

56

助成番号 0056

食品加工における海洋深層水および深層水塩が食品の品質に及ぼす影響

助成研究者：沢村 正義 (高知大学 農学部 生物資源科学科)
 共同研究者：受田 浩之 (高知大学 農学部 生物資源科学科)

近年、海洋深層水(以下、深層水)は、各分野から期待が寄せられているが、食品の製造・加工への利用も健康食品への国民の関心の高まりと合致して、深層水や深層水塩を使った種々の食品が既に市販され、品質改善や嗜好性の向上が期待されている。しかしながら、食品における深層水および深層水塩の効果に関する科学的根拠はこれまでほとんど示されておらず、不明のままである。深層水およびその塩を使用した食品では、加工中に何らかの食品成分間反応が生じ、品質に影響を及ぼすことも考えられる。以上のことから、本研究は深層水およびその塩の特性に関して広く基礎的知見を得るために行うものである。

水媒体として、深層水、表層水、深層水の脱塩水、食塩水、超純水を使用し相互比較した。ビタミンCは、深層水および表層水中で、塩を含まない水よりも安定であった。また、アミノカルボニル反応に基づく褐変反応においては、海水において褐変がより強く進行することが明らかとなった。これは海水のもつ緩衝作用によるものと考えられる。寒天は食品原料として重要であり食品工業で広く利用されている。寒天0~1.5%、ブドウ糖、果糖、蔗糖それぞれ0~40%の寒天ゲルを調製し、ゼリー強度と硬さを測定した。深層水を使った寒天ゲルでは、糖濃度が30%付近で硬さとゼリー強度が極大に達する傾向が示された。食塩水との比較実験から、深層水ゲル強度が高い原因として、pH およびリン酸の影響が示唆された。

食酢の香り立ちについて、深層水および深層水塩の影響を調べた。酢酸のヘッドスペースガス分析として固相マイクロ抽出法を使用した。酢酸の揮発性は超純水で高く、以下、脱塩水、表層水、深層水の順で低くなった。深層水塩および精製塩との比較でも同様に深層水塩で酢酸の揮発性が抑制された。

ニトロソジメチルアミン (NDMA) は強い発ガン性物質の一つである。その生成反応系に及ぼす各媒体の影響を調べた。試料媒体中で NDMA 生成をとくに抑制する効果は認められず、むしろ促進がみられた。しかしながら、この反応系にユズ精油を添加したところ、NDMA の生成反応は著しく抑制され、とくに深層水および表層水で約90%の抑制効果がみられた。

以上、本研究は、食品化学の面から基本的でかつ重要な食品成分間の反応について追究したものである。食品分野での深層水の研究報告は少なく、さらに研究を進めていくことによって、深層水関連の食品工業の発展につながるものと期待される。

2 1

助成番号 0056

食品加工における海洋深層水および深層水塩が食品の品質に及ぼす影響

助成研究者：沢村 正義 (高知大学 農学部 生物資源科学科)

共同研究者：受田 浩之 (高知大学 農学部 生物資源科学科)

1. 研究目的

近年、海洋深層水（以下、深層水）は、豊富な無機栄養塩類、無菌に近い清浄な海水、表層海水との温度差などの特性を利用して、主に魚介類の種苗飼育や養殖に利用されている。最近では深層水に各分野から期待が寄せられており、化粧品などへの応用も試みられている。食品の製造・加工への利用も健康食品への国民の関心の高まりと合致して、深層水塩、深層水を使った豆腐、漬物、ゼリー、羊羹、たれ類など種々の食品が既に市販され、品質改善や嗜好性向上が期待されている。しかしながら、食品における深層水および深層水塩の効果に関する科学的根拠はこれまでまったく示されておらず、不明のままである。食品の調理・加工・製造過程での成分間の諸反応はすべて通常の水を媒体とした場で行われており、従来の食品化学の知見は、「通常の水」媒体下での成分間の反応に基づいて確立されたものである。一般に、食品において水分が60~95%を占めていることを考えれば、深層水およびその塩を使用して作られた食品においては、加工中に何らかの食品成分間の反応が生じ、品質に影響を及ぼすことが考えられる。以上のことから、本研究では、深層水およびその塩の特性に関して基礎的知見を得るために行うものである。

2. 研究方法

2.1 試料水および塩

水試料媒体は Table 1 に示す海洋深層水（以下、深層水）、表層水、脱塩深層水、食塩水および超純水とした。深層水塩は室戸海洋深層水から製造された塩を赤穂化成（株）より入手した。

2.2 寒天ゲルのレオロジー特性

使用した機器および測定条件は次のとおりである。装置：レオメーター NRM-2002J（不動工業 KK）、感度：200 g、試料台スピード：2 cm/min。Fig. 1 のような解析により、ゲルの硬さとゲル強度として表した。各試料水および成分因子のすべての組み合わせについて各試料を3回繰り返して、統計的解析を行った。

