

未利用素材を利用した硬度保持剤の開発と食品加工への応用

減圧貯蔵した梅漬けの硬度保持について*1

乙黒 親男・金子憲太郎*2・小竹佐知子*3・八代 浩二・佐野 正明・有泉 直子

On the Maintenance of Hardness of Brined Ume Fruit Stored under Low Pressure with Hardeners*1

Chikao OTOGURO, Kentaro KANEKO*2, Sachiko ODAKE*3, Koji YATUSHIRO, Masaaki SANNO and Naoko ARIIZUMI

要 約

200ppm次亜塩素酸ナトリウム溶液で処理したウメ果実を3%塩化ナトリウム溶液に浸漬し、硬度保持剤（水酸化カルシウム、灰化ワカメまたはコンブ）を添加してから減圧貯蔵（ 1.2×10^3 Pa）した。6カ月後に硬度、酵母、乳酸菌を測定し、ペクチンと金属元素を分析した。これらの結果から減圧貯蔵した梅漬けの硬度、ペクチンおよび組織構造の関係を考察した。(1)酵母は 10^3 CFU/g以下であり、乳酸菌は検出されなかった。(2)3%塩化ナトリウム溶液中に貯蔵した梅漬けは明らかに軟化したが、ウメ果実に対して水酸化カルシウムは0.2%、灰化ワカメまたはコンブの場合は1.0%添加した梅漬けは硬化梅漬けとして適切な硬度を保持していた。(3)水酸化カルシウムまたは海藻灰化物を加え減圧貯蔵した梅漬けのAIS結合Caはそれらの添加量が増すと増加するが、海藻灰化物のCaは水酸化カルシウムのそれよりAISのペクチンと容易に結合することが示唆された。(4)硬度保持剤無添加での梅漬けは塩酸可溶性ペクチン（HSP）が水溶性ペクチン（WSP）とヘキサメタリン酸可溶性ペクチン（PSP）に移行すると考えられたが、硬度保持剤を添加するとHSPからWSPとPSPへの移行が抑制された。また、海藻灰化物はHSPを水酸化ナトリウム可溶性ペクチン（SSP）に移行させた。

以上の結果、梅漬けの硬度は硬度保持剤とペクチンの分子間架橋結合による組織構造の強化に基づくことが認められた。

Summary

After treatment with 200ppm sodium hypochlorite sol., ume fruit (Japanese apricot, *Prunus mume* Sieb. et Zucc.) was soaked in 3% NaCl sol. with hardeners, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and ashed seaweeds, prepared from wakame and kelp. The fruit was stored at a pressure of 1.2×10^3 Pa. After six months storage, we analyzed the pectic substances and divalent cations (Ca and Mg). We also measured hardness, and yeasts and lactic acid bacteria were examined. Furthermore, the tissue structure was observed with a scanning electron microscope, and we investigated the relationships among hardness, pectic substances, and tissue structure. The following results were obtained: (1) Number of yeast was less than 10^3 CFU/g, and lactic acid bacteria was not detected. (2) Though ume fruit stored in 3%NaCl sol. obviously softened, the fruit with 0.2% $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 1.0% ashed wakame or 1.0% ashed kelp showed adequate hardness as material for hardened brined ume fruit. (3) Ca contents in alcohol insoluble substances (AIS) prepared from ume fruits with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ or ashed seaweeds exhibited an increase with amounts of additives. But, Ca in ashed seaweeds seemed to bind easier to some substance in AIS, such as pectic substances, than Ca in $\text{Ca}(\text{OH})_2$. (4) Since an increase in water soluble pectin (WSP) and 0.4% hexametaphosphate soluble pectin (PSP) in ume fruit without hardener is accompanied with a decrease in the amounts of 0.05N-HCl soluble pectin (HSP), it was presumed that there is some effective relationship between HSP and WSP or PSP. When the hardener was added, the changes in HSP, WSP and PSP were inhibited. Furthermore, ashed seaweeds seemed to promote the change in HSP to 0.05N-NaOH soluble pectin (SSP).

