

自家製漬物の品質に関する研究

誌名	農村生活研究 = Journal of the Rural Life Society of Japan
ISSN	05495202
著者	岡本, 玲子 高木, 兵治
巻/号	28号
掲載ページ	p. 22-27
発行年月	1970年10月

自家製漬物の品質に関する研究

—野菜類の抗菌性とぬか床の熟成—

農業技術研究所 岡本 玲子
高木 兵治

The Quality of Home-made Pickles
Effect of Herbicide on the Rice Bran Ripening

Reiko Okamoto

Heiji Takagi

National Institute of Agricultural Sciences

農家の漬物は、一般に自家調製したものが多く、その種類、製法は「カン」にたよっているため、さまざまになっている。酸敗を防ぐため、食塩含量の高いものが多い、その品質はあまり良好とはいえない。

漬物の品質の改善に関する試験は比較的少ない。これは食品の企業を考えた場合でも零細なものも多く、研究施設は持ち得ない。また一般に漬物の熟成過程はかなり複雑で、解析してもその効果があまり期待できなく、また他部門への応用性の低いことなどがその原因と考えられる。従って漬物の品質の改善をはかるためには、かなり広範囲の複雑な問題と取り組まなくてはならない。

統計からみた農家の漬物の消費量は年間1人当り8kg前後で、その栄養的役割は比較的低いが、農家で摂取量が低いとされているビタミンB₁は、全摂取B₁の2~7%を漬物に依存している。これは主として、ぬかを利用した漬物によるものである。

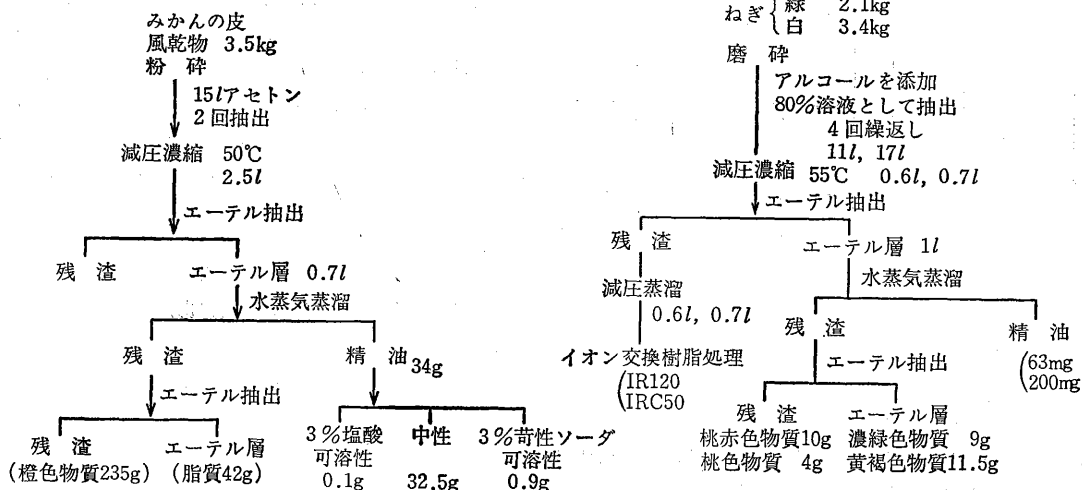
そこでぬか漬の問題を取り上げた。漬物の研究は少ないが、ぬか漬、あるいはぬか床に関する試験は、かなり多く行なわれている。熟成過程と微生物の問題、ビタミンB₁、B₂の添加或いは微生物によるB₂生成、カルシウムの添加、蛋白分解酵素の利用、ぬか床にクロレラ或いはおから等の添加或いは置換えなどの問題についても検討が加えられている。しかしながら、ぬか床に関して、スターターとして特定微生物を加えるのではなく、漬物材料の抗菌性を利用しようとする試験は比較的少ない。そこで野菜類に含まれる微生物の増殖抑制物質の存在の有無とその活用のための予備的な実験を試みた。

〔実験材料と方法〕

1. 野菜類に含まれる抗菌性の検討

1) 材料 野菜類として、ピーマン、しょうが、とうがらし、ねぎ(白色部、緑色部)、たまねぎ、にんにく、

第1図



キャベツ等を用い、90%酒精抽出物を55°C以下で減圧濃縮した液を検討した。またねぎとみかんの皮については、それぞれ4kg前後を酒精またはアセトン抽出、その濃縮液は第1図に示した区分についても調べた。

2) 使用菌株

B. subtilis IAM. 1069

B. Megaterium IAM. 1166

ぬか床枯草菌3株

Sc faecalis R.

