

乾燥農産物の風味及び製品色の最適操作設計

－ネギ乾燥の速度論的解析－

小西靖之、木戸口恵都子、小林正義*

Optimal Design of the Taste and Color for Dried Agricultural Products

－Drying Kinetics of a Leek－

Yasuyuki Konishi, Etsuko Kidoguchi and Masayoshi Kobayashi*

要 旨

風味と製品色が重視される長ネギの乾燥を例として、乾燥工程中の製品色の変化を簡単な逐次反応モデル $A \rightarrow B \rightarrow C$ を用い、製品色変化の評価パラメータの抽出、褐変変化の定量的な解析、風味と製品色の両特性を良好化出来る非定常乾燥操作の設計を行った。

得られた長ネギの脱水反応の速度解析から、(1) 市販の色彩計を用いることにより、長ネギの乾燥の褐変反応解析ができる、(2) 色彩パラメータ ΔE^* を最終褐変生成物指標として用いることが出来る、(3) 長ネギ褐変反応は逐次反応で解析できる、(4) 逐次反応モデルの速度パラメータを決定し、中間体最大濃度と味覚との間に強い相関性がある、ことを明らかにした。

1. 緒 言

食品の保存性向上方法として乾燥操作は多用されている。乾燥操作は食品からの水分を取り除くことが主たる目的で、その工程中に製品の色や風味などの様々な品質の変化が起こる。農産物の乾燥製品では製品色や風味が重視されるものがあり、乾燥の温度や湿度などの条件がこれまでの実績や経験で設定されている。これら農産物の乾燥工程において、脱水の進行及び空気との接触時間の経過とともに、食材中では非酵素的、あるいは酵素的反応が進行し褐変反応を示すことが多い。^{1~2)} こうした褐変反応は、食品の品質変化と密接な関係にある。従ってこの褐変反応を定量的に解析できれば、食品の品質設計に極めて有効である。我々はこれまで食材中の水分種による品質の設計につ

いて検討してきたが、^{3~12)} ここでは脱水に伴う非酵素的褐変反応に注目した。

一般的な食材の非酵素的褐変反応の例として図1にモデル的に示すような逐次反応で考えられている。たとえばグルコースとアミノ酸が脱水反応して反応中間体の窒素配糖体が出来、次いで複雑な多段反応を経由して、最終的に褐色物質であるメラノイジンが出来るメイラード反応で表現できる。

13~16)

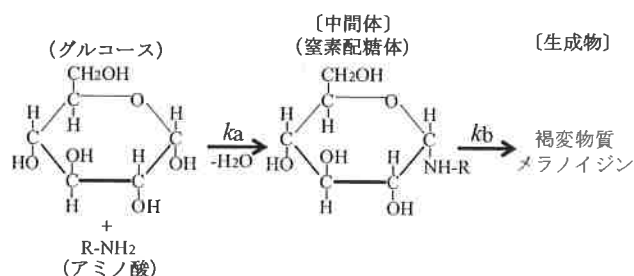


図1 褐変反応経路モデル

* 寒地資源高度利用研究所 所長

本研究では製品色と風味の両者が重視される長ネギの乾燥品を例として用い、(1) 乾燥工程中の長ネギ製品色変化を、市販色彩計による定量評価することが可能か、(2) 色彩評価パラメータ L^* 、 a^* 、 b^* 、 ΔE^* 、 C^* のいずれが、褐変定量評価に有効か、(3) 提出した逐次反応モデルは実験データを説明できるか、(4) 逐次反応モデルの速度係数、を明らかにすることを目的にしている。

2. 実験方法

2.1 乾燥試料

市販の長ネギを乾燥テストに用いた。洗浄後約 2mm の厚みで小口切りにしたものを乾燥原料試料とした。この試料の初期含水率 (W_0) は 1000 ~ 1800 %d.b. (乾量基準含水率) であった。乾燥工程中の製品色変化測定には測定データの安定性確保のために、葉体部 (緑色の部分) と茎部 (白色の部分) を分けてテストを行った。

