

硬度保持剤の開発と食品加工への応用

—梅漬けの諸性状に及ぼす海藻灰化物の影響—

乙黒 親男・金子憲太郎*1・小竹佐知子*2・日原 政彦

—Effect of Ashed Seaweeds on the Various Characteristics of Brined Mume Fruit—

Chikao OTOGURO, Kentaro KANEKO, Sachiko ODAKE and Masahiko HIHARA

要 約

梅漬けに対する海藻灰化物の硬度保持効果を従来の水酸化カルシウムあるいは乳酸カルシウムのそれと比較検討した。海藻灰化物の主要無機成分はワカメがナトリウム、コンブがカリウムとナトリウムで、X線回折パターンから前者は塩化ナトリウム、後者は塩化カリウムおよび塩化ナトリウムと認められた。

海藻灰化物を添加した梅漬けの特徴は色調でハンター色度の a および b 値が低く（緑色がやや強く）、萎縮が起らないため歩留りも良かった。また、梅漬けへの硬度保持効果は両者にほとんど差異が認められなかったが、従来の硬度保持剤に比較するとやや低かった。一方、梅漬けの粗細胞壁結合カルシウムは添加した海藻灰化物のカルシウム濃度が低いため、その結合量も低かった。しかし、ペクチン組成は従来の硬度保持剤に比較して水溶性ペクチンがやや多いが、大きな差異は認められなかった。

以上の結果、海藻灰化物は梅漬け等の硬度保持剤として使用が可能であることが明らかとなった。

Summary

The ashed seaweeds were compared with calcium hydroxide or calcium lactate concerning the effects in maintaining hardness of brined mume fruit. Main inorganic constituents of ashed seaweeds were sodium in wakame and potassium and sodium in kombu, and from X-ray diffraction analysis, it is presumed that the former exist as sodium chloride, the latter might contain as potassium chloride and sodium chloride. Characteristics of brined mume fruit with ashed seaweeds were observed a greenish color (a lowering of a and b values in hunters color), and increased in yield because there was no shrinkage of that. Also, the effects in maintaining hardness of brined mume fruit were recognized no differences between wakame and kombu, but their effects in maintaining hardness were a little lower than those of usual hardeners. On the otherhand, the content of calcium bound to crude cell wall polysaccharide in brined mume fruit was lower for the small calcium amounts in the ashed seaweeds. However, in the case of pectin composition in brine mume fruit, no significant difference could be observed between the ashed seaweeds and usual hardeners.

Based on these results, it was found that the ashed seaweeds are fit for use to the conventional hardeners of brined mume fruit.

1. 緒 言

梅漬の硬度保持剤としては廉価で効果が大きい水酸化カルシウムが利用¹⁾²⁾されているが、添加量が多いと味に苦味を生ずる³⁾のと着色性が悪い⁴⁾等の問題点がある。そのためこれに変わり得る硬度保持剤が求められている。著者らは、すでに天然のカルシウム素材として卵殻の硬度保持剤への利用について検討⁵⁾⁶⁾し、その効果を認めた。

しかし、卵殻は灰化温度により硬度保持あるいは萎縮防止効果に違いが認められる。それらの原因としてはカルシウム含有率あるいはカルシウム存在形態の違いとその反応性の影響が考えられた。

引き続き本報では未利用の量も膨大で、灰分含量が非常に多く、さらにその成分中の生理活性効果などが認められることからミネラル供給源として有望な天然素材である海藻⁷⁾について、灰化温度が灰化海藻組成に与える影響について検討した。

さらに、これらの灰化物の硬度保持効果を中心に従来の

* 1 郡山女子大学短期大学部食品学研究室

* 2 山梨県立女子短期大学生活科学科

水酸化カルシウム、乳酸カルシウムのそれと比較検討した。

2. 実験方法

2-1 乾燥および灰化海藻の調製

供試海藻は市販のワカメとコンブを用いた。各海藻はコーヒーマルで粉砕、乳鉢で磨砕し125メッシュの篩で分別した後、105℃で5時間乾燥し、乾燥海藻(DES)を得た。灰化海藻は次の条件で処理した。DESをヤマト科学製マッフル炉FM-21に250~650℃、一時間保持し灰化した。灰化海藻(ワカメ:ASW, コンブ:ASK)は次の5種類を供試した。

