- Physiol.*, 7, 1 (1966)
- 13) 下川敬之・葛西善三郎：日本農芸化学会 昭和 41 年度大会講演要旨集, p. 17 (1966).
- 14) BURG, S.P. and THIMANN, H.V.: *Plant Physiol.*, 35, 24 (1960).
- 15) GRIFFITHS, L.A.: *Nature*, 184, 58 (1959).
- 16) PALMER, J.K.: *Plant Physiol.*, 36, (suppl.), xxxviii (1961).
- 17) BUCKLEY, E.H.: *Plant Physiol.*, 36, (suppl.), xxxviii (1961).
- 18) FINKLE, B.J. and NELSON, R.F.: *Nature*, 197, 902 (1963).
- 19) PALMER, J.K.: *Plant Physiol.*, 38, 508 (1963).
- 20) SMITH, W.H.: *Nature*, 181, 275 (1958).
- 21) PADFIELD, C.A.S.: *New Zealand J. Agr. Res.*, 9, 78 (1966).

(1966 年 5 月 28 日受理)

クリの成分と加工法に関する研究（第1報）

ク リ 澱 粉 の 性 状*

真部孝明**・久保 進**

近年クリは有望果樹として全国的に作付け面積が急増の一途をたどっており、生産量も漸次増加の傾向にある。ほかの果樹とは異なり、新植されるものは加工面での原料不足に当てられることを目的としたものが大半であり、クリに関する限り加工を離れては考えられない現状である。また全生産量のうち加工に向けられる比重のきわめて大きいものである。

成分的にはほかの果実類と比較して水分含量が少なく、澱粉を主体として、穀類、いも類に類似しているため、おのずから加工方法も果実加工というよりはむしろ菓子加工に近い面がある。加工品としては種々存在するが、現在その大半がシラップ漬（甘露煮）製品である。一般的なクリ加工法については2, 3の成書^{1)~3)}にも記載されており、主要生産果の試験研究機関^{4)~6)}でも行なっているが、まだ基礎的な研究はほとんど見当たらない。

クリ加工工程上の問題点は非常に多いが、水煮段階での温度設定の基準、胴割れ、酸処理による表面硬化、黒変などの問題に関して、クリ成分との関連において追求する必要があると考えられる。水煮の際の胴割れに関しては松井ら⁷⁾が果実の組織上から来るものと、それと関係なく不規則なもの2通り存在することを認めている。後者については温度変化に伴う内容成分の変化が

関与しているのではないかと考えられる。

クリ果乾物中には澱粉が70~80%前後を占めていることから、加工上に澱粉の及ぼす影響はきわめて大きいものと考えられる。クリ澱粉については成書⁸⁾にも記載されており、またアミロース、アミロペクチンの比率については滝⁹⁾の報告があるが、本報では1品種を選定し、顕微鏡観察による組織中の澱粉粒の状態、のり化温度、温度変化とそれに伴う粘度変化、比重、などについて検討した。

実 験 方 法

1. 材料および澱粉、アミロースおよびアミロペクチンの調製

(1) 材 料

愛媛県果樹試験場鬼北分場で栽培している、品種つくばを完熟期（9月25日）に採取したものをを用いた。原料は平均重22.9g、鬼皮、渋皮、果肉の割合はそれぞれ15.1%、8.4%、76.6%であった。一般分析値は、水分56.98%、澱粉24.90%、粗蛋白質2.97%、直接還元糖0.141%、転化糖2.75%、灰分0.86%であった。

(2) 澱粉の調製

佐藤¹⁰⁾のコメ澱粉の調製法に準じて第1図のようにし

* 愛媛県総合化学技術指導所業績 第27号

** 愛媛県総合化学技術指導所（松山市宮西町75）

Studies on the Constituents and Processing Methods of Japanese Chestnut. Part I. Some properties of Japanese Chestnut's starch. By TAKA AKI MANABE and SUSUMU KUBO.