2.3 アスコルビン酸（V. C）の安定性

60 mM アスコルビン酸溶液を 37℃で8日間貯蔵し、経時的にアスコルビン酸の残存量の変化を追跡した。HPLC による分析条件として、カラムは Wakosil C18 (4.6 φ x 150 mm)、溶離液は 0.2%メタリン酸、検出波長は 250 nm であった。

2.4 ストレッカー分解に基づく加熱香気成分の分析

アミノ酸としてグリシン、糖としてグルコース、スクロース、フルクトースについて検討した。各被検水媒体でそれぞれ 0.5 M の溶液を調製した。アミノ酸および糖溶液をそれぞれ 0.5 ml ずつ褐色バイアル瓶に採取し、ブロックヒーターにて 4~12 時間、105°C で加熱した。固相マイクロ抽出 (Solid phase microextraction: SPME) 法により PDMS (Polydimethylsiloxane) ファイバーを用いてヘッドスペースガス中の加熱香気成分を 40°C、30 分で抽出した。加熱香気の実験には GC および GC-MS を使用した。分析カラムはいずれも DB-Wax (0.25 mm i.d. x 60 m, 0.25 μ m) で、カラム温度は 70°C (2 min) ~200°C (3°C/min) とした。

2.5 食酢の香り立ち分析

食酢として、市販の米酢、穀物酢、醸造酢、リンゴ酢を使用した。各食酢を各水媒体で 2% に希釈した。セプタム付き褐色バイアル瓶に試料液を 2 ml と内標準として 0.004% メチルイソ酪酸を入れ、30°C で 10 分間インキュベーションした後、SPME 法により PDMS ファイバーを用いてヘッドスペースガスを 30°C、40 分間抽出した。GC により酢酸ピークの定量分析を行った。深層水塩の影響についても検討した。

2.6 ニトロソジメチルアミン (NDMA) の分析

各試料水を用いて調製した 25 mM 亜硝酸ナトリウム溶液 (pH 3.6) と 25 mM ジメチルアミン溶液 (pH 3.6) をそれぞれ 0.5 ml、Tween 20 0.1 ml、ユズ精油 0.01 ml を褐色バイアル瓶中で混合した。反応終了後 (37°C、24 時間)、反応液をメンブレンフィルター (0.22 μ m) でろ過したあと HPLC により分析した。分析カラムは Wakosil 5C18 (ϕ 4.6 x 250 mm)、移動相は 5%メタノール、測定波長は 220 nm とした。

3. 研究結果および考察

3.1 寒天ゲルのレオロジー特性¹⁾

寒天は食品原料としてきわめて重要であり、羊羹、ゼリー、和菓子、アイスクリーム、プディング、加工肉製品の食品素材として、あるいは安定剤として食品工業で広く利用されている。全体的な傾向として、超純水でもっともゲル硬度および強度が高く、次に、食塩水、脱塩水、深層水、表層水の順に低くなった。深層水の特性を明確にするために、表層水および食塩水の比較を行った。まず、表層水との比較を Fig. 1 に示した。グルコースゲルでは寒天濃度が 0.5% および 1% では両者に硬度と強度で有意な差はみられなかった。しかし、1.5% では、グルコースが 20% と 30% の深層水ゲルが表層水ゲルよりも有意に高いことが示された。フルクトースでは、深層水と表層水で差が明瞭となり、0.5% 寒天ゲルからも差が生じた。フルクトースのいずれの濃度においても深層水ゲル特性が表層水ゲルを上回っていた。スクロースの場合は、グルコースと類似した挙動を示した。とくにスクロース 30% で深層水ゲルが強かった。一方、塩濃度を深層水と同じにした食塩

水との比較を行った。Fig. 2 に示すように、グルコースとスクロースでは食塩水の方が深層水よりも強いゲルとなった。食塩水をトリス緩衝液で深層水と同じ pH にしてもそれ程ゲル特性には変化がなかった。しかし、スクロースゲルでは、リン酸緩衝液を用いた場合、ゲル強度が増大した。このことからとくにスクロースゲルでは、深層水のリン酸がゲル強度の増加に関係していると考えられた。一方、フルクトースの場合は、pH の影響が大であった。これらの結果から、深層水ゲルのレオロジー特性は、pH とリン酸の関与が示唆されるが、糖の濃度と種類により異なることが明らかとなった。

3.2 アスコルビン酸の安定性

8日間のV.Cの残存量の変化をFig. 3に示した。8日後には蒸留水および脱塩水区で約10%の分解がみられたが、表層水および深層水区では2~3%の分解に止まり、海水中でV.Cが比較的安定であることが明らかとなった。深層水と表層水で差異がみられなかったことから、無機塩類の種類および濃度の違いはそれほど、V.Cの分解に影響がないと考えられた。

