解 説

食品の加工・保存と褐変

石黒恭佑*, 米満宗明**

Browning in Processed Foods

Kyoussuke ISHIGURO* and Muneaki YONEMITSU**

*Food Products Development Laboratories, Ajinomoto Co., Inc.

(1-1, Suzuki-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki 210, Japan)

**Kawasaki Plant, Ajinomoto Co., Inc.

(1-1, Suzuki-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki 210, Japan)

Browning reaction causes a qualitative change of processed foods not only in color but also in taste, flavor, nutritive value etc. Therefore it is important to control the browning reaction in food processing. Control of browning reaction in several processed foods during processing and storage is discussed. They are as follows.

(1) Repression of browning by decreasing of participating substances in amino carbonyl reactions.

(2) Calculation of integrated browning degree by use of Arrhenius' equation and control of browning at the thermal process by the calculated browning degree.

(3) Effect of temperature, oxygen and moisture on browning during storage.

はじめに

加工食品の品質は外観(色調, 形状), 香り, 味, 風味, テクスチャー, 栄養価, 保存性などによって評価されるが, その品質に大きく影響を与えることのある現象に褐変がある。問題となるのは多くの場合非酵素的褐変, なかなくアミノカルボニル反応による褐変である。良きにつけ悪しきにつけ, アミノカルボニル反応は単に色調に変化を与えるばかりでなく, 味, 風味, 栄養価, その他に影響を及ぼすために, 多くの加工食品でそれをいかに制御するかが製造技術上の重要なポイントとなる。

食品の加工処理は個々の食品によって異なるが, 混合, 加熱殺菌など各单位操作のいずれかあるいは複数の組み合わせからなっている。褐変制御という観点からすれば, 混合, 抽出などはアミノカルボニル反応に関与する成分

の調節調整工程ということになる。加熱殺菌, 加熱処理など熱が加えられる工程は, そのような処理中に褐変する場合が多く重要な工程である。またいったん形成された品質は, その後の保存によって変質しないことが望ましい。アミノカルボニル反応は常温でも速度は遅いが進行するため, 長時間保存されることのある加工食品においては保存時の褐変も重要な問題となる。以下に食品の加工時および保存時に起きるアミノカルボニル反応によると考えられる褐変現象の制御例について述べる。

1. アミノカルボニル反応に関与する成分の調節, 低減化と褐変制御

食品の内容成分は, 糖質, タンパク質, 脂質にはじまり, 各種微量成分にいたるまで複雑多岐にわたっている。それらの中でアミノカルボニル反応の主役は, アミノ酸, ペプチド, タンパク質などのアミノ化合物と, 還元糖や脂質の酸化生成物などのカルボニル化合物である。共存する金属イオンや有機酸などが関与する場合があり, ま

* 味の素(株)食品開発研究所 (210 川崎市川崎区鈴木町 1-1)

** 味の素(株)川崎工場 (210 川崎市川崎区鈴木町 1-1)

た温度, pH, 水分, 酸素, 光なども影響する^{1,2)}。アミノカルボニル反応に関与する成分を調節低減化することは一般の加工食品の製造において不可能な場合が多いが, 食品の種類によっては可能であり, グルコースオキシダーゼによってグルコースをグルコン酸に酸化して不活性化するなどの代表例がある³⁾。

ここでは脱脂大豆を原料とする酸分解調味液の例を示す。

酸分解調味液には還元糖は酸分解時に消失してしまうので存在しないが⁴⁾, メラノイジン色素やそれにいたるアミノカルボニル反応の中間体が存在すると推定される。したがって, 酸分解調味液の保存時の褐変もアミノカルボニル反応の範疇で考えてよいものと思われる。図1は酸分解調味液(原液), それを非イオン交換性の脱色樹脂で脱色したもの, そして原液を通気加熱褐変後同じ樹脂で脱色したものをそれぞれ100℃で加熱したときの褐変を見たものである。

原液をそのまま脱色しただけでも褐変が抑えられるが, 原液をあらかじめ通気加熱褐変させておいてから脱色することにより更に褐変が抑制されることが認められる⁴⁾。

樹脂脱色することにより褐変が抑制されるのは, メラノイジン色素ばかりでなくそれにいたるアミノカルボニル反応の中間体までもが吸着除去されるためと考えられる。そしてあらかじめ通気加熱褐変させてから脱色すると更に褐変が抑制されるのは, 中間体が更に効率よく吸着除去されるためと推定される。

