

---

---

# 助成研究報告書

---

---

プロジェクト研究

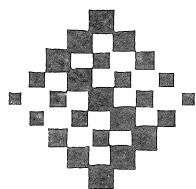
(1990-1991)

共存成分を異にする食塩の食品科学的研究

Food Scientific Study of Salt with Various Inorganic Components

The Salt Science Research Foundation

Project Research Report



財団法人ソルト・サイエンス研究財団



# 共存成分を異にする食塩の食品科学的研究

## 研究代表

東京農業大学農学部

川端 晶子

## 研究組織

所 属	氏 名
東京農業大学	川端 晶子
女子栄養大学	松本 仲子
お茶の水女子大学	荒川 信彦
岐阜女子大学	田名部尚子
名古屋女子大学	大羽 和子
広島大学	田村 咲江
宇都宮大学	前田 安彦

# 共存成分を異にする食塩の食品科学的研究

## 目 次

### A. 呈味性グループ

- 共存成分を異にする食塩の呈味性に関する研究 ..... 1  
松本 伸子 (女子栄養大学)

### B. 調理グループ

- 米飯の組織構造と食味特性に及ぼす食塩の影響 ..... 33  
川端 晶子 (東京農業大学)
- 野菜の煮熟軟化に及ぼす「共存成分を異にする食塩」並びに各種塩類の影響 .... 57  
田村 咲江 (広島大学)
- 卵のたんぱく質に対する食塩の効果 ..... 99  
田名部 尚子 (岐阜女子大学)

### C. 食品品質グループ

- 食肉加工品の品質に及ぼす共存成分の異なる食塩の影響 ..... 127  
荒川 信彦 (お茶の水女子大学)
- 魚肉すり身の品質に及ぼす食塩の影響 ..... 149  
大羽 和子 (名古屋女子大学)
- 漬物の味覚・発酵・変色に対する食塩の影響 ..... 171  
前田 安彦 (宇都宮大学)

## 共存物質を異にする食塩の呈味性に関する研究

松本 伸子（女子栄養大学）

川嶋かほる（埼玉大学）

赤羽 ひろ（関東学院女子短期大学）

澤山 茂（東京農業大学）

近年、健康・食事への関心が高まり、最も基本的な調味料である食用塩についても、天塩や乳清塩など食塩とは共存成分を異にする各種食用塩が市販されるようになってきた。これらの食用塩は、食塩とは異なった呈味を持つと評価されており、この呈味性の差異はミネラルをはじめとする微量成分の存在の相違に由来すると考えられる。そこで市販の食用塩を参考に共存微量成分の種類や量を考えて調整したモデル系試料と高純度食塩、海水塩を模した食塩、にがり高濃度塩を応用試料として官能検査を行い、味質や味強度の変化等について検討した。

### I モデル試料系による試験

#### 1. 研究目的

各種市販食用塩の元素組成と官能検査によって求めた呈味性の特徴と関連を検討し、更に共存微量成分の種類、含有量、構成比が異なるアディクションテスト・モデル試料系の呈味性を検討することを通して、食用塩中の微量成分と呈味性との関係を明らかにすることを目的とした。

#### 2. 研究方法

##### 2.1. 試料

##### 2.1.1. 市販食用塩

使用した市販食用塩は、赤穂の天塩（赤穂化成株式会社）、バランス塩（中外製薬株式会社）、瀬戸のほんじお（味の素株式会社）、精製岩塩（ジョンワイリントスコ株式会社）、および伯方の塩（伯方塩業株式会社）の5種である。このうち、赤穂の天塩、瀬戸の天塩および伯方の塩は、「にがり」を添加した食用塩であり広く一般に流通しているものである。精製岩塩はレストラン等で業務用に使用されているものである。バランス塩は、乳清を使用しており、減塩の目的で使用されている食用塩である。これらの市販食用塩とともに、日本たばこ産業株式会社より供与された高純度食塩（供与塩No.1）海水塩を模した食塩（供与塩No.2）およびにがり高濃度塩（供与塩No.3）も比較のために使用した。これらの食用塩の成分組成をTable 1に示した。

これら食用塩を試料とし、NaCl濃度が0.12Mとなるような水溶液として使用した。なお瀬戸のほんじおおよびバランス塩はKCl 含量が高いため、NaCl濃度を0.12Mとすると全体

濃度が高くなるので、KCl + NaCl濃度が0.12Mとなる試料（瀬戸のほんじお2、バランス塩2）も使用した。

### 2.1.2. アディクションテスト・モデル試料

NaCl、MgCl<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、MgSO<sub>4</sub>・6H<sub>2</sub>O、CaSO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>OおよびKCl はいずれも試薬特級、和光純薬工業株式会社製を用いた。

Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、MgCl<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>OおよびMgSO<sub>4</sub>・6H<sub>2</sub>O、CaSO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>O、KCl を用いてTable 2に示す三水準の濃度を設定し、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、のうちの一種、二種または三種の組合せでNaCl水溶液に添加した。濃度水準を含め組合せは63通りである。用いた三水準の濃度のうち、一番低い濃度が海水塩中の濃度にほぼ相当する。また、3種すべてを一番高い濃度で添加した際にも、試料濃度が等張濃度を超えないように計画された。なお、Mg<sup>2+</sup>については、MgCl<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>OおよびMgSO<sub>4</sub>・6H<sub>2</sub>Oを海水塩を例とし、モル比で10:3の割合で混合して用いた。

## 2.2. 方法

### 2.2.1. 官能検査

官能検査は採点法<sup>1)</sup> (Scoring method) を用い、呈味プロフィールを求める方法で行った。呈味描写に用いた形容語対は、塩味、苦味、旨味、渋味、後味、くどさ、金属味、まろやかさの8対で、評価は非常に弱い～非常に強い、非常に悪い～非常に良いなど、-3～+3の7段階とした。試験方法は、0.12M NaCl水溶液を対照基準におき、すべての試料を対照との比較で評価させた。供試は90ml容プラスチックカップを用い、室温で行った。Table 3に使用した官能検査用紙を示した。パネルは訓練された男性10名女性14名の計24名を用いた。

### 2.2.2. 結果の解析

各評価項目評点は、t-検定およびSchefféの対比較法・芳賀の変法<sup>2)</sup>（以下芳賀の変法と略す）を用いて有意差検定を行った。またアディクションテスト・モデル試料の解析には、クラスター分析<sup>3)</sup>の手法を用いた。

## 3. 研究結果および考察

### 3.1 市販食用塩の呈味性

Table 4に、市販食用塩の呈味性について、芳賀の変法を用いて評価項目の平均評点を検定した結果を示した。また、供与塩、各種市販食用塩の平均評点をレーダーチャートで表し、Fig. 1に示した。なお、呈味性の描写に用いた形容語対のうち「旨味」の平均評点には全く有意差が認められなかったことから、各種イオンの影響をうけることが少ない味、あるいはこれらの試料の呈味性にはほとんど関与しない味であろうと考えられたため以下の考察から省略している。

赤穂の天塩は「くどさ」が弱く、ソフトな「まろやかさ」を呈し、バランス塩1は「渋味」、「くどさ」が強く、「後味」が悪く、「まろやかさ」がないという評価が得られた。

供与塩については、No.2は「塩味」が弱く、ソフトな「まろやかさ」であると評価された。

以上のように、これらの市販食用塩は呈味性がそれぞれ異なることが判明した。そこで、共存物質すなわち各種イオンの種類と濃度を異にする食塩の呈味性の相違を明らかにするために、以下のモデル溶液を調製して検討した。

### 3.2. アディクションテスト・モデル溶液の呈味性

#### 3.2.1. 一および二成分系モデル溶液の呈味性

Table 5に、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ および $K^+$ の単独溶液呈味性を対照基準に蒸留水を用いて評価させ、平均評点をt検定した結果を示した。「渋味、まろやかさ」の項目では有意差は認められなかった。また、芳賀の変法で検定した結果をTable 6に示したが、 $Mg^{2+}$ 単独では「塩味、くどさ、金属味」が強く、「後味」が悪く評価され、 $Ca^{2+}$ 単独では「苦味、くどさ」が強く、「後味」が悪く評価された。しかし $K^+$ 単独では評価項目に有意差は認められなかった。

次に、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ および $K^+$ の各濃度を变化させた系列を調製し、Table 7～10に示した。いずれも対照基準に0.12MのNaCl溶液を用いて評価させた結果である。各イオンの濃度は、濃度の高い方からL、M、Sの記号で示した。

Table 7の系列は、単独イオンの影響を検討した結果であるが、 $Mg^{2+}$ 添加試料はNaClと比較すると「塩味、苦味、渋味、くどさ」が弱まるが、 $Ca^{2+}$ 添加試料はNaClと比較すると「苦味、渋味」が弱まり、低濃度では「まろやかさ」が弱まると評価された。一方、 $K^+$ 濃度が高いと「後味」が悪くなった。

Table 8の系列は、 $Mg^{2+}$ および $Ca^{2+}$ の濃度を变化させた混合系である。 $Mg^{2+}$ に $Ca^{2+}$ の濃度を添加すると呈味性が変化し、とくにLL、LM、MM、SSの組合せで有意差が認められた。

Table 9の系列は、 $Mg^{2+}$ および $K^+$ の濃度を变化させた混合系である。 $Mg^{2+}$ の添加が高い濃度でさらに $K^+$ が添加されると「塩味、苦味、渋味、くどさ」などが弱まる傾向を示した(LL、LM、LS、MM、MS)。また、Table 7によると $Mg^{2+}$ が低濃度でもこれらの呈味が弱まる傾向が認められたが、 $K^+$ が添加されるとこの傾向が緩和された。しかし、2つのイオンの量とバランスで複雑な呈味性の変化を示しているものと考えられる。

Table 10の系列は、 $Ca^{2+}$ および $K^+$ の濃度を变化させた混合系である。 $Ca^{2+}$ および $K^+$ の添加濃度が高いと「苦味、渋味、くどさ」が弱められる傾向であったが、中、低濃度添加では呈味性の変化は顕著に示されなかった。Table 7において $K^+$ の単独添加効果は「後味」が悪いという評価を得たが、Table 9および10からわかるように $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ の混合添加でその効果が解消されている。

#### 3.2.2. 三成分系モデル溶液の呈味性

Table 11に $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ および $K^+$ の三成分系モデル溶液の呈味性の結果を示した。 $Mg^{2+}$ の濃度が高い系列は「塩味」を弱める傾向(LMM、LSM、LSS)を示し、また「苦

味」が弱まる傾向（LLM、LMM）についてはTable 7と同様に $Mg^{2+}$ の影響であろうと考えられる。「渋味」を弱めるのは $Mg^{2+}$ が中濃度で $Ca^{2+}$ 濃度が高い系列（MLL、MLM、MLS）において、「くどさ」を弱めるのは $Mg^{2+}$ が高濃度で $Ca^{2+}$ が低濃度の系列（LSL、LSM、LSS）において、「まろやかさ」を強めるのは $Mg^{2+}$ が中濃度で $Ca^{2+}$ が高濃度の系列（MLL、MLM、MLS）であり、それぞれ有意差が認められた。

次に、これらの呈味性の相違を確認するために、多変量解析の手法の1つであるクラスター分析を行った。すなわち、各評価項目の平均評点を原データとし、データを標準化した後、距離として標準ユークリッド平方距離、分類方法は最長距離法を用いて算出し、そのデンドログラムをFig. 2に示した。

仮に距離30で切断した場合、Aグループで特徴のあるクラスターには「金属味」が弱まるクラスター（SL S、LML）および「まろやかさ」が強まるクラスター（LMS、SLL、MML）が含まれている。しかし、Aグループは呈味性においてNaCl溶液の間に全く有意差が認められないもの（LLL、MMS、MSL、MSM）をはじめ、全般に有意差がなく、NaClの呈味性に最も近いグループと解釈された。Fig. 3に評価平均のレーダーチャートを示した。

Bグループには「渋味」が弱まる傾向を示すクラスター（SSS、MSS）、それぞれのイオンが中濃度または低濃度で「苦味」を弱めるクラスター（SMS、SMM、SSM、LMM、MMM）が含まれている。Fig. 4に評価平均のレーダーチャートを示した。

Cグループには「塩味」が弱まる傾向を示すクラスター（LMM、LSM、LSS、MLS、MSS、SSL）、「苦味」が弱まる傾向を示すクラスター（LMM、LSS、MLS、MSS、SSL）、「渋味」が弱まる傾向を示すクラスター（LSM、LSS、MLL、MLM、MLS、MSS、SSL、SSS）、「後味」が良くなる傾向を示すクラスター（MLM、MLS）、「くどさ」が弱まる傾向を示すクラスター（LSM、LSS、MLL、MLM、MLS、SSL）および「まろやかさ」が強まるクラスター（LSM、MLL、MLM、MLS、SSL）が含まれている。Fig. 5に評価平均のレーダーチャートを示した。純粋なNaClに比較して「塩味、苦味、渋味」が弱まり、「後味」がよくなり、「まろやかさ」が増すグループといえよう。

三成分系モデル溶液の呈味性に市販食用塩をあてはめてみると、赤穂の天塩、供与塩No. 3および伯方の塩がAグループに含まれ、「金属味」が弱く、「まろやかさ」がある呈味性と推察された。Bグループには、瀬戸のほんじお2、原塩および供与塩No. 2が含まれており、「渋味、苦味」が弱い呈味性と推察された。Cグループに属する市販食用塩はなかったが、このグループは「渋味、くどさ」が弱く、「まろやかさ」があり、最も呈味性でバランスがとれているグループと推察された。しかし、バランス塩2種は、非常に特異的なクラスターとして分類され、呈味性が他の食塩と全く異なっていることが示された。これはTable 4で「後味」が悪く、「くどさ」が強い傾向を示したことに起因しているもの



と思われた。本研究条件の中では、呈味上望ましいと考えられたイオンの組合せは、塩味を弱めることなく、まろやかで後味もよいとされたMLM、すなわち $Mg^{2+} 1.5 \times 10^{-2}$ 、 $Ca^{2+} 1.0 \times 10^{-2}$ 、 $K^+ 0.5 \times 10^{-2}$ をNaCl溶液に添加したものであった。

以上のことから食塩の呈味性は、NaClと共存する各種イオン種類と濃度およびそれらのバランスによって変化することが認められた。

## 文 献

- 1) 佐藤 信：統計的官能検査法，日科技連，p. 169 東京(1985)
- 2) 芳賀芳郎：「Schefféの方法の変形」，日科技連官能検査研究会資料，R-44(1962)
- 3) 奥野忠一、芳賀芳郎、矢島敬二、奥野千枝子、橋本茂司、古河陽子：続多変量解析法，日科技連：p. 207 東京(1976)

## II. 応用試料による試験

### 1. 研究目的

塩化ナトリウムの純度の高い食塩と、塩化ナトリウムにニガリ成分を加えた海水塩に近い食塩及び、ニガリ成分を海水塩の2倍量とした食塩の3種を試料として、その呈味性を主として味強度と味質の面から明らかにすることを目的とした。味強度の面からは、試料塩の刺激閾の測定、塩化ナトリウムの純度の高い食塩に対する他の食塩の主観的等価刺激の測定及び、試飲温度の違いによる味強度の変化について、また味質の面からは塩化マグネシウム・塩化カルシウム・塩化カリウムなどの添加と味質の変化について検討した。

### 2. 研究方法

#### 2.1 味強度の測定

##### 2.1.1 閾値の測定

試料食塩のそれぞれについて、極限法と標準試料として蒸留水をおいた恒常法の2法によって閾値を測定した。極限法、恒常法ともに試料の提示方法を除いては、試料、パネル等は同じである。試験に供した試料食塩はTable 12の通りで、試料の調製には蒸留水を使用した。以下本報では、塩化ナトリウム含量99.64%のものを供与塩No. 1、98.13%のものを供与塩No. 2、96.61%のものを供与塩No. 3と称する。試料の供試温度は $18 \pm 2^{\circ}C$ 、試料は100ml入り透明プラスチック容器に50ml入れて提示し、パネルにはこの試料を約10ml口に含んでよく味わったあと、出来るだけ飲み込んで判断を下すように指示した。パネルは五味

識別テスト<sup>1)</sup> 食塩濃度差弁別テスト<sup>2)</sup> を行い、いずれにおいても誤ちがなかった18～19才の女子栄養大学女子学生20名を選抜して構成した。

極限法については試料は濃度差0.03%、濃度範囲は0.03～0.30%の10段階とし、上昇系列と下降系列の2系列を設定して試験に供した。標準刺激は用いていない。

恒常法については試料はMirian<sup>3)</sup>の方法を参考に、0.03～0.28%の濃度を12段階に設定した。12個の各試料は標準刺激と対にし、各対はランダムに提示した。

### 2.1.2 主観的等価刺激の測定

供与塩No.1に対する供与塩No.2、供与塩No.3の主観的等価刺激をTable13に示す濃度に従って極限法により測定した。

標準刺激は供与塩No.1の0.5、1.0、1.5、2.0%溶液とし、供与塩No.2、供与塩No.3については予備テストにより0.02%濃度差でも弁別可能と思われたが、本試験では0.02%濃度差のほかに0.03%濃度差についても試験した。パネル、試験方法等は閾値測定の場合と同じである。

### 2.1.3 試飲温度を変えたときの味強度の測定

試験溶液の試飲温度を10℃、20℃、40℃、80℃に変化させ、各温度における味の強度を比較した。

試験溶液は供与塩No.1、供与塩No.2、供与塩No.3を各0.6%濃度に調製し、10～40℃については各温度を維持した状態で検査に供し、70℃については80℃で供し70℃で試飲した。テストの方法は20℃を基準試料、その他を比較試料とし、20℃溶液にくらべて他温度の試料の味の強弱を判定させた。判定は、非常に弱い-3、同じ0、非常に強い+3の7段階の評点法を用い、パネルは女子栄養大学調理学研究室職員20～50才代の女性10名で構成した。

## 2.2 味質の測定

### 2.2.1 試料食塩の評点法による味質評価

供与塩No.1、供与塩No.2、供与塩No.3の0.3、0.6、0.9、1.2、1.5%各濃度溶液について評点法により味質を評価した。試験に使用した質問表はTable 14の通りである。味強度を示す尺度は非常に弱い(-3) -非常に強い(+3)とし、すっきりさについては非常にすっきりしていない(-3) -非常にすっきりしている(+3)、まろやかさについては非常にまろやかでない(-3) -非常にまろやかである(+3)の7段階に評価した。試料の提示は1回に1試料と決め、試料は100ml入り透明プラスチック容器に約50ml入れて供し、試飲量、試飲回数などについては、パネルメンバーの自由にまかせた。パネルは女子栄養大学学生及び調理学研究室の職員で18～25歳の女性35名で構成したが、特に味覚

テストは行っていない。

## 2.2.2 塩化ナトリウムにマグネシウム、カルシウム、カリウムを添加した試料塩の評点法による味質評価

塩化ナトリウムにマグネシウム、カルシウム、カリウムを添加したときの味質の変化を塩化ナトリウムと塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化カリウムの混合比を変えた試料を作り、評点法により検討した。混合の割合は塩化ナトリウム 0、2、4、6、8、10 に対して塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化カリウムを10、8、6、4、2、0の割合で合わせ、これらのうちから予備試験によって、味質の変化が明瞭かつ試飲しやすい混合比のもの、及び刺激強度がほぼ等しく感じられる混合比のものを選び、前者としては塩化ナトリウム6に対して、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化カリウムをそれぞれ4の比で混合したもの、後者としては塩化ナトリウム4・塩化マグネシウム6、塩化ナトリウム6・塩化カルシウム4、塩化ナトリウム6・塩化カリウム4の比で混合したものを合したものを選んで試料とした。塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化カリウムはいずれも和光純薬の特級品を使用し、溶解のための水及び標準試料としては蒸留水を用いた。試験方法、パネルについては試料食塩の評点法による味質評価の場合と同じである。

## 3. 研究結果及び考察

### 1) 味強度の測定結果

閾値の測定結果については極限法によって得られたデータは常法によって処理し、その結果供与塩No.1の閾値は0.094%、供与塩No.2は0.128%、供与塩No.3は0.132%と、塩化ナトリウム含量が高いものほど閾値が低くなる傾向がみられた。

恒常法によって得られたデータは正規確率紙にプロットして推定値を求めた。

供与塩No.1食塩の閾値は0.128%、供与塩No.2は0.133%、供与塩No.3は0.170%で、極限法で得られた閾値に比較するとほぼ1.3倍の値であったが、塩化ナトリウム含量が高いほど閾値が低い点については、極限法で得られた結果と一致した。

塩化ナトリウムの閾値についてはC. Pfaffmanが諸研究者が発表した閾値のメディアンを求めたものとして0.25%<sup>4)</sup>三村は男子0.297%、女子0.288%<sup>5)</sup>山口は0.0057%<sup>6)</sup>等の諸数値を報告しており、測定条件等によって数値にかなりの幅がみられる。

主観的等価刺激の測定結果については極限法によって得られた主観的等価刺激のデータは常法に従って処理した。

0.02%濃度差の結果は、供与塩No.2については、供与塩No.1の0.5%に対する主観的等価刺激は0.52%、1.0%では1.02%、1.5%では1.53%、2.0%では2.06%、供与塩No.2につい

ては供与塩No.1の0.5%では0.52%、1.0%では1.05%、1.5%では1.56%、2.0%では2.08%であり、0.03%濃度差の結果は、供与塩No.2については、供与塩No.1の0.5%では0.50%、1.0%では1.02%、1.5%では1.52%、2.0%では2.03%、供与塩No.3については、0.5%では0.52%、1.0%では1.05%、1.5%では1.56%、2.0%では2.07%であった。

0.02%濃度差、0.03%濃度差による試験結果から判断して供与塩No.1に対する供与塩No.2、供与塩No.3の主観的等価刺激は供与塩No.2の場合供与塩No.1の0.5%濃度に対しては0.50%、1.0%では1.02%、1.5%では1.53%、2%では2.05%、供与塩No.3の場合供与塩No.1の0.5%濃度に対しては0.52%、1.0%では1.05%、1.5%では1.56%、2.0%では2.07%とすることができ、この結果をFig. 6に示した。供与塩No.2は供与塩No.1を1としたとき0.98の鹹味強度、供与塩No.3は0.96の鹹味強度となり、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化カリウムなどの共存成分が本試験に使用した試料塩の混入割合の場合、鹹味強度は塩化ナトリウムの含有率にほぼ一致する結果となった。

試飲温度を変えたときの味強度を比較した結果については、試飲温度を変えて各食塩の鹹味強度を比較した結果はFig. 7に示す通りで、供与塩No.1、供与塩No.2、供与塩No.3溶液共に同じ傾向を示し、20℃にくらべて10℃はやや弱い、40℃は同じ～やや強い、80℃はほぼ同じ強さであると判断された。

試飲温度と食塩の鹹味強度の関係については清水ら<sup>7)</sup>の40℃付近での強度が最も強く、それより低温、高温においては強度が弱まるとする報告があり、本研究においても同様の結果が得られた。

## 2) 味質の測定結果

試料食塩の評点法による味質評価については15の形容語の得点を基にOsgoodのD値の算出、平均値の差の検定及び主成分分析を行って各試料食塩間の味質を検討した。

各食塩の0.3%、0.9%、1.5%濃度におけるイメージプロフィールを描いたが、Fig. 8には試飲しやすく、味が明瞭であった0.9%のプロフィールを示した。OsgoodのD値は0.3%濃度においては、供与塩No.1－供与塩No.2間は1.82、供与塩No.1－供与塩No.3間は2.06、供与塩No.2－供与塩No.3間は1.61、0.9%濃度においては供与塩No.1－供与塩No.2間は2.32、供与塩No.1－供与塩No.3間は2.34、供与塩No.2－供与塩No.3間は1.35、1.5%濃度においては供与塩No.1－供与塩No.2間は2.38、供与塩No.1－供与塩No.3間は2.61、供与塩No.2－供与塩No.3間は1.42であった。この結果から供与塩No.1は供与塩No.2及び供与塩No.3との類似性が低く、供与塩No.2と供与塩No.3間の類似性が高い傾向がみられた。

各食塩の、形容語における得点の平均値の差を検定した結果は供与塩No.2、供与塩No.3は供与塩No.1に比べて基本的な味においては、塩味が1%の危険率で有意に弱く、甘味は5%、旨味は1%の危険率でそれぞれ有意に強いと判断された。こんぶ出汁のような味が1%の危険率で強く、刺激的な味は5%の危険率で弱いと判断された。

各食塩のプロフィールをまとめると、供与塩No.1に比べて供与塩No.2、供与塩No.3は塩

味が弱く、代わりに甘味、旨味が強まり、こんぶ出汁のような味わいがあり、刺激が弱いということができよう。

また各食塩の 0.3、0.9、1.5%濃度における得点をもとに主成分分析を行ったが、いずれの食塩、濃度においても第一主成分の寄与率はほぼ30%、第二主成分までの累積寄与率はほぼ 50%で、第一主成分は味の強さ、第二主成分は味わいに関与する成分と考えられ、同様の傾向を示した。

なお全体的な傾向を把握するために、試料塩 3 種、0.3、0.6、0.9、1.2、1.5%の 5 濃度をまとめて主成分分析を行い、その結果をTable 15に因子負荷量、Table 16に主成分得点を示し、Fig. 9と10にそれらを図示した。

Fig. 9 左は第一主成分を X 軸に第二主成分を Y 軸に、Fig. 9 右は第一主成分を X 軸に第三主成分を Y 軸に示したものである。因子負荷量の第一主成分の寄与率は41.7%、第二主成分の寄与率は27.9%、第三主成分の寄与率は12.5%であった。第一主成分のまろやかさ、くどさなどは味の強さに関与する成分、第三主成分は刺激的な味、薬味くささといった味のくせに関与する成分であろうと推測されたが、第二主成分についてはこんぶらしさ、とろみなど口あたりといった要因とも受け止められるが、明確な解釈はできなかった。

また主成分得点からみると、第一主成分は各食塩の0.3、0.6%濃度が負に位置し、1.5%濃度が正に位置しており、溶液の濃度を示している。第三主成分は100%食塩が負に位置するのに対して供与塩No.2、供与塩No.3が正に位置し、塩化ナトリウムの純度が高い塩に対して塩化カリウム、塩化マグネシウム等が添加された塩が位置しており、味質の相違を示している。第二主成分についてはその特徴を明瞭に把握することができなかった。

塩化ナトリウムにマグネシウム、カルシウム、カリウムを添加した試料塩の味質評価については塩化ナトリウム 6、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化カリウム各 4 の割合で混合したものを試料とした試験結果は、マグネシウムを混合したものはカルシウム、カリウムを混合したものにくらべて明らかにマグネシウムの味が弱いと判断され、同列に味を比較することは望ましくないと考えられた。そこでマグネシウム、カルシウム、カリウムの味が同程度の刺激として感じられる試料、即ち塩化ナトリウム4 塩化マグネシウム 6、塩化ナトリウム 6 塩化カルシウム 4、塩化ナトリウム 6 塩化カリウム 4 の割合で混合した試料について試験したが、その結果をFig. 11に示した。OsgoodのD値は、塩化マグネシウム 6 - 塩化カルシウム 4 間及び塩化マグネシウム 6 - 塩化カリウム 4 間は共に1.62、塩化カルシウム、塩化カリウム間は1.30であり、塩化マグネシウムを添加したものは、塩化カルシウム、塩化カリウムを添加したものとの類似性が低く、塩化カルシウムと塩化カリウムを添加したものとの類似性が高い傾向がみられた。プロフィールによると、口に含んだときの刺激強度をほぼ同じにすると、塩味、苦味、酸味、渋味、えぐ味、まろやかさ、

とろみ、すっきりさ、薬くささなどの各項目は、マグネシウム、カリウム、カルシウム添加の間にはほとんど差はみられなかった。そうした中でマグネシウムを添加したものはカリウム、カルシウムを添加したものにくらべて甘味が強く、くどいと評価された。カリウムを添加したものはこんぶ出汁のような味が強い反面、刺激が弱まる傾向が見られ、カルシウムを添加した食塩ではとりわけ特徴が強調される形容語は見当たらなかった。

## 文 献

- 1) 松本伸子・中屋澄子・上田フサ：女子栄養大学紀要 4, 63 (1973)
- 2) 松本伸子・中屋澄子・上田フサ：女子栄養大学紀要 4, 69 (1973)
- 3) Miriam F. Keliy, Ph. D. and Jean Mayer, Ph. D. D. Sc.  
:The American Journal of Clinical Nutrition 24, (1971)
- 4) Pfaffman, C: Taste, Magoun: Handbook of physiology, Sect. 1,  
Neurophysiology. Am. phys '61. soc (1959)
- 5) 三村信之：民族衛生 16, 5 (1949)
- 6) 山口静子ら：第22回味と匂いのシンポジウム論文集 pp19 (1988)
- 7) 清水増子・梁瀬度子・東平協子：生理学大系 6, pp26 医学書院 (1967)

Table 1                      Composition of Samples                      (%)

	H <sub>2</sub> O	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
JT salt No.1	0.05	39.22	60.48	0.02	0.01	0.08	0.02
No.2	0.05	38.75	59.75	0.11	0.21	0.10	0.59
No.3	0.05	38.16	58.84	0.23	0.42	0.20	1.17
Akouno-amasio	5.20	36.27	57.07	0.03	0.41	0.02	0.17
Setono-honjio	5.34	32.83	58.23	0.17	0.33	4.80	0.02
Hakatano-sio	2.70	37.88	58.53	0.10	0.05	0.02	0.31
rock salt	0.99	38.78	59.85	0.05	0.01	0.01	0.12
Balance salt	2.51	22.89	46.46	0.22	0.08	12.72	1.24

Table 2    Concentrations of Added Minerals    (10<sup>-9</sup>M)

	1	2	3
Mg <sup>2+</sup>	0.75	1.5	3.0
Ca <sup>2+</sup>	0.25	0.5	1.0
K <sup>+</sup>	0.25	0.5	1.0

Table 3 Questionary of Sensory Test

はじめに【S】の溶液を味わい、次に【C】を味わって下さい。  
【S】を基準にして、【C】について下記の1～8の項目の該当する  
評価の数字に○印をつけて下さい。

		【C】								
		非 常 に	か や り	や や り	や や り	か や り	非 常 に			
1.	塩味	弱い	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	強い
2.	苦味	弱い	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	強い
3.	旨味	弱い	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	強い
4.	渋味	弱い	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	強い
5.	酸味	強い	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	弱い
6.	くどさ	弱い	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	強い
7.	金属味	弱い	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	強い
8.	まろやかさ	まろやか でない	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	まろやか

【C】の溶液について、上に示した味以外にどんな味が感じられますか？  
思っても結構ですから自由にご記入下さい。

ご協力ありがとうございました



Table 4 Judgement by Scheffé's method (modified by Haga)  
 - commercial salt -

	salty	bitter	astringent	after taste	kudosa	metallic	maroyakasa
Akaono-amashio					weak **		strong *
Baranco salt 1			strong **	wrong **	strong **		weak **
Balance salt 2	weak **			wrong **			
Setono-honjio 1							
Setono-honjio 2		weak **	weak **				
Rock salt		weak *					strong *
Hakafano-sio							strong *
JT salt No. 1							strong *
JT salt No. 2	weak **	weak **					strong *
JT salt No. 3	weak *						

\*\* p<0.01, \* p<0.05,

Table 5 Judgement by t-test  
 -Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> and K<sup>+</sup> added distilled water, respectively-

Mg Ca K	salty	bitter	astringent	after taste	kudosa	metallic	maroyakasa
○	0.33 *	0.17	0.33	-0.67 *	0.42 *	0.50 *	-0.08
○	0.17	0.33 *	0.25	-0.75 **	0.42 *	0.33	-0.17
○	-0.08	0.00	0.25	-0.17	0.17	0.25	0.00

\*\* p<0.01, \* p<0.05. Figures in the table present Average of evaluation value  
 concentration of Mg<sup>2+</sup>: 3.0x10<sup>-3</sup> M, concentration of Ca<sup>2+</sup>: 1.0x10<sup>-3</sup> M, concentration of K<sup>+</sup>: 1.0x10<sup>-3</sup> M

Table 6 Judgement by Scheffé's method (modified by Haga)  
 -Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> and K<sup>+</sup> added distilled water, respectively-

Mg Ca K	salty	bitter	astringent	after taste	kudosa	metallic	maroyakasa
○	strong *			wrong *	strong *	strong *	
○		strong *		wrong **	strong *		
○							

\*\* p<0.01, \* p<0.05  
 concentration of Mg<sup>2+</sup>: 3.0x10<sup>-3</sup> M, concentration of Ca<sup>2+</sup>: 1.0x10<sup>-3</sup> M, concentration of K<sup>+</sup>: 1.0x10<sup>-3</sup> M

Table 7 Judgement by Scheffé's method (modified by Iiaga)

—Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> and K<sup>+</sup> added NaCl solution, respectively —

Mg Ca K		salty	bitter	astringent	after taste	kudosa	metallic	maroyakasa
L	1-1		weak **	weak **				
M	1-2	weak **		weak *		weak *		
S	1-3	weak **	weak **	weak **		weak **		strong **
L	2-1							
M	2-2		weak **	weak **				
S	2-3							weak *
L	3-1				wrong *			
M	3-2							
S	3-3							

\*\* p<0.01, \* p<0.05

concentration of Mg<sup>2+</sup>: {L: 3.0x10<sup>-3</sup> M, M: 1.5x10<sup>-3</sup> M, S: 0.75x10<sup>-3</sup> M},  
 concentration of Ca<sup>2+</sup>: {L: 1.0x10<sup>-3</sup> M, M: 0.5x10<sup>-3</sup> M, S: 0.25x10<sup>-3</sup> M},  
 concentration of K<sup>+</sup>: {L: 1.0x10<sup>-3</sup> M, M: 0.5x10<sup>-3</sup> M, S: 0.25x10<sup>-3</sup> M}  
 concentration of NaCl: 0.12 M

Table 8 Judgement by Scheffé's method (modified by Iiaga)

—Mg<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup> added NaCl solution —

Mg Ca K		salty	bitter	astringent	after taste	kudosa	metallic	maroyakasa
L L	4-1			weak *		weak **	weak *	strong **
L M	4-2	weak **			weak **	weak *		strong **
L S	4-3							
M L	4-4							
M M	4-5				weak *		weak *	
M S	4-6							
S L	4-7							
S M	4-8							
S S	4-9			weak **			weak *	strong **

\*\* p<0.01, \* p<0.05

concentration of Mg<sup>2+</sup>: {L: 3.0x10<sup>-3</sup> M, M: 1.5x10<sup>-3</sup> M, S: 0.75x10<sup>-3</sup> M},  
 concentration of Ca<sup>2+</sup>: {L: 1.0x10<sup>-3</sup> M, M: 0.5x10<sup>-3</sup> M, S: 0.25x10<sup>-3</sup> M},  
 concentration of K<sup>+</sup>: {L: 1.0x10<sup>-3</sup> M, M: 0.5x10<sup>-3</sup> M, S: 0.25x10<sup>-3</sup> M}  
 concentration of NaCl: 0.12 M

Table 9 Judgement by Scheffé's method (modified by Haga)

-Mg<sup>2+</sup> and K<sup>+</sup> added NaCl solution -

Mg	Ca	K		salty	bitter	astringent	after taste	kudosa	metallic	maroyakasa
L	L	5-1		weak **	weak **	weak **		weak **		
L	M	5-2		weak *				weak **		strong *
L	S	5-3		weak *	weak **	weak **				
M	L	5-4								
M	M	5-5			weak *	weak *		weak *		
M	S	5-6		weak *		weak *				
S	L	5-7								
S	M	5-8								
S	S	5-9						weak *		strong **

\*\* p<0.01, \* p<0.05

concentration of Mg<sup>2+</sup> : { L : 3.0x10<sup>-3</sup> M, M : 1.5x10<sup>-3</sup> M, S : 0.75x10<sup>-3</sup> M }  
 concentration of Ca<sup>2+</sup> : { L : 1.0x10<sup>-3</sup> M, M : 0.5x10<sup>-3</sup> M, S : 0.25x10<sup>-3</sup> M }  
 concentration of K<sup>+</sup> : { L : 1.0x10<sup>-3</sup> M, M : 0.5x10<sup>-3</sup> M, S : 0.25x10<sup>-3</sup> M }  
 concentration of NaCl : 0.12 M

Table 10 Judgement by Scheffé's method (modified by Haga)

- Ca<sup>2+</sup> and K<sup>+</sup> added NaCl solution -

Mg	Ca	K		salty	bitter	astringent	after taste	kudosa	metallic	maroyakasa
L	L	6-1			weak *	weak *				
L	M	6-2						weak *		
L	S	6-3								
M	L	6-4								
M	M	6-5								
M	S	6-6				weak *				
S	L	6-7								
S	M	6-8								strong *
S	S	6-9								

\*\* p<0.01, \* p<0.05

concentration of Mg<sup>2+</sup> : { L : 3.0x10<sup>-3</sup> M, M : 1.5x10<sup>-3</sup> M, S : 0.75x10<sup>-3</sup> M }  
 concentration of Ca<sup>2+</sup> : { L : 1.0x10<sup>-3</sup> M, M : 0.5x10<sup>-3</sup> M, S : 0.25x10<sup>-3</sup> M }  
 concentration of K<sup>+</sup> : { L : 1.0x10<sup>-3</sup> M, M : 0.5x10<sup>-3</sup> M, S : 0.25x10<sup>-3</sup> M }  
 concentration of NaCl : 0.12 M

Table 11 Judgement by Scheffé's method (modified by Iiaga)

—Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> and K<sup>+</sup> added NaCl solution —

Mg Ca K		salty	bitter	astringent	after taste	kudosa	metallic	maroyakasa
L L L	7-1							
L L M	7-2		weak *					
L L S	7-3							
L M L	7-4						weak **	
L M M	7-5	weak *	weak *					
L M S	7-6							strong *
L S L	7-7					weak *		
L S M	7-8	weak **		weak *		weak *		strong **
L S S	7-9	weak **	weak **	weak **		weak *		
M L L	7-10			weak *		weak **		strong *
M L M	7-11			weak *	good **	weak *		strong *
M L S	7-12	weak *	weak **	weak *	good *	weak *		strong *
M M L	7-13			weak *				strong *
M M M	7-14		weak *		good *	weak *		
M M S	7-15							
M S L	7-16							
M S M	7-17							
M S S	7-18	weak *	weak **	weak *				
S L L	7-19							strong *
S L M	7-20	weak *						
S L S	7-21						weak **	
S M L	7-22							
S M M	7-23		weak **					strong **
S M S	7-24							
S S L	7-25	weak **	weak **	weak **		weak **		strong **
S S M	7-26		weak **	weak **		weak **		
S S S	7-27			weak **				

\*\* p<0.01, \* p<0.05

concentration of Mg<sup>2+</sup>: {L: 3.0x10<sup>-3</sup> M, M: 1.5x10<sup>-3</sup> M, S: 0.75x10<sup>-3</sup> M},  
 concentration of Ca<sup>2+</sup>: {L: 1.0x10<sup>-3</sup> M, M: 0.5x10<sup>-3</sup> M, S: 0.25x10<sup>-3</sup> M},  
 concentration of K<sup>+</sup>: {L: 1.0x10<sup>-3</sup> M, M: 0.5x10<sup>-3</sup> M, S: 0.25x10<sup>-3</sup> M}  
 concentration of NaCl: 0.12 M

Table 1 2 Salt of Sample

(%)

	H <sub>2</sub> O	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	KCl	CaSO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>
No. 1	0.07	99.64	0.04	0.03	0.19	0.03	0
No. 2	0.13	98.13	0.71	0	0.21	0.48	0.34
No. 3	0.09	96.61	1.46	0	1.38	0.93	0.53

Table 1 3 Concentration of Solution for PSE Test

(%)

(standard)	No. 2	0.42	0.45	0.48	0.51	0.54	0.57	0.60
No. 1 * 0.5%	No. 3	0.43	0.46	0.49	0.52	0.55	0.58	0.61
	No. 2	0.93	0.96	0.99	1.02	1.05	1.08	1.11
No. 1 1.0%	No. 3	0.95	0.98	1.01	1.04	1.07	1.10	1.13
	No. 2	1.44	1.47	1.50	1.53	1.56	1.59	1.62
No. 1 1.5%	No. 3	1.47	1.50	1.53	1.56	1.59	1.62	1.65
	No. 2	1.95	1.98	2.01	2.04	2.07	2.10	2.13
No. 1 2.0%	No. 3	1.99	2.02	2.05	2.08	2.11	2.14	2.17

\* Abbreviations : see Table- 12

Table 1 4 Sheet for Answer of Sensory Test

食塩水を、よく味わってから、飲み込んで下さい。  
味の性質を表す各項目について、適当な両所に○印をつけて下さい。

塩	味	非 弱 常 に	弱 い	や 弱 や い	な で ど ち ら い	や 強 や い	強 い	非 強 常 に		
苦	味	非 弱 常 に	弱 い	や 弱 や い	な で ど ち ら い	や 強 や い	強 い	非 強 常 に		
甘	味	非 弱 常 に	弱 い	や 弱 や い	な で ど ち ら い	や 強 や い	強 い	非 強 常 に		
旨	味	非 弱 常 に	弱 い	や 弱 や い	な で ど ち ら い	や 強 や い	強 い	非 強 常 に		
酸	味	非 弱 常 に	弱 い	や 弱 や い	な で ど ち ら い	や 強 や い	強 い	非 強 常 に		
渋	味	非 弱 常 に	弱 い	や 弱 や い	な で ど ち ら い	や 強 や い	強 い	非 強 常 に		
え	ぐ	味	非 弱 常 に	弱 い	や 弱 や い	な で ど ち ら い	や 強 や い	強 い	非 強 常 に	
こんぶ汁 の様な	味	非 弱 常 に	弱 い	や 弱 や い	な で ど ち ら い	や 強 や い	強 い	非 強 常 に		
後	味	非 悪 常 に	悪 い	や 悪 や い	な で ど ち ら い	や 良 や い	良 い	非 悪 常 に		
刺激的な	味	非 弱 常 に	弱 い	や 弱 や い	な で ど ち ら い	や 強 や い	強 い	非 強 常 に		
まろやか	さ	で ま 非 常 に 弱 い か	ま で ろ な や い か	で ま や な ろ や い か	な で ど ち ら い	で ま や あ ろ や る か	ま で ろ あ ろ や る か	で ま 非 常 に あ ろ や る か		
く	ど	味	非 弱 常 に	弱 い	や 弱 や い	な で ど ち ら い	や 強 や い	強 い	非 強 常 に	
と	ろ	み	非 弱 常 に	弱 い	や 弱 や い	な で ど ち ら い	や 強 や い	強 い	非 強 常 に	
す	き	り	し ず な い き り	す し な い き り	し ず な い き り	な で ど ち ら い	す ず な い き り	す ず な い き り	す ず な い き り	
薬	く	さ	味	非 弱 常 に	弱 い	や 弱 や い	な で ど ち ら い	や 強 や い	強 い	非 強 常 に

氏名

Table 1 5 Eigenvalues and Eigenvectors of the Correlation Matrix

	1	2	3	4
salty	: 0.31849	0.19026	-0.27782	-0.11659
bitter	: 0.30780	0.25042	-0.04742	-0.13963
sweet	: -0.29002	0.21195	0.19340	-0.34041
umami	: -0.12162	0.39814	-0.17753	0.06389
sour	: 0.14748	0.36310	0.35679	-0.07694
astringency	: 0.29077	0.25809	0.13247	0.25674
egumi	: 0.25371	0.05996	0.29306	0.53556
taste of konbu dashi	: -0.15068	0.37955	0.21453	-0.14981
aftertaste	: -0.15939	0.37316	-0.26769	0.12611
stimulative taste	: 0.21116	0.28370	-0.38127	-0.20027
maroyaka	: -0.36976	0.14922	0.00272	0.18395
kudosa	: 0.37011	0.09630	-0.11417	-0.07014
toromi	: -0.18636	0.29718	0.31800	0.23598
sukkiri	: -0.31246	0.09232	-0.18815	-0.16930
medicinal taste	: 0.18841	0.05872	0.45640	-0.55012
Eigen.	: 6.25471	4.18713	1.87379	1.06233
Proport.	: 0.41698	0.27914	0.12492	0.07082
cumulate. proport.	: 0.41698	0.69612	0.82104	0.89186

Table 1 6 Component Scores

	1	2	3	4	
No. 1	0.3% :	-2.272	-1.798	0.061	-2.284
	0.6% :	-1.415	2.628	-1.643	-1.628
	0.9% :	2.335	-1.215	-1.837	1.095
	1.2% :	-0.066	3.440	-1.737	0.367
	1.5% :	1.485	-1.940	-2.361	-0.043
No. 2	0.3% :	-2.403	-3.497	-0.188	-0.031
	0.6% :	-3.515	0.949	-0.242	1.251
	0.9% :	0.283	-0.946	0.300	0.589
	1.2% :	0.662	0.513	0.449	-0.064
	1.5% :	4.707	0.042	0.992	0.136
No. 3	0.3% :	0.168	-2.759	1.666	0.341
	0.6% :	-4.645	0.809	0.967	1.361
	0.9% :	0.905	0.215	1.099	-1.242
	1.2% :	0.790	2.892	2.291	-0.247
	1.5% :	2.982	0.666	0.183	0.399

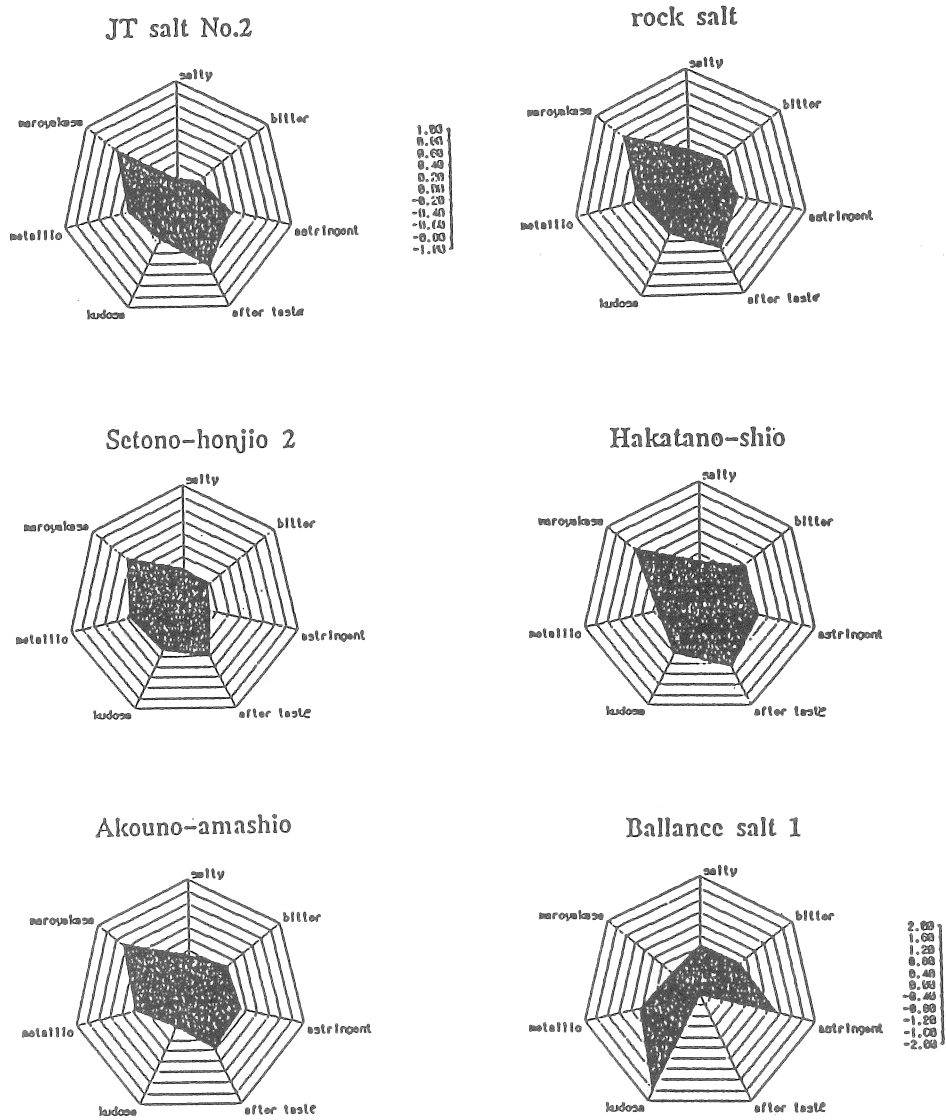


Fig. 1 Sensory scores of commercial salts



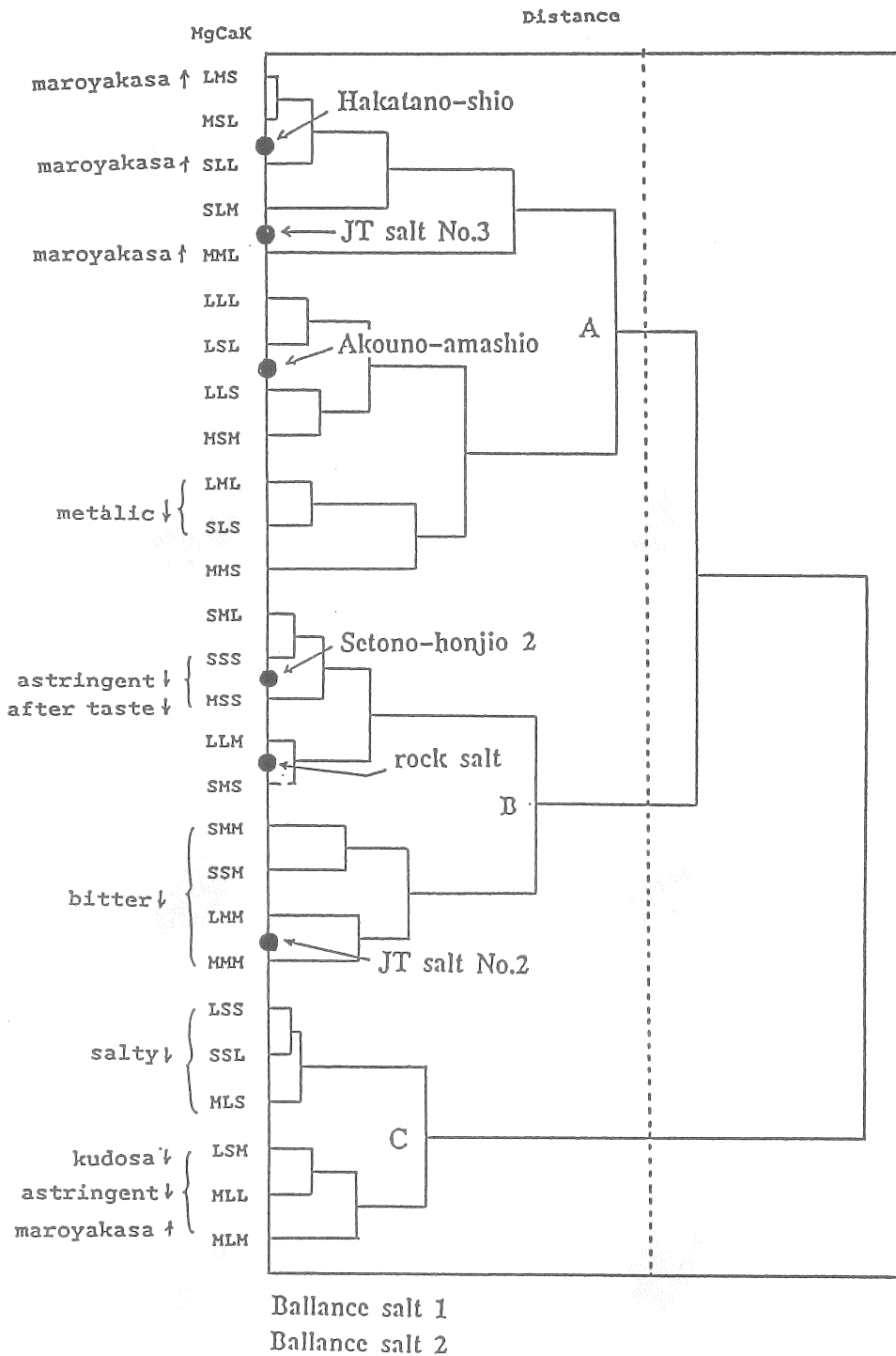


Fig. 2 Dendrogram of 3 components series by Cluster analysis

↑ : increase, ↓ : decrease

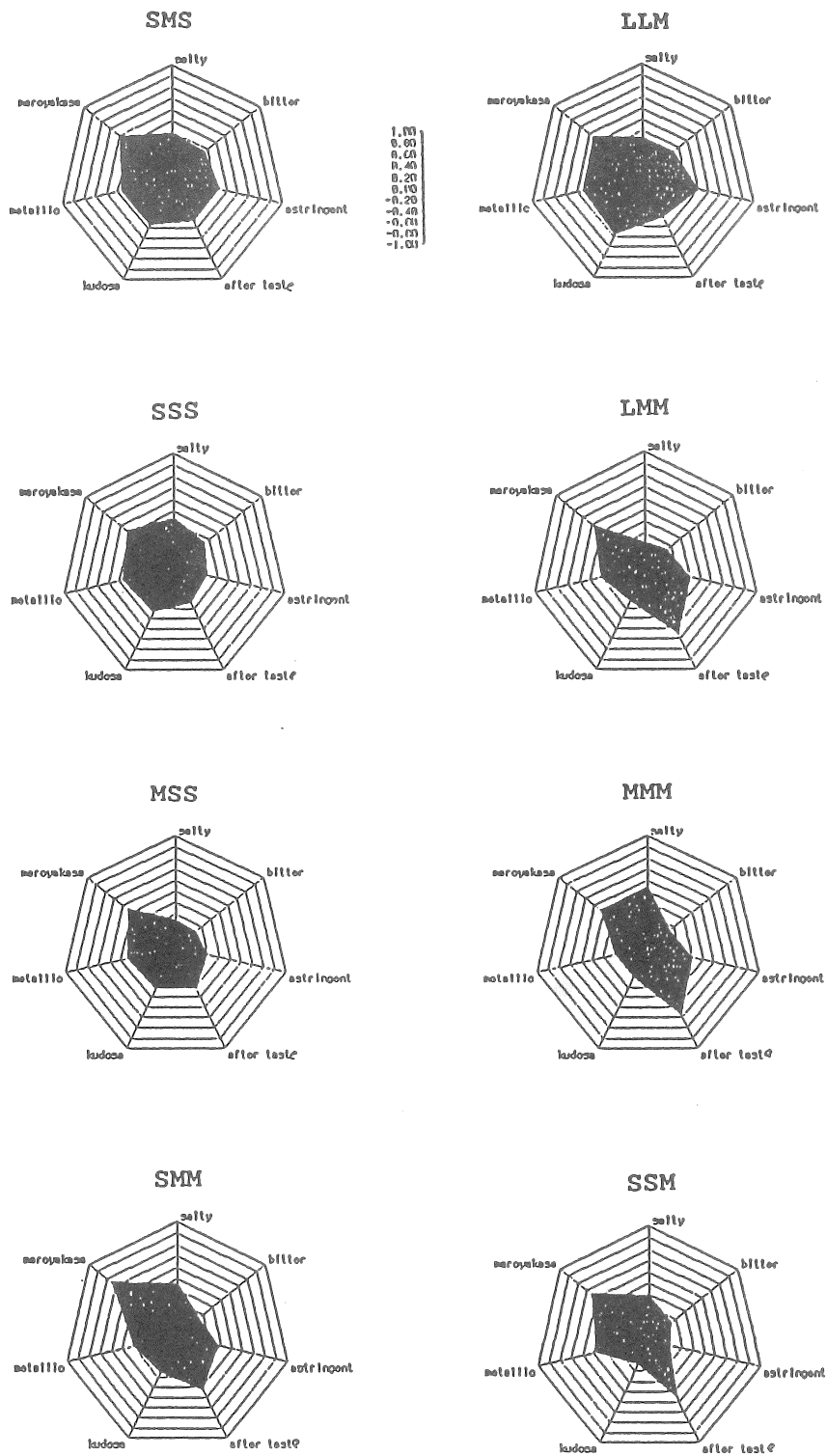


Fig. 3 Sensory scores of group A classified by Cluster analysis

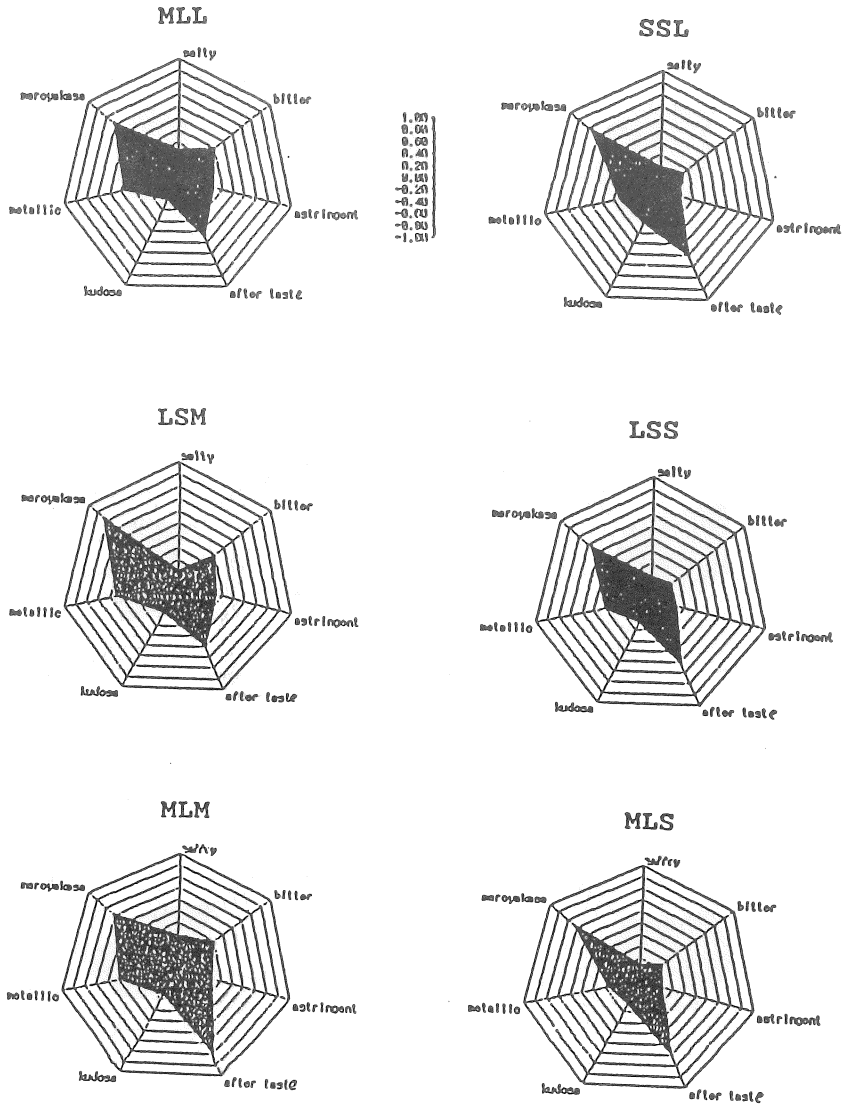


Fig. 4 Sensory scores of group B classified by Cluster analysis

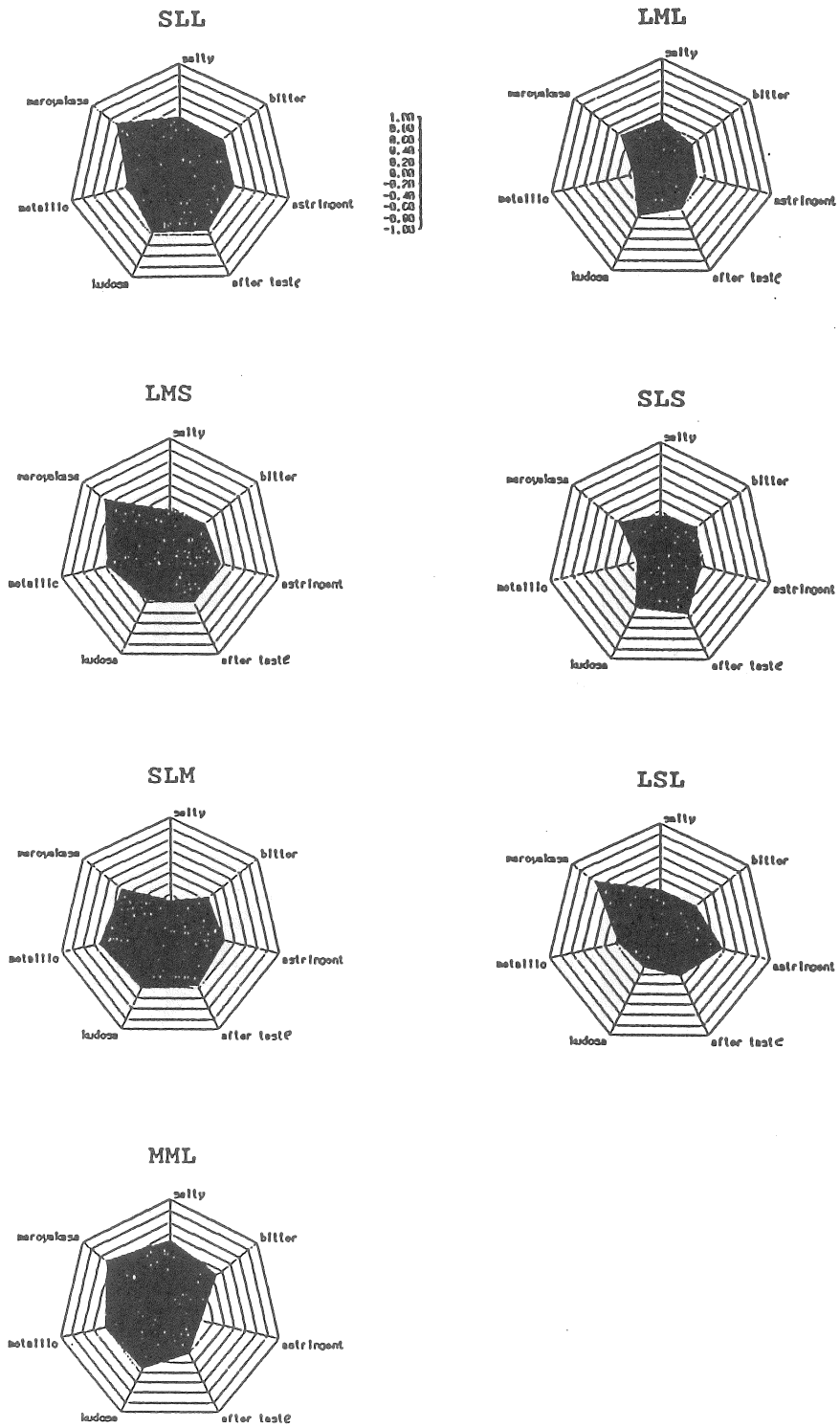


Fig. 5 Sensory scores of group C classified by Cluster analysis

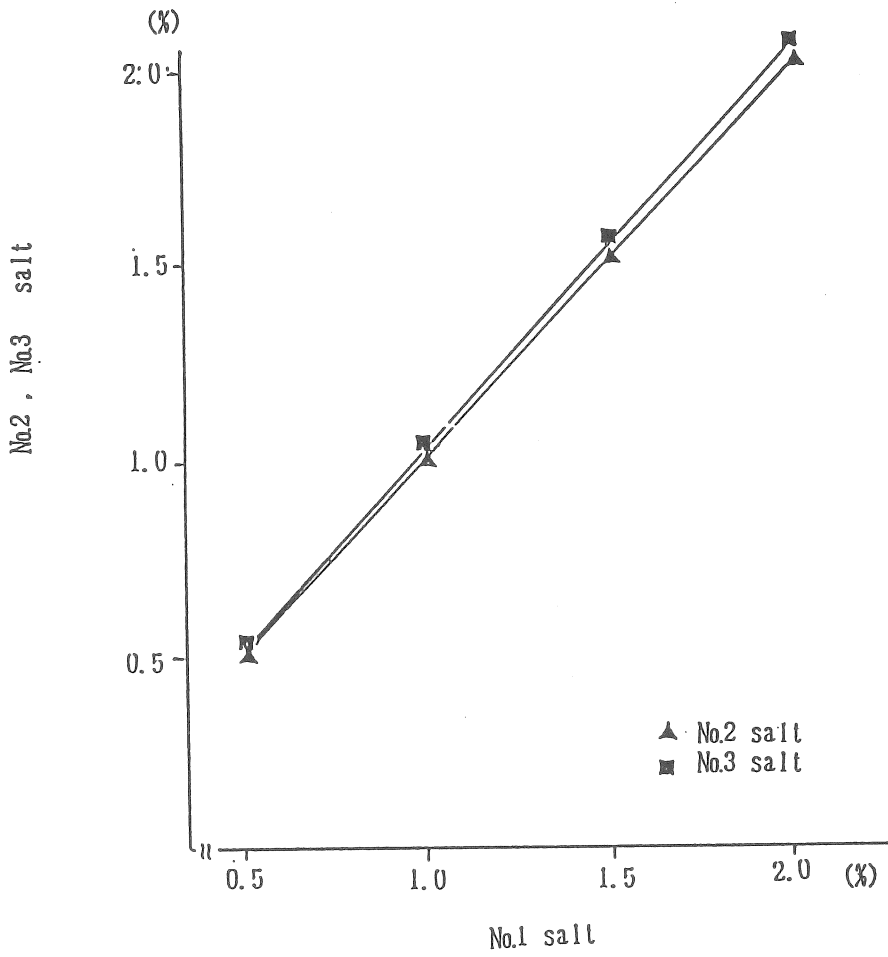


Fig. 6 Point of Subjective Equality  
Abbreviations : see Table 13

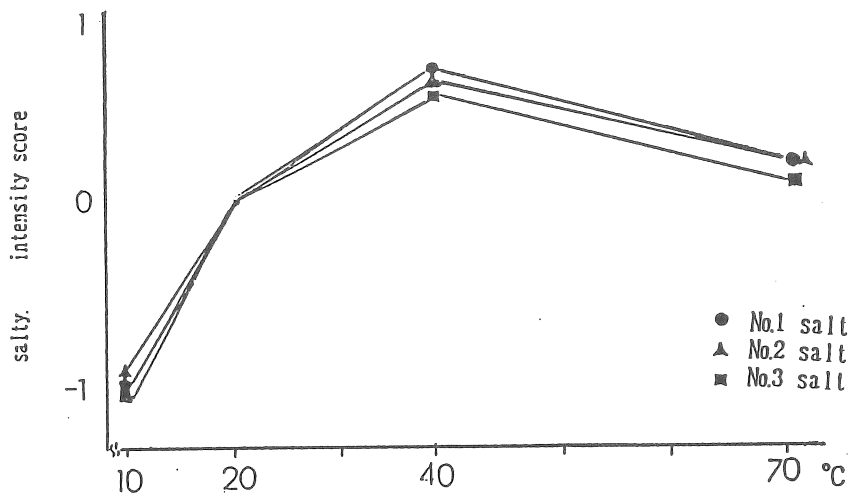


Fig. 7 Test Intensity at 10,20,40 and 70 °C

Ten members panel rated the salty intensity on a 7point hedonic scale (3;strong,-3weak extremely)  
 20°C solution is standard.

