

食糧

その科学と技術

10

1967. 3

農 林 省
食糧研究所

食糧 その科学と技術 10号

この小冊子「食糧」も本号で10号を重ねるまでになりました。その間、食糧研究所で行なっている研究内容をなるべくわかりやすく、総括的に紹介し、広く食糧に関心を持たれる方々に理解していただきたいという考え方で刊行してきております。

本号では現在注目されている課題4篇のほか、食品添加物を加工技術、製品品質との関連の面から3編収録しましたが、これは食べ物として口に入るものであるため、とくに慎重に取り扱わなければなりません。できうれば添加物は用いないことがのぞましいし、用いる場合も加工技術の開発、製品品質の向上に役立つことを目的に、なるべく最小限度の添加にとどめるような方向に努力すべきであります。

1967年 3月

食糧研究所

目 次

日本食品アミノ酸組成表	1
加工食品のカロチノイドの酸化による変色とその防止法	18
ジャガイモおよびタマネギの放射線による発芽防止	27
果実、野菜の香り	47
パンの品質改良剤	69
豆腐の製造と添加物	89
強化みそ	104

日本食品アミノ酸組成表

わが国におけるたんぱく質の摂取量は近年漸増の傾向にあるが、その栄養的価値は量とともに質を考える必要がある。この質を明らかにする上において、今回日本食品アミノ酸組成表（科学技術庁資源調査会、1966）の完成をみたことは意義が深い。食糧研究所もこの表の作成に参画したので、その経過を知り、組成表を正しく把握していただくとともに、さらにこの表をいろいろの角度から有効に活用していただくように若干の解説を試みた。

近年、わが国の食生活が著しく向上したことはだれしも認めるところである。食糧の問題も量から質へ転換してきており、たんぱく質食品や油脂食品の伸びがめざましく、国民全体を平均していうならば、かなりよい線にきていると見てよい。「たんぱく質が足りないよ」ということが、わが国の食生活の大きな欠点として長い間いわれてきていたが、ここ数年間で事情が大いに変ってきている。たとえば、農林省の食糧バランスシートによると昭和40年の国民1人1日当たりたんぱく質供給量は77.6グラムであり、厚生省の国民栄養調査によると昭和39年の国民1人1日当たりたんぱく質摂取量は74.4グラム（都市では75.9グラム）である。現在はもっと増しているはずで、1人当たり摂取量が75グラムの線を突破していることは確実であろう。ところでたんぱく質が75グラムを越したということはたいへんに意味の深いことなのである。国民の栄養摂取の状態がよいか悪いかを判断する目安は栄養基準量という数字であるが、昭和35年に定めた日本人の栄養基準量のたんぱく質の数字は1日71グラムであるから、このレベルをすでに突破したことになる。また国民の体位の向上を見込んで昭和45年を目標として掲げたたんぱく質摂取の努力目標はちょうど75グラムである。75グラムという数字が意味深いといったのは、この努力目標に到達したからである。

しかし国民全体の平均値が目標値に達したからといってそれでよいというものではない。平均してレベルに達したということは大ざっぱに平均以上のものと平均以下のものどちらでよほどバランスしているということであるから、平均のレベルに達しない人々が何割かいることも確かだからである。しかしともかくここまでできたことは永年の日本人の努力がようやく実ってきたということで、喜んでよいことであろう。

このような事情でたんぱく質の問題は新たな段階に入ったが、たんぱく質はその量だけでなく質の問題も大切であるので、いまこそ徹底的にたんぱく質の栄養の問題をはっきりさせておくことが必要である。

たんぱく質の栄養価は食品によって異なるが、その原因はたんぱく質を構成しているアミノ酸の組成に関係がある。食品のたんぱく質は約20種のアミノ酸から構成されているが、

このアミノ酸がどのような割合で含まれているかが重要である。よく動物性たんぱく質は植物性たんぱく質より質がよく栄養価が高いといわれるが、これは牛乳、卵、食肉、魚介などの動物性食品に含まれるたんぱく質のアミノ酸が、米、小麦など植物性食品に含まれるたんぱく質のアミノ酸にくらべて栄養価の高い割合で含まれているということの意味している。しかし動物性食品のなかでも、ものによってアミノ酸組成は違う。植物性食品についても同様である。したがって食品に含まれるたんぱく質の質をはっきり評価するために、まず第一にそのアミノ酸組成を知る必要があるわけである。アミノ酸組成だけで栄養価がきまるといってはいい過ぎて、アミノ酸組成のほかにも栄養価に影響するいくつかの条件（たとえば消化、吸収などの生理的利用率のちがいが）があるが、アミノ酸組成がまず第一にたんぱく質の栄養の重要な手がかりとなることは確かである。このようにたんぱく質の栄養に深い関心の持たれている時期にあたって、昨年科学技術庁資源調査会から「日本食品アミノ酸組成表(1966)」が出版されたことは、まことにタイミングもよく喜ばしいことであった。

日本食品アミノ酸組成表の完成までの歩み

これまでわが国には食品のアミノ酸組成表はなかった。今回出版されたものが最初である。どうしてこんな大切なものがいままでなかったのか、と不思議に思われるかもしれないが、実はこれはたいへんに困難な仕事なのである。アミノ酸を測ることが難かしいうえに、表をとりまとめ、標準的な数値を示すということが非常に難かしいからである。

現在でも食品のアミノ酸を測る技術は完全とはいえないのが実情であるが、日本でアミノ酸が測れるようになったのは微生物定量法が発達した昭和25年以後であり、カラムクロマトグラフ法が使用されるようになったのは近々数年のことにすぎない。さらにアミノ酸組成表作成には分析技術の問題とともに研究組織の問題も重要である。個々の研究者がいくら努力しても、こういう大きな仕事はできるものではない。食糧研究所においては早くから食品のアミノ酸分析の仕事が行なわれ、わが国のこの方面の仕事の先駆をなしてはきたが、数ある食品についてその全容をまとめることはとうていできなかった。国立栄養研究所、大阪市立大学家政学部その他の研究室でもそれぞれ進められてはいたが、一部の食品、あるいは一部のアミノ酸に仕事が限定されていた実状であった。

日本の食品アミノ酸組成をまとめようという動きは昭和31～33年ころに一度あったが、当時、定量法の検討も十分でなく、分析された食品も数が少なく不成功に終わった。その後も個々の研究者によって仕事は進められていたが、組成表をとりまとめるにはほど遠い状況で、アミノ酸組成表作製という共通目的をもった研究組織の必要にせまられていた。昭和37年に科学技術庁資源調査会で日本食品標準成分表の改訂の作業が行なわれていたが、ここで食品アミノ酸組成表作成の問題がとり上げられて、この仕事はやっと軌道にのることになった。昭和38年に科学技術庁資源調査会食糧部会にアミノ酸小委員会（委員長田村益之輔氏）が設けられてはじめて研究組織ができた。この仕事には食糧研究所、国立栄養研究所、東大農学部、大阪市家政学部、日大農獣医学部、田辺製薬化成研究所、味の素

中央研究所の7機関の研究者が参画した。このようにして足かけ5年間の努力の末今回の「日本食品アミノ酸組成表」は完成したのである。

日本食品アミノ酸組成表の特色

この組成表はアメリカのOrrとWattの表、英国のMcCanceとWiddowsonの表について世界で三番目の食品アミノ酸組成表であるが、内容的には最も新しく信頼度の高いものである。以下その特色にふれてみよう。

(1) 第一の特色は、信頼できる数値を、ということでは本表の作成にあたってアミノ酸の分析方法について時間をかけて検討している点である。その結果、現在の知識で最も正確、妥当と思われる分析方法を採用したことである。アメリカや英国の表では、1960年以降に発達した新しい分析技術による数値が含まれていないのにたいして、本表は最新の分析技術にもとづいていることが大きな特色である。たとえば、これまで分析の困難であったトリプトファン、チロシン、シスチンの3つのアミノ酸についてはとくに新しい方法を採用して正確を期している(後述する)。

(2) 第二の特色はこの組成表には必須アミノ酸および非必須アミノ酸合計18種のアミノ酸すべてが掲げられていることである。このことは組成表と名のる以上当然のことのようではあるが、実際には極めて困難なことで、もし、2、3の空欄を許されるなら仕事はずっとらくになるのである。アメリカや英国の表にはかなりの空欄が残されていることからこのことはうなずけよう。空欄のない完全な組成表としては世界最初のものであり、高く評価されている。

(3) 第三の特色は、表題からもわかるようにわが国で日常食用されている食品の主要なものを収めていることで、外国人には不便かもしれないが、われわれにはきわめて便利でこの表の価値をいっそう高めてくれている。この表に収められた食品は表1に掲げたとおり152種である。これらの食品は必ずしもたんぱく質

食品というわけではなく、日本人の常用する食品の中から広く選んであるので、お茶やビールなども入っている。食品数は多いほど便利であるに違いないが、これだけの点数のデータをそろえるのも容易ではないので、初版としてはまずまずのところであろう。

外国の食品アミノ酸組成表

食品のアミノ酸組成表としてまとめられた表は外国にもそうたくさんあるわけではない。これまでに出版されているはアメリカと英国の2表だけである。このほかにFAO(国連食糧農業機関)がデータを集めているが、まだ組成表にはなっていない。

(1) アメリカの食品アミノ酸含量表(1957)

米国農務省編のOrrとWattによるもので、1955年ころまでの数値をもとにしており内容的にはやや古く、食品数202点、アメリカの食品中心である。

(2) 英国の食品アミノ酸組成表(1960)

McCanceとWiddowsonの編集による英国の食品成分表の中の一部として掲げられている。アメリカの表より内容は新しいが、食品数43点で主要食品に限られている。実用には不便である。

表1 日本食品アミノ酸組成表の食品の種類

食 品 群	点 数	食 品 名
穀 類	12 種	オートミール, おしむぎ (おおむぎ), おしむぎ (はだかむぎ) こむぎ粉 (薄力粉) (中力粉) (強力粉), 食ぱん, うどん, ふ, 精白米, そば粉, コンフレーク
い も 類	3 種	さつまいも, さとимо, ジャがいも
砂 糖 類	1 種	黒砂糖
種 実 類	4 種	くり, くるみ, ごま, らっかせい
豆 類	15 種	あずき, さらしあん, いんげんまめ, えんどう, ささげ, そらまめ, だいず, とうふ, 凍とうふ, ゆば, おから, なっとう, あまみそ, からみそ, 豆みそ
魚 介 魚	51 種	あじ, あなご, いわし, うなぎ, かじき, かつお, かつおぶしかれい, こい, さけ, すじこ, さば, さんま, かまぼこ, 魚肉ソーセージ, さつまあげ, はんぺん, ちくわ, たい, たら, たらこ, どじょう, とびうお, にしん, はぜ, ひらめ, ふな, ぶりほら, まぐろ (赤身), まぐろ (脂身), きわだまぐろ, ます, にじます, あかがい, あさり, あわび, かき, さざえ, しじみ, ばかがいはまぐり, ほたてがいあみ, いか, うに, くるまえび, かに, たこ, なまこ
獸鳥鯨肉類	13 種	うさぎ肉, 牛肉, 牛肝臓, くじら肉, にわとり肉, にわとり肝臓馬肉, ひつじ肉, 豚肉, 豚肝臓, ハム, ベーコン, ソーセージ
卵 類	3 種	鶏卵 (全卵), 卵黄, 卵白
乳 類	5 種	牛乳, 生クリーム, チーズ, 人乳, やぎ乳
野 菜 類	22 種	かぼちゃ, にんじん, ほうれんそう かぶ, きゃべつ, きゅうり, ごぼう, さやいんげん, さやえんどう, すいか, そらまめ, だいこん, たくあんづけ, たけのこ たまねぎ, とうもろこし, トマト, なす, ねぎ, はくさい, はくさいづけ, れんこん
果 実 類	11 種	なつみかん, みかん, いちご, いちじく, かき, なし, パナナ びわ, ぶどう, もも, りんご
きのこ類	3 種	しいたけ, マッシュルーム, まつたけ
海 草 類	4 種	あさくさのり, こんぶ, ひじき, わかめ
嗜好飲料類 その他	5 種	ビッターチョコレート, 茶, 清酒, ビール, しょうゆ
計	152種 *	

(注) *この数は、第1表についてである。第2表には、めし、ゆでそば、脱脂粉乳、チョコレートおよびココアの5点を加え、総計157食品を掲げてある。

(4) 第四の特色は、この表の数値が標準的な実用値として使用にたえるように考慮がなされているということである。実際に分析に供されたサンプルについての分析値を集めただけの表ではデータブックとしての役しか果たさない。しかしこの表の数値は最新の技術にもとづいた分析値をもとにして、これに加えて内外の文献に報告された数値を参照し、またこの仕事に参画した研究者の経験や知識を総動員して検討が加えられているのである。もともとどの食品にしる産地、品種、時期などによってアミノ酸組成にはある幅があるので、1つの数値で代表させることは極めて困難であるが、これを1つの実用値としてまとめあげている。

以上のように、「日本食品アミノ酸組成表は」すぐれた特色をもっており、実用上価値の高いものといえることができる。

日本食品アミノ酸組成表の構成

組成表の一部を抜粋して表2(第1表)、表3(第2表)に掲げてあるので、以下この表を見ながら読んでいただきたい。組成表は第1表(基礎の表)、第2表(実用の表)の2編からできているが、食品数は第2表の方が5食品(めし、ゆでそば、脱脂粉乳、チョコレート、ココア)多い。

[第1表] この表は<食品の可食部の窒素1グラム当たりの各アミノ酸のグラム数>を示している。これはいわば研究者向けの基礎的な表といってよい。一般の方にはこの表わかり方ばかりに難しく思うが、この数値があれば、あとは目的によっていろいろな表わし方に計算しなおすことができるのである。

[第2表] この表は<食品の可食部100グラム中に含まれる各アミノ酸のグラム数>で表わしてある。この表は実用のための表である。食品の量(目方)にこの表の数値をかけあわせれば、その食品に含まれているアミノ酸の量を計算することができる。たとえば白米143グラム(1合)の中に含まれているアミノ酸の量を知りたければこの表の白米の数値を1.43倍すればよい。[第1表]から[第2表]への換算は三訂日本食品標準成分表(1963)のたんぱく質含量と窒素たんぱく質換算係数をそのまま用いている。したがって、たんぱく質含量の少ない食品ではアミノ酸含量も少ない。果実、野菜などのアミノ酸含量が少ないのはこのためであり、第1表に数値が掲げてあ

アミノ酸値の表示法

食品中のアミノ酸値を示す方法には、(1)窒素1g中のアミノ酸g数、(2)食品たんぱく質100g中のアミノ酸g数、(3)窒素16g中のアミノ酸g数、(4)食品100g中のアミノ酸g数などがある。

日本食品アミノ酸組成表ではこれらのうち(1)および(4)の表示法を採用している。(1)はアミノ酸値表示のものになるもので、この値があれば(2)以下の表示法に換算することができる。(4)はこの組成表の数値を使って日常食事のアミノ酸含量を計算するなど実用上に便利な表示法である。(2)および(3)の表示法を採用しなかったのは窒素たんぱく質換算係数に多少の問題があることと、必要があれば(1)の数値からすぐに換算することができるからである。

表2 食品可食部の全窒素1g

食品名 アミノ酸	こむぎ粉 (強力粉)	精 白 米	だ い ず	あ じ
イソロイシン	0.24	0.28	0.30	0.28
ロイシン	0.44	0.52	0.45	0.45
リジン	0.13	0.21	0.43	0.55
メチオニン	0.090	0.14	0.071	0.17
シスチニン	0.12	0.13	0.080	0.070
フェニルアラニン	0.29	0.29	0.33	0.22
チロシン	0.19	0.38	0.23	0.18
ストロプトニン	0.16	0.22	0.27	0.26
トリプトファン	0.070	0.080	0.092	0.084
バトリニン	0.28	0.37	0.31	0.31
アルギニン	0.23	0.36	0.43	0.32
アヒスチニン	0.11	0.14	0.15	0.22
アラニン	0.15	0.37	0.25	0.34
アスパラギン酸	0.25	0.67	0.66	0.58
グルタミン酸	2.0	1.1	1.1	0.88
グリシニン	0.20	0.27	0.26	0.26
プロリン	0.80	0.32	0.42	0.19
セリン	0.30	0.23	0.33	0.22

表3 食品可食部 100g 中の

食 品 名	(たんばく質)	イソロイシン	ロイシン	リジン	メチオニン	シスチニン	フェニルアラニン	チロシン
こむぎ粉(強力粉)	11.0	0.46	0.85	0.25	0.17	0.23	0.56	0.37
精製白米	6.2	0.29	0.54	0.22	0.15	0.14	0.30	0.40
さらだ	1.3	0.05	0.08	0.05	0.01	0.02	0.05	0.06
さらだ	25.6	0.98	1.73	1.03	0.24	0.36	1.36	1.13
さらだ	34.3	1.80	2.70	2.58	0.43	0.48	1.98	1.38
あいさま	20.0	0.90	1.44	1.76	0.54	0.22	0.70	0.58
わじしば	17.5	0.98	1.62	1.60	0.50	0.19	0.67	0.73
あさま	18.0	0.89	1.30	1.30	0.35	0.14	0.69	0.52
あさま	24.3	1.24	2.22	2.26	0.62	0.31	1.09	1.01
牛肉	19.3	0.93	1.70	1.76	0.43	0.23	0.86	0.68
豚肉	21.0	1.14	1.55	1.95	0.64	0.27	0.81	0.67
鶏肉	13.4	0.69	1.14	1.24	0.36	0.16	0.56	0.47
卵(全卵)	12.7	0.67	1.08	0.89	0.43	0.35	0.65	0.49
牛乳	2.9	0.15	0.27	0.22	0.07	0.02	0.13	0.16
人乳	1.4	0.07	0.13	0.09	0.02	0.02	0.05	0.07
にぎんじべん	1.3	0.03	0.04	0.04	0.01	0.01	0.03	0.02
きんじべん	1.6	0.05	0.06	0.07	0.02	0.02	0.04	0.03
みか	0.8	0.02	0.02	0.04	0.02	0.01	0.02	0.01
あさくさ	34.2	1.37	2.63	0.88	1.15	0.48	1.81	0.82

あたりのアミノ酸組成表 (第1表)

(g/Ng)

さば	牛肉	鶏卵 (全卵)	牛乳	人乳	きゃべつ
0.31	0.30	0.33	0.32	0.32	0.19
0.45	0.55	0.53	0.59	0.61	0.25
0.45	0.57	0.44	0.48	0.42	0.26
0.12	0.14	0.21	0.15	0.11	0.089
0.047	0.075	0.17	0.050	0.11	0.065
0.24	0.28	0.32	0.28	0.24	0.17
0.18	0.22	0.24	0.35	0.34	0.13
0.25	0.28	0.29	0.27	0.27	0.21
0.094	0.081	0.10	0.092	0.10	0.042
0.30	0.34	0.41	0.41	0.37	0.23
0.34	0.39	0.40	0.18	0.22	0.21
0.27	0.22	0.16	0.16	0.14	0.11
0.35	0.40	0.35	0.21	0.24	0.25
0.51	0.58	0.57	0.52	0.54	0.68
0.76	1.1	0.79	1.4	1.1	1.6
0.33	0.28	0.20	0.12	0.14	0.18
0.24	0.26	0.25	0.59	0.57	0.20
0.22	0.21	0.45	0.34	0.25	0.26

アミノ酸組成表 (第2表)

(g)

スレオニン	トリファン プト	バリ ン	アル ギニン	ヒス チジン	アラ ニン	アス ギン 酸	グル タミ ン 酸	グリ シン	プロ リン	セ リ ン
0.31	0.14	0.54	0.44	0.21	0.29	0.48	3.86	0.39	1.54	0.58
0.23	0.08	0.39	0.38	0.15	0.39	0.70	1.15	0.28	0.33	0.24
0.06	0.02	0.08	0.05	0.02	0.07	0.23	0.18	0.05	0.04	0.06
0.66	0.31	1.13	3.61	0.70	1.08	3.09	5.63	1.55	1.03	1.31
1.62	0.55	1.86	2.58	0.90	1.50	3.96	6.61	1.56	2.52	1.98
0.83	0.27	0.99	1.02	0.70	1.09	1.86	2.82	0.83	0.61	0.70
0.84	0.23	1.12	1.01	0.70	1.09	2.10	2.55	0.81	0.73	0.62
0.72	0.27	0.86	0.98	0.78	1.01	1.47	2.19	0.95	0.69	0.63
1.17	0.31	1.44	1.36	1.21	1.48	2.92	3.62	1.05	0.93	0.93
0.86	0.25	1.05	1.20	0.68	1.24	1.79	3.40	0.86	0.80	0.65
0.94	0.26	1.14	1.28	0.57	1.18	1.98	3.36	0.87	0.97	1.04
0.60	0.19	0.73	0.81	0.56	0.79	1.29	1.97	0.60	0.51	0.47
0.59	0.20	0.83	0.81	0.33	0.71	1.16	1.61	0.41	0.51	0.91
0.12	0.04	0.19	0.08	0.07	0.10	0.24	0.64	0.05	0.27	0.15
0.06	0.02	0.08	0.05	0.03	0.05	0.12	0.24	0.03	0.12	0.05
0.03	0.01	0.04	0.07	0.02	0.05	0.16	0.29	0.03	0.03	0.03
0.05	0.01	0.06	0.05	0.03	0.06	0.17	0.41	0.05	0.05	0.07
0.01	0.01	0.04	0.06	0.02	0.04	0.08	0.06	0.08	0.03	0.03
1.09	0.38	3.17	2.02	0.40	3.39	2.90	3.17	2.35	1.59	1.64

でも第2表ではほとんど0になってしまうものもある。

食品の配列順序は三訂日本食品標準成分表にならっている。アミノ酸名の並べ方は栄養学的な配慮にしたがって、必須アミノ酸を先にしてある。

日本食品アミノ酸組成表の食品について

この表に収められている食品は、さきにも述べたが日本人の常用食品の中から選んである。また食品はできるだけ実際に食べられる形に近いものを選んである。たとえば米は玄米でなく白米を、えんばくはオートミールを選んだ如くに、またすべての食品にわたって普通、日本人が食べる可食部分についての数値が示してある。たとえば、カニの値はカニの脚の肉の部分についての値である。

組成表に収められている食品については若干の説明が公表されている。それによって説明すると次の通りである。

穀類の米は国産の白米についてのみ掲げているが、これは輸入米についても使用できる数値である。小麦粉は、種類によってたんぱく質含量が違い、用途も違うので、薄力粉、中力粉、強力粉の三種にわけて表示してある。大豆についてはわが国の特有の食品が多く、みそ、とうふ、なっとうなどの加工食品についても数値を示してあるが、これらのうち発酵食品は原材料の配合割合によってアミノ酸組成が異なったり、また加工条件、貯蔵方法によってもかなり違う場合もある。またアルギニンなど非常に変動しやすいアミノ酸もあるので、この表に示された数値は標準的な製品の数値と考えたら良い。魚介類は皮や内臓などを含むかどうかによってアミノ酸組成が異なるが、通常われわれが食べる部分についての数値を示していると考えるとよい。魚介類の加工品として、かまぼこなどの練製品を中心に代表的なものを選んであるが、これらも原料の相違によって、アミノ酸組成も異なることを念頭において、一応標準的な製品の数値と考えたらよい。

加工食品は一般に原料によってアミノ酸含量が相違するので、この組成表にもあまり多くのものを載せていない。しかし原料の配合がわかれば、原料のアミノ酸含量から計算することはできる。ただし加工中に食品によってはアミノ酸がある程度こわれることもある。この組成表で第2表のほうが食品多いのは、原料の組成から製品のアミノ酸組成を計算しても差し支えないと判断されたものを追加してあるからである。すなわち、めしは白米の数値から計算し、ゆでそばはそば粉30%中力粉70%を原料とするとして計算してある。また脱脂粉乳は牛乳から計算し、チョコレートとココアは原料であるビッターチョコレートの数値から計算したものである。

アミノ酸小委員会が採用した食品のアミノ酸定量法

組成表の作製に関連して食品のアミノ酸定量法の問題も重要である。前に述べたように、この仕事に着手したころには、食品のアミノ酸定量に関して標準になるような方法は設定されていなかった。そこで定量法の検討からスタートすることになったが、その結果この委員会が採用した方法は次のような方法である。

試料の調製法

食品のアミノ酸含量を測定する方法の1つに食品のたんぱく質を抽出してから、定量する方法が考えられる。だが食品からたんぱく質を完全に抽出することはむずかしい。食品のたんぱく質は1つの方法だけでは完全に抽出されないのが、そのようにして抽出されたたんぱく質のアミノ酸組成によって、もとの食品中のアミノ酸組成を算出することはきわめて誤差の多いものになる。また食品に含まれるアミノ酸はたんぱく質以外に遊離の形で含まれているものもあるから、たんぱく質についてだけ定量しても不完全な場合がある。このような理由によって食品をマルのまま試料とすることにした。試料は食品の可食部を用い、水分の少ないものはそのまま、水分の多いものは通風乾燥、減圧乾燥(60~70°C)または凍結乾燥し、これを脱脂してから乾燥粉末として用いた。液状の食品や野菜、果実についてはそのまま試料としたものもある。

試料の加水分解法

食品をそのまま試料として用いるときには、あらかじめ加水分解してアミノ酸にした後定量するが、この加水分解の条件がなかなかやっかいである。また加水分解したあとのアミノ酸定量にどの方法を用いるかによって、加水分解の条件が違ってくる。このため諸種の方法について検討した結果、アミノ酸の定量法と組み合わせて加水分解の条件を定め、これに従って定量することとした。その方法は次のようなものである。

採用した定量方法

a 15種のアミノ酸(イソロイシン, ロイシン, リジン, メチオニン, フェニルアラニン, スレオニン, バリン, アルギニン, ヒスチジン, アラニン, アスパラギン酸, グルタミン酸, グリシン, プロリン, セリン)

これらのアミノ酸の定量は微生物法またはカラムクロマトグラフ法を用いたが、加水分解は次のように別々に行なった。

(1) 微生物法によってアミノ酸を定量する際は、試料の10~100倍の4N塩酸を加え、封管して120°C, 6時間加水分解し、pH4.0としてフミン質を除き、pH6.8として定量した。

(2) カラムクロマトグラフ法によって定量する際には、試料の20~100倍の6N塩酸を加え、封管して110°C, 24時間加水分解した。

b トリプトファン

このアミノ酸の定量にはつぎの2つの方法を併用したが、結果的には微生物定量法で定量した値を主として採り、DAB法で定量した値は参考程度にとどめた。後者の方法では発色に問題があるためである。

〔微生物定量法〕Greeneらの方法にしたがって、試料を水酸化バリウムで120°C, 7~8時間加水分解したのち、微生物法で定量する。

〔DAB法〕Spiesらの方法に準じて試料を加水分解せずに、そのままパラジメチルアミノベンズアルデヒド(DAB)法によって比色定量する。

c シスチン

Schramらの方法に準じて行なったが、一部の動物性食品は微生物定量法によった。

Schram 法は試料中のシスチンおよびシステインを過ギ酸によってシステイン酸に酸化したのち、過剰の過ギ酸を除き、6 N 塩酸を加えて、110°C、20~24時間加水分解し、カラムクロマトグラフ法で分離定量した。なお、過ギ酸処理の際、メチオニンも酸化されてメチオニンスルホンとなるが、これをカラムクロマトグラフ法によって分離しメチオニン含量を計算することができる。一部の動物性食品のシスチンは微生物法で測定しているが、それは試料に4 N塩酸を加え、110°C、5時間加水分解したのち微生物法で定量した値と、Schram 法の値とがよく一致したからである。

d チロシン

チロシンの測定は植物性食品については、試料に4 N水酸化ナトリウムを加え、120°C 15時間加水分解したのち、1—ニトロソ—2—ナフトールを用いる比色法により測定した。また炭水化物の少ない動物性食品については試料に4 N塩酸を加え、120°C、15時間加水分解したのち同様に比色定量を行なったが、一部の動物性食品は塩酸で加水分解後微生物定量法によって測定したものもある。以上のような測定法を採用したのは、チロシンの定量法を、検討した結果によるもので試料を塩酸または水酸化ナトリウムで加水分解し、各々について上記の比色法および微生物法によって定量した数値を比較すると表4のようになる。この表の数値からもわかるように ① 炭水化物が少なくてたんぱく質の多い食品は塩酸分解後比色法により定量した場合最高値が得られる。この際は微生物法によってもこれに近い値がえられる。② 炭水化物が多くたんぱく質の少ない食品は水酸化ナトリウムで加水分解したのち、比色定量するのが最適で他の方法では定量値が低くなる。

以上のような方法に、食品中の18種のアミノ酸の測定を行なった。アミノ酸は、たんぱく質および遊離アミノ酸の両者を含む食品中のアミノ酸総量である。

表4 各種測定法とチロシン定量値(千倍)

食 品	化学定量値(比色法)		微生物法定量値		
	4N-HCl	4N-NaOH	4N-HCl	4N-NaOH	
動物性	ウナギ	6.6	5.1	5.1	1.9
	カツオブシ	27.8	24.5	24.3	10.4
	マグロ赤身	10.1	9.2	8.3	3.8
	牛 肉	6.8	6.6	6.2	2.6
植物性	白 米	2.0	4.1	1.6	0.8
	大 豆	13.2	14.8	12.0	5.4
	キ ュ ウ リ	0.32	0.43	0.23	0.14
	ナ ス	0.14	0.20	0.10	0.05

日本食品アミノ酸組成表の利用の仕方

この組成表が完成したことによって、いままで日本人の栄養や食糧の問題を議論する際にアナとなっていたアミノ酸摂取量の計算ができるようになったことは、大きな進歩である。しかし、この組成表は基礎的な数値を提供しただけで利用しにくいという面もあるので、使用者の立場からどういうことに利用できるか考えてみよう。

(1) 日常の食事について、その中に含まれているアミノ酸の量を計算することができる。しかし問題となるのは食品数が限られているので現実にはこの組成表にのっていない食品にぶつかったときにどうするかという問題がある。その場合は多少の専門的知識を必要とするが類似の食品についての数値を採用するのがよい。しかし加工食品の場合には、原料がわかっているもの以外は、この表にのっていないもののアミノ酸含量を計算するのはかなり困難である。

(2) 国民全体の食糧、たとえば農林省の食糧バランスシートや厚生省の国民栄養調査の数値にもとづいてアミノ酸の摂取量を計算することができる。その結果から国民の栄養改善のための方途を考える資料が得られる。しかしこの際にもこの組成表の数値をそのまま利用できないうらみがある。それは穀類、魚介類、果実、野菜類など食品群全体を代表する数値が示されていないことである。この場合にはその食品群に属する食品のうち最も量の多いもので代用するか、あるいはその量に応じて荷重平均値を出すのがよいであろう。

(3) 食品のアミノ酸含量を知り、比較することができる。組成表の数値は各々の食品のアミノ酸の含量を示している。したがってこの数値から食品間の比較をすることは容易である。たとえば米と大豆とどちらがリジンが多いか、といったことはすぐに比べられる。これによって食品ごとにアミノ酸含量の特長を知ることができる。逆の言い方をすればある食品に不足するアミノ酸の種類やその不足程度の見当をつけることができる。

(4) ある食品のたんぱく質の栄養価が高いか、低いかを判定するために使用する。この使い方は組成表作製のバックになっている大きな目標であるが、このためには栄養学的な知識をかためておく必要がある。栄養価を判定するためには、それを比較する基準がなければならないが、そのことがなかなか難しい。(後述する)

日本食品アミノ酸組成表から計算したA/E比・E/T比・E/TA比

アミノ酸組成表は食品のアミノ酸含量を知ることのほかに、栄養学的な見方からすれば必須アミノ酸の割合とか、必須アミノ酸の中の各々のアミノ酸の割合を知ることにも役に立つ。しかし組成表の数値から、すぐにアミノ酸のパターンを読みとることは困難なので、いろいろな計算をしてみる必要がある。このために、A/E比、E/T比、E/TA比などの表現が用いられる。このような試算を行なった数値の一部を表5に掲げた。この表に掲げた数値はアミノ酸の含量を示すのではなく、アミノ酸どうしの割合(アミノ酸パターン)を示しているのである。

A/E比、E/T比、E/TA比の説明は別欄に掲げてあるのでそれを読んでいただきたい。まずA/E比によって食品の必須アミノ酸の各々の量の多少を知ることができる。少ない必

須アミノ酸はトリプトファンで多い必須アミノ酸はイソロイシン、ロイシン、リジンなどであることがよくわかる。またリジンは穀類には少なく、卵にはメチオニンが多いことなどがよくわかる。

E/T比、E/TA比というのはどちらも、アミノ酸全体のうち必須アミノ酸の割合がどの程度であるかを示すもので表5のE/TA比の数値をみると良質たんぱく質といわれるものは必須アミノ酸が45~49%つまり半分近く含まれていることがわかる。

このようなアミノ酸の配分比率を一般にアミノ酸パターンとよんでいるが、どのようなパターンが最も栄養にとって理想的であるかは、目下学界で論議されて

いる。FAO/WHO のたんぱく質必要量委員会(1965)においては全卵、または人乳の必須

必須アミノ酸

アミノ酸組成表にのっている18種のアミノ酸のうち栄養上必須アミノ酸といわれるものは次の8種のアミノ酸である。

イソロイシン、ロイシン、リジン、メチオニン、フェニルアラニン、トリプトファン、スレオニン、バリン

このほかのアミノ酸を非必須アミノ酸とよんでいるが、そのうちシスチンはメチオニンの一部を、チロシンはフェニルアラニンの一部を栄養上代替することができる。またヒスチジン、アルギニンも必須アミノ酸に準ずるものと考えられている。組成表のアミノ酸の配列順序はこれらのことを考慮して並べてある。

表5 食品アミノ酸組成のA/E比・E/T比・E/TA比

食 品 名	A/E比										E/T比	E/TA比
	イソ ロイ シン	ロイ シン	リ ジ ン	メ チ オ ニ ン	シ ス チ ン	フ ア ラ ニ ル ン	チ ロ シ ン	ス レ オ ニ ン	ト リ プ ト ン	バ リ ン		
こむぎ粉(強力粉)	119	219	65	45	60	144	95	80	35	139	2.01	33
精白米	107	198	80	53	50	111	145	84	31	141	2.62	43
つまみ	105	168	109	28	32	109	126	130	33	160	2.38	41
さらっ	110	194	115	27	40	152	126	73	35	126	1.91	33
だっ	117	176	168	28	31	129	90	105	36	121	2.56	42
あわ	109	175	214	66	27	85	70	101	33	120	2.57	46
い	116	191	188	59	22	79	86	99	27	132	3.03	47
さま	127	184	184	49	19	98	74	102	39	123	3.44	45
ぐ(赤身)	107	190	193	53	27	93	87	100	27	123	3.00	46
牛	106	194	201	49	26	99	78	99	29	120	2.84	45
わとり	122	165	208	68	29	86	72	100	28	122	2.79	45
豚	112	185	203	59	25	91	77	98	31	119	2.86	47
鶏	109	174	145	69	56	105	79	95	33	135	3.04	49
牛乳(全卵)	107	197	160	50	17	94	117	90	31	137	2.99	46
人乳	111	211	145	38	38	83	118	93	35	128	2.89	47
ん	109	168	159	32	25	109	69	126	44	159	1.19	27
きゃ	116	153	159	54	40	104	79	128	26	141	1.64	32
み	102	90	192	109	36	115	52	70	48	186	1.56	33
あさくさ	99	191	64	83	35	131	60	79	27	230	2.52	44

A/E比：全必須アミノ酸1g(1000mg)中の各々の必須アミノ酸のmg数。すなわち、この数字は%を10倍したものと思えばよい。たとえば、119とあるのは11.9%ということである。このA/E比の数字によって食品の必須アミノ酸の中で何が多し、何が少ないかということを知ることができる。

E/T比：全窒素1g当りの全必須アミノ酸のg数。

E/TA比：全アミノ酸中の必須アミノ酸の%。

E/T比、E/TA比は いずれもアミノ酸全体のうち、の必須アミノ酸の割合を示すもので、E/TA比の方がわかりやすい。例えばE/TA比33というものは33%が必須アミノ酸、67%が非必須アミノ酸という意味である。

