

かんぴょうの硫黄くん蒸における硫黄使用量の影響について

植木正明・赤木 博・高野邦治・野沢隆則

I 緒言

かんぴょうは栃木県の代表的特産物であり、栽培面積は年々減少してきているものの現在でも約2,000haが作付けされ、その生産量は全国の約90%をしめている。

かんぴょうはゆうがお果実を原料としてうすくひも状にむいて乾燥させたものであるが、保存上の問題として褐変現象、かびの発生、特有の甘い匂いが蛾を誘引し産卵するための虫害を生じる。これらの防止（漂白及び殺菌）のため、硫黄くん蒸法が慣行技術として1951年頃より行われてきた。硫黄くん蒸が利用されて以来かんぴょうの保存上での問題は解決したが、反面漂白の程度が等級を決定する上での重要な事項になってきている⁵⁾。そのため、くん蒸法はかえて白さを求めるため基準量よりも過剰になりやすい傾向がある。

硫黄くん蒸したかんぴょう中には当然ながら亜硫酸が含まれ、その食品衛生法での食品添加物としての残留許容量は5g/kg未満という他の食品に比べて例のないほど多量の許容量が認められているが、本県産のかんぴょうから許容量を越えるものがしばしば見受けられ⁷⁾、また消費者から過剰漂白に対する苦情が多くだされて問題となった。そこでかんぴょう自主検査規格審議会委員会により亜硫酸含有量の自主検査基準が従来の5g未満から4g未満に改訂され対応されたが、この場合の変質防止を前提としたくん蒸方法の確立が望まれていた。

硫黄くん蒸と亜硫酸含有量及び品質との関係についてはいくつか報告がされているが^{1,4,6)}、

亜硫酸含有量を抑制し、なおかつ変質防止可能なくん蒸法はまだ十分に確立されていない。そこで硫黄くん蒸の適正化をはかり亜硫酸含有量を抑制するため、くん蒸時の硫黄使用量が亜硫酸含有量及び貯蔵性に及ぼす影響について1986年度から1987年度まで検討したのでその結果について報告する。

II 材料及び方法

本研究では3つの試験を行った。供試した品種はいずれの試験ともしもつけしろで、硫黄くん蒸処理は、たて1m、よこ1m、高さ1.5mのパイプハウス状の施設で行った。

試験1：硫黄使用量とくん蒸時の水分の影響

1986年の8月に天日乾燥により製品中の水分を水分計値(Kett M-8B)で少(18~20%)と多(21~23%)に調整し、硫黄使用量を製品40kgあたり40gと80gとして当日燃焼くん蒸した。翌日天日乾燥後再度同硫黄使用量でくん蒸し、0.4m²の茶箱の中にビニール袋に密閉して常温で貯蔵した(試験2, 3も同様)。貯蔵後の亜硫酸含有量を貯蔵時から2か月ごとにランキン法で調査した。また、貯蔵後の製品の色調変化を色彩色差計(ミノルタCR-100, C高原, 2°視野, 側面面積φ8mm, JIS Z8720)を用いて、製品5本についてL*(明度), C*(彩度), H°(色相角)を測定し、観察により褐変程度、かびの発生を調査し品質評価を行った。

試験2：硫黄使用量と使用方法の影響

1987年の8月に天日乾燥により水分を20%に調整し、硫黄使用量を1回目(当日)と2回目(翌日)それぞれ40gと80gを組み合わせで試

験1と同様に燃焼くん蒸し貯蔵した。貯蔵後の亜硫酸含有量と色調、褐変程度、かびの発生を調査し品質評価を行った。

試験3：脱硫時間の影響

1986年の8月に天日乾燥により水分を20%と30%に調整し、硫黄使用量80gで当日と翌日の2回くん蒸した。くん蒸後の脱硫時間（外気にさらす時間）を0、15、60、120、360分として亜硫酸含有量を調査し、色差計を用いて色調を調査した。

