

落花生の加熱処理による主要成分の挙動

水 城 勝 美^{*}, 出 来 三 男^{**}, 川 端 省 三^{*}, 宮 城 好 弘^{*}

1 緒 言

落花生 (*Arachis Hypogaea*, まめ科) は, 種実をいり豆, 塩豆, 落花生バター (*Peanuts butter*), その他料理や搾油原料として使用されている。関税率表によると, 落花生の生 (なま) のものは第 12 類に, いったものは第 20 類に分類され, 関税率及び輸入制度も異なっている。最近輸入された落花生は, 渋皮を除去した種実で外観及び官能試験ではほとんど生の状態に近く, 生か, 加熱処理したものかの判別が必要となる。

生か, 加熱処理したものかを鑑別する一つの手段として, 水分, 水溶性たん白質, 全たん白質に対する水溶性たん白質の割合および酵素試験等が考えられる。

近年落花生の加熱処理の研究として, 香気成分の研究¹⁾, カルボニル化合物の研究²⁾, C 13NMR による油脂の研究^{3),4)}等がなされている。

ここでは, 落花生の加熱処理に関する主要成分の変化について検討し, 生と加熱処理したものとの鑑別の可能性について考察した。

2 実験方法

2・1 試 料

試料の調製: 種皮を除いた生の落花生を 150 の恒温器中でかく拌しながら, 10 分, 20 分, 30 分, 60 分間それぞれ加熱した。

比較試料: 生, 輸入品, 市販品 (いったもので食用に供されるもの)。

2・2 測定装置及び測定方法

水分: 110

水溶性たん白質: 試料を粉碎後水を加えてさらに磨砕したのちろ過し, ろ液を遠心分離 (10,000rpm/min, 10 分間) して水可溶物を硫酸分解後, ケルダール法 ($N \times 6.25$) により定量した。

全たん白質: ケルダール法 ($N \times 6.25$)

酵素試験: ワールブルグ検圧計, アインホルン管
油脂: 渋皮を除いた種実をそのまま試料管に入れ, 重水を加えて C 13NMR で測定した。

3 結果と考察

3・1 水分の変動

食用に供する程度に加熱された落花生は, 少なくとも 100 以上で処理されているので, このような加熱処理を経たものは, 当然水分の揮発が起こるものと思われる。各試料の水分含有量は Table 1 に示したように,

Table 1 Effect of heat treatments on moisture of peanuts

Peanuts	Moisture (%)
Raw	6.36
10 min. roasted	6.17
20 min. roasted	5.22
30 min. roasted	4.01
60 min. roasted	2.23
Imported sample	5.99
Marketing (roasted)	3.07

加熱処理した時間により水分含量にはかなり差が認められる。この結果を輸入品のものと比較すると, 輸入品では 10 分 ~ 20 分間の加熱処理をしたものと推定され, 市販品では 30 分 ~ 60 分間の加熱処理をしたものと推定される。このように水分含有量によってある程度加熱

* 大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

** 大蔵省関税局企画課 100 東京都千代田区霞ヶ関 3-1-1

処理の程度を知ることができるが、試料中の水分含有量は、試料の保存状態や品種等によっても少し変動するので、これを直接加熱処理の指標とするのは危険であると思われる。

3・2 水溶性たん白質の挙動

生体内のたん白質は加熱処理によって変性し、その結果、天然に存在する状態と物理的性状が異なってくる。その一つとして水溶性たん白質の挙動について検討した。

水溶性たん白質の測定値を Table 2 に示した。

Table 2 Effect of heat treatments on water soluble protein of peanuts

Peanuts	Water soluble protein (%)
Raw	18.00
10 min. roasted	13.45
20 min. roasted	12.32
30 min. roasted	6.68
60 min. roasted	3.30
Imported sample	16.49
Marketing (roasted)	4.86

生と 20 分間加熱処理したものではあまり顕著な差はないが、30 分間以上加熱処理すると水溶性たん白質の含量が急激な減少を示す。これらは 30 分間程度の加熱処理によって、すでにたん白質の変性が進み水不溶性たん白質が増加したことを示すものである。この結果によると、輸入品では生または 10 分間程度の加熱処理したものに相当するが、市販品では 30 分～60 分間加熱処理したものの範囲にある。これらのことから、輸入品は生に極めて近いものと推定され、個体差や品種及び保存状態の諸条件を考慮しても、加熱処理の程度はかなり低いものと認められる。市販品のように食用に供する程度に加熱処理したものでは、水溶性たん白質が著しく減少するので、この方法は加熱処理の程度を知る上でかなり有効なものと考えられる。

3・3 全たん白質に対する水溶性たん白質の割合

全たん白質に対する水溶性たん白質の割合を Table 3 に示した。生の全たん白質は約 27～33% 付近である。

Table 3 Ratio of water soluble protein to total protein

Peanuts	W. s. protein / T. protein (%)
Raw	61.39
10 min. roasted	47.18
20 min. roasted	42.38
30 min. roasted	22.96
60 min. roasted	11.40
Imported sample	59.04
Marketing (roasted)	16.56

