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.

実 験

1. 茶抽出液の氷晶点

茶抽出液を凍結乾燥する場合、予備凍結の温度および昇華期の品温を設定するためには氷晶点を知る必要があるので、次の方法で茶抽出液の氷晶点を測定した。

(1) 供試材料

1964 年 1 番茶期のはさみ摘み原葉による煎茶を多重段浸出法⁴⁾で抽出し、固形分量約 15% の抽出液をとり試料とした。

(2) 測定方法

共和式氷晶点電気抵抗測定装置 ER-1 型⁴⁾により、前記試料の凍結に伴う電気抵抗の変化を調べた。

本装置による測定の原理は、溶液中に電極をさしこみ低周波電圧を供給すると、溶液中をイオン伝導によって微小電流が流れるが、溶液中に液相が消滅しすべての部分が完全に凍結すると、イオンは動けなくなり、その抵抗値は急速にほとんど無限大となる。わずかでも不凍部分が存在するときには、このような変化は起こらないのでうすい溶液においても氷晶点を容易に測定できる。

測定装置は電気抵抗測定回路および測定用セルの 2 体で構成され、測定用セルはステンレス円柱に試料室がうがっており、試料室には電極および銅-コンスタンタン熱電対がさしこまれる。温度は熱電対温度計の自記計に接続して測定する。電気抵抗測定用回路は低周波交流電圧を試料中にさしこまれた電極に供給し、また試料中の電流を整流してマイクロ電流計により測定し、さらに自記計に入れ記録させ、補正表により試料の抵抗値を求めた。

測定は回路が安定したのち、セルを低温槽に入れて冷却してゆく。試料の凍結とともに抵抗は増大し、抵抗値に変化がなくなれば凍結は完了したのであるから、冷却をやめ昇温に切り換える。冷却過程においては過冷部の影響が大きいため、正確に氷晶点を測定するには十分凍結した試料を徐々に昇温し (2°C/hr)，電気抵抗値とその温度との関係を調べた。

(3) 結 果

測定結果は第 1 図のとおりで、茶抽出液の比抵抗は -29°C で $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ ($10 \text{ M} \Omega$) で、この温度では完全な凍結状態にあると考えられる。通常、凍結乾燥が成功する凍結状態は $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ ($1 \text{ M} \Omega$) 程度といわれているが、 -25°C でこの程度の比抵抗を示した。

図によると、抵抗値の増大は -23°C までは比較的ゆるやかであるが、 $-23^{\circ}\text{C} \sim -26^{\circ}\text{C}$ の間に急に増大し、

第 1 図 電気抵抗による凍結状態の測定

-26°C 以下で再びいくらかゆるやかに増大し抵抗値が無窮大に近づく。したがって、茶抽出液の氷晶点は $-23^{\circ}\text{C} \sim -26^{\circ}\text{C}$ にあると見てよいように考えられた。

以上の結果から、茶抽出液が完全に凍結するのは -30°C 付近であり、 -25°C 付近でも凍結乾燥中液相での物質移動は起こらず完全に乾燥できるものと思うが、 -20°C くらいになると発泡あるいは被膜形成などの融解現象が起こるのではないかと考えられる。

2. 予備凍結温度と乾燥状態との関係

予備凍結温度が乾燥状態にいかなる影響を与えるかを明らかにするため、つぎのような実験を行なった。

(1) 供試材料

1964 年 1 番茶期の手摘み原葉による煎茶を多重段浸出法で抽出し、固形分量約 17% の抽出液をとり試料とした。

(2) 乾燥方法および調査

共和真空工業製 RL-200 S 型凍結乾燥機を用い、前記試料を試料ざらに厚み 6 mm となるようにとり、これを乾燥室内で予備凍結し、乾燥開始時の水温が $-10^{\circ}\text{C} \sim -14^{\circ}\text{C}$ 、 $-15^{\circ}\text{C} \sim -20^{\circ}\text{C}$ 、 $-21^{\circ}\text{C} \sim -25^{\circ}\text{C}$ および $-26^{\circ}\text{C} \sim -30^{\circ}\text{C}$ となるようにし、真空度 $1/10 \text{ mm Hg}$ 以下、トラップ温度 -40°C 、最高加熱板温度約 60°C 、最高品温約 30°C の条件で 5 時間乾燥した。また加熱方式は試料ざらの下部からの伝導加熱である。

調査としては、乾燥中の温度変化および真空度を調べるとともに、乾燥終了後に肉眼で被膜形成および発泡などの状態を観察し、また製品の水分を常圧乾燥法⁵⁾で調

第1表 予備凍結温度と乾燥状態

乾燥開始時の水温	被膜形成および発泡状態	乾燥状態	製品水分
-10°C~-14°C	全面に被膜形成, 発泡	乾燥できない	16.9%
-15 ~-20	2/3 くらい被膜形成	少し乾燥できない	5.7
-21 ~-25	なし	完全に乾燥	3.4
-26 ~-30	"	"	2.8

