塩蔵マッシュルームの脱塩について

森 大蔵,稲田有美子,高橋 英史

Desalting of the Salted Mushroom

Daizo Mori, Yumiko Inada and Hidehito Takahasihi

The raw material of canned mushroom products in our country has recently been the imported salted mushroom.

In manufactures of canned mushroom products, the method of desalting is dipping the salted mushroom into running water. However, the method results in the loss of useful elements, nutritional and tasty elements of mushroom, and the consumption of large quantity of the water.

The purpose of our study was to desalt salted mushroom with circulated solution instead of running water and to recover the useful elements and remove only salt from the circulated solution by electrodialysis.

The content of salt and free amino acids in the salted mushroom, circulated solution and desalted solution were determined. Consequently the recovery of useful elements and removal of salt from the solution was performed.

We were able to produce the delicius canned mushroom by adding the desalted solution contained the useful elements to the desalted mushroom material.

Key words: canned food, salted mushroom, desalting, raw material, electrodialysis.

緒言

最近の農産缶詰は輸入品が多く、国内の生産を圧迫している.特に、ミカン、白桃、タケノコ、マッシュルーム缶詰は中国から多く輸入されている.

しかも缶詰だけでなく、その原料も、1次加工あるいは塩蔵の形で輸入されているものものも多くある。加工原料として、塩蔵で輸入されている代表的なものにマッシュルームがあるが、その他、キュウリ、ラッキョ、マッシュルーム以外のきのこ類や山菜類等も多い。塩蔵マッシュルームは、フレッシュのマッシュルームをボイル後、飽和食塩水を入れ、水分活性を下げて、常温でも変敗しないようにしたもので、タンクに詰めて中国を始め東南アジアから輸入されている。

塩蔵として輸入されている原料は、輸入統計がとられていないことから正確な数量は明らかではないが、マッシュルームの場合、缶詰の生産量から推定すると、ここ数年間は8,000~10,000トン程度はあるとみられている。

原料の脱塩は、一般的に流水中で行っている. そのため、食塩のみならず、アミノ酸等の有用 成分も流出することが考えられる.

また、これら食塩や有用成分を含んだ液は垂れ流しされるため排水処理にも多くの労力を費や している。

そこで電気透析法で塩蔵マッシュルームの脱塩をクローズドシステムで行い、液中に溶出した

食塩並びに有用成分の内,食塩のみを除去して,有用成分を液に残し,それをマッシュルーム缶 詰の注液に加え,美味しい缶詰を造ることを目的に検討した結果を報告する.

実 験 方 法

1. わが国の缶詰工場での塩蔵マッシュルーム脱塩の現状

九州地区のA社の場合は、塩蔵原料を水洗、スライスタイプ(以下スライス)に切断後、流水で6時間脱塩して缶詰にしている。

名古屋地区のB社の場合は、塩蔵原料を水洗、スライス、ホールタイプ(以下ホール)共流水で1晩脱塩して缶詰にしている。

2. 原料

中国産塩蔵マッシュルームを用いた.ホールは、Mサイズ(径2.1~2.3cm、重さ約6.5g)を、スライスはそれを6 mm厚に切断したものを用いた.

3. 塩蔵マッシュルームから液への食塩の溶出法

3-1)流水中での脱塩

タンクに塩蔵マッシュルーム(500g)を入れたかご(厚さはマッシュルーム 1 列)を入れ、タンクの下から $1,000m\ell$ /分の流量の水を流し、経時的にマッシュルーム中の食塩濃度並びにホールでは原料、3、6 及び15時間脱塩後の遊離アミノ酸量の変化を調べた。

3-2) 水中での回転速度の影響

マッシュルームから液へ食塩を早く溶出させる方法として、静置状態にして流水でマッシュルームを脱塩するより、流水中でマッシュルームを回転させた場合のほうが速く脱塩すると考え、塩蔵マッシュルーム (ホール)を水中のドラムに入れ、水を700ml/分流しながらドラムを 0、5、10及び20rpmで回転させたときのマッシュルーム中の食塩濃度の変化を調べた.