2.2 乾燥条件

小口切りにした長ネギはステンレス製の乾燥網 (175 × 175 × 40mm) に入れ乾燥テストを行った。乾燥工程は温度 (T_b) 40 ~ 80℃、相対湿度 (RH) 20 ~ 60% の条件で行った。乾燥工程中長ネギ試料の重量変化は、重量測定用の微小加重ロードセル (LVS-50GA ((株) 共和電業)) の出力をデータロガー (NR-1000 ((株) キーエンス)) により連続的に計測した。

2.3 色彩測定

乾燥工程中、所定の乾燥時間ごとに長ネギ乾燥試料の色彩の測定を行った。測定にはミノルタ製色彩計 CR-400a を用い、 $L^*a^*b^*$ 表色系を用いた。 L^* (0 ~ 100) は明るさで数値が小さくなると黒方向を、大きくなると白方向であることを示す。 a^* 、 b^* は色相と彩度を示しており、 a^* (-60 ~ 60) はマイナス方向が緑、プラス方向が赤を示し、 b^* (-60 ~ 60) はマイナス方向が青、プラス方向が黄方向を示している。数値が大きいほど色が鮮やかになることを示す。得られた $L^*a^*b^*$ を用い、(1) より彩度 C^* 、(2) より色差 ΔE^* を算出した。

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad \cdots (1)$$

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad \cdots (2)$$

2.4 風味評価

乾燥製品の風味評価は、官能法及びセンサー法で評価した。長ネギ乾燥品は、6.5 倍に希釈した市販めんつゆ (80g) に所定量 (1.5g) をいれて評価サンプルとした。味覚センサー分析には Intelligent Censor Tech 社の TS5000Z 用いた。

3. 実験結果及び考察

3.1 脱水応答と色彩応答ダイナミズムの解釈

長ネギの通風乾燥時の脱水応答は乾燥温度に強く影響を受ける。異なる乾燥温度で長ネギ乾燥を行った時の脱水応答、および b^* 値を図 2 に示した。含水率の減少は T_b が高いほど早く進行し、高温になるほど脱水速度が大きくなることが分かる。 b^* 値の変化に注目すると、含水率で示す脱水応答に比べ、応答初期に S 字応答を示しているのがわかる。これは図 1 に示した、色彩変化を示すメラノイジン生成が逐次反応を経由しなければならないことによる。このとき乾燥物の色や匂いが乾燥条件により変化し、出来上がりの製品にも影響する。

図 2 の脱水応答曲線の微係数より脱水速度を算出し、乾燥速度を求め時間に対して整理した。長ネギの乾燥初期含水率は、水産物や畜産物に比べ高い含水率を与えるが、乾燥初期より待ち時間が無く乾燥時間の進行に伴い脱水速度が減少することから、乾燥初期より減率乾燥期間にあることが分かった。

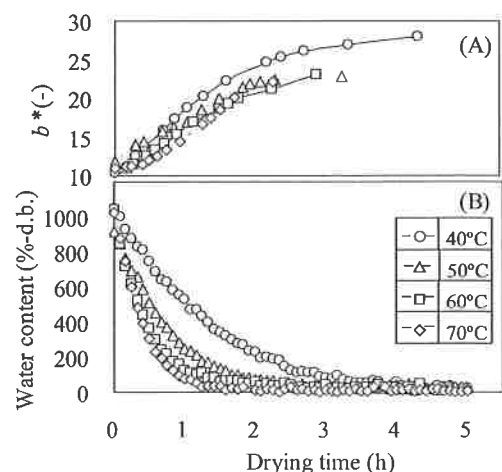


図 2 ネギ乾燥時の色度 (b^*) 及び脱水挙動の動特性

3.2 褐変反応の定量的評価パラメータの抽出

長ネギの乾燥工程中に含水率、脱水速度の変化とともに製品色も変化する。乾燥工程中の長ネギの色彩パラメータ L^* 、 a^* 、 b^* 、 ΔE^* 値の変化を、最大変化値に対する割合として (3) ~ (6) 式を用いて算出した。 $R \Delta L^*$ 、 $R \Delta a^*$ 、 $R \Delta b^*$ 、 $R \Delta E^*$ はそれぞれ最小値は 0 を最大値は 1.0 を与える。

