苺の加工に関する研究(第3報)

Pelargonidin-3-monoglucoside の分解に及ぼす苺の成分の影響

萩 沼 之 孝*

苺の色素の主成分である Pelargonidin-3-monoglucoside (以下 P-3-G と略す)¹⁾²⁾の分解については、SONDHEIMER³⁾, LUKTON⁴⁾ が酸化分解について、芥田ら⁵⁾⁶⁾⁷⁾ は無機塩、糖類、オキシ安息香酸類、フェノール類が色調におよぼす影響について、また MARKAKIS⁸⁾ は 19 種の添加物の影響を報告している。

苺の成分中の退色因子について、ビタミン C (V.C) が P-3-G を激しく分解することは、MARKAKIS⁸⁾, SONDHEIMER⁹⁾, PRATT¹⁰⁾ らの報告があるが、他の成分の退色への影響の報告は、前記のごとくで比較的少なく、とくにアミノ酸については、MARKAKIS⁸⁾ がシスチン、アラニン、MACKINNEY¹¹⁾ がグリシンの影響の報告があるにすぎない。

著者はモデル実験により、アミノ酸が P-3-G の分解におよぼす影響をしらべ、システインが退色の一因子であることを知った。また strawberry synthetic juice を試作し、苺の含有成分である糖類、酸類、アミノ酸、V.C が混存するとき、P-3-G の分解におよぼす影響についても検討した。さらに苺ジュース、strawberry synthetic juice の酸化還元電位を測定し退色との関連をも検討した結果、二、三の知見を得たので報告する。

実験方法

1. 実験材料および方法

(1) 苺

市販のもの(品種ダナーおよび福羽)を購入して使用した。苺ジュースは前報同様²²⁾にして調製した。すなわち苺を凍結し、解氷、搾汁したのち、濾紙バルブで濾過し透明ジュースを得た。

(2) Pelargonidin-3-monoglucoside (P-3-G)

SONDHEIMER, KERTESZ³⁾ および芥田ら⁵⁾の方法に準じて苺より抽出、精製した。すなわち前記のごとくして得た透明の苺ジュースに、食塩を飽和し、ブタノールと混

合してよく振り、これに色素を溶出し、窒素ガスを通じながら 50°C 以下で真空濃縮し、エーテルを加えて色素を沈澱させる。この色素を 0.01% 塩酸溶液にとかし、ピクリン酸を加え、氷室に放置して色素のピクリン酸塩にする。つぎにこれを 5% 塩酸酸性エタノールにとかし、エーテルを加え、色素の塩酸塩とする。これを前記同様にして再びピクリン酸塩とする。この操作を繰返し、精製した塩化物をメタノール(10%塩酸を含む)にとかし、デシケーター中で濃縮し、結晶の P-3-G の塩酸塩を得た。収量は苺 10 kg より 200 mg であった。

(3) 実験方法

調製した苺ジュース、strawberry synthetic juice (後記)は 30 cc ずつアンプル(30 cc 用)に入れて密封し、100°C で 15 分殺菌した。

上記以外のものは、実験に応じて所定量の P-3-G およびアミノ酸、糖、酸などを pH 3.40、第 2 ケエン酸ナトリウム-塩酸緩衝液に溶解し調製したジュースを 10 cc ずつアンプル(10 cc 用)につめ、100°C で 10 分殺菌した。

対照(control)は P-3-G を pH 3.40 の緩衝液にとかしたものを、前記同様にアンプルにつめ、殺菌したものを使用した。

貯蔵は 30°C および 38°C の定温器中で行ない、その変化を検討した。

2. 測定項目および方法

(1) Pelargonidin-3-monoglucoside (P-3-G)

SONDHEIMER, KERTESZ の方法¹²⁾により比色定量した。すなわち試料を pH 3.40 第 2 ケエン酸ナトリウム-塩酸緩衝液にて 5~10 倍に稀釈し、pH を 3.40 および 2.00 に調節して、500 mμ における吸収を島津光電分光光度計にて測定し、その吸収の差より P-3-G として算出した。標準は結晶の P-3-G を使用した。

(2) O.D.残存率(500 mμ における吸収の残存率)

P-3-G の定量のときと同様に希釈した pH 3.40 溶液

* 農林省食糧研究所(東京都江東区深川浜園町 2)

Studies on the Utilization of Strawberry. Part III. Effects of the components of strawberry on the decomposition of pelargonidin-3-monoglucoside. By SHIKO HAGINUMA.