水溶性たん白質と全たん白質の割合は、生のものと 60 分間加熱処理したものとは、著しい差が見られる。

すなわち、輸入品ではこの数値は生～10 分間加熱処理のものに近いが、食用に供される程度に加熱処理した市販品では、30 分～60 分間加熱処理したものに近い。

このように全たん白質に対する水溶性たん白質の割合も、加熱処理の程度を知るのに有効な方法の一つであると考えられる。

3・4 ワールブルグ検圧計法によるカタラーゼ活性試験

酵素は一般に 100 以上加熱すると活性を失うため、加熱処理時間と酵素力価の関係について検討した。Fig. 1 はワールブルグ検圧計法⁵⁾による各種落花生中のカタラーゼ活性を測定したものである。生の酵素活性は顕著であるが、10 分および 20 分間加熱処理すると著しく活性が減少する。輸入品では、10 分間加熱処理したものと同様な酵素活性を示している。これらの酵素活性を反応速度恒数で見ると、生のもおよび 10 分間加熱処理したものでは酵素活性に著しい差が見られ、このことは短時間加熱処理することにより、酵素活性が失われることを示唆するものである (Fig. 2)。

3・5 アインホルン管法によるカタラーゼ活性試験

アインホルン管を用いてカタラーゼ活性試験を行った結果を Fig. 3 に示す。この方法による酵素活性は、ワールブルグ検圧計法による測定と類似した傾向を示すが、10 分間加熱処理したものと輸入品との間にやや差が見られる。この方法は操作が簡便であるが、次の

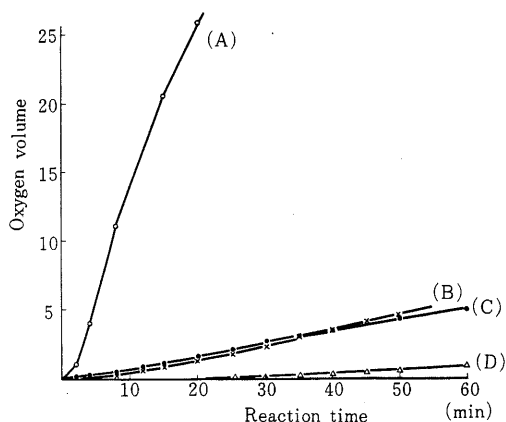


Fig. 1 Measurement of catalase active in a various peanuts by Warburg manometer
 Volume : 1ml(100mg/20ml)
 Substrate : 0.01M H_2O_2 5 ml, Temp : 10
 (A) : Raw peanuts
 (B) : 10min roasted peanuts
 (C) : Imported peanuts
 (D) : 20min roasted peanuts

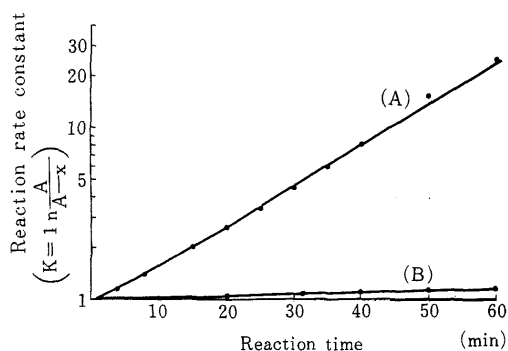


Fig. 2 Coefficient of reaction rate of catalase active in a various peanuts by Warburg manometer
 (A) : Raw peanuts
 (B) : 10min roasted peanuts

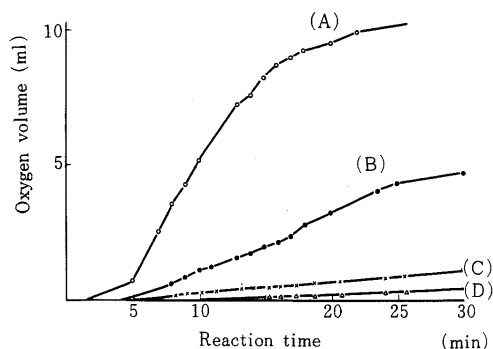


Fig. 3 Measurement of catalase active in a various peanuts by Einhorn tube
 substrate : 0.01M H_2O_2 Temp : room temp.
 (A) : Raw peanuts
 (B) : 10min roasted peanuts
 (C) : Imported peanuts
 (D) : 20min roasted peanuts

ような難点もある。すなわち、(1)試料が少量であること、(2)発生するガスの損失があること、(3)測定温度を一定にすることが困難なことである。

3・6 油脂のC 13NMR

落花生の脂肪酸組成は、オレイン酸やリノール酸等の不飽和脂肪酸を約 70～80%含有している。このような植物中の不飽和脂肪酸は、ほとんどシス型をしているが、これらを加熱処理あるいは水素添加処理を行うと、トランス型に変化することが知られている。落花生を加熱処理することによる含有油脂の変性について検討した。

生のもの及び 60 分間加熱処理したもののC 13NMR スペクトルを Fig. 4 および 5 に示した。オレイン酸のように二重結合を一個持っているものでは、 C_8 と C_{11} がシス型であり、リノール酸のように二重結合を二個持ったものは、 C_8 、 C_{11} 、 C_{14} がシス型になっている。シス型では 27.3ppm にピークが現われる。不飽和脂肪酸の二重結合がトランス型に変わると、化学シフトは

