

食品保存へのオゾンの利用に関する研究（第11報）

生あんの品質に及ぼすオゾン処理の影響

内藤茂三・塚本 忠*

前報¹⁾において生あんの製造工程中、原料豆及び水晒し工程においてオゾン処理を行うことにより、生あんの付着微生物が減少することを認めた。

本報告では、生あん製造におけるオゾンの利用に関する実用的見地から、オゾン処理に伴う原料豆及び生あんの脂肪酸組成、チアミン、リボフラビン、アスコルビン酸の変化について検討を行った。

実 験 方 法

1. 生あん製造方法及び供試試料
 1. 1. 工場における生あん製造方法及び供試試料 前報¹⁾と同様である。
 1. 2. 実験室における生あん製造方法及び供試試料 前報¹⁾と同様である。
2. オゾン処理 オゾン処理は、前報¹⁾と同様に原料豆及び水晒し工程で行った。またオゾン濃度の測定も前報¹⁾と同様に、厚生省のオゾン処理設備指針²⁾のヨウ素滴定法及びオゾン UV モニター EG 2011（荏原実業製）により行った。
3. チアミン及びリボフラビンの定量 チアミンの定量は既報³⁾と同様に、チオクローム蛍光法を用い、またリボフラビンの定量は既報³⁾と同様に、ルミフラビン蛍光法により行った。
4. アスコルビン酸の定量 2, 6ジクロロフェノールインドフェノールを酸化剤として用いた蛍光法⁴⁾により行った。
5. 脂肪酸組成の測定 脂肪酸組成の測定は既報⁵⁾と同様に、ジアゾメタンによる直接エステル化法によりメチルエステル化し、DEGS（20%, 80~100メッシュ、クロモソルブ WAW）を用いてガスクロマトグラフ（検出器 FID）により測定した。

実 験 結 果 及 び 考 察

1. 脂肪酸組成の変化
 1. 1. 原料豆のオゾン処理による影響 雑豆類は、大豆や落花生に比べると脂質含量が非常に少な

* ユニオン商事株式会社

く、通常1～2%程度であり、今回使用した小豆は0.9～1.2%、大手芒豆は1.8～2.3%であった。従来、大豆や落花生の脂質については多くの研究があるが、雑豆関係では植物成分的な研究があるのみで、加工工程中の変化などについてはほとんど研究されていない。しかし青木ら⁶⁾は、製あんの立場から無処理及び100℃、50分間加熱処理した雑豆の脂肪酸組成の変化をガスクロマトグラフィー（以下GCと略す）により明らかにした。それによると、無処理及び加熱処理のいずれの試料においてもリノール酸（25～47%）、リノレン酸（13～47%）の含有量が多く、次いでパルミチン酸（10～27%）、オレイン酸（6～14%）が含まれているとしている。また加熱処理による脂肪酸含量の増減には一定の相関はないと報告しているが、これによると、加熱による変化の最も著しいのはリノール酸で、金時豆においては無処理42.4%が加熱処理により25.4%となり、その減少した分だけミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸及びリノレン酸が増加している。

今回、原料豆として用いた小豆の脂質の脂肪酸組成はパルミチン酸（26～28%）、ステアリン酸（3～4%）、オレイン酸（5～6%）、リノール酸（41～43%）、リノレン酸（20～21%）であったが、オゾン処理（50 ppm、1時間処理）による変化は比較的少なく、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸がやや減少し、パルミチン酸、ステアリン酸がやや増加した（第1表）。

第1表 原料豆のオゾン処理による脂肪酸組成の変化

原料豆	オゾン処理 濃度、時間	脂肪酸組成（%）				
		パルミチン酸	ステアリン酸	オレイン酸	リノール酸	リノレン酸
小豆	対照（無処理）	26.3	3.7	6.2	42.4	21.0
	50 ppm、1時間 （気中濃度）	27.1	4.3	5.4	41.5	20.2
大手芒豆	対照（無処理）	17.1	1.9	7.2	35.6	33.5
	50 ppm、1時間 （気中濃度）	17.3	2.0	7.3	35.9	33.9

