

食品素材の高品質乾燥技術に関する研究

－ノリ焙焼時の成分変化に及ぼす過熱水蒸気の影響－

食品工業部

柘植圭介 吉村臣史 鶴田裕美

小金丸和義

加熱水蒸気（SHS）は、通常飽和水蒸気を 100℃以上に加熱した高温水蒸気である。食品加工における過熱水蒸気の有用性を明確にすることを目的として、食用紅藻スサビノリ（ノリ）における焙焼時の成分変化に及ぼす過熱水蒸気の影響について調べた。その結果、以下の点が明らかとなった。(1) SHS 焙焼は熱風焙焼に比べて加熱効率が大きく、焙焼時間の短縮が可能である。(2) ノリ中のカロテノイド、クロロフィルおよびグルタミン酸は、焙焼方式に関わらず焙焼によりその量が低減する。それぞれの焙焼方式における最適な焙焼時間で比較すると、カロテノイドおよびクロロフィルの残存率は SHS 焙焼の方がやや大きい傾向にある。(3) 焙焼方式に関わらず、焙焼により抗酸化物質が生成する。また、タウリン量も増加する。過熱水蒸気加熱は低酸素雰囲気の特徴とすることから、カロテノイドやクロロフィルの酸化劣化を抑えることにより残存率向上に寄与している可能性が示唆されたが、酸化抑制を明確化するためにはさらなる検討が必要と考えられた。

1. はじめに

加熱処理は、食品の加工技術の中でも最も重要な要素の一つである。加熱処理は、食品の貯蔵性や流通性を高めるだけでなく、その品質や嗜好性をも向上させる技術であり、食品の形態に応じて多種多様な処理法が適用されている。

過熱水蒸気（Superheated steam; SHS）は近年食品の加熱処理に用いられるようになった熱媒体である。SHS とは通常飽和水蒸気をさらに 100℃以上に加熱した高温の水蒸気であり、工業的には食品の殺菌・乾燥・調理を含めた加熱処理¹⁾³⁾、廃棄物の処理⁴⁾、木材の熱処理⁵⁾等、様々な用途に用いられている。

SHS は以下の特徴を有する。

- (1) 熱容量が大きく、熱伝導性に優れている。
- (2) 加熱の初期段階で被処理物の表面に水の凝縮が生じ、その後凝縮水の乾燥が始まる。
- (3) 低酸素雰囲気下での加熱が可能である。

阿部はイカ肝油の加熱処理における脂質過酸化抑制に対して、極低酸素雰囲気下での処理が可能な SHS が有効であることを報告している¹⁾。また、門馬らは、市販の過熱水蒸気オープンを用いたグリル加熱において、アジ中脂質の酸化が抑制されることを示している²⁾。このことから、酸化されやすい脂質や脂溶性物質を多く含む食品の加熱に対して、品質保持の点から SHS 処理が有効であることが期待される。

本研究では、有明海の特産物である海苔（ノリ）の焙焼工程時の成分変化に及ぼす SHS の影響について検討した。まず、焙焼により容易に変性してその吸収スペクトルを変化させるフィコビルタンパク質を指標として、焙焼工程における加熱履歴の比較を行った。フィコビルタンパク質は紅藻類やシアノバクテリア等に分布する色素タンパク質で、光合成における集光色素としてはたらく。ノリには赤色のフィコエリスリン及び青色のフィコシアニンが含まれており、そのため、非加熱のノリは赤紫色を帯びている。焙焼すると、これらのタンパク質が変性して赤みや青みが失われ、クロロフィルに基づく緑色に変化する。ノリ中の未変性フィコエリスリン残存量は、焙焼における加熱履歴を反映することから、未変性フィコエリスリンの残存率を焙焼条件ごとに求め、加熱履歴の指標とした。次に、ノリに多く含まれる栄養成分の中でも酸化劣化しやすい脂溶性ビタミンであるカロテノイドを指標として、その消長を SHS と従来の熱風乾燥とで比較した。併せて、ノリの焙焼により紫外線吸収物質マイコスポリン様アミノ酸（MAA）が脱水反応を起こして生成する抗酸化物質（Nori antioxidant compound ; NAC）⁶⁾の生成量ならびに遊離アミノ酸の残存量に及ぼす SHS 処理の影響を調べた。これらの試験により、ノリの焙焼工程に対する SHS の利用適性について検証したので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

