干し椎茸の水もどしと加熱調理における 遊離アミノ酸の挙動について

佐々木弘子*・中村尚子**・青柳康夫**・菅原龍幸*

The Changes of Free Amino Acids during Rehydration of Dried Shiitake Mushrooms

Hiroko SASAKI*, Naoko NAKAMURA**, Yasuo AOYAGI** and Tatsuyuki SUGAHARA*

* Kagawa Nutrition College, 3-9-21, Chiyoda, Sakado-shi, Saitama 350-02

** Kagawa Nutrition Junior College, 3-24-3, Komagome, Toshima-ku, Tokyo 170

The changes of protein, amino nitrogen and free amino acids during rehydration and cooking process of dried Shiitake mushroom [*Lentinus edodes* (Berk) Sing.], were investigated. As the soaking proceed, protein content was decreased and amino nitrogen was increased. All free protein-amino acids were increased in soaking and the rate of increasing was raised by rising soak temperature. On the contrary, free non-protein amino acids were almost unchanged. These facts suggested proteinase action in the soaking process. In cooking process after soaking both free protein and non-protein amino acid were almost unchanged. Amount of lentinic acid, the precursor of Shiitake aloma lentionine, were decreased both in soaking and cooking process. From these results, the taste and odor of cooked dried Shiitake mushrooms were discussed.

(Received Mar. 17, 1987)

我が国において干し椎茸はキノコ類の加工品の中では生産量が多く嗜好性の高い保存食品である。そのため干し椎茸の呈味成分については多くの研究^{1)~6)}がなされている。著者らにおいても5'-ヌクレオチド⁷⁾、遊離アミノ酸、低分子ペプチド⁸⁾⁹⁾、糖および糖アルコール、有機酸¹⁰⁾について分析し、報告してきた。

しかし干し椎茸を調理上利用するにあたっては水もどしという過程が必要であるが、水もどしは経験的に行われていることが多く、合理的な方法は見いだされていないようである。そこで著者らはこの水もどしが干し椎茸の利用上、重要な意味があるものと考え、まず水もどしの要件である浸漬水の温度と浸漬時間が吸水速度、褐変、5'-GMPの消長におよぼす影響について検討し報告した¹¹⁾。

それによると干し椎茸の水もどしに要する時間は水温

が高くなるほど、短くなる傾向があるが、高温になると吸収量の減少や、もどし汁の褐変が進行することが観察された。

また水もどしによりRNA量は経時的に減少するが、5'-GMP量は低含量であり変化はみられなかった。5'-GMP量の増加は加熱調理時に起こり、この時RNA量は著しく減少する。

これらの結果から5'-GMPの生成量から見た干し椎茸の水もどし条件は低温で必要最小限の浸漬が良いと考察した。

しかし干し椎茸の味には他の多くの成分の関与が考えられ、特に遊離アミノ酸はそのうちでも重要な要素であると考えられる。そこで著者らはまず遊離アミノ酸量に対して水もどしが影響を与えるか否か、予備実験としてホルモール法によりアミノ態窒素量の消長を検討したと

* 女子栄養大学 (〒350-02 埼玉県坂戸市千代田 3-9-21)

** 女子栄養短期大学 (〒170 東京都豊島区駒込 3-24-3)

ころ、かなりの変化が認められたので今回はこれについてさらに検討を加え、若干の知見を得たので報告する。

実験方法

1. 試料

実験に用いた干し椎茸は1985年春子の宮崎県産の上どんこ、上香信の2銘柄である。この干し椎茸は40℃～60℃まで1時間あるいは2時間に1℃または2℃ずつ温度をあげて10時間から15時間乾燥して製造されたものである。各試料は個体差をなくすために各々1kgを菌傘と菌柄に分け、菌傘だけを4切片に切り、良く混合し実験に供した。

2. 水もどしおよび加熱の方法

水もどしは20倍量の水を用い浸漬温度は5℃、25℃、40℃、浸漬時間は1、3、5、15、25時間とした。

加熱調理は予め水もどしに用いたと等量の蒸留水を5分間で沸騰するように温度設定したドライブロックバスで行い、水もどした試料をそのままどし汁ごと加熱し、沸騰後引き続き5分間加熱を続けた。

