

缶詰タケノコ (*Phyllostachys pubescens* Mazel) 内部に生成した白色結晶物の除去

森 大蔵, 田中 美幸, 稲田有美子, 高橋 英史

Removal of the White Segments Produced in Inside of Canned Bamboo Shoots (*Phyllostachys pubescens* Mazel)

Daizo Mori, Miyuki Tanaka, Yumiko Inada and Hidehito Takahashi

Effect of sodium hydroxide (NaOH) to remove the white segments produced in inside of canned bamboo shoots was examined.

The white segments produced in inside of canned bamboo shoots were removed by slow stirring treatment in 0.5% NaOH solution at 50°C for five minutes. However, after treatment in NaOH solution, pH of bamboo shoots was raised, and the color changed remarkably to yellow and also the flavor was remarkably inferior to untreated bamboo shoots. Therefore, for the purpose of returning to original pH, the bamboo shoots treated in NaOH solution were immersed in 1.0% citric acid solution or 0.1% HCl solution at room temperature for 15 or 7.5~10 minutes, respectively.

After treatment in NaOH and citric acid solutions, citric acid content in the bamboo shoots was remarkably increased, but lactic acid content was slightly decreased. On the other hand, in the case of HCl treatment, there were almost no changes on organic acid contents.

All free amino acid contents in the bamboo shoots were reduced to half in comparison with untreated ones.

Key words : canned bamboo shoots, white segment, removal, NaOH solution, pH, citric acid solution, HCl solution, organic acids, amino acids

最近のタケノコ缶詰は大部分が中国等から輸入されている。国内ではそれを開缶し、半割、スライス等に切断して丸缶や袋に詰めて販売している。18L缶等に詰められたタケノコを切断するとその内部、特に節間に白色結晶物が生成している。この白色結晶物はKozukue *et al*¹⁾によってチロシンを主成分にした結晶であることが明らかにされている。このタケノコを丸缶や袋にリパックする際、白色結晶物があると見栄えが悪いため、除去している。容器詰タケノコの白色結晶の生成防止法としては添加物の使用による方法²⁾ および分解・除去する方法³⁾ が開発されているが、現状では水洗或いは熱水処理により除去している。しかし、タケノコの節間に生成した白色結晶物の除去には多くの労力を要するので、簡易除去法の開発が望まれている。

本報では白色結晶物の主成分であるチロシンがアルカリに易溶であることに着目し、希アルカリで溶解、除去する方法について検討した。

実験方法

1. 試料

18L缶詰の「筒」および1号缶詰の「全形」タケノコを試料とした。

2. チロシンの溶解度に及ぼす水酸化ナトリウム（以下NaOHとする）濃度と温度の影響

農芸化学実験書⁴⁾に準じ、NaOH濃度0, 0.25, 0.50および0.75%溶液を25, 50および75℃にしてチロシンの溶解度を調べた。

3. 缶詰タケノコの内部に生成した白色結晶物の除去

1) NaOH濃度と処理温度の影響

縦に約10mm厚にスライスした「筒」タケノコを25, 50および75℃にした0, 0.25, 0.50および0.75%のNaOH溶液に入れ、5分間ゆっくり攪拌した後白色結晶物（以下結晶と略す）の除去度を調べた。

2) NaOH以外のナトリウム塩の影響

「筒」タケノコを縦に約10mm厚にスライスし、1.0%のクエン酸ナトリウム（pH8.26）、炭酸水素ナトリウム（pH8.40）、リン酸二ナトリウム（pH9.27）およびリン酸三ナトリウム溶液（pH12.18）に入れ、10分間ゆっくり攪拌した後、結晶の除去度を調べた。

4. アルカリ処理したタケノコのpH調整

1) クエン酸濃度と処理時間の影響

アルカリ処理したタケノコはpHが高くなるだけでなく、色調も黄色く、フレーバも悪くなっている。そのpHを元の缶詰タケノコのpHに戻すため、「筒」タケノコを半割にし、0.5% NaOH溶液で5分間処理後、0.75, 1.0および1.25%のクエン酸溶液に入れ、室温で2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0および17.5分間ゆっくり攪拌し、1～2分間水洗後、タケノコのpHを測定した。