供試ノリとして有明海産スサビノリ（2008 年産）を用い、三福海苔株式会社にて乾燥板海苔（乾ノリ）に加工されたものを用いた。porphyra-334 及び NAC は、Yoshiki らの方法⁶⁾に準じ、各々乾ノリ及び乾ノリ熱水抽出物（株式会社戸上電機製作所製）より精製したものを用いた。

2.2 焙焼試験

図 1 に焙焼試験に用いた過熱水蒸気発生装置（瀬田興産化工株式会社製 DPH，平成 21 年度電源立地地域交付金補助）を示す。また、表 1 に主な仕様を示す。本装置にバッチ式チャンバー及び蒸気のリサイクル配管を取り付けた。ノリの処理温度は、焼ノリを製造する際の一般的な焙焼温度である 250℃に設定し、チャンバー内温度を 250℃になるよう制御した。また SHS 量を 12 kg/hr、24 kg/hr 及び 40 kg/hr に設定し、対照条件として、SHS を導入しない熱風加熱を加えた。ノリは 1 枚ずつ処理し、処理時間を 5～25 秒とした。同一処理条件にて 3 反復で試験を行い、処理物は直ちに同一処理条件の試料ごとにまとめて遠心粉碎機（Retsch 製 ZM-1）にて微粉碎し、-18℃にて保存した。焙焼処理における実測温度は 240～250℃の範囲内であった。

2.3 フィコピリタンパク質の分析

焙焼ノリの水抽出液に溶解した未変性フィコエリスリンの相対含量を分光分析法により測定した。ネジロ試験管に秤量した焙焼ノリ微粉碎物 50 mg に純水 2 ml を添加し、試験管ミキサーで常温にて 20 分攪拌した。遠心分離（1900 x g, 20 分）後、上清を回収して残渣に純水 2 mL を添加し、1 回目と同様に攪拌した。遠心分離により上清を回収後、得られた抽出液を混合し、フィルターろ過して測定試液とした。マイクロプレートリーダーにより可視吸収スペクトルを測定し、波長 560 nm（フィコエリスリンの吸収極大）と 590 nm の吸光度差を求めた。未変性フィコエリスリンの残存量を未焙焼の乾ノリの吸光度差に対する相対値より算出した。

2.4 カロテノイドの分析

ノリの主要なカロテノイドであるルテイン及びβ-カロテンを HPLC 法（装置；Ultimate 3000，日本ダイオネクス製，平成 18 年度電源立地地域交付金補助備品）にて分析した。ノリからのカロテノイドの抽出及び HPLC 条件は、宮崎らの手法⁷⁾に準じそれぞれ、アセトン抽出及び逆相分配クロマトグラフィーとした。図 2 にノリ由来アセトン抽出物のクロマト

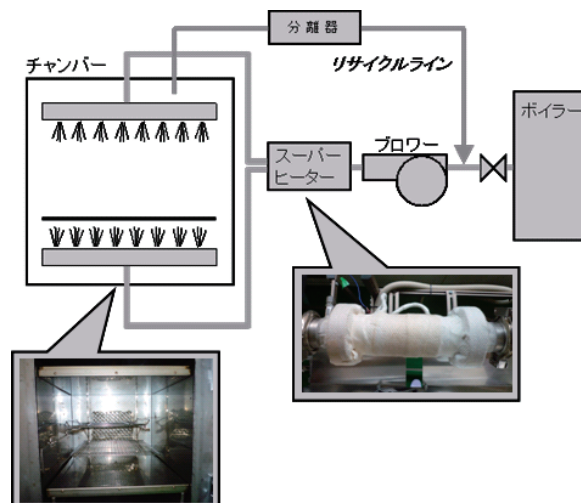


図 1 過熱水蒸気（SHS）発生装置の概略

写真右：スーパーヒーター 左：加熱チャンバー

表 1 過熱水蒸気発生装置の主な仕様

仕様	
スーパーヒーター	
加熱方式	誘導加熱方式
蒸気量	0～40kg/Hr
加熱媒体	水蒸気及び空気
温度制御範囲	150～500℃（水蒸気の場合）
チャンバー	
内寸法	W300 x D300 x H300 mm
水蒸気噴出口	可動式板状噴出口（上下2枚）

