

報 文

## ブロッコリの諸成分変化に及ぼすブランチングと マイクロ波加熱の影響

町田元氣<sup>1</sup>, 折笠貴寛<sup>2</sup>, 今泉鉄平<sup>3</sup>, 田川彰男<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>千葉大学大学院園芸学研究科

<sup>2</sup>岩手大学農学部

<sup>3</sup>九州大学大学院生物資源環境科学府

Blanching and the Effect of Microwaving on Constituent Changes in Broccoli

Genki Machida<sup>1</sup>, Takahiro Oriyasa<sup>2</sup>, Teppei Imaizumi<sup>3</sup> and Akio Tagawa<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Graduate school of Horticulture, Chiba University, 648 Matsudo, Matsudo, Chiba 271-8510

<sup>2</sup>Department of Agriculture, Iwate University, 3-18-8 Ueda, Morioka, Iwate 020-8550

<sup>3</sup>Graduate School of Bioresource and Bioenvironmental Science, Kyusyu University,  
6-10-1 Higashi, Fukuoka, Fukuoka 812-8581

Both the leaching of potassium and chlorophyll from broccoli and changes in color were examined during soaking in hot water at four temperatures ranging from 70°C to 100°C. To describe the leaching of potassium quantitatively, the measured data were fitted to the sphere diffusion model using a non-linear least squares method. Changes in color and chlorophyll based on the measured data were determined quantitatively by the zero-order and the first-order reaction, respectively. Therefore, the measured results were in approximate agreement with the calculated results. The applicability of microwaving for blanching broccoli was examined. Changes in enzyme (peroxidase) activity, weight, ascorbic acid and color were compared between two blanching methods (microwave radiation and immersion in boiling water). The time required for enzyme inactivation was 50s in microwave blanching and 90s in boiling water blanching. Weight loss increased with microwave blanching compared with boiling water blanching, whereas drip and ascorbic acid loss increased in boiling water blanching compared with microwave blanching. Chroma of broccoli showed little difference between microwave blanching and boiling water blanching. These results suggested that microwaving is useful for the blanching of broccoli.

(Received Dec. 16, 2013; Accepted Mar. 17, 2014)

**Keywords** : broccoli, blanching, microwave, hot water soaking, reaction rate

**キーワード** : ブロッコリ, ブランチング, マイクロ波, 熱湯浸漬, 反応式

近年、冷凍野菜が多く流通している。冷凍品は予め非可食部が除去され、規格化されていて効率的であるため、外食産業での利用も増加しており、今後さらに需要の増加が見込まれている。青果物に冷凍などの加工を施す際には、加工中あるいは加工後の食感や外観色の変化などの官能評価や嗜好性の低下を引き起こす主原因となる微生物や各種酵素活性を失活させるためブランチングが行われる<sup>1)~3)</sup>。従来、ブランチングは野菜を熱湯に浸漬する方法により行われてきたが、この方法では水溶性栄養成分の浸漬液中への溶出、野菜の軟化などの問題<sup>4)</sup>が生じる。野菜は通常、調理段階で軟化させる必要があるが、調理段階での軟化の程度は嗜好に影響される部分が大きいため、加工段階で軟化を抑制することで幅広い嗜好に合わせる事ができる加

工品の製造が可能になると考えられる。そのため、これらは色彩やテクスチャの変化とともに加工品の品質に影響を及ぼす重要な要因である。また、栄養成分溶出以外に排水汚染等の問題もあり、熱湯浸漬法に代わるブランチング法の検討<sup>5)</sup>が行われてきた。

ブロッコリはカリウム、ビタミン、鉄分などの栄養素を豊富に含み、生鮮品としてだけでなく、冷凍品としての需要も増加している。近年では、含有成分のステフォラファンに癌予防の効果が有る<sup>6)7)</sup>とされ、積極的な摂食が推奨されている野菜の一つである。その他、ブロッコリの花蕾は鮮やかな緑色を示すことから、料理の添え物としての需要も備えている。しかし、ブロッコリの熱湯浸漬法によるブランチングは、上述のような問題を生じる。そのため、

<sup>1</sup>〒271-8510 千葉県松戸市松戸 648, <sup>2</sup>〒020-8550 岩手県盛岡市上田 3-18-8, <sup>3</sup>〒812-8581 福岡県福岡市東区箱崎 6-10-1

\*連絡先 (Corresponding author), tagawa@faculty.chiba-u.jp

ブロッコリの熱湯浸漬ブランチングにおけるカリウムやビタミン等水溶性成分の溶出状況が定量的に把握できれば、効率的なブランチング条件の把握、方法の開発に有用となる。Carla ら<sup>8)</sup>はブロッコリジュースの加熱過程におけるクロロフィルや色の損失を調査し、反応速度論的解析を行っている。また、Elsa ら<sup>9)</sup>はブロッコリの熱湯浸漬ブランチングにおける酵素活性、フェノール類含有量、テクスチャ、官能検査による色彩およびテクスチャについて調査している。しかし、ブロッコリの熱湯浸漬過程における栄養成分の溶出については双方とも言及しておらず、他にも報告例は見当たらない。さらに、ブロッコリを熱湯浸漬した際の色の損失やクロロフィルの損失についての解析例も見当たらない。

本研究の目的の一つは、熱湯浸漬過程におけるブロッコリの水溶性成分の溶出状況および色彩の変化を定量的に把握することである。そのため、水溶性成分の一つであるカリウムとブロッコリの色彩に關与する色素の一つであるクロロフィルの含有量、および色彩における経時変化を数段階の浸漬温度条件下で詳細に測定し、その結果を基に速度論的な解析を試みた。この結果をふまえ、栄養成分の溶出、色彩変化の観点から熱湯浸漬処理条件の決定を行った。

