

## 樹脂吸着法による低温塩蔵中の‘上干したくあん’の黄変抑制

誌名	鹿児島県農業試験場研究報告
ISSN	03888215
著者	田丸, 保夫 馬場, 透 下園, かおり 田之上, 隼雄
巻/号	19号
掲載ページ	p. 111-116
発行年月	1991年3月

# 樹脂吸着法による低温塩蔵中の‘上干したくあん’の黄変抑制

田丸保夫・馬場 透・下蘭かおり・田之上隼雄

## Retardation of Yellowing

on ‘Jyouboshi – Takuan’ with adsorbent during Low temperature salting.

Yasuo TAMARU, Toru BABA, Kaori SHIMOZONO, Hayao TANOUÉ

### 緒 言

ダイコンは、鹿児島県の主要畑作物の一つであり、その大部分は、漬物に加工されている。近年、‘新漬けたくあん’、‘上干したくあん’等長期塩蔵漬物の消費は、停滞もしくは下降の傾向にある。この原因は、栽培技術の向上により一年を通して新鮮な野菜が入手可能となり、漬物離れが起きたことも一因と考えられる。現実に素材の色、風味、テクスチャーを活かした低塩漬タイプ漬物の消費は、年々増加傾向にある。このような状況の中で本県産のダイコンを原料とする漬物の消費を増加させるためには、消費者の嗜好に適合した原料の特徴を活かした製品を開発する必要がある。

本県産の加工向けダイコンは、11月から1月上旬の短期間に収穫・加工されるものが大部分で、そのため浅漬タイプの製造期間は、限られたものとなる。一方、加工の大部分を占める長期塩蔵では、塩蔵中に発酵、褐変黄変等の現象を生じ、原料ダイコンの特徴が失われている。しかし、最近、低温塩蔵法および窒素ガス充填漬込み法等が実用化され、塩蔵時の低塩化、褐変の抑制に効果を示している。しかしながら、塩蔵中の黄変抑制効果はいずれの方法でも不十分であり、黄変が抑制されれば、消費者の嗜好に適合した製品が製造できるものと考えられる。

そこで本研究では、低温での塩蔵ダイコンの黄変抑制法の一つとして、黄変物質吸着剤の利用について検討を行った。

### 実験方法

#### 1. ダイコン

供試ダイコンは、額娃町産の‘干し理想’（タキイ種苗）を約2週間掛け干した乾燥ダイコンを用いた。

#### 2. 低温塩蔵と室温塩蔵

乾燥ダイコンの重量に対して8%の食塩を用いて塩蔵し、冷蔵区は2℃（±2℃）、室温区は、室内放置の条件で塩蔵を行い22週間貯蔵し、塩蔵開始後4、10、18、30、

58、92、104、152日目にサンプリングを行い色を測定した。尚、サンプリングは、漬け込み槽の上部から一定の深度の部分から行った。

#### 3. 樹脂吸着法を用いた黄変物質の除去

乾燥ダイコン50kgをすのこを敷いた80L容積の角ポリコンテナーに入れ、原料に対して6%の食塩を用い重石50kgをかけて塩蔵し、1日後に6%食塩水を添加した。

漬け液の循環は、漬け込みコンテナーの下部から漬け液をペリスタリックポンプを用いて吸引し、上部から返送する方法で行った。この区を対照区とし、試験区として循環漬液をカラムを通過させるカラム区を設けた。

カラムは、直径3cm×90cmのガラスカラムを用い流出部に1cmの脱脂綿、その直上にガラスビーズ5cmを充填し、さらにその上に三菱化成ダイイオンHP-20の樹脂を200ml（wet gel）充填し、流速1ml/minに調整し15週間循環させた。尚、充填樹脂は、6週目に交換した。

漬け液は、塩蔵開始から7日おきにサンプリングを行い、その度に420nmの吸光度、糖含量およびアスコルビン酸含量を測定した。

塩蔵たくあんは、漬け込み後9週目と15週目にサンプリングを行い、色、糖含量およびポリフェノール含量を測定した。

#### 4. 黄変物質除去のための吸着剤の選択

三菱化成ダイイオンHP-21、HP1MG、HP2MG、HP-20、HP-50、住友化成DuoliteS-861、オルガノアンバーライトIR-120B、IR-120（H'）、IRA-410、MB-2の10種類の樹脂をそれぞれ直径0.9cm×5.5cmのカラムに約3.5ml充填し、黄変した‘上干したくあん’漬け液5mlを添加し流速約1ml/minで通過させた。その後、全量が50mlになるまで水洗し、それぞれについて400nmの吸光度、還元糖含量、アミノ酸インデックスおよびポリフェノール含量を測定した。