3.3 ストレッカー分解に基づく加熱香気成分の分析

アミノカルボニル反応の副反応であるストレッカー分解反応は、加熱香気的主要成分であるアルデヒド類やピラジン類を生成する。食品化学においてはもっとも重要な反応の一つである。Fig. 4に各水媒体下でのグリシンとグルコース、スクロースおよびフルクトースとの反応後生じたピークのうち、同定された6個の化合物(P-I~P-VI)の定量結果を示す。各化合物ごとにプロットし、プロット間を直線で結んだ。上図では主にP-Iのフォルムアルデヒド生成量の各溶媒での違いを示す。いずれの糖においても深層水媒体下で他の媒体下よりも約1.4倍高かった。また、下の図では、Y軸の尺度を拡大し、P-II~P-VIの少量成分の変化に対応させた。これらの化合物においても、P-IIのアセトアルデヒドおよびP-VIのフランカルボキシアルデヒドを除いて、深層水で他の媒体に比べてより多く生成された。アミノカルボニル反応、なかんずくストレッカー分解反応において、金属塩が影響を及ぼすことが知られている。深層水では表層水に比べて、Mn、Cu濃度がそれぞれ約1/8、1/2であり、Cdが約3倍である²⁾。このような塩濃度の相違がストレッカー分解を左右する要因の一つと考えられる。本ストレッカー分解反応においても深層水の食品加工への好ましい効果が期待された。

3.4 食酢の香り立ち

食酢は、料理には欠かせないもので、世界の人々に賞用されてきた。食酢の酸味は唾液や胃液の分泌を促し、食欲を増進させ消化吸収を助けたり、魚の臭みを消すなど様々な効果をもっている。本研究では食酢の香り立ちに及ぼす各種水媒体の影響を調べた。香り立ちの研究を進める場合、ヘッドスペースガス(HSG)分析が必須である。従来のHSG分析では定量性に問題がある。そこで、新規なHSG分析法のSPME法を導入し、あらかじめ基礎的分析法の検討を行った後、本実験に適用した。結果をFig. 5に示す。香り

立ちの指標として酢酸の揮発性を検討した。米酢、穀物酢、リンゴ酢、醸造酢いずれの場合も、超純水でもっとも酢酸の揮発性が高かった。そして脱塩水、表層水の順に揮発性が抑制された。いずれの媒体においてももっとも揮発性の抑制がみられたのは深層水であった。また、深層水塩と精製塩との酢酸の揮発性に及ぼす影響を調べその結果を Fig. 6 に示す。Fig. 5 と同様の結果が得られた。すなわち、米酢、穀物酢ではいずれの濃度においても精製塩よりも深層水塩を用いた試料溶液中で酢酸の揮発性が抑制された。リンゴ酢と醸造酢では3.5%食塩濃度を除いて、大差は認められなかった。

酢酸の揮発性が抑制されるという現象は、水素結合が塩の存在で破壊されるという一般的な解釈では説明することができない。おそらく、酢酸分子がとくに海水中に多い Ca や Mg のような多価金属イオンと会合することによって酢酸の揮発性が抑制されたものと考えられる。深層水を使用することによって酢酸の香り立ちが抑制されるということは、実用面からいえば、シャープな酢酸の刺激臭が抑えられ、マイルドな食酢のフレーバーを与え、食品(食物)中であって好ましい結果となるものと考えられる。

3.5 NDMA 生成抑制効果

発ガン性物質の NDMA は肉類、加工肉類一般に含まれるジメチルアミンと野菜や唾液中に含まれる亜硝酸との反応により生成される。すなわち、健全な食生活の中で NDMA は生成される可能性がある。したがってこの生成反応を抑制する食品成分が明らかになれば、食生活の改善の指針ともなる。筆者はすでにカンキツ精油にこの反応を抑制する効果があることを報告した³⁾。Fig. 7 に示すように、深層水、表層水、食塩水では超純水のコントロールと比較し、表層水および脱塩水中では NDMA の生成が促進された。これはおそらく海水中の種々の金属塩が反応系に関与しているのではないかと推測される。次に、この NDMA 反応系にユズ精油が存在すると超純水媒体下で約 80% の NDMA 生成が抑制されることが筆者らにより報告されている^{3,4)}。そこでユズ精油共存下における反応について検討し、その結果を Fig. 8 に示す。図において、[超純水+精油]に対して、とくに深層水と表層水ではさらに NDMA の生成が抑制された。脱塩水の場合は、逆に生成抑制効率が低下していた。これらの結果から、海水にユズ精油が入ることにより、NDMA 生成がさらに抑制されることが明らかとなった。この原因としては、塩化ナトリウムおよび他の金属塩がこの反応系の抑制ファクターになることが示唆された。

4. 今後の課題

寒天ゲルの研究において、糖の種類および濃度の違いによって深層水の効果に差異があることが明らかとなった。とくにフルクトースでは、他の糖類すなわちグルコースおよびスクロースと比べて、媒体の種類によりレオロジー特性の差が顕著に表れた。この原因として糖の吸水性および水溶液中での糖の構造変化などが考えられる。今後、フルクトースに焦点をあてて追究すれば、さらに詳細に寒天ゲルにおける深層水の特性がさらに明確に

