

雪さらしによる赤色唐辛子の成分と機能性の変化 （越後妙高辛味調味料「かんずり」）

神山 伸^{1*}、曾根 英行^{1**}、勝沼 芽依¹、小林 和也²、渡辺 聡²

Effect of snow exposure on the composition and functional properties of red chili pepper.

Shin KAMIYAMA ^{1*}, Hideyuki SONE ^{1**}, Mei KATSUNUMA ¹,
Kazuya KOBAYASHI ² and Satoshi WATANABE ²

キーワード：雪利用貯蔵、雪さらし、かんずり

Key Words : snow utilization, red chili paper, yukisarashi, kanzuri

緒言

新潟県は日本有数の豪雪地帯であり、古くから雪を利用した食品の貯蔵が行われてきた。雪を利用した貯蔵方法としては、食品を野外の雪の中で貯蔵する方法（雪中貯蔵・雪下貯蔵）や、雪を冷房源として利用し屋内で貯蔵する方法（雪室貯蔵）などがあり、いずれも積雪地域の各地で行われている。近年になって、これらの雪利用貯蔵は品質保持の上で有効であるのみならず、ニンジンやジャガイモなどの農産物では食味が向上することが示され、高付加価値商品としても注目されるようになってきている。

青果物などの農作物は収穫後も呼吸や蒸散などの生命活動を行っていることから、品質保持の上では低温障害を受けやすいものを除き収穫後速やかに低温で保存することが好ましい。青果物の呼吸作用は氷結温度に近づくほど低下することから、凍結しない程度の低温で保存することにより新鮮な状態を保つことができるが、厳密な温度管理が必要となる⁽¹⁾。この点において、雪を利用した貯蔵は貯蔵温度を0℃付近に

維持することが可能であり、冷蔵装置を必要とせずに安定した低温貯蔵が実現できることから、温度管理の点で有用である。その上、高湿度の環境を保つことができるため、農産物の乾燥を防ぐ面でも有用であり、また、冷房装置による振動や空気変動を受けないため、環境ストレスの少ない状態で食品を保存することが可能である。さらに、再生可能エネルギーである雪の冷熱エネルギーを利用することから（雪氷熱利用）、CO₂を排出しない環境に優しい貯蔵方法としても注目されている。

また、植物類は低温にさらされることにより細胞内の糖類やアミノ酸類などの濃度を高めて凍結温度を下げ、耐凍性を獲得する（低温馴化）。そのため、雪中貯蔵を行ったニンジン（雪下にんじん）⁽²⁾やキャベツ（雪下かんらん）⁽³⁾、ジャガイモ⁽⁴⁾などの作物は甘味が増加し、食味が向上するものとされている。特に新潟県津南の「雪下にんじん」はブランド化に成功しており、雪利用貯蔵による食味向上が実証されている⁽²⁾。雪下にんじんの栽培では、ニンジン

所属機関 (Affiliations)

1 新潟県立大学 人間生活学部 (Faculty of Human Life Studies, University of Niigata Prefecture)

2 新潟県農業総合研究所 食品研究センター (Food Research Center, Niigata Agricultural Research Institute)

責任著者 (corresponding authors) : * kammy@unii.ac.jp, ** sone@unii.ac.jp

ず積雪下で越冬させ、翌春（3～4月）収穫する。この土中での長期貯蔵により、ニンジン中のグリシンやアラニンなどの甘味や旨味を呈する遊離アミノ酸類が増加し、逆に苦味を呈する塩基性アミノ酸類が減少することが示されている⁽²⁾。また、ニンジンに含まれる種々の香気成分のうち、好ましい芳香であるカリオフィレン（ β -caryophyllene）が積雪下の貯蔵により10倍以上に増加し、官能評価においても甘味や香りが強いと評価されている⁽²⁾。近年では加工食品を含むいろいろな食材で雪利用貯蔵が行われており、雪利用貯蔵による食味向上が謳われているが、雪利用食品のブランドイメージにもかかわらずその有効性が示されたものは必ずしも多くはない。