第1図 クリ澱粉の分離精製

て行なった。

(3) アミロース、アミロペクチンの分離

上記精製澱粉 60g を用いて Schoch の改良法¹¹⁾に基づいてアミロース、アミロペクチンを分離し、それぞれ 6.87g, 41.5g を得た。

2. 測定方法

(1) アミロース、アミロペクチンの定量

前述のアミロースアミロペクチンを用いて Mc CRADY らの方法¹²⁾で比色定量した。澱粉 5mg に相当する両者の各比率と吸光度の関係を求め第2図の結果を得た。

クリ果を用いての定量には、渋皮除去果を細切し 50℃ 送風乾燥、または、凍結乾燥後粉碎して、粉碎試料 1g を 80% 熱エタノールで6回抽出して遊離糖、色素その他の物質を除き、残渣を無水エタノール、エーテル処理して乾燥した。乾燥試料に氷冷しながら 52% 過塩素酸 6.5ml を加えて攪拌し、ついで冷蒸留水 5ml を加えときどき攪拌しながら 15 分放置後遠心分離した。この操作を沈殿について 4 回反復して、上清を集め蒸留水で 100ml としたのち、東洋濾紙 No. 6 で濾過した。この濾液の一部を 100 倍希釈して、アンスロン法¹³⁾で定量しグルコースとして求め、これに 0.9 を乗じて澱粉含量を

第2図 クリ澱粉アミロース、アミロペクチンの検量線

算出し、澱粉 5mg に相当する抽出液を用いて、アミロース含有 % を第2図によって比色による吸光度から求めた。

(2) 比重

土粒子の比重試験方法 (JIS. A 1202 (1950)) を準用して求めた。

(3) ノリ化温度の測定

第3図に示すような簡単な装置を用いて経温的に抜きとり、その温度における澱粉粒の状態を顕微鏡で観察した。

温度上昇は 70℃ 前後では 2~3 分に 1℃ とし、窒素ガスの吹き込みは気泡が 1 秒間に 2 回となるように圧力を調節した。

(4) 温度と粘度の関係

B型粘度計 BL 型 (東京計器製作所) を用いて測定した。本器のローターの最高回転数 60 回/分では澱粉懸濁液ではほとんど攪拌効果を期待することができず、低温から直接開始すると、澱粉は下部に沈殿したままの状態となり、測定結果に再現性なく、きわめて不規則なものとなった。そこで 68~72℃ では 80℃ 付近に比べ粘度は非常に小さく、粘度曲線作成上ほとんど無視できることを別の容器について知ったのち、まず 70℃ で 10 分攪拌してある程度均一系となったところから測定を開始した。

第3図 澱粉のノリ化温度簡易測定装置

(5) 赤外吸収スペクトル

日本分光(株)製 IR-S 型赤外分光器を用い KBr 錠剤法で赤外吸収スペクトルをとった。

実験結果および考察

1. クリ組織と澱粉粒

渋皮を除いた可食部の断面を作成すると、中央部に空隙があり、断面をヨード染色すると空隙部から外部に向かって放射線状に強く呈色する。空隙部周辺および幼芽部、最外層部はほとんど染色されない。外層の断面を40倍に拡大して観察すると最外層には薄い緻密な組織層があり、この内側に微粒子、中心部に向うにつれ粒子は大きくなっている。この粒子は拡大すると細胞である。中央部の切片について細胞中に存在する澱粉粒の状態を400倍で観察した顕微鏡写真が第4図である。この切片を水洗し、離脱した澱粉粒を400倍で顕微鏡観察すると、粒子は $3.8\mu\sim 11.2\mu\times 4.1\mu\sim 12.3\mu$ の大きさで平均 7.5μ の陥円形であった。粒子の大きさには大小2種類存在し、最外層に近い部分の澱粉粒は小粒が多く、中央部には大粒が多く、それぞれ小粒、大粒の平均の大きさは 4.0μ , 9.2μ であった。小粒に属するものは球状に近く、大粒に属するものほど陥円形の傾向が見られた。クリ澱粉の大きさをほかの澱粉と比較すると、コメ澱粉 ($3\sim 8\mu$)¹³⁾ よりやや大きい、ほかの澱粉粒(ジャガイモ、サツマイモ、トウモロコシ、コムギ、サゴ、タピオカなど)¹⁴⁾ りも小さく、形態はもっとも小さい部類に属する。

2. アミロース、アミロペクチン

クリ澱粉のアミロースについては滝の報告⁹⁾が見られ、23~26%の値を得ている。本報では前述McCreadyの方法のみで行ない、とくに補正係数は使用しなかった。比色法で定量すると、第1図で精製した澱粉とその過程におけるものとの間にアミロース含量に差

