

漬物の変質防止に関する研究

小川 敏男・小畑 正行・鈴木 普
浅見 利造・青木 睦夫

I 緒 言

漬物は1次加工と2次加工漬物に大別される。前者は塩蔵を主とするもので、後者は1次原料を、水さらし、塩抜きなどにより、余分の塩分を除去して、しょう油や酒粕などに調味漬されたものである。そのため2次加工漬物は、塩分が低く、特に夏期には腐敗菌の繁殖による変質を起し易い。変質には産膜酵母による白カビ、酵母による湧き、酢酸菌、乳酸菌などによる酸変があげられるが、最近では特に小袋詰が多いために、湧きによる小袋の膨脹がもっとも重要視されている。

湧き、および白カビの原因となる酵母には、各種の食品保存料が有効とされ、¹⁾ ²⁾ これらの保存料は漬物のような酸性のものに効果があることが報告されているので、⁴⁾ ⁵⁾ 保存料を添加して各種漬物類の変質防止試験を行った。

II 福 神 漬

糖を適当に含むため、酵母による白カビおよび湧きが、変質の主体であるため、まず変質酵母を分離し、その種の検索を行い、さらに実際の漬込みにおける防止法につき試験をおこなった。

1. 試料の調製と漬込後の状況

福神漬は塩蔵野菜を塩抜きし搾りあげたものを調味液に漬込んで製造する。当試験においては調味液は第1表の配合の通りで、これら1～3級調味液に下記野菜類を漬込み製造した。

第1表 漬込液配合(しょう油18 lにつき)

	砂糖	水 飴	サツカリ ン	ズルチン	水酢酸
1級品	4.5kg	3.0kg	—g	—g	30cc
2級品	3.0	—	10	20	30
3級品	—	—	15	30	30

野菜配合(しょう油18 l分の漬込液につき)

搾り上り大根……………9.375kg
// な す……………1.875kg
// なたまめ……………0.750kg

塩漬しその実……………0.563kg
しょうが……………0.563kg
れんこん……………1.125kg

第2表 漬込後3週間後の液の分析

	ボーメ度	糖 分	全窒素	食 塩
1級品	25.8	18.30	0.50	14.8
2級品	22.0	10.90	0.48	14.2
3級品	17.2	2.61	0.36	12.6

材料福神漬を25°Cの定温器中に貯蔵したとき2, 3級品は5～7日目より白カビを発生し、12日目頃より1, 2級品は湧き現象を起し、20日目頃より野菜類の漬込液より露出した部分にカビ類が繁殖してカビ臭が認められた。

2. 菌の分離検索

白カビの発生し、湧き現象のある福神漬より、福神漬液に50%加水したものを培養基として菌を分離した結果、酵母5種、カビ2種、細菌1種を得た。カビ類は検鏡の結果 *Aspergillus* 属および *Rhizopus* 属と思われ、福神漬長期貯蔵の際、白カビの発生後や、湧き現象終期に見られる事があり、Einhorn 氏醸酵管による試験および化学分析の結果糖分を醸酵せず変質には直接には関係少いと考えられた。細菌についても同様試験したが、糖分の醸酵作用なく変質には関係少いとみなした。酵母5種については、J. LODDER⁶⁾の方法により検索したが、結果は次の通りであった。

(4) 扁平培養における集落の形状(30°C, 48時間)

第3表

菌株 形状	No. 2	No. 2'	No. 4	No. 6	No. 7
	形 状	円 形	円 形	円 形	点 状
面	平 滑	平 滑	平 滑	平 滑	平 滑
高 さ	半球状	半球状	穿隆状	穿隆状	穿隆状
周 縁	全 縁	全 縁	全 縁	全 縁	全 縁
組 成	均 質	均 質	均 質	均 質	均 質
色	乳白色	乳白色	乳白色	乳白色	乳白色

(ウ) 斜面培養における形状

第 4 表

菌株 形状	No. 2	No. 2'	No. 4	No. 6	No. 7
発育良否	中位	中位	貧弱	貧弱	中位
菌属の形	点綴状	点綴状	点綴状	点綴状	点綴状
菌属のさ	中高	中高	丘状	丘状	中高
光沢	湿光	湿光	湿光	湿光	湿光
質	牛酪質	牛酪質	牛酪質	粘稠	粘稠
透明度	乳色	乳色	乳色	乳色	乳色
色	乳白色	乳白色	乳白色	乳白色	乳白色
臭気	なし	なし	なし	なし	なし
potato extract culture の形状	色素作らず	色素作らず	色素作らず	色素作らず	色素作らず
粘稠度	多い	やや少い	多い	多い	多い
色の变化	殆ど変化せず	褐色がかかる	変らず	褐色	やや褐色

国策1号を標準とした。

(イ) 液体培養による変化

第 5 表

菌株 形状	No. 2	No. 2'	No. 4	No. 6	No. 7
表面の状況	わずかに輪を生ず	輪を生じ被膜なし	輪を生じ被膜なし	わずかに輪を生ず	輪を生じ被膜なし
混濁	やや混濁	透明	透明	やや混濁	透明
沈澱	毛屑状	毛屑状	毛屑状	毛屑状	毛屑状
沈澱の多少	多量	多量	多量	やや少い	やや少い

(ロ) 耐食塩性試験

麦芽汁に糖分5%含まれる事を測定し、これに食塩を加えて13~22%の濃度の溶液を作り、各酵母の繁殖を比較した(第6表)。表によれば、21%まで繁殖したが、22%は繁殖できなかった。

第 6 表

菌株	NaCl			
	13%	16	21	22
No. 2	+++	++	+	-
No. 2'	+++	+++	++	-
No. 4	+++	+++	+	-
No. 6	+++	+++	-	-
No. 7	+++	+++	+	-

