凍結乾燥食品の貯蔵に関する研究 (第3報)

凍結乾燥カキ(貝)の貯蔵中における TBA 値の変化

山崎 潤*・砂川満男*・今井 寛*

凍結乾燥食品の品質を検査および評価する方法は非常に多い¹⁾。したがって1~2成分の測定の試験で品質の良否を決めることは困難である。

水畜産物を原料とした凍結乾燥食品について、これまでに報告されている研究では主として脂肪の酸化、蛋白質の変性および復元性などがとりあげられている。

凍結乾燥食品は組織が多孔質であるため脂肪の酸化はやく、そのために品質が低下する²⁾。

脂肪の酸化程度を知るためのひとつの方法として TBA 試験法があり、TURNER ら³⁾は凍結豚肉について、SCHWARTZ ら⁴⁾は冷蔵カキ(貝)について、また SINNHUBER ら⁵⁾はフィッシュミールなどについてそれぞれ試験を行なった結果、油を抽出することなく組織そのもので試験が行なわれ、かつ品質の良否を判定し得ることを報告している。

TBA 試験法は脂肪の変質の判定に他の化学的方法よりもすぐれたものとされ、TBA 値は食品および動物組織中の不飽和脂肪酸の酸敗、ひいては風味の劣化程度を表わす指標として広く用いられている^{6)~10)}。

著者らは TBA 試験法が凍結乾燥カキの貯蔵中における品質を判定するための指標となり得るかどうか、また TBA 値の変化が脂肪の変質を示すものか否かなどについて試験を行なうとともに前報¹¹⁾の結果と TBA 値との関係について検討したので、その結果について報告する。

実験方法

1. 凍結乾燥カキの試料調製および貯蔵条件

前報¹¹⁾で報告した試料と全く同じものを供試した。すなわち生カキ群(R-), ボイルド・カキ群(B-)の2群をつくり、さらに各群に抗酸化剤処理区(-A-)のものと無処理区(-C-)のもの、高水分区(-H-)のものと低水分区(-L-)のものなど4区をもうけ、これを室温で貯蔵した。

2. TBA 値の測定方法

SCHWARTZ ら⁴⁾の方法に著者らが検討した実験条件¹²⁾を加味し、2・チオバルビツール酸による呈色を 540m μ において測定した。

測定値は試料 150 mg あたりの吸光度で表わした。

実験および結果

1. 凍結乾燥カキの貯蔵中における TBA 値の変化

貯蔵後経時的に開罐し、できるだけ吸湿しない状態(温度 25°C, 湿度 40% の恒温恒湿室中)で試料を乳鉢に採り、微粉末として TBA 値を測定した。凍結乾燥カキの貯蔵中における TBA 値の変化は第 1, 2 図のとおり

凍結乾燥直後の RC-L の TBA 値 0.071
第1図 貯蔵中における生カキ区の TBA 値の変化

凍結乾燥直後の BC-L の TBA 値 0.116
第2図 貯蔵中におけるボイルドカキ区の TBA 値の変化

* 広島県食品工業試験場 (広島市比治山本町 12-70)

Studies on the Storage of Dehydrated Food by Freeze-drying. Part III. Changes of TBA value of freeze-dried oyster powder during storage. By HIROSHI YAMASAKI, MITSUO SUNAGAWA and HIROSHI IMAI.

りである。

ボイルドカキ群の試料は生カキ群の試料よりも、無処理区の試料は抗酸化剤処理のものよりも TBA 値は高い値を示した。また全般的に高水分区の試料は低水分区のものに比べ TBA 値は高かった。

残存水分量が高く、抗酸化剤処理も行なわない RC-H の TBA 値は貯蔵初期から著しく高い値を示しているが、抗酸化剤で処理した低水分区の RA-L の TBA 値は貯蔵後 30 日ごろまではほとんど変化はみられなかった。しかし、1 カ月を経過すると RC-L、RA-H と同じように TBA 値は高くなるようである。

