ンを添加したカマボコでも放置時間による足の著しい低下はみられなかった。なおアラボノール-ラク톤を添加したカマボコは無添加のカマボコと同程度に、坐りによる足の増強効果が認められ、放置時間に伴う足の低下はなかった。

(3) ラク톤を添加したすり身を2段加熱した場合、1段目40°Cの加熱ではアラボノール-ラク톤を添加したカマボコでは、かなり足の増強効果が認められたが、グルコノール-ラク톤を添加したカマボコではほとんどその効果が認められなかった。

本研究を行なうに当たり終始御指導を賜った東海区水産研究所岡田稔博士に深謝の意を表します。

文 献

- 1) 岡田 稔・小森一郎：東海水産研，**41**, 79 (1965).
- 2) 岡田 稔・武居久弥：日水産，**31**, 628 (1965).
- 3) 上岡康達・岡 弘康・末光栄充・愛媛総指業績，**23**, 36 (1965).
- 4) 右田正男・岡田 稔：日水産，**20**, 213 (1954).
- 5) 岡田 稔：東海水産研，**31**, 89 (1963).

(1965年11月22日受理)

魚肉ソーセージに対するフリルフラマイドおよびソルビン

酸の防腐効果に及ぼすラクトン添加の影響*

岡田 稔**・横関源延**・高畑京二***

さきに筆者らの1人はアラボノール-ラクトンやグルコノール-ラクトンのようなアルドンの分子内エステルであるラクトンを使用すれば、ねり製品の弾力をそこなうことなしにその pH を低下しうることを明らかにし¹⁾、さらにこのようなラクトンを用いて pH を低下させると魚肉ソーセージの貯蔵性を著しく改善しうることを見た²⁾。魚肉ソーセージの防腐剤として長らく使用されてきたニトロフラゾンおよびニトロフリルアクリル酸アミドは1965年7月よりその使用が禁止され、新しく2-(2-フリル)3-(5-ニトロ-2-フリル)アクリル酸アミド(フリルフラマイド)が許可になった。このため前回では検討を行なわなかったフリルフラマイドを使用した場合の魚肉ソーセージの貯蔵性に対するラクトン添加の影響についてあらためて検討を行なった。その結果フリルフラマイドの魚肉ソーセージに対する防腐効果も、ラク톤を添加して製品の pH を低下させることによって増大することが確かめられ、さらにこの際ソルビン酸を併用すると魚肉ソーセージの貯蔵性は著しく改善されることが明らかになった。

実 験 方 法

1. 試料魚肉ソーセージの調製

一般市販品の製造に準じて主原料としてはメバチマグロ、メジロザメ、スケソウ冷凍すり身、ホッケ冷凍すり身、鯨赤肉を混合使用した。なお鯨肉は脱血後亜硝酸ナトリウム、エリソルビン酸ナトリウム、食塩を加えて

第1表 防腐剤およびALの配合割合

試料番号	FF (ppm)	So-A (%)	AL (%)
A {	1 20	—	—
	2 20	—	0.35
	3 20	0.1	0.35
B {	4 10	—	—
	5 10	—	0.35
	6 10	0.1	0.35
C {	7 6.7	—	—
	8 6.7	—	0.35
	9 6.7	0.1	0.35

* 東海区水産研究所業績 B 436 号

** 東海区水産研究所 (東京都中央区勝どき 5-5-1)

*** 林兼水産工業株式会社 (東京都大田区大森町)

Influence of Acidification by the Addition of Lactones on the Preservative Effects of Furfurylformamide and Sorbic Acid for Fish Sausage. By MINORU OKADA, MOTONOBU YOKOSEKI and KYOJI TAKAHATA.

10°C 以下の室温で 24 時間漬込みを行なった。これら魚肉混合物に対し食塩 2.2%，澱粉 10%，豚脂 10%，その他調味料，香辛料，重合リン酸塩などを配合して塩ずり肉を調製した。防腐剤としてはフリルフラマイド (FF) およびソルビン酸 (So-A) を用い，ラクトンとしてはアラボノールラクトン (AL) を使用し，塩ずり肉に対しそれぞれ処定量になるように添加，混合した。第 1 表のように防腐剤，ラクトンの配合割合のことなる 9 種類の試料を調製，塩化ビニリデンケーシングにつめ 88°C の熱湯に 60 分間浸漬して加熱殺菌を行なった。

2. 貯蔵試験

試料ソーセージは 37°C の恒温器内に 2 カ月貯蔵し，10 日ごとに変敗の様相を官能的に検査するとともに細菌数を測定し，同時に pH，FF 残存量についても測定を行なった。

