

調理の塩揉み工程におけるフレーバーの生成

川上美智子 小西 優子 日水 教子 小林 彰夫
(茨城キリスト教大学生生活科学部食物健康科学科)

キュウリやニガウリなどウリ科の野菜は、調理前操作として塩揉みを行うことが多い。この塩揉み操作による野菜の変化について、キュウリとニガウリを試料に官能検査、測色色差計による測定、香気分析実験等を行い検討した。

塩量を変えて1分間揉んだ試料の香りの官能評価について、クルスカル・ワリスの検定により統計処理したところ、有意な差が認められた。塩0%試料では青臭が強く感じられ、塩が入るとマイルドに「おいしそうな香り」となるという官能検査の結果から、食塩を加え揉むことによって生臭い青臭が消失し、嗜好特性が大きく変化することが示唆された。塩揉み試料では、塩の浸透圧作用で水分が細胞より浸み出し組織が柔らかくなることが観察され、色差計による測定でも有意差がみられた。即ち、ジクロロメタン抽出液の色は、塩濃度0~3%間では、塩濃度に比例して緑色及び黄色の度合いが増した。

キュウリを1.5mm厚さにスライスし、塩量、揉みの強さを変えた試料の香気濃縮物を調製し、GC-MS分析した。52化合物を同定した。各試料の香気組成は大きく異なり、キュウリの匂い成分として最も重要である(*E*)-2, (*Z*)-6-nonadienalの含有比に大きな違いがあることが認められた。塩無添加では、(*Z*)-6-nonenol及び(*E*)-2, (*Z*)-6-nonadienolの比率が高く、一方、塩3%では(*E*)-2, (*Z*)-6-nonadienal、8-nonenic acid、8,11-heptadecadienalの含有比が高くなり、塩の添加による影響が認められた。強く揉んだ試料では、(*E*)-2, (*Z*)-6-nonadienal、(*Z*)-6-nonenol、8-nonenic acid、(*E*)-2, (*Z*)-6-nonadienolの含有比が下がり、8-heptadecenal、8,11-heptadecadienal、8,11,14-heptadecatrienalの含有比が上昇した。磨砕した試料では、その傾向が顕著であった。揉み操作における塩の効果は、揉みの作業を容易にし、一連の組成変化を促進し、香りを速やかに丸くするものと考えられた。

ニガウリは、塩揉みする際の塩分濃度の違いによる香気生成量を精査するため、内部標準(I.S.)を用いて香気濃縮物の調製を行いGC-MS分析した。25成分について化合物を同定し、ニガウリの特有香成分として、(*E*)-4-hexenol(50%)、myrtenol(16%)、myrtenalを認めた。また、塩揉みによる組成比の変化は認められなかったが、1%及び2%試料で2割程度香気生成量が増えた。以上の結果から、塩揉みによるフレーバーの変化は、①細胞を機械的破砕することにより、lipoxygenase等の酵素作用が進む、②塩の浸透圧作用により細胞内水分が溶出して野菜表面を水の膜で覆うことで、青臭い揮発性成分がマスクングされる、の2要因により引き起こされるものと考えられた。

16

助成番号 0247

調理の塩揉み工程におけるフレーバーの生成

助成研究者 川上美智子（茨城キリスト教大学生生活科学部食物健康科学科）
共同研究者 小西 優子（茨城キリスト教大学生生活科学部食物健康科学科）
日水 教子（茨城キリスト教大学生生活科学部食物健康科学科）
小林 彰夫（茨城キリスト教大学生生活科学部食物健康科学科）

1. 研究目的

キュウリやニガウリ（苦瓜）などウリ科の野菜は、調理前操作として塩揉みを行うことが多い。この塩揉み操作により青臭い香りが生成する。この現象には、物理的な細胞破壊による野菜細胞内の酵素作用が大きく関わっていると考えられるが、塩を添加することで青臭い香りの質がまるやかに変化することが観察される。すなわち、揉む工程で塩が何らかの働きをし、香気形成にプラスの効果を与えていることがうかがえる。調理の塩揉み工程では、従来から塩水による浸透圧効果や味の問題が重視されてきたが、本研究では野菜のフレーバー形成等における塩の効果を総合的に検討する。

2. 研究方法

野菜試料には、市販のキュウリとニガウリを用いた。野菜の塩揉み調理では一般的に2～3%の塩を用いるため、本実験においてもこの範囲に塩分濃度を設定し実験を行った。

2.1 官能検査及び色差の測定

キュウリとニガウリ（1.5mm厚さスライス）各100gにそれぞれ、重量の0%、1%、2%の塩を加えて1分間揉んだ後、15名のパネラーを使って香りの強さと特性について官能検査を行った。揉んだ後の色の違いをみるため、0%～3%の塩分濃度の塩揉み試料に試料と同量の沸騰水を加えて、①5分間浸漬後に濾過した濾液と②濾液を試料と同量のジクロロメタンで抽出した抽出液を調製し、測色色差計NE-2000（日本電色工業）を用い、透過光をあてて色差を測定した。塩揉み後の細胞の状態については、デジタル・マイクロスコープ（Keyence VH-8000）を用いて観察した。

2.2 香気の実験

キュウリを1.5mm厚さにスライスし、①塩無添加（0%）で軽く1分間揉んだもの、②塩3%添加で軽く1分間揉んだもの、更に物理的効果をみるため、③塩無添加（0%）で強く1分間揉んだもの、④塩3%添加で強く1分間揉ん

だもの、⑤塩無添加(0%)で1分間磨砕したもの、⑥塩3%添加で1分間磨砕したものの6サンプルについて試料各100gを用いて香氣濃縮物を調製した。ニガウリは、塩揉みする際の、塩分濃度の違いによる香氣生成量を精査するため、①塩無添加、②塩1%添加、③塩2%添加、④塩3%添加して2分間揉んだ試料を各100g用意し、内部標準(I.S.)のn-pentadecaneを添加して香氣濃縮物を調製した。香氣濃縮物は、Hewlett-Packard 5890 GC-Hewlett-Packard 5972 MSを用い分析し、既知物質のマスペクトル及びGC Kovats Index(KI)との一致により化合物の同定を行った。試料の調製法及び分析条件をFigure 1に示した。

