

木の芽あえの調製時におけるクロロフィルの 安定性に及ぼす調味料の影響

大久保 洋子

I 緒言

古くから、山椒を用いた木の芽あえは筍とあいまって、さわやかな緑と芳香を味わうべく、季節料理として取りあげられてきている。

古書^{1)~7)}にも山椒の若葉すなわち木の芽を用いた料理のことが記されている。あえ衣として木の芽みそや木の芽酢があり、そのほかに山椒の果実は香辛料、青い実の佃煮、樹皮を用いた「辛皮漬」⁸⁾もある。

山椒の葉及び青種子の緑色は、脂溶性色素のクロロフィルでクロロフィル a, クロロフィル b が主成分である。クロロフィルは植物体内で蛋白質と結合している場合は安定な緑色を呈しているが pH, 酸, 加熱温度により褪色する。クロロフィルには創傷治療作用、造血作用、脱臭作用があり、薬学的効果が認められている。⁹⁾

緑色野菜の調理による色の変化については小松菜¹⁰⁾, ほうれん草^{11)~16)}, グリンピース¹⁷⁾, ブロッコリー^{18), 19)}などについて報告されている。

木の芽あえを調製する際、山椒の葉をすり食酢を加えると色が鮮やかになる点に注目し山椒中のクロロフィルに対する調味料の添加による影響を検討した。

調味料として食酢, 砂糖, 清酒, 食塩, 白味噌を取り上げ、添加直後と24時間後についての経時変化を測定し、対象としてほうれん草について同様に行い、フェオフィチンへの移行の検討を行った。

II 実験方法

1. 試料

山椒の葉を5月初旬に採取、木の芽として用いる先の部分より7~8枚を取り、葉のみを使用した。凍結真空乾燥により保存した。ほうれん草は店頭より購入し、新鮮葉を葉先のみを使用した。

2. 調味料

食塩(クッキングソルト, 塩化ナトリウム99%以上, 炭酸マグネシウム0.4%), 砂糖(上白糖), 白みそ(塩分6.1%), 食酢(米酢, 醸造酢), 清酒(二級酒)を使用した。

木の芽酢の配合割合は食酢10 ml, 砂糖1.35 g, 醤油0.25 ml, 食塩0.25 gとした。木の芽みそ酢の配合割合は白みそ11.5 g, みりん15 ml, 食酢7.5 mlとした。

3. 測定方法

1) 総クロロフィルの測定

試料をみじん切りにし(凍結真空乾燥試料は蒸留水を加えて復元し)1 gを乳鉢にて磨砕し、各調味料を0.5 g, 木の芽酢および木の芽みそ酢2 mlを添加し、よくすり混ぜ、pHを測定した。pHメーター(NSK-707)。

24時間放置試料はラップをして、室温にて放置した。色素抽出はメタノールを5 ml加え、混和、上澄液を濾過し、次にエチルエーテルを加え、混和、上澄液を濾過することを繰り返し、残渣より色素が出なくなるまで抽

出した。次に水洗し、無水硫酸ナトリウムを加え、一晚冷蔵庫にて放置した。これを濾過し、100 ml にメスアップし、エチルエーテルを対照として分光光度計にて700 nm～350 nm 波長を測定し、660 nm および642.5 nm を読み取り、AOAC 法により総クロロフィルおよびクロロフィル a, クロロフィル b を算出した。

2) TLC による色素分画

i) TLC にはアビセル SF を用い、展開溶剤として、n-ヘキサン：アセトン：n-プロパノール=90：10：0.45 を用いた。展開した TLC の Rf 値を測定し、濃度計（島津クロマトスキャナ CS-900）にて分画色素としてクロロフィル a, クロロフィル b, フェオフィチン a の割合を求めた。

ii) クロロフィルに由来する層をかきとり、分光光度計にて700 nm～350 nm を測定し、文献値より各分画色素を推定した。

III 結果および考察

1. 山椒とほうれん草調製時の pH

添加直後における pH 測定値を表 1 に示した。食酢における pH は山椒4.2, ほうれん草4.6であり、他の調味料における pH は5.7～6.0の間を示した。