なると考えられる。

ストレッカー分解に基づく加熱香気の生成に関する研究では、グルコース、フルクトース、スクロースの3種類の糖類に対してアミノ酸としてグリシンについて検討した。その結果、深層水で加熱香氣成分がより多く生成されることが明らかとなった。今後は、グリシン以外のアミノ酸について検討を加えれば、さらに深層水の特性解明が可能であろう。

食酢の香り立ちの実験では、深層水に酢酸の揮発性抑制効果が見出された。しかしながら、揮発性は水素結合と密接な関連性があることが通説である。しかるに深層水および表層水のような無機塩類を多く含む海水で、むしろ揮発性が抑制されたという実験結果について、その原因については今回不明のままである。深層水における酢酸の揮発性の低下との関係の追究が今後の課題として残された。

発ガン性物質のニトロソジメチルアミン (NDMA) の生成反応において、深層水を含めたいずれの媒体においても、生成促進が観察された。しかしながら、ユズ精油との共存下では、この反応が強く抑制されることが明らかとなった。本反応系における金属塩および栄養塩類の関与について検討していくことにより、深層水のまた新たな特性が明らかになると思われる。

本研究で、揮発性成分の分析で固相マイクロ抽出 (SPME) 法が有効であることが示唆された。今後の研究では、SPME 法による分析法を個々の対象について確立することが必要である。そのことによって、本研究の主眼の一つである加熱香氣および香り立ちの研究がさらに前進することになると考えられる。また、発ガン性物質の NDMA 生成反応系への影響は、さらに食品を反応ベースにして展開することを考えている。

最後に、ソルト・サイエンス研究財団の平成12年度研究助成により、研究を格段に進展させることができた。ここに貴財団に対して深甚なる謝意を表します。

5. 文献

- 1) 沢村正義・Anas Khairul Fazian・受田浩之：海洋深層水を用いた寒天ゲルのレオロジー特性，日本食品科学工学会第47回大会（東京）講演（2000）。
- 2) 久武陸夫他：食の科学，8，32（1999）。
- 3) Sawamura, M., et al. *J. Agric. Food Chem.*, 47, 4868（1999）。
- 4) Sawamura, M. *Aroma Research*, 1, 14（2000）。

Table 1. Water media

Sample water (Abbreviation)	Characteristic
Deep seawater (DSW)	Water pumped up from the depth of 344 m at the Kochi Prefectural Deep Seawater Institute pH 7.8-8.0, 3.5%
Surface seawater (SSW)	Water taken up from the depth of 0.5 m at the Kochi Prefectural Deep Seawater Institute pH 8.3-8.9, 3.5%
Desalted water (DDS)	Desalted deep seawater through ultra filtration pH 7.0, 200-350 $\mu\text{s}/\text{cm}$
Saline (SAL)	3.5% (w/w) sodium chloride
Water (MQW)	Milli-Q water (Millipore)

