- 14) WHITE, J.: *Yeast Technology* (Chapman and Hall Ltd.), p. 313 (1954).
- 15) UNDERKOFFLER, L.A.: *Industrial Fermentations* (Chemical Publishing Co. Inc.), II, p.748 (1954).
- 16) 橋谷義孝：酵母学，（岩波書店），p. 163 (1948).
- 17) 武富昇：工化，44, 553 (1941).
- 18) 日本化学会編：実験化学講座，（丸善），24, 312 (1958).
- 19) YAMAMOTO, T.: *Bull. Agr. Chem. Soc. Japan*, 21, (3), 185 (1957). (1965年7月30日受理)

食品の凍結および凍結乾燥に関する研究（第3報）

凍結乾燥ニンジン，カボチャの貯蔵中における色
およびカロチンの変化について

柴崎 一雄*・浅野 三夫*・伊藤 京子*

凍結乾燥品（以下凍乾と略す）は従来の乾燥品に比べてすぐれているが，表面積が非常に大きいので吸湿や酸化による変退色が著しいといわれている。前報¹⁾では凍乾，熱乾および真空乾燥ニンジンの組織を顕微鏡的に観察し，その組織と復水性について報告した。

元来食品の風味を左右するものは色，味，香などであるが，とくに色の良否は非常に重要な要素である。しかし表面色については専ら感覚に頼ることが多く，科学的表現を行なったものが少ない。そこで本報では酸化による退色著しいカロチンを含むニンジン，カボチャを用い，凍結条件によって組織的に異なった凍乾品および熱乾品を各種温度に貯蔵し，色およびカロチンの変化について検討した。

木村らは脂肪および脂溶性成分の酸化防止を検討する目的で凍乾ニンジンおよびトマトのカロチノイドの変化を追求し，かつ，酸化防止剤の効果について報告²⁾し，また酸化防止剤を間接に使用する新しい方法を考案し，この間接添加条件を詳細に検討，報告³⁾している。MACKINNEYら⁴⁾は乾燥ニンジンおよびモデルを用いて，真空度のカロチンの安定性および乾燥に及ぼす影響を報告している。

実験方法

1. 試料の調製方法

(1) 試料の調製

ニンジン：市販のニンジンから太さ，色調の同じよう

なものを選び水洗して厚さ 3 mm に輪切りし，2 分間沸騰水に浸漬して前処理した。

カボチャ：生産地より同一品種のカボチャを購入し，4 つ切りにして表皮部および中心部（種のあるところ）を除き色調の安定しているところのみを厚さ 3 mm に切り，1.5 分間沸騰水に浸漬して前処理を行なった。

(2) 凍 結

急速凍結はドライアイス粉末で，緩速凍結は -20°C のフリーザー（静止空気）のなかに入れ 15 時間予備凍結させた。

(3) 乾 燥

凍乾は共和式真空凍結乾燥機（RL-H 1000 S）を用い，乾燥には乾燥板温度 50°C で 20 時間（ニンジン），35 時間（カボチャ）を要した。なお乾燥は 10 秒間で真空度の戻り $10\ \mu\text{Hg}$ で終点とした。

熱風乾燥は 60°C に調整した通風乾燥機を用い，ニンジンは 48 時間，カボチャは 56 時間を要した。

(4) 貯 蔵

乾燥品は各々密閉容器に入れ，30，0， -20°C の各恒温室に 5 カ月間貯蔵し，経時的にそれらの色およびカロチン含量を測定した。

2. 測定方法

(1) 測 色

ニンジン，カボチャとも色素の分布によるばらつきをなくするためコーヒーマルで粉末にし，さらに 60 メッシュのふるいにかけて測色用シャーレ（径 30 mm，深さ

* 東北大学農学部食糧化学科（仙台市北六番丁）

Studies on Freezing and Freeze-drying of Foods. Part III. Color and carotene stability in stored freeze-dried carrot and pumpkin. By KAZUO SHIBASAKI, MITSUO ASANO and KYOHKO ITOH.

7 mm) に入れ、東芝精密形光電色沢計 (CG-2-B) でそれらの表面色を JIS による測定法⁵⁾ で測定した。なお表示には色を物理的に取り扱った CIE 表示法(x, y, Y)を用いたが、理解しやすくするため色を心理的に取り扱ったマンセル表示法も併せ用いた。

(2) カロチンの定量

木村⁶⁾の方法により、また実験農芸化学分析書を参考にして行なった。すなわち試料 0.1~0.5 g を秤取、メタノールで抽出、ベンゾールに転溶させたのち分別し、

(1) 生

(2) 未処理凍乾

(3) 前処理後凍乾

(4) 生 (試料として用いた部分)

(5) 急速凍乾 (前処理)

(6) 緩速凍乾 (前処理)