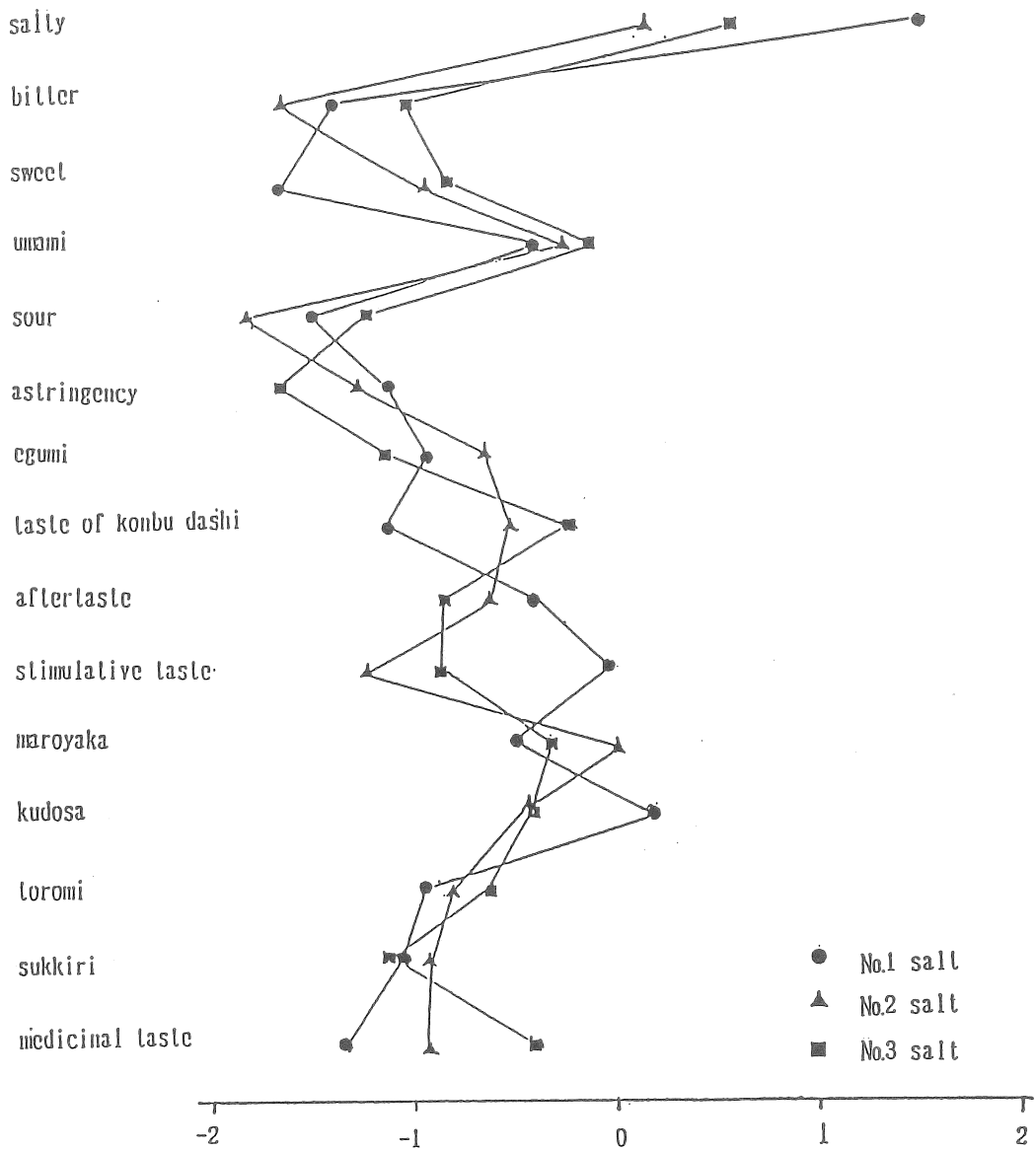


Fig. 8 Profiles of Means on Scoring

Salt contents of solution : 0.9%  
 Another infrmations : see Fig.13

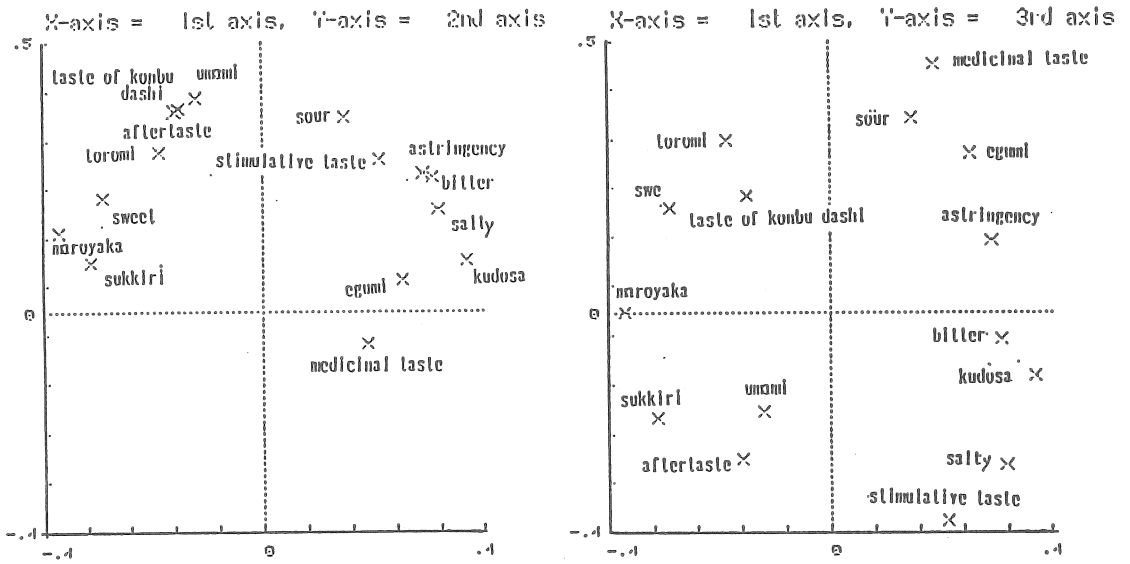


Fig. 9 Eigenvalues and Eigenvectors of Correlation Matrix



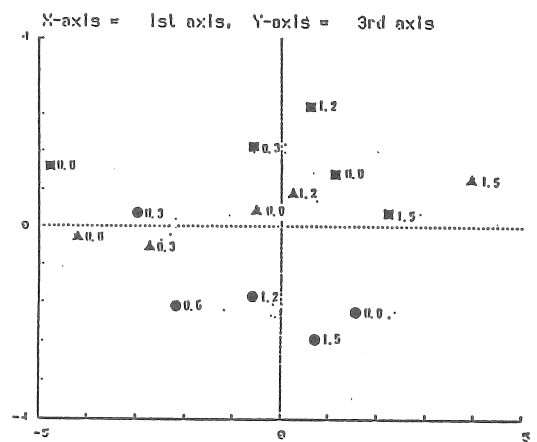
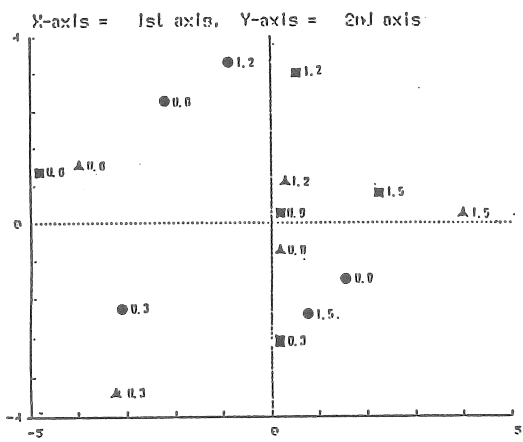


Fig. 10 Component Scores

Another informations : see Fig.8

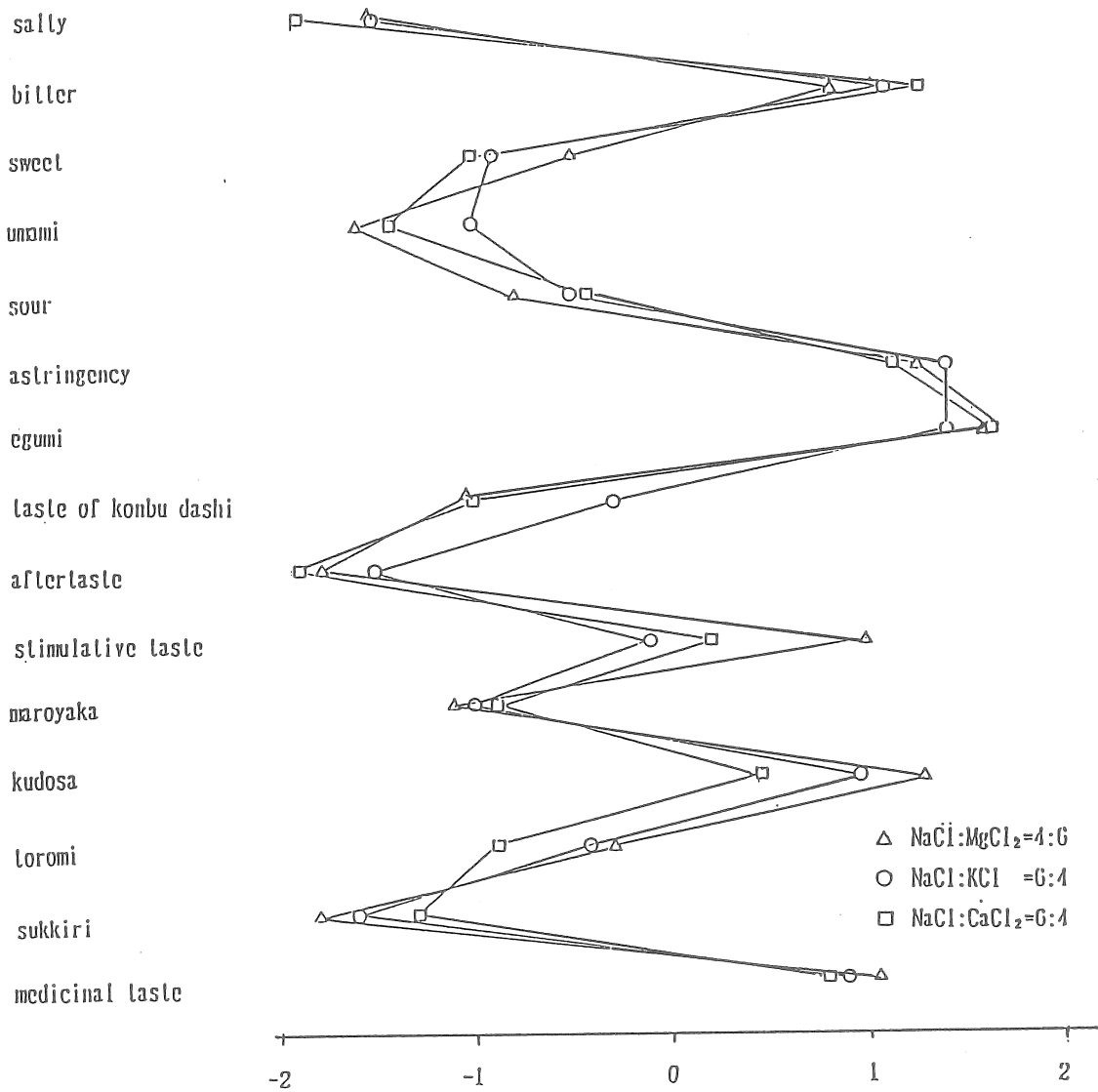


Fig. 1 1 Profiles of Means on Scoring Method

Another informations : see Fig. 7  
 concentration of test solution=0.6%

## A - 1 TASTE PROPERTIES OF SALTS DIFFERING IN COEXISTING COMPONENTS

Nakako Matsumoto

Kaoru Kawashima

Joshi Eiyo Univ.

Saitama Univ.

Ii-ro Akabane

Shigeru Sawayama

Kantōgakuin Women's Jr. Coll.

Tokyo Univ. of Agriculture

### Part I

Object The effects of the trace coexisting components in salts on taste properties were examined by a sensory test on model samples so as to reveal the relationship between the presence of trace components in salts and the taste properties.

Method The model samples (To a 0.12M NaCl solution, KCl, CaSO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub> and MgSO<sub>4</sub> were added) were prepared. Each sample was subjected to the SD sensory test. Various marketed salts were formulated into aqueous solutions of NaCl concentration of 0.12 M. Then the taste profile of each solution was determined. Next, the relationship between the trace component content and taste properties was discussed by taking the result of the above model system into consideration too. The average score was calibrated by the T-calibration method and Scheffé's pair comparison method (modified Iloga's method).

Results A mixed solution of various salts free from NaCl showed no salty but taste properties characteristic to each of the employed salts. Regarding the salts containing coexisting components affecting the taste properties of the NaCl solution, Mg<sup>2+</sup> alone relieved salty and bitter so as to give maroyakasa and Ca<sup>2+</sup> gave maroyakasa and neutralized the salty characteristic to pure NaCl salt, while a small amount of K<sup>+</sup> exerted no remarkable effect. Mg<sup>2+</sup> + Ca<sup>2+</sup> relieved astringency so as to give maroyakasa. Mg<sup>2+</sup> + K<sup>+</sup> relieved kudosa and elevated maroyakasa. Mg<sup>2+</sup> + Ca<sup>2+</sup> + K<sup>+</sup> gave complicated taste properties

depending on composition.

## Part II

Object Stimulus thresholds, points of subjective equality and test profiles were examined by a sensory test on three kinds salts.

Method Salts used for taste were 100% salt (high purity of sodium chloride), 98% salt (product similar to marine salt prepared by adding nigari) and 96% salt (product prepared by adding twice as much as nigari) Stimulus thresholds were measured by method of minimal changes and method of constant stimulus. Points of subjective equality were measured by matching test. Taste profiles were measured by scoring method.

Results The stimulus thresholds of the 100% salt, 98% salt and 96% salt were respectively 0.094%, 0.128% and 0.132%. Thus the threshold decreased with an increase in the sodium chloride content. The points of subjective equality of the 0.98% salt and 0.96% salt, based on the 100% one, were respectively 0.98 and 0.96. Namely, it has been clarified in this test that the saltiness intensity in a sample comprising sodium chloride together with coexisting components such as magnesium chloride and potassium chloride would roughly agree with the content of sodium chloride. The taste profiles of the samples varied depending on the concentration of the sample solutions. When compared at the same concentration, the 100% salt was scarcely similar to the 98% and 96% ones, while the 98% salt and 96% one were closely similar to each other. The discussion on the tastes of sample solutions prepared by adding magnesium chloride, potassium chloride and calcium chloride to sodium chloride indicated that the sample containing magnesium chloride was scarcely similar to those containing potassium chloride and calcium chloride.

## 米飯の品質及び食味特性に及ぼす食塩の影響

助成研究者 川端晶子 (東京農業大学農学部)  
共同研究者 桐淵滋雄 (大妻女子大学家政学部)  
松岡洋子 (山口女子大学家政学部)

### 1. 研究目的

近年、米飯の食味について、栽培の段階から消費にいたるまでの各分野での関心が高まり、種々の研究が進められている。一般に、日本人に好まれているジャポニカタイプの米飯では、アミロース及びタンパク質含量の低いもの、無機成分ではマグネシウム (Mg) 含量が高く、カリウム (K) 含量の低いもののおいしく、またカルシウム (Ca) 含量の低いものは軟らかいとされているが、米飯の食味に関する基礎的研究は必ずしも充分とは言えない。

とくに、無機成分と食味の関係については、施肥との関連で精力的に研究が進められ、Mg/K、Mg/(K·N)などが食味評価の指標となっている。また、日本人の米飯の食味嗜好の中心となっている硬さと粘りは、無機成分と深いかわり合いを持つことが考えられている。

米飯は白いご飯としてばかりではなく、炊き込みご飯、すしなどの各種和風ご飯、油を使う洋風、中国風のご飯としても利用されているが、白いご飯としての条件は、色が白く、つやがあり、粒の形がよい(視覚)、いくら噛んでも味が変わらず、多少油っこい感じと、なんとなく甘い感じがするが無味に近い(味覚)、暖かく、ご飯粒がなめらかで柔軟、粘りと弾力がある(触覚)などである。

米飯は白いご飯としての利用が大半を占めているが、近年、レトルト包装米や冷凍米飯などの加工利用が徐々に増加し、ピラフや焼きめしがその代表的なものになっている。

これらは、精白米を吸水させた後、調味料とくに、食塩の分散、溶解を充分に行って炊飯しているが、粘りすぎず、弾力のある米が適しているといわれている。

そこで、本研究では品種の異なる玄米及び白米中の無機元素の定量を行うとともに、無味に近い米飯の味を引き立て、おいしくいただくには、食塩の影響が大きいと考え、産地の明確な米を試料とし、「共存成分を異にする食塩」が、米飯の品質と食味特性に及ぼす影響について検討することを目的とした。

### 2. 食味値の異なる玄米と白米中の無機元素及び2、3の物性

従来米の食味評価の指標となる要素については、米の粘り、アミロース含量<sup>1)</sup>、タンパク質含量<sup>2)</sup>、竹生らの食味推定のための重回帰式<sup>3、4)</sup>などの報告がなされてきた。近年、米の無機元素、特にMg/(N·K)値<sup>5)</sup>や活性ミネラル値、アリュールン層の下低圏の保水膜量等<sup>6)</sup>も米の食味の指標として考えられている。また、肥料と米の品質については、山下等<sup>7~10)</sup>の

報告がみられる。しかしいまだにはっきりした結論が出ていないのが現状である。そこで本研究では食味値の異なる玄米と白米中の無機元素の定量を行い、品種間の差異及び2、3の物性との関係についても検討した。

## 2・1 研究方法

### 2・1・1 試料

試料として用いた玄米と白米は平成元年度産の新潟県産コシヒカリ、宮城県産のササニシキ、秋田県産あきたこまち、北海道産高アミロース米と高たんぱく米及び兵庫県産日本晴の6種である。白米の搗精はオムロンホーム精米器ヘルシーライザー FN-R11を用いて90%とした。

### 2・1・2 食味値の測定

食味値はニレコ株式会社製の近赤外線法による食味計6250 HON型を用いた。この近赤外線法は、可視光線と赤外線の間にある700nm~3000nmの近赤外域における物質の吸収現象を利用して、その吸収スペクトルで食品の成分、理工学的特性を測定する方法<sup>11)~20)</sup>である。ニレコの食味計は最大700nmの波長を使用し、スペクトルの微分処理も行って、玄米、白米を粉体で測定する方法である。現在、A：粘り指標（大きい値が良）、B：乾物全窒素（小さい値が良）、C：味指標（ヨード呈色で小さい値が良）、D：たんぱく質含量（小さい値が良）、E：HON値、Mg/(N・K)値、大きい値が良<sup>21)</sup>の項目が測定される。

### 2・1・3 水分測定

各種玄米と白米の水分含量の定量は、アルミ箔法<sup>22)</sup>を用いて行った。

### 2・1・4 アミロース含量

白米粉のアミロース含量の測定はJuianoの簡易測定法<sup>23)</sup>により求めた。

### 2・1・5 無機成分

玄米及び白米粉の無機成分は湿式灰化法即ち粉体試料 0.5gをテフロン製密封分解容器に秤取し5mlの濃硝酸を加え密閉し、電気乾燥器で150℃、2時間で灰化し分解した。また、蟻木・後藤の方法<sup>24)</sup>によるメタホウ酸リチウム熔融法を用いて分解した。即ちメタホウ酸リチウム熔融法は試料1gを20ml白金ルツボに秤取し、500℃の電気炉中で30分間灰化する。灰化物にメタホウ酸リチウム（メルク社製）1.0gを混合し、あらかじめ900℃に加熱した電気炉中で15分間熔融する。ルツボを50mlトールビーカー中に置き、ルツボ中に回転子と1M硝酸40mlを加え、60℃に加熱した攪拌器付き水浴中で15分間熔融物を溶解する。ビーカーの内容物を100mlメスフラスコに移し、室温に放冷後定容した。分析は、焦点距離1m、逆線

分散 0.23 nm/mmの真空ツェルニターナ型分光器を備えたシーケンシャル分析型の島津ICPS-1000 IIを用いて高周波誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析法で行った。標準溶液には金属あるいは塩類から調製した10元素混合液を用いた。元素はケイ素、マグネシウム、リン、カリウム、カルシウム、ナトリウム、マンガン、鉄、亜鉛、銅、ホウ素 (カリウムはアルカリ分光器による) である。

#### 2・1・6 炭素及び窒素の分析

炭素と窒素の分析は島津スミグラフ NC-80 AUTOとガスクロマトグラフ GC-8Aを用いて行った。

#### 2・1・7 ビスコグラフィ

白米粉の糊化特性の測定はブラベンダー・ビスコグラフ DC-3型を使用して、常法<sup>25)</sup>に従い、白米粉は60meshの粒度、乾物重8%で測定した。

#### 2・1・8 示差走査熱量計 (DSC) による熱分析

白米粉の熱分析はセイコー電子工業社製 DSC-10型を用いて、米粉試料に一定の純水を加え、24時間膨潤した後、70 $\mu$ lの銀密封容器に封入し、濃度30%で30~120 $^{\circ}$ Cの温度範囲を昇温速度2 $^{\circ}$ C/min.、チャートスピード5cm/min.とし、リファレンスに純水を用いて測定した。

### 2・2 実験結果及び考察

#### 2・2・1 食味値

供試白米の食味値の結果をTable 1に示した。

食味計の粘り指標は、機器測定値であるビスコグラフのブレイクダウン値と官能評価の粘りとの相関が高い<sup>4)</sup> ことより、ブレイクダウン値で示している。その結果コシヒカリが高く、次いであきたこまち、高たんぱく米、高アミロース米、ササニシキ、日本晴の順であった。乾物全窒素は、日本晴が最も高く、次いで高アミロース米、高たんぱく米、ササニシキ、あきたこまち、コシヒカリの順であった。味指標はヨード呈色度に由来する値であり、値の少ない方がおいしいとされている<sup>4)</sup> が最も低い値は日本晴次いでササニシキ、コシヒカリ、あきたこまち、高たんぱく米で、最も高いのは高アミロース米であった。HON食味値は無機元素値(Mg/N $\cdot$ K)の比率より算出した食味値で値の大きい方がおいしいとされている。HON値ではコシヒカリが最も大きく、次いでササニシキとあきたこまちが同値で、次に日本晴、高たんぱく米、高アミロース米の順であった。

#### 2・2・2 各種玄米と白米の水分、アミロース、無機元素及び炭素と窒素含量

結果をTable 2、3に示したが、アミロース含量は高アミロース米が最も高く30.1%であったが、その他の米は21~23%であり、日本晴、ササニシキ、高たんぱく米、あきたこまちの順に高く、最も低いのはコシヒカリの21.6%であった。

玄米や白米の無機元素含量のうちケイ素の含量についての報告は2、3見られる<sup>35、36)</sup>。最も含量の高いコシヒカリの玄米のケイ素含量は965±58ppmであり、とびぬけて高く、白米でも112±11ppmであり玄米、白米共に他の品種より明らかに2~4倍多い傾向を示した。古くからイネの成育にケイ酸の果たす役割が非常に大きく、光合成を促進させ、またイネの体内のケイ酸は害虫や菌糸の侵入や倒伏に対し、機械的抵抗力を付与するのに役立っているとその効果を報告<sup>27、28)</sup>している。マグネシウム含量の高いものは、おいしいといわれている<sup>17)</sup>。コシヒカリ、ササニシキ、あきたこまちの白米中の含量は明らかに他の品種より多い傾向を示し、6点全試料では玄米で1122±83~1401±142ppm、白米で209±16~372±37ppmであった。リンについては、玄米で3281±33~3769±149ppm、白米で1097±21~1473±34ppmで高アミロース米を除き、マグネシウムと同様の傾向を示した。カリウムは、玄米で2570±62~2821±166ppm、白米で734±65~1058±46ppmで白米中の含量が高たんぱく米、ササニシキ、コシヒカリが少ない傾向を示した。カリウムは食味に対し負に寄与する元素であるといわれている。イオウ含量は玄米で986±10~1176±7.1ppm、白米で940±23~1046±30ppmであり、コシヒカリ、ササニシキ、あきたこまちが他の品種よりいずれも少ない傾向を示した。窒素の含量は玄米で1.25~1.64%、白米で1.23~1.55%で、コシヒカリが最も少なく、次いでササニシキ、あきたこまち、高たんぱく米、高アミロース米、最も多いのが日本晴であった。石間ら<sup>2)</sup>はたんぱく質含量の少ない米が食味が高いと報告しているが、今回の窒素含有量の結果も食味の高いとされるコシヒカリ、ササニシキ、あきたこまちは含有量が少ない傾向を示した。次にマンガンでは、玄米で17.5±0.7~28.9±2.4ppm、白米で5.4±0.8~9.7±0.4ppmで白米中の含量がコシヒカリが最も多く、次いでササニシキ、あきたこまち、高アミロース米、高たんぱく米、日本晴の順であった。

次に同一品種間における玄米と白米に占める含有割合をFig. 1に示した。すなわち、玄米に含まれる含量を100として白米に占める元素含量を示す。これによるとマグネシウム、リンの白米中に占める割合がコシヒカリ、ササニシキ、あきたこまち、日本晴は高たんぱく米より高い傾向を示した。マンガンはコシヒカリ、ササニシキ、あきたこまち、日本晴には差がないが高アミロース米、高たんぱく米では明らかに低い傾向を示した。高たんぱく米ではマグネシウム、リン、カリウム、マンガンが他の品種米に比べて白米中に占める割合の低いのが目立った。武ら<sup>18)</sup>は玄米から白米にした時の無機元素の減少が1/2~1/3位であると報告しているが、今回の結果ではいずれの米も亜鉛、イオウ、カルシウム、無機元素以外の炭素、窒素は白米中に占める割合が玄米の59~100%と高い傾向を示した。このことは、亜鉛はたんぱく質と結合した形で存在すること、イオウは硫化物として、カルシウムは石灰質として、炭素は炭水化物、窒素はたんぱく質として存在することから考えるとわずける結果



である。

### 2・2・3 糊化特性

各種白米粉のビスコグラム特性では、粘度立ち上がり温度はコシヒカリが82℃、ササニシキ、日本晴が85℃、高たんぱく米が85.5℃、あきたこまち91℃、最も高いのが高アミロース米の92.5℃であった。最高粘度についてみるとコシヒカリが378 B.U.と最も高く、次にササニシキ320 B.U.、高たんぱく米、日本晴は260 B.U.と同値を示し、次にあきたこまちの240 B.U.、最も低いのは高アミロース米の38 B.U.であった。ブレイクダウン値はササニシキが80 B.U.と最も大きく、次いでコシヒカリ58 B.U.、日本晴42 B.U.、高たんぱく米20 B.U.、あきたこまち8 B.U.、高アミロース米 0 B.U.であった。25℃の最終粘度もコシヒカリが最も高く、最高粘度と同様の傾向を示した。これらの結果は竹生らの報告<sup>3, 4)</sup>と同様の傾向であった。この結果よりコシヒカリの粘度が最も高く、冷却後も粘度が高いことから、粘り嗜好の高い日本人の米の食味として好まれていることがうなずける。

各種白米のアミロース及び無機元素含量とビスコグラムの糊化特性との相関をみると、白米中のアミロース及びケイ素含量とビスコグラムの最高粘度との間に有意の相関が認められたが、その結果をFig. 2に示した。アミロース含量とビスコグラムの最高粘度との間に相関係数  $r=-0.92$ 、危険率1%で有意の負の相関が認められた。またケイ素含量とビスコグラムの最高粘度との間には、相関係数  $r=0.84$ 、危険率5%で有意の正の相関が認められた。すなわちケイ素含量の多い白米は最高粘度が高く、白米中のケイ素含量と物性値とくに粘度との相関が高いことは、今後さらに研究を進めていく上で、大変興味をもたれるところである。

### 2・2・4 DSCによる白米の熱的性質

白米粉のDSC曲線において、いずれの白米の場合も二段膨潤を示した。低温度側ピークのピークトップの温度では高アミロース米、高たんぱく米が、それぞれ59.7℃、62.6℃と低く、ササニシキは66.7℃、日本晴66.8℃、コシヒカリは67.8℃、あきたこまち68.3℃と高い傾向を示した。また、転移熱量は低温側ピークでコシヒカリが最も高く 7.66(mJ/mg)、次いでササニシキ 7.08、あきたこまち 6.72、日本晴 6.64、高たんぱく米 6.11及び高アミロース米 5.16の順に少なくなる傾向を示した。

### 2・3 要約

品種の異なるコシヒカリ、ササニシキ、あきたこまち、高アミロース米、高たんぱく米及び日本晴の6種類の玄米及び白米中の無機元素の分析を行った結果、コシヒカリは窒素含量が6種類中最も少なく、またマグネシウム、リンの白米中に占める割合が高い傾向を示し、ケイ素では、ササニシキ、あきたこまち、日本晴に比べて白米中の割合は低いが、含有量型

に比べてとくに高いことが注目された。

マンガンの白米中に占める割合はコシヒカリ、ササニシキ、あきたこまち、日本晴との間に差はないが、高アミロース米、高たんぱく米では明らかに低く、高たんぱく米ではマグネシウム、リン、カリマンガンが他の品種に比べて白米中に占める割合が低いのが目立った。何れの米も亜鉛、イオウ、カルシウム、炭素、窒素の白米中に占める割合が玄米の59~100%と高い傾向を示した。

白米粉のビスコグラム特性では、粘度立ち上がり温度は82~92.5℃、最高粘度は38~378 B.U.で、コシヒカリは粘度立ち上がり温度が最も高く、冷却後の粘度は最も高かった。

### 3. 米飯の品質及び食味特性に及ぼす食塩の影響

共存成分を異にする食塩が米、米飯及びその食味特性に及ぼす影響について検討を行った。

#### 3・1 研究方法

##### 3・1・1 試料及び試料調製

試料は平成元年度兵庫県産日本晴を用いた。米の炊飯は東芝電気炊飯器RC-40（炊飯容量0.4 l）間接加熱式釜を用いた。即ち、米100gを純水で5回洗い、ザルに洗い上げて水切りし、加水量は米の重量の1.5倍の150mlとし、30分吸水させた後炊飯し、15分蒸らした。また塩類はNaCl、KCl、CaCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub> はともに関東化学株式会社製の特級を用いた。調製塩の組成はTable 4に示した。No.3塩はNo.2塩のNaCl以外を2倍にした組成で日本タバコ産業で調製した3種を用いた。

##### 3・1・2 塩類添加澱粉の吸水及び加熱による膨潤力・溶解度

塩類添加澱粉の膨潤力と溶解度の測定は、貝沼らの方法<sup>37)</sup>を用いた。即ち試料1g（無水物換算）を精秤し、容量補正済みの50ml目盛り付共栓遠沈管にとり。純水のかわりに各々の塩類を1%溶液として加え50mlにメスアップした。澱粉が沈澱するのを防ぐため、振動を与え、60、70、80、95℃の各温度に設定した恒温槽で1時間加熱した。加熱後直ちに3000rpmで30分間遠心分離し、上澄み液を傾斜させて取り、液はフェノール硫酸法<sup>38)</sup>で測定した。沈澱部は重量を測定し、次式によりそれぞれ溶解度・膨潤力を求めた。

$$\text{溶解度 (S \%)} = (A / 1000) \times 100 = A / 10$$

$$\text{膨潤力} = 100B / 1000 (100 - S) = B / 10 (100 - S)$$

A : 溶解部の澱粉量 (mg)、B : 沈澱部の重量 (mg)、S : 溶解度

##### 3・1・3 米の炊飯試験

米の炊飯特性をみるために竹生らの方法<sup>39、40)</sup>による炊飯試験を行った。即ち加熱吸水率、膨潤容積、炊飯液のpH、ヨード呈色度、溶出固形物を求めた。

#### 3・1・4 炊飯米1粒法による静的粘弾性

塩類添加炊飯米のクリープ測定は新しい試みとして、1粒の飯を用い、山電（株）製のレオナーRE-33005型で測定した。測定方法は1粒の飯の両端をカミソリで切り約3mmの高さにした。荷重と除重を各々1分間とし、線形性の範囲の $10 \pm 0.5\%$ 圧縮で行い、プランジャーは16mmの円筒型を用いた。測定は炊飯直後とした。

#### 3・1・5 炊飯米の糊化度（BAP）法

塩類添加炊飯米の糊化度の変化は $\beta$ -アミラーゼ・プルラナーゼ法<sup>41)</sup>により、炊飯直後のものを測定した。

#### 3・1・6 炊飯米の官能評価

1%各種塩類添加炊飯米の官能評価は食糧庁方式により評点法で求めた。パネルは東京農業大学農学部栄養学科学生10名で行った。解析は一元配置の分散分析を行った。

#### 3・1・7 X線微小分析による玄米、白米及び塩類添加炊飯米の元素の定性分析

米粒および米飯中の無機塩の所在を明らかにする目的で、元素の定性分析を行った。試料は日本晴の玄米と白米及び白米に塩類を炊き水の1%を加え炊飯し、その試料を凍結乾燥した。凍結乾燥した飯1粒をカミソリで厚さ2mmに切り、試料台に切口を上にして2粒置きD0 TITE XC-12で固定した。次に試料を真空状態にしてカーボン蒸着を行った。測定はエネルギー分散型X線マイクロアナライザーを装着した。日本電子工業（株）製の分析電子顕微鏡JEM-2000EXを用い、各組成のX線微小分析は面分析で100秒間行った。

### 3・2 研究結果及び考察

#### 3・2・1 塩類添加澱粉の吸水及び加熱による膨潤力・溶解度

各種塩類添加澱粉の膨潤力・溶解度の結果をTable 5に示した。膨潤力・溶解度ともに無添加が一番高く、塩類を添加すると減少する傾向であった。各塩類についてみると95℃における膨潤力では、 $MgCl_2$ とNo.1塩が他の塩類よりやや高く、溶解度ではNaClとKClが高い傾向を示した。2価よりも1価の塩添加の溶解度が高い傾向を示した。

#### 3・2・2 塩類添加米の炊飯特性

塩類添加白米の炊飯特性の結果をFig. 3に示した。加熱吸水率及びヨード呈色度はいずれも無添加が一番高く、塩類を添加すると減少する傾向であった。しかし、膨潤容積は必ずしも同様な結果ではなかった。Shum<sup>42)</sup>らはDSCによる米澱粉の老化に及ぼすNaClの影響について、NaCl下では老化が抑制されたと報告しているが、そのこととアミロースの溶出量が抑えられたことと関係があるものと推察された。

### 3・2・3 炊飯米の静的粘弾性

1%塩類添加炊飯米の炊飯直後のクリープ測定の結果をFig. 4に示した。クリープ曲線は6要素模型に対応して解析できた。瞬間弾性率( $E_N$ )、定常粘性率( $\eta_N$ )ともに塩類添加は無添加に比べ高く、特にNaClが最も高い傾向を示したのに対し、No.1塩は無機添加によりやや低い傾向を示した。塩添加により組織がしまっていて硬くなっていることが伺われたが、No.1の市販食塩はその傾向が少なかった。クリープ測定における除重後の回復歪の結果をFig. 5に示した。塩類添加炊飯米はいずれも無添加に比べ、回復歪率は大きく、永久歪は小さい傾向を示した。特に回復歪はNo.1とNaClの値が大きく永久歪はNaClとNo.2塩の値が小さい結果であった。以上のことより塩類添加炊飯米は無添加より硬くはなるが、歯ごたえのある物性になるものと考えられる。

### 3・2・4 $\beta$ -アミラーゼ・プルラーゼ法による塩類添加炊飯米の糊化度

塩類添加炊飯米の糊化度の測定結果をTable 6に示した。無添加に比べ塩類添加の炊飯米の糊化度はいずれも低下していた。無添加炊飯米を100%とするとNo.3塩添加炊飯米は59.5%、NaCl添加炊飯米は64.8%と低下が著しい結果であった。この原因は塩類添加により、膨潤力・溶解度が低下することが一つの要因であると考えらる。

### 3・2・5 塩類添加炊飯米の官能評価

塩類添加炊飯米の各評価項目の平均評点をFig. 6に星形図形で示した。各項目のうち、味、粘り、総合評価でいずれも1%の危険率で有意差が認められた。NaCl、No.1、No.2、No.3の炊飯米はいずれの項目もバランスがとれた形をしている。それに対してKCl、CaCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>は評点が低く、アンバランスな星形図形を示した。

次に各塩類が官能評価に及ぼす影響をみたところ (Fig. 7)、味ではプラスに働く塩類はNaCl、No.1、No.2、No.3の塩類であり、マイナスに働くのはKCl、CaCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>であった。

また、粘りではいずれの塩類もマイナスに働き、特にCaCl<sub>2</sub>、KClは大きくマイナスに寄与していた。総合評価では味と同様の傾向を示し、特にNo.1とNo.3塩が最も好まれる傾向を示した。

### 3・2・6 X線微小分析による玄米、白米及び塩類添加炊飯米の元素の定性分析

日本晴の玄米と白米及び炊飯米の外観にはマグネシウム、リン、イオウ、カリウムが認められた。炊飯することにより無機元素が内部に移動するものと考えられた。そこで米を炊く前の水吸時に無機元素の移動があるのかを確かめる目的で分析を行った。その結果をFig. 8、Fig. 9に示した。純水に白米を30分間浸漬した後では、米の外側は、リン、イオウのみで内側ではリン、イオウ、カリウムが認められた。また、1%食塩水に15分、30分浸漬した後は、15分では米の外側、内側も共にリン、イオウ、塩素、カリウムが認められた。更に

30分吸水後では米の外側でナトリウム、ケイ素、リン、イオウ、塩素内側ではリン、イオウ、塩素、カリウムが認められた。このことより1%食塩水に15分、30分間吸水させると、無機元素は米の内部にも移動することが認められた。

### 3・3 要約

共存成分の異なる塩類が米の炊飯及び食味特性に及ぼす影響について検討したところ塩類添加の米澱粉の膨潤力・溶解度は共に塩添加が一番高く、塩類を添加すると減少する傾向であった。共存成分を異にする塩添加の炊飯特性では、加熱吸水率、膨張容積及びヨード呈色度のいずれも無添加が最も高く、塩類添加によって減少する傾向を示した。また、米飯のクリーブ曲線では6要素のフォークト体模型に対応させて解析できた。その結果、瞬間弾性率と定常粘性率において、塩類添加は無添加に比べ高く、特にNaClが最も高い傾向を示した。塩添加により組織がしまっていて硬くなっていることが伺われたがNo.1食塩は無添加よりやや低い傾向を示した。また、塩添加炊飯米の回復歪は無添加より大きく、永久歪は小さく、いわゆる歯ごたえのある物性であると考えられた。塩添加の炊飯米はいずれも低下し、老化し易い傾向であった。官能評価では市販食塩と塩田並食塩が無添加より好まれる傾向を示した。無添加元素のX線微小分析の結果、生米では無機元素が外側に多く、炊飯すると米粒中の内部に移動していくことが認められた。

### 文献

- 1) 稲津 脩・新井利直：化学と生物, 24, 479 (1986)
- 2) 石間紀男・平 宏和・平 春枝・御子柴 穆・吉川誠次：食総研報, No.29, 9 (1974)
- 3) 竹生新治郎・渡辺正造・杉本貞三・酒井藤敏・谷口嘉廣：澱粉科学, 30, 333 (1983)
- 4) 竹生新治郎・渡辺正造・杉本貞三・真部尚武・酒井藤敏・谷口嘉廣：澱粉科学, 32, 51 (1985)
- 5) 岡本正弘・堀野俊郎・新井利直・坂井 真：育雑, 38 (別1) 332 (1988)
- 6) 雑賀慶二：米搗きと食文化, 井手印刷, 1 (1982)
- 7) 山下鏡一・藤木堯夫：東北農業試験場研究報告, No.48, 55 (1974)
- 8) 山下鏡一・藤木堯夫：東北農業試験場研究報告, No.48, 65 (1974)
- 9) 山下鏡一・藤木堯夫：東北農業試験場研究報告, No.48, 81 (1974)
- 10) 山下鏡一・藤木堯夫：東北農業試験場研究報告, No.48, 91 (1974)
- 11) P.C.Williams, S.G.Stevenson and G.N.Irvine:Cereal Chem., 55, 263 (1978)
- 12) P.C.Williams:The American Association of Cereal Chem., 56, 169 (1979)
- 13) K.J.Kaffka, K.H.Norris, J.Peredi and A.Balogh:Acta a Alimentaria, 11, 253 (1982)

- 14) G.S.Birth and H.H.Ramey, Jr.: *Cereal Chem.*, 59, 519 (1982)
- 15) P.C.Williams and K.H.Norris: *Cereal Chem.*, 60, 202 (1983)
- 16) P.C.Williams, K.H.Norris, C.W.Gehrke and K.Bernstein: *Cereal Food World*, 28, 149 (1983)
- 17) 岩元陸夫・平田 孝・鈴木忠直・魚住 純・石谷孝佑: *日食工*, 30, 397 (1983)
- 18) 岩元陸夫・鈴木忠直・平田 孝・野田宏行・魚住 純・石谷孝佑: *日食工*, 30, 544 (1983)
- 19) L.G.Weyer: *Appl. Spectrosc. Review*, 21, 1 (1985)
- 20) 後藤 正・魚住 純・鈴木忠直: *静岡県茶業試験場研究報告*, 12, 61 (1986)
- 21) 堀野俊郎: 第4回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, P.35 (1988)
- 22) 堀 忠一: *食品分析法* (日本食品工業学会食品分析法編集委員会編), 光琳, 東京, 15 (1982)
- 23) B.O.Juliano: *Cereal Science Today*, 16, 334 (1971)
- 24) 後藤逸男・蜷木 翠: *日本土壤学会関東支部講演要旨集*, P.295 (1990)
- 25) 谷 達雄・吉川誠次・竹生新二郎・堀内久弥・遠藤 勲・柳瀬 肇: *栄養と食糧*, 22, 452 (1969)
- 26) 堀野俊郎: *稲と米 (品質を生かす)*, 農林水産省農業研究センター, 東京, P.67 (1989)
- 27) 高野英一: *ケイ酸植物と石灰植物*: 農文協, 東京, P.94 (1987)
- 28) 吉田昌一: *農業技術研究所報告*, B, 15, 1 (1965)
- 29) 木村美恵子・糸川嘉則: *栄養と食糧*, 43, 40 (1990)
- 30) 達林顕一: *ニレコ食味計に用いられている補正係数, (株)ニレコ*, (1990)
- 31) 武 敦子・矢野公子・鈴木泰夫・野田克彦: *栄養と食糧*, 30, 381 (1977)
- 32) Ulmer, D.D.: *N. Engl. J. Med.*, 296, 318 (1977)
- 33) D.J.Stevens and G.A.H.Elton: *Starke*, 23, 8 (1971)
- 34) J.W.Donovan: *Biopolymers*, 18, 263 (1979)
- 35) B.M.Kennedy and M.Schelstraete: *Cereal Chem.*, 52, 854 (1975)
- 36) Knudsen et. al.: *J. Plant Nutr.*, 3, 61 (1981)
- 37) 貝沼圭二・小田恒郎・鈴木繁男: *澱粉工誌*, 14, 24 (1967)
- 38) 中村道徳: *澱粉科学ハンドブック*, 二国二郎監修, 朝倉書店, P.189 (1984)
- 39) 谷 達雄: *栄養と食糧*, 11, 45 (1958)
- 40) 竹生新二郎・岩崎哲也・谷 達雄: *栄養と食糧*, 13, 137 (1960)
- 41) 貝沼圭二・松永暁子・板川正秀・小林昭一: *澱粉科学*, 28, 235 (1981)
- 42) Shum-Mingchang and Lih-Chingliu: *J.Food Sci.*, 56, 564 (1991)

Table 1 Taste evaluation of milled rice varieties by the near-infrared spectroscopic technique

Samples	Near-infrared rays				
	A	B (%)	C	D (%)	E
Koshihikari	16.62	1.25	1.43	7.44	85
Sasanishiki	13.15	1.43	1.40	8.51	82
Akitakomachi	14.07	1.38	1.50	8.93	82
High-amylose	13.43	1.53	2.61	9.10	44
High-protein	13.94	1.50	1.64	8.93	71
Nihonbare	11.25	1.65	1.27	9.82	76

A: Index of stickiness      B: Nitrogen content  
 C: Index of taste          D: Protein content  
 E: Hon-value (Mg/N·K)

Table 2 Moisture, amylose, carbon, nitrogen and mineral contents in brown and milled rice

Samples		Moisture (%)	Amylose (%)	C (%)	N (%)	Si	Mg	P	K	S	Ca	Na (ppm)
Koshihikari	Brown	11.59		47.1	1.25	965±58	1212±123	3439±88	2570±62	986±10	207±15	41.7±13
	Milled	15.22	21.6	46.7	1.23	121±11	345±26	1342±43	939±654	952±26	140±10	24.4±1.7
Sasanishiki	Brown	14.01		47.1	1.40	168±20	1401±142	3690±153	2758±214	1015±25	184±22	25.2±17
	Milled	14.18	22.8	46.8	1.26	55±31	369±32	1347±22	922±53	940±23	147±21	18.4±10
Akitakomachi	Brown	12.95		46.8	1.39	202±78	1314±15	3743±20	2705±67	998±17	171±6.2	13.5±10
	Milled	13.48	22.1	47.0	1.27	64±18	372±37	1372±29	985±68	945±25	144±6.6	7.7±6
High-amylose	Brown	11.06		47.3	1.60	321±21	1329±131	3548±153	2793±187	1176±7.1	186±3.1	34.8±14
	Milled	13.52	30.1	46.9	1.47	17±0.2	317±37	1473±34	1058±46	1045±7.4	169±16	19.3±4.5
High-protein	Brown	11.58		48.1	1.49	355±36	1332±148	3769±149	2784±232	1114±10	184±5.6	40.2±4
	Milled	14.79	22.6	46.5	1.36	51±21	209±16	1097±21	734±65	1020±16	146±16	26.3±3.3
Nihonbare	Brown	13.28		46.8	1.64	214±24	1122±83	3281±33	2821±166	1076±67	156±5.7	34.3±0
	Milled	14.20	23.1	46.8	1.55	84±34	245±22	1166±22	970±83	1046±30	137±9.8	12.9±1.7

(dry basis)



Table 3 Mineral contents in brown and milled rice

Samples		Mn	Fe	Zn	Cu	B (ppm)
Koshihikari	Brown	28.9±2.4	14.5±3.2	23.6±1.1	5.8±5.3	1.45±3.5
	Milled	9.7±0.4	2.5±0.7	13.9±1.7	1.5±0.9	0.58±0
Sasanishiki	Brown	23.1±1.6	10.2±2.4	17.5±1.5	2.6±0.2	1.23±0.1
	Milled	8.7±0.6	7.1±2.2	12.8±1.2	2.2±0	0.37±0
Akitakomachi	Brown	19.8±1.0	9.7±3.7	20.7±2.8	2.0±0.5	3.2±1.7
	Milled	7.0±0.5	0.9±0.1	16.5±3.2	1.2±0.7	0.37±0
High-amylose	Brown	23.7±2.1	13.9±3.8	22.8±1.5	2.8±0	0.49±0.2
	Milled	6.4±0.6	3.5±0.6	20.1±2.4	2.4±0	0.16±0.1
High-protein	Brown	28.4±2.3	9.7±1.5	21.8±2.4	1.8±0.9	1.11±0.4
	Milled	6.3±1.1	3.5±2.3	15.9±0.5	1.8±1.1	0.71±0.1
Nihonbare	Brown	17.5±0.7	8.2±4.2	21.3±1.9	4.6±2.1	3.68±0
	Milled	5.4±0.8	5.3±2.5	12.5±2.9	0.7±0.3	1.44±1.0

(dry basis)

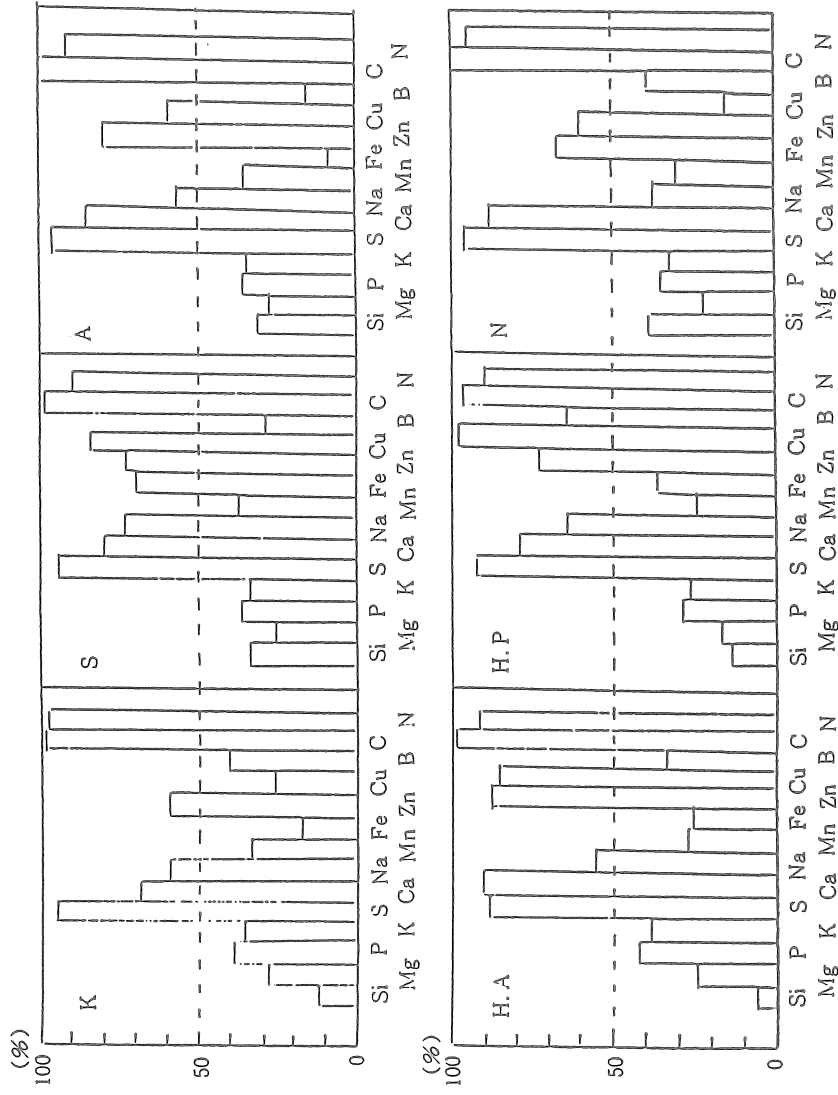
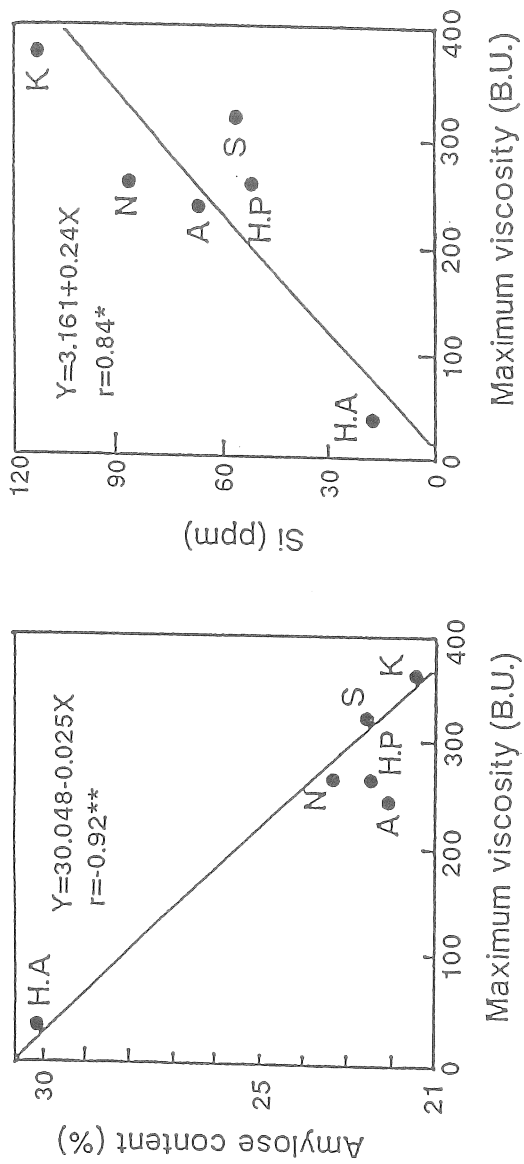


Fig. 1 Comparative mineral contents in milled and brown rice.  
 K:Koshihikari, S:Sasanishiki, A:Akitakomachi, H.A:High-amylose, H.P:High-protein,  
 N:Nihonbare  
 {%=(milled rice/brown rice)×100}



**Fig. 2 Correlation between the maximum viscosity and amylose or silicon content**

K;Koshihikari, S;Sasanishiki, A;Akitakomachi, H.A;High-amylose, H.P;High-protein, N;Nihonbare.

\*\*;Significant at the 1% level, \*;Significant at the 5% level.

Table 4 Composition of the salt samples

(%)

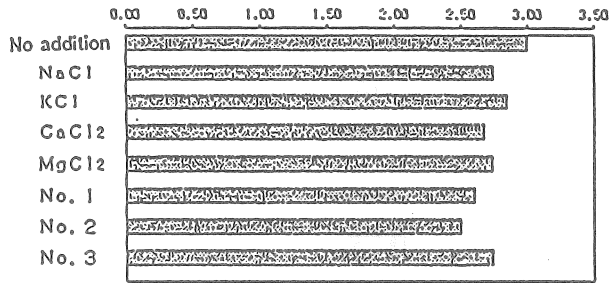
	H <sub>2</sub> O	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	KCl	CaSO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>
No. 1	0.07	99.64	0.04	0.03	0.19	0.03	0
No. 2	0.13	98.13	0.70	0	0.21	0.48	0.35
No. 3	0.11	96.54	1.47	0	0.39	0.95	0.54

No. 1; Table salt of commercial No. 2; Salt of sea water

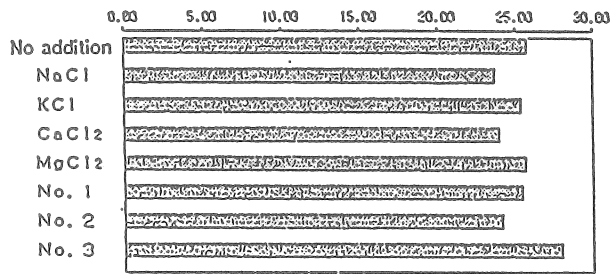
No. 3; Two times component except NaCl

Table 5 Swelling power and solubility of various rice starches in a 1% salt solution

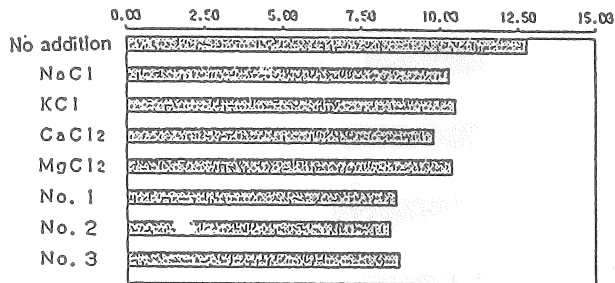
	Swelling power				Solubility (%)			
	60	70	80	95 (°C)	60	70	80	95 (°C)
Distilled water	5.92	8.25	11.7	19.4	1.87	2.54	3.71	11.8
NaCl	3.18	6.96	7.67	10.6	0.38	0.98	1.01	7.21
KCl	3.29	7.18	7.92	10.7	0.44	0.96	1.07	7.22
CaCl <sub>2</sub>	3.80	7.26	10.3	10.6	1.30	2.45	2.52	4.38
MgCl <sub>2</sub>	3.85	6.40	10.0	12.0	0.98	1.12	1.16	4.09
No. 1	3.65	6.73	11.1	12.2	1.09	1.19	2.11	4.95
No. 2	3.28	7.57	8.44	10.3	1.10	1.30	3.22	3.52
No. 3	3.50	6.99	8.50	10.5	1.31	1.54	3.12	4.08



Heat absorption ratio



Swelling volume



Iodine coloration

Fig. 3 Cooking qualities of milled rice in a 1% salt solution.

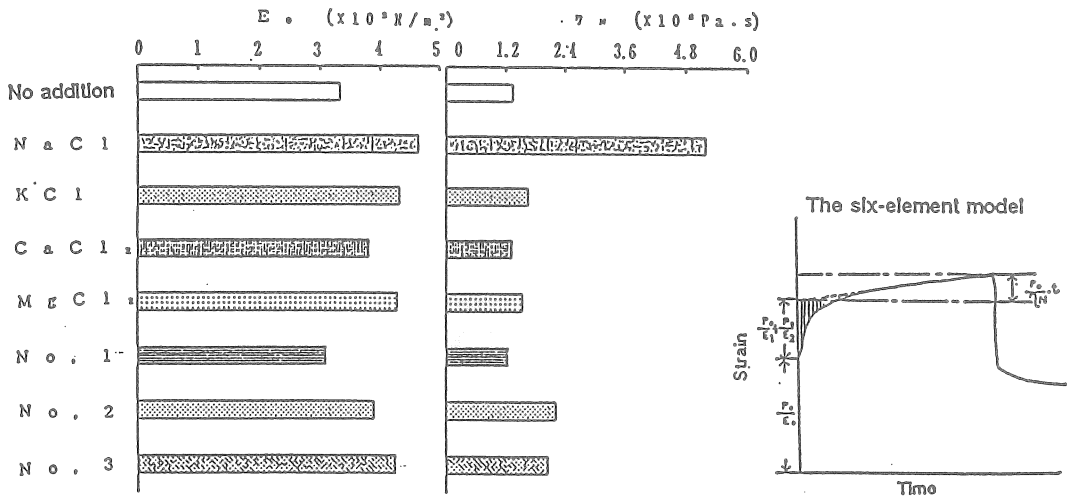


Fig. 4 Viscoelasticity of coked rice in a 1% salt solution.

$E_0$ : Young's modulus of Hookean body,  $\eta_n$ : Viscosity of Newtonian body

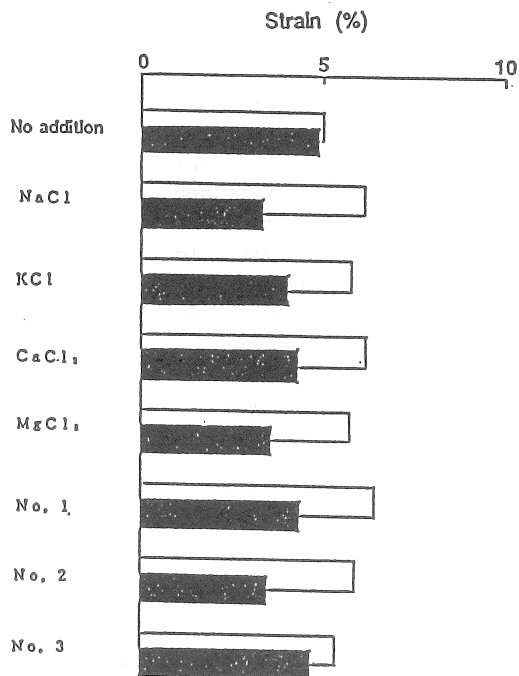


Fig. 5 Recovery and permanent strain of cooked rice in a 1% salt solution.

□: Recovery strain    ■: Permanent strain

Table 6 Degree of gelatinization of cooked rice in a 1% salt solution

various salt	No addition	NaCl	KCl	CaCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	No.1	No.2	No.3
Degree of gelatinization(%) (100)	92.2	59.7 (64.8)	81.9 (88.8)	82.6 (89.6)	89.1 (96.6)	79.1 (85.8)	70.0 (75.9)	54.9 (59.5)

No.1;Table salt of commercial No.2;Salt of sea water

No.3;Two times component except NaCl

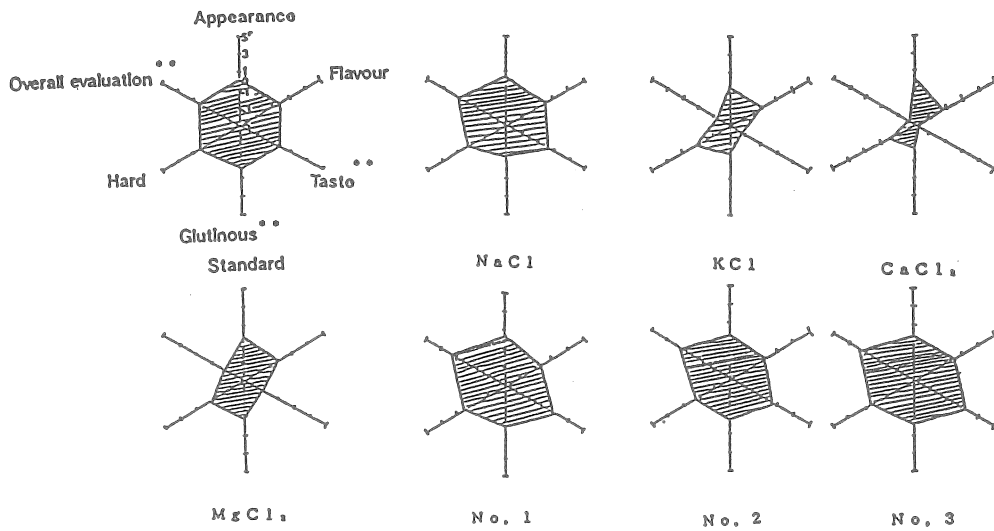


Fig. 6 Asteroid diagrams of the sensory attributes of cooked rice in each 1% salt solution.

\*\* ; Significant at 1% level



Fig. 7 Comparison of sensory attributes with 1% salt added to cooked rice.