#### 5. 分析方法

##### 1) 吸光度

漬け液について、400および420nmの吸光度を分光光度

計 (島津製作所 UV-200) で測定した。

2) 色

水洗後、タオルで水切りした、たくあんの中央部について表皮部および) 横断面部をそれぞれ色差計 (東京電色 TC-1) で測定しハンター色測値で示した。

3) 可溶性糖および還元糖

(1) 漬け液

漬け液の還元糖含量は、Somogyi Nelson法<sup>1)</sup>で定量し、漬け液 1 ml 中のグルコース含量として示した。

(2) たくあん

たくあんを細切後80%エタノール中で磨砕、口過後その口液をロータリーエバポレーターでエタノールを除去し適当に希釈したものを還元糖測定用試料とした。一方、その一部を取り最終濃度0.034Nとなるように0.2N-HClを加え、30分間加水分解し、中和後、測定範囲に入るように希釈し可溶性全糖測定試料とした。

還元糖および可溶性全糖は、Somogyi Nelson法で定量し、たくあん100gあたりのグルコース含量として示した。

4) ポリフェノール (フェノール試薬陽性物質)

(1) 漬け液

適当に希釈した漬け液をFolin ciocalteu法<sup>10)</sup>で定量し、漬け液 1 ml あたりのカフェー酸含量で示した。

(2) たくあん

たくあんを細切後、メタノール中で磨砕、口過後、その口液からロータリーエバポレーターでメタノールを除去後、Folin ciocalteu法で定量し、たくあん100gあたりのカフェー酸含量で示した。

5) アスコルビン酸

漬け液を適当に希釈しヒドラジン比色法 (50°C70分法<sup>2)</sup>) で定量し、漬け液 1 ml あたりのL-アスコルビン酸含量で示した。

6) アミノ酸インデックス

岩田ら<sup>3)</sup>の方法を用いカラム通過液 1 ml あたりのニンヒドリン反応陽性物質を570nmの吸光度で示した。

結果および考察

1. 低温塩蔵と室温塩蔵における変色の差異

図1に塩蔵たくあんのL値の変化を示した。L値の変化は、著者らが前報<sup>11)</sup>で示したように、その低下が褐変進行の指標となる値である。低温塩蔵品の表皮部のL値の変化を見ると58日目の時点まで漸減の傾向を示したがその後は、L値60程度で変化は認められなかった。一方、室温塩蔵品の表皮部のL値は、30日の時点までは、低温塩蔵品と比較すると低く、あまり変化は認められなかったが、その後徐々に低下し154日の時点では、52.5の値を示し褐変が認められた。

以上のことから、室温貯蔵区では、褐変が進行すること、低温塩蔵区では、褐変の進行が抑制されることが確認できた。

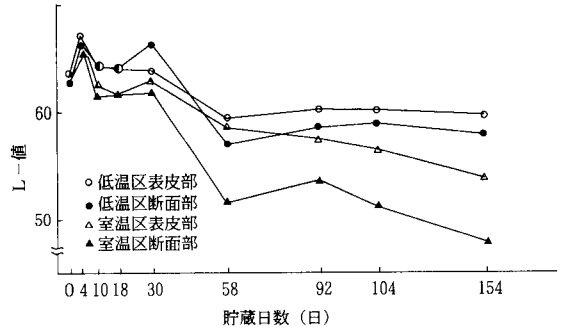


図1 低温および室温塩蔵下におけるたくあんのL値の経時変化

図2に塩蔵たくあんの黄変の指標となるb値の変化を示した。低温塩蔵たくあんの表皮部のb値は、30日目の時点までに15.6から21.2まで増加し、その後も漸増を続け154日目には、21.8の値を示した。一方、室温塩蔵区のb値は、低温区と同様に30日目まで急増し約22の値になった。この時点までは、低温区との差は、あまり見られなかったが、58日以後も増加を続け154日目には、23.8の値を示した。

低温塩蔵と室温塩蔵のどちらの場合にも30日目までの期間にb値が急増していることから、この初期のb値の増加は、低温、室温に共通して起こる変色であると考えられる。また、低温塩蔵区後期においてもb値の漸増が見られることから、低温塩蔵によって黄変が抑制できないことが判明した。