写真 生および凍結乾燥カボチャの組織 (ヨウ素染色)

50°C 以下で蒸発乾固させた。抽出した色素はケン化せず、直ちに活性アルミナのカラムクロマトグラフィーを行ない、石油エーテル、アセトン混液（95: 5）でカロチンだけを溶脱させ、分光光光度計を用い 470 m μ で比色定量し、あらかじめ結晶の β -カロチンを用いて作成した標準曲線から計算を行ない、乾燥直後のカロチン含量を 100 とし残存率で表わした。

(3) 水分定量

生の試料は減圧加熱法（A. O. A. C 公定法）を用いて測定し、乾燥品はコーヒーマイルで粉末にし、アブデルファルデンを用いクロロフォルム浴（60°C）、真空度 1 mm Hg で 24 時間乾燥、測定した。

実験結果および考察

1. 乾燥試料の組織

生カボチャの断面をみると写真 (1) のとおりである。表皮部は葉緑素などで緑色なので、表皮部は除いて色の安定な果肉部だけを試料とした。ヨウ素染色した断面をみると澱粉の存在が明らかで、しかも表皮部近くに多く存在し、中心にゆくにしたがい少なくなった。使用した部分は写真 (4) のものであるが、楕円あるいは球形の細胞からなり、黄色色素や約 11% の澱粉が含まれていた。

前処理しないで凍乾すると写真 (2) のように澱粉粒の存在が明らかであるが、以下使用した試料のように前処理したものでは写真 (3) のように澱粉は完全に糊化して細胞膜に皮膜状に付着してしまっていた。

緩、急速の凍結条件の差はニンジンの場合ほど著しくはないが、写真 (5), (6) のとおりであって、緩速凍結品は細胞膜がほとんど破れ、糊化澱粉が密着している。対照に用いた熱乾品はニンジンに比較すれば軽度であるが同様萎縮変形して、細胞の形など判別できなかった。

凍乾および熱乾ニンジンの組織については前¹⁾に報告したので省略する。

2. 貯蔵中の色の変化

試料の貯蔵中における色の変化を追求し、CIE ならびにマンセル表示で表わした。その結果より x, y 色度図上にプロットし貯蔵中の色の推移を第 1 図に示した。この結果から明らかなようにニンジン、カボチャとも低温貯蔵のものは安定であるが、高温貯蔵のものは色変化が著しかった。しかし高温貯蔵のものでも熱乾品は凍乾品に比べて色変化が少なかった。数字では具体的な色感がないので ISCC-NBS 色度座標 (x, y) と色名との関係表より 5 カ月貯蔵後の色変化を色名で示せば第 1 表のようになる。

第 1 表 色名で示した 5 カ月貯蔵後の色変化

		ニ ソ ジ ソ		カ ボ チ ャ	
		乾 燥 直 後	5 カ 月 経 過 後	乾 燥 直 後	5 カ 月 経 過 後
凍 結 乾 燥 (急速)	30°C	weak yellowish orange	weak yellow	moderate yellow	weak greenish yellow
	0°C	"	weak yellowish orange		moderate yellow
	-20°C	"	"		"
凍 結 乾 燥 (緩速)	30°C	moderate yellowish orange	"	strong yellow	weak greenish yellow
	0°C	"	moderate yellowish orange		strong yellow
	-20°C	"	"		"
熱 風 乾 燥	30°C	weak yellowish orange	moderate yellow	moderate greenish yellow	moderate greenish yellow
	0°C	"	weak yellowish orange		"
	-20°C	"	"		"

注：上記色名は ISCC-NBS 色名⁷⁾ による
[ISCC]…Inter-Society Color Council
[NBS]…National Bureau of Standards

第1図 CIE表示による貯蔵中の色の变化

第2図 凍結乾燥および熱風乾燥ニンジンの貯蔵中における色(明度, 色相, 彩度)の変化

第1図においては細部にわたって理解しがたい点が多いので色を心理的に扱ったマンセル表示法で検討することにし、明度(V), 色相(H), 彩度(C)についておのおの貯蔵中の変化を第2図(1)(2)(3)に示した。

(1) 明 度 (V)

凍乾品はニンジン、カボチャとも高温貯蔵したものは明度変化が大きいが、低温貯蔵したものは小さかった。これは色素が存在して色が濃いものほど小さく、退色して白っぽくなるほど大きくなることを示している。しかし熱乾品は貯蔵温度に関係なく安定であり変化はあまり見られなかった。つぎに第2図(1), 3図(1)で明らかのように変化の大きい高温貯蔵のものでも、凍結条件によって変化に差が認められたが、両者で異なった傾向を

第3図 凍結乾燥および熱風乾燥カボチャの貯蔵中における色(明度, 色相, 彩度)の変化

示し、ニンジンでは急速のほうが大であるが、カボチャでは緩速のほうが大きかった。

(2) 色 相 (H)

