

ウド調理における水さらしと酵素的褐変について

Relations between Enzymatic Browning Reaction
and Soaking Udo (*Aralia Cordata* Thunb.) in
Water before Cooking

黒澤 祝子*
(Shikuko Kurosawa)

Distributions of polyphenolic substances and polyphenoloxidase (P. O.) in Udo was investigated in relation to the browning.

The concentration of polyphenolic substances was higher in the surface than in the internal part, and it was lower in the middle part than in the proximal and in the distal.

The activity of Udo P. O. was higher in the surface part than in the internal part.

By the soaking of Udo in water before cooking, the polyphenol contents and also the browning reaction were decreased, and as to the latter, there were significant sensory differences.

The optimum pH of Udo P. O. was about 8.0 and the optimum temperature was 30°C. As to the substrate specificity, the highest activity was found with chlorogenic acid. This enzyme was not inhibited by NaCl. The browning reaction was inhibited by ascorbic acid.

ウド (学名: *Aralia cordata* THUNB.) はウコギ科に属し、中国をはじめ、沖縄や樺太まで自生しているが、野菜として利用しているのはわが国に限られていた¹⁾。しかし、近年欧米でも利用が始められている^{2,3)}。

古い文献を見ると、ウドはおもに中風や目にきく薬草として用いられていたようである⁴⁾。現在では目で見ると美しさと繊細な風味を重視する日本料理において、春を告げる野菜として、独特の位置をしめている。

ウドの純白の美しさは、そのさわやかな香り、歯ざわりと共に不可欠なものであるが、調理時の扱い方によって褐変する。そこで、この褐変が酸化酵素によるポリフェノール化合物の酸化によることに着目して、褐変を防止するための最善の方法を確立すべく種々検討した。

まず、褐変の原因となるポリフェノールの含量と酸化酵素の活性を部位別に測定した。次に調理の前処理として有効であろうと考えられる水さらしの効果、およびウドポリフェノールオキシダーゼをアセトンパウダーとして調製し、その特性について調べた。また、一般に褐変防止効果があるとされるアスコルビン酸、食塩の効果を検討することにより、ウド調理の際の有効な前処理を考察した。

実験材料および方法

1. 供試材料

ウドは京都市内で購入した市販品を用いた。

2. 試薬

フェノール試薬は市販品 (半井化学 K K 製) を用いた。メタノール、アセトン、クロロゲン酸、その他試薬はいずれも特級品を用いた。

緩衝液は pH 3~8 ではマッキルベイン緩衝液 (以下 M 緩衝液と略す) を pH 9~11 ではセレンゼン緩衝液 (以下 S 緩衝液と略す) を用いた。

3. 官能検査

本学学生および教職員 10 名をパネルとし、ウドの色 (褐変状態) について、2 点比較法により検討した。

4. 全ポリフェノール量の測定法

1) 試料の調製⁵⁾

ウド 10g を手早く細かくきざみ、熱メタノール 40ml 中に入れ、40 分間還流加熱を行ない、後ホモゲナイザーで磨砕 (max, 2 分間) し、ふたたび 80% メタノール 30ml を加えて還流加熱をした。その後吸引ろ過し、少量の 80% メタノールで洗って、ろ液を集めた。これを減圧濃縮し、蒸留水 20ml に溶解したものを被検液とした。

* 同志社女子大学家政学部

2) 全ポリフェノールの定量法

フォーリンデニス法⁵⁾によった。すなわち、検液 5ml にフェノール試薬 (5 倍稀釈) 5ml を加え、3 分後に 10 %炭酸ナトリウム 5ml を加え 1 時間放置し、分光光度計で 700nm の吸光度を測定した。対照には、検液の代わりに蒸留水 5ml を同様に処理したものを用いた。その結果をクロロゲン酸による標準曲線より計算した。

5. ポリフェノールオキシダーゼの活性測定法

1) アセトンパウダー (粗酵素) の調製⁵⁾

ウド 50g に氷冷アセトン (ドライアイス・アセトンで冷却したもの、以下同じ) 250ml を加え、ホモゲナイザーを用いて約 -70°C の下で磨砕した。ここで得られた固型物をろ集し 80%氷冷アセトンを加えて磨砕、ろ別した。この操作を数回くりかえし、ろ液に鉄イオンを反応させても着色しなくなれば、残渣にさらに氷冷無水アセトンを加え磨砕、吸引ろ過し、最後に無水アセトンで洗って真空乾燥して得られた粉末をアセトンパウダー (粗酵素) とした。活性測定に当ってはアセトンパウダーを緩衝液に溶解しろ過して酵素液とした。

