

凍結乾燥じゃがいも（凍みいも）の構成成分

Composition of Freeze-dried Potato

本田佳代子* 阿久澤さゆり* 澤山 茂* 中村重正** 川端晶子*
 (Kayoko Honda) (Sayuri Akuzawa) (Shigeru Sawayama) (Shigetada Nakamura) (Akiko Kawabata)

The composition of freeze-dried potato (Shimiimo) was studied in comparison with fresh raw potato. Shimiimo had starch content of about 56%, while the nitrogen content was lower than that of raw potato. Total dietary fiber of Shimiimo was about 30~40% more than raw potato, as well as having higher lignin content.

Differential scanning calorimetry (DSC) revealed that the onset temperature for gelatinization of Shimiimo was higher than that of raw potato.

The molecular weight distribution of water-soluble fraction of the starch indicated a fairly clear peak on the high-molecular-weight side for the freeze-dried samples. We could classify Frs. I, II and III, according to their iodine color reaction, raw potato indicating Frs. I, II and III, while shimiimo only indicated Frs. I and Frs. II.

It is apparent from the results that the composition of Shimiimo changed during the freeze-drying treatment.

キーワード：凍結乾燥 freeze-dried；凍みいも Shimiimo；食物繊維 dietary fiber；リグニン lignin；示差走査熱量分析 differential scanning calorimetry；分子量分布 molecular weight distribution

緒 言

凍みいもはじゃがいもの凍結乾燥貯蔵食品であり、国内では山梨県と北海道、国外ではチューニョという食品がペルーやボリビアで作られ、郷土料理として地域の人々に供されている。凍みいもの製造方法は、寒冷地であるその地域の気象条件を利用しており-20°Cから+20°C前後の自然凍結・融解を繰り返した後乾燥し保存食品として貯蔵している。凍みいもは、水に浸漬し、ゆでた後に調味料などをつけて供するが、その表面の粘りやテクスチャーは食品素材として特徴的であり大変興味深い。しかし、凍みいもに関する報告

は、犬飼¹⁾による実態調査があるのみで、科学的な研究は皆無である。

また、チューニョは6月から7月の冬季に収穫まらないじゃがいもの塊茎を野外に広げ、夜間の凍結と昼間の解氷を繰り返した後、足で踏みつけて脱水し乾燥させたものである。これらの特徴的な物性は、組織を構成している食物繊維と澱粉に起因するのではないかと考えられる。そこで凍みいもを山梨、チューニョをボリビアより入手し、組織成分について比較検討したので結果を報告する。

実験方法

1. 実験材料

試料は、男爵より調製した山梨県鳴沢村産の1993、1995年製凍みいも（上記凍みいもは11月下旬から2月中旬まで藁を敷いた畑の自然条件に放置して調製したものを入手した。以下凍みいも-A、-Bと示す。）と対照として生じゃがいも（男爵）を凍結乾燥したもの

* 東京農業大学農学部栄養学科
 Department of Nutrition, Faculty of Agriculture, Tokyo University of Agriculture

** 東京農業大学農学部共通利用研究教育施設
 Institution for Utilization of Scientific Techniques, Research and Education, Faculty of Agriculture, Tokyo University of Agriculture

凍結乾燥じゃがいも (凍みいも) の構成成分

を用いた。また、ボリビア産の凍結乾燥じゃがいもであるチューニョ (CHUNO: 英) のブランコ (BLANCO: 英) とニグロ (NEGRO: 英) を用いた。

2. 試料の調製

各試料を粉砕機で粉砕し、80メッシュ通過のものを乾燥粉末試料とした。生じゃがいもは、スライサーで厚さ1~2mmの薄片にし凍結乾燥処理を行った後、凍みいもと同様に粉砕し、乾燥粉末試料とした。澱粉の抽出は、乾燥粉末試料より当研究室で常法²⁾により抽出した後試料とした。

3. 分析方法

1) 窒素, 澱粉の定量

窒素はケルダール法³⁾により定量した。澱粉の定量にはF-キット(ベーリンガー・マンハイム山之内社製)を用いた。

2) 食物繊維の分画定量

貝沼らの方法⁴⁾にペクチン定量を併用して行う変法⁵⁾により、リグニン、ヘミセルロース、セルロース及びペクチンを定量した。定量法をFig. 1に示す。本実験では食物繊維の中でも機能性が最も注目されているペクチンの同時定量をも行うことを目的とした。貝沼

