手延素麺製造中の脂質ならびにタンパク質の 変化と麺の性状変化について

新原立子, 西田好伸*, 米沢大造, 桜井芳人**
(大阪府立大学, *兵庫県立工業試験場, **日本女子大学)

昭和 47 年 12 月 26 日 受 理

Changes of Lipids and Proteins in Noodle and Its Physical Properties during Manufacture of "Tenobe-somen"

By Ritsuko NIIHARA, Yoshinobu NISHIDA,* Daizo YONEZAWA
and Yoshito SAKURAI**

*Laboratory of Food Chemistry, College of Agriculture, University of Osaka Prefecture,
Osaka ; *Industrial Research Institute, Hyogo Pref., Suma-ku, Kobe ; **Home
Economics Department, Japan Women's University, Bunkyo-ku, Tokyo*

In the manufacture of "Tenobe-somen," the storage of somen in storehouse is an important process to produce a good texture of somen as noodle. To understand the mechanism of this process, changes of lipids and proteins in somen during the storage were investigated.

During 15 months storage, lipids showed no significant change in peroxide value, carbonyl value and iodine number as well as fatty acid composition (rich in linoleic acid), but acid value increased rapidly during "Yaku," a hot rainy season from May to August. Oxidation of lipids began to proceed at 20 months storage (Yaku in the 2nd year). The amounts of extractable lipids decreased gradually and dropped to a half after the 2nd Yaku.

During the first 15 months of storage, changes of proteins were not revealed by chemical analysis but appeared in the decreasing water absorption and the appearance of wet gluten.

With oxidation of lipids at the 2nd Yaku, they became detectable in amino acid analysis and starch gel electrophoresis.

In the measurements with texturometer, the hardness of boiled somen increased after the 1st Yaku and the cohesiveness decreased after the 2nd. Microscopic observation showed that swelling of starch granules in boiled somen decreased at the 1st Yaku.

(Received December 26, 1972)

緒 言

手延素麺は寒期に製麺され、倉庫内に貯蔵して梅雨期⁽¹⁾のいわゆる“厄”を越すことにより、歯切れのよい物性を生ずるといわれている。素麺は製麺時に不飽和脂肪酸含量の高い綿実油が麺に塗られるので、綿実および小麦粉の脂質と小麦タンパク質が、共存した状態で貯蔵されることになる。新原、桜井は前報⁽¹⁾において、脂質とタ

ンパク質が共存する系において脂質の酸化に伴い、タンパク質が変質することを観察し、厄現象に対し、脂質とタンパク質の反応が重要な寄与をなしている可能性を指摘した。そこで今回はこれを確かめるために、兵庫県播州地方で生産される手延素麺について実際の製造工程を追って、脂質とタンパク質の変化を追跡するとともに、麺の物理性の変化についても観察を行なった。その結果
(1) 貯蔵中の素麺は強い抗酸化性をもっていて脂質は容

易に酸化を受けないこと, (2) その間にもタンパク質は徐々に変化を受けること, (3) しかし長期貯蔵後は脂質の酸化も進行し始め, このときタンパク質にも大きい変化があらわれること, (4) これらのタンパク質の変化に伴って素麵の物理性も変化することを観察した。以下に, その詳細について述べる。

試料および実験方法

1. 試料 兵庫県播州地方で生産された手延素麵について, 製麵直後から2回目の厄を終えるまでの期間(1970年12月から1972年8月まで), 厄に重点をおいて試料の採取を行なった。試料は採取後低温に保ち, 必要に応じてボールミルにより粉末として後, 直ちに実験に供した。

2. エーテル抽出区分の分析 抽出量は, ソックスレー抽出法により測定した。ヨウ素価, 過酸化価, カルボニル価, 酸価ならびに脂肪酸組成の測定は, 別に室温で攪拌抽出したエーテル抽出物について行なった。カルボニル価は熊沢らの方法⁽²⁾により測定した。脂肪酸組成の測定は, ケン化後メチルエステルとしてガスクロマトグラフィーにより行なった。

3. 水飽和ブタノール抽出区分の分析 水飽和ブタノール抽出物から *n*-ヘキサン可溶物を抽出し, これについてエーテル抽出物と同様に行なった。

4. 0.1M 酢酸可溶性窒素と 10% トリクロール酢酸可溶性窒素の測定 エーテル抽出残渣を 0.1M 酢酸に懸濁し, 3500rpm, 30分遠沈後の上澄液を No. 2 のグラスフィルターで濾過し, 濾液を集めて一定量としたものについて, ミクロケルダール法で窒素を測定し, 測定に用いた試料の全窒素量に対する % で表わしたものを 0.1M 酢酸可溶性窒素とした。また濾液に, トリクロール酢酸を 10% 濃度となるように加え, 10,000rpm, 30分遠沈後の上澄液の窒素量を測定して, 全窒素量に対する % で表わしたものを TCA 可溶性窒素とした。