3-3) 処理量による影響

処理量が多くなれば、マッシュルームの層が厚くなり、部分的に脱塩に差が出るか否か調べた.

 $12 \times 12 \times 40 \text{mm}$ の水槽に塩蔵マッシュルーム (ホール) を 1 kg (厚さ10 cm) 及び 2 kg (厚さ20 cm) 入れ、水を $700 \text{m}\ell$ /分流して、マッシュルームの量による脱塩の差を調べた。

4. 電気透析法と流水法による脱塩

脱塩を塩蔵マッシュルームを入れたタンクの液を循環させるクローズドシステムで行う方法を 検討した。

液を循環させると、食塩や有用成分(遊離アミノ酸等)が溶出するが、この液は食塩濃度が高くそのままでは利用できない。そのため、この液から食塩のみを除去し、有用成分は液に残す必要がある。その方法として、電気透析法を用いた。

食品工業への電気透析法の利用は、醤油・アミノ酸調味料の脱塩、育児用粉乳の低塩化、ブドウ果汁・ワインの酒石析出の防止、柑橘果汁の酸度調整¹⁾等に広く利用されている。

電気透析装置は旭硝子㈱製の実験用電気透析装置 CS-O型を用いた.この装置は、イオン交換膜(カチオン交換膜,アニオン交換膜)が11対で、脱塩能力は100g/時である.

Fig. 1 に電気透析法と現行の流水法との比較を示した.

電気透析法の原理は、カチオン交換膜とアニオン交換膜を交互に用いて構成した電気透析セル

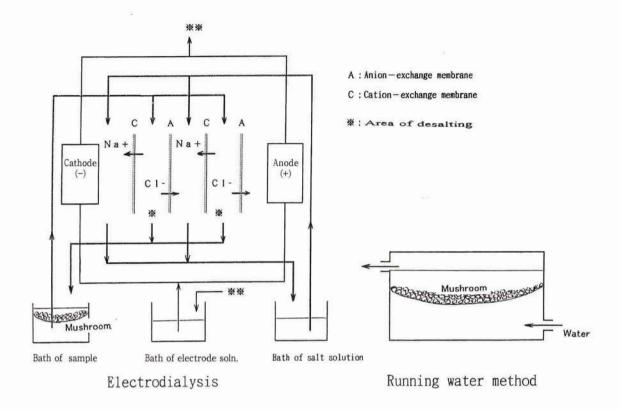


Fig. 1 Desalting of the salted mushroom by electrodialysis and running water method

に電解質の水溶液を供給し、直流電位差により電解質をイオンの形で分離する技術である。

すなわち、カチオン交換膜とアニオン交換膜の間に食塩を含んだ試料液を流し、電流を通じると、ナトリウムイオンはマイナスの方向に、カチオン交換膜を通過して移動し、クロルイオンはプラスの方向にアニオン交換膜を通過して移動し脱塩される。このカチオン交換膜とアニオン交換膜の間に移動したナトリウムイオンはマイナス側にはアニオン交換膜があるため移動できず、クロルイオンもプラス側にはカチオン交換膜があるため移動できず、食塩となって食塩槽に濃縮される。脱塩された液は、試料槽に戻り、液は循環する。

現行の流水法は、水槽の下から1,000ml/分の流量の水を流し、上から排出した。この方法は、流水で長時間行うため、マッシュルーム中に含まれる食塩や有用成分はもちろん、大量の水も垂れ流しになるので、排水処理にも大きな負担がかかる。

5. 電気透析法による塩蔵マッシュルーム及び食塩等の溶出した液からの脱塩

5-1) スライスの場合

スライスの原料では、流水中で2時間脱塩を行うと塩蔵マッシュルーム中の食塩は殆ど抜ける 事が分かったので、1時間液を循環させて液に食塩を溶出させ、1時間液を循環させながら電流 を流して液の脱塩を行った。

5-2) ホールの場合

ホールの原料では、流水中で10時間以上脱塩を行わないと塩蔵マッシュルーム中の食塩は抜け

ないため、3時間液を循環させ、30分電流を通して液の脱塩をし、また3時間液を循環させ、12分電流を通してマッシュルーム及び液の脱塩をし、さらに4時間液を循環させ、10分電流を通して液の脱塩を行った。

6. 遊離アミノ酸量の測定

日立製作所㈱製835型高速アミノ酸分析計で測定した。

7. 食塩濃度の測定

東亜電波工業(株製塩分分析計 SAT-2A で測定した.