アミノ酸パターン(A/E比で表わしたパターン)がよいといっている。必須アミノ酸と非必須アミノ酸の割合がどのくらいがよいかは、まだはっきりしていない。

日本食品アミノ酸組成表からみたアミノ酸の分布

この組成表を食糧資源全般のアミノ酸分布を知る手がかりと考へて、つぎにこの表から読みとれるいくつかの事実について述べよう。食糧資源そのものは動植物界全体からみればごく偏った一部分を占めているにすぎないから、ここに述べるのがより広い一般性を持つてかどうかはわからない。またこの組成表の数値は遊離アミノ酸を含んでいるので遊離アミノ酸は諸種の条件で大きく変動すると思われる。

アミノ酸の間の相関

まず第一に相互の含量の間に相関関係のあるアミノ酸があるかという問題である。図1はロイシン・イソロイシン相関図で、このグラフはアミノ酸組成表の第1表(g/Ng)の数値を用いて縦軸にロイシン含量を、横軸にイソロイシン含量をとり各食品一食パン、かまぼこなどの加工食品は除いてある一の位置をプロットしたものである(以下のグラフもすべて同じ)。この図によるとロイシン含量とイソロイシン含量の間にはきわめて良い正の相関があり、●点で示した動物性食品が主として右上方に分布し、×点で記した植物性食品が左下方にひろがり、両者がうまい具合に重なり合つてひとつの正の相関グラフを形づくっていることがわかる。つまり大まかにいって動物性食品はロイシン含量も、イソロイシン含量も植物性食品よりは高めであるがロイシン/イソロイシン比率は両者ともあまり変わらないことを示している。

ところでこれと全く異なったグラフを示すのが図2のグルタミン酸-アスパラギン酸相関図である。この場合にはグルタミン酸が非常に多いトマト(左上方)の位置からアスパラギン酸が非常に多いナシ(右下)の位置にかけて双曲線状の分布を示すグラフが得られる。●点で示した動物性食品は全体の分布の中央部分にこじんまりとまわっており、動物性食品だけで見ると正の相関と考へた方がよいようだが、全体の分布は明らかに負の相関の分布なのである。次に示した図3はアルギニン・ヒスチジン相関図であるが、このグラ

フは単純な相関関係を見出すことはできず、さらに内容を分割して解析してみる必要を感じさせる。

植物性食品と動物性食品

栄養上、摂取たんぱく質の何%が動物たんぱく質かということが動たん比といって問題にされることがある。ところで食品のアミノ酸組成が与えられている場合にこの食品が動物性であるか植物性であるかを判断することは可能であろうか？ 図2のグルタミン酸-アスパラギン酸相関図にグルタミン酸/アスパラギン酸=1の線をひいてみると動物性食品はすべてこの線より左上方にあることがわかる。しかしこのあたりには植物性食品もたんさん分布していきめ手にはならない。つまりアスパラギン酸がグルタミン酸より多い場合は植物性食品と考えるとよいけれども、グルタミン酸がアスパラギン酸より多い場合はどちらともいえないわけである。

そこでうまく両者を分けることのできるグ

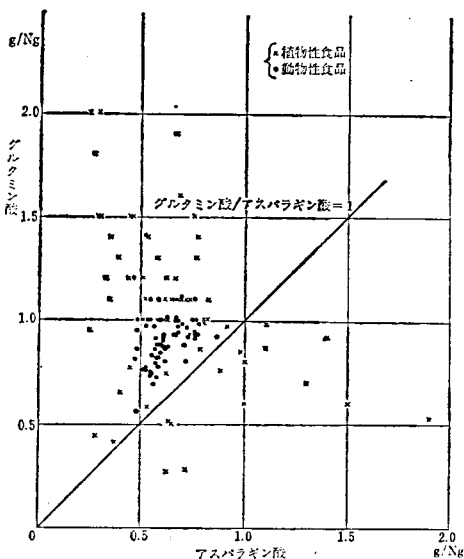


図2 グルタミン酸-アスパラギン酸 相関図

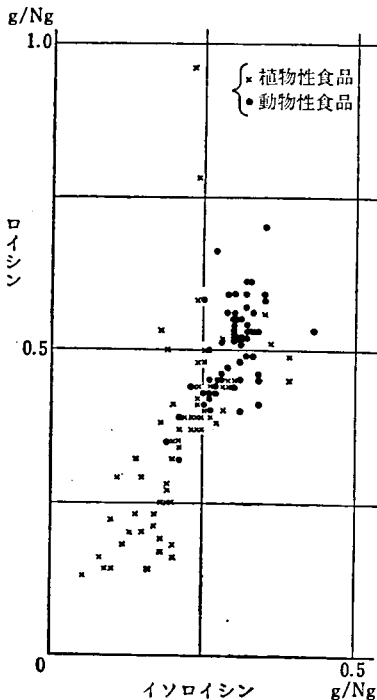


図1 ロイシン-イソロイシン 相関図

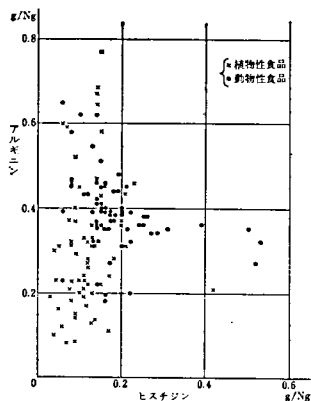


図3 アルギニン-ヒスチジン 相関図

ラフを作れないかと考えてみると、まず思いつくのは動物性食品はリジン含量が高いことである。そこでリジンとその他のアミノ酸との相関図を作ってみると、動物性食品と植物性食品とが上下にわかれるような形になるが、しかし不完全で原点を通る直線で両者を分けることは難しい。つまり縦軸のリジンに対して横軸には植物性食品の方に多く含まれているアミノ酸をとればよいわけであるが、適当なアミノ酸がないのである。そこで苦肉の策としてアスパラギン酸とグルタミン酸の合計量を

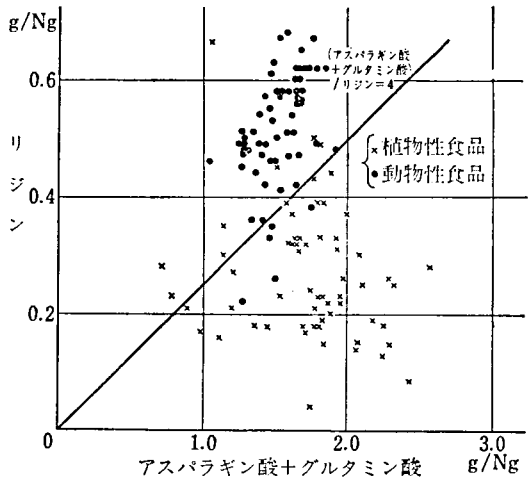


図4 リジン—アスパラギン酸+グルタミン酸相関図

横軸にとってみたのが図4である。このグラフでは (アスパラギン酸+グルタミン酸)/リジン=4の線をグラフ上に引くと、多少の例外はあるが、大体動物性食品は左上方に植物性食品は右下方にくるといことができる。

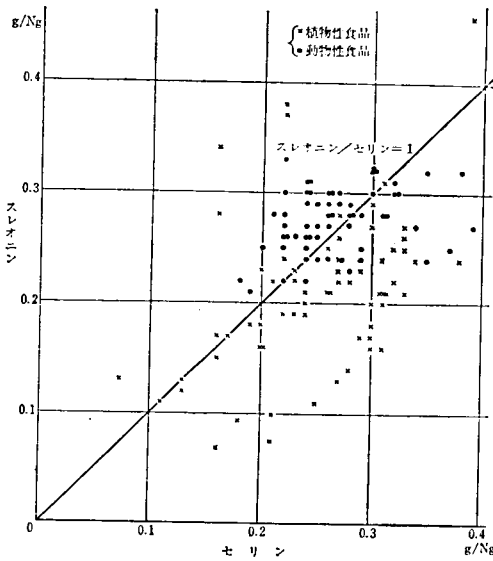


図5 スレオニン—セリン 相関図

アミノ酸自動分析計を用いてアミノ酸分析をしているとスレオニンとセリンが並んで画かれる。そこで気づいたことに植物性食品ではスレオニンよりセリンが多く、動物性食品では逆にスレオニンの方が多いうだということがあった。そこで図5のスレオニン—セリン相関図を作ってみたが、右端にくる重要な動物性食品の卵が下の方へ落ち込んであまりきれいなグラフは得られなかった。

動物性食品

複雑なグラフになった図3 (アルギニン—ヒスチジン相関図)を動物性食品のみについて肉類、魚類、魚類以外の水産食品(貝、イカ、エビなど)のグループに分けてプロ

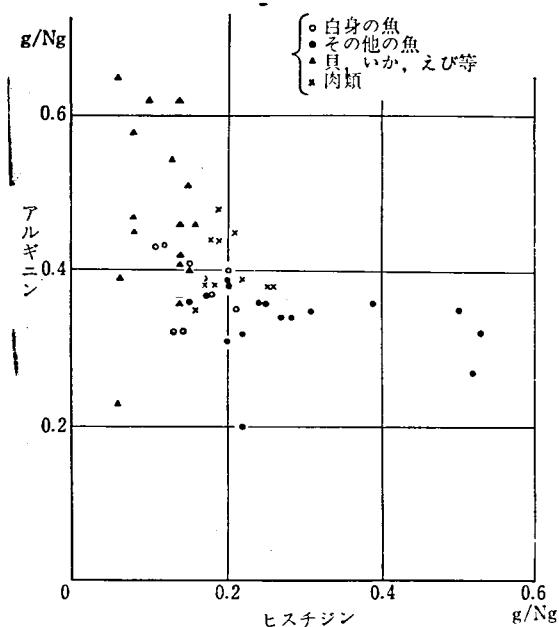


図6 アルギニン—ヒスチジン 相関図 (動物性食品)

魚類と貝、イカ、エビなどとのアミノ酸組成の差はその他にもいろいろ見つけることができる (図7アラニン—グリシン相関図)。動物性食品の中でも乳類はかなりアミノ酸組成に特徴がある。たとえば図8 (プロリン—グリシン相関図) を作ると他の畜産食品と全然別の位置を占める。卵は卵白も卵黄もセリン含量が高い。一般的に卵類がそうなのかどうかはわからない。

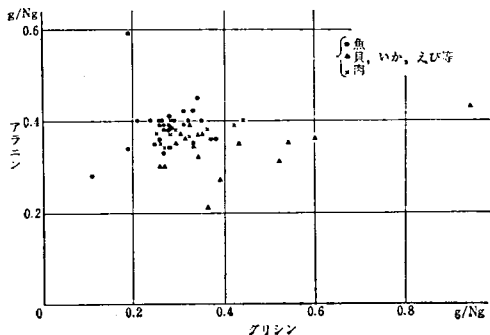


図7 アラニン—グリシン 相関図 (動物性食品)

ットしたのが図6である。これによると、魚類が横に帯状に分布し、貝、イカ、エビ類が縦の帯状に分布し、この両者の交叉するあたりに肉類がまとまって分布している。おそらく貝、イカ、エビなどではアルギニンがかなり遊離の状態が存在し、その量が採取時期や種の違いによりかなり変動するのではなかろうか。また同様に魚類では、遊離のヒスチジン量が変動すると思われる。また魚類のうちでもいわゆる白身の魚はその他の魚に比べてヒスチジン含量が少ない。(あるいは白身の魚が他の動物性食品に近いわけで、赤身の魚はヒスチジンが異常に高いともいえる。)

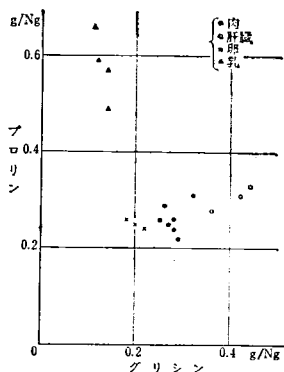


図8 プロリン—グリシン 相関図 (畜産食品)

植物性食品

動物性食品についてはそのなかの食品群の間にいろいろな差異がみられたが、植物性食品ではあまり多くの差異を見つけることはできなかった。さきに述べた図2(グルタミン酸-アスパラギン酸相関図)を穀類、豆類および種実類、果実類の群に分けてプロットしたのが図9である。穀類が左

上方から中央にかけて、また果実類が中央から右下方にかけて、豆類が中央部分にまとまって分布しており、全体がつながって双曲線状になっている。野菜類はこのグラフに書いてないが、全体にひろがって分布しており、この相関図に限らず多くのグラフを分りにくくする原因になっている。これは野菜とよんでいるものの内容が多くの植物種にわたり、また食用とする部分も根、葉、果実などの異なった部分にわたっているためであろうか。図10はリジン-フェニルアラニン相関図を示したもので穀類および種実類と豆類を含めたその他の植物性食品群とがリジン/フェニルアラニン=1の線でかなりよくわけられている。

以上日本食品アミノ酸組成表の数値から動植物界におけるアミノ酸の分布について現段階での作業仮説のようなものを述べたが、こうした見方もこの組成表を生かすうえで何かの役に立つことと思う。

(この項については主として宮崎基嘉技官、田村真八郎技官の資料によった。本項は科学技術庁資源局の了解が与えられている)

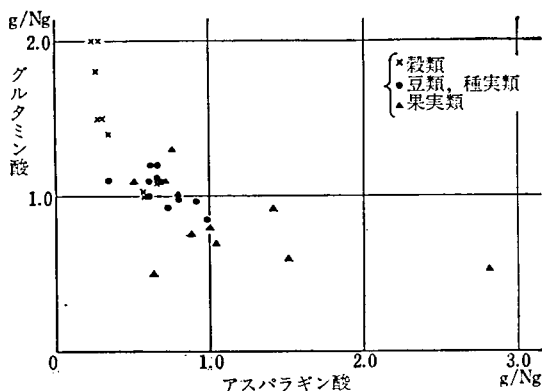


図9 グルタミン酸-アスパラギン酸相関図(植物性食品)

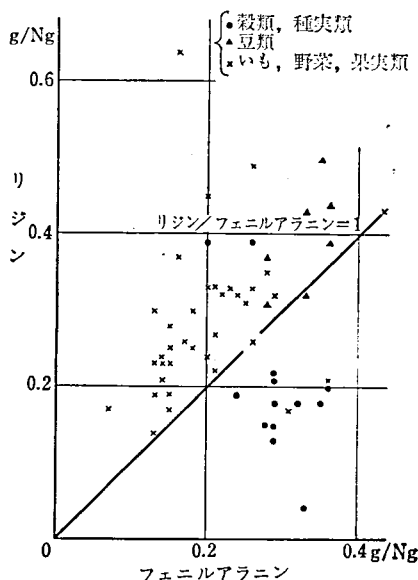


図10 リジン-フェニルアラニン相関図(植物性食品)

にもっている β -カロチン、 α -カロチン、 γ -カロチン、クリプトキサンチンなどのカロチノイドはプロビタミンAとよばれている。

このようにカロチノイドは食品に豊かな色彩を与えるとともに、ビタミンAの給源としての色素としても重要な天然色素である。

カロチノイドはアントシアン、クロロフィルなどの色素と異なり、貯蔵または加工中に急速に分解されて特有の色調を失なうようなことがなく、比較的安定な色素である。たとえばホウレンソウや小松菜は貯蔵中にクロロフィラーゼやそのもの自身の酸によってクロロフィルは無色の物質に分解され、特有の緑色が失なわれ、黄色に変化するのに対し、ニンジン、ミカンでは4~5カ月の長期貯蔵でも特有の橙赤色は消失することがない。またイチゴはアントシアンによって美しい赤色を呈しているが、ジャムに加工される場合に熱が加えられると分解がおこり、鮮明な赤色は失なわれ暗赤色となり、ジャムを3~4カ月貯蔵すればさらにアントシアンは分解されるために製造時の美しい色調は消失する。これに対しカロチノイドで色どられているトマトはジュースに加工しても美しい赤色が失なわれることはなく、1年程度の貯蔵では製造時とほとんど同様の美しい赤色を保っている。

このようにカロチノイドは比較的安定な色素ではあるが、加工された後にその製品が貯蔵される環境の如何によっては酸化して変色または退色し、その食品の特有の色調を消失することがある。

またトマトジュース、ケチャップなどのようにカロチノイドで色どられている加工品は原料中のカロチノイドの含量によって、製品の良否が決定される。このような加工品では、原料中のカロチノイドの含量が少ない場合には人工着色によって製品の色調を強調しなければならない。またバター、チーズなどの色調はその原料乳のなかの脂肪に含まれているカロチノイドによって左右される。原料乳中のカロチノイドは乳中の飼料のカロチノイドが移行するものであるから、春、夏、秋、冬の牛乳中のカロチノイド含量は当然異なる。したがってこれを原料としたバター、チーズの色調が異なることも当然である。そこで年間同一の色調をもったバター、チーズをつくるためには人工的に補色する必要がある。

従来加工食品の黄赤色を補色するためにタール系合成色素が使用されてきた。しかし昨今では合成着色料の衛生上の問題から、その使用が禁止されるものが多くなってきている。したがって今後黄赤色を加工品に強調するためには動植物から抽出したカロチノイドか合成カロチノイドを添加する以外に方法はない。

以上のような種々の問題を考えると、カロチノイドは加工食品の品質管理、栄養、衛生の面からみて重要な色素といえることができる。

食品の色とカロチノイド

食品に存在するカロチノイドは図2のように黄橙色素のものと赤色素のものに分けられる。しかし一種類だけが存在するという事は少なく、種々のカロチノイドが混合して存在する。たとえばトマトの中にはリコピン、 β -カロチン、 γ -カロチン、ルテイン、ゼアキサントチンその他3~4種類のカロチノイドが存在するが、リコピンはそのうち80~90%を占

色調	名称	構造	存在
黄 橙 色	trans- β -Caroten		ニンジン, 柑橘類, ニワトリ脂肪, 卵
	Lutein (Xanthophyll)		トウモロコシ, 緑葉中, 卵
	Zeaxanthin		トウモロコシ, カボチャ, 卵, 肝臓
	Cytoxanthin		柑橘類, カボチャ, トウモロコシ, 卵
	Physalien _{C₁₅H₂₁}		アスパラガス, 木イチゴ
	Dimethyl bixin		ベニノ木
	Nolvixin		ベニノ木
Crocetin		サフラン, クチナシ	
赤 色	Lycop		トマト, スイカ, カキ, パーム油
	γ -Carotene		サツマイモ, 柑橘類, トウモロコシ
	Capsanthin		トウガラシ
	Astaxanthin		カニ, エビ, サケ, マス
	Capsorubin		トウガラシ
	Vioaxanthin		柑橘類
	Torulahodin		トルラ酵母
	Canthaxanthin		マッシュルーム
	Myxoxanthin		藍藻類, 紅藻類
	Fucoxanthin		コンブ, ワカメ

図2 食品に存在するカロチノイドの種類と構造

めているので赤い色を呈している。またミカンには15~20種類のカロチノイドが含まれている。トウモロコシにも7~8種類のカロチノイドが含まれているが、ルテイン、ゼアキサントニンなど黄色系のカロチノイドが占める割合が多く、全カロチノイドとしての含量が少ないので黄色に見えるわけである。ほうれんそう、小松菜、パセリなど緑色のそ菜にも例外なしにカロチノイドが数種類以上含まれているが、肉眼的には緑色に見える。これはクロロフィルの含量が多いためにカロチノイドの色がみとめられないのである。緑色野菜を加熱したり漬物にするとクロロフィルは比較的速やかに分解消失するが、カロチノイドはそのまま残っているので暗褐色の色にかわる。たとえばキュウリの古漬の色はカロチノイドがキュウリに存在していることを示すよい例である。新鮮なエビ、カニの色は青藍色である。しかしこれを煮たり、ゆでたりした場合に美しい赤色にかわる。これは新鮮なエビ、カニには黒色のメラニンや青色のビリベルジンという色素が存在していることと、エビ、カニに存在するカロチノイドであるアスタキサントニンが蛋白質と結合した形で存在していることから青藍色を呈している。しかしこれを加熱すると、メラニン、ビリベルジンは分解し、アスタキサントニンと蛋白質との結合は切断されてアスタキサントニンは遊離の状態となるまたは図3のようにケト型のカロチノイドとなるために美しい赤色を呈するわけである。

以上の2, 3の例から考えてみてもわれわれの食膳を色どる天然色素のうちでカロチノイドがいかに重要なものかがわかる。

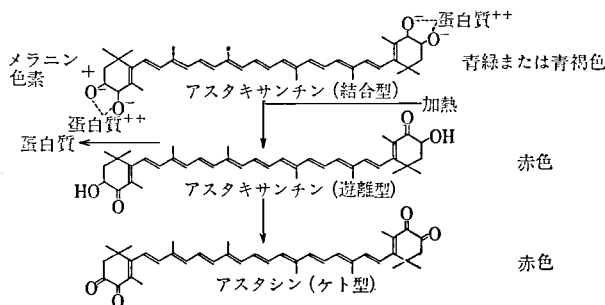


図3 エビ、カニの加熱による変色とカロチノイドの構造

食品の加工中におけるカロチノイドの変化

すでにのべたようにカロチノイドは動植物組織に存在している場合に他の天然色素に比較して比較的安定な色素である。食品加工に当って例外をのぞき加熱の工程がある。この場合どの程度カロチノイドが変化するかについてみるとつぎのごとくである。

ブランチングとカロチノイド

食品加工とくにそ菜を缶詰または乾燥、冷凍食品にする場合にはまずブランチング（湯通し）を行なう。このブランチングは熱湯、蒸気、マイクロ波などによって2~5分加熱処理を行なうことによって、そ菜に存在するポリフェノールオキシダーゼ、ペクチンエ

ステラーゼ、アスコルビン酸オキシダーゼなど、褐変、黒変、粘性または弾性の変化、ビタミンCの損失などに関与する酵素を破壊またはそれらの酵素作用を抑制するのが目的である。

このブランチングによって酸化損失するカロチノイドの量は、95~100°C 5分で1~5%の損失であり、120°C 2分で10%程度の損失である。この損失の程度はブランチングする場合のそ菜の形状により、またそ菜の種類によって差がある。

濃縮とカロチノイド

ミカン果汁、トマトジュースなどを濃縮して濃縮ミカン果汁、トマトピューレー、またはペーストにする場合は通常40°C以下の低温で濃縮される(真空濃縮)。したがって濃縮中にはカロチノイドはほとんど変化しないものとみてよい。しかし開放状態で(100°C)空気中の酸素の影響のある状態での濃縮では、濃縮に1時間をかけた場合1~2%の損失がみられ、この場合に濃縮の容器が銅または鉄製であった場合には、カロチノイドの損失は数倍となる。このことから加工に使用する器具、機械の材質はステンレスまたは鉄にプラスチックを被覆したものを使用することが望ましい。

殺菌とカロチノイド

缶詰、瓶詰、袋詰の食品は通常85~100°Cで30~60分または105~115°Cで60分程度の殺菌条件が与えられるが、その間にカロチノイドは1~3%程度の損失がみられる。

乾燥とカロチノイド

食品の乾燥には60~80°C程度の熱風を使用する熱風乾燥、加圧加熱を行なって瞬間的に乾燥する加圧乾燥、140~180°Cの熱風中に液状食品を噴霧して乾燥する噴霧乾燥、真空中で品温50~60°C以下で乾燥する真空乾燥、凍結状態から真空中で氷の昇華によって乾燥する凍結乾燥などの方法が採用されるが、それらの乾燥方法によってカロチノイドを含む食品を乾燥した場合は当然乾燥温度が高く、時間が長いほどカロチノイドの損失は多い。ニンジン为例にとれば、熱風乾燥では10~40%、加圧乾燥では20~40%、凍結乾燥では2~5%の損失がある。また乾燥する前にブランチングを行なった場合とブランチングを行なわない場合ではカロチノイドの損失に大きな影響があり、またその製品を貯蔵した場合にもブランチングの有無がカロチノイドの損失に大きな関係をもっている。たとえば Mackinny らの研究では、ニンジンを乾燥する場合にブランチングしたものは4.5%のカロチンの損失があったのに対し、ブランチングせずに乾燥したものは乾燥中に40%のカロチンが損失し、これらを4ヶ月貯蔵した場合には前者は65%の損失であるのに対し、後者は95%も損失したことを報告している。以上のことからカロチノイドは単なる加熱では比較的安定なことがわかる。

加工食品の貯蔵中におけるカロチノイドの変化とその防止

カロチノイドを含む食品を加工する場合には、乾燥をのぞき、その他の加熱処理では1~5%程度のわずかの損失である。しかしこれらを長期貯蔵した場合には、その貯蔵環境によってカロチノイドの変化には大きな相異があらわれる。以下貯蔵中におけるカロチノイ

ドの損失とその防止方法についてのべる。

冷凍食品の貯蔵中のカロチノイドの変化とその防止

冷凍食品は通常 20°C 程度の低温に貯蔵される。したがって他の加工食品のように常温に貯蔵されるものに比較して品質の変化が少ないわけである。しかしカロチノイドだけについて検討すると意外な現象がみられる。たとえばトマトジュースは缶詰にされて常温に貯蔵された場合は1年くらいでは1~2%のカロチノイドの損失があるだけで肉眼的に色調の変化はみとめられない。しかしトマトジュースを-20°C前後に放置しておくこと3~4カ月で表面は黄色に変化し、あきらかにカロチノイドが酸化損失したことがわかる。ホウレンソウを凍結し-20°Cに貯蔵しておくこと約1年後には約30%のカロチノイドの損失がみられる。この場合ブランシングしないものを凍結して貯蔵した場合には1年後には50~60%のカロチノイドが損失する。

このような変化がおこることは凍結状態とくに-20°C程度以下においては、食品中の水のほとんどが氷の結晶に変化するため、物理的にみて、食品中の各成分は乾燥状態におかれていることを意味し、したがってカロチノイドのように酸素により酸化が進められるものは環境温度が低くとも、周囲に存在する酸素によって酸化が進められるものと解釈することができる。したがって冷凍食品中のカロチノイドの酸化を防止し、色調を保つためには、ブランシングを行ない、脱気後ガス透過性の低い包装材料に包装し、凍結貯蔵すべきである。もちろん凍結前に酸化防止剤を添加しておくこともカロチノイドの変化の防止に役立つ。ブロックとして凍結貯蔵する場合は酸化防止剤を添加したグレース溶液によってグレースを行なうべきである。グレースとは、冷凍食品を凍結した後に水に投入しただちに引上げ、薄い氷の被膜を形成させ、この氷の被膜によって食品表面の乾燥を防止するとともに品質の保護を行なうための処理のことである。

罐詰、瓶詰、袋詰食品、貯蔵中のカロチノイドの変化とその防止

缶詰にされたニシジン、グリーンピース、ミカンなどのカロチノイドは常温またはそれ以上の温度で貯蔵されても非常に安定で、1年程度の貯蔵では1~5%程度の損失がみられる程度で肉眼的に色調の変化はみとめられない。ガラス瓶に詰められた場合でも缶詰とほぼ同様に安定である。しかしこの場合光線の影響、すなわち光のエネルギーによる酸化が当然考えられるので、暗所に貯蔵されなければならない。一般的には缶詰とされた食品のカロチノイドは安定であるから、特に低温に貯蔵するとか、酸化防止剤を添加しておく必要はない。

最近急激に増加してきた袋詰食品の場合は上述の缶、瓶詰と同様には考えられない。なぜならば、一般に使用されているプラスチックフィルム袋は空気中の酸素を透過する性質をもっている。したがって貯蔵中に外部から透過して侵入した酸素によってカロチノイドが酸化される。たとえばトマトジュースをポリエチレンの袋に充填して常温に貯蔵した場合には6カ月で85~90%のカロチノイドが酸化され、白いトマトジュースに変化してしまう。またミカン缶詰と同様に処理したミカンシラップ漬をポリエチレン袋に充填しておいた場合にも6カ月で70~80%のカロチノイドが酸化されて淡黄色のミカンに変化してしま

う。したがってカロチノイドの酸化を防止するためのプラスチックフィルム袋としては塩化ビニリデンをコーティングしたセロファンとポリエチレンとをラミネート（積層またははり合せ）したガス透過性の非常に少ない包装材料を使用するか、上述にさらにアルミニウム箔をラミネートしたフィルムを袋として使用すべきである。要はプラスチックフィルムを使用する場合、プラスチックのガス透過性の極めて少ないフィルムを2～3種類ラミネートしたものを使用し、これを暗所に貯蔵しておく必要がある。

乾燥食品の貯蔵中のカロチノイドの変化とその防止

乾燥食品は低水分であること、多孔質であることが貯蔵性および復元性の面からみて望ましいのである。しかしこのことはカロチノイドの酸化ということからみれば、酸化表面積が拡大されていて酸化が速やかに進行することを意味している。そのもっとも典型的なものが凍結乾燥したものである。たとえば凍結乾燥したニンジンでは微細な氷の結晶が昇華により乾燥したものであり水分は2%程度という低水分である。その表面積は乾燥前の100～150倍に拡大されている。このことはニンジン中のカロチノイド分子に吸着されている水の分子は単分子層吸着という状態ではなくカロチノイド分子は部分的に水の分子でおおわれていない部分があることを示し、この部分から直接酸素の影響を受けて酸化がおこり得ることを示している。事実凍結乾燥したニンジンを水分2%程度またはそれ以下の状態に貯蔵すると、常温において2～3カ月で白色の乾燥ニンジンに変化する現象がみられる。このような現象はトマトジュース、ピワ、カボチャの凍結乾燥品でもあきらかにみられる。また凍結乾燥品ではなく、熱風乾燥で乾燥された乾燥食品でも酸化退色の速度はおそいが、他の加工食品と比較し酸化の進行が速やかである。

乾燥食品中のカロチノイドが酸化されると、上述のように特有の色が退色するとともに酸化によって生成された物質たとえばカロチノイド分子中の β -イオノンの遊離、その他の分解生成物で揮発性の物質が生成し、異臭の原因となる。たとえば凍結乾燥ニンジン、トマトジュース、ピワなどのカロチノイドが40～50%酸化し、肉眼的にも退色が判然とわかるような状態に達すると、 α -イオンまたは β -イオンに起因すると思われるスミレ様のニオイが発生してくることがわかる。また味も極端に表現すれば石鹼様の刺激味が生ずることがある。

以上のように乾燥食品中のカロチノイドの酸化は色、味、ニオイの変化に大きな関係をもっている。このような変化を防止するためには①乾燥食品の組織または表面に何等かの処理をほどこし、物理的に空気中の酸素の影響を排除すること、②乾燥食品に何等かの酸化防止効果を有する物質を加えて化学的に酸素の影響を抑制すること、③前述の②③とを併用して酸化を物理的・化学的に防止することなどの方法が考えられる。このような考え方に立って現在行なわれているカロチノイドの酸化防止処理としてはつぎのような方法がある。

①ブランテングを行なうことによってカロチノイドの酸化に関与する酵素を不活性にしておく。またブランテングにより熱可溶性のコロイドを溶出させ、乾燥終了時にこれが乾燥品中のカロチノイド分子を被覆した状態に保つようにする。

②ブランチングを行なう場合にデンプンまたはその誘導体、またはグリセリン、プロピレンコールなどをブランチング液に添加し、これらが乾燥品の組織の表面を被覆した状態に保つようにする。

③ブランチング後または乾燥前にデンプンまたはその誘導体、グリセリン、プロピレングリコールなどの溶液にモノグリセリド、レシチン、蔗糖エステルなど界面活性を有する物質にブチルヒドロオキシアニソール、ブチルヒドロオキシトルエン、プロピルガレート、エチルガレート、 α -トコフェロール、*l*-アスコルビン酸、*d*-イソアスコルビン酸、クエルセチン、重合リン酸塩類など酸化防止効果を有する物質またはそれらと酸化防止の相乗効果を有する物質を溶解して混合し、この混合溶液に浸漬してから後に乾燥して、これらの物質の酸化防止効果を利用する。

④乾燥製品は包装容器に充填し、容器内を真空に保ち酸素の影響を減少させる。

⑤包装容器に充填容器内の空気を窒素ガス、炭酸ガスなど不活性ガスに置換する。この場合残存酸素量は1%以下が望ましい。

以上は従来の乾燥食品の酸化防止のために採用されてきた酸化防止方法の大様である。3~4年前に食糧研究所において、カロチノイド結晶の酸化防止の研究を進めている際に見出した新しい酸化防止方法としてつぎのような方法がある。

乾燥製品を包装容器に充填する場合にブチルヒドロオキシアニソール、ブチルヒドロオキシトルエンなど揮発性の酸化防止剤を有機溶媒に溶解し、これを紙、脱脂棉、発泡プラスチックなどに吸着させ、有機溶媒を蒸発除去したものを同時に包装容器内に同封し密封する方法である。この方法は単に包装する場合に酸化防止剤の吸着物を同封するのみであるので、処理としてはきわめて簡易な方法である。前述③の場合を酸化防止剤の直接添加法とし上述の方法を間接添加法として区別して比較してみると、直接添加法の場合

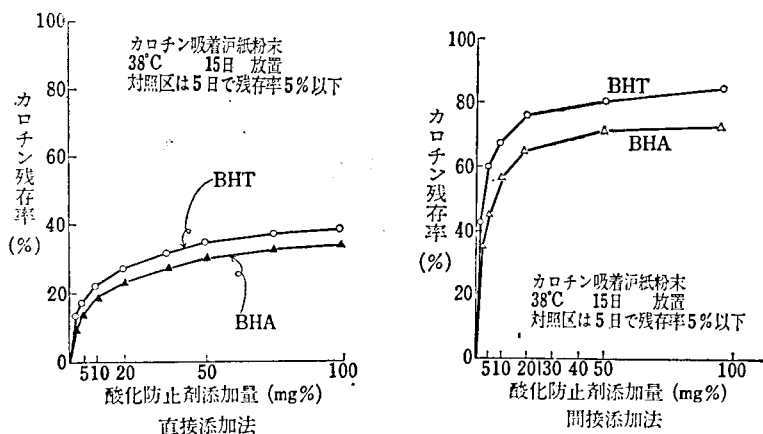


図4 酸化防止剤の添加方法による酸化防止効果の差異

は、酸化防止剤を被乾燥食品に均一に添加滲透させるためにある程度の煩雑な操作と時間を要するし、また添加された酸化防止剤は乾燥中に相当程度蒸発逸散することが考えられ、またそのものの酸化による色、味に対する影響も考えられる。これに対し間接添加法は添加操作がきわめて単純であることと、その酸化防止効果が図4のごとく直接添加法に比較して、すぐれていることなど多くの利点をもっている。この間接添加法による酸化防止機構は揮発性の酸化防止効果を有する物質が包装容器中で徐々に気化し、この気化した物質が容器内の酸素と反応し、酸素が直接カロチノイドに作用しないようにする効果と、気化した物質がカロチノイド分子の表面をおって酸素の影響を阻止するためと解釈される。したがって従来の直接添加法では酸化防止効果を示さなかった物質でも間接添加法を採用すれば酸化防止効果を示すものがあり得るわけである。この点について食品香料の原料となる揮発性のアルコール、酸、エステル、アルデヒド、ケトン、フェノールなど200以上種に近い化合物について実験を行なったが、BHA、BHTの酸化防止効果以上を示す物質は検索されなかった。しかし今後さらに上述の揮発性物質の誘導体を化学構造上から体系づけて検討すれば、間接添加法によって酸化防止効果をさらに向上し得る物質が検索し得るものと考えている。(この項については主として木村進技官の資料によった)

ジャガイモおよびタマネギの放射線 による発芽防止

原子力委員会の食品照射専門部会には2つの小委員会がある。そのうち、国内外の研究結果を分析して、最も実現性の高い食品について、できるだけ早く実用化に持ち込むための方法を検討することを目的とする第一小委員会では、ジャガイモとタマネギの発芽防止の問題をとりあげた。

すでにソ連、カナダ、アメリカで放射線を照射したものが食用として許可されており、とくにカナダでは一昨年早くも企業化されている。わが国でこの放射線による発芽防止を重点研究の第一にとりあげたのは、実現性が高いということだけでなく、消費量、価格の変動からも経済効果の大きいこと、また健全性の問題、照射線量の幅の許容限界と照射効率の向上、ジャガイモではキュアリングとの併用効果、タマネギでは照射時期の決定など、これまでの研究結果を補足、確認しなければならない点があるからである。そこで、ジャガイモとタマネギの放射線による発芽防止について、その研究の背景と問題点をとりあげてみた。

ジャガイモの生産と流通

日本のジャガイモの生産量は400万トンを超しており、米以外の農産物のうちではもっとも多い。

日本で栽培しているジャガイモは春作と秋作に大別できるが、春作が圧倒的に多く390万トンで、秋作は僅か15万トンでしかない。

ジャガイモの生産と品種

春作ジャガイモの収穫は北に行くほど遅くなるが、関東以西の4月～6月にとれるものはそのまま市場に送り出し、7月～10月に収穫される関東以北のものが貯蔵対象になる。

品種は、導入品種である男爵が約半分を占めているが、これは大粒で味も良く食用として適している。北海道産の大半を占める農林1号、紅丸は反収も多く工業用原料に適しており、国内のでん粉、マッシュポテト、ポテトチップ用のジャガイモ140万トンのほとんどは北海道産である。

