

ノート

ゼリーこんにゃくの分析

早 野 弘 道, 熊 沢 勉*

Analysis of Jelly Konjac

Hiromichi HAYANO, Tsutomu KUMAZAWA*

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

Some properties of so called "jelly Konjac" have been disclosed by several analytical methods. "Konjac" is sponge - like jelly containing 70% of moisture. Glucomannan particles were observed in fused and remarkably contorted state by a scanning electron microscope .

"Jelly Konjac" shows the entirely different behavior in viscosity by Bravendar - Viscograph. It is useful to check the total amino acid content, the composition of amino acids and the total sugar content in "jelly Konjac" to get the fact whether the Konjac powder or another plant additives such as powder of chestnut are added or not.

Content ratios of mannnose to glucose were similar in "jelly Konjac" and "Konjac" in most cases, but some Konjac showed remarkably high ratio .

- Received April 28, 1990 -

1 緒 言

こんにゃくは、古くから日本人の間で食べられてきた伝統的かつ特異な食品の一つである。歯ごたえのよさなどもあって、いろいろな料理に用いられているが、その成分はほとんどが水分で、固形分が 2 ないし 3% しかないため、栄養価のないノンエネルギー食品とみなされ、あまり重視されていない食品であった。

しかし、近年の低カロリー食品やウェートコントロール食品等のブームにより、その効用が見直され、需要も大幅に増加している。

ところが、現行の輸入精度のもとでは、板こんにゃくのような製品は、自由化品目であるが、こんにゃく粉等の原料は、国内の需給動向によって輸入を割りあてる非自由化品目となっているため、通常の場合は、粉に限らず、こんにゃく芋を切ったり、乾燥させたものでも輸入できないことになっている。

最近、こんにゃく粉に水を 3 倍程度まぜて、スponジ状の固形物にしたいわゆる「ゼリーこんにゃく」と称するものの輸入があり、単なるこんにゃく粉なのか、あるいは、調製食料品なのか、関税率表上の所属等が問題となった。

これらのものは、こんにゃく粉を 80 度の湯に溶かし、攪拌、膨潤させ、ゼリー状にしたもの急速

*大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬 531

冷凍させたもの、あるいは、こんにゃく粉に水とエタノールを加えてゼリー状にしたものを冷凍させたもので、用途はダイエット食品、水産練製品の增量剤及びこんにゃく製造等である。ゼリーこんにゃくのなかには、用途によってこんにゃく粉の他に他の植物粉、例えば海草、とちの実などを加えることがある。そのため、輸入されるゼリーこんにゃくがこんにゃく粉のみで製造されたものか、また、こんにゃく粉とどのように性状を異にしているかなどを確認することが必要である。

ここでは、ゼリーこんにゃくの性状を明らかにするために、こんにゃく粉と比較しながら各種の分析を行ったので、その結果について報告する。

2 こんにゃくの植物学的分類

こんにゃくは、こんにゃくを原料として作られるが、代表的ないも類は、Table. 1 に示すようになす科、ひるがお科、とうだいぐさ科、さといも科及びやまのいも科の5つに分類される。

Table. 1 Botanical Classification of Konjac



通常、こんにゃくとも称されているものは、さといも科(Araceae)ラシア亜科-Amorphophallus属の植物の球茎である。Amorphophallus属は、種類が

多く、熱帯アジア及び中南米など世界に約100種類分布していると言われている。我国に自生しているのは、A.Konjac K.KOCHである。

3 実験

3.1 試料

切り干し、こんにゃく粉(本邦産及び韓国産)、とちの実、てん草及び以下に示すゼリーこんにゃく
ゼリーこんにゃくA(水で練って冷凍したもの)
ゼリーこんにゃくB(60~80の温湯で練り、アルコールを少量添加し、冷凍したもの)
ゼリーこんにゃくC(60~65の温湯で練り、急速冷凍したもの)
ゼリーこんにゃくD(60~65の温湯で練り、急速冷凍したもの)

ゼリーこんにゃくE(80の湯を用いて、実験室で製造したもの)

3.2 装置

日立 295型赤外分光光度計

理学電機 RAD-AB型X線回折装置

理学電機 THERMOFLEX TG8110熱分析装置

島津製作所 GC-7A ガスクロマトグラフ

日本電子 JSM-840 走査型電子顕微鏡

日本電子 JLC-30 アミノ酸分析計

西独(米国) ブラベンダー社ビスコグラフ

ゼリーこんにゃくの分析

3.3 糖の分解およびTMS化

試料約0.5gに2N H₂SO₄25mlを加え,沸騰浴上で,8時間分解する。分解物に4N NaOHを加えて中和し,温浴上で濃縮乾固する。次に,乾固物に90%メタノール10mlを加え,糖を抽出する。さらに,2回同操作を繰り返し,得られた糖抽出液の全部をろ過する。エバポレーターを用いて,ろ液中の溶媒を除去し,60の真空乾燥器で乾燥する。得られた乾燥物の約2mgに糖用TMS化剤0.5mlを加え,TMS化を行い,ガスクロマトグラフィー用の試料とした。

3.4 薄層クロマトグラフィー(TLC)

遊離糖のTLCは,試料を水に溶解し,次の条件で行った。

プレート:シリカゲル

展開溶媒:アセトニトリル/水=85/15

発色剤:ジフェニルアミン/アニリン/りん酸/メタノール(1.2g/1.2g/10ml/100ml)

3回の多重展開を行い,発色剤を噴霧後,105で10分加熱して発色させた。

分解糖のTLCは,3.3の真空乾燥で得られた試料を水に溶解し,次の条件で行った。

プレート:シリカゲル

展開溶媒:アセトン/n-ブタノール/水=5/4/1

発色剤:ジフェニルアミン/アニリン/りん酸/メタノール(1.2g/1.2g/10ml/100ml)

3.5 ガスクロマトグラフィー

カラム:OV-101 3% 3mm×200mm

カラム温度:140~250, 1/min.

注入口温度:280

検出口:FID

3.6 ピスコグラフィー

こんにゃく粉の場合,試料4gに水450mlを加えたものを用い,ゼリーこんにゃくの場合,水分を考慮してこんにゃく粉相当重量が同じになるように採取した。

ピスコグラフの測定条件は,次のとおりである。

昇温:30~92.5(1.5/min.), 92.5で15分

間保持

回転数:70 rpm

3.7 全アミノ酸組成の測定

試料を20%塩酸で分解後,アミノ酸自動分析計により測定した。

3.8 こんにゃくの製造

試料1gを取り,湯20ccを加えて十分にこね,スパチュラ一杯の生石灰を加え,更によく練り,0.2%石灰水の中で煮沸して製造した。

4 結果および考察

4.1 一般性状

水で処理したゼリーこんにゃくAは,白色のスponジ状の固形物で,容易に一個ずつの粒子に分けられ

Table. 2 Analytical Results of Konjac

	Kiriboshi (Japan)	Powder (Japan)	Jelly Konjac A	Jelly Konjac B
Moisture(%)	9.2	7.8	67.3	72.3
Starch(%)	0.06 (0.07)	0.04 (0.04)	0.02 (0.06)	0.01 (0.04)
Ash(%)	5.1 (5.6)	5.3 (5.7)	0.84 (2.6)	1.5 (5.4)
Calcium(%)	0.09 (0.10)	0.03 (0.03)	0.01 (0.03)	0.02 (0.07)
Ethanol(vol%)	—	—	—	2.7