第1表 澱粉精製とアミロース含量

処 理 区 分	アミロース含量 (%)
原 料 ク リ 果	34.3
水 洗 後	26.5
精 製 後	24.1

があり第1表の結果を得た。

すなわち、精製処理操作中にアミロース含量は減少し、ことに水抽出前後の値の差が顕著であった。80%熱エタノール抽出残査に遊離糖が存在しているのであれば、アンスロン法で定量される5mgに相当する澱粉のヨード呈色の値は低くなるはずである。しかし逆の結果が得られたことから、水抽出、アルカリ抽出によってヨード呈色陽性物質(アミロースとして定量される)が流亡するものと考えられる。80%熱エタノール抽出残査に水を加えて抽出したものはヨード呈色陽性で、さらにこれを減圧濃縮後40%エタノール沈殿区分に呈色が

第4図 クリ細胞と澱粉粒

第5図 クリ澱粉のノリ化温度

第6図 クリ澱粉の粘度変化

強く見られた。また試料クリ果を2分し、いっぽうはそのまま細切り送風乾燥したものについて、いっぽうは沸騰中1時間水煮処理後細切り乾燥したものについてそれぞれ、前述の方法でアミロース含量を求めると新鮮物が35.0% 水煮後のものが30.2%であった。

精製澱粉についてはアミロース含量24%で淹の報告と一致した値を得た。

3. ノリ化温度

クリ澱粉を5%となるよう蒸留水に懸濁させ、第3図の装置を用いて加熱処理を行ない顕微鏡観察した結果は第5図のとおりである。

図に見られるように68°Cではほとんど澱粉の形態に変化が見られないが、70°Cとなると全粒とも、膨潤し、ことに大粒にその傾向が強い。72°Cとなるとほとんど粒子の原形をとどめなくなり、内容が外部に一部溶出している。75°Cとなると界面が不鮮明となり、もはや澱粉粒子の形態は全く見られなく、溶液中に溶出している。膨化開始温度をノリ化点とすると68°~70°Cの間に存在していることになる。

4. 加熱温度と粘度変化

各温度に対するクリ澱粉の粘度変化

を測定した結果を第6図に示した。

カードを用いて、蒸留水30mL、クリ澱粉3g加えて1°Cごとに測定した。図に示すように72°C付近から47°Cまで徐々に粘度の上昇が見られ、74°~76°Cの間に急激に増加し80°Cで最高粘度に達し以後わずかに減少した。これを湯浴中で放冷すると90°~89°Cの間で少し減少するが88°~80°Cの間ではほとんど変化なく、80°Cから徐々に減少し、76°~75°Cの間で減少が大きい。72°C以下はあまり変化が見られなかった。また60°Cに長時間放置すると全体が乳白色のゲルを形成した。

粘度変化をノリ化温度と比較すると、72°Cとなると、小粒では遅れる部分もあるが、澱粉粒子の崩解が見られ、この点から粘度上昇が起こることと一致する。また、75°Cとなると全粒子とも原形をとどめないことから溶液中に溶出し急激な粘度増加が起こるものと考えられる。

5. 比重

50mL容ピクノメーター(温度計付)を用い、試料10g、20°Cで測定し、得られた結果を、4°C時に換算して比重1.537~1.540の値を得、平均1.539であった。この値はサツマイモ澱粉よりわずかに低い値である。

クリ加工において比重と製品の間に関連が深く、塩水選による選別を試みているところもある。比重選と成分の関係についてはあらためて報告する。

6. 赤外吸収スペクトル

KBr錠剤法によるコメ澱粉、ジャガイモ澱粉の赤外吸収スペクトルの著しい相違については、粒子の大きさの差に基くものか、各種澱粉粒を構成する分子配列の差に基くものか不明であるとの記載がある¹⁰⁾。クリ澱粉粒子は前述のように、コメ澱粉粒とあまり変わらないもっとも小さい澱粉粒子に属するため、両者の比較を行なった。