3. 窒素の定量

(1) 総窒素量

試料は常法により分解し、三菱化成 KN-03 型窒素蒸留装置により定量した。

(2) タンパク態窒素量

試料はトリクロル酢酸沈殿法¹²⁾により前処理を行った。すなわち25℃で水もどし後の試料に2.5% TCAになるように12% TCAを加え、ホモジナイズ後、濾過し、残渣を2.5% TCAで洗浄して試料とした。

(3) アミノ態窒素量

水もどししない干し椎茸は試料に70%エタノールを加え、一方水もどし後の試料は70%になるようにエタノールを加え、ホモジナイズし遠心分離により上澄をとり抽出液を得た。抽出残渣は更に2回70%エタノールにより抽出した。上澄を合わせて40%で減圧濃縮し、エーテルで脱脂後、蒸留水にて定容し試料溶液とした。この試料溶液についてホルモール滴定法¹³⁾によりアミノ態窒素量を測定した。

(4) 遊離アミノ酸量および総アミノ酸量

水もどししない干し椎茸の遊離アミノ酸量は既報¹⁴⁾の方法によって定量した。

水もどし後の試料およびそれを加熱調理したものの遊離アミノ酸はアミノ態窒素量と同様に抽出し、pH2.2クエン酸リチウム緩衝液で定容したものを分析に供した。アミノ酸分析は日立835型高速アミノ酸分析計を用い、

生体分析法により非タンパク性アミノ酸11種類およびレンチニン酸を含む遊離アミノ酸32種類を分析した。レンチニン酸の定量は著者らが単離したもの^{8) 9)}を標準品とした。

実験結果

1. 水もどしにおける遊離アミノ酸

干し椎茸を浸漬水温25℃で水もどした時の遊離アミノ酸量の消長をFig. 1に示した。干し椎茸のタンパク態窒素量は総窒素量の74%を示しており、25℃で水もどしを行うと徐々に減少していき25時間後には40%になった。

またアミノ態窒素量は水もどしによって増加し、浸漬時間が長くなると、より多くの増加がみられ25℃25時間水もどしたものは水もどし前の2.8倍量に達した。これらのことは水もどしというプロセスが遊離アミノ酸量にかなり影響することを示唆している。そこで水もどし過程における遊離アミノ酸量の挙動を干し椎茸の主要な銘柄である上どんこと上香信について検討した。

Fig. 2には上どんこの主な遊離アミノ酸であるアスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、アラニン、フェ

Fig. 1 Effect of soaking on protein nitrogen content and amino nitrogen content

Dried shiitake: Jyōkōshin, soaked at 25°C

★: Crude protein content

■: Protein nitrogen content

▲: Amino nitrogen content

ニルアラニン、イソロイシンの消長について示した。また上香信については Fig. 3 のような結果であった。上どんこ、上香信ともに同じ傾向を示しており、タンパク性アミノ酸類は水もどしにより増加し、浸漬水温が 5°C の場合はゆるやかであるが、25°C、40°C と水温が高くなると増加の割合が高くなる傾向を示した。また一定温

度では浸漬時間が長くなるほど増加していた。この傾向は図に示した主なアミノ酸以外のバリン、メチオニン、ロイシン、アルギニンなどでも認められた。

総タンパク性アミノ酸量に対する遊離型タンパク性アミノ酸量の比は水もどし前では平均して 12% であったが 40°C 25 時間水もどし後には 46% にも達した。特に

Fig. 2 Effect of soaking on free protein amino acid content of dried Shiitake (Jyōdonko)

- ★ : Not soaked
- : Soaked at 5°C
- ▲ : Soaked at 25°C
- : Soaked at 40°C

Total : Hydrolyzed in 6 N HCl at 110°C for 24 h

グルタミン酸では水もどし前は約 20% が遊離型であったが、40℃ 25 時間の水もどし後では 50% 近くまで遊離しており、アラニンにおいても水もどし前は約 10% が遊離型であったが、40℃ 25 時間水もどした場合は約 60% が遊離型となっていた。またイソロイシン、フェニルアラニンでも水もどし前は 2~3% が遊離型である

が、40℃ 25 時間水もどし後は 60~70% が遊離型であった。

Fig. 4 には上どんこと上香信の非タンパク性アミノ酸である β -アラニンとオルニチンの水もどしによる挙動を示した。非タンパク性アミノ酸は水もどしによる影響は少ないようであり、大きな変化は見られなかった。