() : Dry base

るが、80 の湯で処理したゼリーコンニャク B は、アルコール臭のする黄かっ色スponジ状固形物で、一個ずつの粒子に分け難い。水に長時間漬けておくと型くずれを生じてくる。乾燥させて粉碎すると、前者は容易に粉になるが、後者は粉になりにくく、得られた粉は、通常のこんにゃく粉のような手触りとならない。アルコールを含まないゼリーこんにゃく C 及び D は淡褐色のスponジ状の固形物で、水に長時間漬けておくとゼリーこんにゃく C の場合、容易に型くずれを生じなかった。

ゼリーこんにゃく及びこんにゃく粉は、ニンヒドリン反応が、フェーリング反応及びよう素でんぶん反応に対し、陽性のもののが多かった。こんにゃく粉及びゼリーこんにゃくの定量分析の一例を Table. 2 に示す。

4.2 走査型電子顕微鏡による観察

Photo. 1 の切り干しでは、柔細胞におおわれたグルコマンナン粒子のほかでん粉粒子の付着が観察され

る。Photo. 2~3 に本邦産のこんにゃく粉を示す。

いずれも、柔細胞が除去されており、丸みを帯びたグルコマンナン粒子が観察される。本邦産と韓国産のこんにゃく粉について比較をしたところ、韓国産には、多角形の模様を有するグルコマンナン粒子が見られたが、特に著しい差は認められなかった。Photo. 4 にゼリーこんにゃく A を示す。水で練ってゼリー化したため、グルコマンナン粒子が一部変形している様子が見られる。また、Photo. 5~6 にゼリーこんにゃく B 及び C を示す。水で練ったゼリーこんにゃく A に比べ、湯で練っているためグルコマンナン粒子が著しく熔融し、変形している状態が観察される。

実験室でこんにゃく粉に湯を加えてゼリー化させたもの(ゼリーこんにゃく E)の写真は Photo. 7 であり、ゼリーこんにゃく B 及び C と同様にグルコマンナン粒子の著しい熔融状態が観察された。

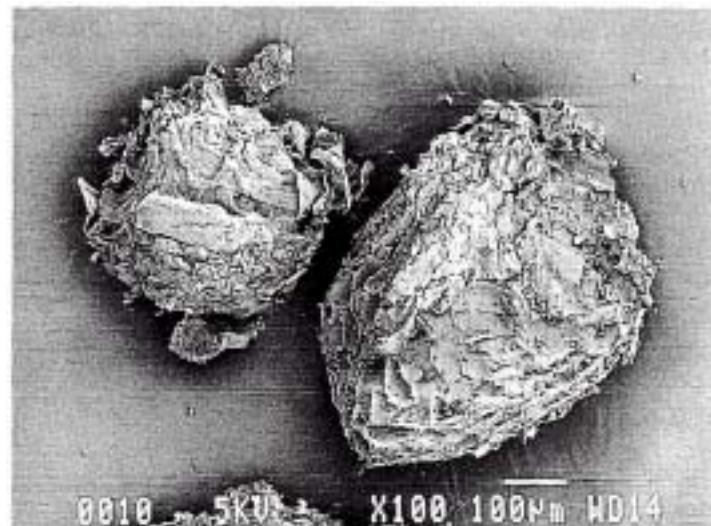


Photo. 1 Kiriboshi (Dried Strips of Radishes)

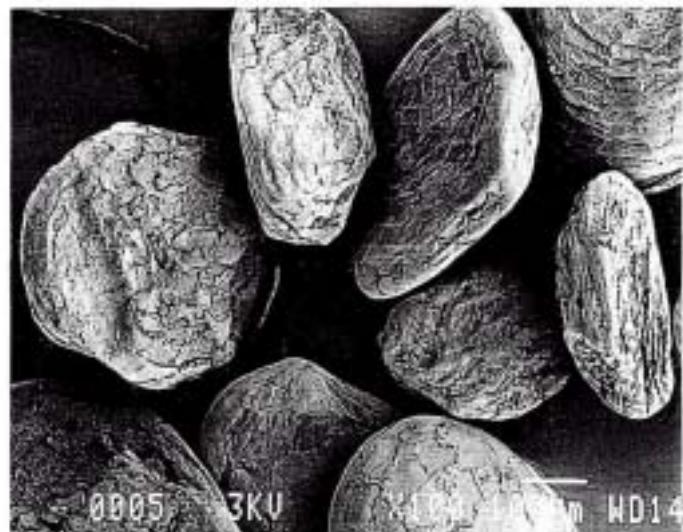


Photo. 2 Konjac Powder (Japan)



Photo. 3 Konjac Powder (Korea)

