

スルメ乾燥工程中の水分種ダイナミズムと細菌増殖及び品質変化

小西靖之、川合祐史*、小林正義**

Bacterial Growth and Quality Change Influenced by the Water Species Dynamism Retained in the Squid Muscle during a Drying Operation

Yasuyuki Konishi, Yuji Kawai* and Masayoshi Kobayashi**

要 旨

スルメ乾燥工程中の細菌増殖挙動及び色彩変化挙動について、これら二つの品質変化を、プロトンNMR法で捕らえたイカ筋肉中の水分種ダイナミズムとを関連づけて評価した。乾燥工程中の一般細菌数の増殖速度は、乾燥空気の高湿度条件(85%RH)では急激に加速されるが、その低湿度条件(65%RH以下)では強く抑制される。これら細菌増殖及び色彩変化とイカ筋肉中水分種のダイナミズムとは、両者に特徴的変化を与えるイカ筋肉含水率の臨界値(W)120%-d.b.で結びついていることを見いだした。この臨界値を境としてそれぞれ領域I($W > 120\%$ -d.b.)と領域II($W < 120\%$ -d.b.)と名付けた。プロトンNMRスペクトルで検出したPeak-Aが、イカ筋肉の脱水によりその強度を減衰させ、吸水によりそれを復元させることより、乾燥工程中脱水に關与する水分種のものであることを証明した。更にこのpeak-Aの相関時間の含水率依存性の違いから、領域Iでは束縛度の低い水分種 A_1 が、領域IIでは束縛度の高い水分種 A_2 が主となり、それぞれ異なる水分種であるとした。水分種 A_1 は一般細菌を増殖させ、明度(L^*)、色度(a^* 及び b^*)の変化を非常に小さく保つ。水分種 A_2 は一般細菌の増殖を抑制させ、含水率の低下に伴い L^* 値を低下させ、 a^* 及び b^* 値に大きな値を与える。

1.緒言

イカ乾燥製品であるスルメ等の製造は函館地域において盛んに行われており、主要水産物加工製品の一つである。イカの乾燥工程では温風の通風乾燥が用いられており、乾燥条件は生産者により様々な条件が選定されている。乾燥室内の温湿度は乾燥物の乾燥に伴い乾燥空気の湿度は増加し、乾燥室下流側ほど相対湿度が高く、乾燥時間の進行に伴い低湿度になる傾向がある。これらの乾燥空気の温度や湿度の条件は、乾燥効率や乾燥物の品質の強く影響を与えると考えられる。

我々のこれまでの研究結果¹⁻⁶⁾で、イカ乾燥操作

において、その含水率 $W > 120\%$ -d.b. (領域I) と $W < 120\%$ -d.b. (領域II) とでは水分の拡散係数 De 、拡散の活性化エネルギー E_D 、昇温脱離プロファイルピーク温度 T_P に著しい違いを与えることを示した。更に両領域の水分種は異なり、それぞれ水分種-A₁($De = 1.8 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{h}$, $E_D = 17 \text{kJ/mol}$, $T_P = 110^\circ\text{C}$)、水分種-A₂($De = 0.1 \sim 1.7 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{h}$, $E_D = 25 \sim 35 \text{kJ/mol}$, $T_P = 117 \sim 150^\circ\text{C}$)と名づけた。ここで分離した水分種-A₁、-A₂が、乾燥製品の色や細菌増殖にどのような影響を与えるか把握し、制御する技術を構築できれば、高品質なイカ乾燥製品の製造方法の指針を提出できるとともに、イ

*：北海道大学大学院水産科学研究院 教授

**：寒地資源高度利用研究所 所長

カ以外の水産物乾燥工程への適用が可能となると期待される。

本研究ではイカ乾燥製品の高品質製造技術の開発を目的に、イカの水分種-A₁、-A₂を微生物工学的視点及び色彩学的視点で更に特徴づけるとともに、水分種をより直接的に捕らえるために¹H-NMR法を用いて分子論的評価を試みた。