愛知以南の秋作ジャガイモは8月～9月に植付けて、11月～12月に収穫するものであるが、貯蔵はおろか全国的な流通もみられず、その生産地である中国、四国、九州の冬季食用ジャガイモとして直ぐ市場に流される。このような理由から秋作ジャガイモは発芽防止の対象から除いて良いだろう。

表 1 ジャガイモの品種別作付面積(%)

品 種 名	春 作	秋 作
男 爵*	48.1	—
農 林 一 号	26.1	44.1
紅 丸	12.6	—
タ チ バ ナ	—	31.6
ウ ン ゼ ン	—	10.6
そ の 他	13.2	13.7

* 導入品種，残りは育成品種

長期貯蔵にまわされるのは少なく，大部分はそのまま市販される。第三が11月から翌年の3月まで東京市場にでまわる北海道産のジャガイモで，これが貯蔵用ジャガイモの主役になっている。

消費地貯蔵と産地貯蔵：市場にまわるジャガイモの貯蔵法は消費地貯蔵と産地貯蔵の2通りあるが，消費地貯蔵が主となっている。東京市場用のものは10月に北海道から送られてくるが，これを通風の良いバラック倉庫に収容する。緑化を防ぐために暗所に50kg俵を7～8段に積み，1カ月に一度くらいむれ防止のため切換えしをする必要がある。しかし東農家保存用として食用，飼料用，種子用となる。

ジャガイモの貯蔵と流通

ジャガイモの貯蔵と流通を知るために具体的な例として，東京地方で消費されるジャガイモの動きについてみてみよう。

東京市場への流れ：東京市場に入荷するジャガイモは，産地と時期によって3つに大別される。第一は，関東以西と近郊の春植ジャガイモで4～7月に市販される。第二は7～11月に東京市場に入る東北産のもので，これも

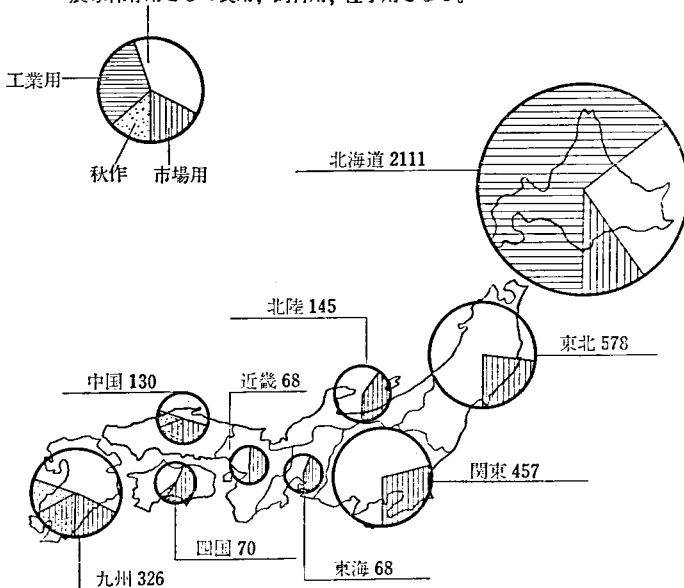


図 1 各地のジャガイモ生産量および市場用の比率
(数字は生産量：単位千トン，昭和40年)

京都内では倉庫が足りないのと、気温が若干高いため貯蔵中に10%以上も減耗するので、最近では淡川、深谷方面で入庫し、5~10%減に防いでいる。

消費地の貯蔵庫が十分でないため、どうしても一部は産地貯蔵に頼らなければならない。産地貯蔵で問題になるのは寒冷地の貯蔵で、凍結したジャガイモは商品価値がまったくなくなるので、普通の倉庫を使用することはむずかしい、そこで北海道などでは、直径7~8mの穴を掘るか、または山に横穴をあけて、バラ貯蔵をして厳寒期の凍結は防いでいるが、それでも2月以降の発芽による減耗は10%を越えている。

価格の変動：関東、大阪地区のジャガイモの年間小売価格の変動をみると、それが春植ジャガイモ、特に北海道、東北産のに依存していることが良くわかる。気温の上昇と北海道産のジャガイモの休眠期の切れる3月を境にして価格は急激に高くなる。しかし、関東以西の春植ジャガイモが出廻りはじめるので、価格も徐々に下ってきて、東北、北海道産の出る10月以降は再び年間の安値におちつくことになる。

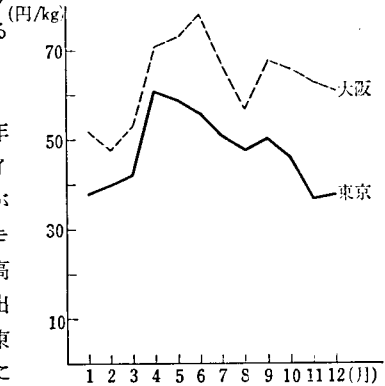


図2 東京都、大阪市におけるジャガイモの小売価格(40年度)

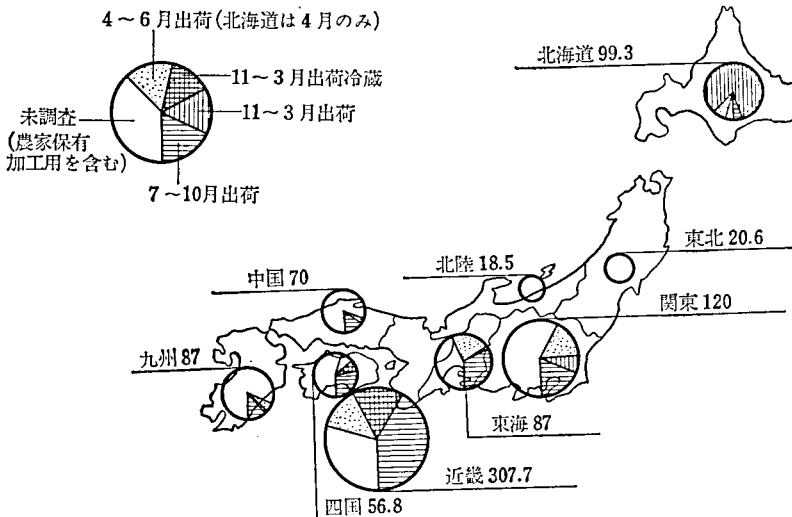


図3 各地のタマネギ生産量および主要産地の期別出荷量の比率 (数字は生産量：単位千トン，昭和40年)

従来の発芽防止法

まず従来の消費地貯蔵をなお効果的にすることが考えられる。つまり低温と換気のために機械設備をすれば良いのであるが、これでは採算に合わないし、発芽時期を若干遅らせるにすぎない。

完全に発芽を止めるには化学薬剤を用いる方法があるが、これらの化学薬剤法にも欠点が多く取扱いが困難である。次に各国で用いられている化学薬剤を列記してみる。

Nonyl alcohol : 噴霧するだけで完全に発芽を止めるので、大ブロックにも小ブロックにも応用でき、取扱が簡単である。しかし人体に対する悪影響、公衆衛生面での問題が完全に解決していないので、採用している国はわずかにイギリスとデンマークだけである。

Malic hydrazid : これは収穫前に畝で散布しなければならないので、散布時期、気象条件に左右され易く失敗も多い。

Isopropylphenyl carbamate (I. P. P. C) と **Tetrachloronitrobenzen** : この2種は共に粉状であるため均一性に欠ける。またジャガイモが白くなるので商品価値がさがるし、その上、貯蔵中に萎縮現象がおきる。

いずれにしても、従来の発芽防止法は効果も不安定で、取扱も困難なものが多く、実際にこれらの方法で処理されているものは非常に少ない。

タマネギの生産と流通

タマネギの生産高は戦後の需要増加にともない急激に伸びて、昭和25年に32万トンであったものが、昭和35年に60万トン、そして昭和40年には90万トンに達しようとしている。この生産量の伸びは産地地図を大きく塗り変え、従来の北海道、近畿に加えて新興産地が各地にできている。

タマネギの生産と品種

全生産高の90%を占めるのが北海道以外で栽培されている秋まきタマネギで、そのほとんどが泉州黄系統のものである。収穫期が4月である極暖地早どり用の愛知白系統は、秋まきタマネギのわずか1~2%に過ぎない。泉州黄系統には暖地早どり用の貝塚早生から秋まき貯蔵用の岐阜甲高といった品種までである。

泉州黄系統タマネギ

秋まき貯蔵用

奥州	}	播種期	9月下旬
二宮丸		定植期	11月下旬~12月中旬
大阪丸		収穫期	6月中旬
岐阜甲高			
淡路中甲高			

水田裏作用

今井早生	}	播種期	9月中旬
愛知黄		定植期	11月中旬
紀州黄		収穫期	5月下旬~6月上旬

暖地早どり用

塚貝早生 愛知黄早生	} 播種期 定植期 収穫期	9月上旬
		10月下旬～11月上旬
		5月上旬～中旬

このように秋まきタマネギは苗床で育苗した後、苗を定植するのであるが、各地の気候条件に合わせて同一品種でも若干生育期をずらしていくことができる。

北海道は唯一の春まきタマネギの産地で、品種は札幌黄で、一般に4月下旬に直播して9月下旬から10月中旬にかけて収穫する。春まきタマネギは貯蔵性が良く、収穫期には低温期に入るので、貯蔵が容易なため翌年4月頃まで出荷することができる。なお最近では北海道でも育苗移植がしだいに多くなってきた。

タマネギの貯蔵と流通

愛知白系統の白色タマネギと泉州黄系統でも早どり用の貝塚早生などはまったく貯蔵性がなく、収穫直後に切りタマネギとして出荷してしまう。

泉州黄系統のもので5月下旬～6月上旬収穫のものは、一部吊しねぎとし短期貯蔵にまわすものもあるが、ほとんどは青切タマネギとして出荷される。この青切タマネギの出荷最盛期である6月頃が、例年もっとも市場価格の安くなる頃である。

タマネギの貯蔵力は晩生系の品種ほど強くなる傾向にあるので、泉州黄晩生系のものや、札幌黄から分化した山口甲高などが貯蔵用にあてられる。

短期貯蔵：タマネギは常温下でも約3カ月前後は発芽しないので、腐敗を防ぐ意味で通気の良い涼しい場所に置く。一般には間口2間、奥行2～3間のバラック小屋に横竹を渡し、それに良く乾燥したタマネギ数個を葉部で束ねて吊しておく。これが吊しねぎと称するもので1小屋当り約1トン前後で、7月から10月上旬までに出荷する。

冷蔵貯蔵：貯氷庫の氷が7月～8月に出てしまうので、その後をタマネギの貯蔵庫として利用することになる。晩生系の吊しねぎを8月におろして、30kg単位の箱詰めとし貯氷庫の空いたところに7～8段に積んで11月～3月の出荷に当てる。理想的には0～0.5℃くらいの貯蔵であるが、実際にはこれより温度が高くなるし、また一般に貯氷庫は過湿状態であるので発芽、腐敗、芯ぐさりによる損失は最低10～15%である。冷蔵貯蔵されるタマネギの量は年毎に差はあるが、約6～8万トン（30kg箱、250万箱前後）で、保管料は1箱につき1カ月40円くらいである。こうして冷蔵貯蔵されたタマネギは11月から3月までに出荷される。

北海道の春まきタマネギは収穫後良く乾燥して、11月上旬までに石蔵や土蔵に入れて越冬させながら翌年4月頃までに出荷してしまう。

価格の変動：秋まきタマネギの大半を占める青切りタマネギの出荷最盛期である6月、

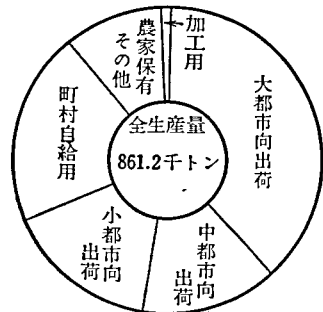
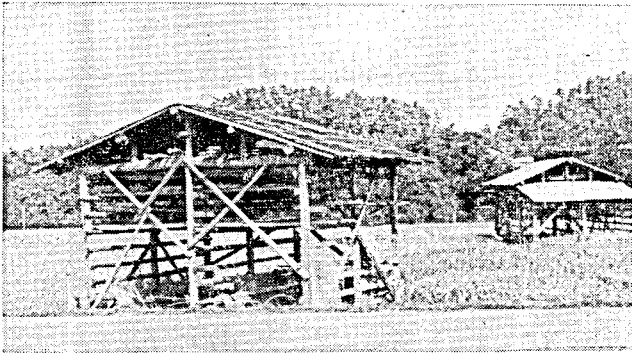


図4 タマネギの出荷内訳
(昭和40年)



近畿地方の吊しねぎ用倉庫

7月が安値にはるのは当然である。全国主要産地の月平均出荷量も7月～9月は5万トンと、4月～6月の3.3万トン11月～3月の3万トンを大きく引き離している。青切りタマネギの出荷が終ると多少高値となるが、9月から2月までは横ばい状態で、冷蔵ものの品薄となる3月、更に春まきの切れる4月には年間の高値を示すのが普通である。そこで生産者側は品質が悪く貯蔵性もないが、極早生の白色タマネギを危険をおかしても高値に合わせて出荷しようとする。一方買付人や商社ではその年の作柄、天候をみて冷蔵貯蔵量を調節し、また出荷量を操作しながら高値で勝負するといった一種の投機に利用されたりしている。

農林省がタマネギについて青果物生産安定事業を昭和37年に始めたり、関係機関の出荷調整などにも努力がはらわれているが、まだまだタマネギの市場価格を安定させることはできていない。問題はあと3カ月貯蔵期間が延びればすべて解決するわけである。

発芽防止法

冷蔵貯蔵以外には MH (Maleic hydrazid) を収穫前に葉面散布する方法があるが、散布時期が早かったり、濃度が高いと呼吸障害をおこし腐敗することがある。処理が困難で失敗率が大きいことはジャガイモの場合と同様である。

放射線処理による発芽抑制機構と成分の変化

放射線処理による発芽抑制は、1954年 Sparrow らが農産物の放射線殺菌をこころみて

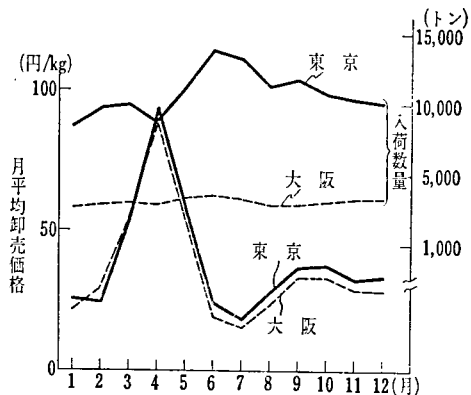


図5 東京、大阪市場へのタマネギの入荷数量と卸売価格 (昭和40年)

線源、線量の単位

Ci (キューリー) : 放射能の強さを放射性核種の壊変速度で表現したもので、1 Ciは1秒間に 3.7×10^{10} 個の原子が崩壊することを示している。

R (レントゲン) : 標準状態の空気 1 cc中で二次的に発生する粒子によって、空気中に正負いずれかの1静電単位の電気量をもつイオンを生ずるX線またはγ線の量である。

rep (レップ) : Rは光子についての定義であるが、これが生体組織に吸収された場合に等価におきかえうる一般の電離性放射線の量である。1 repとは組織に吸収された時、組織 1gにつき93ergのエネルギーを生ずる放射線の量である。

rad (ラッド) : Rとrepは照射線量の単位であるが、radは吸収線量の単位である。1radとは電離性の放射線が照射された物質 1g当りに100erg吸収されたことを示すものである。

以上 R, rep, rad の差はそれほど大きなものでないが、文献値の比較の場合は同じと考えていて良い。最近では国際的に rad一本にしほられている。

(注) ここでいう放射線とは、イオン化放射線のことを指し、特にことわらない限り⁶⁰Co(コバルト-60)のγ線である。

いた際、ジャガイモについて見出されたのが最初である。その後タマネギ、ニンジン、ニンニクなどに同じ効果を見出し、これらが比較的少線量で有効なところから、企業化のもっとも早いものとして各国で研究が続けられてきた。このためジャガイモ、タマネギの放射線影響とか生理、代謝の変化は他の農産物に比較してかなり詳しく研究されている。

核酸、ニュークレオチドの変化

生物の生活作用、代謝機能に決定的な役割を果している核酸、ニュークレオチドが放射線の影響を受け易いことは良く知られているが、発芽抑制機構もこの核酸、ニュークレオチドの増減と関連がある。収穫後一定の休眠期間を経て発芽を開始する球根、塊茎の類は、休眠中に一旦減少した核酸含量が、休眠終了時から発芽開始にかけて急速に増加する(表2)。この核酸の増加は、植物の芽とか種子の発芽の際にもみられるもので、分裂を始める器官中に十分量の核酸が蓄積されることが、休眠状態から脱することの基本的条件である。また同一器官でも生長の

活発な分裂組織中に最も核酸含量が豊富である。

しかし細胞が分裂に移行するには核酸の含量ばかりではなく、核酸の質的狀態や重合の

表 2 ジャガイモとタマネギ中の核酸含量の変化 ($\mu\text{gP/g}$ 乾物)
(Korablevaら, 1966)

組	織	収 穫 後	休 眠 状 態	休 眠 終 了
タマネギ	分 裂	3809	3201	4401
	柔	503	409	380
ジャガイモ	分 裂	361	356	495
	柔	77	66	45

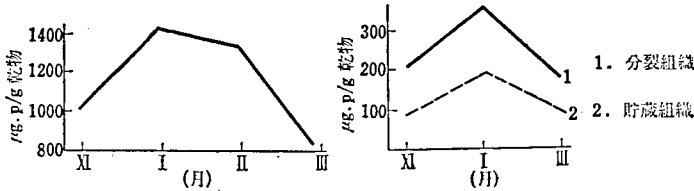
(A) 休眠期間中におけるタマネギ
分裂組織中の核酸含量の変化(B) 休眠期間中における組織中の酸可溶部
の不安定な P 含量 (di, tri-phosphate)

図 6 タマネギ中の核酸の変化

(注) 12~1月に休眠終了 (Korablevaら, 1966)

程度が大きな意義もっている。核酸の重合度のちがいは蛋白質や核蛋白質の電等点と関連すると考えられるが、生長点の組織の等電点の pH は休眠状態では高く、活発な生長の開始と共に低くなる。タマネギの分裂組織中の核酸含量の増加をさらに詳しく調べてみると、休眠終了時にはエネルギーに富んだ di- および triphosphate に由来する P 量が多く含まれている (図 6)。

核酸は生物の生長や成熟に不可欠な他の物質と同様に、そのエネルギー要求と関係がある。生きている器官中のエネルギーの主な供給源は tri-phosphate、つまり ATP および他のニュークレオチドであり、休眠状態から脱するには、一定レベルのニュークレオチドが組織中に必要となろう。

さて、どんな生物の核酸代謝にたいしても最も強く作用するものの一つに放射線があげられる。5 kR 以上の照射線量でジャガイモとタマネギの核酸合成機能をいちじるしく弱め、その質的組成を変え、さらに分解を起す (表 3)。分裂組織中の高エネルギー化合物、

表 3 放射線によるジャガイモ・タマネギの分裂組織中の核酸の変化
($\mu\text{gP/g}$ 乾物)

(A) 総核酸 (RNA+DNA) の変化

(Korablevaら, 1966)

照射量 KR		11 月	12 月	2 月	3 月	4 月
ジャ ガイ モ	0	305	340	289	280	393
	5	302	342	291	250	244
	8	280	292	244	230	211
タ マ ネ ギ	0	1190	1523	1441	954	964
	10	1951	1110	945	620	562
	100	1110	1050	811	692	503

(B) RNAの変化

(Rubinら, 1961)

線量 (KR)	11 月	1 月	3 月	5 月	
ジャガイモ	0	139.7	122.4	140.1	291.7
	5	60.8	91.4	92.6	170.1
	8	57.1	89.7	106.4	129.8
	10	49.3	68.3	92.8	129.2

すなわちニュークレオチドの di- および tri-phosphate の生成過程が破壊され、細胞は正常な分裂能力を失い、分化機能も変化してしまう。

結局、発芽にたいする放射線の抑制効果は、まず第一に核酸とニュークレオチドの代謝系の破壊および分裂組織の変質といえよう。

酵素、ホルモンの変化

一般に酵素は放射線抵抗性が強く、また各種酵素間の感受性が幅広いので放射線障害による生体代謝はさまざまな変化を示す。この変化は酵素活性の低下ばかりではなく、適当な線量を照射すると逆に活性が高くなることもある。ジャガイモでは 14 krad 照射し貯蔵した場合 phosphorylase の含量が未照射よりも高いこと、乳酸脱水素酵素の活性が照射により増加することを認めている。

ジャガイモに蛍光灯を当てると表皮の青変現象がいちじるしく増加するが、放射線処理をしておくくと青変を強く抑制する。ジャガイモに 5 krad の照射直後 90W の蛍光灯光線を照射すると、未照射に比べてその表皮青変率（クロロフィル量）は 38% でしかない。しかしこの効果も回復作用があり照射後時間が経つとクロロフィル生成を抑制しなくなる。一般にクロロフィル生合成系はカロチノイド生合成系より放射線感受性が強く、この青変抑制効果もクロロフィル生合成系の酵素または酵素前駆物質の破壊であろう。

ジャガイモでは 25, 75 krep の照射で生長ホルモンの活性が増加し、生長阻害物質は逆に減少することを認めた。タマネギでは 3~12 krad を照射し、生長調整物質を抽出して、アベナテストで照射の影響を調べると酸性区分、中性区分ともに未照射との差はなかった。

照射ジャガイモをジベレリン酸溶液につけると発芽力が回復する。照射したジャガイモ

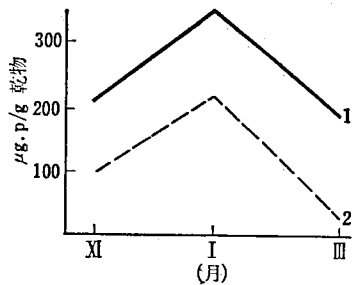


図 7 タマネギの分裂組織中の酸可溶の不安定な P 含量 (di, tri-phosphate) に対する放射線の影響 (Korablevaら, 1966)

アナビテスト：エンバク (*Avena sativa*) の黄絨化した子葉鞘を用いて植物の生長素を検出または測定する方法である。これには子葉鞘の側面表皮上に、試験生長素を含む寒天骰子をのせて、子葉鞘が示す傾斜角でAU (アベナ単位) を示す方法とか、試験物質を含む溶液中に子葉鞘を入れて伸長度を測定する方法などがある。

呼吸比：生物体または組織が一定時間中に消費する酸素と放出する炭酸ガス量の比、つまり CO_2/O_2 をいう。一般には生体内で酸化される栄養成分で数値が決り、炭水化物は1、脂肪は0.7、蛋白質は0.8とされているが、しかし実際には複雑な因子が関与してくる。たとえば細胞中では単一成分を酸化しているだけでなく、また磷酸代謝系以外の酸素の消費、炭酸ガスの放出もおこなわれている。

キュアリング処理：塊根類の皮表組織の強化のため、貯蔵に先だって高温、高温で処理する。たとえばサツマイモでは31~35°C、相対湿度90%以上に4~6日間保存すると、表面の傷口の下に急速に癒傷組織が発達すると同時に、表面の傷を受けた細胞層はコル化する。この処理で微生物の汚染とか低温に対する抵抗性を強くする。

細胞の正常な分裂：細胞分裂の前には必ず核分裂があり、その核を中心に2つの細胞ができる。またふつうの核分裂は染色体があらわれ、紡錘体が見える有糸分裂である。ところが放射線のような刺激をうけると、無糸分裂をしたり、細胞が完全に2つに分れず2コの核を持つ細胞ができたり、時には分裂速度が早くなったり逆に分裂が抑制されたりする。

磷酸代謝系：すべての栄養成分は生体内で分解されていって最終的にはTCAサイクルに入る。このTCAサイクルの中で、酸素を取り入れ炭酸ガスを出しながらエネルギーを作り出し、それをATPとして蓄積していく。

これらATPとして蓄積されたエネルギーが、生物の生活エネルギー源となるのであるが、ここではこのATP関与する代謝系を指す。

エネルギー代謝系：生物が生活を営むために必要なエネルギーの生産、蓄積消費に関する代謝系を総称したもので、磷酸代謝系もこの一部と考える。

核酸合成機能：ヌクレオチドを重合させて核酸を合成する酵素も分離されているが、その細部はまだよく知られていない。ただ急速に分裂している細胞は細胞質RNAが特に多く、実際RNAを十分貯蔵しておくことが細胞分裂の必要条件である。

ジベレリン生合成系：ジベレリンは、植物の根や葉の伸長を促したり花の開花を促進する一種のホルモンで初めは微生物の代謝産物として得られ、今では高等植物界に広く分布することが知られているが、その生合成系についてはほとんどわかっていない。

クロロフィル生合成系：蛋白質と炭水化物の代謝系がぶつかるところから出発して、ピロールが4コ結合したようなポルフィリンが形成され、その中心にマグネシウムが組込まれる。クロロフィルにはa, b, cなど数種が知られている。

カロチノイド生合成系：ゴムやステロールと共通の生合成系を經ると思われる。すなわち、炭素数5コ (C_5) の物質が順次重合して C_{20} となり、これが2個合わさってカロチノイド前駆体となる。この C_{10} から各カロチノイドへの過程が議論のあるところでまだ定説はない。

表4 放射線とジャガイモの表皮青変現象の防止

(Schwimmerら, 1958)

蛍光灯照射条件	線量 (Krad)	遮光			3日間照射に対する クロロフィル (%)
		クロロフィル 含量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	クロロフィル 含量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	クロロフィル 増加量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	
γ線照射後ただちに 蛍光灯光線照射	0	3.4±0.1	16.6±0.0	13.2	100
	5	4.6±0.0	9.0±0.1	5.0	38
	15	4.1±0.3	8.3±0.2	4.2	33
	50	3.9±0.0	7.3±0.3	3.4	25
	250	3.9±0.3	6.5±0.5	2.4	20
γ線照射後14週間 を経て蛍光灯光線 照射	0	3.7±0.2	10.8±0.1	7.1	100
	5	3.3±0.2	10.0±0.1	6.7	94
	15	3.8±0.4	7.8±0.2	4.0	56
	50	3.8±0.0	7.6±0.2	3.8	54
	250	4.9±0.2	5.6±0.7	0.8	11

でも 250 p. p. m. のジベレリン酸溶液に 5 分間つけると、20 日後には全部発芽している。この結果より、照射によるジャガイモ中のジベレリン生合成系の破壊も発芽抑制効果の一因と考えられる。

栄養成分の変化

ジャガイモの糖含量の増加は二次製品への加工の際褐変現象をおこすので好ましくない。普通は還元糖量を加工用には 0.4% 以下、家庭用には 1% 以下におさえるべきであろう。ジャガイモの中では、たえず複雑で相互に関連したでん粉の分解と再合成、糖成分の移動がおこなわれているが、5°C 以下の貯蔵では糖が増加し 10°C 以上の貯蔵では逆に糖からでん粉への再合成が強められる。それで発芽抑制のために低温貯蔵したジャガイモはでん粉再合成のために 10°C 以上に 1~2 週間放置するか、プランチングの過程で切断ジャガイモから糖を流し出す方法がとられている。

照射処理によってジャガイモの還元糖、非還元糖の量はともに一時的に増加するが、その後徐々に減少し、3~4 週間経つと未照射のもとと差がなくなる。むろんこの現象も線量、照射後の貯蔵温度などで変り、低温では糖の増加も比較的長く続き、高温では一時的なものである。しかし照射ジャガイモが、少なくとも 3~6 カ月さらにはそれ以上の貯蔵後使用されるものであるとすれば、10Krad 以下の照射線量では長期保存中の糖類の変化は未照射のもとと実際上同じと考えて良い(表 5)。

ジャガイモはよく知られているように、ビタミン C の重要な供給源であり、またビタミン C は各種のビタミンの中でもとくに放射線感受性の強いものであるために、果実、野菜

表5 照射ジャガイモの糖類の変化(Shalinovaら, 1966)

	未照射 (対照)	照射			
		5 rad(2r/sec)	7 krad(2r/sec)	10krad(2r/sec)	
乾物	10月	26.1	28.6	24.7	26.1
	11	25.8	27.3	27.6	27.0
	12	27.5	28.0	28.7	28.3
	3	27.5	28.0	26.7	29.8
	6	24.8	27.8	27.0	28.6
	8	※	27.2	27.5	29.6
	全糖				
10月	0.53	0.60	0.75	1.16	
11	0.61	0.65	0.63	0.73	
12	0.46	0.63	0.53	0.60	
3	0.55	0.42	0.51	0.34	
6	0.72	0.44	0.41	0.42	
8	※	0.46	0.44	0.41	
単糖類	10月	0.26	0.33	0.25	0.42
	11	0.34	0.43	0.40	0.41
	12	0.33	0.44	0.35	0.35
	3	0.30	0.22	0.26	0.22
	6	0.55	0.31	0.28	0.28
	8	※	0.19	0.21	0.14
	しょ糖	10月	0.25	0.27	0.50
11		0.27	0.22	0.23	0.32
12		0.13	0.19	0.18	0.25
3		0.25	0.20	0.25	0.12
6		0.17	0.13	0.13	0.14
8		※	0.27	0.23	0.27
でん粉		10月	16.25	16.25	17.37
	11	13.26	14.07	15.20	12.65
	12	12.57	14.00	16.25	16.25
	3	16.35	16.55	16.50	17.10
	6	15.10	18.30	17.20	17.90
	3	※	19.40	17.95	18.45

※ ジャガイモ発芽

などの放射線障害の目安ともなる。普通ジャガイモのビタミンCの大きな損耗は、貯蔵1カ月に見られるが、この期間内に照射すると急激な低下がみられる。つまり収穫後、照射が早ければ早いほどビタミンCの減少は大きく、例えば9月収穫直後に7krad照射すると16mg%が5mg%に、10月に同線量照射すると10mg%となる。しかしこの減少もその後の貯蔵中に回復し、未照射と同程度になる。それで収穫後一定期間置いて照射すれば、実際上のビタミンCの減少がない(表6)。またビタミンB₁、B₂についてはほとんど影響がない。

タマネギでは10Krad前後の照射では全糖、還元糖、ビタミンCに直接影響を与えることはない。

表6 放射線によるジャガイモ中のビタミンCの変化

(Shalinova ら, 1966)

分 析 日	ビタミンC含量 (mg %)					
	未照射 (対照)	19/X (照射)	24/X (照射)	29/X (照射)	4/IX (照射)	9/IX (照射)
19/X	15.8	12.7	—	—	—	—
20/X	14.1	12.1	—	—	—	—
22/X	13.8	12.0	—	—	—	—
23/X	13.5	11.6	13.3	—	—	—
24/X	12.7	—	13.1	—	—	—
25/X	—	11.4	—	—	—	—
27/X	11.6	11.2	—	—	—	—
29/X	—	—	—	11.5	—	—
30/X	11.5	—	12.4	—	—	—
1/XI	—	11.6	11.7	—	—	—
2/XI	11.3	—	—	11.2	—	—
3/XI	—	10.2	11.5	—	—	—
4/XI	—	—	—	10.5	11.0	—
11/XI	—	—	—	—	—	10.2
12/XI	—	—	—	—	10.4	9.9
14/XI	11.1	—	—	—	—	—
14/XII	8.8	—	—	—	—	—
15/XII	—	7.8	—	—	—	—
17/XII	—	—	7.8	7.7	—	—
18/XII	—	—	—	—	7.3	7.0

適 正 線 量 の 検 討

放射線による発芽抑制それ自体も正常なジャガイモ、タマネギからみると放射線障害を起しているわけである。しかし、われわれの目的にかなったものはこれを効果と呼び、不必要な好しくない変化、いわゆる放射線障害はできるだけ除かなければならない。一般に食品の放射線処理の場合は、照射線量が多くなるに従い障害も大きいので、各々の目的に必要な最少線量を用いる必要がある。

呼吸量の変化

放射線処理をうけた果物、野菜類は呼吸比も変化することから放射線障害による異常代謝が起ると考えられる。15 Krad 以下では照射直後に酸素吸収量も炭酸ガス放出量も共に増加するが、その後徐々に減少して10週間後には未照射の値よりも低くなる。この数週間続く呼吸量の増加は、ジャガイモ中の糖含量の増加に一致しており、糖の代謝が、でん粉 \rightarrow 糖 \rightarrow CO₂ であることから、糖の蓄積も呼吸量増加の一因と思われる。

普通ジャガイモの切片の呼吸比は1であり、ジャガイモ中での代謝は炭水化物の酸化なので、一定の糖の供給が必要である。ところが 50Krad 以上の照射では高呼吸量が続き、呼吸比も変化するが、これは磷酸代謝系以外の呼吸系の代謝もおこなわれるのであろう。

このような呼吸量の増加と発芽抑制の関連を知るために、3, 7, 12 kR 照射してみると 3 kR 区の呼吸量の変化がもっとも激しいこと、3 kR では完全に発芽を抑制しないことか

ら、呼吸障害と発芽抑制は直接関係がないと考えられる。

タマネギでは、底盤部の酸素吸収量をみると、3~12Kradの照射で直接の影響を受けていないし、休眠終了以降発芽期にかけて未照射区が急速に上昇するのに対し、照射区は緩慢であり、呼吸率も小さくなる。

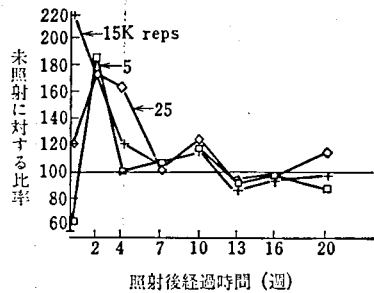
組織障害と腐敗

発芽抑制機構で述べたように、核酸その他の生長にとって重要な化合物の生合成が弱まることは、エネルギー代謝系の破壊にも関連しており、これが前述の呼吸障害にも現われるのである。植物組織への影響も同様で、組織の軟化とか外敵への抵抗性の減少といった変化までいろいろな障害が起る。植物では外部からの感染に応じて、種々の防禦物質を作る組織の能力が重要な役割を果しているが、エネルギー代謝系の破壊は当然このような能力を低下させるので、抵抗性が弱くなるとか、回復が遅れるのもまた当然である。

照射ジャガイモが腐敗し易いのは、機械的損傷を受けた場所に傷の周皮を形成して、微生物の侵入、汚染を防ぐ能力が弱くなったためである。ジャガイモの周皮は分裂組織で、木栓(コルク質)形成層を中心に外側が木栓組織、内側は木栓皮質よりできている。この周皮の傷の治癒の遅れは、12.5Rの照射で10日後に約半分である(表7)。また傷口ばかりではなく正常周皮の分裂、形成も放射線処理で遅れ、12.5kRの照射で10カ月の貯蔵後、約2層、厚さで20ミクロンくらい正常周皮よりうすい。

照射によって、あきらかにジャガイモの腐敗率が増加するのは50Krad以上であるが、ジャガイモの腐敗細菌の殺菌線量はこれよりもはるかに高い。従って照射による腐敗を防ぐには、まず収穫直後の照射を避け、周皮が完全に形成されるまで待つことである。次に傷のないものを選ぶか、傷口の完全治癒を待つか、キュアリング処理をしてから照射をすることであろう。ただ最後のキュアリング処理を必ずしなければならないものか、それとも収穫後一定期間を置いて周皮形成を完全にすれば、これを省いても良いものかはまだ結論が出ていない。

(A) 炭酸ガスの放出量



(B) 酸素吸収量

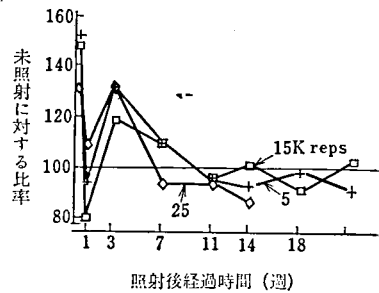


図8 放射線によるジャガイモの呼吸量の変化 (Gustafsonら, 1957)

表 7 周皮にできる傷口の治癒と放射線の影響

(Sawyerら, 1961)