表1 山椒とほうれん草 調整時の pH

| 区 分 | 山 椒 | ほうれん草 |
|-------|-----|-------|
| 無 添 加 | 6.0 | 6.0 |
| 食 塩 | 5.8 | 6.0 |
| 砂 糖 | 6.0 | 5.8 |
| 清 酒 | 5.7 | 6.0 |
| み そ | 5.8 | 5.8 |
| 食 酢 | 4.2 | 4.6 |

2. 山椒とほうれん草における総クロロフィルの残存率

表 2, 3 に示すように添加直後（0 時間）に対する24時間後の総クロロフィルの割合は山椒の場合、食塩96.5%, 砂糖94.7%, 白みそ90.0%, 清酒82.2%, 食酢77.3%となった。ほうれん草においては食塩92.0%, 砂糖86.1%, 白みそ95.2%, 清酒88.1%, 食酢74.7%となった。山椒とほうれん草の総クロロフィルの比較を図1に示した。無添加, 食塩, 白みそは90%以上を示し、クロロフィルに対する影響は少ないと考えられる。砂糖についてみると山椒に対して高い値を示している。上田²⁰⁾は青菜を茹でる時砂糖を加えると色が生きてくると記している。もう少し検討が必要と思われる。清酒80%以上, 食酢は70%台を示した。食酢が低いのは pH の影響と思われる。山椒とほうれん草との比較では山椒の方がわずかであるが高い値を示した。しかし、食酢添加直後と無添加を比較すると総クロロフィル量において山椒はほとんど変化しないが、ほうれん草は減少を示した。

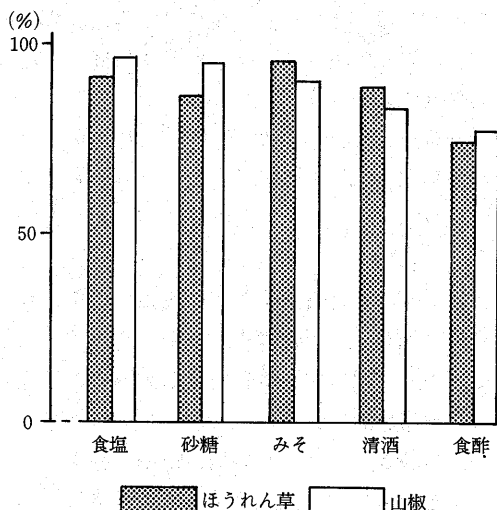


図1 山椒とほうれん草の総 Chlorophyll 残存率

表2 山椒における総 Chlorophyll 量

| 区 分 | Chlorophyll (mg/L) | 時 間 | | 24 hr / 0 hr (%) |
|-------|--------------------|---------|---------|------------------|
| | | 0 hr | 24 hr | |
| 無 添 加 | Chlorophyll a | 802.41 | 705.35 | 87.9 |
| | Chlorophyll b | 281.24 | 280.80 | 99.8 |
| | Total Chlorophyll | 1082.23 | 984.86 | 91.0 |
| 食 塩 | Chlorophyll a | 776.73 | 775.71 | 99.8 |
| | Chlorophyll b | 272.24 | 235.69 | 86.5 |
| | Total Chlorophyll | 1047.60 | 1011.40 | 96.5 |
| 砂 糖 | Chlorophyll a | 736.62 | 676.77 | 91.8 |
| | Chlorophyll b | 295.24 | 288.66 | 97.7 |
| | Total Chlorophyll | 1027.59 | 968.18 | 94.7 |
| み そ | Chlorophyll a | 744.13 | 680.18 | 91.4 |
| | Chlorophyll b | 290.72 | 251.40 | 86.5 |
| | Total Chlorophyll | 1033.50 | 930.36 | 90.0 |
| 清 酒 | Chlorophyll a | 823.24 | 668.34 | 81.2 |
| | Chlorophyll b | 297.96 | 253.00 | 84.9 |
| | Total Chlorophyll | 1119.74 | 920.14 | 82.2 |
| 食 酢 | Chlorophyll a | 785.51 | 555.47 | 72.3 |
| | Chlorophyll b | 308.60 | 285.28 | 90.9 |
| | Total Chlorophyll | 1092.68 | 809.70 | 77.3 |