大手芒豆の脂肪酸組成はパルミチン酸（17～18%）、ステアリン酸（1.9～2.0%）、オレイン酸（7～8%）、リノール酸（35～36%）、リノレン酸（33～34%）であった。大手芒豆のオゾン処理（50 ppm、1時間）による脂肪酸の変化は少ないことを認めた。

オゾン処理により、小豆及び大手芒豆の脂質の脂肪酸組成に大きな差異が認められなかったのは、これらの豆は外皮が強じんためオゾンが内部まで浸透していかなかったことに起因すると考えられる。

また穀類、豆類においては0.5～50 ppm、穀粉では0.5～5 ppmのオゾン濃度での処理（5～10℃、

1時間)では脂質の脂肪酸組成の変化は比較的少ないことが報告されている⁵⁾。

1. 2. 赤生あんのオゾン処理による影響 生あんの製造工程及び製品にオゾン処理を行い、その脂質の脂肪酸組成への影響について検討した結果を第2表に示した。原料豆に50 ppm, 1時間, 気中オゾン処理を行って製造した生あんは、対照と比較して脂質の脂肪酸組成の変化はほとんど認められなかった。生あんの製造工程中には加熱、磨砕、脱水等の操作があるため、原料豆と比較して生あんの脂肪酸組成はオレイン酸が増加し、リノール酸、リノレン酸が減少した。

第2表 赤生あんのオゾン処理による脂肪酸組成の変化

オゾン処理 工程	オゾン処理 濃度, 時間	脂肪酸組成 (%)				
		パルミチン酸	ステアリン酸	オレイン酸	リノール酸	リノレン酸
対照 (無処理)		29.5	5.1	24.6	24.1	16.0
原料豆	50 ppm, 1時間 (気中濃度)	29.2	5.0	24.4	23.8	15.5
水晒し	0.3 ppm, 20分間 (水中濃度)	29.8	4.9	20.5	21.6	22.5
原料豆及び 水晒し	原料豆 50 ppm, 1時間 (気中濃度) 及び 水晒し 0.3 ppm, 20分間 (水中濃度)	29.5	5.2	19.8	20.9	20.8
製品 (生あん)	0.5 ppm, 5分間	29.2	5.1	20.2	19.8	20.3
	10分間	28.6	4.8	19.3	19.5	20.2
	20分間	29.1	4.7	19.5	19.2	19.4
	1.0 ppm, 5分間	29.3	5.3	19.2	19.5	19.2
	10分間	29.2	4.6	19.6	19.8	20.3
	20分間 (気中濃度)	28.9	4.8	19.2	19.4	20.0

青木ら⁶⁾の報告によると、加熱により大納言小豆はリノール酸が46.1%から44.5%に減少し、リノレン酸が13.9%から22.0%へと増加している。

水晒し工程で、0.3 ppm のオゾン濃度 (水中) で20分間処理して製造した生あんは、リノレン酸は著しく増加 (無処理16.0%, オゾン処理22.5%) したが、オレイン酸及びリノール酸は減少した。また原

料豆にオゾン処理を行うと共に、水晒し工程でオゾン処理を行って製造した生あんの脂肪酸組成は、水晒し工程でのみオゾン処理を行って製造した生あんのそれとほぼ同じ値となった。

さらに製品に0.5 ppm または1.0 ppm のオゾン濃度で5～20分間処理を行った結果、生あんの脂肪酸組成は、対照と比較してオレイン酸、リノール酸が減少し、リノレン酸が増加する傾向を示した。

1. 3. 白生あんのオゾン処理による影響 生あんの製造工程及び製品にオゾン処理を行い、その脂質の脂肪酸組成への影響について検討した結果を第3表に示した。原料豆に50 ppm, 1時間, 気中オゾン処理を行って製造した白あんは、対照と比較してリノール酸が著しく減少した。