べた（乾燥できないものは試料の固形分量と乾燥前後の試料の重量から水分を算出した）。

(3) 結 果

乾燥中の融解現象を明らかにするため、発泡、被膜形成の状態および乾燥状態などを調べた結果は第1表のとおりである。

これによると、乾燥開始時の水温が -20°C 以上のもは明らかに融解現象を示し、5 時間の乾燥では完全に乾燥することができなかった。すなわち、水温 -20°C 以上では凍結しない部分があり、この部分が乾燥初期に自己凍結などを起こして密な組織になり、水蒸気の移動を妨げるために乾燥できないと考える。 -20°C 以下に凍結したものはこのような現象を示さなかった。この点についてはさきの実験で茶抽出液の氷晶点が -23°C ~ -26°C にあり、この付近まで凍結すれば乾燥中に物質の移動が起こらないというのとよく一致していた。また、この実験とは別に -30°C まで予備凍結したものを、水温が -21°C になるまで乾燥室に放置して、前記の条件で凍結乾燥してみたところ、融解現象は認められず完全に乾燥できた。

以上、2 つの実験から、茶抽出液の凍結乾燥においては、乾燥開始時の水温が -20°C 以下になっているよう予備凍結をする必要があるように考えられた。

3. 許容品温に関する調査

既乾燥部分が変質しない範囲で、できる限り高温で乾燥することが能率を高める原則である。よって、茶乾燥部分の許容品温について加熱条件を変えてつぎのような調査を行なった。

(1) 供試材料

1965 年 1 番茶期の手摘み原葉による煎茶を多重段浸出法で抽出し、固形分量約 16% の抽出液をとり試料とした。

(2) 乾燥方法および調査

i) 伝導加熱

前記凍結乾燥機を用い、試料ぎらに厚み 6 mm とするように試料をとり、これを乾燥室内で約 -30°C まで

予備凍結し、真空度 1/10 mm Hg 以下、最高品温約 30° 、 45° および 60°C の条件で 4~5 時間乾燥した。加熱方式は試料ぎらの下からの伝導加熱である。

ii) 放射加熱

前記凍結乾燥機の乾燥室内に外径 80 mm の輪形石英赤外線ランプ (300 W) を取付け、直径 110 mm の試料ぎらの上部約 100 mm のところから加熱し（試料ぎらの下部から伝導加熱を併用し、温度管理はスライダックで行なった）、最高品温約 30° 、 45° 、 60° および 75°C となるような条件で 3.5~4.5 時間乾燥した。

調査としては、乾燥中の温度変化（放射加熱の場合は試料表面と下部の品温）および真空度を調べるとともに、乾燥終了後に肉眼で乾燥収縮の状態を観察した。また乾燥製品の水分、タンニン⁶⁾、窒素、ビタミン C（ヒドラジン法）などを分析するとともに官能検査で製品の品質を調べた。

(3) 結 果

i) 伝導加熱

乾燥中の温度変化を調べた結果は第2図のとおりで、だいたい所定の品温が得られ、品温 30°C では5時間、品温 45°C では4.5時間、品温 60°C では4時間で乾燥できた。乾燥終了後に製品の乾燥収縮の状態を観察した結果、品温 30°C では乾燥収縮はわずかであるが、品温 45°C ではやや収縮が起こり、品温 60°C では収縮がかなり著しく、融解したような部分もわずかではあるが認められ、製品が少し固くなるようであった。

第2図 乾燥中の品温の変化

つぎに製品の水分、タンニン、窒素、ビタミンCを分析した結果は第2表のとおりで、品温 30°C で約3%、品温 45~60°C では約2%の水分にまで乾燥できた。またタンニン、窒素、ビタミンCはこの程度の温度ではほとんど差がなかった。

なお、製品の品質を当製茶部研究員7名で検査し、KRAMER⁷⁾の順位合計の検定表で検定した結果は第3表のとおりで、この程度の温度では差がなかった。

以上の結果から、伝導加熱では最高品温約30°Cが品質と乾燥収縮の状態からみてよいようである。しかし、乾燥能率を上げ製品の水分を少なくしたい場合には最高品温を約45°Cに上げて、品質はあまり劣らないようであった。最高品温60°Cになると融解現象が起こりよくないようであった。

ii) 放射加熱

乾燥中の品温の変化は第3図のとおりで、図には上部品温のみを示した。これによると、だいたい所定の最高

第2表 分析結果

区 別	水分(%)	タンニン(%)	窒素(%)	ビタミンC(mg%)
品温 30(°C)	3.2	22.4	4.27	1779
45	2.2	22.7	4.25	1753
60	2.1	22.1	4.25	1758