「かんずり（寒造里）」は新潟県妙高市の伝統的な特産物であり、現在では「有限会社かんずり」によって製造・販売されている唐辛子の練状発酵調味料である。その作成においては、妙高市新井の農家で栽培された赤色唐辛子を収穫後水洗いし、天然海水塩で数ヶ月間塩漬けしたものを1月の大寒の頃から数日間（3～4日）雪上に放置する「雪さらし」が行なわれる。その後、雪上あるいは降雪後の雪中から掘り出した唐辛子を水洗し、柚子、米糀、塩などとともに仕込んで3年間熟成発酵させ、出荷前に樽ごと「寒ざらし」を行った後で瓶詰め出荷される⁽⁵⁾。雪の中で長期保存する雪中・雪下貯蔵と比較すると「雪さらし」の時間は短い、塩蔵唐辛子が直接雪にさらされるため、塩蔵唐辛子の組織や成分に変化が起り、食味や機能性が変化する可能性が考えられる。実際、この「雪さらし」によって辛さがマイルドになるなどの食味向上が示唆されていたものの、その科学的な裏付けはなされていなかった。

新潟県立大学では、新潟県農業総合研究所食品研究センターと連携して雪利用食品を分析することにより、雪利用の有用性を実証するための取り組みを行っている。本研究は、この「かんずり」の材料である塩蔵赤色唐辛子について、雪さらしの前後における成分と機能性の変化について分析を行うことにより、食品貯蔵・製造における雪利用の効果を検証することを目的として行った⁽⁶⁾。

方 法

1. 供与試料

検体試料は、「有限会社かんずり」より供与頂いた。かんずり用唐辛子（赤色唐辛子）の塩蔵品を大寒（2011年1月20日）より数日間新潟県妙高市の雪上にて「雪さらし」を行った。雪さらしを行う直前の塩蔵品と雪さらしを行った後の塩蔵品の両方を検体試料として用いた。

2. 試料調製

雪さらし前と後のそれぞれの検体試料について、（1）雪さらし直前の塩蔵品（雪さらし前・非脱塩）、（2）雪さらし後の塩蔵品（雪さらし後・非脱塩）、（3）雪さらし前の塩蔵品を流水で30分間脱塩処理を行ったもの（雪さらし前・脱塩）、（4）雪さらし後の塩蔵品を流水で30分間脱塩処理を行ったもの（雪さらし後・脱塩）の4群を設定した。その後、各群の試料より6個を選び、上端よりおよそ1/3の部位から幅1-2 cmで切り出し、内部の種子類を取り除いた果肉部分を実験試料として用い、新潟県立大学にて分析を行った（写真1及び2参照）。

塩分の測定に関しては、（1）雪さらし前の塩蔵品（雪さらし前・非脱塩）、（2）雪さらし後の塩蔵品（雪さらし後・非脱塩）、（3）雪さらし後の塩蔵品を60分脱塩したもの（雪さらし前・脱塩）、（4）雪さらし後の塩蔵品を60分脱塩したもの（雪さらし後・非脱塩）、の4群を設定し、それぞれの検体のうち果肉の厚いもの、薄いもの、少し破れのあるもの、の3点を選んで、Mohr法および塩分測定計により新潟県農業総合研究所食品研究センターにて分析を行った。

3. 水分含量の測定

水分量の測定は常圧加熱乾燥法⁽⁷⁾により行った。精秤した試料果肉を、105℃に調節した低温乾燥機を用いて加熱・放冷・秤量を繰り返すことにより、その恒量を測定した。乾燥試料の恒量から揮発した水分量を算出し、水分含量とした。



写真1 雪さらし前（右）と後（左）の赤色唐辛子塩蔵品の外観

いずれも流水で30分間脱塩処理をしたもの。

4. アスコルビン酸含量の測定

アスコルビン酸含量はDaniel変法⁽⁸⁾によるヒドラジン比色分析法で行った。精秤した試料果肉を冷5%メタリン酸溶液でホモジナイズし、試料溶液とした。還元型のアスコルビン酸を酸化型へと変換し、2,4-ジニトロフェニルヒドラジンを用いたヒドラジン法により総アスコルビン酸量を測定した⁽⁹⁾。

5. 水溶性ポリフェノール含量の測定

水溶性ポリフェノール含量はFolin-Denis法⁽¹⁰⁾により測定した。精秤した試料果肉をリン酸緩衝化生理食塩水（PBS）でホモジナイズし、脂溶性成分を除くためヘキサンで2回脂質抽出した残渣を試料溶液とした。標準物質としては没食子酸を用い、試料中の総ポリフェノール含量を没食子酸当量として算出した⁽⁹⁾。

6. DPPHラジカル消去活性の測定

DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) ラジカルの消去活性により、試料の抗酸化活性を測定した⁽¹¹⁾。精秤した試料果肉をPBSでホモジナイズし、抗酸化成分をエタノール抽出（振盪抽出、4℃、24時間）したものを試料溶液とした。5段階の試料濃度を設定し、それぞれをDPPHラジカル溶液に添加することにより、そのラジカル消去能から50%阻害濃度（IC₅₀：



