凍結乾燥食品の貯蔵に関する研究(第6報)

凍結乾燥カキ(貝)の吸水率および吸湿性について

山崎 潤*・砂川満男*・今井 寛*

凍結乾燥食品は形態、内容成分、色、味など食品本来の特性を保持し復元性がきわめて高いのが特徴とされているが、反面組織が多孔質となるため表面積は非常に拡大された形になり吸湿性が著しいのが欠点である。

COLE¹⁾、黒木ら²⁾、上岡ら³⁾、WUHRMANNら⁴⁾は凍結乾燥牛肉、魚肉および野菜などの吸水性について報告し、PETERSON⁵⁾、柴崎ら⁶⁾、木村⁷⁾は凍結乾燥牛肉、野菜およびトマトジュースなどの吸湿性についてそれぞれ報告している。

著者らは前報⁸⁾⁹⁾において凍結乾燥カキの貯蔵中における色調および脂肪の変化、蛋白質の変性などについて報告したが、本報では凍結乾燥カキの吸水性と吸湿性について試験を行なうとともに抗酸化剤および ethylen diamine tetra acetic acid (EDTA) による処理が復元性におよぼす影響について実験を行なったので、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⁹⁾の試料と全く同じものを供試した。すなわち

A. 生カキ群

1) 対照区 (R-C) 2) 抗酸化剤処理区 (R-A)

3) 抗酸化剤+EDTA 処理区 (R-E)

B. 煮熟カキ群

1) 対照区 (B-C) 2) 抗酸化剤処理区 (B-A)

3) 抗酸化剤+EDTA 処理区 (B-E)

の2群6区をもうけ、さらに窒素ガスおよび生石灰を封入した試料を別につくり、これを 25°C および 3°C で貯蔵した。

2. 測定方法

(1) 吸水率

PAULSEN¹⁰⁾の方法に準じて測定した。すなわち、凍結

乾燥カキ (1個体重 3~5 g) を 10 メッシュと 20 メッシュのタイラー 標準ふるいの間に入れて、30°C 恒温水槽中で 10 分、30 分、および 60 分間水戻しを行なったのち、金網に付着した水分をガーゼでふきとり、5 分間放置後ふるいを軽く 4~5 回たたいて水きりし、吸水した水分量を測定した。吸水率は次式によって表わした。

$$\text{吸水率} = \frac{\text{吸水後の重量} - \text{吸水前の重量}}{\text{新鮮物の水分量}} \times 100$$

新鮮生カキおよび煮熟カキの各水分含有量は 80%、72% として計算した。

(2) 吸湿率

久保田ら¹¹⁾および日本工業規格¹²⁾の方法に準じて行なった。すなわち、凍結乾燥カキの吸湿をできるだけ防ぐため湿度 40% の恒温室中で 2 分間ミキサーにかけて粉碎し、さらに 20 メッシュのふるいにかけてよく混ぜ合わせたものを径 4.5 cm の秤量管に 1.5 g 秤取して底面いっぱいひろげ、相対湿度 90% のデシケーター内に入れて 30°C の恒温器中に放置し経時的な吸湿量を測定した。乾物重量 1 g 当たり吸着される水の量を吸湿率とした。

実験結果および考察

1. 凍結乾燥カキの吸水性について

(1) 凍結乾燥直後の無処理カキおよび煮熟カキの吸水率

凍結乾燥直後の試料をそれぞれ 10 分、30 分および 60 分間水戻しし、各浸漬時間における吸水量を測定した結果は第1表のとおりである。

凍結乾燥カキの吸水率は生カキと煮熟カキでは著しく異なり、生カキは 60 分間吸水を行なっても完全に復水しない試料があったが、煮熟カキは 5 分間の水戻しでほ

* 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 VI. Rate of water absorbing capacity and hygroscopicity of freeze-dried oyster. By HIROSHI YAMASAKI, MITSUO SUNAGAWA and HIROSHI IMAI.

