

## 塩漬シロウリ貯蔵中に嫌気性菌によって生成される異臭成分

Off-Flavor components produced by anaerobic bacteria in storage of salted Oriental-pickling-melons (*Cucumis melo var. conomon*)

中西謙二\*

Kenji NAKANISHI

## 抄 録

塩漬シロウリを長期間貯蔵する間に発生する異臭の原因およびその対策について検討した。GC-MSにより臭い成分の分析を行った結果、異臭の強い塩漬シロウリから酪酸の大きいピークが検出された。また、微生物検査の結果、異臭の強い塩漬シロウリからのみ発酵によってガスと酪酸を産生する嫌気性菌が検出された。異臭の除去について検討した結果、0.5%の炭酸ナトリウム水溶液に1時間浸漬することにより、酪酸のピークは面積値で約1/30に減少し、異臭も感じられなくなった。

## 1 はじめに

一般的な漬物の製造法では、塩漬（下漬）した原料野菜を貯蔵しておき、必要に応じて調味漬（本漬）を行うが、塩漬野菜を長期間貯蔵しておく間に独特の臭いが発生して品質低下原因となる。刻み漬の場合は、細かく切断した後に脱塩を目的とした水洗工程とその後圧搾工程があるため、ある程度除去可能であるが、奈良漬の場合は、シロウリのサイズが大きいことから水洗による除去は困難である。そのため、粕への漬け込み回数を多くして臭いを粕へ移行させているのが現状である。そこで、塩漬ウリの異臭発生要因を解明し、それを除去することを目的に本研究を行った。

## 2 実験方法

## 2・1 臭い成分の分析

正常品と異臭が発生した塩漬シロウリを試料として、つぎの条件によりTCT-GC-MS装置を用いて臭い成分の分析を行った。

## 1) 臭い成分の捕集

装置：Tenax 捕集セット（ジーエルサイエンス製）

サンプル重量：5g

ページガス及び流量：精製窒素ガス 30ml/min

ページ温度及び時間：30℃, 5min

吸着剤：Tenax TA 100mg

## 2) 臭い成分の脱着及びGC-MS条件

脱着装置：PTI-TCT（Chrompack製）

脱着温度及び時間：200℃, 10min

トラップ温度：-130℃

注入温度及び時間：200℃, 5min

カラム：DB-WAX（内径0.25mm×60m）

カラム温度：40～180℃（4℃/min）

GC-MS：HP-5971（Hewlett Packard製）

## 3) 臭い成分の同定・定量

同定は、Wiley マススペクトルデータベースとの比較で行い、定量は面積値を基準とした。

## 2・2 微生物の測定

一般生菌数は標準寒天培地、酵母はPDA寒天培地、乳酸菌はBCP加プレートカウント寒天培地を用いた混釈培養法で行った。嫌気性菌数の測定はBL寒天培地による塗抹法で行い、嫌気培養にはアネロパック（三菱ガス化学（株））を用いた。嫌気性菌の穿刺培養はBL寒天培地、液体培養にはBL培地を用いた。

