

野菜の鮮度保持と出荷調整 (2)

誌名	新潟県食品研究所研究報告 = Report of the Niigata Food Research Institute
ISSN	03695719
著者	古田, 道夫 浅野, 聡
巻/号	19号
掲載ページ	p. 21-25
発行年月	1983年3月

野菜の鮮度保持と出荷調整

(第2報) レンコン、山の芋の変色とフェノール成分

古田 道夫・浅野 聡

根菜類は流通、加工の際に褐変現象が起こり、外観を損ね商品加価の低下するものが多い。

しかし、褐変変色の原因となるフェノール物質は野菜の種類や部位等によって、その成分構成や含量に大きな違いがあり変色の様相も複雑である。従って、こうした野菜の変色防止を図るには、当該品目のフェノール成分について検討し、適切な処理を施すことが重要である。

レンコン、山の芋等も変色しやすい野菜の1つであり、流通上次のような問題がある。レンコンは市場出荷に際して、生産者(団体)は十分な洗浄を行い、表皮の土やサビ(鉄化合物)の除去に努めているが、流通途中で表皮が褐色~灰紫色に変色¹⁾する。

また、つくね芋や自然薯等の山の芋は高級和菓子原料²⁾として使用されるが、そのすりおろしの際、時として著しい褐変を起こし使用に耐えない場合がある。

我々は前報¹⁾においてレンコンの予冷、貯蔵等について報告したが、さらに、実用的な変色防止法についても研究を進めている。

本報では、その基礎資料としてフェノール成分について検討したので結果を報告する。

試料及び実験方法

1. 試料

レンコンは1980年4~5月に収穫したものを用い、前報¹⁾と同様に処理してサビの除去を行った。試料の一部は表面が5×7cm程となるように切片を作成し、これを水および2.5%リン酸液に15分浸漬した後、水切りして表面色測定試料とした。また、対照区(水浸漬)の切片の一部をKタイプセロファンを用い真空包装して表面色の変化を測定した。試料の保存は全て室温(11~22℃)とした。

自然薯芋は1979年秋に採れたものをポリ袋に入れ8月まで0℃で保存した。これを果皮と果肉部に別けて分析試料とした。なお、サンプリングに際しては、予めステンレスナイフで切断し、変色の著しい部位と放置しても変色しない部位を確かめた後、それぞれの部位10~20gを採取して抽出処理等を行った。

2. 測色、pH測定

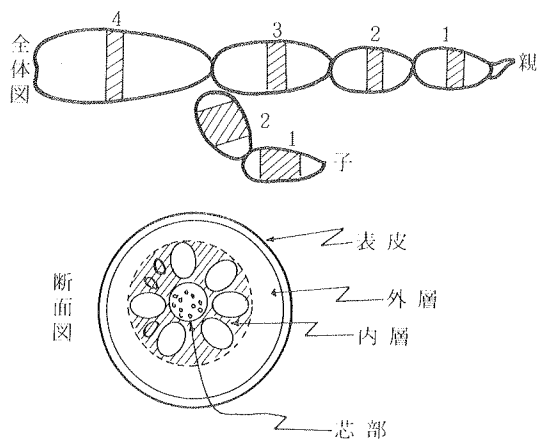
室温放置したレンコン切片をスガカラーコンピューターMU-2で2ヶ所測色し、L, a, b値で表示した。切片表面のpHは、若干の傷を付けpH試験紙で判定した。

3. アセトンパウダー、粗酵素液の調整

親レンコンの第3節を剥皮し、冷却アセトンで常法によりアセトンパウダーを調整した。粗酵素液は、パウダー1gに0.2Mクエン酸緩衝液(pH7.2)50mlを加え抽出し、遠沈上澄液を供した。

4. フェノール成分の抽出、定量

レンコンは第1図に示すような部位から試料25~50gを切り出し、また自然薯芋からは果皮部約10g、果肉部約50gの試料をとり中林³⁾の方法に準じてアセトンを用いてフェノール成分の抽出を行った。