Fig. 3 Effect of soaking on free protein amino acid content on dried Shiitake (Jyōkōshin)

- ★ : Not soaked
- : Soaked at 5°C
- ▲ : Soaked at 25°C
- : Soaked at 40°C

Total : Hydrolyzed in 6 N HCl at 110°C for 24 h

これらのほかシスタチオン、 γ -アミノ酪酸なども同様であった。

Fig. 5 にレンチニン酸の消長を示した。レンチニン

Fig. 5 Effect of soaking on Lentic acid content of dried Shiitake

- ★ : Not soaked
- : Soaked at 5°C
- ▲ : Soaked at 25°C
- : Soaked at 40°C

酸は水もどし中に減少しており、上どんの場合浸漬水温 5°C の水もどしでは 5 時間まではあまり変化はみられないが、それ以後減少していた。25°C、40°C では水もどし 1 時間で減少しており、3 時間になるとほとんど消失していた。上香信のおいても同じ傾向であるが、レンチニン酸の減少割合は比較的ゆるやかであった。

2. 加熱調理後の遊離アミノ酸

加熱調理による影響をみるために各浸漬水温、各浸漬時間の水もどし後加熱調理した試料の遊離アミノ酸量を測定した。水もどし後の遊離アミノ酸量を 100 とし、各々の加熱調理後の遊離アミノ酸量の比率を 5°C、25°C、40°C の各浸漬水温ごとに平均したものが Fig. 6 である。

これによるとグルタミン酸、グリシンなどのタンパク性アミノ酸については加熱調理による増減はあまりみられないようである。β-アラニン、オルニチンなどの非タンパク性アミノ酸は加熱調理によってほとんど変わらないか、わずかに減少しているような傾向がみられた。

レンチニン酸は加熱調理により減少しており、浸漬水温が低いほど、減少割合は高くなっていた (Fig. 7)。

Fig. 4 Effect of soaking on free non-protein amino acid content of dried Shiitake

- ★ : Not soaked
- : Soaked at 5°C
- ▲ : Soaked at 25°C
- : Soaked at 40°C

Total : Hydrolyzed in 6 N HCl at 110°C for 24 h

考 察

干し椎茸を浸漬水温 25℃ で水もどしを行うと 25 時間後には、タンパク態窒素は水もどし前の 40% に減少していた。また減少分の 60% がアミノ態窒素量として回収された。

個々の遊離アミノ酸の挙動を検討したところ、タンパク性アミノ酸は水もどし時間が長くなるほど、水もどし温度が高くなるほど遊離型が増加し、非タンパク性アミノ酸にはほとんど変化が見られない。このことは水もどし中にタンパク質が分解され、遊離アミノ酸になることを示しており、干し椎茸中のプロテアーゼが遊離アミノ酸の増加に関与していることを推察させた。

寺下ら^{15)~18)}はシイタケのプロテアーゼ系について検討しており、静置培養液、栄養菌糸、子実体から酸性プロテアーゼ、また栄養菌糸、子実体から金属プロテアーゼをみだしている。子実体には至適 pH 3.1~5.7 および至適 pH 7.0~7.5 の二つのプロテアーゼ¹⁸⁾の存在が報告されている。

一般に干し椎茸は 40℃ から 60℃ まで 1 時間あるいは

2 時間に 1℃ または 2℃ ずつ温度をあげて、10 時間から 15 時間乾燥して製造される¹⁹⁾が、これらの酸性プロテアーゼあるいは金属プロテアーゼの一方または双方の活性が乾燥後も残存し、水もどし中に作用していると考えると理解しやすい。しかしこれらの両酵素は至適温度は 50℃ であるが、熱に対して不安定であると報告されており、干し椎茸の示すプロテアーゼ活性がこれらの酵素とどのように関係しているかは検討の必要がある。

干し椎茸の特有の香り成分であるレンチオニンの前駆物質であるレンチニン酸は安本・岩見ら^{20)~25)}の一連の研究において γ -グルタミルトランスフェラーゼと C-S リアーゼにより分解され、レンチオニンを生成することが知られている。今回の実験でも水もどし中にレンチニン酸は経時的に減少し、40℃ 以下の水もどしでは水温が高いほど減少の割合が高くなっており、レンチオニン生成系が活発に作動していることが示された。

Ito ら²⁶⁾は干し椎茸の水もどし中のレンチオニンの生成における最適条件は pH 7~9 で至適温度は 50~60℃ であるとしている。また pH 7~9 の間でレンチオニンの生成量は 1~2 時間で最大になり、以後徐々に減少

Fig. 6 Ratio of amino acid contents of soaked dried Shiitake before and after cooking

Values were average and S.D of Jyōdonko and Jyōkōshin soaked for 1, 3, 5, 15, 25 h respectively.