一方で熱湯浸漬ブランチングに代わるブランチング方法として、マイクロ波を用いた方法の研究<sup>5)</sup>が行われている。マイクロ波加熱では短時間処理、栄養成分の溶出の抑制や排水汚染の防止などの効果<sup>10)11)</sup>が期待できる。そこで本研究の二つ目の目的は、ブロッコリのブランチングにマイクロ波の適用を試み、品質面からその可能性、有用性を示し最適加熱条件を見出すことである。そのため、加熱処理時間および加熱後と凍結・解凍後における水溶性成分の損失、色彩変化について熱湯浸漬法との比較を行った。

これらのことから、ブロッコリの熱湯浸漬過程における色彩変化を含めた諸成分変化を定量的に把握することができ、また、ブロッコリへのマイクロ波加熱適用の可能性および熱湯浸漬法に対する優位性、および適切な加熱条件の提案ができたので報告する。

## 実験方法

### 1. 供試材料

ブロッコリの熱湯浸漬過程における諸成分変化およびマイクロ波加熱の適用について2つの実験を行った。供試したブロッコリは卸売業者から入手した。収穫後2~3日経過したブロッコリを供試した。供試する際、市販のカット冷凍ブロッコリの大きさを考慮し、花蕾を約10gの子房に切り分け、一口大の大きさに成形した(以下、試料)。

### 2. 実験1：熱湯浸漬過程における諸成分変化

#### (1) 浸漬条件

浸漬温度は、70, 80, 90, および100℃の4段階に設定した。試料投入時に水温の低下が生じないように試料に対して

十分な量の約18Lの水道水をウォーターバスに入れ、デジタル温度調節器(TC-1000, アズワン(株))およびパイプヒータ(AWA1510, 八光電機製作所(株))により構成された温度制御ユニットにより各設定温度で±0.5℃以内に保った。試料各3個をこの中に5, 10, 15, 20, 25, 30分間浸漬して、各時間ごとに以下の測定を行った。

#### (2) 測定項目

測定項目は試料が各設定温度に達する時間を調査するため、試料温度を測定し、さらにブロッコリの品質評価指標として重要であるカリウム含有量、色彩変化、ブロッコリの色彩変化に主に關与すると考えられるクロロフィル含有量の3項目の測定を行った。

##### i) 試料温度

各浸漬温度における試料中心温度をT型熱電対(素線径0.3mm)で測定した。

##### ii) カリウム含有量

カリウムの測定<sup>12)</sup>は今泉ら<sup>13)</sup>の方法に準じた。すなわち、試料に1%塩酸溶液100mlを加え、ミキサ(MJM-T760, 山善(株))により粉碎(30s)した後、ホモジナイザ(HG-200, アズワン(株))を用いて均質化(9000rpm, 60s)した。その後、振とう器(NR-30, タイテック(株))を用いて室温で1時間程度攪拌することによりカリウムを抽出した。このカリウムを含む溶液を1%塩酸溶液で適宜希釈した後、原子吸光光度計(AA-6800, 島津製作所(株))により吸光度を測定した。カリウム含有量は加熱処理前の試料(対照)に対する残存率で示した。

##### iii) 色彩変化

ブロッコリの花蕾の色彩を色彩色差計(CR-200b, ミノルタ(株))を用い、 $L^*a^*b^*$ 表色系により測定した。ブロッコリは花蕾の鮮やかな緑色が特徴的であり、緑色の損失はブロッコリの品質劣化要因の一つとされている<sup>14)</sup>。 $L^*a^*b^*$ 値の $L^*$ は明度、 $a^*$ 値は赤と緑、 $b^*$ 値は黄と青をそれぞれ示すが、本研究では、その中でもブロッコリの色彩に最も關与すると考えられる $a^*$ 値の熱湯浸漬過程における経時変化を測定した。

##### iv) クロロフィル含有量

クロロフィル含有量はHartmut<sup>15)</sup>の方法に準じて測定した。すなわち80%アセトンを用いて抽出したクロロフィル溶液の663.2nmと646.8nmの波長の80%アセトン溶液に対する吸光度を分光光度計にて測定し、全クロロフィル含有量は以下の式(1)を用いて算出<sup>15)</sup>した。

$$C=7.15A_{663.2}+18.71A_{646.8} \quad (1)$$

ここでCは全クロロフィル含有量(mg/g)、 $A_x$ は波長xnmにおける吸光度を示す。

### 3. 実験2：マイクロ波加熱の適用

#### (1) 加熱方法

マイクロ波加熱(以下、マイクロ波処理)では、ポリ塩

化ビニリデン製ラップフィルムで包装した試料3個を電子レンジ (MRO-DF6 日立アプライアンス(株)) 内に静置し、マイクロ波で加熱した (設定出力 500 W)。また、対照として 2L の熱湯に試料3個を浸漬する熱湯浸漬によるブランピング (以下、熱湯浸漬処理) を行った。加熱直後は試料温度が高温になっており、そのまま放置すると、色、フレーバー、ビタミン C の熱による破壊が著しいため、速やかに冷却を行う<sup>1)</sup> 必要がある。そのため、各処理後は直ちに氷水中で 10 分間冷却した後、直ちに凍結した。なお、マイクロ波処理した試料は冷却時には包装を除去して冷却した。各加熱時間決定の目安はパーオキシダーゼ活性残存率 1% 以下とした。

## (2) 凍結・解凍方法

冷却後の試料をフリーザーバックに入れ、 $-20^{\circ}\text{C}$  に設定したフリーザー (CS-DF25, TWINBIRD) 内に静置したエタノールが入った容器中にこのフリーザーバックを浸漬することにより凍結処理を行った。また、凍結試料を  $5^{\circ}\text{C}$  に設定したウォーターバス内に 90 分間静置することにより解凍処理を行った。

## (3) 測定項目

マイクロ波処理および熱湯浸漬処理中のパーオキシダーゼ活性および試料中心温度の経時変化を測定し、その結果からマイクロ波処理時間とブランピング時間を決定した。その後、ブランピングとマイクロ波処理後および凍結・解凍後における質量損失率、フリードリッップ率、アスコルビン酸含有量、色彩の 4 項目についての加熱処理前の試料 (対照) に対する変化を測定した。