5. アンモニアおよびアミド窒素の定量 アンモニアは, エーテル抽出残渣を 0.1N HCl で室温抽出して Conway 法により測定し, アミド窒素は 1N HCl で 95°C, 90分加熱して遊離するアンモニアを同様に測定した。

6. 遊離ならびに総アミノ酸の定量 遊離アミノ酸は, 素麵粉末を 75% アルコールで 75°C で抽出し, ピクリン酸で除タンパクし, 日立 KLA-3B 型, アミノ酸

自動分析計で測定した。総アミノ酸は 6N HCl を加え, 110°C で 24 時間加水分解して同様に行なった。

7. グルテンのデンプンゲル電気泳動 脱脂した素麵粉末を水で 3 回洗い食塩を除去した後, 0.1M 酢酸溶液に分散し 10,000rpm, 30分遠沈後の上澄液を凍結乾燥して試料とした。これを 5% 濃度に溶解して, 3M 尿素を含む乳酸アルミニウム緩衝液 (pH 3.1) を用いてデンプンゲル電気泳動を行なった。泳動条件は 6°C で 250V, 7 時間であり, 泳動後 0.2% ニグロシン で染色した。

8. 素麵の物理性の測定

ファリノグラフによる測定: 試料をボールミルにより粉末とし, 20メッシュの篩を通したものについて, 水分 14% の粉に換算したときの吸水率が 52% となるように水を添加して測定した。

テクスチュロメーターによる測定: 2分, 3分および 4分間ゆでた素麵について直ちに冷水に浸した後, 試料固定板に 1 列にならべて, 前歯型のブランジャーを用い, かたさと凝集性を測定した。測定条件は DC 電圧 10V, クリアランス 0.2mm, 4.3stroke/min である。

なお測定は 1 試料について 5 回行ない, 統計的処理により有意差検定を行なって検討した。

9. 顕微鏡的観察 3分間ゆでた素麵を直ちにドライアイスアセトンで凍結し, これをクリオスタットで 6μ 前後に切り, 凍結切片を作成し, ヘマトキシリン-エオシンで染色して観察に供した。

実験結果

1. 原料として用いられた小麦粉, 綿実油ならびに製麵直後の素麵の分析

原料小麦粉と製麵直後の素麵の一般成分は Table I に示すごとくであり, 乾物に換算して原料小麦粉は 1.4%, 素麵には 2.0% のエーテル可溶性脂質が含まれていた。この脂質について, 脂肪酸組成を分析した結果を Table II に示す。綿実油および小麦粉のエーテル可溶性脂質中には, 多量のリノール酸が含まれている。

Table I. Compositions of Original Wheat Flour and Tenobe-somen

	Original wheat flour	Somen
Moisture	14.0%	15.2%
Crude protein	9.0	8.1
Crude fat	1.2	1.7
Ash	0.4	5.7

Table II. Fatty Acid Composition of Lipids in Wheat Flour and Cottonseed Oil Used for the Manufacture of Somen

	Wheat flour	Cottonseed oil
Palmitic acid	19.0%	22.2%
Stearic acid	1.8	2.8
Oleic acid	14.8	26.5
Linoleic acid	60.9	48.5
Linolenic acid	3.5	+
Unknown		+

Table III. Chemical Tests of Lipids in Wheat Flour, Cottonseed Oil and Fresh Somen before Storage

	Iodine value	Peroxide value (meq/kg)	Carbonyl value (meq/kg)	Acid value
Wheat flour	115	5	14	21
Cottonseed oil	107	4	13	1
Somen before storage	112	15	23	11

Lipids were extracted by ethyl ether.

Table III は、原料の脂質と製麺直後の素麺の脂質の化学試験の結果を比較したものである。製麺時に過酸化物質、カルボニル値が幾分上昇することが認められた。

2. 貯蔵中における倉庫の温湿度変化と素麺の水分含量の変化

製麺後素麺は、無包装のまま木箱に入れて倉庫内に貯蔵される。この倉庫内の梅雨期前後の温湿度変化を自記録計により測定した結果が、Fig. 1 である。温度は 8 月が最も高く、最高 30°C であった。湿度の最高は 7 月で、相対湿度 80% に達した。素麺の水分含量の変化を Fig. 2 に示した。製麺後水分を蒸散させて倉庫に入れられるが、この時点で 15% 以上の水分を含んでいた（通常はもう少し低いといわれる）。貯蔵中に水分を失って、いったん 14% 以下となったが、梅雨期を越して温度の最も高くなる夏期には 15% を越した。2 年目の厄でも、同じような変化をした。

3. 貯蔵中における素麺の脂質の変化

a. 脂質の抽出量：エーテル可溶性の遊離脂質の量は、Fig. 3 に示すように貯蔵中次第に減少した。とくに 2 回目の厄における減少は著しく、厄後（貯蔵 20 カ月）の抽出量は製麺直後の 1/2 となった。遊離脂質の減少の理由として、結合型に変化したためということが考えられるので、小麦粉の総脂質が抽出可能といわれる水飽和ブタノールを用いて、脂質の定量を行なってみた。しか

Fig. 1. Changes of Temperature and Humidity in Storehouse around "Yaku."