北村ら<sup>5)</sup>、前田ら<sup>6)</sup>、小沢ら<sup>7)</sup>は、ダイコン塩蔵中の黄変には、ダイコン根身中の4-メチルチオ-3-ブチニルグルコシノレート等からし油配糖体の酵素的加水分解によって生成するイソチオシアネート等からし油とポリフェノール成分が関与することを報告している。したが

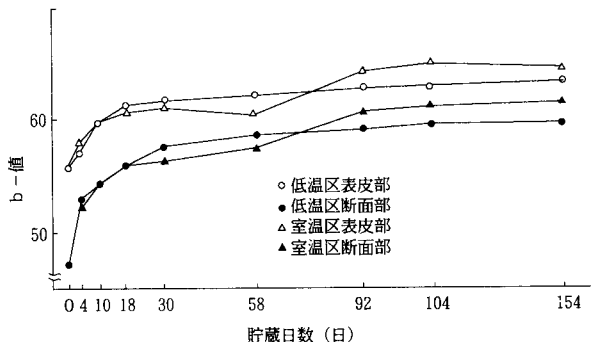


図2 低温および室温塩蔵下におけるたくあんのb値の経時変化

って黄変の初期反応が酵素反応によって引き起こされるとすると、初期の反応速度は、比較的速いものと考えられる。実際、筆者らの試験でも図2に見られるように塩蔵開始後の早い時期のたくあんの黄変の進行が早い。このことから、塩蔵中の黄変は、塩蔵開始後早い期間に塩および重しによって破壊された細胞内外で初期の酵素反応が進行し、黄変前駆物質が蓄積されるものと推測される。したがって、黄変を抑制するには、この初期反応を抑制することが重要と考えられるが、たくあんの酵素反応の抑制には、一般に行われている酵素活性の抑制法である、加熱処理や阻害剤の使用は、好ましくない。そこで、塩蔵中に蓄積される黄変物質もしくは黄変前駆物質を除去することにより、塩蔵中のたくあんの黄変が抑制されるのではないかと考えた。塩蔵中の漬け液とダイコン内部の成分は、塩蔵開始後、約1週間で平衡に達すると言われており、漬け液から黄変物質および前駆物質を除去することができれば、漬け込み槽全体の黄変物質レベルを低下させることが可能と考えられる。

漬け液から黄変物質を除去する際には、物質を吸着する樹脂もしくは薬品を用い沈殿物を形成する方法等が考えられるが、漬け液中への薬品や樹脂の投入は、たくあん製造段階での異物混入等の問題につながる可能性があるため、漬け液からの黄変物質の除去は、カラム法を用いた樹脂吸着法が適当と考えられた。

2. 黄変物質除去のための吸着剤の選択

吸着法による黄変物質の除去のために、10種の樹脂を用い黄変物質および他の成分の吸着について調査を行った。

表1に黄変した漬け液を各種吸着剤に添加後の色の变化および組成の変化を示した。漬け液の着色度の低下は、HP-21, Duolite S-861, HP2MG, HP1MG, HP-50, HP-20, IR-120 (H<sup>-</sup>) で認められ、それぞれ樹脂通過後の400mmの吸光度が、0.06, 0.04, 0.08, 0.09, 0.07, 0.04, 0.06の値を示し、漬け液からの黄変物質の除去が認められた。一方、その他の成分の吸着は、還元糖、ポリフェノールとも全樹脂間で差が認められなかった。アミノ酸インデックスは、IR-120 (H<sup>-</sup>) を通過させた漬け液では0であった。漬け液から黄変物質を除去する際に旨味成分であるアミノ酸や甜味成分の糖も同時に除去されると漬物の風味をそこなうため、IR-120 (H<sup>-</sup>) 樹脂の使用は、好ましくない。したがって、黄変物質の除去には、今回供試した樹脂のうち、HP-21, Duolite S-861, HP 2 MG, HP1MG, HP-50, HP-20が利用できるものと考えられた。この中で、HP-20は、食品工業において広く用いられており松尾<sup>7)</sup>らによって糖、アミノ酸、核酸、低分子ポリフェノールの一部、有機酸

等の親水性物質をほとんど吸着せず、疎水性の高い物質を吸着することが示されている。ダイコンの黄色物質もからし油類の複合体であるとするとその疎水性は高くHP-20に吸着されることが推測される。