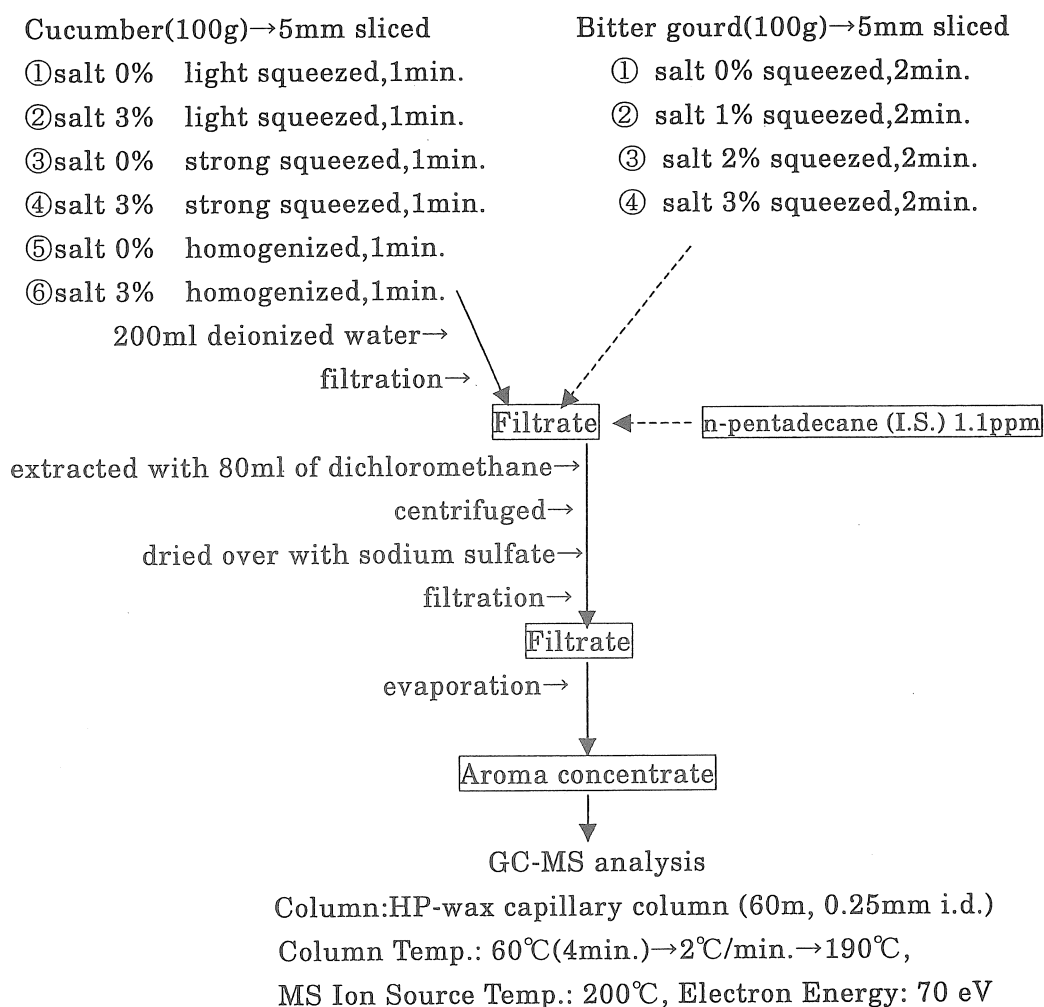


Figure 1 Preparation Methods of Aroma Concentrate.

3. 研究結果及び考察

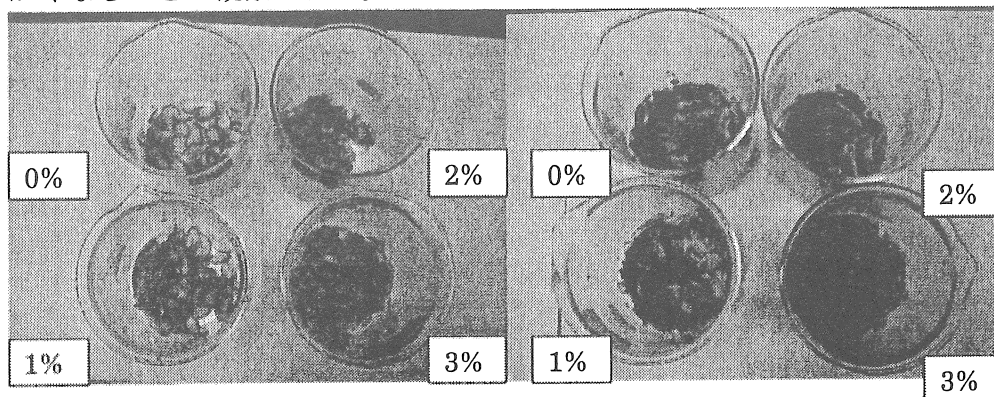
3.1 官能検査及び色差の測定結果

塩で揉んだ試料の香りの強さに対する官能評価を、自由記述とともに順位づけしてもらった。クルスカル・ワリスの検定による各サンプルの順位総和、及び統計量 T を Table 1 に示した。

Table 1. Sensory test of Cucumber and Bitter gourd.

	0% salt	1% salt	2% salt	significant difference
Cucumber	80	435	480	T=30.51
	greenish	mild note	mild note	$T > \chi^2(2, 0.005)=10.60$
Bitter gourd	157.5	441.5	436.0	T=24.42
	wild grassy	mild note	stronger than 1%	$T > \chi^2(2, 0.005)=10.60$

結果は、キュウリ、ニガウリとも、 $T > \chi^2$ となり、「差なし」の仮説は棄却され、有意差ありと判定された。すなわち、キュウリ及びニガウリとも、食塩無添加で揉んだものと、1%あるいは2%の塩を加えて揉んだものでは有意な差が認められ、無添加試料では青臭が強く感じられ、塩が入るとマイルドになり、「おいしそうな香り」に変化するという結果が得られた。無添加試料の香りについては、キュウリでは、「生キュウリの香り」、「青臭さが強い」、ニガウリでは、「野草の青臭い香り」「強烈な青臭さ」という記述が多かった。また、1%と2%の試料間では有意差は認められなかった。これらの官能検査の結果から、食塩を加え揉むことによって、生臭い青臭が消失して穏やかな香りを持つようになり、嗜好特性が大きく変化することが示唆された。キュウリ、及びニガウリを各塩分%で揉んだ後の写真を Picture 1 に示した。目視により、3%塩揉み試料は緑色が濃くなり、塩の浸透圧作用で水分が細胞より浸み出し組織が柔らかくなることが観察された。



Picture 1 Squeezed Cucumber (left) and Bitter gourd (right) with salt.