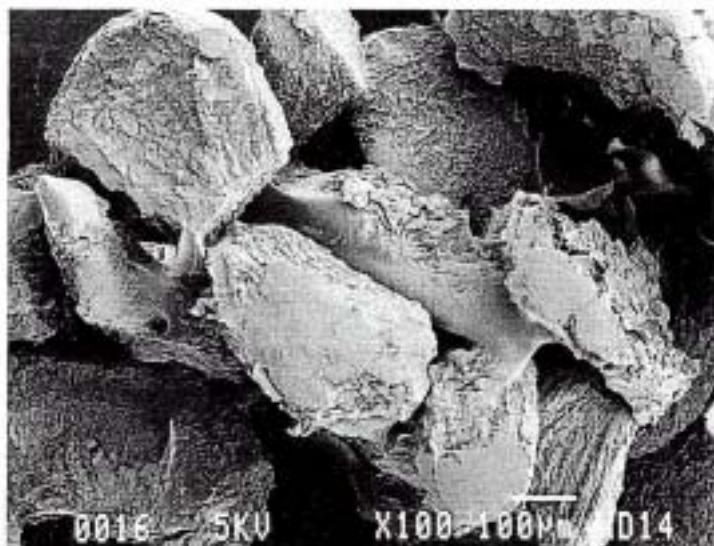


Photo. 4 Jelly Konjac A

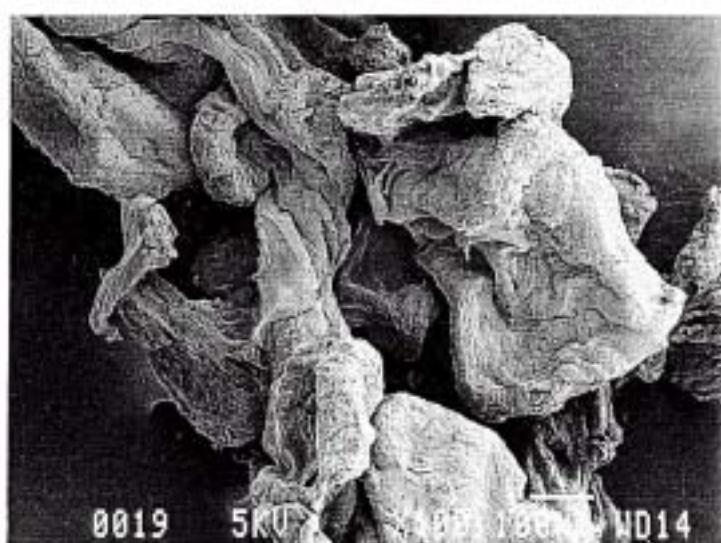


Photo. 5 Jelly Konjac B



Photo. 6 Jelly Konjac C

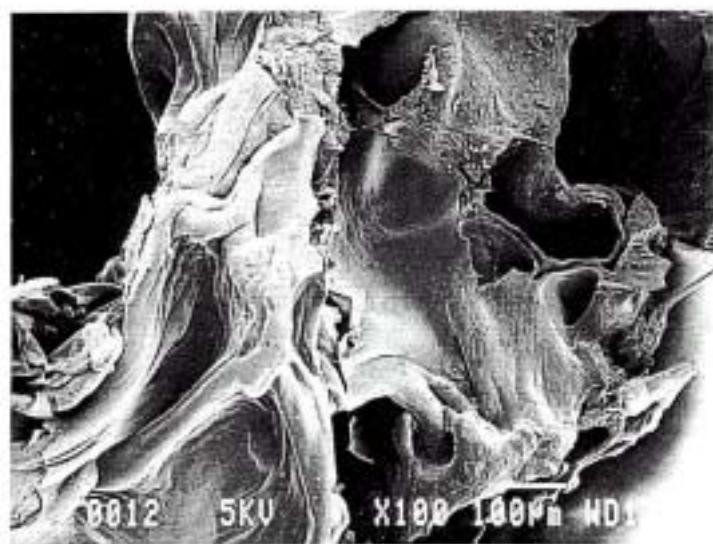


Photo. 7 Jelly Konjac E

4.3 赤外吸収スペクトル

Fig.1 に示したこんにゃく粉及びゼリーこんにゃくの赤外吸収スペクトルは、グルコマンナンによる多糖

質の吸収が顕著である。1740cm⁻¹の吸収は、グルコマンナンの構造に存在するアセチル基の吸収と考えられる。

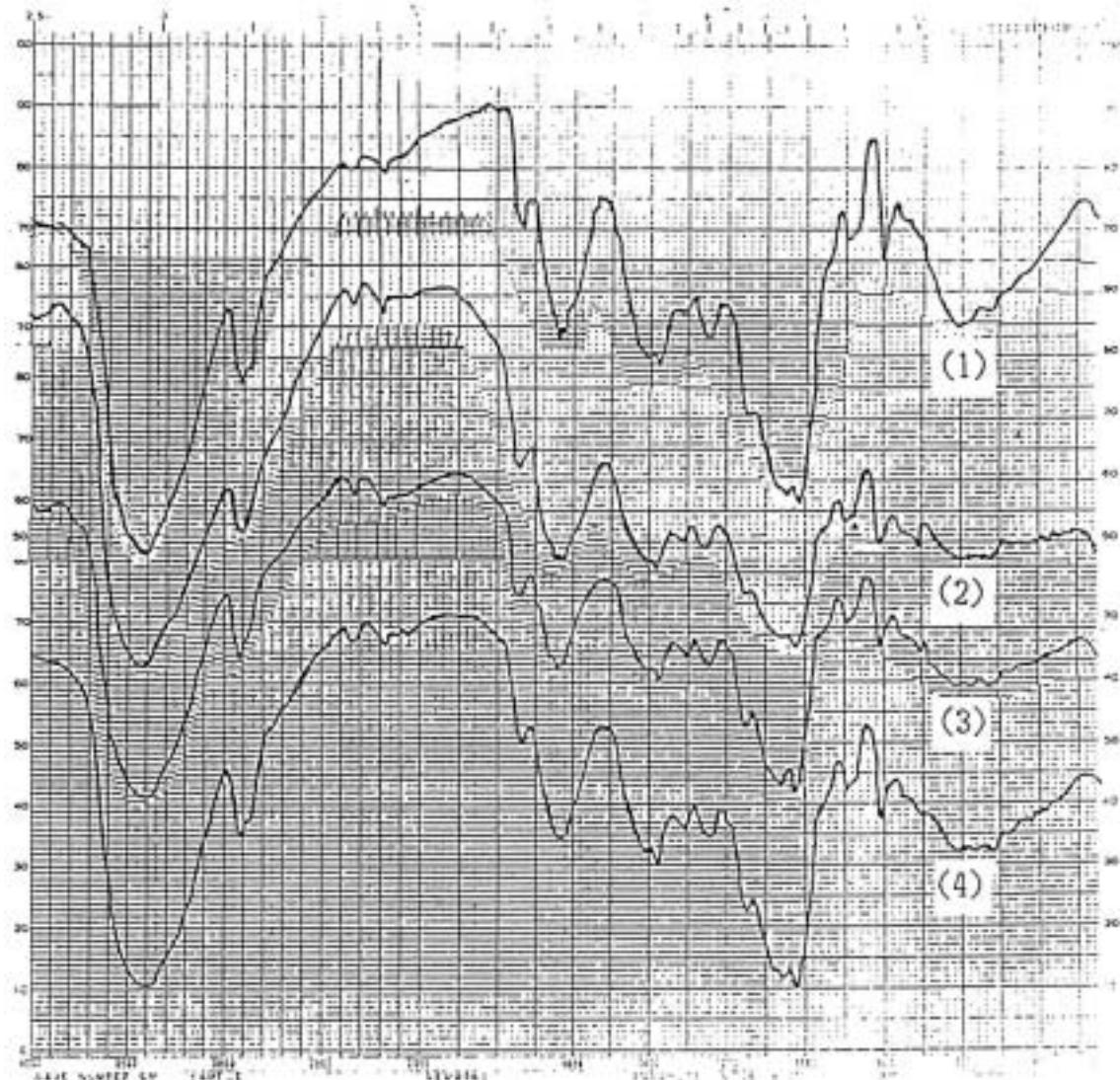


Fig. 1 Infrared Spectra of Konjac

(1) Powder (Korea)

(2) Powder (Japan)

(3) Jelly Konjac A

(4) Jelly Konjac B

ゼリーこんにゃくの分析

ゼリーこんにゃくのなかには、用途によってとちの実又はてん草などの海藻が添加されることがあるため、Fig. 2~3 にとちの実及びてん草のスペクトルを示す。とちの実では、でんぶんの吸収がみられ、てん草では、

ガラクタンによる吸収がみられ、こんにゃく粉と異なる吸収を示した。これらの吸収は、こんにゃく粉にこれらの粉が混合されているかどうかを推定する際に役に立つものと考えられる。

