

# ゴボウの褐変に及ぼす塩漬時のクエン酸処理の影響

樋川芳仁・小野健一\*・乙黒親男

## Effect of Soaking in Citric Acid Solution Before Brining on Browning of Edible Brudock (*Arctium Lappa* L.) Roots

Yoshihito HIKAWA, Kenichi ONO\* and Chikao OTOGURO

### 要 約

塩蔵中のゴボウの褐変因子であるカチオン、全ポリフェノール及びポリフェノールオキシダーゼ活性を部位別から比較するとともに褐変防止のために塩漬ゴボウへのクエン酸処理がこれら成分に及ぼす影響を調査した。

1) ゴボウ(根)の基部、中央部、先端部を皮層と内部(木部と師部含む)の合計6部位に分け、カチオン(Fe, Cu, Mn, Zn)、全ポリフェノール含量及びポリフェノールオキシダーゼ活性を測定した結果、ゴボウの部位によるFe含量は皮層が内部より5~7倍多く存在した。また、基部、中央部及び先端部の全ポリフェノール含量はいずれも皮層が内部に較べて多く、基部の皮層に著しく多かった。さらに、基部の褐変比色法によるポリフェノールオキシダーゼ活性は中央部や先端部に較べて皮層及び内部ともに高い傾向であった。

2) クエン酸処理(20℃, 24時間浸漬)がゴボウの全ポリフェノール含量及びポリフェノールオキシダーゼ活性に及ぼす影響を検討した結果、処理ゴボウの全ポリフェノールは対照区550mg/100gに対して、0.25~1%クエン酸添加区はほぼ480mg/100gで後者がやや減少した。また、同量のクエン酸添加区は対照区より漬液pHが低下し、褐変比色法によるポリフェノールオキシダーゼ活性も顕著に低い値を示した。

3) 塩漬ゴボウ(塩蔵30日後)の成分を測定した結果、クエン酸添加量が多いほど対照区に比較し塩漬ゴボウの表面色(L, a及びb値)は高く、硬度は低い値であった。また、全ポリフェノールは対照区492mg/100g, 0.125~1%クエン酸添加区295~353mg/100gと塩蔵中にも後者が減少した。Feは原料(44.1mg/kg)に比較し対照区9.9mg/kg, クエン酸添加区9.8~12.4mg/kgともに減少した。

### 1. 緒 言

ゴボウは加工の際、塩蔵中のゴボウの褐変が大きな問題になっている。中林<sup>1)</sup>は、褐変の原因となるゴボウのポリフェノール成分とその酸化酵素の性質を明らかにしており、堀米ら<sup>2)</sup>は、ゴボウの部位別ポリフェノールオキシダーゼ活性が基部で最も多いと報告している。一方、田所ら<sup>3)</sup>は、切りゴボウの変色防止に水さらしが有効としている。また、黒沢<sup>4)</sup>は、調理分野におけるゴボウの褐変防止のために酢水さらしによる前処理効果を認めている。さらに、ヤマゴボウの塩漬へのクエン酸の利用はすでに知られている<sup>5)</sup>が、その効果は必

ずしも明らかではない。そこで、著者らは、塩蔵中のゴボウの褐変因子であるカチオン、全ポリフェノール及びポリフェノールオキシダーゼ活性を部位別から比較するとともに、褐変防止のために塩漬ゴボウへのクエン酸処理がこれら成分に及ぼす影響を調査したので報告する。

### 2. 実験方法

#### 2-1 供試材料

実験材料のゴボウは、山梨県総合農業試験場(北巨摩郡長坂町)で1990年6月19日に播種後、露地栽培し、同年10月18日に収穫した“白肌中早生ゴボウ”を用いた。これを収穫時に水洗いして試料とした。なお、大きさは根長が492~645mm

\* 山梨県総合農業試験場

(平均579mm)，根の葉もとから一定間隔で基部，中央部（ほぼ中間部）および先端部に分けた際の直径がそれぞれ10.2～18.9mm（平均14.1mm），10.0～17.1mm（平均12.9mm），5.9～13.3mm（平均8.8mm）で，重さが49.1～106.6g（平均74.4g）であった。