## 2・3 臭い成分の除去試験

## 1) 水洗による除去

流水（水道水）で1～20時間水洗した後、臭い成分を測定した。

## 2) アルカリ水溶液への浸漬による除去

0.5%炭酸ナトリウム水溶液へ1時間浸漬した後、臭い成分を測定した。

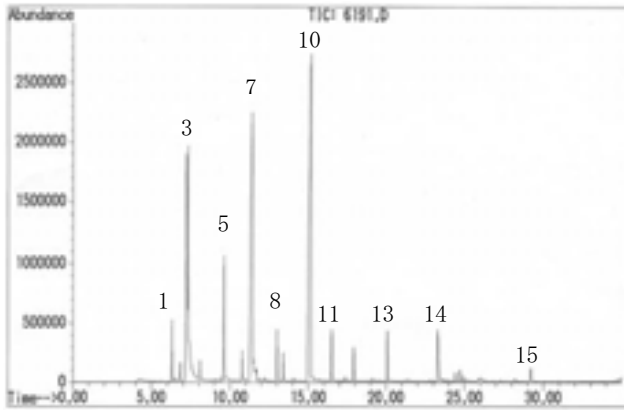


図1 正常な塩漬シロウリ臭い成分のトータルイオンクロマトグラム

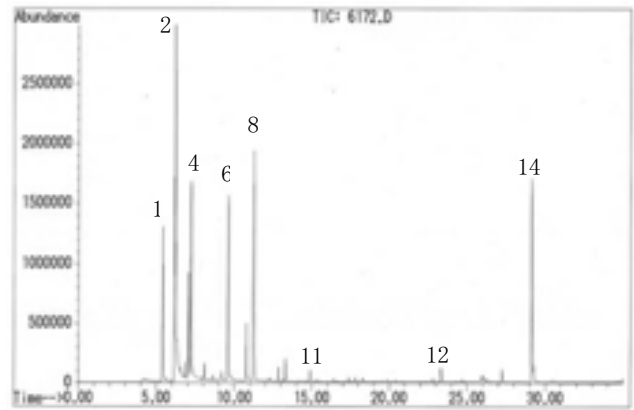


図2 異臭が発生した塩漬シロウリ臭い成分のトータルイオンクロマトグラム

表1 正常な塩漬シロウリの臭い成分

ピーク No.	化合物
1	酢酸エチル
2	3-メチルブタナール
3	エタノール
4	ペンタナール
5	プロパノール
6	ヘキサナール
7	2-メチル-1-プロパノール
8	ブタノール
9	1-ペンテン-3-オール
10	3-メチル-1-ブタノール
11	ペンタノール
12	3-ヒドロキシ-2-ブタノン
13	ヘキサノール
14	酢酸
15	酪酸

表2 異臭が発生した塩漬シロウリの臭い成分

ピーク No.	化合物
1	アセトン
2	ブタナール
3	2-プロパノール
4	エタノール
5	ペンタナール
6	1-プロパノール
7	ヘキサナール
8	2-メチル-1-プロパノール
9	ブタノール
10	1-ペンテン-3-オール
11	3-メチル-1-ブタノール
12	酢酸
13	2-メチルプロパノイックアシッド
14	酪酸

### 3 結果及び考察

#### 3・1 塩漬シロウリの臭い成分

GC-MS 分析によるトータルイオンクロマトグラムを図1, 図2に, 同定された化合物を表1, 表2に示した.

臭いの正常な塩漬シロウリからは, アルコール8種, アルデヒド3種, 酸2種及びエステルとケトンがそれぞれ1種の合計15種の化合物が検出された. 主要なピークは3-メチル-1-ブタノール, 2-メチル-1-プロパノール, エタノールなどのアルコール類であった. 異臭が発生した塩漬ウリからはアルコール7種, アルデヒド3種, 酸3種, ケトン1種の合計14種の化合物が検出された.

それぞれのクロマトグラムを比較して最も異なつたのは, 異臭が発生した塩漬シロウリからのみアセトンとブタナールの大きいピークが検出されたこと及び酪酸のピークが正常品より大きかったことである. このうち単独で不快な臭いを呈する化合物が酪酸である. 酪酸は偏性嫌気性菌に属する*Clostridium*, *Butyrivibrio*, *Eubacterium*, *Fusobacterium*の4菌属の菌が発酵によって生成することが知られている<sup>1)</sup>. また, アセトンとブタナールが検出されたことについては, *Clostridium acetobutyricum*とその類縁の嫌気性菌が糖からの嫌気発酵(アセトン-ブタノール発酵)でアセトンとブタノールを産生すること<sup>2)</sup>及びブタノールの生成経路においてブタノールの前段階