○—○ max. temperature, ○—○ average temperature, ○—○ min. temperature, ●—● max. humidity, ●—● average humidity, ●—● min. humidity.

Fig. 2. Change of Moisture Content of Somen during Storage.

し、遊離脂質の場合と同様に減少していき、結合脂質の増加は認められなかった。また、脂質がデンプンと結合する可能性もあるので、25% 塩酸を加えて、70~80°C で 30 分間加水分解した後脂質を定量してみたが、製麺直後の素麺は 2.16% であり、15 カ月貯蔵後の素麺は 1.72% で、貯蔵によりやはり減少していた。

b. エーテル抽出物の化学試験：エーテル抽出物のヨウ素価、過酸化物質、カルボニル値、酸価の貯蔵中にお

Fig. 3. Changes in Lipids of Somen during Storage.

●—● peroxide value (meq/kg), ×—× carbonyl value (meq/kg), ○—○ iodine value, ▲—▲ acid value, △—△ amount of water saturated butanol extract (%), ●—● amount of ether extract (%).

ける変化を Fig. 3 に示した。15カ月の貯蔵までは過酸化価、カルボニル価はあまり変化せず、その後上昇した。ヨウ素価はほとんど変化がみられず、20カ月の貯蔵ではかえっていくぶん上昇を示した。このように脂質の酸化は、貯蔵15カ月までは非常に抑制されており、2回目の厄に入って初めて酸化の進行が認められた。それに反し酸価の上昇は著しく、とくに1回目の厄（貯蔵6～8カ月）で急速に上昇した。しかし、2回目の厄（貯蔵18～20カ月）では上昇しなかった。これは2回目の厄では、酸価の上昇の原因となるリパーゼが失活したためと思われる。

c. 脂肪酸組成：素麺の脂質の脂肪酸組成の貯蔵中における変化を、Table IV-A, B に示した。A はエーテル抽出区分、B は水飽和ブタノール抽出区分である。エーテル抽出区分も水飽和ブタノール抽出区分も、脂肪酸組成は貯蔵中ほとんど変化せず、不飽和脂肪酸の酸化が起こった形跡は認められなかった。そしてリノール酸の占める比率は、むしろやや増加した。先に述べたヨウ素価の上昇は、リノール酸の増加に対応するものと思われる。

Table IV. A. Fatty Acid Composition of Ether Extract at Different Stages of Storage of Tenobe-somen

	Storage period (month)					
	0	5	6	8	15	20
Palmitic acid	20.2	20.0	20.4	20.4	20.4	19.1
Stearic acid	2.3	2.6	2.8	2.6	2.9	2.5
Oleic acid	24.3	24.1	22.6	22.4	22.0	22.8
Linoleic acid	51.6	51.8	52.8	53.1	53.3	55.0
Linolenic acid	1.6	1.5	1.4	1.5	1.4	0.6
Unknown	+	+	+	+	+	+

B. Fatty Acid Composition of Water Saturated Butanol Extract at Different Stages of Storage of Tenobe-somen

	Storage period (month)		
	0	15	20
Palmitic acid	21.6	21.7	19.0
Stearic acid	2.3	2.3	2.6
Oleic acid	20.2	20.4	20.7
Linoleic acid	54.6	54.3	56.3
Linolenic acid	1.3	1.3	1.4
Unknown	+	+	+

Fig. 4. Changes of Protein during Storage of Tenobe-somen.

* Nitrogen contents were shown by percent of total nitrogen in somen.

●—● 0.1M acetic acid soluble-N,
○—○ 10% TCA soluble-N,
▲—▲ amide-N, △—△ ammonia-N.