結果と考察

1. わが国の缶詰工場での脱塩法の現状

A社の場合は、マッシュルーム中の食塩濃度は、原料中に21.6%あったものが6時間流水による脱塩で0.1%になり完全に脱塩されていた。

そのマッシュルーム中の遊離アミノ酸量の変化を Fig. 2 に示した.

Fig. 2 から明らかなように、原料中に多く含まれていたグルタミン酸、アスラパギン酸、アラニン、プロリンは痕跡程度に減少していた。必須アミノ酸であるスレオニン、バリン、メチオニン、イソロイシン、ロイシン、フェニルアラニン、ヒスチジンは脱塩により全くなくなった。

B社の場合は、原料と一晩脱塩後のマッシュルーム中の食塩濃度を測定した結果、原料中に22.6%あったものがホールでは0.48%、スライスでは0%になり、ホールで若干食塩は残っていたが目標である食塩濃度2%(マッシュルーム水煮缶詰は、通常2%程度の食塩水を注液に用いるので、固形の塩分を2%以下にすれば注液に食塩を添加しなくてもよいため目標食塩濃度を2%にした)以下になっていた。スライスでは完全に脱塩されていた。

2. 塩蔵マッシュルームから液への食塩の溶出法

2-1) 流水中での脱塩

ホールのマッシュルームを流水中で脱塩した結果を Fig.3 に示した.

脱塩前の原料の食塩濃度21.6%の塩蔵マッシュルームを流水中で脱塩すると3時間後に6.8%,6時間後に3.1%であったが、15時間後には0.3%まで塩分が減少した.目標濃度である2%以下には6時間の脱塩では不十分で、図から推定すると10時間以上の脱塩が必要であった.

このときの遊離アミノ酸量を測定した結果を Fig. 4 に示した.

マッシュルームから脱塩が進むと有用成分である遊離アミノ酸、例えば、必須アミノ酸であるスレオニンは原料中に16.1 mg/100 g 含まれていたものが、脱塩 3 時間後には3.9 mgに、6 時間後には1.9 mgに、15時間後には消失していた。

味に関与するグルタミン酸も、原料中に60.8 mg/100 g 含まれていたものが、脱塩 3 時間後には16.3 mgに、6 時間後には10.1 mgに、15時間後に3.6 mgに減少していた。

このように脱塩が進むに従ってマッシュルーム中の全ての遊離アミノ酸が著しく減少した.遊離アミノ酸が減少することは他の有用成分,例えば核酸等も減少すると考えられる.

スライスのマッシュルームを流水中で脱塩した結果を Fig. 5 に示した.

スライスの場合は、ホールに比べ脱塩速度は速く、マッシュルーム中の食塩濃度は、原料中に20%あったものが、30分後には7%に、1時間後には3%に、2時間後には0.7%に、3時間後には0.2%まで脱塩された。この結果、スライスの場合は、流水で2時間脱塩すると目標である

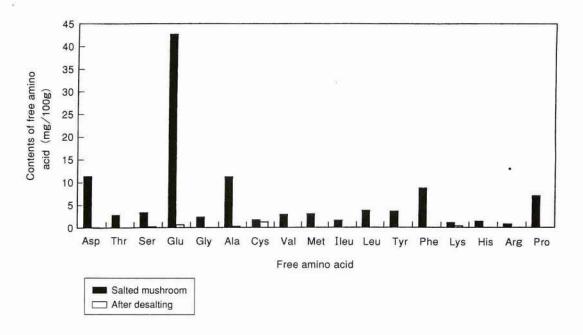


Fig. 2 Free amino acid contents in the salted mushroom of slice type during desaling by running water method.