でブタナールが生成すること<sup>1)</sup>から、アセトノーブタノール発酵を行う菌の存在も考えられた。

これらのことから、塩漬シロウリの異臭原因としては、*Clostridium* に属する偏性嫌気性菌の活動によって産生される酪酸等の代謝産物が主な原因になっている可能性が高いと考えられた。

### 3・2 塩漬シロウリの微生物

塩漬シロウリから検出された微生物は一般生菌数、酵母、乳酸菌の何れも  $10^2$  / g レベルであり菌数の差はほとんど認められなかった。嫌気性菌についても、異臭が発生した塩漬シロウリに特に多いわけではなく  $10^2$  / g レベルであり、正常品からも数十個 / g 程度検出された (表 3)。

表 3 正常品及び異臭が発生した塩漬シロウリから検出された微生物 (CFU/g)

	一般生菌数	酵母	乳酸菌	嫌気性菌
異臭発生	$6.5 \times 10^2$	$5.4 \times 10^2$	$6.4 \times 10^2$	$3.0 \times 10^2$
正常品	$5.1 \times 10^2$	$3.8 \times 10^2$	$5.5 \times 10^2$	100 以下

しかし、嫌気性菌について顕微鏡観察をした結果、形態的な違いが認められた。正常品から検出された嫌気性菌は長桿菌で胞子は観察されなかったが、異臭発成品から検出されたのは短桿菌であり胞子の形成が認められた (図 3)。

また、分離菌を穿刺培養した結果、異臭発成品からの分離菌はガス発生による培地の亀裂を起こしたほか、液体培養後に代謝産物の分析を行った結果、酪酸が検出された。これに対して正常品から検出された嫌気性菌は、ガス発生及び酪酸産生共に認められなかった。

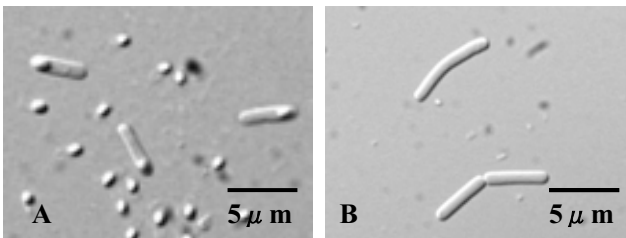


図 3 塩漬シロウリから検出された嫌気性菌  
A 異臭発成品 ; B 正常品

### 3・3 臭い成分の除去

水さらし及びアルカリ浸漬を行った塩漬シロウリ

臭い成分のトータルイオンクロマトグラムを図 4 に、それぞれの酪酸のピーク面積値変化を図 5 に示した。

水さらしを 3 時間行うことにより酪酸のピーク面積は約 1/3 に減少したが、その後は減少が緩慢になり、20 時間後においても大差はなかった。しかし、アルカリ水溶液に浸漬した場合、酪酸のピーク面積は 1 時間後に約 1/30 に減少した。酪酸標準液の分析データとの比較では、酪酸 5ppm 水溶液と水さらし 20 時間における酪酸のピーク面積がほぼ同じであり、正常品及びアルカリ水溶液への浸漬処理は酪酸 1ppm のピーク面積より小さかった。官能的には、水さらしの場合 20 時間後でも酪酸の不快臭が残っているのに対し、アルカリ水溶液への浸漬では 1 時間後には全く不快臭は感じられなくなった。酪酸水溶液の場合も 5ppm では不快臭を感じたが 1ppm では感じなくなり、酪酸のピーク面積と官能検査結果に相関がみられた。