2. 分画色素の推定

山椒およびほうれん草の無添加試料の TLC の結果は表4, 5に示すように9層に分画され, クロロフィルに由来する層は5分画となった。文献値より, フェオフィチン a, クロロフィル a とフェオフィチン b の混合物, クロロフィル a, クロロフィル b, クロロフィル誘導体と推定した。4分画の黄色帯はカロチノイド系色素である。

3. 山椒の分画色素に及ぼす調味料の影響

濃度計による分画色素の割合はフェオフィチン a, クロロフィル a (クロロフィル a とフェオフィチン b の混合物を含む), クロロ

フィル b (クロロフィル誘導体を含む) の3分画とした。本実験では主としてフェオフィチン a を目的とした。図2に示すようにフェオフィチン a の量は24時間経過すると増加を示す, 食酢においては添加直後でクロロフィル a がかなり高いが24時間経過するとクロロフィル a が減少し, フェオフィチンへの移行が認められる。山椒は添加直後のクロロフィル a の割合が高いため, ほうれん草と比較すると色調が良かった。フェオフィチンの割合を表6に示した。食酢における増加率が240.5と高い値を示した。その他の調味料は119~208の間であった。

表3 ほうれん草における総 Chlorophyll 量

| 区 分 | Chlorophyll (mg/L) | 時 間 | | 24 hr / 0 hr (%) |
|-------|--------------------|---------|--------|------------------|
| | | 0 hr | 24 hr | |
| 無 添 加 | Chlorophyll a | 778.84 | 723.54 | 92.9 |
| | Chlorophyll b | 260.08 | 233.82 | 89.9 |
| | Total Chlorophyll | 1037.56 | 955.60 | 92.1 |
| 食 塩 | Chlorophyll a | 790.06 | 710.88 | 90.0 |
| | Chlorophyll b | 248.06 | 244.48 | 98.6 |
| | Total Chlorophyll | 1036.74 | 954.12 | 92.0 |
| 砂 糖 | Chlorophyll a | 754.88 | 642.60 | 85.1 |
| | Chlorophyll b | 225.12 | 201.16 | 89.4 |
| | Total Chlorophyll | 978.72 | 842.64 | 86.1 |
| み そ | Chlorophyll a | 766.18 | 723.26 | 94.4 |
| | Chlorophyll b | 235.18 | 230.56 | 97.6 |
| | Total Chlorophyll | 1040.76 | 972.58 | 95.2 |
| 清 酒 | Chlorophyll a | 776.54 | 675.58 | 87.0 |
| | Chlorophyll b | 267.68 | 256.94 | 91.5 |
| | Total Chlorophyll | 1042.84 | 915.44 | 88.1 |
| 食 酢 | Chlorophyll a | 659.36 | 472.76 | 71.7 |
| | Chlorophyll b | 302.64 | 264.51 | 87.4 |
| | Total Chlorophyll | 960.20 | 717.27 | 74.7 |

表4 分画色素の推定 山椒

| 色 調 | Rf 値 | 吸 収 極 大 波 長 nm | | | 推 定 物 質 |
|-------|------|-------------------|------------|------------|--------------------------------------|
| 橙 色 | 0.94 | | | | |
| 灰 緑 色 | 0.83 | 665 500 | 608 410 | 535 | Pheophytin a |
| 黄 色 | 0.78 | | | | |
| 淡黄緑色 | 0.75 | 660 535 410 | 615 480 | 575 430 | 混合物 Chlorophyll a Pheophytin b |
| 青 緑 色 | 0.59 | 660 530 | 615 430 | 580 410 | Chlorophyll a |
| 黄 色 | 0.38 | | | | |
| 黄 緑 色 | 0.31 | 643 435 | 595 | 450 | Chlorophyll b |
| 黄 色 | 0.15 | | | | |
| 灰 緑 色 | 0.11 | 665 470 | 640 437 | 585 416 | Chlorophyll 誘導体 |

