白肉桃の有機酸組成と冷蔵および 追熟による変化について

森 健*・村岡 信雄*・小曾戸和夫**・薮 花 雄*

果実は収穫後も種々の物質代謝を行っており、その機構は果実の種類により異なるが、収穫条件や収穫後の環境条件にも大きく影響を受ける。一般に果実は貯蔵中に酸度が減少するが、このことは単に食味に対する影響としてだけでなく、果実中の代謝機構をみる上に重要である。桃についても貯蔵中の減酸^{1)~6)}が知られており、貯蔵温度を低くすることによりこれをおさえうること¹⁾も報告されている。実際に桃加工場では入荷集中などのため冷蔵が必要となっている。しかし桃は冷蔵しても品質の劣化が早く、白肉桃完熟果では 0~1°C で 2 週間が限度⁴⁾とされている。以上のことから白肉桃の冷蔵について熟度や冷蔵温度の検討¹¹⁾、ペクチンやポリフェノールなどの成分上の検討⁹⁾¹⁰⁾、ポリフェノールオキシダーゼ活性の変化の検討⁹⁾¹⁰⁾などがなされているが、さらに有機酸の組成とその冷蔵中および追熟による変化について検討を加えた。

実験方法

1. 試料

供試品種として白肉桃の大久保種をとり、1963年8月19日収穫の山形県天童市産のものをを用いた。収穫時の熟度は室温で 2~3 日追熟すると加工適熟となる程度のものであった。

2. 冷蔵追熟方法および実験区分

果実をスカシ木箱に平面に並べ、この箱を積み重ねて 3°±0.5°C、湿度約 80% の冷蔵庫に入れた。未追熟果は 8月20日に入庫し、25~27°C の室温で 3 日追熟して加工適熟とした追熟果は 22 日に入庫した。

分析は 7~10 日間隔で行なった。追熟果は冷蔵庫から出庫当日のもの、未追熟果は出庫当日のものと出庫後の室温追熟 2~3 日のものについて行なった。

3. 試料の調製

桃を剥皮除核後ガラス製おろし器ですりおろし、綿布と濾紙を通して得た果汁を分析に供した。果汁からの有機酸抽出はイオン交換樹脂処理法によった。その方法は一定量の果汁を Amberlite IR-120 (H 型) に通したのち、Amberlite IR-45 (OH 型) に酸を吸着させ、これを 2N アンモニア水で溶出した。溶出液を減圧濃縮し再び Amberlite IR-120 に通したのちカセイソーダ溶液で中和して酸をナトリウム塩とし、さらに濃縮し乾固直前に 0.5 g のシリカゲルを投入してこれに吸収させた。これを冷温で乾燥したものをクロマトグラフィー用の試料とした。クロマトグラフィー 1 回分の試料として桃果汁 15 ml を用いた。

4. 酸測定法

遊離総酸は果汁をそのまま一定量とり、0.1N カセイソーダ溶液で pH 8.0 まで滴定して求めた。

分別定量は MARVEL⁷⁾ および上田ら⁸⁾ のシリカゲルカラムによる溶出分析法を改変し、規模を縮小して用いた。シリカゲルは Mallinkrodt 製クロマトグラフィー用 100 メッシュのものを傾瀉法により微粉部を除去し、105°C で 24 時間乾燥したものをを用いた。このシリカゲル 6 g に 0.4N 硫酸 4.8 ml を加えてよく混和後クロロホルムに懸濁して 10×260 mm のガラス管に流しこみカラムとした。シリカゲルにまぶして乾燥しナトリウム塩となっている有機酸試料に硫酸を加えて有機酸を遊離させたのちカラム頂にのせ、第 1 表のクロロホルム・*n*-ブタノールの展開剤で溶出した。溶出液を 1 フラクション 2 ml ずつとり、フェノールレッドを指示薬として 0.01N カセイソーダ溶液で滴定した。

有機酸の回収率はシリカゲルの性質、処理条件、有機酸の量などにより異なるが、本実験では第 2, 3 表のとおりであった。実際の定量にあたってこの回収率をそのまま適用するのはまだ問題があるので、本実験では回収

* 農林省食糧研究所新庄支所 (山形県新庄市石川町)