の 500 m μ における吸収をはかり、その減少を、最初を 100 として残存率を算出した。

(3) システイン

リンタングステン酸法¹³⁾によった。

(4) SH 基

電流滴定法により測定し、システインとして算出した。苺のようにビタミンCの多いものは、リンタングステン酸法では測定ができないので、この方法を使用した。

(5) シスチン

ペーパークロマトグラフィーおよびリンタングステン酸法を併用した。

(6) pH

島津自動滴定装置をもちい測定した。

(7) 酸化還元電位

久保¹⁴⁾、宮地¹⁵⁾の方法を参照し、島津自動滴定装置の一部を改造し、窒素ガスを通じながら、30°C にて終極電位を測定した。また rH を算出した。

実験結果および考察

1. アミノ酸の P-3-G の分解に及ぼす影響

22 種のアミノ酸をそれぞれ 20 mg% になるよう加えてその影響をみると、第 1 表のごとくである。30°C で 21 日間貯蔵後、P-3-G の残存率および O.D. 残存率がともによかったものは、グリシン、バリン、悪かったものはアラニン、リジン、アルギニン、フェニールアラニン、メチオニン、 γ -アミノ酪酸、システインであった。

これらのアミノ酸のうち、システインが大きく影響し 74% も分解した。しかしこれをのぞけば γ -アミノ酪酸が対照にくらべて 6% わるく、他のものはよいにしても悪いにしても 2~3% である。

苺の遊離アミノ酸の組成をみると (strawberry synthetic juice 組成を参照)、含量の多いものはアスパラギン、グルタミン酸、アラニン、ゼリン、スレオニン、アスパラギン酸、 γ -アミノ酪酸である。このうち悪影響のあるものはアラニン、 γ -アミノ酪酸で、その含量はいずれも 20mg% 以下である。苺の組成アミノ酸の種類と含量をあわせ考えると、退色に影響するアミノ酸はシステインのみと思われる。

2. P-3-G の分解とシステイン

P-3-G はシステインの共存により、激しく分解するが、その量との関係をみると、第 2 表のごとくシステイン含量が 0.87~8.70 mg% で、10 日後には、P-3-G の残存率は 67.0~28.4% となり、システイン量に比例し

第 1 表 アミノ酸による P-3-G の分解

添加アミノ酸	アントシアンおよび O.D. 残存率		殺菌直後 (残存率)		21 日後 (残存率)	
	アントシアン	O.D.	アントシアン	O.D.	アントシアン	O.D.
グリシン			90	90	77	79
dl アラニン			84	87	74	75
dl バリン			90	87	77	76
dl イソロイシン			88	89	75	76
l ロイシン			88	85	75	76
dl アスパラギン酸			88	87	77	74
グルタミン酸			89	90	72	80
l リジン			87	85	75	74
l アルギニン			89	87	74	75
l ヒスチジン			89	88	76	86
dl フェニール・アラニン			86	85	73	74
l チロシン			88	86	72	76
l プロリン			89	89	74	79
l トリプトファン			89	83	77	74
l メチオニン			87	84	74	75
l シスチン			90	87	73	78
dl ゼリン			89	82	76	74
dl スレオニン			86	87	76	76
l グルタミン			88	89	76	75
dl アスパラギン			87	84	76	76
γ -アミノ酪酸			89	82	70	70
l システイン(HCl 塩)			86	86	26	33
アミノ酸混合液			86	87	75	74
Control			88	86	76	76

注：P-3-G 8.9 mg%，各アミノ酸 20 mg% を pH 3.40 緩衝液にとかず。殺菌 100°C，10 分。貯蔵温度 30°C。

第 2 表 システインによる P-3-G の分解 (残存率)

