置後の糖度および30分加熱後の糖度を記載したが、いずれも糖度の変化が見られなかった。なお、加熱するばあい湯浴上で還流冷却器をつけておこなった。これら

第2表 ショ糖液に種々の量の生アンを加えたときの糖度の変化，および加熱と放置との影響

実験記号	ショ糖液量 (g)	生アンの量 (g)	糖 度				
			実測値 D (%)	理論値 C_r (%)	D/C_r (%)	24時間放置後 (%)	30分加熱後 (%)
シ 1	20	5	51.7	47.3	109.3	51.9	52.0
シ 2	20	10	46.4	39.4	117.8	46.7	46.8
シ 3	20	20	35.7	29.6	120.6	35.8	35.7
シ 4	20	30	30.2	23.6	128.0	30.3	30.8
シ 5	20	40	測定不能	19.7	—	—	—
シ 6	30	30	35.9	29.6	121.3	35.8	35.6
シ 7	40	40	35.8	29.6	121.3	35.7	35.7
イ 1	20	5	51.3	47.3	108.5	51.2	51.0
イ 2	20	10	45.0	39.4	114.2	45.0	44.8
イ 3	20	20	35.0	29.6	118.2	35.1	35.0
イ 4	20	30	29.7	23.6	125.8	29.9	29.8
イ 5	20	40	測定不能	19.7	—	—	—
イ 6	30	30	35.0	29.6	118.2	35.2	34.9

第3表 第2表に対応する C_w 値

第2表中の 実験記号	シ 1	シ 2	シ 3	シ 4	シ 5	シ 6	シ 7	イ 1	イ 2	イ 3	イ 4	イ 5	イ 6
C_w (%)	50.9	44.6	35.9	30.0	(25.7)	35.9	35.9	50.8	44.6	35.8	29.9	(25.7)	35.8

の数値とは別にショ糖液だけを30分加熱し，さらに130メッシュのアン粒子の存在が屈折計の読みに与える影響を見るために，ショ糖液に130メッシュのガラスの粉末を混入して測定してみたが，いずれのばあいも影響があらわれなかった。また，生アんに水を加えて測定しても糖度は0であった。したがって，生アンを含むショ糖液を屈折計によって測定すれば，生アンの影響は全く受けずに，液相の糖度そのものを測定することができることが明らかである。この屈折計による糖度実測値は，いずれのばあいも C_r 値より高い値を示し，とくに生アンの量が多いほど， D/C_r の値が大きくなる。

アンとショ糖液とを混合したときにショ糖-アン-水の全体が均一になるものと考えて計算したものが C_r であるが，いっぽう，生アんに含まれている水分とショ糖液の水分とのなかだけにショ糖分子が均一に分布して，アンの粒子内には侵入しないと仮定したばあいの理論的数値を C_w と表わすことにして，第2表各実験値に対する数値を算出すると第3表のようになる。

これらの値と糖度実測値 D とを比較すると，ほとんど差は認められなくなる。このことは，上に述べた仮定のようにアン粒子自体にはショ糖分子が侵入しないと考

えてよい。

WISSLING⁴⁾ は澱粉構造の模型図をいろいろ提出し，さらにこれを探究するために二国ら⁵⁾ は澱粉単粒およびアミロース成分を球晶として再結晶させ，偏光十字を観察している。著者らはショ糖結晶の性格からアン-ショ糖-水系の偏光観察を行なったが，ショ糖のアンの粒子内での挙動に関して，はっきりした所見は得られなかった。これはこの実験条件では，ショ糖が常温でその溶解度以下の濃度であるために結晶が析出するようなことがなく，偏光観察しても結晶像は現れなかったものであろう。

また，第2表中のシ3，シ6，シ7およびイ3，イ6のように，ショ糖液とアンとの比率が一定であれば，そ

写真 1. 59.1% ショ糖液

写真 2. 結晶が析出している飽和シヨ糖液(72.0%)

写真 4. 乾燥アン (シヨウズ)

写真 3. 生アン (シヨウズ)

写真 5. シヨ糖液+生アン (59.1%・20g)+(5g)

これらの絶対量が異なっても全く等しい値を示したことは、この測定にあまり誤差が無いことを示していると見てよいであろう。

4. 生アンとシヨ糖液の量が一定で糖液の濃度が異なるばあい

この実験のシヨ糖液の量と生アンとの量的比率は第2表シ1およびイ1と同一であり、 $D/C_r(\%)$ は全部ほぼ110%前後で一致している。生アンとシヨ糖液を混合した全体について測定しても、それを濾紙で濾過した濾液について測定しても、またそのとき濾紙上に残ったアンについて測定しても、糖度は変化がなく、しかもシヨ糖液20gと生アン5g中の水分だけを考慮して計算した糖