4. タンパク質の変化

a. タンパク質の溶解性：0.1M 酢酸可溶性の窒素量を測定して、素麺のタンパク質の溶解性の変化を調べた。

結果を Fig. 4 に示した。小麦粉のグルテンタンパク質は希酢酸に溶解するが、素麺の場合 0.1M 酢酸可溶性窒素量は、小麦粉に比べて少なかった。これは、素麺が 5% 前後の食塩を含むためと思われる。0.1M 酢酸可溶性窒素量は 15 カ月間はほとんど変化がみられず、2 回目の厄後やや減少した。

b. アンモニアおよびアミド窒素：タンパク質と脂質が共存する系においては、油の酸化に伴ってアンモニアおよびアミド窒素が増加するといわれている^(8,9)。そこで、素麺粉末のエーテル抽出残渣について、アンモニアとアミド窒素を測定した。結果は Fig. 4 に示したように、貯蔵中はほとんど変化がみられなかった。ただし、小麦のタンパク質はグルタミン残基を多量に含むので、アミド窒素の微量の変化を見出すことは困難で

ある。

c. 10% トリクロール酢酸可溶性窒素と遊離アミノ酸：脱脂した素麺粉末の 0.1M 酢酸抽出液中の 10% トリクロール酢酸 (TCA) 可溶の窒素量を測定して、Fig. 4 に示した。また遊離アミノ酸を測定した結果を、Table V に示した。10% TCA 可溶の窒素量は、1 回目の厄では顕著な増加を示したが、2 回目の厄では増加を示さなかった。このことは酸価の上昇と同様に、10% TCA 可溶窒素の増加が酵素分解によって起こることを示唆している。遊離のアミノ酸は製麺中に増加するが、厄前には減少している。そして厄に入ると、TCA 可溶性窒素の増加に対応して増加を示した。しかし、2 回目の厄においては著しく減少した。この結果をみると、アミノ酸は proteolysis の盛んな時期には増加するが、一方では生

Table V. Free Amino Acid Composition of Somen at Different Stages of Storage

	Original flour	Amount of free amino acid ($\mu\text{M/gN}$)					
		Storage period (month)					
		0	3	6	8	15	20
Lysine	2.99	10.82 (100)	10.63 (98)	10.23 (95)	11.57 (107)	12.15 (112)	5.06 (47)
Histidine	1.43	2.74 (100)	3.50 (128)	2.13 (78)	+	2.77 (101)	1.71 (62)
Ammonia	62.60	87.40 (100)	89.14 (102)	85.15 (97)	150.91 (173)	220.87 (253)	84.13 (96)
Arginine	3.77	10.14 (100)	9.66 (95)	9.81 (97)	12.78 (126)	10.17 (100)	3.63 (36)
Aspartic acid	22.47	28.22 (100)	20.57 (73)	32.69 (116)	40.35 (143)	34.35 (122)	10.71 (38)
Threonine	12.21	15.21 (100)	8.82 (56)	12.08 (79)	14.66 (93)	10.44 (69)	2.67 (18)
Serine	21.30	26.03 (100)	16.37 (63)	24.31 (93)	25.29 (97)	12.42 (48)	4.00 (15)
Glutamic acid	16.23	20.14 (100)	12.31 (61)	18.91 (94)	23.54 (117)	19.95 (99)	5.13 (25)
Proline	+	+	+	6.54	11.16	6.61	3.04
Glycine	6.10	9.04 (100)	5.88 (65)	9.81 (109)	14.39 (159)	8.06 (89)	2.98 (33)
Alanine	18.96	26.16 (100)	2.80 (107)	23.03 (88)	29.59 (113)	16.12 (62)	4.69 (18)
Cystine	—	—	—	—	—	—	—
Valine	6.36	10.55 (100)	6.58 (62)	9.52 (90)	12.78 (121)	11.23 (106)	2.84 (27)
Methionine	0.91	1.64 (100)	0.84 (51)	1.71 (104)	0.94 (57)	1.19 (72)	+
Isoleucine	3.38	5.89 (100)	3.78 (64)	5.40 (92)	6.59 (112)	6.74 (114)	1.78 (30)
Leucine	4.29	9.45 (100)	5.74 (61)	8.81 (93)	10.63 (112)	9.51 (101)	2.74 (29)
Tyrosine	3.25	4.52 (100)	2.38 (53)	3.70 (82)	4.71 (104)	4.23 (94)	1.64 (36)
Phenylalanine	3.25	5.75 (100)	3.36 (58)	5.12 (89)	6.32 (110)	6.08 (106)	1.64 (29)

Numbers in parentheses are percentages of initial contents.