Based on these results, the hardened brined ume fruit might originate in strengthening of tissue structure due to intra- and intermolecular crosslinkage between pectic substances and Ca in the hardeners.

*2 郡山女子大学短期大学部 食品学研究室, *3 山梨県立女子短期大学 生活科学科

1. 緒言

前報¹⁾において、筆者らはウメ果実を0~10%の食塩水に浸漬し、減圧下で6カ月間保存した結果、軟化はするものの、酵母と乳酸菌は検出されないことを報告した。このことから減圧貯蔵法は低食塩濃度でも柔らかい梅漬け原料の貯蔵法として極めて効果的な方法であることを示唆している。

しかし、減圧貯蔵法で貯蔵した梅漬けは軟化するため、硬化梅漬けの原料としては使用できない。そこで、硬度保持剤である水酸化カルシウムあるいは海藻灰化物を添加し、減圧貯蔵した梅漬けの硬度とその保持に関するペクチン質の変化について検討した。

2. 実験方法

2-1 供試果実

ウメ果実は山梨県八代町産の“甲州小梅”(5月25日収穫)を用いた。

2-2 海藻灰化物の調製

海藻は市販のコンブとワカメを用いた。各海藻はコーヒーマルで粉碎、乳鉢で磨砕し125メッシュの篩で分別した後、550℃で24時間灰化した。

2-3 梅漬けの貯蔵法

果実1kgを200ppmの次亜塩素酸ナトリウム溶液1Lに10分間浸漬後、水洗いしてから各200gをスチロール容器に入れ、果実と同重量の3%食塩溶液を加えた。なお、硬度保持剤として水酸化カルシウムを果実重量に対して0.05, 0.1, 0.2%加えた。同様に海藻灰化物は0.1, 0.5, 1.0%添加した。また、硬度保持剤を添加せず、3%食塩水のみで漬け込んだ試料を調製し、これを対照とした。以上の各サンプルを箱型デンシメーターに入れ、減圧貯蔵し(室温, 1.2×10^5 Pa), 6カ月後に以下に示す項目について分析を行った。

2-4 測定項目および分析方法

2-4-1 酵母および乳酸菌の測定

酵母は飯塚および後藤らの方法²⁾を、乳酸菌は小崎の方法³⁾により測定した。

2-4-2 ペクチン質の分画および定量

アルコール不溶性固形分(AIS)は各梅漬けから常法により調製し、このAISから水溶性(WSP), 0.4%ヘキサメタリン酸可溶性(PSP), 0.05N塩酸可溶性(HSP)および0.05N水酸化ナトリウム可溶性(SSP)の各ペクチンを分画した。ペクチンの定量は各抽出画分をカルバゾール硫酸法で測定し、ガラクトuron酸として表した。

2-4-3 Ca, Mg, NaおよびKの測定

マッフル炉で処理した灰分を0.5N-塩酸で加温溶解し、セイコー電子工業製SAS760型原子吸光光度計で測定した。

Ca定量の場合は共存元素の干渉抑制のため試料溶液が1%濃度になるように10%塩化ランタンを添加した。

3. 実験結果および考察

3-1 海藻灰化物の無機成分

Table 1に550℃で灰化処理したコンブとワカメの主要無機成分含量を示した。その結果、ワカメの場合、大石ら⁴⁾の結果に比べ、Naが多いが、Kが少なく、CaとMgはほぼ同量であった。

Table 1 Content of inorganic cations in ashed wakame and kelp used in this experiment.

Ashed seaweed	Na	K	Ca	Mg
Wakame	30.4	9.6	5.0	2.1
Kelp	13.3	33.3	3.6	2.4

Values shown as a ratio to ash prepared from each seaweed.