Table 2 Color of Squeezed Cucumber and Bitter gourd with Salt.

1) Cucumber (water extract)

sample	brightness, L	hue, b/a	chroma, $\sqrt{(a^2+b^2)}$	difference between 0%, ΔE
0%	53.57	420.0	16.80	—
1%	51.48	38.9	16.74	2.13
2%	49.00	18.5	17.06	4.66
3%	45.12	16.0	16.51	8.51

2) Cucumber (dichloromethane extract)

sample	brightness, L	hue, b/a	chroma, $\sqrt{(a^2+b^2)}$	difference between 0%, ΔE
0%	95.83	-1.68	11.07	—
1%	87.40	-1.97	22.15	13.96
2%	91.49	-1.67	25.29	14.87
3%	91.67	-1.58	29.59	18.99

3) Bitter gourd (water extract)

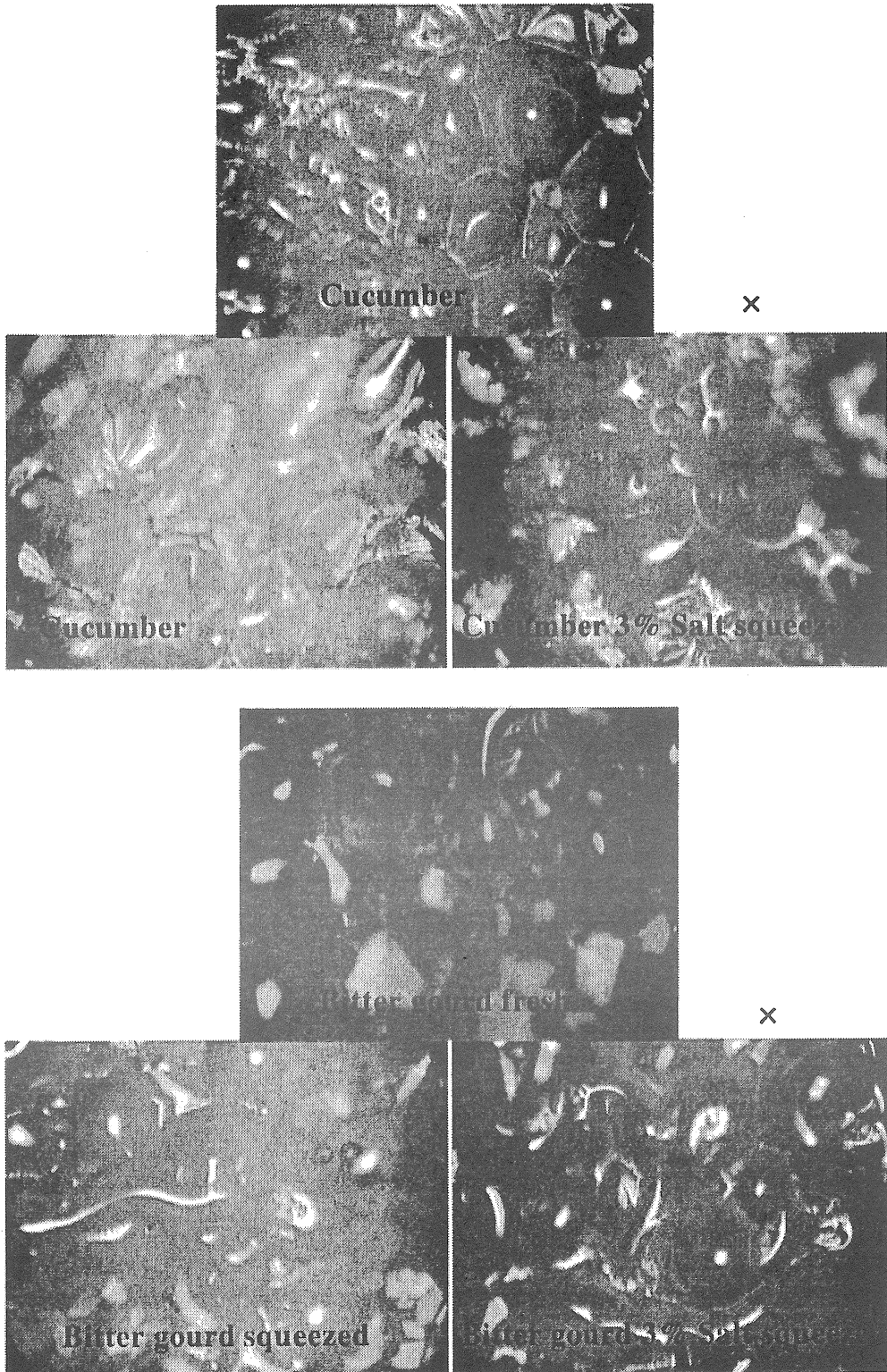
sample	brightness, L	hue, b/a	chroma, $\sqrt{(a^2+b^2)}$	difference between 0%, ΔE
0%	71.42	-7.58	16.52	—
1%	59.23	122.70	17.18	12.43
2%	49.32	20.23	17.46	22.33
3%	42.46	13.60	17.19	29.19

4) Bitter gourd (dichloromethane extract)

sample	brightness, L	hue, b/a	chroma, $\sqrt{(a^2+b^2)}$	difference between 0%, ΔE
0%	98.57	-1.59	15.30	—
1%	97.03	-1.64	20.51	5.44
2%	95.99	-1.63	27.35	12.32
3%	90.63	-1.64	29.23	16.04

