食品に対する食用色素の染着性 (第4報)

小麦粉グルテンに対する染着性

中 林 敏 郎*・岡 部 研 一*・望 月 明*

小麦粉は製菓原料を始めとして練製品など多くの食品の原料に使用されており、したがって食用色素で染色される機会も多い。小麦粉に対する食用色素の染着の中心はおもにその蛋白成分であるグルテン (gluten) にあると考えられるので、グルテンおよびその主要構成蛋白質であるグリアジン (gliadin, グルテンの約 40%) とグルテニン (glutenin, グルテンの約 47%) とに対する食用色素の染着性を既報^{1)~8)}の方法に準じて検討した。

実 験 方 法

1. 供試蛋白質

常法に従い市販の小麦粉 (薄力) を流水中で処理してグルテンを分離、これから成書⁴⁾に従ってエタノールと塩化リチウム処理でグリアジンを、水酸化ナトリウムと酢酸処理でグルテニンを分離、それぞれ真空乾燥して粉末とした。なおこれらの等電点はグルテンは pH 約 6, グリアジンは 4.8, グルテニンは 4.5 である。

2. 蛋白溶液の調製

グリアジンは希酢酸や含水アルコールに可溶であるがグルテニンは希アルカリに可溶で両者に共通した溶媒がない。そこで蛋白を N/100 の酢酸あるいは水酸化ナトリウムに 1 夜浸漬して膨潤させたのち、ワーリングブレンダーで 1,000 回転で 5 分間処理、さらに 1 夜放置したのち、それぞれ N/100 の酢酸あるいは水酸化ナトリウムで pH を調節して使用した。なお蛋白濃度はケルダール法で測定した窒素量から求めた。

3. 測定法

(1) 溶液法

10 mg の蛋白質を含む各 pH の溶液 4 cc に 0.8 mg の色素を含む液 2 cc を添加、室温に 1 時間放置後 1% リンタングステン酸液 2 cc を加えて振とう、15 分後に 14,000 回転で 15 分間遠心分離、上澄液の残存色素量を比色定量し、別に蛋白質を含まない各 pH 液で同様に処

理、測定した添加色素量との差から吸着色素量を求めた。

(2) 寒天柱法

0.25% の蛋白液と 1% の寒天液の等量混合液 8 cc でつくった寒天柱上に 0.8 mg の色素を含む液 2 cc を重ねて行なった。

その他の条件は既報の場合と同様である。

実 験 結 果

1. グルテンの場合

(1) ローズベンガル (赤色 105 号) の吸着溶媒に酢酸および水酸化ナトリウムを用いたときの吸着 pH 曲線は第 1 図のとおりで、pH 4.8 で最大となり 4.2~5 の間ではリンタングステン酸の添加前に蛋白-色素結合物の沈澱が生じた。溶媒によって曲線の形が異なるが、これは酢酸の場合の曲線が第 6 図のグリアジンのそれに、水酸化ナトリウムの場合が、同じくグルテニンのそれに類似することから、グルテンの溶解に使用した溶媒に可溶の蛋白に色素がおもに吸着されたためと考えられる。

第 1 図 グルテンに対するローズベンガルの吸着 pH 曲線

* 静岡大学農学部農芸化学教室 (静岡県磐田市見付 4,300)

Studies on the Dyeing Capacity of Food-Color-Stuff to Food. Part IV. Dyeing capacity to wheat gluten. By TOSHIO NAKABAYASHI, KENICHI OKABE and AKIRA MOCHIZUKI.

つぎに pH 4.5, 4.8 および 5.6 で添加色素量をかえたときの吸着曲線は第2図のとおりで、このときリンタングステン酸を加える前の蛋白-色素結合物の沈殿生成は pH 4.5 ではすべての場合に、pH 4.8 では酢酸溶媒のときは色素量 2.5 mg まで、水酸化ナトリウム溶媒のときは色素量 1.5 mg まで認められたが、pH 5.6 ではいずれの場合にも認められなかった。そして pH 4.5 では完全に吸着されてその吸着等温線は原点を通るために飽和吸着量は無限大となり、pH 5.6 の水酸化ナトリウム溶媒のときも不規則な増加をするためにその吸着等温線は直線とならない。その他の場合は第3図のようにその吸着等温線は直線となって平衡吸着が行なわれることを示しており、グルテン 10 mg に対する飽和吸着量は pH 4.8 では酢酸溶媒のとき 25 mg、水酸化ナトリウム溶媒で 15 mg、pH 5.6 の酢酸溶媒で 16.7 mg となる。