3-2 梅漬けへの効果

減圧下(1.2×10^5 Pa)で6カ月間貯蔵した梅漬けの諸特性をTable 2に示した。梅漬けの歩留まりは原料として用いた果実重量に対する比率で表した。硬度保持剤を添加した区分の歩留まりは対照に比較し、わずかに減少したが、すべて100%以上であった。梅漬けのpHは硬度保持剤の添加量が増加するに伴い上昇した。一方、酵母はいずれも 10^2 CFU/g以下で、乳酸菌は検出されなかった。酵母は次亜塩素酸ナトリウムの塩素イオンにより殺菌されることが報告⁵⁾されている。さらに、乳酸菌の生育はpHにより左右され、その生育阻止pHはクエン酸あるいは乳酸では3.6、酢酸では3.8、アジピン酸では4.2以下であることが報告⁶⁾されている。このような実験は、貯蔵前に次亜塩素酸ナトリウム溶液に果実を浸漬させ殺菌を行い、水洗い後果実を食塩水に貯蔵した食塩水のpHは果実からの酸の溶出により2.67~2.97に低下するため、減圧下の3%食塩濃度中でも果実に産膜酵母や乳酸菌が生育しないものと推定される。

次に、梅漬けの硬度と粗細胞壁(AIS)結合カルシウムおよびマグネシウム量をTable 3に示した。梅漬けの硬度を収穫時のウメ果実のそれと比較した結果、対照区の梅漬けは軟化を起こしたが、水酸化カルシウム添加区ではその添加量が多いものほど硬度が保持でき、海藻添加区でも同様な傾向を示した。これら硬化梅漬けの硬度は5.88N以上⁷⁾であることから、水酸化カルシウムでは0.2%、海藻添加区は1.0%以上でその硬度を保持できた。一方、AIS結合Ca含量は硬度保持剤の添加量が増加するに伴い増加したが、Mg含量には一定の傾向はなかった。

以上の結果、減圧貯蔵法で貯蔵した梅漬けの硬度は硬度

Table 2 Some properties of ume fruit with hardeners stored at low pressure.

Fraction	Yield (%)	AIS (%)	pH	NaCl (%)	Yeasts	Lactic acid bacteria
Control	102.1	3.7	2.73	1.7	<100	±
Ca (OH) ₂ -0.05	100.9	3.2	2.73	1.6	<100	±
Ca (OH) ₂ -0.1	100.8	3.3	2.78	1.7	<100	±
Ca (OH) ₂ -0.2	100.5	3.4	2.88	1.5	<100	±
Ashed wakame-0.1	100.7	3.9	2.73	1.7	<100	±
Ashed wakame-0.5	100.1	3.5	2.87	1.6	<100	±
Ashed wakame-1.0	100.2	3.5	2.97	2.1	<100	±
Ashed kelp-0.1	100.4	3.4	2.73	1.6	<100	±
Ashed kelp-0.5	100.2	3.3	2.87	1.7	<100	±
Ashed kelp-1.0	100.2	3.7	2.97	1.8	<100	±

Ume fruit with hardener, Ca(OH)₂, ashed wakame or ashed kelp stored at room temperature for 6 months at pressure of 1.2×10³ Pa. Yield: The ratio of stored ume fruit to raw material. AIS: Alcohol insoluble substance.

Table 3 Hardness, and Ca and Mg content of ume fruit with hardener stored at low pressure

Fraction	Hardness (N)	Ca (mg/100g AIS)	Mg (mg/100g AIS)
Fresh fruit	7.89 ± 0.56	660	120
Control	0.75 ± 0.07	650	100
Ca(OH) ₂ -0.05	2.44 ± 1.16	820	20
Ca(OH) ₂ -0.1	4.60 ± 0.76	1040	20
Ca(OH) ₂ -0.2	6.04 ± 0.63	1140	20
Ashed wakame-0.1	1.49 ± 0.49	700	120
Ashed wakame-0.5	5.56 ± 0.59	980	100
Ashed wakame-1.0	6.04 ± 0.70	1120	40
Ashed kelp-0.1	1.35 ± 0.46	740	80
Ashed kelp-0.5	6.34 ± 0.44	940	80
Ashed kelp-1.0	6.51 ± 0.59	990	120

Hardness: Measured with a rheometer to 20 samples and expressed as maximum strength (AV±SD)

AIS: See Table 2.