2) 塩酸濃度と処理時間の影響

「筒」タケノコを半割にし、0.5% NaOH溶液で5分間処理後、0.1, 0.25および0.5%の塩酸溶液に入れ、室温で2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0および17.5分間ゆっくり攪拌し、1～2分間水洗後、タケノコのpHを測定した。

3) タケノコの形態の影響

「全形」および「筒」タケノコを半割にしたものと、「筒」タケノコを約10mm厚にスライスしたものを0.5% NaOH溶液で5分間処理後、1%クエン酸および0.1%塩酸溶液に入れ、室温で1, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5および15.0分間ゆっくり攪拌し、1～2分間水洗後、タケノコのpHを測定した。

5. 有機酸の測定法⁵⁾

試料を0.5% NaOH溶液で50℃, 5分間処理後、1.0%クエン酸および0.1%塩酸溶液で15分および7.5分処理し、1～2分間水洗した。それを80%エタノールと共に、ホモジナイズし、硫酸でpH2.0に調整して有機酸を抽出し、エタノールを除去後、0.45 μ mのフィルターでろ過し、Shodex OA有機酸分析計で測定した。

6. 遊離アミノ酸の測定法⁶⁾

試料を0.5% NaOH 溶液で50℃, 5 分間処理後, 1.0% クエン酸および0.1% 塩酸溶液で15分ならびに7.5分処理し, 1~2 分間水洗した. それに pH 2 の緩衝液を加えて一定量にし, ホモジナイズした. 上澄み液を0.45 μ m のフィルターでろ過し, 日立 835 型高速アミノ酸分析計で測定した.

結果と考察

缶詰のタケノコを半分に切ると, タケノコの節間にチロシンを主成分とした結晶が析出している (Fig. 1). この結晶を除去する方法について検討した.

1. チロシンの溶解度におよぼす NaOH 濃度と温度の影響

チロシンの溶解度におよぼす NaOH 濃度と温度の影響を Fig. 2 に示した.