** 農林省食糧研究所 (東京都江東区深川浜園町)

Constituents of the Organic Acids in White Peaches, and the Changes during Cold Storage and After-ripening. By TAKESHI MORI, NOBUO MURAOKA, KAZUO OSODO and HANAO SHITOMI,

第1表 展開剤の組成と使用量

クロロホルム : <i>n</i> -ブタノール	使用量 (ml)
100 : 0	25
95 : 5	25
90 : 10	25
85 : 15	25
80 : 20	25
75 : 25	25
70 : 30	25
60 : 40	50
50 : 50	100

第2表 有機酸の回収率 (0.1 Meq 添加の場合)

酸 名	回収率 (%)
酢 酸	104
ギ 酸	101
フ マ ール 酸	92
コ ハ ク 酸	106
乳 酸	95
リ ン ゴ 酸	89
ク エ ン 酸	96

第3表 酢酸の回収率

添 加 (Meq)	回 収 率 (%)
0.01	91
0.02	95
0.03	96
0.04	96
0.05	97
0.06	98
0.08	102
0.10	104
0.12	106
0.14	106

率は100%とみなした値で表わした。この方法ではフラクション No. 140 以後は硫酸が流出して測定困難となるため、この部分に溶出してくる酒石酸は測定しなかった。また糖酸類と脂環状の酸は分析できなかった。なお分析値は蒸散などによる桃の重量変化を考慮に入れない値である。

実験結果および考察

1. 有機酸組成

シリカゲルクロマトグラム上に第1図のとおり 12 個

第1図 白肉桃 (未追熟果) の有機酸のシリカゲルクロマトグラム

第4表 シリカゲルクロマトグラム上の桃の有機酸

ピーク No.	推 定 酸 名
1	カブロン酸, <i>n</i> -酪酸, iso-酪酸, iso-パレリアン酸
2	不明酸
3	酢酸, レプユリン酸
4	ビルビン酸, オキザル酢酸, フマル酸
5	ギ酸
6	コハク酸, 乳酸, グリオキシル酸
7	α -ケトグルタル酸
8	シュウ酸
9	グリコール酸
10	リンゴ酸
11	クエン酸
12	不明酸

のピークが得られた。主要酸はリンゴ酸であり、クエン酸がこれにつぎ他の酸は微量であった。量的にみると、収穫直後果ではこのクロマトグラム上の酸合計量に対して、リンゴ酸が約 90%、クエン酸が約 4% であった。リンゴ酸とクエン酸はペーパークロマトグラフィーにより確認し、他の酸はシリカゲルクロマトグラム上の位置および混合展開により第4表のように推定した。また揮発性酸を除去したのと同様にシリカゲルクロマトグラフィーにかけると、収穫直後果ではピーク No. 1, 5 が全部消失し、No. 3 はその約 89% が消失した。

2. 冷蔵中における有機酸の変化

滴定酸度の変化は第2図のとおりで、未追熟果、追熟果いずれも冷蔵 10 日目ごろまでわずかに増加し以後ゼン減したが、追熟果では 35 日目ごろに減少が止り、以後 40 日目ごろまで変化しなかった。

第5表 白肉桃の有機酸組成と冷蔵中における変化

Meq/果汁 1l

冷蔵日数		シリカゲルクロマトグラム上の酸区分 No.												総遊離酸
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
未追熟果	0	0.106	0	0.201	0.143	1.127	1.005	0.020	0.005	0.303	55.247	2.668	0.629	56.6
	9	0.152	0	0.251	0.149	1.784	0.617	0.040	0	0.400	56.821	3.084	0.327	60.0
	21	0.166	0	0.148	0.148	1.962	0.977	0.073	0	0.092	58.301	3.774	0.091	48.5
	27	0.223	0.005	0.526	0.239	2.477	1.433	0.239	0.039	0.911	56.273	3.960	0.515	41.2
	35	0.370	0.013	0.496	0.273	1.192	1.089	0.095	0	0.187	50.148	5.234	0.048	33.9
	42	0.439	0.014	0.384	0.547	1.019	1.079	0.135	0.032	0.113	44.873	5.098	0.639	28.2
追熟果	0	0.075	0	0.397	0.115	2.196	0.751	0.040	0.060	0.784	47.326	0.833	0.649	36.8
	10	0.162	0	0.251	0.132	2.205	0.415	0.040	0	0.493	52.658	1.847	0.573	44.8
	20	0.367	0	0.380	0.281	2.862	1.087	0.203	0.025	0.931	51.049	3.874	0.907	34.3
	27	0.249	0	0.393	0.357	1.900	0.987	0.199	0.025	0.310	40.683	3.348	0.907	28.1
	34	0.138	0.014	0.365	0.413	0.531	0.658	0.058	0	0.129	29.293	1.971	0.063	19.9
	41	0.115	0.011	0.274	0.538	0.524	0.660	0.153	0.047	0.086	29.468	2.302	0.878	20.2
冷蔵後追熟果	(冷)(追)													
	21+3	0.064	0	0.309	0.118	2.702	1.019	0.078	0.005	0.285	50.994	1.216	0	39.1
	27+3	0.315	0	0.489	0.261	1.600	1.675	0.231	0	0.493	41.923	1.757	0.205	31.7
	35+3	0.101	0.016	0.273	0.423	0.321	1.628	0.095	0	0.108	36.238	1.703	0.373	24.6
	42+2	0.123	0	0.339	0.581	0.406	1.574	0.078	0	0.085	29.757	1.405	0	17.6