灰化海藻-250℃(ASW-250, ASK-250; 黒色),

灰化海藻-350℃(ASW-350, ASK-350; 黒灰色),

灰化海藻-450℃(ASW-450, ASK-450; 灰褐色),

灰化海藻-550℃(ASW-550, ASK-550; 灰黒色),

灰化海藻-650℃(ASW-650, ASK-650; 灰色)。

2-2 供試果実および梅漬の塩蔵方法

供試果実は、山梨県八代町の小梅漬用の収穫適期である1994年5月24日(一果平均重量: 2.97 ± 0.18 g, 滴定酸度: 4.71%, pH: 2.82, 硬度: 805.5 ± 57.4 g/Φ)に収穫した‘甲州小梅’を用いた。

小梅漬の塩蔵方法は、果実2kgを各硬度保持剤を加えた5%食塩水700mlに漬け込んだ後、梅漬の食塩濃度が20%になるまで食塩を添加した。なお、硬度保持剤は上記の灰化海藻と従来使用されている水酸化カルシウムおよび乳酸カルシウムを用いた。各硬度保持剤はウメ果実重量に対して、ASW-550(0.15, 0.30, 0.45および0.60%), ASK-550(0.30%), 水酸化カルシウム(0.30%), 乳酸カルシウム(1.25%)を添加した。また、硬度保持剤を添加せず、食塩のみで漬け込んだ試料を調製し、これを対照とした。

2-3 測定項目および分析方法

食塩、滴定酸度、色調、果実硬度およびペクチン質の試料調製と分析方法は既報⁹⁾に記述した。

2-3-1 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-HClで加温溶解し、セイコー電子工業製SAS760型原子吸光度計で測定した。

2-3-2 Al, Fe, S, PおよびIの測定

マッフル炉で処理した灰分を0.1N-HClで溶解し、ICP-AES(島津製作所製ICPS-1000 II型)を用いて測定した。測定条件は高周波誘導結合型プラズマ27.12MHzを用い、出力12kw, 冷却, キャリアおよびプラズマガス流量15.0, 1.0および1.2 l/min, 分光器のスリット幅(入口20 μm, 出口30 μm), 光源観測高さ15mmで行った。

2-3-3 果実組織構造の観察

ウメ果実の縫合線と反対側部分を観察標本とし、3×

3×5mmに切り出した。グルタルアルデヒドおよびオスミウム酸による二重固定の後、臨界点乾燥をした試料を日本電子製真空蒸着装置JEE-3Xで金コーティングした後、各試料の断面を(株)日立製S-430型走査型電子顕微鏡で観察した。

2-3-4 X線回折

試料を(株)リガク製X線回折装置(RAD-3C)で測定した。測定条件は対陰極銅の管球を用い、電圧40KV, 電流30mAとし、発散スリット(D.S)1.00°, 散乱スリット(S.S)1.00°, 受光スリット(R.S)0.30mm, サンプリングステップ0.10°で行った。

3. 実験結果および考察

3-1 灰化海藻の性状比較

各温度で処理した灰化海藻の色調変化をFig.1に示した。白色度は105℃のそれが37.6であり、250℃(黒色)が最低の14.7となり、その後灰化温度の上昇に伴い灰色を示したため、白色度は上昇し、650℃のそれは47.5となった。一方、105℃の海藻粉末が緑色であるため、aおよびb値は-6.6と11.5であり、灰化に伴い前者は上昇、後者は低下し、250℃以上では両者の変化は少なかった。