法⁴⁾は、分画定量法としては比較的簡単かつ短時間で定量出来ることと、炭水化物の特性を利用して分画する点が評価されている。しかし各フラクションのペクチン(P1, P2, P3, P4, 及びP5)は全く考慮されていない。とくに次亜塩素酸ナトリウム処理のステップ及び水酸化ナトリウム処理のステップにおいては、細胞壁多糖の分解がおこることが知られている⁶⁾ので、本法では、これらの各フラクションのペクチンの定量をも行った。

3) ガラクチュロン酸及びメトキシル基の定量

ペクチンは、*m*-ヒドロキシジフェニール法⁷⁾を用いて無水ガラクトン酸(AGA)として定量し、メトキシル基はKlavonsらの方法⁸⁾に従い定量した。

4) 示差走査熱量分析(DSC)

島津電子工業社製DSC-10型を用いて澱粉の熱的性質を次の条件で測定した。各試料澱粉を30%濃度(W/W無水物換算)になるように70 μ lの銀容器に入れ、純水を加え全量40mgとし、5°Cで24時間膨潤させた後30°Cから150°Cまでの温度範囲で昇温速度2°C/minとした。リファレンスには水を用いた。また、得られた曲線より糊化開始温度(T_0)、糊化ピーク温度(T_p)、糊化終了温度(T_c)、3点で囲まれた面積を吸熱エンタルピー(ΔH)として算出した。

5) ゲル濾過法による澱粉の水可溶性区分の分子量分布⁹⁾

セファロースCL-2Bをカラム(2.5cm \times 62cm)に充填し、0.05M水酸化ナトリウム溶液を12ml/hrの流速で室温下で流し、平衡化したものを用いた。測定用試料は、澱粉1g(W/W無水物換算)を水50mlに懸濁させ、85°C湯浴中でスターラーを用い30分間攪拌しながら加熱した後、4,000rpmで30分間遠心分離を行い、上澄液を3ml採取した。0.05M水酸化ナトリウム溶液を12ml/hrの流速で溶出させ、3mlずつ採取した。各溶出液についてフェノール硫酸法¹⁰⁾により全糖量求めた。また、澱粉の枝切り酵素処理とゲル濾過法を用いた分岐構造の測定法を基にし、各フラクションのヨウ素呈色(I_2 : 0.2%, KI: 2.0%)の結果から、Fr I, II, IIIに分類した。

結果及び考察

1. 窒素と澱粉量

各試料の窒素と澱粉の定量値をTable 1に示した。窒素量は、凍みいも-A, -Bは0.2から0.4%と生じゃがいもの1.1%に比べ低値を示した。ブランコとニグロは0.2~0.5%であった。窒素-タンパク換算係数

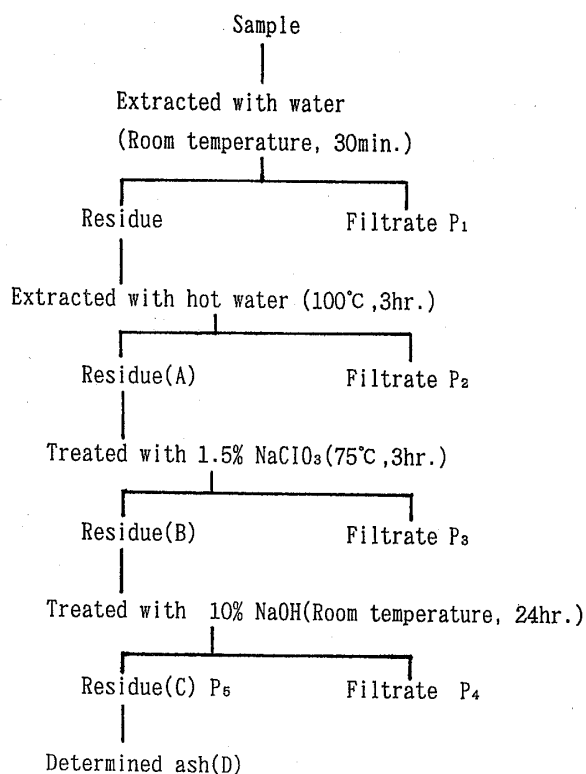


Fig. 1 Scheme of Kainuma's modified method
Lignin: A-B-P₃, Hemicellulose: B-C-P₄, Cellulose: C-D-P₅, Pectin (Galacturonic acid): P₁, P₂, P₃, P₄, and P₅

Table 1. Nitrogen and starch contents of samples (% D. M.)