## 2-2 部位別試料の調製

試料を根の葉もとから100mm，根長の中心から200mm，先端から200mmに切断し，それぞれを基部，中央部，先端部とし，各部位を皮層と内部（木部と師部を含む）の合計6部位に分けて調製し，部位別成分試料とした。

## 2-3 クエン酸処理および塩漬試料の調製

クエン酸による処理は試料の約500g（そのほぼ中央部を長さ約30mmに切断し，皮層と内部を含めた棒状のもの）と蒸留水2kgの総量に対して0.125，0.25，0.5及び1%（w/w）のクエン酸を添加し，20℃で24時間浸漬した。それぞれの処理ゴボウを分析に供した。

次いで，これらの約470g処理ゴボウと500mlの蒸留水並びに110gの食塩を20℃の恒温室で漬け込み（漬替），さらに，追塩（20gずつ7回食塩添加）した。これを塩漬試料とし，塩漬開始から30日後のそれぞれを分析に供した。

なお，対照は初めからクエン酸添加せず同様に浸漬ならびに塩漬した区も調製した。

## 2-4 分析方法

### (1)全ポリフェノール含量

中林<sup>1)</sup>の方法に準拠して行った。すなわち，試料約25gを細断時に，100mlのメタノールとともに30分間還流加熱した後，そのホモジナイズしたものをふたたび80%メタノールを加えて還流加熱抽出した。ろ過後残渣を80%メタノールで2回還流抽出し，全抽出液を合わせて炭酸ガスで置換後40℃以下で減圧濃縮した。濃縮液は12,000r.p.m.，10分間の遠心分離後100mlに定容した。これを供試液とし，Folin-Denis法<sup>2)</sup>で定量した結果をクロロゲン酸換算で示した。

### (2)ポリフェノールオキシダーゼ活性

試料約25gを-20℃のアセトンとともに磨碎し吸引ろ過後，残渣を一夜減圧下で乾燥し，得られたアセトンパウダーはデシケーターに入れて使用

時まで-20℃の冷凍庫に保存した。活性測定に当たってはアセトンパウダーを一定量（試料0.5g相当）採取し，これにMcIlvaine緩衝液（pH6.5）50mlを加えて，4℃下で2時間時々攪拌しながら抽出し，12,000r.p.mで10分間遠心分離後50mlに定容した。得られた上澄液を粗酵素液とした。次いで，中林<sup>1)</sup>の褐変比色法に準拠して行った。すなわち，クロロゲン酸（10mg/ml）3mlおよびMcIlvaine緩衝液9mlを含む溶液に粗酵素液3mlを加え30℃でマグネチックスターラーを用い攪拌しながら反応させた。経時的に反応液3mlずつ取り10%硫酸0.3mlを加え，420nmの吸光度を測定し，これをポリフェノールオキシダーゼ活性とした。なお，対照には初めから10%硫酸を加えた反応組成のものを用いた。

### (3)金属

試料を550～600℃の電気炉で灰化したものを0.5N塩酸で一定量にした後，原子吸光分光光度計（セイコー電子工業製SAS760型）で測定した。

### (4)硬度

レオメーター（不動工業製，NRM-2003J）で硬度を測定した。すなわち，試料の皮層と内部をそれぞれ厚さ3～4mm，幅約10mmの切片に調製後，その成長方向とレオメータのV型ブランジーを直角に合わせ最大応力値を測定し，20固体の平均で示した。

### (5)表面色

試料表面色の測定は測色色差計（日本電子工業（株）製，ND-1001DP型）を用い，L（明度），a（赤色度），b（黄色度）値を求め，5固体の平均で示した。

### (6)その他の分析方法

食塩はモール法，灰分は直接灰化法によった<sup>7)</sup>。pHの測定はガラス電極法で測定した。有機酸は試料に80%アルコール（最終濃度）を加え還流加熱抽出し，得られた抽出液を用い，乙黒ら<sup>8)</sup>の方法に従って測定した。