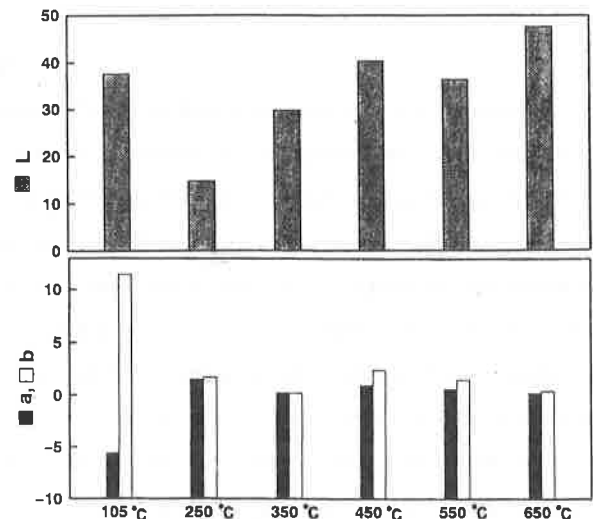


Fig.1 Effect of dried and ashed seaweeds on Hunter's Chromatic values (L,a,b) prepared under various ashing temperatures.

次に、各灰化温度で処理した海藻のX線回折図形をFig.2に示した。ワカメおよびコンブとも灰化温度の上昇に伴うX線回折パターンは変化せず、その主要ピークは前者が31.7および45.4°, 後者が28.3および40.5°であった。両者のX線回折パターンをJCPDSカード¹⁰⁾で同定すると、前者は塩化ナトリウム、後者は塩化カリウムと塩化ナトリウムであることが認められた。

Table 1 Inorganic constituents of ashed seaweeds at 550°C

Fraction	Yield	Na	K	Ca	Mg	Fe	Al	Cl	S	P	I
	(%)	(%)			(ppm)			(%)			
Wakame	30.25	35.42	6.57	4.96	2.11	233	140	43.74	1.22	0.22	0.25
Kombu	27.56	13.28	33.33	3.64	2.37	133	145	34.10	2.27	2.05	2.09

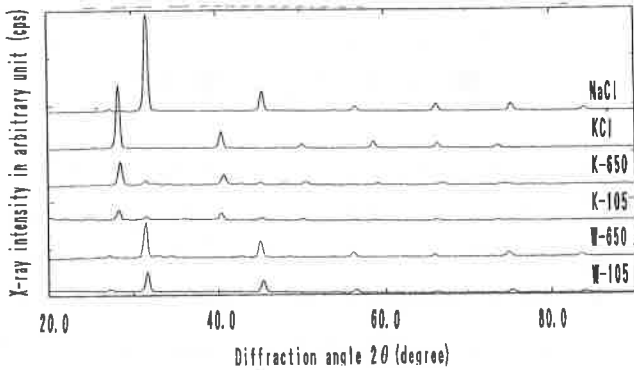


Fig.2 X-ray diffraction patterns of seaweeds treated with various ashing temperatures

そこで、550°Cで灰化処理した時の両者の主要無機成分含量の測定結果をTable1に示した。

その結果、ワカメではナトリウムと塩素、コンブではカリウム、ナトリウムおよび塩素が多く、特に前者に比較し後者はイオウ、リンおよびヨウ素が顕著に多かった。

3-2 梅漬けへの効果

梅漬けの主要成分である滴定酸度は原料であるウメ果実のそれが4.71%から塩蔵により対照区の梅漬けのそれが1.92%、ワカメ、コンブおよび乳酸カルシウム区のそれが1.91~1.94%であったが、水酸化カルシウム区のそれは1.64%と低かった。

pHは対照区のそれが2.57であるのに比較して、灰化海藻区は2.63から2.72とやや高く、さらに乳酸カルシウムと水酸化カルシウム区はそれぞれ 2.78, 2.84と高かった (Fig.3)。

次いで梅漬けの色調を比較したところ、従来最も使用されている水酸化カルシウムおよび乳酸カルシウムのaおよびb値がそれぞれ1.3~1.5, 15.7~15.9であるのに比較して、灰化海藻区はそれぞれ0.1~0.6, 13.4~13.9で、対照区の0.0, 13.0とほぼ同じ値で緑色が残存した (Fig.4)。