(2) ポンソー 3R (赤色 1号) の吸着

後述の第1表から染着性が中間のポンソー 3R の吸着 pH 曲線は第4図の i) のように溶媒によってかなり異なる。これはグリアジンとグルテニンへの染着性がかなり相違するためと考えられる。また pH 4.8 での吸着曲線は第4図の ii) のとおりでその吸着等温線は直線とならず平衡吸着ではない。

(3) タートラジン (黄色 4号) の吸着

染着性の悪いタートラジンの吸着 pH 曲線と pH 4.8 での吸着曲線は第5図のとおりで、ポンソー 3R と同様にグリアジンとグルテニンへの染着性が異なるようで、

第2図 グルテンに対するローズベンガルの吸着曲線 (溶媒 ○…NaOH, △…AcOH)

第3図 グルテンに対するローズベンガルの吸着等温線

その吸着等温線は直線とならず平衡吸着でない。

2. グリアジンの場合

溶媒に $N/100$ 酢酸を用いたときのローズベンガルの吸着 pH 曲線を第6図に示した。この図にみられるように吸着は pH 5.3 で最高となるが、グリアジンの等電点である pH 4.8 では吸着はほとんど低下せず、pH 6.2 以上で著しい低下がみられる。

pH 4.8 と 5.6 での吸着曲線と吸着等温線は第7図のとおりで、pH 4.8 では蛋白-色素結合物の沈殿生成がみられて平衡吸着が行なわれ、グリアジン 10 mg への飽和吸着量は 16.7 mg となる。pH 5.6 では平衡吸着を行なわない。

3. グルテニンの場合

溶媒に $N/100$ 水酸化ナトリウムを用いたときのローズベンガルの吸着 pH 曲線は第6図にみられるように、吸着は pH 4.3 で最高となるが、グリアジンの等電点である pH 4.5 では吸着はほとんど低下せず、pH 5.4 以上で著しい低下がみられる。

pH 4.8 と 5.6 での吸着曲線と吸着等温線は第8図のとおりでいずれも平衡吸着が行なわれ、グルテニン 10 mg への飽和吸着量は pH 4.8 で 50 mg、pH 5.6 で 5.3 mg となる。

4. 各色素の染着能

溶媒に $N/100$ 酢酸あるいは水酸化ナトリウムを用いたときの pH 4.8 における各色素のグルテン、グリアジンおよびグルテニンへの染着能を溶液法と寒天柱法とで測定した結果を第1表に掲げた。

この表にみられるようにある1種類の色素の染着能は各蛋白ともほぼ等しく、またそれぞれの蛋白に対する各色素の染着能の順位は 2, 3 の例外を除けばほぼ同じ傾

第1表 グルテンとその構成蛋白への色素の染着能（* 蛋白溶解溶媒）

(X: キサンテン系, T: トリフェニールメタン系, A: アゾ系, N: ニトロ系, I: インジゴイド系)

色 素	系 統	グ ル テ ン				グリアジン		グルテニン	
		溶液法 (%)		寒天柱法		溶液法 (%)	寒天柱法	溶液法 (%)	寒天柱法
		*AcOH	*NaOH	*AcOH	*NaOH	*AcOH		*NaOH	
フ ロ キ シ ン R104	X	99.1	98.1	3.04	2.36	95.3	2.43	98.6	2.38
ロ ー ズ ベ ン ガ ル R105	X	98.9	98.4	4.70	3.13	97.3	3.56	98.9	3.36
エ リ ス ロ シ ン R 3	X	97.5	96.2	3.28	2.12	96.2	2.46	98.7	2.26
エ オ シ ン R103	X	94.9	95.6	1.61	1.28	91.9	1.37	97.8	1.48
アシッドバイオレット6 B	V 1	94.4	88.2	1.18	1.05	89.6	1.67	97.9	2.04
ギニアグリーン B	G 1	87.8	86.3	1.37	1.26	88.8	1.18	98.1	1.43
ボ ン ソ ー R R101	A	29.7	35.8	1.22	1.06	63.5	1.13	45.9	1.17
オ レ ン ジ I O 1	A	27.7	23.0	1.06	1.02	45.5	1.07	35.1	1.02
ア シ ッ ド レ ッ ド R106	X	27.6	28.5	1.17	1.06	18.9	1.08	58.8	1.16
ブリリアントブルー FCF B 1	T	26.9	39.4	1.06	1.02	34.6	1.07	59.4	1.10
ニ ュ ー コ ク シ ン R102	A	25.0	27.9	1.17	1.04	38.2	1.07	32.4	1.10
ボ ン ソ ー 3 R R 1	A	24.8	39.1	1.39	1.07	63.3	1.12	54.7	1.12
サンセットイエロー FCF Y 5	A	23.2	24.8	1.04	1.02	28.0	1.07	40.8	1.02
ナフトールイエロー S Y 1	N	19.4	16.8	1.18	1.05	24.5	1.05	23.0	1.06
ア マ ラ ン ス R 2	A	18.1	25.4	1.32	1.10	37.0	1.20	43.5	1.21
タ ー ト ラ ジ ン Y 4	A	17.5	15.0	1.15	1.07	20.5	1.14	26.5	1.04
インジゴカルミン B 2	I	13.0	11.0	1.16	1.01	24.0	1.05	21.2	1.07
ボ ン ソ ー S X R 4	A	11.8	19.9	1.15	1.00	37.0	1.03	24.2	1.06