- : Soaked at 5°C
- ▲ : Soaked at 25°C
- : Soaked at 40°C

Fig. 7 Ratio of Lentinic acid contents of soaked dried Shiitake before and after cooking

Values were average and S.D. of Jyōdonko and Jyōkōshin soaked for 1, 3, 5, 15, 25 h, respectively.

- : Soaked at 5°C
- ▲ : Soaked at 25°C
- : Soaked at 40°C

すると報告している。このようなレンチオニン量の消長は吸水過程、レンチニン酸よりの酵素的生成およびレンチオニンの分解という三つの要素が組み合わさった結果であろうと考えられる。

加熱調理によってタンパク性アミノ酸はあまり変化はみられなかったが、これは加熱調理中に酵素的に生成したアミノ酸と、アミノ酸がアミノ・カルボニル反応などより減少することが互いに相殺しているためとも考えられ、なお検討の余地がある。一方、非タンパク性アミノ酸は酵素的に生成されないため、わずかに減少しているような傾向が認められた。

レンチニン酸は加熱調理により減少することが観察されたが、これは加熱による水温上昇過程での酵素系の作用に大部分が起因するものと推定される。また水もどし温度の高い試料でのレンチニン酸の減少割合が低いのはこれらが水もどしで大部分のレンチニン酸が失われた後の加熱であったため、基質濃度が希薄になったためと考えられる。

一般的な干し椎茸の煮物では数 10 分以上煮ることが行われるが、この場合加熱初期に酵素的に生成したレンチオニンはほとんどが揮散や分解^{27) 28)}により失われ、また酵素も失活するものと考えられる。干し椎茸の調理

の場合多少なりとも椎茸特有のレンチオニンの香りがあることが望ましいと考えられるが、著者らがレンチニン酸水溶液を加熱した実験²⁹⁾では $0.03 \mu\text{mol/ml}$ という低濃度のものからでも椎茸特有の香りが感じられ、レンチオニンが非酵素的に生成されている可能性が考えられた。この事実を含め干し椎茸の調理時の香りの問題についてはなお検討が必要であると考えられる。

干し椎茸を長時間水もどし後煮たものには弱い苦みが感知され、それが嗜好性を低下させる一因と考えられる³⁰⁾。著者らはその原因が水もどし中に増加する疎水性アミノ酸によるものと推定しているが、これについても今後官能検査を含め検討する予定である。

要 約

干し椎茸の水もどし加熱調理において、浸漬水温と浸漬時間におよぼす影響について検討し、次のような結果を得た。

- (1) 干し椎茸を 25°C で水もどしを行うと、浸漬時間が長くなるに従い、タンパク態窒素量は減少し、一方、アミノ態窒素量は増加していた。
- (2) 遊離型のタンパク性アミノ酸は水もどしにより増加し、増加量は浸漬水温が高いほど、また浸漬時間が長いほど多かった。
- (3) 遊離非タンパク性アミノ酸は水もどしによる増減はみられないようである。
- (4) 水もどし後の加熱調理では遊離アミノ酸量の変化は殆ど見られなかった。
- (5) レンチニン酸は水もどしおよび加熱調理によっても減少した。

最後に本実験で使用した干し椎茸は全国椎茸協同組合連合会の御厚意により恵与されたものであり、ここに深甚なる謝意を表します。

文 献

- 1) 中島宣郎・市川恒平・鎌田政喜・藤田栄一郎：農化, 35, 797 (1961).
- 2) 毛利威徳・橋田 度・志賀岩雄・寺本四郎：醸工, 42, 434 (1964).
- 3) 毛利威徳・橋田 度・志賀岩雄・寺本四郎：醸工, 43, 335 (1965).
- 4) 山本喜男・遠藤金次・門脇蓉子・上村隆子・高山直子：家政誌, 18, 388 (1967).
- 5) 門脇蓉子・鄭秀麗・尾藤温子・遠藤金次・山本喜男：家政誌, 20, 86 (1969).