じたアミノ酸の消費が起こっていて, proteolysis が衰えると減少に向かうものと思われる。

d. 総アミノ酸: タンパク質を構成するアミノ酸に化学的变化が起こっているかどうかを調べるために, 素麺に含まれる総アミノ酸の変化を調べた。結果は Table VI に示すように, 貯蔵中ほとんど変化がみられなかったが, 2 回目の厄を越した時点では, いずれのアミノ酸も減少しており, この時期にタンパク質に化学的变化が起こったことを示している。

e. 湿グルテンの性状: 素麺を約 20 時間冷水に浸し, 常法によりグルテンを取り出して, その性状を調べた。湿グルテンの性状は, 貯蔵中に非常に変化した。すなわ

ち製麺直後はやわらかく, かなりの流動性が認められたのが, 厄前頃から粘稠性を増してかたくなり, 厄に入ると次第に流動性を失い, 厄後のものは集塊を形成しにくくなった。さらに, 2 回の厄を越えた素麺の湿グルテンは全く集塊を形成せず, 常法により取り出すことが困難であった。

f. グルテンのデンプンゲル電気泳動: 素麺粉末から食塩を水で除いた後, 0.1M 酢酸でグルテンを抽出してデンプンゲル電気泳動を行なった。その電気泳動図は Fig. 5 に示すとおりで, 1 回目の厄後まではあまり変化がみられないが, 2 回目の厄を越えると各 band が不鮮明となり, tailing がみられた。すなわち, この時点で

Table VI. Total Amino Acid Composition of Somen at Different Stages of Storage

	Original flour	Amount of total amino acid ($\mu\text{M}/\text{mgN}$)					
		Storage period (month)					
		0	3	6	8	15	20
Lysine	0.88	0.90 (100)	0.81 (90)	0.75 (83)	0.74 (82)	0.70 (78)	0.68 (76)
Histidine	0.81	0.82 (100)	0.63 (77)	0.66 (80)	0.63 (77)	0.61 (74)	0.59 (72)
Ammonia	14.18	14.82 (100)	11.18 (75)	15.83 (107)	13.58 (92)	12.31 (83)	9.86 (67)
Arginine	1.25	1.29 (100)	1.06 (82)	1.29 (100)	1.13 (88)	1.35 (105)	1.05 (81)
Aspartic acid	1.93	1.92 (100)	1.88 (98)	1.96 (102)	1.73 (90)	1.81 (94)	1.67 (87)
Threonine	1.41	1.40 (100)	1.39 (99)	1.44 (103)	1.31 (94)	1.36 (97)	1.23 (88)
Serine	2.71	2.71 (100)	2.76 (102)	2.73 (101)	2.60 (96)	2.59 (96)	2.38 (88)
Glutamic acid	13.85	13.86 (100)	14.10 (102)	14.04 (101)	13.32 (96)	13.02 (94)	10.65 (77)
Proline	6.87	6.71 (100)	8.04 (120)	6.24 (93)	5.99 (89)	5.84 (87)	6.02 (90)
Glycine	2.89	2.90 (100)	2.79 (96)	2.88 (99)	2.97 (102)	2.82 (97)	2.48 (86)
Alanine	2.08	2.05 (100)	2.26 (110)	2.13 (104)	1.97 (96)	2.05 (100)	1.74 (85)
Cystine	0.44	0.41 (100)	0.38 (93)	0.49 (120)	0.42 (102)	0.57 (139)	0.37 (90)
Valine	2.19	2.22 (100)	2.10 (95)	2.22 (100)	2.05 (92)	2.19 (99)	1.89 (85)
Methionine	0.52	0.58 (100)	0.58 (100)	0.69 (119)	0.55 (95)	0.49 (84)	0.42 (72)
Isoleucine	1.61	1.64 (100)	1.57 (96)	1.67 (102)	1.55 (95)	1.61 (98)	1.42 (87)
Leucine	3.18	3.23 (100)	3.14 (97)	3.22 (100)	3.05 (94)	3.12 (97)	2.81 (87)
Tyrosine	0.88	0.96 (100)	0.71 (74)	1.01 (105)	0.87 (91)	0.88 (92)	0.81 (84)
Phenylalanine	1.67	1.75 (100)	1.75 (100)	1.84 (105)	1.79 (102)	1.68 (96)	1.49 (85)

Numbers in parentheses are percentages of initial contents.

Fig. 5. Starch Gel Electrophoretic Patterns of Gluten from Somen at Different Stages of Storage.

A : before storage, B : 8 months storage (after the 1st Yaku), C : 20 months storage (after the 2nd Yaku).

Buffer : aluminium lactate, pH 3.1, containing 3M urea.

はグルテンタンパク質の荷電基に化学変化を生じたり、分子間の重合が起こったりしていることが考えられる。

5. 素麺の性状変化

a. 生麺およびゆで麺の吸水率：素麺を1夜冷水に浸して、生麺の吸水率を今見らの方法⁽⁶⁾により測定した。また2.5分間ゆでて、ゆで麺の吸水率を同様に測定した。結果はFig. 6に示したごとく、生麺の吸水率は1回目の厄にかけて減少した。ゆで麺の吸水率はばらつきが大きい、やはり貯蔵期間が長くなると減少する傾向

Fig. 6. Changes of Water Absorption during Storage of Tenobe-somen.