### i) 試料中心温度

加熱時の試料中心温度をマイクロ波処理では光ファイバーセンサ (F2100-2M 安立(株))、熱湯浸漬処理では 2-(2)-i と同様に T 型熱電対でそれぞれ測定した。

### ii) パーオキシダーゼ (POD) 活性

野菜の品質劣化に関与する酵素としてはパーオキシダーゼ (以下 POD)、リパーゼ、リポオキシダーゼ等<sup>16)</sup> がある。これらの中で POD は最も耐熱性が強く、POD の不活性の程度が、処理効果の程度の指標として用いられる<sup>16)~18)</sup>。本研究では POD 活性残存率 1% 以下を処理完了時間の目安<sup>19)</sup> とした。POD 活性の測定は小倉ら<sup>20)</sup> の方法に準じて行った。

### iii) 質量損失率

ブランピングとマイクロ波処理後および凍結・解凍後の質量損失率および凍結・解凍の際に生じたフリードリッップ率を測定し、以下の式 (2)、(3) より質量損失率  $r_1$  (%), およびフリードリッップ率  $Fd$  (%) をそれぞれ算出した。

$$r_1 = \frac{W_0 - W_x}{W_0} \times 100 \quad (2)$$

$$Fd = \frac{W_b - W_f}{W_b} \times 100 \quad (3)$$

ここで、 $W_0$  は加熱前の試料質量 (g),  $W_x$  は処理後 ( $x=b$ ) および凍結・解凍後 ( $x=f$ ) の試料質量 (g),  $W_b$  は処理後の試料質量 (g),  $W_f$  は凍結・解凍後の試料質量 (g) をそれぞれ示す。なお、質量の測定時には試料表面の余剰水分を吸水紙 (キムタオル (ワイパー, 日本製紙クレシア(株))) にて除去した。

### iv) アスコルビン酸含有量

アスコルビン酸含有量の測定には、簡易型反射式光度計 (RQ フレックス 16, 955-1M, 関東化学(株)) を用いた。簡易型反射式光度計は LED により試験紙 (RQ フレックス専用) の反応ゾーンから反射された反射光をもとに濃度が測定される<sup>21)22)</sup> ようになっている装置である。生、処理後および凍結・解凍後試料のアスコルビン酸含有量を測定した。残存率は、加熱処理前の試料 (対照) の含有量に対する処理後および凍結・解凍後試料の含有量の割合とした。

### v) 色彩変化

ブロッコリの色彩は前述 3-(3)-iii と同様の方法により、生、処理後、凍結・解凍後および未処理試料について測定した。なお、生試料とは処理を一切せず、小房に切り分けただけの試料を指し、未処理試料とは加熱を行わずに凍結・解凍を行った試料を指す。ブロッコリでは色合いが品質に影響を及ぼす重要な要因であることから、色の鮮やかさ (色味の強さ) の一般的な指標とされている彩度  $C$  を以下の式 (4) より算出した。

$$C = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (4)$$

なお、測定は 1 試料につき 3 回行い、その算術平均を測定値とした。

## 実験結果および考察

### 1. 実験 1: 浸漬過程における諸成分変化

ブロッコリを  $70^{\circ}\text{C}$  ~  $100^{\circ}\text{C}$  の 4 段階の熱湯に浸漬した際の試料中心温度、カリウム含有量、色彩、クロロフィル含有量の変化の測定をした。図 1 に示した各浸漬温度における試料中心温度の経時変化はいずれの温度においても 120 秒程度で各設定温度に達し、その後、温度は一定に保たれた。

#### (1) カリウム含有量

図 2 に  $70^{\circ}\text{C}$  ~  $100^{\circ}\text{C}$  の 4 段階の温度条件において浸漬した際のカリウム残存率  $R_b$  の経時変化を示す。図より、いずれの温度でも加熱時間の経過に伴いカリウム残存率が低下し、カリウムが浸漬液中に溶出していることが推察される。浸漬過程におけるカリウムの溶出現象に関して、拡散理論により解析を行った報告<sup>5)12)</sup> がいくつか見られ、本研究においても同様に解析することを試みた。均質な材料を熱湯

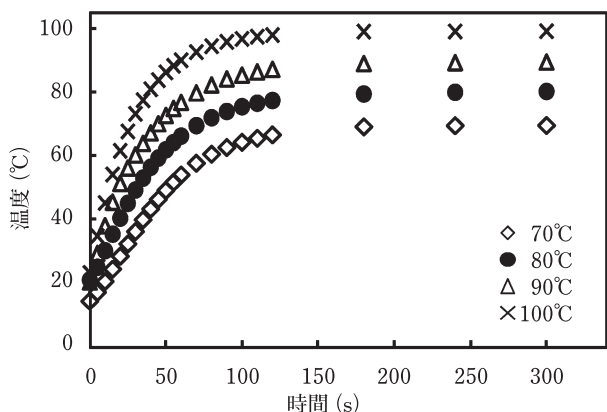


図 1 各浸漬温度における試料中心温度の経時変化

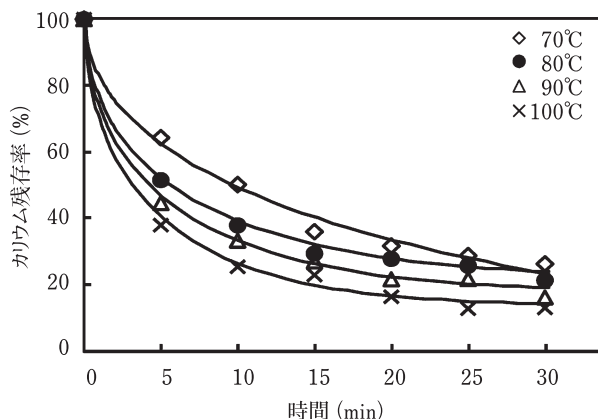


図 2 各浸漬温度におけるカリウム残存率

浸漬した場合，全方向に成分が拡散すると仮定し，また，ブロッコリを近似的に球形とみなして拡散方程式球モデルの適用を試みる．拡散方程式厳密解の球モデルは以下の式(5)で表される<sup>23)</sup>．

$$\frac{C-C_1}{C_0-C_1} = 1 + \frac{2a}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n\pi r}{a} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{a^2}\right) \quad (5)$$