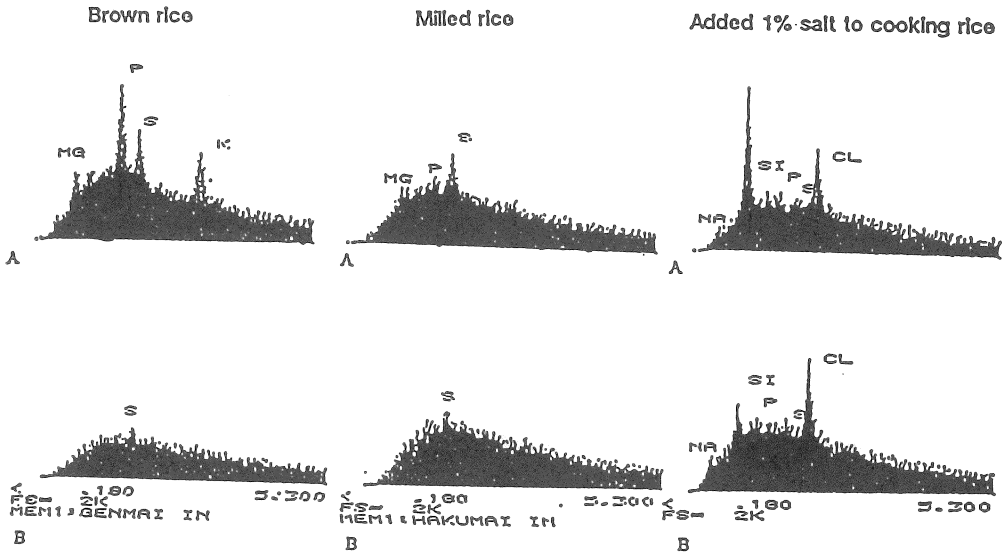


Fig. 8 Qualitative analysis of the inorganic elements in Nihonbare (1).

A  B A:out side, B:in side

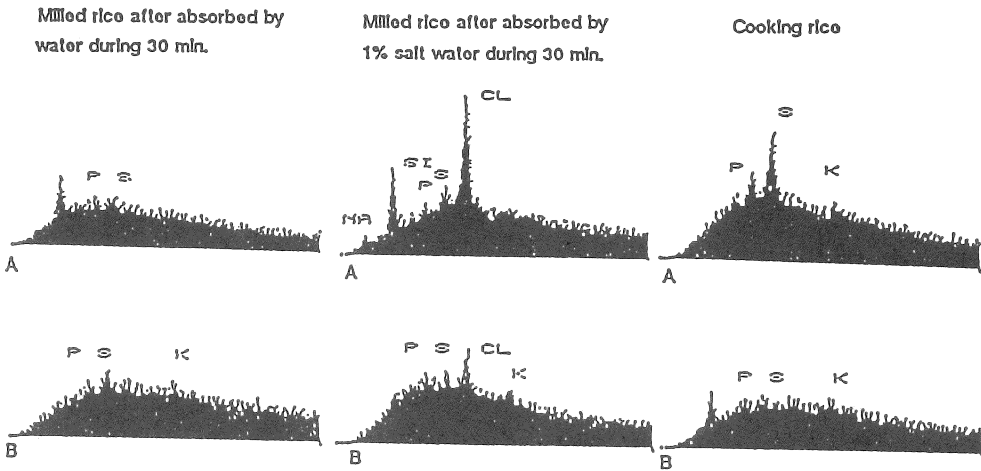


Fig. 9 Qualitative analysis of the inorganic elements in Nihonbare (2).

A  B A:out side, B:in side

# Effect of Salt on the Quality and Sensory Attributes of Cooked Rice

Akiko KAWABATA, Shigeo KIRIBUCHI\* and Youko MATUOKA\*\*

Tokyo University of Agriculture,

\* Ozuma Woman's University,

\*\* Yamaguchi Woman's University.

## Summary

### 1. *Inorganic elements of brown and milled rices of several varieties*

The inorganic elements in brown and milled rices *Koshihikari*, *Sasanishiki*, *Akitakomachi*, A (high-amylose rice), B (high-protein rice) and *Nihonbare* rice varieties were determined by lithium metaborate fusion-inductively coupled plasma (ICP) atomic emission spectroscopy. *Koshihikari* had the lowest nitrogen content and relatively high proportions of magnesium and phosphorous in the milled rice. The silicon content of *Koshihikari* was higher than that in *Sasanishiki*, *Akitakomachi* and *Nihonbare*. The proportion of manganese in the milled rice differed little among *Koshihikari*, *Sasanishiki*, *Akitakomachi* and *Nihonbare*, but it was lower in the A and B varieties. The proportions of magnesium, phosphorus, potassium and manganese in B variety were lower than those in the other varieties. The proportions of zinc, sulfur, calcium, carbon and nitrogen in each milled rice was high as 59% to 100%.

### 2. *Effect of salt on the quality and sensory attributes of cooked rice*

The effect of various types of salt on the quality and sensory attributes of cooked rice then investigated. In swelling power and solubility, the original rice starch alone had the highest values, which were decreased by adding salt. In cooking properties, the water uptake ratio, expanded volume and starch-iodine blue value of the residual liquid were highest with unsalted cooked rice, while the addition of salt decreased the values.

The creep curve for rice was analyzed according to a Voigt model with six elements. Cooked rice with various these of added salt gave higher values than unsalted rice for the instantaneous elastic modulus and static viscosity, NaCl producing the highest values, although sample commercial table salt gave slightly lower values than the sample

without salt. The recovery strain was higher and the permanent strain was lower in cooked rice with the addition of salt, making the sample hard to chew.

Cooked rice with added salt tended to rapidly degrade because its gelatinization properties were decreased. In the sensory evaluation, each cooked rice sample with added salt was more liked than those without salt. By X-ray microdiffraction, a large quantity of inorganic elements was located on the surface of unsalted rice, but these elements were moved inside by salting.



# 野菜の煮熟軟化に及ぼす「共存成分を異にする食塩」並びに各種塩類の影響

助成研究者 田村咲江（広島大学学校教育学部）

共同研究者 淵上倫子（岡山県立短期大学）

奥田弘枝（広島女学院大学短期大学部）

## 1. 研究目的

塩化ナトリウムは、食物の調理の際に一般に調味料として使用されるが、煮熟の際に用いると野菜に塩味を付与するばかりでなく、軟化を促進するように働くことはすでに報告している<sup>1)</sup>。本研究では、日本たばこ産業（株）から提供を受けた「共存成分を異にする食塩」の野菜の煮熟軟化に及ぼす影響を明らかにすることを目的としたが、それに加えて各種の塩類の煮熟軟化に及ぼす影響をしらべた。第一年次には、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、鉄、アルミニウムなどの塩化物を用いて、それらを単独または各種の割合で混合した煮熟液でダイコンを煮熟し、これらの各種の陽イオンがダイコンの煮熟軟化に及ぼす影響を比較した<sup>2)</sup>。さらに第二年次では、塩類の陰イオンの野菜の煮熟軟化に及ぼす影響をしらべるために、ナトリウム、マグネシウム、カルシウムの、塩化物のほかに酢酸塩や硫酸塩についても、同一時期に入手した試料を用いて、ダイコンの煮熟軟化に及ぼす影響をしらべた。

## 2. 研究方法

### 2. 1 実験材料

青首ダイコンを用い、同一実験項目ではそれぞれ同一産地の同一時期に入手したものの、同一部位から試料片を採取した。試料片は、煮熟方法（A）の場合、ダイコンの中央部から直径 2.1cm、厚さ 1.0cm の円盤を切り出して用いた。煮熟方法（B）の場合は、直径 1cm、厚さ 0.5cm の円盤を切り出して用いた。

### 2. 2 実験方法

#### 2. 2. 1 試料片の煮熟方法

（A）煮熟液としては、蒸留水または、共通試料食塩 No.1, No.2, No.3（Table 1 にその組成を示す）及び共存成分含有量を変化させて調整した食塩の各 1% 溶液、0.2 M の塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化アルミニウムの各溶液、及び 0.2 M のカルシウム塩、マグネシウム塩、ナトリウム塩（それぞれ塩化物、硫酸塩、酢酸塩）溶液を用いた（硫酸カルシウムのみ 0.02 M）。溶液 1000 ml をビーカ

ーに入れて加熱し、100℃になったとき直径 2.1cm、厚さ1.0cm の円盤 6 個を加えて煮熟し、15分と 30 分後に 3 個ずつ取り出して供試試料とした。試料の中央部を直径 1cm の抜き型で抜き取り、その厚みを 3 等分して外部試料片、内部試料片とした。

(B) 各種溶液 200 ml をコニカルビーカーに入れて加熱し、100℃ になったとき、直径 1 cm、厚さ 0.5 cm の円盤 5g を加え、15 分加熱後に取り出して試料とした。

Table 1 Chemical composition of Common Sample Salts (%)

Salts	H <sub>2</sub> O	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	KCl	CaSO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>
No.1	0.07	99.64	0.04	0.03	0.19	0.03	0
No.2	0.05	98.20	0.68	0	0.21	0.48	0.38
No.3	0.11	96.44	1.46	0	0.42	0.99	0.58

### 2. 2. 2 硬さの測定

(A)、(B)の方法で煮熟したダイコン片の外表面部と内部の硬さを、レオメータ（不動工業製 NRM-2002J）を用いて測定した。

### 2. 2. 3 無機成分含量の測定

次の(a)、(b)の2通りの方法を用いた。

(a) (A)の試料の内外部における主な無機成分の含有量を原子吸光法により測定した。

(b) (A)の試料の外部を凍結乾燥した後、エネルギー分散型X線分光器（JED-2001）により木部柔組織の100 μm<sup>2</sup>をスポット分析し、金属元素の微小部X線分析を行った。さらに、試料 2g を精秤して、カリウムを蛍光光度法で定量し、金属元素組成値から金属元素の含有量を算出した。

### 2. 2. 4 試料中のペクチン質の分別抽出<sup>3)</sup>及び定量

(B)の方法で煮熟したダイコンに4倍量のエタノールを加えホモジナイザーで磨碎し、糖が検出されなくなるまで80%エタノールで洗浄し、アルコール不溶性固形物(AIS)を作製した。AISに蒸留水50mlを加え20℃で24時間放置し（途中1回濾過し、同様に抽出を繰り返した）、水可溶性ペクチン(WSP)とした。その残渣に0.01N 塩酸溶液(pH 2.0)を加え、35℃で24時間抽出を4回繰り返し希塩酸可溶性ペクチン(PA)とした。その残渣に0.1 M 酢酸塩緩衝液(pH 4.0)を50 ml加え、35℃で24時間抽出を3回繰り返し酢酸塩緩衝液可溶性ペクチン(PB)とした。その残渣に2%ヘキサメタリン酸ナトリウム溶液(pH4.0)を50ml加え、90℃ 3.5時間抽出を4回くりかえしPCとした。最後にその残渣に0.05N 塩酸溶液を50ml加え、90℃ 2時間抽出を繰り返しPDとした。各抽出液中のガラクトuron酸をGalambosのカルバゾール法<sup>4)</sup>で定量した。

### 2. 2. 5 煮汁中に溶出したペクチン質の定量

(B)の方法で煮熟した際の煮汁中に溶出したペクチン質をアルカリけん化した後、DEAE-セルロースカラムクロマトグラフィにかけ、中性糖を除いた後、酸性糖区分のペクチン質をカルバゾール法で定量した。

### 2. 2. 6 試料中のペクチン質の分子量分布

(A)の方法で30分煮熟後、中央部を直径1cmの抜き型で抜き取った試料80gを用いて、アルコール不溶性固形物(AIS)を得た後、0.01N塩酸溶液でペクチン質を抽出し(35℃、24時間、塩酸可溶性ペクチン：HP)、その残渣について0.1 M 酢酸緩衝液(pH 4.0)でペクチン抽出し(35℃、48時間、酢酸緩衝液可溶性ペクチン：ABP)、それぞれの画分についてゲル濾過法により分子量とその分布を測定した<sup>5)</sup>。

〈液体クロマトグラフの条件〉

装置：島津製作所製 LC-9A

カラム：TSKgel PWxL6000(φ7.8mm × 300mm) × TSKgel  
PWxL4000(φ7.8mm × 300mm)

溶離液：McIL vaine の緩衝液(pH 4.9)：0.2 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + 0.1 M クエン酸(1:1)

流速：0.6 ml/min

カラム温度：40℃

検出：示差屈折 range 16 × 10<sup>-6</sup> RIU

カラム負荷量：20 μl

### 2. 2. 7 組織の光学顕微鏡観察

新鮮物、及び煮熟方法(A)により煮熟した試料の外表面部を3%グルタルアルデヒド(pH 6.9 磷酸緩衝液)と1%オスミウム酸(同緩衝液)で固定した後、アルコール脱水したのちエポキシ樹脂に包埋し、厚さ1μmの切片を作製し、トルイジンブルー染色を行って光学顕微鏡により観察した。

### 2. 2. 8 急速凍結・ディープエッチング・レプリカ像の観察

試料の外表面部を無固定で液体ヘリウムにより急速凍結し、-125℃で割断の後 -90℃でディープエッチングを施し、白金カーボンのメタルレプリカを作製して、透過電子顕微鏡(JEOL 1200 EX)で観察した<sup>6)</sup>。

## 3. 実験結果及び考察

### 3. 1 野菜の煮熟軟化に及ぼす「共存成分を異にする食塩」の影響

#### 3. 1. 1 煮熟後の硬さ

共通試料食塩 No. 1, No. 2, No. 3 の各1%溶液中で、(A)の煮熟方法で15分と30分煮熟したダイコン片の外表面部と内部の硬さをFig.1 に示す。水煮に比べていずれの食塩も軟化を促進するように作用した。しかし、3種の食塩間には大差はみられなかった。

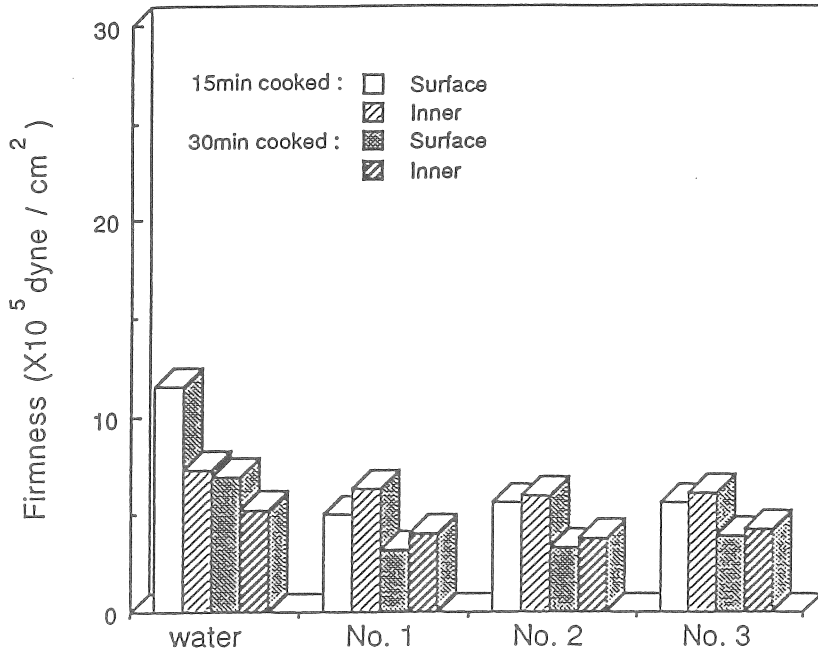


Fig.1 Firmness of Japanese radish roots cooked in 1% solutions of Common Sample Salts.

#### 3. 1. 2 煮熟後のダイコンにおけるペクチン質の組成の変化

各共通試料食塩1%溶液中で、(B)の煮熟方法により15分煮熟したダイコン片のペクチン質の組成の変化(ダイコン100g相当に換算した)をFig.2 に、そのときのダイコンの硬さを Fig.3 に示す。

生ダイコンより抽出したペクチン質の組成では、水可溶性ペクチン(WSP)が僅少で、比較的高いエステル化度の高い希塩酸可溶性ペクチン(PA)が少なく、比較的低い酢酸塩緩衝液可溶性ペクチン(PB)が非常に多いことがわかった。本実験に用いたダイコンは夏期に収穫した「関白」であったため、PBが多かったものと考えられる<sup>7)</sup>。水煮するとWSPが4.3mg%から51.9mg%に増加した。また、PBが減少しPAがわずかに増加した。煮汁中のペクチン質の溶出は比較的少量であった。比較的低いPBの割合が多かったため、トランスエリミネーション<sup>8)</sup>による分解が起こりにくかったためと考えられる。



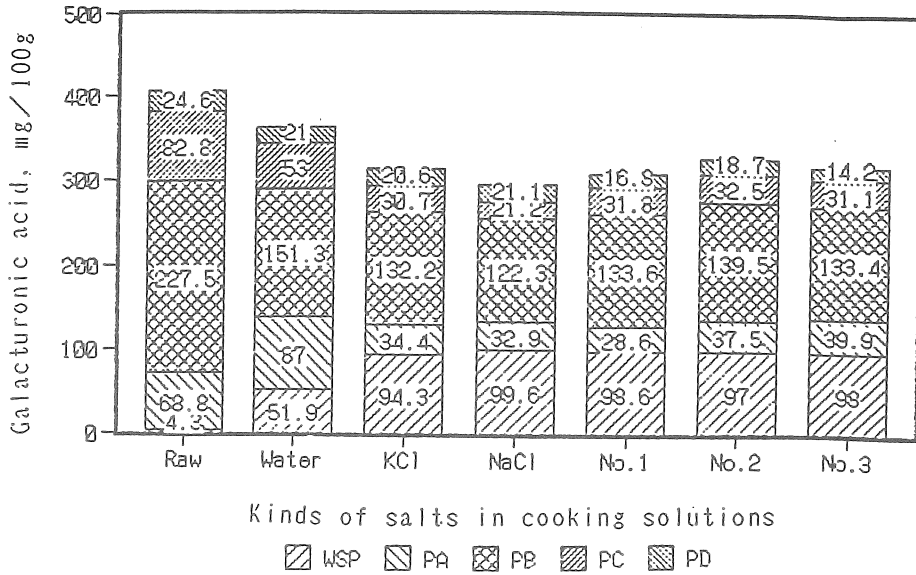


Fig.2 Changes in compositions of pectic substances of Japanese radish roots after cooking in 1% solutions of Common Sample Salts  
 WSP: Water soluble pectin extracted from AIS by soaking in distilled water for 24 hrs (8 hrs+16 hrs) at 20°C.  
 PA: Extracted from the residue after extracting WSP with 0.01N HCl (pH 2.0) at 35°C for 24 hrs × 4 times.  
 PB: Extracted from the residue after extracting PA with 0.1M acetate buffer solution (pH 4.0) at 35°C for 24 hrs × 3 times.  
 PC: Extracted from the residue after extracting PB with 2% sodium hexametaphosphate solution (pH 4.0) at 90°C for 3.5 hrs × 4 times.  
 PD: Extracted from the residue after extracting PC with 0.05N HCl at 90°C for 2 hrs × 2 times.

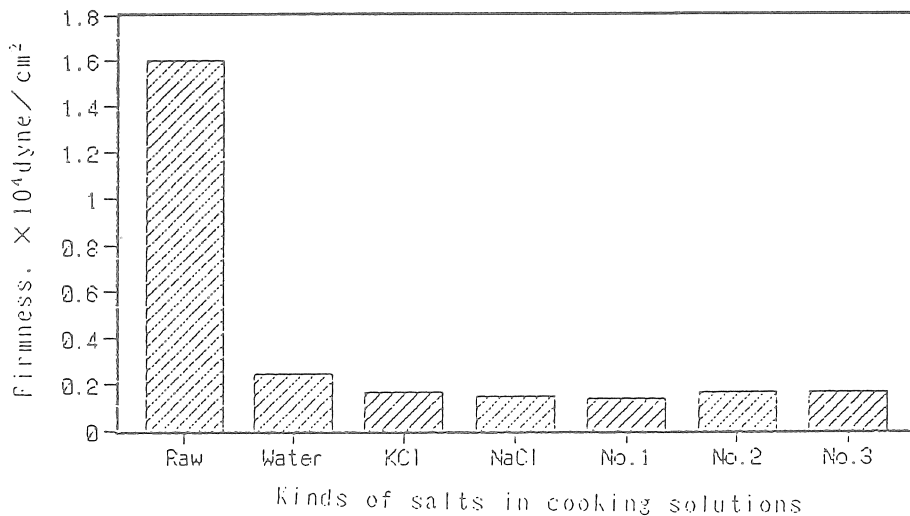


Fig.3 Firmness of Japanese radish roots cooked for 15min in 1% solutions of Common Sample Salts

各種共通試料食塩中で煮熟すると、WSPが約97~100mg%と水煮の場合より増加し、PAが減少した。しかし、WSPとPAの合計値は水煮と大差がみられなかった。WSPが多いということは、ペクチン質が低分子化し、溶出しやすい状態でダイコン中に残存していることが考えられる。ダイコン中のペクチン質の残存量は、水煮より共通試料食塩中で煮熟した場合の方が少量であった。共通試料食塩中で煮熟した場合の方が水煮より柔らかいのは、ペクチン質がより多く溶出したことと、ダイコン中に残存する WSPが多いためであると考えられる。共通試料食塩で煮熟した後の液のpHは、No. 1で5.86、No. 2で6.69、No. 3で6.94、と蒸留水煮熟後の6.55と大差がみられなかった。

### 3. 1. 3 ペクチン質の分子量分布

Table 2 に、各抽出区分に含まれるペクチン質の平均分子量と分子量分散度を示す。水溶性ペクチンも含まれている0.01N HCl可溶性ペクチン(HP)の区分の分子量よりも、0.1M酢酸緩衝液可溶性ペクチン(ABP)の方がはるかに大であった。共通試料食塩 No. 1では、HP区分、ABP区分のいずれの分子量も水煮に比べて顕著に低下した。それに対して No. 2 や No. 3では、No. 1に比べるといずれの区分も平均分子量が若干大であった。共存成分であるその他の塩類がそれに関わっているものと考えられる。

Table 2 Weight average molecular weight( $\overline{M}_w$ ) and molecular weight dispersity( $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ ) of pectic substances of Japanese radish roots after cooking in 1% solutions of Common Sample Salts

Salt	$\overline{M}_w$		$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	
	HP	ABP	HP	ABP
Raw	99,600	699,000	5.90	4.14
Water	99,000	430,000	2.03	3.17
Salt No. 1	36,800	221,000	2.29	3.81
Salt No. 2	79,000	402,000	2.56	3.39
Salt No. 3	80,000	372,000	2.51	3.06

HP: 0.01N HCl soluble pectic substances

ABP: 0.1M acetate buffer soluble pectic substances

### 3. 1. 4 ダイコン中の無機元素含量の変化

蒸留水と各種共通試料食塩で30分煮熟した試料の外表面部の無機元素量をTable 3 に示す。食塩添加煮熟では、生や水煮に比べてNaとCl量が当然多くなったが、Ca量は減少した。カルシウムの結合部位にナトリウムが置換して入り、煮汁にカルシウムが溶出したのではないかと考えられる。

共通試料食塩の各1%溶液で煮熟した場合の内外部の試料中のナトリウム含量をTable 4に示す。試料中のナトリウム含量は、内部に比べて外部の方が多く、15分より30分の方が多量に内部に移行していた。共通試料食塩 No.1 の1%溶液で煮熟すると、15分後の内部はナトリウムが224.8mg%で、食塩としては0.57%、30分後の内部はナトリウムが299.2mg%で、食塩としては0.75%程度になった。共存成分の多い食塩では若干食塩の浸透は少なくなった。

Table 3 Contents of inorganic elements in Japanese radish roots after cooking in 1% Common Sample Salt solutions

Salt	Contents of elements (mg%)							
	Na	K	Mg	Ca	Al	P	S	Cl
Raw	26.7	48.8	16.1	25.6	8.4	7.0	22.2	10.2
Water	26.0	27.8	14.3	21.8	5.9	7.2	17.9	6.3
Salt No.1	175.4	29.5	13.6	16.8	5.7	5.0	20.4	377.2
Salt No.2	119.6	27.8	11.9	17.1	5.0	2.0	22.8	314.4
Salt No.3	137.7	32.3	17.0	11.4	5.5	5.7	20.0	202.3

Table 4 Amount of sodium in Japanese radish roots cooked in 1% solutions of Common Sample Salts (mg / 100g of cooked samples)

Kinds of salts	15min boiled		30min boiled	
	inner	outer	inner	outer
No.1	224.8	256.7	299.2	418.1
No.2	207.0	257.3	275.8	353.8
No.3	178.9	217.5	278.6	349.9

### 3. 1. 5 ダイコン木部柔組織の光学顕微鏡観察

Fig. 4a に、生のダイコンの木部柔組織を示す。ダイコンの木部柔組織を構成する細胞は直径100~200 $\mu$ mの成熟した大型細胞からなり、細胞内のほとんどは巨大な液胞で占められ、核は細胞の周辺部にまれに観察される程度である。各細胞は第一次壁で取り囲まれ、それらは中層部で互いに接着されて、1枚の細胞壁となって観察される。

Fig. 4b に、蒸留水で30分煮熟した木部柔組織を示す。細胞壁はペクチン質に富むとされている中層部で分離して、互いの第1次壁が離れ、細胞壁の力学的強度が低下している様相を呈している。このような細胞壁の変化が煮熟による軟化をもたらしたと考えられる。

Figs. 4c, 4d, 4e に、共通試料食塩 No.1, No.2, No.3 の各1%溶液で30分煮熟した試料の外表面部の組織を示す。いずれの食塩添加においても、細胞壁の中層での分離が観察された。

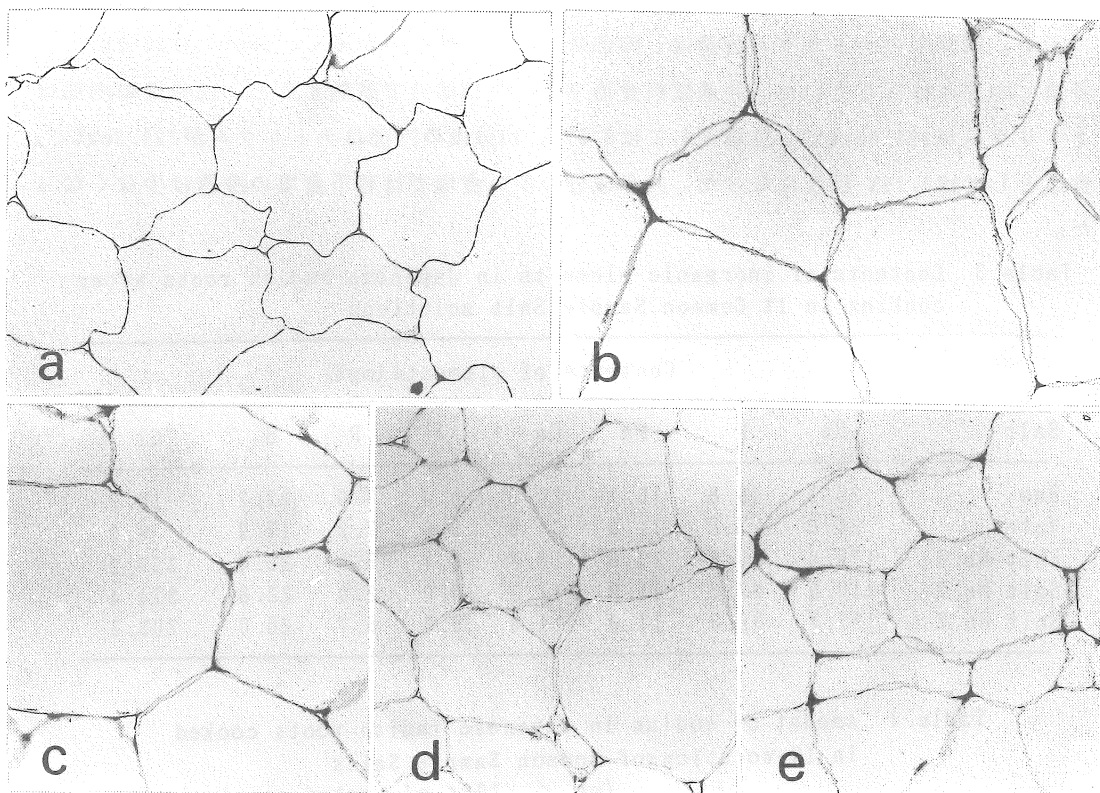


Fig.4 Light micrographs showing the xylem-parenchymatous tissues of Japanese radish roots.

a) raw, b) boiled in distilled water for 30 min, c) boiled in 1% solution of Common Sample Salt No.1, d) boiled in 1% solution of Common Sample Salt No.2, e) boiled in 1% solution of Common Sample Salt No.3. ( All figures,  $\times 180$  )

### 3. 1. 6 急速凍結・ディープエッチング・レプリカ像の観察

Fig. 5a に、生の細胞壁の切断面を示す。両側の細胞の第1次壁は中層部(ML)で接着されて1枚の壁となって観察される。第1次壁内には多数のセルロースマイクロフィブリルがフェルト状に観察される。それらの表面や隙間に微細な顆粒状物質が明確に観察された。この顆粒はポリガラクトツロナーゼを作用させると消失することから<sup>6)</sup>、ペクチン質であると考えられる。微繊維間はこの顆粒状物質のセメント作用によって固められ、強固な壁を形成していると考えられる。

Fig. 5b に、30分 蒸留水で煮熟した試料を示す。細胞壁は中層で分離しているのでここでは第一次壁のみ示している。セルロースマイクロフィブリルの相互を結着していた顆粒状物質はほとんど消失し、微繊維間に隙間を生じ、軟化した様相を呈している。したがって細胞壁は、煮熟により中層での分離が起こるばかりでなく、第一次壁自体も軟弱化するといえる。

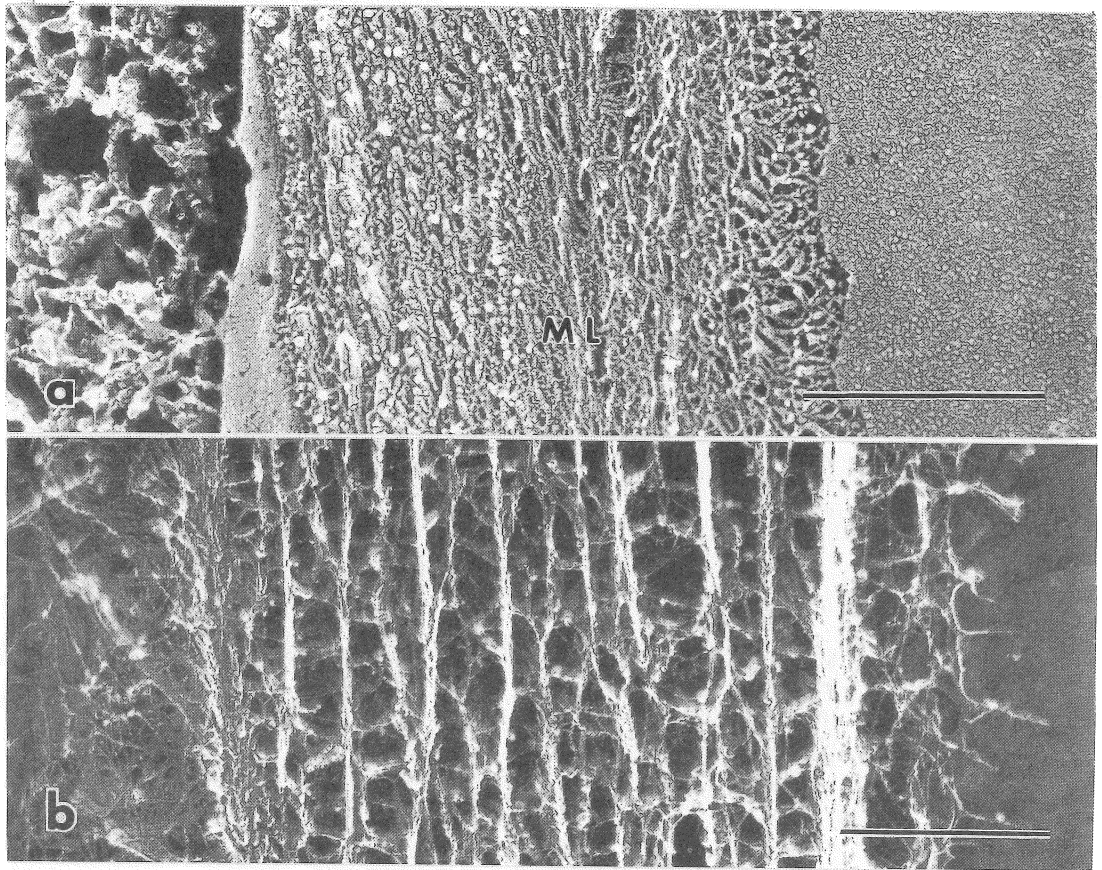


Fig.5 Quick-freeze, deep-etching replica images showing the primary cell wall of the xylem parenchyma of Japanese radish roots  
 a) raw, b) boiled in distilled water for 30 min.  
 ML: middle lamella. ( Scale bar: 500 nm )

Figs. 6a, 6b, 6c に、共通試料食塩 No.1, No.2, No.3 の1%溶液で煮熟した試料の第一次壁のレプリカ像を示す。これらいずれの場合も顆粒状物質の存在が明かでなく、セルロース微繊維間が開いて軟化の様相を呈している。

### 3. 1. 7 共存成分の含量を増大させた食塩の煮熟軟化に及ぼす影響

Fig.1 に示したように、No.1, No.2, 及び No.3 程度の共存成分を含む食塩では、ダイコンの煮熟軟化性に顕著な影響を与えなかった。そこで、共存成分の量を増して食塩を調整し、その1%溶液で煮熟した。Fig.7 にその結果を示す。図の横軸の0は共存成分を含まない試薬特級食塩、1はNo.2相当の共存成分を含む食塩、2～8はNo.2相当の共存成分を2～8倍含有する食塩で煮熟した場合のダイコンの硬さを示す。共存成分含量が少ない食塩の場合は、15分煮熟、30分煮熟いずれも内部より外部の方が強く軟化するが、共存成分

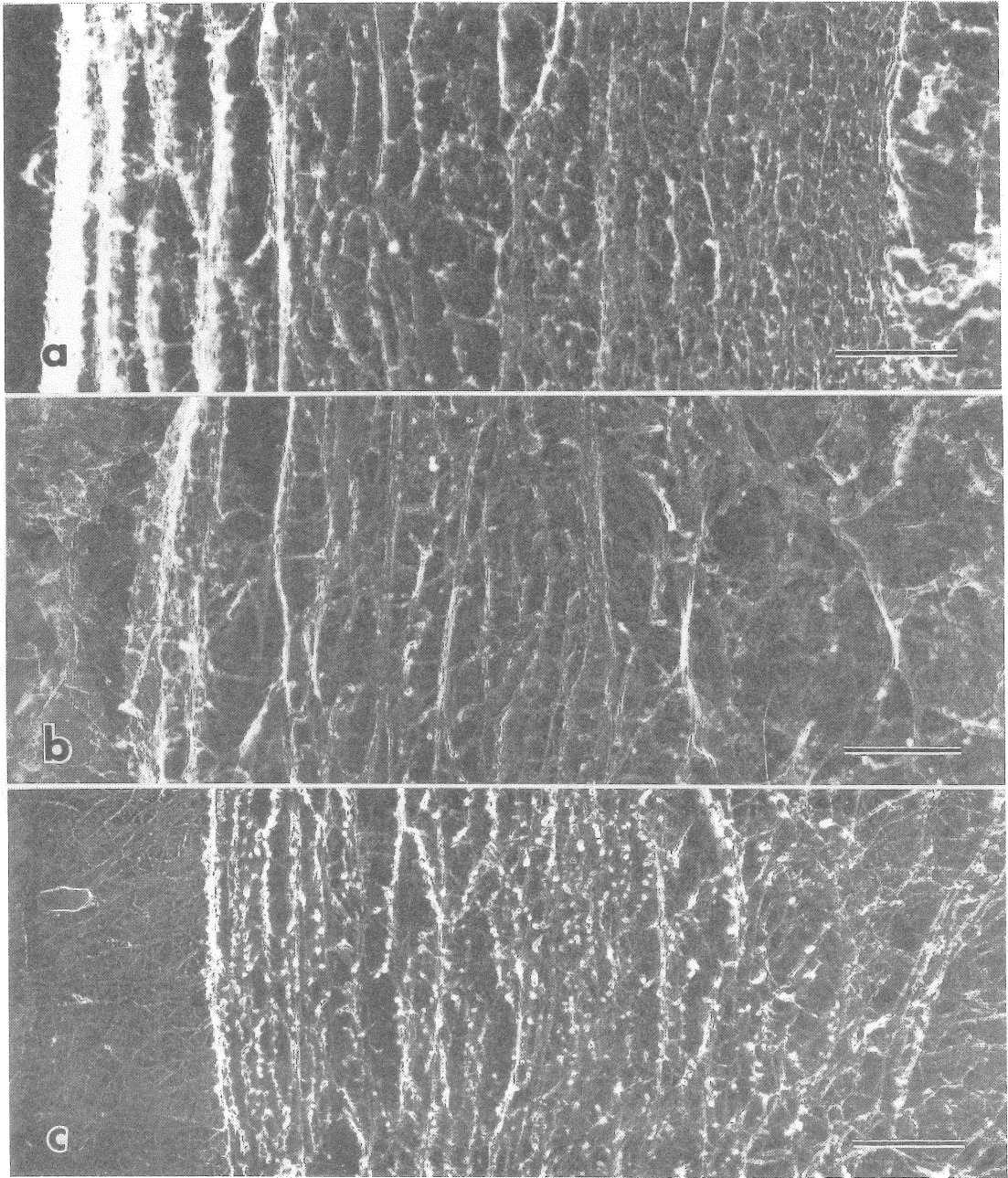


Fig.6 Quick-freeze, deep-etching replica images showing the primary cell wall of the xylem parenchyma of Japanese radish roots cooked in 1% solutions of Common Sample Salts  
a) Salt No. 1, b) Salt No. 2, c) Salt No. 3.

含量が並塩の4倍となると内外の硬さがほぼ同等となった。その量をさらに増すと外表面部の方が硬さが大となった。したがって、共存成分含量が並塩相当の食塩の4倍以上になると、食味の際に何らかのテクスチャーの相違が感じられるようになる」と推察される。

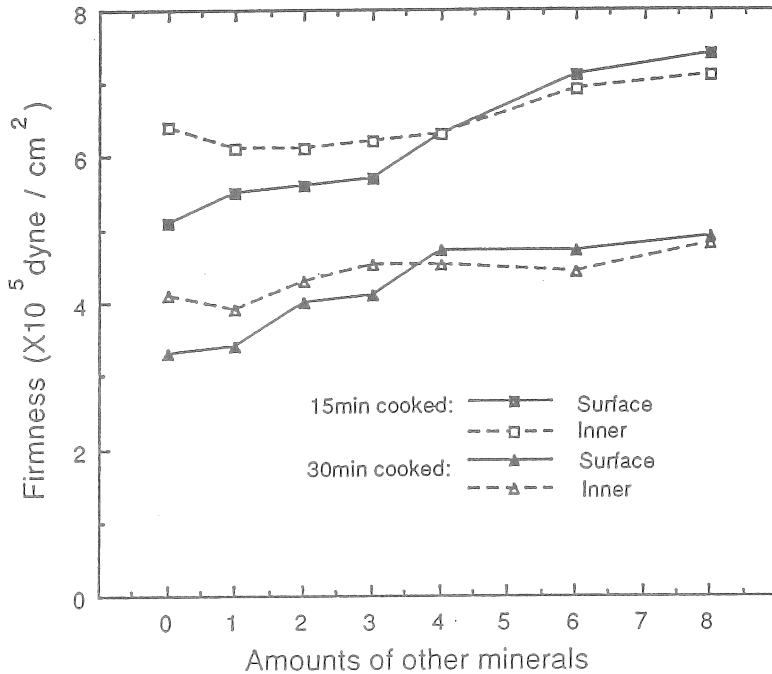


Fig.7 Firmness of Japanese radish roots cooked in 1% salt solutions containing other minerals. Scale 1 shows a salt containing as same amounts of other minerals as those contained in "Common Sample salt salt NO.2".

### 3. 1. 8 実験結果の相互関係

以上の諸項目の実験結果を総合して考察すると、ダイコンの煮熟による軟化には細胞壁の性状変化が主として関係し、細胞壁構成成分の中でも特にペクチン質に変化を生じることがわかった。ペクチン質は中性付近のpHで加熱されると、トランスエリミネーションにより分解が促進されるとともに、Na, K などの1価のカチオンを添加して煮熟すると、Caによるペクチンの架橋結合部位に作用し、カルシウムと置換してペクチンが溶出しやすくなる。したがって生において中層部や第1次壁のセルロースマイクロフィブリル間を結着するように存在していたペクチン質が、水煮や食塩添加煮熟により低分子化して溶出するので、セメント効果を失い、細胞壁の力学的強度を低下させ、その結果軟化が起こったと考えられる。

共通試料食塩No. 2, No. 3 については、他の塩類が共存するため、ナトリウムの組織内浸透が若干少なくなり、ペクチン質の分子量もやや大であった。しかし、ペクチン質の定量の結果ではほとんど差がみられなかった。煮熟後の硬さの測定においても大差がみられなかったことから、調理のレベルでは差がないとして扱っても差し支えないようである。共存成分の含量を並塩の4倍程度の増すとFig. 7 に示すようにテクスチャーにも差が生じるものと考えられる。この場合の塩化ナトリウムの含有率は93%であった。

### 3. 2. 塩化物における陽イオンの相違が野菜の煮熟軟化に及ぼす影響

#### 3. 2. 1. 塩化物の種類と濃度が野菜の煮熟軟化に及ぼす影響

濃度の異なる各種の塩化物溶液中で、(B)の煮熟方法により15分間煮熟したときのダイコンの破断力を Fig. 8 に示す。

水煮に比べて  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$  溶液で煮熟したものは相当硬く、約50 mMまでは濃度が増すに従って硬さが増した。一方、 $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$  溶液中で煮熟したものは、水煮より軟らかく、塩類濃度が増すにしたがって軟化が著しくなった。 $\text{MgCl}_2$  や、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$  溶液で煮熟したものは、水煮と大差がみられなかった。

煮汁のpHは塩類の種類、濃度により異なり、塩化物は濃度が増すにしたがってpHが減少し、酢酸塩は逆に増加した。 $\text{AlCl}_3$  の煮汁のpHは約2.4~3.2で、 $\text{FeCl}_2$  は約3.2~4.7、 $\text{CaCl}_2$  は約4.4~5.7で水煮(pH 6.26)の場合よりpHが低い値となった。野菜を煮熟したとき煮汁のpHが4付近のときが、ペクチン質のトランスエリミネーション<sup>7)</sup>による分解や組織よりの脱塩が起こりにくいためもっとも軟化しにくいことが知られている<sup>9)</sup>。カルシウム、アルミニウム、鉄などの多価金属イオンはペクチン質のカルボキシル基とのイオン結合や配位結合などによりペクチン質をゲル化させるので、ペクチン質が溶出しにくくなるため軟化しにくいことも考えられる。 $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ , または  $\text{FeCl}_2$  溶液で煮熟した場合軟化しにくいのはこの2つの原因によるものと考えられる。

同じカルシウムイオンでも、塩化物と酢酸塩では硬さへの影響が大きく異なった。Fig. 9 に示すように、塩化物は濃度が増すにしたがってpHが減少し、酢酸塩は逆に増加した。煮熟後のダイコンの硬さへの影響はカルシウムイオンの量より煮汁のpHの方が大きいようである。陰イオンの煮熟軟化に及ぼす影響については、次年度に研究を行うこととした。

#### 3. 2. 2. 煮汁中の塩化物の試料片への拡散について

0.2 M 塩類溶液中で、Aの煮熟方法により15分及び30分煮熟した場合の内・外部の塩類の含有量を Table 5 に示す。



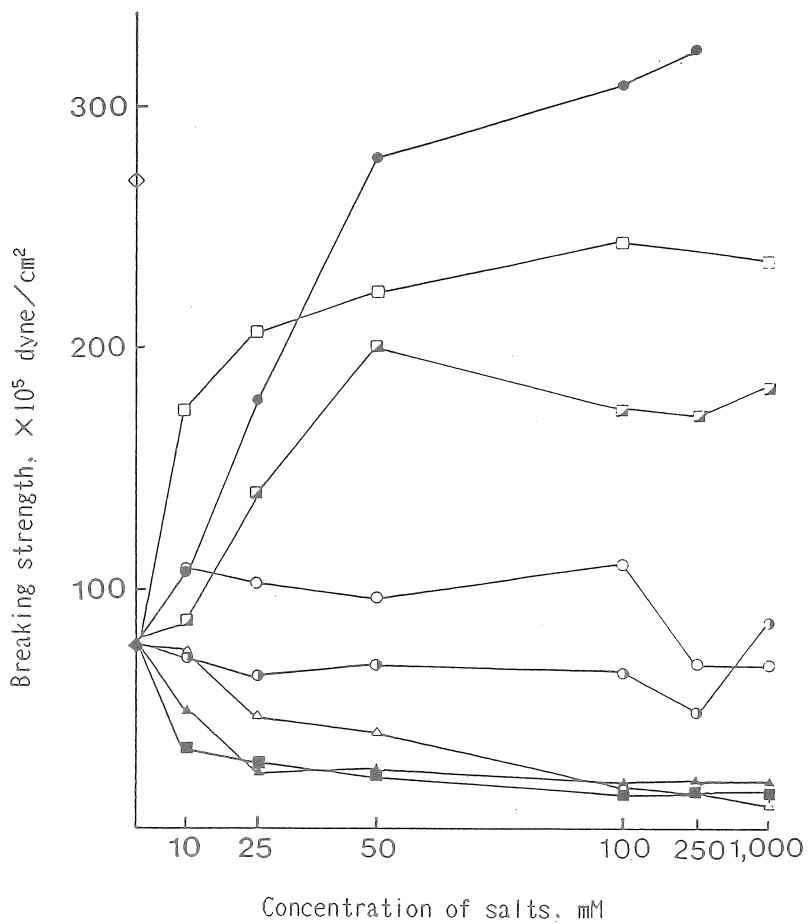


Fig. 8 Effect of a concentration of various salts on the softening of Japanese radishes.

◇ Raw, ◆ Distilled water, ▲ NaCl, ■ KCl.  
 ● CaCl<sub>2</sub>, ◐ MgCl<sub>2</sub>, ◑ FeCl<sub>3</sub>, ◒ AlCl<sub>3</sub>,  
 △ CH<sub>3</sub>COONa, ○ (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Ca

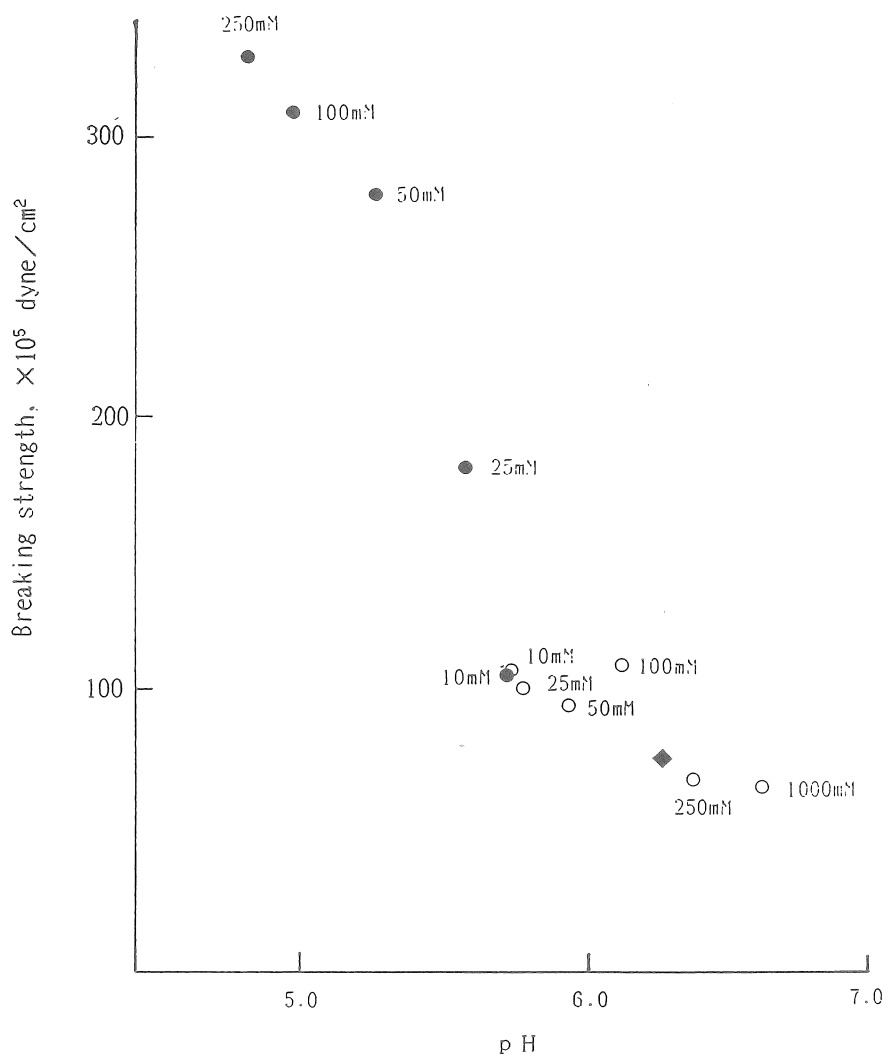


Fig. 9 Relationship between the pH value of the cooking solutions with  $\text{Ca}^{2+}$  and the softening of Japanese radishes after cooking.

●  $\text{CaCl}_2$ , ○  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ , ◆ Distilled water

Table 5 Amount of minerals in Japanese radishes cooked in 0.2M salt solutions

mg / 100g of raw or cooked samples

Kinds of salt	Parts of samples	Samples cooked for 15 min					Samples cooked for 30 min				
		Na	K	Ca	Mg	Fe	Na	K	Ca	Mg	Fe
Raw		11.4	135.0	41.7	6.8		11.4	135.0	41.7	6.8	
Distilled water	inner	9.5	96.7	36.7	5.9		8.7	94.5	35.3	5.3	
	outer	8.1	96.3	34.1	4.8		6.3	69.4	11.1	4.7	
NaCl	inner	306.2					472.5				
	outer	426.1					496.7				
KCl	inner		224.8					524.7			
	outer		243.5					550.3			
CaCl <sub>2</sub>	inner			313.7					523.6		
	outer			408.6					586.4		
MgCl <sub>2</sub>	inner				146.4					261.9	
	outer				239.2					327.7	
FeCl <sub>2</sub>	inner					368.4					659.34
	outer					520.2					951.58

ダイコン中にはカリウムを多く含むが、15分水煮すると約30%が溶出した。カルシウム、ナトリウムは約15%、マグネシウムは約10~30%溶出した。各種塩類溶液中で煮熟したときの塩類の試料中への拡散状態は、いずれの塩類についても外部の方が多く、加熱時間が増すにしたがって試料中の塩類の量は増加し、NaCl、KCl、CaCl<sub>2</sub>においては特に内外の差が少なくなった。

### 3. 2. 3. ペクチン質の溶出に及ぼす塩化物の影響

0.2 M 塩類溶液中でBの煮熟方法で15分煮熟したときのダイコンの破断力と煮汁中へのペクチン質の溶出量（ダイコン100g相当に換算した）、煮熟後の煮汁のpHをFig. 10に示す。

煮熟後のダイコン片の破断力は、添加した塩類で比較するとCaCl<sub>2</sub> > AlCl<sub>3</sub> > FeCl<sub>2</sub> > MgCl<sub>2</sub> > 蒸留水 > NaCl > KClの順に硬く、ペクチン質の溶出量はその逆でKCl > NaCl > 蒸留水の順に多く、その他の塩類の煮汁中への溶出量は比較的少量であった。これらの結果より、KCl、NaClなどの1価陽イオンはペクチン質の溶出を促進するため、水煮の場合より軟化しやすく、2価及び3価陽イオンの塩化物はペクチン質の溶出を抑制するため軟化が進みにくく硬さを維持するものと考えられる。

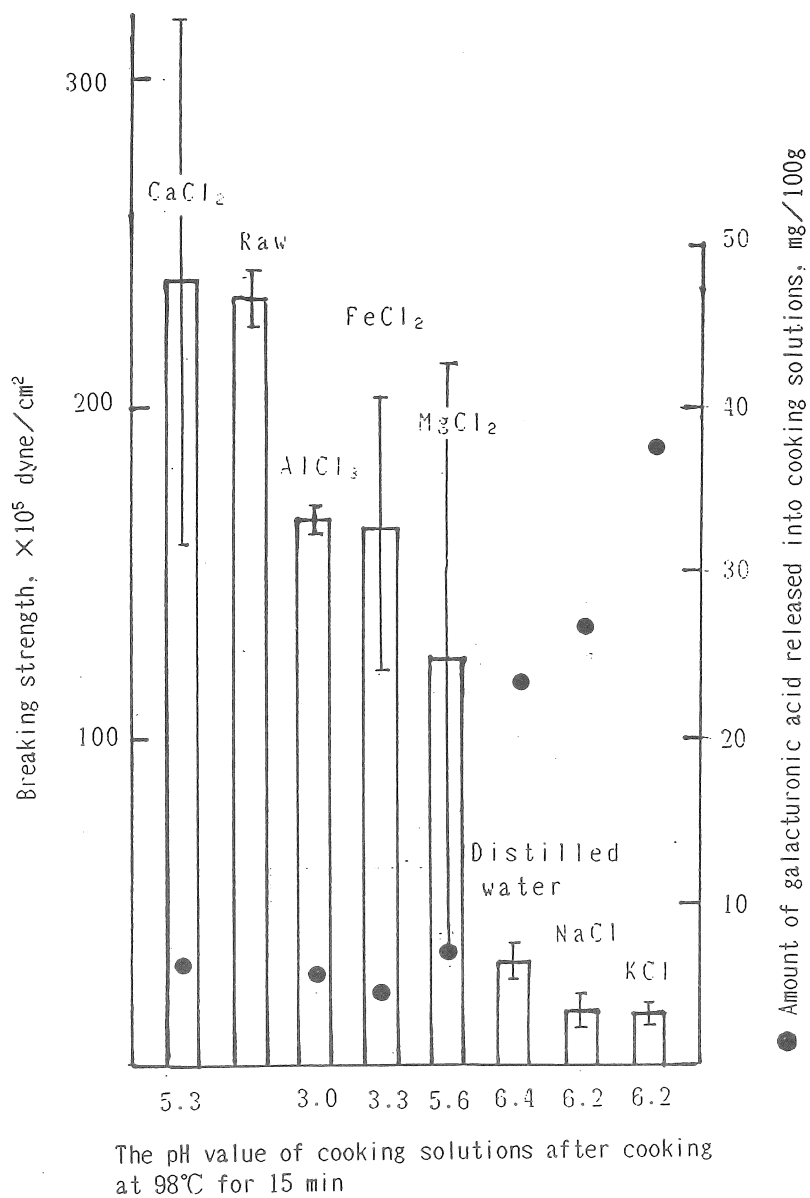


Fig. 10 Relationship between pectin solubilization and the softening of Japanese radishes.

### 3. 2. 4. ダイコン片の外表面部と内部の硬さに及ぼす塩化物の影響

0.2 M の各種塩類溶液中で (A) の煮熟方法で 15 分と 30 分煮熟したダイコン片の外表面部と内部の硬さを Table 6 に示す。

外表面部の硬さは、15分、30分ともに水煮に比べて  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$  添加では硬く、 $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$  添加では軟らかくなった。同じ 2 価の陽イオンをもつ  $\text{MgCl}_2$  と  $\text{CaCl}_2$  は煮熟軟化に対して異なった作用を示すことがわかった。 $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$  添加では煮熟 15 分、30 分ともに外表面部の方が硬さが大であった。これらの塩類が内部に浸透する以前に、内部は内因性の  $\text{K}^+$  の存在で軟化が進んだものと考えられる。 $\text{MgCl}_2$  添加では、30 分後に外表面の軟化が著しく進み、内外の差がなくなった。これに対して  $\text{NaCl}$  と  $\text{KCl}$  では、15 分煮熟で内部より外表面部が早く軟化し、30 分後では内外の差が認められなくなった。

### 3. 2. 5. 2 種の塩化物混合物の 0.2 M 溶液で煮熟した試料の硬さ

前項で述べたように、単独の塩類の硬さに及ぼす影響は明らかになった。次にこれらの塩化物を 2 種類各種の割合で混合して使用した場合のダイコン片の硬さを Fig. 11 に示す。 $\text{NaCl}$  と  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$  と  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$  と  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  と  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  と  $\text{AlCl}_3$  を 100:0, 75:25, 50:50, 25:75, 0:100 の割合で混合した液で A の煮熟方法により煮熟した結果、試料片の硬さを大にするように働く作用は、 $\text{NaCl} \approx \text{KCl}$ ,  $\text{NaCl} < \text{MgCl}_2$ ,  $\text{NaCl} < \text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2 < \text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2 \approx \text{AlCl}_3$  であることが認められた。

Table 6 Firmness of Japanese radish pieces cooked in various salt solutions.  
( $\times 10^5$  dyne/cm<sup>2</sup>)

	15min boiled		30min boiled	
	Surface	Inner part	Surface	Inner part
Raw	194.7±21.2			
Dist. water	38.8± 8.4	21.9± 5.4	17.3± 1.9	12.0± 2.7
0.2 M NaCl	18.0± 2.5	20.2± 1.1	9.9± 1.8	10.2± 1.6
0.2 M KCl	20.6± 5.7	25.8± 1.8	11.4± 1.6	10.3± 2.2
0.2 M MgCl <sub>2</sub>	30.1± 7.4	22.6± 5.6	13.4± 5.4	12.4± 3.1
0.2 M CaCl <sub>2</sub>	58.3± 2.8	29.8± 4.3	36.3±11.5	21.7± 4.6
0.2 M AlCl <sub>3</sub>	63.8±10.5	30.5± 1.4	48.5±12.1	31.9± 3.7

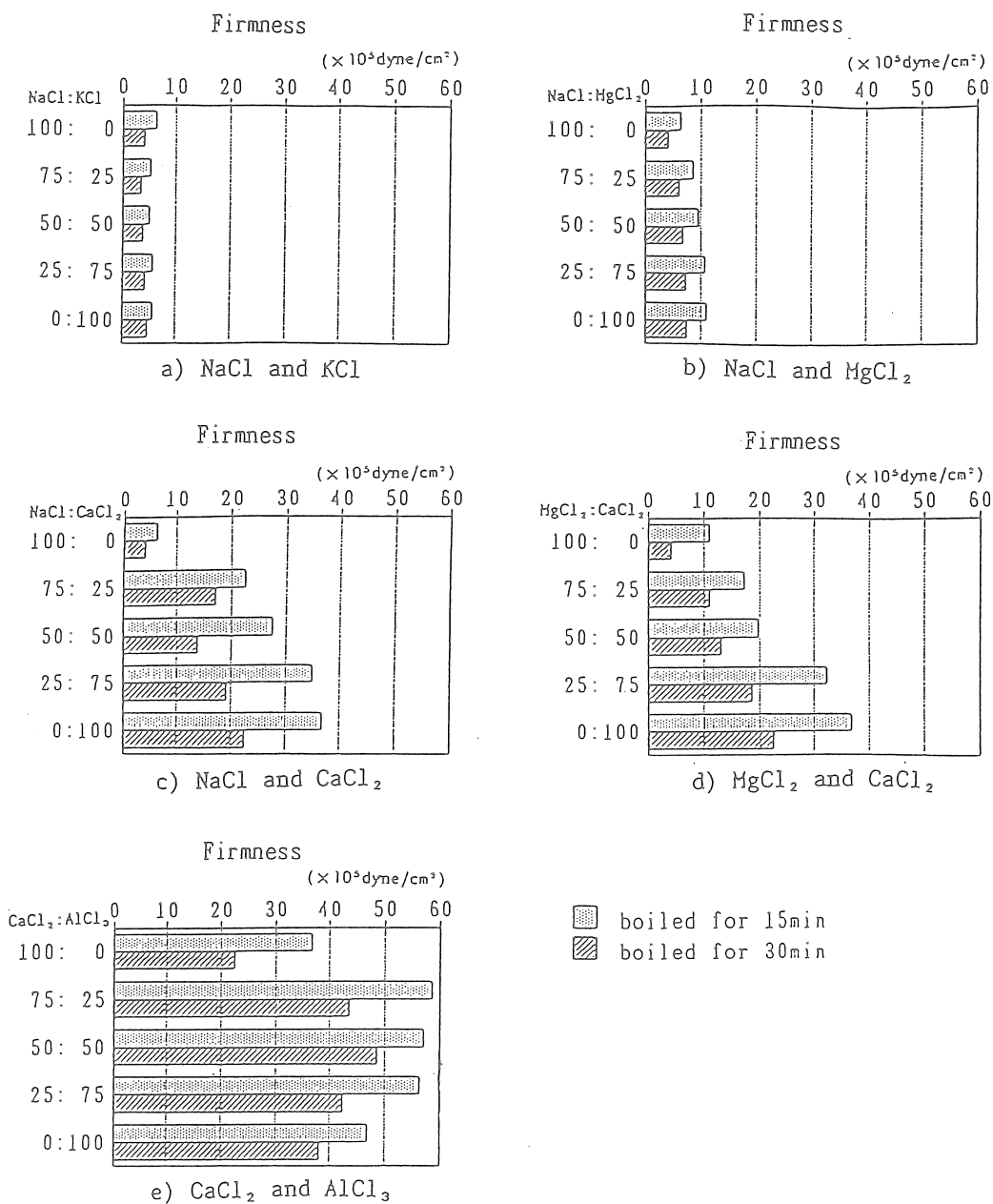


Fig. 11 Firmness of radish pieces cooked in 0.2 M solutions prepared by mixing two salts at various ratios.

### 3. 2. 6. 金属元素組成の分析

生及び各種塩類溶液で煮熟したダイコン片の外表面部の金属元素組成を Fig.12 に示す。生ダイコンで検出された無機成分は、Na, Mg, Al, P, S, Cl および K であったが、このうちNa, Mg 及び Al は分析スペクトルのピークの高さからごく微量と考えられるのでピークの高いP, S, Cl 及び K の重量%で示している。この中では K が約80% を占めた。水煮したものにおいても K が高い割合で含まれていた。軟化を促進した NaCl 添加と KCl 添加では総金属元素中 K の重量%が多く、20~60% の割合で存在した。逆に水煮よりも硬くなった CaCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub>, 及び AlCl<sub>3</sub> 添加煮熟では K の重量比が約 3% と著しく減少した。

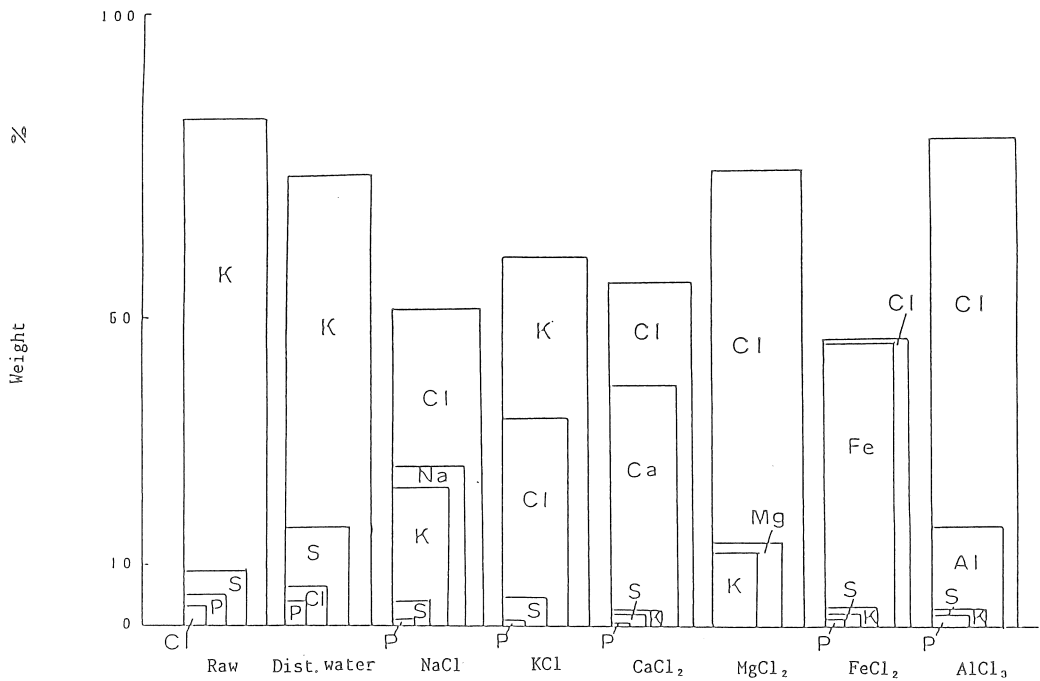


Fig.12 Weight percentages of inorganic components in the surface tissues of the Japanese radish pieces cooked in each 0.2 M solution.