したがって、灰化海藻区の梅漬けは水酸化カルシウムや乳酸カルシウムよりpHが低いためクロロフィルの分解が起り易いにもかかわらず、緑色が保持されることから、従来発生する赤褐色化、通称“石灰焼け”が起り難いこ

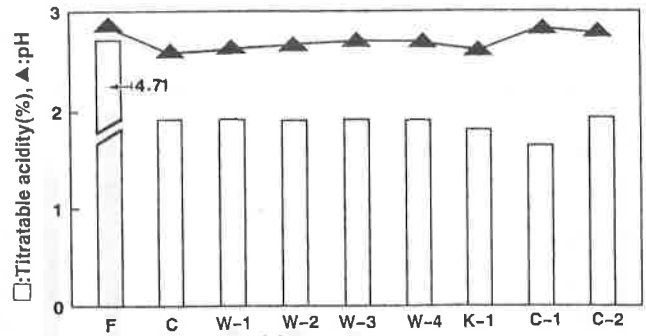


Fig.3 Effect of ashed seaweeds on titratable acidity and pH of brined mume fruit

F; Fresh, C; Control, W-1; ASW 0.15%, W-2; ASW 0.30%, W-3; ASW 0.45%, W-4; ASW 0.60%, K-1; ASW 0.30%, C-1; Ca hydroxide 0.30%, C-2; Ca lactate 1.25%

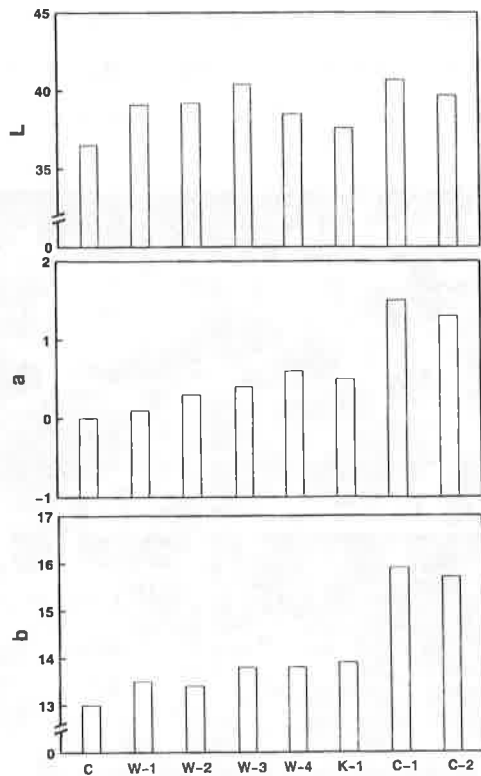


Fig.4 Effect of ashed seaweeds on Hunter's Chromatic values (L,a,b) of brined mume fruit.

(Fresh mume fruit: L;47.71, a;-9.48, b;20.13)

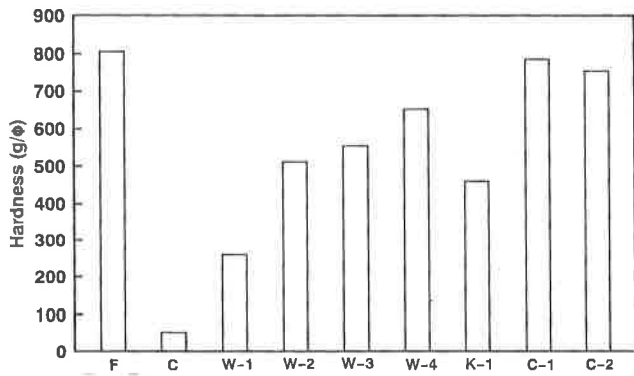


Fig.5 Effect of ashed seaweeds on hardness of brined mume fruit.