## 3. 実験結果および考察

### 3-1 部位別の全ポリフェノール含量とポリフェノールオキシダーゼ活性

ゴボウの部位別全ポリフェノール含量を図1に示した。基部，中央部及び先端部の皮層はそれぞ

れ1256, 769及び709mg/100g, 内部は586, 349及び241mg/100gと皮層が内部より著しく多かった。中林<sup>1)</sup>によると市販のゴボウのポリフェノール含量は新鮮物中0.38~1.98% (平均0.78%)と報告されており, ほぼ一致した値であった。なお, 各部位の全ポリフェノール含量に著しい差異が認められたので, 塩漬時のクエン酸処理試料は平均的な中央部を供した。

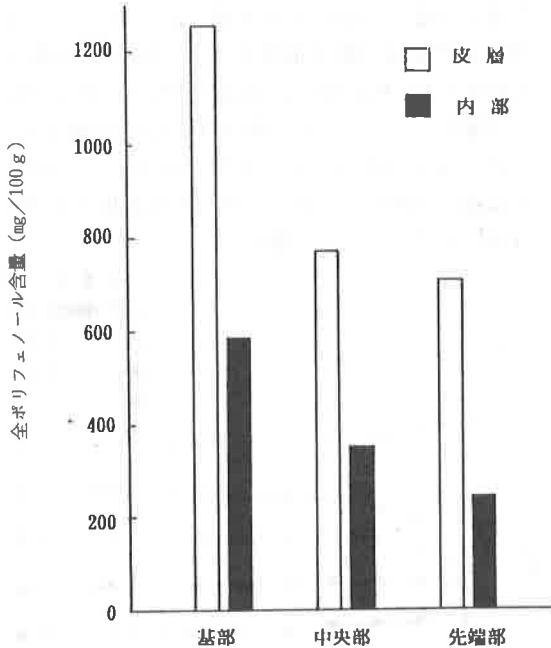


図1 ゴボウの部位別全ポリフェノール含量

ゴボウの部位別ポリフェノールオキシダーゼ活性を図2に示した。褐変比色法による反応10分後の吸光度は基部が中央部や先端部に比較して皮層と内部ともに高い傾向であった。堀米<sup>2)</sup>はゴボウの部位別ポリフェノールオキシダーゼ活性をワールブルグ検圧法により測定し, 基部の活性度が高いが, 部位による比活性の差異はほとんどないと述べている。本結果も基部ほど強い活性傾向が認められ, 同様な結果であった。

なお, 今回の結果からゴボウ基部の皮層は中央部や先端部の皮層及び内部に比較し, ポリフェノール含量が高いこと, 及び酵素活性が強いことから著しい褐変が起こり易いことを確認した。

### 3-2 部位別のカチオン含量

ゴボウの部位別Fe, Cu, Mn及びZn含量を表1に示した。基部, 中央部及び先端部のFe含量は

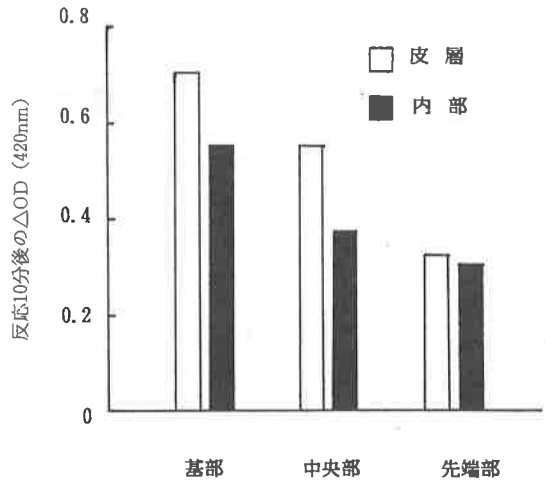


図2 ゴボウの部位別ポリフェノールオキシダーゼ活性

皮層が65~81mg/kgと多く, 内部が11~14mg/kgと少なかった。一般に, ポリフェノール類は重金属イオンとキレートを形成して呈色や沈澱を起こし, 特に, 第2鉄イオンにより呈色が起こる<sup>3)</sup>とされており, 調理時に皮をこそげ取る方法があるが, この操作はゴボウの褐変因子を減少させることにより変色を防ぐ合理的な調理法と思われる。