第1図 レンコンのサンプリング位置及び部位

抽出液は40℃以下で都市ガス気流中にて減圧濃縮し、アセトンを除去後100mlに定容となし、既報³⁾に準じて全フェノール及び分別定量を行った。

5. フェノール成分のパーパークロマトグラフィー

レンコンについては定容とした抽出液を中林³⁾の方法に従って東洋濾紙No.50, 20×20cmにて展開した。一次展開剤は2%酢酸, 2次はn-ブタノール:酢酸:水=

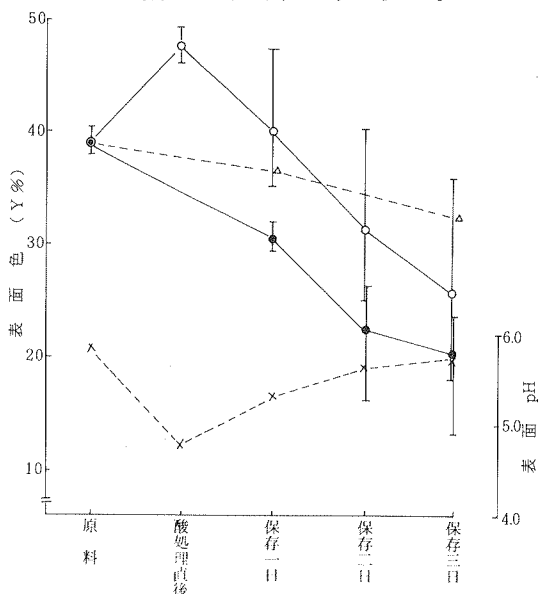
4 : 1 : 2.2である。発色には0.3% フェリシアンカリ鉄明ばん混液を噴霧した。またUV光下での判定も行った。

自然薯芋については定容液の1部を10×40cm 沓紙に添着し、n-ブタノール：酢酸：水 = 4 : 1 : 2.2液で二重展開した。これを風乾後たて方向に5mm幅に沓紙を細断し、フェノール成分を水で抽出した後、Folin-Denis法にて測定した。

結果及び考察

1. レンコンの表面色変化

水及び稀薄リン酸液に浸漬したレンコン切片の表面色変化を観察すると第2図のようであった。



第2図 レンコン表面色及び酸処理レンコンの表面pHの変化

- H_3PO_4 2.5%液に15分浸漬
- 無処理レンコン
- …△… 無処理レンコンをKセロファンフィルムで真空包装
- …×… H_3PO_4 2.5%液に15分浸漬したレンコンの表面pH

酸浸漬した切片は、直後に明度(Y%)が増大し、官能的にも明るくきれいになったが、時間の経過とともに明度は低下し、二日後には表皮の一部が灰紫色に変色した。

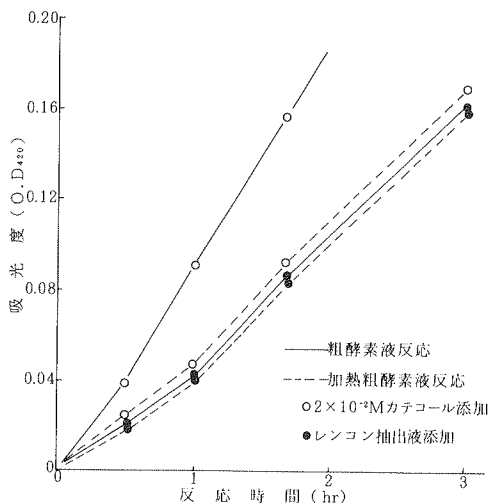
一方、対照区の切片は明度が徐々に低下し、表面は褐変した。

表面色の平均値は保存3日後においても、酸浸漬区が対照区(水処理区)を上廻った。なお、酸処理区の表面pHは、浸漬直後に約1程度のpH低下を起こしたが、徐々に初発pHにもどった。官能審査では、酸処理切片が特に酸味を感じることはなかった。

一方、切片をガス透過率の小さいフィルムで真空包装した場合には、その表面変色は非常に小さく、保存2日以後は酸浸漬切片以上の明度を示した。しかし、開封すると強い発酵臭を伴った。