Ⅲ 結果

試験1：硫黄使用量とくん蒸時の水分の影響

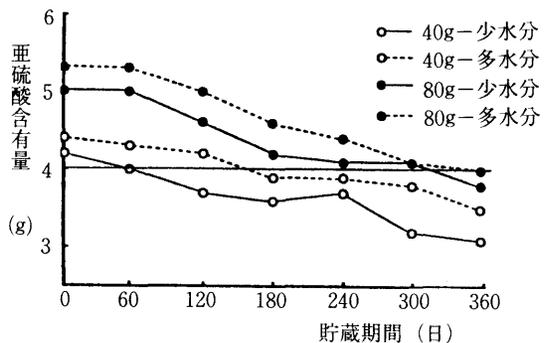
くん蒸直後の製品中の亜硫酸含有量は硫黄使用量では80g、水分では多水分で多い傾向であったが、いずれの試験区も自主検査基準の4g以上であった。貯蔵後はいずれの試験区も貯蔵期間が長くなるにつれて減少したが、4g以下に達した時期は硫黄使用量では40g、水分では少水分で早く、硫黄使用量40g・少水分区は60日後であったが、硫黄使用量80gでは水分の多少にかかわらず360日後であった（第1図）。

貯蔵後の製品の褐変は硫黄使用量では40g、水分では多水分ですすむ傾向で、硫黄使用量40g・少水分区のみ180日後より褐変が認められ

たが、他の試験区は360日後であり、褐変程度は貯蔵後の亜硫酸含有量の減少と関係が深かった（第1表）。測色値はくん蒸直後ではL、C値は硫黄使用量が80g区で高い傾向であったが水分による差は小さく、くん蒸直後の亜硫酸含有量の多少とはほぼ一致した。また、H値は低水分区でやや高い傾向であった。貯蔵後ではC、H値が硫黄使用量では40g及び水分では多水分で数値の低下が大きく、特に多水分区でその差が大きく褐変の程度と同様な傾向であった（第2表）。かびの発生は多水分で多い傾向であり、多水分では品質低下が著しかった。

試験2：硫黄使用量及び使用方法の影響

貯蔵後の亜硫酸含有量はくん蒸直後では2回目の硫黄使用量が40gで低くこの場合1回目の



第1図 硫黄使用量、くん蒸時の水分と亜硫酸含有量の変化

第1表 硫黄使用量、くん蒸時の水分と貯蔵後の品質変化

硫黄量	水分	褐変程度				かび発生程度				品質評価			
		0日	180日	300日	360日	0日	180日	300日	360日	0日	180日	300日	360日
40g	少	-	-	-~+	+	-	-	-~+	-~+	◎	◎	△	△
40g	多	-	+	++	++	-	-	+	++	◎	○	×	×
80g	少	-	-	-~+	+	-	-	-	-	◎	◎	○	○
80g	多	-	-	+	+	-	-	-~+	+	◎	◎	△	×

注1. 褐変・かび：-なし，-~+発生極少，+発生少，++発生多
 2. 240日後の褐変程度、かび発生程度及び品質評価は180日後と同じ。

第2表 硫黄使用量、くん蒸時の水分と貯蔵後の色調変化

硫黄量	水分	L*				C*				H°			
		0日	180日	300日	360日	0日	180日	300日	360日	0日	180日	300日	360日
40g	少	93.3	90.4	91.2	90.4	7.7	7.0	6.7	7.0	88.0	87.3	87.2	87.8
40g	多	92.1	85.7	85.2	87.3	7.6	6.5	6.3	6.1	87.0	86.5	86.1	80.9
80g	少	95.0	90.1	90.5	87.6	8.0	8.2	7.7	8.0	92.1	94.1	93.1	94.2
80g	多	95.2	93.6	91.5	90.1	8.4	8.3	8.0	7.4	85.7	84.3	85.3	86.8

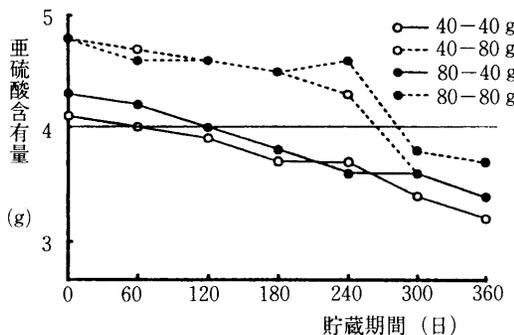
第3表 硫黄使用量（1回目と2回目）と貯蔵後の品質変化

硫黄量		褐変程度				かび発生程度				品質評価			
1回目	2回目	0日	180日	300日	360日	0日	180日	300日	360日	0日	180日	300日	360日
40 g	40	-	+	+	+	-	-	~+	~+	◎	○	△	△
40	80	-	-	-	+	-	-	-	-	◎	◎	◎	○
80	40	-	-	~+	+	-	-	-	-	◎	◎	○	○
80	80	-	-	-	+	-	-	-	-	◎	◎	◎	○