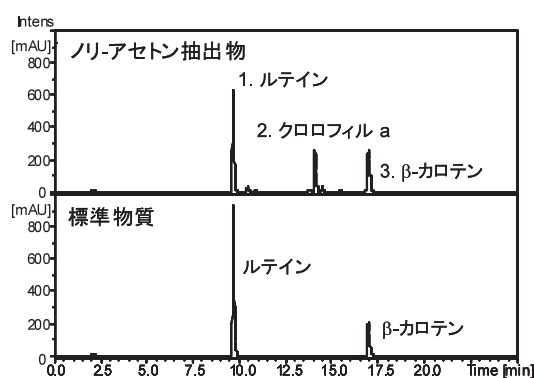


図 2 カロテノイドのクロマトグラム

グラムを示す。抽出物中のルテイン及びβ-カロテン濃度を、標準物質（和光純薬製）を用いた絶対検量線法により求め、ノリ中の含量に換算した。また、クロマトグラム（図 2）に見られる未同定ピーク（ピーク 2）は、保持時間ならびに質量分析によりクロロフィル a と推定された。そこで、ピーク 2 における未焙焼品に対する焙焼品の相対ピーク面積を算出し、クロロフィル a の残存量として表した。

2.5 MAA, NAC 及び遊離アミノ酸の分析

焙焼ノリ微粉碎物中の MAA 及び NAC 含量を HPLC により定量した。海苔 50 mg を 5 mL の 60% methanol (v/v) に分散し、常温で 2 時間振とうして MAA 及び NAC を抽出した。遠心分離 (1500×g, 15 分) により上清を得、沈殿に 60% methanol を再度加えて (5 mL) 1 時間振とうし、遠心により得られた上清を混合して抽出液を得た。抽出液を遠心濃縮法により濃縮して溶媒を留去し、純水 10 mL を加えて乾固物を溶解させ、透過径 0.2 mm の精密ろ過フィルターでろ過してろ液を得、これを Yoshiki⁹⁾らの方法に準じて逆相分配 HPLC に供し、精製物を標準物質とする絶対検量線法により定量した。また、遊離アミノ酸組成を HPLC⁸⁾により定量した。ノリ由来 60% methanol 抽出液中のアミノ酸を phenyl isothiocyanate により誘導体化させ、これを逆相分配 HPLC に供して α -aminobutyric acid を内部標準物質とする内部標準添加法により定量した。

3. 結果及び考察

3.1 フィコビリタンパク質の消長

図 3 に未変性フィコエリスリンの残存率に及ぼす焙焼時間の影響について示す。焙焼時間の経過とともに未変性フィコエリスリンの残存率は低下したが、残存率低下の程度は熱風処理に比べ SHS 焙焼の方が大きく、蒸気量が増すにつれてその低下の程度は増大する傾向にあった。これは、SHS の顕熱が 0.48 kcal/kg/°C と空気 (0.28 kcal/kg/°C) に比べ高いことによる加熱効率の違いに起因していると推察された。また、SHS の特性上放射伝熱も加熱効率の向上に寄与している点も考慮する必要がある。