ぬか床乳酸菌2株

3) 試験方法

ブイヨン又は酵母エキスの寒天培地に上記微生物懸濁液を添加後、ペトリ皿に平面培地とし、これに上記試験液を濾紙片に浸し風乾後培地上におき、3~4日間、30°C~37°Cの恒温で微生物の増殖状態から抗菌性の有無を調べた。相乗効果の検討は濾紙片をT字状に付着した。

2. アリシン同族体のチアミン誘導体の抽出

1) ねぎ抽出液とB₁の反応

① 凍結したねぎ50gと3倍量の90%酒精を用いて磨砕抽出、40°C以下で減圧濃縮した。

② ねぎ50gを倍量の蒸溜水を用いて磨砕抽出、抽出液を1時間室温に放置した後、同量の酒精、エーテル(3:7)混液で可溶性成分を抽出した。抽出は3回繰返し、濾過後35°Cで濃縮した。

これら抽出液をM/15磷酸緩衝液を用いて、pHを5.0, 7.0, 8.0, とし、更にB₁塩酸塩を添加し、その消長を定性的に調べた。

2) B₁およびその誘導体の推定

上記反応液をペーパークロマトグラフィー(PPC) 東洋濾紙 No. 51, 薄層クロマトグラフィー(TLC) 東京化成シリカゲル・スポットフィルムにより分離を試みた。

展開溶媒は、①95%木精飽和石油エーテル ②n-ブタノール・酢酸・酒精・水(4:1:1:5) ③n-ブタノール・酢酸・水(4:1:5)等を使用した。検出試薬としてはニンヒドリン、0.25%赤血塩の5%アルカリ溶液、および0.1%シスチン溶液を噴霧した後、前記試薬を噴霧する方法、またはヨード試薬等を用いた。Rf値、検出試薬による発色からB₁誘導体の存在を推定した。

3. ぬか床による実験

1) ぬか床の配合割合及び処理

ぬか 640g } 食塩4, 6, 8, 10%の各区, およ
水 960ml } び対照区
ねぎ10%, にんにく2%, みかんの皮の精油0.2%
(全重量に対する重量割合)の各区を設けた。隔日に攪

拌しながら約1カ月間熟成させた。

2) 測定項目

滴定酸度(N/10NaOH 滴定値), アミノ-N(フォルモール法), 細菌数(培地ブイヨン及び酵母エキス)ピタミンB₁(チオクロム螢光法), 等について測定した。

〔実験結果及び考察〕

1. 野菜類の抗菌性

1) 野菜類の抗菌性については、すでに1950年代から欧米各国において数多くの研究が行なわれている。ソ連においてもフィトンサイド(phytoncide)の研究は盛んである。これらの多くは天然に存在する有機物質(揮発成分, 酸性成分, 色素, 樹脂成分)の農薬としての意義, 植物間の生態的意義, 植物自体の調節的な見地から行なわれたもので、現在においてもその誘導体の検討が進められている。食品保存の立場からは、不安定な物質が多いことから包装の問題と相もなつて発展することと思われる。精油について芥田は、漬物への利用は考えられるが、高価なため意義の少ないことを指摘している。

野菜類に含まれる有機物質の抗菌性をもたらず静菌効果、あるいは殺菌効果は種々の因子を解析しなくてはならない大変厄介な問題であるが、ここでは単に栄養十分な培地を用い、微生物の増殖の有無から、増殖抑制物質存在の有無を調べる前記の方法を採用した。野菜類として、ピーマン、とうがらし、ねぎ、たまねぎ、にんにく、キャベツなどを選びこの他、ミカンの皮についても抗菌性を調べた。その一例を示せば第3図のとおりである。