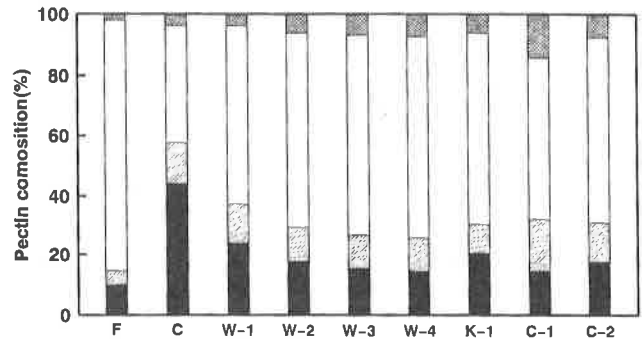


Fig.7 Effect of ashed seaweeds on pectin composition of brined mume fruit.

■:WSP, ▨:PSP, □:HSP, ▩:SSP

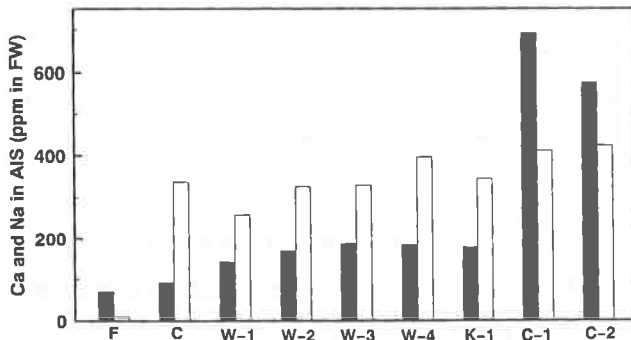


Fig.6 Effect of ashed seaweeds on Ca and Na contents in AIS of brined mume fruit. ■:Ca, □:Na

とが分かった。

梅漬けのカリカリした食感を評価するためレオメーターによる最大応力値を測定し、その値を収穫時のウメ果実のそれと比較し物性変化の指標とした (Fig.5)。その結果、

対照区の梅漬けは軟化を起したが、海藻添加区ではその添加量が多いものほど硬度が保持できたが、水酸化カルシウムや乳酸カルシウムと比較するとやや低かった。これらの果実硬度は、細胞壁成分であるペクチン質の量あるいは質的变化によることが知られている。質的变化としてはペクチンのカルボキシル基間でカルシウム等の二価カチオンが架橋結合を起し、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¹⁰⁾。そこで、海藻添加による梅漬けの粗細胞壁 (AIS) 結合カルシウムとナトリウム含量を測定した (Fig.6)。その結果、結合ナトリウムはほとんど差異が認められなかったが、結合カルシウムには顕著な差異が認められた。