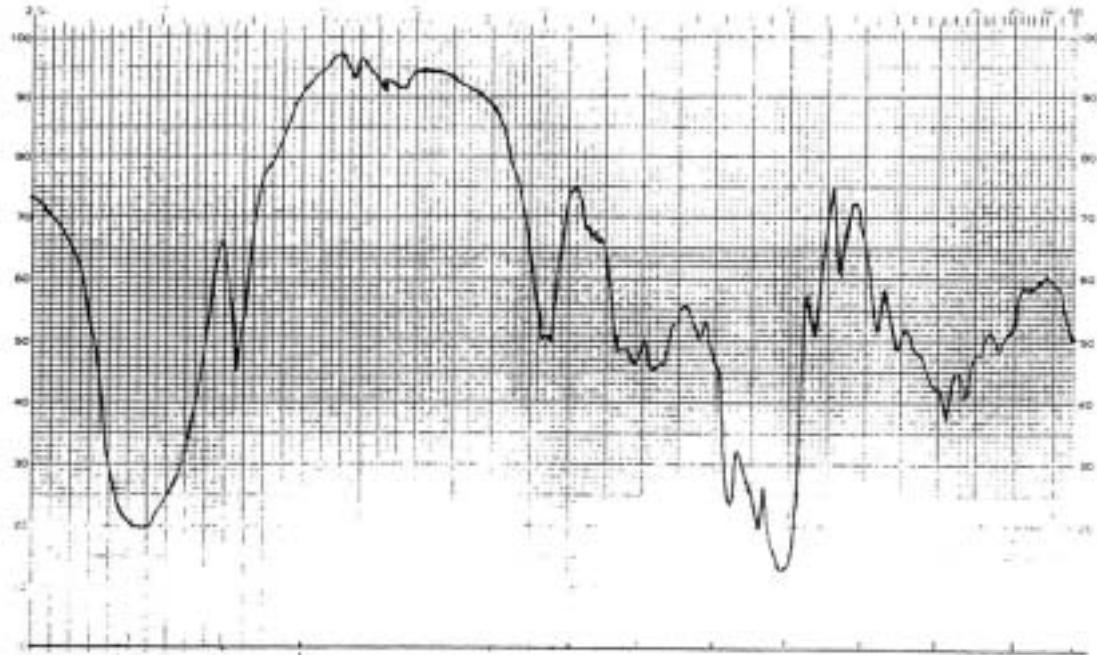


Fig. 2 Infrared Spectra of Chestnut

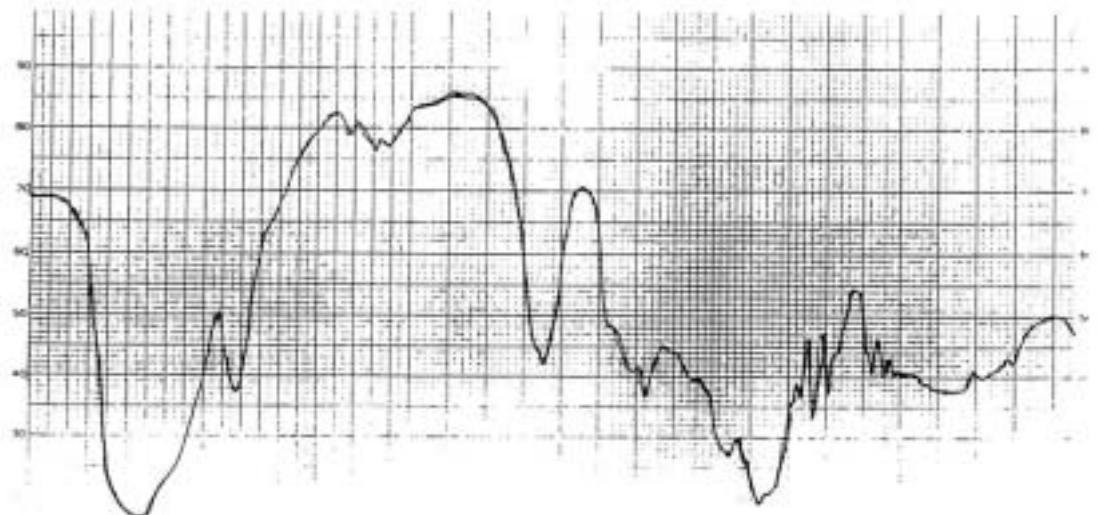


Fig. 3 Infrared Spectra of Gelidium Amansii

4.4 X線回折図

Fig.4 にこんにゃく粉及びゼリーこんにゃくのX線回折図を示す。こんにゃくマンナンの結晶構造は、型(非晶型)と型(結晶型)とがあるが、天然こ

んにやくマンナンは、結晶性の悪い非晶型のため無定形のパターンを示し、こんにゃく粉とゼリーこんにゃくとの間に差がみられなかった。

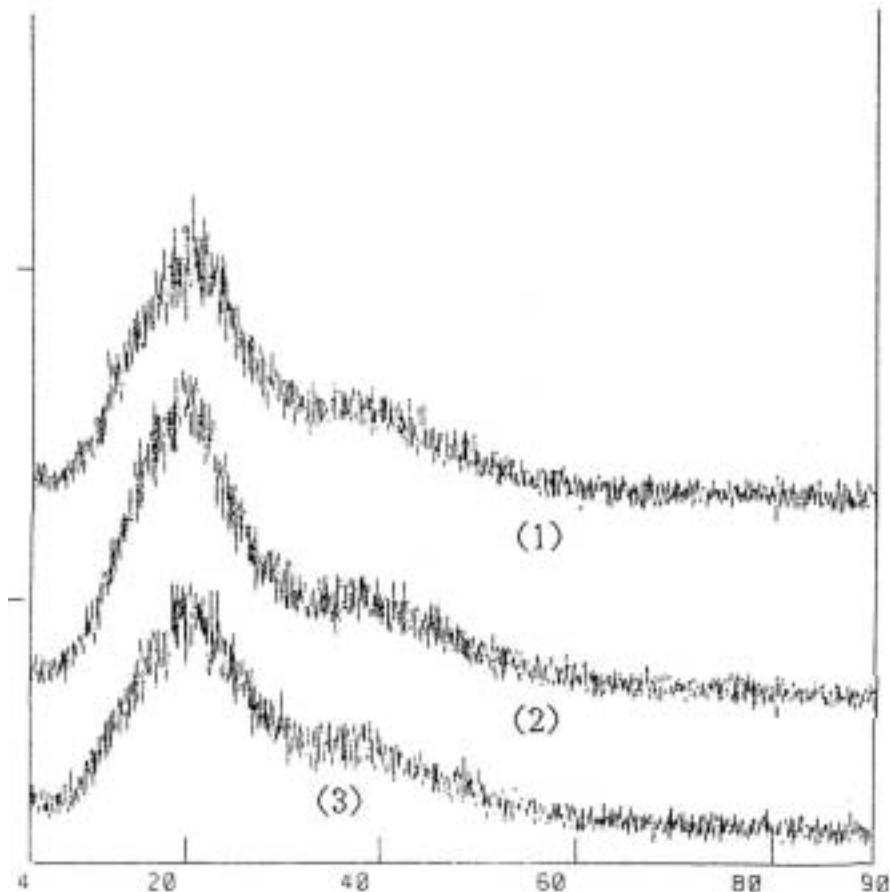


Fig. 4 X-ray Diffraction Patterns of Konjac

(1) Powder (Japan)