第3表 検査成績

区 別	順 位 合 計
品 温 30°C	10
45	15
60	17

第3図 乾燥中の品温の変化(上部品温)

品温が得られたが、下部の最高品温はこれより2~5°C低かった。

乾燥時間は最高品温60°Cと75°Cは3.5時間、品温45°Cでは4時間、品温30°Cでは4.5時間であった。また製品の乾燥収縮はいずれも少なく、温度間の差はないようであった。

つぎに化学成分の分析結果は第4表のとおりで、品温30°Cでは約4%、品温45°Cでは約3%、品温60°Cでは約2%、品温75°Cでは約1%の水分に乾燥できた。またタンニン、窒素、ビタミンCはこの実験の範囲では差がなかった。

なお、製品の品質を検査した結果は第5表のとおりで、品温30°Cおよび45°Cの品質が少しよく、品温75°Cの品質がかなり悪いと判定された。

以上の結果から、放射加熱では品質面から最高品温45°Cがよいと考えられたが、水分を少なくし乾燥能率を上げたい場合には品温60°Cくらいまで上げてよいようであった。すなわち、他の食品⁸⁾でいわれているように茶抽出液でも最高品温60°Cくらいまでは明らかな変質は認められなかった。

以上2つの実験から、茶抽出液の凍結乾燥では乾燥部分の品温は45°C以下に保つのがよいようであるが、短時間であれば60°C程度まで品温が上っても変質は起こらないようである。また放射加熱は電源を切ればすぐ温度が下るから、品温の調節が容易であり、比較的強い加熱が可能であるから、この実験のように伝導加熱に比して乾燥時間が著しく短縮できた。

第4表 分析結果

区 別	水分(%)	タンニン(%)	窒素(%)	ビタミンC(mg%)
品温 30(°C)	3.9	22.6	4.18	1783
45	3.2	23.0	4.15	1787
60	1.8	22.6	4.20	1776
75	1.1	22.6	4.20	1779

第5表 検査成績

区 別	順 位 合 計
品 温 30°C	11*
45	11*
60	20
75	28**

注：*危険率5%で有意

**危険率1%で有意

要 約

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、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、つぎのような結果を得た。

(1) 茶抽出液の氷晶点を測定するため、共和式氷晶点電気抵抗測定装置を用い、茶抽出液の凍結に伴う電気抵抗の変化を調べた。その結果、電気抵抗値の増大は -23°C までは比較的ゆるやかであるが、 $-23^{\circ}\text{C}\sim-26^{\circ}\text{C}$ の間に急に増大し、 -26°C 以下で再びいくらかゆるやかに増大し、抵抗値が無限大に近づいた。そして、凍結乾燥が成功する凍結状態は $10^6\Omega\cdot\text{cm}$ 程度であるといわれているが、茶抽出液では -25°C でこの程度の比抵抗を示した。

(2) 予備凍結温度と乾燥状態との関係を調べた結果、乾燥開始時の水温が -20°C 以上のものは乾燥中に融解現象が認められ、完全に乾燥することができなかった。 -20°C 以下の水温のものはこのような現象はなく、完全に乾燥できた。

(3) 伝導加熱方式の乾燥機では最高品温約 30°C が品質と乾燥収縮の状態からみてよいようであった。しかし、乾燥能率を上げ、製品の水分を少なくしたい場合に

は最高品温約 45°C に上げてても、品質はあまり劣らないようであった。品温約 60°C になるとわずかであるが融解現象が起り、よくないようであった。

放射加熱方式の場合は最高品温 45°C が品質面からよく、能率面からみると品温 60°C くらいまで上げててもよいようであった。

おわりに、茶抽出液の氷晶点の測定にご協力いただいた共和直空工業仙波晋氏と、この研究に関し数々のご助言をたまわった食糧研究所木村進技官に厚く謝意を表す。

文 献

- 1) 木村 進：農産技研誌，**6**，57 (1959)。
- 2) 柴崎一雄・浅野三夫：食品工誌，**12**，137 (1965)。
- 3) 古谷弘三・原 利男・久保田悦郎：茶技研，**27**，41 (1963)。
- 4) 小林正和：第9回凍結及び乾燥研究会記録，18 (1964)。
- 5) 原 利男・久保田悦郎・古谷弘三：食品工誌，**11**，317 (1964)。
- 6) 岩浅 潔・鳥井秀一：茶技研，**26**，87 (1962)。
- 7) KRAMER, A.: *Food Technol.*, **10**, 391 (1956)。
- 8) 太田勇夫：化学と生物，**1**，39 (1962)。

(1966年2月3日受理)