第1表 凍結乾燥直後の無処理生カキ、煮熟カキの吸水率(%)

試料		吸水時間			
		5分	10分	30分	60分
生カキ 水分 1.21%	1	47	63	77	83
	2	—	62	90	101
	3	—	88	94	96
煮熟カキ 水分 0.84%	1	100	102	—	—
	2	92	105	—	—
	3	98	103	—	—

ば完全に復水し、10分間も水戻しすると煮熟直後の水分含有量以上の水分を吸収した。

(2) 凍結乾燥カキの貯蔵中における吸水率の変化

凍結乾燥食品の吸水率は貯蔵中経時的に低下するが、このことについてはすでに黒木ら²⁾ 上岡ら³⁾ がヒラメ、スズキ肉について報告している。

第1図 貯蔵中における凍結乾燥生カキの吸水率の変化

第2図 貯蔵条件および抗酸化剤処理が吸水率に及ぼす影響

○ 無処理区 × 抗酸化剤処理区
● 抗酸化剤+EDTA処理区

凍結乾燥カキの吸水率は測定値が分散しやすく、貯蔵後3カ月を経過した試料の吸水量が1カ月を経過した試料よりも高い場合がある。したがってひとつの試料区について2~3点の吸水量を測定しただけでは経時的な吸水率の変化は、はっきりつかみ得なかった。そこで3°Cおよび25°Cで1~3カ月間貯蔵した各試料の吸水量をグラフ上に列位し、貯蔵中に各試料の吸水率がどのように変化するかについて検討した結果は第1図に示すとおりである。

生カキの貯蔵中における吸水率の変化は1~2カ月間の貯蔵ではあまり認められなかったが、3カ月間も貯蔵すると明らかに吸水率は低下した。

煮熟カキは水戻した場合きわめて短時間で完全に復水するが、3カ月間貯蔵を行っても吸水速度が非常に速いため貯蔵中に吸水率がどのように変化するかについては、はっきりした傾向はつかみ得なかった。

(3) 貯蔵条件および抗酸化剤処理が吸水率におよぼす影響

3°Cおよび25°Cで貯蔵した試料をそれぞれ10~60分間水戻し、各試料の吸水量を測定した結果は第2図に示すとおりである。

25°Cで貯蔵した試料の吸水率は3°Cで貯蔵した試料よりも総体的にやや低く、また抗酸化剤処理区のものは無処理区のものと比較し吸水率は高く、無処理区<抗酸化剤区<抗酸化剤+EDTA区の順に吸水量は高くなる傾向が認められた。

25°Cで貯蔵した無処理区の吸水量は10分間吸水で60%、30分間で70%前後であるが、3°Cの試料は10分間吸水で70%を示し、30分間の場合も25°Cの試料よりは総体的に吸水率は高かった。しかし60分間水戻した場合は貯蔵条件のいかんを問わずいずれも80%に近い吸水率を示した。したがって貯蔵温度の高い試料は水戻した場合、吸水速度が遅くなるものと思われる。

(4) 不活性ガスおよび乾燥剤を充填した凍結乾燥カキの吸水量

窒素ガスおよび生石灰を充填または封入した凍結乾燥カキを3°Cで約4カ月間貯蔵したものを開罐し個体重量が4.5

第3図 N_2 ガスおよび CaO 封入生カキの吸水率

— CaO 封入 --- N_2 ガス充填
 × 無処理区 ○ 抗酸化剤区
 △ 抗酸化剤+EDTA

～5.0g で形態が類似したカキを、シキリを作った金網カゴのなかに入れ同時に水戻しを行なった。各試料の各吸水時間における吸水量の変化は第3図に示すとおりである。

復水試験に供試した試料はいずれも同形同大のものであることから固体差による吸水率の分散はある程度防ぎえたものと考えられる。

この実験で得られた抗酸化剤、EDTA など処理したカキの吸水率は実験（3）の結果と全く同じような傾向が認められ、これらが復元性の低下を防止する効果のあることを示している。

また吸水率は貯蔵中低下するが本実験の吸水量は貯蔵後4か月を経過したものであることからして窒素ガス、生石灰を封入したカキの復元性はこれらを封入しないものに比べすぐれているが、この点については今後さらに検討を試みたい。

2. 凍結乾燥カキの吸湿性について

凍結乾燥カキは同じ重さのものでも形態が違うので表面積も異なり、固形のまま吸湿試験を行なったのでは個体差が大きく、吸湿量は分散するものと考えられる。そこでワーリングブレンダーで20メッシュ程度に粉碎した粉末カキの吸湿性について実験を行なった。