第3表 白生あんのオゾン処理による脂肪酸組成の変化

オゾン処理 工程	オゾン処理 濃度, 時間	脂肪酸組成 (%)				
		パルミチン酸	ステアリン酸	オレイン酸	リノール酸	リノレン酸
対照 (無処理)		30.2	5.0	4.9	28.3	26.3
原料豆	50 ppm, 1時間 (気中濃度)	29.2	5.0	4.4	23.8	25.5
水晒し	0.3 ppm, 20分間 (水中濃度)	17.6	2.1	9.3	28.5	36.4
原料豆及び 水晒し	原料豆 50 ppm, 1時間 (気中濃度) 及び 水晒し 0.3 ppm, 20分間 (水中濃度)	15.1	2.0	9.3	29.7	37.6
製品 (生あん)	0.5 ppm, 5分間	14.2	2.1	9.2	37.8	35.3
	10分間	14.6	2.8	9.3	36.5	35.2
	20分間	14.1	2.7	9.5	36.2	36.4
	1.0 ppm, 5分間	15.3	2.3	9.2	29.5	36.2
	10分間	15.2	2.6	9.6	29.8	35.3
	20分間 (気中濃度)	13.7	1.8	9.1	30.8	37.7

白あんの脂肪酸組成は原料豆の脂肪酸組成 (第1表) と著しく異なり、パルミチン酸が著しく増加し、ステアリン酸も若干増加した。しかしオレイン酸、リノール酸、リノレン酸は減少した。

これらの原因としては、赤あんと同様に製造工程中の加熱、磨砕、脱水等による影響が考えられる

が、白あんの場合は製造直後の微生物菌数が $1.2 \times 10^5 \sim 2.7 \times 10^6 / g$ と増加していることから、微生物の増殖により脂肪酸組成が変化したことも考えられる。

青木ら⁶⁾の報告によると、加熱による白インゲン豆の脂質の脂肪酸組成の変化は比較的少ないが、パルミチン酸が減少したと報じている。

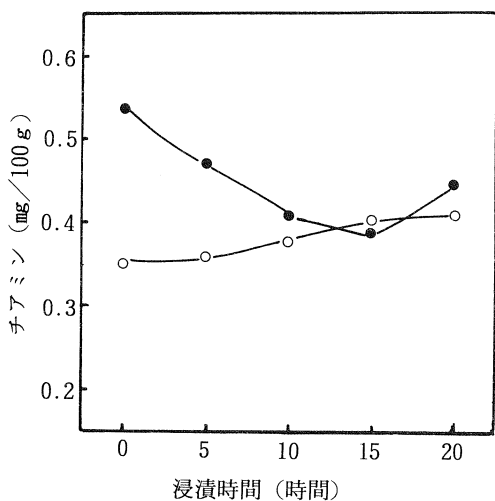
水晒し工程で、0.3 ppm のオゾン濃度（水中）で20分間処理して製造した生あんは、パルミチン酸が著しく減少し（無処理30.2%，オゾン処理17.6%）、リノレン酸が著しく増加した（無処理26.3%，オゾン処理36.4%）。

また表には示さなかったが、パルミチン酸よりやや分子量の大きい未同定化合物が生成した。

また原料豆にオゾン処理を行うとともに、水晒し工程でもオゾン処理を行って製造した生あんの脂質の脂肪酸組成は、水晒し工程でのみオゾン処理を行って製造した生あんのそれとほぼ同じとなった。