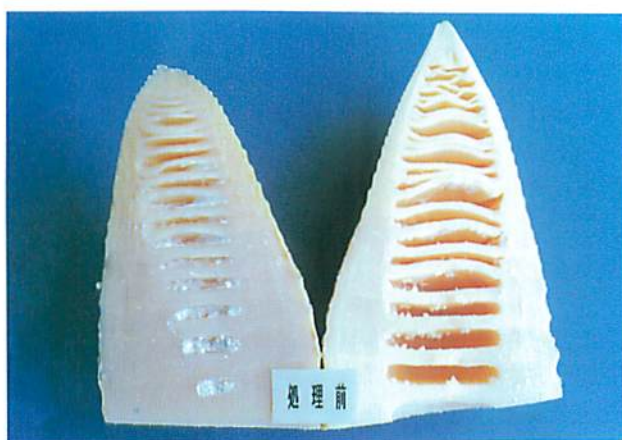


Fig. 1 White segments in inside of canned bamboo shoots

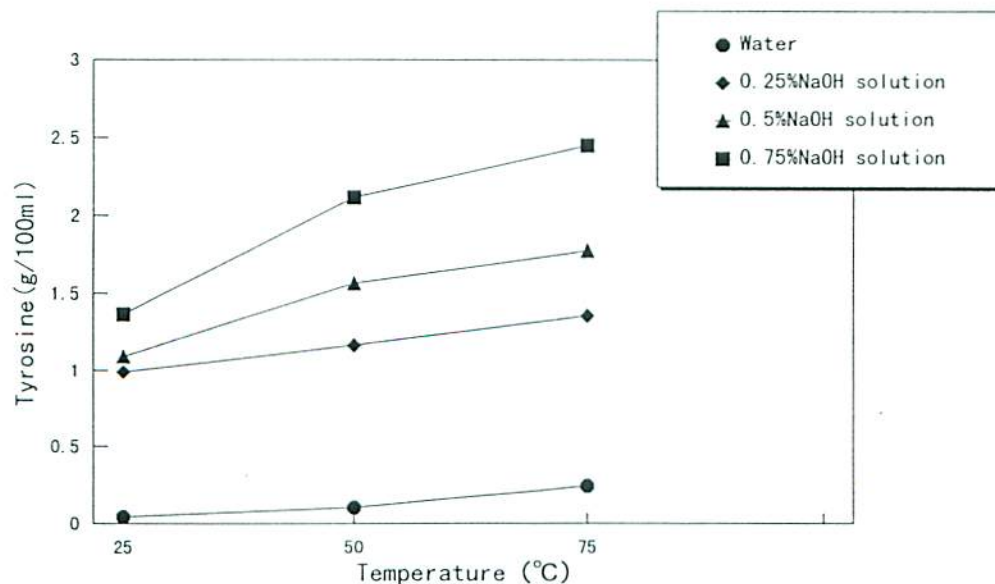


Fig. 2 Solubility of tyrosine

チロシンは、水に比べてNaOH溶液にはよく溶解した。また、温度が高いほど、NaOHの濃度が濃くなるほどチロシンの溶解度は高くなった。

2. 缶詰タケノコの内部に生成した結晶の除去

1) NaOH 濃度と処理温度の影響

試料を半割およびスライスにし、その内部に生成した結晶の溶解、除去に対するNaOH濃度と処理温度の影響をTable 1に示した。水の場合、温度を75℃にすると僅かに溶解するだけであった。一方、NaOH溶液では、濃度が0.25%のとき、25℃では僅かに溶解するだけであったが、温度を50および75℃にすると、表面の結晶は完全に溶解した。しかし、節間に僅かに結晶が残った。

NaOH濃度を0.5および0.75%にすると、25℃では節間に僅かに残ったが、温度を50および75℃にすると節間の結晶も溶解、除去された。しかし、温度を75℃にするとスライスしたタケノコでは節間が切れるものがあった。

半割とスライスにしたタケノコのNaOH処理前のものをFig. 3に、NaOH濃度0.5%で50℃、5分間処理したものをFig. 4に示した。

Fig. 3では、タケノコの節間に結晶が生成しているが、Fig. 4では節間にあった結晶も完全に除去された。しかし、アルカリ処理によりタケノコが黄色くなった。

NaOH濃度0.5%で75℃、5分間処理したものをFig. 5に示した。

節間の結晶も完全に除去されたが、温度を75℃にするとスライスにしたタケノコの先端や節が切れた。

そのため、タケノコ内部に生成した結晶の除去には、NaOH濃度が0.5%、温度が50℃でゆっくり攪拌しながら5分間処理するのが最もよい条件であると考ええる。

2) NaOH 以外のナトリウム塩の影響

NaOH以外のナトリウム塩でタケノコ内部に生成した結晶を溶解、除去するために、クエン酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸三ナトリウムの1%溶液を用い、50℃で5分間および10分間処理し、結晶の溶解性を調べた。

Table 1 Removal degree of the white segments in bamboo shoots treated with NaOH solution

Concentration of NaOH (%)	Temperature of treatment (℃)		
	25	50	75
0	++* ¹	++	+
0.25	+	+	+
0.50	+	—	—
0.75	+	—	breaking* ²
			breaking

(Treated time: 5 min.)

*¹; ++: not removed +: slightly removed

— : completely removed.

*²; bamboo shoots were broken.



Fig. 3 Bamboo shoots before treatment in NaOH solution



Fig. 4 Bamboo shoots treatment in 0.5% NaOH solution at 50°C for 5 min.

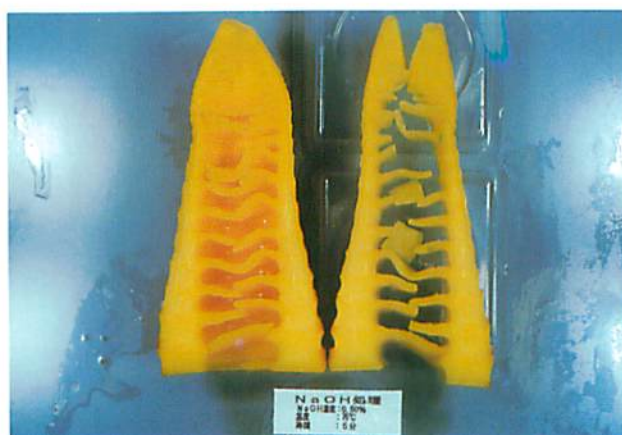


Fig. 5 Bamboo shoots treatment in 0.5% NaOH solution at 75°C for 5 min.