○—○ boiled for 2.5 min, ●—● soaked in water without heating.

であった。

b. テクスチュロメーターによるゆで麺のかたさと凝集性の測定：2分、3分、4分ゆでた麺をテクスチュロメーターにかけ、かたさと凝集性を測定した。その結果をTable VIIに示す。統計的処理により、危険率5%以内における有意差を検定すると、かたさは製麺直後と厄前では有意差はなく、第1回目の厄を越えた時点で、いずれのゆで時間でも有意差が生じた。その場合、ゆで時間が短いとき有意差が大である傾向がみられた。そしてその後の貯蔵では、かたさに変化がなかった。

凝集性は1回目の厄で、2分間ゆでたものについて有

Table VII. Hardness and Cohesiveness of Boiled Somen at Different Stages of Storage

Boiling time	Storage period (month)				
	0	4	8	15	20
Hardness					
2 min	2.72 ± 0.40	2.77 ± 0.17	3.81 ± 0.54	3.73 ± 0.64	4.14 ± 0.41
3	2.76 ± 0.55	2.58 ± 0.34	3.39 ± 0.50	3.31 ± 0.53	3.55 ± 0.71
4	2.60 ± 0.49	2.38 ± 0.36	3.26 ± 0.71	3.24 ± 0.54	3.25 ± 0.54
Cohesiveness					
2 min	0.66 ± 0.06	0.70 ± 0.05	0.56 ± 0.07	0.64 ± 0.04	0.53 ± 0.05
3	0.60 ± 0.19	0.67 ± 0.04	0.62 ± 0.12	0.59 ± 0.08	0.51 ± 0.09
4	0.71 ± 0.06	0.71 ± 0.05	0.67 ± 0.08	0.64 ± 0.05	0.39 ± 0.10

意差のある減少が認められた。しかし 3 分, 4 分ゆでた麵には有意差がみられなかった。そして 2 回目の厄を越えて初めて, いずれのゆで時間でも凝集性が減少して有意差が大となった。この凝集性の減少は, 歯切れがよく

Fig. 7. Farinograms of Powdered Tenobesomen at Different Stages of Storage.

Water was added to the powders in 52% on 14% moisture base.

なることと対応するものと思われる。

c. 素麵粉末のファリノグラムによる測定：素麵粉末に対して水の量を一定にして, ファリノグラムにかけた結果を Fig. 7 に示した。貯蔵 8 カ月および 15 カ月目では, ファリノグラムの初期のコンシステンシイが低く, 混ねつが進んでから上昇する傾向がみられた。これは, グルテンの吸水に時間がかかることを示している。第 2 回目の厄を越えた時点では吸水が非常に悪くなったために, 図のようなコンシステンシイの弱いファリノグラムとなった。

d. 顕微鏡観察：生麵およびゆで麵の凍結切片を作成して, 顕微鏡観察を行なった。生麵の場合は, 貯蔵によるデンプン粒の変化は認められなかった。Fig. 8 は 1 回目の厄の厄前, 厄中, 厄後におけるゆで麵の顕微鏡写真であるが, 厄を越す間にデンプン粒の膨潤が抑制されていくことを示している。

6. 補足実験

a. 貯蔵時の湿度と素麵の油の酸化状態との関係：素麵を一方は 6°C, 相対湿度 0% に 1 カ月間保つことにより脱水した後 60°C, 相対湿度 0% に 3 週間貯蔵した。他方は, ビニール袋に入れて冷蔵庫に 1 カ月保存後 60°C, RH 83% に 3 週間貯蔵した。これらの素麵についてエーテル抽出油の脂肪酸組成の変化から, 不飽和脂肪酸の減少量を調べた。Table VIII は, パルミチン酸は変化し

Fig. 8. Micrographs of Boiled Somen.

A: before storage, B: 7 months storage (in Yaku),
C: 11 months storage (after Yaku).
Somen was boiled for 3 min.

Table VIII. Comparison of Fatty Acid Composition of Somen Stored at RH 83% and RH 0%

	Before storage	After storage	
		60°C RH 83%	60°C RH 0%
Palmitic acid	20.4%	20.4%	20.4%
Stearic acid	2.6	2.6	2.7
Oleic acid	22.4	23.2	13.0
Linoleic acid	53.1	56.4	2.5
Linolenic acid	1.5	1.3	0

The temperature of storage was 60°C.

The content of fatty acids after storage were calculated by assuming the content of palmitic acid 20.4%.