注1. 240日後の褐変程度、かび発生程度及び品質評価は180日後と同じ。

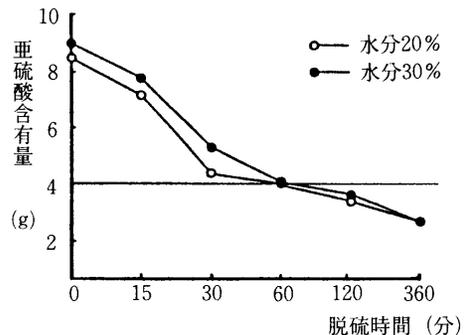
第4表 硫黄使用量（1回目と2回目）と貯蔵後の色調変化

硫黄量		L*				C*				H°			
1回目	2回目	0日	180日	300日	360日	0日	180日	300日	360日	0日	180日	300日	360日
40 g	40	93.6	87.2	76.3	75.4	7.9	7.6	6.7	6.5	90.1	88.5	76.4	76.0
40	80	96.0	86.5	86.0	84.7	7.9	7.6	7.4	7.2	90.3	89.0	88.3	84.8
80	40	94.2	87.0	77.6	75.2	7.9	7.7	6.9	6.3	90.3	89.3	88.0	85.6
80	80	97.2	93.0	90.0	85.9	8.7	8.6	8.2	8.1	94.0	90.8	90.2	89.0



第2図 硫黄使用量（1回目と2回目）と亜硫酸含有量の変化

使用量が80 gでやや高かったが、いずれも4 g以上であった（第2図）。貯蔵後はいずれの試験区も貯蔵期間が長くなるにつれて減少したが、硫黄使用量80 gが40 gに比べて多い傾向であり、特に2回目の使用量の影響が大きかった。貯蔵後亜硫酸含有量が4 g以下に達するのは2回目の硫黄使用量が40 gで早く60日後であり、2回目の硫黄使用量が80 gでは300日後であった。貯蔵後の製品の褐変は40-40 g区が180日後より発生が認められて最もすすんだ。ついで80-40 g区が300日後より認められ、2回目の硫黄使用量の影響が大きく、貯蔵後の亜硫酸含有量の低下と一致した。測色値はくん蒸直後ではL, C, H値とも80-80 g区が最も高くより白い傾向を示した（第4表）。貯蔵後は硫黄使用量が40gでL, C, H値とも低い傾向を示したが、特に2回目の



第3図 脱硫時間と亜硫酸含有量

第5表 脱硫時間と色調

水分 (%)		脱硫時間 (分)					
		0	15	30	60	120	360
20	L*	96.6	95.7	93.3	90.1	86.3	87.2
	C*	8.6	8.1	7.7	7.5	7.4	7.7
	H°	89.3	86.5	89.0	89.2	87.2	87.9
30	L*	97.8	93.6	94.0	90.3	87.6	87.2
	C*	8.9	7.9	7.9	7.4	7.5	7.5
	H°	87.4	86.3	87.5	86.3	87.6	87.1

使用量の影響が大きく、40-40 g区は特にH値の低下が大きかった。かびの発生は40-40 gのみ認められ、品質低下が著しかった（第3表）。

試験3：脱硫時間の影響

亜硫酸含有量はくん蒸直後では多水分でやや多い傾向を示したが、8 g以上含まれた。くん蒸後の亜硫酸含有量は多水分でやや多い傾向であったが脱硫時間が長くなるにしたがって減少し、くん蒸直後の8~9 gから4 g以下に達す

るには60分程度要した(第3図)。色調は脱硫時間が長いとL, C及びH値が低下し, 特にL値の低下が大きかったが, 観察ではほとんど差が認められなかった(第5表)。

IV 考察

硫黄くん蒸時の硫黄使用量と亜硫酸含有量との関係は, すでに報告されているとおり^{1,4,6)} 試験1においては硫黄使用量が多い場合にくん蒸直後の亜硫酸含有量が多くなった。また試験2においては1回目(1次くん蒸)と2回目(2次くん蒸)の硫黄使用量の影響は2回目の使用量の影響が大きく, 2回目の使用量が多い場合亜硫酸含有量が多くなった。このことから亜硫酸の吸着は2回目のくん蒸の影響が大きく, 1回目と2回目のくん蒸では吸着機構が異なることが推察された。

くん蒸時の製品中の水分と亜硫酸含有量との関係は, いずれの硫黄使用量においても水分が多い場合にくん蒸直後の亜硫酸含有量が多くなったが, 本試験での水分値の差は試験1では5%以下, 試験3では10%程度であったにもかかわらず両試験とも亜硫酸含有量はそれほど大きな差ではなく, くん蒸時の製品中の水分が亜硫酸の吸着に及ぼす影響は比較的少ないものと考えられた。

