コンニャクの性状および加工に関する研究 (第3報)

精粉のチッ素成分

近 藤 義 和*・沖 増 哲*

Studies on the Properties and the Processing of Konjac. Part III.

Nitrogen components of Konjac powder.

YOSHIKAZU KONDO and SATOSHI OKIMASU.

コンニャク精粉には、主成分であるグルコマンナンのほかに、少量の灰分とチッ素成分が含まれている。このチッ素成分は、精粉の保蔵による変質あるいは変色と関係があるといわれているが、チッ素成分が精粉中でどういう形で存在し、その本体はなんであるかについては、今までほとんど研究されておらず、わずかに鳥潟¹⁾がペーパークロマトグラフィーにより数種のアミノ酸を検出しているにすぎない。

著者らは、さきに²⁾ 精粉の優劣判定法に関連して、一般に、悪い精粉は、よいものに比べて、チッ素含量が高い傾向のあることを認め、チッ素成分と精粉の優劣との間になにか本質的な関係があるのではないかと疑問がもたれた。

本報では、これらの関係を明らかにする基礎段階として、まず、チッ素成分の存在様式および本体について吟味した結果を報告する。

実 験 方 法

1. 供試精粉

供試精粉は、昭和 39 年度産在来種で、使用前に 2 年間を経ている。その一般成分は、第 1 表のとおりで、品質は中等度と考えられる。

2. 精粉の分画法

精粉を水溶液とし、つぎのように分画を行なった。

第 1 表 精粉の一般成分 (%)

水 分	灰 分	チッ素	糖 質	リン酸
14.1	6.8	0.4	82.4	0.5

(1) カセイソーダによる分画

カセイソーダの存在下で、精粉溶液を加熱し、グルコマンナンを不溶性として分画する。すなわち、精粉 20 g を 35°C の水 1.5 l に懸濁させ、その温度を保ちつつ、1.5 時間攪拌し、十分溶解させたのち、2 N カセイソーダ 16 ml を加える。内容を 30 分間煮沸させ、グルコマンナンを不溶性とし、等容の 2 N 塩酸で中和後、-20°C で冷凍させる。これを融解すると、軟かいスポンジ状の不溶物が得られるので、これをブレンダーで破碎し、汙過し、水洗を数回行なう。汙液と洗液を合して濃縮し定容とする。これを可溶部とする。純白繊維断片状の不溶物は、そのまま乾燥する。

(2) 消石灰による分画

前項と同様に行なうが、カセイソーダの代わりに乳濁消石灰の当量を加える。得られた可溶部と不溶物は、いずれも前項と同様な状態であった。

(3) エチルアルコールによる分画

精粉 10 g を 35°C の水 600 ml に懸濁させ、1.5 時間攪拌し、均一に溶解させたのち、激しく攪拌しながら等容のエチルアルコールを少量ずつ加える。数時間室温に放置後、汙過し、不溶物を 50% エチルアルコール 200 ml で 2 回洗浄する。さらに、不溶物を、ブレンダーを用いて水 600 ml に溶解させ、等容のエチルアルコールを添加して、再び不溶物を作り、50% エチルアルコールで洗浄する。不溶物は、純白繊維状物質である。可溶部は、濃縮し定容とする。

3. 測定方法

アミノチッ素の分析: MOORE, STEIN のニンヒドリン比色改良法³⁾によった。

* 広島女子大学 (広島市宇品町 710)
Hiroshima Women's University. Hircshima.

第2表 不溶性画分の分析結果(無水物中%)

分析項目 分画法	灰分 チッ素 リン酸		
	灰分	チッ素	リン酸
精粉	7.9	0.44	0.57
カセイソーダ処理	1.3	0.03	0.08
消石灰処理	7.3	0.04	0.62
エチルアルコール処理	0.5	0.10	0.08

アミノ酸分析: 日立製アミノ酸分析計によった。

可溶部の酸加水分解: 封管中で等容の濃塩酸を加え、115°C で 20 時間加熱した。

精粉の一般分析: 第1報¹⁾と同じ方法によった。

結果および考察

1. 不溶性画分の性状と分析結果

(1), (2) 法によって得られた不溶性画分は、粗剛な純白繊維状で、水、希酸および希アルカリに不溶である。しかし、銅エチレンジアミン液(6~8% 溶液)には、徐々に溶解する。これを注意深く中和後、流水中で透析すると、粘潤な溶液が得られる。他方、(3) 法によって得られた不溶性画分は、湿った状態では純白繊維状であるが、熱乾燥すると飴状のきわめて固い透明な塊となる。この不溶性画分は冷水に可溶で、またコンニャクを作ることできる。

これら不溶性画分の分析結果を、第2表に示す。この結果、精粉のチッ素成分は、その溶液のアルカリ処理により 90% 以上が除かれることがわかる。しかし、不溶物中に残ったチッ素は、希塩酸処理あるいはピオブラーゼ(*Bacillus subtilis* プロテアーゼ) 処理を行なっても除かれない。(7~9% の残留チッ素がグルコマンナンに化学的に結合しているものか否かを検討することは、今後に残された問題である。) しかし、精粉溶液を 50% エチルアルコールで処理することにより、約 80% のチッ素が除かれることは、精粉中の大部分のチッ素が、グルコマンナンに化学的に結合して存在するのではなく、単に吸着あるいは混在しているにすぎないことを示している。なお、50% エチルアルコール不溶性画分を、さらに 50% エチルアルコールで分画洗浄すると、チッ素は、さらに減少する。