注 1. 表は30日後の状態を示す。

2. -は不変, +は少し混濁沈澱となる。

(ハ) pH 域

各酵母とも、pH 2~9まで総ての条件に繁殖したが、3~6が最適と思われた。

(ニ) 胞子形成

gorodokowa agar, carrot infusion agar, 石膏法を実施したが、Spore は形成せず、各酵母とも無胞子酵母と確認した。

(ホ) 醸酵

試料の各糖分を酵母水に2%ずつ加えて、EINHORN氏管にて測定したが、第7表のごとく、各酵母ともglucose が最も良く、maltose がわずかに醸酵した。

第 7 表

菌株 基質	No. 2	No. 2'	No. 4	No. 6	No. 7
glucose	5	3	2	3	1
galactose	0	0	0	0	0
maltose	0	0	微	微	1
lactose	0	0	0	0	0
inulin	0	0	0	0	0
sacharose	0	0	0	0	0

(ヘ) assimilation of nitrate

合成培地を作り各窒素源を約0.1%にして、無窒素区を対照として判断したが、KNO₃のみ同化しなかった(第8表)。

第 8 表

菌株	基質	(NH ₄) ₂ SO ₄	CO(NH ₂) ₂	KNO ₃
No. 2		+	++	-
No. 2'		+	++	-
No. 4		+	+	-
No. 6		+	++	-
No. 7		+	++	-

(ヒ) sugar assimilation

各酵母とも、glucose, galactose, saccharose を同化した(第9表)。

第 9 表

菌株	基質	No. 2	No. 2'	No. 4	No. 6	No. 7
glucose		+	+	+	+	+
galactose		+	±	+	-	+
maltose		-	-	-	-	±
lactose		-	-	-	-	±
inulin		-	-	-	-	-
saccharose		±	-	+	±	+

(ヌ) でん粉試験

斜面培養25°Cに保温し、25時間後ででん粉生成を沃度反応で検したるに反応しなかった。

以上菌の検索の結果、培養における集落の状態、検鏡における形状、slidecultureにてsporeを形成しないこと、glucoseを主としmaltoseは少ししか酸酵しないこと、硝酸態窒素は同化しないこと、新鮮斜面培養ででん粉を生成しないことなどの諸条件によって、LODDERの⁹⁾酵母の分類方法を参考として試験5株とも、Torulopsis属なることを確認した。No. 4とNo. 7はほとんど類似し、同一種のごとく思われた。しょう油の白カビについては、梅田¹⁰⁾らがやはりTorulopsis属2種、Zygosaccharomyces属2種を分離したが、Torulopsis属はしょう油、福神漬のごとき高濃度の液にも良く繁殖するようである。

3. 福神漬の浸透圧と菌との関係

福神漬に繁殖する変質菌は相当高浸透圧にても繁殖で

第 10 表

溶 液	溶 質 (%)	食塩電解度 (%)	食塩電解 (%)	食塩非電解 (%)	各溶質浸透圧	浸透圧 (気圧)
福神漬 1級品	食塩 14.8	約56	8.3	6.5	88.0	100.3
	蔗糖 13.0					
	ブドウ糖 5.4					
食塩21% 培養基	食塩 21.0	約47	9.9	11.1	112.1	115.4
	麦芽糖 5.0					
食塩22% 培養基	食塩 22.0	約44	0.7	12.3	128.0	131.3
	麦芽糖 5.0					

注 1. 電解度は文献により算出した。⁽¹²⁾

2. 福神漬の原料水飴を70%ブドウ糖として計算。

第 11 表

保 存 料	菌種		pH	No. 2	No. 2'	No. 4	No. 6	No. 7
	濃度%							
カ プ リ ン 酸	0.01	4.4	-	-	-	-	-	
	0.05	4.0	-	-	-	-	-	
	0.1	4.0	-	-	-	-	-	
安息香酸ナトリウム	0.01	4.0	+	+	+	+	+	
	0.05	4.0	-	-	-	-	-	
	0.1	4.0	-	-	-	-	-	
ニトロフラゾン	0.05	4.4	+	+	+	+	+	
	0.01	4.4	+	+	+	+	+	
	0.1	4.4	+	+	+	+	+	
デヒドロ酢酸	0.01	4.4	-	-	-	-	-	
	0.02	4.4	-	-	-	-	-	
	0.05	4.4	-	-	-	-	-	
ビ タ ミ ン K ₃	0.01	4.4	-	-	-	-	+	
	0.02	4.4	-	-	-	-	-	
	0.05	4.4	-	-	-	-	-	
バラオキシ安息香酸 ブチルエステル	0.01	4.4	-	-	-	-	-	
	0.02	4.4	-	-	-	-	-	
	0.05	4.4	-	-	-	-	-	
クロロフィル ソーダ塩	0.1	4.4	+	+	+	+	+	
	0.2	4.4	+	+	+	+	+	
	0.5	4.4	+	+	+	+	+	

注 1. 菌の繁殖-は繁殖しないもの、+はしたものの。

2. pHは保存料の注加後測定。

3. カプリン酸、ビタミンKはアルコールに溶解使用、デヒドロ酢酸はソーダ塩とし、ニトロフラゾンは熱湯に溶解使用する。

第12表 白カビ発生状況

保存料	経過日数 濃度	1日	2日	3日	4日	5日	10日	15日	20日
		0.01 0.005 0.0025	- - -	- - ±	- - +(B)	- - +	- - +	- - ++	- - +++
DHA—Na	0.01 0.005 0.0025	- - -	- - ±	- - +	- - +	- - +	- - ++	- - -	- - -
VK	0.01 0.005 0.0025	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -
SA	0.01 0.005 0.0025	- - -	- - -	- - ±	- - +	- - +	- - ++	- - ++	- - -
CA	0.01 0.005 0.0025	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -
DHA—(A)Na Pobb	0.01 0.005 0.0025	- - -	- - ±	- - +	- - ++	- - ++	- - +	- - ++	- - +++
DHA—Na VK	0.01 0.005 0.0025	- - -	- - -	- - -	- - ±	- - +	- - ++	- - ++	- - ++
Control		-	±	+	+	++	+++		