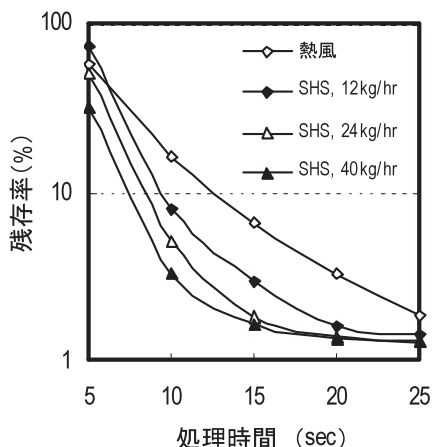


図 3 ノリの焙焼におけるフィコエリスリン残存率の推移

熱風乾燥において、風味や外観上最も品質の高かったのは処理時間 15 秒のものであり、それ以降の処理時間のもものは苦味や焦げ臭を感じた。また、焙焼時間 20 秒以降のノリは、外観上茶褐色の色合いが強くなる傾向が認められた。これまでの検討⁹⁾で、熱風焙焼において処理時間 15 秒よりカルボニル化合物、チオフェン類及び含窒素複素環化合物の生成が始まることが明らかとなっている。また、旨みに寄与するグルタミン酸含量は、焙焼時間 20 秒以降顕著な減少傾向にあることから、熱風における適切な焙焼時間は 15 秒程度であると判断される。他方、SHS 処理品について、処理時間 15 秒のノリの風味や外観を比較したところ、特に蒸気量が多いものについては苦味や焦げ臭を強く感じ、外観上も茶褐色の色合いが強くなる傾向にあった。このことから、SHS 処理は、熱風乾燥に比べ加熱効率が良い分、焙焼時間もより短時間に設定する必要があると考えられた。熱風焙焼 15 秒におけるフィコエリスリン残存率 (6.6%) 基準で SHS 焙焼の最適時間を算出したところ、蒸気量 12, 24, 40 kg/hr でそれぞれ 11.0, 9.4, 8.4 秒となり、蒸気量の上昇に伴う焙焼時間の短縮効果が認められた。

3.2 カロテノイド及びクロロフィルの消長

焙焼時間毎のルテイン及び β -カロテン含量を表 2 に示した。また、図 4 に各成分の残存率の推移を示した。処理時間 5 秒においては、SHS 焙焼で熱風乾燥に比してカロテノイド含量が高くなる傾向が認められ、特に蒸気量 12 kg/hr 及び 24 kg/hr で高値を示した。他方、処理時間が 5 秒より長くなると、逆に SHS 焙焼においてその量が減じる傾向にあり、蒸気量の増加とともにその傾向は強まった。クロロフィルの残存率もカロテノイドと同様に推移し、処理時間 5 秒において SHS 焙焼 (12 kg/hr, 24 kg/hr) の方が熱風焙焼に比して残存率が高くなる傾向を示した。前項にてフィコエリスリンの残存率を基に算出した最適時間を基準にしたときの、各成分の残存率を表 3 に示した。SHS 処理条件 12 kg/hr 及び 24 kg/hr において、熱風焙焼に比して残存率が高くなる傾向が認められたが、その差は顕著なものではなかった。

3.3 porphyrin-334/NAC 含量

図 5 に焙焼時間毎の porphyrin-334 及び NAC 含量を示した。焙焼条件に関わらず、NAC 含量は焙焼 5 秒以後急激に上昇し、それに伴って porphyrin-334 含量は急激に減少した。NAC の生成量は、熱風焙焼においては処理時間 25 秒で最大に達した。他方、SHS 焙焼においては処理時間 15 秒で最大に達し、熱風焙

表 2 ノリの焙焼におけるカロテノイドの消長

処理時間	ルテイン (mg/100g)				β-カロテン (mg/100g)			
	熱風	SHS (kg/hr)			熱風	SHS (kg/hr)		
		12	24	40		12	24	40
未処理		72				123		
5 sec	72	84	83	70	116	133	133	117
10 sec	55	52	40	30	103	98	79	65
15 sec	39	26	18	17	86	61	51	49
20 sec	25	17	14	12	64	53	47	44
25 sec	17	12	8	8	54	45	40	39