- 6) 別所 秀子・池田 安：栄養と食糧, **24**, 396 (1971).
- 7) 菅原龍幸・新井静子・青柳康夫・国崎直道：栄養と食糧, **28**, 477 (1975).
- 8) 青柳康夫・佐々木弘子・菅原龍幸：農化, **54**, 253 (1980).
- 9) 青柳康夫：女子栄養大学紀要, **14**, 111 (1983).
- 10) 吉田 博・菅原龍幸・林 淳三：日食工誌, **26**, 357 (1979).
- 11) 青柳康夫・菅原龍幸：日食工誌, **33**, 244 (1986).
- 12) 小原哲二郎監修：改訂食品分析ハンドブック（建帛社，東京），p. 44 (1982).
- 13) 小原哲二郎監修：改訂食品分析ハンドブック（建帛社，東京），p. 51 (1982).
- 14) 佐藤恵里・青柳康夫・菅原龍幸：日食工誌, **32**, 509 (1985).
- 15) TERASITA, T., OKADA, K., KÖNO, M. and MURAO, S.: *Agric. Biol. Chem.*, **45**, 1937 (1981).
- 16) TERASITA, T., OKADA, K., KÖNO, M. and MURANO, S.: *Agric. Biol. Chem.*, **45**, 1929 (1981).
- 17) TERASITA, T., OKADA, K., KÖNO, M. and MURANO, S.: *Agric. Biol. Chem.*, **48**, 2639 (1984).
- 18) TERASITA, T., OKADA, K., KÖNO, M. and MURANO, S.: *Agric. Biol. Chem.*, **49**, 2293 (1985).
- 19) 農耕と園芸：図解キノコの栽培百科（誠文堂新光社）.
- 20) YASUMOTO, K., IWAMI, K. and MITSUDA, H.: *Agric. Biol. Chem.*, **35**, 2059 (1971).
- 21) YASUMOTO, K., IWAMI, K. and MITSUDA, H.: *Agric. Biol. Chem.*, **35**, 2070 (1971).
- 22) IWAMI, K., YASUMOTO, K., NAKAMURA, H. and MITSUDA, H.: *Agric. Biol. Chem.*, **39**, 1933 (1975).
- 23) YASUMOTO, K., IWAMI, K., YONEZAWA, T. and MITSUDA, H.: *Phytochem.* **16**, 1351 (1977).
- 24) 岩見公和：農化, **51**, R 39 (1977).
- 25) 岩見公和：化学と生物, **16**, 361 (1978).
- 26) ITO, Y., TOYODA, M., SUZUKI, H. and IWAIDA, M.: *J. Food Sci.*, **43**, 1287 (1978).
- 27) WADA, S. NAKATANI, H. and MORITA, K.: *J. Food Sci.*, **32**, 559 (1967).
- 28) 和田正三・中谷弘美・富志縄昭平・木村 博・芳谷道男：栄養と食糧, **20**, 355 (1968).
- 29) 佐々木弘子ら：未発表.
- 30) 佐々木弘子・青柳康夫・菅原龍幸：昭和60年度日本調理科学総会研究発表要旨集（東京）p. 44 (1985).

(昭和62年3月17日受理)

新 刊 紹 介

Changing Food Technology

M. KROGER and R. SHAPIRO 編

1985年10月6～9日に米国ランカスターで開催された第4回 Eastan Food Science & Technology Conference で発表された論文のなかから、主要なものを集めた書物である。内容は次のとおりである。

1. 品質管理の工程自動化
技術の複合化による工程自動化
オンラインセンサーの要求
自動化に当たっての問題点など
2. 技術の装置化と新製品
新製品の栄養評価
量販店向け製品の新技术

新製品・新技术について予想される
政府の規制など

3. 未来の加工・包装技術
膜処理
食品照射
微粉碎
包装など

15.2 × 22.8 cm, 178 ページ

78 スイスフラン

Technomic Publishing AG, Elisabethenstrasse, 15, CH-4051 Basel, Switzerland