

【原著論文】

イカ胴肉乾燥過程中的水和水の挙動
(2) 煮熟とあん蒸処理の影響について

小辻 一幸*, 猪上 徳雄, 川合 祐史*

The Dynamic Behavior of Hydrated Water during Drying Process of Squid
(2) Influence of Boiling and “Anjo”

Kazuyuki KOTSUJI*, Norio INOUE and Yuji KAWAI*

* 北海道大学水産学部

はじめに

前報では、誘電緩和時間を指標としてスルメイカ胴肉の乾燥過程およびあん蒸操作が水和水の分布に及ぼす影響を検討した¹⁾。特に、25℃乾燥過程であん蒸を行った時には、Aw 0.45～0.6の範囲で誘電緩和時間(τ)が約 10^{-3} から 10^{-7} 秒付近に分布する運動性の異なる水和水の存在が確認できた。また、40℃乾燥過程ではAw 0.55～0.8で同様に運動性の異なる水和水が確認でき、多分子層収着水域の水和水であった。40℃乾燥過程であん蒸を行わなかった場合、Aw 0.7以下では、 τ が 10^{-7} 秒付近の比較的運動性の高い領域の多分子層収着水(“弱い結合水”に相当)が検出されず、水和水が不均一となっていた。これらの事実から、乾燥過程で行うあん蒸操作は、肉組織内での水和水の内部拡散によって多分子層収着水域における水和水の均一化に寄与していることを明らかにした。

イカ乾製品には生イカを直接乾燥する“するめ”がある。一方、原料イカ肉をあらかじめ煮熟を行った後に調味を行う裂きイカやイカくん製品などがある。煮熟工程には、生鮮魚介類に特有の生臭さを除去し、タンパク質の変性による内在酵素の失活とテクスチャーの変化などを通して独特の食感と風味を与える役割がある。また、加熱により菌数を減少させる工程としても重要である。イカ肉のタンパク質は約80%前後が筋原繊維タンパク質であり²⁾、その筋原繊維タンパク質は80℃で完全に変性することがMochizukiら³⁾によって報告されている。煮熟による熱凝固によって保水能は減少するが、その後の乾燥過程がイカ胴肉の水和水の存在状態に及ぼす影響は明らかに

されていない。

本研究の目的は、前報のようにスルメイカ胴肉の乾燥過程で見られたあん蒸の効果が煮熟スルメイカ胴肉でどのように変化するかを明らかにすることである。

試料と方法

(1) 試料の調製

船上凍結スルメイカ(*Todarodes pacificus*)を函館市内のスーパーマーケットで購入した。室温で解凍して、内臓、脚部、くちばしなどを取り除いて胴肉とし、さらに剥皮したものを試料とした。

胴肉を80℃の熱水中で3分間煮熟を行った。その後の送風乾燥は前報と同様の手順で行った¹⁾。煮熟胴肉を恒温恒湿器(IG-42M, ヤマト科学)を使用して40℃および25℃、相対湿度60%で50時間まで送風乾燥を行った。この間、乾燥温度に応じて一定時間乾燥後、胴肉を食品包装用ラップフィルム(旭化成)で密封し、4℃で一晩放置して水分の均一化を図り(この操作をあん蒸という)、乾燥試料とした。

(2) 水分量(M)と水分活性(Aw)の測定および乾燥曲線の作成

前報と同様の方法で行った¹⁾。

(3) 水分収着等温線の作成およびBET理論およびBull法による変曲点の算出法

前報と同様の方法¹⁾で水分収着等温線を作成し、BET理論⁴⁾に基づき第一変曲点(G_{m1})における水分量(M_1)および水分活性(Aw_1)を秋場の方法⁵⁾により求めた。またBull法⁶⁾により多