その結果、リン酸三ナトリウム溶液では50℃、5分間処理では結晶は除去出来なかったが、10分間処理することによって除去出来た。しかし、NaOHのほうが効果があつた。一方、クエン酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムおよびリン酸二ナトリウム溶液では、50℃、10分間処理しても結晶は除去出来なかった。

3. アルカリ処理したタケノコの pH 調整

1) クエン酸濃度と処理時間の影響

タケノコを NaOH 処理すると結晶は除去出来たが、タケノコの pH が高くなった。このタケノコをリパックし、レトルト殺菌すると、フレーバも悪くなっていたので、酸で元の缶詰タケノコの pH まで下げなければならない。

そこで、「筒」タケノコを半割にし、0.5% NaOH 溶液で5分間処理した後、0.75、1.0、1.25%のクエン酸溶液に入れ、室温で処理した。それを経時的に取り出して pH を測定した結果を Fig. 6 に示した。

その結果、処理時間が長くなるに従って pH は低下し、0.75%では17.5分後に、1.0%と1.25%では15分後に元の缶詰タケノコの pH に戻った。

このことから、クエン酸で処理するときの濃度は1.0%、時間は15分が適していると考えられる。

また、アルカリ処理によってタケノコの色が黄色くなっていたが、酸処理して、元のタケノコの pH に戻すことにより Fig. 7 に示したように、色調も元に戻った。

2) 塩酸濃度と処理時間の影響

有機酸以外の酸として塩酸を用いて pH を下げるための濃度と処理時間について調べた。

「筒」タケノコを半割にして0.5% NaOH 溶液で5分間処理した後、0.1、0.25、0.5%の塩酸溶液に入れ、室温で処理した。それを経時的に取り出して pH を測定した結果を Fig. 8 に示した。

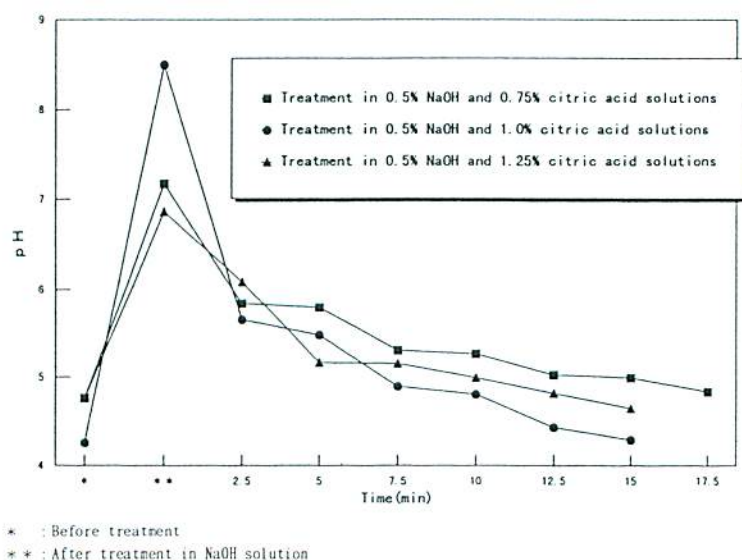


Fig. 6 Changes in pH of bamboo shoots treated in NaOH and citric acid solutions



Fig. 7 Bamboo shoots treatment in 0.5% NaOH solution at 50°C for 7.5 min. and 1.0% citric acid solution at room temperature for 7.5 min.