にんにく、ねぎ、たまねぎなどは何れの菌株に対しても、増殖抑制作用が比較的高く、みかんの皮、しょうがにもその作用はみられるが低い。特にしょうがは菌株により異なった抑制作用を示した。ピーマン、キャベツなどは何れの菌株に対しても殆んど抑制作用を示さなかった。ぬか床に含まれる微生物群の懸濁液を用いた試験の場合も上記結果と同様の傾向が得られた。

また各々について相乗効果を調べた結果、ねぎあるいはにんにくとキャベツの間に若干認められるが、その他は何れも相乗効果は認められなかった。

2) ねぎとみかんの皮について各区分による増殖抑制効果を調べた結果、みかんの皮の場合、酸性区分、アルデヒド物質、フェノール類にその抗菌性が高く、中性物質は殆んどその効果が認められなかった。みかんの皮の精油は、その90%以上が中性区分(リモネン)で増殖抑制作用を示す物質が2~3含まれるが、その効果は低く、中性区分全体としては殆んどその効果がみられなかった。

ねぎの場合、水蒸気蒸溜をした精油区分に抗菌性が認

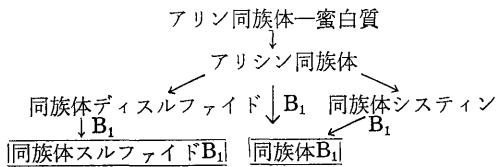
められた。これは主として、ディ・スルファイドによるものと考えられる。酒精抽出液で顕著にみられた抗菌性は、ペーパークロマトグラフィーの結果アリン誘導体であることを推定した。この化合物は不安定であり、水蒸気蒸溜あるいは、煮熟することにより容易にディ・スルファイドとなり抗菌性は顕著に低下する。この他、色素類、イオン交換樹脂吸着区分 (IRA 120, IRC 50) を薄層クロマトグラフィー、ペーパークロマトグラフィーで分画、その効果を調べたが、抗菌性の高いものは認められなかった。

なお、アリン誘導体の抗菌性については、かなり研究されているが、不安定な化合物であるためかその利用についてはあまり期待がされていない。

2. アリシン同族体とチアミン誘導体の検討

ねぎ類に含まれるアリシン及びその同族体は抗菌作用の他に B₁ と結合して栄養的效果を示すことが認められている。すなわち第2図に示す反応が知られ、活性、持続性の B₁ となる。

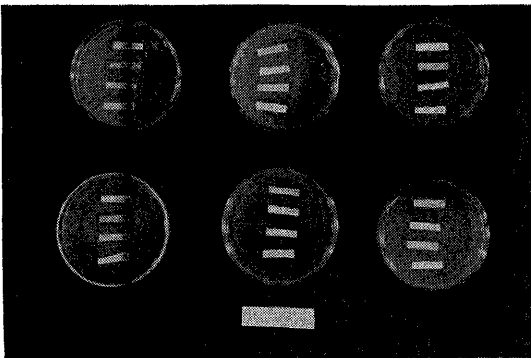
第2図 アリン同族体の反応



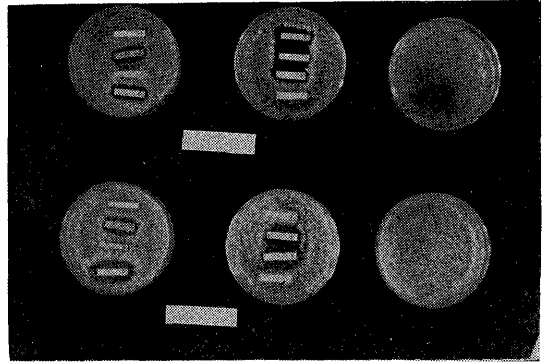
ねぎ抽出液におけるこの反応系を定性的に追試した。第4図は、TLCで展開した一例を示すものである。まず初めに、抽出液について展開溶媒①を用いてTLCを行なった結果 R_f 0.95 のメチル誘導体が最も多く、アリル、プロピルの誘導体のスポットは明らかでなく、その含量は低いと考えられる。次にこの抽出液を B₁、システインなどと反応し、展開溶媒②を用いてTLCを行