度、すなわち C_w 値とよく近似していて前項3.で述べた結果とよく一致する(第4表)。

5. 乾燥アンとシヨ糖液の量が一定で糖液の濃度が異なるばあい

乾燥アンの水分を常圧加熱乾燥法(105°C)によって測定したところ、シヨウズアン12.90%、インゲン豆アン13.01%であった。したがって前項4.の実験に使用した生アン5gに相当する乾燥アン量はそれぞれ2.02gと2.01gとなるので、以下の実験にはシヨウズ、インゲン豆とも乾燥アン2.0gを用いることにした。結果は第5表に示した。

以上の結果を生アンのばあいと比較すると、各種濃度

第4表 各種濃度のシヨ糖液に生アンを加えたときの糖度変化、および濾液と濾過後のアンの糖度(シヨ糖液量20g)

シヨ糖液糖度 (%)	生アン (g)	糖 度					
		実測値 D (%)	理論値 C_r (%)	D/C_r (%)	濾液 (%)	濾過後のアン (%)	C_w (%)
59.1	5	51.7	47.3	109.3	52.0	51.9	50.9
53.2	5	46.9	42.6	110.9	47.4	47.4	45.8
44.3	5	39.1	35.5	110.1	39.3	39.3	38.1
35.3	5	31.0	28.4	109.2	31.2	31.3	30.5
29.1	5	25.5	23.6	108.1	25.7	25.8	25.4
23.3	5	20.3	18.9	107.4	20.3	20.3	20.3
15.0	5	13.1	11.8	111.0	13.2	13.3	12.1
5.8	5	5.1	4.7	108.5	5.1	5.1	5.1

第5表 各種濃度のシヨ糖液に乾燥アンを加えたときの糖度変化および加熱と放置の影響（シヨ糖液 20 g）

アンの 種類	シヨ糖液 の糖度 (%)	乾燥アン (g)	糖			度		
			実測値 D (%)	理論値 C_r (%)	D/C_r (%)	24時間放置後 (%)	30分加熱後 (%)	C_w (%)
シ ヨ ウ ズ	59.1	2.0	59.4	53.7	110.6	59.8	60.6	58.3
	53.1	2.0	53.4	48.4	110.3	53.8	54.6	52.6
	44.3	2.0	44.6	40.3	110.7	44.9	45.4	43.7
	35.4	2.0	35.7	32.2	110.9	36.1	36.8	35.0
	29.1	2.0	29.7	26.9	110.4	29.7	30.2	29.0
	23.0	2.0	23.3	21.5	108.4	23.6	24.3	23.3
	13.9	2.0	14.5	13.4	108.2	14.8	15.0	14.6
	5.6	2.0	5.8	5.4	107.4	6.0	6.2	5.7
イ ン ゲ ン 豆	59.1	2.0	59.1	53.7	110.1	59.3	59.7	58.3
	53.2	2.0	53.0	48.4	109.5	53.4	54.1	52.5
	44.2	2.0	44.2	40.3	109.7	44.6	45.3	43.7
	35.4	2.0	35.4	32.2	109.9	35.6	37.0	35.0
	29.3	2.0	29.6	26.9	110.0	29.6	30.0	29.2
	23.4	2.0	23.3	21.5	108.4	23.4	23.9	23.3
	14.1	2.0	14.6	13.4	109.0	14.5	14.9	14.6
	5.6	2.0	5.9	5.4	109.3	6.2	6.1	5.7

のシヨ糖液に一定量の生アンを加えたときには、実測値 D は一様に減少するが、乾燥アンを加えたばあい、実測値 D の上に明らかな変化は見られない。これは生アンと乾燥アンとではアンが保有する水分に大差があるためと考えられる。けれども、 D/C_r は生アンのばあいも乾燥アンのばあいともに $110 \pm 3\%$ の範囲内で一定している。このことはシヨウズ、インゲン豆ともに生アンと乾燥アンの実質をほぼ一定に取っており、シヨ糖液を加えたときにおきる現象が同一のものであるためと考えられる。

しかし、ここにひとつ問題になるのは、乾燥アンを加えてもその直後にはほとんど糖度は影響を受けないが、それを24時間放置あるいは30分加熱処理すると、糖度が若干増加の傾向をみせることである。これは乾燥アンの粒子はある程度脱水されているので、シヨ糖液と混和されたときに吸水するが、シヨ糖分子はアン粒子内にはいることができず、シヨ糖液は濃縮されたような形になるものと考えられる。

第5表における糖度と C_w とを比較したばあい、傾向として糖濃度が大きいほど差が大きく、 C_w 値よりほぼ1%高い実測値が得られた。糖屈折計の性能からみてこれを有意な差と見てよいかどうか疑問があるので、さらに高濃度のシヨ糖液によって実験を行なってみた。シヨ糖の溶解度の関係上シヨ糖液およびこれにアンを加え