2.実験方法

2.1 通風乾燥装置

イカ乾燥工程の実験には通風乾燥装置を用いた。本装置の乾燥室は300×300×300mmであり、送風機、ヒータ、乾燥室により構成されている。乾燥用空気は外気を送風機により乾燥室下部に導入し、シーズヒータ(出力1130W)により所定温度に加熱される。加熱調整した乾燥用空気は、整流部を経由し乾燥室に導入し乾燥試料部を通過後排気口より排出される。試料乾燥部での乾燥空気流速は約0.7m/secに設定した。試料は約10meshのステンレス網製の試料皿に静置し、乾燥室内の底面より150mm上部に設置した。

2.2 乾燥試料

本研究で用いたイカ試料は北海道産真イカの冷凍品を解凍後、外套膜部(厚み6~8mm)を50×50mmに整形して用いた。この試料の初期含水率(W_0)は300~340%-d.b.であった。尚、本試料の乾燥工程は脱水速度の測定結果より、減率乾燥期間より開始することを予め確認した。

2.3 乾燥及びあん蒸操作条件

乾燥工程は乾燥温度(T_0) 40、50、60℃にて行った。乾燥工程途中に試料内部の含水率均一化を目的に挿入したあん蒸工程(PUP)は予め庫内温度を2℃(±0.5℃)に制御してあるインキュベーターの中にイカ試料を保管する方法を用いた。尚、PUPは36hとしこれ以上のPUPはその後の再乾燥工程の初期乾燥速度に変化を与えないことを確認した。PUPの開始含水率(W_0)範囲は $W_0 = 7 \sim 280\% \text{-d.b.}$ とした。PUP工程中は表面からの水分蒸発を押さえるためにラップ(ポリエチレンフィルム)に密閉した。PUP後の再乾燥工程は、PUP前の乾燥工程と同条件にて行った。

2.4 含水率の測定

乾燥工程中の含水率(W)変化挙動の測定のために、乾燥試料はロードセルに吊下げた試料皿に静置し、乾燥工程中の試料重量変化を微小ロードセルの出力変化により連続的に測定した。乾燥前及び乾燥終了後の含水率は105℃絶乾法により測定した。含水率は無水材料(絶乾固体)の重量を基準とし、 W (又は W_0)(%-d.b.)=(水分重量)/(絶乾固体重量)×100として示した。

尚、用いた乾燥試料は含水率の低下に伴い体積も減少し、この体積減少は水分移動速度に影響を与えるが、本研究では第一次近似として影響は無いものとして解析を行った。

2.5 生菌数測定

乾燥試料の生菌数変化挙動は、予め清水で洗浄し生菌数を約 1.7×10^2 CFU/gに整えた試料を用いて所定の条件で乾燥したサンプルを、Tryptone Soya Agar (Oxoid)を用いた混釈平板培養法(30℃-48h)で生菌数を測定した。

2.6 表色の測定

乾燥工程中のイカ試料の色の評価には $L^*a^*b^*$ 表色系を用いた。測定にはポータブル色彩計(CR-200B、ミノルタ(株))を用いた。

2.7¹H-NMR測定

予め任意含水率試料として調整したイカ試料を2×2×10mmに切りだし、内径4mm×長さ180mmの試料管に挿入し¹H-NMR測定に用いた。¹H-NMR測定にはFT-NMRスペクトロメーター(JEOL A-500)を用い、観測周波数500MHz、観測幅20kHz、90パルス幅12.5 m、積算回数8回の条件のもと、室温(23.5±0.5℃)で行った。分解能調整に使用した重水素中の微量の軽水プロトンのピークを化学シフトの基準(0ppm)とした。

3.実験結果及び考察

3-1. ¹H-NMRスペクトルによる水分種の分離

イカ乾燥試料の脱水、吸水で出入りする水分種を¹H-NMRスペクトルで調べた。所定の含水率(W_0)に調整したイカ試料の¹H-NMRスペクトルをFig.1に示した。Fig.1(1)は乾燥工程中 $W_0 = 45\% \text{-d.b.}$ の試料の¹H-NMRスペクトルである。スペクトルは