(1) 官能検査

1 試験区 15 本を用いて変敗の有無を外観的に検査した。

(2) 細菌数測定

毎回各試験区 1 本の試料を抜取り，直径 3 cm の試料を直径 2 cm の滅菌すみのコルクポーラーでくりぬいて外側の部分を集め，滅菌生理食塩水を加えて磨砕して 10 倍希釈液を調製して原液とし，好気培養は食品衛生法による平板培養法で，嫌気培養は栄研のチオグリコレート培地に寒天を 1.5% 添加した培地を用いた試験管重層培養法により，それぞれ 37°C，48 時間培養後の菌数を測定した。

(3) pH 測定

細菌数測定に用いた残りの肉について，外側の部分，内側の部分についてそれぞれガラス電極 pH メーターにより，等量の水とともに磨砕した液について測定を行なった。

(4) FF の測定

細菌数測定に用いた試料について，外側の部分，内側の部分について FF の測定をポーログラフ法³⁾によって行なった。すなわち試料中のフリルフラマイドを酢酸ブチル，トルエン混液で抽出し，カラムクロマトグラフィーを行なったのち，溶出に使ったメタノールを除き，pH 6.0 リン酸緩衝液に溶解してポーログラフにかけてその濃度を測定した。

実験結果

1. pH の変化

加熱前の塩ずり肉に AL 0.35% を加えてもその pH

第 1 図 pH の変化

は AL 無添加のものと同様約 6.2 であるが，So-A を 0.1% 加えると pH 6.0 となり約 0.2 単位の低下がみられる。しかし加熱後の製品の pH は AL 無添加のものは 6.4 に上昇するのに対し，AL を添加したものは 5.95，AL と So-A を併用したものは 5.90 付近となる。すなわち AL の添加は加熱後の製品の pH を大きく低下させるが，So-A の添加の影響は加熱前のすり身の場合ほど大きくない。

37°C 貯蔵中の試料ソーセージの外側部の pH の変化を第 1 図に示したが，いずれの試験区でも大きな変化は認められない。ただ AL 無添加の場合には貯蔵期間が長くなるとやや pH が低下する傾向がみられる。すなわち FF 20 ppm 区では 60 日目で 0.1 単位，10 ppm 区で 50 日目で 0.2 単位，6.7 ppm 区で 50 日目で 0.2，60 日目で 0.4 単位低下している。

2. 官能検査

各試験区 15 本の試料を用い，変敗の進行をケーシング外部から肉眼観察で追跡したが，変敗としては斑点状変敗のみが認められた。第 2 図で示した実験結果から明らかに FF 添加量の少ないものほど変敗は早期に，かつ多数検出される。しかし同一 FF 添加量と比較すると，AL 無添加区では変敗がとくに早く発生し，AL 添加区がこれにつぎ，AL と So-A の併用区は変敗の発生が著しく抑制される。すなわち，FF 20 ppm 添加の AL 無添加区では 37°C，50 日貯蔵で変敗試料が

第2図 変敗試料の発生

検出されるが、AL を添加した試験区では So-A 添加の有無にかかわらず60日後でも変敗材料は認められない。また FF 10 ppm 添加の AL 無添加区は 30 日目に、AL 添加区は 50 日目に変敗試料が発生するが、AL+So-A 区では 60 日後でも変敗試料は検出されない。さらに FF 6.7 ppm 添加試料では AL 無添加区、AL 添加区はいずれも 30 日目から変敗試料が発見され、さらに AL 無添加区は 40 日後では全試料の過半数が斑点状変敗を起こすようになり、AL 添加区では 50 日後でその大部分が変敗をおこした。しかし AL+So-A 区では変敗試料は 50 日後にはじめて検出され、60 日後でも変敗本数は 1/3 以下である。

3. 細菌数の消長

試料ソーセージの外側部のみを用い、貯蔵中の細菌数の変化を調べた。細菌数の測定は好気的および嫌気的の両条件で培養を行なったが、同じ試料ではほとんど同数の細菌数が測定された。これは魚肉ソーセージ中で繁殖する細菌は嫌気的条件でも生育しうる *Bacillus* 属菌のため、両条件で培養した際同じように生育するからであろう。第3図に好気的条件下で培養した際の細菌数の消長を示す。図から明らかなように製造後 24 時間目の細菌数はいずれも $10^2/g$ 以下であるが、貯蔵期間が長くなるにつれ細菌数はしだいに増加する。

一般に FF の添加量が多いほど細菌数の増加が抑えられることがはっきり認められるが、同一 FF 量では AL 区とくに AL+So-A 区では細菌数の増加は著しく遅くなる。すなわち FF 20 ppm 添加試験では、AL 無添加区

第3図 細菌数の消長 (好気的培養)