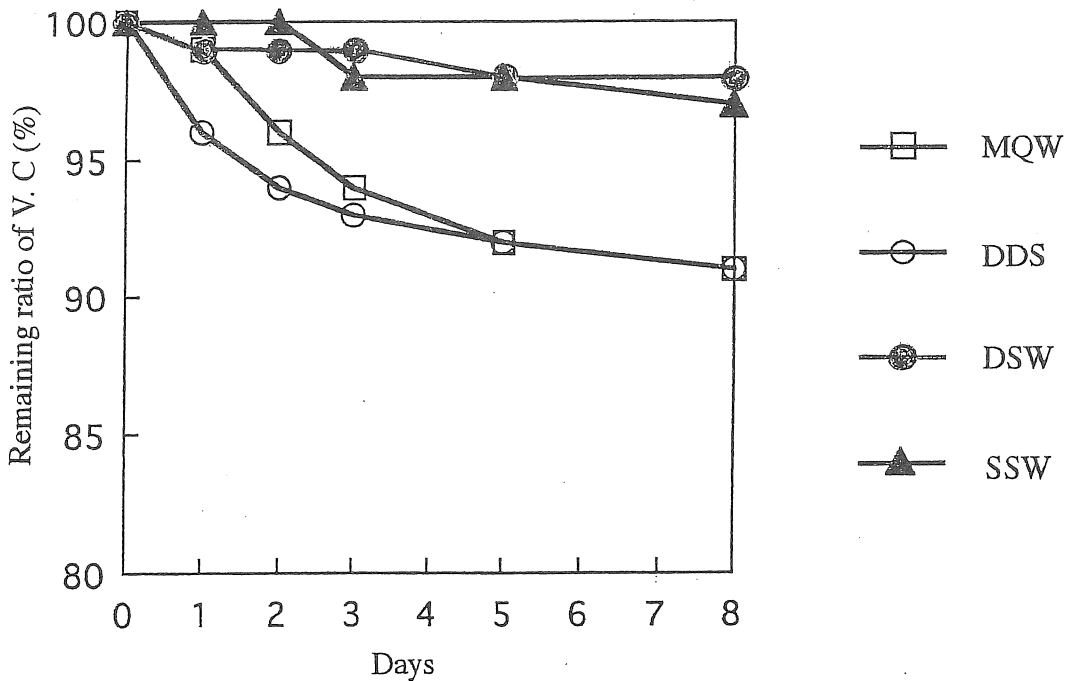


Fig. 3 Stability of V. C in various water media

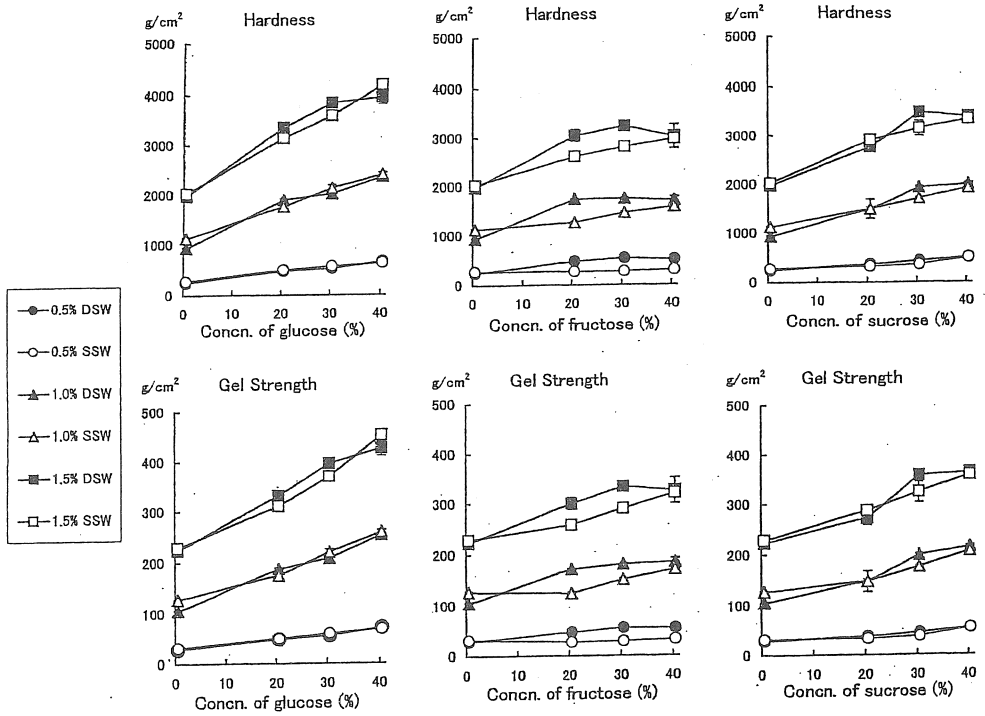


Fig. 1 Effects of deep and surface seawaters on agar gel properties

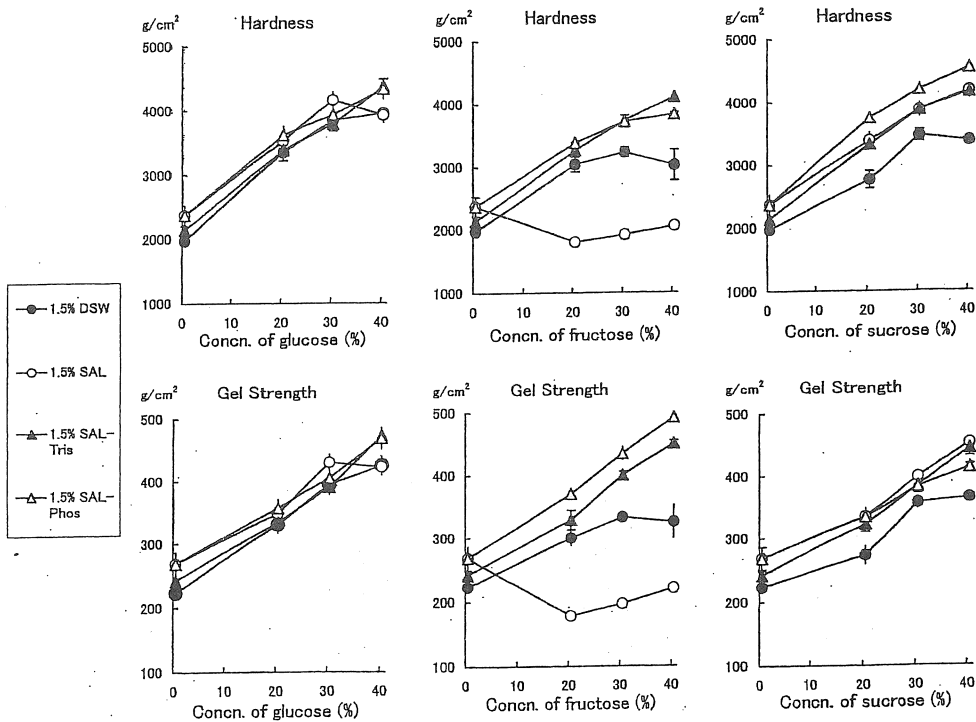


Fig. 2 Effects of pH and phosphate on agar gel properties of saline