表1 各種吸着樹脂による黄変物質及び他成分の吸着力

	吸光度 (400nm)	還元糖 (g/mℓ)	アミノ酸 インデックス	ポリフェノール (mg/mℓ)
原液	0.22	0.12	4.72	0.08
HP-21	0.06	0.12	5.15	0.06
MB-2	0.16	0.12	4.07	0.11
IR-120B	0.15	0.12	4.25	0.09
IRA-410	0.11	0.11	4.88	0.05
Duolite S-861	0.04	0.12	4.68	0.05
HP2MG	0.08	0.11	4.75	0.08
HP1MG	0.09	0.12	4.98	0.07
HP-50	0.07	0.12	4.74	0.06
IR-120 (H <sup>-</sup> )	0.06	0.12	0.00	0.06
HP-20	0.04	0.11	4.60	0.06

以上のことから、今回の黄変物質除去効果の認められた6種の樹脂のうち、他の成分の吸着が少ないというデータからHP-20を黄変物質吸着剤として供試した。

3. 上干したくあん塩蔵中の樹脂吸着法を用いた黄変物質の除去

HP-20樹脂を充填したカラムに漬け液を導入し、樹脂を通過した漬け液を漬け込み槽に返送する方法を用いて、漬け液から黄色物質を除去し、漬け込み槽の黄変物質量を低下させることによって、塩蔵たくあんの黄変抑制を試みた。

1) 漬け液の色および成分変化

図3に、塩蔵期間中の対照区およびカラム区での漬け液の420mmにおける吸光度の変化を示した。対照区での吸光度は、塩蔵期間が長くなるほど増加し、塩蔵開始後15週目には、0.78の値を示し、その色はややくすんだ黄色を呈していた。

一方、カラム区では、最初の2週間で420mmの吸光度が0.1まで若干増加したものの、その後は変化がみられなかった。

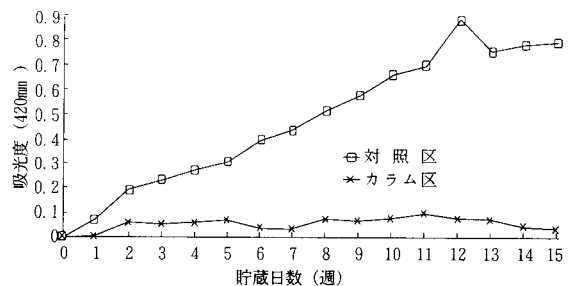


図3 HP-20樹脂を組み込んだ漬け込みシステムでの漬け液の色の経時変化

以上のことから、HP-20を用いたカラム区では、漬け液の黄色成分が効果的に除去されたが、吸光度0.1程度の黄色成分が塩蔵期間を通じて漬け液中に残存していた。

そこで、対照区の黄変の著しい漬け液をHP-20カラムに通し、その通過液中および樹脂に吸着した黄変物質をエタノールのステップワイズ法で溶出した結果を図4に示した。漬け液中の黄色物質の約16%がHP-20樹脂に吸着されなかった。また、樹脂に吸着された黄色物質は、溶離液のエタノール濃度が高くなるにつれて溶出量が多くなり、エタノール濃度30%で最高に達し、それ以上の濃度では、減少した。このことから、漬け液中には、疎水性の異なる種々の黄変物質が存在することが明らかとなった。また、HP-20樹脂に吸着されない疎水性の低い黄色物質は、経時的に疎水性を増し樹脂に吸着される物質に変化していくものと推察される。

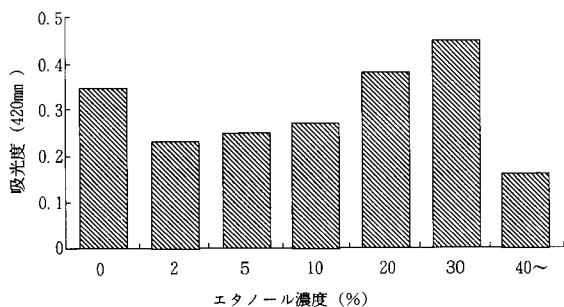


図4 HP-20樹脂に対する黄変物質の吸着とエタノール段階溶出法による溶出特性

次に漬け液中の黄変物質の生成に関して漬け液中の成分がどのように関与しているのかを明らかにするために、還元糖、アスコルビン酸、ポリフェノール含量の経時変化を測定した。

