

食品素材の高品質乾燥技術に関する研究

－ノリ焙焼時における成分変化の調査－

食品工業部

柘植圭介 吉村臣史 鶴田裕美

小金丸和義

食用紅藻スサビノリ（ノリ）の乾燥や焙焼時に生じる成分変化を把握することを目的として、ノリの香気成分量及び品質成分量に及ぼす焙焼の影響を調べた。乾燥ノリ（板海苔）を 250℃にて加熱時間を変えて処理し、ページアンドトラップ法により各サンプル中の揮発性成分を捕集した。捕集した揮発性成分を加熱脱着 GC-MS にて分析し、焙焼ノリより約 30 種類の揮発性成分を推定した。各揮発性成分の処理時間毎の相対含量を比較したところ、250℃-20 秒処理よりカルボニル化合物（2-methylbutanal, 3-methylbutanal）、チオフェン類（3-methylthiophene, 2,5-dimethylthiophene）及び含窒素複素環化合物（2-methylpyrazine, 2,5-dimethylpyrazine, 2-ethyl-3,6-dimethylpyrazine, 3-methylpyrrole）の顕著な増加が認められた。一方、処理時間毎の遊離アミノ酸含量を比較したところ、旨味への寄与効果が高いグルタミン酸含量は処理時間 20 秒より減少傾向を示し、処理時間 60 秒で未処理時と比較して約 11%にまで低減した。また、ノリに特徴的な熱誘導型抗酸化物質 NAC の含量は、処理時間 20 秒より顕著な増加傾向を示したが、処理時間 40 秒以降は逆に減少する傾向が認められた。以上の結果は、ノリを活用した高付加価値食品を開発し、またノリの新規加工法を検討していく上で有用な知見と考えられる。

1. はじめに

食品の乾燥は、食品の加工技術の中でも最も重要な要素の一つである。乾燥は、食品の貯蔵性や携帯性、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乾燥法が適用されている。

食品の中でも海藻類は乾燥状態で流通されることが多い。特に、紅藻類アマノリ属（ノリ）は、有明海をはじめとする日本沿岸の浅海域で広く栽培され、「板海苔」に加工されて流通されている。板海苔は、ノリをミンチ状に細切して紙漉きと同じ要領で漉いた後に温和な乾燥を施したもので、通常はさらに焙焼工程を経て提供される。

最近、ノリの有用成分が持つ健康維持機能について多くの研究が実施されている。例えば、ノリ乾燥重量の 30%を占める硫酸化多糖類ポルフィランに、脂質代謝改善作用¹⁾、腸管免疫賦活作用²⁾、抗腫瘍効果³⁾、抗アレルギー作用⁴⁾等の生理機能が報告されている。板海苔は古くから日本の食生活に欠かせない優れた食品の形態であるが、このようなノリの栄養機能に観点を置いたノリ由来の高付加価値食品の開発が検討されており、板海苔の形状に拘らない

低コスト・高品質なノリ原料を提供する加工技術の確立が期待されている。

ノリは焙焼により食欲をそそる香気を生成し、呈味が格段に向上することが知られている^{5)~7)}。また、ノリをはじめとする紅藻類には、紫外線吸収物質マイコスポリン様アミノ酸（mycosporine-like amino acid ; MAA）が多く含まれているが、この MAA は、加熱処理により熱誘導型の抗酸化成分へと変わることが見出されている。この新規の抗酸化成分（Nori antioxidant compound ; NAC）はノリにおける主要な MAA の一種である porphyra-334 が脱水反応を経て生成することが明らかにされ、その構造が特定されている⁸⁾。したがって、乾燥や焙焼など、従来の加熱処理によりノリの成分がどのように変化するかを見極めることは、ノリの新しい加工法や高付加価値化を検討する上で必要不可欠である。

以上の観点から、本研究ではノリの加工、特に焙焼工程における成分変化に関する基盤的知見を得る目的で、①ノリ焙焼による香気成分並びに品質成分の生成・消長、及び②porphyra-334/NAC の焙焼処理における消長の 2 点に着目して調査を行ったので報告する。