添加システイン mg%	アントシアン残存率 %		殺菌直後 (100°C 10分)		4 日後		10 日後	
0(control)			90.5		86.5		71.0	
0.87			90.5		79.0		67.0	
1.74			90.5		69.2		53.4	
4.35			87.2		61.0		34.6	
8.70			88.7		60.5		28.4	

注：P-3-G 7.7 mg%，pH 3.40 緩衝液にとかず。貯蔵温度 38°C

て急速に分解する。このとき溶液中のシステインの分解は第 3 表のごとく、システインもまた分解していること

第3表 システインの分解 (残存率)

添加 システイン mg%	システイン 残存率%	殺菌直後 (100°C 10分)		
			4 日 後	10 日 後
0.87		72.5	32.8	22.0
1.74		86.0	53.0	36.0
4.35		87.5	65.0	48.0
8.70		90.0	77.0	50.1

注: P-3-G 7.7 mg%, pH 3.40 緩衝液 にかす
貯蔵温度 38°C.

がわかる。

pH 3.40 のクエン酸緩衝液中におけるシステインの分解をみると、10 日後にはシステイン単独でも約 50% が分解する。システインの分解については、原¹⁶⁾は光分解によりシステインよりシスチンに、さらにシスチン酸に分解することを報告している。またシステインは金属イオンの存在により、簡単にシスチンになるといわれる。著

第4表 苺のシステインおよびシスチン含量

試 料 No.	システインmg%	シスチンmg%
1	3.34	0.2
2	3.20	0.2
3	3.10	0.4

第5表 苺ジュース中のシステインおよびシスチンの含量

試料 No.	システイン mg%			シスチン mg%	アント シアン mg%
	遊 離	たんぱく態	Total		
1	0.72	0.30	1.02	0.9	18.5
2	0.60	0.05	0.65	0.3	24.0
3	0.48	0.24	0.72	0.3	24.0

注: たんぱく態とはトリクロール酢酸 5% で沈澱したものを用いる

第6表 貯蔵後のシステインおよびシスチンの含量 (苺ジュース)

試料 No.	システイン mg%			シスチン mg%	アント シアン mg%
	遊 離	たんぱく態	Total		
1	0.24	0.03	0.27	0.2	1.00
2	0.22	0.01	0.23	0.2	1.38
3	0.16	0.03	0.19	0.5	2.68

注: 殺菌 100°C, 15 分. 38°C, 10 日貯蔵.

者も P-3-G の共存の溶液中にシスチンとなって存在することを確かめた。

P-3-G のシステインによる分解は SH 基による還元分解で、その際システインはシスチンとなり、なお分解するものと思われる。

3. 苺のシステイン含量および苺ジュース中のシステインの消長

システインによる P-3-G の分解をのべたが、これは SH 基の反応である。天然物中の SH 基はシステインのみではなく、ペプチドとして、またたんぱく態としても存在している。苺および苺ジュース中の SH 基を電流滴定法にて測定し、システインとして算出した結果は以下のごとくで、正確には SH 基の含量とその消長である。

苺中のシステイン含量は第4表のごとく、3.10~3.34 mg%。シスチンは 0.2~0.4 mg% である。

これらの苺を凍結、解氷、搾汁した苺ジュース中の含量は第5表のごとく、システインは 1.02~0.65%。シスチンは 0.9~0.3 mg% である。生の苺にくらべて、システインはいずれも減少しているが、シスチンは増加しているものと、減少しているものがある。

このジュースを 38°C で 10 日間貯蔵後、その変化をみると第6表のごとく、システインは 1.02 mg% から 0.27 mg%, 0.65~0.23 mg%, 0.72~0.19 mg% と 74~65% が減少する。このときシスチンは、貯蔵前にくらべて増加するものと減少するものがある。このことより苺ジュースは加工、貯蔵中システインは減少し、それがシスチンとなり、さらに分解することが推察される。