写真2 雪さらし前（右）と後（左）の赤色唐辛子塩蔵品の内部

流水で30分間脱塩処理をしたものを切り開いた。

mg試料/ml)を算出し、抗酸化活性とした。なお、IC₅₀は低いほど試料成分の抗酸化活性が強いことを意味する。

7. カプサイシン含量

カプサイシン量はHPLC法により測定した。精秤した試料果肉をPBSでホモジナイズしたあと、脂質成分をエタノールで繰り返し抽出したものを乾固させ、試料とした。カプサイシンの定量は新潟県農業総合研究所食品研究センターにて行った。メタノールで抽出した試料をHPLC(カラム:Inertsil ODS-3, 5μm, 2.1mm I.D. × 250mm; 移動層:アセトニトリル/水グラジエント; 流量:0.2mL/min; 検出器:Shimadzu RF-10AXL, Ex280nm, Em320nm)に供与し、カプサイシンとジヒドロカプサイシンについて標準品を検量線に用いることにより定量した。

8. 統計処理

値は全て平均値±標準誤差で示した。得られた二群間の平均値について、*t*検定（両側検定、対応無し）で統計解析を行った。統計処理はStatView 5.0を用いて行い、5%を有意水準とした。

結果

1. 供与試料の状態

今回使用した検体試料は「有限会社かんずり」より供与頂いた「かんずり用唐辛子」（赤色唐辛子）の塩蔵品であり、数種類の唐辛子が混在している。検体試料の個体差を考慮するため、雪さらしを行う前後についてそれぞれ6個（塩分測定用は3個）の検体を試料として用いた。

表 1 雪さらしによる塩分濃度の変化

脱塩処理	試料	塩分濃度 (Mohr 法 %)	塩分濃度 (塩分測定計 %)
非脱塩	雪さらし前	17.3±1.3	16.9±1.0
	雪さらし後	12.4±0.8*	12.0±1.1*
脱塩	雪さらし前	6.1±1.7	4.0±2.0
	雪さらし後	7.3±1.1	4.7±1.3

脱塩は流水中で 60 分間行った。

*は雪さらし前に対する有意差を表す ($p < 0.05$)

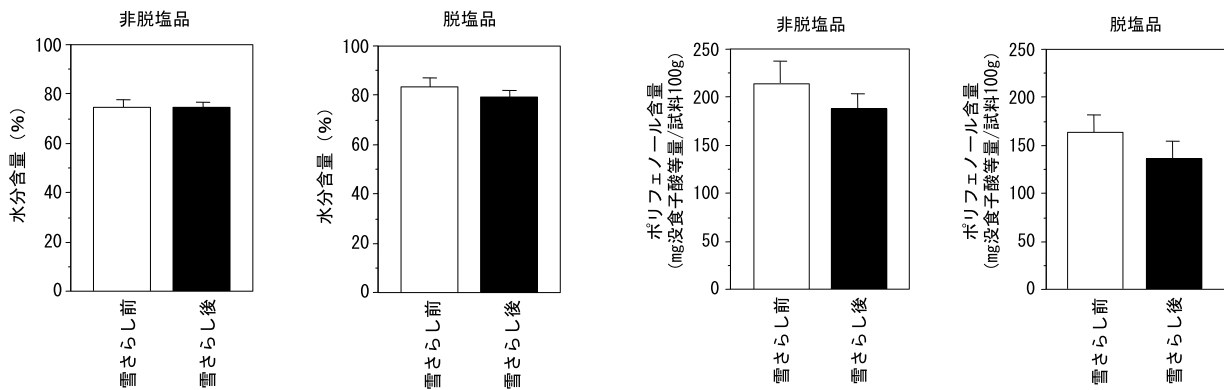


図 1 雪さらしによる水分含量の変化

雪さらし前と雪さらし後の唐辛子塩蔵品について、脱塩処理を行っていないもの（非脱塩品）と流水 30 分の脱塩処理を行ったもの（脱塩品）について、常圧加熱乾燥法（105℃）により水分量を測定した。

また、それぞれの試料を流水で脱塩処理したものについても比較検討した。

雪さらし前と後の赤色唐辛子の状態については、写真 1（外観）と写真 2（切り開いた内部）に示した。これらの写真はいずれも脱塩処理したものであり、雪さらし前後で外観上の大きな相違は認められなかったが、雪さらしを行ったものの方がやや新鮮な印象が見受けられた。