試料全体におけるカリウムの拡散量は，式(5)を半径  $r$  に関して積分すると，

$$\frac{M-M_e}{M_0-M_e} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{a^2}\right) \quad (6)$$

ここで， $C$  は浸漬後における試料中カリウム含有量 (mg/100g)， $C_0$  は試料中のカリウム含有量の平衡値 (=0 mg/100g)， $C_1$  は浸漬前，すなわち  $t=0$  における試料中カリウム含有量 (mg/100g)， $a$  は試料半径 (m)， $D$  は拡散係数 ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )， $t$  は時間 (s)， $r$  は半径 (m) である．また， $M$  は  $t$  秒後における試料全体のカリウム含有量 (mg/100g)， $M_0$  は  $t=0$  における試料全体のカリウム含有量 (mg/100g)， $M_e$  は試料全体の平衡値 (mg/100g) をそれぞれ表す．測定結果を式(6)へ非線形最小二乗法により当てはめ，得られた結果を図2に示す．図2に示される実線は式(6)による計算値である．測定値と計算値は，いずれの温度においても  $R^2=0.99$  以上であり，式(6)の測定値に対する適合性は良好であった．なお，式(6)において， $\pi^2 \cdot D/a^2$  を  $K$  とおくと，パラメータ  $K$  と  $M_e$  の値が得られ，この  $K$  と  $a$  の値より各温度における拡散係数  $D$  が求められる．表1に各温度における拡散係数  $D$  を示す． $a$  の値は花蕾の半径で，平均は0.019 (m)であった．拡散係数  $D$  は浸漬温度が高いほど大きくなり，Arrhenius型の温度依存性を有することが予測される．

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad (7)$$

表 1 カリウム溶出に関する拡散係数  $D$  の計算値

浸漬温度 (°C)	拡散係数 ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
70	$1.14 \times 10^{-6}$
80	$3.61 \times 10^{-6}$
90	$4.42 \times 10^{-6}$
100	$5.35 \times 10^{-6}$

ここで， $D_0$  は係数 ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )， $\Delta E$  はみかけの活性化エネルギー ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )， $R$  は気体定数 ( $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )， $T$  は絶対温度 (K) をそれぞれ表す．図3に拡散係数  $D$  と  $T$  の関係を示す．図より表1に示した  $D$  値と式(7)による計算値は概ね一致し，このとき， $D_0$  は  $17.25 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ， $\Delta E$  の値は  $46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  あった．これより，浸漬過程におけるカリウム溶出時の拡散係数  $D$  は Arrhenius 型の温度依存性を有することが伺えた．

以上の結果より，ブロッコリの浸漬過程におけるカリウムの溶出現象は拡散方程式厳密解の球モデルにより説明され，熱湯浸漬過程でのカリウムの溶出状況予測の可能性が示唆された．

(2) 色彩変化およびクロロフィル含有量

一般にブロッコリを熱湯に浸漬すると鮮やかな緑色になることが知られている．この変色は  $L^*a^*b^*$  表色系の中でも赤-緑の色調を示す  $a^*$  の値が負で，その絶対値の増加によるものである．図4に70°C~100°Cの4段階の温度条件において浸漬した際の  $a^*$  値の経時変化を示す．図よりいずれの温度でも浸漬初期 (0~1分) において  $a^*$  が急激に減少しており，70°C，80°Cでは浸漬時間2分まで  $a^*$  値の減少が見られる．その後は浸漬時間の増加に伴い  $a^*$  値は増加した．Carlaら<sup>8)</sup>はブロッコリジュースの加熱過程において，試料の温度が設定温度に達したときを時間0とし， $a^*$  値の変化をゼロ次反応式へ当てはめ，その変化を解析している．試料中心温度は図1より，いずれの浸漬温度においても浸漬開始から2分で各設定温度に達している．そのため，本研究では2分以降において以下のゼロ次反応式(8)

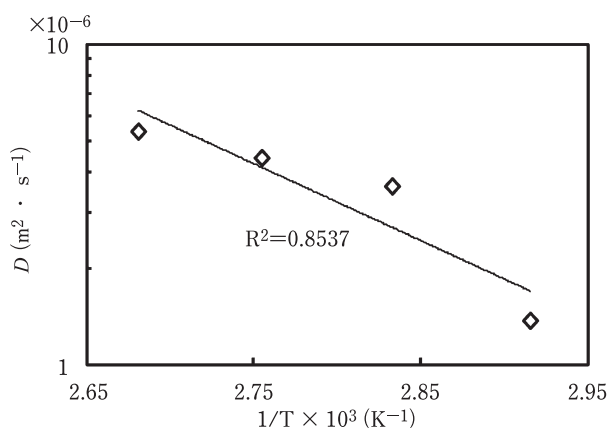
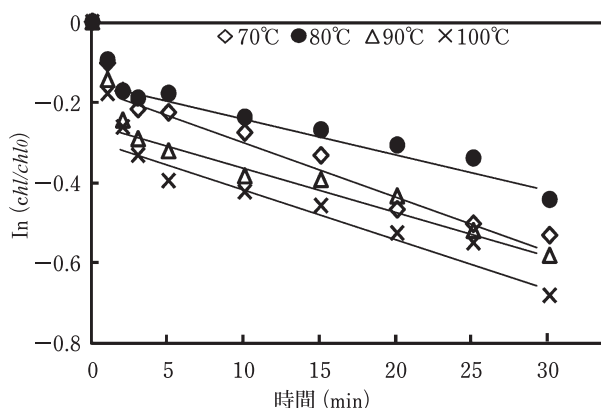
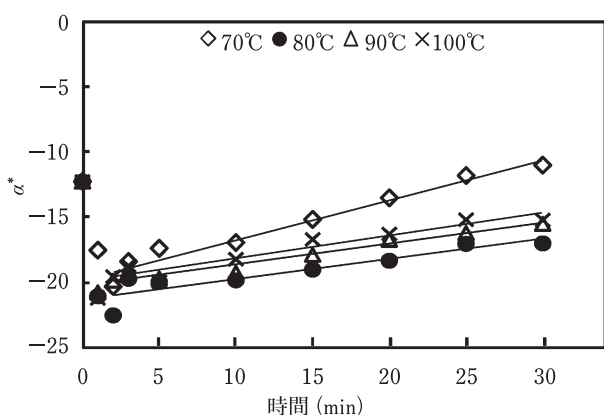
図3 カリウムの拡散係数  $D$  の Arrhenius プロット