4. 苺の成分と P-3-G の分解

苺の含有成分である糖類、酸類、アミノ酸、V.C などが苺ジュース中で混在するとき、P-3-G の分解におよぼす影響を検討するため、strawberry synthetic juice を試作した。その組成をきめるにあたり苺の成分分析を行なうとともに、従来の成分に関する報告、すなわち酸および塩類は MESCHTER¹⁷⁾の synthetic juice (これはペクチングレードの測定に使用する酸および塩類のジュース)、糖は芥田¹⁸⁾、アミノ酸は田村¹⁹⁾、TINSTEDT²⁰⁾、その他岩崎²¹⁾らの報告を参考にして、下記のごときものを試作した。

Strawberry synthetic juice の組成

1. 酸および塩類	%
クエン酸	0.47
クエン酸カリ	0.16
〃 ナトリウム	0.02
〃 カルシウム	0.04
リンゴ酸	0.20

リン酸 3 カリ	0.04
酢酸マグネシウム	0.05
計 0.98%	
2. 糖 類	%
グルコース	3.0
フラクトース	1.0
シュクロース	1.0
キシロース	0.05
ガラクトース	0.05
アラビノース	0.05
計 5.15%	
3. アミノ酸	mg%
グリシン	0.4
アラニン	19.2
バリン	4.0
イソロイシン	1.2
ロイシン	1.8
アスパラギン酸	8.0
グルタミン酸	19.0
リジン	1.5
アルギニン	2.8
ヒスチジン	3.6
フェニール・アラニン	1.4
チロシン	1.6
プロリン	2.4
トリプトファン	4.4
メチオニン	2.4
シスチン	0.2
ゼリン	16.8
スレオニン	10.6
グルタミン	3.0
アスパラギン	46.0
システイン	2.0
γ -アミノ酪酸	5.0
計 157.3 mg%	
4. ビタミンC	50 mg%
5. P-3-G	約 10 mg%

(以上を水にとかす)

まず糖類 mix, 酸および塩酸 mix, アミノ酸 mix (システイン欠) が P-3-G の分解におよぼす影響をみると第7表のごとく、いずれも対照にくらべて、すこし悪い程度で差がなく、やはり V.C, システインが激しく分解する。strawberry synthetic juice では第8表のごとくで P-3-G の分解がみられるが、V.C, システイン欠のジュースでは対照にくらべてほとんど変化がない。このことより苺の含有成分中大部分をしめる糖類, 酸類, アミノ酸 (システインをのぞく) は、共存しても退色にはほとんど影響なく、V.C, システインが退色因子であることがわかる。苺ジュース中 P-3-G を分解する成分が V.C, システインで、ともに還元性物質であること

第7表 苺の成分による P-3-G の分解

苺の成分	アントシアニンおよび O.D. の残存率	殺菌直後 (残存率)		21 日後 (残存率)	
		P-3-G	O.D.	P-3-G	O.D.
アミノ酸 mix (システイン欠)		86	87	75	74
糖 類 mix		86	88	71	72
酸および塩類 mix		85	90	75	82
ビタミンC (20 mg%)		75	70	11	20
システイン (10 mg%)		86	86	26	33
対 照		88	86	76	76

注: P-3-G 8.9 mg%, 殺菌 100°C 10分, 貯蔵温度 30°C

第8表 strawberry synthetic juice 中の P-3-G の残存率

残存率 (P-3-G)	2 日後	8 日後	16 日後
strawberry synthetic juice	71	44	15
上記より V.C, システインを除く	78	72	68
対 照	81	71	69

注: 殺菌 100°C, 15 分, 貯蔵温度 38°C

は興味深い。strawberry synthetic juice 中の P-3-G の分解速度は、苺ジュース (天然) 中の分解と同程度であった。

5. 苺ジュースおよび strawberry synthetic juice の酸化還元電位ならびに P-3-G の分解との関連
strawberry synthetic juice の貯蔵中の電位の変化は第1図のごとく、V.C, システイン欠のジュースは高い電位を示し、V.C の存在により電位は低くなる。電位の低いものは高いものより P-3-G の分解速度が早い

測定温度 30°C, 貯蔵温度の38°C

第1図 strawberry synthetic juice の貯蔵中の酸化還元電位の変化

貯蔵温度 30°C, 測定温度 30°C

第2図 苺ジュースの貯蔵中の酸化還元電位の変化

(分解速度は第8表参照)。また V.C, システイン欠のものは、貯蔵中の電位変化はほとんどないが、存在するものは貯蔵中電位の上昇がみられる。この電位の上昇は、これら還元性物質の酸化によるためであろう。また、この酸化は P-3-G の分解を促進する。