塩揉みによる色の変化を Table 2 に示した。試料①の水色(写真)では、キュウリ、ニガウリどちらのサンプルも、0%と1%以上のもので有意な差が認められ、色差 ΔE は、それぞれ2.13と12.43(単位はNBS: National Bureau Standards)であった。この数値を感覚の差にあてはめると、前者は「noticeable 感知せられるほどに」後者は「very much, 多大に」色差が認められ、顕著な差があった。また、きゅうりの1%と2%間の色差は2.55「感知せられるほどに」、2%と3%の色差は6.39「much, 大いに」であった。ニガウリでは、1%-2%間、2%-3%間でも色差はそれぞれ9.94, 6.88あり、「大いに」差が認められた。

試料②のジクロロメタンで抽出したサンプルでは、キュウリの0%-1%間での色差は13.96で、「多大に」差が認められた。色味では、Figure 2に示すように、塩揉みにより、また、塩の使用量の増加とともに緑色及び黄色の度合いが増し、彩度も11.07から22.15へ上がった。ニガウリでは、0%-1%間の差



Picture 2 Squeezed Cucumber and Bitter melon cell.

は 5.44 「appreciable めだつほどに」、0%と2%、3%の間では「多大に」差が認められた。ニガウリの試料についても、キュウリと同様に、塩揉みにより、塩の増加とともに緑色及び黄色の度合いが増し、彩度も 15.30 から 20.51 へと上がった。これらの色相や彩度の変化は塩によるクロロフィル固定の結果と考えられた。実体顕微鏡で撮影した、生野菜、塩無添加揉み試料、3%塩揉み試料の写真を Picture 2 に示した。塩 3%を添加して揉んだキュウリでは、細胞が壊れているが、ニガウリの場合には、細胞破壊が小さいことがわかる。

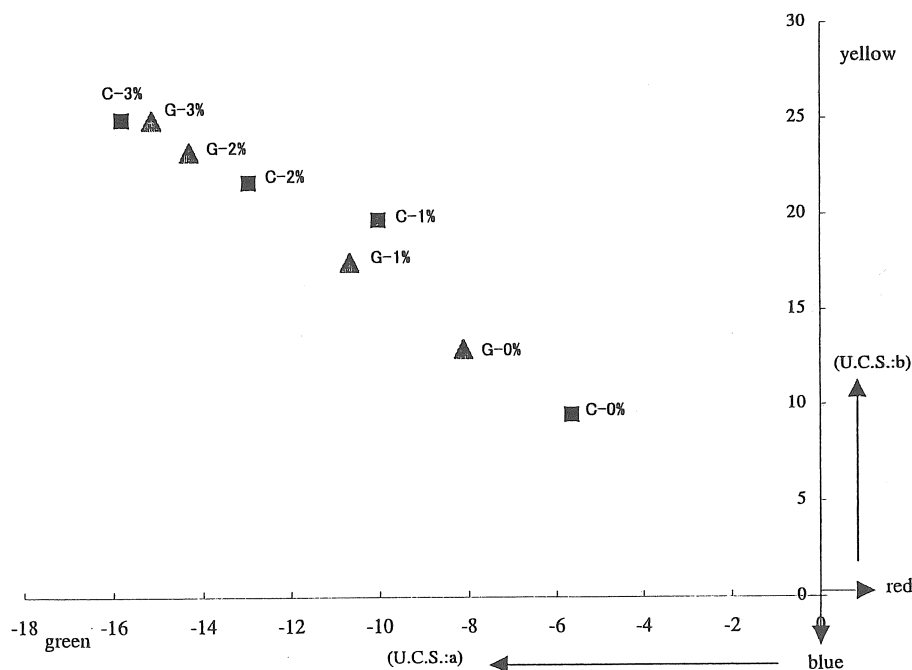


Figure2. a and b Value of Cucumber and Bitter gourd (Dichloromethane Extract) .

3.2 香気分析結果

1) キュウリの香気

キュウリを塩無添加及び塩 3%添加で揉んだ試料の揮発性成分分析結果を Table 3、ガスクロマトグラムを Figure 3 に示した。約 74 のピークを認め、そのうち 51 化合物を同定した。キュウリの香気成分については、多くの研究報告があり、主要香気成分として(E)-2,(Z)-6-nonadienal、(E)-2,(Z)-6-nonadienol、(E)-2-nonenal、(Z)-6-nonenol、(E)-3,(Z)-6-nonadienol 等の C₉ アルデヒドとアルコールがあげられている。Takei らが最初に 2,6-nonadienal、2,6-nonadienol の存在を報告しており、量的には後者が多く含まれるが、匂いとしては前者が重要であるとしている¹⁾。Forss らは、キュウリに含まれる数種の主要成分の香りの官能評価と閾値の測定を行い、(E)-2-nonenal の閾値は

0.001-0.0005ppm で、余り好ましくない匂いを持ち、(E)-2,(Z)-6-nonadienal の閾値はそれより低い 0.0001ppm で、キュウリらしい香りを持つことを報告している²⁾。Kemp らは、減圧水蒸気蒸留でキュウリ香氣濃縮物を調製し、(Z)-6-nonenol、(Z)-3-nonenol、(E)-2-nonenol、(E)-3,(Z)-6-nonadienol の C₉ アルコール化合物と C₁₀~C₁₅ 直鎖アルデヒドを同定している³⁾。Schieberle らは、匂い嗅ぎ分析(AEDA: Aroma Extraction Dilution Analysis)により、新鮮なキュウリの香氣成分として最も重要な化合物は (E)-2,(Z)-6-nonadienal (キュウリ香、FD-factor、4096)、2 番目に重要なのが (Z)-2-nonenal (グリーン香、FD-factor、64)、そのほか寄与度の高い化合物に (E)-2-nonenal (獣脂様、FD-factor、32)、hexanal (グリーン香、FD-factor、8)、(Z)-1,5-octadien-3-one (ゼラニウム香、FD-factor、8) があることを報告している⁴⁾。更に、nonadienal はリノレン酸から、nonenal はリノール酸から生合成されることが⁵⁾、また、磨砕によりカルボニル化合物が増加することが報告されている⁶⁾。(E)-2,(Z)-6-nonadienal と (E)-2-nonenal の 2 化合物については、冷蔵及び CaCl₂ 処理⁷⁾、冷凍⁸⁾、2%塩漬⁹⁾により減少することも確認されている。