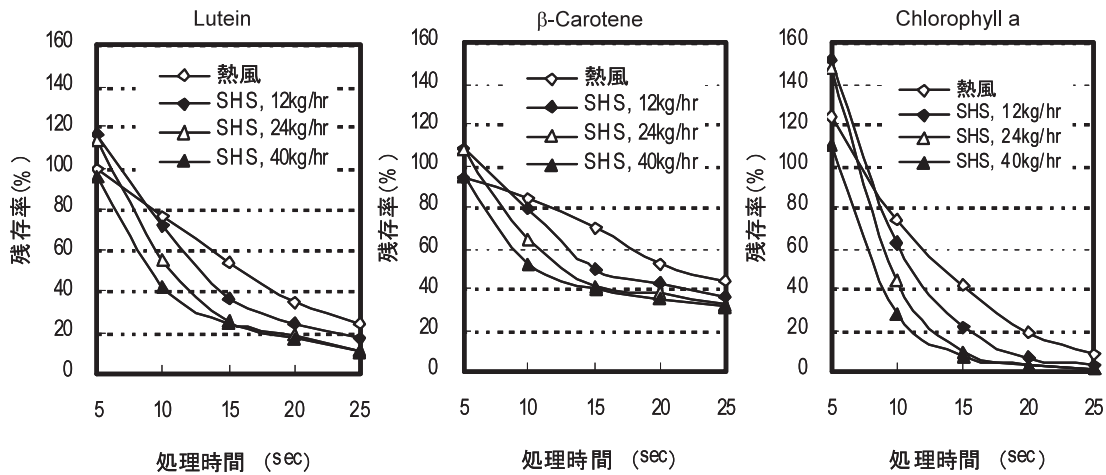


図 4 ノリの焙焼におけるカロテノイド及びクロロフィル残存率の推移

焼よりも生成速度が速まる傾向が認められた。これは、SHS 焙焼における加熱効率の向上に起因していると推察された。これらの結果は、前報にて報告した現象⁹⁾と同様の傾向を示し、ノリの焙焼による NAC 生成を裏付ける結果となった。

3.4 遊離アミノ酸含量

ノリに含まれる遊離アミノ酸の内、量が多い 4 種類のアミノ酸含量 (タウリン, アラニン, グルタミン酸, アラニン) の推移を示した (図 6)。アミノ酸のうち、ノリの旨みに関与するグルタミン酸は、処理条件に関わらず焙焼時間の経過とともにその量が減じ、特に処理時間 10 秒以後は減少量が顕著であっ

た。アスパラギン酸及びアラニンもグルタミン酸と同様の傾向を示したが、減少量はより穏やかであった。熱風処理と SHS 処理で比較したところ、SHS 処理の方がより減少量が大きい傾向にあり、加熱効率の良さに起因していると推察された。他方、タウリンは処理時間 10 秒よりその量が増加した。タウリンの生成量増加の振る舞いは、NAC 生成のそれと似ており、タウリン生成源の存在が示唆された。

表 3 カロテノイド及びクロロフィルにおける残存率の比較

	熱風	SHS		
		12kg/hr	24kg/hr	40kg/hr
最適処理時間, sec	15.0	11.0	9.4	8.4
残存率, %				
ルテイン	54.4	61.6	60.4	56.3
β-カロテン	69.7	72.6	71.1	65.8
クロロフィル a	42.1	46.8	47.0	43.1

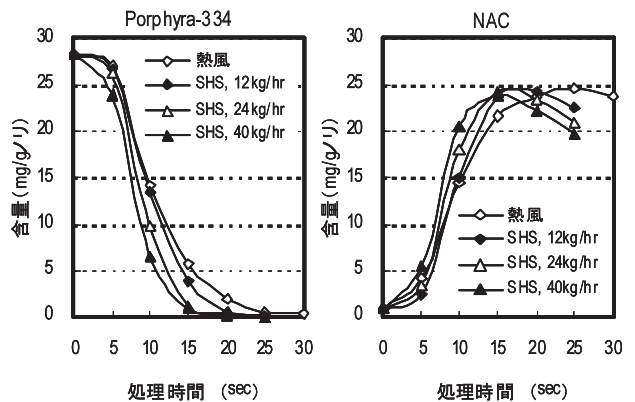


図 5 焙焼における NAC/porphyrin-334 の消長

4. おわりに

乾ノリの焙焼時の成分変化について通常の熱風焙焼と過熱水蒸気焙焼とを比較した結果、以下の点が明らかとなった。

- (1) SHS 焙焼は、熱風焙焼に比べて加熱効率がが高く、焙焼時間を短縮できる。
- (2) ノリ中のカロテノイド、クロロフィルおよびグルタミン酸は、焙焼方式に関わらず、焙焼によりその量が低減する。それぞれの焙焼方式における最適な焙焼時間で比較すると、カロテノイドおよびグルタミン酸の残存率は SHS 焙焼の方がやや大きい傾向にある。
- (3) 焙焼方式に関わらず、焙焼により抗酸化物質 NAC が生成する。また、タウリン量も増加する。過去の報告では、過熱水蒸気加熱における油脂の酸化抑制¹⁻²⁾が見出されている。本研究において、同じ熱履歴で比較した場合、過熱水蒸気焙焼の方が通常焙焼に比べてカロテノイドの残存率が上がる傾向に