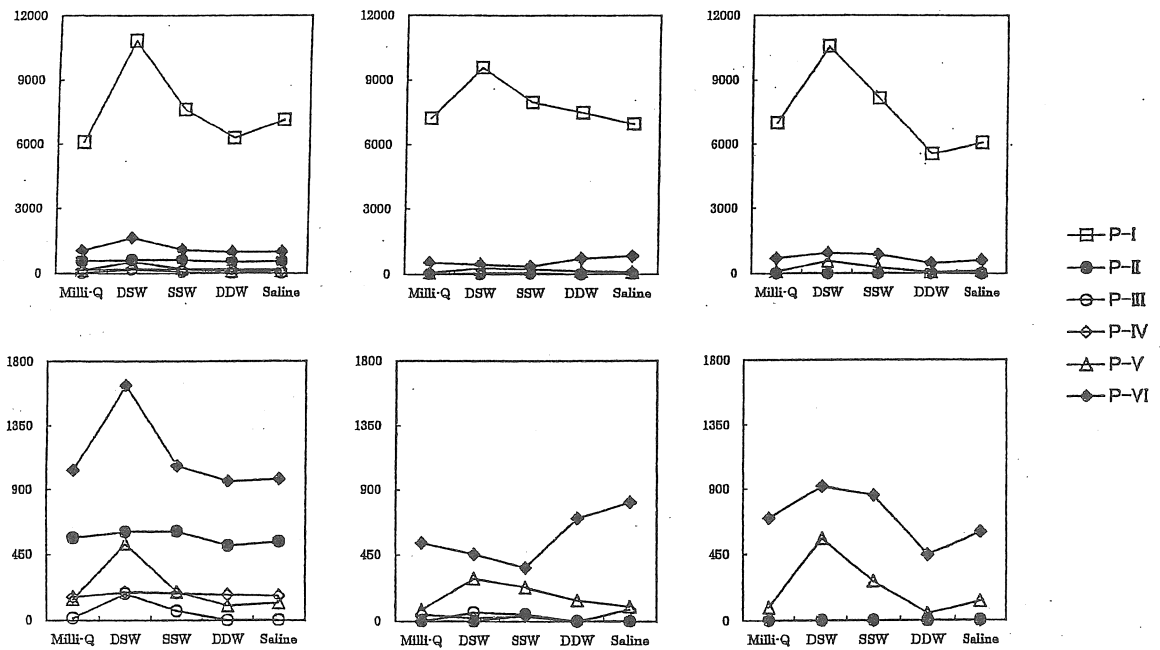


Fig. 4. The differences in quantity of reaction products of glycine and sugars
 P-I: Formaldehyde, P-II: Acetaldehyde, P-III: Pyrazine, P-IV: 2-Methylpyrazine,
 P-V: 1-Hydroxy-2-propanone, P-VI: Furancarboxyaldehyde.