線 量	傷ができてからの日数	コルク層の厚さ (μ)	傷口にできた周皮の細胞数
12,500 r	4	212	3.5
未 照 射	4	233	3.4
12,500 r	8	261	5.6
未 照 射	8	379	7.6
12,500 r	10	223	5.0
未 照 射	10	434	9.0

適正線量と照射条件

ジャガイモ、タマネギの放射線障害、成分変化、貯蔵中の腐敗を防ぐためにも各品種について発芽抑制効果を示す最低線量を知る必要があり、この線量をそれぞれの適正線量という。品種と適正線量のほかに、照射時期はいつがよいのか、放射線の線質および線量率がどのような影響を与えるかも問題である。

ジャガイモについて：異った4品種のジャガイモを5~15 Krep 照射して10°Cに8カ月間貯蔵後、発芽と萎縮状態をみると品種による差がかなり出ている(表8)。しかしこの品種間の差も生育地や、照射後の貯蔵温度で変るようである。一方、カナダでおこなった半工業試験では品種間の線量差は無視されている。この試験はトレーラー型移動線源を用い、1961~62年にかけて、カナダ国内の26の民間会社の協力でおこなわれ Kennebec, Sebago, Katahdin, Netted Gem, Cherokee, Irish Cobbler の6品種、計400トンが8 Kradの照射処理をうけた、照射後の貯蔵は一般倉庫に未照射のものと同条件で放置された。未照射のジャガイモは3カ月を過ぎるとほとんどが発芽し、5カ月目には腐敗し始め

表 8 各種ジャガイモの照射貯蔵後の発芽と萎縮状態

(10°C, 8カ月貯蔵) (Swoyersら, 1961)

線量 (rad)	Katahdin		Green Mountain		Katahdin		Green Mountain	
	発芽	萎縮	発芽	萎縮	発芽	萎縮	発芽	萎縮
0	31.4	10.0	120.4	8.8	38.3	12.2	62.0	12.8
5,000	10.6	7.5	32.5	13.4	30.5	12.2	37.2	12.8
7,500	2.5	9.9	13.6	10.5	26.2	12.2	35.1	10.0
10,000	0.8	8.2	3.2	10.8	10.5	11.8	22.8	8.1
12,000	0.5	3.2	0.0	9.1	3.5	12.0	6.0	6.1
15,000	0.1	6.8	0.0	8.3	0.6	9.9	0.1	5.4

- (注) 1. 発芽は、芽のグラム数/1kg馬鈴薯で表わした。
2. 萎縮は%で表わした。

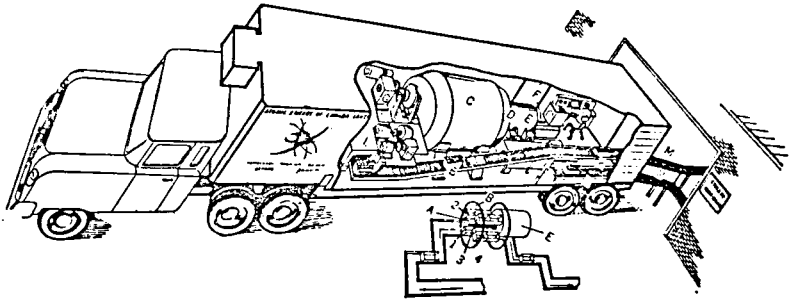


図 9 移動式トレーラ型線源 (カナダ原子力公社)

- | | |
|-------------|-----------------------------|
| 1 図説明 | J 処理済照射箱を搬出コンベアーに乗せる装置 |
| A コパルト60線源 | K 搬入コンベアー |
| B 照射箱 | L 搬出コンベアー |
| C 遮へい | M ポータブルコンベアー |
| D 可動遮へい | N ポータブルコンベアー (動力なし) |
| E 線源収納庫 | O 操作盤 |
| F 線源操作ハンドル | 2 規模および重量 |
| G 照射箱移動装置 | トレーラ 長さ10.2m 幅2.4m 高さ3.6m |
| H 照射箱迷路挿入装置 | 全重量 50トン弱 |
| I 迷路入口 | 照射箱 長さ38cm 幅14.3cm 高さ14.3cm |

るのに反し、照射ジャガイモは6カ月間完全に発芽を抑制した。使用したジャガイモは無傷の健全粒である。

ジャガイモの最適照射時期の検討のために、Russet Burbank 種を収穫後 $6\frac{1}{2}$, 22, 32 週間において11Krep 照射し発芽、重量減、糖含量、褐変度などを調べているが差はなかった。このほかの品種についても 5~15Krad の照射による実験がおこなわれているが、いずれもジャガイモの休眠期間中であれば、いつ照射しても変りないと報告されている。

ソ連にはジャガイモ専用のパイロットプラントができていますが、ここで1963年におこなった試験でも、前述のカナダ同様好結果を得ている。9月に収穫されたジャガイモの健全粒 200 トンを選び、キュアリング処理後 5, 7.5, 10kR, 照射し普通倉庫に貯蔵された。その結果、翌年7月までの貯蔵で7.5, 10kR 照射のものは腐敗、発芽個数の合計が10%以下におさえられている。(表9)。特に 10kR 区は11月まで良好な状態で保存され、官能試験の結果も満足すべきものであった。

線量率による発芽抑制効果の差、つまり照射線量は同じでも短時間に照射するのが良いのかそれとも少しずつ長時間でおこなうのが良いのかは実験例も少なく、まだはっきりしない。ただ線量率が 0.1 Krad/h と 600Krad/h では後者の方が効果が強いと報告されているが、これも品種間でかなりの差がみられる。またγ線, β線, エネルギーの異なる電子線, 軟X線についての比較データもほとんど出ていない。ジャガイモの発芽組織は表面下 0.5mm くらいのところにあるので、貫通力の弱いβ線, 電子線で発芽組織だけを処理することが食部の放射線障害を除く意味でも有利とならないだろうか。また移動用線源を作る場合、遮断への容易な軟X線の方が、線源の軽量化をはかる意味でも、取扱のうえか

表 9 リ連における照射ジャガイモの貯蔵試験

(前年 9 月収穫：数字は%) (Korablevaら, 1966)

試 験	健全粒	腐敗	発芽	損失計	
6 月 3 日	未照射	84.2	9.8	6	15.8
	5 K R	92.9	7.0	0.1	7.1
	7.5 "	92.4	7.6	0	7.6
	10 "	93.0	7.0	0	7
7 月 3 日	未照射	発芽25~30cmで標準なし			
	5 K R	89.0	9.0	2.0	11
	7.5 "	91	9	0	9
	10 "	92	8	0	8

らも、線源効率からいっても得ではなかろうかといった疑問も多いが、これらの事項はいずれも今後の研究に期待しなければならない。

さて、いろいろ問題点もあるが、ここでジャガイモの適正線量と照射条件をおおざっぱに設定してみよう。

- ① 健全粒を選ぶ。
- ② 収穫後少なくとも2~3週間おく。
- ③ できれば20°C、高湿度に1週間位おいてもキュアリングする。
- ④ 休眠期間中に照射する。
- ⑤ 線量は7~10 Krad。
- ⑥ 照射後暗所、5~10°C 位に貯蔵する。

これで少なくとも10カ月間の貯蔵ができると思うが、日本の流通機構の中では、6~8カ月の貯蔵ができれば十分であろう。

タマネギについて：タマネギはジャガイモよりも品種間の品質の差が大きく、照射時期によっても効果が異なるので、実際の照射技術はジャガイモよりはるかに複雑と考えられる。

タマネギの照射処理を収穫後できるだけ早い時期にしなければならないというのには、2つの理由がある。1つは、発芽の抑制された照射タマネギは放射線障害の結果内芽が枯死して褐色になる。この内芽は休眠期中といえど徐々に伸長し、鱗葉数が増えてきて、休眠終了時に発芽という形で表われてくるわけである。それで、枯死褐変する内芽をできるだけ小さくおさえることが商品価値を高めるうえでも大切なことで、そのために早期照射が望ましい。もう1つの理由は、タマネギの放射線感受性は収穫直後が1番強く、休眠

表10 照射タマネギの発芽および腐敗率 (小島ら, 1963)

照射日 (収穫後日数)	線量 (KR)	球数	腐敗数	発芽球数		全発芽 球数	発芽率
				長さ>10cm	長さ<10cm		
Control	0	158	1	73	42	115	72.8
8月29日 (86日)	3	48	5	0	0	0	0
	6	48	1	0	0	0	0
	9	48	4	0	0	0	0
	12	48	1	0	0	0	0
	15	48	2	0	0	0	0
9月26日 (114日)	3	48	0	20	22	42	87.5
	6	48	0	22	15	37	77.1
	9	48	0	23	21	44	91.7
	12	48	1	24	17	41	85.4
	15	48	0	27	17	44	91.7

期間中に徐々に弱くなることである。つまり早く照射すれば少ない線量で効果があるわけ
で、例えば White Globe 種では収穫後 12日目に 2Krad で完全に発芽抑制したもの
が、収穫後118日目には250Krad でもまだ完全に抑制はできなかった。泉州黄系統のもの
でも同様に、収穫後86日目までに照射すれば 3 kR で完全に発芽を抑制しているが、収穫
後114日目になると15kR でも効果がなくなっている(表10)。

放射線処理による腐敗率の増加も10Krad 以下の線量では有意な差が出てこない。また
ジャガイモの場合と異なり、キャアリング処理による貯蔵性の向上も認められていない。

放射線の線質、線量率の影響もほとんど手をつけておらず、僅かに 2 mev の電子線で
タマネギの底部より照射すると発芽をおさえるが、上部より照射したものは逆に発芽を促
進するというデータがあるに過ぎない。

このほか照射タマネギの発芽率は球の大小、貯蔵温度にも影響されるといわれ、球の小
さいものの方が大きいものより発芽率が大きく、貯蔵温度は常温 (15~30°C) より13°C
の方が発芽率は大きいという。品種についても、国産泉州系統の貝塚早生、大阪中高、
大阪丸はいずれも適切な照射時期に処理すると 2 kR 以上で発芽が抑制されている。

以上のことからタマネギの照射条件を設定すると、貯蔵用品種を十分風乾し、できるだ
け早く、3~8 Krad の照射をおこない通常倉庫で貯蔵すれば 6~8 カ月間の発芽抑制が
できるのではないだろうか。いずれにしても、まだまだ今後に残された問題は多い。

経済性の検討

放射線処理法の経済効果を検討する際、まずプラントの設計、線源効率、線量、稼働時
間などからコストを算出して企業化して採算に合うかどうかを検討するわけである。一方
このような新技術の導入で、従来の流通機構をいかに改善しうるか、また生鮮食品の価格
の安定化を通して国民経済への寄与、原料の年間供給を可能にして食品工業の操業を合理
化するといった方面からも経済性は検討されるべきである。しかし後者の問題は範囲が広

表11 ジャガイモの照射処理コスト

(欧州原子力機構, 1962)

国名	線源		⁶⁰ Co コスト (U. S. \$/Ci)	資本金 (U. S. \$)	運 転 費/年 (U. S. \$)	処 理 コ ス ト/ト ン (U. S. \$)	稼 動 時 間
	効率 (%)	規模 (Ci)					
オーストリア	10 15	375,000 275,000	1.0	1,000,000	155,000	4~5	3カ月(1,440 -2,000時間)
イギリス	25	140,000	0.7	210,000	44,000	1.18 0.31	13週間(2,100時間) 年間フル操業(8,000 時間)
アメリカ	20	178,400	1.0 0.7	516,000	103,200	1.80 1.33	4週間(2,880時間)

- 条件 1. 照射量 9,500 rad ± 5 %
2. 50kg包装
3. 処理量20トン/1時間

く、資料もまとまっていないので分析が容易ではない。ただ始めに述べた、ジャガイモ、タマネギの生産と流通の概要から、放射線処理法の導入がいかに大きな意義を持っていることをわかっていただけたらと思う。

さて、ここで日本での照射処理コストを推定したいのであるが、残念ながらもまだわが国では算出基礎となるいかなる照射プラントも設計もない。そこで古い資料ではあるが、1962年に欧州原子力機構に提出されたオーストリア、イギリス、アメリカのデータから推定してみたい(表11)。

まず線源効率が各国ばらばらであるが、ジャガイモのような形のを袋または箱詰めにして照射する場合はとても25%もの効率にはならない。現在医療器具の殺菌プラントで比重0.3~0.4のもを線源の囲りに2~2.5m厚に配列しても線源効率は20~23%である。ジャガイモのようなものは小型包装は不利であるし、できれば500kgくらいの箱詰めにして建設費の高い照射室を有効に使い、コンベアシステムも簡単なものにした。箱詰めジャガイモの比重を0.4~0.5として線源効率10%が妥当であろう。

照射線源である⁶⁰Coの値段は、100,000Ci 以上の場合はわが国で買っても300円/Ciくらいである。ただし100,000 Ci 以下の購入では500~600円/Ciと2倍近く高くなるので、できれば100,000Ci 以上の一括購入が良い。

建設費、施設費、線源買入れが資本金になるが、オーストリアで出した1,000,000ドルはあまりにも高額である。現在複雑なコンベアシステムを持つ照射殺菌工場(医療器具用)が7~8,000万円でヨーロッパ各国に建設されているので、倉庫を入れて同額、つまり250,000ドル程度とみたい。これに線源の余裕をみて1ドル/Ciとしても10%効率の場合375,000ドルで計625,000ドルで十分であろう。

年間の運転費の主なものは、年間12.5%線源の追加で78,000ドル、これに人件費、経常

費、償却費が加わってもまず100,000ドルを出ないであろう。

こうしてみるとオーストリアのものに近いコストであるが、それよりも若干安く最高トン当たり4ドル、1,500円以下になるのではなかろうか。カナダでジャガイモの照射処理を企業化する前に算出したコストは、2~4ドル/トンであった。しかし資金の借入かたとか線源価格の変動もあり明確な数字がでるわけもないが、まずわが国でも現在プラントを作ると700~1,500円/トンというものになるだろう。

トン当たり最高1,500円、最低をカナダの算出そのままに700円としてもこれはいかにも高い。しかし考えなければならないのは、これはあくまでも現在の技術で算出したもので、線源効率10%、 ^{60}Co 360円/Ci、照射線量約10 Kradの条件なのである。タマネギの場合なら線量をこれの $\frac{1}{3}$ に下げることがすでに可能であるし、ジャガイモにしても7 Kradくらいまで下げることができよう。特定品種では更に下がるかも知れない。また年毎に ^{60}Co の値段は安くなっているし、日本でも生産計画が立てられている。線源効率もいたみ傷のつかない方法で穀類のようなばら照射が可能かも知れないし、またなんらかの方法でこれを20%とか25%まで高くすることがきでないとも限らない。軟X線かエネルギーの弱い Cs^{137} の使用は当然線源効率を高め得るし、 β 線、電子線の使用が可能になれば建設費は $\frac{1}{3}$ 、線源効率は60%以上になることも予想できる。

ジャガイモ、タマネギの貯蔵、流通中の損失は5%ともそれ以上ともいわれているが、その確かなデータはない。ロスがあれば高く売ればいいというのが、現在の生鮮食料の流通機構の基本的な考え方であるようだ。数年前から農林省でもこの分野での統計調査に力を入れているが、それを基に流通機構の合理化も徐々に進められるであろう。

なお照射ジャガイモやタマネギには健全性の問題がある。照射処理をしたものをたべて人体に悪影響を与えないかということについては、各国で研究が続けられているが、現在までに誘導放射能、毒性、発癌性物質の生成、栄養素の破壊についてマイナスの結果は出ていない。日本でも今後3年間にこの健全性を検討することになっているが、将来の照射食品の許可申請に必要な法的整備と、健全性のチェックポイントの設定と方法を定めるためにもこのことは重要な問題である。

放射線による発芽抑制はジャガイモ、タマネギに限らず、ニンジン、ニンニク、テンサイなどの処理にも有望であって、放射線処理の利用面を拡げていくことが線源の稼働率を高めることにもなり、それがコストを下げ、企業を早めることにもなる。その意味でも線源の多角的な利用法を考えるべきであろう。

(この項については主として放射線利用研究室の資料によった)

果 実、野 菜 の 香 り

食品の香りはその色、味、組織（テクスチャー）などとともに、品質に関係する重要な因子の一つである。とくに新鮮味を生命とする果実や野菜では、わずかな香りの違いが品質に大きく影響するものである。そこで果実や野菜を貯蔵加工する立場からは、天然の香りをよりよく保つための技術が検討され、また人工的に香りをつくり出して、これを利用する試みが続けられてきた。しかしながら多くの努力も、天然の香りを取扱うことの難かしさを再認識するのみで、はかばかしい進展は最近までみられなかった。

この研究の困難さは、香りの本体となる成分の適切な分析法がなかったところに主な原因があったようである。ところが1950年頃から急速に発達したガスクロマトグラフィーという分析法が、香り成分の研究にうってつけの手法であることが明らかにされ、香りの化学的研究に新しい時代が開かれることとなった。

ここでは、この新しい手法を中心とした果実や野菜の香りの成分と貯蔵、加工による変化についての研究結果をまとめてみることにした。

香 り 成 分 の 研 究 手 法

香りは嗅覚器官による生理現象であるから、香りを評価、判別する際のきめ手になるのは官能試験の結果ということになるが、客観性のある化学的分析評価法が確立され、さらに官能試験との関連が明らかにされるならば、食品の香りの面からは品質の評価はもちろん、香りと貯蔵加工の理論的つながりをも解明することができよう。香りの官能的な評価法については、²当所刊行物食糧技術普及シリーズ、第2号（官能検査）を参照して頂くことにし、ここでは化学的分析手法について述べることにする。

天然の香り成分の組成は、微量成分の複雑な組合せであるので、分析試料としては、これらを分離、濃縮する必要がある。この処理を行なうに当って留意すべきことがらに①香り成分には沸点の低い、つまり極めて揮散し易いものが多い、②変化し易い不安定な物質の多く含まれる場合がある、③ガスクロマトグラフィー用の試料には不揮発性の物質を含まないこと、などがあげられる。これらの条件を考慮すると、試料の調製法はおのずと制約をうけるわけである。

香 り 成 分 の 捕 集 ・ 濃 縮 法

第一に考えられる方法は低温下で香り成分を気化し凝縮させる、いわゆる真空蒸溜法であり、試料は40°C以下の加温で、真空度数mmHgで揮発成分を気化し0°、-20°、-75°、-195°Cのコールドトラップに凝縮捕集する。この式の装置としては、図1のように簡単なものから、図2のように複雑な構造の連続式のものまでいろいろあるが、処理能力あるいは濃縮度に差があるだけで、分析結果にはほとんど影響がないようである。

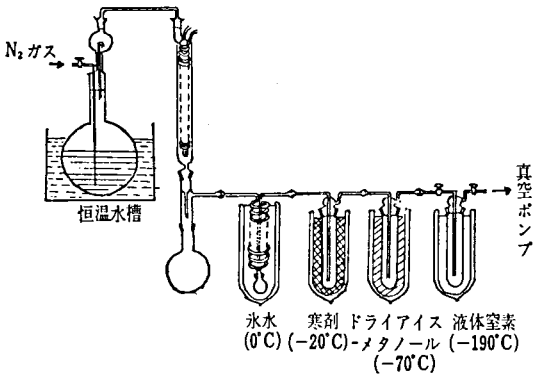


図1 真空蒸溜揮発成分回収装置

かんきつ果皮中のオイル成分の回収には水蒸気蒸溜法が用いられるが、この場合も減圧下に行なう方が好ましい。

蒸溜法の欠点は回収率を精密に調節することがむずかしいため、定量的な検討に適さないこと、多量の水を含む果実、野菜を原料としたときは、回収した試料中の含水率が高くなる。すなわちある程度以上の濃縮が困難となり、ガスクロマトグラフィーを行

なった際、水の影響をうけるおそれがある。

第二の方法として、溶媒抽出法があげられる。これは比較的低沸点の溶媒（たとえばエチルエーテル、ベンゼン、ヘキサンなど）を用い、食品中の香り成分をこれに移行させ、水や不溶性固形物と分離したのち、溶媒を蒸溜除去して揮発成分を濃縮回収するものである。この装置としては図3のごとき連続式の液-液抽出装置が多く用いられるが、脂肪抽出用のソックスレー抽出器を利用することもできる。

溶媒抽出法の欠点としては、溶媒の種類によって成分の回収率が異なること、溶媒除去に際して試料成分まで揮散、あるいは加熱による成分の変化が起るおそれのあること、また不揮発性の物質、たとえば色素、糖質のようなものまで抽出されてくることなどがあげられる。

以上2つの方法の欠陥を補うために、両者を組合わせた方法が第三の方式として考えられた。すなわち真空蒸溜して得た回収試料をさらに溶媒抽出し、含まれる水分を除く方法、あるいはこの逆に溶媒抽出した試料を蒸溜して不揮発成分を除く方法である。

前者の蒸溜→溶媒抽出法における溶媒抽出には図4のような装置が使われ、沸点の極めて低いクロールエタン（沸点12.3°C）が溶媒として用いられる。これによってほとんどの水分を除き、また試料中の低沸点成分を失なうことなく

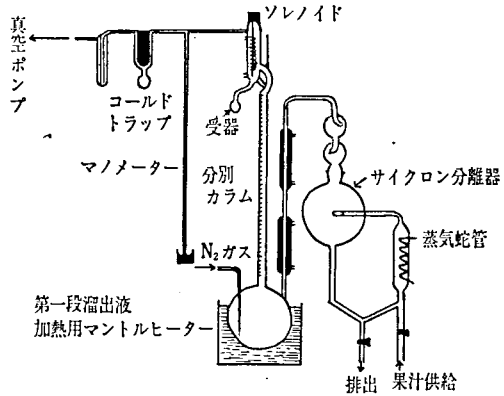


図2 真空蒸溜（連続式）揮発性成分回収装置

濃縮が可能となる。ただしクロールエタンは現在非常に高価なため、これに代わる経済的な低沸点溶媒の利用を考えなければならない。

第四の方法は、食品から発散する気体状の成分をそのままガスクロマトグラフィーの試料とするもので、たとえば食品を密封容器中に置き、その中で発散される気体を注射器または特殊なガスサンプラーなどに捕集して試料とする。

この方法の特徴は試料の捕集が自然の状態で簡単な操作で行なえること、得られた気体試料は人の嗅覚に働く香りの組成と極めて近似していることなどである。しかし試料の濃度は他の回収法によるものよりはるかに低いので、これを分析するガスクロマトグラフ装置は高い感度の検出器をもったものでなければならない。最近ではこの方式によりサンプリング方法についての研究が、さかに行なわれるようになり、将来、製品の品質管理などの部門で大いに活用されそうである。

第四の方法に類似したものとして、気体状の成分を活性炭のような吸着剤に吸収せしめ、これを溶媒で抽出する方法がある。この方法は現在あまり使われていないが、適当な溶媒があればおもしろい方法だと思われる。

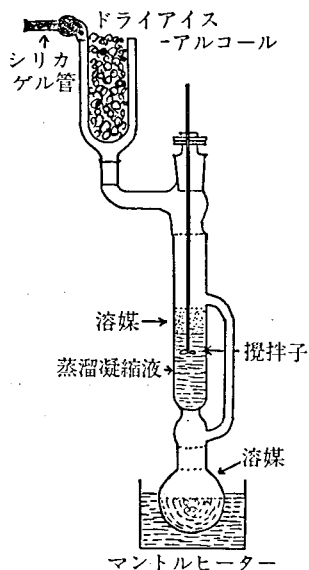


図4 蒸溜回収した揮発性成分水溶液のクロールエタンによる抽出装置

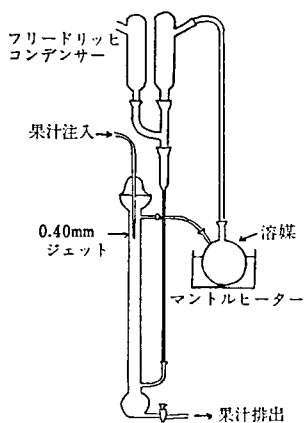


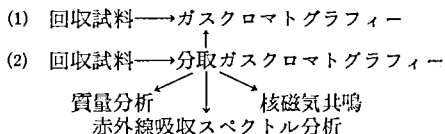
図3 連続式向流液-液抽出器

分析用のガスクロマトグラフィーの試料を得る場合に、その前処理として分取形のガスクロマトグラフィーを行なうこともある。これは、回収された試料の組成が非常に複雑な場合、微量成分と多量成分を分別したい場合、濃縮度をさらに高めたい場合などに用いられ、比較的少量の試料を大口径カラムをもつガスクロマトグラフに注入して、混合している成分をいくつかのフラクションに分別し、分析を容易にするものである。

香り成分の分析法

上記のようにして得られた試料は、ガスクロマトグラフィーを行なうために調整されたものであるから、当然ガスクロマトグラフィーが分析の主な手段になるわけであるが、そのほかの化学分析用の試料としても利用できる。たとえばカルボニル化合物は2,4-ジニトロフェニルヒドラジンと作用させてオサゾン形成させたり、そのほかのアルコール、有機酸、アミンなども適当な試薬を

使って誘導体として、薄層あるいはペーパークロマトグラフィーなどに用いる。
 ガスクロマトグラフィーを使っての分析法を大別すると次のようになる。



従来は(1)の方式で得られたガスクロマトグラム上のピークの相対的位置から、その成分を同定してきた。通常この方式で成分を同定する場合、2種類以上のカラムを用いれば多くの成分の同定は可能である。しかし純粋な標準物質の得られない場合、構造類似の異性体や誘導体、またピークが重なったり、極めて近接する物質などの場合はガスクロマトグラムのみからの同定は困難となる。そこで最近(2)の方式が併用され、分取操作によって各成分を単離し、その物質の構造を質量分析、赤外線吸収スペクトル分析、核磁気共鳴などの手段を用いて解析し、これから同定を行なう方法がとられるようになった。

以上簡単に香りの化学的分析手法について述べたが、実際にはまだまだかなり手間のかかる仕事である。

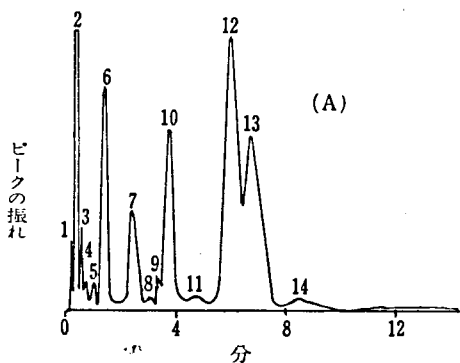
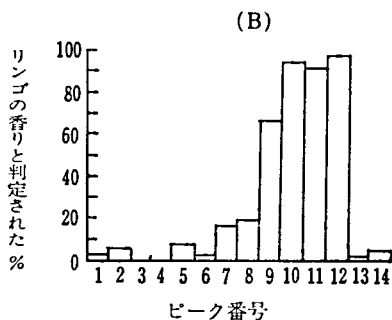


図5 リンゴの揮発性成分のガスクロマトグラムと各ピークの香りの判定

化学分析と官能的評価の関係

前述のようにして得られた化学分析の結果が、官能的評価とどんな関連性をもつのかという問題は、香りを扱う者の最大の関心事である。化学分析手法がようやく軌道にのりはじめた現在、それより先を望むのは性急すぎるかもしれないが、研究の1例を紹介しておこう。リンゴの揮発性成分のガスクロマトグラムをとってみると図5のAのごとくであるが、この各ピークの香りを官能的に調べてみると、図5のBの結果が得られ、各成分の中でリンゴの香りに寄与している成分と無関係な成分、そして香りの強弱などが明らかにされた。すなわちピーク7, 9, 10, 11, 12の各成分はリンゴの香りにもっとも関係が深く5, 7, 8などの成分はある程度補助的な役割を果していることがわかる。このような検討は将来、ガスクロマトグラムを香りの評

価に利用する際の基礎的なデータとして積み重ねてゆく必要があると考えられる。

果実、野菜の香りの本体

香りをもつ物質は揮発性であるということから香りの研究は揮発性成分を対象として進められているが、果実や野菜のもつ揮発性成分は、微量のものまで加えると驚くほど数が多く、数十ないし百数十種のものが現在検出されている。そして実際の香りに関係のある成分が、含有量の多い成分であるとは限らず、微量成分が重要な役割を果している場合もあるので、香りの本体を知ることは容易ではない。また前の項で述べたように化学分析値と官能的評価の関連がよくわかっていないので、香りは揮発性成分の組成によってほぼあらわされるものとして、以下の話をすすめることにする。

かんきつ類

かんきつ果実のもつかなり強い刺激のある香りは、果皮に含まれる精油成分に由来する。精油は単一の成分からなるものではなく、果皮を水蒸気蒸溜、熱圧搾、冷圧搾して得られるオイル状のもので、かんきつ果皮の場合、主成分はモノテルペン類で、精油全体の80~90%を占めている。またモノテルペンの中でもっとも多いのはd-リモネンで、モノテルペンの70~98%に達する。表1にかんきつ果皮精油のモノテルペン組成を示すが、種類によって特徴があり、d-リモネン含有量はオレンジ、グレープフルーツに多く、レモンやライムには比較的少ない。反対に γ -テルピネンはレモンに多く、オレンジに少ない。

精油中にはモノテルペン以外のテルペン類が、10~5%、カルボニル化合物が2~1%、アルコールおよびエステルが4~1%といった割合で含まれている。

果皮精油の香りの中心成分は、テルペン類であるが、その中で各果実の特有な香りをつくり出すものは、比較的含有量の少ないテルペンとカルボニル化合物、またはエステルであるといわれる。たとえばレモン精油ではシトラールやゲラニオールであり、オレンジやグレープフルーツではn-オクタナルおよびn-デカナルであるとされている。現在オレンジ精油に含まれるカルボニル化合物としては、表2のようなものが知られている。

ガスクロマトグラフィー

気体状の試料を展開剤であるキャリアーガスとともに、固体または液体の固定相を通過させると、試料はその固定相に吸着分離を繰返し、吸着の弱いものは速く、吸着の強いものは遅く移動するので、各成分はそれぞれ吸着力の大小によって分離し、キャリアーガスに送られて固定相を出てくる。この単離成分を電気的に検出し連続的に記録するわけである。

a ガスクロマトグラフィーの特徴は次のような点にある。移動相が気体であるため粘度が低く、カラム中での抵抗が少ない。従ってカラムを長く、細くできるので、それだけ分離能を高めることが可能となる。

b 粘度の低い気体を通すので展開時間を大巾に短縮できる。

c 気体試料をそのまま分析できる。

d 液体より気体の方が検出が容易なので感度を高めることができ、微量成分の検出、定量が容易である。

e 500°C以下で気体による試料でなければ分析できない。従って不揮発性物質は何らかの形の揮発性物質に変えてやる必要がある。

表1 柑橘精油のモノテルペン組成 (Ikeda)

柑橘オイル	全モノテルペン含量 (%)	各テルペンの相対的含有比						
		α -ピネン	β -ピネン	サビネン	ミルセン	d-リモネン	γ -テルピネン	p-シメン
レモン (カリフォルニア)	80.9	1.8	13.0	1.9	1.1	72.2	10.0	trace
“ (アリゾナ)	84.6	2.0	6.5	1.0	2.1	79.8	8.6	—
“ (メイヤー, テキサス)	89.7	1.7	3.1	0.6	1.9	82.9	8.8	1.0
オレンジ (カリフォルニア)	89.3	0.3		0.2	1.4	98.0	0.1	—
“ (フロリダ)	90.5	0.1		0.1	1.3	98.5	—	—
グレープフルーツ (テキサス)	88.4	0.2			1.6	97.3	0.9	—
ライム	68.6	2.5	14.7	2.3	1.0	68.1	10.7	0.7

果皮のついた果実では果皮精油の香りが感じられるが、果皮を除き果肉を破砕したときの香りはかなり違ったものとなる。

オレンジ果汁はふつうの搾汁法によると、果皮精油を0.01~0.1%の割合で含有しており、純粋な果汁ではないので、その香りの大部分は精油から与えられることになるが、この果汁と精油のみとのガスクロマトグラムを比較すると、図6のごとき差異がみられ、果汁の方が複雑な組成をもっている。

そしてこれと同じオレンジ果汁を密封容器に詰め、その上部空間の気体を捕集、分析したところ35種の成分が検出されたが、そのうち香りに関係するものとして12成分(表3)が認められた。これらの香り成分は収穫時期、すなわち熟度によって増減があるようで、ハムリン種のオレンジ果汁の場合、熟度が進むと酪酸エチル、ヘキサナール、ヘキセノール、

表2 オレンジ精油のカルボニル

アセトアルデヒド
ヘキサナール
ヘキセナール
2-ヘキセナール-1
オクタナール
オクテナール
フルフラール
ネラール
グラニアル
カルボン

ル、グラニオール、その他の成分が増加し、アセトアルデヒド、n-オクタナールの減少が認められた。また品種間の差もあって、3品種のオレンジ果汁の揮発性成分の数を同一条件で操作したガスクロマトグラフィーから得たクロマトグラム上のピークの数で調べてみると次のようであった。ハムリン種で53、パイナップル種で52、バレンシア種は少なくとも40であった。特徴的なのはバレンシアで、低沸点成分(アセトアルデヒド、アセトン、ギ酸エチル、酢酸エチル)が他の2品種に比べて極めて少なく、ガスクロマトグラム上ではほとんど検出不能である。

表3 オレンジ果汁の香りに関与する成分

アセトアルデヒド	α -ピネン
ギ酸エチル	n-ヘキサナール
アセトン	β -ミルセン
メタノール	d-リモネン
エタノール	2-ヘキサナール
酪酸エチル	n-オクタナール

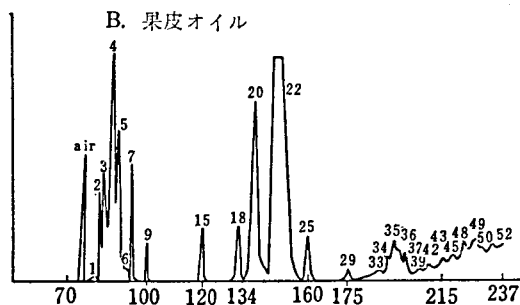
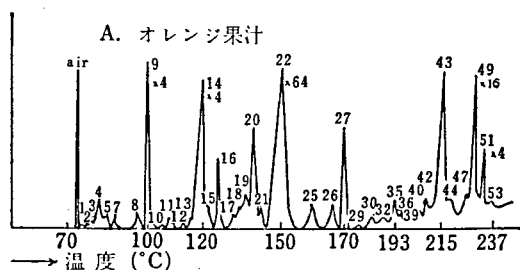


図6 オレンジ(Hamlin)果汁および精油のガスクロマトグラム(Wolford)

代表的なリンゴである紅玉および国光の2品種の低沸点揮発性成分を調べてみると、紅玉ではエタノール、n-プロパノール、iso-ブタノール、n-ブタノール、iso-アミルアルコールの5成分が比較的多量に含まれ、しかもほぼ同程度の濃度である。これに対し国光はエタノール、iso-ブタノール、n-ブタノール、iso-アミルアルコールの4成分が多く含まれるが、とくにiso-アミルアルコールが他の3成分に比べて極端に含量が大である。両品種の香りの違いのおもな原因は、このような成分間の量的比率の如何にあるのではないだろうか。

かんきつ類に限らず、他の果実でも揮発性成分の組成は、熟度、品種、栽培や収穫後の条件によって影響される。

リンゴ

昔からリンゴの香りは飛散し易いといわれ、加工に際して常に香りの損失が問題にされてきた。リンゴの揮発性成分の特徴は、アルコールが主体となっていることで、全揮発性成分の92%を占めている。これについて、カルボニル化合物が6%、エステルが2%である。これらの成分をまとめてみると表4のようになる。

リンゴは大変柔らかな、くせのない香りをもっているが、リンゴ特有の香りは揮発性テルペンと香氣性エステルによるものである。品種間の香りの違いは、揮発性成分の組合せが異なるためというより、各成分の量的な組成によって起るようである。たとえば日本の

表4 リンゴ果汁の揮発性成分 (Sugisawa)

アルコール	エステル
メタノール	ギ酸メチル
エタノール	ギ酸エチル
iso-プロパノール	酢酸n-ブチル
n-プロパノール	酢酸iso-アミル
iso-ブタノール	酢酸n-アミル
n-ブタノール	プロピオン酸iso-ブチル
2-メチル-1-ブタノール	n-酪酸エチル
iso-ペンタノール	n-カブロン酸メチル
sec-ペンタノール	n-カブロン酸エチル
n-ペンタノール	ケトン
n-ヘキサノール	アセトン
アルデヒド	酸
アセトアルデヒド	ギ酸
プロピオンアルデヒド	酢酸
カプロアルデヒド	n-プロピオン酸
2-ヘキセナール	n-カブロン酸