（1）無処理カキおよび煮熟カキの吸湿量

第4図に示すように生カキ、煮熟カキとも吸湿開始後6時間ごろまでは吸湿量に大きな差はみられなかったが24時間を経過すると生カキの吸湿量は著しく増大する

第4図 無処理生カキおよび煮熟カキの吸湿量の変化（3°C 貯蔵）

— 生カキ --- 煮熟カキ
 ○ 1 カ月貯蔵 ● 2 カ月貯蔵

第5図 貯蔵温度が吸湿量に及ぼす影響（2 カ月貯蔵）

— 生カキ --- 煮熟カキ
 ○ 3°C 貯蔵 ● 25°C 貯蔵

ことが認められた。

（2）貯蔵条件が吸湿量におよぼす影響

第5図に示すように煮熟カキでは25°C貯蔵のものがやや吸湿量は大きかったが、生カキ試料ではほとんど差がみられずはっきりした傾向はつかめなかった。したがってこの程度の貯蔵温度差では吸湿性には大きな影響をあたえないものと考えられる。

（3）抗酸化剤、EDTA 処理カキの吸湿性について

抗酸化剤およびEDTAで処理したカキは無処理カキと比べ復元性が高く、貯蔵中における吸水率も無処理の

第2表 抗酸化剤および EDTA で処理した生カキの吸湿量 (2 カ月貯蔵)

試料	貯蔵温度 吸湿時間	3°C					25°C				
		3 (%)	6 (%)	24 (%)	48 (%)	72 (%)	3 (%)	6 (%)	24 (%)	46 (%)	72 (%)
無 処 理		9.88	15.57	34.04	43.58	50.51	8.83	14.74	34.61	44.87	50.42
抗 酸 化 剤 処 理		10.44	15.74	31.64	39.88	45.84	8.55	14.26	31.59	40.91	47.11
抗酸化剤+EDTA 処理		9.80	15.05	30.91	38.64	43.31	8.68	14.37	31.18	38.88	45.20

第3表 凍結乾燥生カキの貯蔵中における吸湿量の変化 (3°C 貯蔵)

貯蔵日数	試料 吸湿時間	無処理			抗酸化剤処理			抗酸化剤+EDTA処理		
		3 (%)	24 (%)	72 (%)	3 (%)	24 (%)	72 (%)	3 (%)	24 (%)	72 (%)
1 カ 月		9.78	29.29	43.80	12.07	31.51	—	10.76	30.30	—
2 カ 月		9.88	34.04	50.51	10.44	31.64	45.84	9.80	30.91	43.31
3 カ 月		8.66	32.25	49.46	9.51	32.05	48.17	9.51	29.40	46.01

第4表 凍結乾燥生カキの貯蔵中における吸湿量の変化 (25°C 貯蔵)

貯蔵日数	試料 吸湿時間	無処理			抗酸化剤処理			抗酸化剤+EDTA処理		
		3 (%)	24 (%)	72 (%)	3 (%)	24 (%)	72 (%)	3 (%)	24 (%)	72 (%)
1 カ 月		7.99	30.38	46.49	8.84	30.15	45.16	8.04	27.98	42.29
2 カ 月		8.83	34.61	50.42	8.55	31.59	47.11	8.69	31.18	45.20
3 カ 月		8.70	33.01	51.09	9.69	29.03	50.00	9.06	27.88	45.90

試料ほどには低下しなかったが、吸湿性にも各試料間にこのような差があるのではないかと考え、実験を行なった結果は第2表のとおりである。

無処理カキと抗酸化剤処理カキの吸湿量には明らかに差がみられ、とくに生カキ群の試料では顕著な差が認められた。すなわち、吸湿開始後6時間ごろまでの吸湿量は各試料ともほとんど同じであったが24時間ごろから次第に吸湿量に差を生じ、無処理区>抗酸化剤区>抗酸化剤+EDTA 区の順に吸湿量が大きくなった。

(4) 貯蔵中における吸湿量の変化

凍結乾燥カキの吸水率は貯蔵中に低下する傾向が認められたが、抗酸化剤などで処理したものは無処理のものに比べ吸水量は大であった。

しかし実験 2-(3) の結果では吸湿量は反対に無処理のものが高く、吸水率と吸湿量との間には逆相関の関係があるように思われたので、この点についてさらに検討するため、貯蔵中における各試料の吸湿量の変化について試験した結果は第3、4表のとおりである。