保持剤として水酸化カルシウムを添加することで保持できることが、明らかとなった。さらに、海藻灰化物を硬度保持剤として添加した場合は水酸化カルシウムと比較して添加量を増やすことによりほぼ同等の効果が認められた。水酸化カルシウムの硬度保持機構は細胞壁成分であるペクチンのカルボキシル基とCaが架橋結合を起し、網目構造を形成し、組織構造を保持することが分かっている。海藻灰化物を添加した梅漬けのAIS結合Ca量はその添加量が増加するに伴い増加し、硬度保持効果は水酸化カルシウムとほぼ同じ作用と考えられる。灰化ワカメのCa含量は5.0%であるので、果実に対してそれを1.0%添加した時のCa含量は0.05%となる。一方、水酸化カルシウムを0.2%添加したときのCa含量は0.1%となり、前者のCa含量は後者のそれに比較して約半分となる。しかし、両者のAIS結合Ca量には大きな差異がなかった。このことから、既報⁸⁾で海藻灰化物添加区で認められたのと同様にCa以外の結合物質の関与が考えられた。また、灰化コンブについてもほぼ同

様と考えられる。

次に、梅漬けの果実硬度を左右する成分であるペクチン含量とその組成比をFig. 1に示した。ウメ果実のペクチン含量はAISの28.28%を占め、その組成比はWSP, PSP, HSP, SSPがそれぞれ12.0, 8.5, 67.5, 12.0%であった。軟化を起した対照区のペクチン含量はほとんど変化しないが、その組成比でHSPの顕著な減少、WSPとPSPの増加が認められ、SSPはほとんど変化がなかった。これらの結果は硬度保持剤を添加しないため、軟化した梅漬けではHSPからWSPとPSPに移行することを示している。一方、水酸化カルシウム添加区のペクチン含量は減少した。また、その組成比は水酸化カルシウム添加量の増加に伴ってHSPが増加、WSPとPSPが減少した。さらに、SSPはわずかな増加を示した。