第3図 野菜類およびみかんの精油の抗菌性

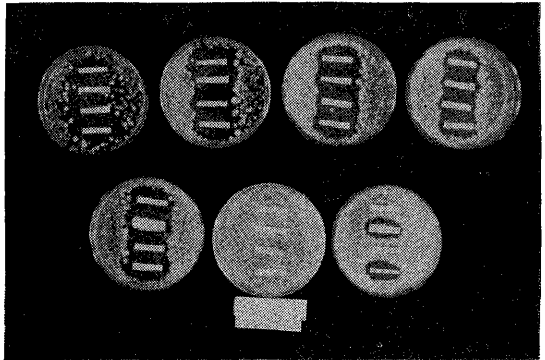
(1)



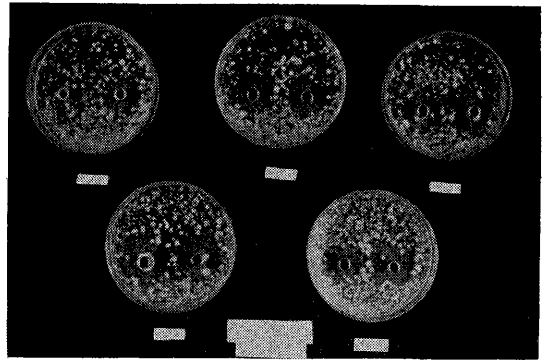
(2)



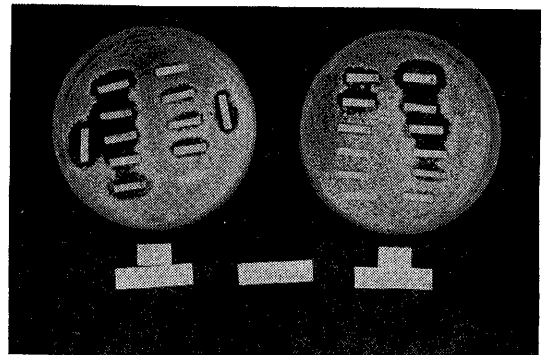
(3)



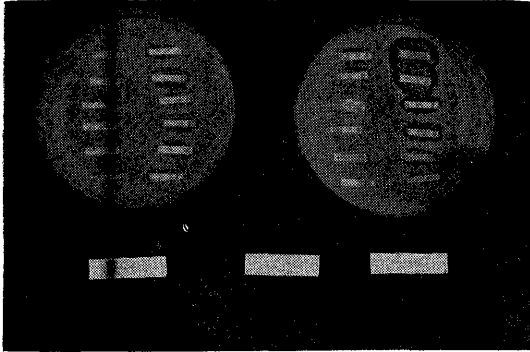
(4)



(5)



(6)



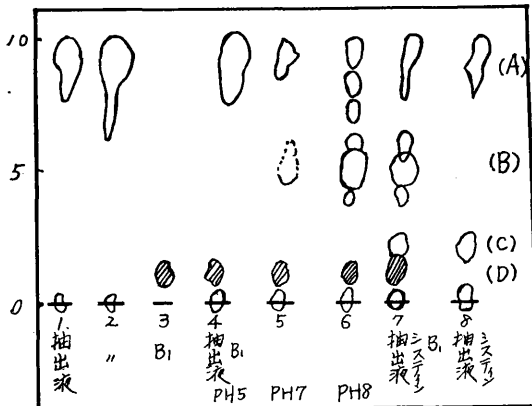
(1)~(3): 各種野菜類について乳酸菌, 枯草菌の増殖を検べた。
 (4): ねぎ薄層展開成分についてカップ法で枯草菌の増殖を検べた。
 (5)(6): ねぎおよびみかんの精油の薄層分画成分について枯草菌の増殖を検べた。