分子層収着水(準結合水)域と毛管凝縮水(自由水)域の境に相当する第二変曲点 (G_{m2}) における水分活性 (Aw_2) および水分量 (M_2) を求めた。これら M_1 および M_2 より試料の単分子層収着水域, 多分子層収着水域, 毛管凝縮水域の水分範囲を推定した⁵⁾。水分収着等温線の作成に使用した試料は, シリカゲル埋没法で脱水しているので, あん蒸操作は行っていない。

(4) 誘電特性の測定

あん蒸操作後の乾燥試料を直径 30 mm の円盤状に切り取り, 誘電体損測定器 (TR - 10C, 安藤電気) の試料セルにセットして 30 Hz から 3 MHz の種々の周波数 (f) で誘電率 (ϵ') と誘電損失 (ϵ'') を測定した。前報と同様に $\log f - \epsilon''$ 曲線の極大値を示す f を求め (緩和周波数: f_p), 次式から誘電緩和時間 [τ , 単位は秒 (sec)] を求めた⁷⁾。

結果と考察

(1) 煮熟処理スルメイカ胴肉 (煮熟試料) の乾燥特性

80℃で3分間の煮熟処理によってスルメイカ胴肉は乳白色から白色になり, 香ばしい香りを有するようになった。乾燥が進むにつれ, 黄褐色になり, 試料がそり返るようになった。乾燥によって試料は収縮し乾燥前の厚みは当初の 5.92 mm から平衡含水量時の 3.97 mm となり, 前報の未処理 (煮熟していないもの¹⁾) のスルメイカ胴肉 (未処理試料) の場合 (約 2.3 mm) と比べて試料の厚みの変化が小さかったが (収縮率が

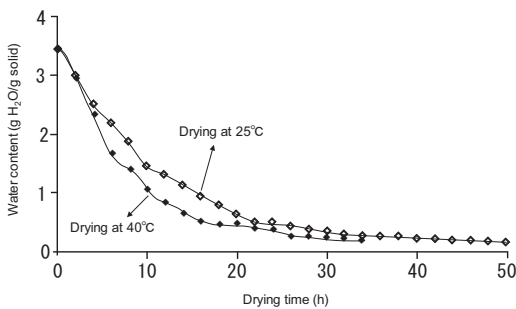


図1 煮熟スルメイカ胴肉乾燥過程中の含水量変化曲線

小さい), 非常に硬くなった。また, 40℃および 25℃の乾燥過程において 40~70% (0.67~2.33 gH₂O/g solid) の水分域の試料の切断面を観察したとき表面側は黄褐色で内部は白色であり, 色調の二層性が確認できた。

40℃および 25℃乾燥による煮熟試料の含水量変化曲線を図 1 に, 乾燥速度と含水量の関係を図 2 および図 3 に示した。40℃乾燥における煮熟試料の平衡含水量は 0.29 gH₂O/g solid, 25℃乾燥では 0.26 gH₂O/g solid となり, 未処理試料のものより 8~11%多い状態であった。煮熟試料が平衡含水量に達するまでの時間は, 未処理