( Analysis by energy dispersion spectrum )

### 3. 2. 7. 試料片内外部の組織の光学顕微鏡観察

生及び各種処理を行った試料片の光学顕微鏡による観察結果を、Fig. 13 に示す。

#### ① 処理前の新鮮なダイコンの木部柔組織

Fig. 13a に生のダイコンの木部柔組織を示す。ダイコンの木部柔組織を構成する細胞は直径100~200 $\mu$ m の成熟した大型細胞からなり、その細胞内のほとんどは巨大な液泡で占められ、核はまれに周辺部に存在が観察される程度であった。各細胞をとりまく細胞壁は第一次壁からなり、中層により互いに接着されて一枚の壁となって存在した。3~4個の細胞の接合部では互いに密着されている場合と、中央部に空隙が存在する場合があった。

#### ② 蒸留水で30分煮熟した組織

Fig. 13b に処理した試料片の外表面部の組織を示す。蒸留水で30分煮熟した組織では、細胞壁間を接着していた中層部をはがれて細胞壁は分離しているところが多く観察された。それが細胞壁の力学的強度を低下させて、組織の軟化をもたらしたものと考えられる。分離した細胞壁の間には、トルイジンブルーのメタクロマジー<sup>10)</sup> が観察され、酸性多糖であるペクチン質の存在が認められた。試料片の内部（写真省略）においても細胞壁間に同様な分離が観察され、軟化の像を呈した。

しかし、3~4個の細胞の接合する部分の細胞間隙では細胞壁が分離しない場合が多く、それにより組織の崩壊が免れているといえる。

#### ③ 0.2 M NaCl 溶液で30分煮熟した組織

Fig. 13c に試料片の外表面部の組織を示す。0.2 M NaCl 溶液で30分煮熟した組織においては、蒸留水煮熟と同様に細胞壁間の分離がみられ、軟化の像を呈した。

#### ④ 0.2 M KCl 溶液で30分煮熟した組織

Fig. 13d に試料片の外表面部の組織を示す。0.2 M KCl 溶液で30分煮熟した組織においても、0.2 M NaCl 溶液で煮熟した場合と同様に細胞壁間の分離がみられ、組織の硬さの低下が確認された。

#### ⑤ 0.2 M MgCl<sub>2</sub> 溶液で煮熟した組織

Fig. 13e に試料片の外表面部の組織を示す。0.2 M MgCl<sub>2</sub> 溶液で30分煮熟した組織においては、細胞壁間が分離して広がり、NaCl や KCl の場合とほぼ同様の像を呈した。

マグネシウムはナトリウムやカリウムと異なり2価のカチオンである。しかし、同じ2価のカルシウムとは細胞壁に対する作用が異なり、むしろ NaCl や KCl と近似した結果となった。このことは煮熟による軟化の傾向ともよく一致した。



### ⑥ 0.2 M CaCl<sub>2</sub> 溶液で煮熟した組織

Fig. 13f に試料片の外表面部の組織を示す。0.2 M CaCl<sub>2</sub> 溶液で 30 分煮熟した組織においては、水煮や NaCl、KCl の場合と異なり、細胞壁の中層での分離はほとんど観察されなかった。このことが軟化しにくいことの原因の 1 つと考えられる。

試料片の内部（写真省略）では、細胞壁の分離が部分的に観察された。内部の組織の軟化の方が早く起こっていることから、CaCl<sub>2</sub> が浸透する前に細胞壁の分離が起こったものと考えられる。

### ⑦ 0.2 M AlCl<sub>3</sub> で煮熟した組織

Fig. 13g に試料片の外表面部の組織を示す。0.2 M AlCl<sub>3</sub> 溶液で 30 分煮熟した組織においては、細胞壁の分離は全く生じなかった。細胞壁の中層での分離の有無は硬さの測定結果とよく対応するものであった。

## 3. 2. 8. エポキシ樹脂包埋切片の透過電顕による観察

生のダイコンの木部柔組織における 2 個の細胞の細胞壁は互いに接着されて 1 枚の壁となって存在した。これにより、細胞壁は強度を保ち、組織骨格としての役目をなしているといえる。細胞壁では電子密度の高い成分が層状になって観察され、特に中層部と細胞間隙には電子密度の高い成分が豊富に存在した。それは水煮や NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub> 溶液で煮熟した試料では染色性が極めて弱くなった。さらに、細胞壁構成成分の 1 つであるセルロースはウラニウムと鉛では染まらないため<sup>11)</sup>、エポキシ樹脂包埋の超薄切片によって細胞壁の構造を詳細に観察することは困難であった（写真省略）。

## 3. 2. 9. 急速凍結・ディープエッチング・レプリカ像の観察

生、水煮及び各種の塩類溶液で煮熟した試料片の急速凍結・ディープエッチング・レプリカ像を Fig. 14 に示す。

### ① 生の細胞壁

Fig. 14a に示す。細胞壁はセルロースマイクロフィブリルの豊富な第一次壁からなり、その間に緻密な構造をした中層 (middle lamella) が存在する。セルロースマイクロフィブリルは走行方向の異なる層板の多層構造をなし、マイクロフィブリル間にはおびただしい顆粒状の物質が存在した。

### ② 蒸留水で 30 分煮熟した試料の細胞壁

Fig. 14b に示す。水煮した試料の細胞壁では中層がほとんど分離していた。第一次壁

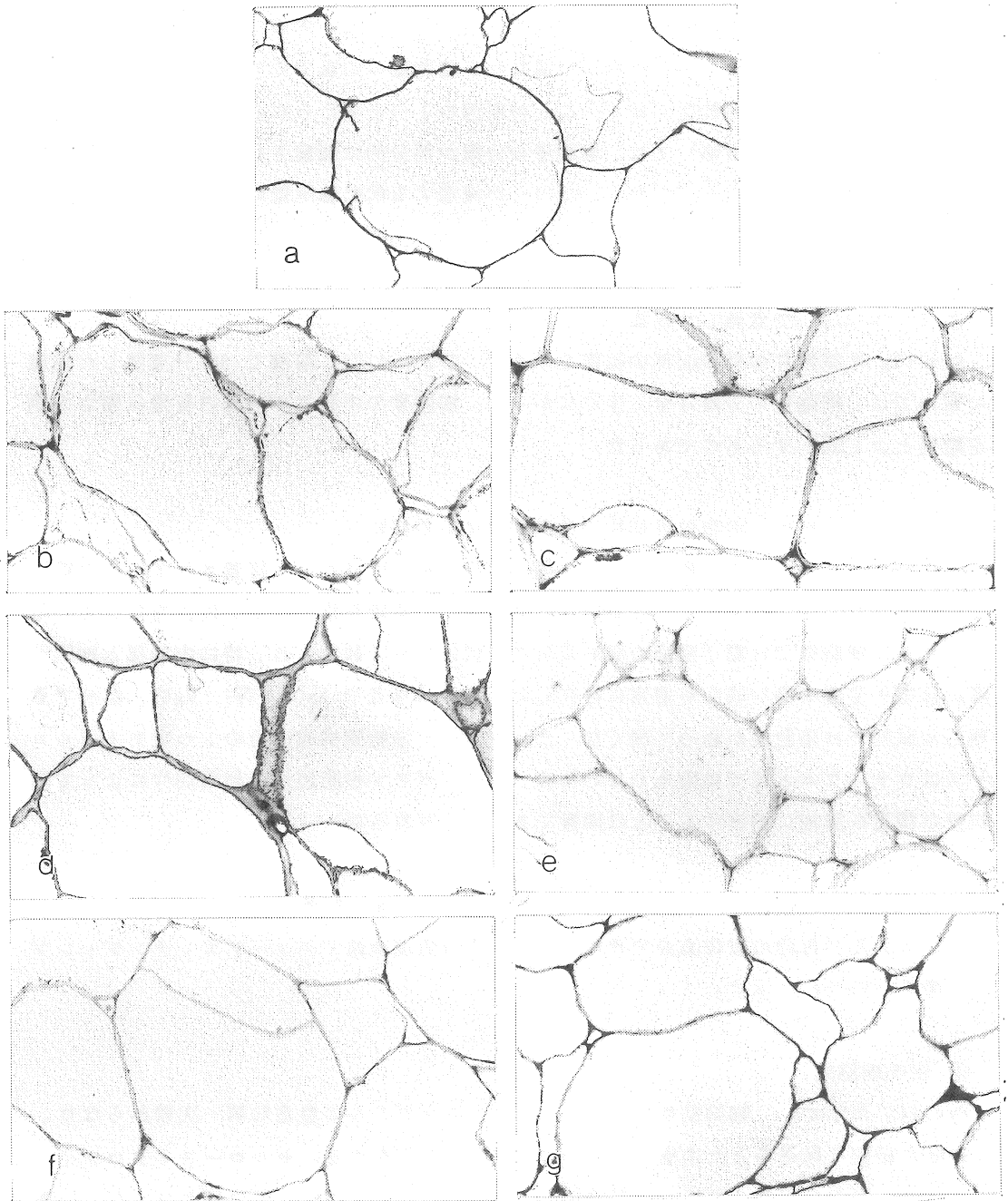


Fig. 13 Light micrographs showing the xylem-parenchymatous tissues of Japanese radish root.

a) raw, b) boiled in dist.water for 30 min, c) boiled in 0.2 M NaCl for 30 min, d) boiled in 0.2 M KCl for 30 min, e) boiled in 0.2 M MgCl<sub>2</sub> for 30 min, f) boiled in 0.2 M CaCl<sub>2</sub> for 30 min, g) boiled in 0.2 M AlCl<sub>3</sub> for 30 min. ( All figures, ×180 )

ではマイクロフィブリル間に隙間を生じて、生に比べると疎となり軟化した様相を示した。

③ 0.2 M NaCl 溶液で 30 分煮熟した試料の細胞壁

Fig. 14c に示す。中層部の網目状構造が疎となるとともに、第一次壁のマイクロフィブリル間が大きく広がり顆粒状の物質がほとんど消失した。全体的に顕著な軟弱化が見られた。

④ 0.2 M KCl 溶液で 30 分煮熟した試料の細胞壁

Fig. 14d に示す。0.2 M NaCl 溶液で煮熟した場合とほぼ同様の結果が得られた。ナトリウムとカリウムの細胞壁に対する作用機構は同様であると考えられる。

⑤ 0.2 M MgCl<sub>2</sub> 溶液で 30 分煮熟した細胞壁

Fig. 14e に示す。0.2 M MgCl<sub>2</sub> 溶液で煮熟したものでは、顕著な中層での分離が見られた。第一次壁においても顆粒状の物質が消失しマイクロフィブリル間に隙間を生じた。マグネシウムは2価のカチオンであるが、カルシウムの作用とは異なり、全体としてナトリウムやカリウムと同様な効果を示すことがわかった。

⑥ 0.2 M CaCl<sub>2</sub> 溶液で 30 分煮熟した細胞壁

Fig. 14f に示す。0.2 M CaCl<sub>2</sub> で煮熟したものでは中層での細胞壁の分離はほとんど見られなかった。しかし、場所によっては中層が比較的疎となりわずかに分離が見られた。第一次壁では生に比べるとマイクロフィブリルの走行に乱れが生じていたが、一方マイクロフィブリル同志の接着が頻繁に観察され、細胞壁の軟化を防いでいる様子が観察された。Ca<sup>2+</sup>はペクチン質の分子間で架橋結合をして不溶性の構造を形成し、煮熟による軟化を防いでいるものと考えられる。

⑦ 0.2 M AlCl<sub>3</sub> 溶液で 30 分煮熟した細胞壁

Fig. 14g に示す。0.2 M AlCl<sub>3</sub> で煮熟した場合、第一次壁のセルロースマイクロフィブリル間を埋める顆粒状物質が消失して繊維の走行が乱れて、細胞壁自体は軟弱化した。しかし、中層には微細な物質の沈着がみられて緻密な構造となり、中層での分離はまったく観察されなかった。したがって、カルシウムとアルミニウムは水煮より軟化しにくくするように働くが、その作用機構は異なるものと推測される<sup>12)</sup>。

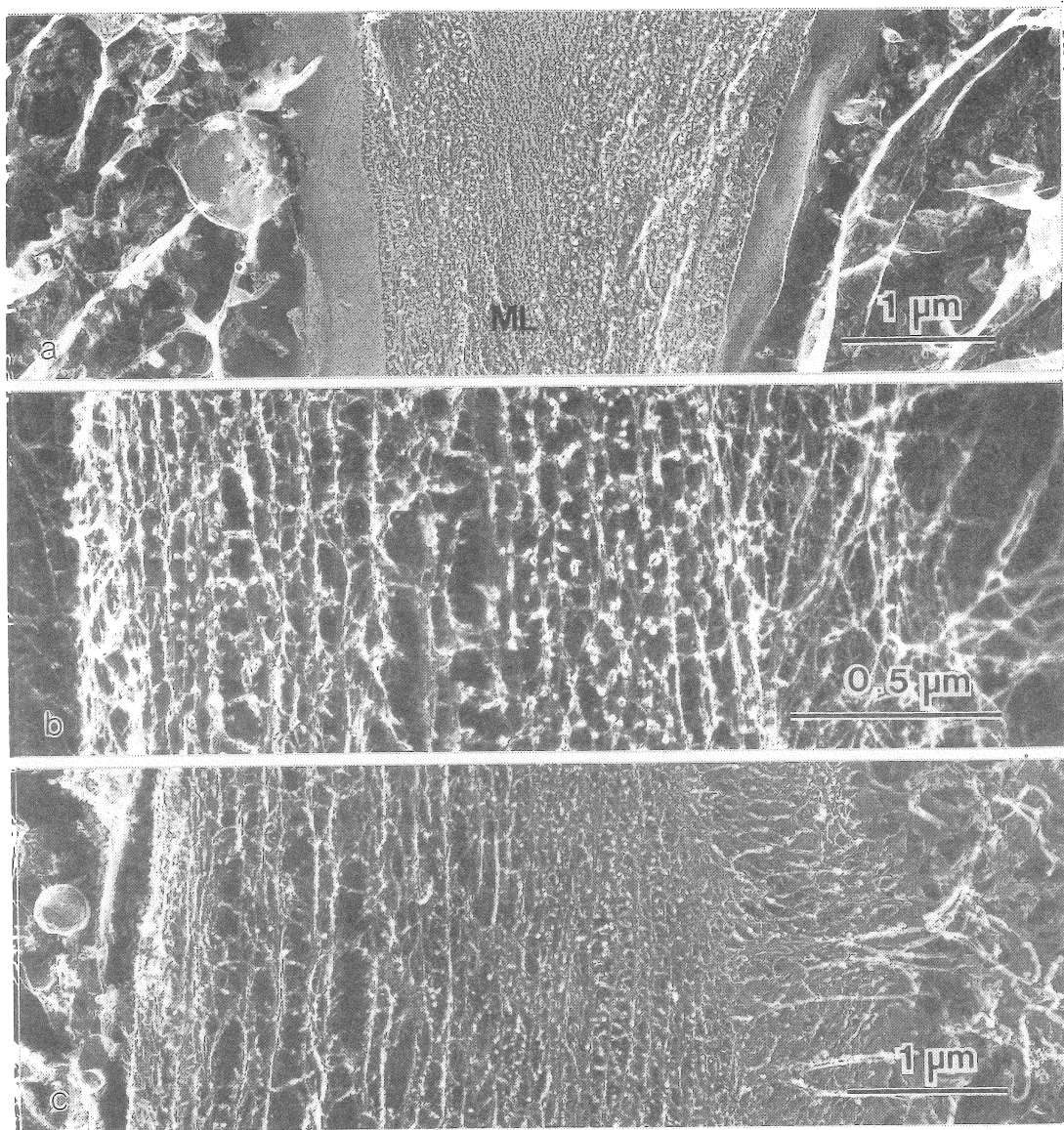
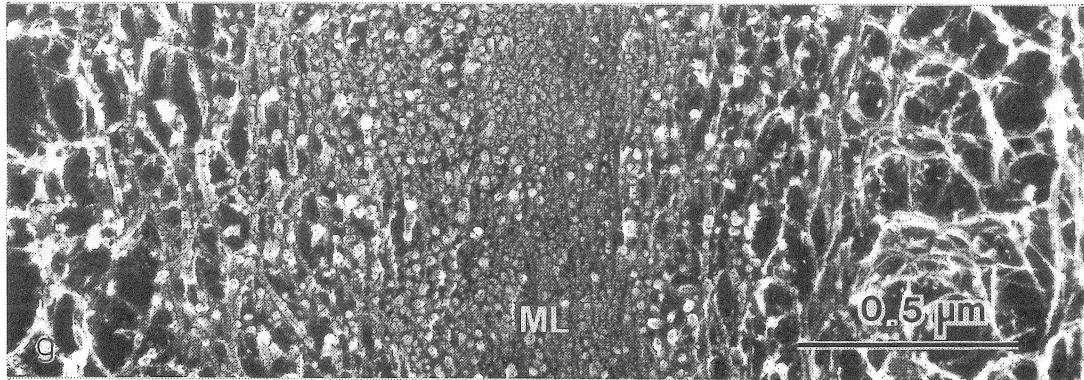
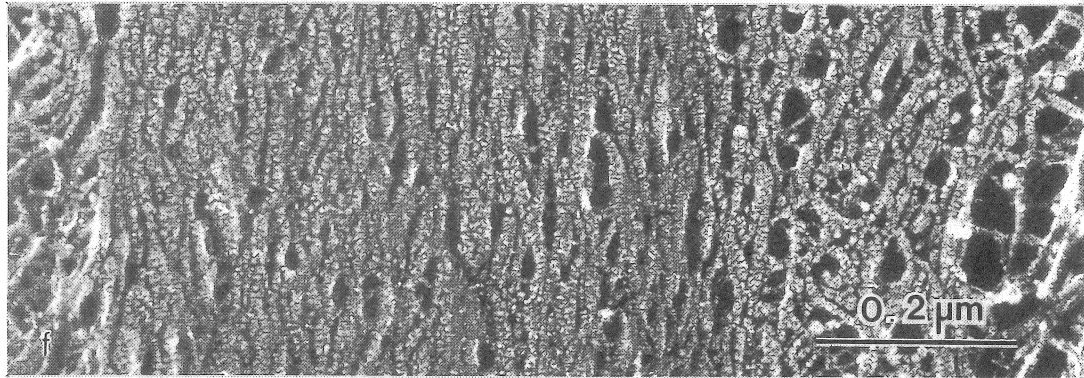
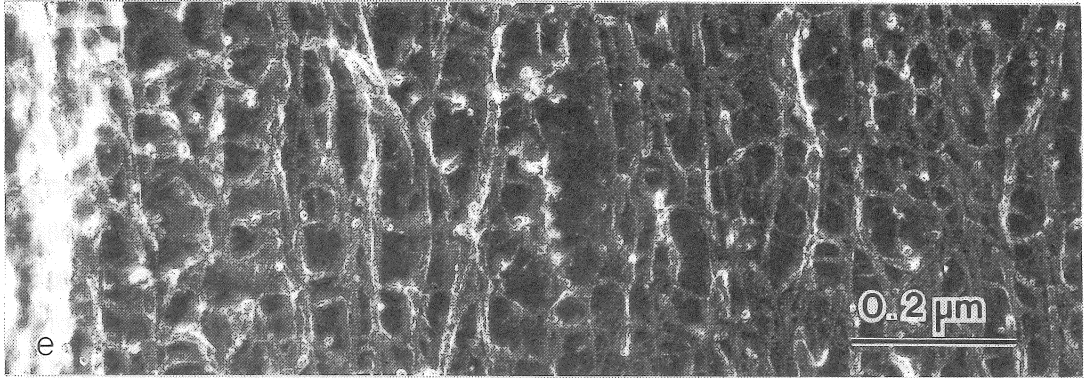
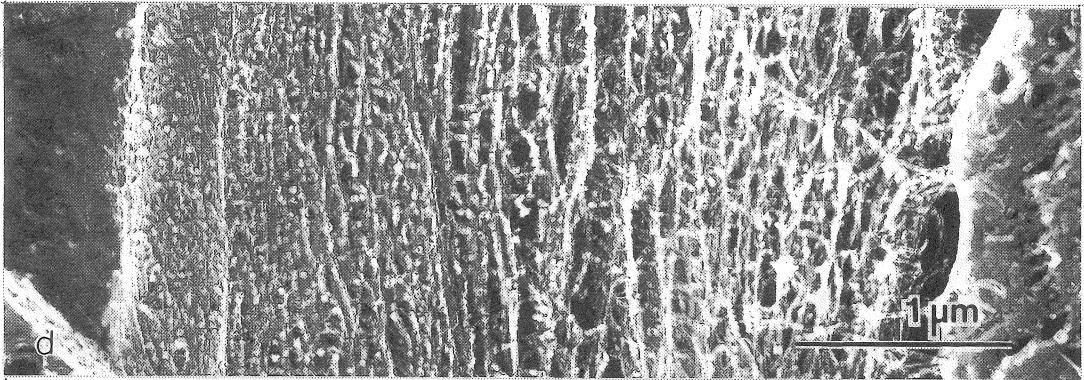


Fig.14 Quick-freeze, deep-etching replica images showing the primary cell wall of the xylem parenchyma of Japanese radish root. a) raw, b) boiled in dist. water for 30 min, c) boiled in 0.2 M NaCl for 30 min, d) boiled in 0.2 M KCl for 30 min, e) boiled in 0.2 M MgCl<sub>2</sub> for 30 min, f) boiled in 0.2 M CaCl<sub>2</sub> for 30 min, g) boiled in 0.2 M AlCl<sub>3</sub> for 30 min. ML : middle lamella.



### 3. 2. 10 実験結果の相互関係

ダイコン片を水煮した場合の硬さに比べて NaCl と KCl は軟化を促進するように働き、MgCl<sub>2</sub> は水煮と同等かむしろ軟化を促進した。これに対して CaCl<sub>2</sub> や AlCl<sub>3</sub>、FeCl<sub>2</sub> は軟化を顕著に抑制した。2種の塩化物を各種の割合で混合した液で煮熟した結果、試料片の硬さを大にするように働く作用は、KCl ≒ NaCl < MgCl<sub>2</sub> < CaCl<sub>2</sub> ≒ AlCl<sub>3</sub> であることが認められた。

NaCl や KCl の添加では煮汁中へのペクチン質の溶出量が大きであり、CaCl<sub>2</sub> や AlCl<sub>3</sub> の添加では溶出量が比較的少量であった。従ってダイコン片の軟化はペクチン質の損失と深い関係にあることがわかった。

組織の観察結果では、デンプンをほとんど含まないダイコンの場合には、細胞壁の性状が硬さに大きく影響した。NaCl と KCl の添加では、細胞壁の中層が分離して細胞壁の強度を低下させた。これに対して CaCl<sub>2</sub> 添加では中層の分離がごくわずかし認められず、AlCl<sub>3</sub> では全く認められなかった。細胞壁の第一次壁の性状においても添加塩の種類によって相違がみられた。NaCl, KCl, および MgCl<sub>2</sub> ではセルロースマイクロフィブリルの間に存在した顆粒状の物質が消失し、第一次壁を軟弱化させた。これに対して CaCl<sub>2</sub> 添加では顆粒状物質が第一次壁に多く存在してマイクロフィブリル相互を結着させていた。AlCl<sub>3</sub> 添加では第一次壁はかなり軟弱化していたが、中層部に顆粒状物質が多く沈着して中層を強固にしていた。軟化を抑制するように働く CaCl<sub>2</sub> と AlCl<sub>3</sub> では細胞壁に対する作用機構は異なるものと推察された。また、2価のカチオンである Mg と Ca ではその細胞壁の対する作用が全く異なっていることがわかった。

### 3. 3 塩類の陰イオンの相違が野菜の煮熟軟化に及ぼす影響

これまで Fig. 1 に示したように、塩化カルシウムと酢酸カルシウムでは野菜の煮熟軟化に及ぼす影響が異なっていた。そこで第2年次は、ナトリウム、マグネシウム、カルシウムの酢酸塩、硫酸塩、及び塩化物を用いて、陰イオンの野菜の煮熟軟化に及ぼす影響を追究した。

#### 3. 3. 1 煮熟後のダイコンの硬さ

蒸留水、及びナトリウム、マグネシウム、カルシウムの 0.2 M酢酸塩、硫酸塩、及び塩化物の各溶液で15分及び30分煮熟したダイコンの外部と内部の硬さを Fig. 15 に示す。全体的にみてナトリウム塩はいずれの塩も水煮より軟化を促進した。マグネシウム塩は酢酸塩、硫酸塩では若干軟化を促進し、塩化物では水煮とほぼ同等であった。カルシウム塩はいずれの塩も軟化を抑制したが、そのうち酢酸カルシウムがもっとも軟化させ、ついで硫酸カルシウムで、塩化カルシウムはもっとも軟化しにくくするように働いた。軟化を抑制しなかったナトリウムやマグネシウムの塩類はいずれも外部の方が内部より軟化した。軟

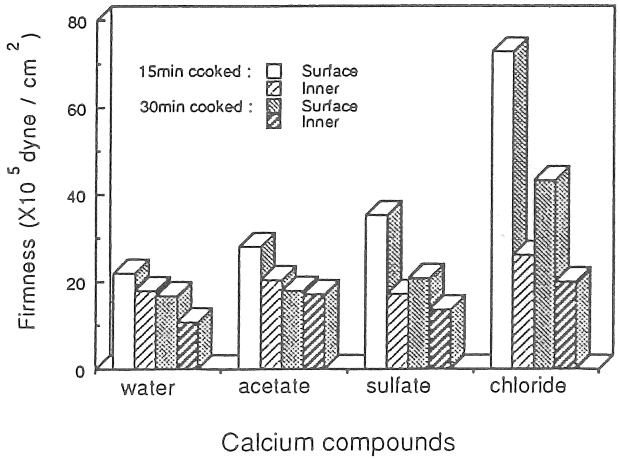
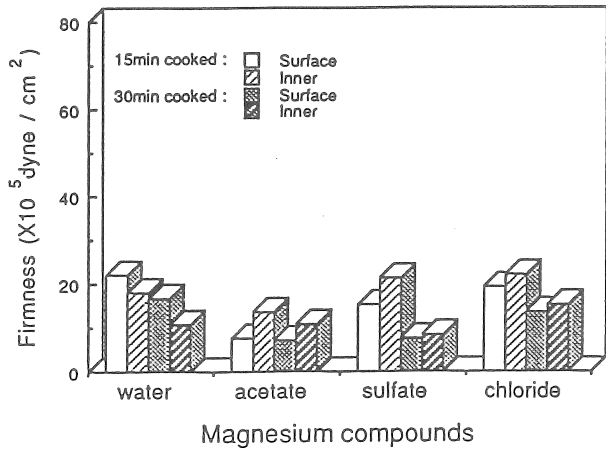
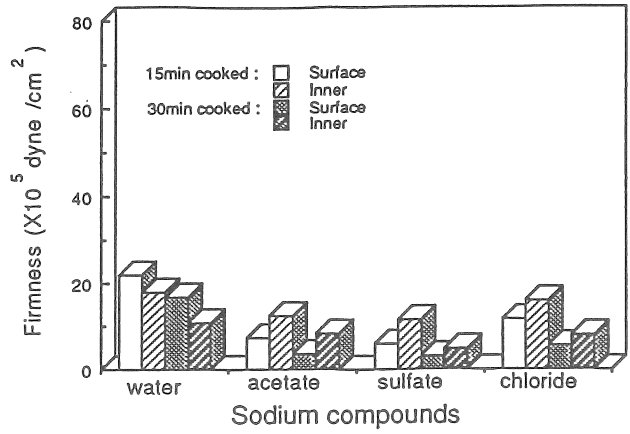


Fig.15 Firmness of Japanese radish roots cooked in 0.2M acetates, sulfates and chlorides of sodium, magnesium and calcium, respectively.

化を抑制するように働いたカルシウム塩では、いずれの塩においてもダイコンの外部の硬度が内部より大であった。したがって、塩類のダイコンの煮熟軟化に及ぼす影響は、陰イオンと陽イオンのいずれの相違によっても異なることが分かった。すなわち、煮熟後のダイコン片の硬さは、陰イオンでは塩素イオン>硫酸イオン>酢酸イオンの順に大であり、又陽イオンではカルシウムイオン>マグネシウムイオン>ナトリウムイオンの順に大で、9種類の組み合わせの中で塩化カルシウムがもっとも軟化させにくくするように働いた。30分煮熟すると15分のものより軟化し、内外の差も少なくなるが、その傾向は同様であった。

### 3. 3. 2 ダイコン中のペクチン質組成の変化

Figs. 16, 17, 18 に、酢酸イオン、硫酸イオン、及び塩素イオンの、各ナトリウム化合物、マグネシウム化合物、及びカルシウム化合物の0.2M水溶液で煮熟したダイコンに残存するペクチン質を分画抽出した結果を示す。残存するペクチン質の総量は、それぞれの陽イオンで塩化物が最も多く、次いで硫酸塩で、酢酸塩が最も少なかった。いずれの陰イオンの場合も、陽イオンで比較すると、カルシウム塩が残存量が最も多く、次いでマグネシウム塩で、ナトリウム塩が最も少量であった。マグネシウムとカルシウムはいずれも2価の陽イオンであるが、ペクチン質に対しては異なった作用をもっていることが本研究においても認められた<sup>13)</sup>。

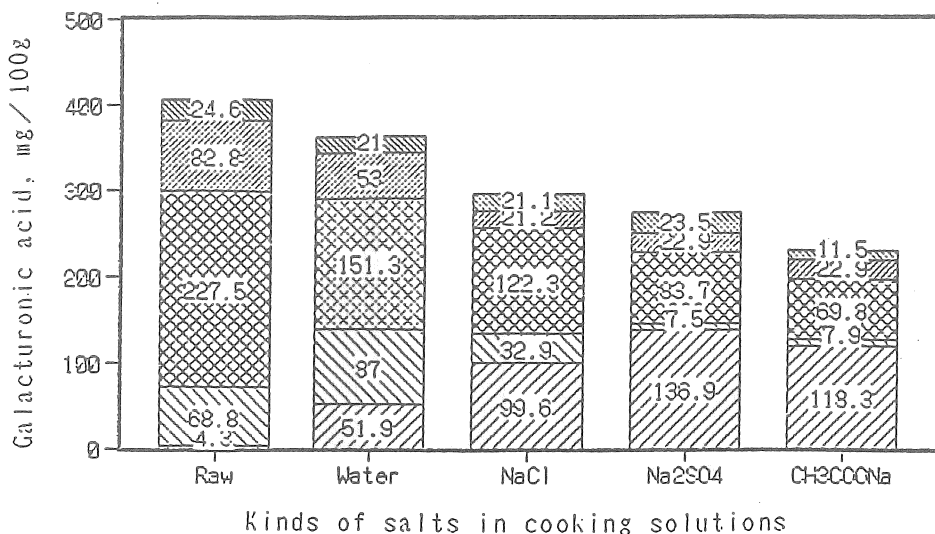


Fig. 16 Changes in compositions of pectic substances of Japanese radish roots after cooking for 15min

▨ WSP ▨ PA ▨ PB ▨ PC ▨ PD



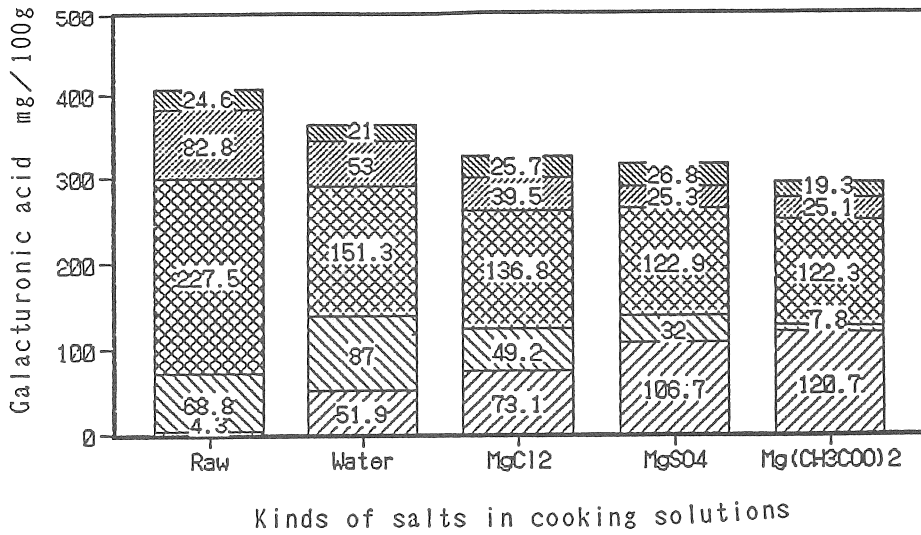


Fig. 17 Changes in compositions of pectic substances of Japanese radish roots after cooking for 15min

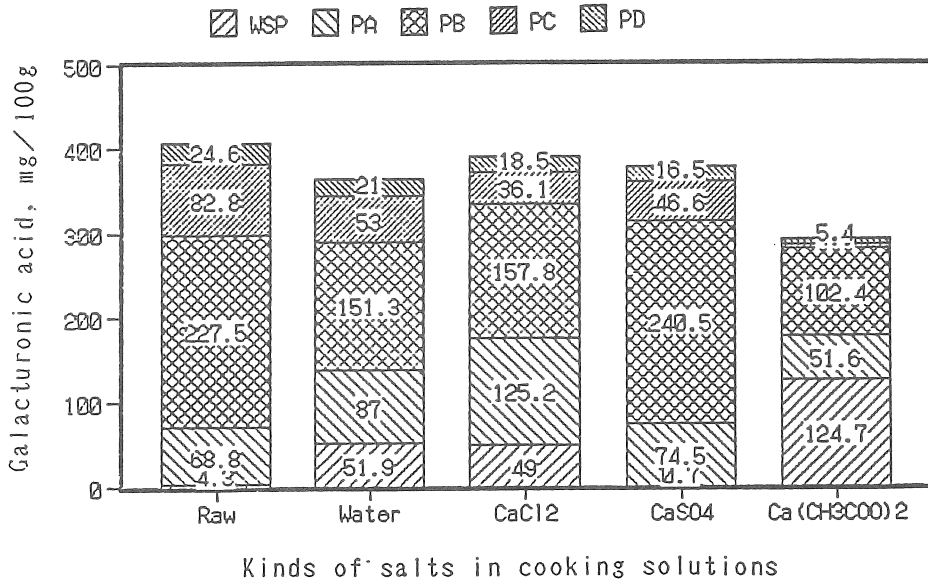


Fig. 18 Changes in compositions of pectic substances of Japanese radish roots after cooking for 15min

分画抽出したペクチンでは、水溶性ペクチン(WSP)はいずれの陽イオンの場合も酢酸塩が最も多く、次いで硫酸塩で、塩化物がもっとも少量であった。この結果から、残存ペクチン総量が少ないもの、即ち溶出ペクチン量の多いものが水溶性ペクチン含量が多いということになり、WSPが多いということはペクチン質が低分子化して溶出しやすい状態でダイコン中に残存していることが考えられる。煮熟後の硬さと併せて考えると、軟化したものほど溶出したペクチンや水溶性ペクチンの残存量が多いということになる。

煮熟後の煮汁のpHは、Table 7 に示す通りであった。いずれの陽イオンの場合も酢酸塩のpHは7.24~7.50にあり、水煮後の煮汁の6.55に比べて高い値を示した。このことが酢酸塩煮熟の場合の顕著な軟化と関係があると考えられる。塩化物、硫化物添加では水煮に比べてpHが低い値を示した。

Table 7 The Ph value of cooking solutions after cooking for 15min

CH <sub>3</sub> COONa	7.43	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Mg	7.50	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Ca	7.24
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5.86	MgSO <sub>4</sub>	5.58	CaSO <sub>4</sub>	5.84
NaCl	5.84	MgCl <sub>2</sub>	5.52	CaCl <sub>2</sub>	5.71

### 3. 3. 3 ダイコン中の無機元素含量の変化

生、水煮、及び陽イオンと陰イオンを異にする各種の塩類の0.2M溶液で30分煮熟したダイコンの無機元素含量をTable 8 に示す。生ダイコンにはカリウムがもっとも多いが、

Table 8 Contents of inorganic elements in Japanese radish roots after cooking in 0.2M salt solutions

Salt	Contents of elements (mg%)							
	Na	K	Mg	Ca	Al	P	S	Cl
Raw	24.3	85.1	17.3	25.1	7.6	11.3	27.1	20.4
Water	22.0	42.1	16.4	23.2	9.4	8.0	14.9	7.7
CH <sub>3</sub> COONa	73.7	43.4	12.2	15.6	4.4	6.3	18.2	3.8
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	79.0	21.8	19.2	14.9	7.9	9.1	70.3	8.8
NaCl	175.0	60.3	15.9	12.0	6.5	6.9	24.4	275.4
Mg(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	19.6	42.7	169.4	16.7	20.6	11.5	15.0	2.5
MgSO <sub>4</sub>	34.0	27.2	267.3	9.6	17.8	14.1	421.5	15.6
MgCl <sub>2</sub>	51.2	54.0	553.2	8.5	27.7	2.0	41.0	823.5
Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	32.5	37.4	18.2	473.5	8.2	10.5	18.8	2.2
CaSO <sub>4</sub>	23.6	26.0	12.3	59.0	4.7	6.6	41.8	6.2
CaCl <sub>2</sub>	23.5	55.8	18.7	413.4	8.6	10.7	35.5	539.5

蒸留水煮熱によりおよそ半量に減少した。塩類添加煮熟では、煮熟液の無機元素が当然多量に含まれていたが、ナトリウム塩とマグネシウム塩で煮熟したものではいずれの陰イオンの場合にもカルシウムの含量が減少しているのが目立った。組織中のカルシウムの結合部位にナトリウムやマグネシウムが置換して、カルシウムの溶出を促したものと推察される。

各種の塩類溶液で15分と30分煮熟した試料中に浸透したそれぞれの液の陽イオンの含有量を測定した結果をTable 9 に示す。30分後の外部に対する内部の割合を見ると、塩化ナトリウムは0.95でもっともよく浸透していた。浸透しにくい塩は、酢酸カルシウム(0.36)、酢酸マグネシウム(0.34)、硫酸マグネシウム(0.41)、塩化マグネシウム(0.58)で、マグネシウム塩はいずれも浸透しにくい傾向がみられた。このような浸透しにくい塩類で煮熟した場合は、それが浸透するより以前に組織はそれ自体に含まれるカリウムの影響を受けていると考えられる。

Table 9 Amount of minerals in Japanese radish roots cooked in 0.2 M salt solutions (0.002 M CaSO<sub>4</sub>)

Kinds of minerals	Raw	Part of samples	mg/100g of raw or cooked samples							
			15 min boiled				30min boiled			
			distilled water	Cl <sup>-</sup> *	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> **	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ***	distilled water	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>
Na	30.1	inner	24.0	371.9	480.7	346.2	21.8	570.1	614.9	541.3
		outer	21.3	459.3	620.0	566.9	12.0	598.6	905.6	671.0
Ca	33.9	inner	33.2	228.3	31.1	187.9	26.4	572.5	57.8	324.2
		outer	29.2	484.3	45.0	737.2	16.2	836.0	71.9	892.6
Mg	6.7	inner	5.7	100.8	71.8	35.0	6.5	235.0	121.7	142.3
		outer	4.6	219.9	172.6	242.5	5.6	408.9	289.4	417.6

\* 0.2M NaCl, 0.2M CaCl<sub>2</sub>, 0.2M MgCl<sub>2</sub>

\*\* 0.2M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.02M CaSO<sub>4</sub>, 0.2M MgSO<sub>4</sub>

\*\*\* 0.2M CH<sub>3</sub>COONa, 0.2M (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Ca, 0.2M (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Mg

### 3. 3. 4 組織の光学顕微鏡観察

Figs. 19a~i に、酢酸イオン、硫酸イオン、及び塩素イオンの各ナトリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩の 0.2M 溶液で30分煮熟した試料片の外表面部の組織の光学顕微鏡像を示す。すでに Fig. 4 に、生と蒸留水煮熱の試料の組織像を示している。ナトリウ

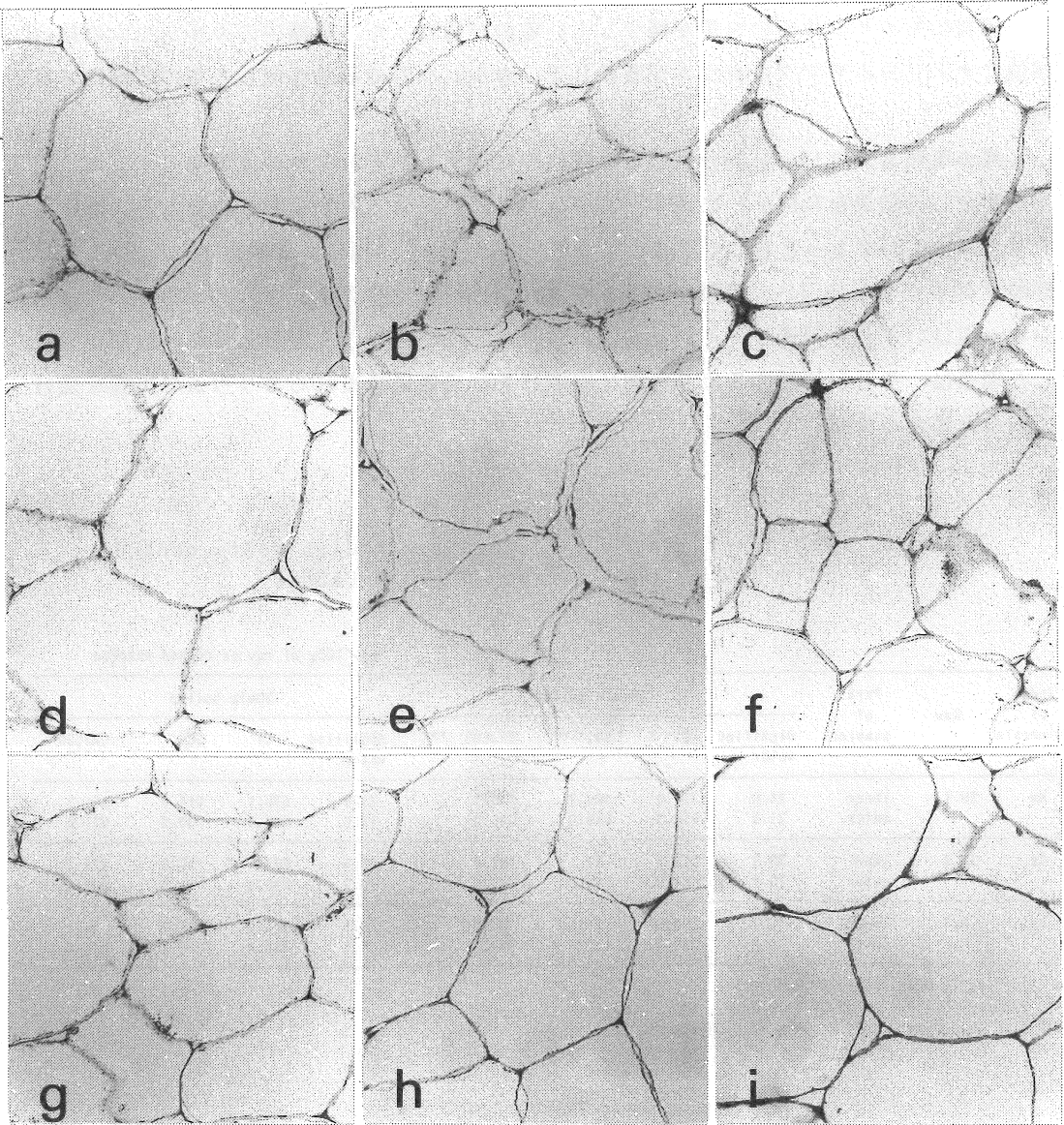


Fig.19 Light micrograph showing the xylem-parenchymatous tissues of Japanese radish root cooked in various 0.2M salt solutions  
a) sodium acetate, b) sodium sulfate, c) sodium chloride,  
d) magnesium acetate, e) magnesium sulfate, f) magnesium chloride,  
g) calcium acetate, h) calcium sulfate, i) calcium chloride.  
( All figures,  $\times 180$ )

ム塩はいずれの陰イオンにおいても細胞壁の中層での分離が顕著に観察され、軟化の様相を呈した。マグネシウム塩においてもナトリウム塩とほぼ同様に軟化している像が得られた。カルシウム塩では、酢酸塩、硫酸塩では中層での分離見られ軟化がうかがえたが、塩化カルシウム煮熟では (Fig. 19i)、中層での分離がごく僅かしか見られなかった。細胞壁の崩れが小さいものと考えられ、塩化カルシウム添加煮熟が軟化しにくい一つの原因となっていると考えられた。

### 3. 3. 5 急速凍結・ディープエッチング・レプリカ像の観察

光学顕微鏡レベルの観察で、細胞壁の中層の分離がダイコンの軟化に関係が深いことがわかったが、光学顕微鏡レベルでは第1次壁の構造は不明であった。 Figs. 20a~cは、0.2M の酢酸ナトリウム、酢酸マグネシウム、及び酢酸カルシウムで 30分煮熟したダイコン片の外表面部の組織の第1次壁の断面を示している。生と30分蒸留水で煮熟したものの第1次壁のレプリカ像は、Fig. 5 に示している。酢酸塩溶液で煮熟したものはいずれの場合も第1次壁のセルロースマイクロフィブリル間が広がり、生の細胞壁にみられた顆粒状物質はほとんど観察されなかった。したがって、酢酸塩添加煮熟では中層が分離するばかりでなく第1次壁自身も軟弱化していることがわかった。

Figs. 21a~Cは、0.2M の硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、及び硫酸カルシウム溶液で煮熟したものの第1次壁を示す。硫酸塩添加煮熟の場合も、セルロースマイクロフィブリル間が広がっているのが認められた。

Figs. 22a~c は、0.2Mの塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、及び塩化カルシウム溶液で煮熟したものの第1次壁を示している。塩化ナトリウムと塩化マグネシウムを添加した場合は、第1次壁内の顆粒状物質が消失し、セルロースマイクロフィブリル間が大きく開いて軟化の様相を呈した。しかし、0.2M 塩化カルシウム溶液で煮熟した試料では (Fig. 22c)、セルロースマイクロフィブリルの表面や繊維間に微細な顆粒状物質が存在し、第1次壁は緻密な構造を保っていることが認められた。写真の左側は、分離した中層 (ML) で中にネットワーク構造をした物質が存在している。ペクチンゾルの急速凍結・ディープエッチングレプリカ像 (未発表) がこの中層部に観察された構造と極めて類似していることから、煮熟後に低分子化して溶出したペクチンが、中層の分離が起こりにくい塩化カルシウム煮熟の場合は、組織中に拡散することなく中層部に溜まっているものと推察される。第1次壁 (P) の構造は生の細胞壁に近い様相を呈していた。このことが塩化カルシウム添加煮熟の試料が軟化しにくいことに大きく関係していると言える。写真右側の繊維が水平に観察される部分は、細胞壁が細胞側から観察された像を示している。

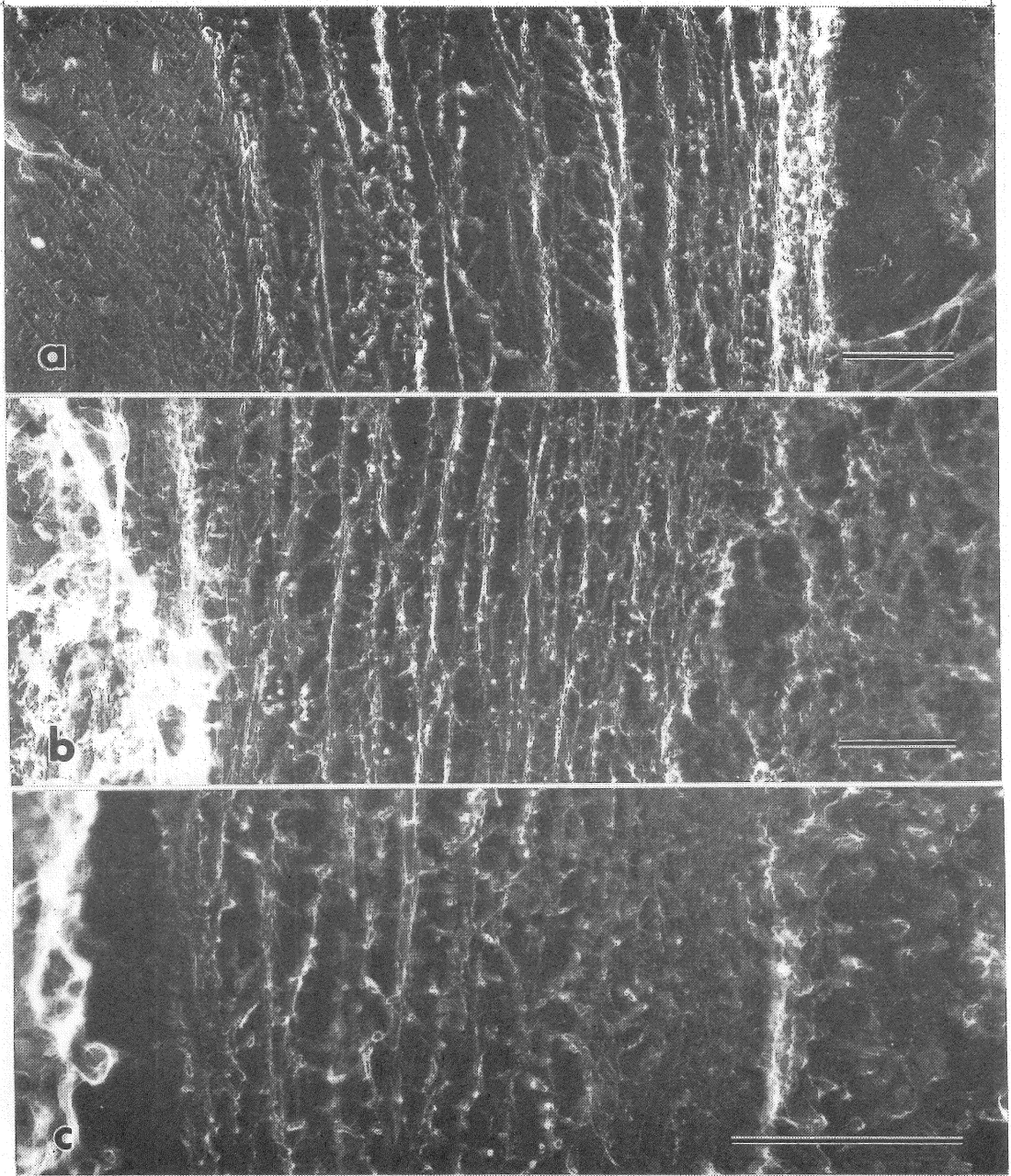


Fig.20 Quick-freeze, deep-etching replica images showing the primary cell wall of the xylem parenchyma of Japanese radish root cooked in 0.2M salt solutions  
a) sodium acetate, b) magnesium acetate, c) calcium acetate.  
( Scale bar: 500 nm )

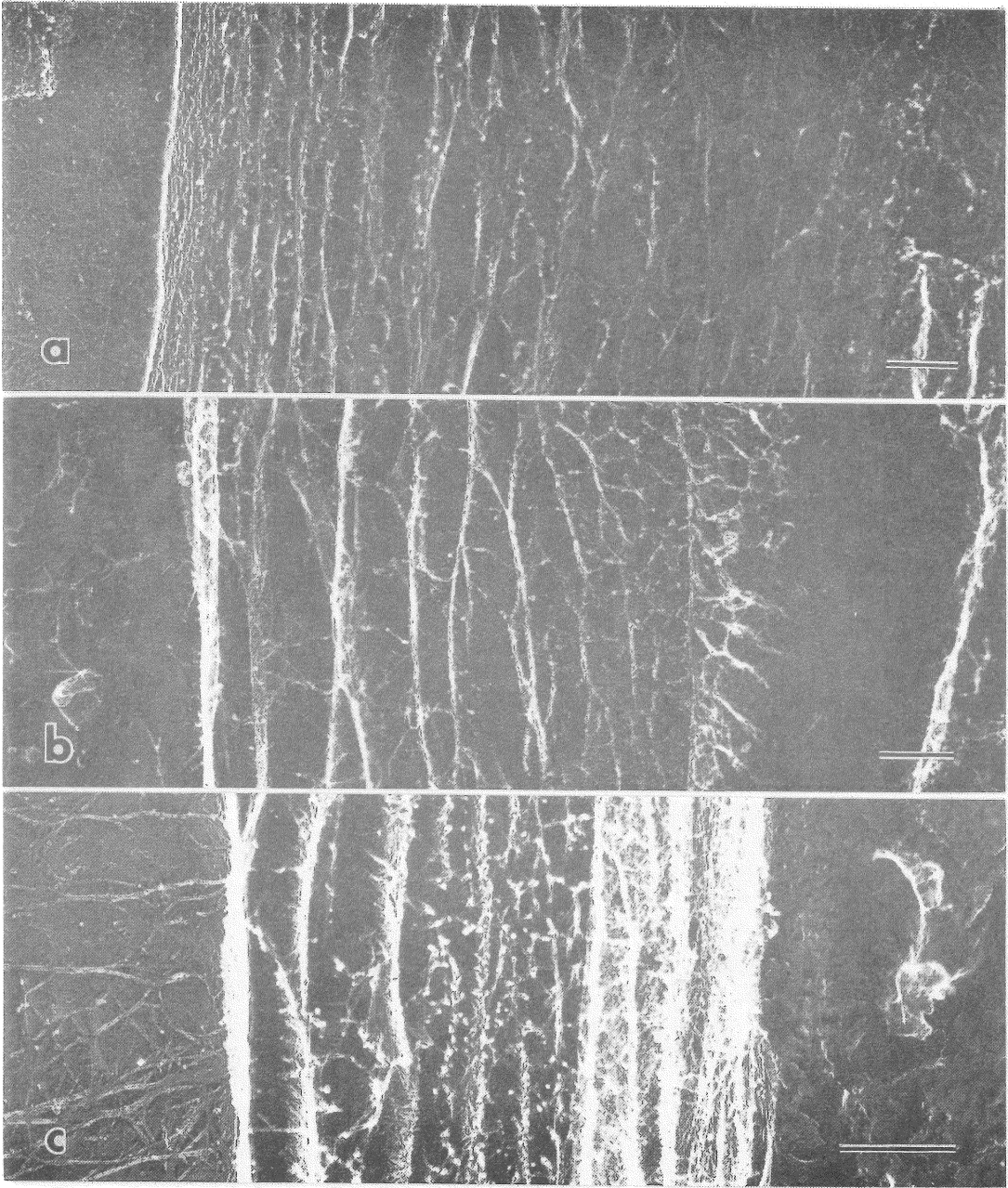


Fig. 21 Quick-freeze, deep-etching replica images showing the primary cell wall of the xylem parenchyma of Japanese radish root cooked in 0.2M salt solutions

a) sodium sulfate, b) magnesium sulfate, c) calcium sulfate.

( Scale bar: 500 nm )

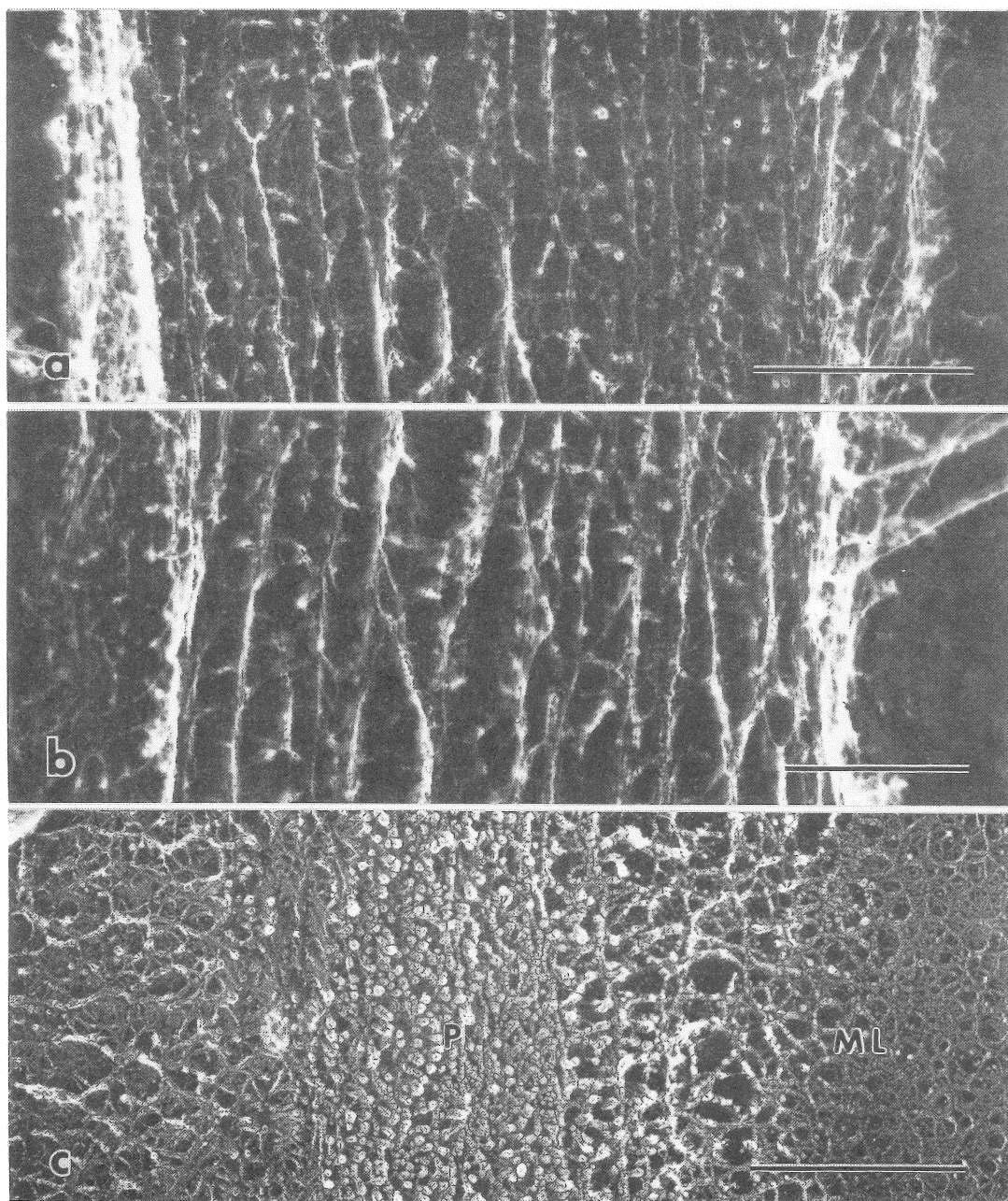


Fig. 22 Quick-freeze, deep-etching replica images showing the primary cell wall of the xylem parenchyma of Japanese radish root cooked in 0.2M salt solutions  
a) sodium chloride, b) magnesium chloride, c) calcium chloride.  
ML: separated middle lamella, P: primary cell wall,  
( Scale bar: 500 nm )



### 3. 3. 6 2種の塩を混合して添加した場合の煮熟軟化に及ぼす影響

共存成分を含む食塩のように、実際には2種以上の塩類が混合して用いられる場合がある。その場合、共存成分相互、または食塩と共存成分の間において、単独使用とは異なった影響が生じることも考えられる。そこで、いくつかの塩を各種の割合で併用して煮熟した場合の硬さに及ぼす影響をしらべた結果を、Fig. 23 に示す。0.2M  $MgSO_4$  と0.2M  $CaCl_2$  を、100:0, 75:25, 50:50, 25:75, 0:100 の割合で混合してダイコンを煮熟した場合は、塩化カルシウムの割合が増すに従ってほぼ直線的に硬さが増大していた(図左上)。0.2M  $Na_2SO_4$  と0.2M  $CaCl_2$  を同様に混合して煮熟した場合も(図右上)、塩化カルシウムの濃度が増すに従ってほぼ直線的に硬さが増した。これらの混合液では、併用して水に溶解しても塩化カルシウムの細胞壁に対する作用を他の共存する塩が妨げないということがわかる。

0.2M  $MgCl_2$  と0.2M  $CaSO_4$  (懸濁したものを使用)を同様に混合した場合(図左下)は、硫酸カルシウムの混合割合が増すに従って直線的に硬さが増加するのではなく、硫酸カルシウムが25%混合されると硬さは急激に増した。両者の塩が混合溶液中で解離し、細胞壁に対して塩化カルシウムに相当するような作用が生じたことも考えられる。0.4M  $NaCl$  と0.2M  $CaSO_4$  溶液を同様に混合してダイコンを煮熟した場合においても、単独使用とは異なった影響が生じた。即ち、硫酸カルシウムを少量添加することによって硬さが急激に増した。その値は硫酸カルシウムの単独使用の場合より大となり、溶液中で塩化カルシウムとして働くような作用が生じたのではないかと考えられる。細胞壁に対する塩類の作用は、塩化カルシウムがもっとも強いことが示唆される。

### 3. 3. 7 実験結果の相互関係

ナトリウム、マグネシウム、カルシウムの各酢酸塩、硫酸塩、塩化物でダイコンを煮熟した結果、軟化を促進するように働く強さは、陽イオンでは ナトリウム>マグネシウム>カルシウム、陰イオンでは 酢酸イオン>硫酸イオン>塩素イオンの順であった。この結果は、ペクチンの残存量をしらべた実験の結果と、煮熟後のダイコンの形態変化の顕微鏡による観察結果とよく一致した。すなわち、軟化の程度とダイコン中に残存するペクチン質の量とは逆の関係にあり、残存ペクチン量が少ないものほど、またその内の水溶性ペクチンの残存量が大なものほど軟化し、それらの細胞壁は中層の分離や、第1次壁のセルロースマイクロフィブリル間の顆粒状物質の消失による空隙化が顕著に観察され、軟化の様相を呈していた。もっとも軟化を抑制した塩化カルシウム添加煮熟では、残存ペクチン量をもっとも多く、第1次壁の形態もよく保持されていた。

2種の塩類を併用して煮熟した場合にも、塩化カルシウムをその1つに使用した場合はその割合にほぼ比例して煮熟後のダイコンの硬さは大となった。2種の塩を混合した場合、カルシウムイオンと塩素イオンが溶液中に存在すると考えられる組み合わせでは、それら

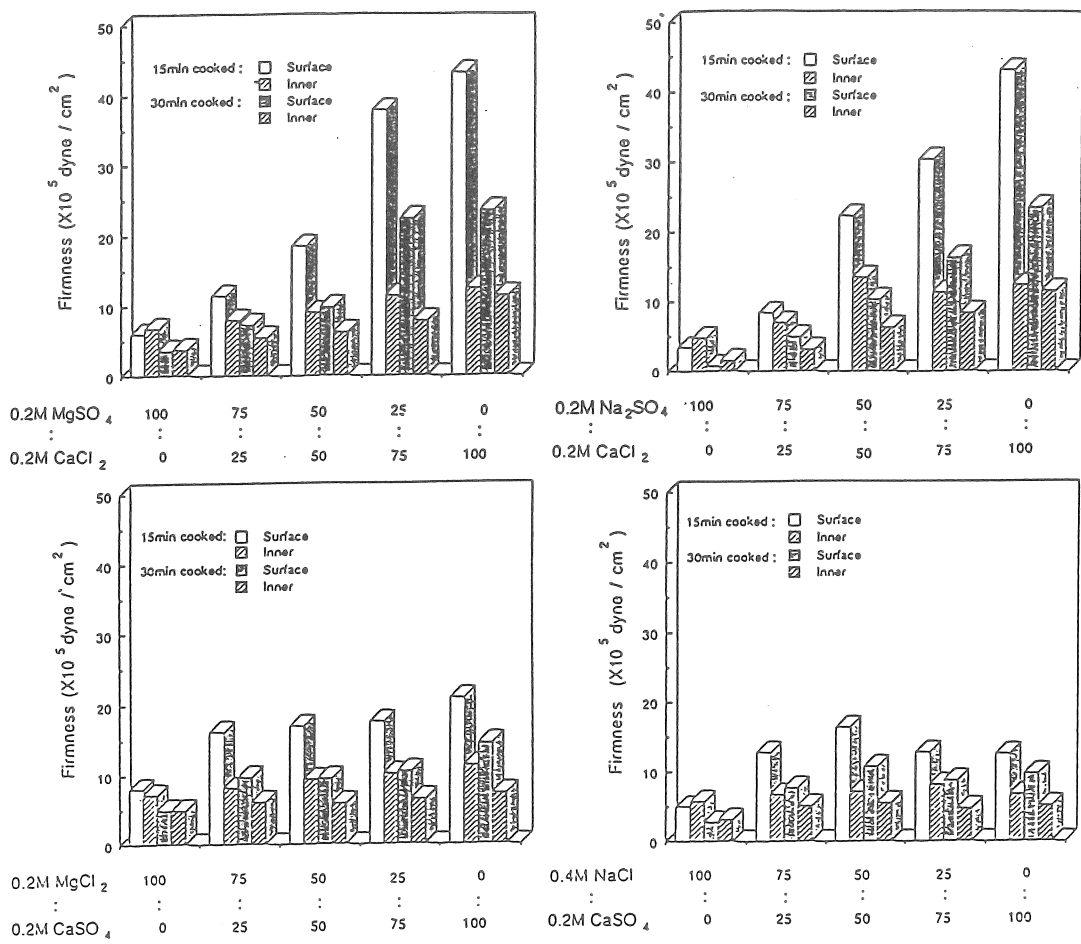


Fig. 23 Firmness of radish roots cooked in salt solutions prepared by mixing two salts at various ratios.