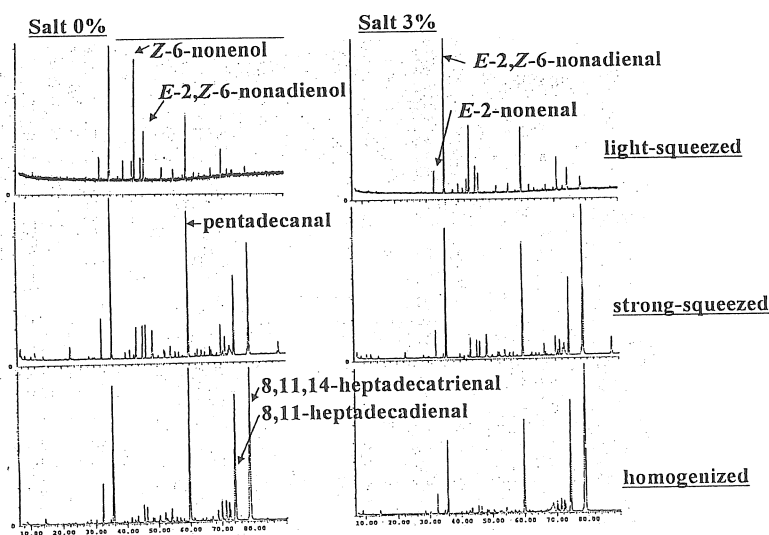


Figure 3 Gas Chromatograms of Cucumber Flavor

本実験の①~⑥のサンプルの香氣組成は大きく異なっており、軽く揉む、強く揉む、磨砕、塩無添加、塩 3% 添加で、キュウリの匂い成分として最も重要である (E)-2,(Z)-6-nonadienal の含有比に大きな違いがあることが認められた。この含有比の違いは、本化合物以外の成分の消長の影響もあるが、本物質自体も揉み等機械的刺激で減少していると考えられた。

軽く揉んだ試料の 0% と 3% の比較では、0% で (Z)-6-nonenol 及び (E)-2,(Z)-6-nonadienol の比率が高く、3% では (E)-2,(Z)-6-nonadienol、8-nonenic acid、8,11-heptadecadienal の含有比が高くなっており、塩の添加による影響が認められた。

強く揉んだ試料では、軽く揉んだ試料に比べ、(E)-2,(Z)-6-nonadienol、(Z)-6-nonenol、8-nonenic acid の含有比が大幅に下がり、(E)-2,(Z)-6-nonadienol も減少した。代わりに 8-heptadecenal、8,11-heptadecadienal、8,11,14-heptadecatrienal の含有比が大きく上昇した。これらの傾向は、3% 塩揉みで顕著であった。また、微量成分数も増加した。

磨砕した試料では、更にその傾向が顕著となり、特に 3% 塩添加資料で組成比の変化が大きかった。塩 3% の磨砕試料では、0% に比較し、(E)-2,(Z)-6-nonadienol、(Z)-6-nonenol、(E)-2,(Z)-6-nonadienol、(E)-2-nonenal、(E)-3,(Z)-6-nonadienol の含有比が低くなり、8,11-heptadecadienal、8,11,14-heptadecatrienal の含有比が高くなっていった。主要香氣成分の変化を Figure 4 に示した。

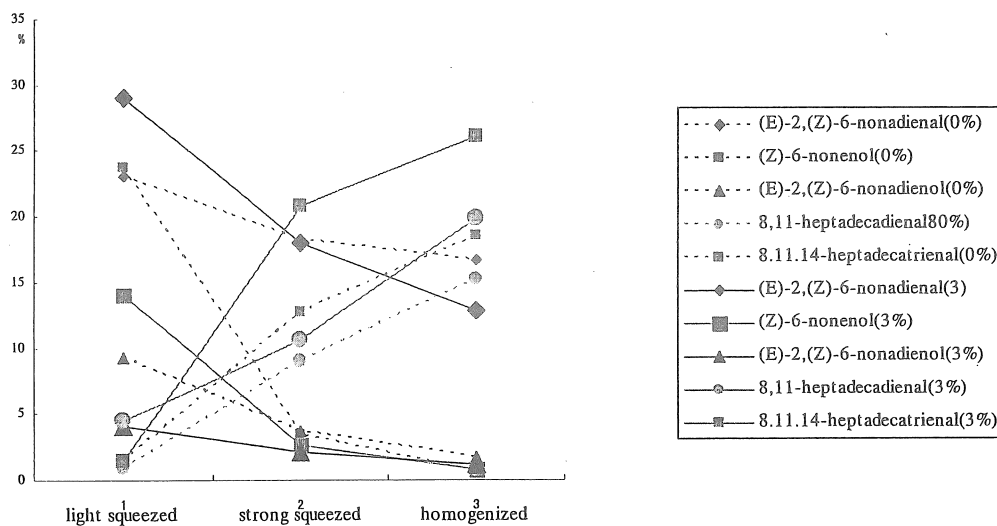


Figure 4 Changes in Main Cucumber Components.