(R: 赤色, V: 紫色, G: 緑色, O: 橙色, B: 青色, Y: 黄色)

第4図 グルテンに対するボンソー3Rの吸着

第5図 グルテンに対するタートラジンの吸着

第6図 グリアジンとグルテニンに対するローズベンガルの吸着 pH 曲線

向で、既報のゼラチン¹⁾²⁾や卵白³⁾の場合と同様にキサンテン系とトリフェニールメタン系が強い染着性を示した。

溶液法と寒天柱法との関係は第9図に示したように両者はほぼ比例しており、とくにこの図から色素が2つのグループに大別されることがわかる。そのひとつは溶液法で85%以上寒天柱法で1~5までの強い染着性を示すグループで、これにはキサンテン系とトリフェニール

第7図 グリアジンに対するローズベンガルの吸着 (AcOH)

第8図 グルテニンに対するローズベンガルの吸着 (NaOH)

第9図 溶液法と寒天柱法の関係

メタン系のほとんどが含まれる。他は溶液法で 65% 以下寒天柱法で 1.5 以下の染着性の弱いグループで、これにはアゾ系、ニトロ系、インジゴイド系のすべてが含まれることになる。

5. 考 察

食用色素は酸性染料であるから蛋白との結合はおもに解離したアミノ基との間で起こると考えられる。したがって色素の吸着は蛋白の等電点より酸性側で大となり、アルカリ側で小となると予想される。事実著者がこれまでに検討したゼラチンや卵アルブミン、グロブリンではこの予想に合った吸着 pH 曲線が得られて、等電点で吸着は急減するかあるいは最低となる。

ところが第 1, 6 図にみられるようにグルテンやその構成蛋白の場合は著しく異なり、それらの等電点で吸着はほとんど低下せず、むしろそれよりもアルカリ側で最高となり、かなりアルカリ側にかたよって初めて吸着の減少がおこる。

このグルテン類が示す吸着 pH 曲線の異状性の理由として、グルテン類の構造や溶媒中での分散状態の特異性などが考えられるが、いまだ明らかでない。しかしききに卵アルブミンの場合に考察したように、色素の蛋白への染着は 2 つの異なる結合力、すなわち蛋白質の等電点より酸性側ではおもに解離したアミノ基との間の結合によって、またアルカリ側ではおもに蛋白分子と色素のイオンミセルとの間の直接染料的な結合によって起こり、この両者が等電点付近で相互に重なり合うとするならば、両結合力の和が吸着 pH 曲線となって現われることになる。したがってグルテン類の場合後者の直接染料的な結合が著しく大きいと考えれば、その吸着 pH 曲線の異状性を一応説明することができる。なおこの点についてはさらに検討する予定である。

また第 9 図において染着能の強い色素グループが溶液法では 85% 以上であるのに、寒天柱法では 1~5 と広い範囲にわたっている。前報²⁾でのべたように溶液法と寒天柱法とはその原理が異なり、とくに寒天柱法では色素の拡散速度が値に大きくひびいてくる。そして拡散速度は色素のイオンミセルの大きさに支配されるが、一般にミセルが大きいほど直接染料的な結合力も大となる。したがって強い直接染料的な結合が認められるグルテン類の場合、その寒天柱法での値は色素イオンミセルの大きさの相違によって大きく変動することとなり、これがその測定値を広い範囲に分散させた原因と考えられる。