てかきまぜて均一にするところは 50°C に保って行ない、屈折計による測定は室温で行なった。その結果を第6表に示す。

糖度が60%をこえたばあいでも、 C_w 値よりも1%以上高い糖度を示した。つまり乾燥アンにおいては、糖

第6表 高濃度のシヨ糖液に乾燥アンを加えたときの糖度変化および放置による影響

シヨ糖液の糖度 (%)	シヨウズ乾燥アンの (g)	糖 度			
		実測値 D (%)	24時間放置後 (%)	D/C_r (%)	C_w (%)
72.0	2.0	73.0	73.8	111.6	71.1
64.8	2.0	65.2	65.8	110.7	64.0
54.1	2.0	54.0	54.6	110.0	53.3

写真 6. シヨ糖液 + 乾燥アン (72.0%・20 g) + (2.0 g)

第7表 ヨウカンの成分と糖度

製造元	水分 (%)	シロ糖 (%)	直接還元糖 (%)	糖 度		澱粉 (%)	粗蛋白質 (%)	脂 質 (%)	粗繊維 (%)	粗灰分 (%)
				実測値 (%)	計算値 (%)					
A	25.9	55.7	2.0	70.3	69.0	10.7	2.8	0.1	2.7	0.1
B	27.1	52.9	4.4	69.0	67.9	9.9	2.8	0.2	2.5	0.2
C	27.0	54.4	4.0	69.5	68.4	8.5	3.0	0.2	2.7	0.2
D	25.5	50.5	9.1	71.8	70.0	9.0	3.4	0.1	2.2	0.2

濃度が小さいばあいには目立たないけれども、糖度が大きくなれば糖液が濃縮される影響が大きくなる。このばあいに偏光顕微鏡で観察すると、アン粒子のスキマに細かいシロ糖の結晶の析出を認めることができた。

以上の実験結果から明らかなように、糖屈折計の目盛が示す糖度は、被検物中に含有する水分に溶解しているシロ糖濃度を指示するものであって、共存するアンの実質その他の共存物質はほとんど妨害にはならない。したがって砂糖を含むゲル状またはペースト状の食品の品質管理に応用したばあい、かなり信頼できる値が得られるものと考えられる。つぎにその応用の1例を示す。

6. 練りヨウカンの糖度と成分分析

4社の製菓工場の製品を3コずつ無作為に購入し、食品成分分析値と糖屈折計による糖度とを測定してその結果を第7表に示した。表中の糖濃度計算値は、シロ糖および直接還元糖が試料に含有されている全水分に溶けたとしたときに示すべき糖濃度である。

実測値と計算値との間には1~2%の差が見られるが、原料組成が不明であるために含有されている糖の種類も不詳であるから、計算値自身に多少の誤差があることはまぬがれないし、加熱乾燥法で測定した「水分」は、水だけが唯一の揮発成分であって、乾燥によって完全に除去され、たとえそれが除去されるときに化学変化をうけても、結果にはほとんど影響を与えないと仮定して測定しているのであるから、多少不確実な要素を含んでいても、これはやむを得ない。しかし4社の製品の誤差はほぼ一定していて平均1.4%になるので、この誤差をひとつの定数と考えて計算式を作れば、ヨウカンの水分と屈折計による糖度とから、含有糖量をかなり正確に求めることができる。

$$\alpha = \frac{(D-1.4)W}{100-(D-1.4)}$$

$$\left(\begin{array}{l} \alpha: \text{化学分析による糖濃度 (\%)} \\ D: \text{屈折計による糖度 (\%)} \\ W: \text{水分 (\%)} \end{array} \right)$$

したがってこのばあいと同様に補正定数を求めておけば、各種の食品について屈折計の糖度からシロ糖含量の概数を算出することができると思われる。

要 約

アンにシロ糖を加えて練る製品を作るばあい、その仕上りの時期を数値的に見いだす方法について検討して、つぎのごとき結果を得た。

(1) アンにシロ糖を加えて練るばあい、その仕上りの時期を数値的に見いだすには糖屈折計による糖度の測定がもっとも实际的である。

(2) アンにシロ糖を加えたときには、糖はそのなかに含まれる水分にだけ溶解するものであって、アンの粒子内には侵入しないと思われる。したがってアンに含まれる水分だけを知れば製品の糖濃度は計算できる。屈折計による糖度はこれを指示するものであって、かなり正確に表示されるものである。

(3) したがって製品について糖屈折計を用いて測定するときには、分析値として表わされる水分や糖の性質が問題にはなるが、それぞれの食品の種類に応じて誤差定数を求めておけば、屈折率の測定によって糖含量の概数を求めることが可能であって、品質管理に応用するには十分である。