2) 活性測定法

中林らの褐変比色法⁵⁾によった。すなわち、基質溶液 5ml に酵素溶液 5ml を加え、30°C で 20 分間振盪後、10%硫酸 1ml を加え、420 nm の吸光度を測定し、酵素活性を判定した。なお、対照には初めから 10%硫酸 1ml を加えた同じ組成のものを用いた。また、基質溶液はクロロゲン酸 1.5×10^{-3} mol を緩衝液 5ml 中に溶解したものをを用いた。

実 験 結 果

1. ウドの部位とポリフェノール含量

ウドの先端部、茎 (中央部)、根もと (下部) の 3 部分ならびに茎の形成層までをかつらむきにした時の皮部と内部から各 10g ずつとり部位別のポリフェノール含有量を調べた。

表 1 に示すとおりウドの茎の部分にはポリフェノール量が少なく、根もとの部分に一番多く、また先端部にも比較的多量含まれていた。通常食用とする茎の部分には 100g あたりポリフェノールが約 75mg 含まれていることがわかった。また、茎の部分では皮部には内部の約 2.5 倍近くのポリフェノールが含まれていた。

2. ウドの部位別酵素活性

調理に主として用いられるウドの茎を皮部と内部とに分け、各々からアセトンパウダーを調製して、各々ウド 1g あたりの酵素活性を測定した。

表 2 に示すとおり皮部は内部の約 2 倍の活性を示した。

表 1. ウドの部位別全ポリフェノール量

部 位	ポリフェノール量* (mg%)
先 端 部	88
茎 (中央部)	75
根もと(下部)	112
茎・皮 部	128
茎・内 部	52

* クロロゲン酸として

表 2. ウドの部位別ポリフェノールオキシダーゼ活性

部 位	酵 素 活 性
茎・皮 部	0.436
茎・内 部	0.241

酵素活性は 420 nm の吸光度/ウド 1g あたりで表示

表 3. 水さらしによる全ポリフェノールの溶出量

水 さ ら し		ポリフェノールの 溶出量* (mg)	溶 出 割 合 (%)
回数(回目)	時間(分)		
1	5 (5)**	2.60	71
2	5 (10)	0.60	16
3	5 (15)	0.22	6
4	15 (30)	0.14	4
5	15 (45)	0.11	3
計		3.67	100

* クロロゲン酸としてさらし水 50ml 中

** () 内は通算時間

3. ウド調理における褐変防止法の検討

1) 水さらしによるポリフェノール溶出量

5 回の水さらしをして溶出してくるポリフェノール量を測定した。

蒸留水 (水温 $20 \pm 1^\circ\text{C}$) 50ml を入れたビーカーを 5 つ用意する。これを a, b, c, d, e とする。

i) ウドの茎内部を 1mm 厚さの輪切りとした試料片 10g をビーカー a に 5 分浸漬した。

ii) a からひきあげた試料を b のビーカーに 5 分浸漬した。

iii) 同様に c に 5 分

iv) d に 15 分

v) e は d と同じ操作をもう一度行なった。

つまり、同一のウドを 5, 5, 5, 15, 15 分の 5 回通算 45 分の水さらしとウドポリフェノールの溶出量を調べた。

水さらしと溶出ポリフェノール量との関係は表 3 に示すとおりである。45 分間に溶出したポリフェノール量の 71% が最初の 5 分に溶出し、2 回目で 87%, 3 回、15 分で 93% が溶出した。

なお、官能検査で試料片の白さを検討したところ、15

ウド調理における水さらしと酵素的褐変について

分以内の水さらしで十分な効果をあげることができると有意に判定された。

2) ウドポリフェノールオキシダーゼの特性

i) 温度の影響 0～70℃にしたM緩衝液(pH8.0)にアセトンパウダーを溶解し、そのろ液を各目的の温度に15分間保ったものを酵素溶液とした。基質クロゲン酸はM緩衝液(pH8.0)に溶解し、酵素溶液と同様に各温度に保持した。上記酵素溶液と基質溶液とで酵素活性を測定した。