次に、こうした表面変色に酵素反応が関与するか否かを知るため、レンコンのアセトンパウダーから、粗酵素液を調整して褐変反応を調べた。

結果は第3図のようであった。即ち、レンコン抽出液に粗酵素を作用させても、褐変は促進されない。他方、カテコールを基質として粗酵素を作用させた時は褐変が速やかに進行する。



第3図 レンコン粗酵素液による褐変反応 (30°C, pH6.0)

こうした現象は、中林⁴⁾が指摘するように、レンコン中にはポリフェノール酸化酵素が存在するが、自身のフェノール成分と接触して不活化する事を示している。

従って、表面変色は、表皮が物理的損傷を受け、フェノール成分が直接空気に触れるために生ずる反応と考えられる。

2. レンコンの部位別フェノール含量

レンコンの表面変色は親株より子株が激しく、また、切断すると表皮部分は著しく変色するが内部はあまり変色しない。こうした現象と変色に酸化酵素が関与しない点を考慮すると、レンコンは部位によってフェノール含量あるいは構成成分に差異があるものと予想された。そこで、この点を確めるためレンコンを節別、部位別に分割してそれぞれのフェノール含量及び構成等を調べた。結果は第1表、第2表の様であった。

第1表において、表皮部分のフェノール含量は子株は親株の約2倍であり、親株の中では先端の第1節が多く、変色しやすい節及び株ほどフェノール含量は多かった。

また、フェノール成分の内容はカテキン類が半分以上

第1表 レンコン表皮の節別フェノール分量

株区分	節位	表皮全 フェノール mg%	フェノールの種類別含量及び比率				(A)+(B)+(C) mg%	遊離 フェノール mg%	会合型 フェノール (%)
			(A)ロイコアントシアン mg%	(B)カテキン mg%	(C)ネオクロロゲン酸 mg%	(A)+(B)+(C) mg%			
親株	1	561	77 (13.7)	384 (68.4)	56 (10.0)	517 (92.2)	13 (2.2)	87.8	
	2	349	47 (13.4)	243 (69.5)	34 (9.9)	324 (92.8)	5 (1.5)	88.6	
	3	478	128 (26.9)	231 (48.3)	49 (10.2)	408 (85.4)	8 (1.7)	88.1	
	4	443	64 (14.5)	289 (65.2)	53 (12.1)	406 (91.8)	5 (1.1)	86.8	
子株	1	854	272 (31.9)	402 (47.2)	56 (6.6)	730 (85.7)	11 (1.3)	92.1	
	2	934	244 (26.1)	513 (54.9)	57 (6.1)	814 (87.1)	13 (1.4)	92.5	

() 全フェノールに対する比率, %

(1980年産)

第2表 レンコンの断面位置とフェノール含量

断面位置	全フェノール 含量 mg%	フェノールの種類別含量及び比率			(A)+(B)+(C) mg%	遊離 フェノール mg%	会合型 (%)
		(A)ロイコアントシアン mg%	(B)カテキン mg%	(C)ネオクロロゲン酸 mg%			
表皮	478	128 (26.9)	231 (48.3)	49 (10.2)	408 (85.4)	8 (1.7)	88.1
外層	176	26 (14.5)	73 (41.5)	12 (6.8)	111 (63.1)	2 (1.1)	92.1
内層	183	45 (24.8)	72 (39.6)	13 (7.3)	130 (71.7)	2 (1.2)	91.5
芯部	200	43 (21.3)	79 (39.5)	14 (7.1)	136 (67.9)	3 (1.3)	91.6