の塩を単独に使用した場合よりも硬さが大となった。全体的にみて、塩類の陽イオンと陰イオンの両方が煮熟後のダイコンの硬さに影響を及ぼし、2種以上混用すると単独使用とは異なった作用をもつことがあり得ることがわかった。

#### 4. 総合的考察

共存成分として食塩以外の無機塩類を含有する食塩の野菜の煮熟軟化に及ぼす影響を調べた結果、日本たばこ産業（株）によって共通試料食塩として調整されたNo. 1, No. 2, No. 3 では、ダイコンの硬さに大差が認められなかった。これは共存する成分の含量が少ないためと考えられる。共存成分の含量を増して調整した食塩で煮熟すると、共存成分の影響が認められた。共存成分の含量が少ないものでは、試料の外部が内部よりも軟化していたが、共存成分を4倍に調整する（共存分量約7%）と内外の硬さがほぼ同じになり、さらに増すと外の硬さの方が大となった。したがって共存成分の量が増えるとその影響は無視できないものとなることが予想される。

共存成分の塩類の影響を考える場合、陽イオンと陰イオンのいずれの作用であるかが問題となる。そこで0.2 Mの各種の塩化物を添加して煮熟した結果、野菜の硬さを大にする作用の強いものから順にあげると、 $\text{AlCl}_3 \equiv \text{CaCl}_2 > \text{MgCl}_2 > \text{NaCl} \equiv \text{KCl}$ であった。植物組織の硬さに関係する構造は細胞壁であり、その構成成分であるペクチン質が溶出して細胞壁に空隙を生じた場合は軟化も著しいことがわかった。

ついで、陰イオンの影響をしらべるためにナトリウム、マグネシウムとカルシウムについて、その酢酸塩、硫酸塩、塩化物のダイコンの煮熟軟化に及ぼす影響をしらべた。その結果、塩類のダイコンの煮熟軟化に及ぼす影響は、陰イオン、陽イオンのいずれにも影響を受けることがわかった。すなわち、ナトリウム塩ではいずれの陰イオンも水煮に比べて軟化を促進した。マグネシウム塩では、軟化させるか水煮とほぼ同等であったが、カルシウム塩は、いずれも軟化を抑制するように働き、とりわけ塩化カルシウムが強い抑制効果を示した。2種の塩を混合した場合の軟化に及ぼす影響をしらべた結果からも、カルシウムイオンと塩素イオンが共存する場合に軟化を抑制する傾向がみられている。共存成分を異にする食塩においても塩類の組み合わせと割合によっては、異なった煮えかたをすることも考えられる。

#### 5. 要 約

共存成分として食塩以外の無機塩類を含有する共通試料食塩 No. 1, No. 2, No. 3 の1%溶液で野菜を煮熟した場合の軟化に及ぼす影響を明らかにし、さらに、種々の塩類が野菜の軟化に及ぼす影響を検討するために、煮熟後の硬さを測定するとともに、ダイコン中のペクチン残存量と分子量の測定、無機元素含量の測定、組織の光学顕微鏡観察、及び細胞壁

の急速凍結・ディープエッチング・レプリカ像の透過電子顕微鏡による観察、を行った。

共通試料食塩 No. 1, No. 2, No. 3 の1%溶液でダイコンを煮熟した場合、ダイコンの硬さに大差はみられなかった。ペクチン質の残存量や細胞壁の顕微鏡観察の結果においても大差はみられなかった。しかし、共存成分の量を No. 2 の4倍程度以上にふやすとテクスチャーにも影響が生じることが予想された。

ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウムの塩化物の 0.2 M 溶液でダイコンを煮熟すると、煮熟後のダイコンの硬さは  $KCl \approx NaCl > MgCl_2 > CaCl_2 \approx AlCl_3$  の順に大であった。

ナトリウム、マグネシウム、カルシウムの各酢酸塩、硫酸塩、塩化物の 0.2M 溶液でダイコンを煮熟した結果、軟化を促進するように働く強さは、陽イオンでは ナトリウム > マグネシウム > カルシウム の順で、陰イオンでは 酢酸イオン > 硫酸イオン > 塩素イオン の順であった。軟化を促進するものほどペクチン質の残存量は少なく、そのうち水溶性ペクチンが多くを占めた。軟化した試料では、細胞壁の中層での分離が頻繁に観察されるとともに、第1次壁のセルロースマイクロフィブリル間を結着している顆粒状物質がほとんど消失して微繊維間に隙間を生じ、細胞壁が軟弱化していることが認められた。カルシウム塩はいずれも軟化を抑制したが、特に塩化カルシウム添加では軟化が強く抑制され、第1次壁中の顆粒状物質の残存も顕著であった。2種の塩類を混合して煮熟した場合も、カルシウムイオンと塩素イオンが共存する場合には軟化を抑制する傾向が認められた。

## 文 献

- 1) 田村咲江：野菜の煮熟軟化の機構について（第1報）ダイコン根部の煮熟軟化に及ぼす食塩添加の影響，家政誌，38，375～381(1987)
- 2) Tamura, S., Fuchigami, M. and Okuda, H.: Effects of added salts on softening of cooked Japanese radish roots, Proceedings of 7th International Symposium on Salt, Elsevier Science Publishers, in press.
- 3) 淵上倫子，岡本賢一：希塩酸及び酢酸塩緩衝液による二、三の野菜のペクチン質の分別抽出方法について，栄食誌，37，57-64 (1984)
- 4) Galambos, J.T.: The reaction of Carbazole with carbohydrates 1. Effect of borate and sulfamate on the Calbazole color of sugars, Anal. Biochem., 19, 119-132(1967)
- 5) 石井大道，後藤正志，神野清勝，竹内豊英，森定雄：高速液体クロマトグラフ法，共立出版，東京，132-136 (1989)
- 6) Tamura, S. and Senda, T.: Fine structure of the cell wall of carrot parenchyma revealed by quick-freeze, deep-etch electron microscopy, J. Electron Microsc., 41, 91-98(1992)

- 7) Fuchigami, M.: Effects of harvest time and position of the segments of Japanese radish roots on softening during cooking, pectic composition, and dietary fibers, *J. Home Econ. Jpn.*, 39, 1241-1247 (1988)
- 8) Albersheim, P., Neukom, H., and Deuel, H.: Splitting of pectin chain molecules in neutral solutions, *Arch. Biochem. Biophys.*, 90, 46-51 (1960)
- 9) 瀧上倫子: 野菜の軟化に及ぼす加熱時のpHの影響, *栄食誌*, 36, 219~224 (1983)
- 10) L. リゾン: 「組織化学及び細胞化学」(今泉 正訳), 白水社, 東京, 255 (1962)
- 11) Jewell, G.G. and Saxon, C.A.: The ultrastructural demonstration of compounds containing 1,2 - glycol groups in plant cell walls, *Histochem. J.*, 2, 17~27 (1970)
- 12) Linehan, D.J. and Hughes J.C.: Texture of cooked potato III. Intercellular adhesion of chemically treated tuber sections, *J. Sci. Fd. Agric.*, 20, 119~123 (1969)
- 13) 沢山茂, 川端晶子: ペクチン質の理化学的性質に及ぼすpH, 加熱及び添加塩の影響, *栄食誌*, 42, 461-465 (1989)

## Effects of Common Sample Salts and Various Salts on Softening of Cooked Vegetables

Sakie Tamura ( Hiroshima University )

Michiko Fuchigami ( Okayama Prefectural Junior College )

Hiroe Okuda ( Hiroshima Jogakuin College )

### Summary

Disks of Japanese radish roots were cooked in distilled water, 1% solutions of Common Sample Salts (No.1, No.2 and No.3) and 0.2M solutions of nine salts (acetate, sulfate and chloride of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$ , respectively). After boiling for 15 min or 30 min, the firmness of the disks was measured, and the amount of pectic substances remaining in the disks after cooking was determined. Molecular weights of pectic substances and the contents of metallic elements were also determined. The cell walls of the xylem parenchymatous tissues of the disks were also observed by quick-freeze, deep-etching electron microscopy and light microscopy.

As to the three kinds of Common Sample Salts, no significances were observed in the firmness, the amounts of pectic substances and the results of microscopic observations, though the molecular weights of pectic substances were the least in Salt No.1 and the contents of  $\text{Ca}^{2+}$  decreased in all disks cooked in Common Sample Salts. When the volumes of other salts were increased four times as large as those Salt No.2, the disks were firmer than those cooked in No.2 solution.

When the disks were cooked in 0.2M solutions of acetate, sulfate and chloride of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$ , respectively, the firmness of the disks varied in both of cations and anions. The degree of the firmness of cooked Japanese radish roots scaled from highest to lowest was as follows:  $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$  and chloride  $>$  sulfate  $>$  acetate. The amounts of the remaining pectic substances showed a similar tendency.

In the greatly-softened samples were observed an occurrence of a distinct separation of the middle lamella and a remarkable decrease in the fine granular substances cementing cellulose microfibrils in the primary cell wall. However, in the cell walls treated with  $\text{CaCl}_2$ , the granular substances were well preserved, resulting in the suppression of the softening of the tissue. When the disks were cooked in 0.2M solutions prepared by mixing two salts at several different ratios, the presence of both  $\text{Ca}^{2+}$  and chloric ion increased the firmness of the disks.

卵のたんぱく質に対する食塩の効果

田名部尚子（岐阜女子大学家政学部）

1. 研究目的

鳥卵の卵殻内部は、卵巣内で卵黄成分が蓄積されて排卵された卵胞細胞（以下卵黄という）と、それを包む粘弾性のある卵管の分泌物である卵白によって構成されている。卵殻内における卵黄と卵白の構成成分は、それぞれ卵巣と卵管内で正常な生体反応のコントロールのもとに整然と蓄積されたものであり、その構造は、構成たんぱく質分子間の疎水結合によって形成されたゲル構造で維持されている。このゲル構造は強固なものではなく、卵の僅かな内部環境の変化に応じて、経時的に連続的に変化している。さらに、卵に対し調理加工操作を加えると、このゲル構造は容易に変化し、多様な粘弾性を呈する。このような卵たんぱく質分子間および分子集合体間の構造の変化の追跡は、卵の食品機能を利用した調理科学の研究に基本的に重要なものである。しかし、従来からの卵の調理学の分野における研究は、調理過程における卵の物質としての変化の現象のみ取扱い、生体物質である卵の成分や構造の知見とは無関係に行われてきたのが現状である。そこで本研究は、生鮮卵白および卵黄たんぱく質の構造と、その調理における変化について、食塩添加の影響を検討しながら調べることを目的として行った。

2. 食塩を利用した卵黄たんぱく質特にプレアルブミン域のたんぱく質の分離検出

2.1 緒言

卵黄は、LDLやリパチンを含むプラズマと、ホスビチンとHDLが結晶状に結合したグラニュール（顆粒）からなる卵黄コロイド粒子が、結合水として水分子を結合した粘性の高いコロイド系を形成している<sup>1)</sup>。卵黄の乳化機能を利用したマヨネーズ製造過程において、卵黄たんぱく質は、粘度が著しく高くなり、いわゆるゲル乳化現象を示す。この粘度変化には、食塩の影響が強く、ホスビチンが強く影響することが報告されている<sup>2)</sup>。一方、田名部ら<sup>3-5)</sup>は、すでにホルモン投与による卵黄たんぱく質の生成と卵黄への蓄積や、卵の加熱処理、貯蔵処理を電気泳動法を組合せた研究手法を開発し、卵黄および卵白たんぱく質の多型現象および貯蔵変化を調べ、ウズラホスビチンの抗血清も作成し、新たな種々の卵黄たんぱく質の分離・識別法について報告してきた。また新鮮卵黄構成蛋白質の耐熱性も、80℃で20分加熱しても泳動帯が変化しないホスビチンなど耐熱性の高いもの、5分の加熱で泳動帯が検出されないトランスフェリンなど耐熱性の低いもの、その中間の

耐熱性をもつものに大別されることを報告した<sup>6)</sup>。そこで本研究は、電気泳動によってアラブミン域に分離される鶏卵黄の耐熱性の高いタンパク質泳動帯について、ホスビチンを含むたんぱく質の同定を試みることにし、これによって、卵黄たんぱく質の調理学的変化を追跡するための1つの基礎的方法を検討することを目的とした。

## 2.2 研究方法

### 2.2.1 卵黄試料

ニワトリ卵およびウズラ卵を産卵当日に採取した。卵は、1個ずつ割卵して黄身を濾紙上に取り出し、表面に付着した卵白を除去した後、卵黄膜を破り、個体別の卵黄を採取した。これらの卵黄は、0.9%の生理食塩水または10%の高張食塩水で2倍希釈(W/W)し、電気泳動用試料とした。食塩は試薬特級を用いた。

### 2.2.2 電気泳動法

Gahneら<sup>7)</sup>の方法を1部改良した水平式ポリアクリルアミドグラジエントゲル電気泳動法<sup>8)</sup>を用いた。電極槽用緩衝液には、0.13M トリス-ホウ酸緩衝液(pH9.0)、ゲル用0.1875M トリス-硫酸緩衝液(pH9.0)を用いた。支持体として、巾24cm、長さ20cm、厚さ0.12cmのゲル枠に10% (分離ゲル、長さ16cm)、4% (試料添加ゲル、長さ3cm)、および8% (長さ1cm)の濃度のポリアクリルアミドグラジエントゲルを作成した。試料は濾紙片(6×2mm)に吸着させ、4%ゲル上に添付した。通電は1.25mA/cmの定電流で4℃で約2時間行った。通電終了後、3.5%の過塩素酸を含む0.2% Coomassie brilliant blue R (CBBR)で1晩染色し、5%酢酸で約30分弁色した。

### 2.2.3 卵黄ホスビチンの抽出と精製

新鮮ウズラ卵黄およびニワトリ卵黄よりMechan and Olcott<sup>9)</sup>の方法でホスビチンを抽出した。抽出したホスビチン試料は、0.02M トリス-塩酸緩衝液(pH8.0)で平衡化したDEAE Sepharose CL-6Bのカラム(直径2cm、長さ20cm)に吸着させた。蛋白質の溶出は波長280nmでモニターしながら、0.3ml/minの流速で0.02M トリス-塩酸緩衝液(pH8.0)のNaCl濃度を0-0.6Mまで上げ、ホスビチン溶出画分を得た。溶出画分は、透析で塩を除去し、凍結乾燥による濃縮によりウズラ卵黄およびニワトリ卵黄のホスビチン精製試料を得た<sup>10)</sup>。

### 2.2.4 ウエスタンブロッティング法による食塩添加ニワトリ卵黄およびウズラ卵黄蛋白質電気泳動像の比較検討

ウエスタンブロッティング法は、Burnett<sup>11)</sup>の方法を改変して行った。ニワトリ卵黄およびウズラ卵黄をそれぞれ10%食塩水で2倍希釈したものについて、水平式ポリアクリルアミドグラジエントゲル電気泳動を行った。同時にニワトリ卵黄抽出ホスビチン(5  $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ )、ウズラ卵黄抽出ホスビチン(2.5  $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ )を比較の為に電気泳動を行った。泳動終了後、ゲル上の蛋白質をセミドライプロッター(Bio-Rad, Trans-Blo



t SD)を用いて、30mAで3時間ニトロセルロースメンブランに移行させ、3%牛血清アルブミンでブロッキング後、第1次抗体を反応させた。第1次抗体には、ウズラホスピチンを用いてTanabeら(1990)<sup>12)</sup>の作成した抗ウズラホスピチン抗血清(ウサギ)を用いた。この作成法は次の通りである。まず、ウズラ精製ホスピチン試料0.02gを、ギ酸0.5mlで溶解して30分間氷水中で混合し、過ギ酸試薬(3%過酸化水素0.5mlにギ酸9.5mlを加え、室温で30分間振騰したのち、30分間氷水で冷却して作成)を1.5ml加え、150分間氷水中で混合して、過ギ酸酸化させた<sup>10)</sup>。この過ギ酸酸化ウズラ卵黄ホスピチンを4mg/mlの濃度に水に溶解したものを抗原とし、complete Freund's adjuvant(第1回目の投与)または complete Freund's adjuvant(2回目以降の投与)で乳化し、ニュージーランドホワイト種ウサギの背部に約7日間隔で投与して、抗血清を作成した。1回の抗原投与量を300 $\mu$ gとし、(投与7回目で)酵素抗体法により抗体の生成を確認した。(その後一週間ごとに追加投与を行い、抗血清を得た。酵素抗体法(ELISA)により測定したこの抗血清の抗体価は、抗原として投与したウズラ過ギ酸酸化ホスピチンとウズラ精製ホスピチンに対して全く同じであり、もっとも高いもので53,000であった。2次抗体としては、Peroxydase(POD) conjugated ウサギIgG 抗血清を用いた。染色には、イムノステイン染色キット(コニカイムノステインHRP)を用いた。

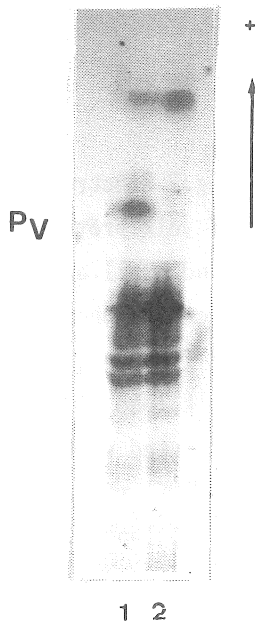


Fig. 1 Horizontal polyacrylamide electrophoretograms of quail egg yolks stained with CBBR.

Lane 1: egg yolk was diluted with hypertonic(10%) saline (w/w);

Lane 2: egg yolk was diluted with 0.9% saline (w/w).

### 2.3 研究結果

産卵当日のウズラ卵の卵黄を0.9%の生理食塩水および10%の高張食塩水で2倍希釈したもの、CBBRで染色した水平式ポリアクリルアミドグラジエントゲル電気泳動像をFig. 1に示した。プレアルブミン域において、10%の高張食塩水で2倍希釈した卵黄には、染色の濃い蛋白質の泳動帯が検出された。この泳動帯は、0.9%の生理食塩水で2倍希釈したウズラ卵黄には、殆ど認められなかった。他の多くの蛋白質の泳動像には、希釈した食塩の濃度の異なる試料間に大きな差が認められなかった。

0.9%の生理食塩水で2倍希釈したニワトリ卵黄、10%食塩水で2倍希釈したニワトリ卵黄、ニワトリ卵黄抽出ホスビチン( $5\mu\text{g}/\mu\text{l}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ )、10%食塩水で2倍希釈したウズラ卵黄、ウズラ卵黄抽出ホスビチン( $2.5\mu\text{g}/\mu\text{l}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ )のCBBRで染色した電気泳動像をFig. 2に示した。ウズラ卵黄において10%の高張食塩水2倍希釈試料に見出されたプレアルブミン域の蛋白質の泳動帯は、ウズラ卵黄抽出ホスビチンの主要泳動帯と移動度が一致した。ニワトリ卵黄から抽出したホスビチンの泳動帯もプレアルブミン域に見出されたが、その主要泳動帯の移動度はウズラのものよりも遅く、それより染色の薄い泳動帯の移動度がウズラ卵黄抽出ホスビチンの主要泳動帯と一致した。また、10%食塩水

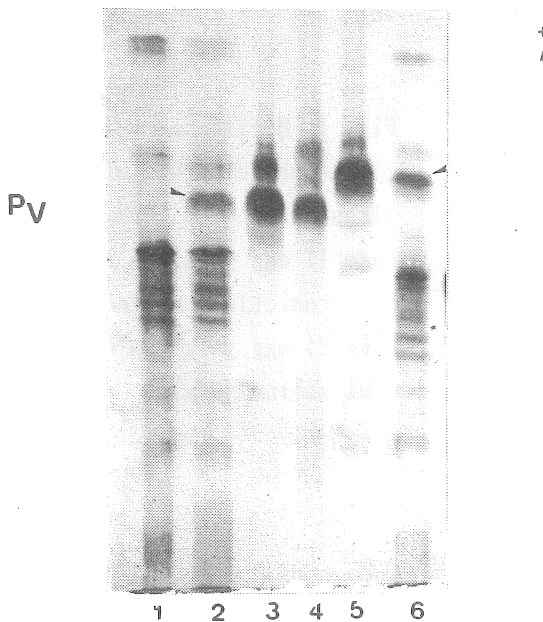


Fig. 2 Electrophoretograms of yolk proteins of chicken and quail, and Mecham and Olcott's phosvitins prepared from chicken and quail yolk; lane 1: chicken yolk, diluted with 0.9% saline

(w/w); lane 2: chicken yolk, diluted with hypertonic (10%) saline; lane 3, 4: Mecham and Olcott's phosvitin prepared from chicken yolk; lane 5: quail yolk, diluted with hypertonic (10%) saline; lane 6: Mecham and Olcott's phosvitin prepared from quail yolk.

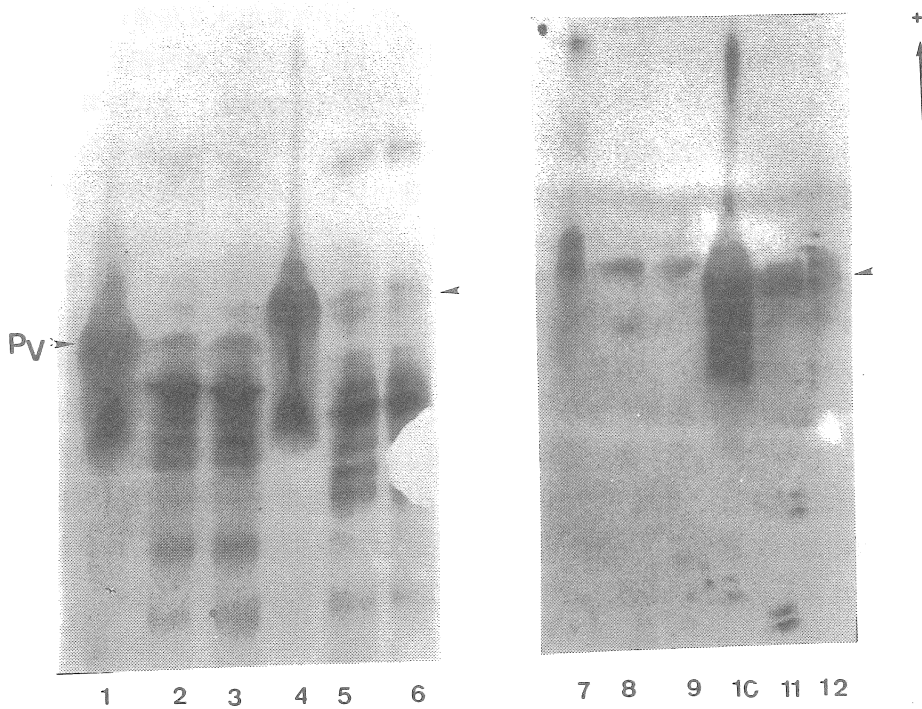


Fig. 3 Electrophoretograms of chicken and quail yolk, diluted with hypertonic (10%) saline and chicken and quail phosvitin preparations (A), and their immune localization of antigens reacted with anti-quail phosvitin antisera on blots (B).; lane 1,7: Mecham and Olcott's phosvitin prepared from chicken yolk; lane 2,3,8,9: chicken yolks, diluted with hypertonic (10%) saline; lane 4,10: Mecham and Olcott's phosvitin prepared from quail yolk; lane 5,6,11,12: quail yolks, diluted with hypertonic (10%) saline.

で2倍希釈したニワトリ卵黄の泳動像において、0.9%の生理食塩水で2倍希釈したニワトリ卵黄の泳動像にみられない蛋白質の泳動帯が、プレアルブミン域に見出された。また、この蛋白質の泳動帯が、ニワトリ卵黄から抽出したホスビチンの主要泳動帯と一致した。

ニワトリ卵黄抽出ホスビチン( $5\mu\text{g}/\mu\text{l H}_2\text{O}$ )、10%食塩水2倍希釈ニワトリ卵黄、ウズラ卵黄抽出ホスビチン( $2.5\mu\text{g}/\mu\text{l H}_2\text{O}$ )、10%食塩水2倍希釈ウズラ卵黄のCBBRで染色したポリアクリルアミドグラジエントゲル電気泳動像と、ウズラ精製ホスビチンを抗原として作成した抗血清を第一抗体として用いたそのプロット像をFig.3に示した。lane4の泳動像では、リベチンより移動度の速いプレアルブミン域の蛋白質がCBBRで染色された。そのプロット像であるlane10では、プレアルブミン域の蛋白質が全体的に強く染色された。またウズラ卵黄蛋白質のプロット像であるlane11と12では、lane5と6の高張の10%食塩水2倍希釈ウズラ卵黄に検出された蛋白質の泳動帯のみ強く染色された。lane1のニワトリ卵黄抽出ホスビチンの泳動像も、ウズラのものと同様に、ホスビチンと推定される泳動帯を含むリベチンより移動度の速い泳動域が、CBBRで幅広く染色された。しかし、lane1の主要泳動帯、およびそれと同じ移動度のlane2と3の高張の10%食塩水2倍希釈したニワトリ卵黄に検出された泳動帯は、lane7、lane8および9のプロット像において泳動帯が検出されなかった。ニワトリ卵黄試料のプロット像では、ウズラ卵黄ホスビチンと同じ移動度の泳動帯に抗血清と反応がみられた。

## 2.4 考察

卵黄のホスビチンは、エストロゲンによって卵形成中の鳥類、両生類、爬虫類、魚類の肝臓で生成され、リポビテリンと結合したビテロゲニンとして血液を介して輸送され、卵黄中の顆粒に蓄積される主要リン蛋白質であることが知られている<sup>10,14-18</sup>)。ウズラ卵黄とニワトリ卵黄の蛋白質特にホスビチンは移動度が異なり、両者の構造に差異があることが示唆された。このように本実験において採用した水平式ポリアクリルアミドグラジエントゲル電気泳動法と卵黄試料の濃度の異なる食塩水による希釈法の組合せて行う実験手法は、分類学的な種内、目内、目間のホスビチンの理化学的性状の比較検討に有用な示唆を与えるものと思われた。

水平式ポリアクリルアミドグラジエントゲル電気泳動像から、本実験でMechan and Olcott<sup>9</sup>)の方法によってウズラ卵黄から抽出したホスビチン試料は、ホスビチンばかりでなく、リベチンより移動度の速いプレアルブミン域の蛋白質を共雑物として含んでいることが示された。そのプロット像から、Tanabeら<sup>12</sup>)の作成したウズラホスビチンに対する抗血清は、プレアルブミン域の蛋白質に強く反応するポリクロナール抗体を含み、卵黄中のウズラホスビチンに強く反応するので、その検出に有効であることが示された。しかし、この抗ウズラホスビチン抗血清は、ニワトリ卵黄のホスビチンと推定される泳

動帯とは反応しなかった。Deeleyら<sup>15)</sup>は、ニワトリ卵黄ホスビチンを用いてその抗血清作成を試みたが、成功せず、すべてのホスビチンには抗原性がないと報告している。しかし、本実験の結果は、ニワトリとウズラの卵黄ホスビチンには、抗原性に差異があることが示された。

卵黄の研究において、本実験で採用している電気泳動法と塩の添加を組合せた実験法で、卵黄ホスビチンの検出と種間の比較が可能であることが絞めされた。今後、食卵としては、生産性も高く、加工原料として有望なアヒル卵の卵黄ホスビチンとの比較研究をしたいと考える。また、ポリクロナール抗体は、比較研究にかなり有効に利用できることから、これを卵黄蛋白質の調理加工研究にも積極的に利用すべきであると考えられる。

### 3. ニワトリ卵の黄身中の卵黄に対する組成の異なる食塩処理の効果

#### 3.1 緒言

卵胞膜に覆われた黄身には、色素が多く、より大きな顆粒をふくむ巾の広い黄色卵黄とその外側の色素が少なく水分が多い白色卵黄とが規則正しい層状になって蓄積されている。鳥類の黄身（卵胞）は、急速に大量の成分の蓄積が起こり、その大きさの順に卵巣から排卵される。排卵後、卵管で形成された卵白によって黄身（卵胞）が包まれる。生鮮状態の卵白は、主要蛋白質は54%を占めるアルブミンで、さらに繊維状のオボムシンが濃厚卵白の強固な網目構造を形成している。卵形成後、卵黄では、卵白との成分移動や卵黄の構造変化、また、卵白では、経時的なpHの上昇を主原因として、オボムシンの立体構造を含む構成蛋白質平衡状態が変化することが報告されている<sup>19-22)</sup>。

卵黄、卵白とも、いずれも多くの水の介在する平衡状態にあるハイドロコロイドである。しかし、白色卵黄と黄色卵黄を内部成分の構造に応力を加えず、生鮮状態の構造のまま分離することはかなり難しい。そのため、卵の調理・加工の研究においては、非平衡状態のマクロエマルション系形成を利用した場合の研究は多いが、平衡状態にある生卵白や生卵黄の研究は少ない。そこで、本研究は、生鮮状態の形状を保っている卵黄や卵白のまま、内部の状態を調べることを目的とした。今年度は、卵黄膜のついたままの黄身を食塩を作用させ、その浸透状態や卵黄のゲル化の状態の変化から、その内部構造の差異を推定する方法について検討した。

#### 3.2 試料および方法

産卵4時間以内に採取した白色レグホーン種鶏卵の産卵当日卵および25℃に7日貯蔵殻付鶏卵の黄身を試料とした。食塩は、ソルトサイエンス財団調整の共通試料食塩No.1(以下No.1食塩処理区と略記)と共通試料食塩No.3(以下No.3食塩処理区と略

Table 1 Compositions of Common Sample Salt No.1(Salt No.1) and Common Sample Salt No.3 (Salt No.3) used in this experiment (prepared by The Salt Science Research Foundation).

Salt	H <sub>2</sub> O	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	KCl	CaSO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>
No.1	0.07	99.64	0.04	0.03	0.19	0.03	0
No.3	0.11	96.54	1.47	0	0.39	0.95	0.54

記)を用いた(表1)。これらの食塩を水耕用砂(1000 $\mu$ mメッシュ以下)に混合し、蒸留水加えて砂床を作った。水耕用砂、各試料食塩、水の重量混合割合を50:6:10とした。砂床には、直径2cm、深さ3cmの円筒状の穴をあけてガーゼを敷き、各貯蔵殻付鶏卵から単離した黄身を1%食塩水で洗浄して入れ、25 $^{\circ}$ Cで24および48時間食塩処理を行った。各処理後、卵黄ゲル中の水分、ナトリウム(原子吸光法分析法)および物性(Rheoner RE3305,山電)を測定した。

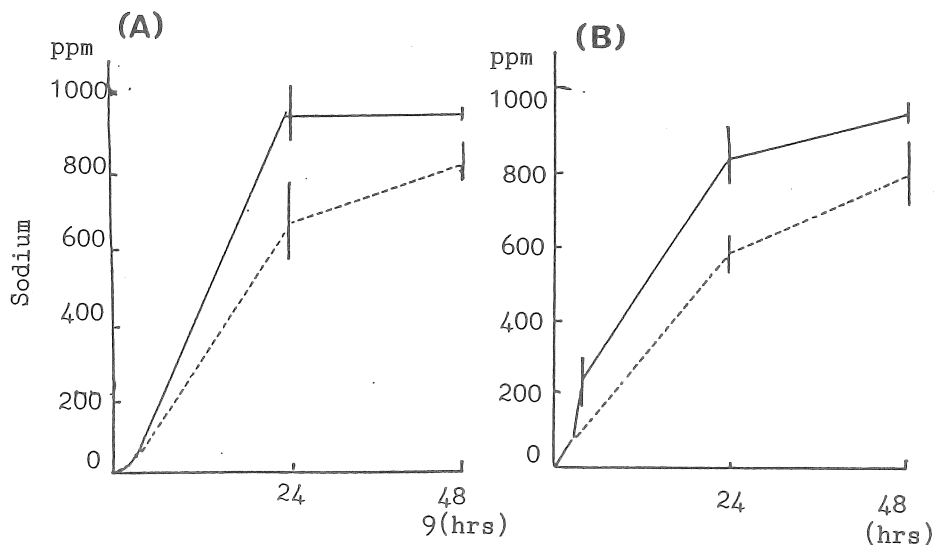


Fig. 4 Concentrations of sodium in transparent salted yolk gels from yolks obtained from 0-day-old (A) and 7-day-old (B) eggs of the chicken. Solid line and dotted line show yolk gels salted with Salt No.1 or yolk gels salted with Salt No.3(see Table 1), respectively. Each spot and vertical line shows mean of three samples and SEM, respectively.

### 3.3 研究結果

殻付貯蔵鶏卵の黄身に対するNo.1食塩処理区とNo.3食塩処理区の48時間の食塩処理の結果、いずれも直径18.0mm、高さ $21.0 \pm 0.3$ mm(23MEAN $\pm$ SE)の透明な卵黄ゲルが得られた。産卵当日鶏卵および7日貯蔵殻付鶏卵の黄身の24および48時間塩処理後のゲル中のナトリウムの経時変化をFig.4に示した。産卵当日鶏卵の黄身を用いたNo.1食塩処理区では、塩処理24時間でナトリウムが $956 \pm 74$ ppm(3個の平均 $\pm$ SE)でピークに達し、塩処理48時間の $947 \pm 14$ ppmと差が無かった。No.3食塩処理区では、塩処理24時間で $671 \pm 103$ ppm(3個の平均 $\pm$ SE)、塩処理48時間で $824 \pm 50$ ppmで、No.1食塩処理区に比べてナトリウムの濃度が、いずれの処理時間のゲルでも少なかった。7日貯蔵殻付鶏卵の黄身を用いたNo.1食塩処理区では、塩処理24時間ゲルで、ナトリウムが $813 \pm 79$ ppm(3個の平均 $\pm$ SE)、塩処理48時間ゲルで $930 \pm 26$ ppmであり、産卵当日鶏卵の黄身より、いずれ処理時間のゲルでもナトリウムの値が低かった。No.3食塩処理区では、塩処理24時間で $563 \pm 56$ ppm(3個の平均 $\pm$ SE)、塩処理48時間で $777 \pm 84$ ppmで、No.1食塩処理区に比べてナト

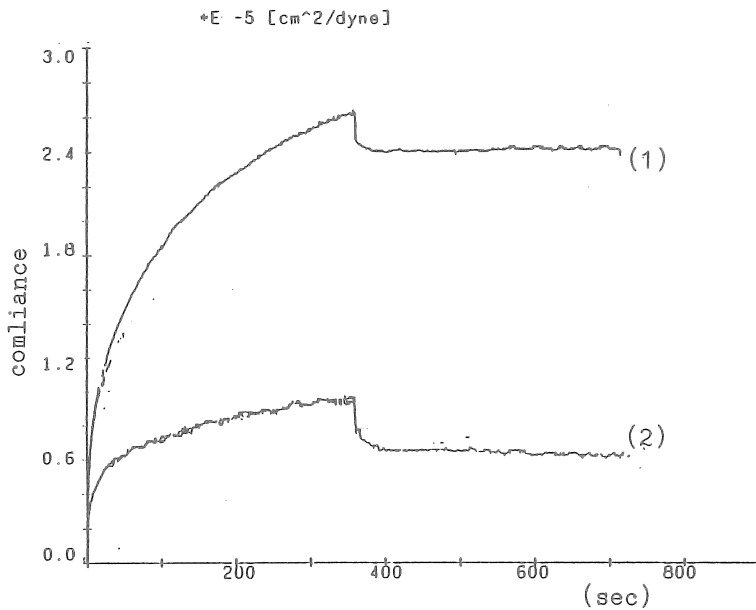


Fig. 5 The typical creep and creep recovery curves of transparent yolk gels with Common Sample Salt No.1(1) or Common Sample Salt No.3(2) for 48 hrs prepared from 0-day-old (fresh) chicken egg yolks .

リウムの濃度が、いずれの処理時間のゲルでも少なかった。

産卵当日鶏卵から採取した黄身に対するNo.1食塩処理区とNo.3食塩処理区の48時間塩の食塩処理卵黄ゲルのクリープ曲線をFig.5に示した。クリープ変形部における弾性ひずみ（瞬間変形部）、粘弾性ひずみ（遅延変形部）、および粘性流動（定常変形部）の割合は、No.1食塩処理区の卵黄ゲルでは、それぞれ約10%、58%および25%であり、No.3食塩処理区の卵黄ゲルでは、それぞれ約28%、56%および16% (Fig.4)であった。Table 2にその6要素模型による解析による粘弾性定数を示した。No.1食塩処理区の卵黄ゲルでは、No.3食塩処理区の卵黄ゲルに比べてフォークト体の弾性率およびフォークト体の粘性率の値がいずれも小さく、遅れ変形が大きいゲルであることが示された。特にNo.3食塩処理区のフォークト体の粘性率の値が $14.5 \times 10^6$ ポアズで、No.1食塩処理区の $6.7 \times 10^6$ ポアズに比べて大きかった。また、ニュートン体の弾性率が、No.1食塩処理区の卵黄ゲルでは $67.6 \times 10^6$ ポアズで、No.3食塩処理区の卵黄ゲルの $144.2 \times 10^6$ ポアズに比べてかなり小さく、前者は後者に比べて流動しやすいゲルであった。7日貯蔵殻付鶏卵の黄身の塩処理後のゲルは、応力とひずみに一定の値が得られず、固い部分が不均一に存在していた。

Table 2 Creep behaviour under compression of transparent yolk gels, salted for 48 hours, prepared from o-day-old chicken egg yolk, analyzed with six element mechanical model, using soft ware designated for creep analysis (ca-3305-16, Yamaden Co., Tokyo).

Treatment	$E_H$	$E_{U1}$	$E_{U2}$	$\eta_{U1}$	$\eta_{U2}$	$\eta_N$
	-----dyn/cm <sup>2</sup> ( $\times 10^5$ )-----			-----poise( $\times 10^6$ )-----		
Salt No.1 <sup>1)</sup>	2.9 $\pm$ 0.2 <sup>2)</sup>	2.1 $\pm$ 0.8	1.8 $\pm$ 0.3	6.7 $\pm$ 0.4	1.0 $\pm$ 0.0	67.6 $\pm$ 9.6
Salt No.3 <sup>1)</sup>	3.6 $\pm$ 0.1	2.5 $\pm$ 0.8	3.8 $\pm$ 1.0	14.5 $\pm$ 3.8	2.4 $\pm$ 0.7	144.2 $\pm$ 5.3

<sup>1)</sup> see Table 1 <sup>2)</sup> mean of 3 samples  $\pm$  SE

$E_H$ : instantaneous modules;  $E_{U1}$ ,  $E_{U2}$ : retarded elastic modules;  $\eta_{U1}$ ,  $\eta_{U2}$ : retarded viscous modules;  $\eta_N$ : Newtonian modules



### 3.4 考察

本実験に用いた産卵当日卵の黄身においては、卵黄を構成する顆粒の規則的に結合した構造が、生体内で精製された状態のままにある試料である。本実験において、黄身に対するナトリウムの浸透速度が、共通試料食塩No.1に比べて、並塩の2倍の夾雑物を含むように調整した共通試料食塩No.3の方が遅かった。このことは、共通試料食塩No.3に含まれる夾雑物としての他のイオンの存在は、ナトリウムの生体成分としての卵黄のハイドロコロイド構造内への拡散移動を遅らせる作用があることが推測された。また、7日貯蔵殻付鶏卵の黄身では、産卵当日卵の黄身に比べてナトリウムの浸透が遅かった。このことは、貯蔵によって卵黄を構成する分子コロイドやミセルコロイドの表面構造が変化し、食塩によって変化しやすくなったことを示していると思われる。その結果おこった黄身の外表面近い部分の卵黄構成成分の疎水結合などの増加による粘度等の増加によって、内部への塩などの物質の移動が遅れたのではないかと思われる。この場合は、夾雑物としての他のイオンによって、分子コロイドやミセルコロイドの表面に露出された疎水構造がゲル化を促進したと推定された。産卵当日卵の卵黄ゲルのクリープ測定の結果でも、夾雑物のある共通試料食塩No.3区(No.3食塩区)の卵黄ゲルは、フオークト体の粘性率、ニュートン体の粘性率が、共通試料食塩No.1区(No.1食塩区)より大きいことが、このことを説明するものではないかと思われる。

本実験の様な塩による黄身内の卵黄成分の構造変化の検討に、卵黄膜を通して塩を浸透させて、その効果から調べる研究成果の蓄積がないので、これについては、塩の種類ごとに、その濃度を含めて、さらに慎重な実験条件の検討が必要である。従来、卵黄に対する塩の添加の実験は、卵黄の凍結ゲル化防止を目的に行われてきたが、塩の効果が塩の混合操作などによる応力の影響のためもあって、必ずしも一定の傾向が得られていなかったように思われる。また、本実験は、卵黄のゲル化を利用した伝統料理である「べっこう卵」というみそ漬けにヒントを得たものであるが、卵黄の新たな加工食品製造の開発への可能性を検討するのも今後の課題である。

## 4. 卵殻内卵白加熱ゲルにおけるたんぱく質分子の構造形成におよぼす食塩の効果

### 4.1. 緒言

鳥卵の卵白は、脂質を痕跡程度しか含んでおらず、水分とたんぱく質とからなる。卵白はその固形物の92%がたんぱく質で、これは、球状たんぱく質のオボアルブミン(54%)、オボトランスフェリン(12%)、オボムコイド(12%)、 $G_2 \cdot G_3$ オボグロブリン(8%)、リゾチーム(3.4%)などと、繊維状たんぱく質のオボムシン(3.5%)などの理化学的性状の異なるたんぱく質の混合系である。しかし、調理素材として重要な卵殻中の生鮮卵白の構造は、まだ明確にされていない。未加熱卵白は、濃厚卵白とよばれるゲル状構造を有しており、産卵時には、卵白全体が、かなり強固な透明構造をとっているため、卵白の粘弾性は高い。この濃厚卵白は経時的に粘弾性が低下し、より流動性の高い水様卵白と呼ばれる状態に変化する。この変化は、繊維状たんぱく質であるオボムシン分子の袋状網目構造の崩壊であるとして説明されている<sup>23)</sup>。さらに、卵白の熱分析によって、濃厚卵白は、オボムシン骨格にオボアルブミンなどのたんぱく質と水分子が結合した分子結晶で形成され、濃厚卵白の水様化は、オボアルブミン等のたんぱく質の相転移であろうと推定されている<sup>1)</sup>。

卵白の貯蔵変化は、他の食品素材にみられない著しいpHの上昇を伴っている特質がある。田名部ら(1980)<sup>24)</sup>は、卵の貯蔵処理によって、卵白構成たんぱく質が常に耐熱性の低いもの( $G_4$ オボグロブリン、トランスフェリンなど)、耐熱性の増すもの(オボアルブミン)、常に耐熱性の高いもの( $G_2 \cdot G_3$ オボグロブリン、オボムコイド、プレアルブミンなど)に大別されることを報告している。また、なま卵白の透明ゲル構造の脆弱化の程度を指標として、殻付き卵を25℃に貯蔵した場合、3週間まで卵白のゲル構造が完全に消失することを報告している<sup>25, 26)</sup>。そこで本研究は、殻付き卵の加熱ゲル化卵白構造に及ぼす卵の貯蔵処理と調理中の食塩の存在の影響を、電子顕微鏡像および物性の変化から調べることにした<sup>27)</sup>。そこで、まず濃厚卵白として透明ゲル構造が形成されている殻付き卵の卵白に、貯蔵処理と熱エネルギーを与えた時に生じた加熱ゲル構造を調べ、これに食塩を作用させたときに現れるゲル構造への影響を観察することとした。これによって卵白たんぱく質のゲル化過程で起こった変化と、加熱前の生体物質としての卵白の構造との関係を考察することとした。

### 4.2. 研究方法

#### 4.2.1 卵白試料

岐阜県養鶏試験場飼育の白色レグホーン種の鶏群の産んだ60g前後の卵を午前10時に採

卵し、採卵直後のものを新鮮卵とした。また、殻付きのまま鈍端を下にして25℃の恒温器内で6日間貯蔵し、貯蔵4および6日目に卵を取り出し、これを貯蔵卵試料とした。

Table 1 Composition of Common Sample Salt No.1(Salt No.1) used in this experiment (prepared by The Salt Science Research Foundation).

H <sub>2</sub> O	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	KCl	CaSO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>
0.07	99.64	0.04	0.03	0.19	0.03	0

新鮮卵および貯蔵卵は、脱イオン水処理区および食塩水処理区の2区に分け、殻付き卵のままの状態で、それぞれ静置加熱し、

卵白のゲル化を行った。食塩は、ソルトサイエンス財団調整の共通試料食塩No.1を使用した (Table 1)。

#### 4.2.2 加熱卵白ゲルの作成

新鮮卵および4および6日貯蔵卵は、殻付きのまま鈍端を上にして垂直に脱イオン水中または20%食塩水中に鈍端を上にして固定した。加熱開始時の水温および卵白温は20℃

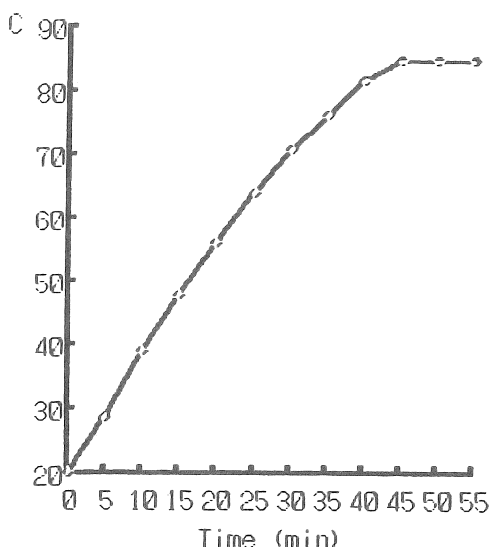


Fig. 6. Temperature profile of the egg white in shell eggs during heating for 55 min.

とし、熱源には電気を用いて温度を上昇させ、加熱開始から55分後に水温および卵白温が85℃なるように加熱処理をした。55分の加熱終了後、卵は殻付きのまま直ちに氷水中で4分冷却し、卵殻を剥離して加熱卵白ゲルを得た。温度は鈍端部の卵殻表面より5mmの深さに挿入したサーミスタ温度計により、連続的に測定した。加熱処理中の卵白温の変化をFig.6に示した。なお、新鮮卵および貯蔵卵の卵白のpHについては、加熱直前に加熱卵白ゲル作成用の殻付き卵と同じ保存区から採取した別の卵を割卵し、測定を行った。

4.2.3. 加熱卵白ゲルの走査電子顕微鏡像

加熱終了後の殻付き卵の卵殻と卵殻膜を剥離し、卵殻膜に密着していた卵白ゲルを採取し、試料とした。試料の卵白ゲルは、0.1Mリン酸緩衝液で洗浄した後、1%グルタルアルデヒド溶液で1-2時間固定した。これを50%から95%のエチルアルコール溶液で段階的に脱水した後、臨界点乾燥を行った。さらに卵殻膜に密着していた表面にイオンスパッタリング法で金蒸着を行い、走査電子顕微鏡 (JSM. T300、日本電子) により表面を観察した。観察条件は、加速電圧20kV、電

子ブローム12mm、作動距離20mm、倍率は2000倍とした。

#### 4.2.4 加熱卵白ゲルの物性の測定

加熱終了後の殻付き卵の卵殻及び卵殻膜を剝離し、鋭端部から2×2×1cmの卵白ゲルを切断採取し、物性測定の試料とした。測定には、レオロメータ(RE-3305, 山電)を用い、下記の条件で行った。

##### 4.2.4.1. 粘弾性定数の測定

測定条件は、プランジャーφ30mm、荷重40g、圧縮時間8分、圧縮スピード5mm/sec.、除重時間8分とした。得られたクリープ曲線から6要素フォークト模型によって粘弾性定数を算出した。

##### 4.2.4.2. 硬さの測定

測定条件は、プランジャーφ18mm、圧縮率50%、圧縮スピード5mm/sec、運動回数2回とした。硬さは、そしやく曲線の第1ピークの高さから算出した。

### 4.3. 研究結果

#### 4.3.1. 加熱卵白ゲルの構造に及ぼす貯蔵と食塩の影響

加熱前の卵白のpHは、新鮮卵では7.8、4日および6日貯蔵卵ではいずれも9.3であった。新鮮卵および貯蔵卵を殻付きのまま脱イオン水または20%食塩水中で加熱して作成した加熱卵白ゲルの走査電子顕微鏡像をFig.2に示した。脱イオン水処理区では、新鮮殻付き卵の加熱卵白ゲルにおいて、長さ約1.9μmで、両端が細く尖り、中央部が約0.9μmに膨らんだ紡錘状で、大きさのほぼ等しい無数の凝集単位の形成が認められた。また、この紡錘状の凝集単位は、相互に両端の尖端部で6-10個ずつ結合し、これが互いに尖った部分で接触して立体構造を形成し、ほぼ均等に分散して存在していることが観察された(Fig.7-A)。4日貯蔵卵の加熱卵白ゲルでは、新鮮卵のものとほぼ同じ大きさの紡錘状の凝集単位が形成され、これが尖端部で菊花状に多数結合し、立体構造形成の単位となっていることが観察された(Fig.7-B)。6日貯蔵卵の加熱卵白ゲルでは、長さ約2.6μmで、両端が細く尖り、中央部が約1.2μmに膨らんだやや大きい紡錘状凝集単位が認められた。また、紡錘状の凝集単位が尖端部で貯蔵4日卵の場合より大きい菊花状に結合し、これがさらに結合した状態のゲル構造が観察された(Fig.7-C)。また、貯蔵日数の経過とともに、加熱ゲル構造中に空隙の部分が大きくなっているのが観察された。

食塩水処理区のゲルの電子顕微鏡像をFig.2-D,E,Fに示した。殻付きのまま20%食塩水中で55分加熱した卵白ゲルには、新鮮卵および4日貯蔵卵のもので0.12%、6日貯蔵卵のもので0.18%の食塩の浸透が認められた。また新鮮卵および貯蔵卵の食塩水処理区の殻付き新鮮卵および貯蔵卵の加熱卵白ゲルの走査電子顕微鏡像は、脱イオン水処理区の

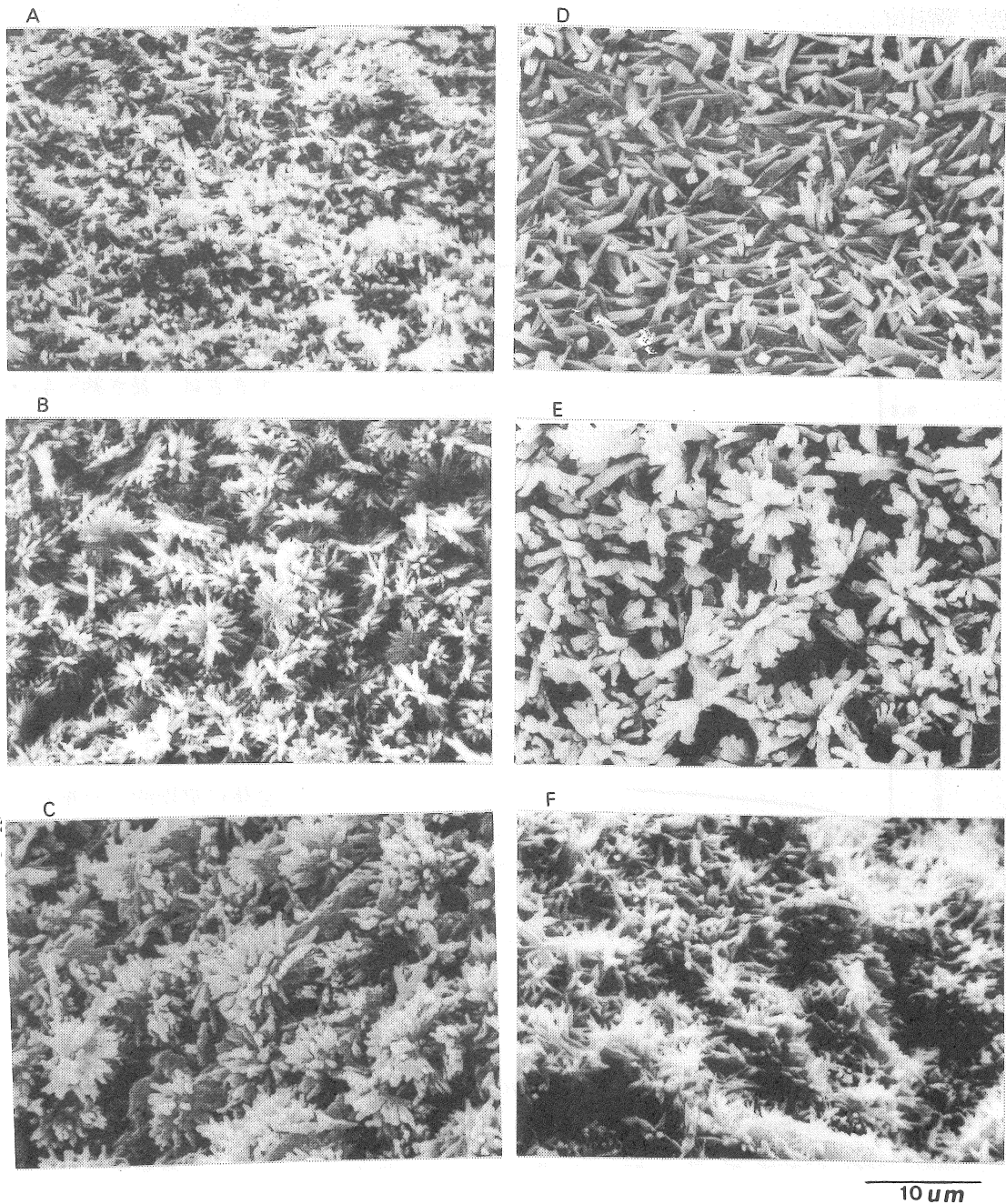


Fig. 7. Micrographs of heat-induced egg white gels of shell eggs stored at 25 C for:(A) 0 day and cooked in deionized water.(B) 4 days and cooked in deionized water.(C) 6 days and cooked in deionized water.(D) 0 day and cooked in 20% solution of Salt No.1.(E) 4 days and cooked in 20% solution of Salt No. 1.(F) 6 days and cooked in 20% solution of Salt No.1

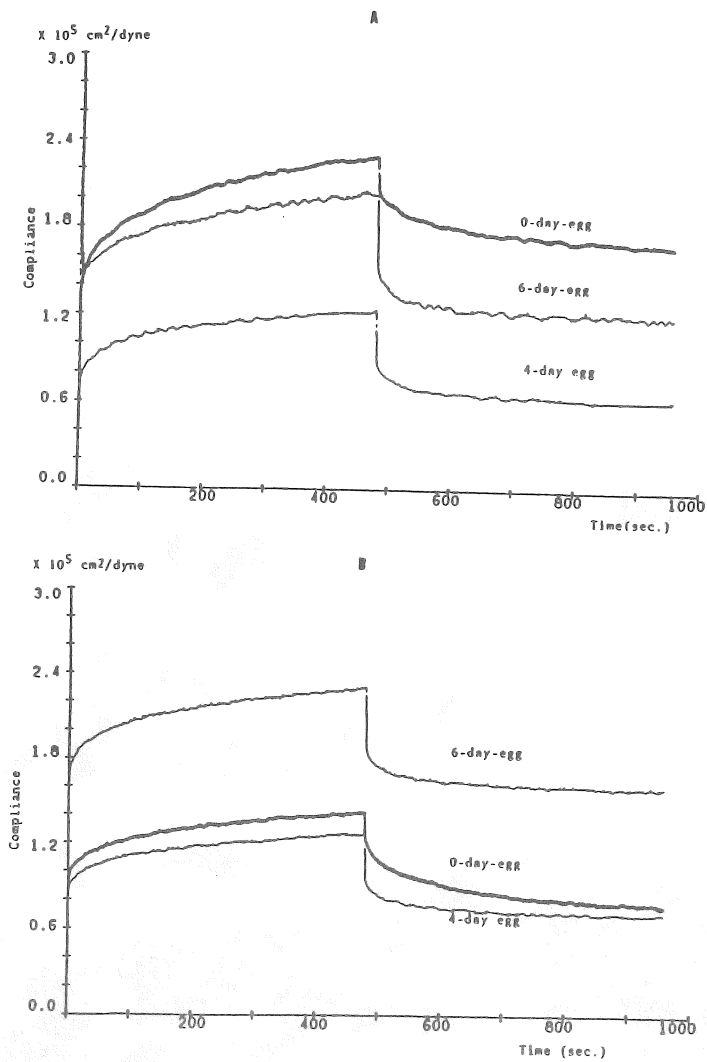


Fig. 8. Creep and creep-recovery curves of heat induced egg white gel cubes (20 x 20 x 10 mm) prepared from shell eggs stored at 25 C and incubated at decreased temperatures from 20 C to 85 C for 55 min. The pH of egg white of 0-, 4- and 6-day-stored shell eggs was 7.8, 9.3 and 9.3, respectively. A: incubated in deionized water and shelled. B: incubated in 20% solution of Sample Salt No. 1 (see Table 1) and shelled.

ものとかなり異なっており、ゲル構造形成に食塩がかなりの影響していることが観察された。すなわち、食塩水処理区の新鮮卵の卵白加熱ゲルでは、紡錘状で大きさのほぼ等しい無数の凝集単位の形成が観察されたが、その大きさは、長さ約 $5.4\mu\text{m}$ で、両端が細く尖り、中央部が約 $1.2\mu\text{m}$ であった。これは脱イオン水中で加熱して作成したゲルのものに比べて、長さが約3倍、中央部の幅が約1.3倍であった。また、紡錘状の凝集単位は、互いに多くの部分で接触しながらゲル全体に平均的に分布して存在し、空隙部が小さく一様のゲルの立体構造が形成されていることが観察された。食塩処理区4日貯蔵卵のゲルでは、大きな凝集単位が、多数菊花状に結合した構造が認められ、新鮮卵のものに比べて凝集単位の分布が一様でなく、ゲル構造中に大きな空隙の存在が認められた。また凝集単位の紡錘状の大多数は尖った部分はなく、丸く短

くなっていることが観察された。食塩処理区の6日貯蔵卵の加熱卵白ゲルでは、凝集単位は、長さ約 $1.7\mu\text{m}$ で、両端が細く尖り、中央部が約 $0.7\mu\text{m}$ となっていた。またそのゲルの立体構造も、紡錘体の相互に多数結合した部分と大きな空隙部分の存在が観察された。

#### 4.3.2. 貯蔵卵の加熱卵白ゲルの粘弾性定数におよぼす食塩の効果

新鮮殻付き卵および4日、6日貯蔵殻付き卵を $20^\circ\text{C}$ から $85^\circ\text{C}$ まで55分かけて加熱して得た卵白ゲルのクリープ曲線をFig.8に示した。このクリープ曲線は、フック体の弾性率( $E_0$ )、第1フック体の弾性率( $E_1$ )、第2フック体の弾性率( $E_2$ )、第1フック体の粘性率( $\eta_1$ )、第2フック体の粘性率( $\eta_2$ )、ニュートン体の粘性率( $\eta_N$ )の6要素模型によって解析し比較した (Fig.4)。脱イオン水処理区の新鮮卵の加熱卵白ゲルの弾性率は、 $E_1$ が $2.25 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$ 、 $E_2$ が $2.25 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$ 、 $\eta_1$ が $1.84 \times 10^7 \text{ poise}$ 、 $\eta_2$ が $3.20 \times 10^6 \text{ poise}$ でいずれも最も小さな値を示した。また脱イオン水処理区では、4日貯蔵卵のゲルの粘弾性定数が最も高く、6日貯蔵卵で低くなった。食塩水処理区の新鮮卵の加熱卵白ゲルの弾性率は、 $E_1$ が $4.16 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$ 、 $E_2$ が $10.92 \times 10^5$

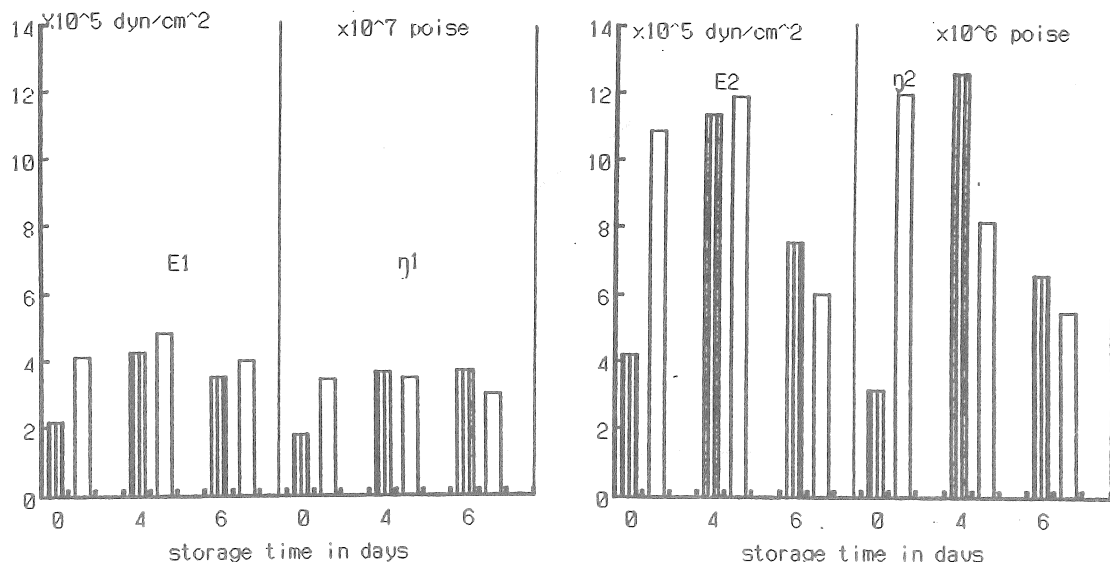


Fig. 9. Viscoelastic parameters in the six element mechanical model of the egg white gels induced by incubation of stored shell eggs in deionized water ( ) or in 20% solution of Sample Salt No. 1 ( ). I: retarded elastic modules ( $E_1$ ) and retarded viscous modules ( $\eta_1$ ) of first hook body. II: retarded elastic modules ( $E_2$ ) and retarded viscous modules ( $\eta_2$ ) of second hook body.

dyne/cm<sup>2</sup>、 $\eta_1$ が  $3.45 \times 10^7$  poise、 $\eta_2$ が  $12.05 \times 10^6$  poiseで、いずれも脱イオン水処理区の新鮮卵の加熱卵白ゲルのものに比べて、かなり大きな値を示した。4日貯蔵卵では、食塩処理区のゲルの方が、脱イオン水処理区の卵白ゲルに比べてフォークト体の弾性率( $E_1, E_2$ )がやや大きく、フォークト体の粘性率( $\eta_1, \eta_2$ )が小さい傾向が認められた (Fig.9)。

#### 4.3.3 貯蔵卵の加熱卵白ゲルの硬さにおよぼす食塩の効果

新鮮殻付き卵および4日、6日貯蔵殻付き卵を20℃から85℃まで55分かけて加熱して得た卵白ゲルのそしゃく曲線から求めた硬さをFig.5に示した。新鮮卵の加熱卵白ゲルの硬さは、脱イオン水処理区のは  $25.79 \times 10^4$  dyne/cm<sup>2</sup>であったが、食塩水中処理区のはこれより硬く  $35.72 \times 10^4$  dyne/cm<sup>2</sup>であった。加熱卵白ゲルの硬さは、両処理区とも貯蔵日数の経過とともに低下した。4および6日貯蔵卵の卵白ゲルの硬さは、処理区によって差がなかった。

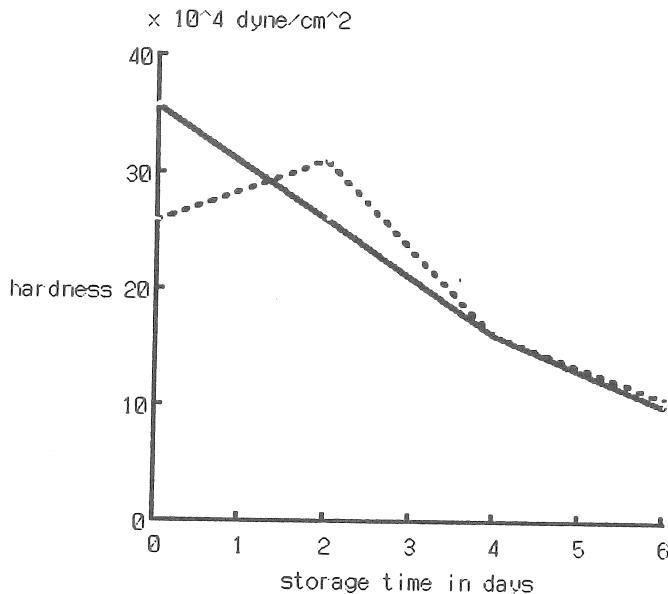


Fig.10. Effect of salt on hardness of heat induced egg white gel of shell eggs stored in a 25 C box for 6 days. The hardness of egg white gel cube (20 x 20 x 10 mm) was determined with a rheometer (Yamaden Co., Rheometer type RE 3305) using a plunger 18 mm in diameter. Shell eggs were incubated in deionized water (···) or 20% solution of Common Sample Salt No.1 (see Table 1) (—). The incubation was continued for 55 min. at increasing temperatures from 20 C to 85 C.