化学シフトの異なる特徴的な3つのピーク (peak-A ~C)を与える。次に乾燥工程を継続し、 $W_0 = 18\%$ -d.b.まで脱水した場合(Fig.1(2))、peak-Aはその強度が急激に低下し、peak-Bはピーク形状が変化する。ついで、一旦 $W_0 = 18\%$ -d.b.に調整した試料を、 20°C -85%R.H.に制御した容器に保管し、 $W_0 = 45\%$ -d.b.まで吸水させ場合の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルをFig.1(3)に示した。このときスペクトルはFig.1(1)のピーク形状に復元する。こうして脱水、吸水の繰り返し操作で消失、出現が再現されるpeak-Aは脱水に關与する水分種のピークであると結論した。

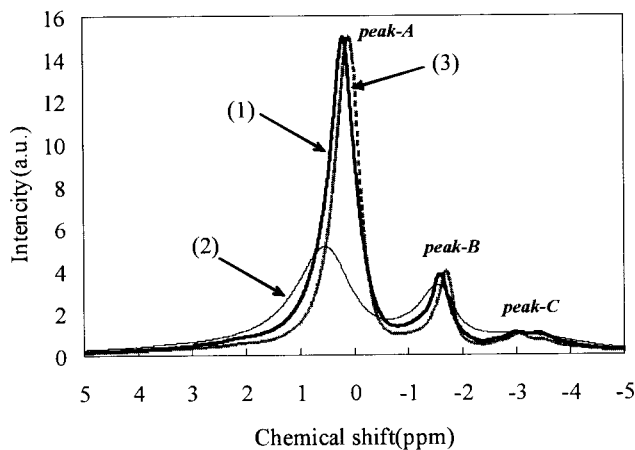


Fig.1 乾燥及び吸水時のイカ試料の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル：
(1)乾燥工程中 $W_0=45\%$ -d.b.、(2)乾燥工程中 $W_0=18\%$ -d.b.、
(3)乾燥工程により $W_0=18\%$ -d.b.まで脱水後吸水操作により $W_0=45\%$ -d.b.に調整

3-2. 相関時間(τ_c)による水分種の分離

水分種-Aがイカ筋肉中で脱水の進行と共にその束縛度合いをどの様に変化させるか知るにはNMRの相関時間 τ_c を調べれば良い⁹⁾。脱水及び吸水時の相関時間(τ_c)ダイナミズム評価を行った。脱水、吸水における水分種-Aの τ_c を W_0 の関数として、その動的挙動をFig.2に示した。図から分かるように含水率120%-d.b.を境として τ_c の挙動が大きく変化することから、それより高い含水率領域を領域I、低い領域を領域IIと名付けた。Fig.2(a)は脱水時、(b)~(e)は吸水時の τ_c を示す。両者共に同じ軌跡をたどり $W_0 < 120\%$ -d.b. (領域II)で急激な増加を示し、水分種がイカ筋肉内で強い束縛を受け、その強さは脱水、吸水により再現されることが分かった。これらの結果より、水分種-Aはイカの脱水に關与する水分種であるこ

とを再び示した。

更に、水分種-Aの τ_c 値は領域Iでは W_0 の変化に關わらず $4.8 \times 10^{-8}\text{s}$ の比較的小さな値を与えるが、領域IIでは W_0 の低下に伴い $1.0 \times 10^{-8}\text{s}$ から $1.2 \times 10^{-7}\text{s}$ へと急激に増加させる。このことは、 $^1\text{H-NMR}$ では同じ水分種-Aのスペクトルを与える水分種でも、その束縛度合いでは全く異なる τ_c 値を与える水分種-A₁(領域I)と水分種-A₂(領域II)に分離されることを示している。