洋ナシ

日本ではまだまだあまり一般的な果実ではないが、その香りは食べつけた人には忘れられない特有の芳香をもっている。洋ナシは追熟によって芳香を生ずるが、芳香の生成の化学的解明は興味ある問題である。洋ナシの揮発性成分を捕集し、これを分取形のガスクロマトグラムでいくつかのフラクションにわけ、それぞれの香りを調べてみると、洋ナシとして好ましい香りを示す成分とそうでない成分がある。好ましい香りの主体となる成分はエステル類であると判断され、これをさらに追究したところ、炭素数10個の不飽和酸がエステル類の加水分解物から多量に見出された。この成分を赤外吸収スペクトルで解析した結果、trans-2: cis-4- アカジエン酸のメチルエステルであることが明らかとなった。現在洋ナシの香りの本体はこのアカジエン酸エステルとヘキシルアセテートの両者とされている。

表5 バナナの揮発成分と香りの特徴

バナナ特有の香り	果実共通の香り	青くさ臭, 酸味臭, 木臭
酢酸イソアミル	酢酸ブチル	酢酸メチル
酢酸アミル	酪酸ブチル	ペンタノン
プロピオン酸アミル	酪酸ヘキシル	ブチルアルコール
酪酸アミル	酪酸アミル	アミルアルコール ヘキシルアルコール

バナナ

バナナも洋ナシと同様に追熟後食用とする果実で、その揮発性成分と香りの特徴についてみると表5のようになる。なおバナナの追熟過程における揮発性成分の変化については後に述べる。

モモ

まだ研究例は少ないが、果実の発散するガスを分析した最近の報告によると、表6のごとき24種の成分の存在が認められている。とくに多量に含まれる成分は γ -デカラクトンで、そのほか酢酸エチル、ベンズアルデヒド、 γ -カプロラクトン、 γ -デカラクトンなどが比較的多い。

表6 モモの揮発性成分 (Sevenants)

アルコール	アルデヒド
エタノール	アセトアルデヒド
ヘキサノール	ベンジルアルデヒド
trans-2-ヘキセン-1-オール	ラクトン
ベルジルアルコール	γ -カプロラクトン
エステル	γ -ヘプタラクトン
酢酸メチル	γ -オクタラクトン
酢酸エチル	γ -ノナラクトン
ギ酸ヘキシル	γ -デカラクトン
酢酸ヘキシル	δ -アカラクトン
酢酸trans-2ヘキセニル	酸
安息香酸エチル	酢酸
酢酸ベンジル	iso-吉草酸
安息香酸ヘキシル	カプロン酸
	その他
	α -ピロン

イチゴ

イチゴは甘い濃厚な香りを持ち、菓子、飲料などでその特徴ある香りがよく利用される。新鮮イチゴの揮発性成分がガスクロマトグラフィーで分離してみると、150以上の成分が検出され、非常に複雑な組成をしていることがわかる。

イチゴの低沸点部の成分中、量のもっとも多いのは1・1ジエトキシエタン（アセタール）で、これは強いイチゴの香りを持ち、イチゴの香りの主要成分の1つと考えられる。

品種別にイチゴの香りを官能的に調べてみると、かなりの違いがあり、それらの揮発性の成分をガスクロマトグラフィーで分析したところ、表7の結果が得られ、成分組成にもはっきりした差が認められた。

トマト

トマトの香りはやや青くさ味のある特有のもので、人によって好き嫌いのかなりはつき

表7 品種別イチゴの揮発性成分組成 (%) (片山)

ガスクロマトグラムのピーク No.	品 種						
	マーシ ヤル	コーロ	ダナー	タカネ	クルメ	チヨダ	チクマ
1	±	±	±	±	±	±	±
2							±
3	±	±	±	±	±	±	±
4		±	±	±	±	±	±
5 (アセトン)	50	8	2	5	4	2	8
6	-	±	±	±	-	±	±
7 (酢酸エチル)	6	10	4	±	1	2	4
8	-	-	-	-	±	-	-
9	1	11	2	25	7	4	13
10 (1・1ジエトオキシエタン)	24	49	89	55	68	85	42
11 (n-酪酸メチル)	4	6	1	2	8	1	4
12	±	±	}±	}1	-	-	-
13	±	±			±	±	±
14 (n-酪酸エチル)	9	6	1	1	4	1	2
15	±	1	±	±	±	±	±
16	±	±	±	3	±	±	±
17	±	3	1	±	1	1	5
18	-	-	-	-	±	-	±
19	±	1	±	-	±	±	-
20	±	1	±	1	±	±	1
21	±	±	±	±	±	-	-
22	±	±	±	-	±	±	1
23	±	1	±	±	±	±	±
24	1	1	1	1	1	1	13
25	±	±	-	±	±	-	-
26	±	±	±	-	±	±	±
27	±	-	-	-	-	-	-
28	±						
39	±	}±	}±	-	}±	}±	}1
30 (フルフラール)	2	1	±	5	4	1	4
31	1	-	-	3	±	1	3

±: 0.4%以下 -: 検出されず

表8 トマトの揮発性成分

アルコール	カルボニル
エタノール	アセトアルデヒド
2-プロパノール	2-ブタノン
n-プロパノール	n-ヘキサナール
2-メチルプロパノール-1	trans-2-ヘキサナール
n-ブタノール	エステル
3-メチルブタノール-1	酢酸エチル
2-メチルブタノール-1	サルチル酸メチル
n-ペンタノール	
n-ヘキサノール	
cis-3-ヘキサノール-1	

りした香りである。トマトの揮発性成分の組成はあまり明確でないが、表8のような分析結果がある。品種別のガスクロマトグラムを比較すると図7のように成分の量的な差がみられ、マスター2号とキッコ-14号の間ではn-ブタノール、活性アミルアルコール、n-キサンオールおよび未確認の2成分に明らかな差がみられた。

その他の野菜

葉菜類、根菜類の香り成分の中の重要なものの1つに含硫化合物がある。たとえばキャベツの香りは、イソチオシアネート (R・NCR) 類、サルファイド類、ジサルファイド類によるが、とくにイソチオシアネートが重要で、メチル-, n-ブチル-, プテニル-, アリル-, メチルチオプロピル-などのイソチオシアネートが存在する。中でもアリル-イソチオシアネートが大部分を占めている。タマネギの含硫化合物としては硫化水素、メチル-, メチルn-プロピル-, n-プロピル-などのジサルファイドおよびトリサルファイドがあげられる。過去において、タマネギ特有の香りはアリルn-プロピルジサルファイドと信じられてきたが、この成分は極めて微量で香りにはほとんど無関係なことが明らかにされた。

果実の追熟と香り

バナナ、洋ナシなどは収穫後一定の温度条件で熟成させ、食用として好ましい香味を与える。追熟によって香味を増す果実は、その呼吸量が収穫後のある時期に1つのピークをつくる特性をもっている。この呼吸量の急激な変化に伴って香り成分の生成が行なわれるようである。

追熟中のバナナの熟度とガスクロマトグラムの変化を追ってみると、熟度が進むにつれてピークの大きさに変化が起り、図8のごとく未熟果(yellow-green)と完熟果(full-yellow)を比べると後者のピーク9(酢酸イソアミル), 11(酢酸アミル), 13(プロピオン酸アミル), 15(酪酸アミル)など、バナナ特有の香りを与える成分の増加がみられる。

前述のように洋ナシの香りの主体成分は2,4-デカジエン酸のメチルおよびエチルエステルであるが、このエステルの生成は洋ナシの熟度と密接な関連をもっている。

洋ナシの追熟中の呼吸量がピークに達したときからやや遅れて、2,3日後に2,4-デカジエン酸エステルの

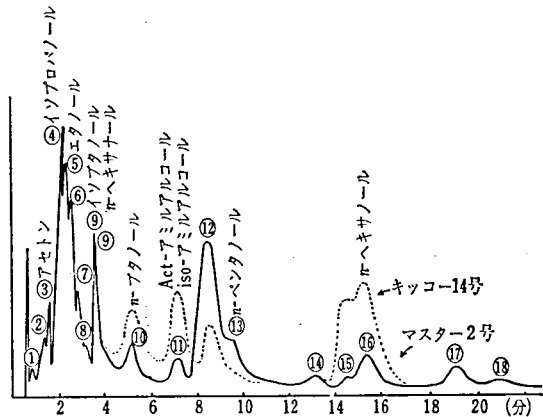


図7 新鮮トマトの揮発性成分の
ガスクロマトグラム(片山)

生成量が最高になる。図9に示したが、洋ナシの可食適期が呼吸量のピーク後数日間であるといわれることと、エステル量の多い時期がこの数日間であることが一致しているので、エステル量の変化を追跡することによって収穫の適期は判定される。

モモも追熟処理できる果実であるが、追熟するための果実の熟度が異なると、追熟の効果が非常に違ってくる。図10は熟度別に収穫したモモを追熟したときのガスクロマトグラムである。これでわかるように熟度の進んだ果実の方が、追熟によってはるかに揮発性成分の生成が多く、未熟のものの数倍に達する。従って追熟の条件の検討も重要であるが、その追熟条件に合った収穫時期を判別する方法を確立することも忘れてはならない。

貯蔵と香り

一般に果実や野菜は貯蔵されることによって、新鮮な好ましい香りを失なう。リンゴのように貯蔵性が高いといわれるものでも、やはり貯蔵中の香味の劣化はまぬかれない。リンゴを種々の温度に貯蔵すると、その揮発性成分は表9のように変化する。すなわち揮発性成分は貯蔵のある時期に増加し、それから次第に減少するが、低温の方が少ない。しかし低温に貯蔵（2週間）した後、15°Cの追熟を行なうと3°Cで冷蔵されたものが、もっとも揮発性成分の生成が大で10°Cに冷蔵したリンゴは追熟の効果が少ない。

ただしこの表の結果は揮発性成分の総量をみているだけなので、香りの良否との関係は明らかでないが、貯蔵温度によって揮発性成分の生成は大きく変動することがわかる。貯蔵

香りの生理現象

香りを感じるという生理現象については、古くからいくつかの概説が提唱されてきたが、いずれもこれを裏づける実験の結果が得られていない。

最近では、嗅覚小胞にある嗅覚線毛という器官の表面が常に負の電荷に帯電しており、これに香りをもつ成分が付着すると、この帯電が破れ電流が流れて神経に伝達され、香りを感じるという電氣的刺激説がもっとも有力である。

もう1つの説は香り成分は、それぞれ立体的構造をもつが、これらはいくつかのグループに分けることができる。この立体構造に適合する受器が嗅覚器官にあって、香り成分がこれにはまりこむと刺激を感じるという、立体化学的の刺激説である。

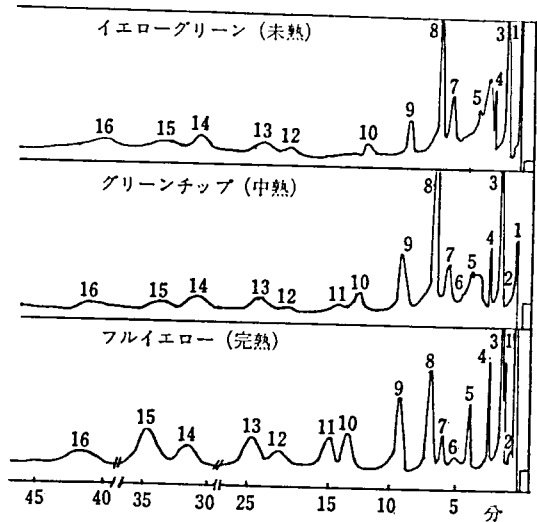


図8 追熟中のバナナの揮発性成分のガスクロマトグラム

および追熟による揮発性成分の変化をガスクロマトグラム上でみると、図11のごとくであった。すなわち低温に貯蔵したのち15°Cに追熟すると、AグループおよびD、F(酢酸ヘキシル)はいちじるしく増加する。ところがB(酪酸エチル)、C(酢酸ブチル)は減少、E(酪酸ブチル)もわずかに減少する。しかしながらこうした変化は品種や収穫年度によって多少異なり、必ずしも一定の傾向を示していないが、今後こうした研究の発展が果実、野菜の貯蔵と香りの関係を知る上に必要であろう。

果実加工品の中で貯蔵中に変香を起し易いものとして、かんきつの果実の精油を使った果汁、その他の製品がある。精油はかんきつ類に限らず天然の着香料として利用されるが、かんきつ精油は果皮から多量に採取されるので、もっともよく使われる。かんきつ精油の成分は前述のように大部分が炭化水素である。従って炭化水素の変化が香りに大きな影響を与える。オレンジ精油に多量に含まれるd-リモネンが酸化すると、テルペン臭といわれる異臭を発するが、この際の生成物は、つぎのd-カルボンやtrans-カルペオールである。

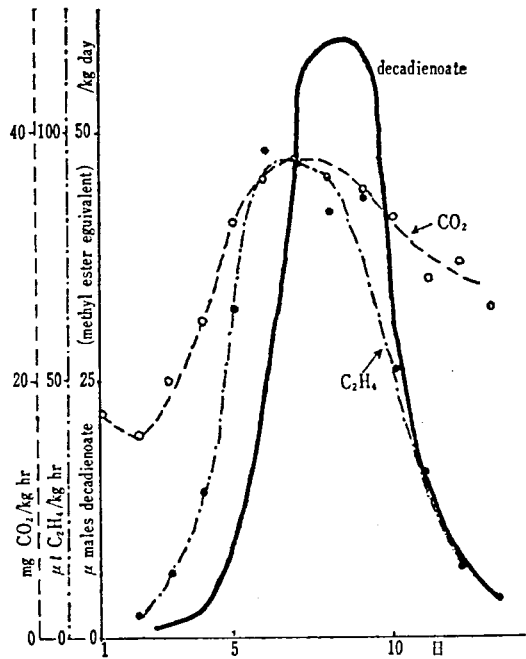


図9 追熟中の洋ナシ(パートレット)のCO₂, エチレン, デカジエン酸エステルの生成(20°C)(Heinz)

表9 リンゴ(ゴールデンデリシャス)の貯蔵中の揮発性成分の変化

貯蔵期間 (月)	貯蔵温度				各温度に貯蔵した後15°Cで追熟		
	3°C	6°C	10°C	15°C	3°C	6°C	10°C
1	0.7	1.2	3.0	1.9	6.4	6.9	4.9
2	0.4	1.8	1.9	2.6	4.5	2.3	3.5
3	0.3	1.6	2.5	1.4	4.0	2.4	1.7
4	0.2	1.6	1.5	—	4.7	3.1	—

製品でこの異臭を感じたならば、その原料果実の汚染ということになる。従ってジアセチルやアセトイン含量を品質の指標として利用することが考えられている。

新鮮な果汁に含まれるカルボニル化合物は、果汁に柔らかな風味を与えるものといわれる。しかし二次的に生成されたカルボニル化合物は、多くの場合、香りを劣化させるようで、この化合物の種類と量は香りに対し微妙な関係にある。

香りに影響する貯蔵条件の1つに容器の問題がある。最近広く包装材料として使われるプラスチックフィルムには、大なり小なり透気性がある。従ってこれに密封した製品の香りはフィルムを透過して飛散したり、空気中の酸素が侵入して酸化反応を進めることが考えられる。

トマト果汁をポリエチレン、セロファン、ポリプロピレン、塩化ビニリデン、ポリエステル、アルミ箔の袋に密封、殺菌し、室温および5°Cに貯蔵して、経時的にその香りを調べた結果の例が表10である。

セロファンや塩化ビニリデンフィルムは、もっとも香りの保持がよく、ポリプロピレンやポリエステルは長期の貯蔵には適さず、ポリエチレンは香りの保持がもっとも悪かった。アルミ箔袋は透気性がないためか室温3カ月後も香りの変化は全くみられない。これらの各袋詰トマト果汁の揮発性成分を、ガスクロマトグラフィーで調べてみると、やはり変香のいちじるしいものは、明らかに低沸点成分の損失が起っていた。

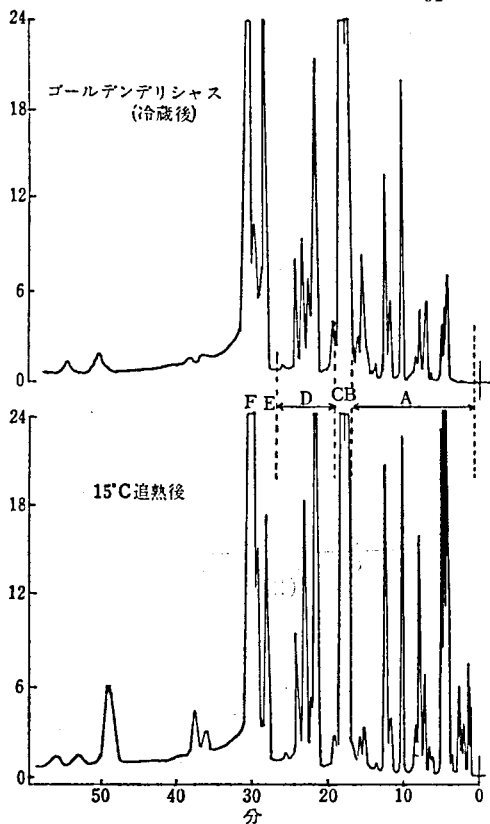


図11 貯蔵リンゴのガスクロマトグラム (Grevers)

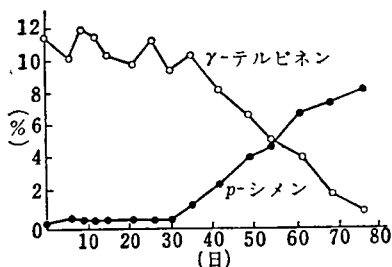


図12 レモンオイルの変質過程におけるγ-テルピネンの損失とp-シメンの生成(Ikeda)

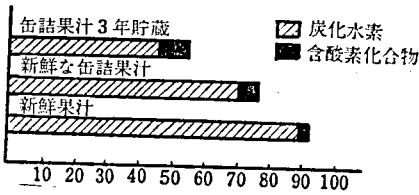


図13 果汁1kg当りオイル含量(mg) (Kirchner)

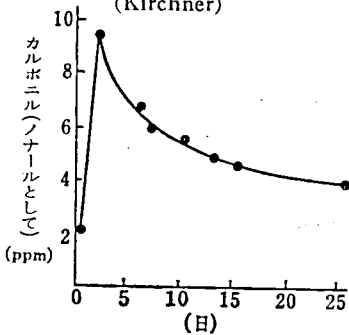


図14 冷凍中の濃縮オレンジ果汁の全カルボニル量の変化 (Senn)

々のカルボニル化合物や含硫化合物であることが明らかにされつつある。表11に野菜を30分煮沸したときに生じる低沸点の揮発性成分を示したが、カルボニル化合物や含硫化合物の生成が目立って多いことがわかる。こうして生成する物質の生成経路を確認するため

表10 フィルム包装トマト果汁の貯蔵中の香りの変化 (片山)

	ポリエチレン	セロファン	ポリプロピレン	塩化ビニリデン	ポリエステル	
室温	1カ月	かなり変香	ほとんど変化なし	ほとんど変化なし	ほとんど変化なし	
	2 "	枯草臭が強まる	香りがやや薄くなる	枯草臭が強くなる	ほとんど変化なし	ほとんど変化なし
	3 "	ほとんど無臭	2カ月目とあまり変わらない	枯草臭が強くとマトの香りを失なう	香りがやや薄くなる	枯草臭が強くとマトの香りを失なう
5°C	1カ月	香りがやや薄くなる	全く変化なし	全く変化なし	全く変化なし	
	2 "	変香が起る	同上	同上	同上	
	3 "	かなり異臭が強まる	香りがやや薄くなる	香りがやや薄くなる	ほとんど変化なし	香りがやや薄くなる

加工と香り

果実や野菜が加工される時には剥皮、切断、破碎、搾汁、篩別、沓過、加熱、冷却、発酵、濃縮、殺菌、その他多種多様の工程を経る。製品の香りは、いずれの工程においても大なり、小なりの影響を受けることが想像されるが、そのうち代表的な影響因子についてみよう。

加熱と香り

加工に当って、特殊な場合を除き必ず加熱処理が行なわれる。これは生の原料中の酵素や微生物を破かいし、組織を柔らかくするなど重要な意味をもっているが、果実や野菜は加熱されることによって、加熱臭または調理臭といわれる異臭を発生するようになる。そして新鮮な香りが薄らぎ、鈍い香りになる。

加熱臭の本体はなにか、生成の機構はどうなっているのか、最近はこのテーマの研究もほつほつ見られるようになった。そしてこれらの実験から、加熱したときに生ずる特有の香り成分は種

表11 30分間ボイルした加熱野菜に生ずる低沸点揮発成分 (Self)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
イニゲン	+	+	+	+	-	+	+	-	+	-	+	/
ンリフ	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
カセト	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
ウモロ	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
レタ	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
エマ	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
ジャ	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
スエ	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
ンゲ	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
ンリ	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
ンワ	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
ンシ	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
ンコ	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
ンシ	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
ンギ	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
ンウ	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
ンモ	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
ンカ	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

1. 硫化水素 2. アセトアルデヒド 3. メタンチオール 4. プロピオンアルデヒド 5. アセトン
 6. エタンチオール 7. ジメチルサルファイド 8. 2-メチルプロパナール 9. n-プロパノチオール
 10. 3-メチルブタナール 11. 2-メチルブタナール 12. メタノール

に、糖、アミノ酸を用いたモデル試験が行なわれている。たとえば表12のように各種のアミノ酸と糖を混合して加熱すると、それぞれ特有の香りの物質を生ずる。すなわちグルタミン酸とグルコースをpH6.5で100°Cに加熱すると古い木材様の香りを、またリジンとグルコースの場合は焼いたサツマイモの香りを生じる。加熱臭の種類や強さは同一のアミノ酸と糖を用いても加熱時の条件で異なってくる。弱い加熱では加熱臭を発しないか、または柔らかな香りに止まるが、強い加熱でははげしい加熱臭となる。

さて現象的にアミノ酸-糖の反応で香りの発生が起ることがわかったが、この反応で

表12 糖とアミノ酸を加熱したときに生ずる香り (Karam)

糖 \ アミノ酸	グリシン	グルタミン酸	リジン	メチオニン	
100°C	グルコース	カラメライズした糖	古材木臭	焼いたサツマイモ	煮すぎたサツマイモ
	フラクトース	カラメル臭	かすかな香	加熱バター	きざんだキャベツ
	マルトース	かすかな臭	同上	湿った木を燃した	煮すぎたキャベツ
	シュークロース	弱いアンモニア	カラメル臭	腐った生ジャガイモ	燃えた木材
180°C	グルコース	焦げたキャンデー	チキントレイ臭	焦げた油揚げジャガイモ	キャベツ
	フラクトース	肉汁臭	鶏肥臭	油揚げジャガイモ	インゲンスープ
	マルトース	肉汁臭	焼いたハム	古くなったジャガイモ	Harshワサビ
	シュークロース	肉汁臭	焦げた肉	煮た肉	煮すぎたキャベツ

表13 糖とアミノ酸を加熱したときに生ずる

	グルコース					フラクトース					
	Gly	Glut	Lys	Meth	Phy	Gly	Glut	Lys	Meth	Phy	
100°C	エタナール	+	+	+	+	(+)	+	+	+	+	+
	プロパナール	+	+	+	+	+	(+)	(+)	+	+	+
	アセトン	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
	イソブタナール	-	-	-	-	-	-	(+)	-	-	-
	アクロレイン	+	+	+	(+)	(+)	-	-	-	-	-
	ブタナール	-	(+)	(+)	+	-	-	-	-	-	-
	2-ブタノン	+	+	+	(+)	+	(+)	(+)	+	+	+
	2,3-ブタネジオン	+	(+)	+	+	+	(+)	(+)	+	(+)	+
	クロタナール	+	-	-	(+)	-	-	-	-	+	(+)
	2-ペンタノン	-	-	-	-	-	(+)	(+)	-	-	-
180°C	エタナール	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
	プロパナール	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	アセトン	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-
	イソブタナール	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
	アクロレイン	-	-	-	-	-	(+)	(+)	-	-	-
	ブタナール	+	+	+	+	+	(+)	-	(+)	-	-
	2-ブタノン	+	+	+	+	(+)	(+)	+	(+)	+	+
	2,3-ブタネジオン	-	-	-	-	(+)	(+)	(+)	(+)	+	+
	クロタナール	+	(+)	+	+	+	(+)	+	+	+	+
	2-ペンタノン	+	(+)	+	+	+	(+)	(+)	(+)	+	(+)
ペブタナール	-	-	(+)	-	(+)	-	-	-	-	(+)	

+ 2種のカラムで検出

(+) 1種のカラムで検出

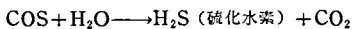
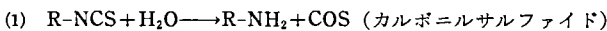
- 検出されない

Gly=グリシン;

きる物質はなんだろうか。表13はこれを知るためにガスクロマトグラフィーを使って生成物質を検索した結果である。これで見るとエタナール、プロパナール、2-ブタノン、2,3-ブタネジオンなどのカルボニル化合物はほとんどの場合生成されるようである。加熱臭と生成物質の関係でもう1つ問題になるのが量的な組成であるが、これについてはまだあまり検討されていない。全カルボニル量として調べてみると、たとえばフラクトースとグリシンを100°Cに加熱したときと、180°C加熱のときでは、後者の方が2.5倍も多く、フラクトースをフェニルアラニンと加熱したときはフラクトースとグリシンの場合の約1/2である。

以上の実験結果をみると、加熱によって生ずる特有の香りはまことに複雑な組成であり、温度、pH、反応物質の種類と濃度などの因子で影響される。

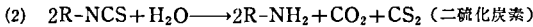
野菜類の加熱臭では、硫化物が大きな役割を果しているといわれるが、キャベツの加熱臭はイソチオシアネート (R-NCS) やS-メチル-L-システインスルホオキシドなどの含硫化合物の分解生産物であることが、ほぼ確認された。この加熱臭の本体は硫化水素、二硫化炭素およびジメチルサルファイド、カルボニルサルファイドなどであると考えられ、これらの生成経路は次のように想定される。



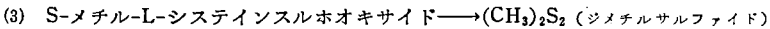
揮発性カルボニル化合物 (pH6.5) (Elode)

マルトース					シュクロース				
Gly	Glut	Lys	Meth	Phy	Gly	Glut	Lys	Meth	Phy
+		+	+	+	+	+	+	+	+
+	(+)	(+)	+	(+)	+	+	+	+	+
+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
-	-	-	-	-	(+)	(+)	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	(+)	-	-	-	-	-	-
+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
+	(+)	+	+	(+)	+	+	+	+	+
(+)	-	-	+	-	-	-	(+)	+	(+)
-)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<hr/>									
+	+	+		+	+	(+)	+		(+)
+	+	+		+	+	+	+		+
+	+	+		(+)	+	+	+		(+)
(+)	(+)	(+)		(+)	-	-	-		-
-	-	-		-	-	-	-		-
-	+	+		(+)	+	+	+		+
+	(+)	+		+	(+)	+	-		+
-	-	-		-	(+)	(+)	+		(+)
(+)	+	+		+	-	-	-		(+)
(+)	(+)	+		+	-	(+)	-		+
-	-	-		-	-	-	-		-

Glut=グルタミン酸; Lys=リジン; Meth=メチオニン; Phyフェニルアラニン



または



タマネギ、大根などの加熱による香りの主体も含硫化合物であると推定されている。

果実類の加熱臭は先のカルボニル化合物の影響が大きいようであるが、詳細は不明である。従ってここでは加熱による香りの変化がガスクロマトグラムから現象的に観察するにとどめる。

リンゴ果汁を加熱したときの揮発性成分の変化を、新鮮果汁と比べてみたのが図15であるが、新鮮果汁にみられた微量成分は加熱によって、いちじるしく減少するか、または消失する。もちろん多量成分もかなり減少するが、減少の割合には差があるようで、図中に主要なピークのなかで⑥、⑦、⑭などは明らかに減少するが、⑩、⑮、⑰、⑱などの減少は僅かである。

また、イチゴをジャムに加工した場合(図16)、トマト果汁を加熱処理した場合、いずれもリンゴと同様のことがいえそうである。このように加熱したときの揮発成分の減少の割合が成分によって違ふことは、それぞれの成分の沸点、水溶液で加熱したときの共存成分間の影響、水に対する親和性などの差によるもの考えられる。ある研究例によると、揮発成分が溶液中に存在するとき、その成分が外部へ揮散する程度は、その溶媒の種類、共存

する他の溶質，その成分の溶媒中の濃度などによって影響されるといい，図17のようにエタノールは水溶液の場合より，油中の方がはるかに揮散量が大きであり，逆にヘプタンは水に存在するときの方が揮散量が大きい。また2-ヘプタノンの水溶液に他の溶質を加えて，2-ヘプタノンの揮散量をみたのが図18でいくつかの物質はその揮散量を抑える働きをもち，この場合2-ヘプタノンの濃度を下げると，他の物質の影響は一段と大きくなる。

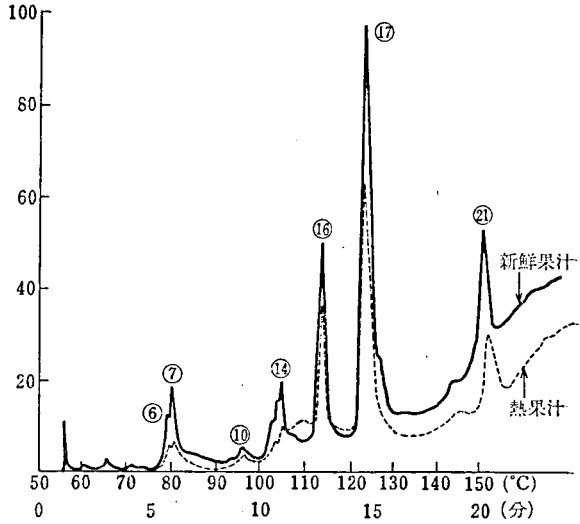


図15 リンゴ(国光)の新鮮および加熱果汁の揮発性成分のガスクロマトグラム(片山)

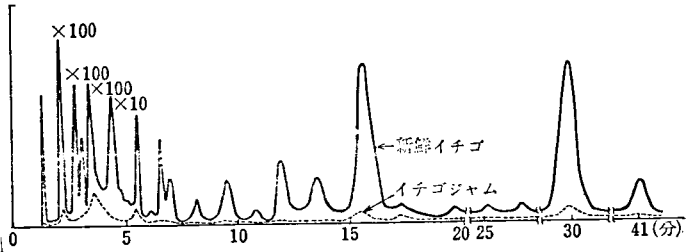


図16 新鮮イチゴ(マーシャル)とそのイチゴジャムの揮発性成分のガスクロマトグラム(片山)

酸化と香り

加熱によっても酸化が起るが，破碎とか篩別などの処理を受けると，香り成分は多量の空気と接触することになり，はげしく酸化される。果実や野菜の成分が酸化されると，各種のカルボニル化合物や有機酸が生じ，香りが急速に悪くなる。たとえばイチゴをミキサーで破碎するとき，その周囲の空気の一部または大部分を窒素に換えてやると，窒素の置換量が大きいほど2-ヘキ

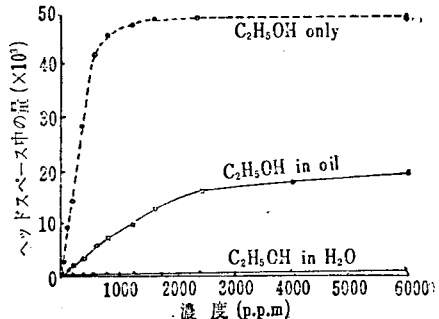


図17 エタノールのヘッドスペース中への揮発量に対する溶質の影響(Nawar).