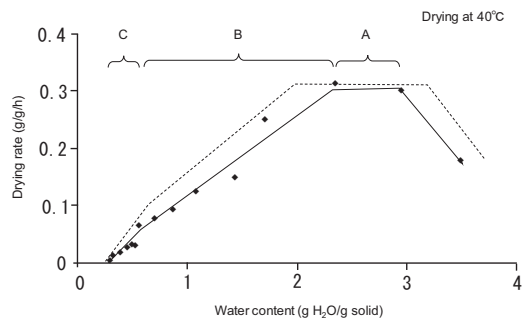


図2 煮熟スルメイカ胴肉乾燥過程 (40℃) の乾燥曲線

- A: 恒率乾燥期
- B: 第1段減率乾燥期
- C: 第2段減率乾燥期
- : 未処理試料¹⁾

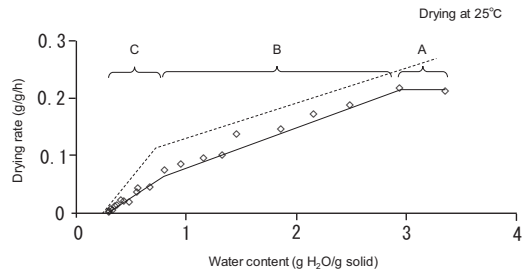


図3 煮熟スルメイカ胴肉乾燥過程 (25℃) の乾燥曲線

- A: 恒率乾燥期
- B: 第1段減率乾燥期
- C: 第2段減率乾燥期
- : 未処理試料¹⁾

試料と比較して長時間を要した。図2および図3中に示した煮熟試料の乾燥速度は、点線で示した未処理試料のそれよりも明らかに小さかった。これは煮熟試料では加熱凝固しているため収縮率が小さく、組織の一部分は粗(多孔質)であるが、水分の拡散が小さいことを示しており、煮熟による胴肉組織の変化が複雑であることを示唆している。

40℃乾燥試料では材料予熱期間(3.50～2.97 gH₂O/g solid)、恒率乾燥期期間(2.97～2.35 gH₂O/g solid)、第一段減率乾燥期間2.35～0.60 gH₂O/g solid(水分量70.1～37.5%)および第二段減率乾燥期間0.60～0.29 gH₂O/g solid(水分量37.5～22.4%)の期間に分けて考えることができた(図2)。また、25℃乾燥試料では恒率乾燥期(3.37～2.95 gH₂O/g solid)に続く第一段減率乾燥期間2.95～0.81 gH₂O/g solid(水分量74.7～44.8%)および第二段減率乾燥期間0.81～0.26 gH₂O/g solid(水分量44.8～20.6%)の期間に分けることができた(図3)。

40℃乾燥試料で材料予熱期間(3.50～2.97 gH₂O/g solid)が存在したのは、前報と同様に試料と乾燥空気との温度差によるものと考えられる¹⁾。また、25℃乾燥試料では、未処理試料と違い恒率乾燥期間(3.37～2.97 gH₂O/g solid)が存在した。これは煮熟処理による試料の凝固により、試料内部の毛管凝縮水が表面拡散しやすい状態(多孔質)に構造変化したためと考えられる。

(2) 煮熟試料の水分収着等温線

煮熟試料の水分収着等温線は、未処理試料¹⁾と形状は比較的類似していたが、同一水分量で比較すると未処理試料より水分活性(A_w)が高く

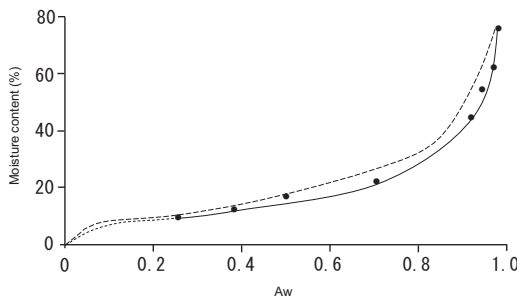


図4 煮熟スルメイカ胴肉の水分収着等温線
 - - - - : 未処理試料¹⁾

なっていた(図4)。A_wを基準に考えると、同一A_wと比較すると煮熟試料のほうが未処理試料より水分量が少ないことを示している。これは、Barker⁸⁾が報告している未変性卵白アルブミンと加熱凝固変性アルブミンで得られた結果と一致しており、この現象は加熱凝固による水和水の変化から説明されている。本実験の煮熟試料における筋原繊維タンパク質においても、同様の加熱凝固による水和水の変化が考えられた。

表1. 水分収着等温線の変曲点(G_{m1}, G_{m2})における水分量と水分活性

Inflection point(I.P.)	Moisture content of I.P.(%)		Water activity of I.P.	
	M ₁	M ₂	A _{w1}	A _{w2}
1st I.P. (G _{m1})* ¹	3.85 (5.39)* ³		0.075 (0.067)* ³	
2nd I.P. (G _{m2})* ²		22.6 (23.2)* ³		0.73 (0.642)* ³

*1 Calculated using Akiba's method⁵⁾ based on the BET theory⁴⁾.