次にゼラチンを原料とする酸分解調味液における実験例を示す。鉄イオンを20 ppm 含むものと, 脱鉄樹脂処理により2 ppm に低下させたものを100℃で加熱して, 褐変性を比較したものが図2である。この酸分解調味液

図 1. 酸分解調味液の脱色処理と処理液の褐変性

樹脂脱色, 吸着樹脂 KS を使用; 通流量 10 RV, SV = 0.5; 通気加熱褐変, 85~90℃, 通気量 0.1 容/容/分 (VVM) で 120 分反応⁴⁾; ΔC, 532 および 562 nm における吸光値 (5 mm セル) の平均の増加量。

図 2. 脱鉄処理液, 非処理液の褐変性

脱鉄処理, 脱鉄樹脂 PF を使用; 通流量 100 RV, SV=1; ΔC, 図3に同じ。

はもともと非常に褐変しにくいものであるが, 鉄イオン含量を低減させることによりさらに褐変しにくいものとなる。

以上酸分解調味液は多量のアミノ酸を含むが, 還元糖を全く含まずその他カルボニル化合物は存在しても少量であるため, 本来褐変しにくい部類の食品であるが, 更に褐変に対して安定性が高いものとするためには, アミノカルボニル反応の中間体あるいは微量の反応促進物質をいかに低減させるかが課題であると思われる。

2. 加熱処理時の褐変制御

はじめに述べたごとく, 加熱殺菌, 加熱処理など熱がくわえられる加工工程はそのような処理中に褐変する場合が多く, 褐変制御という観点からすれば重要である。

ここでは最初に, 還元糖を含み (図3注), 比較的褐変しやすい液体調味料A (ソース) についての加熱加工時の褐変制御例を示す。

図3は加熱量を変えてこの液体調味料を試作したときの褐変度 (色度) と風味の関係を見たものである。色差

図 3. 液体調味料Aの褐変度 (ΔE) と風味の関係

製品分析値: 全窒素1.7%, 全糖15%, 直糖13%, 水分52%, pH 4.8。

3～5のときに好ましい調理香が得られ、5以上では焦げ臭（過褐変）、3以下では調理香不足となることが認められた。

図4は適当な品質に仕上がった場合の原料投入から充填までの品温推移を示したものである。各種原料を順次投入して混合溶解する。それから加熱昇温し、80℃でいったん加熱を停止し別原料を投入後、再び昇温し、95℃で15分間保持する。その後加熱を止め、40℃まで冷却し容器充填となる。

このような場合同じ製造設備を使用し、同じ品温推移をどのようにすれば常に一定品質の製品が得られるが、たとえば張り込み量が変わったりあるいは別の製造設備を使用しなければならぬといったときには、同じ品温推移をとることができず、したがって一定品質に上げることが簡単でないといった問題が生じる。

この液体調味料の場合、仕上がり色差を3と5の間に管理すればよいということからこの液体調味料の各温度における褐変速度を求め、それと加熱調理における品温推移を知ることによって、レトルト殺菌の F_0 カウンターと同じ要領でトータルの褐変度を算出し、その数値で褐変度を管理制御することを試みた。

図5はこの液体調味料の加熱前液を各温度に保持して、各経過時間後の褐変度をみたものである。図に示された程度の褐変の範囲内であれば、各温度で直線的に褐変が

図4. 液体調味料Aの加熱加工時の品温推移

図5. 液体調味料Aを各温度に保持したときの褐変

進行することが認められ、この場合0次の反応とみてさしつかえないと思われた。そこで各直線の傾きすなわち反応速度と温度の関係をアレニウスプロットしてみたのが図6である。縦軸は反応速度定数の対数である。ただし、この場合は0次の反応と見なされるので、反応速度の対数といってもよい。横軸は絶対温度の逆数である。図に示されたごとく良好な直線関係となり、この液体調味料の褐変速度はアレニウスの式に従うことが認められた。すなわち加熱開始から加熱終了、冷却時までの品温推移のデータから、アレニウス式によって褐変度が算出できるということが認められた。