#### 4.4. 考察

本研究 殻付き卵内に保持したまま作成した卵白の加熱ゲルの検討によって、卵白たんぱく質のゲル形成性に新たな知見を与えた。即ち、20℃から85℃まで55分かけて卵殻の外側から熱履歴を与えて形成した卵白ゲルにおいて、両端が尖り中央部が太くなった細長い紡錘状のたんぱく質の凝集体がゲル基本構造として形成されていることが認められた。しかもこの基本凝集体の大きさと形状が均一であった。このことは、加熱前の卵白中に含まれる多くの蛋白質の分布は均一であり、さらに一定の速度で規則正しく構成たんぱく質が蓄積されていたことを示すものと思われる。また、凝集単位体が細長いことは、加熱によって凝集体の長さの方向にたんぱく質の線状重合体の結合が形成され、これが基本構造になっていることを示すのではないかと思われる。殻付き卵中の卵白のゲル構造は、卵黄が鶏卵管のマグナム部を通過する時に、卵管壁の腺細胞で合成蓄積されていたたんぱく質が分泌され<sup>28)</sup>、水と無機質とともに卵黄に付着した後に、さらに膨大部で水分が添加されて形成されたものである<sup>29)</sup>。この卵白組織は、異種たんぱく質の混合系で、濃厚卵白と呼ばれ、たんぱく質が重合し、袋状の透明なゲル構造をとっている。この卵白の構造は、卵殻膜と卵殻に保護されて産み出されるので、殻付き卵の卵白は、形成時の構成たんぱく質内および異種たんぱく質間の構造的相互関係をそのまま反映した構造になっているものと考えられる。

卵白主要たんぱく質でその54%を占めるオボアルブミンの加熱ゲル形成については詳細な研究が行われている<sup>30)</sup>。それによると、加熱ゲル化の機構は、たんぱく質分子の加熱部分変性によって露出した疎水性側鎖の引力と静電的反発力のバランスによって、球状分子が可溶性線状高分子形成または不定形の凝集体の形成またはこの両者が形成され、それぞれ透明ゲル、不透明白濁ゲル、不定形の凝集体となるゲル形成モデルで説明されている<sup>31, 32)</sup>。しかし、このオボアルブミンの部分変性たんぱく質が一定方向に会合して、線状高分子を作る機構については、実験的にまだ完全に証明されていない。本研究における加熱ゲル構造の観察において、加熱白濁卵白ゲルには、不定形な凝集体はみられず、先端の尖った細長い形状の均一な紡錘体よりなっていた。このことは、濃厚卵白における透明な可溶性ゲル構造が、オボアルブミンなどの卵白中の球状たんぱく質分子が一定方向の線状に会合した巨大分子によって成り立っていた可能性を示唆するものかもしれない。

pH7.8の新鮮卵の卵白において、食塩水中で加熱処理によって加熱ゲル化過程に卵白に食塩の浸透したものは、脱イオン水で加熱処理して得た卵白ゲルに比べて、加熱凝集体の単位である紡錘体が長くかつ大きかった。新鮮卵の卵白ゲルでは、食塩水中で加熱処理したものは、脱イオン水中処理のものに比べて、応力あたりの歪で示したコンプライアンスが小さく、粘弾性定数は大きく、変形しにくいことが示された。このことは、

加熱中に卵殻を通して卵白に約0.1-0.2%の濃度まで浸透した食塩が、紡錘体を形成するオボアルブミンを主体とする球状たんぱく質間の疎水結合による線状高分子形成に促進的に働いたこと、さらに線状高分子間の結合にも促進的に働いたことを反映しているものと思われる。小川、田名部<sup>10)</sup>は、加熱終了温度を85℃から90℃に上げると、加熱ゲルの凝集単位の紡錘体の尖端部が丸く収縮することを観察している。このことは、ゲル形成過程で、まず細長い紡錘体が形成され、変性が進とその尖端部から変化するものと思われる。粘性とゲル強度の最も高い卵白ゲルの作成条件は、加熱温度85.2℃、pH9、食塩0.08Mであり、加熱温度が80℃を越すと、離水とゲルの収縮が起こるというFroningの総説<sup>11)</sup>の記述はこれを裏付けるものである。

貯蔵卵の卵白ゲルは新鮮卵の卵白ゲルにくらべて歯ごたえがある。これは、新鮮卵の卵白ゲルにくらべて粘弾性係数が大きいことで説明できるが、これには、電子顕微鏡像からみて、ゲルを構成する凝集単位の紡錘体の大きさ、紡錘体内の分子間結合の強さ、紡錘体間の結合の強さなどの要因の相互作用が反映しているものと思われる。このとき加熱卵白ゲルが変形しにくくなる方向に対し、食塩が促進的に作用することが認められた。Woodward and Cotterill<sup>12)</sup>は、食塩添加は卵白ゲルの硬さを低下させると報告している。しかし、これは、卵殻外に取り出して混合する操作を加えた卵白のゲル化試験であり、本実験とはゲル構造が不均一で、本実験とは構造が全く異なるゲルで出された結果である。

加熱卵白ゲルのそしやく曲線によって測定した硬さは、殻付き卵の貯蔵日数の経過とともに低下したが、食塩処理の有無で硬さに差はなかった。この硬さの測定においては、ゲルを破壊して測定することから、その数値は紡錘体を形成するたんぱく分子結合の強さを直接反映しているのではなく、ゲル中の紡錘体の集合とその間に存在する空隙の分布と大きさを反映していると思われる。殻付き卵を25℃に貯蔵した場合、3日で卵白のpHが9となり、これが卵白中のたんぱく質のゲル状の網目構造を弱くする原因であることが知られている。貯蔵卵の加熱卵白ゲル中の空隙の形成は、貯蔵卵処理によって加熱前の卵白中のたんぱく質の構造と分布が均一でなくなっていくことを反映しているのではないかと思われる。新鮮卵の卵白ゲルは、白濁の強い外観を呈し、貯蔵卵の卵白ゲルは、透明感のある白濁の外観を呈する。これは、新鮮卵では、たんぱく質の凝集した紡錘体が均一に分布した構造になっているのに対して、貯蔵卵では、紡錘体の集合体の間に空隙が生じているためであると考えられる。

卵をたんぱく質混合系としての調理加工中の単独あるいは他材料との相互作用を解明するためには、殻付き卵に対するさらに精密な処理条件を設定し、研究を行う必要がある。とくに卵黄については、調理における脂質との相互作用を含めて検討しなければならない。種々の食塩夾雑成分との相互作用は特に重要であると考えられる。

## 5. 要約

卵黄および卵白たんぱく質4次構造の調理変化を、食塩によるゲル形成性への影響の観点から追及した。

### 1. 食塩を利用した卵黄たんぱく質特にプレアルブミン域のたんぱく質の分離検出

ウズラ (*Coturnix coturnix japonica*)とニワトリ (*Gallus domesticus*) 卵の卵黄を0.9%の生理食塩水または10%の高張食塩水で2倍に希釈(W/W)した場合の水平式ポリアクリルアミドゲル電気泳動像(水平式PAGE)を比較した。電極槽用緩衝液は、0.13Mトリス-ホウ酸緩衝液 (pH9.0)、ゲル用に0.1875Mトリス-硫酸緩衝液 (pH9.0)を用い、支持体のゲル濃度は10%,4%,8%のグラディエントとした。ウズラとニワトリ卵黄中の主要リンたんぱく質のホスビチンはMecham & Olcottの方法で抽出した。水平式PAGEのホスビチンの移動度は、ウズラのものの方が速かった。0.9%の生理食塩水希釈卵黄にはなく、高張食塩水で希釈した卵黄の泳動像に出現した泳動帯は、いずれも抽出ホスビチン試料の主要泳動帯と一致した。抽出したウズラホスビチン試料をDEAEイオン交換クロマトグラフィーで精製した後、過ギ酸酸化を行い、これを抗原として、ニュージーランドホワイト種兎に投与して抗血清を作成した。抗血清は、ELISA法により、ウズラホスビチン試料に対して十分な抗体価を有していた。このホスビチン抗血清は、ウズラ卵黄ホスビチン試料の泳動帯と高張食塩水希釈ウズラ卵黄で出現した泳動帯には、ウエスタンイムノブロッティング法で強く反応したが、ニワトリホスビチンの主要泳動帯とは反応しなかった。

### 2. ニワトリ卵の黄身中の卵黄に対する組成の異なる食塩の効果

ソルトサイエンス研究財団で調整した共通試料食塩 No.1 (No.1食塩) と共通試料食塩 No.3 (No.3食塩) を用いた。100  $\mu$ mメッシュの篩を通した水耕用砂と食塩と蒸留水を50:6:10 (W/W/W)に混合して箱に入れ、直径2cm、深さ3cmの円筒状の凹みをつくった。産卵当日のニワトリ卵より卵黄膜に包まれた状態の黄身を採取し、上記の凹みに入れ25℃の恒温器中で反応させた。48時間の食塩処理の結果、直径18.0mm、高さ21.0 $\pm$ 0.3mm(23個の平均 $\pm$ SE)の透明な卵黄ゲルが得られた。塩処理48時間のNo.1食塩処理区のナトリウムは947 $\pm$ 14 ppm、No.3食塩処理区では、824 $\pm$ 50 ppmであった。卵黄ゲルのクリープ曲線から、遅延粘弾性部と定常流動部は全変形の72-82%を占めていた。6要素模型で解析算出した粘弾性定数において、No.3食塩処理区の卵黄ゲルでは、No.1食塩処理区の卵黄ゲルに比べてフォークト体の弾性率 $E_{v2}$ およびフォークト体の粘性率 $\eta_{v1}$ 、ニュートン体の粘性率 $\eta_N$ の値が大きかった。

### 3. 卵殻内卵白加熱ゲルにおけるたんぱく質分子の構造形成におよぼす食塩の効果

卵白たんぱく質に対する食塩の調理効果を、殻付き卵中の卵白を加熱ゲル化させて、その構造から調べた。新鮮卵および25℃の恒温器内4および6日貯蔵卵を殻付きのまま

脱イオン水または20%食塩水中で、温度を20から85℃に上昇させて静置加熱して作成した卵白ゲルの表面構造を、走査電子顕微鏡で観察した。またレオロジーについては、粘弾性呈異数をクリープ曲線からの6要素フォークト模型によって算出し、硬さをそしやく曲線により測定した。脱イオン水処理区では、新鮮殻付き卵の加熱卵白ゲルにおいて、長さ約1.9 $\mu\text{m}$ で、両端が細く尖り、中央部が約0.9 $\mu\text{m}$ に膨らんだ紡錘状で、大きさのほぼ等しい無数の凝集単位が尖端部で6-10個ずつ結合してほぼ均等に分散して存在していた。貯蔵卵では、これが尖端部で菊花状に多数結合し、貯蔵日数の経過とともに、加熱ゲル構造中に空隙の部分が大きくなった。食塩水処理区のゲルには、新鮮卵および4日貯蔵卵のもので0.12%、6日貯蔵卵のもので0.18%の食塩の浸透が認められた。食塩水処理区の新鮮卵の卵白ゲルでは紡錘状の凝集単位の大きさは、長さ約5.4 $\mu\text{m}$ で、両端が細く尖り、中央部が約1.2 $\mu\text{m}$ で空隙部が小さく一様のゲルの立体構造が観察された。食塩処理区貯蔵卵のゲルでも、ゲル構造中に大きな空隙の存在が認められた。

脱イオン水処理区の新鮮卵の加熱卵白ゲルの弾性率は、 $E_1$ が $2.25 \times 10^5$  dyne/cm<sup>2</sup>、 $E_2$ が $2.25 \times 10^5$  dyne/cm<sup>2</sup>、 $\eta_1$ が $1.84 \times 10^7$  poise、 $\eta_2$ が $3.20 \times 10^6$  poiseでいずれも最も小さな値を示した。また脱イオン水処理区では、4日貯蔵卵のゲルの粘弾性定数が最も高く、6日貯蔵卵で低くなった。食塩水処理区の新鮮卵の加熱卵白ゲルの弾性率は、 $E_1$ が $4.16 \times 10^5$  dyne/cm<sup>2</sup>、 $E_2$ が $10.92 \times 10^5$  dyne/cm<sup>2</sup>、 $\eta_1$ が $3.45 \times 10^7$  poise、 $\eta_2$ が $12.05 \times 10^6$  poiseで、いずれも脱イオン水処理区の新鮮卵の加熱卵白ゲルのものに比べて、かなり大きな値を示した。4日貯蔵卵では、食塩処理区のゲルの方が、脱イオン水処理区の卵白ゲルに比べてフォークト体の弾性率( $E_1, E_2$ )がやや大きく、フォークト体の粘性率( $\eta_1, \eta_2$ )が小さい傾向が認められた。新鮮卵の加熱卵白ゲルの硬さは、脱イオン水処理区のもので $25.79 \times 10^4$  dyne/cm<sup>2</sup>、食塩水中処理区のもので $35.72 \times 10^4$  dyne/cm<sup>2</sup>であった。硬さは、貯蔵日数の経過とともに低下した。貯蔵卵の硬さは、塩処理で増加しなかった。加熱前の卵白中の蛋白質の分布は均一であり、食塩は、紡錘体を形成する線状高分子形成を促進したと思われた。

## 6. 文献

- 1) 小沢康弘(1986) 生卵の熱分析 食品工誌、33: 813-820.
- 2) 遠藤健一・笹子謙治・小山邦男 (1974)食品工誌、21:431-435.
- 3) 田名部尚子・小川直子(1980) 各種家禽卵の性状ならびに成分の比較 5.水平式ポリ  
アクリルアミドグラジエント薄層ゲル電気泳動によるニワトリ卵白タンパク質の個  
体変異。家禽会誌、17:242-248.
- 4) 田名部尚子・小川直子・河原孝忠 (1981) 各種家禽卵の性状ならびに成分の比較  
8.ウズラ (*Coturnix coturnix japonica*)卵黄タンパク質の個体変異。家禽会誌、18  
:126-132.
- 5) 田名部尚子・小川直子・渡辺公司・海老沢昭二 (1981) 各種家禽卵の性状ならびに  
成分の比較 9.ニワトリ (*Galus domesticus*)の血漿および卵黄プレアルブミン-2  
(Pa-2)の多型とその遺伝子支配。家禽会誌、18:229-233.
- 6) Ogawa, N. and Tanabe, H. (1989) Changes in the horizontal polyacrylamide  
gradient gel electrophoretic patterns of chicken egg yolk protein after  
heating. Jpn. Poultry. Sci. 26:333-339.
- 7) Gahne, B., Juneja, R. and Grolmus (1977) Horizontal polyacrylamide gel  
electrophoresis for the simultaneous phenotyping of transferrin, post-  
transferrin, albumin and post-albumin in the blood plasma of cattle. Anim.  
Blood Grps. biochem. Genet., 8:774-778.
- 8) 阿部恒夫・小松正憲 (1978) 水平式 Polyacrylamide Gradient Gel電気泳動法、免  
疫実験操作法VII、pp2013-2020.
- 9) Mecham, D. K. and Olcott, H. S. (1949) Phosvitin, the principal phospho-  
protein of egg yolk. J. Amer. Chem. Soc. 71:3670-3679.
- 10) Tanabe, H., Ogawa, N., Hayashi, K., Ito, S. and Y. Tanabe (1989) Genetic  
variants of phosvitin in egg yolk of the Japanese quail, *Coturnix coturnix  
japonica*). Anim. Genet. 20: 287-294.
- 11) Burnett, W. N. (1981) "Western Blotting": Electrophoretic transfer of  
proteins from sodium dodecylsulfate-polyacrylamide gels to unmodified nitro  
cellulose and radiographic detection with antibody and radioiodinated prote  
in A. Anal. biochem. 112:195-203.
- 12) Tanabe, H., Ogawa, N., Kurobe, M. and Hayashi, K. (1990) Production of anti-  
serum against chicken and quail phosvitin by the injection of performic  
acid-oxidized quail yolk phosvitin. Proceedings of 5th AAAP Animal Science  
Congress. (Taipei) Vol. 3, p63.
- 13) Van Eldrik L.J. and Watterson, D. M. (1981) Reproducible production of anti

- serum agaonst vertebrate calmodulin and determination of the immunoreactive site. *J. Biol. Chem.* 256:4205-4210
- 14) Bergink, E. W. and Wallace, R. A. (1974) Precursor-product relationship between amphibian vitellogenin and the yolk proteins, lipovitellin and phosvitin. *J. Biol. Chem.* 249:2897-2903.
  - 15) Deeley, R. G., Mullinix, K. P., Wetekam, W. Kronenberg, H. M., Meyers, M. Eldridge, J. D. and Goldberger, R. F. (1975) Vitellogenin synthesis in the avian liver. Vitellogenin is the precursor of the egg yolk phosphoproteins. *J. Biol. Chem.* 250:3670-3679.
  - 16) Abe, Y., Itoh, T. and Adachi, S. (1982) Fractionation and characterization of hen's egg yolk phosvitin. *J. Food. Sci.* 47:1907-1907.
  - 17) Van Bohemen, Ch. G., Lambert, J. G. D., Goos H. J. Th. and Van Oordt P. G. W. J. (1982) Estrone and estradiol participation during exogenous vitellogenesis in the female rainbow trout, *Salmo gairdneri*. *General Comp. Endocrinol.* 46: 81-92.
  - 18) Jost Jean-P., Geiser, M. and Seldram, M. (1985) Specific modulation of the transcription of cloned avian vitellogenin II gene by estradiol-receptor complex in vitro. *Proceedings of National Academy of Science, USA* 82:988-991.
  - 19) Kato, A., Makamura, R. and Sato, Y. (1972) Effects of the storage in an atmosphere of carbon dioxide on ovomucin. *Agr. Biol. Chem.* 36:947-950.
  - 20) Itoh, T., Miyazaki, J. Sugawara and Adachi, S. (1987) Studies on the characterization of ovomucin and chalaza of the hen's egg. *J. Food. Sci.* 52:1518-1521
  - 21) Itoh, T., Kobayashi S., Sugawara, H. and Adachi, S. (1981) Some physico-chemical changes in quail egg white during storage. *Poultry Sci.* 60: 1245-1249.
  - 22) 田名部尚子・小川宣子 (1978) : 食卵の長期保存に関する研究 15. 卵殻面に対する植物油、鉱物油および ポリマルトトリオース被膜処理の鶏卵の内部卵質低下防止効果の比較。家禽会誌、15:19-204.
  - 23) Kato, A. and Sato, Y. (1972) The reale of carbohudrate rich component from obomucin. *Agr. Biol. Chem.* 36: 831-836.
  - 24) 田名部尚子・小川宣子 (1980) 各種家禽卵の性状ならびに成分の比較.5.水平式ホリアクリルアミドグラジエント薄層ゲル電気泳動によるニワトリ卵白タンパク質の個体変異。家禽会誌、17: 242-248.

- 25) 田名部尚子・小川宣子(1980)食卵の長期保存に関する研究。17。洗卵処理とその後の植物油、鉱物油およびシヨ糖脂肪酸エステル乳濁液による卵殻塗布処理の内部卵質低下防止効果の比較。家禽会誌, 16: 190-199.
- 26) 田名部尚子・小川宣子(1980)食卵の長期保存に関する研究。18。卵殻面に対するアセチル化モノグリセリドおよび鉱物油の内部卵質低下防止効果の比較。家禽会誌, 17: 94-99.
- 27) 小川宣子・田名部尚子(1991)貯蔵殻付卵の加熱卵白ゲルに対する塩処理の影響: 物性と走査電子顕微鏡像からの検討。食品工誌, 38: 1117-1123.
- 28) Baker, C. M. A.(1968) The protein of egg white, Egg quality: A study of hen's egg. Oliver and Boyd, Carter, T. C. ed., Edinburgh, 1968, pp72-76.
- 29) Romanoff, A. L. and Romanoff, A. J. (1963) Formation, The avian egg, John Wiley & Sons, pp 175-254.
- 30) Kitabatake, N., Shimizu, A. and Doi, E.(1989) Comparison of transparent gels with turbid gels prepared from egg white: Creep analysis of gels. J. Food Sci., 54, 1209-1212.
- 31) 土井悦四郎(1988) 卵白アルブミンを用いたゲル形成機構の解析, 日本農芸化学会誌, 62, 886-888.
- 32) 中村良(1990)卵蛋白質の機能特性, 食品ハイドロコロイドの科学、西成勝好、矢野俊正編、朝倉書店、pp209-219.
- 33) Froning, G.W.(1988) Nutritional and functional properties of egg proteins. Developement of Food proteins-6. Hudson, B. J. F. ed., Elsevier Applied Science, London, pp1-34.
- 34) 小川宣子・田名部尚子(1990)新鮮卵及び殻付き貯蔵卵白加熱ゲルの走査電子顕微鏡像。家禽会誌, 27: 426-430
- 35) Woodward, S. A. and Cotterill, O. J.(1986)Texture and microstructure of heat-formed egg white gels. J. Food Sci., 51, 333-339.

Effect of Salt on Chemical and Physical Properties of Egg Proteins

Hisako TANABE  
Gifu Women's University

Summary

1. Effect of the addition of sodium chloride on electrophoretic patterns of avian yolk proteins:

Effects of dilution with same weight of 0.9% saline or hypertonic (10%) saline on horizontal polyacrylamide gradient gel electrophoretograms of egg yolk of the Japanese quail(Coturnix coturnix japonica) and chicken (Gallus domesticus) were studied. Phosvitin preparations of quail and chicken egg yolk were obtained according to Mecham and Olcott(1949). The electrophoretic mobility of the quail phosvitin bands were faster than those of the chicken phosvitin(Fig.2). After electrophoresis of egg yolk and phosvitin of quail and chicken, a new dense protein band in prealbumin zone on the gel was detected by CBBR staining of electrophoretograms of the quail and chicken egg yolk dissolved with the hypertonic saline(Fig. 1, Fig.2), having the same mobility as the major phosvitin band of quail and chicken.

Performic acid-oxidation of quail phosvitin was done as described by Van Eldric and Watterson(1981). A rabbit was injected with 300 ug performic acid-oxidized phosvitin seven times. Anti-phosvitin sera was obtained 7 days after the 7th injection (on Day 71). The serum showed immunoreactivity against quail phosvitin by ELISA. Serum had enough titers for detecting immunologic reactions(Tanabe et al., 1990).

Anti-quail phosvitin sera reacts to quail yolk phosvitin bands which appeared in quail egg yolk dissolved with the hypertonic saline, but does not react to chicken bands by Western blotting (Fig. 3).

2. Effects of composition of common sample salt on gelation of avian egg yolk in yolk membrane:

A common sample salt No.1 containing 99.64% NaCl and a common sample salt No.3 with admixture containing 96.54% NaCl, prepared by the Salt Science Research Foundation, Tokyo, were used in the experiment( see Table 1). Sand (1000 um mesh filtrate), salt and water were mixed at a ratio of 50:6:10 (w/w/w) and were put in a small box. Indentations of 2cm diameter and 3cm depth were made in the mixture. Each fresh egg yolk with membrane was separated from albumen and put in an indentation and kept at 25 C. After 24 and 48 hrs, transparent yolk gels were obtained in every indentation.

The concentrations of sodium in the yolk gel maintained for 48 hrs with common sample salt No.1 and No.3 were 947+14 ppm and 824+50 ppm, respectively(Fig. 4). The creep curves were obtained from yolk gels (Fig. 5). The creep behaviour was analyzed with a six-element mechanical model. Retarded elastic modules (Ev2), retarded viscous modules (nv1) and Newtonian modules (nN) of yolk gels salted with Salt No.3 were much higher than those of yolk gels salted with Salt No. 1(Table 2).



3. Effects of salt on rheological properties and scanning electron micrographs of heat induced egg white gels:

The fresh eggs weighing about 60 g were collected from White Leghorn laying hens and stored in a box at 25 C for 6 days. Geletion of egg white was induced by incubation of shell eggs at the increasing temperatures from 20 C to 85 C for 55 min in deionized water or 20 % solution of a Common Salt No. 1 containing 99.64 % NaCl (prepared by Salt Research Foundation, Salt No. 1). Heat induced egg white gel samples were obtained from the incubated and shelled eggs.

In fresh eggs, the hardness of egg white gel made by incubation in deionized water and in 20 % solution of Salt No. 1 was  $26 \times 10^4$  dyne/cm<sup>2</sup> and  $35 \times 10^4$  dyne/cm<sup>2</sup>, respectively. The hardness of heat induced egg white gel of shell eggs stored for 6 days at 25 C was  $10 \times 10^4$  dyne/cm<sup>2</sup>. The creep behavior of the heat induced egg white gel was analyzed with six element mechanical modules. Instataneous elastic modules (E0), retarded elastic modules of the first hook body (E1), retarded elastic modules of the second hook body (E2), retarded viscous modules of the first hook body (n1), retarded viscous modules of the second hook body (n2) and Newtonian viscous modules (nN) of fresh egg white gels made by incubation in 20 % solution of Salt No. 1 was  $1.06 \times 10^5$  dyne/cm<sup>2</sup>,  $4.16 \times 10^5$  dyne/cm<sup>2</sup>,  $10.92 \times 10^5$  dyne/cm<sup>2</sup>,  $3.45 \times 10^7$  poise,  $12.05 \times 10^6$  poise and  $2.84 \times 10^8$  poise, respectively. All the scores above were much higher than those of heat induced fresh egg white gels made by incubation in deionized water. All of the scores of elastic modules and viscous modules of the egg white gels of shell eggs stored for four days were higher than those of gels of fresh eggs and shell eggs stored for six days. Electromicrographs of fresh egg white gels showed the presence of small and fine structured aggregates, which were formed into spindle-shaped clusters leaving regular void spaces. Salt caused larger aggregates in fresh shell eggs and smaller aggregates in stored shell eggs.



荒川信彦（お茶の水女子大学）

沼田正寛（伊藤ハム株式会社）

#### ・研究目的

食塩は食肉加工上、添加物として必須な成分であり、筋肉タンパク質の有する保水性・結着性の向上に関与し、風味を整え、細菌の増殖を抑制し保存性を増加させる。食肉加工に長い歴史をもつヨーロッパでは、使用する食塩の選択に十分な注意が払われる。イタリアのパルマハムやスペインのハモンセラノなどにみられるように、用いる食塩はその地方特産の海水塩や岩塩である場合が多く、このことが、製品の品質を特徴付ける要因の一つであると経験的に言われている。精製度の低い食塩の使用が、製品の呈味や色調に悪影響を及ぼす<sup>1) 2)</sup>という理由から、精製塩を画一的に用いるようになった我国の食肉加工史とは異なるが、いずれにせよ、食塩中に含まれる微量成分が食肉加工品の品質に影響を及ぼすことを示唆している点で興味深い。

本研究は我国の海水塩中の微量成分を対象とし、食肉加工における食塩組成の影響を明確にすることによって、食肉加工品の品質向上に基礎的知見を得ることを目的とした。

#### ・研究方法

##### 1. タンパク質の抽出性およびミオシンBの加熱ゲル形成能に及ぼす食塩組成の影響

###### 1. 1 供試食塩

日本たばこ産業（株）海水総合研究所より入手した海水塩3種類を用い、それらの成分組成をTable 1に示した。海水塩中に比較的多く認められた微量成分は塩化マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウムおよび塩化カリウムであり、これらの成分をそれぞれ塩化ナトリウムと混合し（いずれも和光純薬工業（株）製、試薬特級）、調製塩として使用した。調製塩中に占める各微量成分の濃度は0、2、4および8%であった。

###### 1. 2 タンパク質の抽出性

屠殺後3～5日間低温貯蔵された豚胸最長筋から、脂肪および結合組織をできる限り取り除き、これに10倍量の抽出液（終濃度3.5%に調整した各供試食塩溶液および0.3%のピロリン酸ナトリウムを含み、終濃度0、1、2、3、4、5%に調整した各海水塩溶液）を加え、ホモジナイズ（5000rpm, 30秒間）した。その後、遠心分離（20000rpm, 30分間）した上澄液について、タンパク質濃度の測定およびドデシル硫酸ナトリウム-ポリアクリルアミドゲル電気泳動（SDS-PAGE）を行った。

### 1. 3 ミオシンBの加熱ゲル形成能

ミオシンBは屠殺後3～5日間低温貯蔵された豚胸最長筋から、Szent-Györgyiの方法<sup>6)</sup>により調製し、終濃度が3.5%とした各供試食塩溶液中に溶解した(10mg/ml, pH6.0)。これを直線的溫度上昇法(20～80℃, 4.3℃/min)で加熱し、その際の加熱ゲル強度を測定した。

### 1. 4 加熱ゲルの電子顕微鏡観察

各供試食塩の終濃度が3.5%としたミオシンB溶液(25mg/ml, pH6.0)を40℃および80℃でそれぞれ30分間加熱した。その加熱ゲルを常法によりグルタルアルデヒドで固定した後、臨界点乾燥し、金蒸着したものをJOEL製JSM-T330 A型電子顕微鏡により観察した。

### 1. 5 分析方法

#### (1) タンパク質濃度

マイクロケルダール法により標準化したピウレット法<sup>4)</sup>により定量した。

#### (2) SDS-PAGE

Laemmliの方法<sup>5)</sup>に準拠し、7.5～15%のグラジェントゲルを使用したスラブ型泳動装置により行い、そのデンストグラム(ヘレナ研究所製、クリニスキャン、波長645 nm)からミオシン重鎖の割合を算出した。

#### (3) ミオシンBの加熱ゲル強度

東洋精機RHEOROGRAPH SOLを用いて、動的粘弾性を測定し、貯蔵弾性率で表した。

## 2. 食肉加工品の結着性および保水性に及ぼす食塩組成の影響

### 2. 1 供試食塩

海水塩3種類および各微量成分を8%の割合で含む調製塩を用いた。さらに、硫酸カルシウムによる結着性の向上が認められたポロニアソーセージでは、同塩濃度を2～16%の範囲で変化させた。

### 2. 2 食肉加工品の製造

生ハムは乾塩法で、7℃-8日間の塩せきと50℃-5日間のくん煙・乾燥を行った。ロースハムはピクル液注入法で、注入後7℃で4日間の液漬けを行った後、加熱処理した。ポロニアソーセージはカッターキュアリングおよび7℃で1晩塩せきした原料肉をカッター内で細切した後、それぞれ加熱処理した。これらの製造に用いた塩せき剤の組成をTable 2に示したが、供試食塩の濃度は最終製品で生ハム5%、ロースハム1.7%およびポロニアソーセージ1.7%となるように調製した。

### 2. 3 分析方法

#### (1) 一般分析

水分は、JAS水分測定法<sup>6)</sup>に準じ、常圧乾燥法(135℃、2時間)で、タンパク質はケルダール法<sup>7)</sup>により測定した。

## (2) 結着性

山電(株)クリープメーターを用いて3回の咀嚼試験を行い(クリアランス; 5.0mm, プランジャー; 楔型, 直径30mm, 高さ25mm, 幅20mm)、その際の硬さ、凝集性、付着性、脆さ、ガム性および脆性度を測定した。

## (3) 保水性

水分/タンパク質比によるU.S.方式(Joint FAO/WHO foods standards programme co-dex committee on processed meat products, 1970)により求めた。

## (4) 色調

厚さ1cmに切った試料断面のHunter L値、a値、b値を色差計(カラーテスター、スガ試験機製)で測定した。

# 3. 食肉加工品の呈味性に及ぼす食塩組成の影響

## 3.1 供試食塩

微量成分の濃度が0, 3.56, 8, 16および32%の調製塩を用いた。調製塩の組成をTable 3に示したが、各微量成分の割合は海水塩No.3(Table 1)の組成を参考に、いずれもこれと同率となるように調製した。

## 3.2 食品加工品の製造

食塩組成が呈味性に最も影響を及ぼすと思われるプロシュートを製造した(Fig.1)。原料肉は屠殺後十分に放血させた骨付き豚腿肉(約10kg)を使用し、塩せき剤として用いた調製塩No.1~No.5(Table 3)の種類によりそれぞれ試験区1~5を設定した。各試験区の製造数は4本であった。

サンプリングは原料肉および各工程の終了時に行い、大腿骨頭と膝蓋骨底の中間付近の中心部から、脂肪組織や結合組織を出来るだけ取り除いた赤肉部分を分析用試料とした。

## 3.3 分析方法

### (1) 核酸関連物質

北田らの方法<sup>9)</sup>に従い、細切試料10gに10%過塩素酸溶液を25ml加え、ホモジナイズ後、遠心分離した(5000rpm, 5min, 5°C)。残渣に再度10%過塩素酸溶液を添加して抽出操作を繰り返し、集めた上澄液のpHを6.4に調整後、遠心分離(10000rpm, 25min, 5°C)した。残渣について同様の操作を繰り返し、上澄液を集めて100mlに定容し、0.45μmのフィルターで濾過後、HPLCで分析した(カラム; Shim-pack, CLC-ODS, 0.15m×6.0φ, 移動相; A液-1%トリエチルアミン-リン酸溶液(pH 6.7), B液-100%メタノール, グラジェント; スタート時B液0%, 最終時B液6%(0.5%/min)、流速; 0.8ml/min, カラム温度; 40°C, 検出波長; 254nm)。

### (2) 遊離アミノ酸

沖谷らの方法<sup>9)</sup>に従い、細切試料10gに1.7倍量の水と0.1倍量の27mMアジ化ナトリウム溶

液を加えてホモジナイズ後、終濃度5%になるようにトリクロロ酢酸を加えて除タンパクした。この酸可溶性画分を水酸化ナトリウムでpH2.2に調整後、高速自動アミノ酸分析計（日立L-8500形）で分析定量した。

### 3. 3 ペプチド

細切試料に1.7倍量の水を加えてホモジナイズ後、終濃度5%になるようにトリクロロ酢酸溶液を加えて除タンパクした。この酸可溶性画分についてHPLC分析を行い（カラム；東洋曹達製TSKgel G3000PW×L，移動相；トリフルオロ酢酸：アセトニトリル：水（0.1：45：54.9），流速；0.5ml/min，検出波長；210nm）、標準物質（Cytochrome；12500，Apr-otinine；6511，Insulin；5800，Insulin B-chain；3796，Bacitracin；1420，Glutathione；307）の溶出位置からペプチドの分子量を推定した。

### 3. 4 一般分析

pHはガラス電極pHメーター（堀場、F-8）で測定した。水分およびタンパク質は前項（2. 3（1）、2頁）記載の方法により測定した。食塩は「食品衛生検査指針Ⅱ」、嗜好飲料検査法に記載のホルハルト法<sup>10)</sup>によった。水分活性はコンウェイのユニットを用いる公定法<sup>11)</sup>に基づいて測定した。

### 3. 5 官能検査

10名のパネラーを用い、塩味、苦味、旨味、渋味、後味、くどさ、金属味、まろやかさの8項目について実施し、NaCl含量が100%の食塩を使用した試験区1に対するそれぞれの味の強さを7段階で評価させた2点強度尺度試験法<sup>12)</sup>により数値化した。得られた数値はStudent-t検定法により検定した。

## ・研究結果

### 1. タンパク質の抽出性およびミオシンBの加熱ゲル形成能に及ぼす食塩組成の影響

#### 1. 1 タンパク質の抽出性

タンパク質の抽出性に及ぼす海水塩の影響をFig. 2に示した。タンパク質の抽出量は微量成分の割合が最も高い海水塩を用いた時に増加した。抽出したタンパク質中に占めるミオシン重鎖の割合は微量成分の増加に伴って上昇傾向を示した。Fig. 3～Fig. 6には同様に、各微量成分を塩化ナトリウムと混合した調製塩での結果を示した。タンパク質の抽出量は調製塩中の硫酸マグネシウム（Fig. 3）、塩化マグネシウム（Fig. 4）および硫酸カルシウム（Fig. 5）の濃度に依存して増加した。一方、塩化カリウム（Fig. 6）の場合ではわずかに減少し、これらはイオン強度の変化に対応する傾向を示した。ミオシン重鎖の割合も塩化カリウムの場合を除き、微量成分の濃度に依存して上昇したが、その割合は特に、硫酸カルシウムを含む調製塩で高値を示したのが特徴的であった。

Fig. 7には0.3%ピロリン酸ナトリウム存在下でのタンパク質の抽出性に及ぼす海水塩の影響を示した。ピロリン酸ナトリウムの存在によりタンパク質の抽出量およびミオシン重

鎖の占める割合は増加したが、この現象はいずれも食塩濃度2%以上で顕著であった。食塩組成による影響はほとんど認められず、わずかに、微量成分の割合が最も高い海水塩の3%以上でミオシン重鎖の抽出量が増加した。

## 1. 2 ミオシンBの加熱ゲル形成能

Fig. 8にミオシンBの加熱ゲル形成能に及ぼす供試食塩の影響を示した。海水塩の場合(Fig. 8のA)、加熱ゲル強度は微量成分の濃度に依存して上昇した。上昇傾向は40℃付近から本実験の上限である80℃まで、全温度域で認められたが、その範囲内では加熱温度が高いほど顕著に現れた。硫酸マグネシウム、塩化マグネシウムおよび硫酸カルシウムを含む調製塩(Fig. 8のB, CおよびD)も海水塩の場合と類似した傾向を示し、加熱ゲル強度はそれらの濃度および加熱温度に依存して上昇した。これに対して、塩化カリウム(Fig. 8のE)では加熱ゲル強度の上昇パターンに濃度による影響は認められず、このように、他の供試食塩と異なることはタンパク質の抽出性の場合と同じであった。

加熱ゲルの微細構造は40℃および80℃でそれぞれ30分間加熱した場合について観察したが、食塩組成による影響は認められず、加熱ゲル強度の上昇が構造上の変化として現れてくることはなかった。

## 2. 食肉加工品の結着性および保水性に及ぼす食塩組成の影響

製造方法の異なる3種類の食肉加工品を製造し、それらの品質に及ぼす食塩組成の影響を前項の結果と関連付けて検討した。併せて、色調の変化についても若干の検討を加えた。

### 2. 1 結着性

生ハムおよびロースハムでは、結着性に食塩組成の影響は認められなかった。ポロニアソーセージでは(Table 4)、硫酸カルシウムを含む調製塩で硬さが有意に増加した。同傾向は微量成分の割合が最も高い海水塩および硫酸マグネシウムまたは塩化マグネシウムを含む調製塩でも認められた。しかし、これらの現象は1晩塩せきした原料肉を使用した製法に限定された。この製法で、食塩中に含まれる硫酸カルシウムの割合を変化させると、ポロニアソーセージの硬さは0~8%まで硫酸カルシウムの割合に依存して増加したが、それ以上割合を上昇させても変化はみられなかった。

### 2. 2 保水性および色調

保水性および色調の測定結果をTable 5に示した。保水性は生ハムが2.13~2.27、ロースハムが3.44~4.00およびポロニアソーセージが3.15~3.28の範囲で変化した。これらの変化に食塩組成の影響は認められなかった。

色調はLunter a値およびb値から算出される色相および彩度で表した。いずれの製品においても色相に食塩組成の影響は認められなかった。彩度は海水塩で微量成分の濃度上昇に伴って増加傾向を示した。この現象は調製塩の一部でも認められたが、増加傾向を示した調製塩の種類は3製品間で一致しなかった。

### 3. 食肉加工品の呈味性に及ぼす食塩組成の影響

#### 3. 1 pH、水分、タンパク質および食塩濃度の変化

プロシュートの製造中、pH、水分、タンパク質および食塩濃度の変化に食塩組成による差はほとんど認められなかった。pHは25日目に上昇し、以後、pH 5.9~6.0 の範囲で推移した。水分は減少傾向を示したが、それは0~25日目（塩漬期間）および109~166日目（乾燥後期）で顕著であった。相対的にタンパク質および食塩は上昇し、タンパク質  $33.34 \pm 0.55\%$ 、食塩  $8.44 \pm 0.11\%$ 、水分活性  $0.891 \pm 0.011$  で全工程が終了した。

#### 3. 2 呈味成分の変化

##### 3. 2. 1 核酸関連物質

核酸関連物質の変化にも食塩組成による差は認められず、したがって、Table 6に試験区 1での結果を示した。AMPおよびイノシン酸は経時的に漸減し、AMPの残存は109日目で、イノシン酸は166日目でほとんど認められなくなった。一方、イノシンは109日目をピークとして増減し、ヒポキサンチンは全期間をとおして漸増した。これらの結果は核酸の分解が塩せき・熟成・乾燥期間中に進行することを示した。

##### 3. 2. 2 遊離アミノ酸

0日目の原料肉中に多く存在する遊離アミノ酸はAla、Thr、Gly、Phe、Gluの順であった。Fig. 9には全遊離アミノ酸量の変化を示した。製造期間中、全遊離アミノ酸量はすべての試験区で増加した。しかし、増加量は供試食塩中に含まれる微量成分の濃度によって異なった。すなわち、試験区 3~5の全遊離アミノ酸量は試験区 1に比べて常に高く、特に74日目以降では有意 ( $p < 0.05$ ) に高値を示した。試験区 2にもその傾向が認められたが、増加量は試験区 3~5ほどではなかった。主に増加した遊離アミノ酸はAla、Glu、Lys、Leuの順であったが、これらに試験区間の差は認められなかった。

##### 3. 2. 3 ペプチド

0日目の原料肉のペプチドパターンをFig. 10に示した。0日目には5つのピークが観察され、標準物質の溶出位置から推定されるこれらの分子量はピーク I が1000付近、ピーク II が300付近、ピーク III~V は300以下であった。経時的には、すべての試験区でピーク I および III~V が増加し、ピーク II は減少後、74日目で消失した。また、166日目に新たなピークがピーク IIIの後方に出現した。Table 7にはペプチドと思われるピーク I および IIIの変化をそれぞれ0日目のピーク面積に対する増加率として表した。いずれの増加率も供試食塩中の微量成分の濃度に依存して大きくなる傾向を示し、この傾向は製造工程の進行に伴って強く認められた。

#### 3. 3 呈味性の評価

最終製品について実施した呈味性の評価結果をFig. 11に示した。試験区 1と比較した場合、塩味は試験区 3~5で有意 ( $p < 0.05$ ) に低く評価された。旨味および後味の良さは試験区 5で有意 ( $p < 0.05$ ) に高く、試験区 3および4でもその傾向が認められた。甘味、酸



味、苦み、渋みおよび金属味の強さに試験区 1 との差は認められなかったが、これらの味が微量成分の濃度上昇に伴ってマイルドになると評価したパネルーも多かった（10名中5名）。呈味性の経時的変化は、製造途中の試料から熱水抽出したスープについて同様の評価を行った（データ省略）。その結果、塩味の低減は試験区 3～5 で25日目から、旨味および後味の向上は試験区 5 で74日目から、試験区 3 および 4 で109日目からそれぞれ観察された。

#### ・考察

筋肉タンパク質の有する保水性・結着性は食肉加工品の品質を決定する重要な要素である。したがって、これに関わる塩溶性タンパク質の抽出工程は食肉加工上、最も主要な工程となる。塩溶性タンパク質の抽出性に関してはこれまでも多くの研究<sup>13～16)</sup>があり、抽出液のpHやイオン強度など、様々な要因が影響することが明かにされている。本研究における抽出性も食塩中に含まれる微量成分により生じたイオン強度に対応した変化を示した。しかし、硫酸カルシウムを含む調製塩では他の場合と異なり、ミオシン重鎖の抽出量が特に増加した。これは食肉の熟成に伴う筋原繊維の小片化、アクチンとミオシン間結合の解離および筋原繊維構成タンパク質の可溶化といった筋原繊維の脆弱化にカルシウムイオンが関与する現象と<sup>16～18)</sup>、あるいは関連するものと思われた。

一方、ミオシンBの加熱ゲル強度は海水塩中の微量成分の濃度上昇に伴って増加した。調製塩での結果は微量成分中の硫酸マグネシウム、塩化マグネシウムおよび硫酸カルシウムがそれらの現象に関与することを示唆した。これは、加熱ゲル形成時におけるマグネシウムおよびカルシウムイオンの影響をミオシンBと大豆タンパク質を用いて調べた芳賀ら<sup>19)</sup>およびミオシンを用いた柏倉<sup>20)</sup>らの結果と一致する。いずれの場合も加熱ゲル強度の上昇に2価の金属イオンが関与したと思われるが、その影響はミオシンの頭部間と尾部間結合の両方におよぶことが40℃付近および60℃以上でのゲル強度の上昇から示された。電顕による加熱ゲルの微細構造観察では、ゲルネットワークレベルでの構造変化は観察されず、同現象はミオシンの分子レベルでの変化に起因して現れたものと推察された。

以上の結果は、マグネシウムやカルシウムイオンを含む食塩の使用が、結着性を中心とした食肉加工品の品質向上に有効であることを示唆した。そこで、製法の異なる3種類の食肉加工品を製造し、微量成分の影響を実際の製品上で明らかにしたいと考えた。但し、ピロリン酸ナトリウムが共存すればタンパク質の抽出量は著しく増加し、抽出性に及ぼす微量成分の影響はほとんど認められない。したがって、これらの製品にリン酸塩は含まれていない。その結果、微量成分の影響は一晩塩せきしたボロニアソーセージの硬さの増加として現れ、それは硫酸カルシウムで最も効果的であった。しかし、カッターキュアリングの場合には結着性に変化はみられず、このことから、微量成分による硬さの増加には加熱前に十分なミオシンの溶出が必要であると思われた。ボロニアソーセージのような細切肉に比べ、ミオシンの溶出が遅いロースハムでも同様のことが言えたが、ロースハムや生

ハムでは使用した原料肉の個体差が大きいことも、結着性の測定結果に有意差が現れなかった一因と考えられた。

これに対して、プロシュートでの結果は微量成分の濃度に依存して、原料肉のプロテオリシスが促進されることを示唆した。プロテオリシスには原料肉および微生物由来のプロテアーゼが関与するが、プロシュートのように、原料肉内部が無菌状態に近い場合には後者の影響は少ないと考えられる。前者では、エンドペプチダーゼとして中性付近で活性を示すカルパイン<sup>21)</sup>や酸性側でのカテプシン群<sup>22)</sup>あるいはエキソペプチダーゼとして中性のアミノペプチダーゼ群<sup>23)</sup>などの存在が明らかになっており、本実験で用いたプロシュートのpH域ではそのいずれもがプロテオリシスに寄与したものと推定される。これら酵素の一部はカルシウムやマグネシウムイオンにより活性化される。しかし、活性発現に必要な濃度は原料肉中に存在する量で十分であり、微量成分によるプロテオリシスの促進が、原料肉中の酵素活性の変化に起因するとは考えにくい。むしろ、その原因はFig. 2~6で示したように、添加した微量成分によりタンパク質の抽出量が増加し、その結果、原料肉の内部構造がプロテアーゼの作用を受けやすい状態に変化したためと推察された。

プロテオリシスの影響はプロシュートの呈味に現れ、試験区3~5では旨味および後味が向上し、塩味は低減された。旨味および後味の向上は遊離アミノ酸やペプチドの増加によると考えられる。塩味の低減にもこれら成分の増加が一部関与したと思われるが、併せて、供試食塩中の塩化ナトリウムの低下が直接製品の塩味にも影響を与えたと推定される。加熱スープによる官能評価で、塩味の低減が製造段階の比較的初期に観察されたことはそのことを示していると思われた。一方、最終製品におけるイノシン酸の残存はすべての試験区で認められなかった。イノシン酸はグルタミン酸ナトリウムとの相乗効果によって食肉および食肉製品の呈味向上に寄与するが<sup>24)</sup>、長期間の熟成を伴う製品の場合ではその可能性は少ないと考えられた。

以上を総合すると、食塩中の微量成分の一部は食肉加工品の結着性や呈味性の向上に関与し、前者の効果はミオシンの溶出量の増加によって、後者は塩せき・熟成期間の延長によって、さらに増大するものと思われた。これらの効果は微量成分の濃度に依存して現れたが、本実験で製造した範囲では、微量成分が色調などの品質に悪影響を及ぼす現象は認められなかった。したがって、微量成分の割合が高い食塩の使用は食肉加工品の品質向上に有効であると推察されるが、さらに、その加工技術を応用することによって、リン酸塩やナトリウム塩の低減も可能であると期待された。

#### ・ 参考文献

- 1) 佐々木次郎編著：食肉加工十三講（地球出版，東京），p. 170, (1970)
- 2) 天野慶之，藤巻正生，安井勉，矢野幸男編著：食肉加工ハンドブック（光琳，東京），p. 304, (1980)

- 3) Szent-Györgyi, A. :Chemistry of Musclar Constraction, 2nd. ed. (Acad. Press, New York) , 72 (1951)
- 4) Gornall, A. G., Bardawill, G. S. and David, M. M. :J. Biol. Chem., 177, 751 (1949)
- 5) Laemmlli, U. K. :Nature, 227, 680 (1970)
- 6) 農林水産省消費経済課監修：日本農林規格，食品編（中央法規出版，東京）， p.1228. (1980)
- 7) 小沢総一郎，中田久雄：日本食肉加工協会試験成績書，No.16, p.62, (1980)
- 8) 北田善三，佐々木美智子，谷川薫，直井裕，福田忠明，岡本一郎：食衛誌,24(2), 225 (1983)
- 9) 沖谷明紘，西村敏英，金子成延，千々岩壬，加藤博道，日畜会報，57, 593 (1986)
- 10) 厚生省環境衛生局監修：食品衛生検査指針（Ⅱ），555, 社団法人日本食品衛生協会，東京(1973)
- 11) 厚生省環境衛生局監修：食品衛生小六法，1434, 新日本法規出版，東京(1989)
- 12) 吉田正昭：官能検査ハンドブック，251, 日科技連出版社，東京(1983)
- 13) Saffle, R. L. and Galbreath, J. W. :Food Technol., 18, 1943 (1964)
- 14) Schmidt, G.R. and Trout, G. R. :Preceeding of International Symp. of Meat Sci. and Technol., 265, Lincoln, Nebraska (1982)
- 15) Solomon, L. W. and Schmidt, G. R. :J. Food Sci., 44, 283 (1980)
- 16) Hattori, A. and Takahashi, K. :J. Biochem., 92, 381 (1982)
- 17) Takahashi, K., Nakamura, F. and Okamura, M. :J. Biochem. 92, 809 (1982)
- 18) Takahashi, K. and Saito, H. :J. Biochem., 85, 1539 (1979)
- 19) 芳賀聖一，大橋登美男：日食工誌，26, 429 (1979)
- 20) 柏倉義，石下真人，鮫島邦彦：第84回日本畜産学会大会発表要旨集，p.258 (1991)
- 21) Inomata, M., Hayashi, M., Nakamura, M., Imahari, K. and Kawashima, S. : Ibid, 93, 291 (1983)
- 22) Okitani, A., Matsuishi, M., Matsumato, T., Kamoshida, E., Sato, M., Matsukura, U., Watanabe, M., Kato, H. and Fujimaki, M. :Eur. J. Biochem., 171, 377 (1988)
- 23) Okitani, A., Otsuka, Y., Katakai, R., Kondo, Y. and Kato, H. :J. Food Sci., 46, 47 (1981)
- 24) Yamaguchi, S. :J. Food Sci., 32, 473 (1967)

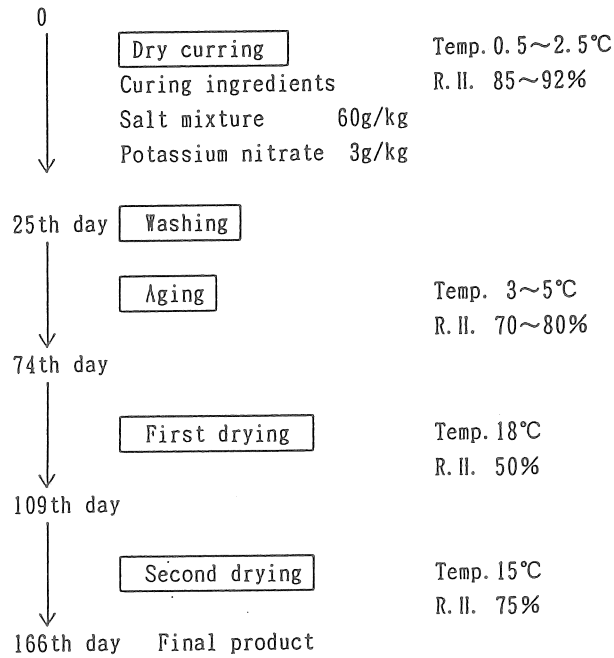


Fig. 1 Processing procedure of prosciutto

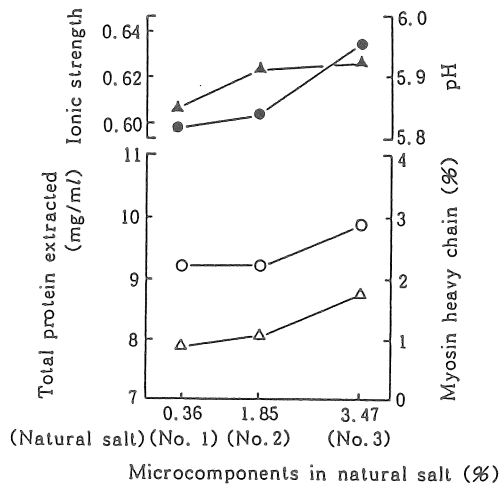


Fig. 2 The effect of microcomponents in natural salt on the protein extractability from muscle

Composition of natural salt used are shown in Table 1.

- : Total protein extracted
- △ : Myosin heavy chain
- : Ionic strength    ▲ : pH

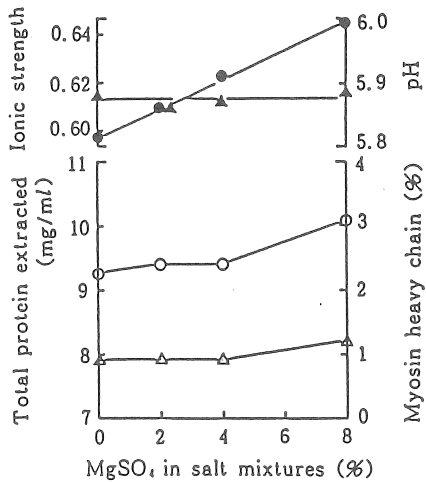


Fig. 3 The effect of MgSO<sub>4</sub> in salt mixtures on the protein extractability from muscle

○ : Total protein extracted  
 △ : Myosin heavy chain  
 ● : Ionic strength    ▲ : pH

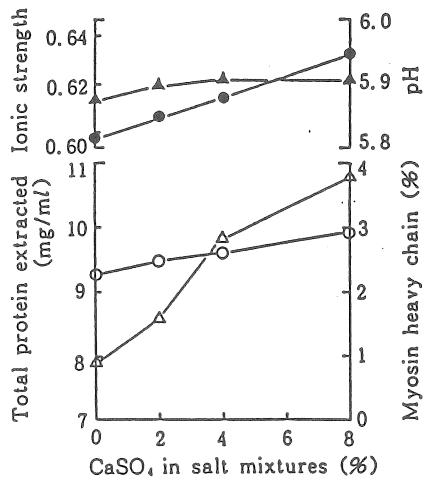


Fig. 5 The effect of CaSO<sub>4</sub> in salt mixtures on the protein extractability from muscle

○ : Total protein extracted  
 △ : Myosin heavy chain  
 ● : Ionic strength    ▲ : pH

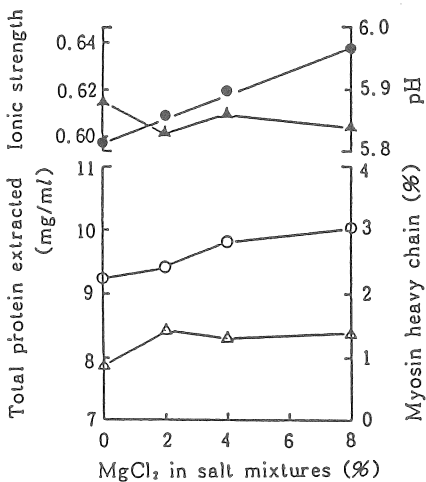


Fig. 4 The effect of MgCl<sub>2</sub> in salt mixtures on the protein extractability from muscle

○ : Total protein extracted  
 △ : Myosin heavy chain  
 ● : Ionic strength    ▲ : pH

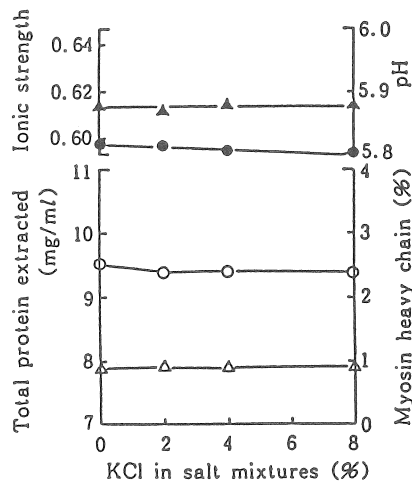


Fig. 6 The effect of KCl in salt mixtures on the protein extractability from muscle

○ : Total protein extracted  
 △ : Myosin heavy chain  
 ● : Ionic strength    ▲ : pH

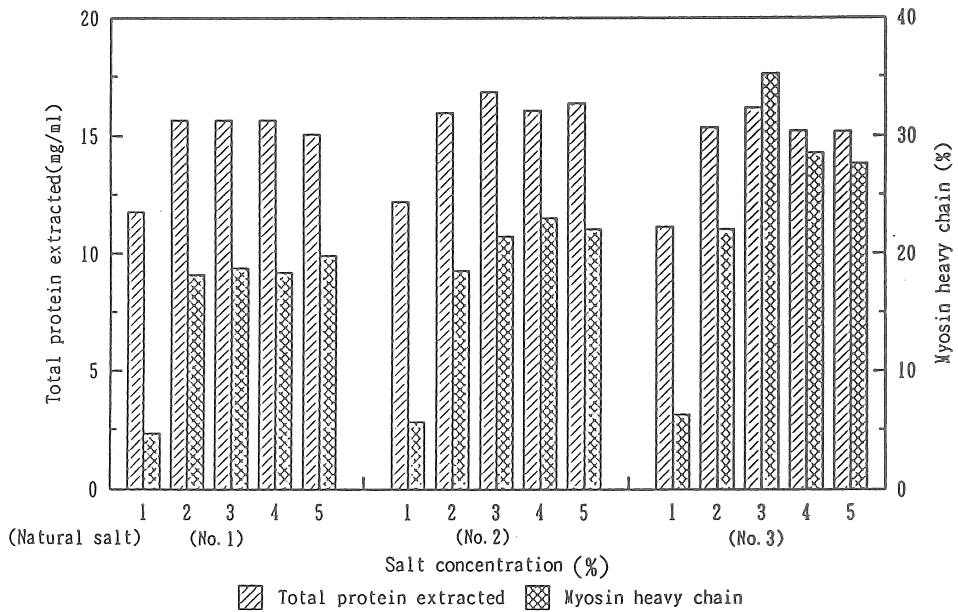


Fig. 7. The effect of microcomponents in natural salt on the protein extractability from muscle in the presence of 0.3% sodium pyrophosphate.

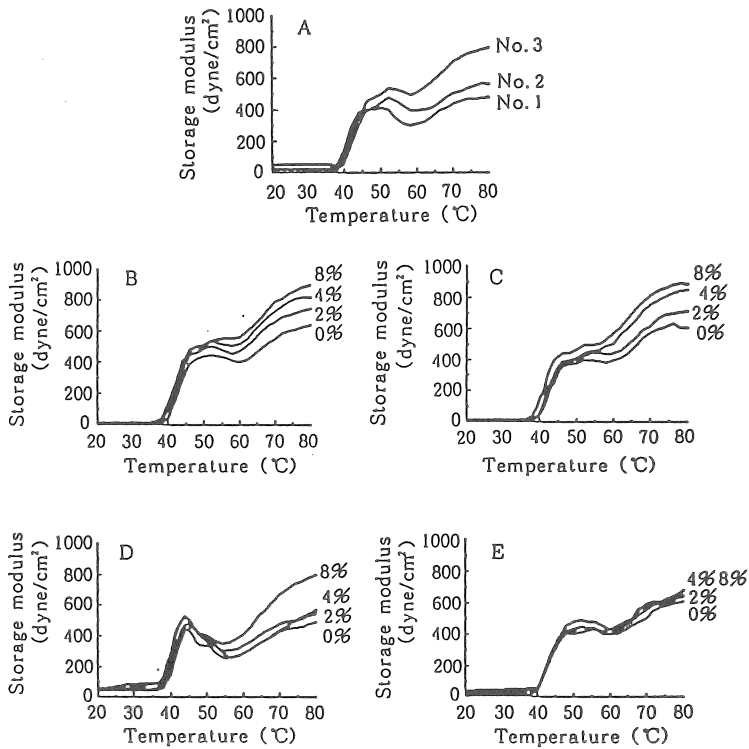


Fig. 8 The effect of salt composition on heat-induced gelation of myosin B. Each sample was heated by a linearly increasing rate at 4.3°C/min with 3.5% natural salt (A) and the salt mixtures involved in  $MgSO_4$  (B),  $MgCl_2$  (C),  $CaSO_4$  (D) and  $KCl$  (E), at levels from 0 to 8%.

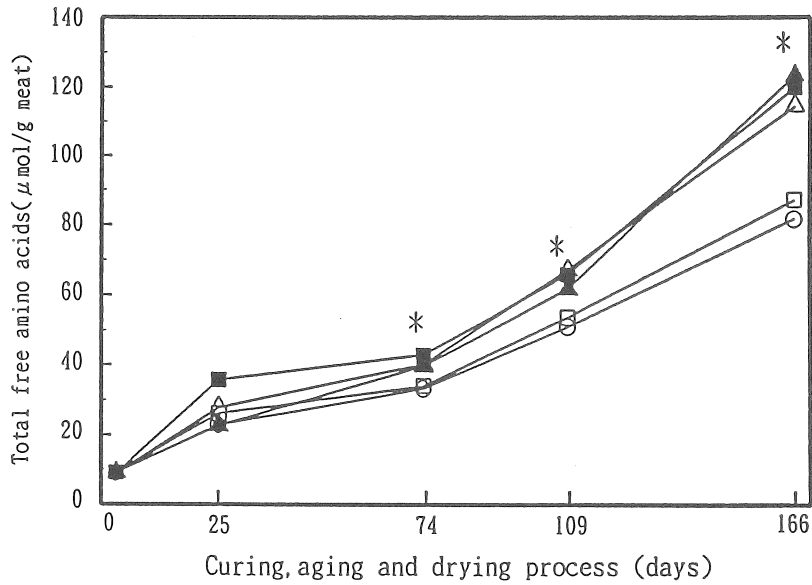


Fig.9 Changes of total free amino acid in prosciutto during curing, aging and drying process

Prepared with ○:No.1 salt mixture  
 □:No.2 salt mixture  
 △:No.3 salt mixture  
 ■:No.4 salt mixture  
 ▲:No.5 salt mixture

Composition of salt mixtures are shown Table 1.

\* The amount of total amino acid in prosciutto prepared with salt mixture No.3,4 and 5 were significantly higher ( $p < 0.05$ ) than that with salt mixture No.1 at 74,109 and 166 days.