*2 Calculated using the Bull's method⁶⁾.

*3 Data of unboiled squid were based on the previous paper of Tsujii *et al.*¹⁾.

煮熟処理試料の水分収着等温線から BET 理論および Bull 法により変曲点(G_{m1}およびG_{m2})を算出し、表1に示した。水分収着等温線との関係から¹⁾、G_{m1}より低A_w域(低水分域)は単分子層収着水域(結合水域)、G_{m2}以上の高A_w(高水分域)は毛管凝縮水域(自由水域)となり、G_{m1}からG_{m2}の範囲が多分子層収着水域(準結合水域)である。したがって、煮熟試料は、単分子層収着水域3.85%(A_w0.075)以下、多分子層収着水域3.85～22.6%、毛管凝縮水域22.6%(A_w0.73)以上の水分範囲区分に分けられる3主要水分種の存在が確認できた。前報の未処理試料ではそれぞれ5.39%(A_w0.067)、5.39～23.2%および23.2%(A_w0.642)であったので、煮熟によって水分収着等温線の水分量は低水分側に、A_wは高A_w側に移動していることが明らかであった(表1)。すなわち、煮熟によって脱水されやすいたんぱく質変性が起こると同時に、A_wを高く保持するような表面構造を有していることが示唆された。

(3) 乾燥過程における煮熟試料の誘電特性

80℃で3分間の煮熟処理したスルメイカ胴肉の乾燥-あん蒸試料(煮熟乾燥試料)の各水分量

における周波数 (f) と誘電率 (ϵ') の関係から、図示していないが前報¹⁾の未処理乾燥試料と同様に高周波数になると ϵ' が低下するという誘電分散が確認された。また、各乾燥温度における煮熟乾燥試料の乾燥過程中的周波数 (f) と誘電損失 (ϵ'') の関係から求められる $\log f - \epsilon''$ 曲線において、測定周波数範囲内において前報¹⁾と同様に複数の極大ピークが検出される試料も認められ、試料中に複数の運動性の異なる水和水が存在していることが確認できた。極大ピークの周波数から誘電緩和時間 (τ) を算出し、これらのデー