リンゴ酸の変化は第3図のとおりで、未追熟果では20日目ごろまでわずかに増加し、以後ぜん減し、40日目ごろでは原量の約80%量になった。追熟果では10日目ごろまで増加し、その後は未追熟果の場合よりも急激に減少し、35日目ごろでは入庫前の約60%量となり、以後40日目ごろまで変化しなかった。このように主要酸であり呼吸の直接の基質と考えられるリンゴ酸が短期間に減少することから、白肉桃の貯蔵性のとぼしさがうかがわれる。

第2図 滴定酸度の変化

クエン酸の変化は第4図のとおりで、未追熟果では35日目ごろまでぜん増し原量の約2倍量となり、その後40日目ごろまでほとんど変化しなかった。追熟果では20日目ごろまで急増して入庫前の約4倍量となり、その後急減し35日目ごろには約2倍量となった。

ピーク No. 1 は揮発性酸であり数種の酸の存在が考えられるが、その変化は第5図のとおりであった。未追熟果では20日目ごろまでほとんど変化せず、その後ぜん増し45日目ごろには原量の約4倍量となった。追熟果は20日目ごろまで急増し入庫前の約5倍量となり、その後急減し35日目ごろでは約2倍量にまで戻り、以後40日目ごろまでほとんど変化しなかった。

第3図 リンゴ酸の変化

第4図 クエン酸の変化

第5図 酸 No. 1 の変化

ピーク No. 3 は収穫直後果では酢酸とレブユリン酸と推定される酸が、約 8:2 の比で混在しているが、その変化は第6図のとおりであった。未追熟果は20日目ごろに急増し原量の約2.5倍量となり以後ぜん減した。追熟果では10日目ごろにいったん減少するが、20日目ごろに原量にもどり以後ぜん減した。

ピーク No. 4 はビルビン酸、オキザル酢酸、フマル酸の存在が推定されるが、その変化は第7図のとおりであった。未追熟果では20日目ごろまで変化せず、その後急増し40日目ごろでは原量の約4倍量となった。追熟果では10日目ごろから増加しはじめ、40日目ごろでは入庫前の約4.5倍量となった。

ピーク No. 5 はギ酸と推定される揮発性酸であり、その変化は第8図のとおりであった。未追熟果では25日目ごろまで増加し原量の約2倍量となり、以後減少し40日目ごろにはほぼ原量にもどった。追熟果では20日目ごろまで増加するがその後急減し、35日目ごろには入庫前の約25%量になり、以後ほとんど変化しなかった。

第6図 酸 No. 3 の変化

第7図 酸 No. 4 の変化

第8図 酸 No. 5 の変化

ピーク No. 6 はコハク酸、グリオキシル酸、乳酸の存在が考えられるが、その変化は第9図のとおりであった。未追熟果、追熟果いずれも10日目ごろにわずかに減少したのち増加し、未追熟果では25日目ごろを、追熟果では20日目ごろをピークとしてそれ以後ぜん減した。

ピーク No. 9 はグリコール酸と推定され、その変化は第10図のとおりであった。未追熟果では20日目ごろにいったん減少したのち25日目ごろまで増加し以後減少した。追熟果では10日目ごろにわずかに減少したのち20日目ごろに原量にもどり以後減少した。いずれも40日目ごろにはほとんど消失した。