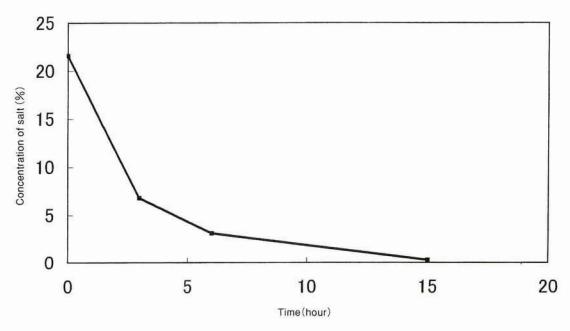


Fig. 3 Salt concentration in the salted mushroom of whole type during desalting by running water method.

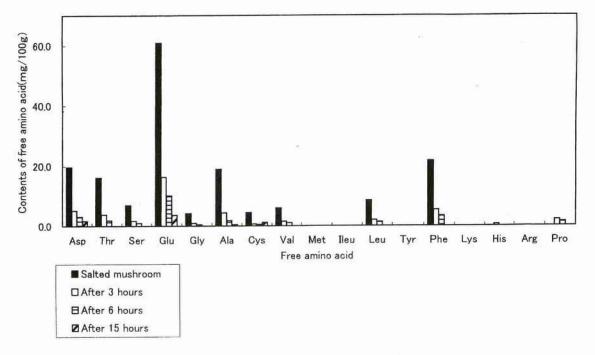


Fig. 4 Free amino acid contents in the salted mushroom of whole type during desalting by running water method

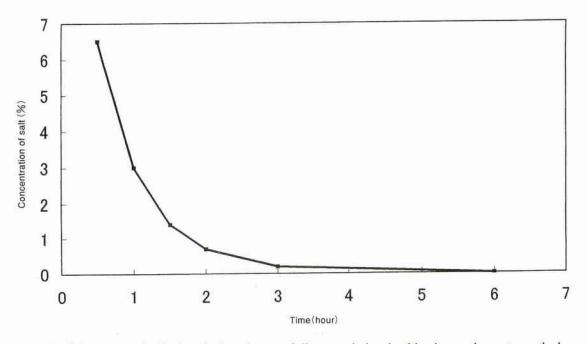


Fig. 5 Salt concentration in the salted mushroom of slice type during desalting by running water method.

2%以下になり、充分脱塩されることがわかった。

2-2) 水中での回転速度の影響

回転速度を変えたときの脱塩速度を調べた結果、0回転、即ち、静置状態で脱塩しても、回転速度を5、10、20rpmにしてもマッシュルームから液への食塩の溶出速度はほとんど変わらず、ホールのマッシュルームでは脱塩6時間後に食塩濃度3%程度までしか減少せず、静置の場合と同じで回転の効果はなかった。

2-3) 処理量による影響

処理量による脱塩速度を調べた結果、処理量による脱塩の差はほとんどなかった。しかし、6時間後にマッシュルームの部位による脱塩の差を調べた結果、食塩濃度は処理量 1 kgの場合、水が入る上層で2.8%であったが、中層では3.8%、下層では3.6%と上層に比べ下層の方が食塩の残存がやや多く、2 kgの場合も、上層で2.9%であったが、中層では3.4%、下層では4.1%と、上層に比べ下層のほうが食塩の残存がやや多かった。

このことは、水が入るほうのマッシュルームは速く脱塩するが、出るほうのそれはやや遅いことが分かった。

以上の試験の結果、塩蔵マッシュルームから液へ食塩を溶出させるのは、現在缶詰工場で行われている流水中にマッシュルームを静置で置いて行う方法でよいと考えられた.

3. 電気透析法による塩蔵マッシュルーム及び食塩等の溶出した液からの脱塩

現在、電気透析装置を用いた食品からの脱塩は、醤油で実用化され、通常の醤油を製造後、この装置を用いて脱塩して減塩醤油としている。この際のイオン交換膜の寿命は10年以上もあることが証明されている。

農産加工品での使用は、塩蔵原料を用いた漬け物の製造で試験され、キュウリ等の塩蔵原料に 調味液を加え、原料の食塩を抜きながら、調味液を原料に染み込ませ短時間で漬け物を製造する 方法や梅干調味廃液から有価成分の回収²⁾等が開発されている。

水産加工品では、魚を蒸煮した煮汁廃液から有価成分の回収 2)にこの方法が検討されている。3-1)スライスの場合

スライスの場合を Fig.6 に示した.