第2図(2), 3図(2), で示したように貯蔵中の色相の変化は非常に少なく、わずかに高温貯蔵のものが2カ月目ごろから徐々に変化しているが、その他は全般的に変化は少なく安定であった。

(3) 彩 度 (C)

彩度の変化も低温貯蔵においてはほとんど変わらないが、高温貯蔵においては、急速、緩速凍乾品および熱乾品ともに彩度が小さくなってきた(第2図(3), 3図(3))。これはすなわち、退色して色としての鮮やかさを失っていくことを示している。

以上の結果を総括すると試料の退色は貯蔵温度により違い、低温では非常に安定であるが高温になるとすみやかに退色する。その退色は、色の3属性(明度、色相、彩度)中、色相の変化は僅少であるが、明度および彩度の変化が顕著に表われた。つぎにもっとも顕著であった高温貯蔵のものについて色相-明度、色相-彩度、明度-彩度の関係を表わしたものが第4~6図である。

第4, 5図から明らかなようにニンジン、カボチャと

第4図 凍結乾燥ニンジン、カボチャの色相および明度変化との関係 (30°C 貯蔵)

第5図 凍結乾燥ニンジン、カボチャの色相および彩度変化との関係 (30°C 貯蔵)

第6図 凍結乾燥ニンジン、カボチャの明度および彩度変化の関係 (30°C 貯蔵)

も明度および彩度の大きな変化に対して色相の変化は非常におだやかであることがわかる。しかし第6図、明度-彩度の関係からは、明度の大きな変化に対し彩度もまた大きな変化を示し、その変わり方は明度が大きくなるにつれて彩度は小さくなっていく。これらの傾向はカボチャに比べニンジンのほうがとくに顕著であった。以上のことから退色は色相より彩度および明度の変化が大きく、色がなくなって明度が大きくなると同時に色としての鮮やかさを失って彩度が小さくなることが認められた。

凍乾品に比べて熱乾品の色の变化はきわめて少なかったが、これは乾燥後の組織の状態が異なり、多孔質な凍乾品に対し、収縮変形している熱乾品は空気に対する接触面積が非常に小さく、酸化退色されがたいものと思われる。しかし熱乾品は乾燥時の加熱などによる色素の損失やかっ変現象が加わるので測色結果だけでは品質の良否について断定できない。

つぎに両者の表面積の違いと表面色との関係を検討した結果、乾燥直後の色が明らかに異なり、急速では淡橙色、緩速では鮮やかな濃橙色を呈していた。一般に野菜類の色素は細胞内の原形質層に存在しているものが多いが、乾燥後の各種の色素はおおの細胞膜付近に付着して存在していることが顕微鏡的に観察された。そして急速凍乾品では色素の分布が均一なのに対し、緩速では不均一で部分的に色素が集まった状態で存在していた。このことが測色結果においても明確に表われ、乾燥直後の急速および緩速凍乾品の値の違う原因と考えられる。しかし乾燥直後の色の値は異なるが、貯蔵中の退色していく割合は測色結果からだけでは、凍結条件による差を断定することができなかった。

3. 貯蔵中のカロチンの変化

食品としては見た目の色が重要であるので、以上のよ

第2表 試料の生および乾燥後の水分およびカロチン含量

	ニンジン			カボチャ		
	水分 (%)	カロチン含量 (mg/100g)	残存率 (%)	水分 (%)	カロチン含量 (mg/100g)	残存率 (%)
生 鮮 品	92.97	8.20 (116.6)*		85.17	3.32 (22.4)*	
凍 結 乾 燥 { 急 速	3.14	113.6	97.4	1.90	21.3	95.1
{ 緩 速	2.33	115.9	99.4	1.20	22.1	98.7
熱 風 乾 燥	5.05	105.4	90.0	4.59	18.5	82.6

注：残存率…生鮮品のカロチン含量を 100 として算出した。

() *…乾物に換算した値。

うに物理的に表面色の変化を検討したのであるが、ついで主要色素であるカロチンの変化を化学的に追求した。

ニンジン中には他に α および γ カロチン、カボチャにはククルビテン、カボチャキサントフィル、クリプトキサントフェンなどの色素が含まれ呈色しているのであるが、 β カロチンだけの分離定量を行なった。

試料の生および乾燥後の水分およびカロチン含量は第2表のとおりである。乾燥方法によるカロチン残存量の違いをみると凍乾の場合はいずれも良好であったが、熱乾の場合はカボチャで残存率 82.6%、ニンジンで 90.0%といずれもかなり減少した。

5 カ月にわたって貯蔵した場合の残存率におよぼす乾燥方法の影響を検討し、得られた結果を第7-(1) (2) 図に示した。前述のように、乾燥処理中では熱乾のほうがカロチンの分解が著しかったが、貯蔵中ではかえって凍