Table 3 Aroma Compositions of Squeezed Cucumber with Salt.

time	KI	compounds	L.squeezed		S.squeezed		homogenized	
			salt 0%	salt 3%	salt 0%	salt 3%	salt 0%	salt 3%
7.73	1099				0.8	0.7	t*	t
9.05	1123	hexanal		0.2	0.3	0.1	0.3	0.6
10.50	1150				0.3	0.5	t	t
12.06	1178	3-penten-2-ol	0.3	0.2	0.7	0.4	t	t
14.33	1220	(E)-2-hexenal			0.4	0.1	0.6	0.5
14.60	1225	2-pentylfuran					t	
15.28	1238						t	
15.83	1248	pentanol					t	
18.22	1292	3-hydroxy-2-butanone			t		0.1	
19.89	1322	(E)-2-heptenal				t	0.1	0.1
21.29	1348				t		t	
21.53	1353	hexanol			t	t	0.1	
22.62	1373	4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone			1.5	0.9	t	
22.69	1374						0.1	
23.35	1386	(Z)-3-hexenol					0.2	
23.40	1387	nonanal		0.1	t	t	t	t
27.20	1457	(Z)-6-nonenal				t	0.2	
28.38	1478	(E)-2,(Z)-4-heptadienal			0.2	0.2	0.4	0.4
29.33	1496	2-ethylhexan-1-ol			0.1	t	t	
30.15	1511	(E)-2,(E)-4-heptadienal			0.2	0.1	0.4	0.2
30.55	1518	(Z)-2-nonenal			t		t	
31.77	1541	(E)-3,(Z)-5-octadienone					0.1	t
32.35	1551	(E)-2-nonenal	4.4	4.7	4.5	3.6	4.7	3.3
33.63	1575	propionic acid					t	
34.00	1582	(E)-3,(Z)-6-nonadienal					0.1	t
34.74	1595	(Z)-2,(Z)-6-nonadienal?			0.1	0.5	0.4	0.5
35.68	1612	(E)-2,(Z)-6-nonadienal	23.1	29.1	18.3	18.1	16.7	12.9
36.47	1627	2-(2-methoxyethoxy)-ethanol	0.6	0.6			0.1	
39.04	1674						0.1	t
39.85	1689	nonanol	3.6	1.8	0.7	0.5	0.2	0.2
41.35	1717	(Z)-3-nonenol			1.0	0.5	0.6	0.2
42.33	1735							0.1
42.59	1739		3.8	0.8	0.5	0.3	0.3	0.3
43.09	1749	(E)-2-nonenol			2.9	0.6	0.2	0.1
43.33	1753	(Z)-6-nonenol	23.7	14.1	3.5	2.6	0.7	0.8
43.65	1759	1-phenyl-1-propanone					t	
45.32	1790	(E)-3,(Z)-6-nonadienol	4.2	5.5	3.7	2.3	2.2	1.2
45.99	1802	(E)-2,(Z)-4-decadienal				0.1	0.1	0.1
46.30	1808	(E)-2,(Z)-6-nonadienol	9.3	4.1	3.7	2.1	1.8	1.1
46.43	1810	2-hexen-4-olide					t	
48.05	1840	2-(2-butoxyethoxy)-ethanol				0.1	0.5	0.6
48.50	1848	(E)-2,(E)-4-decadienal			3.1	3.0	0.4	0.4
50.26	1880				0.3	0.3	0.7	0.5
51.21	1898	hexanoic acid			t		t	t
51.38	1901	undecanol					t	
52.03	1913		2.2	1.4	0.9	0.5	1.0	0.2
52.39	1919				0.8	0.5	0.4	0.3
52.63	1924					0.1	0.4	0.3
54.21	1953	tetradecanal			1.3	0.9	1.6	0.9
55.41	1975	β -ionone					0.1	
55.71	1981		1.9	1.6	0.6	0.5	0.5	0.1
56.89	2002	dodecanol			0.6	0.5	0.4	0.4

(continued)

time	KI	compounds	squeezed salt 0%	squeezed salt 3%	squeezed salt 0%	squeezed salt 3%	homogenized salt 0%	homogenized salt 3%
57.32	2010	8-dodecenol					0.1	
57.99	2022				0.2	0.1	0.2	0.2
59.69	2054	pentadecanal	12.1	13.5	16.7	15.8	18.5	16.3
61.38	2085				0.4		0.3	0.1
62.28	2101	octanoic acid	0.9	1.6	0.7	0.4	t	0.1
63.78	2129		0.6	0.6	0.7	0.4	0.2	0.1
64.47	2141				t		0.3	t
64.91	2149	hexadecanal			0.5	0.3	t	0.3
66.38	2177				0.9		0.1	0.2
66.90	2186	tetradecanol			0.7	1.6	0.5	0.4
67.49	2197	nonanoic acid	1.6	1.2	0.2	0.2	t	0.1
68.73	2220				0.3	0.1	1.2	1.4
69.85	2240	heptadecanal		0.5	3.5	2.6	2.3	1.8
70.42	2251	heptadecenal			0.3	0.2	0.1	0.3
70.68	2255	8-nonenol acid	3.5	6.8	0.5	0.8	t	0.3
71.18	2265	8-heptadecenal	0.9	0.4	2.1	2.1	2.3	2.2
72.38	2287				0.6	0.9	2.1	2.0
72.72	2293				1.2	1.6	1.2	1.2
74.04	2317	8,11-heptadecadienal	0.9	4.5	9.1	10.7	15.2	19.9
77.99	2390		0.6	2.5	0.6	0.9	0.3	0.4
78.57	2400	8.11.14-heptadecatrienal	1.4	1.4	12.7	20.9	18.5	26.1
t: trace			100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

これらの結果から、軽い塩揉み→強い塩揉み→磨砕と組織の破壊の大きさに従い種々の酵素反応が進んでいることが推測された。本研究の目的であった揉み操作における塩の効果は、揉みの作業を容易にし、これらの一連の組成変化を促進し、香りを速やかに丸くするものと考えられた。また、塩無添加で揉んだ試料は、官能検査でキュウリの生臭い青臭が指摘されたが、これらは、香気の23%を占める(*Z*)-6-nonenolと9.3%を占める(*E*)-2, (*Z*)-6-nonadienol、3.8%のnonanolなどアルコール化合物の匂いが影響しているものと考えられた。

2) ニガウリの香気

ニガウリの香気組成を Table 4、ガスクロマトグラムを Figure 5 に示した。

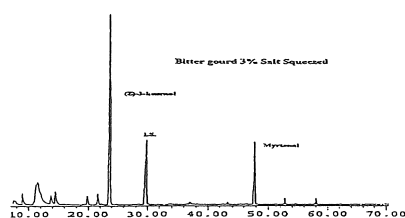


Figure 5. Gas Chromatogram of Bitter melon.