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板海苔に加工されたものを用いた。porphyra-334 及び NAC は、Yoshiki らの方法⁸⁾に準じ、各々板海苔及び板海苔熱水抽出物 (株式会社戸上電機製作所製) より精製した。

2.2 焙焼試験

板海苔 (20 cm×20 cm, 約 3 g/枚) 100 枚を 4 等分し、サンプル間の誤差を少なくさせるために完全に混合して均質化させた。小片 8 枚 (約 6 g) を自然対流式オーブン (DP32, ヤマト科学株式会社製) で加熱した。加熱温度を 250℃とし、加熱時間を 10 秒から 60 秒まで変化させ、処理度の異なる試料を調製した。これをハンマーミルで粉碎し分析に供した。

2.3 香気成分の分析

焙焼海苔粉碎物の香気成分をパージアンドトラップ法にて分析した。サンプル 200 mg を純水 20 mL に分散し、60℃で 60 分間攪拌しながら窒素ガス (流量: 100 mL/min) で揮発成分をパージし、TENAX- TA を充填した吸着管で捕集した。捕集した揮発性成分は加熱脱着装置 (TDTs-2010, 島津製作所製) で加熱脱着し、ガスクロマトグラフ-質量分析装置 (GC2010-QP2010, 島津製作所製, 平成 16 年度電源立地地域交付金補助備品) に導入して分離分析を行った。加熱脱着, ガスクロマトグラフィー及び質量分析の条件を表 1 に示す。分離検出された揮発性成分の同定は NIST によるシミラリティ検索にて行った。

2.4 MAA 及び NAC の定量

海苔粉碎物中の MAA 及び NAC 含量を HPLC (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 (1,500×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 Yoshiki⁸⁾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。

2.5 遊離アミノ酸組成

海苔粉碎物の遊離アミノ酸組成を HPLC⁹⁾により

定量した。2.4 で調製した海苔の 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。

表 1. 加熱脱着 GC-MS による揮発性成分の分析条件

Thermal desorption	
Trap cooling temperature	-20℃
Trap heating temperature	280℃
Block temperature	280℃
Sampling flow rate	50 mL/min
Sampling time	15 min
Interface temperature	250℃
GC	
Initial column oven temperature	35℃
Final column oven temperature	230℃
Heating rate	3℃ at 35→215℃ 15℃ at 215→230℃
Flow rate	24.7 cm/sec
Split ratio	20 : 1
MS	
Ion source temperature	200℃
Interface temperature	220℃
m/z range	35-350