Sample	Nitrogen	Starch
Raw-potato	1.1	68.0
Shimiimo-A	0.3	57.0
Shimiimo-B	0.4	52.0
BLANCO	0.2	72.0
NEGRO	0.5	73.0

(6.25)を乗じて粗タンパク質量を求めると、生じゃがいも(7.06)、凍みいも-A(2.63)凍みいも-B(1.25)、ブランコ(1.44)、ニグロ(2.94)となった。生じゃがいもに比べて凍みいものタンパク質含量は、約1/3.5~1/5.5になっているが、これは水溶性タンパク質が製造過程で流出したためと考えられた。澱粉含量は、凍みいもは57.0及び52.0%であるのに対し、ポリビアのチューニョは72.0%と約20%高い値を示した。これは、じゃがいもの品種や自然環境という製造条件の違いによるものと考えられるが、詳細の情報は入手不可能である。

2. 食物繊維の分画定量値

Table 2にはリグニン、ヘミセルロース、セルロース、ペクチンの4分画を合わせた総食物繊維量を示した。凍みいもの食物繊維は、生じゃがいもに比べて30~40%増加していた。玉葱の報告でも、貯蔵により食物繊維が増加しており⁵⁾同様の傾向が認められた。内訳はリグニンが増えており、生じゃがいもに比べて、7.8%~25.4%増加していた。ブランコやニグロでも同様な傾向がみられた。リグニンはフェノール系化合物のポリマーで細胞壁、特に成長が停止した二次細胞壁の構成多糖に結合している¹¹⁾。リグニンは化学的にも酵素的にも非常に分解しにくく、天然物の中で一番抵抗性のある物質である¹²⁾。そして細胞壁多糖にリグニンが沈着すると、加水分解の作用を受けにくくなるため、植物組織への病原菌の侵入を阻止する働きをも

ち¹³⁾、このことが凍みいもが保存食として用いられる要因のひとつであると考えられた。またリグニンの細胞壁多糖分子への沈着により、多糖分子間の交差結合が進むために細胞壁が力学的に堅固になるとされている¹⁴⁾。しかしリグニン含量があまり多くなると組織が脆くなるという報告もある¹⁵⁾。他の成分であるヘミセルロースは減少しており、長期の凍結乾燥により水分と共に流出したのではないかと考えられた。セルロースは、7.3~11.8%増加しており、組織が堅固になったのではないかと示唆された。またセルロースは物理的強度が大きく、細胞壁の強固な性質の大部分を担っていると考えられた¹⁶⁾。溝井ら⁵⁾によると玉葱は冷蔵貯蔵中にペクチンが増加すると報告しているが、本実験試料の凍みいもでは、ペクチンは減少していた。また、じゃがいもを低温貯蔵すると水溶性糖が増加する現象は現在でも研究されている¹⁷⁾。しかし本実験では凍みいもの製造過程で凍結と融解の繰り返しを長期にわたり行われることからヘミセルロースと同様に水分と共に流出したのと考えられた。また、二次細胞壁に沈着したリグニンは、一次細胞壁の水和度の高いペクチンと置換するため¹⁸⁾ペクチンが減少することによりリグニンが増加したと考えられた。

Table 3には種々の画分におけるガラクトuron酸及びメトキシル基含量を示した。生じゃがいもと凍みいもは、熱水可溶性ペクチンが最も高く全ペクチンの30~39%を占めていた。次いで塩素酸ナトリウム処理であった。またブランコとニグロは、塩素酸ナトリウム抽出画分での溶出が43~47%と最大であった。これは熱水抽出されなかった結合の強いペクチンが酸性下でゆるやかに加水分解を行うことにより溶出したものと考えられた。

メトキシル基含量は冷水抽出で高値を示した。また、ペクチンは、メトキシル基含有量による物理化学的性質を異にするので^{19,20)}サンプルの性状を特徴づける一

Table 2. Total dietary fiber contents of samples (mg/100g D. M.)