図5に糖含量の変化を示した。対照区、カラム区とも最初の5週目までは、糖含量が増加した。その後、対照

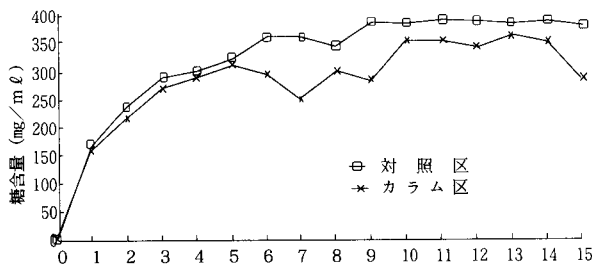


図5 HP-20樹脂充填カラムを組み込んだ漬け込みシステムでの漬け液の還元糖含量の経時変化

区では、約90mg/ml、カラム区では、約80mg/mlの含量で推移し、5週目以後、対照区の還元糖含量が約10mg/ml高かった。このことは、低温塩蔵においても若干のアミノカルボニル反応が生じ、生成した還元糖を含む褐変物質がHP-20樹脂に吸着されるものと予測される。

図6にアスコルビン酸含量の変化を示した。アスコルビン酸含量も還元糖含量と同様に5週目まで増加し、その後、減少した。アスコルビン酸含量は、還元糖とは異なり処理区間に差が認められなかった。

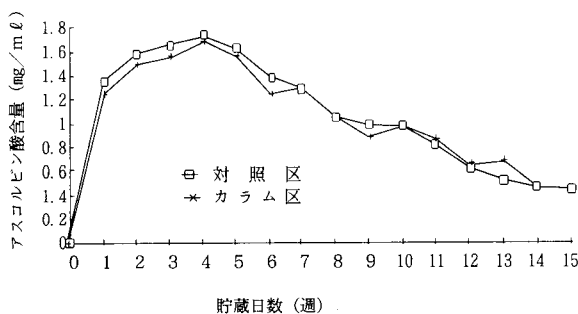


図6 HP-20樹脂充填カラムを組み込んだ漬け込みシステムでの漬け液のアスコルビン酸含量の経時変化

図7にポリフェノール含量の変化を示した。ポリフェノールも他の成分と同様に塩蔵開始後5週目まで増加し、その後、ほぼ一定量で推移した。対照区では最初の4週間で約5.6mg/mlまで増加し、その後、漸減傾向にあった。これと比較してカラム区では、塩蔵初期から対照区より約1mg/ml低く、中期から後期にかけては、3~3.5mg/ml低く経過した。筆者らが、ダイコンのポリフェノールをPeri<sup>®</sup>の方法で分画したところ、その70%がカフェ酸、クロロゲン酸で代表される単純フェノールの類であった。これらは、松尾らによってHP-20樹脂に吸着されることが示されている。今回、観察されたカラム区と対照区間の差は、イソチオシアネート等からし油類

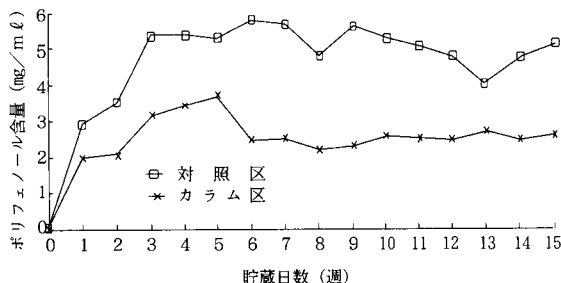


図7 HP-20樹脂充填カラムを組み込んだ漬け込みシステムでの漬け液中のポリフェノール含量の経時変化

と複合体を形成したポリフェノール成分がHP-20樹脂に吸着されたためと考えられた。

以上の結果から、塩蔵中の漬け液に浸出してきた黄変成分は、HP-20樹脂を充填したカラムを組み込んだ漬け液循環系により除去できることが明らかになった。

このように、漬け液をHP-20樹脂を通過させることにより塩蔵中の漬け込み槽の黄変成分の絶対量を低減できた。

2) 塩蔵たくあんの色および成分の変化

漬け液をHP-20樹脂を充填したカラムを通過させたときの塩蔵たくあんの黄変と成分の変化について調査した。

図8に塩蔵たくあんの表皮部および断面部のb値の変化を示した。表皮部のb値は、対照区では9、15週目とも21.4の値を示した。カラム区では、9週目で18.0、15週目で17.9であり、カラム区と対照区の間に約3の値の差が認められたが、塩蔵10週目以後の変化は、両区とも認められなかった。