液の食塩濃度は、循環15分後で1.05%、30分後で1.33%、1時間後で1.65%と増加する。電流を通さなければ脱塩されないので、マッシュルームから液へ食塩を溶出させる間は、電流を通さず液を循環させ、ある程度食塩が溶出した時点で電流を通して脱塩した。すなわち、1時間後に電流を通して脱塩を行うと、15分後に0.93%、30分後に0.35%、1時間後には0.02%と完全に液の食塩は抜けていた。このときのマッシュルーム中の食塩濃度は、原料中に20%あったものが0.88%まで減少した。

液から食塩が抜けても有用成分であるアミノ酸等も抜けては困るので、スライスのマッシュルームから溶出した液の脱塩前と脱塩後の遊離アミノ酸含量を調べた結果を Fig.7 に示した。

脱塩前の遊離アミノ酸と脱塩された液の遊離アミノ酸は、グルタミン酸、アラニン、バリン等でやや脱塩後のほうが多く検出されたが、その他のアミノ酸は殆ど変わらず電気透析によって食塩のみが除去され、有用成分であるアミノ酸は液に残ることが分かった.

3-2) ホールの場合

ホールの場合を Fig. 8 に示した.

スライスの場合は、2時間で脱塩されるので1時間液を循環させ、1時間電気透析を行って液中の食塩を抜けば良かったが、ホールの場合は一定時間液を循環し、液に食塩を溶出させ、電気

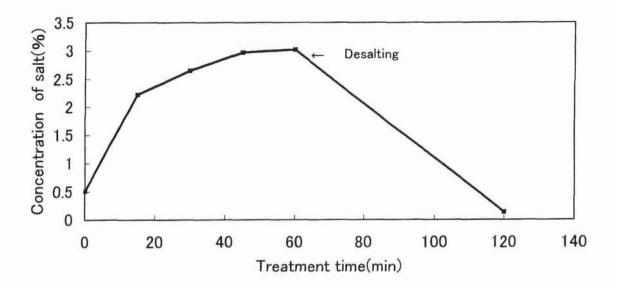


Fig. 6 Desalting from salted mushroom of slice type and desalting from the circulated solution by electrodialysis.

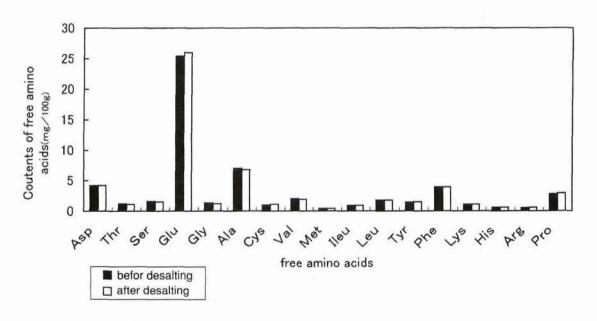


Fig. 7 Free amino acid contents in the solution desalted by electrodialysis

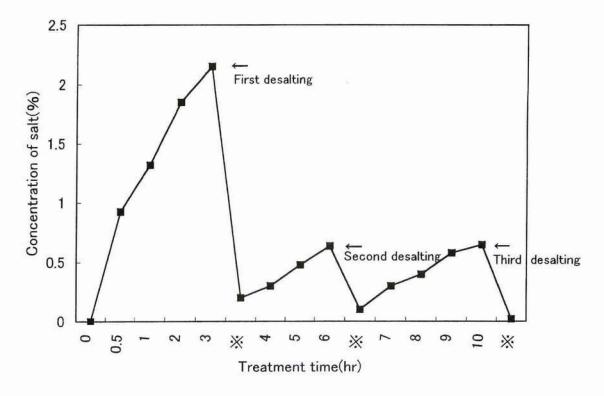


Fig. 8 Desalting from salted mushroom of whole type and desalting from the circulated solution by electrodialysis

透析を行って液の食塩を除く操作を繰り返す必要がある.3時間液を循環させると、液中の食塩濃度は30分後に0.9%、1時間後に1.35%、3時間後に2.1%、まで上昇する.ここで第1回目の電気透析を行うと30分後には食塩濃度は0.2%まで減少した.

