シイタケの酵素的褐変とその防止法について (II)

Enzymatic Browning Reaction of the Shiitake Mushroom and its Prevention (II)

褐変防止に関する 2, 3 の試み

A Few Attempts for the Prevention of the Browning

(昭和 45 年 4 月 25 日 受理)

藤 本 健 四 郎* 宮 代 正 子*
(Kenshiro Fujimoto) (Masako Miyashiro)

金 田 尚 志*
(Takashi Kaneda)

According to the study on the shiitake phenolase in a previous paper, a few attempts for the prevention of the browning of defrosting shiitake were carried out.

Sodium hydrosulfite prevented the browning (Fig. 1), but the usage of sulfite for fresh vegetables was prohibited in Japan from Oct. 1969.

Blanching at 90°C, 5 min. also prevented the browning (Fig. 2); however, the marked deterioration of both texture and flavor was observed.

As shown on Fig. 3, the authors have found that CO gas can successfully be used to prevent browning (2 hrs. 50 min.).

Moreover, it was noticed that the extent of browning varied widely with the samples obtained at different places and dates, it seemed to depend chiefly on the content of polyphenols (Fig. 4); and the main polyphenols as substrate in shiitake were chlorogenic acid type.

本報告の第 I 報²⁾において、筆者らは生シイタケを凍結すると、解凍時著しく褐変し、これは主としてシイタケ中のフェノラーゼの関与する酵素的褐変と推定した。

本褐変は、シイタケの水分が80%以下のときは生じにくい¹⁾といわれているが、本研究では前報²⁾におけるフェノラーゼの研究の結果に基づき、フェノラーゼを阻害することによる褐変防止方法について検討を行なった。

さらに、シイタケによって解凍時の褐変の程度が著しく異なることを認めたので、この原因についても考察した。

実 験 方 法

I. 供試品：シイタケは、凍結解凍後でもできるだけ生の状態を保つことが望ましく、それにははじめの品質の影響が大きいため、入手可能な限り新鮮な褐変していないシイタケを使用した。

II. シイタケの褐変防止法

1. ハイドロサルファイト処理：シイタケを0.5%と0.2%の2種の濃度の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 溶液に15分間浸漬し、液をきってから凍結した。

2. ブランチング：シイタケから抽出されたフェノラーゼの性状について調べたとき、80°C 2分、90°C 30秒などのブランチングにより、酵素の失活がみられたので実際のシイタケについても同様の処理を行なった。すなわち、90°C 熱湯 5分、沸騰水 5分浸漬後、凍結した。また浸漬による水分の増加を防ぐ意味から、100°C 蒸気によるブランチングを5分行なった。

3. 一酸化炭素処理：前報でのべたごとくシイタケから抽出したフェノラーゼをCO処理したところ著しい失活がみられたので、実際のシイタケについてもCO処理を行なった。CO処理はデシケーター中にシイタケを入れ、都市ガスを2時間50分通して行なった。

III. 褐変度の判定：凍結は-25°Cで、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 処理およびブランチングでは6週間、CO処理では1週間、サランラップに包んで貯蔵し、室温に放置して解凍を行なった。

* 東北大学農学部食糧化学科

シイタケの褐変度の判定には、反射率測定を行なった。すなわち、分光光度計に積分球をとりつけ、酸化マグネシウム粉末を固めたものの反射光を100として、それに対する反射率(%)を測定した。

IV. タンニンの抽出法：中林の方法³⁾に従って、酵素的褐変の基質となるポリフェノールを抽出した。すなわちシイタケのカサをアセトンと共に煮沸した後磨砕し、さらに70%アセトンで4回煮沸抽出し、全ろ液を減圧濃縮した。本液をセライト No. 545のカラムを通した後、減圧濃縮し、これを基質定量用およびペーパークロマトグラフ用に用いた。

V. ポリフェノールの定量：Folin-Denis法⁴⁾に従ってシイタケ中のポリフェノール量を定量した。フェノラーゼによって酸化をうけるポリフェノールは会合型ポリフェノールではなく、遊離のものであること⁵⁾から、シイタケの基質抽出液に対してゼラチン処理を行なってみたが、沈でんがみられなかったので、抽出液にそのままFolin-Denis法を適用した。阿仙薬から抽出したD-カテキンを標準物質とし、D-カテキン相当量として示した。