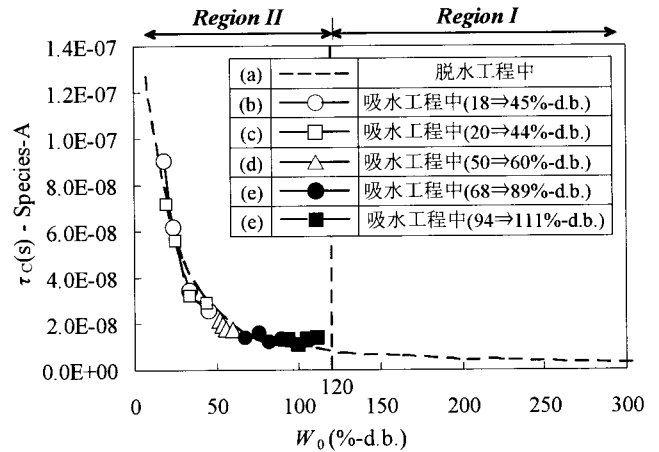


Fig.2 脱水及び吸水操作時の τ_c (Species-A)の再現性

3-3. 乾燥工程相対湿度と一般細菌増殖特性

イカの通風乾燥工程では乾燥工程中に一般細菌数は増加し、その増加挙動は乾燥条件に影響を受ける。乾燥温度を 40°C に固定し、乾燥空気の相対湿度の異なる乾燥条件でイカ通風乾燥を行った場合の一般細菌数の増殖挙動をFig.3に示した。一般細菌数は乾燥時間(t)の増加に伴い徐々に増加し、比較的低相対湿度である55%RHでは乾燥開始より $t = 5\text{h}$ まで増加し、比較的高相対湿度である85%RHでは $t = 15\text{h}$ まで増加し、その後それぞれ一定値を与える。その一定値は乾燥工程中の相対湿度が高いほど高い一般細菌数を与え、それに達する時間も長くなる。これは細菌増殖が停止するには、試料が特定の含水率以下になることが必要であり、その時間が相対湿度の高いものほど長くなることを示している。細菌増殖が停止する特定の含水率についてはFig.4で示される。

Fig.3の一般細菌の増加挙動を試料含水率(W)に対して整理した結果がFig.4である。横軸の右から左に向かって乾燥が進行していることを示す。

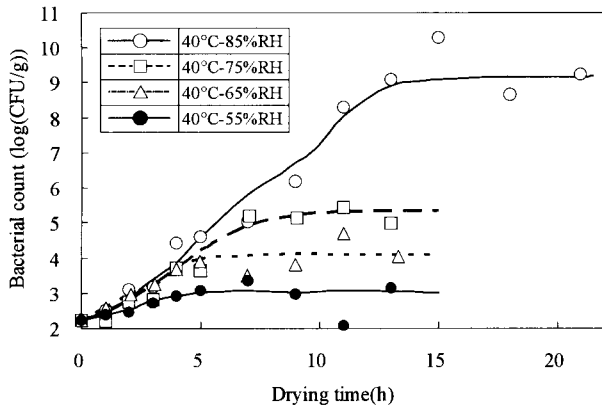


Fig.3 相対湿度の異なる乾燥条件の一般細菌の増殖挙動($T_b=40^\circ\text{C}$)

○のプロットで示した相対湿度85%RHの場合、一般細菌数は $W > 120\%-\text{d.b.}$ (領域I、水分種-A₁)では徐々に(横軸左へ移動)増加するが、 $W = 120\sim 140\%-\text{d.b.}$ の時点で細菌数の増加は停止し、その後 $W < 120\%-\text{d.b.}$ (領域II、水分種-A₂)では一定細菌数となる(増殖しない)。 $W < 120\%-\text{d.b.}$ (領域II)の細菌数は、相対湿度が低い場合ほど小さな値を与える。このことより、水分種-A₁は一般細菌の増殖に寄与するが、水分種-A₂は細菌を増殖させないことを示している。このように水分種の制御によって一般細菌増殖を制御出来ることが分かる。