(A) 混合の濃度は両保存料の合計濃度で割合は等量ずつ混合した。

(B) -は繁殖しないもの+は繁殖したものである。

きる菌株と思われる。そこで福神漬の浸透圧を理論上より算出し、耐食塩性試験における培養基の浸透圧と比較し、変質菌と浸透圧との関係を考慮してみた。浸透圧は全溶質に関係するが、主なる溶質、食塩と糖分より計算した。

浸透圧は溶液のモル濃度に関係するが、文献¹³⁾により10%液にて蔗糖約6.5気圧、ブドウ糖12.43気圧となり、食塩は計算より10%液で全食塩電離せるものとして76気圧、電離しないものとして38気圧となる。これより材料福神漬1級品および耐食塩試験における21%、22%の浸透圧を算出すると、第10表のごとくなる。同様の計算にて2級品91.7気圧、3級品84.5気圧となった。変質菌は耐食塩性試験の食塩21%の浸透圧約116気圧にて繁殖し、食塩22%の約131気圧にて繁殖できなかった。変質菌を浸透圧より思考すれば、その繁殖を防止するには120～130気圧の浸透圧を必要とするようである。

福神漬は耐食塩試験の場合と、溶質の割合は異なるけれども、浸透圧により菌の繁殖を防止すると考えるなら

ば、福神漬2級品で約100気圧であるから、菌の繁殖を防止する120気圧にするには、蔗糖で約30%、食塩で約5%の濃度を増さなくてはならないので、福神漬の風味を害さずに変質を防止するには食品保存料が必要と思われる。

4. 変質酵母に対する保存料の効果

福神漬調味液(ボーメ15°に調整)に寒天および試験区ごとの分量の保存料を加え培養基を作った。これらは試験管につめ常法によって殺菌し斜面を作った。菌は前もって分離し培養してある新鮮な菌を用いた。培養は前記菌を1白金耳とり、これを滅菌蒸留水にて1回稀釈し、その中から1白金耳ずつ前記斜面に接種し28°C定温器中にて30日間培養した。結果は第11表の通りであった。

5. 漬込における変質防止

1) 添加保存料と漬込

保存料はパラオキシ安息香酸ブチルエステル(Pobb)、デヒドロ酢酸ナリトウム(DHA—Na)、メチルナフトキ

第13表 ガスの発生状況

保存料	経過時間					
	濃度	2	5	10	15	20
Pobb	0.02	—	±	±	+	0.8
	0.01	±	±	0.5	3	5.4
	0.005	±	±	0.6	6.0	10以上
DHA—Na	0.02	—	—	—	±	0.6
	0.01	—	±	0.5	2.7	4.1
	0.005	+	0.6	1.2	2.3	3.5
VK	0.02	—	—	—	—	—
	0.01	—	—	—	±	±
	0.001	—	±	±	0.8	0.2
SA	0.02	—	—	—	—	—
	0.01	—	±	±	1.2	2.1
	0.005	—	±	0.6	1.4	3.1
CA	0.02	—	—	—	±	±
	0.01	±	±	0.5	1.3	3.9
	0.0025	±	±	0.22	4.4	8.7
DHA—Na Fobb	0.01	±	—	1.2	1.7	3.1
	0.005	±	±	1.0	1.6	2.4
	0.0025	±	0.6	2.5	5.3	7.5
DHA—Na VK	0.01	—	—	—	—	—
	0.005	—	—	±	±	0.9
	0.0025	±	±	0.7	1.1	2.6
control 1 control 2		±	0.5	0.7	2.0	3.4
		±	0.5	4.3	10以上	

注 ±は以下の場合、数字はガスの目盛りのcc.数の読みである。

ノン (VK), ソルビン酸 (SA) カプリン酸 (CA) を漬液中に添加して、変質の状況を比較した。供試福神漬は分析により、糖分6.32%, 全窒素0.92%, 塩分14.03%, 酸分(酢酸として)0.42%, 漬液pH21.5度のものであった。変質を促進するためにあらかじめ変質したものの漬液を蒸留水にて100倍にうすめ、供試験液1 lにつき2 ccづつを接種のため添加した。

2) 変質の状況

漬液が野菜内に浸透して漬上ってから、各区の漬液30 ccをとり、100cc容共蓋ガラス壺にとり、26°Cに保温して、白カビの発生の状況を観察したのが、第12表である。

湧きについては、各区の漬液を殺菌した EINHORN 氏管にとり、ガスの発生量を比較した。結果は第13表の通りであった。

次いで漬液後26°Cに1ヵ月保温貯蔵した各区の漬物を官能的に観察したのが、第14表である。

食品の保存料としては、変質を防止するばかりでなく、色沢風味をも害さないことが重要である。第12~14表によれば、産膜酵母による白カビは0.005%前後で防

止できたが、湧きはさらに高濃度の0.02%前後を必要とした。白カビ、湧き共にVKがもっとも効果があったが、0.005%までは福神漬が暗色となり、0.0025%でもやや暗色となり有効濃度では変色を来す。

CAは糸状菌に対して抗菌性が弱いとの報告¹³⁾がある通りRhizopusと思われるものが、漬液から露出した原料野菜部に発生した。糸状菌は福神漬の変質には2次的に繁殖するものであるが、CAは葉臭が強く福神漬の防腐には不適と認められる。混合区は各保存料の抗菌性の相違についての検討なくしては結論は出ないが、DHA—NaとPobb、VKとの混合による福神漬では抗菌性の違いからと思われるが、相乗効果は認められず合計濃度の半量づつを使用した各種別の保存料の抗菌力しか効果がなかった。