Sample	Lignin	Hemicellulose	Cellulose	Pectin	Total
raw-potato	792.1 [15.6]	2,518.8 [49.6]	595.3 [11.7]	1,170.0 [23.1]	5,076.2
Shimiimo-A	1,579.7 [23.4]	2,741.8 [40.7]	1,277.8 [18.9]	1,143.9 [17.0]	6,743.2
Shimiimo-B	2,998.9 [41.0]	1,612.0 [22.0]	1,718.0 [23.5]	989.6 [13.5]	7,318.5
BLANCO	2,903.7 [21.3]	5,826.0 [42.7]	2,365.9 [17.4]	2,535.7 [18.6]	13,631.3
NEGRO	3,164.3 [26.0]	5,315.5 [43.5]	1,604.0 [13.1]	2,128.3 [17.4]	12,212.1

[]: ratio in total

凍結乾燥じゃがいも (凍みいも) の構成成分

Table 3. Galacturonic acid content of samples (mg/100g D. M.)

Sample	P 1	P 2	P 3	P 4	P 5	Total
Raw-potato	102.8 [13.40]	361.4 [1.5]	407.9 [0.2]	301.0 [0.5]	4.8 [0.6]	1,177.9
Shimiimo-A	160.2 [2.9]	454.0 [1.0]	346.3 [0.1]	178.2 [0.2]	2.2 [3.5]	1,140.9
Shimiimo-B	106.8 [3.9]	391.5 [0.8]	261.1 [0.1]	228.1 [0.2]	2.0 [2.5]	989.5
BLANCO	86.1 [9.8]	905.0 [0.5]	1,096.3 [0.1]	444.0 [0.3]	4.1 [2.9]	2,536.1
NEGRO	55.7 [6.8]	606.1 [2.1]	1,002.0 [0.1]	444.5 [0.3]	6.0 [4.2]	2,110.3

P 1: water soluble pectin, P 2: boiling water soluble pectin, P 3: pectin in filtrated with NaClO₃, P 4: pectin in filtrated with 10% NaOH, P 5: pectin residue after treated with 10% NaOH, []: methoxyl groups content in each galacturonic value.

Table 4. Characteristics of each sample by differential scanning calorimetry

Sample	T _o (°C)	T _p (°C)	T _c (°C)	ΔH (mJ/mg)
Raw-potato (flower)	60.1	66.3	74.3	3.57
(starch)	57.5	62.6	69.2	3.15
Shimiimo-A (flower)	62.4	68.1	76.8	4.27
(starch)	61.7	66.9	72.8	3.09
Shimiimo-B (flower)	62.6	66.7	76.3	5.18
(starch)	61.5	65.2	72.2	3.16
BLANCO (flower)	52.7	57.3	63.4	3.11
(starch)	51.7	57.7	63.4	3.16
NEGRO (flower)	52.3	57.3	63.4	3.23
(starch)	52.4	57.5	64.2	3.18

T_o: Onset temperature, T_p: Peak temperature, T_c: Conclusion temperature, ΔH: Enthalpy.

因であると考えられた。

3. 示差走査熱量分析

示差走査熱量分析の結果を Table 4 に示した。粉末試料では凍みいもは生じゃがいもに比べ、T_o, T_p, T_cともに各2°C高温側であり、吸熱エンタルピーも増加していた。ブランコとニグロは、T_o, T_p, T_cともに約10°C低温側であった。二國ら²¹⁾は、栽培地温の異なるサツマイモ澱粉においてその性質を調べ、一般に低温で生育した澱粉粒は、糊化開始温度が低く澱粉が生育される際の環境温度に支配されると述べている。

澱粉では、ピーク温度は粉末試料と同様な傾向であったが、各試料の吸熱エンタルピーがほぼ同値であった。これらのことより、凍みいもは長期の凍結乾燥により澱粉組織の結合が堅固になったため、糊化しにくい澱粉へと変化したと考えられた。

4. ゲル濾過法による澱粉の水可溶性区分の分子量分布

ゲル濾過溶出図を Fig. 2 に示した。溶出パターンを比較すると生じゃがいもは、フラクション No. 30~40 で M_w が約 10⁷ に対応する溶出区分で単一ピークはみられなかったが、凍みいも、ブランコ、ニグロはピークがみられた。また生じゃがいもでは Fr I, II, III までみられたが凍みいも、ブランコ、ニグロでは Fr III がみられなかった。凍みいもに Fr III がみられなかったことは、長期の凍結乾燥の繰り返しによりアミロースとアミロペクチンの一部が会合し、Fr III に相当する低分子区分が消去したものと考えられた。