(吸湿開始後 6, 48 時間における各試料の吸湿量は

3, 24, 72 時間の吸湿量と同じような傾向を示したので省略した。)

1~3 カ月間貯蔵した生カキ試料の吸湿量は吸湿開始後 48 時間ごろまでは貯蔵期間の長短による差はみられなかったが、72 時間吸湿を行なうと、1 カ月<2 カ月<3 カ月の順に吸湿量は高くなる傾向が認められた。

考 察

凍結乾燥カキの復元性について実験を行なった結果、煮熟カキは生カキに比べ吸水速度が非常に速いことが認められた。著者らは別報¹⁰⁾でカキを煮熟すると貝肉がスポンジ状になることについて言及し、佐藤ら¹⁴⁾は組織が凝固縮少することを報告している。これらのことから煮熟カキの貝肉組織は、生カキと異なり組織内に空隙を生じ、大小の空孔が水の通路のような役目をし、交換復水が行なわれるため吸水が速いのではないかと考えられる。

上岡ら¹⁵⁾は超低温で予備凍結し、乾燥したイサギ、メバルなどは表面が塗りつぶされたような密な構造を呈

しているので初期の吸水が非常に遅いことを認め、著者らは前報⁸⁾で煮熟した凍結乾燥カキは表面にキ裂を生じやすいことを報告した。したがって生カキに比べ煮熟カキの吸水が速いのは貝肉組織の差異だけでなく、凍結乾燥食品の表面構造もまた吸水速度の遅速に関与するものと考えられる。

凍結乾燥食品は一般に復元性が非常に高いものとされているが、上岡ら⁹⁾¹⁰⁾は凍結乾燥魚肉の復水は非常に悪く、スズキは8時間水戻しを行なっても80%程度しか吸水せず、イサキ、メバルなどは完全復水に24時間を要したと報告しているが、凍結乾燥生カキの完全復水には60分以上を要した。

これまでの経験から凍結乾燥カキの復元性が予想外に低いことを予知し、この原因が脂肪の変質によるものと考えたのでカキを抗酸化剤で処理するとともに、EDTAの復元性におよぼす影響について検討した結果、抗酸化剤およびEDTAで処理したものは10分間吸水でそれぞれ80~90%程度の吸水量を示し、30~60分間吸水でほぼ完全に復水し、復元性の向上が認められた。

COLE¹⁾は凍結乾燥牛肉の復元性と蛋白質の溶解性との間には相関は認められないことを報告し、竹井ら¹⁶⁾は体脂肪の酸化物が蛋白質と作用するため乾燥魚肉の復水が低下することを推論している。著者らは前報⁸⁾⁹⁾において5月産のカキを試料とし貯蔵試験を行なった結果、貯蔵中における褐変および脂肪の変質は抗酸化剤によってある程度抑制し得ることを報告した。無処理カキ、抗酸化剤処理カキとも貯蔵中における蛋白質の変性にはほとんど差が認められないが、脂肪の酸価、ヨウ素価、マロンアルデヒド量などからみた場合、無処理カキの脂肪は明らかに変質している。したがって吸水率の低下は主として体脂肪の酸化分解に起因するのではないかと考えられる。

凍結乾燥カキは貯蔵中に生化学的には変化するが、3か月間貯蔵しても完全に復元した生カキ(3℃貯蔵)は新鮮物に近い風味を保持していた。しかし、煮熟カキは保水性がきわめて悪く、食用に供した場合、口中で水が貝肉部からすみやかに遊離して、風味も劣り凍結乾燥の対象とはなり得ないことがわかった。

凍結乾燥食品の貯蔵中における変質は不活性ガス、抗酸化剤などの組合せによって防止され、黒木ら³⁾はヒラメ肉の脂肪の酸化が真空中および窒素ガス中で著しく抑制されることを認め、COLE¹⁾は生石灰の封入が乾燥牛肉の劣変を遅くすることを報告している。凍結乾燥カキの場合も窒素ガスの充填が脂肪の変質を防ぐのに有効であ