$$R \Delta L^* = \sqrt{(L_i^* - L_0^*)^2 / (\Delta L^*_{(max)})^2} \cdots (3)$$

$$R \Delta a^* = \sqrt{(a_i^* - a_0^*)^2 / (\Delta a^*_{(max)})^2} \cdots (4)$$

$$R \Delta b^* = \sqrt{(b_i^* - b_0^*)^2 / (\Delta b^*_{(max)})^2} \cdots (5)$$

$$R \Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} / \Delta E^*_{(max)} \cdots (6)$$

異なる条件の乾燥の乾燥工程の進行度合い乾燥進行係数 ($1 - W_R$) として求めた。乾燥進行係数は、乾燥開始時が 0 を乾燥終了時で 1.0 を与える係数であり、(7) 式により求められる。

$$\text{乾燥進行係数} = (1 - W_R) = 1 - \left(\frac{W_0 - W_e}{W_D - W_e} \right) \cdots (7)$$

ここで、 W_R : 水分比 (-)、 W_0 : 乾燥開始含水率 (%-d.b.)、 W_e : 平衡含水率 (%-d.b.)、 W_D : 初期含水率 (%-d.b.) である。

得られた各値を乾燥進行係数 ($1 - W_R$) に対して整理した結果が図 3 である。図 3 のパラメータ値の含水率変化の依存性がほぼ 1:1 で対応しているのは $R \Delta E^*$ 値であることが分かる。含水率変化が色彩変化と定量的対応関係にあるのは ΔE^*

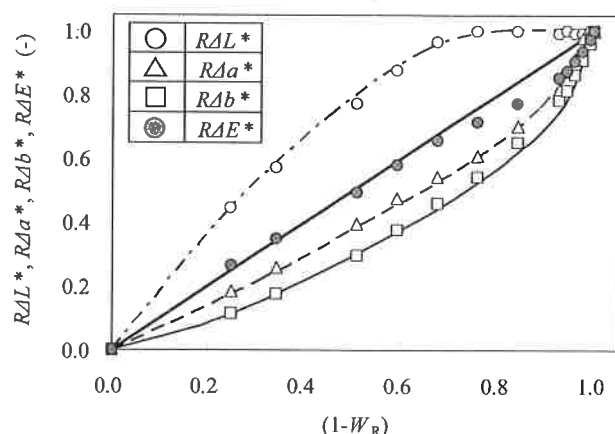


図 3 長ネギ乾燥の進行に伴う色彩値の変化 ($T_0 = 40^\circ\text{C}$ 茎部)

値であることから、この値を色彩変化の定量的評価に使うことが有効であることを示唆している。ここでは ΔE^* 値を評価パラメータとして用いることにする。

そこで異なる乾燥温度で ΔE^* 値の変化を乾燥時間に対し比較した。図 4 は長ネギ茎部の乾燥工程中の ΔE^* 値の応答曲線を乾燥温度の違いで整理した結果を示した。乾燥温度の違いにより ΔE^* 応答曲線は特徴的な変化を示す。乾燥温度が低いほど ΔE^* の変化値が小さく、感応温度が高いほど ΔE^* の変化が早い。一方、乾燥開始時の応答曲線に注目すると、いずれの乾燥温度においても ΔE^* の初期立ち上がり応答は S 字型の動特性を示すことがわかる。