断面部のb値の変化は、対照区は9週目に19.5、15週目に20.1の値を示した。一方、カラム区は9週目に13.0、15週目に13.5の値を示し、両区間で約7の差が認められた。

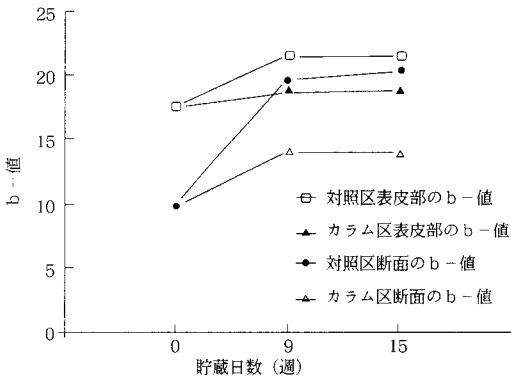


図8 HP-20充填カラムを組み込んだ漬け込みシステムでのたくあんのb値の経時変化

次に、漬け液中において経時変化の認められた還元糖、ポリフェノール量の変化を塩蔵たくあんについて測定した。

図9に乾燥ダイコンと塩蔵9週目および15週目の塩蔵ダイコンの還元糖含量を示した。塩蔵前の乾燥ダイコンでは、8.5%であったが、塩蔵後、カラム区、対照区ともに9週目まで減少し、それぞれ6%、6.5%の値を示し、その後変化はなかった。この両区における9週目までの減少は、ダイコンからの浸出によるものと考えられた。塩蔵たくあんも漬け液の場合と同様に、カラム区の還元糖含量が対照区と比較して低いことから、褐変成分に変化した糖が漬け液へ浸出しHP-20樹脂に吸着除去されたことが推測される。

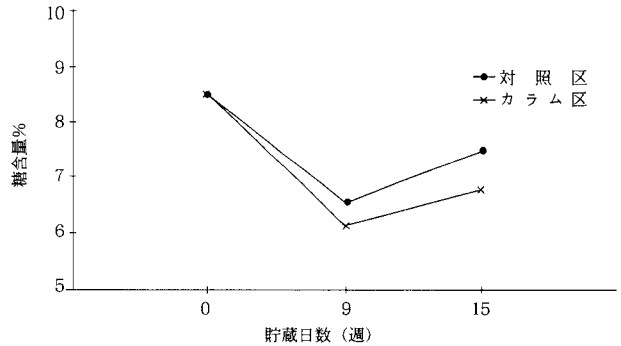


図9 HP-20樹脂充填カラムを組み込んだ漬け込みシステムでのたくあん中の糖含量の経時変化

図10にポリフェノール含量の変化を示した。乾燥ダイコンの40mg%が、塩蔵後対照区では、9週目に51mg%になり、その後、減少して40.6mg%になった。一方、カラム区では、塩蔵期間中含量は、9週目に33.8mg%、15週目には、26.5mg%に減少した。

この結果から、黄変に関連しているポリフェノールは漬け液と同様にイソチオシアネート等からし油類と複合体を形成し、HP-20樹脂に吸着可能な形態となった黄変成分が吸着除去されたものと推測された。

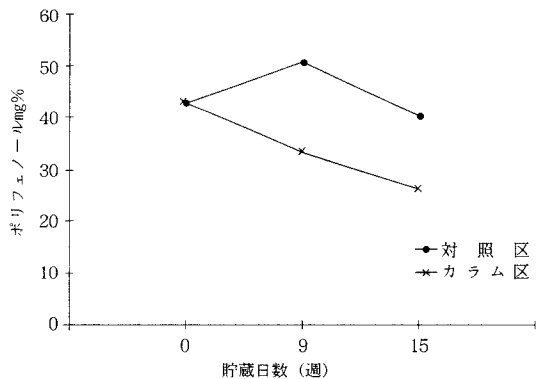


図10 HP-20樹脂充填カラムを組み込んだ漬け込みシステムでのたくあんのポリフェノール含量の経時変化

以上の結果から、低温塩蔵下において進行する黄変成分は、図11のフローチャートに示したように、塩および重しにより破壊されたダイコン細胞組織および漬け液中で、4-メチルチオ-3-ブチニルグルコシノレート等からし油配糖体が酵素的に加水分解を受けて生成したイソチオシアネート等からし油とポリフェノールが複合体を形成することにより疎水性が増し、HP-20樹脂に吸着可能な形態になると推定した。したがって、漬け液から疎水性の黄色成分を除去することにより、漬け液と成分的に平衡関係にある塩蔵たくあん内部の黄色成分の含量を低下させ、塩蔵たくあんの黄変を抑制できたものと考えら