本実験について多大の便宜と協力をいただいた白松恒二氏ならびに宮城学院女子大学中島下枝教授、また顕微鏡写真撮影に助力くださった宮城学院女子大学古谷辰三講師に謝意を表したい。

文 献

- 1) 住江金之・小崎道雄・三浦二郎: 農産技研誌, 5, (6), 267 (1958).
- 2) 二国二郎・伊勢村寿三共訳: 新食品学, 第1版, (朝倉書店), p. 5 (1956).
- 3) 松下竹次郎・酒井達郎・八島信一・中村 弘: 農産技研誌, 8, (5), 247 (1961).
- 4) WYSSLING, A.F.: Macromolecules in Cell Structure, (Harvard Univ.), p7 (1957).

5) 松作 進・二国二郎: *Mem. Inst. Sci. Ind. Research*, Osaka, Univ., **16**, 231 (1959).

化, **33**, (7), 615 (1959).

(1963年2月4日受理)

6) 松作 進・二国二郎・服部保綱・和田収作: 農

タバコ種子の遊離アミノ酸および糖類

水野 卓*・佐藤祐司*・平山晃弘*・金兵忠雄*

タバコの栽培には摘芯して開花・結実させないし、またその種子は非常に小さく(1000粒重が50~80 mg, 平均75 mg), 高価で専売制のため研究用試料として大量入手するのは大変に困難であるが、著者らは専売公社の御好意でかなり大量の種子(約2.5 kg)を譲り受けたので、特殊な用途を見出す基礎研究としてその化学成分の詳しい研究を始めた。

まず、遊離のアミノ酸と糖類について得られた結果を報告する。

タバコ種子成分の研究としては一般化学成分¹⁾, 脂質¹⁾²⁾, 窒素成分¹⁾, グルコース, サッカロース, デキストリン, 澱粉および新3糖類(planteose¹⁰⁾, *o*- α -D-galactopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)-*o*- β -D-fructofuranosyl-(2 $\rightarrow$ 1)- α -D-glucopyranoside)などの炭水化物¹⁾³⁾⁴⁾についての報告が見られるが、総合的な詳しい研究は見られない。

1. 供試タバコ種子

日本専売公社秦野たばこ試験場磐田分場で保存されていた1951年度産種子(品種Dixie Bright 27)で、発芽率0%(1961年現在)であった。種子を粉碎機にかけて破碎し、一般分析以外の試料は石油ベンジン(b.p. 45~85°C)で繰返し脱脂後さらに粉碎し脱脂乾燥粉末として実験に供した。

2. 一般化学組成

常法にしたがって分析した結果は第1表のようである。なお、純蛋白質、粗繊維、澱粉、遊離糖類の定量は脱脂試料について実施し、全種子当りに換算した。

タバコ種子の含油分31%でかなり高く、ついで粗蛋白質24%で、そのほとんどが純蛋白質であり非蛋白質態窒

第1表 タバコ種子の一般化学組成(無水物%)
品種: Dixie Bright 27

粗 灰 分	4.83
灰分のアルカリ度 ^{*1}	2.63
粗 脂 肪 ⁺	31.19
全 窒 素	3.87
粗 蛋 白 質	24.20
純 蛋 白 質 ^{*2}	24.02
非蛋白質態窒素	0.02
ニ コ チ ン ^{*3}	0.013
粗 纖 維	22.33
可溶性無窒素物	17.45
ペ ン ト ー ザ ン	14.84
澱 粉 ^{*4}	3.20
還 元 糖 ^{*5}	0.27
非 還 元 糖 ^{*5}	0.56
全 遊 離 糖 ^{*5}	0.83

注: ^{*1} 試料1g中の灰分を中和するに要する N/10 塩酸の ml 数。

^{*2} BARNSTEIN 法⁵⁾による。

^{*3} 紫外線吸収法⁶⁾による。

^{*4} タカジアスターゼ法⁷⁾による。

^{*5} グルコースとして表わす。

+ 酸価28.8, ケン化価186.2, ヨウ素価147.7, アセチル価33.5。

素含量は僅少である。微量ながらニコチンも定量される。粗繊維22%, 可溶性無窒素物17%で炭水化物類も多く、これらのうちペントーザンが15%含まれる。澱粉も3%存在する。遊離糖類は0.8%存在し、その大半は非還元糖で、還元糖も存在する。

* 静岡大学農学部農芸化学科(静岡県磐田市見付4,300)

Identification of Free Amino Acids and Sugars in the Seeds of Yellow Tobacco. By TAKASHI MIZUNO, YŪJI SATŌ, AKIHIRO HIRAYAMA and TADAO KINPYŌ.