液体窒素によるグリーンアスパラガス凍結貯蔵の研究

中村 武次郎*・神野 廉平**

本県で近年栽培が増加し、生食用として出荷されつつあるグリーンアスパラガスは、最盛期には価格の下落を来すので加工による対処が望まれている。その手段としては、罐詰と並びまだわが国では一般に市販されていないが、冷凍品が有望と考えられる。

冷凍食品は、凍結条件によって品質に大きな影響のあることが記載されている¹⁾が、わが国においては、まだ液体窒素（以下 LN_2 と記す）を用いた成績の報文を見ない。

さきに著者らは、グリーンアスパラガスの LN_2 浸漬凍結直後の組織の状態が、他の方法に比しきわめて良好である結果を得たが²⁾、さらに、冷凍庫ならびに LN_2 浸漬の緩急二法により凍結したアスパラガスの凍結貯蔵を行ない、組織、品質について検討し、 LN_2 急速凍結がすぐれている結果を得たので報告する。

なお、食品凍結への LN_2 利用は、文献も紹介記事的なもの³⁻⁶⁾ばかりで未知数に近く、わが国では費用・入手法などに現在のところ難点もあろうが、一部食品には有望な方法であろうと思われる。

材料および方法

1. 材 料

(1) 供試材料

供試アスパラガスは前報²⁾ 級別 B を用いたが、凍結容器の関係で先端より 17 cm に切りとって供試した。

(2) 包装材料

三井化学(株)製、厚さ 0.04 mm、幅 10 cm のハイゼックスチューブを切断して袋を調製した。

(3) 凍結材料および器具

LN_2 、冷凍庫などは前報²⁾と同じである。

2. 実験方法および区分

(1) 凍結試料の調製

1963 年 6 月 4 日、前日収穫したアスパラガス各 200 g

を、つぎの実験区分により各区 5 袋あて凍結調製した。

(2) 実験区分

A 区 (“生” 材料 LN_2 凍結区): 袋詰め…密封… LN_2 中浸漬凍結…冷凍庫貯蔵。

B 区 (“ブランチング” 材料 LN_2 凍結区): ブランチング (沸騰水 2 分間) …冷却…水切…以下 A 区と同じ。

C 区 (“生” 材料冷凍庫凍結区): 袋詰め…密封…冷凍庫貯蔵。

D 区 (“ブランチング” 材料冷凍庫凍結区): ブランチング…冷却…水切…以下 C 区と同じ。

ただし開封のままの予備凍結により、袋詰めを中心温度が -30°C を越える時間を A 区では 18 分間、B 区では 12 分間と定めた。この際の 1 袋あたりの LN_2 の平均消費量は、A 区は 720 g、B 区は 732 g であった。

C および D 区の凍結速度は同規模の予備凍結ができなかったで明らかではないが、参考のため観察した市販輸入品の組織の状態と比べてその速度と大差ないものとする。

なお冷凍庫は試験中ほぼ -20°C に保たれた。

(3) 実験方法

貯蔵日数 3, 30, 60, 91 および 120 の各区別凍結品につき、外観、顕微鏡所見、ドリップ率、成分分析、色調および食味につき比較判定を行なった。

i) ドリップ率

凍結品を袋ごと流水中につけて解凍し、開封して傾斜した綿布上に並べ、原重量からの減量を流出ドリップ量として算出した。

ii) 顕微鏡所見

解凍後の試料の中軸部からかみそりで横に切片を切りとり 45 倍の視野で観察した。“生” および A・B 区は容易に薄片を切りえたが、C・D 区は軟弱なためやや困難を感じた。

* 埼玉県農業試験場 (上尾市上尾宿)

** 埼玉県農業改良課 (浦和市高砂町)

Studies on the Freezing Preservation of Green Asparagus Frozen with Liquid Nitrogen. By TAKEJIRO NAKAMURA and RENPEI JINNO.