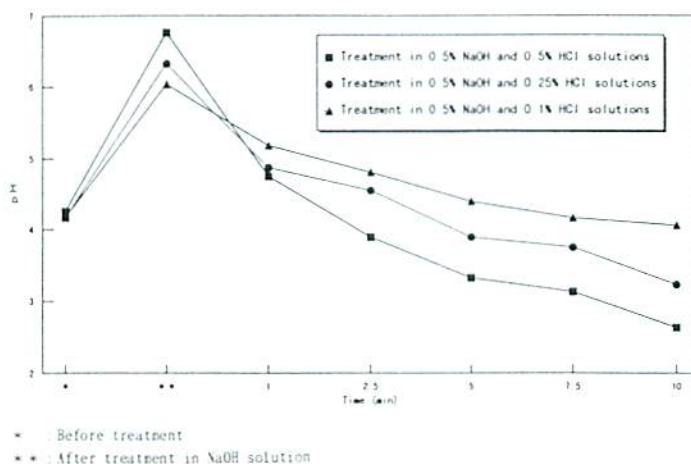


Fig. 8 Changes in pH of bamboo shoots treated in NaOH and HCl solutions

その結果、クエン酸溶液と同様に処理時間が長くなるに従って pH は低下し、0.5%の塩酸溶液では2.5分後に、0.25%でも5分後で元の缶詰のタケノコの pH より低くなった。一方、0.1%では7.5分後に元の pH に戻った。塩酸濃度を0.25、0.5%と濃くすると、僅かな時間の差で pH が低くなりすぎ、工程管理が難しくなるため、塩酸で処理する場合は、濃度を0.1%、時間を7.5分にするのが適していると考えられる。

3) タケノコの形態の影響

再加工するときのタケノコは半割にしたり、スライスにしたり、その形態が種々ある。そのため、その形態によって酸処理の時間がどのようになるかを明らかにするために「筒」タケノコを半割およびスライスにしたものならびに1号缶詰の「全形」タケノコを半割にしたものを0.5% NaOH 溶液で50°C、5分間処理し、1.0%のクエン酸溶液と0.1%の塩酸溶液に入れ、室温で処理した結果、タケノコを半割にしたものは、1.0%のクエン酸溶液では15分後に、0.1%の塩酸溶液では10分後に元の缶詰タケノコと同じ pH になった。また、スライスにしたものは、1.0%の

クエン酸溶液では15分後に、0.1%の塩酸溶液では7.5分後に元の缶詰タケノコの pH に戻った。

これらの結果から、酸処理の時間はタケノコの形態による差はあまりなく、1.0%のクエン酸溶液では15分後に、0.1%の塩酸溶液では7.5～10分後に元のタケノコの pH に戻ることが明らかになった。

4. NaOH, 酸処理後のタケノコの有機酸含量

0.5%NaOH溶液で50℃, 5分間処理後, 1.0%クエン酸および0.1%塩酸溶液で15分および7.5分処理したタケノコの有機酸含量を Fig. 9 に示した。

未処理のタケノコに比べ, 塩酸処理したタケノコは乳酸が少し減少しているほかはほとんど差がなかった。クエン酸処理した場合は, 乳酸が減少し, クエン酸が著しく増加していた。

これらのタケノコを官能評価すると, 塩酸処理したものは未処理のものとほとんど差が無く, 乳酸臭を有していたが, クエン酸処理したものは生のタケノコに似たフレーバを有していた。この原因は, 生のタケノコには, リンゴ酸とクエン酸が多く含まれている⁷⁾。しかし, 水晒しすると乳酸が増加し, リンゴ酸やクエン酸が減少するために乳酸臭が顕著になるが, クエン酸処理によりクエン酸が増加するので元の生に近いフレーバになったものと考えられる。

このことから, 酸処理は塩酸溶液よりクエン酸溶液の方がよいと考える。

5. NaOH, 酸処理後のタケノコの遊離アミノ酸含量

0.5%NaOH溶液で50℃, 5分間処理後, 1.0%クエン酸および0.1%塩酸溶液で15分および7.5分処理して元の pH に戻したタケノコの遊離アミノ酸含量を Fig. 10 に示した。

結晶が付着していた未処理のタケノコに比べ, 結晶を溶解, 除去したものはチロシンが著しく減少していた。特に, NaOH, 塩酸で処理したものはその減少が顕著であった。