2. 塩分濃度

塩分濃度については、新潟県農業総合研究所食品研究センターにおいて分析を行った。試料果肉中の塩分濃度は、雪さらしによって 17.3% から 12.4% に大きく低下しており（表 1、非脱塩品における雪さらし前と雪さらし後とを比較）、雪さらしによって塩分等の水溶性成分が除かれることが確認された。一方、塩蔵品を流

図 2 雪さらしによる水溶性ポリフェノール含量の変化

非脱塩品と脱塩品のそれぞれについてヘキサソで脱脂処理を行い、Folin-Denis 法により水溶性ポリフェノール含量を測定した。

水にて脱塩処理したものについては、雪さらし前と後で塩分濃度に大きな差はみられなかった（表 1、脱塩品における雪さらし前と雪さらし後とを比較）。なお、Mohr 法による塩分濃度測定では唐辛子の赤色のため塩分濃度が低い場合で誤差がみられたことから、塩分測定計を用いた測定も行ったが、脱塩品でより低い値を示したものの Mohr 法による測定と同様の結果が得られた。

3. 水分含量

試料果肉中の水分含量は、非脱塩品においては塩分濃度の減少にもかかわらず、雪さらし前後でほとんど変化はみられなかった（図 1 左）。一方、脱塩処理後のサンプルでは、雪さらしを行ったものでわずかに水分が減少していた（図 1 右）。従って、雪さらしによって果肉組織の

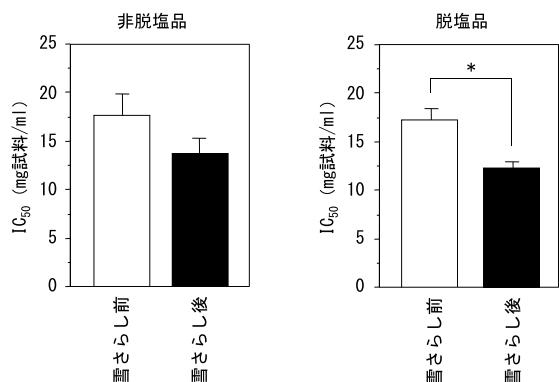


図3 雪さらしによる抗酸化活性の変化

抗酸化活性は、DPPH ラジカルの消去活性により測定し、50%阻害濃度（IC₅₀：mg 試料/ml）として表した。IC₅₀ は低いほど抗酸化活性が強い。図中の*は有意差を表す（ $p < 0.01$ ）。

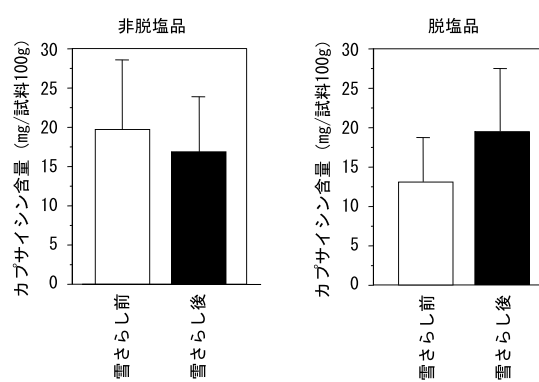


図4 雪さらしによるカプサイシン含量の変化

メタノールで抽出した試料について、HPLC によりカプサイシン量を測定した。カプサイシン含量は、試料 100g あたりのカプサイシンとジヒドロカプサイシンの合計量として表した。

変化がおり、試料から水溶性成分が移行しやすい状態になったものと考えられる。

4. 水溶性ポリフェノール（タンニン）含量

水溶性ポリフェノール含量に関しては、有意ではないものの、非脱塩品・脱塩品ともに雪さらし後のサンプルで減少する傾向がみられた（図2）。このことは雪さらしによって水溶性機能成分の低下が起こるものの、同時に唐辛子の渋みなどの「アク」が抜けることを意味しており、雪さらしの効果を裏付けるものである。また、脱塩品においても脱塩前と同様に雪さらし後で水溶性ポリフェノール含量が低下していたことは、雪さらしによって水溶性成分が抜けやすい状態になったためであると考えられ、雪さらしの効果は脱塩後も残っていることを示している。ここで、今回の測定では予め脂溶性成分を除いた水溶性ポリフェノールの含量を測定していることから、脂溶性の有効成分に関しては異なる結果になるものと考えられる。