SAは漬上りの風味も良く、0.02%で湧き白カビ共に防止し、他の保存料に比して、毒性も極めて少く、^{13) 15)}福神漬保存料として適していると思われた。SAはトマトジュースで3,000倍、ミカンジュース(pH 3.6, 砂糖20%添加のもの)で4,000倍で防腐効果があり、胡瓜ビククルスの産膜酵母は0.005%で防止できると報告され

第14表 変質の官能による観察

保存料	濃度 %	白カビ	湧き現象	変色	変質臭	薬臭	試食の結果
Fobb	0.02	—	+	—	+	—	や や 良
	0.01	—	++	—	++	—	不
	0.005	++	++	—	++	—	//
	0.0025	++	++	—	++	—	//
DHA-Na	0.02	—	—	—	±	—	や や 良
	0.01	—	++	—	+	—	や 良
	0.005	+	++	—	++	—	//
	0.0025	++	++	—	++	—	不 良
VK	0.02	—	—	++(A)	—	—	良
	0.01	—	—	++	—	—	//
	0.005	—	—	++	—	—	//
	0.0025	—	++	±	+	—	や や 良
SA	0.02	—	—	—	—	—	良
	0.01	—	++	—	++	—	や や 良
	0.005	++	++	—	++	—	//
	0.0025	++	++	—	++	—	不 良
CA	0.02	—	—	—	—	++	不 や 良
	0.01	—	+	—	±	+	や 良
	0.005	+(B)	++	—	++	+	良
	0.0025	+	++	—	++	—	不 //
DHA—Na Pobb	0.02	—	++	—	++	—	や や 良
	0.005	++	++	—	++	—	不 //
	0.0025	++	++	—	++	—	不 良
DHA—Na VK	0.01	—	—	++	+	—	良
	0.005	—	—	++	+	—	//
	0.0025	++	++	+	++	—	や や 良
Control		++	++	—	++	—	不 良

(A) 暗色に変色した。

(B) 産膜酵母による白カビは発生せず、発生した糸状菌は培養及び検鏡の結果、仮根胞子嚢柄の形状より *Rhizopus* 属と思われた。

ている¹⁷⁾。SAの防腐性については、MELNICK¹⁸⁾によれば、カブロン酸の酸化したもので、カビ類の中間生成物であって、その中間生成物が高濃度存在することにより微生物の繁殖を阻害すると報告され、含有量が余りに過少であると、かえって微生物の栄養物となってその繁殖を助長するといわれる。SAは基質中に菌数が多いと、菌の栄養源となり、その濃度が減少して菌の繁殖を促し、変質を早めることも考えられるので、福神漬原料は特に清潔にして、腐敗菌数を少なくすることである。

Ⅲ 奈良漬

変質の主体は粕床の白カビと酸変であるので、これらにつき各種保存料を添加してその防止試験を行った。

1. 添加保存料と漬込

Pobb, DHA-Na, VK, SAの各保存料0.5gを30%ア

ルコール液に溶解して、25ccとし、これを原液として、所要濃度になるように、粕床に添加した。PobbはNaOH液にて液解して使用した。漬込は1l容共蓋ガラス壺を使用し、保存料添加の粕床400gに対し、水さらし塩抜きしたしろり500gを漬込み、室温(約15°C)に5日間放置後26°Cの定温器中に貯蔵した。粕床の分析結果では、糖分23.6%、塩分1.78%、酸分(酢酸として)1.08%、pH 4.4(粕床1+水2にて測定)であった。粕床の配合は、酒粕4kg、砂糖200g、サッカリン1.066g、ズルチン1.066g、塩60gのものを使用した。

2. 変質の状況

漬込後20日、35日目に各壺の中央部より、粕床をとり分析を行った結果は第15表の通りである。

第15表によれば、熟成中に瓜の水分塩分と、粕床の糖分酸分とが互に移行する。粕床中の糖分は20日目には半

第 15 表 熟成中の粕床の分析

保存料	濃度	20 日 目				35 日 目			
		糖分 %	塩分 %	酸分 %	pH	糖分 %	塩分 %	酸分 %	pH
Pobb	0.02	10.03	4.50	0.99	4.4	6.3	5.92	0.95	4.2
	0.01	11.05	4.66	0.94	4.2	6.0	5.81	0.92	4.2
	0.005	10.01	4.67	0.96	4.2	6.9	5.28	0.96	4.2
DHA—Na	0.02	11.9	4.23	0.88	4.4	7.8	5.02	0.85	4.2
	0.01	12.3	4.36	0.89	4.4	7.1	5.32	0.71	4.2
	0.005	11.1	4.54	0.86	4.4	8.1	5.65	0.78	4.2
V. K	0.02	12.13	4.51	1.05	4.4	9.4	5.32	0.88	4.2
	0.01	11.21	4.72	0.98	4.4	8.3	5.76	0.82	4.2
	0.005	11.02	4.25	1.00	4.4	8.0	5.71	0.85	4.2
S. A	0.02	11.48	4.30	0.83	4.4	7.72	5.32	0.91	4.2
	0.01	11.21	4.98	1.01	4.4	7.15	5.11	0.92	4.2
	0.005	10.92	4.01	0.98	4.4	7.43	5.23	0.89	4.2
Control		9.16	4.17	1.00	4.2	6.4	5.94	0.93	4.2