苺ジュース貯蔵中の電位変化は第2図のごとく、新鮮苺と1年冷凍貯蔵した苺ジュースでは電位の差があり、前記同様電位の高いものの方が P-3-G の分解が少ない。また貯蔵した苺のジュースに V.C を添加すると、電位は下がり P-3-G の分解が多くなる。新鮮苺の V.C は 35 mg%, 貯蔵苺は 10 mg% で、その電位の差は主に V.C に原因するものと考えられる。貯蔵中の電位の上昇は、前記同様に還元性物質の酸化のためであろう。また貯蔵温度の低いものは高いものにくらべて貯蔵中の電位の変化が少なく、P-3-G の分解もまた少ない。

苺ジュース, strawberry synthetic juice の rH をみると第9表のごとく 13.2~14.7 である。生体の酸化還

第9表 苺ジュースおよび strawberry synthetic juice の rH

	pH	rH	
		最初	貯蔵中の最高
strawberry synthetic juice	3.28	13.7	15.0
“ V.C, システイン欠	3.31	18.2	18.2
strawberry juice(新鮮苺)(No.1)	3.68	13.2	14.8
“ (貯蔵苺)(No.2)	3.52	14.7	17.4
“ “ (No.3)	3.46	13.3	13.2
V.C 200mg% 添加			

注: 測定温度 30°C

第10表 酸化還元系の標準電位 (文献²⁹⁾による)

	測定温度	pH	E ₀	rH	pH 範囲
ascorbic acid/dehydroascorbic acid	35.5	3.30	0.204	13.4	2~4.2
glutathione	25.0	7.0	0.040	15.3	0~7
cysteine/cystine	25.0	7.0	-0.140	9.3	0~7

元素の標準電位は第10表のごとくで (文献²⁹⁾ による), V.C は pH 3.30, 測定温度 35.5°C では 0.204V で, rH は 13.4 であり、苺ジュース, strawberry synthetic juice の電位に近く、これらジュースの酸化還元電位を支配しているものは、主に V.C によると思われる。またシステイン、グルタチオンは V.C よりなお低い電位をもち、これらの存在は苺ジュースの電位を低くする方向にある。このことより電位の低いものは、高いものより P-3-G の分解の多いことはとうぜん考えられる。

また貯蔵中の電位の上昇は V.C, システインなどの酸化によると考えられ、これにともない P-3-G が還元分解すると考えられる。

要 約

1. 苺より抽出、精製した pelargonidin-3-mono-glucoside (P-3-G) の結晶を使用し、モデル実験を行なった結果、苺の組成アミノ酸のうち、システインが激しく分解し、退色の一因子であることを知った。

システインの存在下で、P-3-G はシステイン量に比例して分解する。このときシステインもまた分解し、液中でシスチンとなって存在する。すなわち P-3-G の退色はシステイン (SH 基) による還元と考えられる。

また苺ジュース中にても同様の消長のあることをたしかめた。苺のシステイン含量は 3.1~3.3 mg% であった。

2. strawberry synthetic juice を考案し、苺の含有成分が P-3-G の分解におよぼす影響を総合的に検討した結果、システインをのぞいたアミノ酸 (21 種)、糖類 (6 種)、有機酸 (2 種) および塩類 (5 種) は混在しても P-3-G の分解にはほとんど関係ない。苺ジュースの退色に関係する成分は、V.C, システイン (SH 基) で、ともに還元性物質であることは興味深い。

3. 苺ジュースおよび strawberry synthetic juice の酸化還元電位は、rH 13.2~14.7 で、この電位を支配するものは、主に V.C と考えられる。V.C の少ない苺ジュース、V.C, システイン欠の synthetic juice では