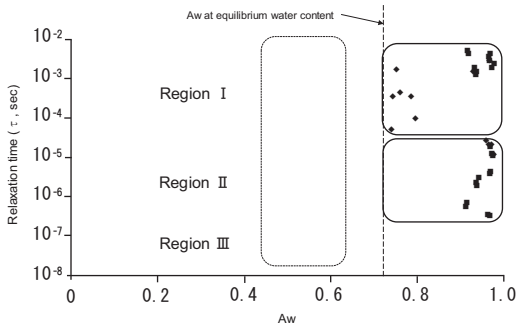


図5 あん蒸操作のある乾燥過程中 (40℃) の煮熟スルメイカ胴肉の水分活性 (Aw) と誘電緩和時間 (τ) との関係

- ◆ : 単独の誘電緩和時間を持つ試料
- : 複数の誘電緩和時間を持つ試料
- ◻ (shaded) : 未処理試料の3主要水分種の検出範囲¹⁾

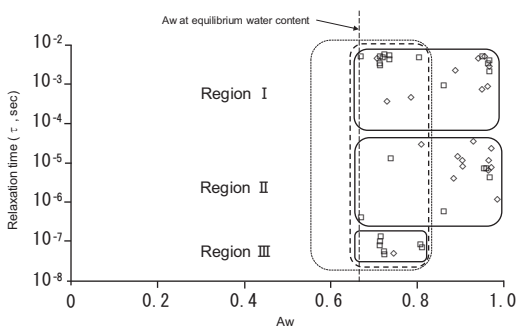


図6 あん蒸操作のある乾燥過程中 (25℃) の煮熟スルメイカ胴肉の水分活性 (Aw) と誘電緩和時間 (τ) との関係

- ◇ : 単独の誘電緩和時間を持つ試料
- : 複数の誘電緩和時間を持つ試料
- ◻ (shaded) : 未処理試料の3主要水分種の検出範囲¹⁾

タに基づき 40℃および 25℃乾燥による煮熟乾燥試料について、Aw と τ の関係をそれぞれ図5および図6に示した。

40℃乾燥の煮熟乾燥試料では (図5)、Aw0.97 ~ 0.90 (水分量 70 ~ 40%) の水分域において、 τ は $10^{-4} \sim 10^{-3}$ 秒 (領域 I¹⁾) および約 $10^{-6} \sim 10^{-5}$ 秒 (領域 II¹⁾) の2領域の水和水を確認できたが、約 $10^{-8} \sim 10^{-7}$ 秒 (領域 III¹⁾) の水和水は確認できなかった。さらに、乾燥が進行して、Aw0.8 ~ 0.7 (水分量 30 ~ 20%) における試料の τ は、約 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ 秒 (領域 I) のみが検出された。しかし、前報の 40℃乾燥の Aw0.6 ~ 0.45 範囲で検出された3つの領域の水和水は検出できなかった。

25℃乾燥の煮熟乾燥試料は (図6) Aw0.81 以上の乾燥初期では、運動性の高い領域 III の水和水は検出されなかったが、Aw0.81 ~ 0.67 (水分量 30 ~ 20%) において、 τ が $10^{-4} \sim 10^{-3}$ 秒 (領域 I)、 $10^{-6} \sim 10^{-5}$ 秒 (領域 II) および $10^{-8} \sim 10^{-7}$ 秒 (領域 III) の運動性の異なる3種類の水和水を検出した。しかし、前報の 25℃乾燥の未処理試料では Aw 0.8 ~ 0.55 範囲で3種類の水和水を検出したが、煮熟乾燥試料では Aw0.67 以下の試料が得られず、 τ を確認できなかったことから検出範囲は狭くなっていた。

このように 40℃および 25℃乾燥の煮熟乾燥試料の Aw が 0.65 ~ 0.97 の範囲では、前報の未処理試料で得られた 40℃および 25℃乾燥の結果とよく類似していた。しかし、特に Aw0.65 以下の範囲では、前報で確認できた運動性の異なる3種類の水和水を検出できなかった。その理由は、両者の水分収着等温線の特性にあると考えた (図4)。すなわち、同一水分量では本実験の煮熟乾燥試料の Aw が未処理試料の Aw よりも高いことである。特に、平衡含水量近く (水分量 20% 付近) での煮熟乾燥試料の水分収着等温線で求められる Aw は、未処理試料の Aw の変動幅より大きくなる区域であることが大きな要因である。本実験においては、水分収着等温線の傾きが小さく、少しの水分量の変化が大きな Aw 変化となり、Aw0.65 ~ 0.45 付近は平衡含水量以下の区分にはいるため τ のデータが得られなかったことによる。

このように、煮熟 (80℃, 3分間) によって水分収着等温線が未処理試料と比較して、高 Aw

側に移動したことで、特に Aw0.65 ~ 0.45 範囲の τ に基づく水和水の状態を確認することはできなかった。しかし、煮熟試料の Aw0.67 以上の範囲の τ による水和水の存在状態は、未処理試料とほぼ同様の傾向を示したことから、煮熟乾燥試料の水和水の存在状態も未処理試料と類似しているものと推定した。

(4) 乾燥過程に及ぼす煮熟処理の影響

煮熟乾燥試料は、煮熟による熱凝固後の乾燥過程で未処理試料より収縮率が小さかったことから、加熱変性したタンパク質の構造が一部分粗（多孔質）に変化していると考えられた。しかも、未処理試料に比較して乾燥速度が小さいことから（図2 および図3）、この煮熟による組織構造の変化はあん蒸操作を含む乾燥工程中の水和水の拡散移動に大きく影響していることが推定できた。また、加熱凝固によって水分子を組織内に取り込むことも報告されていることから⁹⁾、乾燥過程のうわ乾きに起因する外層（表面側）と内層の水和水の状況が水和水の蒸散と強く関連していることが考えられる。乾燥温度 40℃での乾燥は 25℃より急速であるため、外層での水分蒸散が大でありうわ乾きが起りやすく、組織内層からの水分子移動の