これらの結果から、水酸化カルシウムはHSPからWSPあるいはPSPへの移行を抑制しているものと考えられ、それを添加した梅漬けのペクチン質で起こる共通の現象と考え

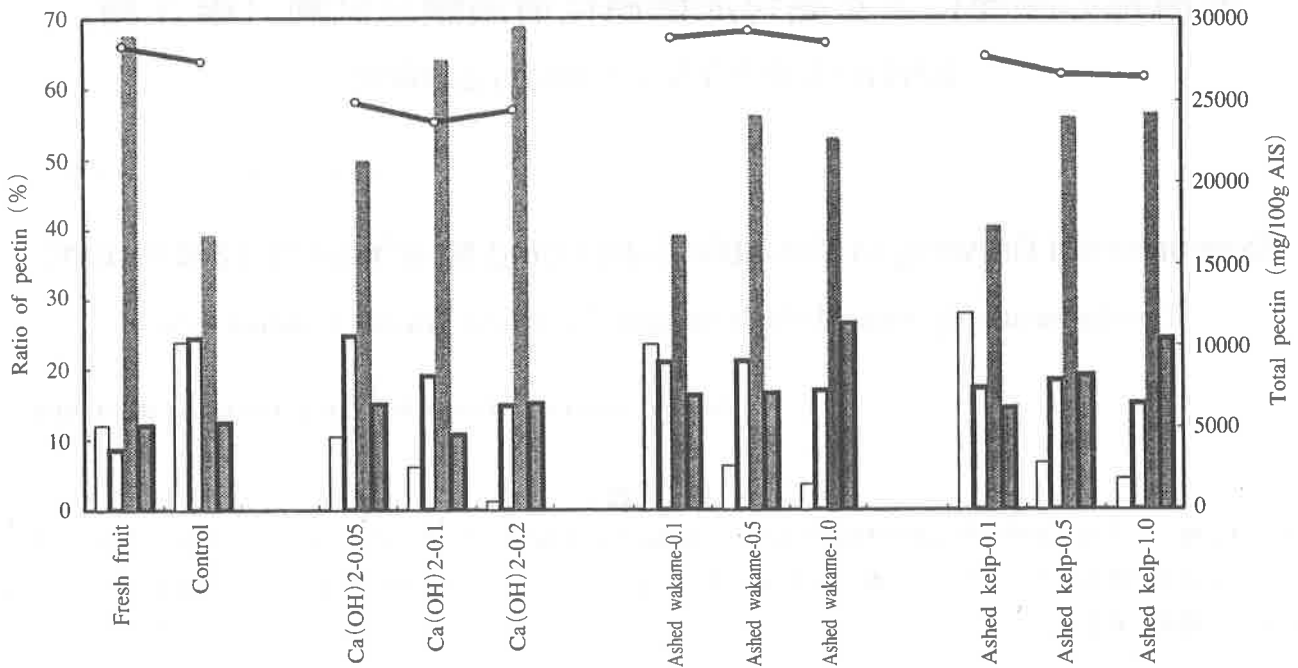


Fig. 1 Composition of pectic substances of ume fruit with hardener stored at low pressure.

Each pectin showed as ratio to total pectin.

□: Water soluble pectin. ◻: 0.4% hexametaphosphate soluble pectin. ◼: Hot 0.05 N HCl soluble pectin. ◼: Cold 0.05 N NaOH soluble pectin. —○—: Total pectin.

られた。灰化ワカメを添加した梅漬けのペクチン含量は水酸化カルシウム添加の場合と同様に、その添加量に左右されず、ほとんど変化がなかった。ペクチン組成比では灰化ワカメの添加量増加に伴い、WSPとPSPが減少、HSPは増加あるいは同含有率となった。さらに、SSPでは添加量の増加に伴い、その組成比は上昇し、水酸化カルシウム添加区よりも高かった。なお、灰化コンブ添加区の梅漬けのペクチン含量および組成比は灰化ワカメ添加区の場合とほぼ同じ傾向を示した。これらの結果、灰化海藻はHSPからWSPとPSPへの移行を抑制し、HSPからSSPへの移行を促進させているものと考えられた。水酸化カルシウムや灰化海藻を添加した梅漬けのペクチン質における変化の差異は明らかではない。しかし、灰化海藻中のCaは水酸化カルシウムのそれよりも容易にペクチン質と結合すると考えられる。従って、以上の差異は各硬度保持剤のCaとペクチン質間における結合力の特異性によるものと考えられる。

4. 結 言

ウメ果実は減圧下 ($1.2 \times 10^3 \text{Pa}$)、3%食塩溶液中では約6カ月保存でき、さらに貯蔵開始時に硬度保持剤を添加することにより、硬度が保持できた。このことから、減圧貯蔵法は原料野菜や果実の本来の風味や成分を保持できる技術として応用が可能と考える。

参考文献

- 1) Kaneko, K., Otaguro, C., Odake, S. and Tsuji, K.: Food Sci. Technol. Int., 2, 92 (1996)
- 2) 飯塚 廣・後藤昭二: 酵母の分類同定法 (東京大学出版会, 東京), p.138 (1977)
- 3) 小崎道雄: 乳酸菌実験マニュアル (朝倉書店, 東京), p.12 (1992)
- 4) 大石圭一: 海藻の科学 (朝倉書店, 東京), p.59 (1993)
- 5) 上田 修: 食品と開発, 29(5), 9 (1994)
- 6) 山本 泰・軽部則夫・東 和男・好井久雄: 日食工誌, 34, 88 (1987)
- 7) 乙黒親男・金子憲太郎: 日食低温誌, 19, 183 (1993)
- 8) 金子憲太郎・乙黒親男・辻匡子・前田安彦: 日食工誌, 39, 1128 (1992)