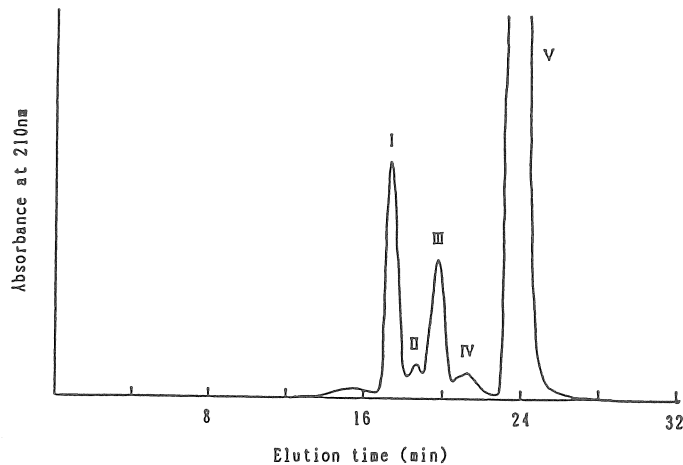


Fig.10 Initial peptide pattern of prosciutto with HPLC.

Relationship between elution time and molecular weight of standard proteins and peptides are follows :Cytochrome(M. W. 12500);13.03min, Aprotinin(6211);14.70min, Insulin(5800);15.16min, Insulin B-chain(5796); 15.69min, Bacitracin(1420);16.52min, Glutathione(307);18.82min.

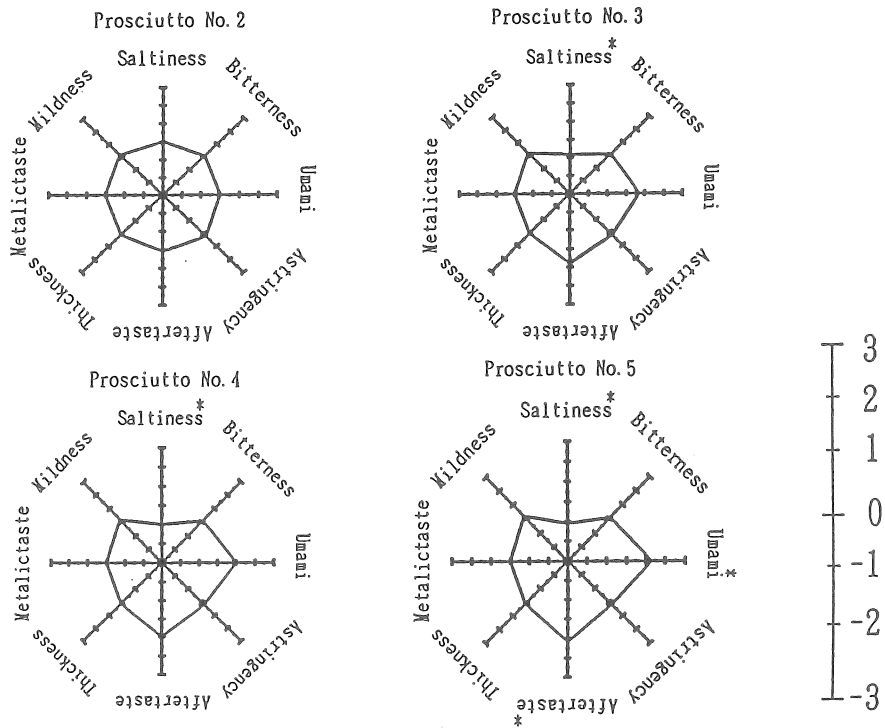


Fig. 11 Sensory test of prosciutto prepared with salt mixtures No. 2, 3, 4 and 5. Each taste of prosciutto was compared with that prepared with salt mixture No. 1.

Taste intensity was scaled from extremely poor(-3) to extremely strong(+3) by ten panels.

\* Significantly different ( $p < 0.05$ )



Table 1 Composition of natural salt used

	Composition(%)						
	H <sub>2</sub> O	NaCl	MgSO <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	KCl	CaCl <sub>2</sub>
Natural salt							
No. 1	0.07	99.64	0	0.04	0.03	0.19	0.03
No. 2	0.10	98.15	0.36	0.69	0.48	0.21	0
No. 3	0.10	96.53	0.55	1.66	0.96	0.39	0

Table 2 Curing ingredients of three types of meat products

Ingredients	Cured pork loin <sup>a)</sup>	Cooked pork loin <sup>b)</sup>		Bologna sausage <sup>c)</sup>
		Solution A	Solution B	
Salt <sup>d)</sup>	600 (g)	1200 (g)	700 (g)	170(g)
Sugar	120	150	150	30
Sodium nitrite	3	3	2	3
Potassium nitrate	5	15	10	—
Sodium ascorbate	12	15	15	6
Spices	—	—	3	30
Water	—	10000	10000	—
Total	740	11383	10880	239

- a) 740 g of dry curing ingredients was added to 10 kg of meat block.
- b) Meat block (10 kg) injected 2 kg of solution A was soaked in 5 kg of solution B.
- c) 239 g of dry curing ingredients was added to 10 kg of meat mix.
- d) Salt used were natural salt (No. 1~No. 3) and salt mixtures involved MgSO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub> and KCl, at levels of 8%.

Table 3 Composition of salt mixtures used in prosiutto

Salt	Composition(%)				
	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	KCl	CaSO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>
No. 1	100.00	0	0	0	0
No. 2	96.44	1.46	0.42	0.99	0.58
No. 3	92.00	3.34	0.96	2.27	1.33
No. 4	84.00	6.73	1.94	4.56	2.67
No. 5	68.00	13.50	3.88	9.15	5.36

Table 4 The effect of salt composition on the hardness<sup>a)</sup> of bologna sausage

Salt used	Microcomponents at levels of. (%)	Hardness (dyne/cm <sup>2</sup> )	
		Sample I <sup>b)</sup>	Sample II <sup>c)</sup>
NaCl (Reagent, over 99.5%)	under 0.5	3.0 × 10 <sup>6</sup>	3.0 × 10 <sup>6</sup>
Natural salt			
No. 1	0.36	3.0 × 10 <sup>6</sup>	2.8 × 10 <sup>6</sup>
No. 2	1.85	3.0 × 10 <sup>6</sup>	2.9 × 10 <sup>6</sup>
No. 3	3.47	3.7 × 10 <sup>6</sup>	3.1 × 10 <sup>6</sup>
Salt mixtures			
MgSO <sub>4</sub>	8	3.4 × 10 <sup>6</sup>	3.0 × 10 <sup>6</sup>
MgCl <sub>2</sub>	8	3.3 × 10 <sup>6</sup>	3.2 × 10 <sup>6</sup>
CaSO <sub>4</sub>	2	3.2 × 10 <sup>6</sup>	3.0 × 10 <sup>6</sup>
	4	3.8 × 10 <sup>6</sup>	3.1 × 10 <sup>6</sup>
	8	4.0 × 10 <sup>6</sup> *	3.2 × 10 <sup>6</sup>
	16	4.0 × 10 <sup>6</sup> *	3.1 × 10 <sup>6</sup>
KCl	8	2.9 × 10 <sup>6</sup>	3.1 × 10 <sup>6</sup>

a) No effect of salt composition on cohesiveness, adhesiveness, brittleness, gumminess and s. brittleness excepting hardness of bologna sausage was observed.

b) Sample I was a bologna sausage manufactured by using cured meat (7°C, 24 hours) with dry curing ingredients (Table 2).

c) Sample II was a bologna sausage manufactured by cutter-curing with same curing ingredients.

\* Significantly different (P < 0.01) from NaCl (over 99.5%)

Table 5 The effect of salt composition of water Holding capacity and color of three types of meat products

	Natural salt			salt mixtures			
	No. 1	No. 2	No. 3	MgSO <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	KCl
Cured pork loin							
W. H. C. <sup>a)</sup>	2.13	2.13	2.24	2.22	2.27	2.26	2.21
Hue <sup>b)</sup>	1.09	1.11	0.95	0.91	1.16	1.24	1.30
Saturation <sup>c)</sup>	27.88	25.98	40.35	28.87	44.71	27.54	39.39
Cooked pork loin							
W. H. C.	3.73	3.60	3.68	4.00	3.69	3.44	3.72
Hue	1.04	0.97	1.10	0.87	0.90	0.90	0.89
Saturation	78.03	90.22	93.37	110.03	69.45	101.08	109.63
Bologna sausage I <sup>d)</sup>							
W. H. C.	3.21	3.18	3.28	3.15	3.19	3.22	3.27
Hue	0.98	1.08	1.12	0.93	0.90	0.95	1.01
Saturation	67.38	73.15	66.31	71.51	83.09	70.69	68.81
Bologna sausage II <sup>d)</sup>							
W. H. C.	3.15	3.20	3.17	3.16	3.21	3.18	3.18
Hue	0.90	0.97	1.10	0.89	0.97	1.03	1.02
Saturation	71.69	70.31	68.55	70.73	71.55	81.32	69.43

a) Water holding capacity =  $\frac{\text{Water content}(\%)}{\text{Protein content}(\%)}$

b)  $\sqrt{(\text{Hunter a value})^2 + (\text{Hunter b value})^2}$

c) Hunter b value / Hunter a value

d) Shown in Table 4

Table 6 Changes of ATP-related compounds in prosciutto prepared with No. 1 salt mixture during curing, aging and drying process

	( $\mu$ mol/g meat)				
	Curing, aging and drying process (days)				
	0	25	74	109	166
ATP	0.23 $\pm$ 0.05 <sup>a)</sup>	0.10 $\pm$ 0.02	0.02 $\pm$ 0.01	—	—
IMP	2.78 $\pm$ 0.12	1.79 $\pm$ 0.08	0.46 $\pm$ 0.05	0.18 $\pm$ 0.04	—
HxR	3.71 $\pm$ 0.30	4.24 $\pm$ 0.54	5.54 $\pm$ 0.65	6.35 $\pm$ 0.79	4.42 $\pm$ 0.21
Hx	0.62 $\pm$ 0.32	0.69 $\pm$ 0.10	2.12 $\pm$ 0.47	3.49 $\pm$ 0.73	5.35 $\pm$ 0.65

a) Mean  $\pm$  s. d.

Table 7 Changes of peak I and III in peptides patterns with HPLC during curing, aging and drying process

Peak No.	Prosciutto No. <sup>a)</sup>	Curing, aging and drying process (days)			
		25	74	109	166
I	1	1.25 <sup>b)</sup>	1.37	1.58	2.00
	2	1.25	1.38	1.58	2.12
	3	1.26	1.41	1.64	2.23
	4	1.29	1.44	1.79	2.46
	5	1.30	1.48	1.94	2.55
III	1	1.41	1.61	1.85	2.36
	2	1.44	1.62	1.88	2.39
	3	1.49	1.66	1.95	2.47
	4	1.58	1.67	1.96	2.48
	5	1.61	1.70	2.01	2.60

a) Prosciutto No. 1, 2, 3, 4 and 5 were designated to manufacture with salt mixtures No. 1, 2, 3, 4 and 5, respectively.

b) The values in table represent the increase ratio of peak area at each stage versus that at 0 day.

食肉加工品の品質に及ぼす共存成分を異にする食塩の影響

荒川信彦（お茶の水女子大学）

沼田正寛（伊藤ハム株式会社）

研究報告の要旨

我国の海水塩および海水塩中の微量成分の組成を参考に調製した調製塩を用いて、食肉加工品の品質に及ぼす微量成分の影響を検討し、以下の結果を得た。

1) タンパク質の抽出性は海水塩中の微量成分、あるいは、調製塩中の硫酸マグネシウム、塩化マグネシウムおよび硫酸カルシウムの増加に伴って増加した。塩化カリウムを含む調製塩では、塩化カリウムの濃度上昇に伴いタンパク質の抽出性は低下した。これらの傾向は各供試塩のイオン強度の変化とよく対応した。抽出タンパク質に占めるミオシン重鎖の割合もタンパク質の抽出性が増加するに従い増加したが、それは硫酸カルシウムを含む調製塩で顕著であった。抽出液中にリン酸塩が存在すると、タンパク質の抽出性および抽出タンパク質中のミオシン重鎖の割合は著しく増加し、この場合は食塩組成の影響は顕著には認められなかった。

2) ミオシンBの加熱ゲル強度も海水塩中の微量成分、あるいは調製塩中の硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム および硫酸カルシウムの増加に伴って増加した。増加傾向は40℃付近および60℃以上のいずれの加熱領域でも認められたが、増加割合は加熱温度が高い程大きかった。これらの加熱ゲルに電顕像による差異は認められなかった。

3) 微量成分によるタンパク質の抽出性やミオシンBの加熱ゲル形成能の向上は、一晚塩せきしたポロニアソーセージの硬さの増加として現れた。しかし、カッターキュアリングしたポロニアソーセージやロースハムでは、その現象は認められず、微量成分による硬さの増加には十分なミオシンの溶出が必要であると推察された。生ハムを含めいずれの製品においても、保水性および色調に食塩組成の影響は認められなかった。

4) 呈味性に及ぼす微量成分の影響を調べるため、プロシュートを製造したところ、原料肉のプロテオリシスは微量成分の濃度に依存して促進された。官能検査では、微量成分の濃度上昇に伴い、旨味および後味が向上し、塩味が低減すると評価された。前二者の評価はプロテオリシスの変化と対応したが、後者の変化は製造の初期段階から認められ、食塩中の塩化ナトリウム含量の低下が直接塩味に影響したことを示唆した。

5) 以上のように、食塩中の微量成分の一部は食肉加工品の結着性や呈味性の向上に有効であり、ミオシンの溶出量の増加あるいは熟成期間の延長によって、その効果はさらに増加すると期待された。

The Effect of Salt Composition on the Quality of Meat Products

Nobuhiko ARAKAWA (Ochanomizu University)

Masahiro NUMATA (Itoham Food INC.)

Summary

The effect of salt composition on the quality of meat products was investigated using Japanese natural salt and salt mixtures prepared to refer the microcomponent composition in natural salt. The results obtained were as follows.

1) The extractability of muscle proteins and myosin heavy chain increased with the increasing the amount of microcomponents in natural salt, and  $MgSO_4$ ,  $MgCl_2$  and  $CaSO_4$  in salt mixtures. These changes tended to correspond with that of the ionic strength of each salt solution used. Furthermore, the extractability of myosin heavy chain especially increased with  $CaSO_4$  in salt mixture. Heat gel strength of myosin B also increased depending on the amount of same microcomponents in salt described above, and even more noticeable with the increase of heat temperature. Scanning electron micrographic observation showed that salt composition did not affect the ultramicrostructure of myosin B gel formed at 40°C and 80°C for 30 minutes.

2) Cured pork loin, cooked pork loin and bologna sausage were manufactured to study the effect of microcomponents in salt on binding capacity, water holding capacity and color. No effect of salt composition on water holding capacity and color of these products was observed. On the other hand, hardness of bologna sausage manufactured with salts which contributed to the increases of protein extractability and heat gel strength of myosin B tended to increase; particularly, the increase of hardness was significantly high in salt mixture with  $CaSO_4$ .

3) Prosciutto was manufactured to study the effect of microcomponents in salt on taste development during curing, aging and drying process. The proteolysis of muscle protein was enhanced by the increase of microcomponents in the curing salt. No effect of salt composition on the degradation of ATP was observed. Sensory evaluation on taste showed that umami and aftertaste of prosciutto became stronger depending on the increase of microcomponents in the curing salt. The improvement of umami and aftertaste corresponded to the increases of free amino

acids and peptides by the enhancement of the proteolysis.

4) These results suggest that microcomponents in salt show the possibility contributing to the improvement of texture and taste of meat products.





# 魚肉すり身の品質に及ぼす食塩の影響

大羽和子（名古屋女子大学家政学部）

研究協力者 丹羽栄二（三重大学生物資源学部）

## 1. 研究目的

良質なタンパク質、脂質、ビタミン、無機質に富む魚の摂取が推奨される一方、魚肉の鮮度は落ちやすく、保存が難しいという大きな欠点を持つ。古来魚肉から水産練り製品や干物に加工してきたのも、獲られた魚肉をできるだけ長持ちさせようとした先人の英知による。魚肉すり身に対する食塩の添加は単に調味だけでなく、得られるゲルの物性に対して重要な意義を持つ。魚肉の塩ずりによって、魚肉を構成するアクトミオシンは溶解し、塩すり身となるのは、塩がアクトミオシン分子間のイオン結合を弱めるという役割をもつからである。また、塩すり身のゲル化しやすさは塩の種類によって異なるが、このとき塩は魚肉タンパク質の疎水性相互作用と密接な関係をもつことが明らかにされた<sup>1-4)</sup>。

一方、魚肉すり身を貯蔵する場合、食塩を添加すると味の低下の主要因となるヒポキサンチンの生成が抑制される実験結果を得た<sup>5)</sup>。このように、食塩は魚肉すり身の物性および食味の改善だけでなく、貯蔵に伴う品質の劣化を抑制する。本研究の目的は、塩すり身に添加した共存成分を異にする種々の塩類が、魚肉練り製品の食味特性および物理特性に及ぼす影響を明らかにするとともに、IMPの分解に関する2酵素、IMPからイノシン(HxR)の変換に関与する5'-ヌクレオチダーゼおよびHxRからHxの変換に関与するプリンヌクレオシドホスホリラーゼに注目し、塩類による阻害のメカニズムを明らかにしようとするものである。これらの研究を通して、魚肉すり身の旨味成分の分解を抑制する貯蔵方法を考える基礎データを提供する。

## 2. 研究方法

### 2.1 実験材料

魚肉又は魚肉すり身：スケトウダラ(Theragra Chalcogramma)冷凍すり身（特級、無塩、日本水産製）は、名古屋市内練り製品工場から購入した。マイワシ (Sardinops melarcostictus)、スケトウダラ(Theragra Chalcogramma)およびシロギス(Sillago japonica)の鮮魚は、魚市場から当日朝入荷したものを、名古屋市内小売店から購入した。共通試料食塩No.1(NaCl 99.64%含む)、共通試料食塩No.2(NaCl 98.2%, 爽雑物 K, Ca, Mg, SO<sub>4</sub> 1.8%含む)、共通試料食塩No.3(NaCl 96.44%, 爽雑物3.56%含む)とNaCl、KCl、MgCl<sub>2</sub>、

CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub>, NaI, NaSCN, NaHCO<sub>3</sub> (試薬特級) を用いた。

## 2.2 練り製品の作製法

### 2.2.1 官能検査に供する場合

タラ冷凍すり身を一夜冷蔵庫中で解凍した。あらかじめ冷しておいた肉ひき器を使い、解凍タラすり身をミンチ状にした。魚肉80gに対して、脱イオン蒸留水24ml(30%)、塩は0.45Mになるように加え、スピードカッター (ナショナル、MK-K41) で、1分50秒すった(4℃)。その間魚肉がまわりに飛び散るので、まざりやすくするために、10秒ごとにストップウォッチをとめ、ゴムベラで肉を中央に集めた。すりあがったすり身を、ケーシング袋 (直径3cm) に空気が入らないようにつめ、たこ糸でしばり (直径3cm, 長さ25cm)、座りがおこらないように氷冷中に冷やしておいた。40℃で20分間予備加熱し、座りをおこさせ、次に80℃で20分間加熱し練り製品をつくり、一晩冷蔵しておいた。翌日ケーシング袋の端を切り取り、輪切りにし (直径3.0cm, 巾1.0cm)官能検査の試料とした。

### 2.2.2 物理特性の測定をする場合

鮮魚マイワシは、表皮・骨・血合い肉を除き身を採取した。解凍タラすり身やマイワシ肉を、あらかじめ冷やしておいた肉ひき器とボールを使い、ミンチ状にした。魚肉50gに対して脱イオン蒸留水をタラ冷凍すり身には15ml(30%)、マイワシすり身に5ml(10%)、種々の塩をタラ冷凍すり身には0.45 M、マイワシすり身には0.67Mになるように加え、前述のようにスピードカッターで1分50秒すった(4℃)。すりあがったすり身をケーシング袋 (直径3cm) につめ、加熱して練り製品を作り一夜冷蔵しておいた。翌日ケーシング袋の端を切り取り、輪切り (直径3.0cm×高さ1.6cm) にし、物理特性の測定に供した。

## 2.3 官能検査の方法と解析

### 2.3.1 官能検査項目と配点

練り製品の食味特性を知るため、硬さ、歯ごたえ、弾力、粘り、きめ、塩から味、総合評価について、7段階評点法 (+3:非常によい又はある、+2:少しよい又はある、+1:ややよい又はある、0:普通、-1:やや悪い又ははない、-2:少し悪い又ははない、-3:非常に悪い又ははない) で官能検査を実施した。また、嗜好評価としては順位法を用いた。

### 2.3.2 パネル

名古屋女子大学家政学部4年生と調理学関係教員15名をパネルとした。

### 2.3.3 官能検査の方法

前日作製し一夜冷蔵したタラすり身練り製品を白色の皿にのせ官能検査を行った。試料と試料の間は水で口をすすいだ。

### 2.3.4 検査データの処理

官能検査により得られたデータは、二元配置分散分析により解析した。又、順位法で得られたデータは、クレーマー検定で解析した。

## 2.4 物理特性 (破断応力) の測定

測定には、山電製レオメーター（RE-3305型）を用いた。測定条件は、タラすり身練り製品では直径 3.0mm、マイワシすり身練り製品では直径 8.0mmの円柱プランジャーを用い、プランジャーの移動スピードは、1.0mm/sec（下向方）にセットした。種々の塩を添加して作ったすり身製品について6～7回測定し、この操作を少なくとも2回繰り返し（計12～14回）、その平均値をとった。

## 2.5 ヌクレオチド及び関連化合物の抽出と定量

### 2.5.1 ヌクレオチド類及び関連化合物の抽出

食塩添加及び食塩無添加魚肉すり身を、20gずつ冷却した乳鉢に入れ、乳棒で3分間（同一人物）すり3.0gずつポリエチレンフィルムで包み、プラスチック容器に入れ密閉し、冷蔵庫（4℃）に保存した。この試料3.0gを30mlの10%過塩素酸と共に、氷冷しつつガラスホモジナイザーで、固形分がなくなるまで磨砕し、5N KOH溶液でpHを6.4～6.6に調整し、脱イオン蒸留水で全量を100mlにメスアップした。液を遠沈管（1.5ml）に小分けし、生じた沈澱を、遠心分離（14,000r.p.m., 15分, 4℃）で除去し、上清液を冷凍保存した。

### 2.5.2 ヌクレオチド類及び関連化合物の定量と分析

冷凍保存しておいた抽出試料を、タラ抽出液はそのまま、マイワシ抽出液は、0.1M  $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-CH}_3\text{CN}$ 溶液で6倍に希釈し、ミリポアフィルターで濾過した。標準溶液及び試料溶液をマイクロシリンジで10  $\mu\text{l}$ とり、下記の分析条件を用いて、高速液体クロマトグラフィーで分析した。機械：TOSOH HLC-803D、カラム：ODS-80TM（4.6×250mm）、溶媒：0.1M

$\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-CH}_3\text{CN}$ （98:2, v/v）、流速：0.8ml/min、温度：25℃、検出器：TOSOH UV-8000、検出波長：260 nm。

## 2.6 粗酵素の抽出

冷した鮮魚から背肉30gを採取し、冷脱イオン蒸留水90mlとともにホモブレンダーで磨砕し、遠心分離（9,000 rpm, 15分間）後、上清液を30倍以上の0.01 M トリス-HCl緩衝液（pH 7.5）に対して2.5日間透析を行った。その間透析外液を5回交換した。プリンヌクレオシドホスホリラーゼ活性を測定する場合は、透析外液を30 mMメルカプトエタノールを含む2.5 mM トリスアセテート緩衝液（pH 7.5）とし、1.5日間透析を行った。

## 2.7 酵素活性の測定

2.7.1 5'-ヌクレオチダーゼ活性：20 mM トリス-HCl緩衝液（pH 7.5）1.5 ml中でIMP（1.0 nmol）を基質にして25℃で一定時間酵素反応をさせた。8% TCA 2.0 mlを加えて反応を止め、遠心分離で除タンパクをして、上清中の無機リン量をモリブデン青比色法で定量し、酵素活性を求めた。

2.7.2 プリンヌクレオシドホスホリラーゼ活性：33 mM リン酸カリ緩衝液（pH 7.5）1.5 ml中でHxR（0.5  $\mu\text{mol}$ ）を基質にして38℃で30分間反応させ、熱湯に入れ（10分間）反応を止めた。沈澱を除去し、上清をミリポアフィルター（0.45  $\mu\text{m}$ ）に通し、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）を用いて基質のHxRと生成物Hxを分離し、各々のピーク面積からHxRとHxを定

量し、酵素活性を求めた。HPLCの分析条件：機械 TOSOH HLC-803D、カラム：TOSOH-80 TM(4.0×250 mm)、溶媒：0.1 M NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>CN(98:2, v/v)、流速：0.8 ml/min、検出器：TOSOH UV-8000、検出波長：260 nm

## 2.8 タンパク質の定量

バイオラッド社のタンパク質定量用試薬を用い、子牛血清アルブミンを標準タンパク質として、595 nmの吸光度からタンパク質量を求めた。

## 3. 研究結果及び考察

### 3.1 魚肉練り製品の品質に及ぼす塩類の影響

#### 3.1.1 タラ練り製品の食味特性（官能検査）

練り製品の「硬さ」についてみると、食塩No.3添加物が硬い(+2, 13)、食塩No.2とNo.1添加物は少し硬い(+1.66と+1.33)、KCl添加物は普通(+0.2)、食塩無添加物は少し軟らかい(-1.6)となった。「歯ごたえ」についてみると、食塩No.3, No.2, No.1添加物はやや歯ごたえがある(各々+1.73, +1.6, +1.4)、KCl添加物はやや歯ごたえがない(-0.33)、食塩無添加物は少し歯ごたえがない(-2.13)結果であった。「弾力」についてみると、食塩No.3, No.2, No.1添加物は少し弾力がある(各々+1.73, +1.6, +1.53)、KCl添加物はややぼそぼそしている(-0.33)、食塩無添加物は少しぼそぼそしている(-1.93)の結果となった。「粘り」は、食塩No.1, No.2, No.3添加物は普通(+0.33, +0.26, +0.26)、KCl添加物はやや粘りが無い(-0.4)、食塩無添加物は少し粘りが無い(-1.13)となった。「味」についてみると、食塩No.1, No.2, No.3添加物はやや良い評価(各々 +1.4, +1.33, +1.26)であった。食塩無添加物は少し味が悪い(-2.06)、KCl添加物は非常に味が悪い(-2.86)となった。「きめ」も、食塩No.3, No.2, No.1添加物がやや良く(各々+1.00, +0.86, +0.44)、KCl添加物(-0.66)、食塩無添加物(-0.66)でやや粗いの順であった。「塩からみ」は食塩No.1, No.2, No.3添加物がやや塩からい(各々+1.26, +1.20, +1.06)、KCl添加物はややうすい(-1.13)、食塩無添加物は少しうすい(-2.53)となった。「総合評価」についてみると、食塩No.1, No.2, No.3添加物でやや良い(各々 +1.26, +1.06, +1.26)、KCl添加物(-2.53)、食塩無添加物(-2.6)でやや悪いとなった。これらの検査項目について二元配置分散分析で解析した結果、食塩無添加物、食塩No.1, No.2, No.3, KCl添加物の間には1%の危険率で有意差は認められたが、食塩No.1, No.2, No.3添加物の間には5%の危険率でも有意差は認められなかった(Fig.1)。嗜好評価の結果は、食塩No.1, No.2, No.3添加物の間に顕著な差は認められなかった。好みの順位をクレーマー検定で解析した結果、食塩No.1, No.2 No.3添加物が有意によく好まれた(P<0.05)。KCl添加物は、味が悪かったため好まれなかった。

#### 3.1.2 すり身練り製品の物理特性（破断応力）

### 1) タラすり身加工品の破断応力に及ぼす塩類の影響

Figure 2に示すように、食塩無添加物の破断応力の値は $1.91 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ であった。食塩No.1添加物  $4.88 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ 、食塩No.2添加物 $4.65 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ 、食塩No.3添加物  $4.14 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ となり、食塩添加物の破断応力は、食塩無添加物の2.2~2.5倍大きくなった。従って、食塩を添加すると魚肉タンパク質のアクチンとミオシンが、複雑な構造でからみ合い、加熱すると弾力のあるゲルが形成されることが確認できた。しかし、食塩No.1添加物より食塩No.2, No.3添加物の破断応力が小さかったので、食塩No.2, No.3に含まれている微量塩類の役割について検討した。

まず、無機陽イオンの影響を知るために、NaCl、KCl、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$ 添加物について、食塩無添加物と比較した。Figure.2に示すように、NaCl添加物の破断応力の値が最も大きく  $4.66 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ （無添加物の値の2.4倍）であった。KCl添加物  $4.21 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ （2.2倍）、 $\text{MgCl}_2$ 添加物  $0.98 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ （0.5倍）、 $\text{CaCl}_2$ 添加物  $0.90 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ （0.4倍）となった。以上の実験は塩のモル濃度を等しくして添加したため、 $\text{CaCl}_2$  ( $\text{Ca}^{++}$ )や $\text{MgCl}_2$  ( $\text{Mg}^{++}$ )のイオン強度が倍になっている。そのため、アクチンやミオシンをゲル化させる以上にタンパク質を塩変性させた可能性もあるので、添加する塩のイオン強度を等しくして、 $\text{CaCl}_2$  (0.0225M),  $\text{MgCl}_2$  (0.225M), NaCl (0.45M), KCl (0.45M)、すり身加工品をつくり破断応力を測定した (Fig. 3A)。食塩無添加物の破断応力が $1.52 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ であるのに対し、NaCl添加物の値は最も大きく  $4.89 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ （無添加物の3.2倍）で、KCl添加物 $3.12 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ （2.1倍）、 $\text{CaCl}_2$ 添加物  $1.66 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ （1.1倍）、 $\text{MgCl}_2$ 添加物  $1.60 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ （1.1倍）であった。次に、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ の添加量をかえて練り製品をつくり、塩濃度と破断応力の関係を調べた (Fig. 4)。 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ を0.45M添加して練り製品を作ると食塩無添加物より破断応力は小さくなったが、塩濃度を0.225M, 0.015Mと低くするにしたがって破断応力は増大し、0.015Mを添加した物の値が最も大きかった。このことから、 $\text{CaCl}_2$ や $\text{MgCl}_2$ は、低い濃度で練り製品の破断応力を増大させることがわかった。

以上の結果、 $\text{CaCl}_2$ や $\text{MgCl}_2$ の0.45M添加練り製品で塩無添加物より破断応力が小さかったのは、塩濃度が高すぎたためアクチンやミオシンをゲル化させる以上に塩変性させてしまったと考えられる。NaCl添加物については、食塩濃度0.5~1Mで足の強さが最大になることが報告されているが、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 添加物では、もっと低い塩濃度(0.015M)で破断応力が最大になったので、塩の種類によってアクトミオシンゲルを形成する塩の至適濃度が異なることが示唆された。

次に、無機陰イオンの影響を知るために、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.225M), NaCl,  $\text{NaNO}_3$ , NaI, NaSCN,  $\text{NaHCO}_3$  (0.45M)を添加して練り製品を作り、破断応力を測定した (Fig. 3B)。食塩無添加物 ( $1.59 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ )と比較すると、NaCl添加物の破断応力の値は $4.65 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ （無添加物の値の2.9倍）で最も大きかった。 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 添加物  $3.14 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ （1.9倍）、 $\text{NaNO}_3$ 添加物  $3.09 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ （1.9倍）、 $\text{NaHCO}_3$ 添加物  $2.84 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ （1.7倍）、NaI添加物  $1.24 \times$

$10^6 \text{ dyn/cm}^2$  (0.7倍)、NaSCN 添加物  $0.99 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$  (0.6倍)の順に小さくなった。食塩No.1添加物に比較して食塩No.2, No.3添加物の破断応力が小さかった原因は、食塩No.2, No.3にK, Ca, Mg,  $\text{SO}_4$ イオンの含有量が多いためであると考えられる。

## 2) マイワシすり身加工品の破断応力に及ぼす塩類の影響

Figure 2に示すように食塩無添加物の破断応力の値は $0.89 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ であった。食塩No.1 添加物  $1.55 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ 、食塩No.2 添加物  $1.41 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ 、食塩No.3 添加物  $1.22 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ となり、食塩添加物の破断応力は、食塩無添加物の値の1.3~1.7倍大きかった。また、タラすり身練り製品に比べて、マイワシすり身練り製品の破断応力は小さかった。これは、マイワシには油が多いので座りにくく、足の強い加熱ゲルができにくいためと思われる。

次に、無機陽イオンの影響を調べた。NaCl添加物の破断応力の値が最も大きく $1.19 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$  (無添加物の1.3倍)、KCl添加物  $1.18 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$  (1.3倍)、 $\text{MgCl}_2$ 添加物  $0.88 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$  (0.9倍)、 $\text{CaCl}_2$ 添加物  $0.82 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$  (0.9倍)の順となった。これらの塩の添加効果は、タラすり身練り製品の結果と類似していた。

以上の結果から、タンパク質相互の疎水結合を増強するイオンの方が、破断応力の大きい加熱ゲルを形成することが示唆された。

## 3.2 魚肉すり身冷蔵に伴うヌクレオチド類及び関連化合物の変化

### 3.2.1 タラ冷凍すり身貯蔵に伴うヌクレオチド類及び関連化合物の変化

魚肉中のATPは、死後急速にADPを経て、 $\text{AMP} \rightarrow \text{イノシン酸 (IMP)} \rightarrow \text{イノシン (HxR)} \rightarrow \text{ヒポキサンチン (Hx)}$ と分解されていく。したがって、これらの化合物の量比をHPLCで分離、定量することにより変化をみた。結果をFig 5. に示した。タラ冷凍すり身は、新鮮魚でないため、ヌクレオチド類がほとんど消失し、HxR又はHxが蓄積しているかと思われたが、ATP ( $0.279 \mu \text{ mol/g}$ )、ADP ( $0.269 \mu \text{ mol/g}$ )、AMP ( $0.409 \mu \text{ mol/g}$ )、IMP ( $0.276 \mu \text{ mol/g}$ )が存在していた。旨味成分であるIMP量に着目してみると、食塩無添加物は、冷蔵3日後で次の生成物HxRに分解されてしまうがNaCl添加物はむしろ増大し、冷蔵7日後でもIMPが $0.278 \mu \text{ mol/g}$ 残存していた。HxR量 ( $0.573 \mu \text{ mol/g}$ )は、食塩無添加物では、冷蔵7日後には全て次の生成物Hxに分解されてしまうが、NaCl添加物は冷蔵7日後でも  $0.304 \mu \text{ mol/g}$ であった。Hx量 ( $0.384 \mu \text{ mol/g}$ )は、食塩無添加物では徐々に増加し、冷蔵5日後に $0.876 \mu \text{ mol/g}$  (2.3倍)になった。NaCl添加物も増加傾向にあったが、冷蔵7日後でも $0.583 \mu \text{ mol/g}$ であった。ATP、ADPとAMPの合計量は、無添加物、NaCl添加物ともに徐々に減少したが、NaCl添加物のほうがむしろ減少が大きかった (Fig.6)。

食塩No.1, No.3を添加したすり身では、食塩無添加物と比較すると、IMPが冷蔵5日後まで存在し、HxRやHxへの分解が抑制された。IMP量をみると、冷蔵1日後で、食塩No.1添加物 $0.231 \mu \text{ mol/g}$ 、食塩No.3添加物 $0.157 \mu \text{ mol/g}$ 、食塩無添加物 $0.044 \mu \text{ mol/g}$ であった。食

塩No.1添加物に比較して食塩No.3添加物は、HxRからHxへの分解の抑制が小さかった(Fig. 7)。

次に、食塩No.3に含まれる無機イオンの影響をみるため、NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>の添加効果を比較してみた。すり身冷蔵に伴うIMP量の減少は、冷蔵1日後にはCaCl<sub>2</sub>添加で最も強く抑制された(0.319 μmol/g)。抑制の程度はCaCl<sub>2</sub> > MgCl<sub>2</sub> > NaCl > KClの順であった。冷蔵5日後になると、すべての試料でHxRからHxの分解が著しくおこった。NaCl添加物、CaCl<sub>2</sub>添加物は、HxRが残存しており、HxRからHxへの分解が抑制されたことが示唆されたが、KCl, MgCl<sub>2</sub>添加物では、冷蔵5日後でHxRは完全にHxに分解された。

以上の結果から、タラ冷凍すり身の場合、HxRからHxのステップよりIMPからHxRのステップの酵素が、塩類で強く抑制されると考えられる。<sup>6)</sup>

### 3.2.2 マイワシすり身貯蔵に伴うヌクレオチド類及び関連化合物の変化

マイワシすり身は新鮮魚から調製したので、体内に多くのIMP量が存在していた(0日 11.2 μmol/g、全ヌクレオチド量の86%)。IMP量に着目してみると、塩無添加物、NaCl添加物ともに、冷蔵9日後まではIMP量は徐々に減少していき、9~12日後までに急速に減少した(塩無添加物では51%に減少)が、NaCl添加物では、IMPの減少が抑制された(77%に減少)。HxR、Hx量の増加も同様に抑制されていた。マイワシすり身では、タラ冷凍すり身貯蔵中の変化ほど顕著な結果は得られなかった(Fig. 6)。

食塩No.1, No.2, No.3の添加効果を検討してみた(Fig. 8)。IMP量の減少が、食塩を添加することによって抑制された。最も抑制が強かったのは食塩No.1添加物で、次に食塩No.3, No.2添加物の順であった。

次に、無機イオンの影響を知るために、NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>の添加効果を比較してみた(Fig. 8)。冷蔵13日後の食塩無添加物(5.8 μmol/g)と比較して、IMP量の減少をみると、NaCl添加物で最も強く抑制されていた(9.69 μmol/g)。抑制の程度はNaCl > KCl > CaCl<sub>2</sub> > MgCl<sub>2</sub> の順であった。HxRからHxへの分解もすべての塩で抑制された。

以上の結果、マイワシすり身では、IMPからHxR及びHxRからHxへの変換がすべての塩類で顕著に抑制されることが示唆された。<sup>6)</sup>

## 3.3 5'-ヌクレオチダーゼの性質および塩類の影響

前項で述べたように、IMPのHxR及びHxへの分解が塩類で抑制される結果を得たので、その分解に関与する5'-ヌクレオチダーゼ及びプリンヌクレオシドホスホリラーゼをスケトウダラ及びシロギスから抽出し、これらの酵素活性に及ぼす塩類の影響を調べた。

### 3.3.1 至適pH

0.2 Mコハク酸緩衝液(pH 4.0~6.0)、0.2 Mマレイン酸緩衝液(pH 5.5~7.1)、0.2 Mトリス-HCl緩衝液(pH 7.0~8.9)、0.2 Mグリシン-NaOH緩衝液(pH 8.6~10.0)の4種類の緩衝液を用いて至適 pHを調べた。Fig. 9 に示すように、スケトウダラ酵素の場合、pH 6.0から

pH 7.2にかけて次第に活性が増大し、pH 8.0付近(トリス-HCl緩衝液)で強い活性がみられた。キス酵素もスケトウダラ酵素と同様にpH 6.0からpH 8.5にかけてpHが上昇するにつれて活性が増大し、pH 9.0付近で強い活性がみられた。以上の結果から、スケトウダラ・キス両酵素共に酵素の至適pHはアルカリ側にあり、また魚種により至適pHが若干異なることが示唆された。

### 3.3.2 酵素の安定性

Fig. 10 に示すようにスケトウダラ酵素を4℃で貯蔵した場合、1日後には抽出日の酵素活性の84.0%、2日後には51.9%に活性が落ちた。キス酵素の場合1日後には59.2%、2日後には56.6%に活性が落ちた。

0.5 M NaClの存在下で酵素反応させると、スケトウダラ酵素の場合、1日後には抽出日の酵素活性の35.9%、2日後には26.9%に活性が落ちた。キス酵素の場合は1日後には50.9%、2日後には41.7%に活性が落ちた。NaCl無添加と添加で反応させたものの酵素活性を比較してみると、スケトウダラ酵素の場合、NaCl添加で、0日33.9%、1日後57.3%、2日後48.1%の活性が阻害された。キス酵素の場合は、0日は38.1%、1日後35.7%、2日後26.3%の活性阻害であった。

以上の結果から、酵素液を4℃で保存すると、スケトウダラ、キス両酵素共に比較的不安定で、貯蔵中に酵素活性が低下していくことが示された。したがって、酵素抽出日に活性測定を完了することとした。また、NaClによる阻害の程度はスケトウダラ酵素では貯蔵時間が長いほど大きくなり、キス酵素では逆に阻害が減少した。

### 3.3.3 酵素反応速度と基質濃度の関係

基質(IMP)濃度(s)を上げるにつれて反応速度(v)は増大し、たて軸にv、よこ軸にsをとると、ミカエリスメンテン型のカーブになった。Lineweaver-Burkプロットをとると直線が得られ(Fig. 11)、スケトウダラ酵素のIMPに対するみかけのミカエリス定数(K<sub>m</sub>値)は0.83 mMでサーモンやマダラの酵素のIMPに対する見かけのK<sub>m</sub>値<sup>7)</sup>と類似している。キス酵素では0.18 mMであった。したがって、キス酵素がスケトウダラ酵素に比べてIMPに対する親和性が高いことが示唆された。

酵素活性に及ぼすNaClの影響をみたのがFig. 12 である。スケトウダラ・キス両酵素共にNaCl濃度が増すにつれて酵素活性の阻害の程度が増大した。NaClを添加して、Lineweaver-Burkプロットをとった結果、阻害の様式は不拮抗阻害であった(Fig. 11)。すなわちNaClが存在するとV<sub>max</sub>もK<sub>m</sub>値も減少した。阻害反応のLineweaver-Burkプロットの2次プロットからNaClに対するみかけのK<sub>i</sub>値を求めると、スケトウダラ酵素では0.38 M、キス酵素では0.36 Mであった。したがって、キス酵素やスケトウダラ酵素に対するNaClの阻害定数はほぼ等しいといえる。富岡、遠藤<sup>7, 8)</sup>はブリの酵素はNaClで拮抗的に阻害され、NaClのK<sub>i</sub>値は0.11 - 0.16 Mと報告しているので、魚種によってNaClの阻害様式が異なる可能性が考えられる。



### 3.3.4 種々の塩類による酵素活性の阻害

0.5 Mの食塩No.1、食塩No.2、食塩No.3、NaCl、KCl、MgCl<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>を酵素反応液に添加して酵素活性を調べ、その結果をFig. 13に示した。スケトウダラ酵素では、NaCl無添加の酵素活性が8.65 nmol/10 min/gであるのに対し、食塩No.1を添加すると、3.45 nmol/10 min/gとなり、食塩No.2で7.28 nmol/10 min/g、食塩No.3で7.56 nmol/10 min/gとなった。食塩No.1では活性が60%阻害されたが、食塩No.2、食塩No.3では13~15%しか阻害されなかった。食塩No.1より食塩No.2や食塩No.3による活性阻害が低いのは、これらの塩の中にKCl、MgCl<sub>2</sub>、MgSO<sub>4</sub>やCaSO<sub>4</sub>などが多く含まれているためであると推察された。そこで、食塩の中に含まれている個々の塩類の影響をみてみた。0.5 MのNaClを添加すると、酵素活性は4.12 nmol/10 min/gに阻害され、KClでは6.89 nmol/10 min/g、MgCl<sub>2</sub>では4.69 nmol/10 min/g、CaCl<sub>2</sub>では0.57 nmol/10 min/gとなった。0.5 M CaCl<sub>2</sub>の存在下で酵素活性が94%阻害され、最も阻害の程度が強かった。

キス酵素の活性は3.84 nmol/10 min/gであり、スケトウダラ酵素(8.65 nmol/10 min/g)に比べて低い値であった。食塩No.1を添加すると活性が1.95 nmol/10 min/gとなり、食塩No.2は2.47 nmol/10 min/g、食塩No.3は2.87 nmol/10 min/gとなり、食塩No.1、食塩No.2、食塩No.3添加による活性阻害の程度は26~50%で、スケトウダラ酵素ほど食塩No.1、食塩No.2と食塩No.3の阻害の程度に差はみられなかった。0.5 MのNaClを添加すると、酵素活性は1.86 nmol/10 min/g、KClでは7.58 nmol/10 min/g、MgCl<sub>2</sub>では2.20 nmol/10 min/g、CaCl<sub>2</sub>では0.46 nmol/10 min/gとなった。スケトウダラ酵素の場合と同様、CaCl<sub>2</sub>による酵素活性の阻害が88%と最も強く、阻害の程度も類似していた。

5'-ヌクレオチダーゼのタンパク質 mg当たりの活性に対して種々の塩類の添加効果を比較してみたが(Fig. 13 右)、スケトウダラ、キス両酵素共に、すべての塩によって阻害され、阻害の程度はCaCl<sub>2</sub>による阻害が最も強く、次に食塩No.1、NaCl、MgCl<sub>2</sub>が続き、食塩No.2、食塩No.3、KClでは弱かった。

## 3.4 プリンヌクレオシドホスホリラーゼの性質および塩類の影響

### 3.4.1 酵素活性の測定条件の決定

キサンチンオキシダーゼとカップルさせて293 nmの吸光度の変化を追跡して、生成されるHxを定量する方法の操作は簡単であるが酵素量を増やしたり、NaCl濃度を高くすると反応液中ににごりが生じ、吸光度を増加するため、正確な測定値が得られなかった。そこで、操作は複雑であるが、HPLCでHxRとHxを分離し正確にHxR量とHx量を測定することができる方法を用いて以下の実験結果を得た。また、緩衝液によって酵素活性に違いがあるかどうかを検討するために、リン酸カリ緩衝液(pH 7.5)とトリス-HCl緩衝液(pH7.5)を用いて酵素活性を比較した。リン酸カリ緩衝液を用いた場合の酵素活性は76.0 nmol/10 min/gであったのに対して、トリス-HCl緩衝液を用いた場合は13.3 nmol/10 min/gであり、リン酸カリ

緩衝液で高い酵素活性が得られたため、リン酸カリ緩衝液を使用した。また、酵素量(100  $\mu$ l~850  $\mu$ l)、反応時間(0分~60分)が増すにつれて酵素活性は直線的に増大した。

#### 3.4.2 酵素反応速度と基質濃度の関係

Figure 14 に示すように、Lineweaver-Burkプロットをとると直線が得られた。スケトウダラ酵素のHxRに対する見かけの $K_m$ 値は0.20 mMであり、キス酵素では0.10 mMであった。このことから、タラ酵素に比べて、キス酵素の方がHxRに対する基質親和性が高いことが示唆された。Fig. 15 にNaCl無添加の酵素活性(スケトウダラ 67.0 nmol/10 min/g、キス 88.6 nmol/10min/g)を100%とし、NaClを添加した場合の相対活性を示した。スケトウダラ酵素の場合、NaClによりほとんど活性は阻害されず、1 M NaClの存在下でも10%阻害であった。一方、キス酵素の場合は、NaCl濃度が上昇するにつれて徐々に阻害の程度も増大し、0.5 M NaCl存在下で活性が20%阻害され、それ以上濃度を増しても阻害の程度は大きくならず一定であった。NaClの存在下でLineweaver-Burkプロットをとってみると、阻害の様式は非拮抗阻害であった。また、NaClに対する $K_i$ 値は1.0 Mであった。この結果から、NaClがプリンヌクレオシドホスホリラーゼの活性部位以外のところに結合し、HxRと酵素の結合を妨げ、酵素反応を阻害すると考えられる。

#### 3.4.3 種々の塩類による酵素活性の阻害

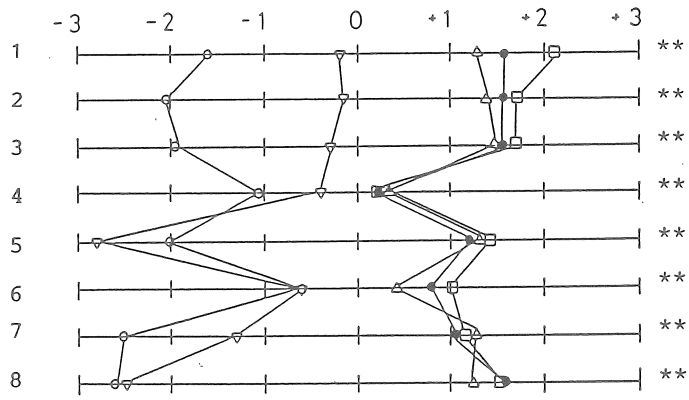
NaClによって酵素活性が阻害されたので、酵素活性に及ぼす他の塩類の影響を調べた。その結果(Fig.16)、スケトウダラ酵素ではNaCl無添加の酵素活性が76.0 nmol/10 min/gであり、食塩No.1を添加すると69.0 nmol/10 min/g、食塩No.2では117.0 nmol/10 min/g食塩No.3では81.9 nmol/10 min/g、 $CaCl_2$ では125.0 nmol/10 min/gで、食塩No.1では10%ほどの阻害があったが、食塩No.2、食塩No.3、 $CaCl_2$ では促進傾向がみられた。NaCl添加では67.2 nmol/10 min/g、KClでは48.8 nmol/10 min/g、 $MgCl_2$ では36.0 nmol/10 min/gであり、NaCl添加で12%、KClで38%、 $MgCl_2$ では53%の活性阻害であった。食塩No.1とNaCl添加の酵素活性にほとんど差がみられなかったのは、食塩No.1とNaClの組成が類似しているためと思われる。

キス酵素ではNaCl無添加の酵素活性が88.6 nmol/10 min/gであった。食塩No.1添加では63.4 nmol/10 min/gとなり、食塩No.2では62.7 nmol/10 min/g、食塩No.3では64.9 nmol/10 min/gとなり阻害の程度は約30%であった。次に、食塩の中に含まれる個々の塩類の影響をみてみると、NaCl添加の酵素活性は51.2 nmol/10 min/g、KClでは53.7 nmol/10 min/g、 $MgCl_2$ では74.2 nmol/10 min/g、 $CaCl_2$ では62.7 nmol/10 min/gであった。酵素活性はNaClやKClで約40%阻害され、食塩No.1、食塩No.2、 $CaCl_2$ で30%阻害、 $MgCl_2$ で16%阻害であった。

次に、プリンヌクレオシドホスホリラーゼのタンパク質mg当たりの活性に対して種々の塩類の添加効果を比較してみたが(Fig. 16 右)、スケトウダラ・キス両酵素共に魚肉g当たりの活性で示した時の種々の塩による阻害の程度と大きくは変わらなかった。

#### 4. 引用文献

- 1)丹羽栄二、加納哲、中山照雄：日農化誌,60,279~285(1986)
- 2)E.Niwa,T.Nakayama and I.Hamada:日水誌,49,1763(1983)
- 3)E.Niwa,Y.Matsubara and I.Hamada:日水誌,48,667~670(1982)
- 4)丹羽栄二:日水誌,41,907~910(1975)
- 5)大羽和子、勝孝子、小野真知子:家政誌,42 1103~1108(1991)
- 6)大羽和子、丹羽栄二:日食工誌, 39,1007 - 1010(1992)
- 7)H. L. A. Tarr, L. J. Gardner and P. Ingram: J. Food Sci., 34, 637 - 640 (1969)
- 8)富岡和子、遠藤金次: 日水誌 54, 1947 - 1951 (1988)



1. Hardness 2. Resistance to the teeth 3. Elasticity  
 4. Stickiness 5. Taste 6. Smoothness of cut surface  
 7. Saltiness 8. Total evaluation

Fig. 1. Sensory evaluation of fish meat gels from frozen surimi of Walleye pollack containing various salts.

o, Control (without salt) fish meat gel; Δ, ●, □ and ▽, Fish meat gels containing salt 1, salt 2, salt 3 and KCl, respectively. Scores +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3 mean very good or strong, good or strong, slightly good or strong, ordinary, slightly bad or weak, bad or weak and very bad or weak, respectively.

\*\* , Significant by two dimensional analysis of variance,  $p < 0.01$ .

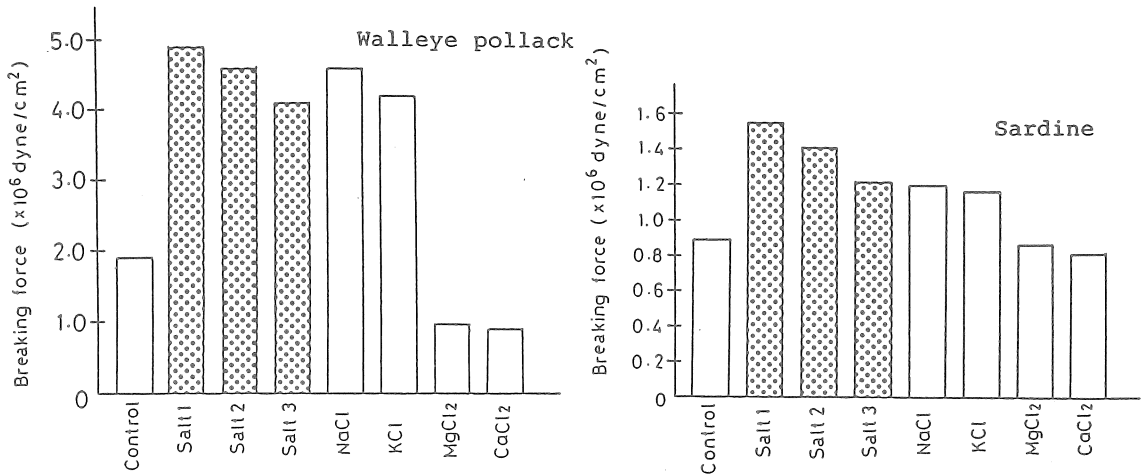


Fig. 2. Effect of salts on breaking force of fish meat gels.

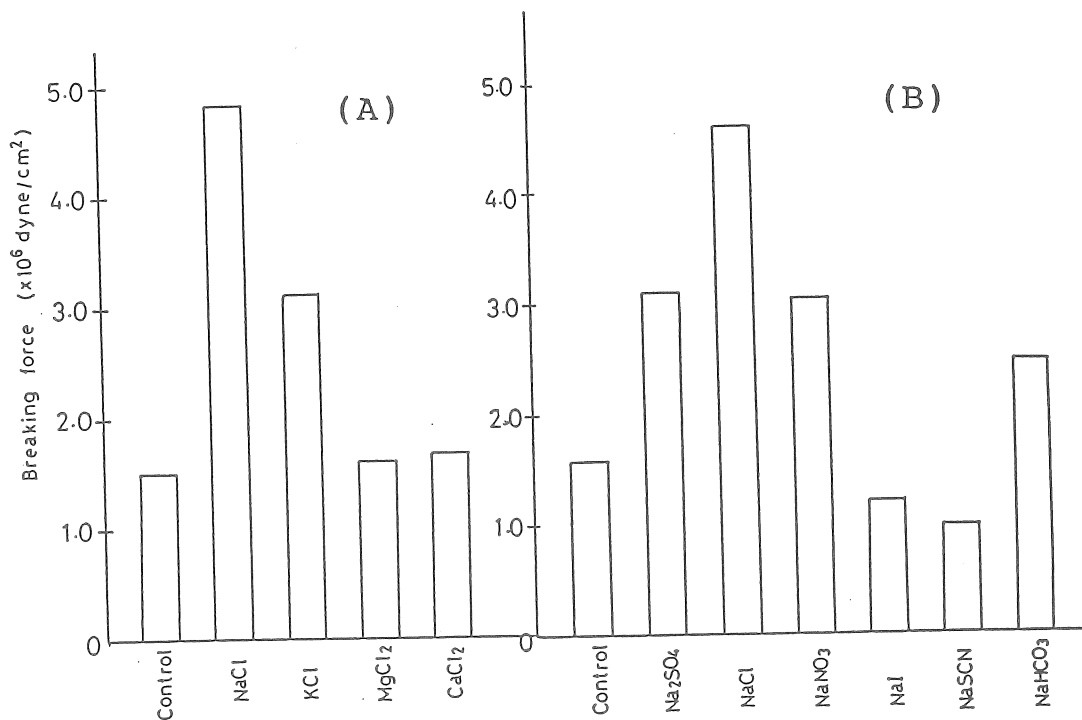


Fig.3. Effect of various cations (A) and anions (B) on breaking force of fish meat gel from frozen Walleye pollack surimi.

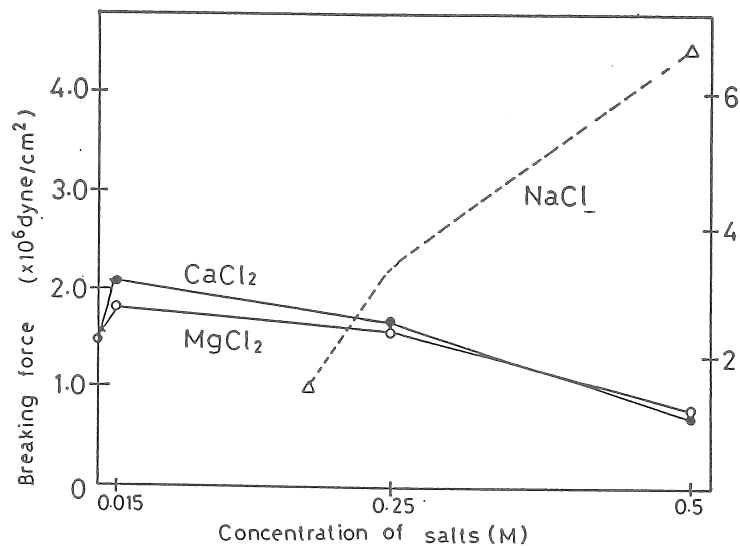


Fig.4. Effect of concentration of CaCl<sub>2</sub> and MgCl<sub>2</sub> added to the surimi on breaking force of fish meat gel from frozen Walleye pollack surimi.

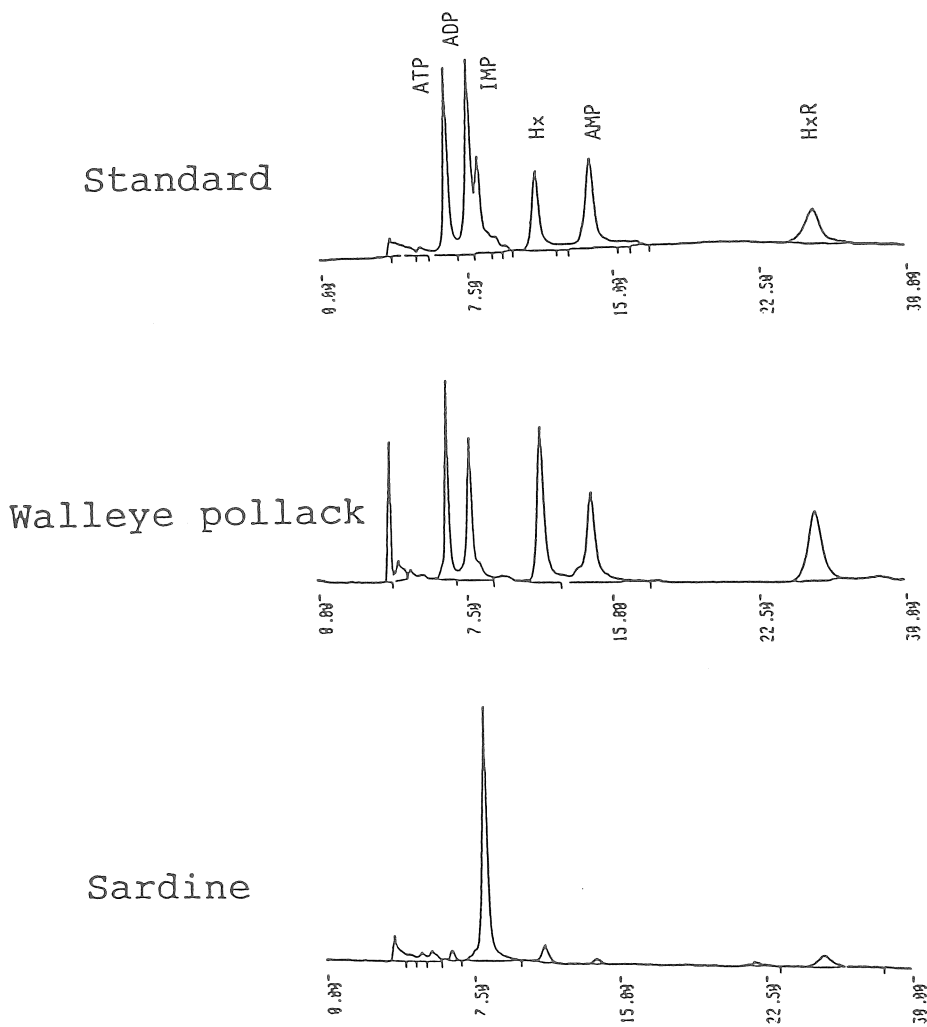


Fig. 5. HPLC chromatograms of nucleotides and related compounds in minced fish meats. Standard, Authentic compounds; Walleye pollack and Sardine, Extracts of thawed frozen Walleye pollack surimi and fresh Sardine meat, respectively.

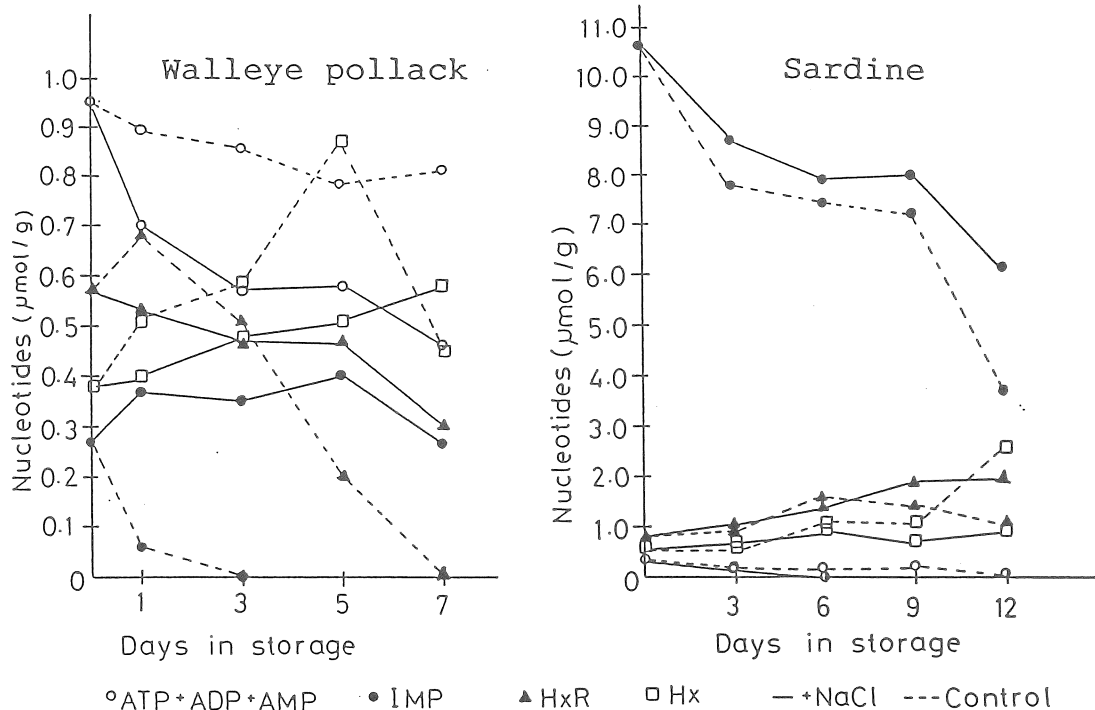


Fig. 6. Changes in contents of nucleotides and related compounds of minced fish meat during storage in refrigerator.