表1 ゴボウの部位別カチオン含量

部 位	(mg/kg)			
	Fe	Cu	Mn	Zn
基 部・皮 層	71	4	4	2
” ・内 部	14	10	1	6
中央部・皮 層	65	3	4	2
” ・内 部	11	4	1	4
先端部・皮 層	81	2	4	3
” ・内 部	11	3	1	3

### 3-3 クエン酸処理がゴボウのポリフェノールとそのポリフェノールオキシダーゼ活性に及ぼす影響

20℃で24時間のクエン酸処理ゴボウ及びその漬液の全ポリフェノール含量を図3に示した。対照区<sup>4)</sup>のゴボウは550mg/100gであったが, 0.25~1%のクエン酸添加区は467~485mg/100gと減少した。また, クエン酸添加区の漬液は対照区よりその含量が高かった。このことからクエン酸処理中にゴボウのポリフェノール成分が漬液へ溶出するものと考えられた。

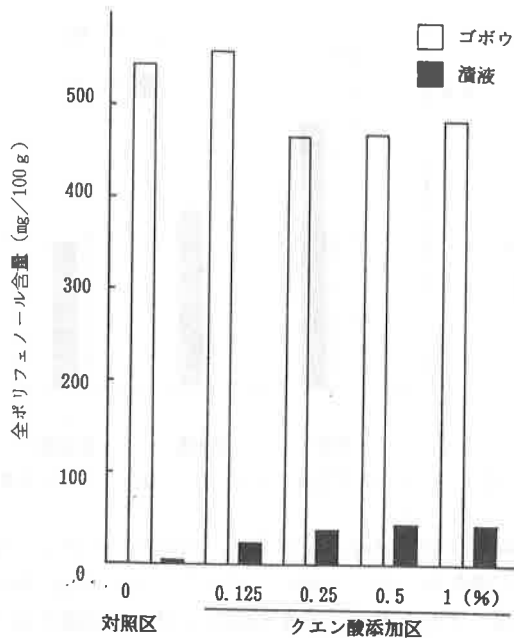


図3 クエン酸処理 (20°C、24hr) 後のゴボウ及び漬液の全ポリフェノール含量

これらの処理ゴボウのポリフェノールオキシダーゼ活性を図4に示した。0.25~1%のクエン酸添

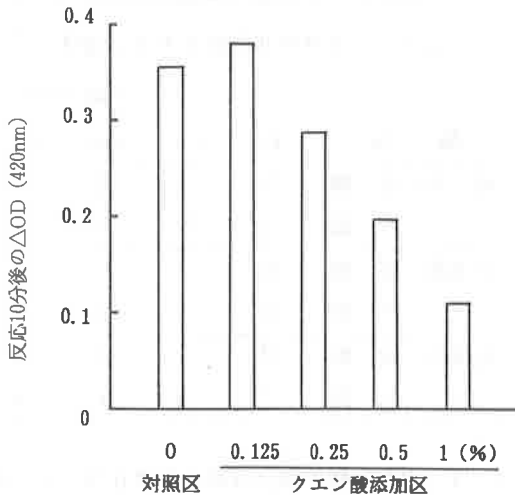


図4 クエン酸処理 (20°C、24hr) 後のゴボウPPO活性

加区は対照区より反応10分後の吸光度が低い値であった。なお、この吸光度はクエン酸添加量が多いほど低下した。中林<sup>1)</sup>はゴボウのポリフェノールオキシダーゼの最適pH6よりアルカリ側ではかなり安定であるが、酸性側ではきわめて不安定で急速かつ非可逆的に失活すると報告している。著者ら<sup>2)</sup>もこのpH安定性についてpH5~6でかなり安定であるが、酸性側またはpH6.5以上で低

下する結果を得ている。以上のことからゴボウの前処理としてクエン酸添加によりpHを下げてポリフェノールオキシダーゼの活性を抑制することが褐変防止のために有効であると思われる。

### 3-4 塩蔵中の漬液のpH変化

クエン酸処理が塩蔵工程中の漬液のpHに及ぼす影響を図5に示した。対照区は、塩漬開始から塩蔵3日後まで漬液のpHが低下したが、その後30日までpH5付近で推移した。一方、0.125及び0.25%クエン酸添加区は塩蔵9日後までゆるやかに上昇を示したが、その後30日までほぼpH4.3, 3.8と一定の値を示した。また、0.5及び1%区とも塩蔵3日後まで上昇したが、その後30日までほぼpH3.3, 2.8と一定に推移した。