アスパラガスの場合、単子葉植物なのでほぼ全面に維管束が散在しているが、氷結により柔組織が破られて空洞となっており、市販品などでは柔細胞が維管束の周辺におしつけられて網目状を呈している。その鏡検結果である。

iii) 成分分析

凍結品のドリップを除いたものにつき、直接還元糖は SUMNER の第2法⁷⁾により、全窒素はケルダール法により、還元型ビタミンCはインドフェノール法により測定し、pH 測定はガラス電極法によった。

なお、遊離アミノ酸は、“生”および解凍後の試料2本(約15g)をとり、1gあたり95%エタノール4mlを加えて磨碎し、滲液を60℃の湯浴上で30分の1容まで濃縮し、その0.005mlを原点におき、ほぼ常法⁸⁾によりフェノール…ブタノール・酢酸による2次元展開を行った。また参考のため10月2日分D区ドリップも原液のまま供試した。

iv) 色 調

解凍後の試料につき観察するとともに、前記アミノ酸用のエタノール抽出滲液の吸光曲線を日立FPW-4型光電管光度計で測定した。

v) 食 味

解凍後沸騰水中で2〜3分間ゆでたものにつき調査した。

実験結果および考察

1. 実験結果

(1) 解凍後の外観

解凍後の状態はA区が凍結前とかわらず、B〜C〜D区の順にしおれ軟弱となり、色調が濃くなる。またB区は先端が欠損するものが多かった。写真1は貯蔵120日の解凍後の外観の比較で、写真2は貯蔵60日および120日の堅さの比較を示すものである。

(2) 組織の鏡検

顕微鏡による横断面の所見は、全期間AおよびB区は凍結前のものと変わらず、CおよびD区は氷結により柔組織の破壊がみられ、とくにD区は貯蔵により氷結晶がさらに成長する傾向が伺われた。写真3は貯蔵91日の各区別の比較であるが、D区では氷結による空洞が中心部にまで達している。貯蔵60日まではD区にもこれは見られなかったものである。

(3) ドリップ率

第3図下段に示すとおりで、A、B区は皆無に近く、C区は4%以下に止まったが、D区は相当大きなドリッ

写真1 貯蔵120日の解凍後の状態

(左) 貯蔵60日 (右) 同120日
いずれも奥より A, B, C, D 区の順

写真2 解凍後の硬さの比較

上段左より A, B, C および D 区の横断面周辺部
下段左より D 区中心部、凍結前および市販品周辺部

いずれも45倍の視野で、A、Bおよび凍結前のものには正常な柔組織と維管束がみとめられるが、C区では氷結による空洞が柔組織に認められ、D区ではさらにそれが巨大となる。また参考のため供試した市販輸入品では空洞の大きさはD区より小さいが数が多くなり柔組織は維管束の周辺におしつけられ網目状になっている。

写真3 貯蔵91日の組織の状態

ブ量となった。

(4) 成分変化

直糖、全窒素、還元型ビタミンCおよびpHの変化は第1、2図および第3図の上中段に示すとおりで、対象として行なった原料分析の結果は第1表のとおりである。

(5) 遊離アミノ酸

ペーパークロマトグラフ法による発現スポットのアミノ酸その他の名称を第4図のように推定した。これを各区期間別にその消長を図示すると第5図のようになる。

全般にアミノ酸の種類と量は貯蔵により減少の傾向を

示し、冷凍庫凍結よりも LN_2 凍結が、ブランチングしたものよりも、しないもののほうが残存率が高い。

なかで、バリンおよびロイシンは、各区とも最終時点で量的変化が少なく、シスチン、アルギニン、ヒスチン、およびリジンは貯蔵30日以後は、A区以外ではほとんど認められなかった。

なお、10月2日解凍のD区ドリップ液中には7種類のアミノ酸がかなりの量溶出していることを認めた。

第1図 直接還元糖の消長

第2図 全窒素の消長

第3図 還元型ビタミンC, pH, 流出ドリップ率の変化

第1表 原料分析結果

100 g中 (1963. 6. 4)