表14 イチゴを破碎するときの酸素量と2-ヘキセナール生成量

	ガスの種類と量 (4.5L/kgイチゴ)	2-ヘキセナール (ppm/イチゴ)
A	窒素	0.25
B	窒素13部+空気1部	1.05
C	窒素1部+空気1部	10.1

サノールから2-ヘキセノールへの酸化が抑えられる(表14)。2-ヘキセナールというカルボニル化合物は製品に好ましくない香りを与えるものである。このようなアルコールの酸化は酸素の存在によって速やかに行なわれるので、アルコール類を多数含むリンゴなどの加工では、アスコルビン酸の添加、窒素ガスの利用などが単に変色防止のためだけでなく、香りの変化防止にも有効な手段であるといえる。

発酵と香り

リンゴ果汁からリンゴ酒を醸造する過程の香り成分の組成の変化を追跡してみよう。

常法によってリンゴ果汁の発酵を開始し、時間後にその揮発性成分を調べると、まず低沸点成分、アセトアルデヒド、プロピオンアヒド、ギ酸メチル、ギ酸エチルなどのうちの2, 3のものが消失し、その代り高沸点のエステルがいくつか生成される。その後の12時間くらいはほとんど変りがない。しかし48時間を経過すると発酵は最高調に達し、酸の生成がさかんに行なわれ、高沸点部には3~4の新たなエステルが現われる。アルコール発酵であるからエタノール量は急激に増え、香りはアルコール臭が強まるが、それだけではなくエステル類の芳香も加わり、リンゴ酒特有の香りが形成される。発酵の頂点をすぎると、最初に消失した低沸点部の成分が再び現われる。これらは果汁中に存在したのではなく、発酵の過程において再生されたものである。発酵が終りに近づくと、また多少様子が変わり、途中で生じたエステルや酸のいくつかは消え、さらに沸点の高い誘導体または異性体と思われる成分に変わってゆくようである。

リンゴ酒の揮発性成分を果汁のそれと比較すると、成分組成にある程度差がみられる(定量的な差は非常に大きいと思われる)が、消失した成分と生成された成分は次のようなものであった。

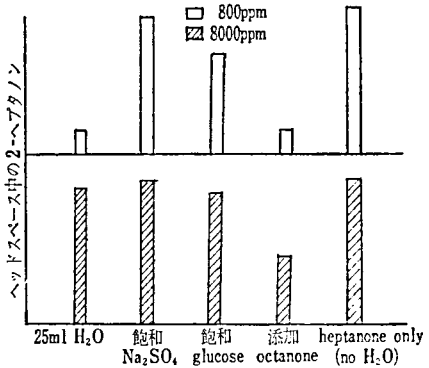


図18 溶液中の2-ヘプタノンのヘッドスペース中への揮発量に対する他の物質の影響 (Nawar)

消失した成分

プロピオンアルデヒド
 ギ酸エチル
 プロピオン酸iso-ブチル
 カプロアルデヒド
 sec-ペンタノールの異性体
 カプロン酸メチル
 act-ペンタノール
 2-ヘキセナール

生成された成分

酢酸-iso-ブチル
 n-酪酸-n-プロピル
 n-吉草酸メチル
 n-酪酸-iso-ブチル
 n-吉草酸-iso-アミル
 カプリル酸エチル
 iso-酪酸
 iso-吉草酸
 n-吉草酸
 その他2, 3の酸類

これでわかるように、リンゴ酒への発酵過程ではアルコール、カルボニル化合物の一部が失われ、エステルや酸が多数生成される。発酵中の香り成分の消長は、複雑なことが想像されるが、果実酒、漬物など香りの形成との関係で調べてみるといろいろ面白い事実がありそうである。

(この項については主として片山侑技官の資料によった)

パンの品質改良剤

パンは小麦粉からつくられるが、小麦は本来われわれにパンとして食べてもらうために生育しているわけではない。そのため、パン用として具備すべき性質を完全にもっているわけでもない。またパンといっても時代がちがひ、人種がちがえば、嗜好なり、技術が異なってくるから、小麦に対する要求も自然とちがったものになる。ここに添加物の要求がおこってくる。そしてこの要求に添うように技術の開発を行なうのが食品加工研究の1つの方向であろう。

このような見地から、加工適性をよくするための添加物の効用をパンを例にあげて品質改良剤としての面から考えてみたい。

パンの品質改良剤を正確に分類することはなかなか困難であるが、大体において、イーストの発酵を促進あるいは持続させるものと、発酵には直接関係なく生地の物理的性質を改良するものに2大別されよう。しかしこれは作用面における分類であり、ものの方からみると必ずしも判然とした分類はできない。したがって以下は実用的な商品的分類によって説明を進めてみよう。

イーストフード

言葉どおりとすれば、イーストの栄養源として発酵を助成するものであるべきであるが現在いわゆるイーストフードとして使用されているものには、これらのほか、生地の改良作用を行なう酸化剤も含まれている。後者の方を生地改良剤と呼ぶこともある。

まずイーストの発酵を助成する添加物について述べてみよう。これはカルシウム塩、アンモニア塩などがある。

むかしアメリカで各地のパンを比較したとき、品質にかなりの差のあることが認められた。そこでその原因について検討を加えた結果、使用した水道水の硬度が大きな影響を与えることがわかったのである。高度の軟水でも硬水でもよくなく、わずかに硬度の高い水がパンの発酵によいことが認められた。これがイーストフード研究の始まりであるといわれている。そして硬度を補うため主に硫酸カルシウムが使用されている。

今イーストの増殖に及ぼす硫酸カルシウムの影響を示すと表1となる。

次にイーストの増殖のためには窒素源が必要であるから、十分な発酵を行なわせるためには窒素源を添加してやる必要がある。Larmour らは、硫酸、塩安、燐安についてその

表1 硫酸カルシウムがイーストの増殖に及ぼす影響 (Hoffman)

イースト使用量 %	硫酸カルシウム %	6時間発酵中におけるイーストの増加率 %
1.50	—	39.5
1.50	0.127	57.6

表2 液内発酵に及ぼすアスパラギン酸および塩化アンモニアの影響

酵母	糖液	窒素化合物	炭酸ガス発生増加率 %			
			2	3	5	7時間
C	シュクロース	アスパラギン酸	24.5	30.3	45.2	49.5
		塩化アンモニア	67.9	79.7	75.1	57.8
	マルトース	アスパラギン酸	77.2	47.1	70.0	70.5
		塩化アンモニア	179.6	199.3	186.2	144.4
A	シュクロース	アスパラギン酸	—	—	25.6	30.6
		塩化アンモニア	—	38.3	31.0	22.2
	マルトース	アスパラギン酸	—	39.2	46.2	41.4
		塩化アンモニア	—	81.3	86.3	64.4

影響をしらべているが、例として塩安の影響をみると図1となる。

すなわち、窒素源は発酵の初期にはあまり影響を与えないが後期になると非常に著しい効果を示すようになる。これは最初は小麦粉に存在するアミノ酸その他の窒素源が利用されるが、それが消費されると、小麦粉のプロテアーゼ作用が微弱なため窒素源の供給が間に合わず、したがって窒素源の添加効果が出てくるものと思われる。

なおわれわれは、アスパラギン酸と塩化アンモンの効果を比較し、後者がマルトース適応酵素の生成を促進してマルトース発酵を促進する力がよりすぐれていることを認めた。

(表2) 一般にアンモニア塩としては塩化アンモンが使用されている。

このような研究を詳細に行なった結果、現在のイーストフードなるものが調製されるに至ったのである。もっとも代表的なものはアメリカのアカデー (Arkady) タイプと称されるもので、その処方を示すと表3のごとくである。

なおおの中でプロム酸カリウムは、純粋な意味ではイーストの発酵助成剤ではないが、混合して使用されている。これについては次の項で述べる。

このような処方のもを、小麦粉に対して0.25%使用するのが、アメリカの標準的使用

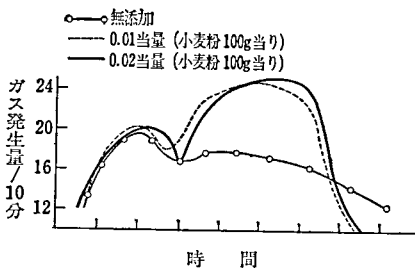


図1 塩化アンモニウムの影響

表3 Arkady タイプのイースト・フード

成分	配合割合
硫酸カルシウム	24.93 %
塩化アンモニウム	9.38
プロム酸カリウム	0.27
食塩	24.93
澱粉と水分	40.49

表 4 ホイロ時間およびパンの容積に及ぼすイーストフードの影響 (Matz)

イーストフード使用量 ¹⁾	ホイロ時間 ²⁾	パン容積 ²⁾
0	111	97
0.25	100	100
0.375	95	104
0.5	95	106
0.75	94	106
1.0	92	105

1) 小麦粉に対する使用量

2) 相対値

法である。わが国では業者の競争がはげしく、効果を強調するため、小麦粉に対して0.1%程度の使用で影響のできるように配合割合を変化させているが、その組成は大同小異である。

いまイーストフードの効果を示すと表4のごとくである。

すなわち、小麦粉に対して0.25%添加すると最適のホイロ時間は約10%短縮するのに、パンの容積の方は3%くらい増大するということになる。

酸 化 剤

前述のように酸化剤は、イーストフードの中に調合させているが、本質的にはイーストフードではないので、ここで別項として取り扱うことにする。

小麦から製粉したばかりの粉の製パン性はわるく、一定時間ねかせて熟成させることが必要なことは周知の事実であり、また窒素気流中でこねたときのパンはよくないこともまたよく知られている。これらの事実は空気すなわち酸化することが、小麦粉の品質を改良することを示唆するものである。

このような空気による酸化は時間がかかるので、これを促進するために使用されるのが酸化剤であり、現在おもにブロム酸カリウムが使用されている。

酸化剤がなぜ小麦粉の品質を改良するかについては長い研究史がある。初めオランダのエルゲンゼン (Jørgensen) は、小麦粉に存在する蛋白質分解酵素はパバイン系の酵素であり、還元性物質によって活性化される。そこで酸化剤を添加すると還元性物質の作用を中和するため、酵素は活性化されず、したがって小麦粉の悪変を防ぎ改良されたと考えた。この説はプロテアーゼ説として長い間信じられてきた。ところが最近、酵素化学の進歩によって、酵素自身に対する究明が鋭くなり、エルゲンゼンの仮説が不安定になるとともに、一方では高分子化学の発展によって流動学の研究が導入されるにおよび新しい説が登場するに至った。それはサリバン (Sullivan) らによるものである。すなわち、グルテンに含まれるSH基2個が酸化されてS-S結合1個を生じ、これが、図2に示すように異なる

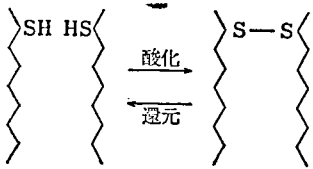


図2 サリバンのSH基酸化説

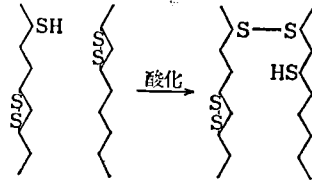


図3 SH基とSS結合の交換反応

るペプチド分子類の橋渡しをすることによって、立体的な網目構造を作るとともに、構造をつよめる。したがって生地の力が強くなるというのである。現在この説が圧倒的に支持を受けているが、その機構の内容についてはまだ完全には肯定されていない。たとえばグルテンのSH基を測定してみるとグラム当り1マイクロ当量のオーダーであるから、これによって著しい改良効果のすべてを説明することは無理であることが明らかにされた。この点の究明の結果提示されたのがSH基とSS結合との交換反応である。すなわち、SS結合は分子間と分子内との2種類あるが、SH基があると、分子間のSS結合と交換反応を起し、これを切断し、分子内SS結合とし、後に相変わらず1個のSH基を残す。これがまた別の分子間SS結合を切るというように連鎖反応をおこすので、少数のSH基を酸化することによって著しい変化を期待できるというわけである。この関係の1例を図3に示す。

さてそれでは酸化剤がどのような変化を実際に与えるかを図4によって説明しよう。すなわち、小麦粉に対して15ppmというきわめて少量添加するだけで、生地の抗長力、伸長抵抗がまし、伸長度は低下する。いわゆる足の伸びがわるく、腰がつよくなる。したがって小麦粉の全体の品質が著しく改良されることがわかる。

このように酸化剤は製パンにおいて不可欠な存在となっているが、最近特にその貴重な存在であることがまざまさと印象づけられた。それは次のような事実からである。カナダ

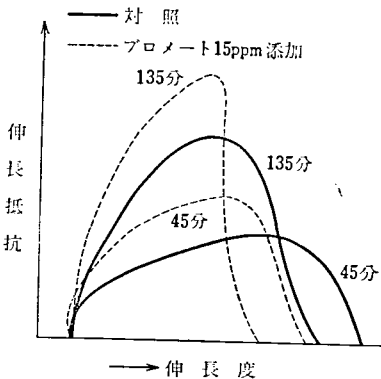


図4 酸化剤が生地の粘弾性に及ぼす影響

は食パン用的小麦粉の品種改良については非常に熱心である。常に新品種を作り、優良品種の発見に努力を傾けている。そのさい優劣の決定について自国だけでなく、消費国の意向を参考にしている。偶々昭和39年12月のおわりに、新品種がカナダから送られ、その製パン適性について食研が中心となって実験を行なったことがある。そのときの原料小麦の2種のアミログラフの最高粘度が66と70というきわめて低い数字を示した。標準が215であるからいかにアミロが低いかかわかる。ということアミラーゼが強いということ

表5 低アミロ粉に対する酸化剤の効果

	新品種 1		新品種 2		新品種 3	
	対 照	プロメート 10ppm	対 照	プロメート 10ppm	対 照	プロメート 10ppm
パンの重量 g	142	143	141	141	147	144
パンの体積 cc	616	743	615	695	590	623
パンの点数	86.5	88.2	85.9	87.6	83.2	86.5
アミログラフ 最高粘度	60	—	70	—	360	—

である。業者の方はいまだかつてこのような低アミロの粉はみたことがない。こんな粉で果してパンができるものかしらと怪んだ。ところがプロメートを添加してやると、かなりすぐれたパンになることが発見された。そのときの結果を示すと表5となる。

以上のように低アミロの粉もプロメートを添加すると、著しい効果を示すようになる。これに対してアミロの通常な粉ではもちろん改良作用がみられるが、前者ほどではない。このような新品種の傾向をみせられ、不安に思っていたところ、40年早々に輸入されたカナダ小麦が、品種のためか気候のためか、例の低アミロの性質を示した。ひどいものになると20とか30というアミロの最高粘度を示した。このような小麦粉は吸水力が低く、生地が機械に付着するなど工場は混乱を招いた。この場合も酸化剤の効果は著しく、プロメートの有効利用はこの混乱を軽くすませるのに役立ったのである。

新しい酸化剤

以上に述べたように酸化剤としてのプロメートはきわめてすぐれた性質を有している。しかし、製パン操作の安定性や生地の改善という点についてなお不十分な点がみられる。この点に注目し、最近新しい製品が考案され特許公告にもなっているのので、このものについて若干ふれてみよう。これは重合磷酸塩と過酸化水素の混合物を作り、これに澱粉を加えたもので、いわば過酸化水素の粉末化をはかったものといってよいであろう。以下活性化澱粉 A₁ と名づける。

このものを小麦粉に対して0.01、0.1%を加え、参考のためプロメートを0.001、0.006%加えて比較を試みた。その結果をまとめると表6～7のごとくである。

活性化澱粉は混合耐性を著しく増大するとともに、吸水をやや増加する傾向がみられる。これに対してプロメートにはこれらの効果はほとんど認められない。

またエクステンソグラフにかけて、粉の伸長度抵抗に及ぼす影響をみた結果はまた表7のごとくである。

A₁ は0.01%ではあまり影響はないが、0.1%添加すると著しい影響を与える。伸長抵抗を非常に増大し、伸長度が低下する傾向がみられる。その結果、活性化澱粉は混捏初期から生地が硬めでまとまり早く、生地の機械への粘着性が著しく低下する傾向がみられる。このことは吸水量をますことの可能性とともに操作上大きな利点となろう。プロメートでは伸長抵抗をます力はあるが、clean up までの時間にはほとんど影響を与えない。

表 6 フェリノグラフによる検討

項 目	対 照	A 添 加		プロメート添加	
		0.01%	0.1%	0.001	0.006
吸 水 率 %	67.0	67.0	68.0	67.0	67.0
パロリメーター・パリュエ*	77	83	90	77	78

* 粉の総合的な力を示す。

表 7 エクステンソグラフによる検討

項 目	対 照	A ₁ 添 加		プロメート添加
		0.01%	0.1%	0.001 %
伸 長 度 { 45分	190	205	175	200
	135	150	120	160
伸長抵抗 { 45	575	565	720	560
	135	895	1,120	995
clean up 所要時間 (分)	4.5	3.5	2.0	4.5

つぎに実際に製パン試験を行なった結果を示すと表 8 となる。

この実験に使用したミキサーは、アメリカのナショナル社のものであり、混捏は通常 2 分とされている。それで対照の A₁ 無添加の場合には 3 分混捏するとパンの品質はわるくなり、更に 4 分になると過混捏の影響が明瞭にあらわれ、生地が粘性をおびて手につき、その後の操作が非常に困難となる。しかるに A₁ を添加すると、4 分混捏しても操作は普通と変らず、パンの品質の悪化もない。別にプロメートを 0.001% 添加してみたところ、A₁ よりやや手につく感じが早く、また若干手につくようでも A₁ の方は第 1 発酵が終るころには生地がしまつてよい状態になることが認められた。

なおこの酸化機構としては、パン酵母に含まれる強力なカタラーゼによって、過酸化水素が分解されて酸素を生じ、これが生地を酸化するものと思われる。このことからわかるように最終製品中には過酸化水素は全然残存せずまた重合リン酸塩は食品添加物として許可されているので、この面からいっても問題がないと思われるが、現在まだ法的には使用許可されていない。しかしこれまで述べてきたように非常に興味あるものと思われるのでここに紹介した次第である。

界 面 活 性 剤

界面活性剤が製パンにおいて小麦粉の加工適性をますのみではなく、製品パンの寿命を永くする性質を有することはかなり以前から認められている。具体的にその作用をあげると①生地中に全般に脂肪を分散させる。②可溶性澱粉を澱粉粒中に保持する、③糊化をお

表 8 活性化澱粉の製パンに及ぼす影響

項 目	混 捏 2 分		3 分		4 分	
	対 照	A ₁ 0.02%	対 照	A ₁ 0.02%	対 照	A ₁ 0.02%
パンの重量 g	140	139	140	139	138	139
パンの体積 cc	680	685	660	705	655	675
パンの点数	87.0	87.0	86.8	88.7	86.5	87.3

くらせる。④グルテンにより多くの水分を供給する、⑤初期におけるグルテンによる水の保持をます、などである。この作用によって製パンにおいて次の現象がみられる。

①混捏にさいして若干の吸水をます。②混捏耐性をまし、生地の物理的性質を良くする。③パンの品質を改良する。④パンの老化を防ぎ、パンの寿命を伸ばす、などである。きわめて結構づくめの性質をもっているが、実際製パンしてみると確かにこれらの長所が認められる。

ここではこれらの特徴のうち、界面活性剤の最も得意とする老化防止効果を中心にして紹介することにしよう。なお界面活性剤についての全貌を紹介することはあまりにも紙数を

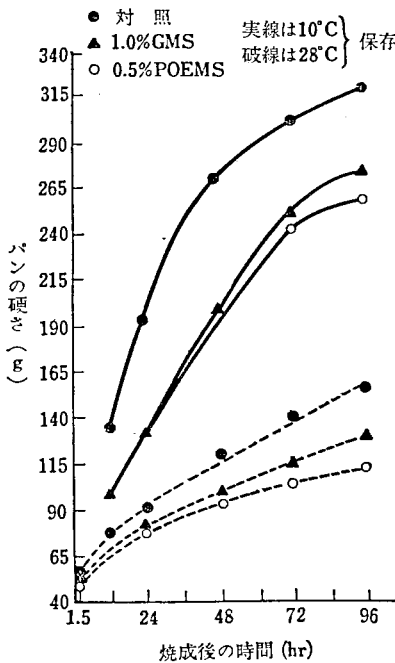


図 5 界面活性剤のパン老化防止効果 (Edelman)

を要し、また本文の主旨にも反すると思われるので、ここでは省略し、われわれが実際にやったことを中心として述べることにし、他はきわめて簡単にふれるのみにしたい。

ともかくとも界面活性剤には、どの程度の老化防止効果があり、それが種類によってどのように異なるかをしらべてみよう。

表9は1949年 Edelman が多くの界面活性剤について老化防止効果を比べた結果である。

そしてこの中で主なもの、ポリオキシエチレンステアレート、(POEMS) とモノグリセライド (GMS) の効果を示すと図5のごとくである。これによって界面活性剤の効果があること、それが種類によって異なること、POEMS と GMS では前者が若干すぐれていることが明らかである。

さてそれでは界面活性剤のパン老化防止作用機構はどうか。これについて詳説

表 9 種々の界面活性剤のパン老化防止作用 (Edelmann)

ショートニングへの添加物 (添加物0.4%+ラード3.6%)	実験回数	対照試料との補正 硬化度の偏差量
ポリオキシエチレンステアレート	4	-18
モノグリセライド	4	-12
モノグリセライド酒石酸エステル	2	-8
ステアリル-2-乳酸カルシウム (0.25%)	1	-3
” (0.50%)		-4
3-ステアロイル-D-グルコース	2	-18
蔗糖モノステアレート	1	-6
アスコルビルステアレート	3	-7
アスコルビルバルミテート	6	-13

すべての値はパン体積 2770cc に補正, 比較値の誤差は 2~6

することはさげ, 結論的なことにとどめよう。要するに界面活性剤と澱粉のアミロースが結合してアミロース複合体を作り, このためアミロースの放出を防ぐ。これによって澱粉同士間および澱粉と蛋白分子間にセメントの役をするアミロースの量が少なくなるのでパンの硬化を防ぐと Strandine は述べている。このほかアミロース複合体ができるため, アミロースの鎖長が短くなると同じ現象を生じ, アミロースによる老化が軽度になるのではないかと考えられる。要するにアミロースに対する態度が老化防止作用の機構と考えられている。

ところが澱粉化学の大家である Schoch はパンの場合には, アミロースは焙焼後直ちに老化するので澱粉粒の外部に出てくるのは, むしろアミロベクテンであり, したがってアミロベクテンがパンの老化の主役をなすという新説を出している。昨年来朝のさいにもそのような説明をされていたが, その他の多くの研究者はアミロース説を固持している。

なお界面活性剤がアミロースと複合体を形成する結果, 澱粉粒の膨潤を阻害するようになる。そして糊化温度が高くなるが, これらの程度と, 老化防止効果とは必ずしも一致せず, 界面活性剤のパン老化防止機構はまだ完全には理解されていない。

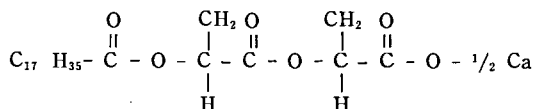
蔗糖モノエステル

前述のようにパン老化防止効果からみると, モノグリセライドより親水性の高い POE-MS の方が効果が高い。ところがわが国においては POEMS は食品添加物として許可されていない。そのため研究の結果登場したのが, 蔗糖モノエステルである。このものは食品添加物として許可されるようになったので現在実際に使用されている。この性能については後述するので, ここでは省略する。

カルシウム・ステアリル乳酸 (CaSL)

最近食品添加物として許可されたものである。乳酸と脂肪酸と塩類との化合物には, ①乳酸の重合度, ②脂肪酸の種類, ③塩類の種類の組合せによって種々の化合物ができるわけである。しかし現在わが国で許可されているものは, つぎの化学構造式をもったいわゆ

る Ca--stearyl-2-lactylate である。



CaSL はモノグリセライドその他の界面活性剤と同様な効果を示す。すなわち、吸水をまし、混捏耐性を高め、パンの品質をよくするとともに、パンの老化をおくらせる。いまその 1 例を示すと表10のごとくである。

表 10 CaSL の効果

項 目	対照パン	CaSL 添加パン	
		0.2%	0.5%
パンの重 g	142	141	142
	140	141	139
パンの体積cc	630	640	705
	635	650	705
パンの点数	87.5	88.3	89.4

これによってわかるようにまずパンの体積を増大させる。0.5% 添加することによって約10%程度の増大がみられるとともに品質もまた向上する。

またパンの老化防止効果についての実験をまとめてみると図6となる。このように老化防止効果もかなり顕著である。

なお lactic fatty acid に関する種類について種々検討を行なった結果、つぎのことが明らかとなった。

(1)ステアリン酸の純度については、試薬用 1 級品と局方品との間にはほとんど差はみられない。しかし工業用になると、わずかではあるが他の 2 者に比べて劣るようである。

(2)乳酸の重合度について、2, 4, 8 の 3 種について比較を行なったところ、ほとんど著しい差は認められないが、総合的にみて重合度 2 の製品がすぐれている。

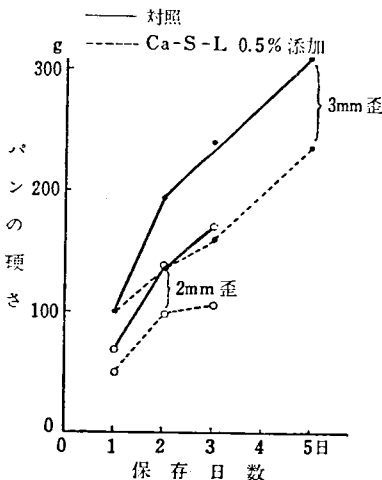


図 6 パンの硬さの変化

(3) Ca, Na, Ca·Na などの塩類および遊離酸について比較した結果 Ca 塩必ずしももっともすぐれているわけではなく、むしろ他のものに良いのがみられる。しかしこれは製パン適性自身のみについてのテストであり、吸湿性その他から考えて商品性から判断して、欠点のない Ca 塩が重用されているものと考えられる。

(4)脂肪酸について C=12 のラウリル酸, C=16 のパルミチン酸, C=18 のステアリン酸, オレイン酸について実験を試みた。炭素数の少ないラウリル酸を含むものは異臭があるのみでなく、老化防止効果も認められなかった。この傾向はモノグリセライドの場合にも認められているようである。C=16 と C=18 では、飽和、不飽和を問わず、その効果はほぼ同程度と考えられる。

つぎにこのような効果がなせおきるかを、まず小麦粉に添加してプランベンダーの試験装置にかけて検討した。まずファリノグラフにかけた結果、図7のごとくまず吸水量を著しく増し、弱化度が低くなり、小麦粉の力が強くなる。エクステンソグラフの成績は図8のごとくであり、吸水が同一の場合には CaSL の方は伸長抵抗が大きく、伸長度が低くなる。最適吸水量の59.5%と62.5%との◎印を比較すると、添加区では伸長抵抗が低下し、伸長力が長くなる傾向を示している。また

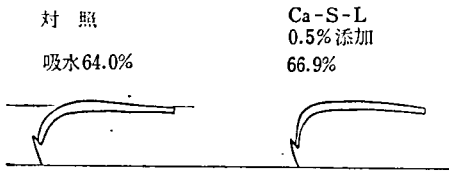


図7 Farinogram

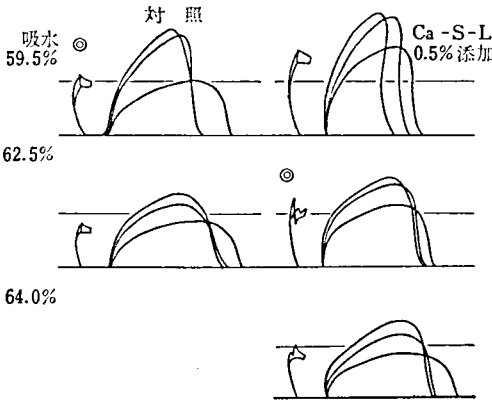


図8 Extensogram

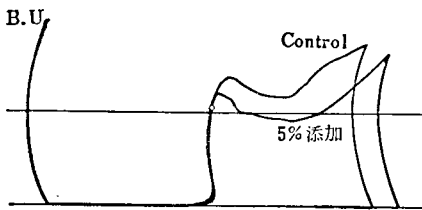


図9 Amylogram (小麦澱粉)

対照では64.0%の吸水を行なうと機械にかけられるほど生地が軟らかくなるが、添加区ではまだチャートが画け、対照の62.5%とほぼ同じ図型となる。ということは CaSL が生地の混捏耐性をますとともに、生地に伸展性を与えることを示すものである。

また小麦粉澱粉に5%添加してアミログラフにかけたところ、図9のごとくになった。すなわち、若干糊化温度が上昇するとともに最高粘度が低下する現象を示した。なお92°Cにおいて、それぞれの澱粉糊をとり遠心分離を行なって離水率を求めたところ、対照では離水が皆無であるのに、添加区では13%の離水率を示した。このことは CaSL が澱粉粒の膨潤を阻害することを意味しており、老化防止につながるものである。

界面活性剤の製パン適性比較

以上述べたように界面活性剤には食品添加剤として許可されているものだけでも数種あり、それぞれの特徴をもっている。そこで実際の製パンに際してその特色を十分につかんで活用することが大切と思われる。その意味から現在もっともよく使用されているモノグリセライド (GMS)、蔗糖エステル (SE)、カルシウム・ステアリルラクチレート (CaSL) の3種について製パン適性を比較してみた。

なおこれらを比較するとき、市販品を使用すると、純度がまちまちで純粹の意味の比較にならない。市販品同志の比較も有意義ではあろうが、作用機構的な究明のためには純度を合わせるべきであると考えたわけである。CaSL は市販品もほとんど100%の純度であるから他のものもできるだけこれに合わせた。したがって蔗糖エステルのごときは、モノエステルで純度90~95%という高純度試料を使用した。このものの HLB は 20 以上である。またモノグリセライド (GMS) はアメリカ製の Myverol で純度90%以上のものを使用した。

吸水力に及ぼす影響：種々吸水量をかえてそのときの生地の状態を吟味し、影響力の比較を行なった。その結果、吸水の点ではGMS>CaSL>SEの順であった。しかし前2者の差はあまりない。いずれも0.5%添加によって2~3%の吸水がますことが認められた。

混捏耐性に及ぼす影響：混捏時間をましてそのときの影響をみたところ、吸水と同じくGMS>CaSL>SEの順に混捏耐性を増大することがわかった。

パンの品質に及ぼす影響：7回の製パン実験の結果をみると、パン体積およびパンの品質の向上については、CaSL>GMS≒SEの順で効果があった。

パンの老化防止に及ぼす影響：小麦澱粉に試料を加え、これに水を加えて澱粉糊を作りこれを室温に放して澱粉の老化具合に及ぼす影響をしらべた。その結果を図示すると図10

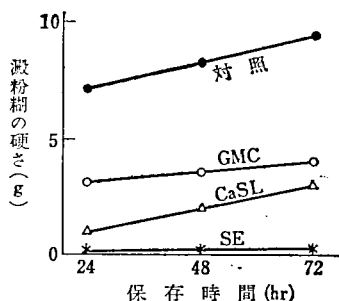


図10 界面活性剤が澱粉糊の老化に及ぼす影響

* 軟らかく測定ができない

ステアリル乳酸—モノグリセライド

CaSL の登場ののち、ステアリル乳酸 (SLA) とモノグリセライドの混合乳化剤が改良剤として話題にのぼった。Panemul とか Grand Slam という商品名でアメリカでは販売されている。これらのものの製パン適性を示すと表11のごとくである。

この結果によるとメーカーのいうように、ステアリル乳酸とモノグリセライドの相乗作用はみられないが、SLA を26%含む Panemul 26は CaSL と同様か、ややすぐれた効果もっている。

CaSLやSLA はモノグリセライドよりかなり高価なので、もし Panemul 26 のように SLAが26%入っただけで CaSL と同様な効果を示すとなれば、かなり安価となり妙味の

のごとくであり、これらのものは明らかに老化防止作用を有し、その強さは SE>CaSL>GMSの順であった。なお SE の効果は著しいものがあつた。また前記の試験条件において、80°C まで熱したとき、遠心分離を行ない、上澄液にアルコールを加えていわゆるアミロース区分を沈澱させたところ、SE=0.01, GMS=0.07, CaSL=0.09, 対照=0.15と前記の試験と全く同様な傾向がみられた。以上の諸実験によって界面活性剤といっても、本質的にはそれぞれ特色をもっていることが明らかとなった。

表11 ステアリル乳酸—モノグリセライドの効果 (0.5%添加)

項 目	対照パン	Panemul15	Panemul26	Grand Slam
パンの重量 g	141	144	141	142
	140	142	142	142
パンの体積 cc	680	690	715	675
	670	695	705	685
パンの点数	88.1	88.1	89.2	88.6

パンの硬さの変化

焙焼 24hr 後 g	109	97	81	97
焙焼 48hr 後 g	167	127	131	139

Panemul15 ステアリル乳酸 (SLA) 15%
 Panemul26 SLA 26%
 Grand Slam SLA 含量不明

ある乳化剤と思われる。しかしわが国では現在 SLA は食品添加物として許可されていない。

ポリグリセロール脂肪酸エステル (PG)

以上は主にいずれも食品添加物として許可されているものであるが、まだわが国では許可されていないが、アメリカではすでに許可されており、種々の点から興味あると思われるものを 2, 3 テストしているのでここに紹介してみよう。

その1つはポリグリセロール脂肪酸エステルである。グリセリンと脂肪酸のエステルであるが、グリセリンの重合度、脂肪酸の種類、および重合度によってきわめて多くの組合せができ、多種多様なエステルが得られる。普通の界面活性剤ではたとえば GMS の HLB はおおむね一定しているが、この場合は各種の HLB や性状のものが得られるので、将来有望なものと考えられる。

われわれが入手しテストしたものは表12に示す6種であるが、これによってその多様性

表12 ポリグリセロールエステルの化学的性状

試料	化学名	ケン化価	ヨウ素価	遊脂肪酸	離形	状	m. p. (°C)	比重	
31-S	triglycerol-monostearate	121~140	最大	3	最大	4	ロウ状固体	52.5	1.03
61-O	hexaglycerol-monooleate	65~90	最大	40	最大	2	粘稠液体	>0	1.07
101-L	decaglycerol-monolaulate	64~65	最大	3	最大	2	粘稠液体	>0	1.15
1010-S	decaglycerol-decastearate	155~185	最大	3	最大	10	ロウ状固体	53.4	0.92
104-O	decaglycerol-tetrao eate	141.3		55.1		3.7	液体	>0	1.00
1010-O	decaglycerol-decaoleate	155~185	最大	80	最大	10	液体	>0	0.94

表13 ポリグリセール脂肪酸エステルの製パン適性

試料	パンの体積	パンの点数	パンの硬さ (48hr後)	HLB値
101-L	760 ^{cc}	88.4	114 ^g	16.1
6-O	753	88.7	121	12.7
31-S	748	89.3	137	9.4
104-O	735	88.0	107	8.3
1010-O	713	88.4	122	4.4
1010-S	735	89.0	155	4.4
対照	710	88.1	170	—

の一端をみることができよう。

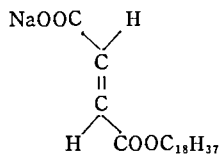
この6種について、パンの品質とパンの老化に及ぼす影響をしらべた結果をまとめると表13となる。

PG はまずパンの体積を増大させるとともにパンの品質をよくする。また老化防止効果もかなり明らかである。しかしして老化防止効果とパンの体積はだいたい HLB の高い親水性の高いものがよい傾向にあるといえよう。しかし、SLB が高くともラウリン酸を使ったものは異臭があるため不適であろう。これだけの試料で脂肪酸の差、重合度の差を云々することは早計であるが、ステアリン酸エステルの方がオレイン酸エステルよりもパンの品質が良好であることは明らかのようにである。HLB の高いことが重要という点およびステアリン酸エステルが品質がよいことなどから、31-S もよいがここには試料がないが、decaglycerol-monostearate などがおもしろいのではなからうか。

ナトリウムステアリルフマレート ((NaSF)

1965年の AACC (American Association of Cereal Chemists) の第50回大会に発表され、注目を浴びるに至ったもので、前記 CaSL の乳酸のかわりにフマル酸を Caの代りに Na をおきかえたものである。

化学構造式はつきのごとくである。



その効果は前述の界面活性剤と全く同様であるが、メーカーのレポートによると CaSL が小麦粉に対して 0.5%使用したときよりも、NaSF を0.3%使用したときの方が、パンの体積も大きく、老化防止効果も高いという。この点に興味を持たれ現在注目されている界面活性剤である。

われわれが行なった実験結果を紹介すると、表14のとおりである。

表14 NaSF の製パン適性

項目	対 照	NaSF 添加		CaSL 添加
		0.3 %	0.5 %	0.5 %
パンの重量 g	140	140	141	138
	140	139	142	139
パンの体積 cc	705	710	690	730
	695	700	710	735
パンの採点	88.8	89.2	89.5	90.4
パンの硬さの変化				
焙焼後24時間	75	69	67	56
焙焼後48時間	133	101	101	107

この結果からみるとメーカー側の提供しているデータと若干異なっている。それはパンの体積、品質に及ぼす影響で、NaSF はパンの体積にはほとんど効果を示さず、品質は若干向上しているが、CaSL には及ばない。品質の点では CaSL がすぐれていることが明らかである。つぎに老化防止効果の点についてみると、24時間では CaSL がややすぐれているが、48時間後の硬さをみると CaSL 0.5%と NaSF 0.3%がほとんど同じになっている。この点からみると NaSF 0.3%でよいという結論になりそうであるが、NaSFの0.3%と0.5%の効果が全く同じに出ていることは、実験の精度について若干の疑問があり、なお慎重な実験を繰り返す必要が認められる。

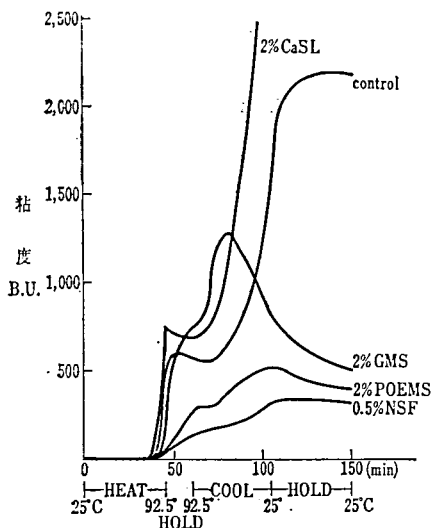


図11 Brabender viscosity に及ぼす界面活性剤の影響(1) (Thomasら)
小麦粉澱粉 50g (水分10.4%) 水450g

なお NaSFについてももっとも興味深いのは、澱粉に対する態度である。前記メーカーのデータによると図11のごとく、澱粉の膨潤の阻害および coolingにおける粒度の低いことは他の界面活性剤に比べてきわめて顕著なものがあ、これよりみると NaSF の老化防止効果をもっとも期待されるように思われる。

われわれもこの点に関して検討を行なってみたところ図12に示すようにこのような著しい作用はみられなかった。糊化温度が上昇することは明らかに認められたので、澱粉の膨潤阻害が起っていることはわかるが、cooling における粘度の差がそれほど著しくはない。これは試料の差によるものか否かについては現在のところ詳らかではないが、メーカー側の

データが真であるとすればまことに注目に値するもので、米澱粉の場合などで2% NaSF を添加すると加熱によって図13に示すように粘度がほとんど上昇しない。このような顕著な作用は他に有効な利用法の存在することを示唆するもので興味深い。

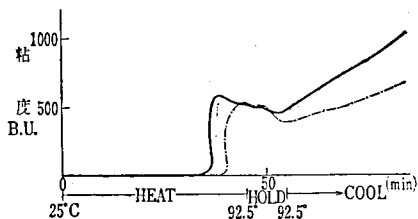


図12 Brabender Viscosity に及ぼすの影響

小麦澱粉 50g (水分11.5%) 水450g NSF 3%

酵 素 剤

製パンにおける酵素剤の利用については、すでに1963年本誌第6号に紹介した。すなわち α -アミラーゼ、プロテアーゼ、リポキナーゼ、グルコースオキシダーゼなどについてわれわれの研究を中心に述べた。それで今回は、基礎的な作用機構的な問題は省略し、その後において行なった研究、その他についてのみ記述することにしよう。

アミラーゼ関係

最近におけるアミラーゼ関係の研究として登場してきているのは、バクテリアの α -アミラーゼとグルコアミラーゼの利用である。

バクテリアの α -アミラーゼの老化防止効果

本誌第6号にすでに述べたように、パンの品質改良剤としては、オープンにおける耐熱性の問題から、麹菌や麦芽のアミラーゼが適しており、バクテリアのアミラーゼは耐熱性が高すぎるため、良いパンができないというのが定説になっていた。しかし一方では、耐熱性が高いので焙焼後もなお活性が残存し、澱粉を分解する傾向があるので、澱粉分子の集すすなわち澱粉の老化を防ぐという報告もあった。