図1に示すとおりウドポリフェノールオキシダーゼは30℃において最も強い吸光度を示した。しかし、かなり高い温度においても活性作用があると思われた。

ii) pHの影響 ① 酸化酵素の至適pH……pH3.0～8.0のM緩衝液, pH9.0～11.0のS緩衝液に各々アセトンパウダーを溶かし、ろ過したろ液を酵素液とし、基質溶液はクロゲン酸を各pHの緩衝液に溶解したものをを用いて、30℃における酵素活性を測定した。

図2に示すとおり、pH7.0～8.0において最も褐変度が高かった。

② pHによる酵素の安定性……ウドポリフェノールオキシダーゼの安定性におよぼすpHの影響については、アセトンパウダーを上記同様の各pHの緩衝液に各々溶解したものを30℃に2時間保持し、その後、pHを8.0に調整して酵素活性を調べた。なお、安定性は最高の値の出たpH8.0を100として示した。

表4. pHによる酵素の安定性

pH	酵素の安定性*
3	2.1
4	3.1
5	12.1
6	64.7
7	95.4
8	100.0
9	57.3
10	32.5
11	2.4

* pH8の吸光度を100とした時の値

その結果は表4に示すとおりでpH5以下またはpH9以上で処理すると活性が顕著に低下した。

iii) 基質特異性 クロゲン酸、ピロカテコール、ドーバー、ドーパミン、チロシンの5種のポリフェノールを各々 1.5×10^{-3} molに相当するようにpH8.0, M緩衝液5mlに溶解して基質溶液とし、酵素活性を測定した。

図3に示すとおり、ウドポリフェノールオキシダーゼは、クロゲン酸を基質とした場合、最も褐変度が高かった。

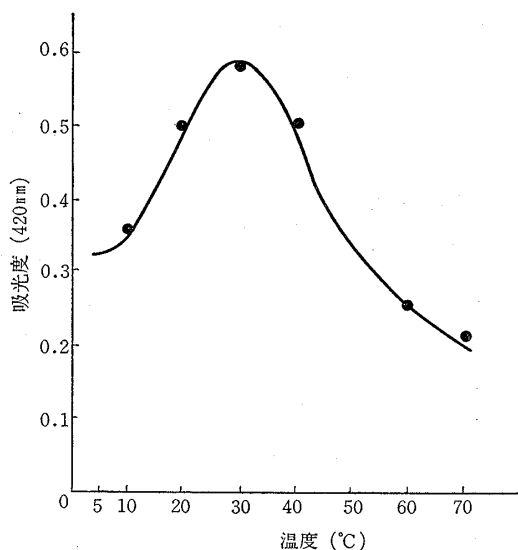


図1. ウドポリフェノールオキシダーゼ活性と温度

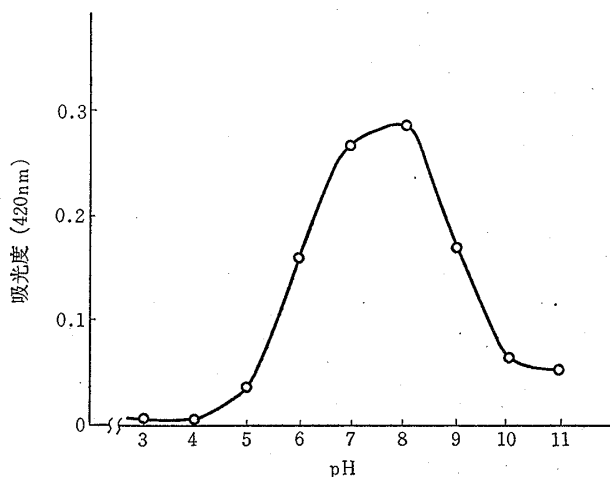


図2. ポリフェノールオキシダーゼ活性とpH

iv) アスコルビン酸の影響 アスコルビン酸を終濃度で0.5～100mg%になるように酵素溶液に加えて、温度20±1℃15分保持後、クロゲン酸を基質として酵素活性を測定した。