TBA 試験法は測定値が分散しやすいが、著者らはこれが原因について試験した結果、実験条件を厳密に規制することによってある程度測定値の分散を抑えることができた¹²⁾。この点に留意し凍結乾燥カキの貯蔵中における TBA 値の変化について試験を行なった結果、貯蔵初期の試料はひとつの検体について 2~3 点測定すればほぼ満足な値が得られた。しかし、貯蔵後 1 カ月を経過すると測定値の分散が次第に大きくなり、3 カ月を経過すると測定値が分散するだけでなく TBA 値が著しく上下するため、貯蔵中における経時的な TBA 値の推移をグラフ化することはほとんどできなかった。

考 察

TBA 試験法は食品の品質の劣化程度を表わす指標として広く用いられている。

TURNER ら⁹⁾は凍結豚肉の貯蔵中における TBA 値と過酸化物質との間には、相関関係があることを報告している。著者らは前報¹¹⁾で凍結乾燥カキの貯蔵中における色調および脂質の変化について報告したが、これらの結果と今回の TBA 値を照合し、これらの関係について検討したところ、生カキ群の試料では酸価の低い低水分区のものおよび抗酸化剤処理区のものでは酸価の高い高水分区のものや無処理区のものよりも TBA 値は低く、酸価と TBA 値との間には相関関係があることを認めた。

ここで興味あることは、酸価の高い生カキ群の試料が、酸価の低いボイルドカキ群の試料よりも TBA 値が低く表示されていることである。凍結乾燥を行なう前にブラッチング処理したものは生鮮物をそのまま凍結乾燥したものに比べ TBA 値が高くなるので、TBA 試験法によって生カキとボイルドカキの貯蔵中における品質を判定することはできない。

TIMS ら¹³⁾、藤巻ら⁶⁾は加熱豚肉を貯蔵した場合の TBA 値は、同様に貯蔵した生肉に比べ著しく高くなる

ことを報告し、SCHWARTZ ら⁴⁾も生カキとボイルドカキを冷蔵し、貯蔵中における TBA 値を経時的に測定した結果、ボイルドカキの TBA 値は生カキに比べ著しく増大することを報告している。

著者らは前報¹¹⁾で生カキ区の試料はボイルドカキのものに比べ経時的にエーテル抽出物量が低下し、酸価が増大することを指摘し、貯蔵中におけるボイルドカキの脂質変化は生カキに比べて小さいことを報告した。したがって TBA 値の増大は必ずしも脂肪の変質程度を表示するものとはかぎらない。

豊水ら¹⁴⁾は凍結乾燥マアジの褐変が、貯蔵初期において TBA 値と比例することを総説で述べているが、凍結乾燥カキの貯蔵中における品質変化のなかで、生カキ、ボイルドカキ試料とも色調の変化(褐変)と TBA 値との間にはきわめて高い相関関係が認められた。

要 約

凍結乾燥カキの貯蔵中における TBA 値の変化について試験を行ない、つぎのような結果を得た。

(1) 貯蔵初期の試料の TBA 値は比較的測定しやすかったが、30日を経過すると測定値が分散するので長期貯蔵中における TBA 値の推移はつかみ得なかった。したがって凍結乾燥カキの貯蔵中における TBA 試験法は 1 カ月前後が測定限界と考えられる。

(2) 酸価の低いボイルドカキ試料が、酸価の高い生カキ試料よりも TBA 値が高く表示されるので、生カキとボイルドカキ試料の TBA 値を比較し脂肪の変質程度を推論することはできない。

(3) 抗酸化剤処理したものおよび水分含有量の低い試料は TBA 値が低く、(RA-L) 試料の TBA 値は貯蔵後 30 日頃まではほとんど変化が認められなかった。

(4) 凍結乾燥カキの褐変と TBA 値との間にはきわめて高い相関関係が認められた。

終りにのぞみ、本稿の御高聞を賜わった東京大学農学部藤巻正生博士に深く謝意を表します。

文 献

- 1) 凍結乾燥食品の研究対象：第 12 回西日本ブロック研究連絡会資料 (1965)。
- 2) HARPER, J.C. and TAPPEL, A.L.: *Advances Food Research*, **7**, 171 (1957)。
- 3) TURNER, E.W., et al.: *Food Technol.*, **8**, 326 (1954)。
- 4) SCHWARTZ, M.G., et al.: *Food Research*, **22**, 76 (1957)。