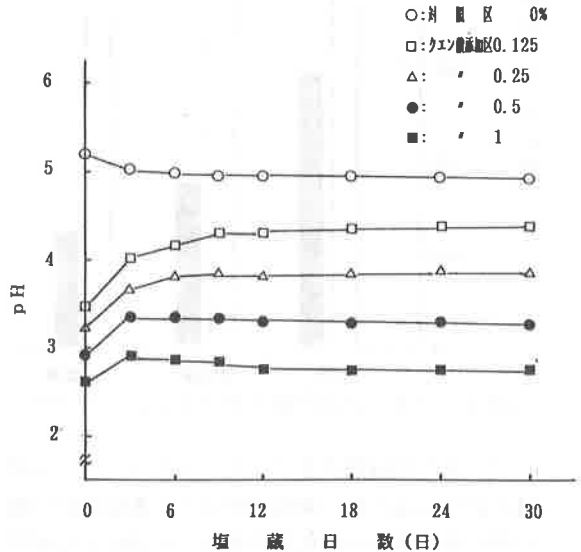


図5 漬液の塩蔵中のpH変化

### 3-5 塩漬ゴボウの成分

#### 3-5-1 有機酸含量

結果は表2に示した。塩漬ゴボウ (塩蔵30日後) の総有機酸含量は対照及びクエン酸添加区とも原料より低い値であった。次いで、検出された7成分中クエン酸は、対照区21.3mg/100gに対して、0.125~1%クエン酸添加区25.4~183.9mg/100gで後者の添加量による差異を確認した。このことは前述のクエン酸処理時の漬液からゴボウへ移行し、塩漬開始から塩蔵30日後にも残在したと考えられる。また、乳酸はクエン酸添加区が痕跡であったが、対照区は9.3mg/100gと原料の2倍と高く、

塩蔵工程中、乳酸発酵に起因したものと考えられる。なお、漬液の白濁が起きていたことから実用化のための適正なクエン酸処理については更に検討したい。

表2 塩蔵30日後のゴボウの有機酸含量 (mg/100g)

原料	クエン酸添加区 (%)					
	0	0.125	0.25	0.5	1	
リンゴ酸	128.9	36.9	29.7	22.5	19.5	20.1
クエン酸	151.5	21.3	25.4	34.9	75.3	183.9
コハク酸	9.4	8.1	4.8	3.0	3.0	3.4
酢酸	6.5	2.7	1.4	tr	tr	1.5
ピロギロ酸	8.5	4.0	tr	tr	tr	tr
乳酸	4.4	9.3	tr	tr	tr	tr
酢酸	7.4	3.9	5.6	4.6	3.8	1.7
総有機酸量	316.6	86.2	66.9	65.0	101.6	210.6

### 3-5-2 表面色及び硬度

塩蔵30日後の表面色及び硬度の結果を表3に示した。クエン酸添加区の表面色(L, a及びb値)は対照区に比較し高い値であった。また、その添加量が多いほどそれぞれの値は高い傾向であった。肉眼的にも対照区は黒褐色に変化したが、クエン酸添加区は皮層及び内部とも原料とほぼ同様な色調を保持していた。一方、対照区の硬度は皮層及び肉部(1320g, 1146g)に対して、0.25~1%クエン酸添加区ではそれぞれ1086~1171g及び1046~1085gと低い値であった。

表3 塩蔵30日後のゴボウの表面色及び硬度

	クエン酸添加区 (%)	クエン酸添加区 (%)				
		0	0.125	0.25	0.5	1
表面色	L	19.7	25.0	27.2	32.8	30.6
	a	1.9	3.7	5.1	4.5	5.5
	b	4.8	7.7	10.1	13.2	12.7
硬度(g)	皮	1320	1384	1170	1171	1086
	肉	1146	1200	1046	1085	1071