ないと考えて、パルミチン酸に対する比率により貯蔵後の各脂肪酸量を計算した結果である。RH 0% の場合はリノレン酸は 100%, リノール酸は 95%, オレイン酸は 40% が酸化されて消失したが, RH 83% に貯蔵した素麺は, 不飽和脂肪酸の減少がみられなかった。この結果は, 素麺中の油の酸化防止に水分が重要な役割をしていることを示している。

b. 素麺の褐変: 素麺は厄を越えると, わずかではあるが色が変わる。そこでこの褐変の原因を調べる目的で, 次のような実験を行なった。すなわち素麺を粉末としたもの (A), それをエーテル脱脂したもの (B) およびクロロホルム・メタノール脱脂したもの (C) を 60°C, RH 96% に 3 週間貯蔵して褐変の度合を比較した。その結果, 脱脂していない (A) が最も褐変が著しかったが, クロロホルム・メタノール脱脂したものでも, やはり褐変を生じた。この結果から, 褐変の原因として第一に脂質があげられるが, 脂質以外に糖質の関与も考えなければならない。とくに素麺の貯蔵条件下では, 脂質の酸化が抑制されていることを考えると, 素麺中では糖質による褐変が主体となっていることも考えられる。なお, 褐変した素麺と褐変しないものと同じ環境に放置しておいたところ, 褐変した素麺の方がかびが生じにくいことが観察された。褐変物質が抗微生物作用を有することは, 桑原らによって報告⁽⁶⁾されている。

考 察

本研究の結果, 手延素麺の脂質は貯蔵中酸化に対してきわめて安定であることが示された。このことは過酸化価, カルボニル価, ヨウ素価の測定結果だけでなく, 脂肪酸組成においてもリノール酸, リノレン酸の含有率

が 1 年以上の長期にわたって全く減少しないことに示されている。従って手延素麺中には, 強力な抗酸化機構が働いているといわねばならない。この抗酸化機構がなにに基づくものであるかは, 今後の研究に待たねばならないが, 前述のモデル実験が示すように, この抗酸化作用には水分の存在が重要な寄与をなしており, 脂質層ではなくタンパク質および糖質層に属する物質が, 抗酸化に関与していることを示している。このような物質として多量に存在するタンパク質のほか, proteolysis の進行によって生じるアミノ酸, ペプチドも微量ではあるが有力な作用源となる可能性がある。2 回目の厄で抗酸化性が衰えた原因は, あるいはこのアミノ酸, ペプチドの供給が, タンパク質分解酵素の失活によりとだえたことにあるかもしれない。グルテンタンパク質やアミノ酸の抗酸化性については前報⁽¹⁾にも示したように, 主としてこれらの窒素化合物が褐変物質を生成することにより, 抗酸化性を発揮すると考えられる。従って, 褐変物質の生成に関与すると考えられる還元糖も, 抗酸化の原因物質として考慮に入れなければならない。上述のように, 脂質の酸化は抑制されていた。それにもかかわらず, 貯蔵中にエーテルならびに水飽和ブタノールで抽出される脂質の量が, とともに減少していくことが認められた。同様なことは小麦粉の場合でも認められており, 高湿に貯蔵すると脂質量とくに遊離脂質量が減少することが報告されている⁽⁷⁾。素麺中の抽出可能な脂質の減少の原因は現在全く不明であるが, 本報の実験結果に認められた抽出油のリノール酸含量が, 貯蔵期間中にいくぶん増加する事実を考慮に入れると, リノール酸含量の低い綿実油が, 小麦粉の脂質にいくぶん優先して抽出不能となることが考えられる。

脂質の酸化が抑制されている間は, タンパク質の変化も微少であった。このことは 0.1M 酢酸に対する溶解性, デンブングル電気泳動およびアミノ酸分析の結果に著しい変化があらわれなかったことに示されている。しかし, この間においてタンパク質の変化は全くおさえられていたというわけではない。このことは, 湿グルテンの性状変化や生麺の吸水率の低下にあらわれており, タンパク質自身または, これをとりまく環境になんらかの変化があったことを示している。このような変化の原因としては, やはりまず脂質や糖質の変化に関連したタンパク質の化学的变化を考えなければならない。脂質の酸化は, 前述のとおり抑制されているが, この場合タンパ

ク質が抗酸化剤の役割を果たしているとする、抗酸化反応に関与した分だけは少なくともタンパク質に変化が起こるわけで、この種の微少な変化がタンパク質の性状を変えることが考えられる。また、酸価の上昇にみられる脂肪酸の遊離も、タンパク質の状態に影響を与える可能性がある。グルテンタンパク質は等電点が高く⁽⁸⁻¹⁰⁾、素麺中では正に帯電していて負荷電をもった脂肪酸と結合すると、荷電をうち消されて凝集を促進されることになる。