図5 各浸漬温度におけるクロロフィル残存率の経時変化

図4 各浸漬温度における  $a^*$  値の経時変化

への当てはめを試みた。

$$a^* = a^*_0 - k_0 t \quad (8)$$

ここで、 $a^*_0$  は初期値、 $k_0$  はゼロ次反応速度定数 ( $\text{min}^{-1}$ )、 $t$  は加熱時間 (min) を示す。図4に示される実線は式(8)による計算結果で、いずれの温度においても  $R^2$  値はそれぞれ 0.81~0.97 であり、式(8)の測定値に対する適合性は概ね良好であった。ブロッコリの緑色は色素成分であるクロロフィルに由来し、 $a^*$  値の変化はクロロフィルの分解等の影響であると考えられる。そのため、図5に70~100°Cの4段階の温度条件において浸漬した際のクロロフィル残存率の経時変化の対数プロットを示す。図より、いずれの温度でも加熱時間の経過に伴い残存率が低下しており、特に0~2分で急激に残存率が減少している。0~2分の加熱初期では、図1から伺えるように設定温度に向けて緩やかに温度が上昇し、熱による分解に加えて、クロロフィラーゼによる酵素的分解作用<sup>24)</sup>が生じていると考えられる。一方、2分以降ではクロロフィル残存率は直線的に減少しているのが窺える。これは設定温度80°C以上では試料の温度が各設定温度に達し高温となったため、クロロフィラーゼ等の酵素が失活し、クロロフィルの減少が熱分解に依存

表2  $a^*$  値、クロロフィルの反応速度定数  $k_0$ 、 $k_1$ 

浸漬温度 (°C)	反応速度定数 $k_0$ ( $\text{min}^{-1}$ )	反応速度定数 $k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )
70	0.28	0.013
80	0.13	0.0089
90	0.16	0.011
100	0.17	0.012

したためであると考えられる。そこで本研究では、加熱時間2分以降におけるクロロフィル残存率の減少を以下の一次反応式(9)で解析することにした。

$$\ln\left(\frac{chl}{chl_0}\right) = -k_1 t \quad (9)$$

ここで、 $chl$  はクロロフィル含有量 ( $\mu\text{g/g}$ )、 $chl_0$  はクロロフィル含有量の初期値 ( $\mu\text{g/g}$ )、 $k_1$  は反応速度定数 ( $\text{min}^{-1}$ )、 $t$  は時間 (min) を示す。図5に示される実線は式(9)による計算値を表わす。測定値と計算値は、いずれの温度においても  $R^2=0.94\sim0.97$  であり、式(9)の測定値に対する適合性は良好であった。本研究で得られた反応速度定数  $k_0$ 、 $k_1$  の値を表2に示す。表より  $k_0$ 、 $k_1$  は浸漬温度が高いほど大きく、温度依存性を有しているため、それぞれ式(7)と同形の以下の式(10)への当てはめを行った。

$$k_i = A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (10)$$

ここで、 $k_i$  は反応速度定数 ( $\text{min}^{-1}$ )、 $A$  は頻度因子 ( $\text{min}^{-1}$ )、 $E$  はみかけの活性化エネルギー ( $\text{J/mol}$ )、 $R$  は気体定数 ( $\text{J/mol}\cdot\text{K}$ )、 $T$  は絶対温度 (K) を示す。図6にそれぞれ  $k_0$ 、 $k_1$  の Arrhenius プロットを示す。図中の◇および●はそれぞれ各温度における式(8)、(9)により得られた  $k_0$ 、 $k_1$  の値、実線および破線は式(10)による計算値である。図6では  $k_0$ 、 $k_1$  いずれも浸漬温度70°Cにおける値が直線から大きく外れている。クロロフィラーゼは70°C付近で活性化<sup>25)</sup>し70°Cでは失活されず、 $k_0$ 、 $k_1$  の値が大きくなったためであると考えられる。以上の結果より、クロロ