速さによって律速される。一方、25℃ではうわ乾きの影響が小さいことが推定できる。

水分収着等温線から得られた変曲点と乾燥特性の状態、水分量および Aw の関連を図7に模式的に表示した。40℃乾燥試料では第二段減率乾燥期間の終了までほとんどが毛管凝縮水域に相当する水分が試料から蒸発していることが示唆された。また、25℃乾燥試料では大部分が管凝縮水域に相当する水分の蒸発であったが、約2%の多分子層収着水域の水和水（水分量 20.6 ~ 22.6% ; Aw0.730 ~ 0.678）の関与が認められた（図8）。さらに煮熟試料の水分収着等温線が高 Aw 側への移動したことは、外層で高保水性の性質を有しているといえる。これら各種指標から煮熟による影響が推察できる。

スルメイカ胴肉（外套膜筋）組織は、魚肉組織とは異なり、厚い環状筋とこれに直角に走る放射状筋の積み重ねによって構成され、さらにこれらを貫くようにコラーゲン状繊維が斜めに走っているという特異性がある^{10,11)}。また、“するめ”の体軸方向に裂き難いという緻密性は、加熱製品である裂きイカ珍味においても維持されている。このような特殊で緻密な外套膜組織構造は、煮熟によって組織の一部が多孔質となっても、そのま