注 糖分は粕の汁液を酸分解定量, 酸分は酢酸として算出した。

第 16 表

保存料	経過日数 濃度	日					
		10	12	14	16	20	31
Pobb	0.02%	—	—	+	+	##	
	0.01	—	±	+	##	##	
	0.005	—	±	+	##	##	
DHA—Na	0.02	—	—	—	—	—	—
	0.01	—	—	—	—	+	+
	0.005	—	—	—	—	+	+
VK	0.02	—	—	—	—	—	—
	0.01	—	—	—	—	—	—
	0.005	—	—	—	—	干	+
S. A	0.02	—	—	—	—	—	—
	0.01	—	—	±	+	##	
	0.005	—	±	##	##		
Control 漬込前粕床		±	##	##			
		—	—	—	—	—	—

第 17 表

保存料	経過日数 濃度	日				
		2	4	6	10	15
Pobb	0.02%	—	+	##	##	
	0.01	+	##			
	0.005	—	##	##		
DHA—Na	0.02	—	—	—	±	##
	0.01	+	##	##		
	0.005	##	##			
V. K	0.02	—	—	—	±	##
	0.01	—	—	—	±	##
	0.005	+	+	##		
S. A	0.02	—	±	+	##	
	0.01	+	##	##		
	0.005	+	##			
Control		+	##	##		

減し、30日目には約1/3になり、減少がいちぢるしい。漬込前粕床糖分が23.6%で、粕床と瓜が4:5の比に漬込まれたのであるから、可溶成分が互に移行して平均した場合でも、粕床の糖分が10%は残存するわけになる。酸生成菌などの微生物に相当量消費されたものと思われる。酸分は瓜の水分により減少するわけであるが、ほとんど増減が認められなかった。塩分は瓜の塩抜きが少し足りなかったの、比較的多かった。保存料別の比較では成分の差は余りみられなかった。

奈良漬の容器を密閉して置けば、白カビの発生はないが、蓋を開放すると、夏期には数日後に表面に白カビが発生する。容器の開放により、粕床表面のアルコール分

が発散して、浸透圧が減少するためと考へられる。漬込後10日目の各試験壇より50gづつの粕床を取り出し、殺菌したシャーレに練り込み26°Cの定温器中に保温して、白カビ発生状況を観察した、第16表のように、VKが0.01%、DHA-NaおよびSAが0.02%で白カビが防止できた。controlは酵母が小斑点状に全面に繁殖したが、糸状菌は発生しなかった。Pobbは0.01、0.005%のものは酵母が小斑点状に全面に繁殖したが、糸状菌は発生せず、0.02%では酵母は発生せず、糸状菌が発生した。低濃度のPobb区は初めに酵母が繁殖したために、酵母の抗菌力のため糸状菌の繁殖が阻止されたものと考えられる。VKは5日目頃より粕の表面から淡褐色に変色を始

めた。DHA-Na 区は0.02%は健全で、0.01, 0.005%では、糸状菌が斑点状に少し発生しただけであった。SA 区は、低濃度のものは白カビの発生個所は少ないが、その繁殖が速かった。SA の抗菌性によるもので、低濃度の SA は微生物の栄養になるといわれ、白カビが周囲の粕床中の SA を消費して、その抗菌力を消失しながら周囲に繁殖するものと思われる。漬込前の粕床は瓜により濃度がうすめられないので健全であった。

漬瓜の白カビ防止効果を観察するために、漬込後20日目の瓜を取出し、粕を落して、約0.5cmの厚さに切り、殺菌したシャーレに5枚ずつを並べ、蓋をして26°Cの定温器中に保温して、瓜の表面に発生する白カビを観察したのが第17表であった。

白カビの発生したものは瓜の表面に斑点状に発生した。VK の0.01%、DHA-Naの0.02%で約10日間健全であったが、他の保存料では効果がなかった。粕床に比し、白カビの発生が早い、粕床より取出した瓜は、10日間保存出来れば実用上は差支えないと思われる。

漬物は嗜好食品として重要なので、漬上りに風味を害するものは適しない。漬込後35日目の瓜を取出して官能的観察をしたのが第18表であった。各区とも酸味が多く、食味は VK と DHA-Na 区が比較的良かった。瓜の变色したものはなかった。

第 18 表

保存料	濃度	葉臭	歯切れ	酸味	葉味	食味
Pobb	0.02%	-	やや良	+	-	やや良
	0.01	-	//	+	-	//
	0.005	-	やや不良	+	-	//
DHA-Na	0.02	-	良	+	-	良
	0.01	-	やや良	+	-	//
	0.005	-	//	+	-	やや良
V. K	0.02	-	良	+	±	良
	0.01	-	//	+	-	//
	0.005	-	やや良	+	-	やや良
S. A	0.02	-	良	+	-	良
	0.01	-	やや良	+	-	やや良
	0.005	-	//	+	-	//
Control		-	//	+	-	//

前の漬込配合と同様に500cc共蓋ガラス壺に奈良漬を漬込み、30°Cの定温器中に保温したものと、5°Cの冷蔵庫に貯蔵したものにつき、酸の生成を比較した。漬込後20日目、50日目に各区より粕床を取出し、揮発酸、不揮発酸を定量した。瓜の塩抜きが完全であったので、保置区の酸変が早く、第19表のように20日目では揮発酸が

第 19 表

	区別	総酸			揮発酸 (酢酸換算値)		不揮発酸 (乳酸換算値)	
		cc	cc	%	cc	%	cc	%
20 日目	保温区	1.4	0.79	(0.474)	0.61	(0.549)		
	冷蔵区	0.91	0.26	(0.156)	0.65	(0.585)		
	差	0.49	0.53	(0.318)	-0.04	(-0.036)		
50 日目	保温区	2.2	0.92	(0.552)	1.28	(1.152)		
	冷蔵区	1.1	0.32	(0.192)	0.78	(0.702)		
	差	1.1	0.6	(0.36)	0.5	(0.45)		

注 サンプル10gをとり、水にて100ccとし、その汁液10ccについて定量した。表のcc数は汁液10cc(サンプル1g分)についての1/10NaOH滴定数を示す。