	1回	2回	3回	4回	5回	平均
直糖* (g)	1.16	1.56	1.54	—	—	1.42
全窒素 (g)	0.37	0.43	0.40	0.36	0.42	0.40
還元型アスコルビン酸 (mg)	19.3	20.8	16.3	—	—	18.9
pH						6.05

注: * グルコースとして。非還元糖についても測定したが原料中にはごく微量であった。

発現スポットの amino 酸 (その他) 名

固定・発色・位置などから確実なもの

1. アスパラギン酸 2. グルタミン酸 3. セリン
4. グリシン 5. アスパラギン 6. シスチン 7. グル
タミン 8. スレオニン 9. アラニン 11. γ -アミノ
酪酸 12. バリン 13. ロイシン 14. プロリン
19. フェニールアラニン 23. チロシン

不確実なもの

10. β -アラニン 15. アルギニン 16. ヒスチジン
17. リジン 18. メチオニン 26. カルノシン⁹⁾

不詳……20, 21, 22, 24, 25

用紙, 東洋用紙 No. 52, 20×20 cm

展開剤, 1次 フェノール:0.1%アンモニア水 (9:1)

2次 n-ブタノール:酢酸:水 (8:2:3)

発色剤, ニンヒドリン 0.1% ブタノール溶液

第4図 エタノール抽出液のペーパークロマトグラム

No.	処理	6.3				6.4				6.7				7.4				8.3				9.3				10.2				D リッ フ
		前	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D				
20	不詳	●		○																										
21	・	●		○		○																								
22	・	●																												
26	カルノシン	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●				
5	アスパラギン	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●				
7	グルタミン	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●				
1	アスパラギン酸	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●				
2	グルタミン酸	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●				
3	セリン	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●				
4	グリシン	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●				
6	シスチン		●	●	●	●	●	●	●					●	○		○			○										
8	スレオニン	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●				
9	アラニン	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●				
10	β -アラニン	○	●	●		●	●	●		○	●●	●●	●●	●●	○	●●	●●	●●	○	●●	●●	●●	○	●●	●●	○				
11	γ -アミノ酪酸	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	○	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	○				
18	メチオニン	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	○	●●	●●	●●	○		●	○		●	○		●				
12	バリン	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●				
19	フェニルアラニン	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●				
13	ロイシン	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●				
14	プロリン	○	●	●	●	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○					
15	アルギニン	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	○	○	○	○	○	○	○					
16	ヒスチジン	●	●	●	●	●	●	●	●	○	●	○	○					○				●								
17	リジン	●	●	●	●	○	●	●	●									○												
23	チロシン	●	●	●	●	●	●	●	●		●	●	●	○	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○					
24	不詳	○		○	○	○	●	○		●	○		●	○		●	○	○	○	○	○	○	○	○	○					
25	・			○	○	●												○												

注: 1) ○印は微かに認められたもの ●印は明らかに認められたものでその数は大きさを示す。

2) ●印がたて位置に2~3行にまたがるものは各スポットの分離が明らかでない場合を示す。

第5図 ペーパークロマトグラムの発現スポットの消長

6. 抽出液の吸光曲線

測定結果は第6図のとおりで、波長 420 m μ および 660 m μ において、A区は貯蔵が長びくにつれて吸光度が低下するのに反し、他の区では増加の傾向が認められ

た。

7. 食 味

A, C区は凍結初期は生アスパラガスに近いが、貯蔵の長期化に伴い風味抜け、甘味減退、枯草臭の発生を来

第6図 エタノール抽出液の吸光曲線の比較

たし、B区は、風味肉質とも“生”材料をゆでたものに近く、D区は枯草臭の発生はないが肉質は軟弱となり、“筋っぽさ”を感じ食感不良であった。

2. 考 察

(1) 凍結に要した LN_2 は、前報²⁾のハイゼックス袋詰めの場合は、アスパラガスの重量の約4倍、今回の袋詰め密封では約3.5倍であり、いずれも消費量は理論数⁶⁾に比してはなほだ多い。これらの事実から実際の凍結にあたっては、操作装置に注意し、 LN_2 の浪費をさねねばならない。