なった結果、反応液の pH 8 の場合にはそれぞれの誘導体の生成が認められた。反応液の pH 5 の場合は、その誘導体の生成が全く認められなく、pH 7 ではその生成がわずかに認められる程度であった。酒精またはエーテル抽出液を用いての実験は芳村等⁸⁾の得た結果と全く同様の結果を得た。

3. むか床による実験

農家の漬物は、一般に食塩含量が高く、漬物としての味に欠けその品質はあまり良好とはいえない。食塩含量の高すぎることから低食塩漬物の指導普及が行なわれているが、農家の側の理解が過ぎて、逆に低食塩過ぎる漬物があり、多量の酸が生成して歯切れの悪い食用にならないものとなっている。そこで、その地帯の気温に適した標準食塩濃度を設定しなければならない。しかしこのことは容易なことではない。たとえば、むか床の微生物

第4図 アリン同族体と B₁ 反応液の TLC



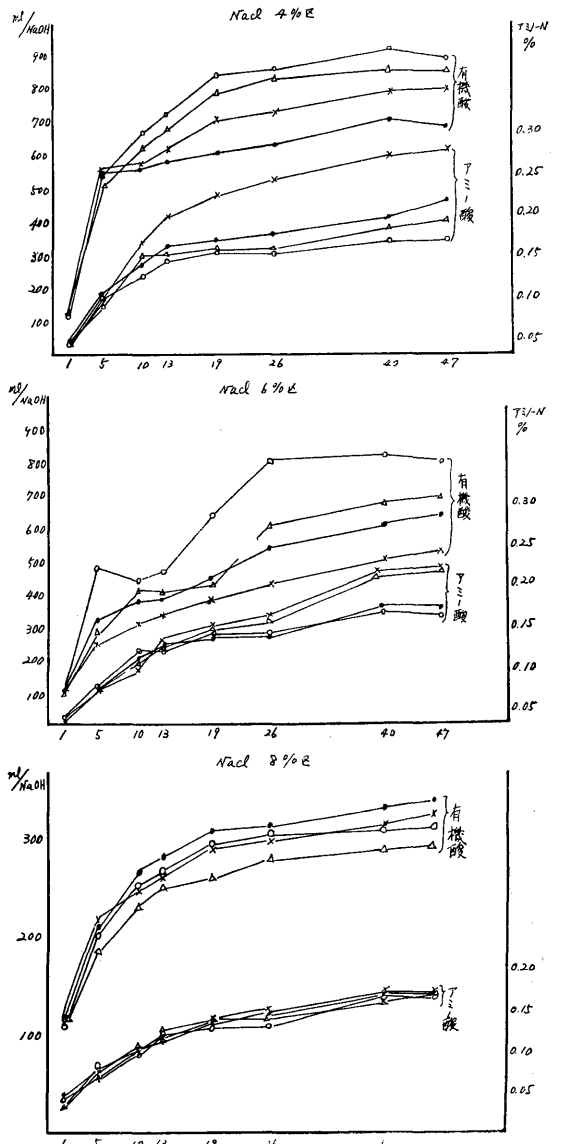
展開溶媒 1. メタノール飽和石油エーテル
 2~8. ブタノール, 酢酸, 酒精, 水 (4:1:1:10)
 A: アリン誘導体 B: B₁との結合体, シスチンとの結合体
 C: シスチン D: B₁

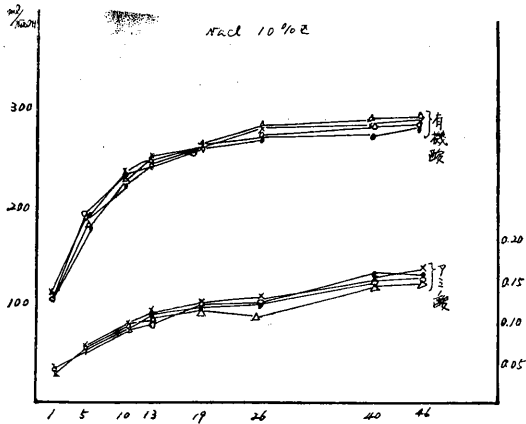
を食塩のみで調節するとすれば、その食塩濃度は高くならざるを得ない。防腐剤の添加も好ましくなく、このような条件のもとでの解決策の一つとして抗菌性をもつ野菜類の添加を試みた。すなわち、ねぎ、にんにくなどをぬか床に加え、ぬか床の熟成過程とその細菌数を調べた。その結果は第5図のとおりである。