図4に示すとおり、アスコルビン酸による褐変防止効果が認められた。

v) 食塩の影響 食塩を終濃度で1～20%含む酵素溶液(pH8.0, M緩衝液)を調製後、前項と同様に酵素活性を測定した。

ウドポリフェノールオキシダーゼにおいては食塩の褐変防止効果は殆んど認められなかった。

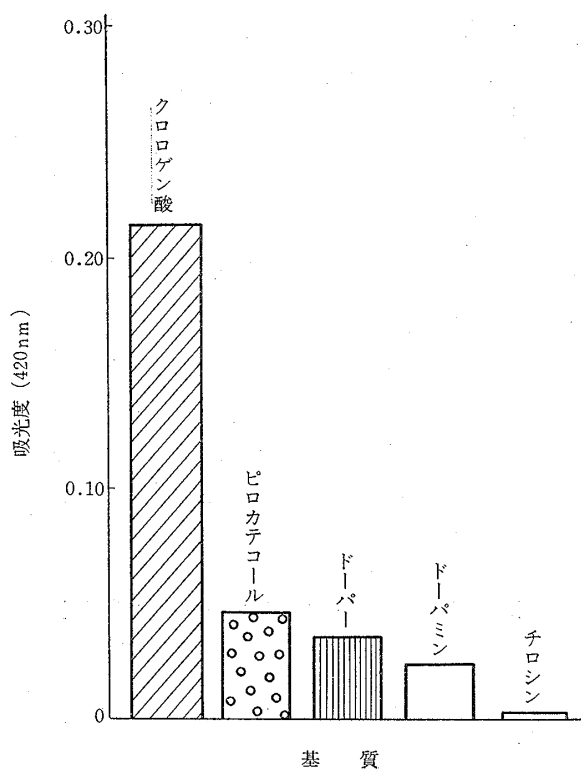


図 3. ポリフェノールオキシダーゼの基質特異性

考 察

今回の実験からウドの皮部は内部に比べて、ポリフェノール含量が高いこと、および酵素活性が強いことから著しい褐変がおこることがわかった。「ウドの皮は大名にむかせろ」というたとえも、ウドの褐変を防止するために、皮を厚くむくという点では、科学的に根拠のあることがわかった。

ウドの実際の調理の時、特に生食の場合、クロロゲン酸が表3のように溶出するので水交換2~3回の水さらしで充分褐変防止の効果が期待できることがわかった。また、ポリフェノールの溶出と同時に、水につけることにより空気酸素を遮断できるので、ポリフェノールの酸化が抑制されると思われる。この点でもウドの水さらしの科学的根拠があるといえる。

野菜類に含まれているポリフェノールオキシダーゼ類は10~30℃で高い活性を示すものが多いといわれている⁵⁻¹⁸⁾。しかし今回の実験からウドポリフェノールオキシダーゼは酸化酵素の中では至適温度30℃と比較的高い方であることがわかった。

ポリフェノールオキシダーゼを失活させる一番簡単な方法は熱をかけることである。しかし、熱をかけると組織が柔らかくなるという問題がある。特にウドは、そのしゃりとした歯切れのよさを楽しむ野菜でもある。実

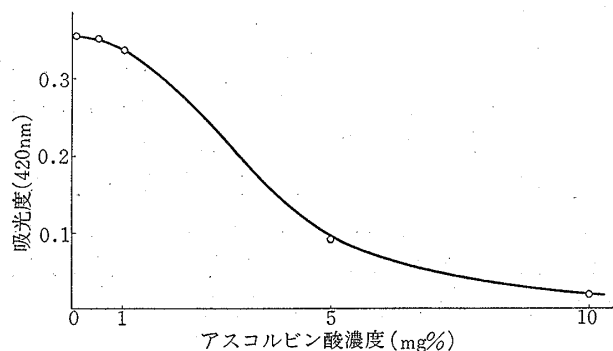


図 4. 酵素活性におよぼすアスコルビン酸の影響

際、ウドの加熱調理において5分以上の加熱をするとウドが柔らかくなりすぎ、歯ざわりが適当でないと官能検査において有意に判定された¹⁹⁾。また、3~5分加熱した時のポリフェノールオキシダーゼの活性は9~3%に低下した¹⁹⁾。したがって5分以上の加熱は必要ないと思われる。