この現象について最近 Silverstein は本格的に取り組み興味ある研究を発表している。彼は従来の研究者と異なり、バクテリアの α -アミラーゼの使用量を極度に低くしてその影響をしらべたのである。普通小麦粉に対して5 SKB 以上を添加しているのに彼は0.5~0.6 SKB の少量添加を行なっている。その結果、パンの外皮、内相、香りなどのパンの特徴を損うことなく、パンの老化防止効果を示したという。

なおこの研究で興味あるのは softner との相乗作用である。softner の性質にはふれていないがおそらくモノグリセライドと思われるが、バクテリアの α -アミラーゼとソフナー

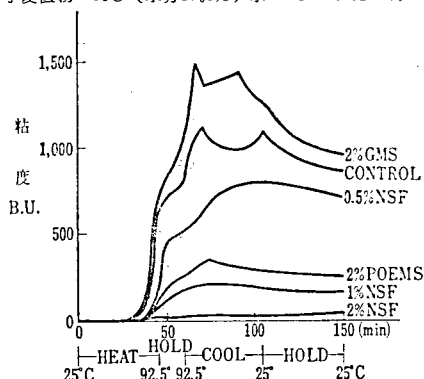


図13 Brabender viscosity

に及ぼす界面活性剤の影響(2) (Thomas)

米澱粉40g (水分9.96%) 水450g

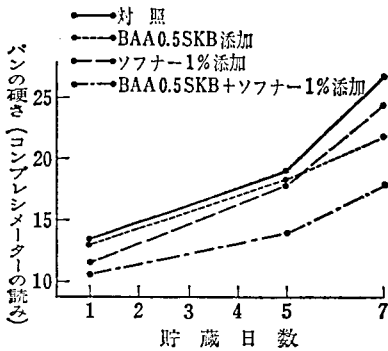


図14 バクテリアのα-アミラーゼ(BAA)のパン老化防止効果(Silverstein)

α-アミラーゼ力価測定(SKB)

SKBとはαアミラーゼの酵素力価を表わす単位で、この方法の考案者(3人)のイニシャルをとったものである。

測定法: 0.4gの可溶性澱粉を含む基質液20mlに試験酵素液10mlを添加し、30℃で反応。反応液1mlを経時的に取出して沃素溶液に5ml加え、標準色と比色し、標準色に到達するまでの時間を測定する。

計算法: つぎの式によって算出する。

$$SKB = \frac{0.4 \times 60}{\text{反応に用いた試料の量(g)} \times \text{反応所要時間(分)}}$$

すなわち SKB = 酵素試料1gが1時間に液化する澱粉のg数

を併用するときわめて著しいパンの老化防止効果を示すことが認められた。図14がこれで、バクテリアのα-アミラーゼを0.5SKB、これにソフナーを1%同時に添加するとき、貯蔵5日目のパンの硬さは対照の1日後の硬さと同様というすばらしい効果となっている。

このデータはあまり話がうますぎて、ちょっとこれまでの実験経験からすると全面的には信用しかねるようではあるが事実とすれば画期的なものといえよう。われわれも今後追試してみたいと考えている。

グルコアミラーゼの利用

われわれは国産小麦の製パン適性を改良する目的で数年にわたって研究をつづけているが、その研究途上において、グルコアミラーゼが生地の発酵を著しく促進することを認めた。この様子を示すと図15となる。すなわち麹菌アミラーゼよりも著しい発酵の増大を示すことが認められた。これによって製パンへのグルコアミラーゼの利用が初めて示唆された

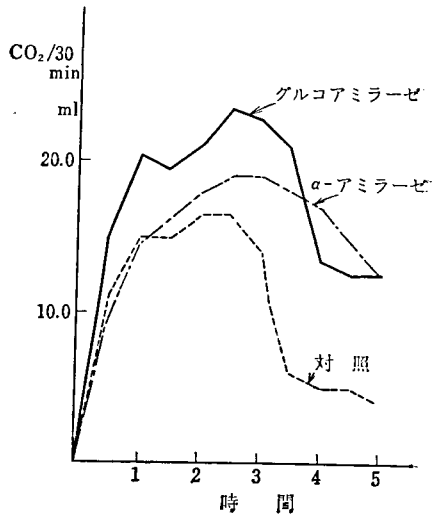


図15 内麦に対するグルコアミラーゼの効果

のである。ところが同年アメリカにおいても同様な試みが企てられ発表されている。これによるとアスペルギルス・ニガーからとったグルコアミラーゼ、あるいはこれとα-アミラ

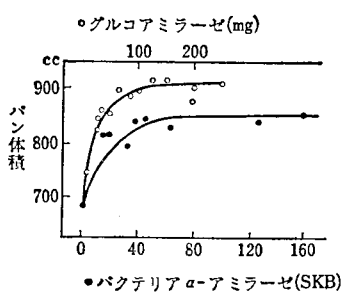


図16 α -アミラーゼとグルコアミラーゼがパンの体積に及ぼす効果（2%蔗糖添加）（6%蔗糖添加では875ccとなる）

期待した以上の好結果が得られたので、内麦を使って食パンができやしないかとテストを試みた。その結果は表16のごとくである。

このように365ccのものが500cc以上のフランスパンとなり、体積だけでなく、外観、内相ともによくなったものになる。

期待した以上の好結果が得られたので、内麦を使って食パンができやしないかとテストを試みた。その結果は表16のごとくである。

このようにきわめて著しい影響を示した。 α -アミラーゼ単独ではあまり効果がないが、グルコアミラーゼを添加するとかなりの効果が現われ、併用すると全く顕著な差を示した。

われわれの実験室において食パン用小麦粉の製パン試験におけるパンの体積はだいたい

表15 グルコアミラーゼがフランスパンの品質に及ぼす影響

項 目	対 照	グリコアミラーゼ添加区 (mg)		
		70	90	135
パンの体積 cc	365	485	500	510

表16 内麦の製パン性に及ぼすグルコアミラーゼの影響

項 目	対 照	α -アミラーゼ 添加20SKB	グルコアミラーゼ 22mg	α -アミラーゼ+ グルコアミラーゼ
パンの体積 cc	650	645	710	740
パンの点数	645	665	715	750
	82.8	84.9	86.3	86.8

ーゼを併用し2%の砂糖を加えてつくったパンは6%の砂糖を加えてつくったパンに匹敵するという。単独では図16に示すようにアミラーゼよりもはるかに効果がある。またこの場合アスペルギルス・ニガールの酵素がリゾウプス・デレマーの酵素より有効であったという。これは前者の耐熱性が高いためといっている。われわれの使ったものはリゾウプス・ニビウスの酵素である。

以下リゾウプス・ニビウスのグルコアミラーゼを使用して内麦に利用した実験について紹介しよう。

内麦はグルテン含量が少なく、それ単独では到底食パン用としては役に立たないといわれている。それでこれを活かす途はフランスパンの原料にすることである。フランスパンでは、いわゆる食パンと異

700cc 前後であるから、内麦単独でもグルコアミラーゼを添加すれば、食パン用としても通用するものではないかと思われる。このような結果はいかなる添加物を加えても得られなかったもので、製パンにおけるグルコアミラーゼの効果の大きなことを認めさせられたわけである。

この実験では原料配合として蔗糖4%添加しているが、いま蔗糖の添加量を4%から8%にしましたとき、前者の場合の体積が605ccに対して後者では670ccに上昇するにすぎなかった。これからみてグルコアミラーゼと α -アミラーゼの併用効果は単に糖源の増大だけではないことを示している。

市販グルコアミラーゼ製剤の利用

本実験で使用したグルコアミラーゼ標品はかなり純度が高く、力価 11,400U/g で他の酵素たとえばプロテアーゼなど全く含まれていないものである。それで現在このような精製品を製パンに応用することは困難である。そこで現在市販されている澱粉糖化用のグルコアミラーゼ製品を使用して、その製パンに及ぼす影響をしらべた。

グルコザイム(力価645U/g) この製品はプロテアーゼを含んでいるので多量使用すると生地がねばつくが少量用いると生地の熟成を早める性質のあることを認めたので、迅速製パンに使用できるのではないかと、発酵時間を短くしてテストを試みた。

いま簡単に製パン方法を記すと次のごとくである。

工程(対照)

第1発酵	100分	ホイロ	55分
第2発酵	50	焙焼	20
ベンチ	15		

これに対してグルコザイムを小麦粉に対して0.02%添加し、発酵を第1発酵だけにとどめ、第2発酵はやめ、第1発酵の時間を種々かえてその効果をみた。その結果は表17のごとくである。

以上のごとく、対照では第1、第2、合計で150分要するのに約80分の発酵で対照よりむしろ体積も品質のよいものが得られた。このとき0.02%以上添加すると生地がだれすきて操作が困難となるので注意しなければならないが、グルコアミラーゼの利用としておもしろい結果となった。

グルコアミラーゼ力価測定

グルコアミラーゼの力価測定法には、生産会社それぞれの方法、たとえば長瀬、阪急、新日本化学工業、天野法などがあり、このほか研究者の立場からは大阪工研法、発研小野氏法など多くの方法がある。要するに基質として可溶性澱粉を使用し、これに一定時間試料を作用させて生成されてくる還元糖量を測定するもので、ただ基質濃度、酵素濃度、反応時間、pH、温度および還元糖定量方法などがちがっている。

また力価の表示法も異なっている。われわれが今回使用したグルコアミラーゼ標品はすべて阪急法によったものである。

以下簡単に阪急法の測定方法に示す。
 基質および終濃度：可溶性澱粉0.5%
 作用配合：基質9ml+酵素液1ml
 作用条件：pH4.5, 40°C, 30分

還元糖定量法：Fehling -Lehmann-Schoorl 変法

力価表示：1単位=グルコース10mg/30分, 1ml

表17 グルコザイムの製パンへの影響

項 目	対 照	グルコザイム添加 (0.02%)		
		第1発酵のみ(100分)	90分	80分
パンの重量 g	138	143	140	143
パンの体積 cc	620	685	670	665
パンの点数	87.8	88.3	88.8	88.0

マツラーゼM-200 (力価904U/g) この酵素はエンドミューブシス属菌が生産するグルコアミラーゼと α -アミラーゼが含まれているもので、清酒用糖化酵素として市販されているものである。このもののブドウ糖生成力はグルコザイムの約1.5倍のものである。これを小麦粉に対して添加量をかえて製パンの品質に及ぼす影響をみた。その結果は表18に示すごとくである。

以上でわかるように非常に興味ある結果を示した。それは少量の添加で顕著なパンの膨張を示すことである。900cc という数字はいままで添加物のテストにおいて一度もみられなかった数字であり、パンの体積への影響がいかに大きいかうかがわれる。しかし一方において、生地段階ではベタつかないが、製品パンの内相はベタつき、商品とはなり得ないほどで、パンの点数は低くなる。澱粉が α -アミラーゼの相乗効果によって低分子になりデキストリンができたのではないかと思われるが、この点は現在検討中である。この酵素剤にはプロテアーゼの存在は認められないので、生地の操作上ダレることはなく、この点は安心である。

澱粉関係の酵素のみの添加によって、これほどまでにパンの体積が増大することを考えると、最近いわれ出しているように、パンの骨格に及ぼす澱粉の重要性を示唆する一つの証拠のようにも考えられる。

この酵素の酵素組成そのままでは、製パン用としては好ましいものではないが、アミラーゼの比率を変えることによって製パンに適する酵素剤の調製が期待できるのではなからうか。

タナパンB 本誌6号においてプロテアーゼの利用によって生地の熟成を促し、迅速製パンの可能性を示唆しておいた。現在の連続製パン方法は大部分は最初溶液の状態ですり発酵液を作りこれに小麦粉を加えてこねたのち、これを連続的にホイロ、オープンへと移行させる方式をとっている。この方法の利点はいくつかあるが、パンの香味が従来のもと異なるためか、わが国ではまだあまり導入されていない。

表18 マツラーゼM-200の製パンへの影響

項 目	対 照	マツラーゼ 5 mg添加	20mg	50mg	100mg
パンの重量 g	139	135	135	135	136
パンの体積cc	650	700	815	850	900
パンの点数	87.2	86.8	85.0	82.6	81.2

表19 タナパンBの酵素組成 (数値は相対値と考えてよい)

酸 素	微 生 物	澱粉液化力	澱粉糖化力	蛋白質分解力		
				pH 3	pH 6	pH 8
No. 1	<i>Asp. oryzae</i>	40,000	8,500	400	650	400
4	<i>Rizopus</i>	6,500	3,500		100	250
5	<i>Asp. melleus</i>	1,800	500	400	60,000	60,000

注：タナパンBはNo.1, 0.2%, No.4, 2.0%, No.5を0.1%の割合で混合したもの

表20 タナパンBの製パンへの影響

項 目	No. 1	No. 2	No. 3
	対 照	第1発酵を30分だけ タナパン B0.1%添加	発酵工程を全然とらない タナパン B0.1%添加
パンの重量 g	142	140	143
	143	142	143
パンの体積 cc	670	815	695
	670	820	700
パンの点数	87.8	88.4	87.1

製パンの将来の方向の一つは、連続的にしてかつ迅速的な製パンにあると考えている。この面に酵素剤の応用ができないかと以前から期待をもっていた。このタナパンBは、表19のごとく、 α -アミラーゼ、グルコアミラーゼおよびプロテアーゼの3者を含んでいるので、迅速製パンに使用できるのではないかと考えてテストを試みた。

このタナパンBを小麦粉に対して0.1%添加してその影響をみた。その結果は表20のとおりである。

対照とは第1発酵に100分、第2発酵に50分計150分を費やす方法である。No.2は計80分ですましたもの、No.3はこの時間がゼロで、すなわち捏混後、15分のベンチをとり、これをホイロ(55°C)に入れたのち直に焙焼20分したものである。したがってNo.1では全部で240分(4時間)かかっており、No.3ではわずか90分(1時間半)ですんでいる。しかもパンの体積および品質において対照とくらべてほとんど遜色がない。この結果から推測すると、このような酵素剤を活用することによって、生地からの連続化、迅速化が実現できるのではないかと考えられる。

以上われわれが実際に行なった酵素の2,3を中心にして述べたが、このように製パンへの酵素の利用は非常に興味があり、将来益々進展するものと期待されるのである。

(この項については主として佐藤友太郎技官の資料によった)

豆腐の製造と添加物

豆腐は歴史が古く、わが国独特のすぐれた加工食品として、昔から親しまれているものであるが、この製造には凝固剤の有効適切な使用が与っており、これによって、はじめて生れた食品であるところに特色がある。そして、豆腐の性格からいって凝固剤だけにとどまらず、その他いろいろの添加物が種々の目的で用いられており、今後なお加わる可能性もある。そこで、このような見地から、豆腐を一つの例として、添加物が加工技術の面で果す役割を考えてみたい。

豆腐には従来からもめん豆腐、きぬごし豆腐、袋入り豆腐などいくつかの種類があり、その製造工程は図1に示す通りである。要は大豆の熱水抽出物である豆乳に硫酸カルシウムを加えて蛋白質を油と共にゲル状に凝固させるのである。

図から分るようにもめん豆腐は豆乳に硫酸カルシウムを加えてできた凝固物（主に油と蛋白質）を上澄から分けた後、孔のあいた木製の型箱に移して上からおしをし、水分の一部をとって固めたものである。またきぬごし豆腐は豆乳を濃い目にとり、孔のない型箱の中に硫酸カルシウムと一緒に一気に注入して全体をゲル状に凝固させたものである。袋入り豆腐も豆乳を濃厚にとり、ゲル状に凝固させるが、一旦冷して凝固剤と一緒に合成樹脂

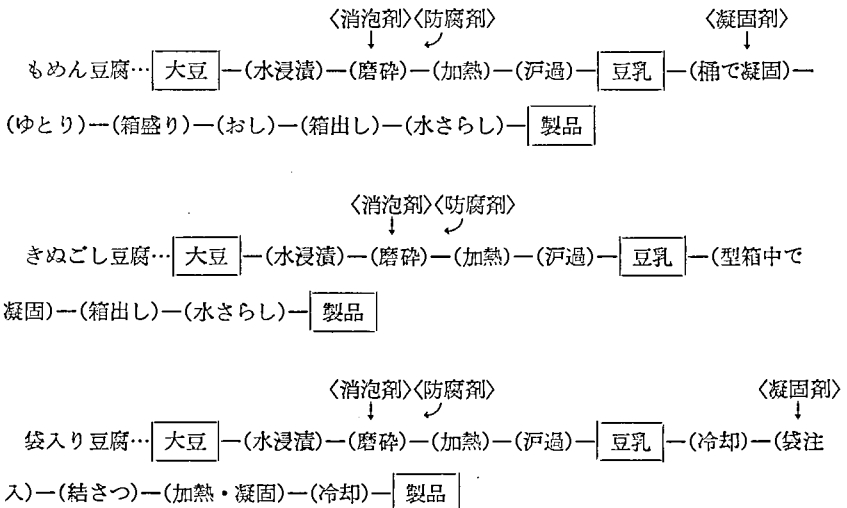


図1 豆腐の製造工程図

製の袋に入れ、結さつしてから加熱凝固させるのである。

豆腐は、元來組織が堅くて消化のわるい大豆を原料にして得られる消化のよい食品でありその製造行程はかなり複雑で、粉碎、汙過、加熱、凝固、成型といった手順を組合せたものである。原料としては大豆と水が主体であり、器械類は上記のそれぞれの工程に対して考案された伝統的な道具類が多い。もっともこれは最近、工場の機械化、省力化の要請によってかなり変貌している。一方これら原料や器械の他に補助的な資材があることを忘れてはならない。凝固剤は勿論として、消泡剤、防腐剤などが製造行程中のいずれかの個所で添加、利用されているのである。いずれも当然食品衛生法で定められている食品添加物に該当するものでなければならない。最近品質、歩留りの改善などのため、更に新たな資材の開発が進んでいる。これらの中にはその効果に疑問のあるものや、たとえ有効であっても同時に他に好ましくない影響のあるものなどがあり、また添加の方法を誤ると分解あるいは廃棄されてロスとなることがあり、その使用には十分注意すべきである。

本稿では豆腐製造工程中に用いられる各種の食品用添加物について解説を試み、最近の開発動向にも若干ふれてみたい。現在豆腐工場で用いられているものは当然食品添加物として許可されているのであるが、研究途上のものの中には必ずしもそうでないものもあり、これにふれる場合もあるので、この点はあらかじめ御諒承いただきたい。

豆腐製造工程中の添加物として考えられるものはつぎの通りである。

(1)凝固剤：豆腐製造中の最も重要な添加物であり、硫酸カルシウムが主である。

(2)泡消剤：大豆の磨砕物を加熱する際に沸騰が始まると激しく発泡する。これは大豆の蛋白質やサポニンの起泡性によるものであって、あらかじめ大豆の磨砕物に消泡剤を用いて発泡を防がないと豆乳のロスとなり、また豆乳中に多量の気泡が混入し、この気泡は豆腐にまで移行し、そのため豆腐は組織がやや粗放になり、時に水槽中で浮上してしまうことがある。

(3)防腐剤：豆腐は水分88%で、糖や蛋白質に富んでいるから腐敗し易い。微生物の発育を抑制し、また殺菌作用を有する物質で衛生上無害なものを豆腐の製造工程中に添加して、その保存性を高めることができる。

(4)品質改良剤：大豆からの蛋白質の溶出率を向上させて豆乳の蛋白濃度を高めるとか、残渣（おから）の水切りをよくして豆乳の収量を多くすれば豆腐の歩留り向上が期待される。また豆腐の蛋白質の保水力を高めることによっても歩留りを上げることができる。また保水力を高めることは時に組織の滑かさ、舌ざわりのよさに通じることで、品質改良という効果となる。このような品質、歩留り向上剤が最近二、三開発されている。

(5)栄養強化剤：日本人に不足がちなビタミン類やアミノ酸を豆腐のように日常多くとる食品中に添加することは意味のあることであり、すでに一部で実施されている。

凝 固 剤

現在豆腐に用いられている凝固剤は硫酸カルシウムであり、分子式 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のものである。 $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ や $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ は凝固力が弱く、豆乳は完全に凝固しない。大豆

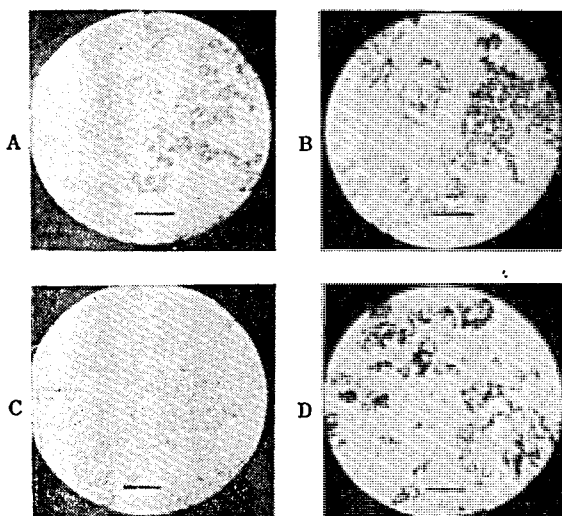


写真1 各種凝固剤(硫酸カルシウム)の顕微鏡

の2~3%用いる。消費量は年間約1万トンであるが、この内ソーダ工業の副産物〔芒硝(硫酸ソーダ)に塩化カルシウムを加えて硫酸カルシウムを沈でんさせる〕が過半量を占め、他に海水から得られるもの、使用済み石膏を粉碎したもの、あるいは天然に産出するものなどがある。硫酸カルシウムは水に溶けにくく、豆乳との反応が緩慢で、できた豆腐は塩化カルシウムや塩化マグネシウムを用いたものより保水力に富み、滑かな舌ざわりを持っている。いつも失敗なく品質のそろった豆腐をつくることができ、特にきぬごし、袋入り豆腐では塩化物では不可能に近いことなどで凝固剤といえば硫酸カルシウムを指すのが常識となっている(凍豆腐では塩化カルシウムを用いる)。硫酸カルシウムの場合でも使用量が多いと豆腐は保水力の低い、かさの小さいものになる。また硫酸カ

表1 市販凝固剤で凝固させて得られる豆腐の性質

	重さ g	離水量 ml	固形物 g	固さ g
市販品 I	11.0	0.4	1.27	26
“ II	11.5	0.5	1.28	22
“ III	11.5	0.6	1.29	17
“ IV	12.3	0.1	1.30	18
“ V	11.8	1.0	1.29	22
試作品 VI	10.7	0.5	1.27	18
“ VII	10.7	0.8	1.27	17

注:本試験は25ml豆乳を用い、マグネチックスターラーで硫酸カルシウムと混合、恒温水槽に10分放置後遠心分離、上澄を除いたものを豆腐(もめん豆腐)とする。「重さ」とは豆腐の全重量、「離水量」とは豆腐を飽和蒸気デシケータ内に3時間放置後排水される水の量、「固形物」とは豆腐の乾燥重量、「固さ」はカードメーターのよみをいう(以下25ml豆乳を用いる試験ではすべてこれに同じ)

ルシウムの結晶あるいは粒度の大きさは凝固反応の早さに関係があるらしい。顕微鏡写真で調べると微小な粒子よりなっているものから明らかな柱状結晶のもの、両者の混合物などがあり、また柱状結晶の大きさもさまざまである。一般に微小なもの程凝固の起るのが早く、豆腐の保水性が低く、かさも小さい(表1)。凝固剤としては適当な大きさを持った結晶であることが望ましい。一方また市販の凝固剤を水に懸濁し、そのpHを測定すると、さまざまな値を示す(表2)。pHが低いことは凝固反応を早めることになり、豆腐の品質、歩留りは低下するので好ましくない。また余り高いことは豆乳の凝固を遅らせ、時に上澄が白くにごる。凝固剤として最近開発されて注目をあびているものにグルコノデルタラクトンがあ

表 2 凝固剤の水懸濁液のpHと分散の状態

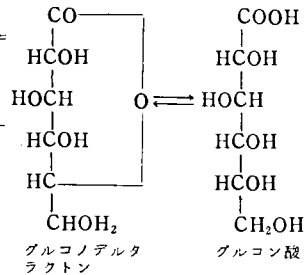
凝固剤	pH			水に分散の状態 ****
	1*	2**	3***	
イ	8.6	7.3	6.4	○
ロ	8.8	8.1	7.7	○
ハ	5.7	5.8	5.7	○
ニ	5.5	5.8	5.7	○
ホ	6.8	7.0	6.6	○
ヘ	5.7	5.8	5.7	△
ト	6.1	6.1	5.9	△
チ	5.9	6.3	5.9	○
リ	5.1	5.5	5.6	○
ヌ	5.8	6.1	6.1	△
ル	6.3	6.4	6.1	○

注：* 蒸溜水100mlに凝固剤200mgを加え、攪拌放置後の上澄液

** 0.2%溶液（加熱溶解）

*** 上澄液をすて、蒸溜水100mlを加えた時の溶液

**** 凝固剤1gを入れたシャーレに蒸溜水 50ml を加え製造後傾斜し、水に分散の難易を調べた。微細な結晶のものはかたまりができて一線にきっと分散しない(△で示した)



る。このものはつぎのような構造を持つ白色の結晶である。水によく溶けるが、そのまま放置すると加水分解を受けてグルコン酸となる。加熱すればこの分解は一層早く進行する。グルコノデルタラクトンを予め少量の水に溶いておき、これにきぬごし用の濃厚豆乳を 75~90°C で加え、よく攪拌してそのまま

放置すると豆乳はきぬごし豆腐と同じようにゲル状に凝固する。これはグルコノデルタラクトンが熱で分解し、緩慢にグルコン酸を生成したためであって、直接グルコン酸を用いたのではゲル化させることができず、蛋白質は上澄から分れて沈んでしまう。表3はグルコノデルタラクトンによるきぬごし豆腐の性状を硫酸カルシウムの場合と比較したものである。

一方グルコノデルタラクトンを室温の豆乳に混合した場合はなんらみるべき反応は認められないが、これを加熱すると次第にグルコン酸が生成し、豆乳はついに全体がゲル化するようになる。

このことは袋入り豆腐の製造に非常に好都合であり、あらかじめ多量の豆乳を室温で

表 3 グルコノデルタラクトンによるきぬごし豆腐

凝固剤	凝固温度 °C	凝固剤量 %(豆乳に対し)	豆腐の			
			pH	堅さ g	味	外観
グルコノデルタ ラクトン	75	0.3	5.6	33	不良	弾力不十分
	85	0.25	5.6	43	良	弾力あり断面滑か
	90	0.25	5.7	41	良	弾力あり断面滑か
硫酸カルシウム	75	0.5	5.8	20	良	普通
	90	0.5	5.4	26	不良	凝固不均一

豆乳300l を用い、ビーカー中で凝固、30分放置、冷却後測定

ルコノデルタラクトンと混合しておき、これを連続的に袋に注入する方式で袋入り豆腐をつくることのできる。これは硫酸カルシウムの場合のように豆乳と硫酸カルシウムを別々に袋に入れなければならない(あらかじめ両者を混合しておくとも豆乳は次第に粘稠となる)のに比べはるかに便利である。表4はグルコノデルタラクトンの量をいろいろかえてつくった袋入り豆腐と従来の硫酸カルシウムによる袋入り豆腐の性状であって、グルコノデルタラクトンを豆乳の0.3%程度用いるのがよい。また表5は豆乳とラクトンを混合して5分および10分おいてから加熱凝固させてできた袋入り豆腐の性状を混合直後加熱凝固して得られたものと比較した数値であり、30分おいても豆乳のpH、豆腐の堅さに大きな差を認めない。ラクトンを用いるきぬごし、袋入り豆腐では硫酸カルシウムの場合のような独自の味が残らず、淡白である。また堅さも同じ豆乳で比較するとラクトンの方が高い。なおすでにのべたようにラクトンの水溶液は長い時間の間には加水分解を起してグルコン酸となってしまう。したがって水溶液を調製したらなるべく早く豆乳に混合することが望ましい。

表4 グルコノデルタラクトンによる袋入り豆腐の性状

凝固剤	使用量 %(豆乳に対し)	澄み水 ml	離水量 ml	堅さ g	pH	味
グルコノ デルタラクトン	0.1	(凝固しない)			6.3	—
	0.3	2.4	1.2	33	6.0	普通
	0.4	2.2	0.5	58	5.4	酸味あり
	0.5	1.6	0.5	58	5.3	“
	0.75	9.8	0.1	76	4.9	酸味, 異味あり
硫酸カルシウム	0.4	2.6	0.4	22	6.1	普通

塩化ビニリデンフィルムを用いた工場実験

表5 豆乳とグルコノデルタラクトンを混合後10分および30分放置後加熱して得られる凝固物の性状

混合後加熱 までの時間	ラクトン 使用量 %	加熱前の pH	加熱後の pH	凝固物の 堅さ(g)
直 後	0.1	6.3	9.1	11
	0.2	6.3	5.8	48
	0.3	6.3	5.5	68
10 分	0.1	6.3	6.1	13
	0.2	6.2	5.8	47
	0.3	6.1	5.6	65
30 分	0.1	6.3	6.1	12
	0.2	6.3	5.8	45
	0.3	6.1	5.5	62

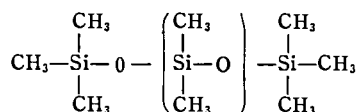
注: 豆乳50mlを用いてアルミ容器中で混合, 加熱は恒温水槽中で90°C40分行なう

グルコノデルタラクトンと同じように水によく溶け、冷時中性で加熱すると分解して酸を生ずる物質はやはり凝固剤に用いることができるはずである。この種の物質としてはアラボノガンマラクトン、ラクチド(乳酸の重合体で、二重合体から多重合体まで色々あり、水に溶け、加熱により分解して乳酸を生成するが、二重合体以外は長時間の強熱を行なわないと分解しない)、 β オキシプロピオラクトン(水溶液は加熱によって β オキシプロピオン酸を生成する)、グリコライド(オキシ酢酸の二重合体で、水溶液の加熱で酢酸を生成する)などがあり、いずれも豆乳と一緒に加熱すれば豆乳はゲル化し、また濃厚豆乳をきぬごし状に固める作用があるが、食品衛生法では未許可のものばかりであるので、今直ちに実用することはできない。特に β オキシプロピオラクトンは衛生上有害といわれており実用の可能性はまずないといってよい。

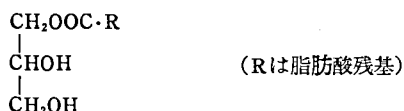
消 泡 剤

豆腐製造の際の消泡剤の必要性はすでに説明した通りであって、現在最も多く用いられているのは酸敗油に水酸化カルシウムを加えて練合せたペースト状のものである。一種のカルシウム石けんとみるべきものである。豆腐メーカーが廃油(油あげ製造の際の)を原料に自家製造していたが、最近では市販品が大部分を占めている。もっとも市販品でも品質は一定せず、カルシウム含量が違い、pHもアルカリ性ではあるが差がある。消泡効果はカルシウム石けんの界面活性作用によるものである。豆乳は消泡剤の添加によりpHが上り、これが凝固反応に影響するらしい。その結果豆腐はかさが大きく、保水力の高いものとなる。しかしその程度は消泡剤の品質、銘柄、用量で異なることはもち論である。

従来の消泡剤の欠点を補う意味もあって、最近一部でシリコン樹脂製消泡剤が実用されるようになった。このものは食品衛生法によって食品用に使用を許可されているもので、その使用量は50p. p. m. (消泡すべきもの1kgに対して0.05g)以下となっている。水に分散して消泡効果を示すが、品質が一定し、豆乳のpHや凝固反応には大きな影響を持たないのが特長である。あらかじめ所定量を大豆の磨砕物中に加えてよく分散させておけば消泡の目的を達する。シリコン樹脂の構造式はつぎの通りである。



シリコン樹脂について最近実用の段階に入った消泡剤に脂肪酸モノグリセリドがある。このものはグリセリンの水酸基1個が脂肪酸におき代ったものでつぎの構造式をもつ。



未蒸溜品と蒸溜品とあり、前者は純度40~50%であるのに対し、後者は純度90%以上である。蒸溜品は異味、異臭がなく、白色の粉末として得られる。水にはほとんど溶けず、

単に分散する程度であるが、油にはよく溶ける。モノグリセリドは一種の界面活性剤であるが、一般にこの種の物質は1分子の中に親水性基と親油性基をあわせ持っており、そのために界面への強い吸着と配向により表面および界面張力を低下させるのである。親水性基と親油性基の量の比率を示すのに HLB (hydrophilic lipophilic balance) という単位を用いるが、モノグリセリドではこれが3.8で低い方に属し、親油性基が優勢であることを示している。

モノグリセリドの消泡効果は脂肪酸の不飽和度によって違い、不飽和脂肪酸で顕著であり、飽和脂肪酸ではかえって起泡性を示す。豆腐製造に用いるには大豆の磨砕物に約1%程度加えてよく攪拌、分散させた後、加熱を行えばよい。蒸溜品であれば豆腐の風味に対しては何の影響もみられない。表6は常法によって得た豆乳を放冷後遠心管に50mlずつとり、これに0.005g, 0.01g, 0.02gずつのモノグリセリド(蒸溜品)およびシリコン樹脂をそれぞれ加えて10分間振盪機によって振盪し、これを6cm径のシャーレ内に移し、そのまま静置、15分後に残っている泡の面積(シャーレ全面積に対する%)および放置後泡が完全に消えるまでの時間を測定した結果である。

以上のようにモノグリセリドの消泡効果はシリコン樹脂に比べるとやや劣るが、後述する品質改良効果も考え合せ、その実用的価値は十分認められ、すでに豆腐業界では採用を始めている。そしてもち論蒸溜品を用いるべきで、その使用量は大豆に対し0.5~1.0%程度がよい。

表6 脂肪酸モノグリセリドの消泡効果

添 加 量 (g)	モノグリセリド		シリコン樹脂	
	15分後の泡の 面積 %	泡が消えるま での時間(分)	15分後の泡の 面積 %	泡の消える までの時間(分)
0.005	70	90	0	0
0.01	20	50	0	0
0.02	0	9	0	0

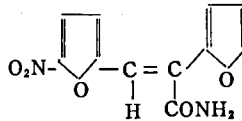
防 腐 剤

食品衛生法によると防腐の目的で食品に添加されるものは保存料と呼ばれるものが大部分であり、食品の腐敗、変敗の原因となる微生物を死滅させるか、あるいはその増殖抑制作用があって、しかも食品の風味、外観などをほとんどそこなわないものである。豆腐用に使用を許可されている保存料は一つもないが、殺菌料に分類されているニトロフラン系の化合物が防腐剤として使用を許可されている。このものは病原細菌を含めて細菌類に対する瞬間的な殺菌作用が強いために殺菌料として取扱われているが、保存料としての働きをも持っている。

さて豆腐が水分88%を含み、栄養成分に富んでいるために腐敗し易い食品であることはすでに述べた通りであるが、これは一つには豆腐中に大豆を収穫するとき付着する耐熱性の細菌類が持ち込まれることと、もう一つは製造中に機械、器具類に繁殖した微生物や大

気中から混入する微生物などによる二次汚染が著しいことが直接の原因となっている。したがって殺菌料を用いた場合でも豆腐の保存性は一般の豆腐と袋入り豆腐と比べると後者の方がずっとすぐれており、一般豆腐でも包装によってかなり改善される。また工場全体あるいは機械、器具類を清潔にして二次汚染を少なくすることが殺菌料の効果を充分発揮させ、豆腐の保蔵性を高めることになる。

豆腐に使用を許可されているニトロフラン系の殺菌料はいわゆる AF-2 (フリルフラマイド)[正確には2-(2-フリル)-3-(5-ニトロ-2-フリル) アクリル酸アמיד] であって、その構造式は下に示す通りである。このものは従来の殺菌料である Z フラン (ニトロフリルアクリル酸アמיד) に代って許可になった薬剤で、抗菌力、熱安定性、無毒性においてずっとすぐれているという。使用基準量は豆汁(豆乳または濾過前のもの)に対して 5 p. p. m (100万分の5)以下とされている。



AF-2

表 7 フリルフラマイド、ニトロフリルアクリル酸アמיד (Z フラン)

の抗菌スペクトラム ($\mu\text{g/ml}$)

(芝崎, 笠原, 照井)