(2) LN_2 を用いて急速凍結し、さらに4カ月間 -20°C に貯蔵したものの組織の鏡検結果は、凍結時の状態が保持され良好であった。このことは緩速凍結よりも優秀な製品が得られることはもちろん、同法では品質の低下を来す食品に利用すれば好結果が得られるものと思われる。

(3) “生”の凍結品は貯蔵により風味抜けの現象を来すので、ブランチングが必要な条件であることは既に明らかにされているとおりであったが、この処理をしたものは、無処理のものに比して凍結速度が早く、 LN_2 凍結では穂首などの欠損を、冷凍庫凍結では氷結による空洞の増大を来すなど、物理的抵抗性が減ずるようである。したがって LN_2 凍結を行なうにあたっては、適当なブランチングの方法、条件を設定することが必要と思う。

(4) 直接還元糖・全窒素には貯蔵中処理別の差が認められたが、その消長の機構については明らかではない。原料中に非還元糖が測定されなかったので直糖だけを測ったが、全糖との関連も考えるべきであった。D区では多量のドリッブの流出があるので、アミノ酸の一部がそれに伴うとしても、不溶性の窒素の比率は逆に増大し、

全窒素の量に影響するものとも考えられる。

この実験ではドリッブ成分の検討を欠いたが、D区および参考のため試食した市販輸入品が、B区に比べて筋っぽいばかりか著しく風味に欠けたのは、調理のさいアミノ酸その他の可溶成分がドリッブとともに流失するためと思われ、ドリッブ率を小さくすることが品質保持の要点と考えられる。

ビタミンCは従来報告されているとおり、“生”材料は貯蔵中急速に減じた。ブランチングしたものは多少減少の傾向にあったが、これもドリッブとの関連において考える必要がある。

なお、最終時直糖、アミノ酸の量において、ブランチング LN_2 凍結区が、“生”材料 LN_2 凍結区に劣っているにもかかわらず、うま味の強い点から推察し、以上の分析に現われない要素が働いているものと思われる。

要 約

グリーンアスパラガスをつぎの4区に分けて凍結させ -20°C に4カ月貯蔵し、凍結初期より最終時にわたり、組織の鏡検、成分分析を行ないつぎの結果を得た。

(1) “生”材料液体窒素凍結区は、外観、組織の状態とも全期間を通じ、“生”材料のそれとほとんど変わらず良好であったが、風味抜けの現象を来すので食味不良であった。

(2) “ブランチング”処理液体窒素凍結区は、組織の破壊・ドリッブ液もほとんどなく、外観風味とともに良好であったが、穂首などの破損を来すことが多かった。

(3) “生”材料冷凍庫凍結区は、組織の破壊もみられ、風味抜けをおこし不良であった。

(4) “ブランチング”処理冷凍庫凍結区は、風味抜けは少ないが、組織の破壊がきわめて大きく、肉質軟化し“筋っぽく”不良であった。

(5) アミノ酸は、種類、含有量とも多少減少傾向にあり、直接還元糖、全窒素は各処理別の差異が認められた。還元型ビタミンCはブランチングしたものは多少減少の傾向にあるが、“生”材料においては急速に減少した。

これらの成分分析の結果は、ドリッブ液との関係を考慮する必要があり、なお食味の結果から、これら表示成分以外の因子が関与しているものと思われる。また、2項の“ブランチング”処理液体窒素凍結区の破損防止のために、適切な凍結およびブランチングの方法条件を設定する必要がある。