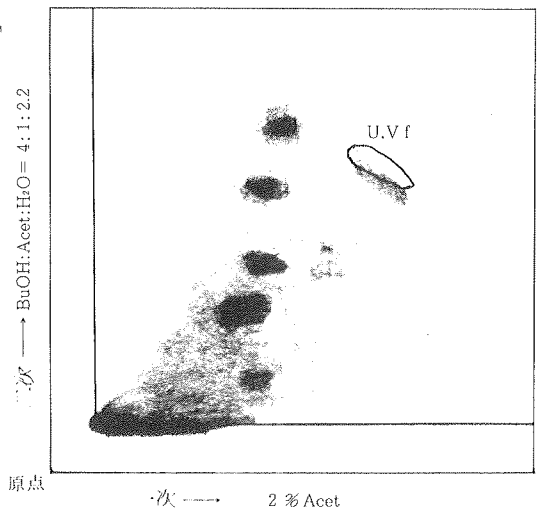
() 全フェノールに対する比率, %

1980年産, 親第3節

上(50~70%)を占め,他にロイコアントシアンやクロロゲン酸などで構成されている。こうしたフェノール類は大部分会合型として存在した。

次にレンコンを輪切りにした状態で,表皮より中心部に向って部位別にフェノール含量を測定した結果が第2表である。表皮部分は他の芯部や内,外層の2.5~3倍量のフェノール成分を含有した。しかし,成分構成には大差なく,主成分はカテキン類で,大部分は会合型となっていた。

なお,念のため,レンコンから抽出したフェノール成分をペーパークロマトで調べた結果を第4図に示した。個々のスポットについて同定しなかったが,遊離スポットの相対的な位置や会合型タンニンの拡散状態等は中林⁵⁾の結果と類似した。



第4図 レンコンタンニンのペーパークロマトグラフィ

塩田は⁶⁾里芋についてフェノール物質が表皮部分に偏存し中間部や中心部に少ないことを報告しているが、レンコンも同様の傾向を示した。しかし、変色機構は里芋(剥皮芋)の場合はポリフェノールオキシダーゼ等の酸化酵素が関与するのに対し、レンコンでは酵素は不活化され作用しない。

従って、レンコンの流通上問題となる表面変色を抑制するには、根本的には表皮部分にフェノール含量の少ない品種の選択や、タンニン蓄積を少なくするような栽培技術の開発、あるいは低温流通システムの採用などが必要となろう。

3. 自然薯芋の変色とフェノール含量

1本の自然薯芋を切断してみると、部分的に変色の著しい場所と、全く変色しない場所があり、また、個体差も大きい。

しかし、変色する芋や部位を外観のみで判断することは困難であった。

そこで、切断により変色した部位と変色しない部位のフェノール含量を調べたのが第3表である。

フェノール含量は皮部が果肉部よりはるかに多かった。しかし、変色部と非変色部を比較すると変色部の方がむしろフェノール含量が少なかった。

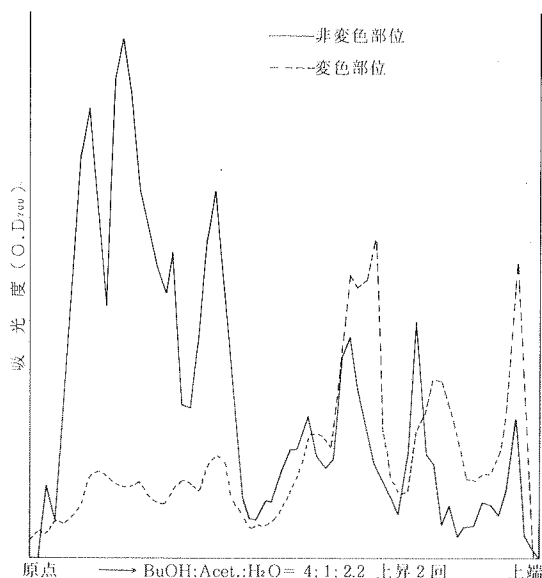
丸山⁷⁾はつくね芋のフェノール成分の検索とポリフェノールオキシダーゼ作用による褐変反応について検討し、酵素反応が褐変反応の中間生成物(フェノール成分)によって阻害されることを示唆している。