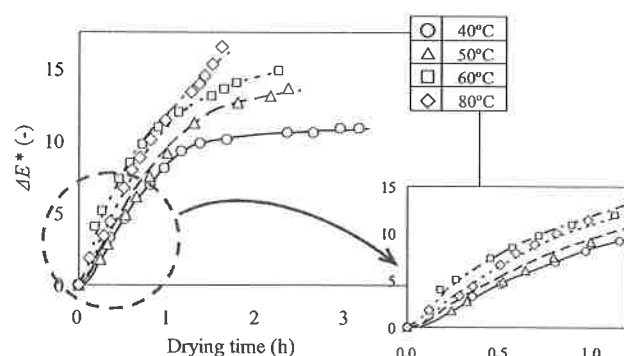
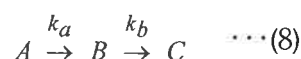


図 4 異なる乾燥条件での ΔE^* 応答挙動 (茎部 $T_0 = 40 \sim 80^\circ\text{C}$)

3.3 色彩変化の速度論的解析

はじめに述べたように、食品の褐変反応は複雑な因子が関係し、その正確な反応経路は明らかになっていない。本研究では、長ネギの褐変反応が図 1 に示した反応モデルで進行するとして解析した。ここで A を長ネギ試料成分、 B を脱水反応により生成した反応中間体、 C を褐変最終生成物とした時、反応モデルは



であり各ステップの速度定数を k_a 、 k_b とすると、それぞれのステップの反応速度は次のようになる。

$$-dC_A/dt = k_a \cdot C_A \cdots (9)$$

$$dC_B/dt = k_a \cdot C_A - k_b \cdot C_B \cdots (10)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_b \cdot C_B \cdots (11)$$

(9), (10), (11) 式を積分すると次式が与えられる。

$$C_A = C_{A0} \cdot \exp(-k_a \cdot t) \cdots (12)$$

$$C_B = C_{A0} \cdot \left(\frac{k_a}{(k_b - k_a)} \right) \cdot (\exp(-k_a \cdot t) - \exp(-k_b \cdot t)) \cdots (13)$$

$$C_C = C_{A0} - C_{A0} \left[\left(\frac{k_b}{(k_b - k_a)} \right) \cdot \exp(-k_a \cdot t) \right] - C_{A0} \left[\left(\frac{k_a}{(k_b - k_a)} \right) \cdot \exp(-k_b \cdot t) \right] \cdots (14)$$

ここで、 C_A , C_B , C_C は A ～ C 成分の濃度、 k_a , k_b は各ステップの反応速度定数である。

各成分の濃度応答曲線は、(12) ～ (14) 式で求めることが出来る。ここで A 成分の減少曲線は図 2(B) に対応し、C 成分の増加曲線は図 4 の ΔE^* 値増加曲線に対応する。たとえば 60℃ における応答曲線の結果を図 5 に示した。 C_C の応答曲線は応答初期の S 字応答を明確に示しており、反応モデルの妥当性が示された。

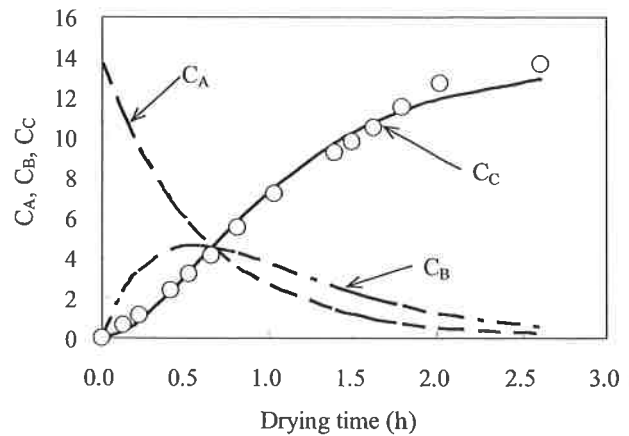


図 5 $T_0=60^\circ\text{C}$ の茎部 (白色) の計算結果と実験値の比較

3.4 反応速度定数の決定と褐変反応応答シミュレーション

図 2(B) と図 4 の実験応答曲線に合致するように k_a , k_b を求める操作を 40℃ ～ 80℃ の応答データについて検討した結果の 1 例を図 6(A) ～ (D) に示した。褐変反応生成物 C_C の応答曲線に注目すると、いずれの温度でも実験データに合致する計算値が求まり、それぞれの温度での k_j が決定された。