れた。

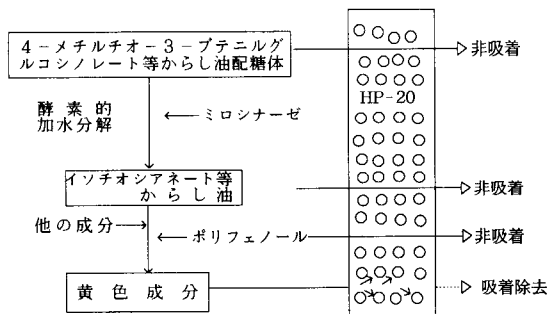


図11 低温塩蔵中の黄変発生と黄色物質の除去の推定機構

摘 要

本研究は、原料ダイコンの白色を保持した‘上干したくあん’を製造するために、低温塩蔵条件下での‘上干したくあん’の黄変の調査と小規模タンクでの黄色色素除去に関する吸着剤の効果を調査した。その結果は、以下のものであった。

- (1) 塩蔵中の黄変の抑制に低温 (-2°C ± 2°C) は、効果を示さなかった。
- (2) 10種類の吸着剤について漬液中の黄色色素吸着能を調べたところ、HP-20, HP-50, HP1MG, HP2MG および Duolite S-861 に吸着能が認められた。
- (3) 漬液循環システムを設けた小規模のタンク試験においてHP-20樹脂を充填したカラムの使用により漬液から黄変物質が除去され白色の‘上干したくあん’が得られた。

文 献

- (1) 福井作蔵：還元糖の定量法 生化学実験法1 (1981)
- (2) 伊藤三郎・沢井喜代美：ヒドラジン法によるビタミンC定量の時間短縮について 興津園試年報(果・加) 5, 60-20 (1969)
- (3) 岩田隆・杉浦弘隆・白幅啓一：葉付き包装によるエダマメの品質保持 園学雑 51(2)224-230 (1982)
- (4) 加藤司郎・関晶子・金内長司・中瀬崇：窒素ガス充填法による塩蔵大根液の乳酸菌フローラの消長 日食工誌, Vol. 36, No.5, 357-363 (1989)
- (5) 北村英三・加藤司郎・大島貞夫：ダイコンの塩蔵中に生成する黄色色素について 日食工誌, Vol. 28, No.9 (1981)
- (6) 前田安彦・小沢好夫・宇田靖：新鮮ダイコン中の黄変前駆物質および黄変に影響する因子 日食工誌 Vol. 29, No.9 (1982)
- (7) 松尾友明・高津友子・伊藤三郎：鹿大学術報 No.33 21~28 (1983)
- (8) 小沢好夫・宇田靖・前田安彦：ダイコンの黄変について 日本農芸化学会発表要旨集 (1984)
- (9) C.Peri, C.Pompei: Estimation of different phenolic groups in vegetables extracts. Phytochem. Vol.10 (1971)
- (10) V.L.Singleton and J.A.Rossi, Jr. Am. J. Enol. Viticult 16, 144 (1965)
- (11) 田丸保夫・馬場透・河野利治・田之上隼雄：‘上干したくあん’の褐変発現要因の解明とその抑制法 鹿農報 Vol.16 39~45 (1988)

Summary

The purpose of this study is to produce ‘Jyouboshi-Takuan’ with analogous to the color of fresh radish. Investigations were made on the yellowing color of ‘Jyouboshi-Takuan’ during salting treatment under low temperature condition. The effects of adsorbents to remove the yellow pigments were examined in small scale tank by the low temperature salting system. The results are as follows.

- (1) The low temperature (-2°C ± 2°C) was not effective to reduce the yellowing color during salting.
- (2) Ten adsorbents were evaluated in their adsorptive power of yellowing pigments in salting solution. Among them, HP-20, HP-50, HP1MG, HP2MG and Duolite S-861 were found effective.
- (3) White colored ‘Jyouboshi-Takuan’ was obtained by the use of HP-20 colomun which was highly effective to remove the yellowing components in the solution, in a small scale tank with a cicurating solution system.