なお、ねぎ、にんにくなどの添加量は、その抗菌性から推定して決めた。また、試験開始時に、熟成ぬか床を全重量に対して10%加えている。

食塩濃度4%における有機酸の生成はねぎが最も低く、次いでにんにく、みかんの精油の順であり、食塩濃度6%では、にんにく、ねぎ、みかんの精油の順で、若干熟成の傾向が異なっている。食塩濃度8、10%では、

第5図 有機酸及びアミノ酸生成量





一般に有機酸の生成は低く、対照との差はあまりみられない。

遊離アミノ酸の生成についてみると、食塩濃度4%ではにんにく、6%ではねぎとにんにくが若干高い傾向を示したが、その他は何れも対照区と殆んど同じ値を示した。

次に細菌数は、たとえば食塩濃度10%と4%の比較では、103~105個数の差を示した。

低食塩の場合、ねぎ、にんにくの添加は顕著な効果を示し、例えば食塩濃度4%では仕込後15日の乳酸菌数は、対照区 6.8×10^8 個数に対し、ねぎ、にんにく添加区は、それぞれ 1.6×10^5 、 1.7×10^5 個数であり、またみかんの精油の場合も 3.3×10^6 個数であり、いずれもかなりの効果が認められた。

食塩濃度8、10%では、にんにくを添加した場合に若干細菌数の低い傾向を示したが、その他は対照と比較して、その差が殆んど認められなかった。

また、ねぎ類に含まれるアリン誘導体とぬか床に含まれる B_1 との反応性の有無について、ぬか床の B_1 の消長を測定した。その結果は第1表のとおりである。対照区の B_1 はその熟成するのに従い増加の傾向を示し、これに対してねぎ

第1表 ぬか床中の B_1 の経時変化 B_1 γ/g

試料	経過日数			
	0	7	21	
対照区	食塩4%	18.5	20.1	21.5
	6	18.4	17.3	17.3
	8	18.6	18.3	17.0
	10	17.2	16.3	17.0
ねぎ10%区	食塩4%	20.6	14.1	12.4
	6	19.0	15.7	15.2
	8	20.0	16.5	16.0
	10	18.3	14.9	14.4
にんにく2%区	食塩4%	18.4	12.2	9.4
	6	20.0	13.5	13.2
	8	20.0	16.9	16.9
	10	19.3	13.8	13.5

し、これに対してねぎ添加区は4~8 γ と減少し、にんにく区は6~9 γ と減少した。この B_1 の減少傾向は、ぬか床の食塩濃度が4%の場合、特に著しかった。このことは、総 B_1 含量に変化のないことから、結合 B_1 が遊離型となるか、遊離 B_1 が新たな結合 B_1 を生成するのか、或いはねぎ、にんにく等に吸

着したかの何れかである。低食塩ぬか床では、その熟成が進行していることから、当然 B_1 は遊離型となり、また、ねぎ、にんにく等の添加量から考えて吸着による B_1 の減少とは考えられない。従って減少 B_1 の多くはねぎ類に含まれるアリン誘導体との結合 B_1 であることが推定できる。 B_1 がアリン誘導体の結合体となるならば、活性持続型の B_1 であり、栄養効果の増進の可能性も考えられる。

しかし、この結合体については十分な検討を加えていない。

ねぎ類の抗菌作用については、古くから知られ、1944~1950 Cavallito, Stoll 等によってその本態が明らかにされ、またこれら物質の菌種による抗菌力も調べられている。これに関連して精油及びその関連化合物の抗菌性については研究報告も多く、すぐれた総説も出ている。