赤外吸収スペクトルは第7図に示した。図に示しているように両者のスペクトルはほとんど完全に一致した。

第7図 クリ澱粉の赤外線吸収スペクトル

クリ澱粉のほうがコメ澱粉よりもアミロース含量高く、そのほかの性質も若干異なることから、澱粉粒子の大きさの差異にもとづくスペクトルの差が大きいと考えられる。

要 約

クリ果実組織の顕微鏡観察により、中心部空隙周辺、幼芽部、最外層には澱粉含量少なく、澱粉粒子は中心部のほうが大きく、外部のものが小さいことを知った。澱粉粒には大小2群存在し、それぞれ平均 9.2μ 、 4.0μ 前後の円形または随円形であった。

クリ澱粉精製過程中にヨード呈色によるアミロース定量値が減少し 34.3% から 24.1% となった。ノリ化点は $68^{\circ}\sim 70^{\circ}\text{C}$ に存在し、澱粉粒崩解と粘度増加との間には密接に関連し、 $74^{\circ}\sim 76^{\circ}\text{C}$ で急激に粘度増加が起こり、 80°C で最高に達した。澱粉の比重は平均 1.539 であった。赤外吸収スペクトルはコメ澱粉とほとんど完全に一致した。

終りに試料の提供に御協力下さった愛媛県果樹試験場鬼北分場の各位に深謝する。

文 献

- 1) 松井 修：園芸加工法，（朝倉書店），p. 89(1953).
- 2) 日本罐詰協会：罐詰製造精義 II，各論，p. 283 (1961).
- 3) 緒方邦安：園芸食品の加工と利用，（養賢堂），p. 264 (1963).
- 4) 多智花寛・曾我部泰男・平野政春：徳島農産加工指試験研究成績，p. 29 (1955).
- 5) 大出 明・岡川正雄・渡辺日出男・相原昭一：栃木農産食品工指試験成績書，p. 54 (1962).
- 6) 田中康彦・谷地田武男：新潟食品研，6, 16 (1961).
- 7) 松井 修・村田 侃：園芸，19, 161 (1950).
- 8) 岩田久敬：食品化学総論，（養賢堂），p. 52(1960).
- 9) 滝 基次：農化，33, 445 (1959).
- 10) 佐藤静一：米及び米澱粉に関する研究，（大雅堂），p. 12 (1944).
- 11) WILSON, E.J., SCHOCH, Jr. J.J. and HUDSON, C.S.: *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 1330 (1943).
- 12) McCREADY, R.M. and HASSID, W.Z.: *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 1154 (1943).
- 13) 二国二郎編：デンプンハンドブック，（朝倉書店），p. 241, 263, 506 (1964).
- 14) 食品製造ハンドブック刊行会編：食品製造ハンドブック，（地球出版），p. 336 (1960).

（1966年5月30日受理）

凍結乾燥魚肉に関する研究（第5報）

凍結乾燥魚肉の復元性に対する前処理の効果

上岡康達*・岡 弘康*・末光栄充*・杉本 剛*

著者らは前報までに凍結乾燥魚肉に対する最適の凍結温度、乾燥温度を規定したが、復元性にはなお不満足な点が多かった。

凍結乾燥には衆知のとおり、凍結過程と乾燥過程の2つの段階を含むが、著者らが今まで行なって来た実験から復元性に大きな影響を与える段階は、後者の乾燥過程、とくに氷が昇華（1次乾燥）したのちの水が存在しない状態で2次乾燥過程にあるように考えられた。肉蛋白の乾燥時における変性の機構は、peptide chain 間

における分子間結合（平野¹⁾は塩結合，CONNEL²⁾はS-S結合，水素結合を想定）の増大が関係していると考えられている。なお肉が脱水されることにより塩濃度が高くなることおよびpH値が移動することも肉蛋白の変性に関与しているように思われる。そこで乾燥過程における以上のような蛋白の変性に対して保護効果を有するような物質、および水和性の強いイオンなどをあらかじめ魚肉中に浸透させておけばさらに復元性のよい凍結乾燥魚肉が得られるのではなかろうか。このような考えのもと

* 愛媛県総合化学技術指導所（松山市宮西町 75）

Studies on the Freeze-dried Fish. Part V. Effect of pre-treatment on the reconstitution of freeze-dried fish. By YASUNOBU UEOKA, HIROYASU OKA, HIDEMICHI SUEMITSU and TAKESHI SUGIMOTO.