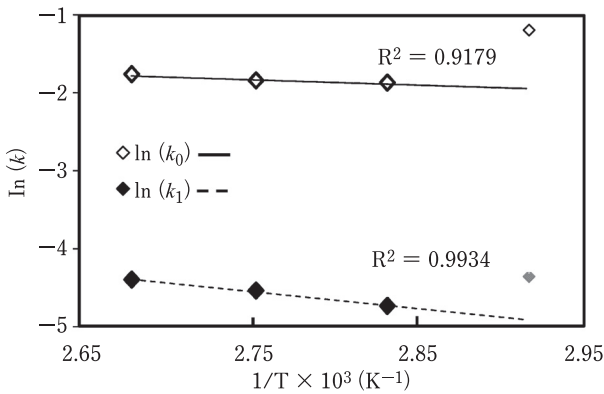


図 6 色彩およびクロロフィルの反応速度定数  $k_0$ ,  $k_1$  の Arrhenius プロット

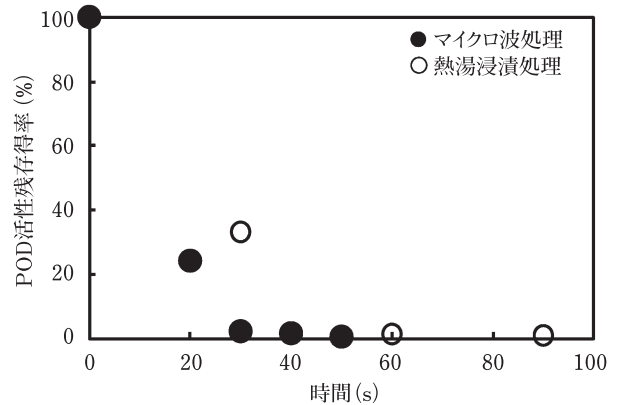


図 8 2つの加熱法の POD 活性残存率の経時変化

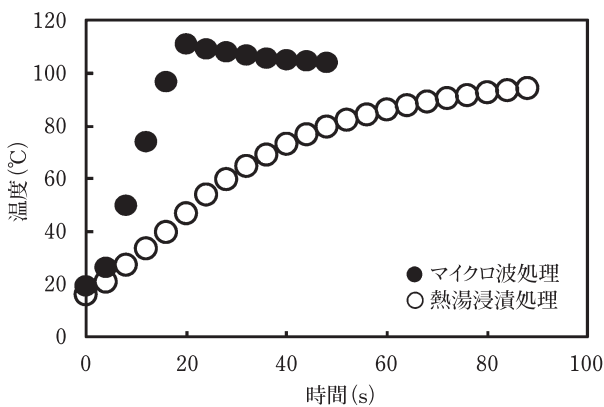


図 7 2つの加熱法の試料中心温度の経時変化

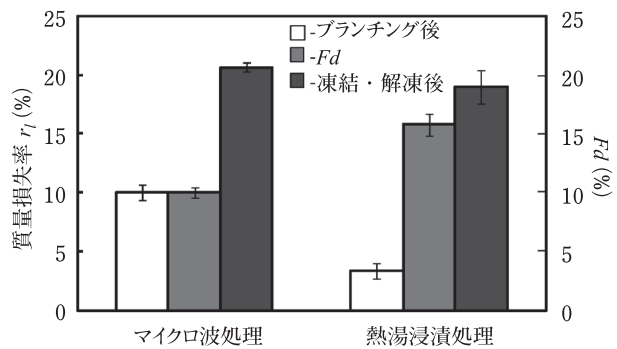


図 9 ブランチング処理後および凍結・解凍後の質量損失率および凍結・解凍の際に生じたフリードリップ率  
図中のバーは標準誤差を示す (n=12-15).

フィラーゼの失活開始温度は 70℃ 以上 80℃ 未満であることが推察され、80℃ 以上での加熱により酵素による黄化の抑制の可能性が示唆された。実験 2 では、これらの結果を踏まえ、最も成分損失が少なく、かつ色彩変化を抑制できると考えられる高温・短時間処理、すなわち 100℃ での熱湯浸漬処理を適用することとした。

### 2. 実験 2：マイクロ波加熱の適用

#### (1) 試料中心温度

図 7 にマイクロ波処理、熱湯浸漬処理中の試料中心温度の経時変化を示す。マイクロ波処理試料では加熱初期に急激に中心温度が上昇し、ほぼ 20 秒で 100℃ に達した。マイクロ波の特徴である内部加熱方式、被加熱物の選択的な加熱<sup>10)11)</sup>により効率的に加熱されたためであると考えられる。一方、熱湯浸漬処理では 100℃ に達するのに 90 秒以上を要した。

#### (2) POD 活性残存率

図 8 にマイクロ波処理、熱湯浸漬処理中の POD 活性残存率の経時変化を示す。マイクロ波処理では 50 秒、熱湯浸漬処理では 90 秒でそれぞれ POD 活性残存率が 1% 以下となることが確認された。前述のようにマイクロ波は急

速な加熱効果を有し、加熱過程で試料内部から表面へ放出された蒸気が包装内に保持され、試料表面部の加熱も促進されたため、POD 失活に要する時間が短縮されたと考えられる。以上のことから、これらの時間をそれぞれの加熱完了時間に決定した。

#### (3) 質量損失率

図 9 に加熱処理後および凍結・解凍後における質量損失率、解凍の際に生じたフリードリップ率 (Fd) を示す。なお、縦軸の左側に質量損失率の単位を、右側にフリードリップ率 (Fd) の単位を示す。加熱後の質量損失率はマイクロ波処理の方が熱湯浸漬処理よりも大きくなった。これはマイクロ波照射で試料内部の水分が表面に押し出され蒸発したためである。一方で、マイクロ波処理は、フリードリップの発生では熱湯浸漬処理と比べ大きく抑制された。フリードリップには、食品中の水に可溶性成分が含まれているため<sup>26)</sup>、損失を抑制することは冷凍品の栄養成分保持に重要である。凍結・解凍後の全体の質量損失はマイクロ波処理の方が僅かに大きくなった。マイクロ波処理による質量損失の多くは加熱処理過程での水分蒸発によるものであり、加工中の質量の損失は実用上の問題として製品歩留まりの低下を引き起こす。今後、質量損失を抑制する照射条