(2) Jelly Konjac A

(3) Jelly Konjac B

ゼリーこんにゃくの分析

4.5 热分析

こんにゃく粉及びゼリーこんにゃくの热分析の結果をFig. 5~7に示す。ゼリーこんにゃくでは、水を内蔵しているため75付近に脱水による重量減少及

び吸热反応が明瞭にみられるが、こんにゃくでは付着水による重量減少がわずかにみられるのみで、両者の間に著しい差がみられた。

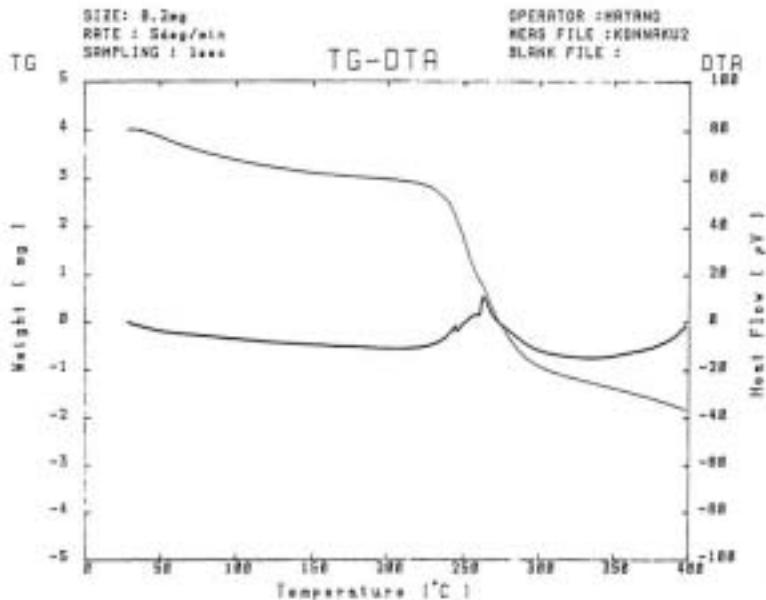


Fig. 5 DTA and TGA Curve of Konjac Powder

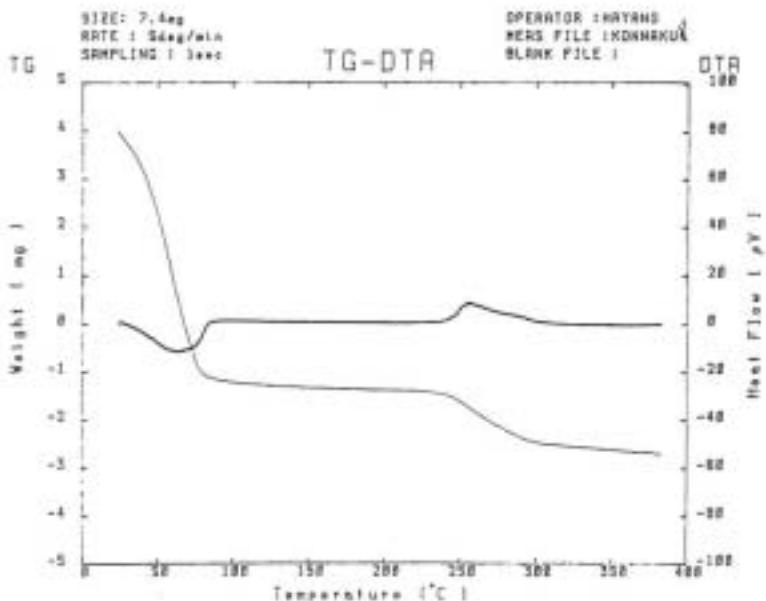


Fig. 6 DTA and TGA Curve of Jelly Konjac A

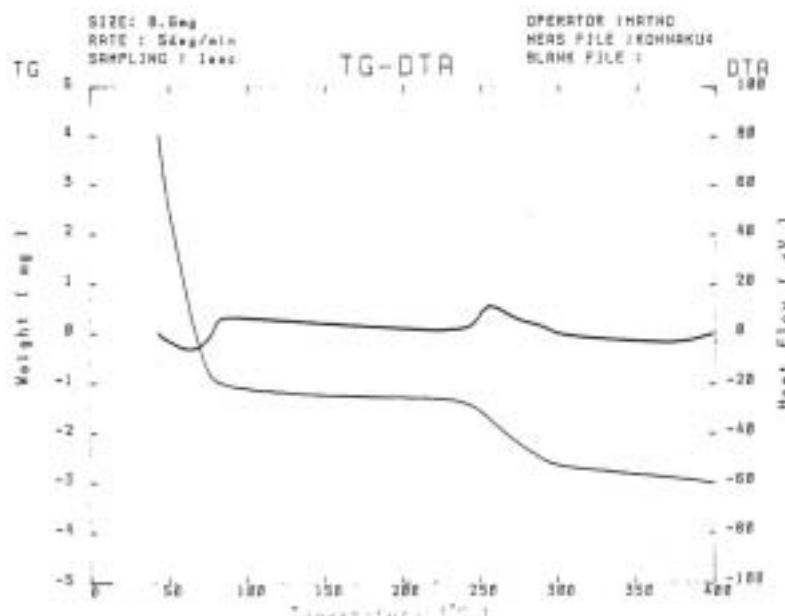


Fig. 7 DTA and TGA Curve of Jelly Konjac B

4.6 遊離糖及び分解糖

試料の水可溶分についての遊離糖の薄層クロマトグラムを Fig. 8 に示す。切り干し及びこんにゃく粉では、しょ糖及び果糖のスポットが検出されたが、ゼリーこんにゃくの中にはしょ糖の検出されないものや微量検出されるものがあった。一方、3.3 で得られた分解糖の薄層クロマトグラムを Fig. 9 及び 10 に示す。こんにゃく粉及びゼリーこんにゃくでは、グルコースとマンノースのスポット、とちの実ではグルコースのスポット、てん草では、ガラクトースのスポットが検出された。こんにゃく粉：とちの実：てん草 = 30 : 20 : 15 に混合したものではマンノース、グルコース及びガラクトースのスポットが検出された。

したがって、ガラクトースのようなこんにゃく粉に由来しない糖が検出されたり、また、グルコースとマンノースのスポット濃度比が標準のこんにゃく粉と大きく異なる場合は、他の植物粉が添加されていることを確認又は推定することができる。こんにゃくの化学構造は、前田、西田等¹⁾によりマンノース：グルコース = 2 : 1 であると報告されていたが、Smith 等の再検討によりマンノース：グルコース = 3 : 2 であることが明らかにされた。そこで、ゼリーこんにゃくがこんにゃく粉で製造されているかどうかを確認する一

つの方法として、ゼリーこんにゃくの分解糖を TMS 化し、ガスクロマトグラム Fig. 11 の相対面積比からマンノース／グルコースの値を求めた。これらの結果は、Table. 3 である。

マンノース／グルコースの値は、こんにゃく粉の場合、1.6 ~ 2.0、ゼリーこんにゃく C 及び D の場合、1.5 及び 1.8 であった。

一方、ゼリーこんにゃく A は 2.9、ゼリーこんにゃく B は 4.7 とこんにゃく粉又は他のゼリーこんにゃくに比べて大きな値を示すため、原料こんにゃく粉からゼリーこんにゃくを製造し、マンノース：グルコースの値を測定したところ、湯を用いてゼリー化したものは 5.5 水を用いてゼリー化したものは 2.1 となった。