増加し、50日目では不揮発酸の増加が認められた。20日目において、不揮発酸が冷蔵区に多いのは、冷蔵区が瓜と粕床の成分の移行がおそいためである。

IV きゅうり醗酵ピクル

きゅうりの醗酵ピクルは、濃度10%前後の塩水中にきゅうりを漬込み、乳酸醗酵により製造されるが、塩分濃度が低いために、液面に白カビと称する産膜酵母が発生する。この白カビは醗酵の障害となるばかりか、生成された有機酸を酸化消費するため¹⁹⁾、漬液の酸分が減少して、ピクルの腐敗の原因になる。ETCHELL²⁰⁾らの研究によれば、この白カビは、*Debaryomyces* がもっとも多く、塩分15%でもよく繁殖するといわれており、漬液の塩分を高くして、白カビを防止することは困難であるばかりか、高塩度にするには、漬上りの形状を害するだけでなく乳酸醗酵上も思わしくない。漬液の白カビを防止すれば、その乳酸によって醗酵ピクルは、長期間保存できるものである。

ピクル貯蔵法としては、醗酵の終わったものを、5ガロン缶または、樽に詰め、漬液を充滿して密封する方法が実施されているが、しかしこの方法は、資材や労力を要し、ガス膨脹や、容器の浸蝕破損などのため失敗も多い。PHILLIPS¹⁷⁾や COSTILOW²¹⁾らの研究によれば、ソルビン酸を0.05%、0.1%添加しても乳酸醗酵は阻害されず、白カビが防止でき、0.1%添加したものは、酸がだんだんに生成されるが、無添加のものより酸の生成が高く、漬上りのピクルの品質がよいと報告されている。DHA-Na は他の保存料に比して、水溶性で、きゅうりピクルの漬液添加には、もっとも簡便であり、白カビ防止効果も強く、乳酸菌には抗菌力が弱いことが

知らされるので、DHA-Na の効果について試験をした。

1. 原料の漬込と DHA-Na の添加

原料きうりは相模半白節成種を使用し、漬込方法は CRUESS²²⁾ ²³⁾らの文献を参考として、次の配合により漬込んだ。

きうり3kg
デール (香辛料)50g (生)
塩360g
水3 l

10 l 容ホーローボットに先づ塩水を作り、その中にきうり、デールを漬込み、DHA-Na 粉末を1区0.005% (きうり+塩水に対して)、2区0.01%、3区0.02%、4区0.04%をそれぞれ添加溶解し、5区は無添加 control とした。漬込月日は、7月22日である。漬液の濃度がきうりの水分でうすめられるから、漬込後3日目に、さらにきうり量の10% (300g) の塩を各区に追加した。漬込中の管理は、漬込後1~5日目までは、漬液の上下を平均するために攪拌し、その後はホーロー引きの鉄板押蓋をして、きうりの露出を防ぎそのまま放置した。

2. 漬液成分の分析

醗酵および貯蔵中の漬液の分析を行なって防腐効果を比較した。各区の漬液面より1.5cmの所より漬液を取り、塩分、酸分、糖分、pHの貯蔵中の変化を分析した。そして白カビ発生と成分との関係、DHA-Na と醗酵との関係を検討した。分析方法は、塩分は $\frac{1}{50}N$ AgNO₃

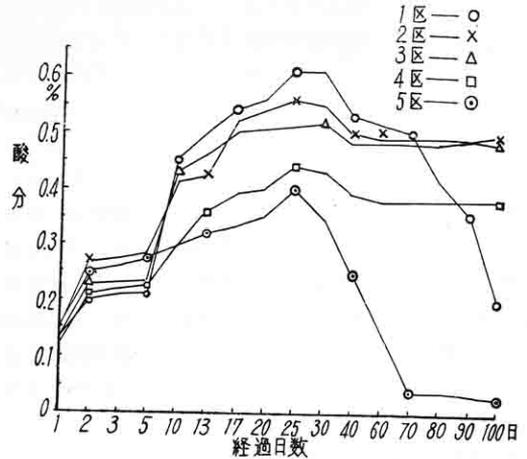
にて滴定、酸分は $\frac{1}{10}N$ NaOH 滴定、乳酸として算出した。糖分はベルトラン氏法によりブドウ糖として算出、pHはガラス電極 pHメーターによった。

1) 塩分の変化

塩分の変化は第1図である。1日目にきうりの水分のためにうすめられて、約6%に減じ、3日目に塩を追加したので高くなり、5日目には全体に溶解し塩分が平均されて、10%前後になり、貯蔵中そのままの濃度に保持され、醗酵、腐敗などによる影響がないから各区とも差は認められない。