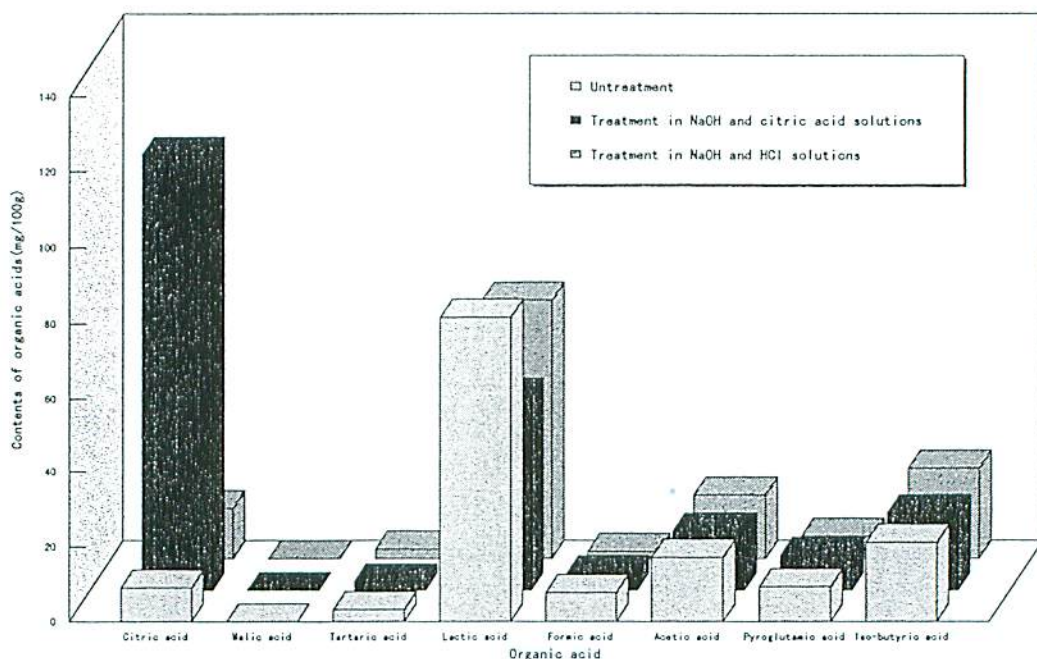


Fig. 9 Contents of organic acids in bamboo shoots treated in NaOH and acids solutions

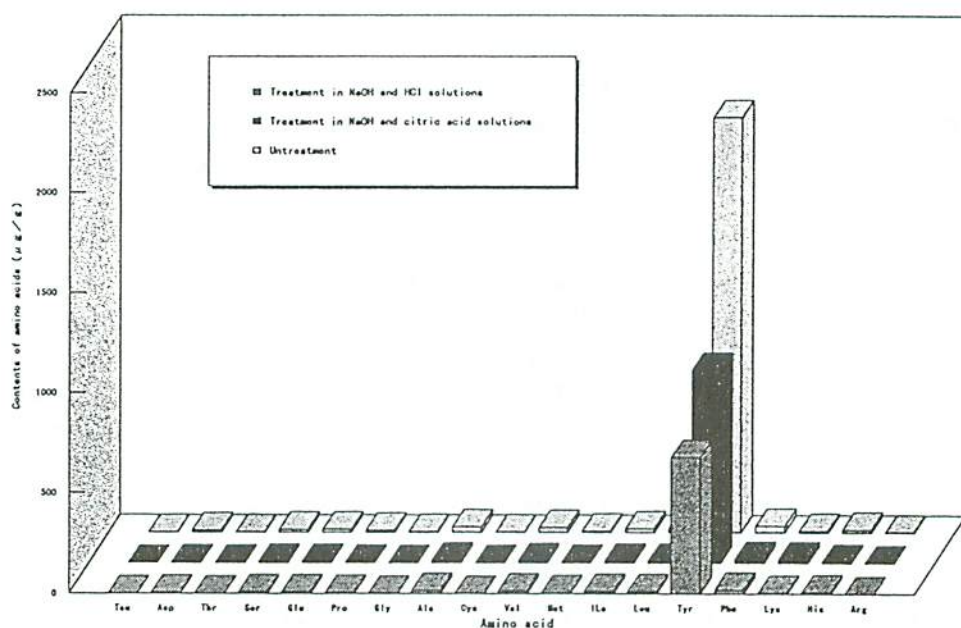


Fig. 10 Contents of free amino acids in bamboo shoots treated in NaOH and acids solutions