2 回目の厄を越して脂質の酸化が進行し始めると、タンパク質の変化は急に顕著になり、溶解性、電気泳動図、アミノ酸分析のすべてに変化が認められるようになった。このように貯蔵中における素麺のタンパク質の変化は、脂質の酸化が抑制されている期間における緩徐な変化と酸化が進行を開始した時期における顕著な変化の2段階にわけて考えるのが適当と思われる。前報において報告した市販手延素麺の分析結果によると、いずれもある程度の酸化の進行が認められるので、手延素麺の完成には酸化に伴ったタンパク質の変化も、重要な寄与をしていることが考えられる。

次にこれらのタンパク質の変化と、ゆで麺の性状との関係について考察すると、次のようである。顕微鏡観察の結果によると、ゆで麺のデンプン粒の膨潤は厄を越すことによって低下している。テクスチュロメーターにあらわれるゆで麺のかたさの増加は、このようなデンプン粒の膨潤性の低下によるものであると考えられる。デンプン粒の膨潤性の低下は、貯蔵中にデンプン自身になんらかの変化が起こったためということも考えられるが、またデンプン粒をとりまくタンパク質層の膨潤性が低下し、そのかたさを増すためにデンプン粒の膨潤がおさえられたとも考えられる。一方、2 回目の厄を越すときに、タンパク質は脂質の酸化の影響を受けて著しく変化した。テクスチュロメーターにおける凝集性の減少は、ちょうどこのときに起こっている。従って凝集性の減少には、このようなタンパク質の変化が関係していることが考えられる。

以上、要するに素麺貯蔵中にタンパク質は確かに変化を受けており、その変化の一部は脂質の酸化に関連した変化であるが、これらのタンパク質の変化の詳細およびタンパク質の変化と素麺の物理性との関係については、今後の解明に待つところが多い。

要 約

(1) 製造中における手延素麺の水分含量は、梅雨期の“厄”において上昇して、15% 以上となった。

(2) エーテルおよび水飽和ブタノールで抽出される脂質の量は、ともに貯蔵中に減少した。

(3) 過酸化価、カルボニル価は製麺時に上昇し、貯蔵中は 15 カ月間あまり変化せず、ヨウ素価、リノール酸の比率がやや増加する傾向がみられた。このように、素麺の脂質は酸化に対して安定であった。一方厄中の変化として、酸価の上昇がみられた。

(4) タンパク質の溶解性はほとんど変化せず、2 回目の厄を越えた時点でやや減少した。アンモニア、アマイド窒素もほとんど変化はみられなかったが、1 回目の厄で 10% TCA 可溶の窒素量の増加がみられた。そして遊離のアミノ酸も、1 回目の厄で増加した。しかし油の酸化の始まる 2 回目の厄には、遊離のアミノ酸の減少がみられた。総アミノ酸には貯蔵中顕著な変化はみられなかったが、2 回目の厄後すべてのアミノ酸がやや減少した。また 2 回目の厄後、グルテンのデンプンゲル電気泳動図に変化が認められた。

(5) 素麺からとれる湿グルテンの性状が貯蔵中に変化し、生麺およびゆで麺の吸水率が低下した。

(6) テクスチュロメーターによる測定では、ゆで麺のかたさが 1 回目の厄を越すことによって増加した。一方、凝集性は 2 回目の厄を越して初めて有意差のある低下が認められた。また粉末のファリノグラムも、貯蔵期間とともに変化した。

ゆで麺の顕微鏡観察では、厄を越えた素麺はデンプン粒の膨潤が抑制されていることが観察された。

本研究を行なうに当たり、種々ご示唆いただいた京都大学食糧科学研究所松下雪郎教授、ならびに実験にご協力いただいた兵庫県手延素麺協同組合および日清製粉中央研究所に深謝いたします。

- (1) 新原立子, 桜井芳人: 食品工誌, 17, 402(1970).
- (2) 熊沢 恒, 大山 保: 油化学, 14, 15 (1965).
- (3) S. Homma, N. Suzuki, H. Kato and M. Fujimaki: *Agr. Biol. Chem.*, 34, 523 (1970).
- (4) A. Zirlin and M. Karel: *J. Food Sci.*, 34, 160 (1969).

- (5) 今見 正, 糟谷胤一: 農産加技研誌, **1**, 241 (1954).
 - (6) 桑原聰子, 清水 潮, 矢島瑞夫: 農化, **46**, 89 (1972).
 - (7) Y. Pomeranz, R. D. Daftary, M. D. Shogren, R. C. Hoseney and K. F. Finney: *J. Agr. Food Chem.*, **16**, 92 (1968).
 - (8) Y. V. Wu and R. J. Dimler: *Arch. Biochem. Biophys.*, **102**, 230 (1963).
 - (9) T. Mita and D. Yonezawa: *Agr. Biol. Chem.*, **35**, 1792 (1971),
 - (10) 金沢宏和: 未発表.
-