第9図 酸 No. 6 の変化

第10図 酸 No. 9 の変化

ピーク No. 2, 7, 8 はきわめて微量であり、またピーク No. 12 は溶出位置の関係で硫酸の流出がはじまるため測定が不正確となり、いずれもその動きをつかめなかった。

以上の酸の変化をみると、ほとんどすべての酸につき未追熟果では冷蔵 20 日目ごろに、追熟果では 10 日目ごろに大きな変化期が認められた。さらに追熟果では 35 日目ごろに第 2 回目の変化期が認められた。これらの変化期がおきる原因については、各ピーク No. の酸の内容の検討（各ピーク No. の酸が単一のものであるか、または 2 種類以上の酸が混在するものであるか、さらにそれらの酸の同定など）、および呼吸や関連酵素活性の変化などの検討を行なわなければよくわからないが、第 1 回目の変化期については、climacteric 現象を有する果実について認められている climacteric maximum の前後における呼吸機構の質的变化との関連が考えられる。青木ら¹⁰⁾もポリフェノールオキシダーゼ活性の変化などから、冷蔵 10~15 日目に生理機能の変化を推察している。追熟果における第 2 回目の変化期については、果肉部の機能喪失と関連づけるのは早計にしても、この時点で生理機能になんらかの変化が再びおきるものと考えられる。

3. 追熟による有機酸の変化

収穫直後果の追熟 3 日による変化をみると、滴定酸度はその約 35% が減少した。酸別にみるとクエン酸の減少が著しく、その約 69% が減少した。主要酸のリンゴ酸はその約 18% が減少した。その他ピーク No. 1, 4, 6 の酸が減少したが、No. 3, 5, 7, 9 の酸は反対にいず

れも約 2 倍量に増加した。

未追熟果の出庫後の室温追熟 2~3 日による酸の変化をみると、滴定酸度は冷蔵 20 日以後の出庫追熟でいずれも減少した。酸別ではクエン酸の減少が著しく、その約 56~72% が減少した。リンゴ酸も減少がはげしくその約 13~34% が減少した。以上の酸はいずれも冷蔵日数が長くなるほど減少割合が大きくなる傾向がみられた。その他ピーク No. 4, 6 の酸は増加するが、それ以外の酸は減少する傾向であった。また収穫直後の追熟で増加を示したピーク No. 3, 5, 9 の酸は冷蔵 20 日目ぐらゐの出庫追熟では増加を示したが、それ以上長期の冷蔵後に出庫追熟した場合は減少を示した。以上のように主要酸のリンゴ酸やクエン酸が出庫追熟 2~3 日の間に著しく減少することは、白肉桃が出庫後の日持ちの悪いことを裏づけるものと考えられる。

要 約

白肉桃大久保種の有機酸組成とその冷蔵中および追熟による変化をシリカゲルクロマトグラフィーにより検討した。

主要酸はリンゴ酸でありクエン酸がこれにつぎ、クロマトグラム上に 12 個のピークを検出した。

未追熟果と追熟果を $3^{\circ}\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ で約 40 日間貯蔵し、その間における各酸の変化を検討した結果、ほとんどすべての酸につき未追熟果では冷蔵 20 日目ごろに、追熟果では 10 日目ごろに変化期があることを認めた。また追熟果では 35 日目ごろにさらに第 2 回目の変化期があることを認めた。

主要酸のリンゴ酸は冷蔵中にかなりの減少を示し、未追熟果では冷蔵約 40 日で入庫前の約 80% 量に、追熟果では約 60% 量になった。

収穫直後の追熟および冷蔵未追熟果の出庫後の追熟による各酸の変化を検討し、いずれの場合も総遊離酸、リンゴ酸、クエン酸がかなり減少することを認めた。

文 献

- 1) CLAYPOOL, L. and DAVIS, L.: *Food Technol.*, **13**, 208 (1959).
- 2) 中島富衛・吉田 勤: 農産技研誌, **7**, 55 (1960)
- 3) 中島富衛・吉田 勤: 食品工誌, **9**, 101 (1962)
- 4) 小曾戸和夫・飯野久栄・数見秀次郎・黒田磯三郎・松岡徹夫・部 花雄: 食品工誌, **9**, 162 (1962)
- 5) 砂川満男・井上満雄・今井 寛: 農産技研誌, **6**, 97 (1959).
- 6) DESHPANDE, P. and SALUNKHE, D.: *Food Technol.*, **18**, 85 (1964).