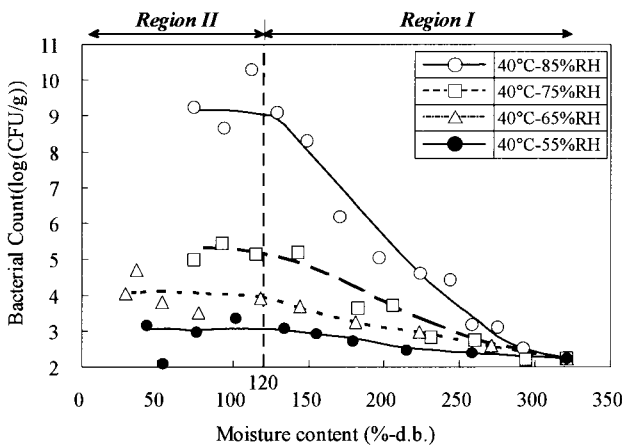


Fig.4 一般細菌数増殖に対する乾燥空気相対湿度と含水率の影響($T_b = 40^\circ\text{C}$)

乾燥工程中の一般細菌の増殖に対する相対湿度の影響を異なる乾燥温度について測定した。乾燥時間は増殖による一般細菌数が一定値に達しない

$t = 4\text{h}$ を選定し、 $T_b=30\sim 50^\circ\text{C}$ 、相対湿度55~85%RHの条件で乾燥操作を行い、一般細菌数を比較してFig.5に示した。乾燥開始4h後の一般細菌数は、乾燥条件によりバラツキが見られるが、相対湿度が高いと一般細菌数は急激に増加する。また、一般細菌増殖に対する T_b の影響は $T_b=30\sim 50^\circ\text{C}$ の範囲では、小さいことが分かる。

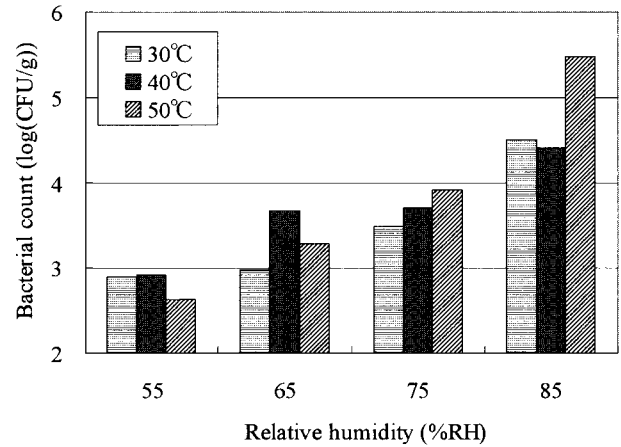


Fig.5 一般細菌の増殖に対する乾燥温度及び乾燥空気の相対湿度の影響

3-4. 一般細菌増殖特性による水分種の分離

一般細菌の増殖に対する試料含水率の影響を定性的に評価するために、細菌数を抑制した試料を用いてその増殖と含水率との関係評価を行った。乾燥工程中の一般細菌数増加を最小限に抑制するために、 $T_b=40^\circ\text{C}$ 、相対湿度30%RHの条件で、Fig.4のデータと同様に (Fig.4の●よりも下部にデータがくる) 試料を乾燥後、PUP工程を経て所定の含水率試料を調整した。この時、含水率調整中、試料の一般細菌数は、Fig.6中○ (インキュベーション前) に示すようにほとんど増加しない。こうして所定の含水率に調整した試料を密封容器に収納し、 30°C に制御されたインキュベーターに24時間保管後、一般細菌数を測定した結果をFig.6中● (インキュベーション後) に示した。インキュベーション後の一般細菌数は領域I($W_0 > 120\%-\text{d.b.}$)と領域II($W_0 < 120\%-\text{d.b.}$)とで著しく異なる。領域Iでは試料の24時間インキュベーションにより細菌数は $10^2(\text{CFU/g})$ から $10^6\sim 10^9(\text{CFU/g})$ へと急激に増加(細菌の指数増殖期を誘発する)するが、領域IIの試料ではほぼ変化しない(○と●ほぼ同じ値を示しインキュベーションの効果がない)。この