以上の結果に基づいて試作した褐変度カウンターの模式図を図7に示した。温度センサーと計算機が接続されており、入力される温度に従って図に示されたアレニウス式が計算される。その式中のAは頻度因子、Eは活性化エネルギーであり、この液体調味料の場合それぞれ図中に示した値であった。Rは気体定数で1987 cal/molを用いた。このカウンターを用いることによって、加熱調理時の褐変度が図8のごとくオンタイムで算出表示される。したがって刻々表示される褐変度を見ながら、加熱調理の温度と時間を調節することが可能となり、褐変

図6. 液体調味料Aの褐変速度と温度の関係

図7. 褐変度カウンターの模式図

図 8. 液体調味料Aの加熱加工時の品温推移と褐変度カウンターによって算出された褐変度 (ΔE)

図 9. 加熱温度と細菌死滅速度, 色風味変化速度⁵⁾

度を制御することが容易となった。

次にしばしば問題となるレトルト殺菌処理による焦げ臭などのオフフレーバーの生成についてふれる。

図 9 は概念図であるが、細菌の死滅速度は温度に大きく影響されるのに対し、色、風味の変化速度は細菌の死滅速度ほどには温度による影響を受けないということを示している⁵⁾。Q 10 (10°C の温度差による反応速度の比) で言い換えると、細菌の死滅速度の Q 10 は 10 あるいはそれ以上、と大きいのに対し、色、風味、その他一般化学反応の Q 10 は 2 ないし 3 と小さい⁶⁾。そういうこ

表 1. 加熱殺菌時の理論変化 (色, 風味)⁷⁾

	レトルト方式	撈取り方式	新 UHT 式
殺菌条件	120°C 達温	130°C × 1.7 分	145°C × 3 秒
F_0 値	14	14	14
熱変化量			
昇温時	145.1	9.2	0.1
殺菌時	—	26.6	3.1
冷却時	3.8	4.5	0
合 計	148.9	40.3	3.2

とを示した概念図である。表 1 はレトルト殺菌と他の殺菌方式の特性を比較している⁷⁾。たとえば同一 F_0 値 14 を得る場合、細菌の死滅の Q 10 が大きいことから高温では非常に短い時間で済む。そのときの色、風味の変化は Q 10 が小さいので高温でもそれほど速くはならず、時間が短いぶん速度と時間を乗じた変化量は小さくなるということを示している。したがって、レトルト食品の場合表 1 のような相対的に大きい熱変化を受けても結果的に品質劣化につながらないような原料および原料配合を選ばなければならないということになる。

3. 保存時の褐変制御

保存時の褐変が問題となるのは、例えば水産物の冷凍焼けなどのケースはあるが、通常常温付近で長時間保存されることのある加工食品においてである。液体調味料の保存時の褐変に関しては、醤油における研究例があり、保存温度や酸素濃度が大きく影響することが認められている^{8,9)}。

図 10, 図 11 に 1 で述べた脱脂大豆を原料とする酸分解調味液を条件を変えて保存したときの褐変の様子を示

図 10. 酸分解調味液の保存温度と褐変 (ガラス容器, 開封, 静置)

ΔC , 図 1 に同じ。

図 11. 酸分解調味液の褐変におよぼす酸素の影響
 ΔC , 図 1 に同じ。

した。

図10は温度を変えて静置保存した場合である。保存温度が高くなるにつれ褐変速度が速くなっているが、Q10は2ないしは2.7であり、一般の化学反応でいわれている値とよく一致していた。

図11は30℃にて振とうした場合と静置した場合の比較である。振とうした場合液中の酸素濃度は飽和に近いほど高いと考えられるが、その影響で図のごとく褐変速度に差があらわれると見なされる。

酸分解調味液は先にも述べたごとく、アミノ酸は多量に含むが還元糖は含有せず、その他カルボニル化合物も存在しても少量であるため、保存時の褐変は非常に少ない部類の食品ではあるが、それでも上記のような現象があるため、必要により低温保存、また溶存酸素低下策を講じて、保存あるいは輸送時の褐変を抑制している。