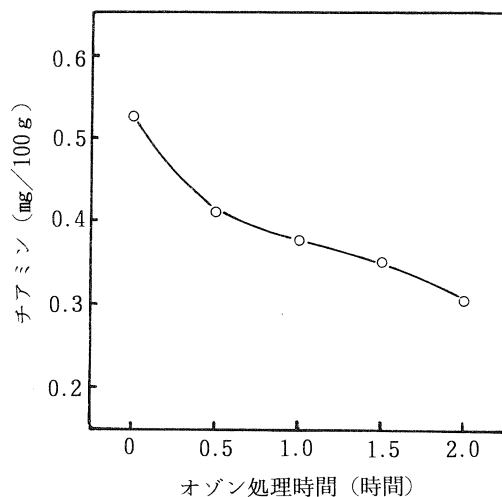
さらに製品に0.5 ppm または1.0 ppm のオゾン濃度で5～20分間オゾン処理を行った結果、生あんの脂質の脂肪酸の変化は、対照に比較してパルミチン酸が著しく、ステアリン酸がやや減少したのに対して、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸はいずれも増加した。

2. チアミンの変化 原料豆（小豆）にオゾン処理を1時間行い、水温18℃で浸漬し、浸漬時間の差異によるチアミンの変化を第1図に示した。原料豆のチアミンは $0.54 \text{ mg} / 100 \text{ g}$ であったが、浸漬することにより15時間後には $0.38 \text{ mg} / 100 \text{ g}$ へと減少し、20時間後には $0.45 \text{ mg} / 100 \text{ g}$ となった。原料豆（小豆）をオゾン処理することによりチアミン含有量は $0.35 \text{ mg} / 100 \text{ g}$ と減少したが、浸漬10時間後は無処理豆とほぼ同じ値となった。



第1図 浸漬時間の差異による小豆中のチアミン変化

● — ● 無処理小豆
○ — ○ オゾン処理小豆（濃度：50 ppm，1時間気中）
浸漬温度：18℃



第2図 オゾン処理時間の差異による小豆中のチアミンの変化

オゾン濃度：50 ppm（気中），処理温度：20℃

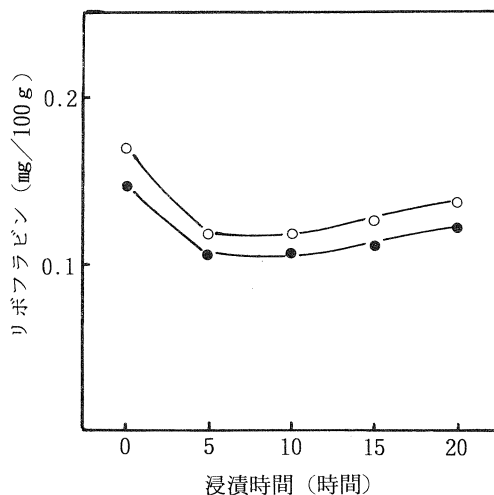
次に原料豆（小豆）のオゾン処理時間を変化させ、チアミンを測定した結果を第2図に示した。無処理豆で $0.54\text{mg}/100\text{g}$ 含まれていたものが、30分間のオゾン処理で $0.40\text{mg}/100\text{g}$ 、1時間処理で $0.35\text{mg}/100\text{g}$ 、2時間処理では $0.28\text{mg}/100\text{g}$ と著しく減少するという結果を得た。

これは明らかにオゾン処理によりチアミンが分解されたためと考えられる。

実験室で製造した赤あん及び白あんのチアミンを測定した結果、原料豆に含まれていたチアミンは製造工程中にほとんど分解あるいは流出されたのか、原料豆のオゾン処理の有無にかかわらず赤あんで $0.01\sim 0.02\text{mg}/100\text{g}$ となり、白あんでは全く検出されなかった。

これはチアミンが、中性またはアルカリ性溶液中では熱に不安定であること、並びに渋切り、水晒し工程における流出が考えられる。したがって原料豆のオゾン処理によりチアミンが分解されても、生あんではほとんど残存しないため問題とはならないと考えられる。