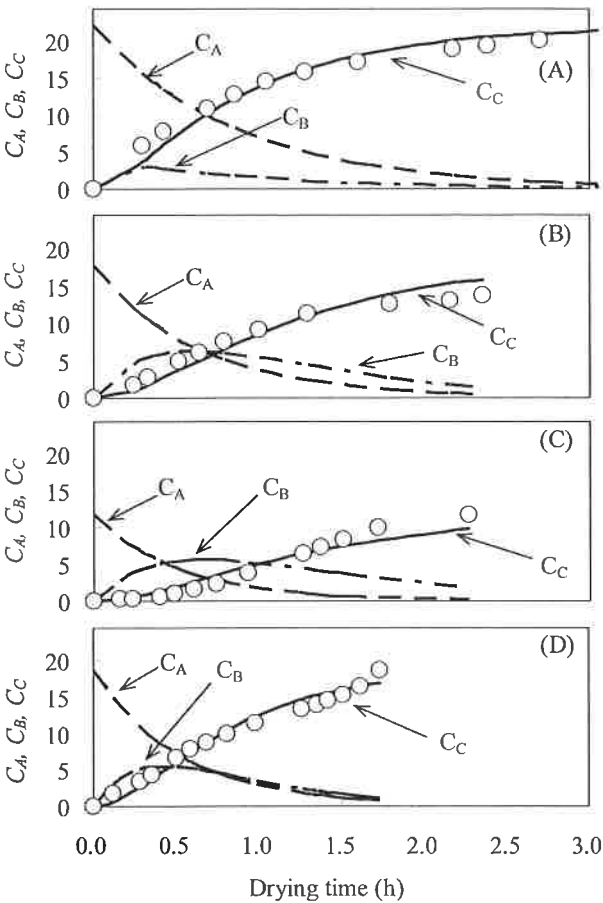


図 6 反応速度定数 (k_a , k_b) を用いた応答曲線 ($T_0 =$ (A)40, (B)50, (C)70, (D)80℃)

図 5 及び図 6 より過去乾燥温度での k_j を求めアレニウスプロットしたのが図 7 である。図 7 から明らかなように、 k_a は長ネギの白部分、緑部分は同じ直線上に分布するが、 k_b は両者で異なる直線上に分布する。これは白部分、緑部分で異なる最終生成物を与えることを示唆している。反

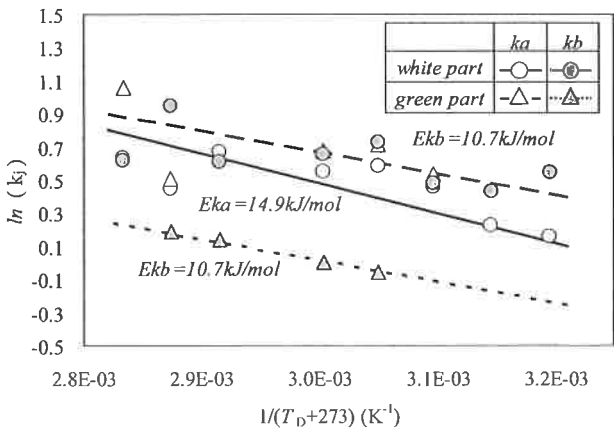


図 7 算出した k_a , k_b のアレニウスプロット図

応機構の詳細は不明なので明確なことはいえないが、葉緑素成分の寄与が関与していると思われる。 k_j のアレニウスプロットより $E_{ka} = 14.9 \text{ kJ/mol}$ 、 $E_{kb} = 10.7 \text{ kJ/mol}$ と算出された。

3.5 中間体の生成と乾燥製品の官能評価

反応中間体 C_B について、具体的化学成分の分析は現段階では困難であるが、定性的評価の検討は意味のあることである。ここでは $C_{B(\max)}$ と乾燥製品の品質評価との関係について検討した。