は 10 日貯蔵で $10^3/g$ 、20 日貯蔵で $10^5/g$ の細菌数が測定されるが、AL 添加区では 40 日まで細菌数の増加が認められず、さらに AL+So-A 区では 60 日後でも細菌数は $10^2/g$ 以下であった。また FF 10 ppm 添加試験では、AL 無添加区は 10 日貯蔵ですでに $10^5/g$ の細菌数が測定されるが、AL 添加区では 20 日貯蔵でほぼそのレベルに達し、AL+So-A 区では 60 日後でも細菌数の増加は認められない。FF 6.7 ppm 添加試験では、AL 無添加区でも AL 添加区でも貯蔵初期から急速に細菌数は増加するが、AL+So-A 区では 60 日貯蔵中 $10^2/g$ 以下の細菌数であった。

4. FF 残存量

製造 24 時間後の魚肉ソーセージ中の FF 量は添加量の約 50% であり、添加量の多少、AL 添加の有無による差は認められない。いずれの場合も貯蔵日数が長くなるにつれて FF 量は減少していくが、とくに貯蔵開始後 10 日以内に激減する (第4図)。貯蔵中のこの FF の減少は AL+So-A 区でやや遅いような傾向がうかがえるが、AL 無添加区および AL 区と同様、FF 6.7 ppm 添加試験では 20 日、10 ppm 添加した場合には 40 日目には本実験に用いた方法では測定できない程度にまで減少する。また 20 ppm の FF を添加した場合でも、いずれの試験区も 40 日貯蔵後には最初の添加量の約 10% が残存しているにすぎない。

第4図 FF 残存量

考 察

官能検査, 細菌数測定などの実験結果から FF 添加量が同じ試料を互いに比較した場合, AL を添加した区および AL と So-A の両者を添加した試験区のものは, FF 単独添加区のものに比べて明らかに変敗しがいことがわかる。FF 単独添加区の試料ソーセージの pH は 6.4 付近であるが, AL 0.35% を添加した試料は pH 5.95 付近である。AL 添加によってこのように pH が 0.5 近く低下したことが, このような魚肉ソーセージの貯蔵性の向上と密接な関係をもっていることは明らかである。前報²⁾ でみたニトロフラゾーンの場合と同様, FF を防腐剤として用いた場合にも pH を低下させると, 魚肉ソーセージの貯蔵性を著しく改善させることが確かめられたといえよう。

AL を添加して酸性化することによって魚肉ソーセージの貯蔵性が改善されるのは前報²⁾ で論じたように, (1) 培地が酸性化することにより残存細菌の繁殖が抑制されること, および (2) ニトロフラン系防腐剤の還元失活が酸性では抑えられることと関係があると考えら

れる。後者については清水⁴⁾ はニトロフラゾーンについて, また小島⁵⁾ は FF についてそれぞれ加熱時の失活と pH との関係について実験しており, いずれも pH が高いほど失活が促進されることを報告している。さらに小島⁵⁾ は pH を 6.6 から 6.2 まで低下させた魚肉ソーセージは貯蔵性が高いことを見, これは加熱直後の FF 残存量が多いため, 同じ条件で貯蔵した場合にも対照に比べて多量の FF が残存しているためであるとしている。しかしながら本研究結果では AL 添加によって酸性化した試料でも加熱直後の FF 量は pH 未調節試料とほとんど変わりはなく, また同一期間貯蔵後の FF 残存量も対照との間に差は認められなかった。したがって AL 添加によって酸性化した魚肉ソーセージの貯蔵性の増大の原因として, FF 残存量をあげることはできず, 残存細菌が酸性培地で繁殖しがいと重要な関係があるように思われる。

なお小島⁵⁾ は bioassay による FF が定量しえなくなってから 20~40 日後で変敗が顕著になることを明らかにしている。本研究で用いた変敗度の判定規準は彼の場合と違っているので, 本研究結果を小島の結果と簡単には比較できないが, FF 残存量と変敗の進行との間には小島のいうような簡単な関係が成立するように思われない。たとえば FF 6.7 ppm 試験の結果から見られるように, FF が定量できなくなった 20 日後の変敗の様相は AL の添加の有無によって非常に違う。FF 単独添加区は 30 日以降急速に変敗が進行するのに対し, AL を添加した区では変敗がかなり抑制される。また FF 10 ppm 添加, 30 日貯蔵した場合のように FF が定量限度以上に残存しているような場合でも変敗試料が発見され, FF が 1~3 ppm も残存している試料に $10^4 \sim 10^6$ /g もの細菌数が測定される場合が多くみられた。すなわち魚肉ソーセージ中に加熱後残存している菌のうち FF 耐性菌が存在するならば, たとえ FF が残存していたとしてもソーセージ内部で十分に生育し, 変敗をおこすことができるわけで, FF 残存量のみをもって魚肉ソーセージの貯蔵性を論ずることは危険である。