この原因については、こんにゃく粉の種類、ゼリー化の際の温度、時間などの相違により、加水分解されるマンノースとグルコースの生成割合が異なるためではないかと推定される。

4.7 ピスコグラム

こんにゃく粉は、室温で水を加えて練ると次第に粘度の上昇がみられるため、水を加え直ちに 30 分に保持したまま粘度を測定したものが Fig. 12 である。60 分程度で粘度は平衡に達する。一方、Fig. 13 に示し

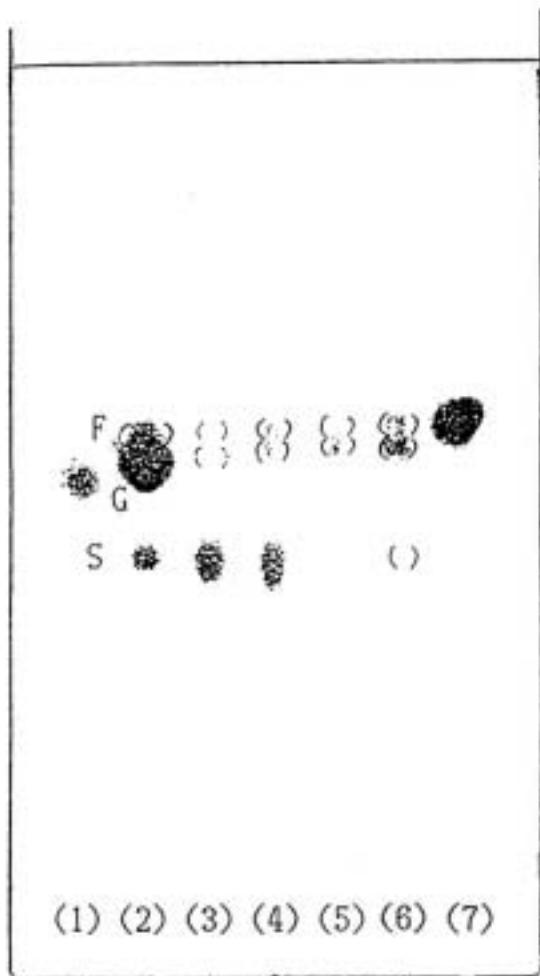


Fig. 8 TLC of Sugars in Konjac

- (1)Galactose
- (2)Fructose (F), Glucose (G)and Sucrose (S)
- (3)Kiriboshi
- (4)Powder (Japan)
- (5)Jelly Konjac A
- (6)Jelly Konjac B
- (7)Mannose

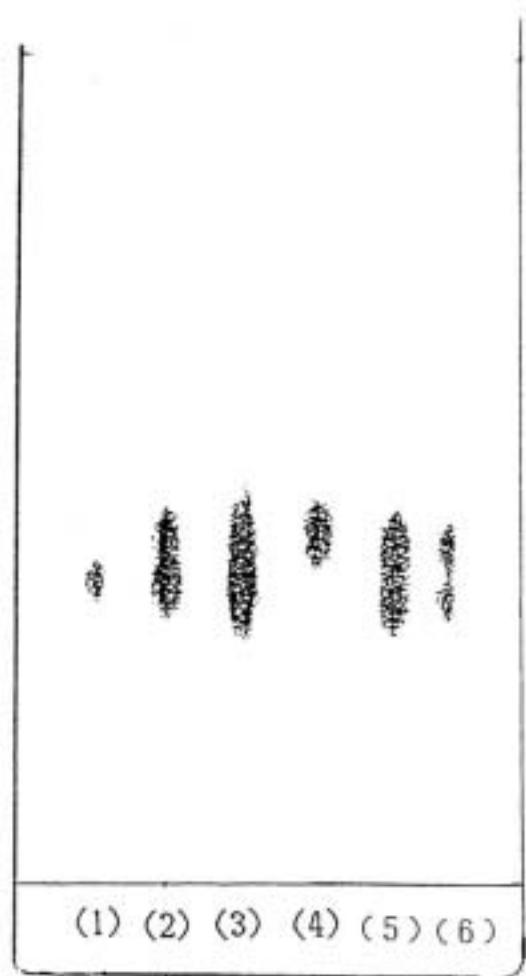


Fig. 9 TLC of Sugars after Hydrolyzed

- (1)Glucose
- (2)Kiriboshi
- (3)Powder (Japan)
- (4)Mannose
- (5)Jelly Konjac A
- (6)Jelly Konjac B

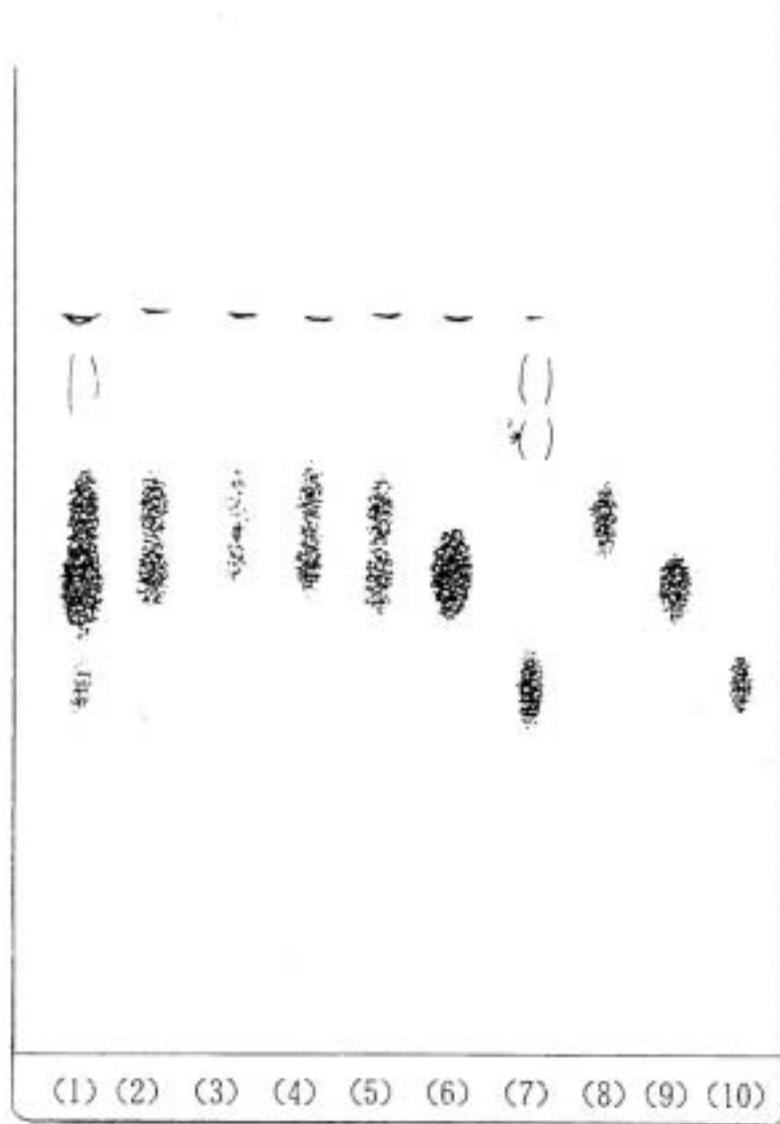


Fig. 10 TLC of Sugars after Hydrolyzed

- | | |
|---------------------------|-----------------------------|
| (1) Mixed preparation | (7) <i>Gelidium amansii</i> |
| (2) Jelly Konjac C | (8) Mannose |
| (3) Konjac powder (Japan) | (9) Glucose |
| (4) Konjac powder (Korea) | (10) Galactose |
| (5) Jelly Konjac D | |
| (6) Horse chesnut | |