$C_{B(\max)}$ は (6) 式を T_D で微分することにより次のように求めることが出来る。

$$C_{B(\max)} = C_{A0} \left(\frac{k_a}{k_b} \right)^{-k_b(k_a - k_b)} \cdots (15)$$

$$k_a = A_a \cdot \exp \left(-\frac{E_a}{R \cdot (T_D + 273)} \right) \cdots (16)$$

$$k_b = A_b \cdot \exp \left(-\frac{E_b}{R \cdot (T_D + 273)} \right) \cdots (17)$$

ここで

$$\frac{dC_{B(\max)}}{dt} = k_a \cdot C_A - k_b \cdot C_{B(\max)} = 0 \cdots (18)$$

$$(13) \text{ 式は } \frac{C_{B(\max)}}{C_A} = \frac{k_a}{k_b} \cdots (19)$$

(15), (16) を (19) に代入すると

$$\ln \left(\frac{C_{B(\max)}}{C_A} \right) = \ln \left(\frac{A_a}{A_b} \right) + \left(\frac{E_b - E_a}{R \cdot (T_D + 273)} \right) \cdots (20)$$

ここで A_a , A_b はそれぞれ k_a , k_b の頻度因子である。 $C_{B(\max)}$ の時の C_A 値が分かっているならば (20) 式の左辺を縦軸に $1/(T_D + 273)$ を横軸にプロットす

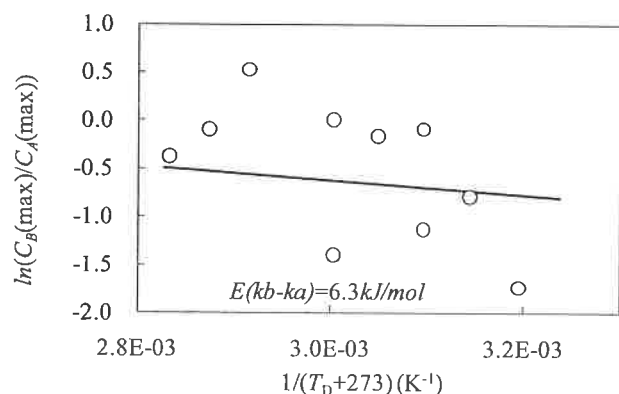


図8 $\ln(C_{B(\max)} / C_{A(\max)})$ vs. $(1/T_D + 273)$ 茎部 (白色)

れば、直線が得られる。図8にそのプロットを示した。図8の直線の勾配は $(E_b - E_a)/R$ である。データは大きなばらつきを示しているが、大略 6.3 kJ/mol と求まった。この値は図7で得られた値から計算した $(E_b - E_a) = 4.2 (\pm 1.5) \text{ kJ/mol}$ と近似値を示し、提出したモデルの正当性が支持された。

先に述べたように、反応中間体 B はどのような化学種であるか現在のところ不明であるが、この中間体が乾燥製品の香り、味覚などの成分に関与していると仮定する (これまで様々な香気成分たとえばフラン類・マルトールなどが同定されている¹⁷⁾ と、乾燥製品の官能評価と $C_{B(\max)}$ がどのような関係にあるか知ることは興味あることである。この考えに基づいて $C_{B(\max)}$ と風味との関係を求めたのが図9である。