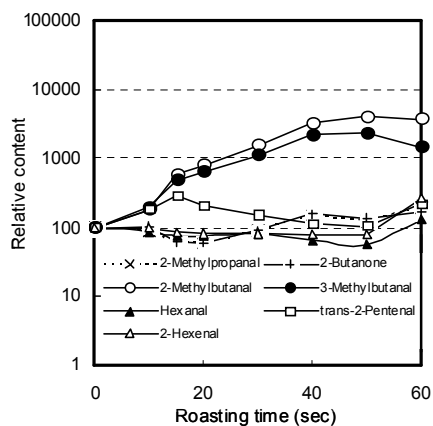
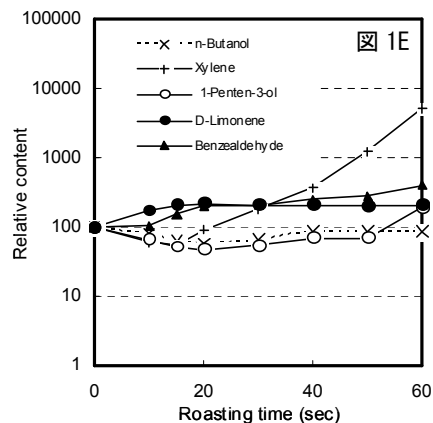
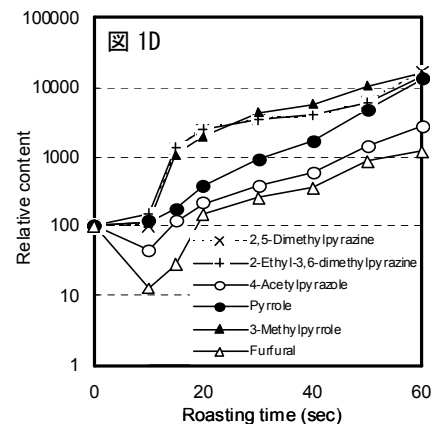
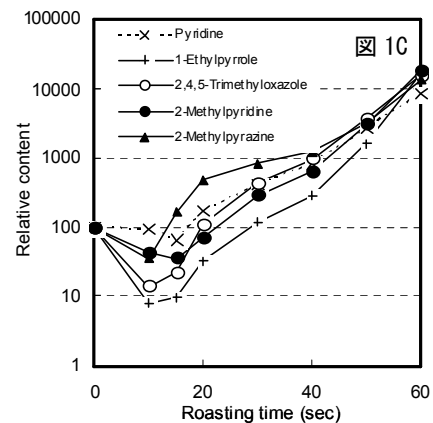
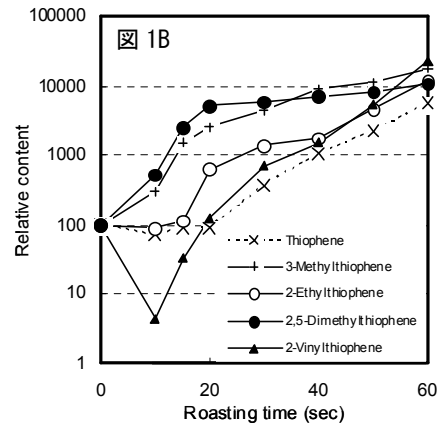
3. 結果及び考察

3.1 香気成分分析

シミラリティ検索によって同定された焙焼ノリ中の揮発性成分を表 2 に示した。また、同定された成分の焙焼時間毎の相対含量を、未焙焼ノリに含まれる値を 100 として表した (図 1A-1E)。約 30 種類の揮発性成分が同定されたが、焙焼ノリ、未焙焼ノリ共に多く検出されたのは、2-methylpropanal, 2-butanone, 2-Methylbutanal, 3-Methylbutanal, Hexanal, trans-2-pentenal 等のカルボニル化合物であり、特に 2-methylbutanal および 3-methylbutanal は焙焼時間 20 秒以後より急激に増加することが認められた。また、5 種の thiophene 類, 4 種の pyrazine 類, 2 種の pyridine 類, 3 種の pyrrole 類, furfural, 2,4,5-trimethyloxazole 等、多くの複素環化合物が同定され、特に、2,5-dimethylthiophene, 3-methylthiophene, 2-methylpyrazine, 2-ethyl-3,6-dimethylpyrazine, 2,5-dimethylpyrazine, 3-methylpyrrole は、焙焼時間 20 秒以後より急激に増加した。官能評価による香気成分の変化

表 2. 同定された焙焼ノリ中の揮発性化合物

Identified volatile compounds ¹		
	Name	Retention time (min)
1	2-Methylpropanal	5.90
2	2-Butanone	7.28
3	2-Methylbutanal	7.58
4	3-Methylbutanal	7.67
5	Thiophene	10.52
6	Hexanal	12.71
7	3-Methylthiophene	14.15
8	<i>trans</i> -2-Pentenal	14.48
9	n-Butanol	15.05
10	Xylene (<i>p</i> - <i>oro</i> - <i>om</i> -)	15.08
11	2-Ethyl-2-butenal	15.35
12	1-Penten-3-ol	15.72
13	2-Ethylthiophene	16.44
14	Pyridine	16.64
15	1-Ethylpyrrole	16.76
16	2,4-Dimethylthiophene	17.19
17	2,4,5-Trimethyloxazole	17.36
18	D-Limonene	17.63
19	2-Methylpyridine	18.22
20	2-Hexenal	18.33
21	2-Methylpyrazine	20.37
22	2,5-Dimethylpyrazine	22.93
23	2-Vinylthiophene	23.97
24	Furfural	28.96
25	2-Ethyl-3,6-dimethylpyrazine	28.44
26	4-Acetylpyrazole	30.79
27	Pyrrole	31.18
28	Benzaldehyde	31.59
29	3-Methylpyrrole	33.54