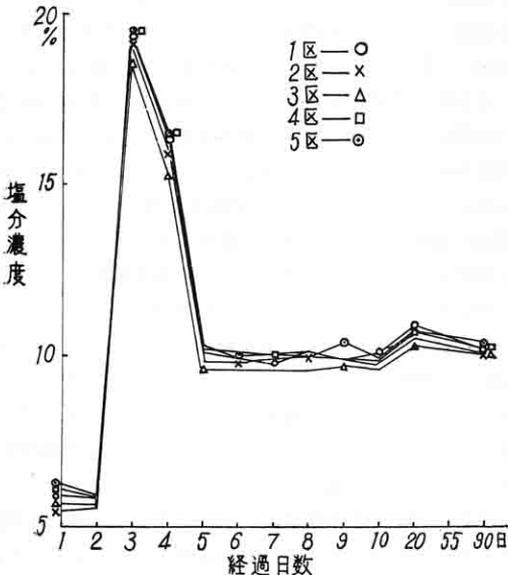
2) 酸分の変化

酸分の変化は第2図のように、区別により非常なる差が認められる。原料きうりより浸出した糖分が乳酸醗酵するものであるが5区 control は漬込後7日目頃まで

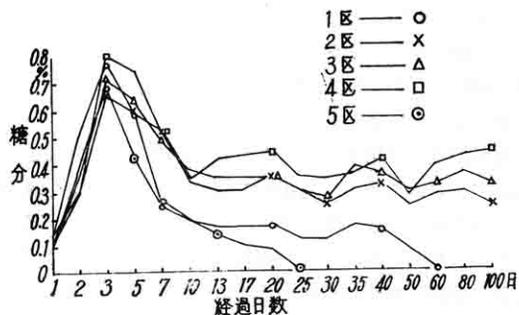


第2図 酸分の変化

は、他区と大差がなかったが、それ以後は酸の生成が少く、25日目に最高に達し0.4%になった。以後急激に減少し、70日目には、ほとんど酸分を含まないまでに至った。5区の control は3日目より液面に白カビが発生しており25日目までは、白カビによる酸の消費よりも、醗酵による酸の生成が多いため酸分が増加したが、それ以後は、酸醗酵よりも白カビの酸消費が多くなって、急激な酸分の減少をきたしたものと思われる。4区はDHA-Na のもっとも高濃度の区であるが、白カビは防止できたが、同時に乳酸醗酵も抑制したため、1~3区に比して、酸の生成が少ないものと考えられる。1区は、DHA-Na の量の低濃度の区であるが、60日目頃までは、白カビが防止できたが、その後白カビが発生し、漬液の酸分は、70日目頃より、急激に減少して、腐敗軟化の原因になった。2~3区は、貯蔵中白カビが防止され、しか



第1図 塩分の変化



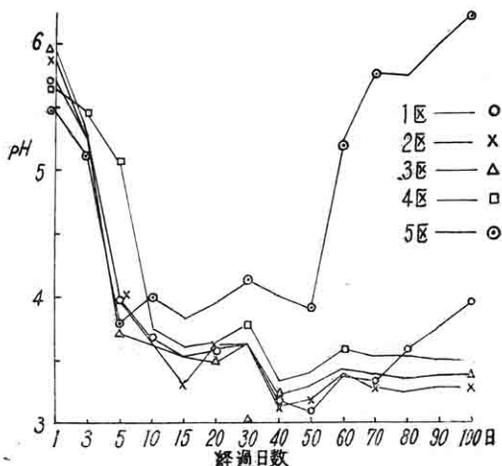
第3図 糖分の変化

も、酸の生成も多く、貯蔵後のピクルスの品質も良好であった。

3) 糖分の変化

漬液の糖分は、漬込まれたきうりより浸出したものである。各区共3日目に含量が最高になり、その後それぞれ区により差が認められた。糖分の減少は、乳酸醱酵によるものと、白カビによる消費とが考えられる。controlが4日目より急激に減少し、25日目にはまったく糖分がないまでに減少したが、これは白カビによる消費であると考えられる。1区は2~4区に比して乳酸醱酵が盛んであったために糖分の減少が早く、60日目頃には白カビが発生を始めたために白カビの消費によってさらに急激に減少したものと考えられる。2~4区は酸の生成に相応して、糖分が減少したもので、健全なる乳酸醱酵によるものであって、貯蔵後100日目においても0.3~0.4%の糖分が残存していた。

4) pH の変化



第4図 pHの変化

第4図によれば、酸分の変化に応じて pH の変化が認められる。control は、50日目より急激に高くなり、100日目には pH6 以上になった。1区も白カビが発生してからだんだんに高くなり、100日目には pH4 近くになったが、2~4区は pH3.3~3.5であった。

3. 貯蔵中および漬上りのピクルスの観察

貯蔵中に各区の白カビの発生状況を観察したのが第20表である。control は3日目より液面に白カビが発生し

第20表 白かびの発生状況

貯蔵日数	3	4	5	10	20	50	60	70	90
1	-	-	-	-	-	±	±	++	+++
2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5 (control)	+	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++

注 -発生なし、±+++++は発生した白かびの繁殖状況を示す。

始め、5日目には全面に繁殖し、貯蔵中液面をおおっていた。1区は50~60日目頃よりだんだんに繁殖を始め、70日目には全面におよぼした。2~4区は100日後においても液面透明で白カビの発生がなかった。

漬液の検鏡の結果においても、1、5区は無数の酵母が認められたが、2~4区は全く酵母の存在がなかった。漬込み後100日目のピクルスキューリを取り出して状態を観察したのが、第21表である。きうりの色沢は、control と1区は変色したが、2~4区は、黄緑を呈して、きわめて色沢も良好であった。硬度は、1区は軟化のため測定できなかったが、2~5区は良好であった。1区は5区よりも白カビの発生がおそいのに、軟化が早かった。これはさらに詳細な試験を必要とするが、DH A-Na の使用により、5区とは菌相の相違をきたしかえて軟化を早めたものと考えられる。塩蔵醱酵ピクルスは、そのままあるいは、水さらし塩抜きをして、食用とし、または塩抜き後スイートピクルなどに仕上げるので、漬込後100日目のきうりを各区より取出し、水さらし塩抜き後に試食して官能的観察をした。試食には60°Cの温水にて3時間塩抜きしたものをを用いた。結果は第22表である。1区は、軟腐のため食用にならない状態であった。5区の control は肉質は良いが、水さらし後でも腐敗臭が強く残り風味がなかった。2~4区は色沢菌切れが良く、デールの芳香があつてきわめてよい製品であった。



ピクルの白カビ発生状況 (90日目)