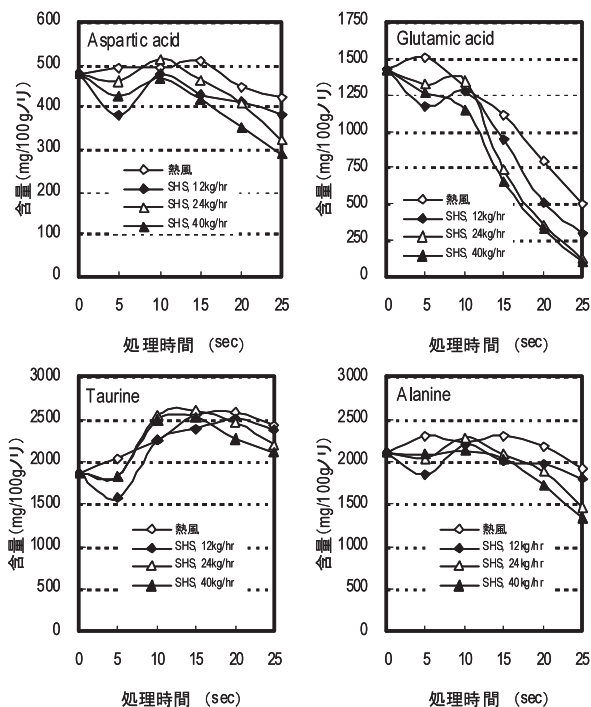


図 6 焙焼における遊離アミノ酸の消長

あった。しかしながら、残存率の向上効果は顕著なものではなく、過熱水蒸気によるカロテノイドの劣化防止効果を明確にするには至らなかった。今後より詳細な検討を実施し、過熱水蒸気焙焼の有用性を明確にしていきたいと考える。

本研究を遂行するにあたりサンプルをご恵与いただいた三福海苔株式会社に深謝の意を表します。

参考文献

- 1) 阿部茂：過熱水蒸気の食品加工への応用，食品と開発，**43**(12), 8-14 (2008).
- 2) 門馬哲也，岸本卓士，田中源基，高見星司：過熱水蒸気による健康調理技術の開発，シャープ技報，**91**, 40-44 (2005).
- 3) 青山康司，重田有仁，渡部緑，渡邊弥生，岡崎尚：過熱水蒸気による食材・食品の殺菌，広島県立食品工業技術センター研究報告，**25**, 29-32 (2009).
- 4) 伊佐亜希子，羽倉義雄，鈴木寛一：遠赤外線加熱を付加した過熱水蒸気処理によるバイオマスの炭化速度に及ぼす試料サイズの影響，日本食品工学会誌，**9**(2), 91-98 (2008).
- 5) 小林功，黒田尚宏，久田卓興，高橋保市：スギ心持ち無背割り柱材乾燥の前処理としての過熱蒸気処理の効果，*Wood industry*，**58**(6), 258-263 (2003).
- 6) Yoshiki M., Tsuge K., Tsuruta Y., Yoshimura T., Koganemaru K., Sumi T., Matsui T., Matsumoto K.: Production of new antioxidant compound from mycosporine-like amino acid, porphyra-334 by heat treatment: *Food Chem.* **113** (4), 1127-1132 (2009).
- 7) 宮崎絵梨，中西謙二：漬け込み条件が塩漬け壬生菜の植物色素に及ぼす影響，徳島県立工業技術センター研究報告，**18**, 25-28 (2009).
- 8) Bidlingmeyer, B.A., Cohen, S.A. and Tarvin, T.L.: Rapid analysis of amino acids using precolumn derivatization, *J. Chromatogr.* **336** (1) 93-104 (1984).
- 9) 柘植圭介，鶴田裕美，吉村臣史，小金丸和義：食品素材の高品質乾燥技術の開発，佐賀県工業技術センター研究報告，**17**, 41-44 (2009).