本研究結果中とくに注目されることは FF と So-A を併用した場合に魚肉ソーセージの貯蔵性が著しく向上することである。So-A の防腐剤としての効果は培地の pH によって著しく左右され, 酸性側で効果が強いことは周知のことである。しかし FF と So-A を併用し, かつ酸性化した魚肉ソーセージがきわめてすぐれた貯蔵性を示したことは非常に興味のある発見といえよう。たとえば AL 0.35% とともに So-A 0.1% 加えた試験区の

試料は FF 10 ppm 添加では 37°C, 60 日貯蔵後でも変敗試料は発生せず, 細菌数の増加も認められない。また FF 6.7 ppm 添加では変敗試料は 50 日後にはじめて発見され, 細菌数の増加は 60 日まで認められない。これは丁度 FF 20 ppm を単独に用いた試験区の変敗試料の発生様相とほぼ同じであり, しかもこの場合細菌数が貯蔵初期から増加していることからすれば, むしろ貯蔵性は FF 6.7 ppm に So-A を加え酸性化した試料のほうがすぐれているともいえる。

このように本研究結果のみにかぎれば FF の魚肉ソーセージへの使用許可の最大量である 20 ppm 加えたと同じ程度の貯蔵性を, AL, So-A を併用することによってその 1/3 量である 6.7 ppm の FF 添加によって達せられたことになる。FF は魚肉ソーセージの防腐剤として卓効のあることは論をまたないが, FF を添加すると製品は黄赤色に着色するのみならず, 貯蔵中に次第に退色するなど, 製品の色調を整えることが非常にむずかしいという欠点がある。したがって FF の使用量を減らすことができれば, このような品質低下を軽減しうることになる。また一般に毒性が少ないとはいってもなんらかの生理的影響が考えられる防腐剤の使用量をいくらかでも減らせることは, 食品製造上きわめて意義のあることであろう。この意味において So-A と FF の併用効果について, 使用原料の配合割合, AL 添加量, 製造条件などを変えてさらに詳しい試験が繰返し行なわれることは, 実用化をはかるために必要である。

なお本実験では加熱前の塩ずり肉の pH は約 6.2 であり, So-A を遊離酸の形で 0.1% 加えると肉の pH は 6.0 まで低下し, 加熱後の製品の弾力はやや低下する。

もし塩ずり肉の pH がさらに低くなるなら加熱肉の弾力は相当にそこなわれるであろう。したがって So-A を用いる場合には遊離酸の形ではなく So-K のような塩の形で用いて塩ずり肉の pH が少しでも低下する危険をさけることが望ましく, So-K 塩を遊離酸に変えるのに必要な量だけラクトンの添加量を増加するほうが, 魚肉ソーセージの製造には安全であろう。

本研究を行なうにあたり, 実験を援助して下さった林兼水産工業株式会社田ノ上昇, 野尻博道の諸氏, および AL を提供して下さった富士薬品工業株式会社に深く感謝の意を表する。

摘 要

アラボノ-γ-ラクトンを用いて魚肉ソーセージの pH の低下を図り, FF およびソルビン酸の貯蔵性に対する影響を見た。FF を防腐剤として用いた場合でも, 魚肉ソーセージの pH を 5.9 付近に低下させるとその貯蔵性は著しく向上する。またこの際ソルビン酸を併用すると, 魚肉ソーセージの貯蔵性は一段と高まり, FF の使用量を減少しうる可能性を認めた。

文 献

- 1) 岡田 稔・小森一郎: 東海水産研, **41**, 79 (1965).
- 2) 岡田 稔・武居久弥: 日水産, **31**, 628 (1965).
- 3) 荒井伸一郎・松田敏生: 日本水産学会秋期大会講演 (1965).
- 4) 清水 潮・相磯和嘉・占部 久: 日水産, **31**, 248 (1965).
- 5) 小島 渥: 日水産, **31**, 370 (1965).

(1965 年 11 月 26 日受理)

茶抽出液の凍結乾燥に関する研究

原 利男*・久保田悦郎*・古谷弘三*

食品の凍結乾燥については木村¹⁾ および柴崎²⁾ らの多くの研究があるが, 液状食品を凍結乾燥した研究報告は少ない。

著者らはインスタントティーを製造するために茶抽出

液の凍結乾燥について研究し, とくに茶抽出液の氷晶点を明らかにするとともに, 予備凍結温度と乾燥状態, 最高許容品温などについて検討した。その結果, 興味ある成績を得たのでここに報告する。

* 農林省茶業試験場 (静岡県榛原郡金谷町金谷 2769)

Studies on the Freeze-drying of Tea Extract. By TOSHIO HARA, ETSURŌ KUBOTA and Kōzō FURUYA.