木の芽あえの調整時におけるクロロフィルの安定性に及ぼす調味料の影響

表5. 分画色素の推定 ほうれん草

| 色 調 | Rf 値 | 吸 収 極 大 波 長 nm | | | 推 定 物 質 |
|-------|------|-------------------|------------|------------|--------------------------------------|
| 橙 色 | 0.95 | | | | |
| 灰 緑 色 | 0.83 | 665 490 | 610 410 | 530 | Pheophytin a |
| 黄 色 | 0.70 | | | | |
| 淡黄緑色 | 0.63 | 660 530 410 | 615 480 | 580 430 | 混合物 Chlorophyll a Pheophytin b |
| 青 緑 色 | 0.56 | 660 530 | 615 430 | 580 410 | Chlorophyll a |
| 黄 色 | 0.38 | | | | |
| 黄 緑 色 | 0.33 | 642 430 | 590 | 450 | Chlorophyll b |
| 黄 色 | 0.15 | | | | |
| 灰 緑 色 | 0.10 | 665 470 | 640 439 | 588 416 | Chlorophyll 誘導体 |

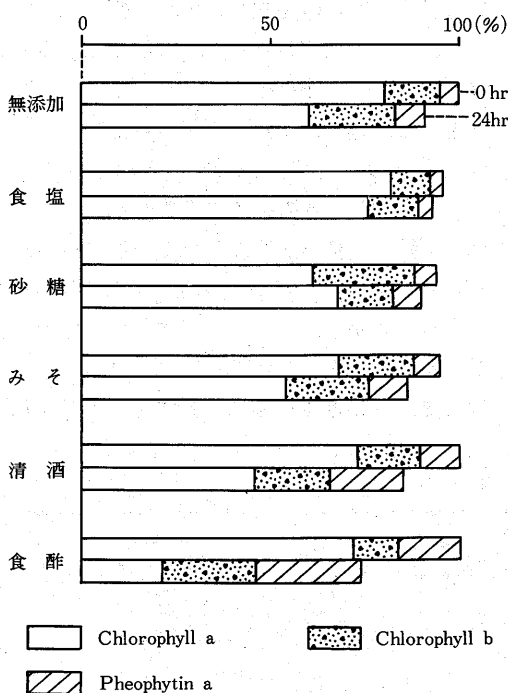


図2 山椒のChrophyllの安定性に及ぼす調味料の影響 (濃度計による)

4. ほうれん草の分画色素に及ぼす調味料の影響

表6 Pheophytin a の割合 山椒 (%)

| 区 分 | 時 間 | | 24 hr / 0 hr |
|-------|------|-------|--------------|
| | 0 hr | 24 hr | |
| 無 添 加 | 5.3 | 7.2 | 136.1 |
| 食 塩 | 2.7 | 3.2 | 119.0 |
| 砂 糖 | 5.6 | 7.8 | 139.7 |
| み そ | 5.7 | 11.6 | 203.5 |
| 清 酒 | 11.3 | 23.5 | 208.3 |
| 食 酢 | 16.3 | 39.2 | 240.5 |

図3, 表7に示したようにフェオフィチン a の増加率は清酒213.3が一番高く, その他の調味料は112~148の間であった。食酢について見ると添加直後で30.1%と高い値を示したため, 増加率は低くなったが, フェオフィチン a の割合は24時間後で44.4%と高い値を示した。山椒と比較した場合, 添加直後における値にかなりの差が認められた。このことは酵素作用あるいは山椒の特異的な含有成分によるものかは本実験では明らかにできなかった。しかし, 24時間後において山椒39.2%,