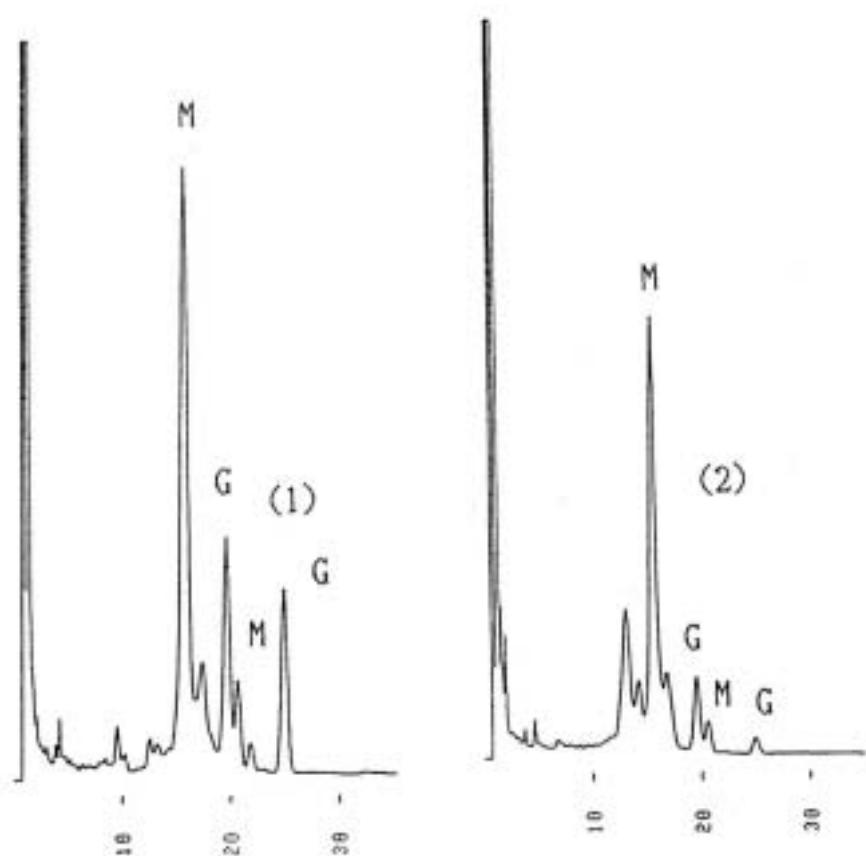


Fig. 11 Gaschromatogram of TMS Derivative of Sugars after Hydrolyzed
(1) Powder (Japan)
(2) Jelly Konjac

たように30から92.5まで昇温させると63付近で最高粘度を示す。ゼリーこんにゃくB及びCの粘度曲線をFig.14及び15に示す。温度上昇させても粘度の変化はみられなかった。このことは、ゼリーこ

んにやくの場合、湯又は水を加えて処理しているため、もとの粉のマンナン粒子が有している粘性、膨潤性が著しく減少し、こんにゃく粉のように粘性が生じないものと考えられる。