Table 4 Aroma Composition of Squeezed Bitter Gourd with Salt.

time	KI	compounds	salt0%	salt1%	salt2%	salt3%	salt0%	salt1%	salt2%	salt3%
			μg/100g	μg/100g	μg/100g	μg/100g	%	%	%	%
9.04	1123	hexanal	18.33	22.76	19.00	16.67	3.0	3.2	2.1	2.7
10.99	1159		25.67	34.14	35.00	31.67	4.2	4.8	3.9	5.1
11.40	1166	(Z)-3-hexenal	29.33	35.28	45.00	36.67	4.8	5.0	5.1	6.0
12.18	1181		11.00	18.97	20.00	16.67	1.8	2.7	2.2	2.7
13.61	1207	(Z)-2-hexenal	7.70	10.24	11.00	13.33	1.3	1.5	1.2	2.2
14.44	1222	(E)-2-hexenal	11.37	13.28	16.00	20.00	1.9	1.9	1.8	3.2
19.80	1321	(Z)-2-pentenol	11.73	15.17	20.00	13.33	1.9	2.2	2.2	2.2
21.54	1353	hexanol	19.43	23.14	23.00	12.67	3.2	3.3	2.6	2.1
22.16	1364	(E)-3-hexenol	0.73	1.52	0.50	2.33	0.1	0.2	0.1	0.4
22.70	1374	4-hydroxy-4-methyl-2-pentanol	2.20	6.83	9.00		0.4	1.0	1.0	
23.55	1390	(Z)-3-hexenol	352.00	360.34	490.00	316.67	57.6	51.1	55.0	51.4
24.78	1412	(E)-2-hexenol	0.37	1.52	1.00	1.00	0.1	0.2	0.1	0.2
28.37	1478	(E)-2,(Z)-4-heptadienal	0.73	0.76	1.00	0.67	0.1	0.1	0.1	0.1
28.65	1483	acetic acid		1.14	1.50	1.00		0.2	0.2	0.2
29.55	1500	pentadecane(I.S.)								
29.57	1500	2-ethylhexan-1-ol								
30.08	1510	(E)-2,(E)-4-heptadienal		t*		t		t		t
31.82	1542	benzaldehyde	0.37		t	t	0.1		t	t
33.59	1574		1.10	0.76	0.50	0.33	0.2	0.1	0.1	0.1
36.86	1634		0.37	6.45	1.00	3.33	0.1	0.9	0.1	0.5
37.85	1652	myrtenal			5.00	t			0.6	t
42.53	1738		0.37	1.14		1.33	0.1	0.2		0.2
43.26	1752		1.10	3.79	6.00	3.33	0.2	0.5	0.7	0.5
43.64	1759	1-phenyl-1-propanone								
46.38	1809	2-hexen-4-olide	0.37	0.76	2.50	0.67	0.1	0.1	0.3	0.1
47.48	1829	myrtenol	86.17	113.79	120.00	103.33	14.1	16.1	13.5	16.8
51.17	1897	hexanoic acid				1.00				0.2
52.66	1924	benzyl alcohol	7.33	12.14	13.50	9.00	1.2	1.7	1.5	1.5
54.51	1958	2-phenylethanol	0.73	1.14	1.00	1.00	0.1	0.2	0.1	0.2
57.55	2014	(Z)-3-hexenoic acid	0.37	0.76	0.50	0.33	0.1	0.1	0.1	0.1
57.89	2020		22.00	16.69	25.00	9.00	3.6	2.4	2.8	1.5
59.53	2051	pentadecanal			t				t	
62.27	2101	octanoic acid	0.37	3.03	4.00	0.33	0.1	0.4	0.4	0.1
t*: trace			611.23	705.52	891.00	615.67	100.0	100.0	100.0	100.0

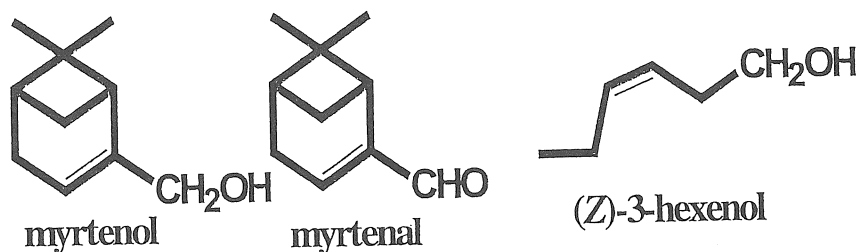


Figure 6. Characteristic Components in Bitter Gourd Extract.

32 のピークが認められ、そのうち 25 成分について化合物を同定した。ニガウリの主要香気成分はリノール酸やリノレン酸分解で生じる C₆化合物による

ものであったが、キュウリと異なり C₆ 化合物のみで C₉ 化合物は含有されていなかった。両者の違いは植物の酵素系の違いに因るものと考えられた。なかでも含有量の高かったのは(Z)-3-hexenol で、香気の 50%以上を占めていた。C₆ 化合物では、このほか、(Z)-3-hexenal、(E)-2-hexenal、(Z)-2-hexenal、hexanol、(E)-3-hexenol、(E)-2-hexenol の存在が認められた。また、特徴的な成分としてモノテルペンアルコールの myrtenol が同定され、そのアルデヒドである myrtenal もわずかながら認められた(Figure 6)。Myrtenol は、香気組成の 10 数%を占めており、(Z)-3-hexenol とともにニガウリの特有香と考えられた。Myrtenol 及び myrtenal は、ユーカリ、サルビア、カモミール、生姜科の Curcuma などの精油にも微量含有されている。また、myrtenal は、キクイムシ科昆虫 (Scolytidae) の集合フェロモン、また、ハバチ科 (Tenthredinidas) の防御物質として、myrtenol はキクイムシ科やコクヌスト科 (Trogossitidae) の昆虫に対し誘引作用があることも知られている。