ここで電気透析を止め、また、3時間液を循環させると、液中の食塩濃度は0.7%まで上昇した。ここで第2回目の電気透析を行うと12分後には液中の食塩濃度は0.1%まで低下した。又電気透析を止め、また、4時間液を循環させて食塩を液に溶出させ、第3回目の電気透析を行うと10分後には液中の食塩濃度は0.1%まで低下した。

このときのマッシュルーム中の食塩濃度は脱塩前に20%あったものが1.9%まで減少し、目標である2%以下になっていた.

4. 脱塩されたマッシュルームと液中の遊離アミノ酸量

スライスを脱塩したときのマッシュルームと液に溶出した遊離アミノ酸量を Fig. 9 に示した. マッシュルーム中に残っている遊離アミノ酸はグルタミン酸, アスパラギン酸が少しと, スレオニン, セリン, アラニン並びにバリンが僅かに残っていたが, 殆んどの遊離アミノ酸は固形物にはほとんど残らず, 大部分が液に溶出していた.

そのため、この液をマッシュルーム缶詰の注液として用いればおいしい缶詰が出来ると考え、この液を約1/2に濃縮し、食塩を加えて注液にしてマッシュルーム缶詰を試作した結果、対照の注液に食塩水のみ入れたものと比べて風味が改善された缶詰が出来た.

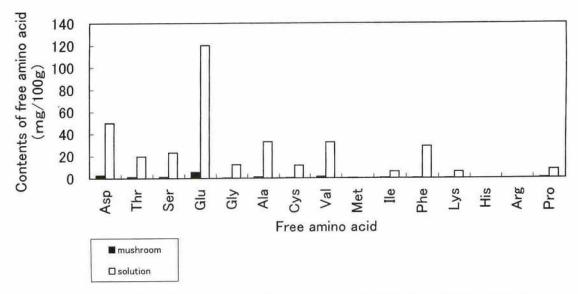


Fig. 9 Free amino acid contents in desalted mushroom and the solution after electrodialysis

まとめ

わが国のマッシュルーム缶詰製造の大部分の原料になっている塩蔵マッシュルームの脱塩をクローズドシステムで行い,食塩や有用成分を含んだ液から食塩のみを除去し有用成分を残す方法について試験した結果,

- 1. 塩蔵マッシュルームから液に食塩を溶出させる方法は、タンクにマッシュルームを入れ、液 を循環させる方法でよく、マッシュルームを水中で回転させても食塩の溶出の速さに影響はな かった。
- 2. 塩蔵マッシュルームから残存する食塩の濃度を2%以下にするには、スライスタイプは2時間でよかったが、ホールタイプでは10時間以上かかった。
- 3. 塩蔵マッシュルームから食塩を液に溶出させると有用成分である遊離アミノ酸も大部分が液 に溶出した。
- 4. 食塩及び有用成分が溶出した液を電気透析法で脱塩すると、食塩のみが除去され、有用成分であるアミノ酸は液に残った。
- 5. 液に残ったこれらの有用成分を含んだ液を濃縮してマッシュルーム缶詰の注液に加えると, 美味しい缶詰が出来た.

なお、本研究を行うにあたり、イオン交換膜電気透析装置を貸与していただきました宝酒造㈱石田氏、エイエムピー・アイオネクス㈱萬谷氏並びに原料の塩蔵マッシュルームを提供していただきました天狗缶詰㈱伊藤常務、坂神氏に感謝いたします。

文 献

- 1) 野村男次, 大家春彦: 食品工業と膜利用, 121-162, 幸書房, 1983, 東京.
- 2) 中内道世:第6回食品膜技術懇談会講演要旨,40-45(1994).