くん蒸直後の亜硫酸含有量は硫黄使用量が少なく, 特に2回目の使用量が少ない場合, またくん蒸時の製品中の水分が少ない場合に少なくなったが, 本研究の範囲では自主検査基準の4g未満とはならなかった。しかし, 亜硫酸の吸着はゆうがおの栽培条件, 硫黄くん蒸時の条件等によりバラツキが考えられることから, 4g程度であればほぼ許容できるものと考えられた。なお試験1の硫黄使用量80g区だけがくん蒸時の水分にかかわらず許容量5gを越えていたが, 80gという使用量は栃木県での現在の使用基準量であることから, 基準の硫黄量を用いても許

容量を越える危険性があるものと考えられた。

貯蔵後の亜硫酸含有量は, 貯蔵期間が長くなるにしたがって徐々に減少したが, いずれの時期においても亜硫酸含有量はくん蒸直後の亜硫酸含有量の多少とほぼ同様の傾向を示した。このことは, 前述したように吸着量の差によるものと考えられた。

貯蔵後の製品の褐変は硫黄使用量が少ない場合特に2回目の使用量が少ない場合に, またくん蒸時の製品中の水分が多い場合に発生が早く程度も進んだ。かんぴょうの褐変は, 高橋ら⁴⁾によるとポリフェノールオキシターゼによる酵素的酸化とアミノ・カルボニル反応による非酵素的酸化が同時に進行しておこるとしている。この酵素的酸化は亜硫酸などの還元剤で阻止可能であるとされており, 硫黄使用量が多いほど内部吸着量が多く貯蔵後長期間酸化を阻止できるものと考えられた。しかしながら, 高橋ら⁴⁾はくん蒸後60日間貯蔵時の調査において亜硫酸含有量が2g以上あれば褐変は認められないと報告しているが, 本研究では360日後においても3g以上含有していたにもかかわらず褐変が認められた。柴崎ら³⁾は食品の変性要因と水分活性との関係において非酵素的褐変は水分が高くなるほどすすむとし, また高橋ら⁴⁾は柴崎らの報告から関連づけてかんぴょうは非酵素的褐変がおこりやすい水分域であるとしていることから, 貯蔵期間が長くなるにつれて非酵素的褐変がすすみ, くん蒸時の製品中の水分が多い場合により助長されるものと考えられた。

かびの発生は硫黄使用量が少ない場合, また多水分で認められた。かんぴょうの規格では, かびの発生が認められたものは商品価値がまったくなくなるが, 褐変したものは商品価値はのこる。そこで貯蔵後の品質をかびの発生と褐変程度から評価すると, 硫黄使用量を2回とも40gに減じた40-40gとした場合は品質低下が著しいが, 2回目だけを40gに減じた80-40gと

した場合は比較的品質低下が少なく貯蔵後360日後では使用基準量の80-80gと同様の品質であった。また、くん蒸時の水分が少ない場合に品質低下が少なかった。そこで本研究の主目的である亜硫酸含有量の抑制を考慮すれば、硫黄使用量は1回目80g、2回目40gとし、くん蒸時の水分を20%以下に抑えることが望ましいと考えられた。

亜硫酸含有量と脱硫時間との関係は、脱硫時間が長くなるほど亜硫酸含有量が減少したが、中村¹⁾の報告によるとくん蒸後天日乾燥させると亜硫酸は放出されるとしており、外気にさらすことだけでも比較的短時間で亜硫酸が放出できるものと考えられ、本研究ではくん蒸直後の8~9gから自主検査基準の4g以下に減少するのに要した時間は60分程度であった。

V 摘要

かんぴょうの硫黄くん蒸の適正化をはかり製品中の亜硫酸含有量を抑制するため、硫黄使用量が亜硫酸含有量と貯蔵性に及ぼす影響について検討した。

1. くん蒸直後の亜硫酸含有量は、硫黄使用量が少ない場合、特に2回目の使用量が少ない場合に少なくなった。またくん蒸時の製品中の水分が少ない場合に亜硫酸含有量が少なくなった。
2. 貯蔵後の亜硫酸含有量は貯蔵期間が長くなるにつれて徐々に減少したが、いずれの時期でもくん蒸直後の亜硫酸含有量の多少とほぼ同様の傾向を示した。
3. 貯蔵後の製品の褐変は硫黄使用量が少ない場合、特に2回目の使用量が少ない場合に、またくん蒸時の製品中の水分が多い場合に発生が早く程度も進んだ。かびの発生は硫黄使用量が少ない場合に、また多水分で認められた。褐変及びかびの発生から品質評価をすると、2回とも40gに減じた40-40gとした場合は品質低下が著しいが、2回目だけを40gに減じた80-40gとした場合は比較的品質低下が少なく貯蔵後