1. DHA-Na	0.005%	4. DHA-Na	0.04%
2. //	0.01	5. control	
3. //	0.02		

第 21 表 漬上りきうりの状況

観察 区別	漬上り 重量 g	色 沢	軟腐の 状 況	硬 度 kg/cm ²	かび臭
1	3.175	やや変色	軟 腐	4以下	強 し
2	3.190	黄緑色良好	良 好	15.2	な し
3	3.155	//	//	13.4	//
4	3.065	//	//	15.0	//
5	3.133	黄 変	//	14.2	強 し

注 硬度は三木式硬度計によった。

第 22 表 塩抜き後の試食結果

観察 区別	歯切れ	味	臭 気	比 較
1	もつとも 不 良	不 良	腐敗良	不 良
2	良 好	良 好	良 好	良 好
	//	//	//	//
4	//	//	//	//
5	不 良	不 良	腐敗臭もつ とも強し	不 良

V 要 約

各種漬物について、保存料を使用して、その防腐試験

を行い、次のような結果を得た。

1. 変質した福神漬より、5系統の酵母を分離したが、培養、孢子形成、糖類の醗酵、窒素の同化、糖分の同化などの試験を行って、いずれも *Torulopsis* 属と考えられた。食品保存料の効果では、ソルビン酸が、パラオキシ安息香酸ブチルエステル、デヒドロ酢酸ナトリウム、メチルナフトキノン、カブリン酸よりもすぐれており、0.02%の添加によって、産膜酵母と、ガスによる湧きを防止することができた。

2. 奈良漬では、デヒドロ酢酸ナトリウムが、パラオキシ安息香酸ブチルエステル、メチルナフトキノン、ソルビン酸よりも防腐効果があり、メチルナフトキノンを加えたものは変色した。

3. 醗酵きうりピクルに対するデヒドロ酢酸ナトリウムによる産膜酵母の防止では、デヒドロ酢酸によって産膜酵母が防止されても、乳酸醗酵は行なわれ、0.01%の添加によって、醗酵の終期には control よりも酸の生成量が高くなった。デヒドロ酢酸ナトリウムによって産膜酵母を防止したものは、ピクルの肉質が硬く、歯切れが良く、貯蔵後の品質が良好であった。

参 考 文 献

- 1) 相磯：腐敗研報，4，4 (1952)

- 2) 柳沢：腐敗研報，5，1 (1952)
- 3) 野本，並木：農化，28，727 (1954)
- 4) 野本，新川：農化，29，805 (1955)
- 5) MELNICK, D., VAHLEICH, W. & NACK-
TT, A.: *Food Research*, 21, 133 (1956)
- 6) GEOGRE, K., YORK, I. I. & REESEH, VA-
NGHIN: *Food Research*, 20, 60 (1955)
- 7) HARRY, J., D. EVEL JR: *Food Research*,
19, (1) (1955)
- 8) 芝崎，昭井：醸酵工学，31，238 (1953)
- 9) J. LODDER & N. J. W. RREGER-VANR. J.:
The yeasts (1952)
- 10) 梅田，伊藤：醸協，47，(1) (1952)
- 11) 森元七：高等化学深論，338
- 12) 芝，白井：理化学定数表，88
- 13) 中野，太田：食糧研，6，178 (1952)
- 14) DEVEL, H. J., ALFIN SLATER, R., WEIL
C. S. & SMITH, H. F.: *Food Research*, 19,
1 (1954)
- 15) 柳沢，竹内：腐敗研報，7，6 (1954)
- 16) 佐藤：腐敗研報，7，14 (1954)
- 17) RHILLIPS, G. F. & MUNOT, J. O.: *Food
Technol.*, 4, 291 (1950)
- 18) MeLNICK, D., LUCKMANN, F. H. & GO-
DDING, C. M.: *Food Research*, 19, 44 (1954)
- 19) BROWN, C. W. J.: *J. Bacteriol.*, 1, 104 (19
16)
- 20) ETCHELLES, J. L. & BELL, T. B.: *Food
Technol.*, 4, (4) 77 (1950)
- 21) COSTILOW, R. N., FERGUSON, W. F. &
RAY, S.: *Appl. Microbiol.*, 3, 341 (1955)
- 22) CRUESS, W. V.: *Commercial Fruit & Vege-
table Products*, 1st ed. (McGraw-Hill Book
Co.), 450 (1924)
- 23) MALCOLM, O. P.: *Successful Canning and
Preserving*, 4th ed. (J. B. Lippincott Co.)
395~96 (1930)

Studies on the Prevention of Degeneration of Pickles.

Toshio OGAWA, Masayasu OBATA,

Hiroshi SUZUKI, Toshizo ASAMI and Mutsuo AOKI

Summary

Ways for protecting a variety of pickles by the application of food antiseptics has been studied with the following results.

1. Five cultured yeasts were isolated from spoiled Fukujinzuke, which were found to be classified under as Torulopsis by the results of our studies which contained slide culture, spore formation, fermentations, assimilation of nitrate, sugar assimilations, etc.

Sorbic acid is better than any of Butyl Parahydroxy benzoate, Sodium Dehydroacetate, methyl naphthoquinone or Capric acid in keeping Fukujinzuke in good quality.

0.02% of Sorbic acid added to Fukujinzuke could prevent the development of scumming yeasts and gas fermentations in it.

2. In preserving Narazuke, Sodium Dehydroacetate is more effective than any of Butyl Parahydroxy benzoate Methyl naphthoquinone or Sorbic acid, while Methyl naphthoquinone added to it caused discoloration.

3. Sodium Dehydroacetate could totally check the formation of scumming yeasts in cucumber-pickle fermentations, and yet it did not hinder the lactic acid fermentation.

By adding 0.01% of Sodium Dehydroacetate in concentration, the amount of acid formation in the brine eventually attained the higher level than in the controls.

Cucumber pickles fermented in the presence of Sodium Dehydroacetate remained firm and crisp and were cured perfectly.