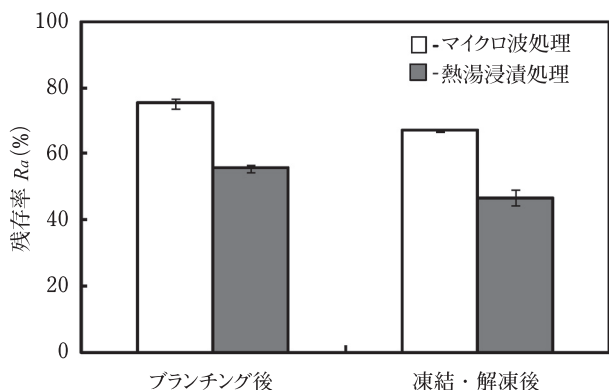


図 10 ブランチング処理後および凍結・解凍におけるアスコルビン酸残存率の比率

図中のバーは標準誤差を示す ( $n=4-6$ )。

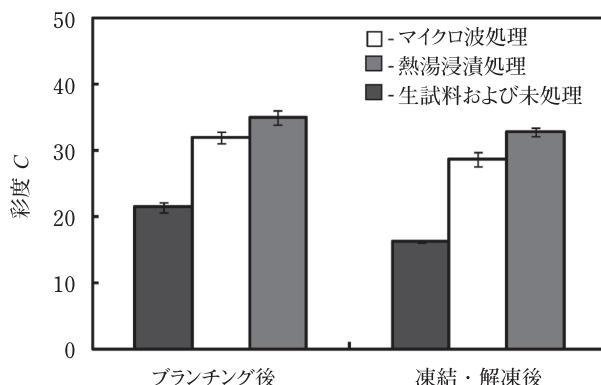


図 11 ブランチング処理後および凍結・解凍における彩度 C の比率

図中のバーは標準誤差を示す ( $n=6$ )。

件等の工夫が必要であり、マイクロ波加熱の際の質量損失の抑制は今後の課題の一つであると考えられる。これに対し熱湯浸漬処理での質量損失の多くは食感・品質に特に影響すると考えられるフリードリッブによるものである。これより、マイクロ波処理によりフリードリッブの発生を抑制でき、また、解凍時の成分損失を抑制できる可能性が示唆された。

#### (4) アスコルビン酸残存率

図 10 に加熱後および凍結・解凍後におけるアスコルビン酸残存率を示す。生試料のアスコルビン酸含有量  $116.7 \pm 3.6 \text{ mg}$  に対するマイクロ波処理および熱湯浸漬処理後のアスコルビン酸残存率はそれぞれ 75, 56% であり、マイクロ波処理は熱湯浸漬処理と比較して高い残存率を示した。これは、熱湯浸漬処理ではマイクロ波処理より加熱時間が長く、また、浸漬液中へのアスコルビン酸の溶出、または熱による分解が生じたと考えられる。凍結・解凍後のアスコルビン酸残存率はマイクロ波処理、熱湯浸漬処理でそれぞれ 67, 47% であった。凍結・解凍後におけるアスコルビン酸の損失は、フリードリッブの発生に起因していると考えられ、これは前述に示したフリードリッブの結果とも一致する。

#### (5) 色彩変化

図 11 に加熱処理後および凍結・解凍後における彩度を示す。各加熱処理後の彩度  $C$  は生試料で 21、マイクロ波処理で 32、熱湯浸漬処理で 34 であり、生試料と比較し加熱処理後に彩度が大きくなった。この時、 $a^*$  値の値が生試料では  $-12.8$  であったのに対し、マイクロ波処理後、熱湯浸漬処理後ではそれぞれ  $-22.5$ ,  $-20.5$  であったことから、加熱することで、クロロフィルがより鮮明な緑を示すクロロフィリンに変化した<sup>24)25)</sup>のではないかと考えられる。凍結・解凍後における彩度  $C$  は、未処理で 16、マイクロ波処理で 30、熱湯浸漬処理で 32、であり、加熱を行った試料はいずれも未処理と比較して彩度を保持した。これは、加熱

処理により酵素を失活させたことで凍結貯蔵後も彩度を保ったと考えられる。これらのことから、加熱処理は、色彩の点からの品質向上にも効果を示すことが確認された。また、加熱方法の違いによる、色彩に及ぼす影響は小さいことが確認された。

以上の結果、加熱方法の違いの色彩に及ぼす影響は小さいものの、加熱時間の短縮、凍結・解凍におけるフリードリッブ量の抑制、アスコルビン酸含有量の減少抑制に関して、マイクロ波処理の方が熱湯浸漬処理より有利であることがわかった。しかし、実際の工場においてマイクロ波処理を適用する場合、設備投資費用やランニングコスト等の費用も考慮に入れ、総合的に判断する必要があると考えられるため、今後、マイクロ波処理におけるエネルギー計算、設備投資費用等を含めて評価する必要があると考えられる。また、マイクロ波処理で懸念されるスケールアップした際の加熱むらについては、コンベア式の装置の利用などによって解消されるので、今後、実用レベルの際にはそのことに関する検討が必要である。

## 要 約

ブロッコリの熱湯浸漬過程において水溶性成分のカリウムおよびクロロフィル溶出現象、および色彩の変化を調査した。また、ブロッコリの加熱へマイクロ波を適用し、その有用性を調査した。その結果、以下の知見が得られた。