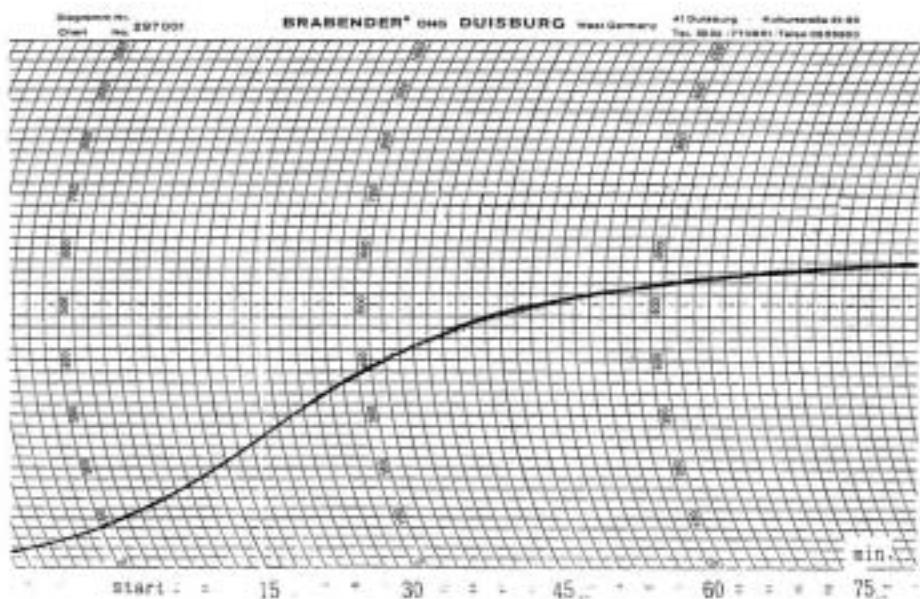


Fig. 12 Viscogram of Konjac Powder at 30°C

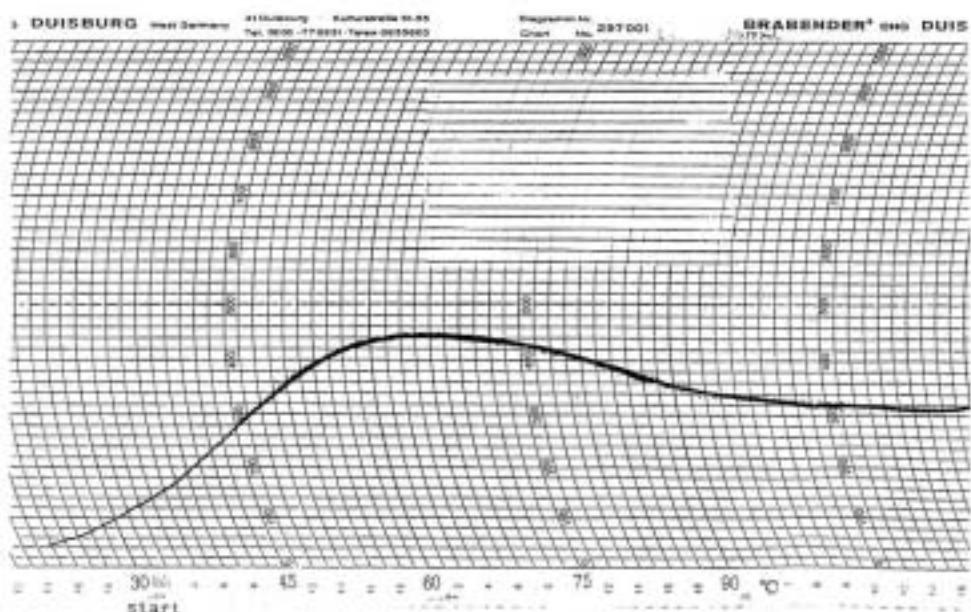


Fig. 13 Viscogram of Konjac Powder

ゼリーこんにゃくの分析

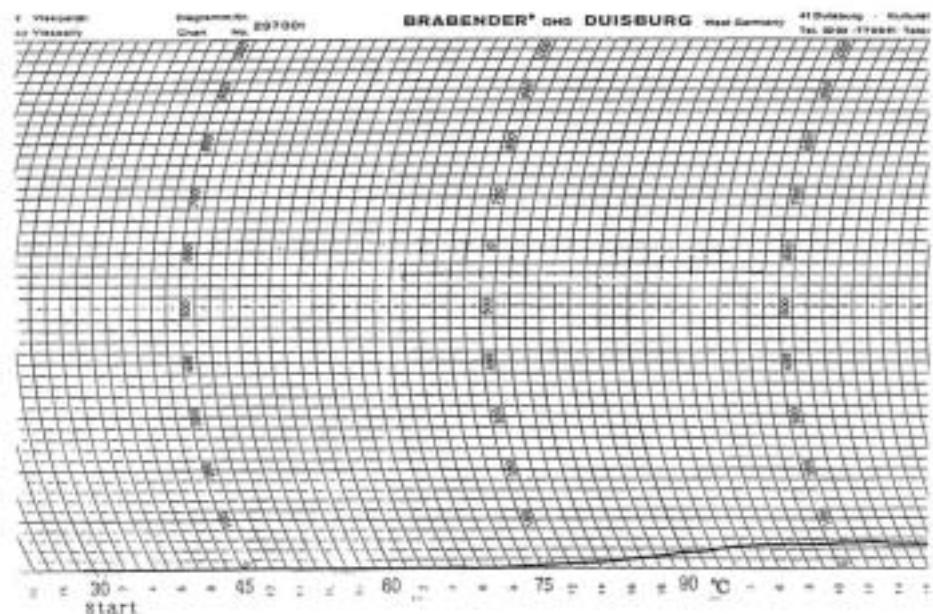


Fig. 14 Viscogram of Jelly Konjac B

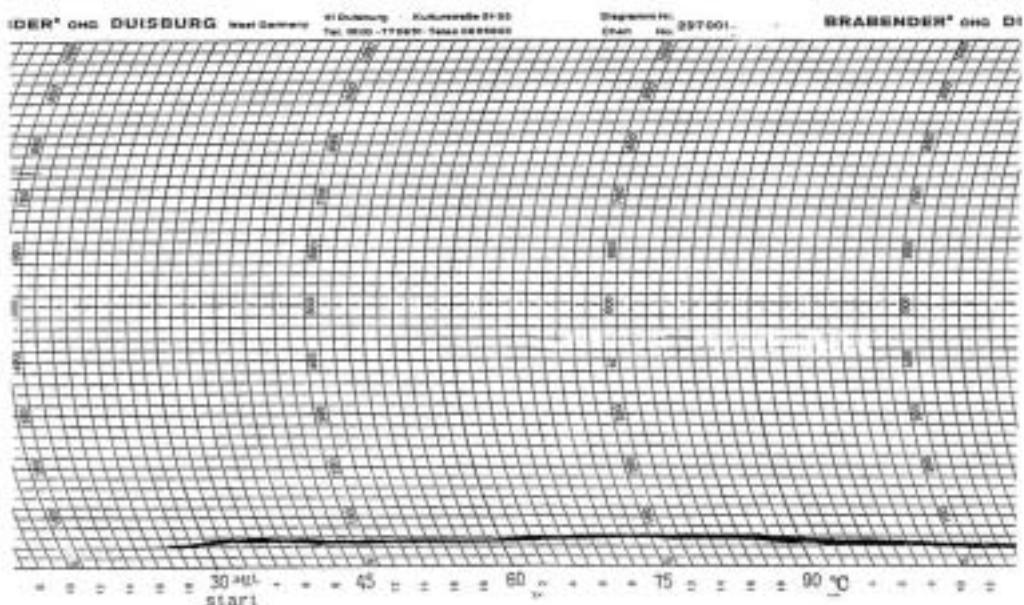


Fig. 15 Viscogram of Jelly Konjac C

4.8 全アミノ酸

全アミノ酸の測定結果を Table. 4 に示す。ゼリーこんにゃくは、こんにゃく粉と同じように、アスパラギン酸、グルタミン酸、アラニン及びセリンが多く、

とちの実では、グルタミン酸、プロリン及びロイシン、てん草では、グルタミン酸、プロリン、アスパラギン酸、アラニン、バリン及びセリン等が多く、アミノ酸組成に著しい差がみられた。こんにゃく粉に他の植物

Table. 4 Total Amino Acid Composition (WR%)

	Konjac powder	Chestnut	Gelidium amansii	Jelly Konjac C
1 ASP	29.359	4.346	8.818	29.357
2 THR	2.696	2.681	5.845	2.768
3 SER	6.936	4.796	7.396	6.918
4 GLU	18.238	36.054	10.269	18.511
5 GLY	2.893	2.972	6.724	3.313
6 ALA	9.392	3.696	8.695	9.125
7 CYS	0.411	0.764	0.000	0.421
8 VAL	4.183	4.181	7.462	3.792
9 MET	0.826	1.312	0.000	0.911
10 ILEU	2.442	3.600	3.864	2.161
11 LEU	3.436	7.241	4.896	3.605
12 TYR	2.419	2.779	2.946	2.325
13 PHE	3.671	4.877	6.225	3.710
14 HIS	1.888	2.022	4.602	1.822
15 LYS	2.900	2.198	6.570	3.100
16 NH ₂	0.000	0.000	0.000	0.000
17 ARG	4.922	4.128	5.554	4.777
18 PRO	3.379	12.346	10.126	3.378

粉を混合した場合、糖組成の他にアミノ酸組成も考慮すれば、これらの確認に有効であるものと思われる。

4.9 こんにゃくの製造

3.6 の方法によりこんにゃくを製造した。ゼリーこんにゃくの中には、弾性のあるこんにゃくのできるもの、あるいは、弾性のあまりないこんにゃくしか製造できないものがあった。

5 要 約

ゼリーこんにゃくについて各種の分析を行った。ゼリーこんにゃくはスポンジ状の固体物で、水分を 70% 程度含み、ものによってはエタノールを含有してい

る。走査型電子顕微鏡で観察するとグルコマンナン粒子が溶融し、著しく変形している状態が観察された。プラベンダー粘度計により粘度を測定するとこんにゃく粉は、粘度変化を示すが、ゼリーこんにゃくは粘度変化を示さなかった。

ゼリーこんにゃくにとちの実又はてん草のような他の植物粉を加えてあるかどうか確認する場合、糖組成又はアミノ酸組成を比較するのが有効な指標になるものと考えられる。

ゼリーこんにゃくのなかには、グルコースに対するマンノースの値がこんにゃく粉の値にほぼ一致するものと、ゼリー化の条件の相違等によってこんにゃく粉よりかなり大きな値を示すものがあった。

文 献

1) 沖増 哲: こんにゃくの科学, 溪水社