一般に野菜類のポリフェノールオキシダーゼ⁵⁻¹⁸⁾は至適pH5~7附近のものが多くウドのポリフェノールオキシダーゼはpH7.0~8.0と他の野菜類の至適pHより高い値を得た。また、酵素活性は中性付近では、かなり安定している。酸性側では極めて不活性、不安定である。このことより、褐変防止のためには、pH7.0~8.0附近を避けたほうがよい。したがって、調理前処理として、酸の添加によりpHを下げて、ポリフェノールオキシダーゼの活性を抑制することも褐変防止という点では有効であると思われる。

アスコルビン酸の添加濃度が高くなるにつれて、pHは幾分低下はしたがその範囲は8.0~6.9であった。したがって、アスコルビン酸添加による褐変抑制はpHの低下ではなく、アスコルビン酸による還元作用であると思われるが、今後、酸素吸収量などの測定により検討したいと思っている。

ウドの酵素的褐変は食塩で抑制されなかった。リンゴのポリフェノールオキシダーゼは食塩で阻害される^{6,20)}が、カンショの酵素的褐変は食塩では阻止されない¹⁴⁾。ウドの褐変はカンショのそれに類似していると思われる。

ウド調理における水さらしと酵素的褐変について

以上、得られた結果から、実際の調理の際の褐変防止のための有効な前処理法をまとめてみると、ウドの茎の部分を用い、皮を厚くむき、水交換2～3回の水さらしを行なう。生食する場合には、レモン汁などを用いるとpHの低下とアスコルビン酸の働きにより、より白く、美しく、おいしいウドを味わえると考えられる。

要 約

1. ウドの皮部は内部よりポリフェノールを多く含んでいた。また、根もとおよび先端部に多く、茎の部分には少なかった。
2. ウドの部位による酸化酵素の活性は皮部が内部に比べて強かった。
3. ウドを水にさらすと、最初の5分で溶出ポリフェノール量の約70%が溶出された。
4. ウドポリフェノールオキシダーゼの性質は下記のとおりであった。
 - 1) 至適温度は30°Cであった。
 - 2) 至適pHはpH8.0附近であった。
 - 3) クロロゲン酸に特異的に作用した。
 - 4) アスコルビン酸添加によって褐変が抑制された。
 - 5) 食塩による褐変防止効果は認められなかった。

終わりに、御校閲いただきました大阪府立大学農学部北岡正三郎教授ならびに御助言をいただいた本学木咲弘教授に心からの謝意を表します。

文 献

- 1) 井上吉之監修：日本食品事典，p. 268 (1969) 医歯薬出版
- 2) 住江金之・小原哲二郎：原色食品図鑑，p. 188 (1974) 建帛社
- 3) 女子栄養大出版部編：食用植物図説，p. 127 (1970) 女子栄養大出版部
- 4) 神宮司廳：古事類苑50，植物部2，金石部，p. 396～399 (1971) 東京吉川弘文館
- 5) 中林敏郎：食品工誌 15, 15 (1968)
- 6) 塩田芳之：食品工誌 15, 547 (1968)
- 7) 中林敏郎：食品工誌 15, 199 (1968)
- 8) 石黒伊三雄・篠原力雄・青山方子：栄養と食糧 23, 13 (1970)
- 9) 藤本健四郎・宮代正子・金田尚志：栄養と食糧 23, 336 (1970)
- 10) 堀川博朗・村井幸代・平田政雄：東京家政大研究紀要 11, 43 (1971)
- 11) 大村浩久・尊田民喜・井上浩輔：栄養と食糧 24, 242 (1971)
- 12) 大宝 明：栄養と食糧 25, 709 (1972)
- 13) 山本喜男・丸山悦子・西口香里・藤田美栄子・遠藤金次：家政誌 24, 456 (1973)
- 14) 黒澤祝子：同志社女大学術研究年報 25, 238 (1974)
- 15) 丸山悦子・藤田美栄子・梶田武俊：家政誌 26, 346 (1975)
- 16) 黒澤祝子：同志社女大学術研究年報 26, 120 (1975)
- 17) 黒澤祝子：同志社女大学術研究年報 29, 283 (1978)
- 18) 黒澤祝子：同志社女大学術研究年報 31, 192 (1980)
- 19) 黒澤祝子：未発表
- 20) 中林敏郎・鵜飼暢雄：食品工誌 10, 211 (1963) (昭和59年4月4日受理)