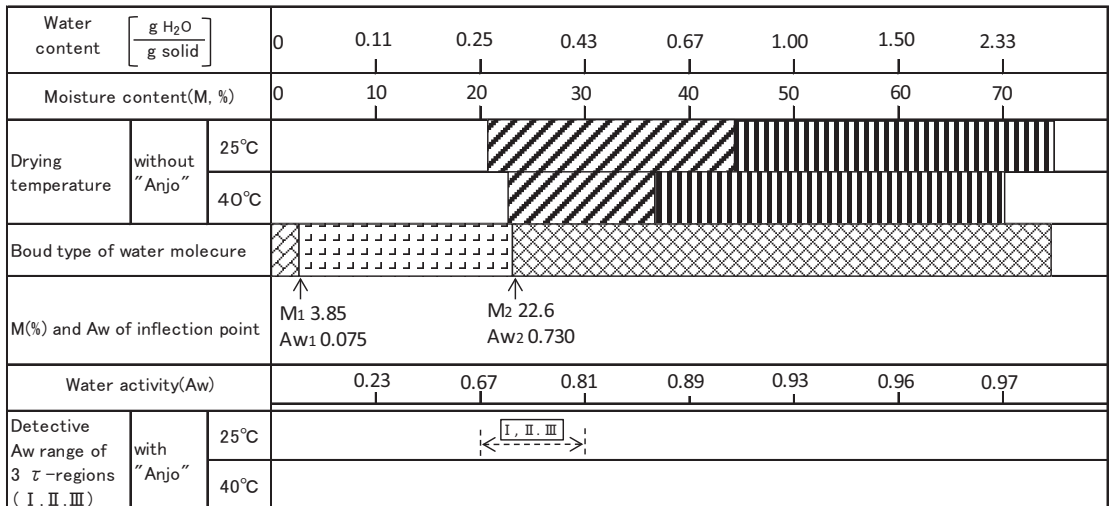


図7 煮熟スルメイカ胴肉乾燥過程中的水和水の特性

- : 第二段減率乾燥期、 : 第一段減率乾燥期、
- : 単分子層収着水、 : 多分子層収着水、 : 毛管凝縮水（自由水）

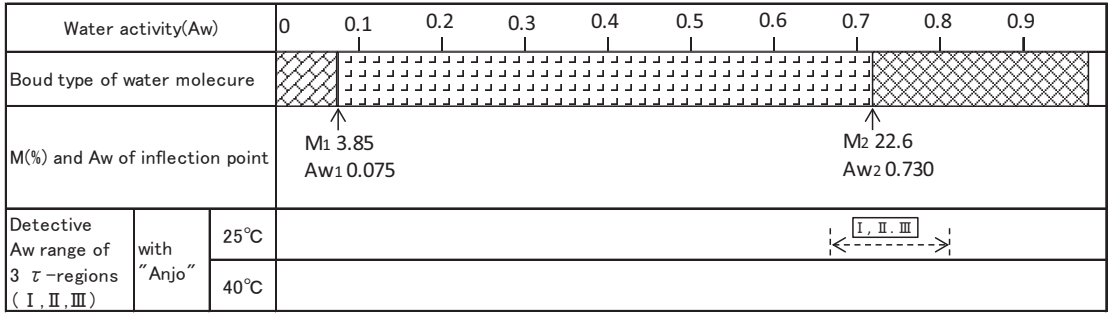


図8 煮熟スルメイカ胴肉乾燥過程中的水和水の特性 (Aw スケール)

: 単分子層収着水、
 : 多分子層収着水、
 : 毛管凝縮水 (自由水)

ま保持された状態で凝固したと考えることができる。煮熟乾燥試料の乾燥中の乾燥速度が小さいことは(図2および図3)、緻密性がより複雑な状態で保持されて水和水の脱水和が緩慢となっていると推定できる。また、水分収着等温線が高Aw側にシフトしたことは、表面の組織が煮熟によって一部分で粗になっているが、極性基などが露出⁹⁾することで水和機能を有した状態であると推察された。

このように、40°C乾燥時には、乾燥初期の外層からの急激な脱水のため、水分子の内部拡散によるスムーズな脱水和が行われ難いたんぱく質変性が生じ、4°Cで一晩というあん蒸操作ではバランスのとれた水和水の分布(τ)を示すには十分でなく、 τ に正確に反映されていないことが考えられた。それは、平衡含水量に達する状態(第二段減率乾燥期間終了時)において、毛管凝縮水域の水のみが脱水された状態で平衡含水量に達していることから推定できる(図7)。しかし、その組織構造の詳細は不明である。

一方、緩慢な脱水である25°Cの乾燥では、表面側への水和水の移動がスムーズに進み、 τ の測定に反映されたものと考えられた。毛管凝縮水域から多分子層収着水域にかけて3つの水分種の分布(τ)が認められたことから、あん蒸操作によって水和水のバランスが取れていることが示唆された。

まとめ

本研究では、スルメイカ胴肉を80°Cで3分間

煮熟した後に、相対湿度60%において40°Cおよび25°Cで送風乾燥を行い乾燥特性の解析を行い、さらにあん蒸操作を行った試料について誘電緩和時間による水和水の存在状態から、煮熟とあん蒸の影響を前報の煮熟していないあん蒸試料(未処理試料)との比較で検討した。

(1) 40°Cおよび25°C乾燥では未処理試料と比較して平衡含水量が多く、収縮率も小さかったことから煮熟による組織の一部分の多孔質化が示唆され、さらに乾燥速度が小さかったことから水分拡散が緩慢であることが認められた。

(2) 煮熟とあん蒸の影響を水分収着等温線から解析した結果、未処理試料と比較して、同一水分量では、水分活性(Aw)が高い方向に移動していることが確認できた。煮熟試料は、水分量3.85%(Aw 0.075)以下の単分子層収着水域、水分量3.85~22.6%の多分子層収着水域、水分量22.6%(Aw 0.73)以上の毛管凝縮水域水に区分できる3主要水分種の存在が確認できた。このように、煮熟によって水分収着等温線の水分量は低水分側に、Awは高Aw側に移動していることを明らかにした。すなわち、煮熟によって脱水されやすいたんぱく質変性(部分的な多孔質)が起ると同時に、Awを高く保持するような外層構造を有していることが示唆された。