### 3-5-3 全ポリフェノール含量

塩蔵30日後の塩漬ゴボウ及び漬液全ポリフェノール含量を図6に示した。対照区のゴボウは492mg/100gであったが、クエン酸添加(0.125, 0.25, 0.5及び1.0%)区はそれぞれ353, 356, 300及び

295mg/100gと著しく減少した。一方漬液では前者(137mg/100g)に対して、後者はそれぞれ83, 75, 55及び42mg/100gと低い値であった。すなわち、塩漬ゴボウのポリフェノール成分が塩漬開始してから塩蔵中にも漬液へ溶出促進され、対照区よりクエン酸処理したもののほど効果が大きく、一方、漬液の対照区がクエン酸添加区より高かったことは前述(図3)のクエン酸処理後対照及びクエン酸添加区とも漬液を除去し、新たに塩漬による漬替をした効果と思われる。なお、これら塩蔵30日後ゴボウ(食塩18~19% W/W)のポリフェノールオキシダーゼ活性はいずれも認められなかった。

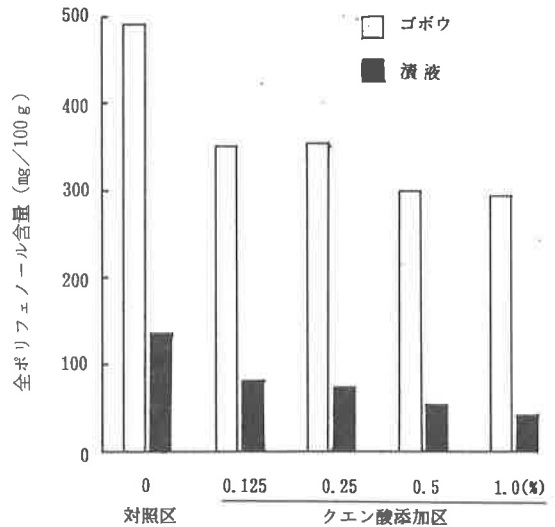


図6 塩蔵30日後のゴボウ及び漬液の全ポリフェノール含量

### 3-5-4 カチオン含量

塩蔵30日後のカチオン含量を表4に示した。原料(皮及び内部を含む)のFe含量は44.1mg/kgであったが、塩漬ゴボウの対照区(9.9mg/kg)及びクエン酸添加区(9.8~12.4mg/kg)ともに著しく減少した。一方、クエン酸添加量が多いほど対照区に較べCu, Mn及びZn含量はそれぞれ減少傾向にあった。このことはクエン酸処理によるpH低下や塩漬により、ゴボウのカチオン成分が溶出促進され、ポリフェノール類との発色を抑制すると考えられる。

表4 塩蔵30日後のゴボウのカチオン含量 (mg/kg)

	原料	クエン酸添加区(%)				
		対照区	0	0.125	0.25	0.5
Fe	44.1	9.9	10.0	11.3	9.8	12.4
Cu	3.4	1.4	1.6	1.0	0.9	0.8
Mn	2.4	0.5	0.3	0.2	0.1	0.1
Zn	2.8	1.0	0.8	0.6	0.6	0.6

文 献

- 1) 中林敏郎：日食工誌, 15 (5), 199~206 (1968)
- 2) 堀米隆男・熊谷慈子：宮大農報, 17, 234~240 (1970)
- 3) 田所洋式・中嶋昭雄・風間 擁：日食工誌, 24 (12), 643~644 (1977)
- 4) 黒沢祝子：同志社女子大学学術研究年報, 29, 283~298 (1978)
- 5) 園田昭司：新漬物処方全覧 (食品研究社, 東京), p112 (1981)
- 6) 中林敏郎：日食工誌, 15 (2), 73~78 (1968)
- 7) 日本食品工業学会食品分析法編集委員会編：食品分析法 (光琳, 東京), p241, 372 (1982)
- 8) 乙黒親男・犬飼道子・吉田雅彦：山梨県立女子短期大学紀要, 24, 127~137 (1991)
- 9) 中林敏郎：日食誌, 17 (6), 231~236 (1970)
- 10) 乙黒親男・樋川芳仁・松野 篤・山梨工技セ報, 5, 74~82 (1991)