- 7) MARVEL, C. and RANDS, R., JR.: *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2642 (1950).
 8) 上田隆蔵・永井史郎・森口繁弘: 醗酵工学, **37**, 94 (1959).
 9) 小曾戸和夫・荒木忠治・青木章平・鈴木勝芳・薮花雄: 食品工誌, **12**, 54 (1965).
 10) 青木章平・荒木忠治・鈴木勝芳・小曾戸和夫・薮花雄: 食品工誌, **12**, 415 (1965).
 11) 小曾戸和夫・飯野久栄・数見秀次郎・黒田儀三郎・松岡徹夫・薮花雄: 食品工誌, **12**, 51 (1965). (1966年4月25日受理)

ムラサキウニの脂質について

露 木 英 男*・望 月 篤**

日本沿岸に広く分布しているムラサキウニ (*Anthodaris crassispina*) は、わが国において水産珍味食品の原料として古くから愛好されている。

ムラサキウニに関する化学的な研究は多少あるが、いづれも簡単なものにすぎない。すなわち吉村および久永ら¹⁾によれば、水分 11.25%, 粗蛋白質 33.83%, 粗脂肪 28.99%, 粗灰分 7.04% であると報告されている。またウニの色素に関しては LEDERER²⁾, MOORE³⁾, KUHN および WALLENFLS⁴⁾ などの研究がある。

ウニに含まれる脂質に関しては、生理化学的な面での研究がいくつか行なわれているが^{5), 6)}, 食品原料として考えた場合、栄養および味覚の点でとくに重要な役割りを果たしている脂質について、食品化学の面では従来ほとんど検討が加えられていない。そこで今回、著者らはムラサキウニより脂質を抽出し、これについて詳細な研究を行なったので報告する。

実 験 結 果

1. 試 料

試料は 1964 年 7 月 6 日、千葉県安房郡天津海岸磯において採取した (天候晴、水温 15.3°C)。これらの体重、体高、数量は第 1 表に示すとおりである。

第 1 表 試 料

総体重*	個 体 数	平均体重*	平均体高*	平均体長*
29,918 g	1,072	27.9 g	5 cm	6 cm

注: * 体重および体高、体長は棘を含む。

2. アセトン可溶性脂質の調製と性状

上記の生鮮試料は採取後ただちに氷蔵して研究室にはこび解剖し、内容物をガラス板上で可食部 (生殖線) と非可食部 (生殖線以外の内臓) に分離した。この結果は第 2 表に示すとおりである。

分離処理を行なった可食部および非可食部はおのおの 7 kg および 5 kg のアセトンで室温にて 24 時間、各 5 回の抽出を行ない、抽出液よりアセトンを留去してアセトン可溶部を得た。このアセトン可溶部を 5 倍量 (重量) のエチルエーテルで 3 回抽出し、抽出部よりエチルエーテルを留去して中性脂肪 216.4 g および 37.2 g を得た (第 1 図参照)。なお、溶媒の留去は減圧下、窒素ガス気流中で行なった。アセトン可溶性脂質の性状は第 3 表に示すとおりである。

3. アセトン可溶性脂質の構成脂肪酸の検索

アセトン可溶性脂質の一部を常法により 2 N-水酸化カリウムエタノール液で 5 時間ケン化したのち、大部分のエタノールを留去して水で希釈し、不ケン化物をエチルエーテルで除去後、セッケン溶液を酸分解して混合脂

第 2 表 試料の分離

総重量	可食部	非可食部	体 液	殻
29,918(g)	3,090	2,278	4,245	20,155
% *	10.32	7.36	14.19	67.35
平均**(g)	2.88	2.13	3.96	18.80

注: * 総重量に対する百分率

** 1 個体の平均重量

* 日本大学農獣医学部食品工学科 (東京都世田谷区下馬 3-49)

** 日本大学農獣医学部水産学科 (東京都世田谷区下馬 3-49)

Studies on Lipids of Sea Urchin, *Anthodaris crassispina*. By HIDEO TSUYUKI and ATSUSHI MOCHIZUKI.