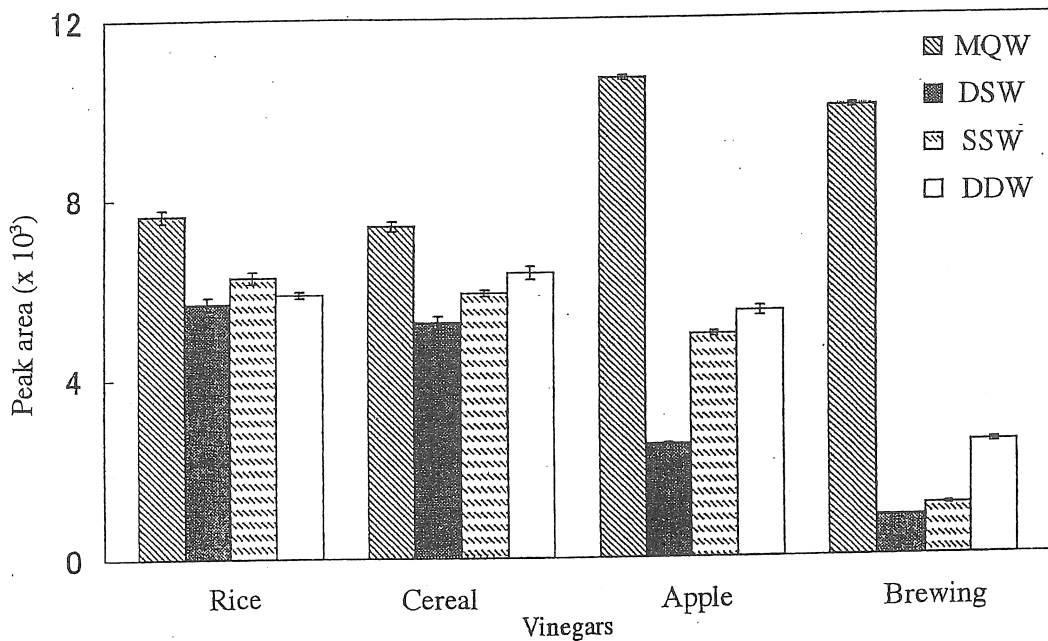


Fig. 5 Effects of water media on the volatility of vinegars

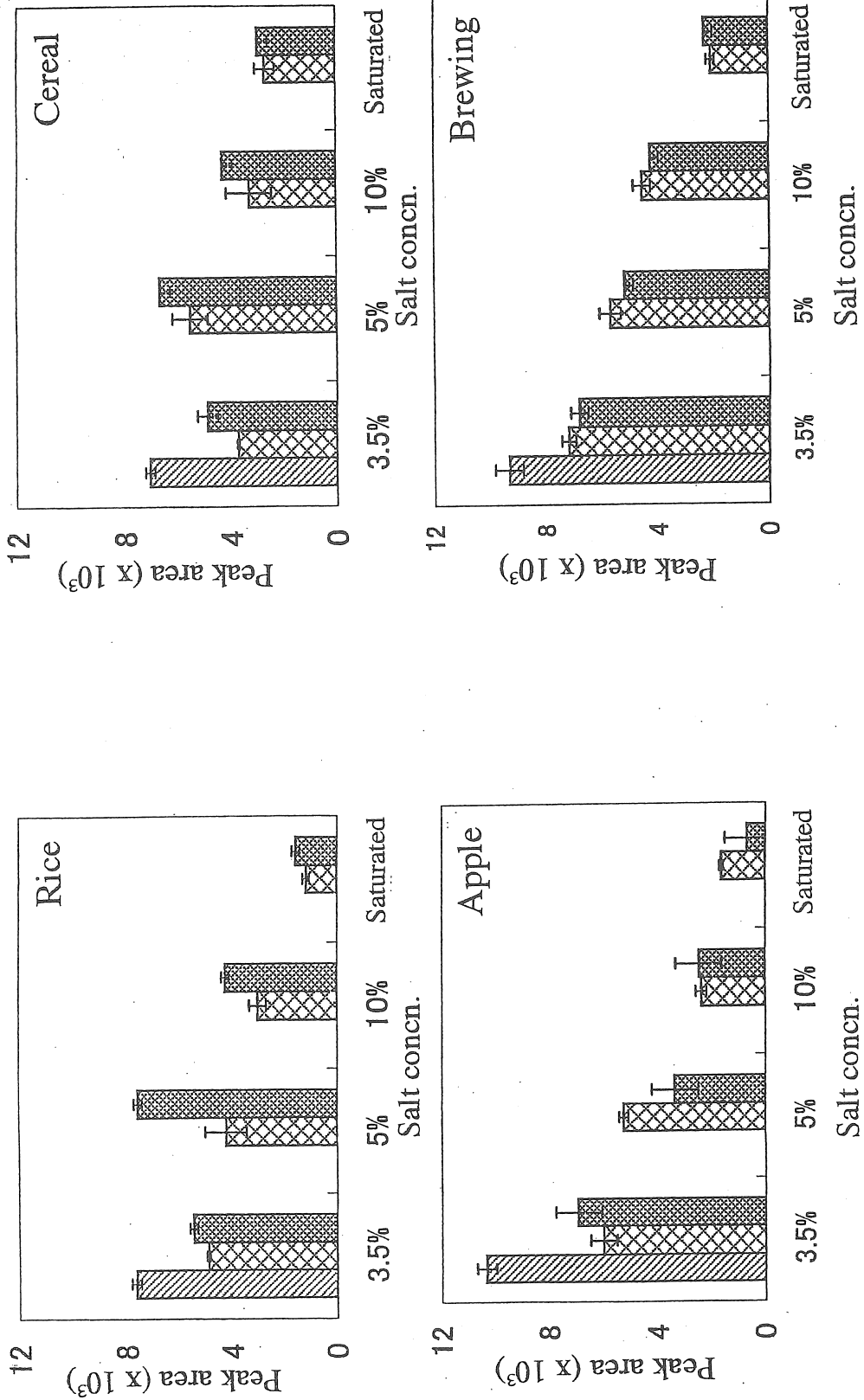


Fig. 6 Effects of salts on the volatility of vinegars

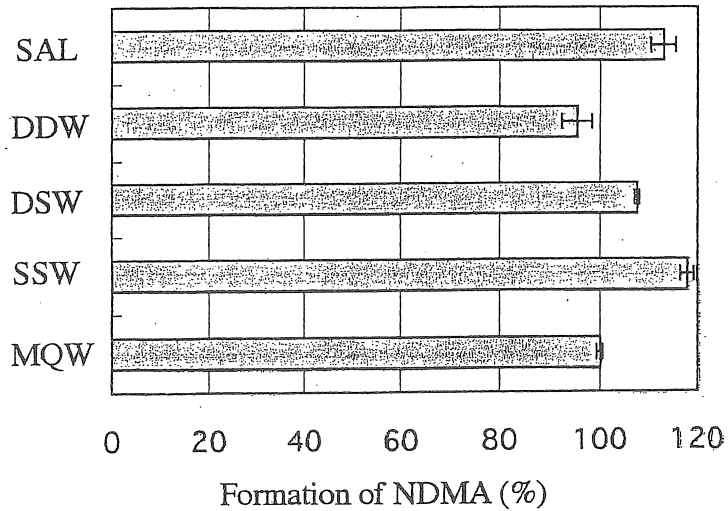


Fig. 7 Effects of water media on the formation of nitrosodimethylamine

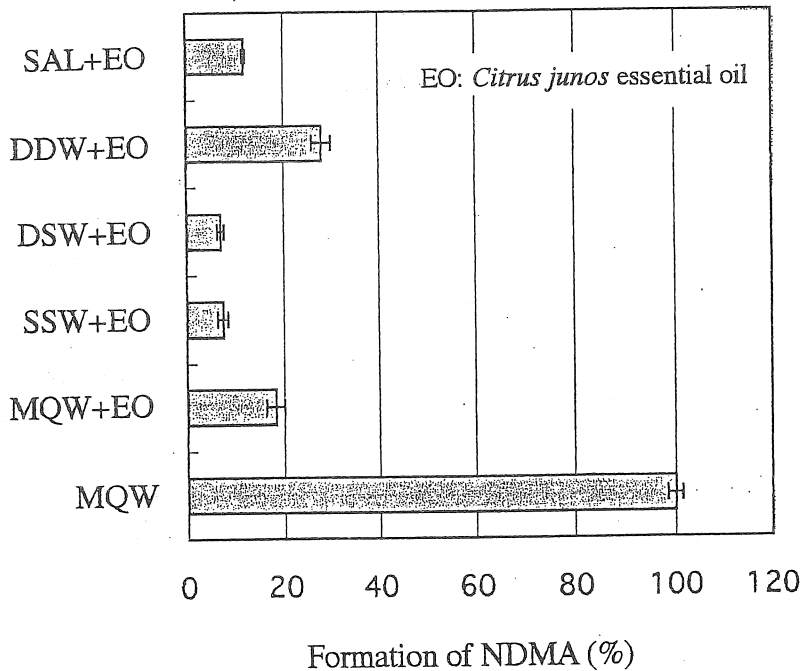


Fig. 8 Effects of water media on the formation of nitrosodimethylamine

Effects of Deep Seawater and Its Salt on Food Quality in Food Processing

Masayoshi Sawamura and Hiroyuki Ukeda

Department of Bioresources Science, Faculty of Agriculture, Kochi University

Summary

Recently, deep seawater (DSW) has been popular in the preparation of various foods, being said to improve food quality and taste. However, scientific studies of the effects of DSW and its salt are very few at the present time. The current body of accepted knowledge of fundamental reactions among food constituents has been established using ordinary water. The question here is whether some other interaction which would affect food quality takes place when DSW is used as the medium for food processing. This study aims to elucidate the characteristics of DSP and its salt.

Sample water media were DSW, surface seawater (SSW), DSW desalted by means of ultra filtration (DDS), 3.5% (w/w) saline (SAL) and Milli-Q water (MQW). Vitamin C was observed to be more stable in DSW and SSW than in the other salt free waters. Browning based on amino-carbonyl reaction proceeded more strongly in seawater. This may have been the result of buffering action of the seawater.

Agar is widely used as an important ingredient in food industries. In the present experiment hardness and strength of agar gels constructed by the following ingredients were examined: 0-1.5% agar and 0-40% of glucose, fructose and sucrose. The physical properties of DSW agar gels, on the whole, inclined to be superior to those of others. The hardness and strength of DSW gel reached maximum at 30% sugar content. It was suggested that factors such as pH and phosphate content were causative factors in the enhanced property of DSW gels, as compared with SAL gels.

The effects of DSW and its salt on the volatility of vinegars were examined by headspace analysis of acetic acid using a solid microextraction method. The volatility of acetic acid in vinegars was the highest in MQW, decreasing in the order of DDS, SSW and DSW. The volatility of acetic acid in vinegars was also more suppressed in the presence of the salt from DSW than in the refined salt.

Nitrosodimethylamine (NDMA) is a strong carcinogen. The effects of water media on the reaction forming NDMA were examined. The reaction to NDMA was accelerated under all the waters used in this experiment. It was, however, substantially inhibited by a small addition of *Citrus junos* essential oil, where the NDMA inhibition ratio reached 90% in DSW and SSW.