¹Identified using NIST similarity search.図 1A. 揮発性化合物の加熱による消長
(カルボニル化合物)図 1B-1E. 揮発性化合物の加熱による消長
(1B; チオフェン類, 1C, 1D; 含窒素複素環化合物; 1E; その他の化合物)

は、焙焼 20 秒後以降で強く認められ、焙焼 50 秒後以降では逆に焦げ臭が目立っていた。このことから、焙焼 20 秒後に生成する揮発性成分は、焙焼ノリにおける好ましい香気の生成に強く関わっている可能性が示唆された。その他、*n*-butanol、D-limonene、benzaldehyde 等が検出されたが、これらの成分の焙焼による増加は上述の成分に比して穏やかであった。

3.2 遊離アミノ酸

焙焼時間毎の遊離アミノ酸組成を表 3 に示した。ノリに多く含まれるアミノ酸は、alanine、taurine、glutamic acid、aspartic acid、methionine であり、呈味への寄与効果が高いとされている glutamic acid については、焙焼 20 秒以後よりその量が低減し、焙焼 60 秒後の値は、未焙焼品に比して約 11%にまで減少した。また、他のアミノ酸についても焙焼 50 秒以後よりその量が減じる傾向にあった。焙焼によりその量が顕著に増加するアミノ酸は見出されなかった。

3.3 porphyra-334/NAC 含量

焙焼時間毎の porphyra-334 及び NAC 含量を図 2 に示した。NAC 含量は焙焼 20 秒以後急激に上昇し、それに伴って porphyra-334 含量は急激に減少した。焙焼 40 秒まで両者の総量には大きな変化がなかったことから、焙焼処理により porphyra-334 が構造変化を受け、NAC が生成されることが強く示唆された。

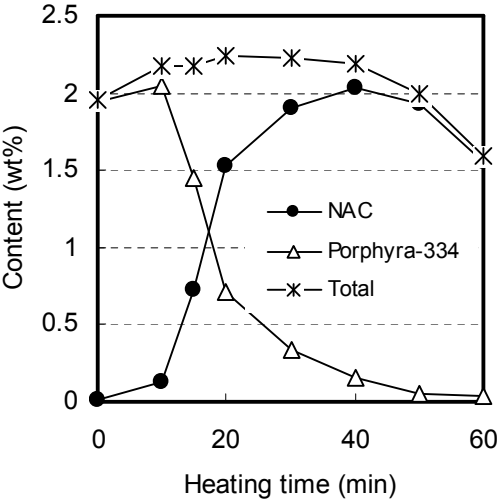


図 2. NAC 及び Porphyra-334 の加熱による消長

NAC 含量は焙焼 50 秒以後には低下傾向を示し、過度の加熱による分解が推察された。

4. おわりに

本試験の結果より、ノリの焙焼により、一部の成分についてはその含量がダイナミックに変化することが明らかとなった。特に、焙焼によるカルボニル化合物および複素環化合物の生成、グルタミン酸の減少、porphyra-334 の減少とそれに付随する抗酸化