3. リボフラビンの変化 原料豆（小豆）にチアミンと同様にオゾン処理後浸漬し、浸漬時間の変に伴うリボフラビンの変化を第3図に示した。



第3図 浸漬時間の差異による小豆中のリボフラビンの変化

● — ● 無処理小豆
○ — ○ オゾン処理小豆（濃度：50 ppm，1時間気中）
浸漬温度：18℃

原料豆のリボフラビンは $0.14\text{mg}/100\text{g}$ であり、18℃で20時間浸漬終了後は $0.13\text{mg}/100\text{g}$ とやや減少した。原料豆にオゾン処理を行うと、チアミンと異なってリボフラビンは $0.16\text{mg}/100\text{g}$ とやや増加した。これはリボフラビンが酸化に対して極めて安定であることを示している。また、オゾン処理豆も原料豆と同様に浸漬によりリボフラビンの若干の変化が認められた。さらに、原料豆に30分から2時間オゾン処理を行った結果、リボフラビンの変化は全く認められなかった。

実験室で製造した赤あん及び白あんのリボフラビンを測定した結果を第4表に示した。

第4表 生あんのオゾン処理によるリボフラビンの変化

オゾン処理 工程	オゾン処理 濃度, 時間	リボフラビン含量 (mg/100g)	
		赤生あん	白生あん
対照 (無処理)		0.027	0.059
原料豆	50 ppm, 1時間 (気中濃度)	0.065	0.056
水晒し	0.3 ppm, 20分間 (水中濃度)	0.051	0.055
原料豆及び 水晒し	原料豆 50 ppm, 1時間 (気中濃度) 及び 水晒し 0.3 ppm, 20分間 (水中濃度)	0.085	0.085
製品 (生あん)	0.5 ppm, 5分間	0.074	0.056
	10分間	0.075	0.058
	20分間	0.072	0.054
	1.0 ppm, 5分間	0.063	0.052
	10分間	0.061	0.053
	20分間 (気中濃度)	0.065	0.057

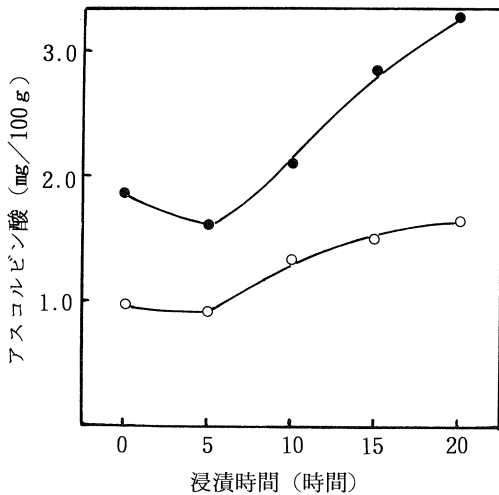
赤あんについては、無処理豆で製造した場合には0.027mg/100gと比較的少なく、また水晒し工程でオゾン処理を行った場合は、0.050mg/100gと増加することを認めた。原料豆にオゾン処理を行い、その豆で製造した生あんは0.065mg/100gとなり、さらに水晒し工程でもオゾン処理を行った場合は0.085mg/100gと、著しく増加することを認めた。