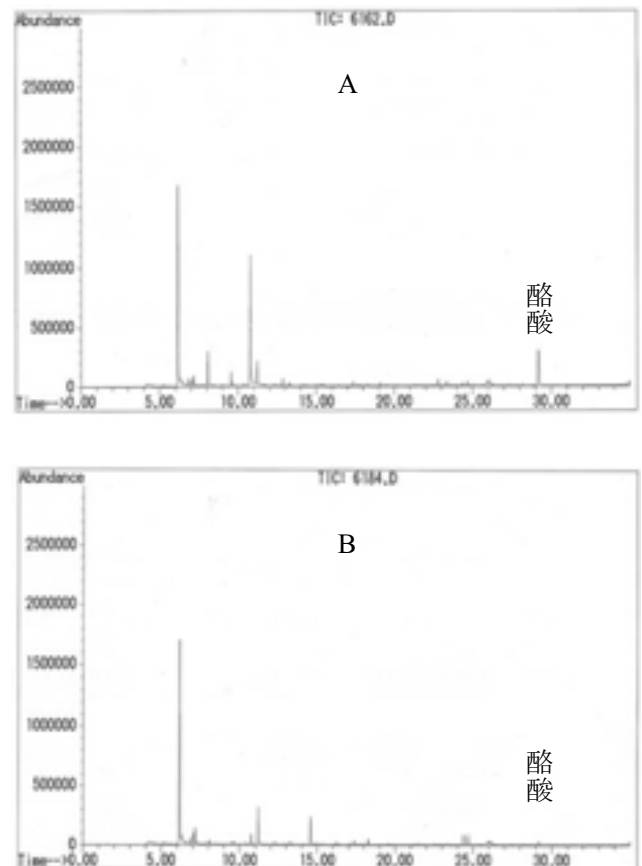


図 4 水さらし及びアルカリ浸漬後の塩漬シロウリ臭い成分のトータルイオンクロマトグラム  
A : 水さらし 20 時間  
B : 0.5%炭酸ナトリウム水溶液 1 時間浸漬

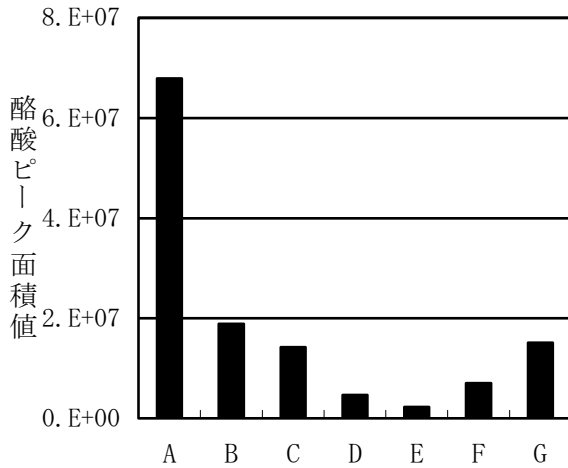


図 5 水さらし及びアルカリ浸漬が酪酸の除去に及ぼす影響

A: 異臭発生品 B: 水さらし 3 時間  
 C: 水さらし 20 時間 D: 正常品  
 E: アルカリ浸漬 F: 酪酸 1ppm 水溶液  
 G: 酪酸 5ppm 水溶液

#### 4 まとめ

塩漬シロウリ貯蔵中に発生する異臭原因と異臭の除去について検討し、以下の結果を得た。

- (1) 異臭が発生した塩漬シロウリから不快な臭いを呈する酪酸の大きいピークが検出された。
- (2) 塩漬シロウリから検出された微生物は  $10^2/g$  レベルであり菌数の差は認められなかったが、異臭が発生した塩漬シロウリからのみ酪酸とガスを産生する嫌気性菌が検出された。
- (3) 異臭の除去について、水さらしの効果は認められなかったが、0.5%の炭酸ナトリウム水溶液に 1 時間浸漬することにより酪酸のピーク面積は約 1/30 に減少し、異臭も感じられなくなった。

#### 参考文献

- 1) 長田恭明・大木玲子訳：細菌の代謝（近代出版，東京），pp214-221(1980)
- 2) 高尾彰一・栃倉辰六郎・鶴高重三編：応用微生物学（文永堂出版，東京），pp294(1996)