電位が高く、電位の低いものは、高いものに比べて P-3-G の分解速度が早い。これは V.C. システインの標準電位を考えればとうぜんといえよう。

酸化還元電位は貯蔵中に上昇するが、これは還元性物質（V.C. システインなど）の酸化によるためと考えられる。

また貯蔵温度の低いものは高いものより、貯蔵中の電位変化は少なく、P-3-G の分解もまた少ない。

終りにのぞみ、SH 基の定量に際し御援助賜わった農林省食糧研究所安永隆技官に深く感謝します。

文 献

- 1) ROBINSON and ROBINSON: *Biochem. J.*, **26**, 1650 (1932).
- 2) SONDHEIMER, E. and KERTESZ, Z.I.: *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3476 (1948).
- 3) SONDHEIMER, E. and KERTESZ, Z.I.: *Food Research*, **17**, 288 (1951).
- 4) LUKTON, A., CHICHESTER, C.O. and MACKINNEY, G.: *Food Technol.*, **10**, 427 (1956).
- 5) 芥田三郎: 醗酵工学, **35**, 61 (1957).
- 6) 芥田三郎: 醗酵工学, **35**, 133 (1957).
- 7) 芥田三郎: 醗酵工学, **35**, 219 (1957).
- 8) MARKAKIS, P., LIVINGSTON, G.E. and FELLERS, C.R.: *Food Research*, **22**, 117 (1957).
- 9) SONDHEIMER, E. and KERTESZ, Z.I.: *Food Research*, **18**, 475 (1953).
- 10) PRATT, E., BALKCOM, C.M., POWERS, J.J. and MILHS, L.W.: *J. Agr. Food Chem.*, **2**, 367 (1954).
- 11) MACKINNEY, G., LUKTON, A. and CHICHESTER, C.O.: *Food Technol.*, **9**, 324 (1955).
- 12) SONDHEIMER, E. and KERTESZ, Z.I.: *Anal. Chem.*, **20**, 245 (1948).
- 13) 化学の領域: 増刊 **33**, p.82 (1958).
- 14) 久保秀雄: 酸化還元電位, 第4版 (共立出版) p. 25 (1952).
- 15) 宮地 昇・栢原健二: 農化, **30**, 485 (1956).
- 16) 原 春 樹・黒木証吉: 食糧研, **9**, 19(1954).
- 17) MESCHTER, E.E. and LATAILLADE, L.J.: *Food Technol.*, **3**, 28 (1949).
- 18) 芥田三郎・幸田礼次郎: 醗酵工学, **32**, 257 (1954).
- 19) 田村真八郎・塩入英次: 農産技研誌, **3**, 116 (1956).
- 20) TINSLEY, I.J. and BOCKIAN, A.H.: *Food Research*, **24**, 410 (1959).
- 21) 岩崎康男: 農産, **2**, (1937).
- 22) 萩沼之孝: 農産技研誌, **8**, 189 (1961).
- 23) 赤堀 四郎編: 酵素研究法(1). (朝倉書店), p. 306 (1955).

(1961年10月28日受理)

苺の加工に関する研究（第4報）

苺の生育中ならびに追熟中のペクチンおよびアントシアンの消長

萩 沼 之 孝*・水 田 昂*・三 浦 洋*

苺のペクチン含量については ROUSE, CONRAD, CRAY¹⁾の研究があり、わが国では岩崎²⁾、田中³⁾、芥田⁴⁾の報告があるが、いずれも含量のみでその品質を論じたものはみうけられない。

著者らはペクチンを水溶性ペクチン、ポリリン酸可溶性ペクチン、塩酸可溶性ペクチンの3区に分割、抽出し、その含量および品質の変化を、苺の生育中ならびに

追熟中についてしらべた。また同様にアントシアンの変化も検討した。アントシアンの含量は米国のものは35～55 mg% といわれているが⁵⁾、わが国のものはその報告がみうけられない。

さらにこれら苺の成分、性状（ペクチンおよびアントシアンの含量、性状）が冷凍乾燥によってどのような影響をうけるかについても検討し、二、三の知見を得たの

* 農林省食糧研究所（東京都江東区深川浜園町2）

Studies on the Utilization of Strawberry. Part IV. Changes in pectin and antocyan of growing and after ripening strawberry. By SHIKO HAGINUMA, TAKASHI MIZUTA, HIROSHI MIURA.