またアミロース区分におけるグルコース換算した溶出糖量の割合は、生じゃがいも (43.5%)、凍みいも-A (57.1%)、凍みいも-B (50.0%)、ブランコ (73.8%)、ニグロ (62.2%) であり、凍みいもは生じゃがいもに比べて高い割合を示した。

要 約

凍みいも 2 種を山梨県鳴沢村より、ブランコ、ニグロをポリビアより入手した。一般成分と糊化特性を検討し以下の結果を得た。

1. 一般成分は、澱粉含量は 56% であった。窒素含量も少なく生じゃがいもに比べて成分の変化がみられた。総食物繊維量は、生じゃがいもに比べて顕著に増加しており、中でもリグニンの含量が高かった。

2. 示差走査熱量分析では、糊化開始温度が生じゃがいもに比べて凍みいもではわずかであるが高温側であった。また、ブランコ、ニグロでは低温側であった。

3. 澱粉の水可溶性区分の分子量を比較したところ、凍みいもとブランコ、ニグロは高分子側にピークがみられた。また、ヨウ素呈色反応により Fr I, II,

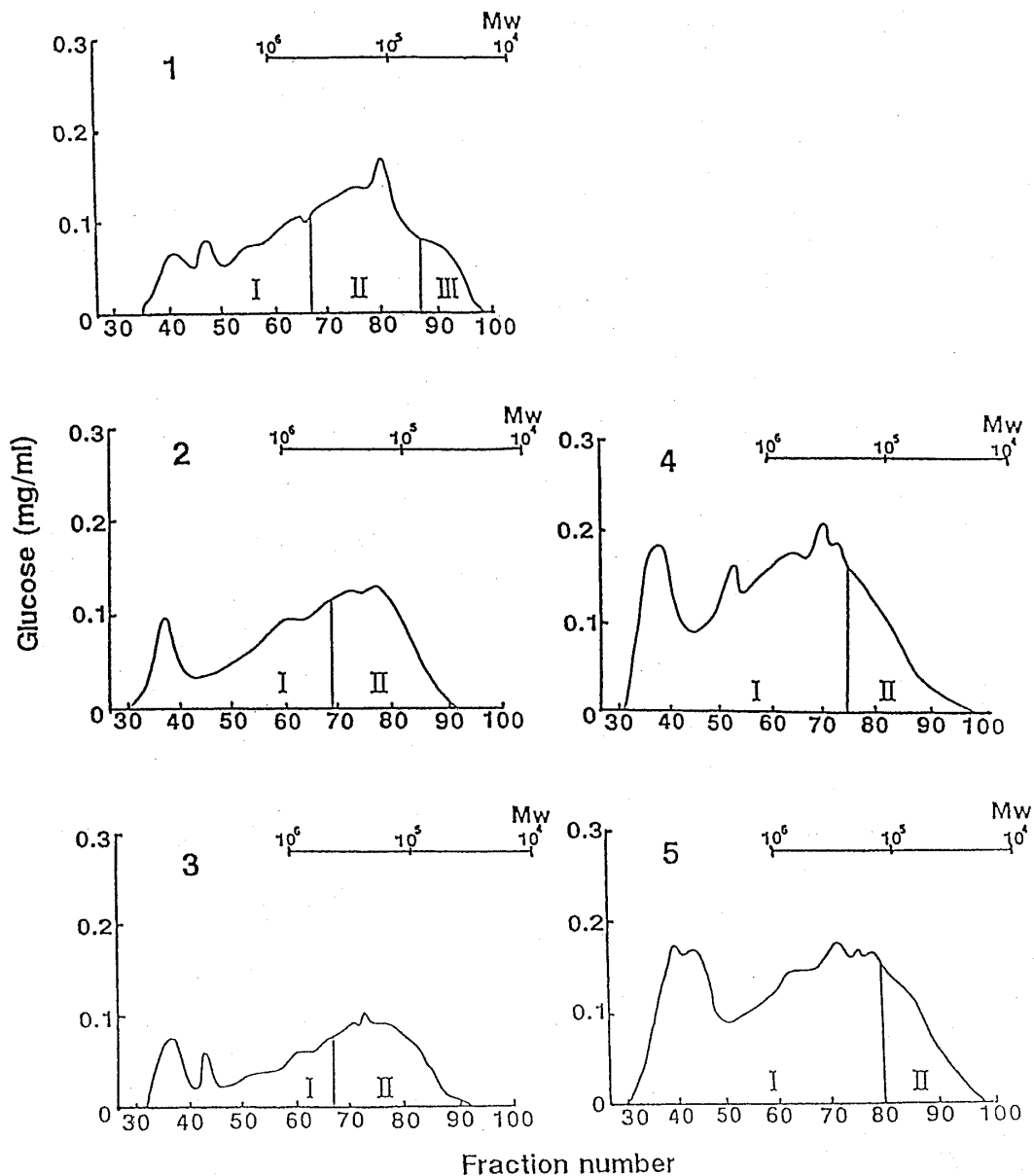


Fig.2 Molecular weight distribution of water soluble fraction of starch

1: Raw-potato, 2: Shimiimo-A, 3: Shimiimo-B, 4: BLANCO, 5: NEGRO

IIIに分けたところ、生じゃがいもではFr IIIまでみられたが、凍みいもではFr IIまでしか測定されず、凍結乾燥による組織成分の変化が示唆された。

本稿を終えるにあたり、試料をご提供くださいました山梨県鳴沢村の渡辺もり子氏とポリビア共和国オールド大学の Juan, C. Salazar, Dalgado 教授に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 犬飼道子：山梨県立女子短期大学紀要，第22号，(1998)
- 2) 福場博保：「澱粉科学ハンドブック」，二國二郎監修，p.166 (1984) 朝倉書店
- 3) 中村カホル，滝田聖親，渡辺俊弘編著：「基礎食品学実験書」p.89，(1993) 三共出版
- 4) 貝沼圭二，佐々木暁：「食品の特殊成分分析法確立に関する総合研究報告書」p.182 (1985) 科学技術庁資源調査会，東京
- 5) 溝井雅子，澤山茂，川端晶子：日食工誌，41, 25 (1994)