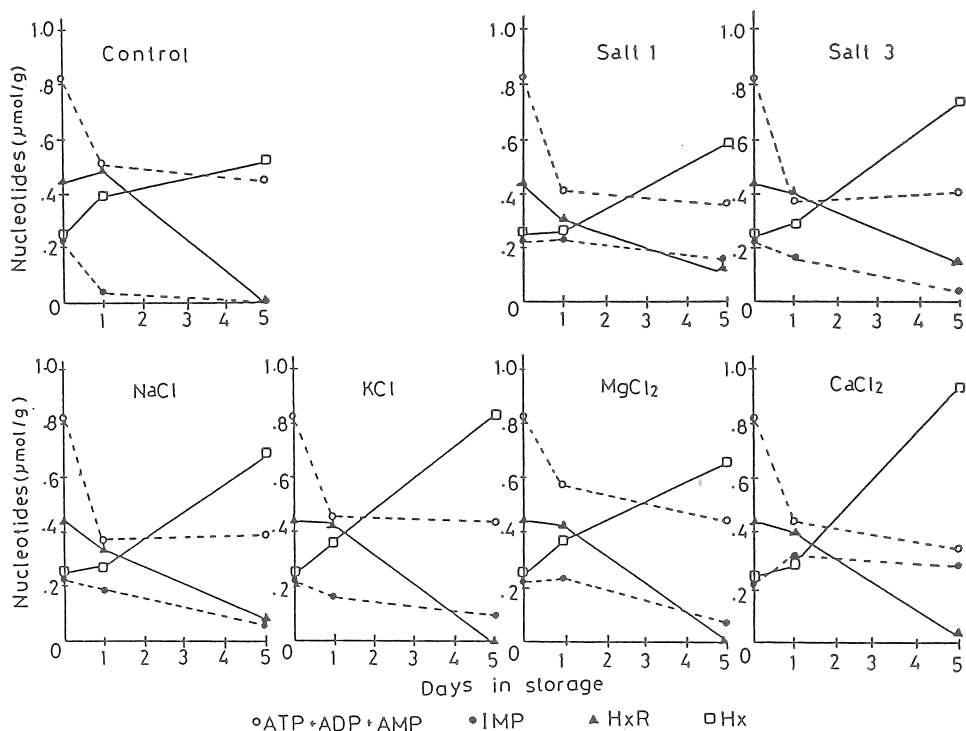


Fig. 7. Effect of salts on change in contents of nucleotides and related compounds of minced Walleye pollack meat during storage in refrigerator.

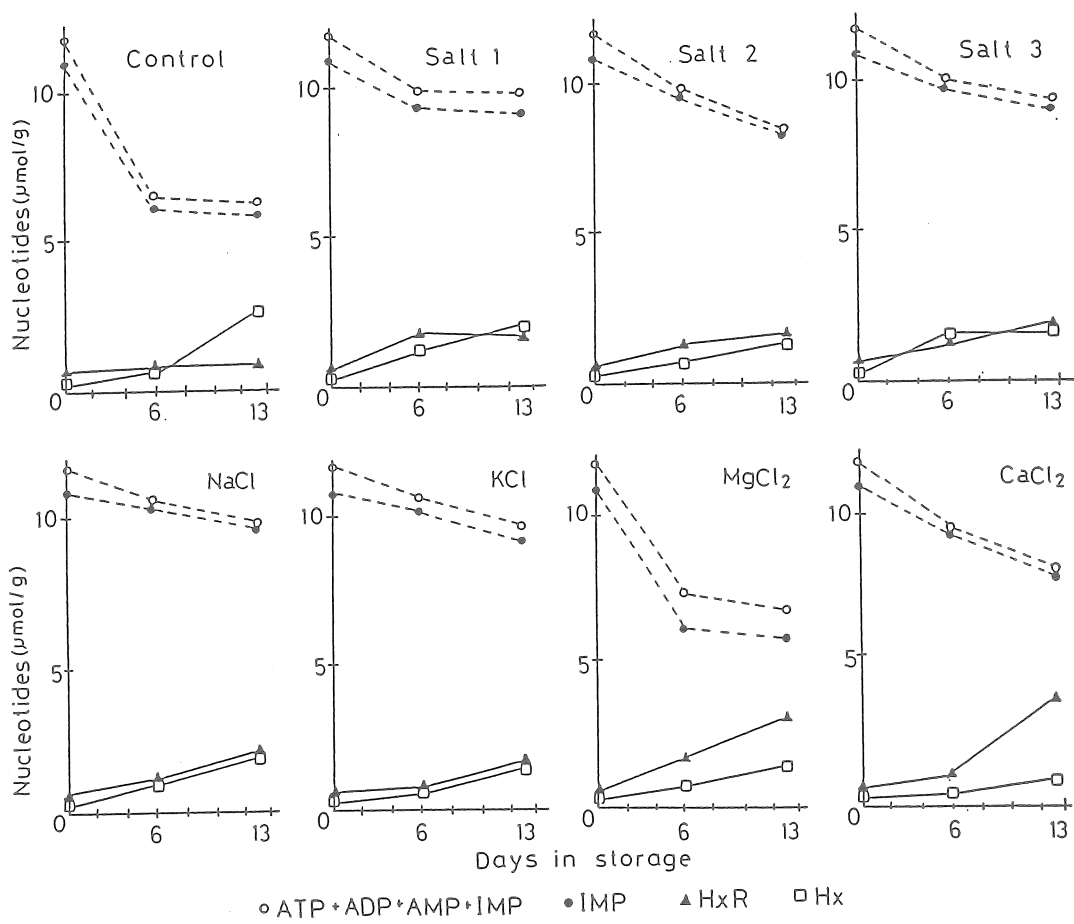


Fig. 8. Effect of salts on change in contents of nucleotides and related compounds of minced Sardine meat during storage in refrigerator.



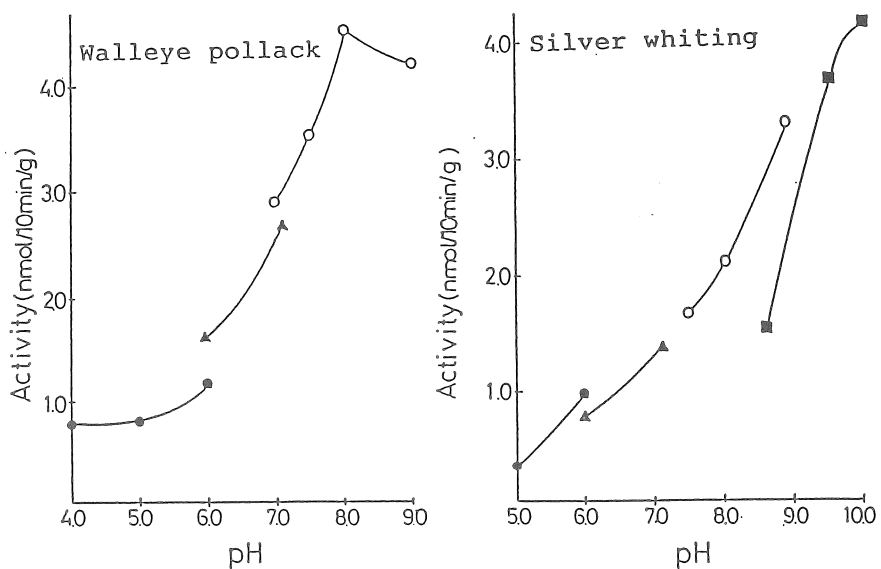


Fig. 9. Optimum pHs of 5'-nucleotidase from walleye pollack and silver whiting. ●, ▲, ○ and ■ : Na-succinate buffer (pH 4.0 - 6.0) Na-maleate buffer (pH 5.5 - 7.1), Tris-HCl buffer (pH 7.0 - 8.9) and glycine-NaOH buffer (pH 8.6 - 10.0) were used, respectively.

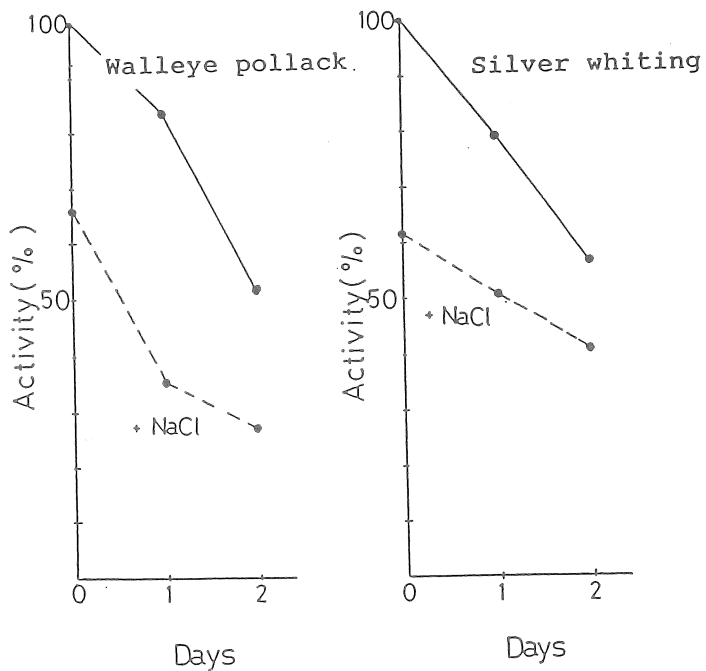


Fig. 10. Stability of 5'-nucleotidase from walleye pollack and silver whiting during cold storage.

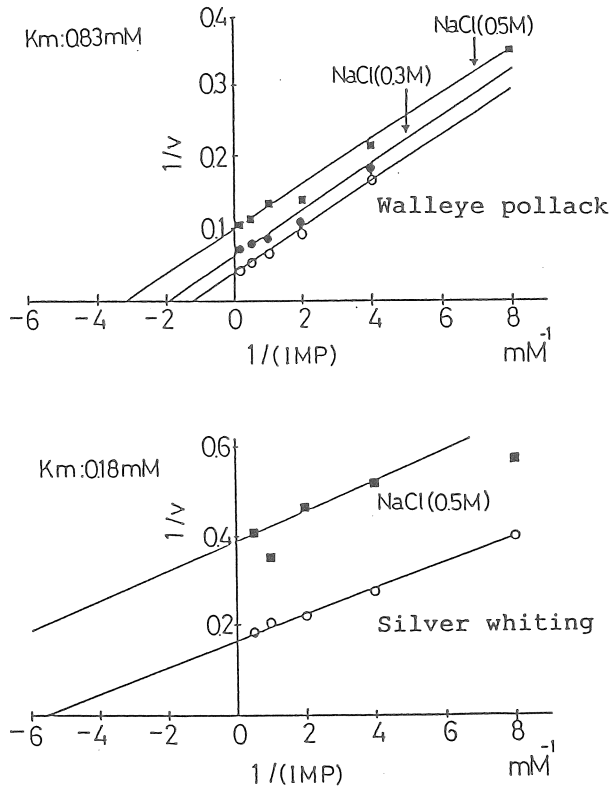


Fig. 11. Lineweaver-Burk plots of 5'-nucleotidase from walleye pollack and silver whiting in the absence (o) and presence (■) of NaCl. IMP was used as a substrate.

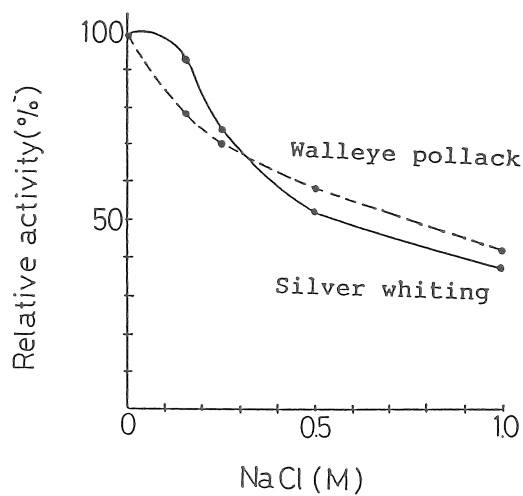


Fig. 12. Effect of NaCl on the activity of 5'-nucleotidase from walleye pollack and silver whiting.

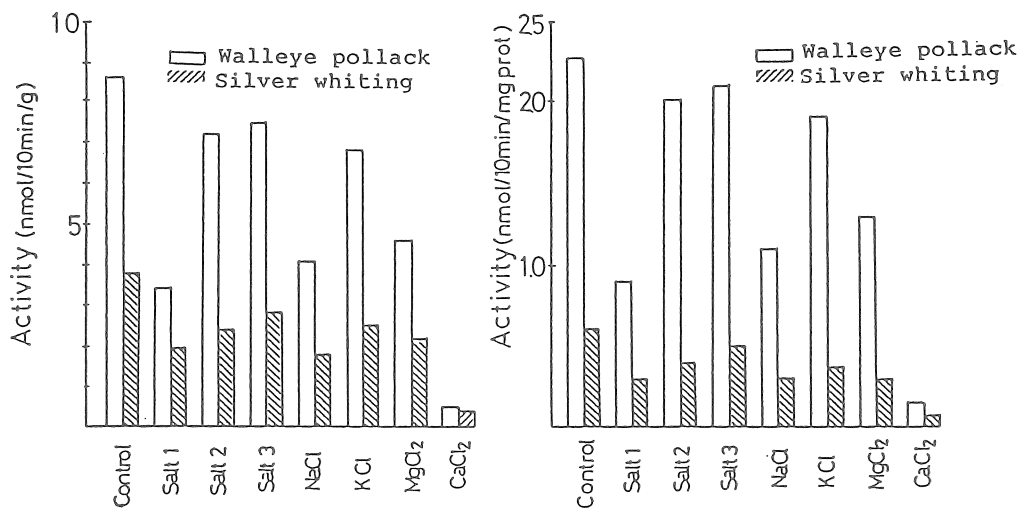


Fig. 13. Effect of various salts on the activity of 5'-nucleotidase from walleye pollack and silver whiting.

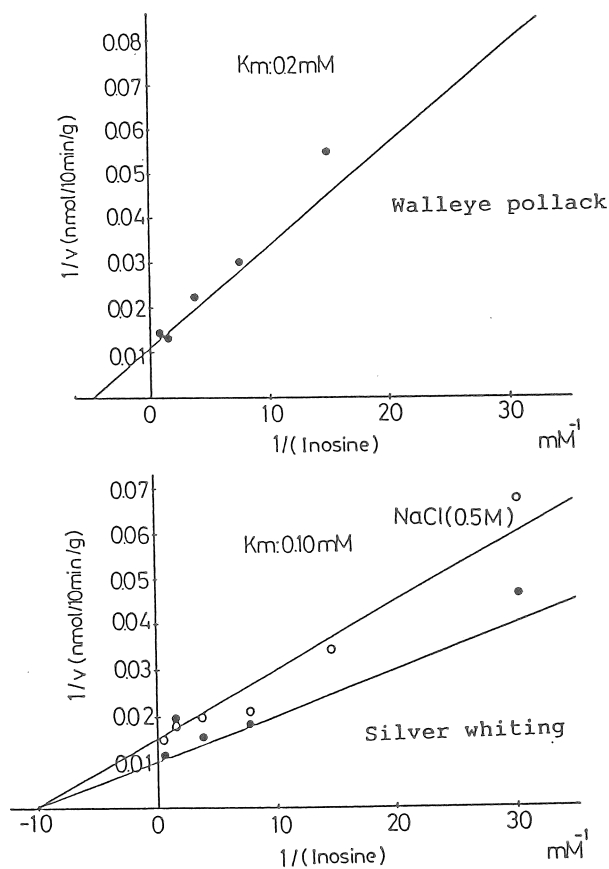


Fig. 14. Lineweaver-Burk plots of purine nucleoside phosphorylase from walleye pollack and silver whiting in the absence (o) and presence of 0.5 M NaCl (o).

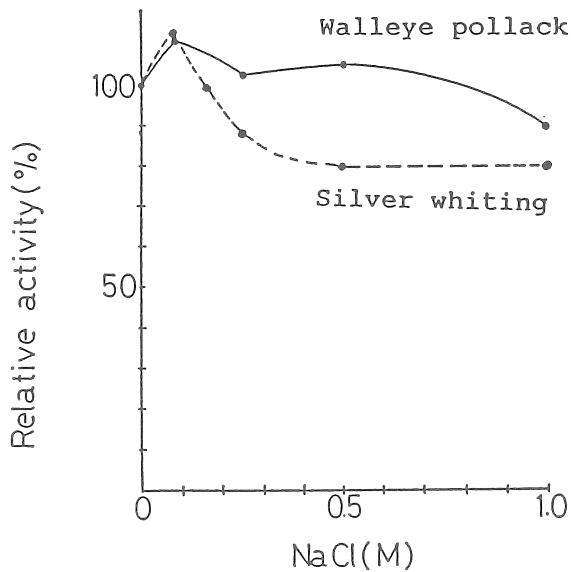


Fig. 15. Effect of NaCl on the activity of purine nucleoside phosphorylase from walleye pollack and silver whiting.

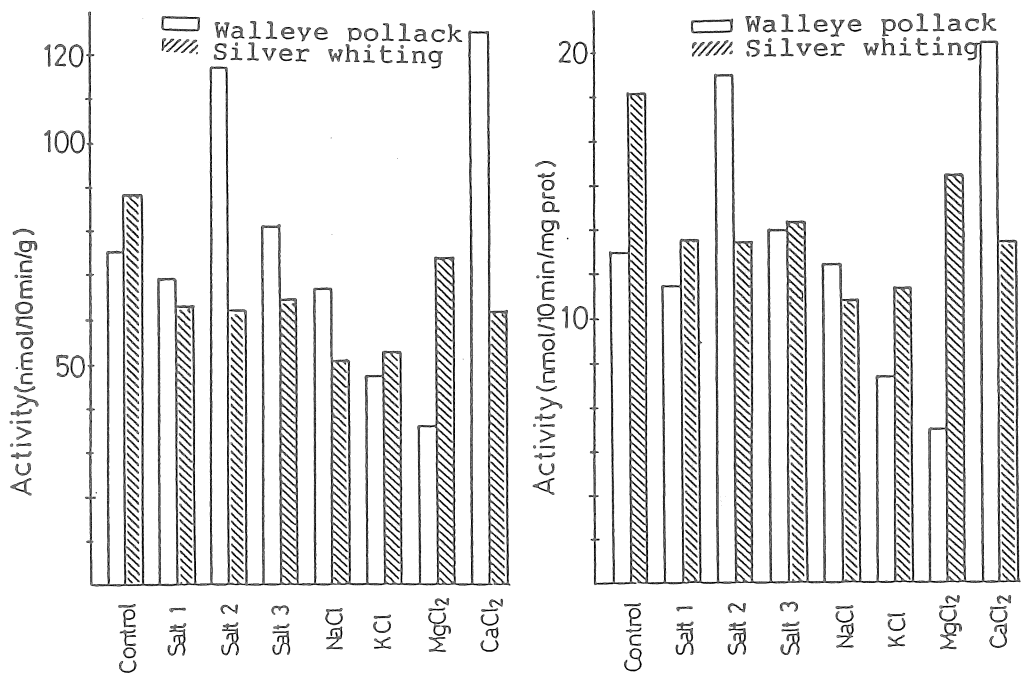


Fig. 16. Effect of various salts on the activity of purine nucleoside phosphorylase from walleye pollack and silver whiting.

# Effect of Salts on the Quality of Minced Fish Meat

Kazuko ÔBA and Eiji NIWA

Faculty of Home Economics, Nagoya Women's University and  
Faculty of Bioresources, Mie University

## Summary

The results of sensory evaluation of kamaboko prepared from the frozen surimi of walleye pollack indicated that the addition of Salt 1 (containing NaCl 99.6% and the other salts such as KCl, CaCl<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub> and MgSO<sub>4</sub> 0.4%), Salt 2 (NaCl 98.2%, the other salts 1.8%) and Salt 3 (NaCl 96.4%, the other salts 3.6%) to the surimi improved the quality of kamaboko ( $p < 0.01$ ), but that the addition of only KCl did not improve the quality.

Breaking force and breaking deformation of the kamaboko made from frozen surimi of walleye pollack and sardine meat increased by the addition of NaCl and the other salts. The effective orders of salts' cations and anions were  $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{I}^- > \text{SCN}^-$ , respectively, the order of lyotropic series.

Contents of adenine nucleotides such as ATP, ADP and AMP and of inosine 5'-monophosphate (IMP) in non-salted frozen surimi of walleye pollack and sardine meat drastically decreased during the storage in a refrigerator at 4 - 5°C. But the content of inosine (HxR) and that of hypoxanthine (Hx) in them increased under

the same condition. The degradation of IMP to HxR in the mince of walleye pollack and that of sardine in cold storage was inhibited by the addition of salts, NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub> and CaCl<sub>2</sub>. In the case of walleye pollack, these salts inhibited strongly the degradation from IMP to HxR. Contrarily, in the sardine mince the degradation from HxR to Hx was inhibited more strongly than that from IMP to HxR, since HxR was accumulated in the mince in cold storage.

Some properties of 5'-nucleotidase and purine nucleoside phosphorylase extracted from the white muscles of walleye pollack and silver whiting were demonstrated. Optimum pHs of 5'-nucleotidase from walleye pollack and silver whiting were 8.0 and 9.0, respectively. Apparent Km value for IMP of walleye pollack enzyme was 0.83 mM, and that of silver whiting enzymes was 0.18 mM. Both enzymes from walleye pollack and silver whiting were un-competitively inhibited by NaCl with the Ki values of 0.38 M and 0.36 M, respectively. CaCl<sub>2</sub> and KCl also inhibited the both enzyme activities. Appatent Km values for inosine of purine nucleoside phosphorylase from walleye pollack and silver whiting were 0.20 mM and 0.10 mM, respectively. The enzyme from walleye pollack was not inhibited by NaCl and the other salts such as KCl, CaCl<sub>2</sub> and MgCl<sub>2</sub>. However, the enzyme from silver whiting was noncompetitively inhibited by NaCl with the Ki value of 1.0 M.

# 漬物の味覚・発酵・変色に対する食塩の影響

前田安彦（宇都宮大学農学部）

## 1. 研究目的

漬物における食塩の働きは、細胞膜を破壊していわゆる漬かった状態にすること、塩の持つ味覚の利用、浸透圧により保存性を持たせること、の3つである。

そして漬物は正倉院文書に見られる古代から、この食塩により保存食品の地位を保ってきた。しかし昭和54年8月の公衆衛生審議会の栄養部会から「日本人の栄養所要量等」の改定に関する厚生大臣宛の答申で食塩過剰摂取の防止のための食塩摂取量は1人1日あたり10g以下が望ましいとの内容がもらわれて以来、漬物の減塩化が進み、さらに労働量の減少から高塩食品はのどを通らないということがそれを完全に定着させた。漬物の、保存食品から風味重視の嗜好食品への転換である。

このため漬物における食塩の考え方も変わり、浸透圧による保存という役割以外の効果を提唱した食塩が数多く市販されるようになってきた。①美味な食塩という立場でマグネシウム、カルシウム、カリウム、硫酸といった海水の夾雑物、すなわちにがりを加えたもの、もしくは同じ理由で輸入原塩を溶解、再結晶したもの。商品名として天塩、ほん塩、伯方の塩等。②健康上食塩のナトリウムが有害との考えから一部を鹹味を持つ他の物質と置き換えたもの。商品名として乳清ミネラル塩、パンソルト、低のう塩等がそれである。

そしてこれらが種々の漬物に使われて、それぞれの効能を記載し、製品差別化が図られている。

このうち乳清ミネラル塩については筆者の漬物にどう適用させるかの報告<sup>1)</sup>があるが、夾雑成分を含んだ食塩については橋本<sup>2) 3)</sup>、尾方<sup>4)</sup>の総説の他は一般解説書<sup>5)</sup>があるだけで実験的考察を加えた報告は皆無である。

本稿はこの実験の行われていない海水の夾雑物を含んだ食塩の漬物への影響をみたものである。尚、海水の夾雑物を含んだ食塩は市販に際し風味向上効果の他、種々の効果を述べているがこれらについても実験的裏付けがないので併せて検討することとした。

漬物に関係するものとして発酵熟成の促進、クロロフィル、アントシアンなど野菜色調の保持、漬物物性の向上、すなわちカリカリ梅漬けなどの硬度・良好な歯切れの維持、さらに食塩の野菜漬込み時の付着性、細胞への浸透性の良さによる水揚げり時間の短縮による品質の向上などが考えられる。この報告はこのなかから発酵漬物熟成中の乳酸生成への影響、クロロフィルの分解への影響、漬物の味覚への影響の3つを対象として実験を行った。

この実験に使用する食塩であるが、これらは明治以降の塩田製造の食塩、加圧式、真空

式の並塩、あるいは輸入天日塩、岩塩の分析値<sup>7)</sup>を参考にして日本たばこ産業海水研究所、あるいは研究室で共存成分を加えて調製したものおよびにがり添加、あるいは輸入岩塩をとがして再結晶した市販の「いわゆる自然塩」を使用した。

この「いわゆる自然塩」については日本たばこ産業では「ドライベースでみると自然塩、たばこ産業塩は塩の純度に差がなく主な違いは水分の違いにある」としてやや否定的である。加えて、たばこ産業塩はイオン交換膜を使って海水を濃縮し、さらに釜で煮詰める方法をとっており、イオン交換膜を通すため、海水に水銀やPCBの汚染があっても膜で除かれ、安全な食塩が提供されるとされている。Table 1に「いわゆる自然塩」とたばこ産業塩の成分を示す。

## 2. 漬物の乳酸発酵に与える影響

### 2-1. 研究方法

試験に使った調製塩はソルト・サイエンス研究財団が海水研究所に調製を依頼した共通試料食塩No.1、共通試料食塩No.2、共通試料食塩No.3の食塩、およびNo.4として研究室調製のNo.1にマグネシウム1%上乘せ ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ のMg0.5%、 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ のMg0.5%)の食塩の4種を用意した。No.4はマグネシウム塩を食塩と混ぜると相対的なNaCl含量が低下し、塩味が低くなるので、No.1を決まった添加量使用して、さらにマグネシウム塩を追加上乘せした。調製塩の成分組成をTable 2に示す。

酒の発酵の促進剤として硫酸マグネシウムが使われており、乳酸菌に対しても同様の効果があることが考えられる。漬物の乳酸発酵は主としてLactobacillus plantarumに負うところが大きく、その発酵程度を調べるにはサワークラウトを漬込み、滴定酸度の経時変化をみるのが正確かつ簡便である。

#### 2-1-1. 実験1

幅2mmに細刻したキャベツにその重量の2.5%の食塩を加え、強い力でもみながら混和し各2kgずつホーロー容器に押し付けるように漬ける。空気をできるだけ断つためにポリシートで表面を覆い4kgの重石をおく。

発酵が進んだならば揚がり水のサワークラウトジュースを採取し、その10mlを0.1N-水酸化ナトリウムで滴定、乳酸換算で含量を求めた。なおサワークラウトは盛夏は発酵が速すぎ、冬期は遅すぎて良い実験にはならない。実験1は5月11日に漬け込んだものである。

#### 2-1-2. 実験2

実験1はそれぞれの食塩で各1個の容器に漬けた。サワークラウトは漬込み時の押し付けるような漬け方の力のむら、またポリシートによる空気遮断のちょっとした差で発酵むらが出るように思われたので、実験2は食塩No.1、No.3、No.4を使い、それぞれ3容器を漬込み、個体差の出るのを防ぐ努力をした。キャベツ各2kg、食塩2.5%、0.1N-水酸化ナトリウム滴定後の乳酸換算は実験1と同様である。試験は10月29日に漬込みを行った。

### 2-2. 研究結果



実験1の結果をTable 3に示す。サワークラウトは発酵が順調に行くと乳酸換算で1.5%を示す。No.2の食塩が7日後に1.5%に達し、No.4も1.35%を示した。実験1の結果は予想に反してNo.2が高かったが各1検体の実験で発酵むらがあったともみられる。実験2として同一食塩各3検体に増やして行った結果をTable 4に示す。No.1、No.3、No.4とも漬込み35日後に乳酸換算1.0%に達した。やや実験時の温度が低かったためか1.5%には到達しなかった。

### 2-3. 考察

実験1は乳酸生成は順調にいったが漬込み方法のむらのチェックが行えなかったので結果は参考値と考えた。実験2は晩秋に実験を行ったので乳酸生成がやや遅かったが1%に到達した。各3検体の実験で漬込み35日目の値を平均すると（No.4の0.76を棄てる）No.1が0.98%、No.3が1.02%、No.4が1.04%で全く同様である。硫酸マグネシウムは酵母の成育は促進するといわれるが、今回の実験では共存成分は乳酸発酵を促進も阻害もしないと考えられる。

## 3. クロロフィルに対する影響

### 3-1. 研究方法

試験に使った調製塩は実験1に使用したNo.1、No.2、No.3、No.4と同一のものである。クロロフィルはヘムの中心にマグネシウムを持つので共存成分としてマグネシウムを持つ食塩は緑色保持に効果があるように感じる。

クロロフィルの定量法は種々あるが、漬菜の緑色保持をみる場合は変化すればマグネシウムを失いフェオフィチンとなって黄緑色を示すので、DIETRICH<sup>6)</sup>が凍結野菜の変色の測定に使用したクロロフィルのフェオフィチンへの変化に伴う可視部吸収スペクトルの変化を求める方法が分解の程度を知る最良の方法と思われた。なお、本法は変化率で表される。

#### 3-1-1. DIETRICHの測定法

方法はクロロフィル溶液と完全にフェオフィチンに変化した液のスペクトルの交点556nmの吸光度とフェオフィチン特有の吸収のある波長534nmの吸光度の比を完全なクロロフィル溶液、完全にフェオフィチンに変化させた溶液、および変化率を測定する試料溶液の3つの液について測定、計算、次式から変化率を算出する。

$$\text{フェオフィチンへの変化率} = \frac{R_x - R_0}{R_{100} - R_0} \times 100$$

$R_0$  : 完全クロロフィル溶液の吸光度比 (534nm/556nm)、

$R_{100}$  : 完全フェオフィチン化溶液の吸光度比、

$R_x$  = 試料抽出液の吸光度比

試料約5gに10%含水アセトン約40mlを加えホモジナイズし、100mlメスフラスコに濾過、さらに残滓を10%含水アセトンで繰り返し抽出し100mlに定容する。この液25mlに10%含水アセトン0.25mlを加えて完全クロロフィル溶液とする。一方、同じ液25mlに蓷酸飽和含水アセトン0.25mlを加え、約24時間静置してフェオフィチンに変化させ、両液の534

n mと556 n mの吸光度を測る。次に変化率を求める試料も上記と同様に抽出し、R xを求める。

### 3-1-2. 実験1. 油菜の緑色保持

油菜を各2 kg、No.1、No.2、No.3、No.4の食塩3%を使い漬込み、冷蔵庫に放置し7日目、28日目のフェオフィチンへの変化率を測定した。

### 3-1-3. 実験2. チンゲン菜の緑色保持

チンゲン菜各2 kgをNo.1、No.2、No.3、No.4の食塩3%を使い漬込み、冷蔵庫に放置し3日目、21日目のフェオフィチンへの変化率を測定した。

### 3-1-4. 実験3. 小松菜の緑色保持

漬込み方法の微妙な差異がクロロフィルのフェオフィチンへの変化率に影響を及ぼさないよう、すなわち個体差をなくすため、同一食塩について各3検体を漬け込んだ。使用食塩はNo.1、No.3、No.4、各検体は2 kg、食塩3%を使った。各検体は漬込み後、冷蔵庫に放置した。変化率は7日目、14日目、21日目、35日目に求めた。

## 3-2. 研究結果

### 3-2-1. 実験1

油菜におけるフェオフィチンへの変化率を求める式を示す。

$$\text{フェオフィチンへの変化率} = \frac{R x - 0.935}{1.345} \times 100$$

結果はTable 5の通り。7日目にはマグネシウムの含量の順にフェオフィチンへの分解が防がれているように見えるが、28日目には差異がなくなった。

### 3-2-2. 実験2

チンゲン菜におけるフェオフィチンへの変化率を求める式を示す。

$$\text{フェオフィチンへの変化率} = \frac{R x - 0.939}{1.291} \times 100$$

結果はTable 6の通り。3日目にはマグネシウムの効果があるようにみえるが、21日目には結果が逆転する。

### 3-2-3. 実験3

小松菜におけるフェオフィチンへの変化率を求める式を示す。

$$\text{フェオフィチンへの変化率} = \frac{R x - 0.954}{1.341} \times 100$$

結果はTable 7の通り。7日目の各3検体の平均をみるとNo.1、No.3、No.4とも差異はない。14日目にはNo.4がやや緑色保持の効果があるように見え、21日目にはNo.4の効果は、この場合に限れば強いようにも思われる。35日目は外観的にも黄緑色になり差異はなくなる。

## 3-3. 考察

現在の漬物は明るさ、注入液の清澄度など外観が大切である。とくにクロロフィルの保

持すなわち鮮やかな緑色は消費者の嗜好を満足させるようで、冷却漬込み、冷却調味液の注入、製品の冷却槽浸漬、発送容器への蓄冷剤の密封と4回の冷蔵工程が入る野沢菜漬はその美しい緑色ゆえに年間6万トンの生産（全漬物生産量の5%）に達し、産地長野県を全国第1位の漬物生産県にしている。また野沢菜漬と並んで日本3大漬漬といわれる広島菜漬、高菜漬は容器、小袋に充填後の冷凍によりこれも鮮やかな緑色を保ち消費を伸ばしている。

共存成分を異にする食塩がクロロフィルのフェオフィチンへの変化を抑えるならば、その価値は増大し、需要も増すであろう。今回の実験は漬込み後の冷蔵庫放置を行い現在の菜漬の製造・販売条件に近づけてみたが、その効果は判然とはしなかった。しかし、実験結果を細かく考察すると、菜漬の製造から冷蔵庫中の放置、そして市販に至る日数は普通は、冷蔵庫放置をしないので2～3日、冷蔵庫放置しても、多くて7日とみられるので、とくにマグネシウムを多含させたものにはかなりの効果があるという一連の結果は得られた。

#### 4. 漬物の味覚に与える影響—その1. 予備実験—

##### 4-1. 研究方法

##### 4-1-1. 実験1

茄子・白菜・胡瓜・大根にNo.1、No.2、No.3の食塩を各2%散布し塩漬、24時間後の官能検査を行った。官能検査のパネルは研究室員10名である。

##### 4-1-2. 実験2

茄子・白菜・胡瓜・大根の上記塩漬の1に対し、醤油6%、グルタミン酸ナトリウム（以下グル曹と略）1%、各食塩2%含有の調味液1を加え24時間放置した、いわゆる調味漬を製造、同様に官能検査を行った。

##### 4-1-3. 実験3

米ぬか1kgに水1130ml、これにNo.1、No.3、No.4の各食塩をそれぞれ190g（No.4はMgをさらに上乘せ）加え、よく混和し、3つのぬか床を作る。2回の捨て漬の後、1容器あたり350gの胡瓜・大根・カブを漬け、8時間後に官能検査を行った。ぬか床の水分55%、食塩8%で最良の条件とされているものである。

#### 4-2. 研究結果

4-2-1. 実験1 No.1に強い刺激的味覚を感じたものが多く、またNo.3が美味との回答が多かったが、有意差は見られなかった。

4-2-2. 実験2 No.1、No.2、No.3とも醤油とグル曹の旨味に影響され全く差が見られなかった。

4-2-3. 実験3 これもはっきりした差はみられなかったが、No.1はほとんどのパネルが強い刺激的味覚を感じ、No.4を美味と答えた。なおNo.4は1%のマグネシウムを含んでいるが、マグネシウムの苦味ありとの回答はなかった。

#### 4-3 考察

備前岡山ほん塩、赤穂天塩、愛媛伯方の塩とたばこ産業精製塩の4種を使い茄子浅漬、胡瓜浅漬、白菜漬、大根・胡瓜もみ漬、ぬか味噌漬の官能検査を行ったことがある。パネルは熟達した漬物工業の研究室員を使った。その結果、茄子浅漬、胡瓜・カブのぬか味噌漬は4者全く差異の判定不能、胡瓜浅漬で伯方の塩に特徴的苦味、白菜漬、大根・胡瓜もみ漬、大根ぬか味噌漬で精製塩のやや強い塩味、伯方の塩に旨味を含んだ強い苦味、ほん塩に風味を含む苦味、天塩に口あたり良く適度の苦味という判定を得ている。漬物研究を職業としているものでさえ、一部の漬物にわずかの差を見たのみであるので、今回の研究室員を使っての官能検査では差異の判定不能と予測したが全くその通りとなった。

なお茹で卵、トマトにおいてもこれら食塩の味覚効果ありと言われているが、上記のパネルを使って検討した結果、差異は見られなかった。

現在の漬物のほとんど全てが調味漬化しているので、調味をしない京都のすぐき漬、特注で製造する非調味の梅干の2つしかこれら食塩の味覚上の差異は期待できない。

## 5. 漬物の味覚に与える影響—その2. 訓練されたパネルによる実験—

その1の実験でこれら共存成分を含む食塩の漬物の味覚への影響を述べ、浅漬の一部に普通食塩と味覚の差はあるが、化学調味料を加えると全く差がみられないことを知った。

そこでこの味覚に及ぼす影響について、さらに慎重な判定結果を得るため、官能検査の訓練を経たパネルを使って漬物における味覚試験を行うこととした。

### 5-1. 研究方法

#### 5-1-1. 官能検査のパネル

味の素株式会社中央研究所の官能検査について訓練されたパネル20名によって鑑定を行った。1試験あたり20名、延べ180名のパネルがこの官能検査を行ったことになる。

#### 5-1-2. 実験材料

漬物の官能検査を行うには現在の市販漬物がどのような塩度・味覚成分から成るかを知って、試料製造を行う必要がある。

試料として、野菜の風味が主体となる漬物として白菜漬、野菜の風味と発酵産物の味の混ざった漬物として乾燥たくあん、そして塩蔵原料を使って脱塩、圧搾してつくる調味液の味の主体のしば漬の3点を調べることにした。

これらの市販品各10点を分析した結果が第8表、第9表、第10表である。

白菜漬の食塩は2.4%付近に中心があって、それぞれ化学調味料で調味されていた。乾燥たくあんは食塩4.3%付近に中心があってこれにおよそ砂糖10.7%、化学調味料700mg/100gが含まれていた。しば漬は傾向が2つあって化学調味料単用のものと、醤油と化学調味料併用のものであった。そして食塩はおよそ4.8%、酸0.9%、化学調味料は化学調味料単用のもので1.5%と多く、醤油併用のもので1%と少なかった。

味の素株式会社中央研究所の官能検査関係者によって今回のテストについての予備実験を行った結果、食塩は共通試料食塩No.1、共通試料食塩No.3、そして自然塩の3種を使い、

前回使用した共通試料食塩No.1にマグネシウム1%を上乗せしたものは判定が容易であってかつ味覚が悪いことから除いた。

また、白菜漬、乾燥たくあんとも化学調味料が入ると判定が難しく、乾燥たくあんではさらに甘味料の砂糖を入れると判定が複雑かつ困難になるので、この両者は食塩の単用の試料を使うことにした。

### 1) 漬物の製造

#### 白菜漬

食塩2.5%を目標に白菜20kgに対し食塩530gを散布し、食塩2.5%を含む差水を2ℓ加えて強い重石をした。16時間後に上下を入れ替え、48時間後に取り出し、2kgずつ小袋に包装し実験に供した。漬込みは冷蔵庫中で行い、小袋包装後も冷蔵庫貯蔵96時間で官能検査に供した。食塩は2.5%であった。1回の試験に各10kg、合計30kgの白菜漬を必要とした。なお白菜漬は葉の部分を実験に供した。

#### 乾燥たくあん

平成3年11月20日に第11表の配合で漬込み、水が揚がると直ちに5℃の冷蔵庫において貯蔵熟成したたくあんを5月10日に掘り出して実験に供した。食塩5.5%を目標にした配合で、現在の乾燥たくあんの主流である南九州の低温漬込みと全く同様に行い、最も美味といわれる5月出したたくあんの時期に合わせて官能検査を行った。

ただ、現在のたくあんは熟成後掘り出して化学調味料と砂糖を加えた調味液とともに漬けて風味増強と低塩化を図っているが、官能検査はこの調味をしなかったので低塩化が図れず、市販品より1.0%塩度の高い5.3%の塩度の試料となった。乾燥たくあんは塩度5%以下で漬込むと塩切れと異常発酵をおこす。

#### しば漬

輸入塩蔵胡瓜を切断、流水完全脱塩、压榨後、第12表の配合の調味液に浸した。浸漬後冷蔵庫に収納し復元させて4日後に小袋に分包した。

この試料は一般市販しば漬と同様の味覚を示す。成分は食塩4.5%、酸0.8%、化学調味料1.5%であった。

### 2) 使用した食塩

漬物製造に使用した食塩は共通試料食塩No.1 (A. 市販並塩相当の共存成分を含む)、共通試料食塩No.3 (B. 塩田並塩相当の共存成分の2倍量を含む)、および市販の自然塩 (C. 輸入原塩を溶解、再結晶化したもの) の3種を用いた。その成分値は第2表に示してある。

### 5-1-3. 官能検査の方法

各々の漬物について3試料のうち2試料を一対比較評価する方法をとった。

#### 1) Duo-Trio法による識別テスト

標準試料Sをおき、盲試料PおよびQと比較させ、P、QいずれがSと同じかを識別させた。この場合20名のパネルが17名以上識別できれば危険率1%で有意に識別されたこと

を意味し、15名以上識別できれば危険率5%で有意に識別されたことになる。

## 2) 2試料の比較評価

2つの試料について①色の好ましさ、②歯切れの好ましさ、③塩かどの強さ、④酸味の強さ、⑤苦味の強さ、⑥うま味の強さ、⑦まろやかさ、⑧総合評価の8項目を評価させた。

評価は0～+1.0、および0～-1.0の範囲で回答させ公式によって評価した。S<sup>2</sup>が5.99以上あればサンプル間に有意な差があるとみられる。

### 5-2. 研究結果および考察

#### 5-2-1 識別実験の結果

第13表に示すようにDuo-Trio法の識別実験では、乾燥たくあんのA:Bが20名中17名の正解で危険率1%で有意に識別され、白菜漬ではC:Aが20名中15名の正解で危険率5%で有意に識別された。また同じ白菜漬のA:Bは20名中14名の正解で識別される傾向にあった。しば漬は3試料とも識別されなかった。

#### 5-2-2 比較評価実験の結果

第14表に示すように、総合的な嗜好評価においては各試料間に有意な嗜好差は認められなかった。

総合的な嗜好評価以外の7項目の最小有意差法による検査結果は第15表、第16表、第17表の通りである。

白菜漬で酸味の強さでA>B、B<Cの有意差が、まろやかさでB>A、B>Cに有意差が認められたが、その他の項目は有意差がなかった。

乾燥たくあんでは全ての項目に有意差が認められず、しば漬も同様に全ての項目に有意差が認められなかった。

#### 5-2-3 考察

全体の実験を通じて共通試料食塩No.1、共通試料食塩No.3および市販の自然塩を使ってつくった漬物3種について、それぞれの食塩の味覚、色調、歯切れに対する影響はほとんどなく、白菜漬の一部試験を除いて全く識別が不可能であった。

白菜漬では共通試料食塩No.1(A)のpHが4.32、共通試料食塩No.3(B)のpHが4.45、市販自然塩(C)のpHが4.18と、漬込み後の冷蔵庫中での96時間の食塩平均浸透を目的とした熟成中に酸が生成し、pHの低い試料CがA・Bに比べ、またAがBに比べ酸味の強さ、および酸による葉緑素のファオフィチンへの変化による黄緑色化が悪く色の好ましさをpHの高い順にB、A、Cに並んだとみられる。また味のまろやかさをpHの高い、酸の少ないBが酸の多いA・Cに比べて有意差が見られたのも当然の結果である。

乾燥たくあんにおいて色の好ましさをAがBに、酸味の強さをCがAにごくわずかの差がみられるが、有意差にはならず、しば漬においては色の好ましさをAがCに、酸味の強さをCがAに、ごくわずかの差は見られるが、これも有意差とはならなかった。乾燥沢庵は食塩が市販品より食塩が高かったこと、しば漬は化学調味料の味付けがあったことで3つの食塩の差が消失したと考えられる。

共存成分を異にする食塩を使って漬物を製造し、食塩の差による品質の差異をみたが、今回はほとんど差がみられなかった。このことは識別試験の結果のうち、乾燥たくあんについて第1図、第2図、第3図のように図示してみると、その判定の線が全く一致していて区別がつかないことでも明らかである。

現代漬物は全て調味するので、食塩の違いが品質に現れることは少ないと結論づけられよう。

### 5-3. 謝辞

今回の漬物の官能検査にあたり、全力をあげて識別に協力された、味の素株式会社、官能検査の関係者の諸氏に厚く感謝申し上げます。

### 6. むすび

共存成分を異にする食塩の漬物に与える影響を見た。乳酸発酵漬物については、酒の発酵促進にマグネシウムが使われていることから漬物も同様の結果を予想したが、結果はほとんど影響なしと出た。クロロフィルの保持については現在の市販形態の漬込みから販売まで1週間のサイクルではかなりの効果が認められた。

味覚については信頼のおける訓練されたパネルを使って、共存成分の効果は全く認められなかった。このことは、研究室での官能検査、漬物工業の研究室員の「味覚の向上はない」との多くの発言を裏付けている。

### 【文献】

1. 前田安彦：乳清ミネラルバランス塩を使った漬物の開発、食品と開発 24(1) 65(1989)
2. 橋本壽夫：塩のある話、調理科学 23(2) 138(1990)
3. 橋本壽夫：特殊用塩の現状と将来、食品化学新聞1280号(1989)
4. 尾方 昇：食塩の機能性と用途開発の現状、フードケミカル No.62, 59(1990)
5. 松本永光：塩屋さんが書いた塩の本、三水社(1990)
6. 日本食品工学会編：食品分析法、光琳書院
7. 日本海水学会編：海塩の化学、塩業組合中央会(1966)

Table 1. Composition of the salt samples (dry base)

		Cl	Ca	Mg	SO <sub>4</sub>	K	Na	NaCl
Called to natural salts	A Company	60.69	0.04	<u>0.42</u>	<u>0.20</u>	0.02	38.60	98.10
	B Company	60.46	0.05	0.06	<u>0.23</u>	0.02	39.12	99.44
JT salts	Refined salt	60.62	0.03	0.04	0.04	<u>0.13</u>	39.14	99.50
	Ordinary salt	60.60	0.06	0.07	0.07	<u>0.19</u>	39.01	99.16

1981 JT analysis

Table 2. Composition of Common sample salt

	H <sub>2</sub> O	Cl	Ca	Mg	SO <sub>4</sub>	K	Na
Common sample salt No.1	0.07	60.44	0.02	0.01	0.02	0.10	39.19
Common sample salt No.2	0.05	59.75	0.14	0.25	0.64	0.11	38.75
Common sample salt No.3	0.11	58.84	0.29	0.49	1.16	0.22	38.16
No.1 plus 1% Mg	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.5%, MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O 0.5%						
Called to natural salts	3.90	57.26	0.05	0.06	0.38	0.18	37.05

Table 3. Lactic acid contents of fermentation of the sauerkraut (g%)

	7 days	14 days	21 days
Common sample salt No.1	0.73	1.28	1.15
Common sample salt No.2	1.04	1.52	1.48
Common sample salt No.3	0.68	1.20	1.16
No.1 plus 1% Mg	0.53	1.35	1.34



Table 4. Lactic and contents of fermentation of the sauerkraut (g%)

	7 days			21 days			35 days		
Common sample salt No.1	0.26	0.30	0.32	0.51	0.63	0.62	1.01	0.92	1.00
Common sample salt No.3	0.22	0.26	0.30	0.52	0.70	0.71	1.01	0.91	1.14
No.1 plus 1% Mg	0.27	0.26	0.27	0.01	-	0.61	0.97	0.76	1.10

Table 5. The ratios of chlorophyll changing to pheophytin on the rape (%)

	7 days	28 days
Common sample salt No.1	5.58	8.40
Common sample salt No.2	4.83	9.30
Common sample salt No.3	2.60	7.66
No.1 plus 1% Mg	1.11	8.18

Table 6. The ratios of chlorophyll changing to pheophytin on the pakchoi (%)

	3 days	21 days
Common sample salt No.1	3.18	7.05
Common sample salt No.2	4.73	12.5
Common sample salt No.3	1.63	21.8
No.1 plus 1% Mg	0.08	20.2

Table 7. The ratios of chlorophyll changing to pheophytin on the komatsuna (%)

	7 days			14 days			21 days			35 days		
Common sample salt No.1	0.8	3.4	3.5	7.5	9.4	7.8	10.2	11.9	9.1	12.2	16.0	15.2
Common sample salt No.3	1.8	3.4	3.0	8.0	7.8	5.0	10.9	8.5	11.9	9.4	11.7	12.8
No.1 plus 1% Mg	1.2	3.4	1.3	7.3	4.5	4.4	6.1	8.3	5.8	12.4	14.6	15.5

Table-8. Analysis of the commercially pickled chinese callage(% , Amino Acids mg/100g)

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
NaCl	1.8	1.8	2.1	2.2	2.2	2.4	2.5	2.8	2.8	3.1
Acidity	0.3	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.3	0.1	0.1
Glu	375	190	864	465	3220	1680	215	463	165	820
Gly	82	16	30	240	150	225	18	15	21	31
Ala	5	21	35	28	103	63	180	29	28	38

Table-9. Analysis of the commercially processed radish(% , Amino Acids mg/100g)

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
NaCl	3.3	3.8	4.1	4.1	4.3	4.4	4.4	4.6	4.8	5.1
Acidity	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.4	0.1	0.1	0.2	0.1
Sugar	9.8	8.5	12.6	9.5	7.7	14.6	9.3	7.5	11.5	16.2
Glu	640	426	1004	780	522	609	930	420	488	985
Gly	26	25	38	25	41	29	14	19	33	22
Ala	215	31	45	182	50	32	20	28	190	306

Table-10. Analysis of the commercially processed sour cucumber(% , Amino Acid mg/100g)

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
NaCl	3.9	4.2	4.2	4.5	4.5	4.5	5.3	5.4	5.9	5.9
Acidity	0.8	0.7	0.9	1.1	0.9	0.7	0.8	0.8	1.2	1.3
Glu	629	1485	1306	981	1570	2210	985	1210	1580	1671
Gly	15	288	36	325	125	270	190	28	240	196
Ala	25	38	40	25	26	120	41	33	36	21

Table-11. The recipe of the processed radish

		Dry radish	Salt	Rice bran
A	No.1 Salt	25kg	1.61kg	1.0kg
B	No.3 Salt	25kg	1.61kg	1.0kg
C	Natural Salt	25kg	1.61kg	1.0kg

Table-12. The recipe of the processed sour cucumber

	A No.1 Salt	B No.3 Salt	C Natural Salt
MSG	200 g	200 g	200 g
Cilric acid	53 g	53 g	53 g
Acetic acid	53 g	53 g	53 g
Sugar	400 g	400 g	400 g
Alcohol	67 g	67 g	67 g
Sorbital	400 g	400 g	400 g
Salt	600 g	600 g	600 g
Water	8227 g	8227 g	8227 g
	10kg	10kg	10kg
Desalted pressed vegetable	3.3kg	3.3kg	3.3kg
total	13.3kg	13.3kg	13.3kg

\* After restore, solid 10kg: liquid 3.3kg

Table-13. The results of discrimination test

vs. sample	A : B	B : C	C : A
Piched chinese cabbage	14 : 20	8 : 20	*15 : 20
Processed radish	**17 : 20	11 : 20	12 : 20
Processed sour cucumber	9 : 20	13 : 20	9 : 20

Numbers of correct answers/total panels

\* Rate of dangerous 5%, \*\* Distinguishable: rate of dangerous 1%.

Table-14. The results of discrimination test

vs. sample	A : B	B : C	C : A
Piched chinese cabbage	5.15 : 5.35	5.05 : 4.95	5.30 : 4.85
	10 : 10	9 : 11	13 : 7
Processed radish	3.95 : 4.00	4.20 : 4.35	4.10 : 4.20
	10 : 10	9 : 11	9 : 11
Processed sour cucumber	5.05 : 5.10	4.95 : 5.15	5.20 : 4.95
	7 : 13	11 : 9	11 : 9

Upper row: average of composite sensory tests(0-5-10).

Lower row: the number of choice of two.

Table-15. The results of Minimax significant method

Pickled chinese cabbage

$$\text{Compare with two } S^2: P \sum d^2 \left\{ \sum_{i=1}^n a_i^2 - tn^2(t-1)^2/4 \right\} / nt$$

with  $x(t-1, 0.05)$ . If it gets significant data compare the two,

$mc = 1.96(nt/2) + 1/2$  with the scores between two samples.

$$x^2(2, 0.05) = 5.99, mc = 11.23$$

Q1. Good color

	vs.A	vs.B	vs.C	Score	s <sup>2</sup>	Capable difference between two samples
A better than	—	5	14	19	12.13	B>C
B better than	15	—	15	30		
C better than	6	5	—	11		

Q2. Good touch

	vs.A	vs.B	vs.C	Score	s <sup>2</sup>	Capable difference between two samples
A better than	—	9	11	20	3.33	-
B better than	11	—	14	25		
C better than	9	6	—	15		

Q3. Strength of Salty

	vs.A	vs.B	vs.C	Score	s <sup>2</sup>	Capable difference between two samples
A better than	—	14	12	26	4.13	-
B better than	6	—	9	15		
C better than	8	11	—	19		

Q4. Strength of sour

	vs.A	vs.B	vs.C	Score	s <sup>2</sup>	Capable difference between two samples
A better than	—	19	8	27	29.2	A>B, B>C
B better than	1	—	2	3		
C better than	12	18	—	30		

Q5. Strength of bitter

	vs.A	vs.B	vs.C	Score	s <sup>2</sup>	Capable difference between two samples
A better than	—	9	10	19	0.13	-
B better than	11	—	9	20		
C better than	10	11	—	21		

Q6. Strength of flavor

	vs.A	vs.B	vs.C	Score	s <sup>2</sup>	Capable difference between two samples
A better than	—	11	12	23	1.73	-
B better than	9	—	12	21		
C better than	8	8	—	16		

Q7. Good of smooth

	vs.A	vs.B	vs.C	Score	s <sup>2</sup>	Capable difference between two samples
A better than	—	5	11	16	8.13	B>A, B>C
B better than	15	—	14	29		
C better than	9	6	—	15		

Q8. Composite valuation

	vs.A	vs.B	vs.C	Score	s <sup>2</sup>	Capable difference between two samples
A better than	—	10	13	23	1.73	-
B better than	10	—	11	21		
C better than	7	9	—	16		

Table-16. The results of Minimax significant method

Processed radish

\* Same method of approval as pickled chinese cabbage valuation.

Q1. Good color

	vs.A	vs.B	vs.C	Score	s <sup>2</sup>	Capable difference between two samples
A better than	—	11	14	25	5.20	-
B better than	9	—	13	22		
C better than	6	7	—	13		

Q2. Good touch

	vs.A	vs.B	vs.C	Score	s <sup>2</sup>	Capable difference between two samples
A better than	—	8	10	18	0.53	-
B better than	12	—	10	22		
C better than	10	10	—	20		

Q3. Strength of Salty

	vs.A	vs.B	vs.C	Score	s <sup>2</sup>	Capable difference between two samples
A better than	—	10	11	21	0.13	-
B better than	10	—	10	20		
C better than	9	10	—	19		

Q4. Strength of sour

	vs.A	vs.B	vs.C	Score	s <sup>2</sup>	Capable difference between two samples
A better than	—	9	6	15	3.33	-
B better than	11	—	9	20		
C better than	14	11	—	25		

Q5. Strength of bitter

	vs.A	vs.B	vs.C	Score	s <sup>2</sup>	Capable difference between two samples
A better than	—	7	8	15	2.80	-
B better than	13	—	8	21		
C better than	12	12	—	24		

Q6. Strength of flavor

	vs.A	vs.B	vs.C	Score	s <sup>2</sup>	Capable difference between two samples
A better than	—	9	9	18	0.53	-
B better than	11	—	9	20		
C better than	11	11	—	22		

Q7. Good of smooth

	vs.A	vs.B	vs.C	Score	s <sup>2</sup>	Capable difference between two samples
A better than	—	8	10	18	0.40	-
B better than	12	—	9	21		
C better than	10	11	—	21		

Q8. Composite valuation

	vs.A	vs.B	vs.C	Score	s <sup>2</sup>	Capable difference between two samples
A better than	—	10	11	21	0.13	-
B better than	10	—	9	19		
C better than	9	11	—	20		

Table-17. The results of Minimum significant method

Processed sour cucumber

\* Same method of approval as pickled chinese cabbage valuation.

Q1. Good color

	vs.A	vs.B	vs.C	Score	s <sup>2</sup>	Capable difference between two samples
A better than	—	11	9	20	0.13	-
B better than	9	—	12	21		
C better than	11	8	—	19		

Q2. Good touch

	vs.A	vs.B	vs.C	Score	s <sup>2</sup>	Capable difference between two samples
A better than	—	5	9	14	4.13	-
B better than	15	—	10	25		
C better than	11	10	—	21		

Q3. Strength of Salty

	vs.A	vs.B	vs.C	Score	s <sup>2</sup>	Capable difference between two samples
A better than	—	8	13	21	0.93	-
B better than	12	—	10	22		
C better than	7	10	—	17		

Q4. Strength of sour

	vs.A	vs.B	vs.C	Score	s <sup>2</sup>	Capable difference between two samples
A better than	—	12	15	27	4.93	-
B better than	8	—	9	17		
C better than	5	11	—	16		

Q5. Strength of bitter

	vs.A	vs.B	vs.C	Score	s <sup>2</sup>	Capable difference between two samples
A better than	—	10	14	24	2.80	-
B better than	10	—	11	21		
C better than	6	9	—	15		

Q6. Strength of flavor

	vs.A	vs.B	vs.C	Score	s <sup>2</sup>	Capable difference between two samples
A better than	—	9	7	16	1.60	-
B better than	11	—	11	22		
C better than	13	9	—	22		

Q7. Good of smooth

	vs.A	vs.B	vs.C	Score	s <sup>2</sup>	Capable difference between two samples
A better than	—	10	8	18	0.53	-
B better than	10	—	12	22		
C better than	12	8	—	20		

Q8. Composite valuation

	vs.A	vs.B	vs.C	Score	s <sup>2</sup>	Capable difference between two samples
A better than	—	7	9	16	2.13	-
B better than	13	—	11	24		
C better than	11	9	—	20		

Fig-1. The results of valuation of the processed radish  
The two, with the scores between sample A and B.

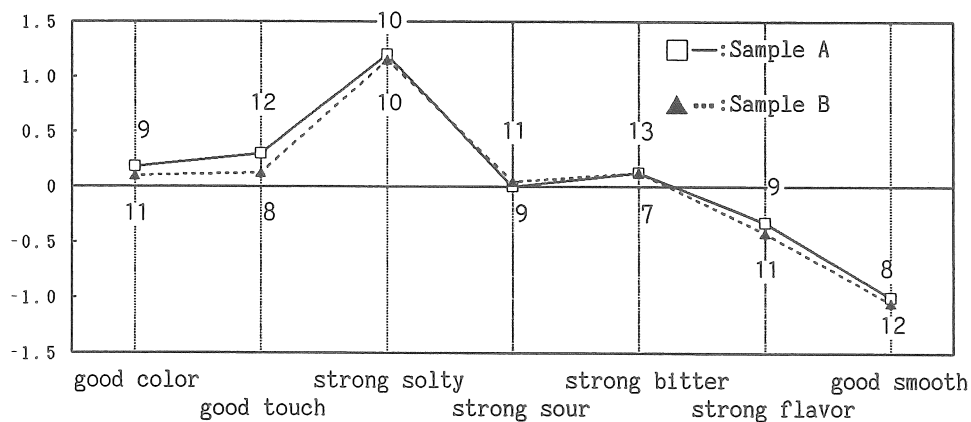


Fig-2. The results of valuation of the processed radish  
The two, with the scores between sample B and C.

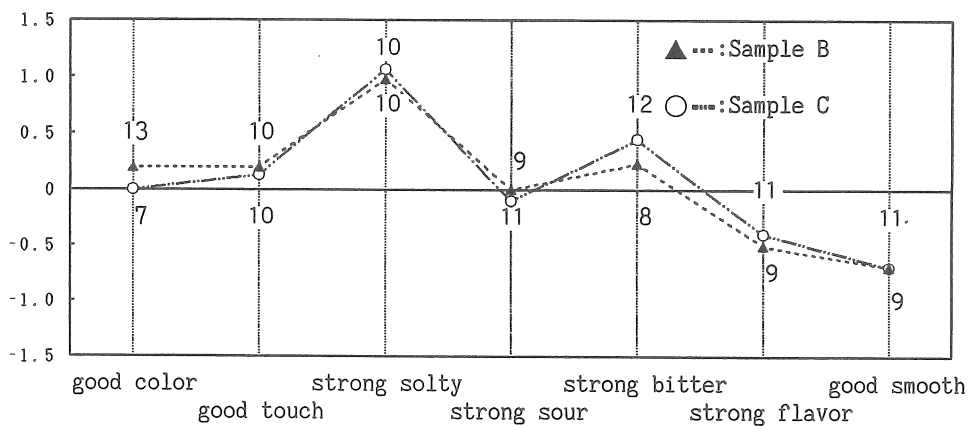
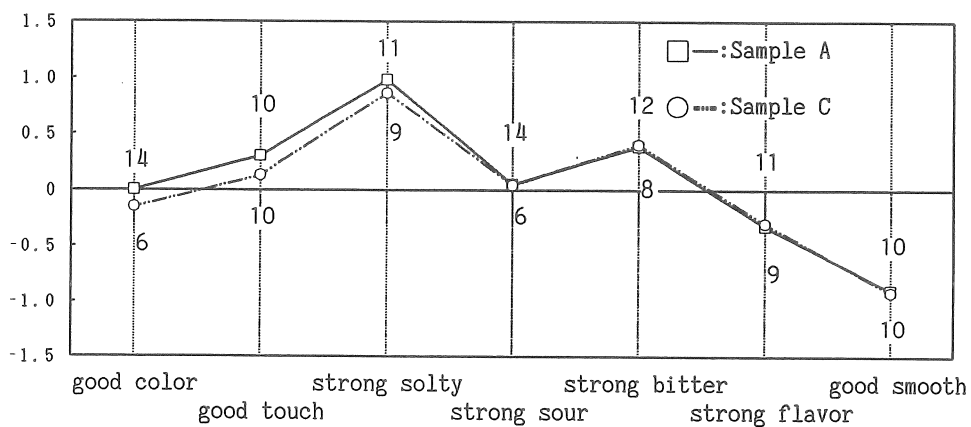


Fig-3. The results of valuation of the processed radish  
The two, with the scores between sample C and A.



# The Effect of Salt on the Tastes, Fermentation, and Discoloration of Pickled Vegetables

Yasuhiko MAEDA

Faculty of Agriculture, University of Utsunomiya

## Summary

Presently, refined salts are generally used for processed foods. However, for some processed foods particular types of salts are used. These salts are produced using methods that have not changed in more than fifty years. As these salts are not refined after dehydrated in salt farms, they contain higher proportion of the bitter, and as such are used for their reputation ensuring good taste. In order though, to determine whether or not salts containing this common component (impurity) do in fact have an efficacious impact on food processing, we conducted a series of studies on pickled vegetables.

### 1. Fermentation

Assuming that the salt containing higher proportion of the common components accelerates the lactic acid fermentation of vegetables, we conducted a study on sauerkraut. However, acceleration of lactic acid fermentation was not observed at all.

### 2. Discoloration

In Japan, in case of pickled vegetables of leaves and stems of plants, ones that keep the vivid green color of chlorophyll are preferred. We therefore conducted a series of tests to determine whether salts containing higher proportion of the common components have efficacy of keeping chlorophyll due to the effect of magnesium. The result insisted that magnesium has some effects for keeping chlorophyll in vegetables.

### 3. Taste

It has been said that pickles made by using salt that contains a large quantity of brine taste better than those made with the ordinary refined salt sold in the grocery store. However, no taste tests have ever been performed to determine the differences. We conducted a taste test, using 20



judges who had received training in taste tests, on the three items: Pickled Chinese cabbage, pickled raddish, and "shibazuke" (pickled assorted vegetables). We used three types of salt to make the pickles -- (A) ordinary table salt, (B) salt containing many components, and (C) commercially available natural salt. We comparatively evaluated each pickle by pairing two of the three samples, using 1) the duo-trio method for an identification test, and 2) comparative evaluation of two samples.

In the case of the pickled Chinese cabbage, C and A were significantly different. A and B tended to be distinguishable. For pickled raddish, A and B were significantly different. The three samples of shibazuke were not distinguishable.

In terms of the comparative evaluation, some of the pickled Chinese cabbage samples were significantly different in the desirability of their color, the intensity of acidity, and the smoothness of taste. There was no significant difference in any of the tests for pickled raddish and shibazuke. In the case of the pickled Chinese cabbage, we presume that different levels in the formation of acid in the pickling process made the samples distinguishable.

The rather large volume of salt in the case of pickled raddish, and the sodium glutamate added in the case of shibazuke, appear to have erased the subtle differences in taste.



プロジェクト 助成研究報告書 (食品科学)  
Project Research Report 1990-1991  
food science

---

---

平成5年3月  
March, 1993

財団法人 ソルト・サイエンス研究財団  
The Salt Science Research Foundation

〒106 東京都港区六本木 7-15-14 塩業ビル  
Engyo Bldg. 7-15-14 Roppongi, Minatoku, Tokyo 106 Japan

Tel. 03-3497-5711 / Fax. 03-3497-5712

---

---