不溶性画分の灰分、リン酸含量は、分画法によってかなりの差が認められる。消石灰によって不溶性とした場合は、リン酸カルシウムが、不溶性画分中に共沈でんするので、灰分、リン酸ともに高くなる。これを希塩酸処

理すると、大部分の灰分が除かれる。リン酸は、50% エチルアルコール洗浄により、大部分が除かれるので、鳥潟¹⁾が指摘したように、グルコマンナンにエステル結合して存在するのではなく、大部分は単に吸着または混在しているにすぎないと考えられる。

2. 可溶部の性状と加水分解によるアミノチッ素の増加

可溶部はいずれの場合も黄褐色で、濃縮乾固すると飴状になり、きわめて吸湿性である。

これらの溶液は、トリクロール酢酸、スルホサリチル酸などのたん白質沈でん剤により、たん白質特有の沈でんを生じない。また、セロハン管を用い、1 夜流水中で透析すると、大部分のチッ素とニンヒドリン陽性物質が除かれる。これらのことは、可溶部に高分子のたん白質が存在しないことを示している。さらに、可溶部を封管中で、塩酸で加水分解し、アミノチッ素の増加の程度をニンヒドリン比色法で調べたところ、第3表のように約 2~3 倍に増加した。かくして、可溶部には高分子量のたん白質は、事実上存在せず、低分子ペプチドとアミノ酸が多いことがわかる。

この可溶部は、いずれもコンニャク特有の芳香を有し、チオエーテルよう物質の存在の可能性が考えられるので、ペーパークロマトグラフィーで展開後、 K_2PtI_6 で 2 価イオウ化合物の検出を試みた。しかし、メチオニンおよびシスチンを含めて 2 価のイオウを有する物質は全く認められなかった。

3. 可溶部のアミノ酸組成

カセイソーダ分画可溶部の遊離アミノ酸分析結果を、第1図および第4表に示す。

精粉の遊離アミノ酸としては、とくにセリンが多いことが注目される。それについて、アスパラギン酸アラニン、グルタミン酸が多い。加水分解処理により、とくにグルタミン酸とアスパラギン酸が増加し、セリンとアラニンが減少した。いっぽう、メチオニン、シスチオン、チロシンは検出されなかった。また、不明ニンヒドリン陽性物質が5種検出され、これらはいずれも酸加水分解処

第3表 可溶性画分の加水分解によるアミノチッ素の増加

分 画 法	アミノチッ素の 増加 倍 数
カセイソーダ処理	2.9
エチルアルコール処理	2.3

第1図 可溶性画分のアミノ酸分離図（A～E は不明ニンヒドリン陽性物質）

第4表 可溶性画分（カセイソーダ処理による）
のアミノ酸組成（無水物 100 g 中 mg）

溶離 番号	アミノ酸	遊離 アミノ酸	加水分解後の アミノ酸
1	アスパラギン酸	106.7	185.4
2	スレオニン	10.8	9.2
3	セリン	186.6	28.8
4	グルタミン酸	43.7	129.7
5	プロリン	5.1	13.9
6	グリシン	5.8	20.6
7	アラニン	66.7	48.5
8	シスチン	0.0	0.0
9	バリン	8.7	17.9
10	メチオニン	0.0	0.0
11	イソロイシン	6.9	10.6
12	ロイシン	4.9	12.7
13	チロシン	0.0	0.0
14	フェニルアラニン	8.5	10.6
15	リジン	7.9	17.9
16	ヒスチジン	2.2	4.4
17	アルギニン	9.4	20.4
18	アンモニア	17.4	42.8

理に対し安定であった。しかし、いずれも量が少なく、特記すべきものはない。

第4表のアミノ酸分析結果は、精粉の約 90% のチッ素を含む可溶性画分のもので、そのうち、約 20% が遊離アミノ酸およびアンモニアとして定量された。また、可溶性画分の酸加水分解処理後、チッ素の 26% がアミノ酸およびアンモニアとして定量された。なお、その他のチッ素成分については、目下研究を続けている。

要 約

中等度の品質の精粉について、その水溶液をアルカリ

（カセイソーダまたは消石灰）処理してグルコマンナンを不溶性にする方法および 50% エチルアルコールで分離する方法によって、精粉を不溶性画分と可溶性画分とに分け、各画分について分析し、つぎの結果が得られた。

（1）精粉のチッ素成分の大部分は、吸着あるいは混在によるもので、グルコマンナンに結合して存在する部分があるとしても、きわめてわずかである。これは、リン酸についてもほぼ同様である。

（2）精粉のチッ素成分のうち、20～26% がアミノ酸およびアンモニアとして定量された。可溶性画分には、高分子たん白質は検出されず、アミノ酸および低級ペプチドから成ることが認められた。

（3）可溶性画分のアミノ酸分析によると、セリン、アスパラギン酸、アラニン、グルタミン酸が多く、メチオニン、シスチン、チロシンは検出されなかった。また、酸加水分解に安定な 5 種の不明ニンヒドリン陽性物質が検出された。

終りに、本研究を行なうに当たり、種々御助言と御援助を賜った農林省食糧研究所 谷達雄部長ならびにアミノ酸分析を行なわれた九州大学農学部農芸化学教室に深く感謝します。

本報告の概要は、昭和 41 年 11 月 19 日、日本農芸化学会関西・西日本支部合同大会において講演した。

文 献

- 1) 鳥潟博敏：日化，73，485（1952）。
- 2) 沖増 哲・岸田典子：食品工誌，14，338（1967）。
- 3) MOORE, S. and STEIN, W.H.: J. Biol. Chem., 211, 907（1954）。
- 4) 沖増 哲・岸田典子：食品工誌，14，333（1967）。（1967 年 3 月 14 日受理）