360日後では使用基準量の80-80gと同様の品質であった。また、くん蒸時の製品中の水分が少ない場合に品質低下が少なかった。

4. 脱硫時間（外気にさらす時間）が長くなるほど亜硫酸含有量は減少したが、くん蒸直後の8~9gから自主検査基準の4g以下になるには60分程度要した。

5. 以上から亜硫酸含有量を抑制するためには、硫黄使用量を減じることが必要であるが、2回目の使用量だけを40gに減じた80-40gとすることにより亜硫酸含有量を4g程度に抑え品質低下も少なくでき望ましいものと考えられた。また、品質低下防止の観点からくん蒸時の製品中の水分も20%以下に抑えることが望ましいものと考えられた。なお、くん蒸後亜硫酸含有量が多い場合は、外気にさらすことにより比較的短時間で亜硫酸含有量を減少することができると考えられた。

謝辞 試験遂行にご指導いただいた栃木分場の長 修元野菜特作部長及び試験実施にご協力いただいた栃木分場野菜特作部職員に深く感謝の意を表します。

引用文献

1. 中村延生蔵 (1961) 食品加工及び資材の新知識 Vol.3 No8:56-60
2. 柴崎一雄ら (1973) 食品の水 厚生閣49
3. 高橋順子 (1984) 食品保持研究会資料 SPQ 84-7:13-25
4. 高橋順子ら (1986) 技術開発研究費補助事業成果普及講習用会テキスト, 第三章 かんぴょうの包装改善 3-11
5. 栃木県干瓢商業協同組合 (1985) 昭和56年度活路開拓調査指導事業報告書:60
6. 栃木県農務部 (1964) 干びょう硫黄燻蒸に関する試験成績:4-7
7. 栃木県消費生活センター (1983) 商品試買テスト結果報告:25-32

Effects of Amount of Sulfur in Sulfurization of the Dried Gourd Shavings on the Quality of the Product

Masaaki UEKI, Hiroshi AKAGI, Kuniji TAKANO and Takanori NOZAWA

Summary

In order to control the content of sulfurous acid gas in the dried gourd shavings, effects of amount of sulfur in sulfurization were studied. The results were summarized as follows :

1. The content of sulfurous acid gas in immediately after sulfurization was low in case in which small quantity of sulfur was used, especially in the second sulfurization. The content was also low when moisture of the product in sulfurization was low.

2. In any treatment, content of the gas in the product after storage reduced consistently as the time proceeded, and the difference of the content according to the kind of treatments showed a similar tendency as in the case of immediately after sulfurization.

3. Brown discoloration of the product during storage appeared early and advanced heavily when the small amount of sulfur was used, especially in the second sulfurization. The discoloration advanced similarly when moisture of the product in sulfurization was high. Mold gathered on the gourd shavings when the small quantity of sulfur was used in sulfurization and moisture of the gourd shavings was high. Judging from both discoloration and mold occurrence, the quality of the product deteriorated in case of 40 - 40 g (= amount of sulfur in the first and the second sulfurization / 40 kg of the product). Contrarily, in case of 80 - 40 g sulfurization, the quality of the product did not deteriorate 360 days after the start of storage as in the case of 80 - 80 g (the standard quantity) of sulfurization. The quality of the product also slightly deteriorated when moisture of the product in sulfurization was low.

4. The content of sulfurous acid gas of the product became lower in accordance with the prolongation of exposure time of the product to the air after sulfurization. About 60 min of exposure time was necessary to reduce the content under 4 g (= the standard value of the voluntary regulation).

5. In conclusion, it is necessary that the amount of sulfur should be reduced in sulfurization to regulate the content of sulfurous acid gas in the product. Namely, 80 - 40 g sulfurization instead of the standard sulfurization of 80 - 80 g is thought to be suitable in view of the prevention of quality deterioration. It is also desirable that the moisture of the product in sulfurization should be reduced under 20 %. Moreover, the content of sulfurous acid gas of the product should be controlled by exposing the product to the air soon after sulfurization.

{ Bull. Tochigi Agr. Exp.
Stn. No. 38 : 81 ~ 86 (1991) }