乾品よりはるかに安定であった。またニンジンのほうがカボチャより非常に安定であったが、これは前者のほうが萎縮変形はなはだしく、組織の違いなどが大きく影響しているものと考えられた。

つぎに貯蔵中の残存量を検討し、得られた結果を第8, 9 図に示したが、両者とも低温より高温貯蔵のほうが、また熱乾より凍乾のほうが減少著しかった。ニンジンを見ると熱乾品は5カ月にわたって各温度とも約90%の残存率を示し非常に安定であった。凍乾品は、緩、急速品間に著しい差はなく、 -20°C では約90%と安定であったが、 0°C では2カ月以降急減し、 30°C では15日以降急減し、5カ月目には11.2% (急速)、22.6% (緩速) であった。

カボチャではやや異なり、熱乾品では -20°C のものが全く安定であったが、 0°C では2カ月以降、徐々に減

第7図 カロチン残存率におよぼす乾燥方法の影響 (30°C 貯蔵)

第8図 凍結乾燥および熱風乾燥ニンジンの貯蔵中におけるカロチンの変化

第9図 凍結乾燥および熱風乾燥カボチャの貯蔵中におけるカロチンの変化

少し、5カ月後に69.2%となり、30°Cでは最初から漸減し49.7%となった。凍乾品ではニンジン同様緩急速品間に大差はなく、-20°Cでは全く安定で、0°Cでやや漸減、30°Cでは急減し5カ月後には6.6%(急速)、4.5%(緩速)となり、肉眼的にも凍乾30°C貯蔵のものは、両者ほとんど白色となって原料が何であるか判別もできないほどで、温度による著しい差を示した。

以上のような違いを示したのは、固く萎縮変形している熱乾品は空気との接触面積が小さく、これに反して凍乾品は多孔質で表面積が非常に大きいという組織的相違が大きく影響しているものと考えられる。またカボチャの場合は試料中に11%も含まれた澱粉が前処理によって糊化し、細胞膜に皮膜上に付着して乾燥していることがヨウ素染色で確認されたが、カロチンその他の色素もこの澱粉の皮膜に包まれた状態で、その分解が保護されているのではないかと考えられた。

ニンジンについてであるが、MASUREら⁸⁾は、2.5%のトウモロコシ澱粉熱溶液を乾燥前に噴霧することにより4~6倍の安定性を認め、またKUPPUSWAMYら⁹⁾はジャガイモ澱粉を用いて同様に被膜効果を認め、かつ分枝したアミロペクチンが有効であって直鎖のアミロースは効果のないことを報告している。

要 約

ニンジン、カボチャは、乾燥方法および凍結条件によって組織が非常に異なるので、凍結および熱風乾燥したものを30、0および-20°Cに5カ月にわたって貯蔵し、色およびカロチンの変化について検討した。

(1) ニンジン、カボチャとも退色は貯蔵温度による影響が非常に大きく、高温ほど退色が大きく、低温では非常に安定であった。

(2) 退色していく場合の色の变化は、色の3属性中、明度および彩度の変化が大きいが、色相の変化は少なかった。

(3) 測色結果から、凍結条件による影響は、はっきり表われなかった。

(4) 貯蔵中における試料のカロチン含量を定量した結果、ニンジン、カボチャとも貯蔵温度による影響はほとんど測色結果同様の傾向を示したが、凍結温度によって組織の違いが著しいニンジンでは、その影響が顕著に表われ、表面積の大きい急速凍結品のほうが、緩速凍結品に比べてカロチンの減少が著しかった。

(5) 萎縮して表面積の小さい熱風乾燥品は乾燥時の損失が大きいが、各貯蔵区において色およびカロチンの減少が少なく安定であった。

文 献

- 1) 柴崎一雄・浅野三夫：食品工誌，**12**，137 (1965)。
- 2) 木村進・塩田和子：食品工誌，**10**，169 (1963)。
- 3) 木村進・塩田和子：食品工誌，**10**，276 (1963)。
- 4) MACKINNY, G., LUKTON, A., and GREENBAUM, LEONA: *Food Technol.*, **12**, 164 (1958)。
- 5) JIS Z, 8701-1958, 8721-1958, 8722-1959。
- 6) 木村進：農産技研誌，**3**，200 (1956)。
- 7) 色材科学協会編：色彩科学ハンドブック，第1版，(南江堂)，p. 99 (1962)。
- 8) MASURE, M.P., BOHART, G.S., EASTMOND, E.J., and BOGGS, M.M.: *Food Technol.*, **4**, 94 (1950)。
- 9) KUPPUSWAMY, S. and McBEAN, D. McG.: *Food Technol.*, **11**, 262 (1957)。

(1965年7月31日受理)