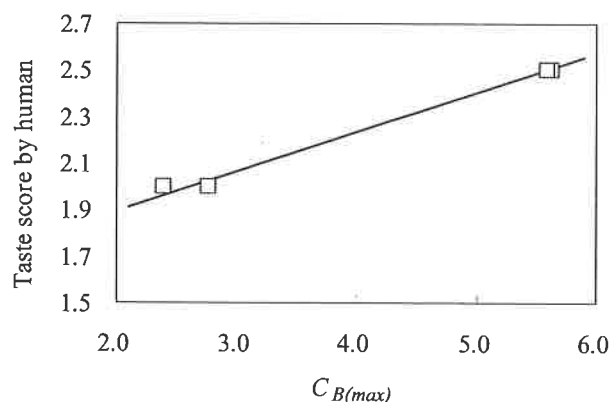


図9 $C_{B(\max)}$ 茎部と風味評価 (葉部と茎部の混合品) の相関性

極めて大雑把な関係であるが、反応中間体の最大値が大きい試料ほど風味も高いことを示した。今後、中間体の化学種の決定と風味の定量的評価を行わなければならない。

4. 結 論

長ネギの脱水反応の速度解析から次の結論を得た。

- (1) 市販の色彩計を用いることにより長ネギの乾燥による褐変反応解析に用いることができることが分かった。
- (2) 色彩パラメータ ΔE^* を最終褐変生成物指標として用いることが出来る。
- (3) 長ネギ褐変反応は逐次反応で解析できる。
- (4) 逐次反応モデルの速度パラメータを決定し、

最大中間体濃度と味覚とに相関性がある。

5. 引用文献

- 1) Labuza, T.P., Interpreting the complexity of the kinetics of the Maillard reaction, In "the Maillard reaction in Food, Nutrition and Health" Labuza, T.P., Reineccius, G.A., Baynes, J., and Monnier (eds), Royal Society of Chemistry, (1994).
- 2) Hurrell, R.F., Influence of the Maillard reaction on the nutritional value of foods, The Maillard reaction, Advances in Life Sciences, Birkhauser Verlag Basel, (1990).
- 3) 小西靖之, 三浦宏一, 柴山由宇, 松田弘喜, 小林正義: ケミカルエンジニアリング, 51, No.10(2006), 55-65
- 4) Konishi, Y., Kobayashi, M., and Miura, K., *Proceedings of the 10th Intern. Chem. Biolog. Eng. Conference - CHEPOR2008*, ISBN: 978-972-9780-3-2, (2008)
- 5) Konishi, Y. and Kobayashi, M.: *Chem. Eng. Trans.*, 17 (2009), P807-812
- 6) Konishi, Y. and Kobayashi, M. Quantitative evaluation of the design parameters requested in beef and pork drying operation, *AIDIC Conference Series*, 9 (2009), P177-186
- 7) Konishi, Y., Kobayashi, M. and Miura, M.: *International Journal of Food Sci. Technol.*, 45 (2010), P1889-1892
- 8) 小西靖之, 小林正義, 三浦宏一, 松田弘喜: ケミカルエンジニアリング, 55, No.4 (2010), P315-323
- 9) Konishi, Y., Kobayashi, M. and Kawai, Y., *International J. Food Science and Technology*, 46, (2011), P2035-2041
- 10) Konishi, Y. and Kobayashi, M., *Chemical Engineering Transactions*, Ed. Sauro Pierucci, 24 (2011), P475-480
- 11) 小西靖之, 小林正義: ケミカルエンジニアリング, 57, No.7 (2012), P78-87
- 12) Konishi, Y. and Kobayashi, M., *Advances in Chemical Engineering*, Ed. Z. Nawaz and S. Naveed., published by InTech, Croatia. (2012), P69-92,
- 13) Baltes, W., Kunert-Kirchoff, J., Reese, G., "Model reactions on generation of thermal aroma compounds, In "thermal Generation of aroma", Parriament, T.H. et al., (eds), (1989), P143-155
- 14) Eichner, K., Wolf, W., "Maillard reaction in Foods and Nutrition", Waller, G.R. & Feather, M.S. (eds), ACS Symposium Series, 215, American Chemical Society, Washington, D.C., (1983), P317-333,
- 15) Baisier, W., Labuza, T.P., *J. Agric. Fd. Chem.*, 40(5) (1992), P707-712.
- 16) Warmbier, H.C., Schnickels, R.A., Labuza, T.P., *J. Food Sci.*, 41(1976), P981-983.
- 17) 藤田 明、蛋白の糖化、医学書院 (1997)