ニガウリは、苦味物質のククルビタシン(cucurbitacin)を一部除去するため、通常、塩で揉む前処理をした後、加熱調理を行う。この塩揉み工程での塩量を変えて香気組成をみた結果、その組成比には大きな違いは認められなかった。しかし、n-pentadecane を内部標準にして香気の生成量を比較したところ、1% 及び 2% 試料で 2 割程度香気生成量が増え、3% では塩無添加の値まで落ちる結果が得られた。このことより、ニガウリの塩揉みでは、1~2% の塩量で香りを増加させることができ、3% 以上では酵素反応が抑えられるなどして、香気生成量が減少することが示唆され、調理操作検討の上での手がかりになるものと思われた。

ニガウリの官能テストでは、塩を添加せずに揉んだ試料は青臭い匂いが強く敬遠され、塩揉みしたものが好まれたが、これは香気組成の違いに因るものではなく、塩を加えて揉むことで浸透圧作用により細胞内水分が溶出して野菜表面を水の膜で覆い、揮発性成分をマスキングするためであると考えられた。キュウリでは、塩揉みで酵素反応が進行し、香気組成自体が変化した。それに加えて、水膜による青臭マスキング効果もあったものと推察された。

以上の結果から、塩揉みによるフレーバーの変化は、①細胞を機械的破碎することにより、lypxygenase 等の酵素作用が進む、②塩の浸透圧作用により溶出した水分が野菜表面を覆うことで青臭い揮発性成分がマスキングされる、の 2 要因により引き起こされるものと考えられた。

4. 今後の課題

キュウリについては、塩揉みにより香気パターンが変化することから、香気形成における塩揉み効果が大きいことが明らかとなった。本実験では、内部標準を用いての実験を行わなかったが、内部標準を添加して、0%~3% の塩分量

を変えた試料で香気パターンの変化を精査する必要がある。また、キュウリでは、軽い塩揉みと強い塩揉みでは香気組成に大きな違いが見られた。調理の際にどの程度揉むことが嗜好の面から適当なのか、時間や操作法を変えた試料について官能テスト等で確認しながら、好ましい香気パターンを明らかにする必要があると思われた。ニガウリでは、塩揉みで香気形成に変化がないことは確認できたが、なお調理性の観点から、塩量を変化させての塩揉みによる苦味の排出効果についての検討が必要である。

5. 文献

- 1) S. Takei, and M. Ono, *J. Agric. Chem. Soc. Japan*, 15, 193 (1939)
- 2) D. A. Forss, E. A. Dunstone, E. H. Ramshaw and W. Stark, *J. Food Scie.* 27, 90-93 (1962)
- 3) T. R. Kemp, D. E. Knavel and L. P. Stoltz, *J. Agric. Food Chem.* 22, 717-718 (1974)
- 4) P. Schieberle, S. Ofner and W. Grosch, *J. Food Scie.* 55, 193-195 (1990)
- 5) A. Hatanaka, T. Kajiwara, T. Harada, *Phytochemistry*, 14, 2589-2592 (1975)
- 6) H. P. Fleming, W. Y. Cobb, J. L. Etchells, and T.A. Bell, *J. Food Scie.* 33, 572-576 (1968)
- 7) H.S. Geduspan and A.C. Peng, *J. Food Scie.* 51, 852-853 (1986)
- 8) C. Palma-Harris, R. F. MeFeeters and H. P. Fleming, *J. Agric. Food Chem.* 50, 4875-4877 (2002)
- 9) A. Zhou and R. F. MeFeeters, *J. Agric. Food Chem.* 46, 2117-2122 (1998)

Flavor formation of cucumber and bitter gourd by salt-squeezing process

Michiko Kawakami, Yuko Konishi, Noriko Himizu, and Akio Kobayashi
Department of Food Science, Ibaraki Christian University

Summary

Cucumber and bitter gourd, vegetables in the melon family, have been salted and squeezed before cooking. In order to check the changes in salt-squeezed vegetable flavor, cucumber and bitter gourd were analyzed using GC-MS analysis. The strength of the aromas of the squeezed cucumber and bitter gourd were measured using sensory tests and statistical processing with the Kruskal-Wallis test. There was a significant difference between the salt-free sample and the 1% salt sample. The 1% salt sample has a mild note, while the salt-free sample has a green note, suggesting the green note disappears and the flavor changes greatly due to salt-squeezing. By salt-squeezing, the cucumber color becomes deeper and the cellular tissue becomes softer from exuding water due to the high osmolarity of the extra cellular domain. The color of the distilled extract and the dichloromethane extract were significantly different in the salt-free and salted groups. This change is more prominent with higher salt concentrations.

Next, we sliced the cucumber in slices 1.5 mm thick, prepared aroma concentrates from the slices using a brewed extraction method, and analyzed using GC-MS. Fifty-two compounds were identified as the cucumber flavor. The samples had strong differences in their (*E*)-2,(*Z*)-6-nonadienal ratios, which are the most important component of cucumber flavor. The salt-free sample contained higher levels of (*Z*)-6-Nonenol and (*E*)-2,(*Z*)-6-nonadienol, while the 3% salt sample contained higher levels of (*E*)-2,(*Z*)-6-nonadienal, 8-nonenic acid, 8,11-heptadecadienal. This demonstrated the effect from adding salt. The ratios of (*E*)-2,(*Z*)-6-nonadienal, (*Z*)-6-nonenol, 8-nonenic acid and (*E*)-2,(*Z*)-6-nonadienol decreased, and the ratios of 8-heptadecenal, 8,11-heptadecadienal, and 8,11,14-heptadecatrienal increased in the strongly squeezed sample. This trend was remarkable in the homogenized sample. The effect from adding salt and squeezing promoted transforming the components and promptly changed the aroma pattern. Using an internal standard, aroma concentrates of bitter gourd squeezed samples (salt-free and with 1%, 2%, and 3% salt) were prepared and analyzed by GC-MS. Twenty-five components, containing (*Z*)-3-hexenol(50%), myrtenol(16%), and myrtenal, which were characteristic aroma compounds of bitter gourd, were identified, but no differences were found in the aroma pattern of these samples. The aroma of 1% and 2% salt samples, however, did increase in quantity. These results indicate that the change of flavor from salt-squeezing was caused by the 2 factors, the enzymatic reaction such as lipoxygenase and the osmotic pressure. Then, the cellular water covers the vegetable surface and masks the greenish flavor.