同様に白あんについて試験した結果、オゾン処理によるリボフラビンの減少は認められなかった。

これらの結果から生あんのオゾン処理はリボフラビンを分解させることなく、菌数を減少させることが可能で、オゾン処理が有効な殺菌方法と考えられる。

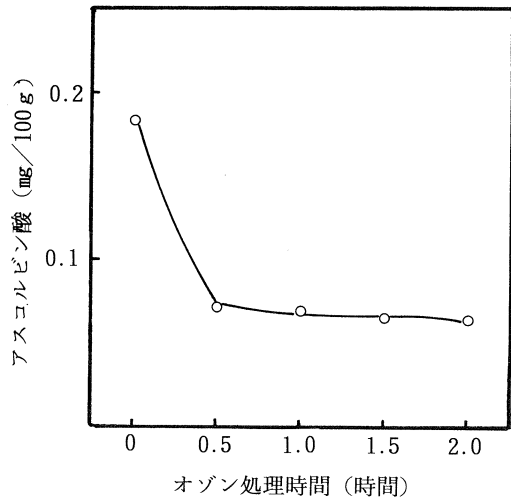
4. アスコルビン酸の変化 原料豆（小豆）をオゾン処理後、浸漬し、浸漬時間の変化に伴うアスコルビン酸の変化を第4図に示した。無処理小豆のアスコルビン酸は1.86mg/100gであったが、18℃で5時間浸漬後、1.67mg/100g、15時間後2.92mg/100g、20時間後3.26mg/100gと著しく増加が認められた。これは明らかに発芽に伴い、アスコルビン酸が生成されたものと考えられる。一方、原料豆（小豆）にオゾン処理を行った直後のアスコルビン酸は、1.00mg/100gであったが、18℃で10時間浸漬

後1.35mg/100g, 15時間後1.62mg/100g, 20時間後1.72mg/100gと増加したが, 原料豆より増加傾向は少なかった。



第4図 浸漬時間の差異による小豆中のアスコルビン酸の変化

●—● 無処理小豆
○—○ オゾン処理小豆 (濃度: 50 ppm, 1時間気中)
浸漬温度: 18℃



第5図 オゾン処理時間の差異による小豆中のアスコルビン酸の変化

オゾン濃度: 50 ppm (気中), 処理温度: 20℃

原料豆 (小豆) のオゾン処理時間の差異によるアスコルビン酸の変化を第5図に示した。無処理のアスコルビン酸1.86mg/100gに対してオゾン処理30分, 1時間, 2時間後, それぞれ0.72mg, 0.70mg, 0.67mg/100gとなった。

これはアスコルビン酸がオゾンに対して非常に敏感であり, 分解され易いことを示している。実験室で製造した赤あん及び白あんのアスコルビン酸も製あん工程で流出が進み, オゾン処理の有無にかかわらず, 残存は全く認められなかった。

要 約

オゾンを利用して生あんを製造し, その品質の変化を測定し, 次の結果を得た。

1. 原料豆 (小豆, 大手芒豆) にオゾン処理を行った場合, 脂質の脂肪酸組成の変化はいずれの原料豆においても全く認められなかった。しかし水晒し工程でオゾン処理を行った場合, 小豆あんの場合はリノレン酸が著しく増加し, オレイン酸及びリノール酸が減少した。白あんの場合は, パルミチン酸が著しく減少し, 未同定化合物が生成した。またオレイン酸, リノール酸, リノレン酸が増加する傾向を示した。また製品へのオゾン処理においても同様の傾向が認められた。

2. 原料豆にオゾン処理を行った場合、処理時間の延長に伴いチアミン含量が減少した。しかしオゾン処理を行った原料豆を水に浸漬することにより、チアミン含量は増加した。生あんのチアミンは製造工程中にほとんど流出されるため、オゾン処理による影響はないものと考えられる。

3. 原料豆にオゾン処理を行った場合、リボフラビンの分解は認められなかった。

4. 原料豆にオゾン処理を行った場合、アスコルビン酸は分解された。しかし生あんではオゾン処理の有無にかかわらずアスコルビン酸は検出されなかったのでチアミンと同様に影響はないものと考えられる。

文 献

- 1) 内藤・塚本：愛知食品工技年報，30，68（1989）
- 2) 厚生省環境衛生局水道課編：オゾン処理設備指針，P. 19（1972）
- 3) 内藤・難波：日食工誌，34，794（1987）
- 4) 日本食品工業学会食品分析法編集委員会編：食品分析法，P. 471（光琳，1982）
- 5) 内藤：日食工誌，36，878（1989）
- 6) 青木ほか：家政誌，16，277（1967）