この試験を行なうにあたり、農業試験場猪瀬敏郎園芸

部長，農業改良課岡昌二専門技術員のご支援を受けた。

また，日本酸素株式会社より技術指導を受け，とくに凍結処理に際し，同社川口工場小林義和氏の御協力を得た。なお，日本冷蔵株式会社山田耕二氏より有益な御助言をいただいた。さらにこの研究の一部は，農林省総合助成事業試験費によった。

ここに深謝する次第である。

本研究は1964年4月，日本食品工業学会第11回大会で発表した。

文 献

- 1) 加藤舜郎：食品冷凍の理論と応用，上巻，（光琳書院），p. 166（1961）。

- 2) 中村武次郎・神野廉平：食品工誌，**10**，(12)，515（1963）。
- 3) 鈴木敬司：食品工業，**6**，(11)，45（1963）。
- 4) *Industrial Refrigeration*，(Aug.) 26（1960）。
- 5) SHERWOOD, P. W.: *Food Manufacture*, **35**, Oct. 430（1960）。
- 6) POGOROSKI, L. A.: *Canadian Chemical Processing*, Nov. 48（1961）。
- 7) 二国二郎：澱粉化学，第2版，（朝倉書店），p. 430（1951）；SUMNER, J. B.: *J. Biol. Chem.*, **65**, 395（1925）。
- 8) 戸刈義次（代表）：作物試験法，第4版，（農業技術協会）p. 361（1959）。
- 9) 佐竹一夫：クロマトグラフ，第3版，（共立出版）p. 67（1952）。

（1964年1月30日受理）

鶏卵の品質変化に関する研究（第5報）

卵 殻 の 強 度

尾 崎 直 臣*

鶏卵の取扱いや輸送にあたって，卵殻の強度に関する知識を得ておくことは必要なことである。とくに最近では産卵後の選別，洗卵，包装などが機械化されつつあり，その意味においてもこのような卵殻の強度についての情報は重要性を増しているものと考えられる。

卵殻強度の測定方法については，実際の取り扱い，輸送などにあたって鶏卵がうける外力の状況との関連において問題のあるところであるが，大別すれば押圧による方法と衝撃による方法とがある。既往の諸報告をみても，卵の鈍端部，鋭端部または胴部に鋼その他で作った平板をあてがって次第に力を加えてゆき卵殻が破壊したときの荷重をもって強度とする方法^{1)~6)}，この場合，板の代りに針，ボルトなどを用いる方法^{6)~9)}があり，また，卵の上に鋼球や分銅を落下させ，卵殻がこわれたときの落下物の重量または落下の高さによって強度をあらわす方法⁶⁾¹⁰⁾や，卵自体を落下させる方法⁷⁾がある。さらに卵殻の一部を用いてその強度がはかられた例⁹⁾もある。そしてこれらの報告の多くには，卵殻の強度と卵殻の厚さやその他の卵の性質との間の関連性についての記述が

みられ，一般的に強度と厚さとの間に正の相関性の存在が認められている。

著者は，新鮮時の鶏卵と産卵後日数が経って気室が拡大した鶏卵との間における卵殻強度の差の有無，力の加え方（卵の長軸方向，短軸方向など）と強度との関係，鶏卵包装の際のフラットを用いた場合の強度などを知り，また強度と卵殻の厚さ，卵重量および卵形との間の関係をさらに明確にする目的で実験を行ない，諸知見を得たので報告する。

実 験 方 法

1. 試 料 卵

東京農工大学農場で飼養中の同一飼養条件にある白色レグホーン種の無精卵（1963年6月中旬および下旬に産卵のもの，ただし同一鶏の卵についてのくりかえし実験の場合は，6月中旬より約1カ月間に産卵したもの）で産卵後35時間以内（ごく一部のみ50時間以内，前日または前々日産卵のものは15°C以下の高湿の地下室に保管）のものを使用した。

* 鉄道技術研究所（東京都北多摩郡国分寺町）

Studies on the Changes of Egg Quality. Part V. Shell strength. By NAOMI OZAKI.