ことは、領域Iから領域IIへと試料の含水率が低下することにより、イカ中の水分が水分種-A₁から水分種-A₂に変化し、一般細菌の増殖に寄与できなくなっていることを再び示している。

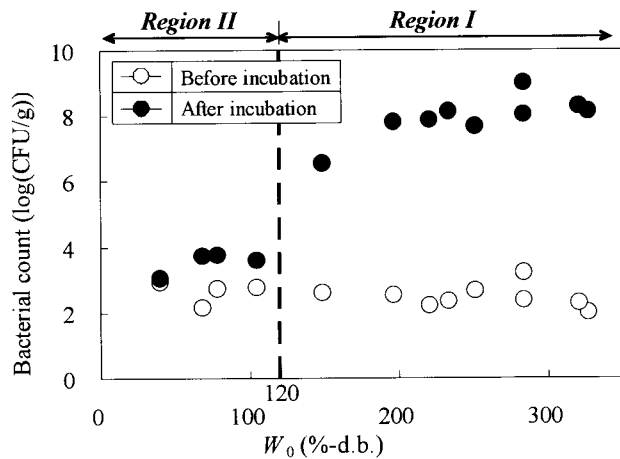


Fig.6 乾燥試料含水率の一般細菌数増殖に対する影響 ($T_b = 40^\circ\text{C}$ incubation: 30°C -24h)

3-5. 乾燥物色彩変化による水分種の分離

イカ乾燥工程では、乾燥の進行に伴い乾燥物の色彩が変化する。乾燥工程中の乾燥物の色彩変化を測定し、結果をFig.7に示した。 $T_b = 40^\circ\text{C}$ 、相対湿度30%RHの条件で乾燥操作を行った場合のイカ裏面(表皮側の逆面)の明度(L^*)及び色度(a^* 、 b^*)の変化を W 値に対してプロットした。Fig.7には個体差の影響を考慮し、異なる4つの試料の L^* 、 a^* 及び b^* を示してある。乾燥工程中の色度、明度の挙動も領域I(水分種-A₁)とII(水分種-A₂)とで異なる。含水率の比較的高い領域Iでは乾燥の進行に伴い W 値が減少しても明度($L^* = 55 \pm 2$)、色度($a^* = -2.0 \pm 0.5$ 、 $b^* = -1.5 \pm 1.5$)共にほとんど変化は見られないが、領域IIでは、 W 値の低下に伴い、 L^* は55から35へと減少し、 a^* は-2.0から9.0へ、 b^* は-1.5から13へとそれぞれ増加する。この領域IIでの明度、色度の変化は $T_b = 30$ 、 50°C でも同様な結果を示した。このことは、イカ乾燥工程中乾燥物の色彩変化は、低含水率領域(水分種-A₂)にて特異的に起こり、乾燥物中の水分種-A₂が明度、色度の変化に影響を与えることを示している。

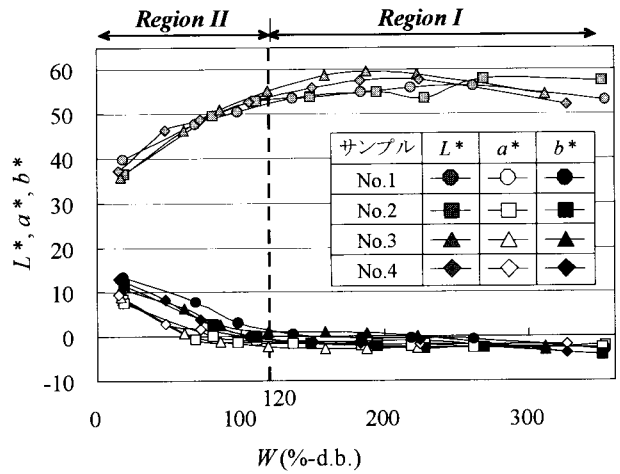


Fig.7 乾燥工程中の明度、色度の変化挙動 ($T_b = 40^\circ\text{C}$ 、相対湿度30%RH)