- 6) 貝沼圭二：食品分析法，3版，日本食品工業学会，食品分析編集委員会，東京，p.228 (1992) 光琳
- 7) Nelly, B. & Gustav, A. H.: *Anal. Biochem.*, 54, 484 (1973)
- 8) Jerome, A. K. & Raymondo D. B.: *J. Agric Food*

凍結乾燥じゃがいも（凍みいも）の構成成分

- Chem.*, **34**, 597 (1986)
- 9) 日比喜子：家政誌, **44**, 474 (1993)
 - 10) 貝沼圭二：食品分析法, 食品工業学会, 食品分析編集委員会編, 東京, p.189 (1982) 光琳
 - 11) 神坂盛一郎：植物の化学調節, **25**, 82 (1989)
 - 12) Theander, O. & Aman, P.: *Dietary Fiber; Chemistry and Nutrition*, p.215, Academic press, New York (1979)
 - 13) Vance, C. P., Kirt, T. K. & Sherwood, R. T.: *Ann. Rev. Phytopathol.*, **18**, 259 (1980)
 - 14) Wardrop, A. B.: *In The Formation of Wood in Forest Tree*, ed. M. A. Zimmerman, Academic Press, New York, p. 87 (1964)
 - 15) 江上不二夫, 松村剛：「多糖生化学, 2, 生化学編」p. 611 (1991) 培風館
 - 17) Pieterneel A. *et al*: *Plant Physiol*, **95**, 1243 (1991)
 - 18) Esau, K.: *Anatomy of seed Plants*, 2nd ed. New York, Wiley, (1977)
 - 19) Albersheim, P., Neukom, H. & Duell, H.: *Arch. Biochem. Biophys.*, **90**, 46 (1960)
 - 20) 川端晶子：調理科学, **15**, 71 (1981)
 - 21) 二國二郎, 桧作進, 藤井ミチ子, 土井建二, 長谷川浩, 森脇 勉, 奈良省三, 前田 巖：農化：**37**, 673, (1963)
(平成8年10月14日 受理)