なお、水溶性ビタミンの代表としてアスコルビン酸含量についても測定したが、ポリフェノールと同様に脱塩処理後のサンプルで雪さらし後に減少傾向がみられたものの、有意差はみられなかった（データは省略）。

5. 抗酸化活性

試料検体の抗酸化活性は、DPPH ラジカルの消去活性により測定した。非脱塩品においては、有意ではないものの雪さらし後のサンプルで50%阻害濃度が低下しており、抗酸化活性が増加する傾向がみられた（図3左）。さらに、脱塩品においても雪さらし後のサンプルで50%阻害濃度が有意に低下しており、抗酸化活性の増加が確認された（図3右、 $p < 0.01$ ）。水溶性抗酸化物質であるポリフェノール含量が低下していたにもかかわらず、試料全体の抗酸化活性が増加したことは、雪さらしによって除かれる水溶性の成分には酸化促進成分が多く含まれていることを示唆している。一方、脂溶性の成分は雪さらしでは除かれにくいと考えられることから、雪さらし後も脂溶性の抗酸化物質が残存するために、唐辛子全体の抗酸化活性が上昇した可能性がある。また、脱塩品においても雪さらし後の試料で50%阻害濃度が低下しており（図3右）、一方、雪さらし前の試料については脱塩処理の有無で抗酸化活性に変化がみられなかったことは（図3、雪さらし前・非脱塩と雪さらし前・脱塩とを比較）、この抗酸化活性の増加は単なる水分含量の変化などによる結果ではなく、雪さらし自体の効果であるものと考えられる。

6. カプサイシン含量

カプサイシン含量に関しては、新潟県立大学で試料を調製し、新潟県農業総合研究所食品研究センターにおいて分析を行った。それぞれの試料 100 g あたりのカプサイシン含量を図4に示した。検体試料の間でカプサイシン含量が大きく異なっていたため、雪さらし処理による有意な変化を見いだすことはできなかったものの、水溶性成分でみられたような雪さらしによる減少はカプサイシンでは認められず、脱塩品ではむしろ増加する傾向がみられた。このことは、雪さらしによって水溶性の成分は減少するものの、カプサイシンのような脂溶性成分は減少せずに残存することを意味している。また、カプサイシンは唐辛子の主要な辛味成分であることから、「雪さらし」による呈味の変化はカプサイシン量の変化のためではなく、「アク」や他の水溶性成分の変動が寄与したものと考えられる。

考 察

本研究では、塩蔵赤色唐辛子を試料として用いて「雪さらし」前後の変化を分析することにより、雪による保冷・冷蔵によって加工食品の成分にどのような変動が起こるかについて検討した。その結果、「アク（渋み成分）」である水溶性ポリフェノール（タンニン）は雪さらしによって減少する傾向がみられた。一方、全体としての抗酸化活性は、水溶性抗酸化成分であるポリフェノールの減少にもかかわらずむしろ増加していた。このことは、雪さらしによって水溶性の酸化促進成分が除かれるとともに、雪さらしでは除かれにくい脂溶性の抗酸化成分が残存することにより、唐辛子全体の抗酸化性が増加する可能性を示唆している。唐辛子周辺の雪に流出したと考えられる成分の色がついており、またこれらの変化は流水で脱塩処理を行った後でも同様にみられたことから、この変動は水分含量の変化などによるものではなく、雪さらし自体の効果であるものと考えられる。雪さらしが果肉組織の状態に影響した可能性があることから、今後電子顕微鏡を用いた組織状態の検証などが必要であるものと考えられる。

脂溶性成分の一つとしてカプサイシンの含量

を測定したところ、試料間の個体差が大きく有意な変化を見いだすことはできなかったものの、雪さらしによる減少は認められず、雪さらし後も変わらずに残存していることが示された。カプサイシンは唐辛子の辛み成分であり、雪さらし後の唐辛子の辛さはマイルドになると言われている。本研究では雪さらし前後の唐辛子の辛さの評価は行わなかったが、カプサイシンの受容体である TRPV1 による応答は熱や酸などの刺激によっても影響されるため、「アク」であるポリフェノールや他の水溶性成分の変動による渋みや pH 条件などの変化が辛味の受容に影響する可能性が考えられる。一方、カプサイシンは抗酸化作用をもつ機能性成分であるとともに、体内でのエネルギー消費を促進させる効果を持つことが知られており、また、胃液や唾液の分泌を促し、食欲増進や消化を助けるなどの作用もある。カプサイシンが残存していることはこの面からも好ましい。