また一方、生活の知恵として、オレンジ、ミカンの皮、ニンニク、たまねぎ等を漬物に加えたり、或いはこれらを利用した漬物もみられている。

そこでミカンの皮の精油と抗菌性の比較的高いむぎ類をぬか床に加え微生物の増殖作用を調節しようと試みたが、その効果はあまり期待できなかった。すなわち、高食塩のぬか床の熟成は対照との差は少なく、細菌数においても顕著な開きは認められなかった。しかしながら、低食塩の場合のぬか床の酸の生成、蛋白質からの遊離アミノ酸の生成に若干の抑制効果が認められた。

ぬか床にはかなりの種類の微生物が繁殖しているため、そのフローラをこれらのもので完全に調節することはかなり困難であることを認めた。

ぬか床の B_1 の消長は、ねぎ、にんにく等を加えることにより減少する傾向がみられ、このことは、ねぎ、にんにくに含有する含硫黄成分と B_1 との結合体の生成が考えられるが、その結合体については十分な結論を得ていない。

また、ねぎ、にんにく、みかんの精油等をぬか床に加えることは、当然、ぬか床の香り、熟成に影響を与え、この場合は好ましい傾向を示した。

その他、ぬか床のぬかには残留農薬の問題があり、たとえば水銀の場合、その含量は 0.39 ppm で、余り問題とはならないが、これら農薬の微生物による吸着、あるいは代謝様式などについても検討しておく必要がある。

要約

漬物の熟成調節は、一般に食塩濃度のみで行なわれ、その酸敗を防ぐため高濃度食塩となり易く、これが農家の食塩摂取量を高くしている要因の一つであることから、低食塩漬物の可能性について、ぬか床を用いて試験

を行なった。その結果

①ねぎ類は一般に抗菌性が高く、しょうがは菌種により異なった抗菌性を示し、ピーマン、キャベツなどは全く抗菌性を示さなかった。

②ねぎ、みかんの精油について、抗菌性を示す区分を調べた結果、ねぎは主として含硫黄化合物のアリン誘導体であり、みかんの精油は主として酸性区分であった。

③ねぎ、にんにく、みかんの精油をぬか床に加え、その熟成を調べた結果、ねぎ類は低食塩ぬか床で酸の生成を抑制する酸敗防止効果を示したが、みかんの精油はその効果が殆んど認められなかった。また、ぬか床のB₁は、ねぎ、にんにく等を加えることにより、その一部がこれら含硫黄化合物の誘導体となることを推定した。

引用文献

- 1) 西原つき他：生活科学 **5**, 1 (1960)
- 2) 支倉さつき他：栄養と食糧 **15**, 348 (1963)
- 2) 小崎道雄：日本農芸化学会大会講演要旨 65 (1961) 144 (1966)
- 4) 緒田原啓二, 有馬啓：化学と生物 **6**, 10 (1968)
- 5) 好井久雄, 中野政弘：醸酵工学 **34**, 348 (1956)
- 6) 実験農芸化学：p. 142. 朝倉書店 (昭36)
- 7) 芥田三郎：日本食品工業学会誌 **13**, 252 (1966)
- 8) 芳村勝夫：ビタミン **15**, 627~675 (1958)
- 9) C. J. Cavallito: J. Am. Chem. Soc. **66**, 1950 (1944)
- 10) A. Stoll, E. Seebeck: Experimentia **6**, 330 (1950)
- 11) L. V. D. Small et al.: J. Am. Chem. Soc. **69**, 1710 (1947)
- 12) 藤村豊：日衛誌 **18**, 402 (1964)

つけものをつくる人のための本です

漬物基礎講座 I 漬物の基礎知識 B5判

定価送料とも 900円

主な内容

漬物加工技術の歴史と今後	東京都農試	小川敏男
漬物の調味入門	宇都宮大学	前田安彦
漬物の微生物と分析法入門	山梨大学	中山大樹
漬物の色と着色入門	三栄化学	以倉肇
漬物の包装入門	愛知食工試	好井久雄
漬物の下漬鑑別法	木田商事	木田栄
その他漬物と漬物業の話など多数		

月刊誌 食品開発 月刊食品 発行 食品研究社 東京都文京区湯島1丁目9番14号 電話東京03-812-2412 振替東京93822番