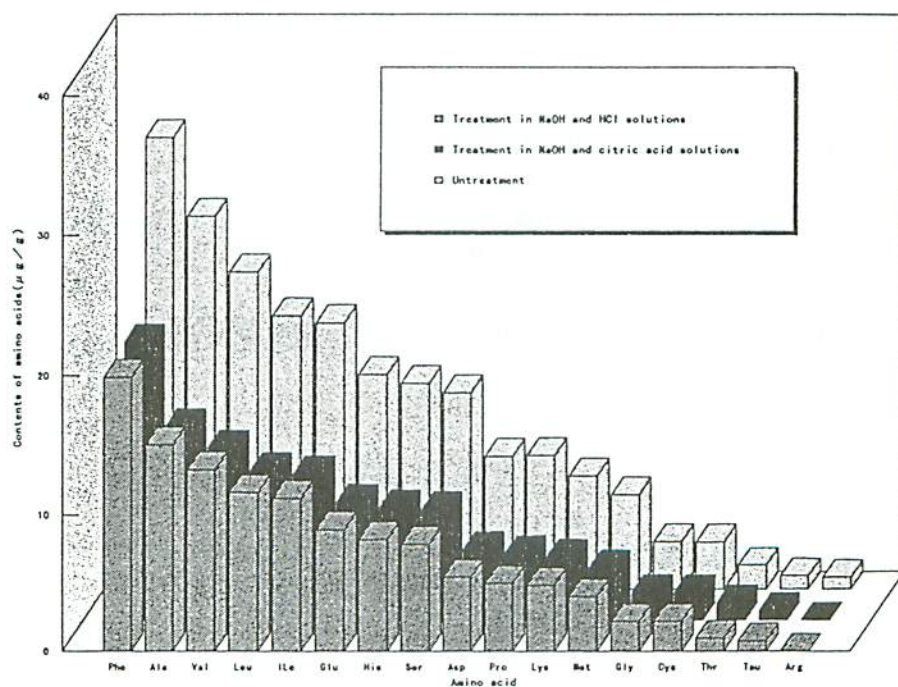


Fig. 11 Contents of free amino acids in bamboo shoots treated in NaOH and acids solutions

タケノコ中の遊離アミノ酸はチロシンが特に多いため、Fig. 10 ではチロシン以外のアミノ酸の差が明瞭ではない。そこで、これらの差を明らかにするために、チロシン以外の遊離アミノ酸含量のスケールを拡大した。その結果をFig. 11 に示した。

未処理のタケノコに比べ、NaOH 処理後、クエン酸や塩酸処理したものはいずれの遊離アミノ酸も約半分に減少していた。なお、クエン酸処理と塩酸処理による遊離アミノ酸量の差はほとんどなかった。

要 約

1. 缶詰タケノコに析出した白色結晶物の除去は、NaOH 濃度0.5%、処理温度を50℃にし、攪拌しながら5分間処理するのが最適処理条件であった。
2. アルカリ処理により高くなった pH は、1.0%のクエン酸溶液では15分、0.1%塩酸では7.5~10分処理することで元の缶詰タケノコの pH に戻った。また、タケノコの形態により酸処理の時間は殆ど変わらなかった。
3. NaOH 以外のナトリウム塩ではリン酸三ナトリウムが僅かに結晶を溶解した。しかし、NaOH のほうが効果的であった。
4. 官能評価では、酸処理にクエン酸を用いたものは生のタケノコに似たフレーバを有していたが、塩酸を用いたものは未処理のものとはほとんど差が無く、乳酸臭がしていた。このことから、酸処理は塩酸溶液よりクエン酸溶液の方がよかった。
5. タケノコの遊離アミノ酸は、未処理のタケノコに比べ、アルカリ処理後、クエン酸及び塩酸処理したタケノコの遊離アミノ酸はいずれも約半分に減少していた。

文 献

- 1) Etsuko Kozukue, Nobuyauki Kozukue and Toshiharu Kurosaki: J. food sci., 48, 953-938 (1983).
- 2) 森 大蔵, 大熊昌子: 本誌, 19, 37-46 (1992).
- 3) 中西謙二, 桑原正章: 日食工誌, 43, 251-258 (1996).
- 4) 農芸化学実験書第一巻 京都大学農学部農芸化学教室 p186-187 産業図書(株)東京1964.
- 5) 液体クロマトグラフィー研究会データ集積委員会報: 1, 109 (1977).
- 6) 波多野博行: アミノ酸自動分析法, 化学同人 (1964).
- 7) 森 大蔵, 池上義昭, 奥 正和, 下田吉夫, 沢山善二郎: 本誌, 9, 110-117 (1970).