表 3. 遊離アミノ酸含量の加熱による消長

		Dried Nori	Roasted Nori (250℃)						
			10sec	15sec	20sec	30sec	40sec	50sec	60sec
			mg/100g						
1	Aspartic acid	282.9	297.9	291.3	285.0	265.5	265.5	242.1	153.0
2	Glutamic acid	1266.7	1308.7	1259.4	1017.5	835.0	631.9	342.0	140.2
3	Serine	58.8	57.7	51.0	49.3	42.6	39.8	32.3	16.9
4	Glycine	36.2	30.8	26.7	26.1	24.1	21.7	21.1	13.8
5	Histidine	20.7	14.5	15.1	16.3	14.6	14.6	13.1	8.9
6	Taurine	1660.1	1763.3	1978.1	2132.3	2293.6	2163.9	2214.8	1596.9
7	Threonine	19.9	8.3	11.9	14.3	16.5	17.8	16.0	12.5
8	Arginine	58.3	48.9	51.4	44.3	46.6	42.8	32.2	17.9
9	Alanine	2068.7	2160.4	2144.0	1986.1	1991.1	1877.6	1729.9	1087.6
10	Proline	55.8	28.0	32.7	40.9	31.0	39.9	40.6	9.3
11	Tyrosine	14.2	13.1	12.4	11.5	11.5	11.2	10.3	6.4
12	Valine	39.0	39.4	41.8	41.2	39.7	38.0	35.6	21.0
13	Methionine	128.3	132.2	132.4	119.8	127.0	124.8	138.3	130.9
14	Cystein	0.0	1.3	2.5	4.6	3.7	4.3	3.2	1.7
15	Isoleucine	16.0	16.9	18.4	16.8	15.5	15.4	13.7	4.0
16	Leucine	27.3	26.7	23.4	20.3	17.9	16.3	11.8	4.3
17	Phenylalanine	87.8	96.8	101.5	77.7	101.4	90.3	79.4	102.6
18	Lysine	12.0	13.6	11.9	13.0	11.1	11.4	10.5	8.9
Total		5852.6	6058.5	6205.8	5966.6	5888.2	5429.8	5032.1	3336.7

物質 NAC の生成は、新しい加工方法によるノリの用途拡大や高付加価値化を検討する上で注視されるべき重要な知見であると考えられる。

今後、新しい手法による食品の乾燥技術の開発に取り組む予定であり、本試験で得られた知見を活かした新規乾燥技術の確立が期待される。

本研究を遂行するにあたり多大なるご支援とご指導の功を賜りました株式会社戸上電機製作所並びに佐賀県有明海漁業協同組合、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) Tsuge, K.; Okabe, M.; Yoshimura, T.; Sumi, T.; Tachibana, H.; Yamada, K.: Dietary effects of porphyrin from *Porphyra yezoensis* on growth and lipid metabolism of Sprague-Dawley rats: *Food Sci. Technol. Res.* **10**, 147-151 (2004).
- 2) 柘植圭介, 吉村臣史, 小金丸和義, 墨利久, 岡部正明, 宮本有美, 山田耕路: 食品加工残渣の高度利用に関する研究, 佐賀県工業技術センター平成 14 年研究報告書, **11**, 67-71 (2003).
- 3) Yoshizawa Y., Ametani A., Tsunehiro J., Nomura K., Itoh M., Fukui F. and Kaminogawa S.: Macrophage stimulation activity of the polysaccharide fraction from a marine alga (*Porphyra yezoensis*): structure-function relationships and improved solubility: *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **59** (10), 1933-1937 (1995).
- 4) Ishihara K., Oyamada C., Matsushita R., Murata M. and Muraoka T.: Inhibitory effect of porphyrin, prepared from dried "Nori", on contact hypersensitivity in mice: *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **69** (10), 1824-1830 (2005).
- 5) 笠原賀代子, 西堀幸吉: 焼海苔香気成分-I, 日本水産学会誌, **42** (2), 193-199 (1975).
- 6) 笠原賀代子, 船越純子, 西堀幸吉: GC-MS 分析による焼海苔香気成分の同定, 日本水産学会誌, **52** (4), 751-754 (1986).
- 7) 笠原賀代子, 西堀幸吉: 焼海苔香気に及ぼす加熱温度の影響, 日本水産学会誌, **53** (4), 673-676 (1987).
- 8) 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, porphyrin-334 by heat treatment: *Food Chem.* **113** (4), 1127-1132 (2009).
- 9) 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).