そこでまず、部位によりフェノール成分に何らかの違いがあるとの想定で、抽出後のペーパクロマトグラフィー(P・P・C)分画を行なった。

P・P・Cでは蛍光で発色するスポット、カテキン、チロシンとみられるスポットは変色部位と非変色部位に共通して存在した。

しかし、変色部と非変色部位では明らかにP・P・C像が異なっていた。

そこで、展開後の濾紙を端から5mm幅に細断し、成



第5図 自然薯芋フェノール成分のペーパクロマトグラフィー上の濃度分布図

分を水で抽出して発色後、その濃度変化をプロットすると第5図のようになった。

即ち、非変色部のP・P・CはRf 0.5以下の位置に多量の会合型タンニン成分が存在し、Rf 0.5以上の所に未確認スポットが数個存在した。

これに対し、変色部のP・P・CではRf 0.5以下の位置には会合型タンニンがわずかに存在せず、Rf 0.5以上の位置に数個のスポットが存在した。

そこで、Rf 0.5を境として、それ以下に存在するフェノール成分をすべて会合型タンニンとみなし、Rf 0~1までの全成分との比を計算した結果を第3表に併記した。

第3表のように全フェノール含量は変色部より非変色部がはるかに多い。しかし、その内容を見ると、非変色部の全フェノール成分の78~72%を会合型タンニ

第3表 自然薯芋の部位によるフェノール含量の差異

変色の有無	部位	フェノール含量		会合型タンニン割合 (%)
		Folin-Dinis法 (mg%)	Vanillin-H ₂ SO ₄ 法 (mg%)	
切断により著しく変色する	皮	196	185	34.2
	果肉	57	106	27.1
切断しても変色しない	皮	580	571	77.9
	果肉	306	308	72.3

*ペーパクロマトグラフィーで展開した後、Rf 0.5以下の位置に存在する成分と、Rf 0~1までの全成分の比

(1979年産)

ンが占めている。

これに対して、切断、磨細時に激しい変色を起こす部位は、全フェノール含量は少ないが、大部分が遊離のフェノール成分であって会合型タンニン割合（34～27%）は非常に少ない。

前述のレンコンの場合のように、会合型タンニンは自身の酵素蛋白等と結合し、酵素を不活性化する作用が強い。とすれば、自然薯芋の切断、磨細による変色とフェノール成分、含量との関係は次のように推論される。

即ち、変色しない部位では、切断、磨細によってポリフェノールオキシダーゼ等が漏出して、酵素は多量の会合型タンニンと接触し直ちに不活性となり、酵素反応は起こらず褐変しない。

他方、激しく変化する部分では、切断、磨細時にポリフェノールオキシダーゼ等が漏出すると、これを不活性化する会合型タンニンが少ないため、酵素反応により、遊離フェノール成分の酸化、重合が進み褐変する。

しかしながら、今回の試験においては、酵素反応やP・P・C上のフェノール成分の同定まで到らなかったため、酵素のアイソザイム等を含めて、これらの究明が今後の課題である。

要 約

レンコン、山の芋（自然薯）の変色防止を目的に、その原因と考えられるフェノール成分及び含量等について検討した。

1. レンコンの表面変色は表皮に存在するフェノール成分の空気酸化によるもので、酸化酵素の関与は考えられなかった。

2. レンコンは親株より子株にフェノール含量が高く、子は親の約2倍の含量をもち、また、同一の節を輪切りにして見た場合、表皮は内部より約2.5～3倍のフェノール成分を含有した。
3. レンコンの変色はフェノール含量の高い節、部位ほど起こりやすいが、成分の構成は節、部位によって大差が無かった。
4. 自然薯芋の変色部位と非変色部位をとり出しフェノール含量を比較したところ、変色部位の方が含量は少なかった。他方、非変色部のフェノール成分の大部分は会合型タンニンとして存在した。
5. 自然薯芋のポリフェノール成分をペーパークロマトグラフィーで検討し、変色部位と非変色部位のクロマト像の違いから、芋の褐変反応などを推論した。

文 献

- 1) 古田道夫、明田川太七郎：新潟食品研報，Vol.16，17-21（1979）
- 2) 薯類饅頭製造の理論と実際：新潟食研技術情報No.21（1980），新潟県食品研究所
- 3) 中林敏郎：日本食品工誌，Vol.15，No.2，73-78（1968）
- 4) 中林敏郎、木村 進、加藤博道：食品の変色とその化学，（光琳書院），P.106（1967）
- 5) 同上，P.82
- 6) 塩田芳之：日本食品工誌，Vol.15，No.12，547-552（1968）
- 7) 丸山悦子：調理科学，Vol.12，No.4 216-222（1979）