次に粉末調味料の保存時の褐変現象について述べる。

水を除いた成分内容が同様であれば液体に比べ粉末状のものは褐変が起りにくいだが、ここでは還元糖を多く含む褐変が起りやすい例を挙げる。

アルミ箔包材に密封し、温度を変えて保存したときの褐変を見たのが図12である。24℃ではほとんど褐変しないのに対し34℃でやや褐変し、44℃では大きく褐変することが認められた。34℃と44℃の間のQ10は約10となり、先ほどの酸分解調味液のそれと比べ非常に大きな値である。

図13は同じ調味料を初発水分を変えて先ほどと同様に44℃で保存したときの褐変を見たものである。図のように初発水分の差が保存時の褐変に大きく影響することが認められ、図12、図13の結果からすると、温度が高い保存の場合、保存中に水分の増加があるのではないかということが推察された。

図12. 粉末調味料Bの保存温度と褐変

アルミ箔ラミネート包材に密封し各温度に保存。製品分析値：全窒素4.1%，全糖20%，直糖15%，水分1.6%。

図13. 粉末調味料Bの初発水分と保存時の褐変
アルミ箔ラミネート包材に密封し44℃に保存。

図14. 粉末調味料Bの保存時の水分変化
アルミ箔ラミネート包材に密封し各温度に保存。

そこで図12で行ったものと同じ保存テストを再度行い、水分変化を追跡した。結果を図14に示したが24℃ではほとんど変化せず、34℃ではやや増加し、44℃では大きく増加することが認められた。

この保存テストはアルミ箔包材で完全に密閉された状態で行われており、水の外気からの侵入は考えられない。一連のアミノカルボニル反応の中には脱水反応があるが¹⁾、水分の増加はそれらの結果であると推定される。またこの種の粉末系では、ある一定水準までは水分の増加とともに褐変速度も増す¹⁰⁾。

以上のことから、この粉末調味料の保存時にはアミノカルボニル反応で水が生成する、水が生成するからアミノカルボニル反応が促進されるというように加速度的に褐変速度の増大が起こり、図12の結果のように見かけのQ10が約10という大きな値の褐変が起きたものと推定される。

なお図に見られるごとく、初発水分の差が保存時の褐変に大きく影響することから、この調味料の場合水分をできるだけ低くすることで保存時の褐変抑制がはかられている。

おわりに

以上、食品の加工時および保存時に起こるアミノカルボニル反応による褐変現象の制御に関し、抑制あるいは品質管理といった観点からの実際例を示した。それらはおびたしい種類の加工食品が存在する中ではごく一例にすぎない。しかし要はそれぞれの褐変現象の特性を各種の褐変要因面から正確に把握、その要因をいかにコントロールするかということになるのであろう。とはいえ、アミノカルボニル反応にかかわる成分は食品中に常在する成分であること、要因をコントロールするが故に味、風味、安全性、経済性、簡便性などを損なってはならないことなど種々の制約があり、褐変現象を制御することは必ずしも容易ではない場合が多いというのが実態ではなかろうかと思われる。個々の食品ごとに褐変現象の特性をより正確に把握すること、褐変反応機構の解明、褐変要因コントロール技術などの面でますますの進展が期待される所以である。

文 献

- 1) 中村敏郎, 木村 進, 加藤博通:「食品の変色とその化学」, 光琳書院, 東京 (1967).
- 2) 並木満夫: 澱粉科学, **29**, 1-15 (1984).
- 3) 加藤博通:「食品の品質管理」, 三秀書房, 東京 (1978).
- 4) 柄倉辰六郎:「醤油の科学と技術」, 日本醸造協会, 東京 (1988).
- 5) 好井久雄, 金子安之, 山口和夫:「食品微生物学」, 技報堂出版, 東京 (1978).
- 6) 芝崎 勲: 食品工業, **17**, 52-56 (1974).
- 7) 芝崎 勲:「殺菌除菌応用ハンドブック」, サイエンスフォーラム, 東京 (1985).
- 8) 茂田井宏: 食品工誌, **23**, 372-384 (1967).
- 9) H. HASHIBA: *J. Agric. Food Chem.*, **24**, 70-73 (1976).
- 10) M. L. WOLFROM and C. S. ROONEY: *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5435-5439 (1953).

(平成 2 年 12 月 21 日受付)