(3) 40°Cおよび25°C乾燥の煮熟-あん蒸操作試料(煮熟乾燥試料)のAwが0.65~0.97の範囲では、未処理試料で得られた40°Cおよび25°C乾燥の誘電緩和時間(τ)による水和水の分布結果とよく類似していた。このことから、煮熟乾燥試料の水和水の存在状態も未処理試料と類似して

いるものと推定した。また， A_w 0.65 ~ 0.45 で τ が検出できなかったのは，煮熟により水分収着等温線の水分量が低水分側に， A_w は高 A_w 側に移動したことによって，この A_w 範囲が平衡含水量以下の部分に入ったためであることから矛盾なく説明できた。

(4) 乾燥過程中の乾燥速度が小さいこと，平衡含水量が多いことと収縮率の小さいこと，横断面の二層性および煮熟による水分収着等温線の変化等にスルメイカ外套膜の緻密な特異性を考慮すると，煮熟によって組織は部分的に多孔質に変化して，表面側（外層）は極性基の露出による水和水機能を有し，内部（内層）は緩慢な脱水和を保持した状態であることが推定できた。しかし，その詳細は不明である。

(5) 以上のことから，本実験の 40℃乾燥では A_w 0.97 ~ 0.65 において外層からの急激な毛管凝縮水域の水分の脱水が起こり平衡含水量に達して本実験のあん蒸条件では水和水のバランスが維持できないことが示唆された。また，25℃乾燥では緩慢な乾燥とあん蒸により毛管凝縮水域から多分子層収着水域にかけてスムーズな水分子の移動が起こり，水和水のバランスのとられていることが認められた。

protein. *J. Am. Chem. Soc.*, 177, 751-766 (1949).
7) 猪上徳雄，水上統太：乾燥品中に存在する水の運動性について．函館短期大学紀要，40, 13-19 (2014).

8) H. A. Barker: The effect of water content upon the rate of heat denaturation of crystallizable egg solid albumin. *J. Am. Physiol.*, 17, 21-34 (1933).

9) 野口 駿:8. 吸湿と乾燥. 「食品と水の科学」(野口 駿著)，幸書房，東京，pp.169-211 (1992).

10) 石川宣次：第6章 利用と化学. 「イカ—その生物から消費まで—」(奈須敬二，奥谷喬司，小倉道男共編著)，成山堂書店，東京，pp.251-294 (1991).

11) 新井健一，奥積昌世，小泉千秋，鴻巣章二，志水 寛，須山三千三，西元淳一，野田宏行，森光國，山口勝巳:第2章 魚介類の筋肉組織. 「水産食品学」(須山三千三，鴻巣章二編)，恒星社厚生閣，東京，pp.6-13 (1987).

引用文献

1) 小辻一幸，猪上徳雄，川合祐史：イカ胴肉乾燥過程中的水和水の挙動（1）あん蒸操作について．函館短期大学紀要，43, 9-16 (2017).

2) 奥積昌世，藤井健夫：7. 加工によるイカの成分変化. 「イカの栄養・機能成分」，成山堂書店，東京，pp.164-207 (2000).

3) Y. Mochizuki, H. Mizuno, H. Ogawa, K. Ishimura, H. Tsuchiya, and N. Iso: Changes of rheological properties of cuttlefish and squid meat by heat treatment. *Fisheries Sci.*, 61, 680-683 (1995).

4) S. Brunauer, P. H. Emmet, and W. Teller : Adsorption of gases in multimolecular. *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309-319 (1938).

5) 秋場 稔：6. たんぱく質変性と水分活性. 「食品の水—水分活性と水の挙動—」(日本水産学会編)，恒星社厚生閣，東京，pp.101-116 (1973).

6) H. B. Bull : Adsorption of water vapor by