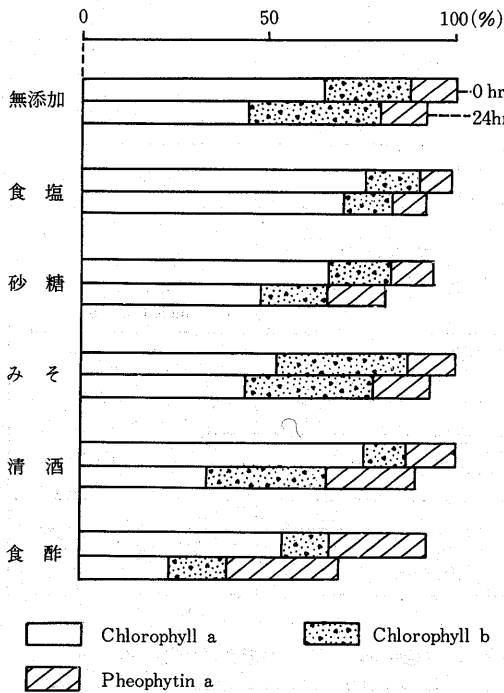


図3 ほうれん草のChrophyllの安定性に及ぼす調味料の影響（濃度計による）

ほうれん草44.4%と大差がなくなった。ほうれん草の食酢添加直後は他の調味料添加と比較し、肉眼による色調は灰緑色を示した。

5. 山椒のクロロフィルに対する木の芽酢と木の芽みそ酢の影響

表7 Pheophytin a の割合 ほうれん草 (%)

| 区 分 | 時 間 | | 24 hr / 0 hr |
|-------|------|-------|--------------|
| | 0 hr | 24 hr | |
| 無 添 加 | 12.1 | 13.6 | 112.4 |
| 食 塩 | 8.7 | 10.2 | 117.2 |
| 砂 糖 | 12.0 | 17.1 | 142.5 |
| み そ | 13.0 | 15.4 | 118.5 |
| 清 酒 | 12.8 | 27.3 | 213.3 |
| 食 酢 | 30.1 | 44.4 | 147.5 |

実際に調理を行う場合は、何種類かの調味料をあわせて使用するため、木の芽酢と木の芽みそ酢を調製し、その影響を検討した。結果を表8、9および図4に示した。総クロロフィルにおける添加直後を無添加試料を100としてみると木の芽酢83.4%、木の芽みそ酢89.7%となった。24時間後においては木の芽酢64.3%、木の芽みそ酢78.5%となった。添加直後と24時間後の割合すなわちクロロフィル残存率は木の芽酢62.2%、木の芽みそ酢70.6%を示し、木の芽酢の影響が多かった。木の芽酢には食塩が添加されているにもかかわらず食酢の影響が高く出た。木の芽みそ酢の安定が高かったのは白みそおよび糖分の影響と食酢添加量の差によるものと思われる。木の芽酢および木の芽みそ酢の pH は添加直

表8 木の芽酢・木の芽みそ酢における総 Chlorophyll 量

| 区 分 | Chlorophyll (mg/L) | 時 間 | | 24 hr / 0 hr (%) |
|--------|--------------------|--------|--------|------------------|
| | | 0 hr | 24 hr | |
| 木の芽酢 | Chlorophyll a | 1190.1 | 722.0 | 60.7 |
| | Chlorophyll b | 493.4 | 324.8 | 65.8 |
| | Total Chlorophyll | 1681.4 | 1045.4 | 62.2 |
| 木の芽みそ酢 | Chlorophyll a | 1277.7 | 876.5 | 68.6 |
| | Chlorophyll b | 531.3 | 401.1 | 75.5 |
| | Total Chlorophyll | 1806.7 | 1275.9 | 70.6 |

木の芽あへの調整時におけるクロロフィルの安定性に及ぼす調味料の影響

表9 木の芽酢・木の芽みそ酢における Pheophytin a の割合 (%)

| 区 分 | 時 間 | | 24 hr / 0 hr |
|--------|------|------|--------------|
| | 0 hr | 24hr | |
| 木の芽酢 | 16.6 | 34.5 | 207.8 |
| 木の芽みそ酢 | 10.0 | 14.2 | 142.0 |