1) ブロッコリの熱湯浸漬過程において、カリウム溶出については拡散方程式解の球モデル、クロロフィル溶出については一次反応速度式で表すことができる。

2) 色彩の変化については、 $L^*a^*b^*$  表色系の  $a^*$  値の変化としてゼロ次反応速度式による解析が可能である。

3) マイクロ波処理は熱湯浸漬処理よりも POD の失活に要する時間が短く、マイクロ波により処理時間の短縮が可能である。

4) マイクロ波処理は熱湯浸漬ブランチングと比べ解凍

時のフリードリッパ発生を抑制する。

5) 2つの加熱法では彩度の増加が見られるが、解凍後には彩度の変化は見られない。

6) マイクロ波処理の方が熱湯浸漬処理よりアスコルビン酸の損失を抑制する。

これらのことから、ブロッコリの加熱処理へのマイクロ波の適用は有用であることが示唆されたが、品質の評価においては更なる調査を行うことが必要である。

本研究を遂行するにあたり株式会社ベジテックに試料であるブロッコリを提供していただいた。記して謝意を表す。

## 文 献

- 1) 江口浩平, 冷凍食品の製造方法, 「冷凍食品と食品衛生」, 改訂三版, 天野慶之, 河端俊治編, (新思潮社, 東京), pp. 73-95 (1974).
- 2) 樽谷隆之, 北川博敏, 園芸食品の加工, 「園芸食品の流通・貯蔵・加工」, 第1版, (養賢堂, 東京), pp.166-220(1995).
- 3) 安藤泰雅, 折笠貴寛, 椎名武夫, 五月女格, 五十嵐誠一郎, 村松良樹, 田川彰男, 「調理用トマトの乾燥およびブランチングへのマイクロ波の適用」, 日本食品科学工学会誌, **57**, 191-197 (2010).
- 4) Selman, J. D., Vitamin retention during blanching of vegetables. *Food chemistry*, **49**, 137-147 (1994).
- 5) 安藤泰雅, 折笠貴寛, 椎名武夫, 五月女格, 五十部誠一郎, 村松良樹, 田川彰男, ジャガイモのブランチングにおけるカリウム溶出およびマイクロ波の適用, 日本食品科学工学会誌, **58**, 284-290 (2011).
- 6) 谷中昭典, 田内雅史, 山本雅之, 兵頭一之介, ステフォラファン含有食品, ブロッコリースプラウト摂取による *H. pylori* 胃炎軽減作用と胃癌予防の可能性, 日本補完代替医療学会誌, **1**, 9-15 (2007).
- 7) Serrano, M., Martinez-Romero, D., Guillen, F., Castillo, S. and Valero, D., Maintenance of broccoli quality and functional properties during cold storage as affected by modified atmosphere packaging. *Postharvest Biology and Technology*, **39**, 61-68 (2006).
- 8) Carla, A.W., Veerle, O., Ann, M., Van, L. and Marc, E.H., Kinetics of Chlorophyll Degradation and Color Loss in Heated Broccoli Juice. *J. Agric. Food Chem.*, **47**, 2404-2409 (1999).
- 9) Elsa, M.G., Joaquina, P., Carla, A., Marta, A., Teresa, R.S.B. and Cristina, L.M.S., Degradation Kinetics of Peroxidase Enzyme, Phenolic Content, and Physical and Sensorial Characteristics in Broccoli (*Brassica Oleracea* L. ssp. *Italica*) during Blanching. *J. Agric. Food Chem.*, **57**, 5370-5375 (2009).
- 10) 露木英男, 首藤 厚, マイクロ波加熱の理論, 「食品のマイクロ波加熱—膨化乾燥加工技術—」, 初版, (建帛社, 東京), pp. 1-7 (1974).
- 11) 村中恒男, マイクロ波加熱の基礎と応用, 「電磁波と食品」, 大森豊明編, (光琳, 東京), pp.23-96 (1993).
- 12) 安井明美, 無機成分, 「新・食品分析法」, 日本初期品科学工学会 新・食品分析法編集委員会編, (光琳, 東京), pp. 119-290 (1979).
- 13) 今泉鉄平, 折笠貴寛, 村松良樹, 田川彰男, サトイモおよびナガイモへのマイクロ波ブランチングの適用, 日本食品科学工学会誌, **11**, 11-18 (2013).
- 14) Yoshio, F., Naoki, Y., Tetsuya, S. and Masayoshi, S., Effects of heat treatment on Chlorophyll degrading enzymes in stored broccoli (*Brassica oleracea* L.). *Postharvest Biology and Technology*, **24**, 163-170 (2002).
- 15) Hartmut, K.L., Chlorophylls and Carotenoids : Pigments of Photosynthetic Biomembranes. *Methods in Enzymology*, **148**, 350-382 (1987).
- 16) 満田久輝, 安本教傳, 酵素による悪変, 「食品保蔵」, 第10版, 桜井芳人, 満田久輝, 柴崎一雄編, (朝倉書店, 東京), pp. 169-205 (1974).
- 17) Tipawan, T. and Diane, M.B., Heat Inactivation and Re-activation of Broccoli Peroxidase. *J. Agric. Food Chem.*, **53**, 3215-3222 (2005).
- 18) Loey, A.V., Ooms, V., Weemaes, C., Broeck, I.V., Ludikhuyze, L., Indrawati, S. Denys and Hendrickx, M., Thermal and Pressure-Temperature Degradation of Chlorophyll in Broccoli (*Brassica oleracea* L. *italica*) Juice : A Kinetic Study. *J. Agric. Food Chem.*, **46**, 5289-5294 (1998).
- 19) 山中博之, 緒方邦安, ブロッコリーの側花蕾の品質保持に対する冷凍貯蔵の効果, コールドチェーン研究, **3**, 107-112 (1977).
- 20) 小倉長雄, 川久保歌子, 飯島 正, 中川弘毅, 竹花秀太郎, トマト果実のパロキシダーゼについて, 千葉大学園芸学部学術報告, **19**, 55-62 (1971).
- 21) 野中大樹, 松島憲一, 南 峰夫, 根本和洋, 演渦藤範, 長野県在来トウガラシ品種 'ほたんこしょう' (*Capsicum annuum* L.) 果実の抗酸化成分および呈味成分の貯蔵中変化, 園芸学研究, **11**, p. 379-385 (2012).
- 22) 丸尾 達, 野村幸司, 篠原 温, 北条雅章, 伊東 正, 簡易反射式光度計を用いた水耕培養液中無機イオン測定法に関する研究, 千葉大園学報, **52**, p. 1-6 (1998).
- 23) Crank, J., Diffusion in a sphere. In "The Mathematics of diffusion", (oxford university press, NewYork), pp. 89-103 (1975).
- 24) 中村敏郎, 木村 進, 加藤博通, 鎌田昭雄, 植物性色素の変色, 「食品の変色とその科学」, 再版, (光琳書院, 東京), pp. 3-223 (1972).
- 25) 殿塚婦美子, 長田早苗, 谷 武子, 根岸由紀子, 奥崎政美, 香川芳子, アクアガス加熱食材の基礎的調理加工特性に関する研究 (第1報) —ブロッコリーについて—, 日本食生活学会誌, **16**, 242-248 (2005).
- 26) 白井義人, 吉川智隆, 食品のための凍結・解凍における成分変化, 日本食品科学工学会誌, **46**, 447-453 (1999).

(平成 25 年 12 月 16 日受付, 平成 26 年 3 月 17 日受理)