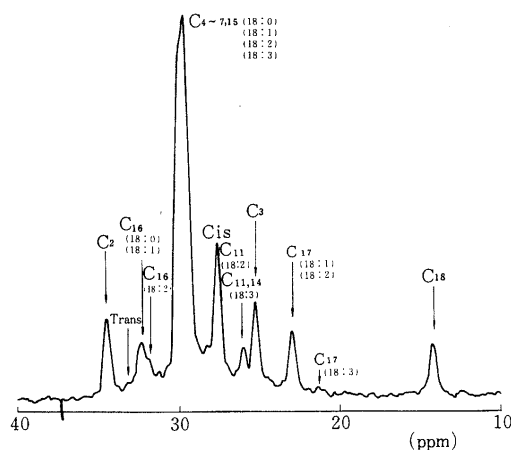


Fig. 4 C - ^{13}NMR spectrum of fatty acid in raw peanuts

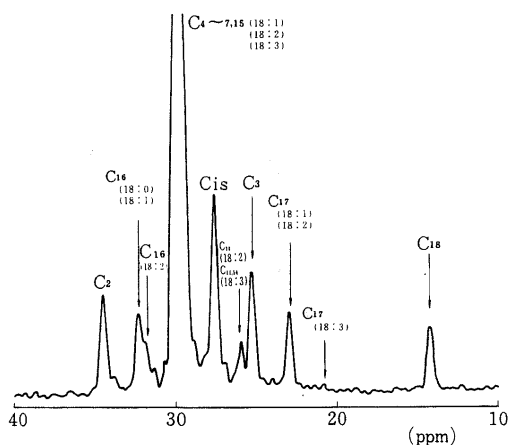


Fig. 5 C - ^{13}NMR spectrum of fatty acid in peanuts by heating at 150 for 60 min

32.6ppm に移る。60 分間加熱処理したものでは、シス型からトランス型への転移がわずかに観察される。しかし、H ^1NMR スペクトルでは、これらの相違はほとんど認められなかった。

3・7 その他の分析

着色：各試料の加熱による着色の度合を測定したが、明確な差異は得られなかった。

旋光分散：落花生は油脂分が多く乳濁するため、良好な結果は得られなかった。

香気成分：常法により香気成分を分画し、これをガスクロマトグラフィー及び GC - MS で測定すると、加熱処理したものではピリジンおよびピラジン化合物類が増加する傾向にある。

4 要 約

落花生の加熱処理による主要成分の挙動について考察した。すなわち、水分、水溶性たん白質および全たん白質に対する水溶性の割合は、いずれも 30 分間以上加熱することにより、急激に減少する。また、カタラーゼ活性は 20 分間以上加熱すると、ほとんど活性を示さなくなる。C ^{13}NMR では 60 分加熱したもので、油脂のトランス型転移がわずかに見られる。

落花生の加熱処理の程度の鑑別は、これらの実験結果から総合的に判断する必要がある。

本実験に当り、試料を提供して下さった横浜税関分析室、長崎税関分析室、当所桑田分析官に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) C. K. Shu and G. R. Waller: J. Food Sci., **36**, 579 (1971).
- 2) D. F. Brown, V. J. Senn, J. B. Stanley and F. G. Dollear : J. Agr. Food Chem. **20**, 700 (1972).
- 3) P. E. Pfeffer, F. E. Luddy, J. Unruh and J. N. Shoolery : J. Am. Oil Chemists' Soc., **54**, 380 (1977) .
- 4) J. Schaefer and E. O. Stejskal : J. Am. Oil Chemists' Soc., **52**, 366 (1975).
- 5) 赤堀四郎 : “ 酵素研究法 ” , P509 朝倉書店 (1966).

The Behavior of Main Component in Raw and Roasted Runner peanuts

Katsumi MIZUKI*, Mitsuo DEKI**, Shozo KAWABATA and Yoshihiro MIYAGI*

* Central Customs Laboratory, Ministry of Finance,
531, Iwase, Matsudo - shi, Chiba - ken, 271 Japan

** Planing and Duty Section of Customs and Tariff Bureau, Ministry of Finance,
3 - 1 - 1, Kasumigaseki, Chiyoda - ku, Tokyo, 100 Japan

The change of main components in peanuts by heat treatment was investigated.

The ratio of water soluble protein to total protein content, water content and water soluble protein content were extremely decreased by heating at 150 for 30 min.

Catalase activity in peanuts was inactivated by heating at 150 for 20min. over.

It was observed to be transformed from cis form to trans form of unsaturated fatty acid by heat treatment of peanuts.

The degree of heat treatment was decided with the results obtained by some experiments.

High resolution natural abundance ^{13}C nuclear magnetic resonance (NMR) spectra of peanuts oil by roasting at 150 for 60 min, was seemed a little isomerized and converted from the naturally occuring cis form to the trans form.

Received Sept. 1, 1978