4. 結論

乾燥イカ製品設計のための具体的制御パラメータとして、微生物学的な視点及び色彩学的視点を採り上げ、それらとプロトンNMR法により得られた水分種のダイナミズムとを結びつけ次のような定量的評価を得た。

- (1)乾燥工程中一般細菌数の増殖は、乾燥用空気の相対湿度に強く影響を受け、乾燥温度($T_b = 30 \sim 50^\circ\text{C}$)の影響は小さい。一般細菌数は高湿度条件(85%RH)では急激に増加するが、低湿度条件(65%RH以下)では、ある程度抑制できる。
- (2)水分種-A₁(領域I)は一般細菌数を増殖させるが、水分種-A₂(領域II)は増殖を抑制する。
- (3)乾燥物の色彩変化は領域IとIIとで異なり、乾燥工程中領域Iでは明度(L^*)、色度(a^* 及び b^*)の変化は非常に小さい。領域IIでは含水率の低下に伴い L^* 値は低下し、 a^* 及び b^* 値は大きな値を与え、水分種-A₂が色彩の変化に強く寄与する。
- (4) $^1\text{H-NMR}$ スペクトルは3つのピーク(Peak-A、B及びc)を与える。Peak-Aのピークは、脱水によりその強度を変化させ、吸水することにより復元することより、乾燥工程中脱水に関与する水分種である。
- (5)水分種-Aの相関時間(τ_c)は領域Iでは 4.8×10^{-9} s一定値(水分種-A₁)を与えるが、領域IIでは含水率の低下に伴い 1.0×10^{-8} sから 1.2×10^{-7} sへと急激に増加する(水分種-A₂)。こうして領域IとIIの脱水に関与する主たる水分種は水分種-Aであるが、その水分種はその束縛度合いから、イカ

筋肉構造体により弱く束縛されている水分種-A₁、強く束縛されている水分種-A₂ に分離された。

p347-349

- 8) Yoshikawa, K. & Ohsaka, A.(1980). ¹H and ¹³C NMR spectroscopic study of rat organs. *Physio. Chem. & Phys.*, 12, 515-520.

文 献

- 1) Konishi, Y. & Kobayashi, M., (1999). Dynamic characterization of moisture diffusion behavior in a fish paste sausage during poultice up process operated in the course of forced ventilation drying. *Nippon Shokuhin Kagaku Kaishi*, 46(4), 205-211.
- 2) Konishi, Y., Horiuchi, J. & Kobayashi, (1999). M. Optimal design of a poultice up process operation in food drying process developed for keeping good quality of foods. *Proceeding of EURO FOOD CHEM X*, Vol.3, 744-751.
- 3) Konishi, Y., Horiuchi, J. & Kobayashi, M., (2001). Dynamic evaluation of the dehydration response curves of foods characterized by a poultice-up process using a fish-paste sausage.(I. Determination of the mechanism for moisture transfer). *Drying Technology*, 19(7), 1253-1270.
- 4) Konishi, Y., Horiuchi, J. & Kobayashi, M., (2001). Dynamic evaluation of the dehydration response curves of foods characterized by a poultice-up process using a fish-paste sausage.(II. A new tank model for a computer simulation). *Drying Technology*, 19(7), 1271-1285.
- 5) Konishi, Y. & Kobayashi, M., (2003). Characteristic innovation of a food drying process revealed by the physicochemical analysis of dehydration dynamics. *Journal of Food Engineering* 59, 277-283.
- 6) Konishi, Y., Miura, K. & Kobayashi, M., (2003). Drying efficiency design using multifunctional dynamics of water molecules in foods- H-NMR analysis of a fish paste sausage and a squid. AIDIC Conference Series, Vol.6, 183-190.
- 7) Abragam, A., (1963). The Principles of Nuclear Magnetism. *Oxford at the Clarend Press*,