VI. 基質抽出液のポリフェノール成分のペーパークロマトグラフ法：東洋ろ紙 No. 50 を用い、2%酢酸水で一次展開を行なった。ポリフェノールの検出は、紫外線照射およびバニリン-塩酸試薬によった。

結 果 と 考 察

1. シイタケのハイドロサルファイト処理：Fig. 1のごとく、ハイドロサルファイト溶液の濃度が高い程、解凍後の褐変が抑えられることが認められたが、昭和44年

Fig. 1. Effect of hydrosulfite on the browning of defrosted shiitake mushroom

(342)

Fig. 2. Effect of the blanching on the browning of the defrosted shiitake mushroom

10月、新鮮野菜の亜硫酸処理が禁止されたので、この方法の適用は困難と思われる。

2. シイタケのブランチング：ブランチングした後凍結解凍したものは、未処理のものと比較して差異がみられた (Fig. 2)。この熱湯によるブランチングは、褐変防止という点では確かに効果はあるが、解凍後、生シイタケらしいフレーバーが全くなり、組織が破壊されるので、あまり良い方法とは思われなかった。スチームブランチングを行なったシイタケでは、凍結解凍後の褐変が、未処理のものよりもかえって著しく、逆効果であった。これは、装置の点で問題があるとも思われるが、蒸気では、すぐにはシイタケの内部まで熱が伝わらないため、かえって酵素反応が起きやすい状態をつくってしまったためではないかと思われた。しかし、蒸気によるブランチングでは、フレーバー、組織の点では、熱湯によるブランチングよりもすぐれていた。

3. シイタケの一酸化炭素処理：Fig. 3のごとく、CO処理したシイタケは凍結解凍しても、色の点で生の状態に近いことが認められた。また前にも述べたように熱湯によるブランチングでは、フレーバー、組織などの点で好ましくなかったが、CO処理したものではそれらの点でも生の状態を保っていたので、かなり有効な方法である。今回は、2時間50分、都市ガスの通気を行なったが、さらに詳しく検討すれば、より有効に防止できる可能性も考えられる。

4. 基質量の差異と褐変との関係：凍結する前の生の状態では、両方とも同じような色調であったにもかかわらず、凍結したものを解凍した後では色調に明瞭な差異

Fig. 3. Effect of CO on the browning of the defrosted shiitake mushroom

Fig. 4. Effect of the polyphenol content on the browning of the defrosted shiitake mushroom

が現われた 2 種類のシイタケについて、基質量と含水量とを比較した結果を Fig. 4 に示した。その結果、基質含量は解凍後の褐変の著しい方が多く、含水量は両者に

大きな差がみられなかった。

また、凍結前の生の状態で色調が異なる 2 種類のシイタケについて凍結解凍してみたが、解凍後の両者の褐変度には大差はなく、このシイタケの基質含量、含水量についても測定してみたところ、大きな差はみられなかった。

解凍後の褐変に影響する因子としては、酵素含量の差異も考えられるが、前報²⁾に述べたように、シイタケフェノラーゼ含量にはそれ程大きな差は認められなかった。また、桃の褐変がポリフェノール含量の多少に起因するという報告⁵⁾もあり、以上から、凍結解凍することによって起こるシイタケの褐変に、基質含量の多少が関係しているのではないかと思われる。

5. 基質抽出液のペーパークロマトグラフィー：展開乾燥後、紫外線下で観察すると、蛍光を発するスポットが検出されたので、クロロゲン酸の存在が認められた。また、フラバノール型タンニンの検出に用いられるバニリン-塩酸試薬を噴霧してみたが、紅赤色のスポットは検出されなかった。

要 約

シイタケの凍結解凍時の酵素的褐変を防止するために、2, 3 の試みを行ない、つぎの結果を得た。

1. ブランチングは、褐変防止という点では有効だが、組織やフレーバーの維持という点で問題がある。
2. 一酸化炭素処理はかなり有効で、褐変を防止し、組織やフレーバー維持という点でもすぐれている。
3. シイタケ中のポリフェノール含量の多少が褐変に密接に関係していると考えられる。
4. シイタケ中のポリフェノールの主成分は、クロロゲン酸型のタンニンであると思われる。

本研究を行なうにあたって、有益な御示唆を賜った日本椎茸農協連合会長森喜作博士、試料シイタケを提供された東北椎茸株式会社に深く感謝する。

文 献

- 1) 群馬県椎茸農協同組合：茸類の処理に関する調査報告書，p. 78 (1967)
- 2) 藤本健二郎，宮代正子，金田尚志：栄養と食糧，23, 336 (1970)
- 3) 中林敏郎：食品工誌，15, 73 (1968)
- 4) 中林敏郎，木村進，加藤博通：食品の変色とその化学，p. 84，光琳書院 (1967)
- 5) 中林敏郎，鵜飼暢雄：食品工誌，10, 212 (1963)