菌の種類	FF	Z	TM	CM
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	12.5	50	>100	50
<i>Ps. gelidicala</i> 8116	12.5	50	2.5>	12.5
<i>Ps. fluorescens</i> 8134	50	>100	10	>100
<i>Ps. aeruginosa</i> 8229	50	>100	12.5	>100
<i>Ps. fragi</i> 8255	25	100	2.5>	100
<i>B. natto</i> 8104	0.25	0.5	0.5>	2.5
<i>B. megaterium</i> 8036	1.0	2.5	2.5	5.0
<i>Ach. candidans</i> 8005	3.10	12.5	5.0	100
<i>Aer. aerogenes</i> 8019	1.25	10	2.5	10.0
<i>E. coli</i> 8063	0.16	2.5	1.25	5.0
<i>Micro. caseolyticus</i> 8088	0.62>	2.0	1.0>	10.0
<i>Staph. aureus</i> 209P	0.31	0.5>	1.0	1.0
<i>Proteus. vulgaris</i> 8144	2.5	5.0	5.0	10.0
<i>Flavo. rigense</i> 8079	0.5>	0.5>	0.2>	1.0>

注: FF: フリルフラマイド
Z: ニトロフリルアクリル酸アמיד
TM: テラマイシン
CM: クロロマイセチン

抗菌スペクトラムの測定法・グルコース2%, 肉エキス0.5%, ペプトン1.0% (pH 6.8~7.0) 培地を用いて通常の稀釈法により完全発育阻止濃度(30~37°C, 2~3日培養後の有効最小濃度)をもとめた。

フリルフラマイドはかなり広い範囲の菌に対して抗菌力を持ち、従来使用されていたニトロフリルアクリル酸アミドの耐性菌にも有効である。表7は両者の各種菌に対する殺菌効力を示したもので、明らかな差が認められる。また制菌力（菌の増殖を抑える効力）よりも殺菌力（菌を死滅させる力）においてニトロフリルアクリル酸アミドよりすぐれているという。また耐熱性菌に対する抗菌力が強い。

表8は枯草菌および大腸菌の菌数を1/100にするために要する時間を10, 12.5, 20, 100 p. p. m. の存在下で調べた結果で、これによると10万分の1の存在では大腸菌は8分で1/100になることになる。

豆腐に用いた場合の殺菌効果については加熱前的大豆磨砕物にフリルフラマイドを加えて常法によりもめん豆腐を製造し、これについて大腸菌群およびぶどう球菌数を調べた結果が表9のように得られている。これによりこれらの菌を完全に殺菌したものと判断される。

表8 各種の量のフリルフラマイドが細菌数を1/100にするために要する時間(分)

	100 p. p. m.	20 p. p. m.	12.5 p. p. m.	10 p. p. m.
枯草菌	12.9	24.4	36.3	37.8
大腸菌	2.5	4.8	6.9	7.6

フリルフラマイドが耐熱性菌に特に強いことは豆腐の場合大豆に付着する耐熱性微生物だけを問題にする種類の豆腐（例えば袋入り豆腐）で特に効果が大きいと考えられる。事実表10のように衛生的な管理の元に製造された袋入り豆腐では

表9 豆腐にフリルフラマイドを加えた場合の殺菌効果（国立衛試、鈴木）

添加量	試料	大腸菌群数		ぶどう球菌数	
		製造当日	24時間後	製造当日	24時間後
無添加	1	13,000	∞	26,000	95,000
	2	25,000	∞	47,000	5,000
	3	12,000	∞	39,000	13,000
	4	43,000	840,000	28,000	540
	5	40,000	∞	160,000	42,000
2.5p. p. m.	1	0	0	0	10
	2	0	0	1,200	310
	3	0	0	100	170
	4	0	0	1,600	0
	5	0	0	530	11,000
5p. p. m.	1	0	0	0	0
	2	0	0	20	0
	3	0	0	10	0
	4	0	0	0	0
	5	0	0	0	30

表 10 乾燥豆乳を用いてつくった袋入り豆腐に対するフリルフラマイドの保存効果
(37°C に4カ月保存後の菌数) (国立衛試, 鈴木)

添 加 量	90°C 40 分 凝 固		90°C 80 分 凝 固	
	pH	生 菌 数	pH	生 菌 数
10p. p. m.	6.00	300 以下	5.70	47×10 ²
	5.92	"	5.28	100×10 ²
	5.92	"	5.85	50×10
	6.00	"	5.71	300 以下
	5.98	"	5.82	"
5p. p. m.	5.76	300 以下	5.82	300 以下
	6.11	13×10 ³	5.74	"
	5.91	15×10 ³	5.76	120×10 ³
	5.75	300 以下	5.96	140×10 ³
	5.71	"	5.75	300 以下
2.5p. p. m.	5.85	300 以下	5.89	300 以下
	5.86	"	5.95	"
	5.91	"	5.94	"
	5.89	"	5.92	"
	5.82	"	5.98	"

注：豆乳を濃縮噴霧乾燥したもので水に溶いて加熱しただけで豆乳が得られる

4カ月後もなお菌が10²~10³以下という好成绩であった。

フリルフラマイドが豆腐製造中に加熱でどの程度分解され、また製品中にどのくらい移行するかについては図2のような大体の結果が得られ、最終的には添加量の約30%くらいが製品に含まれる。加熱による分解、おから、ゆへのロスが合計で70%内外ということになる。

なおフリルフラマイドの使用は豆汁(大豆の磨砕物)に添加する場合と豆乳(豆汁を加

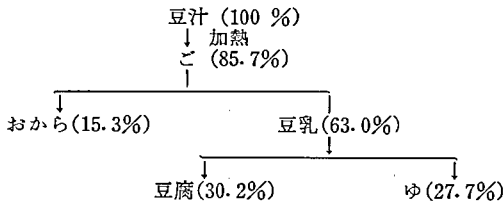


図2 豆腐製造中のフリルフラマイドの変化

熱後濾過したもの)に添加する場合とあるが、熱殺菌効果は前者の方がすぐれ、豆腐への回収では後者がすぐれているといわれる。

ニトロフラン系の殺菌料を規定量内で豆腐に用いた場合、袋豆腐で色相に多少の影響を認めることのある以外は、物理的性質(堅さ、弾力性、保水性)、香味にはほとんど影響を認めない。

今後、なお一層抗菌性の広い物質あるいはニトロフランとは違った抗菌スペクトラムを持つ物質、たとえばある種の抗生物質あるいは毒性のなお一層低い保存料、殺菌料の開発が期待される。

品質改良剤

豆腐は水分88%を含んでおり、そのまま放置しても水の排出は少なく、むしろ脱水することがむしろ性質を持っている。これは大豆蛋白質の著しい保水性によるものである。しかしまた豆腐の保水力は製造条件により影響を受け、たとえば凝固剤を過剰に用いたり、凝固温度が高すぎると豆腐は保水性が低下してかさが減り、歩留りが下がる。そして貯蔵大豆やある種の大豆では凝固剤の適量が一般の大豆に比べて少ないのに一般なみの凝固剤量を加えたため歩留りが下がることがある。このようなことを防ぎかつまた一層保水性の強い豆腐をつくる目的でいくつかの添加物が開発されてきた。これはいずれも大豆の磨砕物または豆乳中に添加して凝固反応を調整して大豆蛋白質の保水性を高めるとかその低下を抑えようとするものである。

重合リン酸塩

重合リン酸塩は無機リン酸分子が多数集って重合物を形成したものの塩類であって多くは色々の重合度のものの混合物である。重合リン酸塩の化学的性質として従来から知られているのは鉄、アルミニウム、カルシウムなどの金属イオンと結合していわゆるキレート化合物を生成することであり、この性質が色々な方面に利用されている。また重合リン酸塩は一般に蛋白質の水和性を増加させるといわれており、たとえば魚肉を塩漬けたとき重合リン酸塩を予め添加しておく貯蔵中に蛋白質の食塩溶液に対する溶解度の低下をある程度防止することができる。現在のところ豆腐に対する効果を説明できる決定的なもの

表 11 重合リン酸が豆腐の性状に及ぼす影響

	豆 乳		豆 腐			
	固 形 物 %	蛋 白 質 %	重 量 g	離 水 量 ml	固 形 物 g	堅 さ g
無 添 加	5.78	2.72	8.7	0.3	1.13	17
A 塩	5.99	2.94	10.6	0.4	1.21	17
B 塩	5.77	2.84	9.9	0.1	1.21	18
C 塩	5.87	2.80	10.0	0.4	1.18	16
D 塩	6.01	2.91	10.5	0.6	1.21	19

注：凝固剤の添加量は豆腐の堅さが15~20gぐらいになるよう調整する。
重合リン酸塩は大豆の0.5%添加、豆腐は豆乳25mlから得られたものについて測定した数値。

はないが、蛋白質が重合リン酸塩となんらかの形で結合し、これによって蛋白質とカルシウムの反応が抑えられ、その結果保水性が高まるのか、あるいは結合した重合リン酸塩が水を吸着する性質が強いためではないかと考えられる。表11は予め大豆磨碎物に重合リン酸塩を添加してつくったもめん豆腐の性状を無添加と比較したもので、重合リン酸塩を添加した場合豆乳中への固形物の抽出率が多少よくなり、また豆腐の収量もあがることが認められる。この際豆腐の収量があがるのは抽出率のためだけでなく、前記保水性の向上が

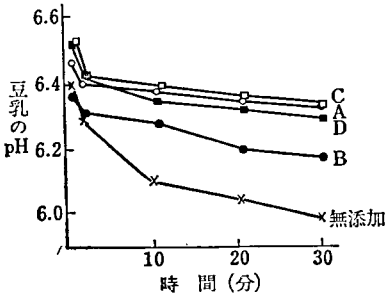


図 3 豆乳に予め重合リン酸塩(A~D)を添加した後凝固剤(硫酸カルシウム)を加えたときの pH の時間的变化

重合リン酸塩が豆乳の凝固を遅らせることはまた袋入り豆腐製法の改良に利用することができる。すでに凝固剤の項で説明したように袋入り豆腐製造の際袋に豆乳を注入するのに予め凝固剤と豆乳をまぜておくことができれば便利であって、グルコノデルタラクトンはこの目的に副った凝固剤である。豆乳は室温に冷却しても硫酸カルシウムを加えると緩慢ながら凝固反応が進行して豆乳は次第に粘稠となるが、もし予め重合リン酸塩を添加しておくで粘稠化を抑えることができる。したがって豆乳と凝固剤の混合物を連続的に袋に注入でき、袋入り豆腐の連続作業が可能となる。表12はこのようにしてできた袋入り豆腐の

表12 豆乳に重合リン酸塩を加えて硫酸カルシウムで凝固させたときの袋入り豆腐の性状

重合リン酸塩	澄み水の量 ml	豆腐の				
		離水量 %	切断面	堅さ g	pH	味
トリポリリン酸ソーダ	4	5	○	32	5.9	しつこい味
テトラポリリン酸ソーダ	3	5	○	33	5.8	"
ヘキサメタリン酸ソーダ	11	9	○	37	5.7	やや酸味
対照 (1)	32	8	×	—	5.9	食感悪く不味
対照 (2)	2	7	○	47	5.8	淡泊な味

注：澄み水は袋の中に分離している水。

離水量は袋からとり出した豆腐の一定量を3時間放置したとき分離してくる水の量。
豆腐はポリエチレンフィルム製袋で常法により製造。

重合リン酸塩を豆乳に加えておき、さらに0.4%の硫酸カルシウムを加え、30秒攪拌し、この時のpHの時間的变化をみると図3のよう、重合リン酸塩を添加した場合は変化が緩慢であることがはっきり示されている。

重合リン酸塩はきぬごし豆腐にもよい影響を与える。同じ豆乳を用い添加しないものと添加したもので比較するとその性状の違いは明らかである。特に離水量が少なく、切断面は均一かつ滑かであって食味もよい。

表 13 脂肪酸モノグリセリド添加豆乳より得られた豆腐の性状

25ml当モノグリセリド量	豆腐の重量 mg	堅 さ g	離 水 ml	水 分 %	風 味 舌ざわり
0	10.8	18	0.6	88.5	普通
2.5	11.5	16	1.3	88.9	〃
5	12.0	14	0.9	89.2	〃
20	12.0	12	1.4	89.2	〃
50	12.6	14	1.0	89.5	〃

性状で比較のため対照に(1)重合リン酸塩を入れずに豆乳と硫酸カルシウムを添加後1時間放置してから加熱凝固させたもの、(2)豆乳と硫酸カルシウムを高温下に混合し、常法により凝固させたものの性状を掲げた。

脂肪酸モノグリセリド

脂肪酸モノグリセリドが豆腐製造の際に消泡剤として有効であることはすでに述べたがこの他に注目すべき効果として豆腐の品質を高め(弾力すぐれ、舌ざわり滑か)、さらにまた歩当りを向上させることが認められている。豆乳にモノグリセリドを添加した場合の豆腐の性状を無添加のものと比較したものが表13である。これによると歩留りの向上は主に保水力の増強にあるらしく、対照と比較して水分はやや多くなり、堅さが、低下しているが、舌ざわり、食感などに何ら遜色がない。

なお工場規模で行なった試験でもモノグリセリドの効果が認められている(表14)。

モノグリセリドになぜ以上のような効果があるかは目下のところははっきりわからないが、一つはモノグリセリドの親油性の脂肪酸基が大豆中に微量に存在する可能性のあるリポ蛋白質中の脂肪酸部分に溶解し、親水性基が水分子を吸着し、このため全体として保水性を増すとする考え方がある。またもう一つはコロイドの安定作用を持つモノグリセリドが豆乳中の蛋白質の凝析を多少抑える結果丁度重合リン酸塩の場合と同じような効果を示すことも考えられる。

なお、モノグリセリドの歩留り向上効果が保水性の増大の他に、豆乳中への蛋白溶出率の増加によることも明らかで、これについては表15のような数字が得られている。

このような溶出効果の原因はモノグリセリドの持つ界面活性性により大豆組織中からの蛋白の分離が容易となることと一方、脂肪の乳化により蛋白の分散あるいは溶解が促進されるためと考えられる。表で明らかのように pH はむしろ降

表14 工場実験における脂肪酸モノグリセリド添加の影響

添 加 量 (大豆に 対する%)	豆腐重量 kg	堅 さ g	水 分 %	備 考
0	10.4	27.5	87.0	豆乳35 l
0.02	10.3	30.6	87.5	35 l
0.08	11.9	28.5	88.0	35 l

注：モノグリセリドを大豆磨粉物に添加した。

表 15 脂肪酸モノグリセリドの蛋白溶出効果 (川島)

モノグリセリド 添加量(大豆に対する%)	豆 乳		
	固形分%	粗蛋白%	pH
0	4.13	1.98	6.7
0.2	4.20	2.07	6.7
0.4	4.26	2.12	6.6
0.6	4.36	2.20	6.6
0.8	4.46	2.23	6.6

下しており、蛋白溶解に対するプラスの影響は考えられない。

蔗糖の脂肪酸エステル

このものは HLB の高い水溶性の界面活性剤である。現在までの所豆腐製造の際の添加の効果は歩留りと品質の向上で、特に前者がはっきりし

ている。そしてその効果には抽出蛋白の増加が一部与っているらしい。表16は豆乳に蔗糖エステルを種々の量加えて一定量の硫酸カルシウムで凝固させて得られた豆腐の性状をみたものである。

糖エステルの効果の原因もはっきりわかっていないが、モノグリセリドに記した説明が一応成り立つと考えてよいであろうし、また蔗糖エステルの pH がやや高いことが凝固反応を緩慢にし、これが影響している可能性もある。また pH の高いことは大豆磨砕物に加えた場合に抽出蛋白の量を多くすることも考えられる。

栄養強化剤

豆腐に強化される栄養剤はビタミン類であるが、添加は豆乳に対して行なわれるのが普通である。もっともめん豆腐では添加されたビタミンの一部がゆに出てしまうので不溶性のビタミンを用いる。ビタミン B₁ は水に可溶性であるが、その硝酸塩、ロタン塩またはジベンゾイルチアミンあるいはその塩酸塩などは水に溶けず、比較的安定で、しかも人体内に吸収されてから普通のビタミン B₁ となり、同じ生理作用を示す。したがってこれを豆腐の強化に用いる。豆乳中によく分散させるためにあらかじめ「ご」(大豆磨砕物)に加えるか、凝固剤と混合しておくのがよい。添加の基準量は1丁(300g)中 B₁ で1mgである。これには凝固剤100g中20~30mgのジベンゾイルチアミンを混合する。

ビタミンAは油に溶けるが、水には溶けない。しかし適当な乳化剤を用いることによって豆乳中に均一に分散させることができる。「ご」に添加すると大豆中の酵素でAは酸化

表 16 蔗糖の脂肪酸エステルが豆腐の性状に及ぼす影響

	豆乳25ml当 添加量mg	上澄液		豆 腐				
		量ml	pH	重量g	堅さg	離水量ml	固形物g	水分%
硫酸カルシウム 70mg	0	15.5	5.8	9.1	20.0	0.2	1.21	86.7
	2.6	13.4	5.8	11.0	17.0	1.1	1.24	88.7
	5.3	13.0	5.9	11.2	13.5	0.9	1.25	88.9
	7.9	12.0	5.9	12.6	9.8	1.4	1.27	88.9

注：表中の用語は既述の通り。

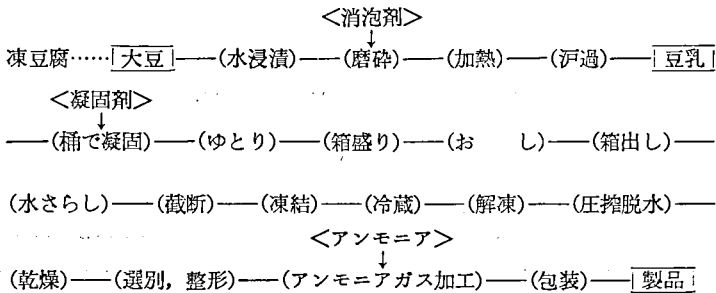


図 4 凍豆腐製造工程図

分解されるおそれがあるので豆乳に加えるべきである。また豆乳に添加したAはもめん豆腐の場合一部ロスは免れないので袋入り豆腐に行なわれる。栄養強化食品はその旨の表示が必要であり、そのためにも袋入り豆腐が望ましい。添加の基準量は豆腐1丁に2,000IU(国際単位)である。

今後強化の可能性の考えられる栄養素としてはメチオニン(またはその誘導体)で、これを添加することにより大豆蛋白質の栄養価は一層向上する。

なお豆腐の加工品と考えられる油揚げ、がんもどき類には豆腐とほぼ同じ添加物が用いられている。一方凍豆腐は一般の豆腐とはかなり違った工程を経てつくられ、添加物の形状も多少異なっている。製造工程は図4に示す通りである。凝固剤としては硫酸カルシウムの代わりに塩化カルシウムを用いる。このものは白色の粉末、またはフレーク状で水に溶いて(ボーメ19度)豆乳に加える。塩化カルシウムを用いると豆腐を細かくくずし、脱水し易くすることができるので凍豆腐に好まれるのである。消泡剤は豆腐同様酸敗油を水酸化カルシウムで中和したものが多く用いられる。一方また凍豆腐は調理の際の膨軟を十分にするために出荷前にアンモニアガス中にさらすが、これも一種の食品添加物とみるべきであろう。製品1kg当り0.03g程度が吸着される。その他凍豆腐では製品の色上りをよくするための漂白剤(次亜硫酸ソーダ)(豆乳に1/1,000~1/2,000添加)が用いられており、今後油の変敗を防止するための酸化防止剤も用いられるようになる。

(この項については主として渡辺篤二技官の資料によった)

強 化 み そ

食品に強化剤を添加することは、極端ないい方をすれば、それによってその食品の品質を向上させ、食品の価値を高めるのが本来の目的ではなく、その食品を通じて栄養素を摂取させ、不足する栄養素を補給するのがねらいである。このため、対象となる食品も国民が広く消費するものであることが必要である。

そこでそのような食品に強化剤を添加するとかえって、その食品の風味がいちじるしくそこなわれることもあり、またものにより、強化の方法によっては品質の改善にも役立つこともありうる。このため、強化した栄養素が分解したり、損失したりしないように安定に保つとともに、食品の本来の風味にいかにかマッチさせるかということが技術的な問題点として重要である。

このような意味から、従来の加工技術ならびに製品の品質に強化剤を添加した場合、どのような影響を与えるかという技術的問題について、みそを対象にして考えてみたい。

今日では強化食品という名前はかなり広く知られるようになったといつてよい。この強化食品の起りは1936年にアメリカの医学協会(American Medical Association)の食糧栄養委員会が食糧の栄養強化の問題として、ミルクにビタミンDを、食卓塩にヨードを添加することを採りあげたことに端を発している。ついでアメリカでは1938年末には、国立学術会議(National Research Council)の食糧栄養部会と食品薬品局(Food and Drug Administration)が合同して、小麦粉およびパンのビタミンB₁の強化に着手し、さらに戦時中は栄養対策の一つとして、小麦粉、パンの強化が法制化されることもあった。わが国では戦後に、ようやく採り上げられ、昭和24、25年に、文部省科学試験研究費の補助により、強化食品委員会の報告書が提出されている。ついで昭和27年には経済安定本部資源調査会は「食品強化に関する勧告」を行なっている。また同年には栄養改善法が制定され、この中で強化食品を特殊栄養食品として取上げ、強化すべき栄養素、強化した栄養素の標示などに関し法的規制を設けることになった。標示許可の対象となる栄養素はビタミンA、B₁、B₂、ナイアシン、ビタミンC、D、カルシウム、鉄、リジンなどであり、対象となる食品は、国民が広く消費するものが望ましいとしている。

みそは、わが国において地域、季節、階層、性別、年齢の別なく最も普遍的な食品であったためにその研究と普及は当所を中心として、いち早く採り上げられ、今日特殊栄養食品の許可を受けた食品の中で最も数多いものの一つとなっている。強化される栄養素としてはビタミンA、B₁、B₂、カルシウムである。現在、強化みその製造と普及率に関する詳しい統計がないので正確な数値は把握し難いが、昭和27年の食糧庁工場調査の統計結果は表1のようである。

表 1 ビタミン・カルシウムの添加を実施している工場数

工場規模*	工場数	ビ タ ミ ン			カルシウム
		A**	B ₁	B ₂	
37.5トン未満	1542	38	65	86	158
37.5~75.0	395	18	43	68	67
75.1~112.5	204	7	18	62	39
112.6~189.5	155	11	24	39	33
189.6~375.0	185	10	38	80	60
375.1~1125.0	161	14	42	98	62
1125.1~1875.0	37	6	12	29	18
1875.1~3750.0	37	4	16	32	20
3750.1~	17	1	7	14	8
総 合	2743	109	265	508	465

* みその年間生産量により工場規模を8ランクに分けた。

** ビタミンAは高度濃縮のA油を使用するので、この中にはビタミンDをも含む

表1でみると、添加する栄養素として多く取上げられているものはビタミンB₂、カルシウムであり、B₁はやや少なく、Aはきわめて微々たるものである。最高のビタミンB₂を取上げた工場数は全国工場数の18.6%に相当する。ビタミンB₂は後述するようにみその色を美しくする効果があるので、必ずしも特殊栄養食品製造の目的で使用されているとは限らない。したがって特殊栄養食品醸造工場数はこれよりも下廻るものと考えられる。

強化みそ製造に当り基本的なポイントはつぎの4項に集約されよう。

- (1) 強化により色、香味を低下させないこと。
- (2) 強化したビタミン、その他の栄養素が消費者の口に入るまでに分解したりして損耗を来さぬこと。
- (3) 強化によりコストが著しく高くないこと。
- (4) 強化方法が技術的に容易であること。

以上の4項目はいずれも重要であるが、製造上の問題点としては、特に(1)の色、香味を低下させないことであって、もしこの点を誤ると、たとえ栄養は強化されたといっても、広く普及できないので、この点が技術的に見てもっとも苦心の要するところである。

カルシウム強化

カルシウムの選択

カルシウムを強化するに当って、いかなるカルシウムを選択するかが問題である。選択の基準としては、食品添加物に指定されたものであり、みその色、香味を損わぬこと、人

体に吸収され易いこと、かつ廉価であることなどである。これらにつき検索試験結果は表2のようになる。

以上のテストの結果、風味を損なわぬものとして、グルコン酸、クエン酸、酒石酸のカルシウムが挙げられるが、これらの有機酸カルシウム分子内(%)が、低いために一定量のカルシウムを添加するために、塩類の使用量が多くなること、ひいてはコスト高へと影響する。その点は炭酸カルシウムであれば、その4%がカルシウムであり、価格が安いことが特長として挙げられ、風味に対する影響も比較的良好であるので、工業的実施の段となると、これを第一に取上げるのが当を得ている。この炭酸カルシウムにも種類があり、重質、軽質の中では軽質の方が良好である。

表2 カルシウム塩の特性

種 類	分子内のカルシウム (%)	みそ内の水溶性 (%)	風味に対する影響
乳酸カルシウム	13	100	苦 味
コハク酸カルシウム	23	100	収 斂 味
酒石酸カルシウム	21	99	良 好
クエン酸カルシウム	22	88	良 好
グルコン酸カルシウム	9	86	良 好
塩化カルシウム	36	100	苦味、色悪く、硬くなる
硫酸カルシウム	28	82	やや苦味
炭酸カルシウム	40	6	比較的良好

注：みそ100gに対し0.4g（カルシウムとして）を添加し、室温で3週間放置して、水溶性試験と官能試験を行なった。

カルシウム添加方法

炭酸カルシウム添加方法としては、試験の結果、発酵したみそに添加することは実施が困難であり、かつ品質が良好でない。炭酸カルシウム添加の時期は、均質分散を考慮する関係で、仕込混合までの工程中になされねばならない。現在までに得た結論としては、カルシウムは製麴前に添加すべきで、これをカルシウム麴と呼んでいる。

カルシウム麴の特性：カルシウム麴の製造方法として、米を浸漬し、水切り後蒸しの操作に入る前に添加する方法と、蒸し後、種付と同時にその直後に行なう方法がある。前者の場合には、米粒への炭酸カルシウムの附着が良好であり、後者ではカルシウムが多い場合には完全に米粒に付着せず、残る部分が多い欠点がある。ただし、後述するように最近ではカルシウム使用量が当初のように多くないので、この点は余り問題にはならない。蒸米が相互に付着して塊りを生じる場合には製麴を順調に進めがたい。これは吸水量が過多であったり、蒸気の量が少なく、ドレインが多い場合に起る問題である。このような場合には炭酸カルシウムを撒布混合することにより、欠点は著しく改善され、良い麴ができ

る。最近はいわゆる製麴の機械化が進み、製麴管理も麴蓋法のように丁寧には行なわれなくなってきたので、嫌氣的発酵を生じやすい。このような場合には、カルシウム麴法によれば管理が容易となり良麴がえられる。

カルシウム麴の製造上特に注意しなければならぬこともなく、一般の製麴法に従って行なう。種付後15時間くらいはカルシウムが目立つが、菌糸の伸長に伴い、カルシウムは完全に菌糸によって被覆されてしまう。したがって出麴を塩と混合して塩切麴とする際にも、カルシウムが分離してくるおそれは全くない。カルシウムは上述のように、蒸米の水分を調節し、蒸米相互の粘着を防ぎ、通気性をよくし製麴原料の物理的性状を著しく改善する効果がある他に表3のように酵素力価を増強する効果がある。

アミラーゼ力価に関しては対照と較べて有意差はないが、プロティナーゼ力価は著しく増強される。この理由として、ここで測定したプロティナーゼはpH7.0で作用する酵素に対して炭酸カルシウムのもつ保護作用が強く現れたものと考えられる。

表 3 カルシウム麴の酵素力価比較

CaCO ₃ 添加量	アミラーゼ力価	プロティナーゼ力価
0 (対照)	118	15
1	120	35
2	115	42
3	108	39
4	110	39
5	117	48
10	93	25

熟成中の炭酸カルシウムの形態変化

熟成中に炭酸カルシウムはかなり複雑な変化を受けて次第に水溶性化してゆく。まず製麴中に一部は麴菌の発生する炭酸ガスにより重炭酸カルシウムとなり、他の一部は有機酸カルシウム塩となるようで、出麴を甘酒にすると水溶性カルシウムの比率が増す。出麴をみそに仕込むと水溶性カルシウムは急増するが、有機酸の含量から計算すると有機酸カルシウムとして存在するものは全体の10%程度であって、他の水溶性カルシウムの形態は十分に明らかにされていないが、共存する食塩の影響がかなり高いものと考えられる。いずれにせよ、熟成に伴ってpHが次第に低下してゆき、pHが5.3を示す頃には全体の約70%が水溶性化している。この程度になると香味も十分に熟成している。このように本来不溶性であるべき炭酸カルシウムの大部分が水溶性化してくることは、人体内における吸収利用にも好結果をもたらすものと見られる。

ビタミン強化

みその主要原料中大豆には比較的多量のビタミンを含有しているので、これらが損耗することなくみそに移行するとすれば、みそ100g中にB₁は0.16mg、B₂は0.07mg含まれるこ

とになるが、実際には B_1 は1.0mg以下、 B_2 は0.1mg以下となっている。 B_1 の方は原料の浸漬と蒸しの操作中に起る損耗による低下であり、 B_2 の方は麴菌その他の微生物の生成による増加によるものである。

みそにビタミン B_2 を増強する方法として B_2 を生成する麴菌の選択や紫外線照射による変異株の応用が研究され、ある程度 B_2 の含量を増加させることができるが、これらの方法はビタミンの合成が大規模に行なわれる今日においては、もはや顧みられなくなった。今日実施されているのはすべて合成によるビタミン B_1 と B_2 の結晶の直接的添加である。

ビタミン B_2 の添加

添加の方法として B_2 の水溶液を仕込の際に用いる種水に添加してからみそに加えてよく混合する方法と前記の炭酸カルシウムと予め混合しておき、これを前記炭酸カルシウムと同様に使用する方法がある。炭酸カルシウムと混用すると麴のプロテアーゼはさらに強化されること、製麴中の B_2 の損耗はほとんど無視されうる程度であり、みそ中への均質混合が容易であり、種水を使用しえない場合にも実施しうるなどの利点がある。添加量はみそ100g中に1.5~2.5mg程度が適当である。

ビタミン B_1 の添加

B_1 は B_2 と同様、種水に溶解して使用する。 B_1 の場合、 B_2 と同様に炭酸カルシウムと予め混合しておくと保存中に消耗するので、使用直前に混合しなければならない。 B_1 の損耗は炭酸カルシウムのアルカリ性によるものである。 B_1 は普通塩酸塩が多く用いられるが硝酸塩の方が安定性が高い。添加量は B_2 と同様1.5~2.0mgが適当である。

ビタミンAの添加

ビタミンAの添加方法として、カロチン生産菌、モニリヤシトフィラの培養によるプロビタミンAの添加、肝油の添加などが研究されたが、今日実施されているものは肝油を分子蒸留法により高度に濃縮したビタミンA油によるものである。ビタミンA油は30万単位程度のもので、このものは水に不溶性であるために前記のビタミン B_1 や B_2 のような添加方法は適当でない。推奨しうる方法としては、まずA油の5倍量のキナ粉に丁寧に混合倍散し、このものを仕込用食塩中に均質に分散させたものを仕込混合に使用する。添加量は1,800~2,000I. U. (みそ100g)中が適当である。なおビタミンA油中には量は少ないがビタミンDも含有する場合が多い。

総合的強化方法

以上のカルシウム、ビタミン B_2 、 B_1 、およびAを総合強化する場合には図1に示すような方法で実施される。その成分は表4に示すようなものとなる。

熟成中におけるビタミンの消長

ビタミン B_1

B_1 については1カ月後に30%損失したという報告があるが、当所における試験では炭酸カルシウムと共用し、丸大豆もしくは脱脂大豆を使用した場合にも、熟成中に多少の増減

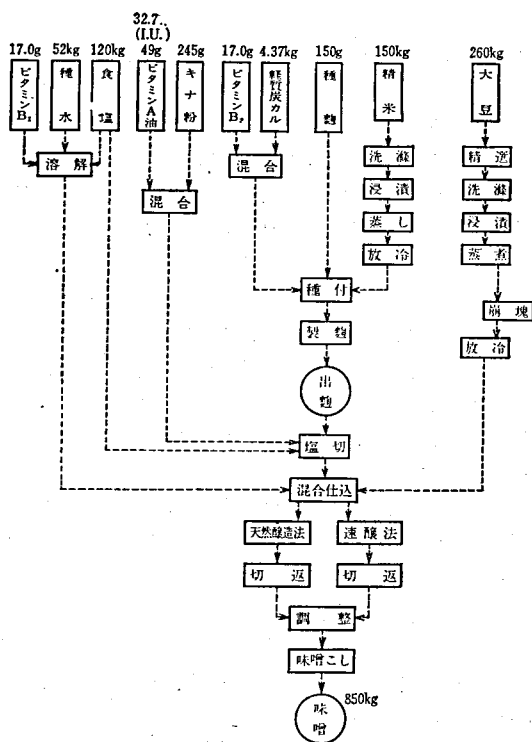


図1 カルシウム、ビタミン総合強化みその製造工程

があるやに見られるが、みそのサンプリングの誤差や定量上の誤差を考慮すればほとんど損失はないとみられる。

ビタミンB₂

B₂については熟成中に多少増加する傾向こそみられ、減少することはなく、まず安定しているとみてよい。

表4 総合強化みその成分

水分(%)	灰分(%)	食塩(%)	pH	全窒素(%)	水溶性窒素(%)	全糖(%)
47	14.6	12.5	5.3	1.80	1.25	14.7
直糖(%)	油脂(%)	カルシウム(%)	ビタミンA (I. U.)	B ₁ (mg%)	B ₂ (mg%)	
11.9	5.21	0.30	1800	2.0	1.9	

ビタミンA

肝油を添加した場合には著しい減少を示したことがあり、脱脂大豆を丸大豆の代りに使用した場合にも減少することがあった。他の研究結果も、その後の当所の試験結果も丸大豆を主原料としビタミンA油に用いた場合には減少は認められなかったので、ビタミンAは安定していると考えてよい。マーガリンの場合には抗酸化剤添加の必要があるが、みその場合には特別に抗酸化剤を用いなくとも安定である事実はみその特性として大変興味あるものである。みそ中に含まれるトコフェロールやイソフラボンはそれぞれ抗酸化性能を有し、アミノカルボニル反応により生成したりダクトンにも同様な作用が期待される。

煮沸によるビタミン類の消長

強化みそをみそ汁として煮沸した場合にビタミン類の消耗が起れば、せっかく強化した意義も薄れてしまうわけである。この試験に鉄あるいはアルミ製のなべを用い、1時間煮沸してみたが、 B_1 と B_2 は1時間後に20%程度を損失を示した。実際にはこのような強い煮沸を行なうことはないので、一般的には損耗はほとんど無視しうる程度のものである。ビタミンAについては20分間は安定であるとする試験結果と、肝油添加のみそでは10分間の煮沸でも65%の損失があったが、粉末肝油の場合は全く安定であったという成績がある。

問題点

ビタミン強化みそには技術的に問題となるものはないが、ビタミンA強化はAが損耗するおそれがないにもかかわらず実際には余り実施されていない。この点は主にビタミンA油の価格が B_1 や B_2 のように安価でないという経済的理由によるものである。 B_1 は黄色を呈し、みその色を明るく美しくさせるために、広く添加されており、必ずしも特殊栄養食品と銘打たぬみそにも添加されていることは好ましい傾向である。カルシウムは微アルカリ性で、仕込後、pHが5.3程度に降下するには、かなりの熟成期間を費す。このことは昭和25年頃は余り問題でなかったが、最近のように短時日のうちに熟成を完了する醸造方式では、この点がやや問題である。この点は炭酸カルシウムの代りに前記の有機酸カルシウムを用いれば解決されると考えられる。いずれにせよ、醸造方式の変化によりカルシウム強化の方法にも改良すべき点が出てきているので、この点は今後の研究に待たねばならない。

これまで、カルシウム、ビタミンA、 B_1 、 B_2 が取上げられてきたのであるが、みその蛋白質は大豆に由来する部分が多いために、リジンのようなアミノ酸は豊富であるが、含硫アミノ酸は少いので、これの強化は大いに期待される場所である。しかしながら含硫アミノ酸、特にメチオニンの添加は香味に対する影響を考慮しなければならない。これを解決するためには、みそ中の微生物の殺菌を十分に行なう必要がある。

(この項については主として海老根英雄技官の資料によった)

食糧—その科学と技術—10号

昭和42年3月25日印刷

(非売品)

昭和42年3月31日発行

東京都江東区深川浜園町2

編集兼
発行者 農林省食糧研究所

所長 上村光男

東京都千代田区霞が関2-1

印刷所 財団法人農林弘済会

電話 (501) 2629