新潟県では古くから農作物の保存に雪利用貯蔵が用いられてきたが、次第に電気冷蔵に置き換えられていった。近年の省エネルギーに向けた取り組みにより、雪冷熱が環境に優しい冷蔵システムとして見直されている。また、食品における「雪室」のブランドイメージが確立しつつあり、農作物のみならず、清酒、畜産物やその加工品など、多くの食品で雪利用保存が行われるようになってきている。これまで、雪利用貯蔵が食品に及ぼす効果について科学的根拠が明確ではないものが多かったが、新潟県上越市安塚の「雪だるま財団」や、民間企業、新潟県農業総合研究所食品研究センター、新潟県立大学などの産官学の取り組みにより、雪利用貯蔵による食品の有用性についてエビデンスが得られつつある⁽¹²⁾。

本研究によって得られた結果は、唐辛子加工食品の「雪さらし」がアクを中心とした不利成分を減少させるとともに、抗酸化活性を増加させることを示している。高付加価値食品製造における雪利用の有用性を示す結果であり、今後多くの食品について同様に分析が進められることにより、雪利用貯蔵の有用性が明確にされることが望まれる。

結 論

本研究では、「かんずり」の原材料である塩蔵赤色唐辛子について「雪さらし」前後の変化を分析することにより、「雪さらし」がアクを中心とした不利成分を減少させ、抗酸化活性を増加させることを明らかにした。本研究の結果は雪利用冷蔵の有用性を示しており、加工食品製造における雪利用の推進に繋がることが期待される。

謝 辞

本研究の試料提供にご協力頂きました「有限会社かんずり」の東條邦昭代表取締役様に感謝申し上げます。また、味覚について有用なご助言を頂きました東北大学大学院農学研究科の駒井三千夫教授に感謝申し上げます。本研究は平成22年度の新潟県立大学と新潟県農業総合研究所食品研究センターとの共同研究「雪中貯蔵の農産物等への影響調査」として行われました。

文 献

- 1) 茶珍和雄 (1991) 「青果物の低温貯蔵に伴う生理的問題」凍結及び乾燥研究会会報誌, 37: 86-93.
- 2) 石原和夫, 鈴木裕行 (1999) 「『雪と食とのかかわりあい』 ニンジンの雪下貯蔵に伴う食味及び香味成分の変化」平成9・10年度県立新潟女子短期大学共同研究事業実績報告書, 1-55.
- 3) 松村謙生 (1987) 「野菜の雪中貯蔵方法とその実証」北陸農業試験場報告, 29: 75-94.
- 4) 下條明, 佐藤嘉一, 安藤健介, 長谷川雅明, 加納義高, 高橋聡, 渡辺聡 (2012) 「『ばれいしょ』の雪室貯蔵による品質向上効果の検証～低炭素社会にふさわしい雪による新たなニイガタブランドの創造～」食品の試験と研究, 46: 69.
- 5) 有限会社かんずりオフィシャルサイト. 「かんずりができるまで」<http://kanzuri.com/process/index.html>
- 6) 神山伸, 曾根英行 (2011) 「雪中貯蔵の農産物等への影響調査」平成22年度新潟県立大学受託研究報告書, 1-6.
- 7) 文部科学省科学技術学術審議会資源調査分科会食品成分委員会 (2005) 「五訂増補日本食品標準成分表分析マニュアル」国立印刷局.
- 8) Daniel WB, Gladys E and James EM. (1973) Vitamin C in plasma: A comparative study of the vitamin stabilized with trichloroacetic acid or

metaphosphoric acid and the effects of storage at -70° , -20° , 4° , and 25° on the stabilized vitamin. *Clinica Chimica. Acta*, 44: 47-52.

- 9) 藤田修三, 山田和彦編著 (2006) 「食品学実験書 (第2版)」医歯薬出版株式会社.
- 10) Folin O and Denis W. (1915) A colorimetric method for the determination of phenols (and phenol derivatives) in urine. *J Biol Chem*, 22: 305-308.
- 11) 渡辺達夫, 森光康次郎編著 (2004) 「健康を考えた食品学実験」アイ・ケイコーポレーション.
- 12) 渡辺聡, 下條明, 曾根英行, 神山伸「新たな評価軸による雪室貯蔵食材の解析と雪室ブランド品の開発」平成24・25年度復興促進プログラム (A-STEP) 探索タイプ完了報告書 (課題番号: 241FT0310), 1-9.