すなわち、対照区の結合カルシウムはウメ果実の含量とほとんど同じであったが、海藻添加区ではウメ果実の約2

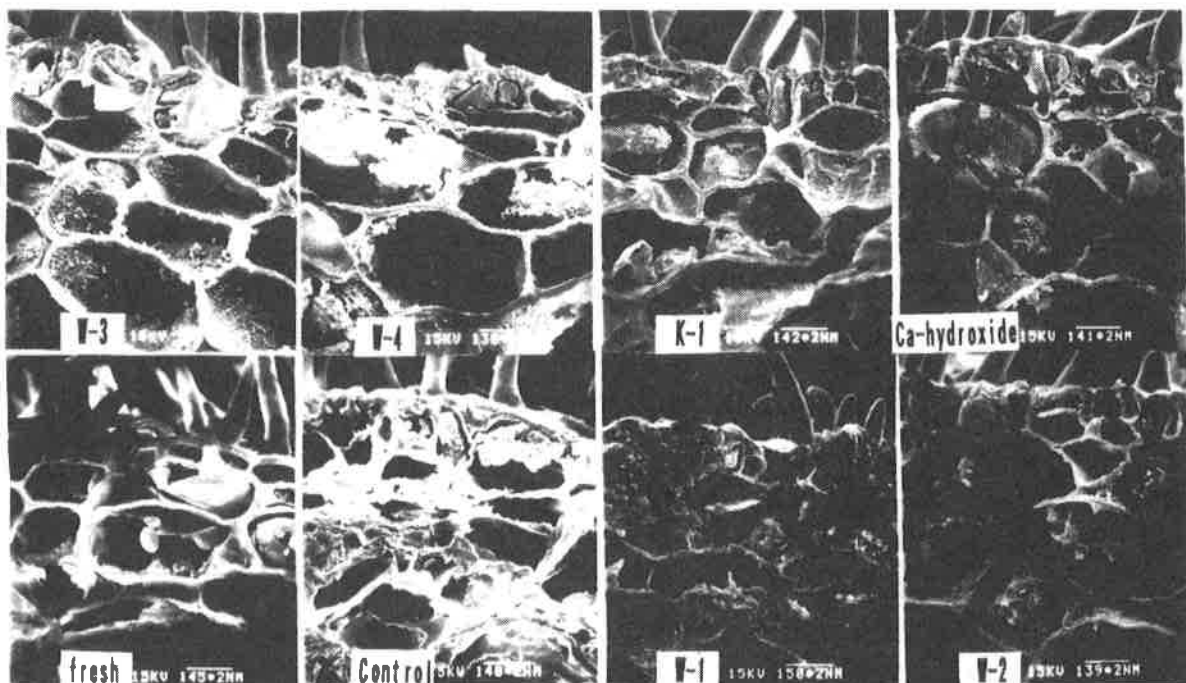


Fig.8 Scanning electron microscopic photographs of fresh and brined mume fruit with ashed seaweeds and Ca-hydroxide (×1000)

～3倍，水酸化カルシウムでは約10倍，乳酸カルシウムでは約8倍で，海藻添加区では従来のカルシウム以外の結合カチオンの関与が考えられた。

一方，果実硬度への影響が大きい梅漬けのペクチン組成の結果をFig.7に示した。軟化を起こした対照区は水溶性ペクチン（WSP）の増加と塩酸可溶性ペクチン（HSP）の減少，それに伴うHSP/WSP比の低下が認められた。海藻添加区ではその添加量の増加に伴って，WSPの減少とHSPの増加が認められ，ペクチン組成比は乳酸カルシウム添加区に類似していた。

Fig.8に収穫直後のウメ果実と梅漬けの表層部断面組織の観察結果を示した。収穫直後のウメ果実は楕円形で堅固な形状の細胞が，対照区の梅漬けはやや扁平に変形した細胞が，水酸化カルシウム添加区はウメ果実に近い形状の細胞が観察された。一方，海藻添加区は添加量が0.15%と少ない（W-1）区分で細胞の変形が観察されたが，0.30%以上の添加区ではウメ果実に近い形状の細胞が観察された。

4. 結 言

灰化海藻を梅漬けの物性および色調改善を目的とした硬

度保持剤として利用した結果，ある程度の硬度保持効果と色調の改善が認められた。さらに従来硬度保持剤として使用されている水酸化カルシウムおよび乳酸カルシウム添加量差で起こる萎縮が起こらなかった。

参考文献

- 1) 前田安彦：新つけもの考（岩波書店，東京），P.41（1987）
- 2) 小川敏男：漬物製造学（光琳，東京），P.148（1989）
- 3) 小竹佐知子・乙黒親男・金子憲太郎：家政誌，46(1)，13（1996）
- 4) 小竹佐知子・乙黒親男：日本食品工業学会第42回大会講演要旨集，P.78（1995）
- 5) OTOGURO,C., KANEKO,K., HIHARA,M., ODAKE,S., and MAEDA,Y.:Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 41(9), 639（1994）
- 6) OTOGURO,C., ODAKE,S., TUJI, K. and KANEKO, K.:Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi, 42(5), 353（1995）
- 7) 西澤一俊・杉村幸子：海藻の本（研成社，東京），P.57（1988）
- 8) 乙黒親男・小竹佐知子・樋川芳仁：山梨県工業技術センター研究報告，8，36（1994）
- 9) JCPDS：“Powder Diffraction File”（The International center for diffraction data, USA），（1988）
- 10) 川端晶子・沢山 茂・鎌田俊雄：農化，53，61（1979）