- 5) SINNHUBER, R.O., et al.: *Food Technol.*, **11**, 104 (1957).
- 6) 藤巻正生・吉松藤子: 農化, **34**, 518 (1960).
- 7) 黒木証吉・木村 進: 農産技研誌, **8**, 302 (1961).
- 8) 木村 進・塩田和子: 食品工誌, **10**, 169 (1963).
- 9) 斎藤不二雄: 日本畜産学会シンポジウム, p. 54 (1964).
- 10) 豊水正道・松村義夫・富安行雄: 日水産, **29**, 854 (1963).
- 11) 山崎 潤・砂川満男・井山満雄・今井 寛: 食品工誌, **13**, 64 (1966).
- 12) 山崎 潤・今井 寛: 食品工誌, **13**, 13 (1966).
- 13) TIMS, M.J., et al.: *Food Technol.*, **12**, 240 (1958).
- 14) 豊水正道・富安行雄: 食衛誌, **3**, 328 (1962). (1966年1月12日受理)

エリソルビン酸のポーログラフ的研究 (第4報)

エリソルビン酸の酸化波に及ぼすホモゲンチジン酸の影響

梶 田 武 俊*

ホモゲンチジン酸(以下 HA と略記)は、アミノ酸代謝において、チロシンやフェニルアラニンが分解する際の中間生成物として生じ¹⁾、これが還元性を有することはすでに知られているところである²⁾。そこでこの HA の還元性が、エリソルビン酸(以下 EA と略記)または L-アスコルビン酸(以下 AA と略記)のポーログラフ定量における酸化波に、どのような影響を与えるかについて検討し、2, 3 の知見を得たのでその結果を報告する。

実験材料および方法

1. 試 料

EA は藤沢薬品よりの提供品を用い、AA は和光純薬の製品を使用した。HA は大阪大学医学部より恵与を受けたものであり、柱状または多角形の白色結晶で 30 mg % 水溶液の pH は 3.6 である。

2. 測定方法

AA, EA および HA はいずれもポーログラフ法により測定した。測定に用いたポーログラフは前報³⁾のものと同様であり、電解ビンには普通の型を用い、外部基準電極は 1 規定甘コウ電極を使用し、1 規定塩化カリウムを液絡した。測定法は常法⁴⁾に従い、除酸素は水素ガス通気、電解液は恒温槽使用により一定温度に保った。なお酸化波および還元波の波高は交点法により求めた。

実験結果および考察

1. pH の影響

各種 pH の McIlvaine 緩衝液を用いて 3 mg% HA 溶液を調製し、この液を単独の場合と、HA 液に AA または EA を 3 mg% となるよう加えた混合液について、ポーログラムを記録した。その結果は第 1 表に示すごとくである。

表で明らかごとく、HA は pH 4.0 以下の強酸性下では、判然とした酸化波を示さず、pH 5.0 に至って測定可能な波を示し、pH 6.0, 7.0, 8.0 においてきわめて良好な酸化波がみられた。

第 1 表 HA の酸化電位と pH との関係
Volt

pH	HA	HA + AA	HA + EA
2.2	判然とした酸化波現われず	+0.18	+0.15
3.0	“	+0.11	+0.08
4.0	+0.17 判然とせず	第 I 波 +0.17 “ II “ +0.08	第 I 波 +0.17 “ II “ +0.03
5.0	+0.15 (0.92)	第 I 波 +0.15 “ II “ +0.05	第 I 波 +0.16 “ II “ +0.02
6.0	+0.07 (0.92)	+0.05 合波となる	第 I 波 +0.07 “ II “ -0.03
7.0	+0.01 (0.92)	0 合波となる	第 I 波 +0.01 -0.07
8.0	-0.04 (0.92)	-0.03	-0.03

注: 測定温度 10°C, ( ) 内は拡散電流値 μA

* 奈良女子大学家政学部食物学教室 (奈良市北魚屋西町)

Polarographic Studies on the Erythorbic Acid. Part IV. Influence of homogentisinic acid on oxidation wave of erythorbic acid. By TAKETOSHI KAJITA.