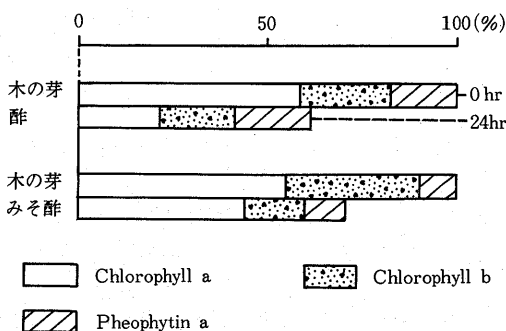


図4 木の芽酢と木の芽みそ酢における Chlorophyll の安定性

後で木の芽酢4.7, 木の芽みそ酢5.5であった。あえる際に各調味料を加える順序として食酢を最後にし、従来のようにあえたら出来るだけ早く供することが必要である。

IV 要 約

木の芽あえに用いる山椒の葉とほうれん草について、クロロフィルの安定性に及ぼす調味料（食塩、清酒、白みそ、砂糖、食酢、合わせ調味料）の影響を検討した。

1. 山椒とほうれん草における総クロロフィルを比較すると、山椒の食塩、砂糖、食酢添加の残存率が高い値を示した。山椒とほうれん草における食酢の総クロロフィルに及ぼす影響は70%台であり、他の調味料に比べて影響の大きいことを示した。

2. 分画色素は9層になり、クロロフィルに

由来する層は5分画となった。すなわち、クロロフィル a, クロロフィル b, フェオフィチン a, クロロフィル a とフェオフィチン b の混合物, クロロフィル誘導体である。

3. フェオフィチン a の割合は、食酢添加直後において山椒16.3%に対し、ほうれん草30.1%となり、24時間放置後はほぼ同じ割合となった。

4. 木の芽酢および木の芽みそ酢における総クロロフィル残存率は木の芽みそ酢の方が高い値を示した。フェオフィチン a の増加率も木の芽みそ酢の方が低い値を示した。

終わりに、終始御指導を賜りました実践女子大学教授染野亮子先生に深く感謝致します。

本研究は一部を第36回家政学会総会にて報告した。

引用文献

- 1) 幽閑斎著, 卓袱會席趣向帳, 新撰趣向帳 5丁, 明和8年(1771)
- 2) 醍醐山人著, 料理早指南 山家集 23丁, 享和2年(1802)
- 3) 聴菴子(佐伯元明)著, 新撰料理献立部類集, 下14丁, 安永5年(1776)
- 4) 冷月庵谷水著, 料理伊呂波包丁, 8丁, 寛延4年(1751)
- 5) 醒狂道人何必醇著, 豆腐百珍 1丁, 天明2年(1782)
- 6) 吉川誠次編 日本料理秘伝集成 第7巻 p.237 (1985)
- 7) 山音亭著 精進献立集 18丁 文政2年(1819)
- 8) 武政三男著 スパイス百科事典 p.201 (1981)
- 9) 谷村顕雄他編 天然着色料ハンドブック p.405 (1979)
- 10) 伊藤清枝: 家政誌 16 (1965)
- 11) 山崎清子: 家政誌 4 62 (1954)

- 12) 代谷沢, 片岡慶子, 勝元みどり : 食物誌 27
31 (1972)
- 13) F. M. LAJOLO and U. M. LANFERMAPQUEZ :
J. Food Scie. 47 1995 (1982)
- 14) 梶田武俊, 高橋里香, 藤田かほる, 中西洋子,
丸山悦子 : 家政学研究 31 134 (1985)
- 15) 中嶋恭三 : 調理科学 14 253 (1981)
- 16) Margaret a. Hudson, Jonita Jenkinson and Mar-
garet E. Holgate : J. Food Technol. 12 427
(1977)
- 17) 木寺博子 : 調理科学 14 253 (1981)
- 18) K. M. BATAL, E. K. HEATON, D. M. GRAN-
BERRY, and L. R. BEUCHAT : J. Food Scie. 47
1675 (1982)
- 19) R. L. SHEWFELT, K. M. BATAL, and E. K.
HEATON : J. Food Scie. 48 1594 (1983)
- 20) 足立己幸編 「砂糖」 p.178 (1979)