要 約

小麦粉のグルテンとその構成蛋白であるグリアジンおよびグルテニンに対する食用色素の染着性を検討した結果、

(1) ローズベンガルの吸着 pH 曲線は蛋白溶解溶媒

の種類で多少異なるが、従来のゼラチンやアルブミンの場合と異なるとどの蛋白でも色素の吸着量はそれらの等電点でほとんど低下せず、最高値はグルテンで pH 5、グリアジンで pH 5.5、グルテニンで pH 4.4 となり、それ以上の pH で吸着は減少する。またどの蛋白でも pH 4.8 と 5.6（グリアジンを除く）では平衡吸着が行なわれる。

(2) この吸着 pH 曲線の異状性は等電点よりアルカリ側における直接染料的な吸着が著しく大きいためと解される。

(3) ポンソー 3R とタートラジンのグルテンに対する吸着 pH 曲線はローズベンガルのそれとかなり異なり、かつ pH 4.8 では平衡吸着を行なわない。

(4) 溶液法と寒天柱法とで測定した各蛋白に対する各色素の染着能はほぼ同じ傾向で、色素は染着性の強いグループ（キサンテン系とトリフェニールメタン系）と弱いグループ（アゾ系、ニトロ系およびインジゴイド系）の2つに大別される。

文 献

- 1) 中林敏郎・川崎貞夫：食品工誌，9，331（1962）.
- 2) 中林敏郎・川崎貞夫：食品工誌，9，336（1962）.
- 3) 中林敏郎・竹内弘明：食品工誌，10，441（1963）.
- 4) 京都大学農学部編：農芸化学実験書，第2巻（産業図書），p. 568（1957）.

（1965年6月7日受理）

バナナ果実の追熟生理および貯蔵に関する研究（第3報）

追熟におよぼす植物ホルモンの影響

邨 田 卓 夫*・古 衡 山**・緒 方 邦 安*

ある種の植物ホルモンや蒸散抑制剤の処理が、貯蔵中の果実の品質保持に有効であることが知られている。たとえばレモンやグレープフルーツは 8 ppm 程度の 2,4-D (2,4 dichlorophenoxyacetic acid) および 2,4,5-T (2,4,5 trichlorophenoxyacetic acid) を樹上で散布することによって貯蔵中の black botton, alternaria rot, external decay が減少し貯蔵期間が延長できる¹⁾。またオリーブの貯蔵中に発生する炭素病の分生胞子の形成も 0.02~0.32% の 2,4-D で著しく抑制されるので、2,4-D 処理はオリーブの貯蔵に有効である²⁾。このほかにも 2,3 の果実の貯蔵に植物ホルモンが有効であることが知られている³⁾⁴⁾⁵⁾。

バナナは前報⁶⁾⁷⁾ に述べたように収穫後典型的な呼吸の climacteric rise の現象を示す果実で、この現象を利用して海上輸送および追熟加工がなされるものであるが、この climacteric rise の発現の時期を調節し、追熟の速度をコントロールできれば輸送、貯蔵、加工に際し

非常に好都合である。本報では 2,3 の植物ホルモンの追熟におよぼす影響および植物ホルモン処理とポリエチレンフィルム包装貯蔵の併用による鮮度保持について報告する。

実験材料および方法

1. 実験材料

中米産のバナナ (*Musa sapientum* L. (Gros-Michel)) を堺市の加工業者から直接購入して用いたが、必要に応じて一部台湾産のバナナ (*Sin-zun chiao*; 仙人蕉) も併用した。

包装材料としては市販の厚さ 0.03 mm 高圧法ポリエチレンフィルムおよび 0.02 mm 中圧法ポリエチレンフィルム (Sholex) を用いた。

2. 実験方法

果実のホルモン処理の方法としては、100, 1000 ppm の 2,4-D (2,4 dichlorophenoxyacetic acid (Na)),

* 大阪府立大学農学部園芸利用学研究室（堺市大仙町 1065）

** Dept. of Biophys. and Biochem., Univ. of Calif., (Los Angeles 24, Los Angeles, U.S.A.)

Studies on Post-harvest Ripening and Storage of Banana Fruits. Part III. Effects of growth-regulating substances on the post-harvest ripening of banana fruits. By TAKAO MURATA, HAN-SAN KU and KUNIASU OGATA.