ることが認められた。IPD剤としての生石灰は製品の水分を低水分に保持するため、水溶性成分の変化に起因する変質を防止するのに有効であることは認められているが、復元性におよぼす間接的効果については今後さらに検討を要する。

凍結乾燥カキの吸水率は煮熟カキ>生カキ、3℃貯蔵 $\geq$ 25℃貯蔵、抗酸化剤処理>無処理、1か月貯蔵>3か月貯蔵の傾向があり、吸湿量は反対に生カキ>煮熟カキ、25℃貯蔵 $\geq$ 3℃貯蔵、無処理>抗酸化剤処理、3か月貯蔵>1か月貯蔵の傾向があることから、吸水率の低いものは吸湿量が高いというような逆相関の関係があるように考えられる。

しかし、吸水率の測定は固形の状態で、吸湿量の測定は粉末の状態で行なったため、貝肉組織の影響が勘案されるので、吸水率と吸湿量の関係についてはさらに多数の試料について検討が必要であろう。

本実験に供試した原料は5月産のカキであり、脂肪含有量がとくに多く、貯蔵中に体脂肪が酸化分解して変質するものと考えられるが、酸化分解による生成物がR.H.90%の高湿度のふん囲気中に放置されると吸湿しやすくなるのではないかと推察される。

前報⁸⁾で煮熟カキはブランチング処理によって酵素が失活しているため、生カキに比べ貯蔵中の脂質の変化が少ないことを報告した。煮熟カキの吸湿量が生カキに比べ低いことはこの推論をうらづけるのではないかと考えられるが、このことについては現在検討中であり、その結果については追って報告する予定である。

要 約

凍結乾燥カキの貯蔵中における吸水率および吸湿性の变化について試験を行なうとともに抗酸化剤、EDTAで処理したものの復元性におよぼす影響について実験し、つぎのような結果を得た。

(1) 煮熟カキは水戻しした場合、きわめて短時間で復元するが、保水性が悪く風味はほとんど感じられなかった。生カキは60分間程度でほぼ復元し、3か月間貯蔵を行なっても新鮮物に近い風味を保持し得た。

(2) 凍結乾燥カキの吸水率は貯蔵後1~2か月間はほとんど変化を認めないが、3か月間も貯蔵すると明らかに吸水率は低下した。

抗酸化剤およびEDTAで処理したものは無処理のものに比べ、吸水率が高く復元性の向上が認められ、また貯蔵中における吸水率の低下も抑制された。

(3) 凍結乾燥生カキの吸湿速度は煮熟カキよりも速

く、無処理>抗酸化剤処理>EDTA 処理の順に吸湿量は大きであった。また貯蔵中における吸湿量は経時的に大となる傾向が認められた。

(4) 吸水率と吸湿量とは逆相関の関係があるように思考されるが、この点については今後さらに検討を試みたい。

本報告をまとめるにあたり、種々御助言をいただいた農林省食糧研究所木村進博士に深く謝意を表します。

文 献

- 1) COLE, L.J.N.: *J. Food Sci.*, **27**, 139 (1962).
- 2) 黒木証吉・木村 進: 農産技研誌, **8**, (6), 302 (1961).
- 3) 上岡康達・岡 弘康・末光栄充: 食品工誌, **11**, 12 (1964).
- 4) WUHRMANN, J.J., et al.: *Food Technol.*, **13**, (1), 36 (1959).
- 5) PETERSON, E.: *Food Eng.*, **33**, (6), 33 (1961).
- 6) 柴崎一雄・後藤美代子・西条光郎: 食品工誌, **13**, (2), 76 (1966).
- 7) 木村 進: 日本食品工業学会, 第9回大会シンポジウム講演集, p. 51 (1962).
- 8) 山崎 潤・砂川満男・井山満雄・今井 寛: 食品工誌, **13**, (2), 64 (1966).
- 9) 山崎 潤・砂川満男・今井 寛: 食品工誌, **13**, 552 (1966).
- 10) PAULSEN, T.M.: *Food Technol.*, **15**, 118 (1961).
- 11) 久保田悦郎・原 利男・古谷弘三: 食品工誌, **12**, (6), 234 (1965).
- 12) 日本視格協会編: 日本工業視格, JIS, Z 0701 (1950).
- 13) 山崎 潤・井山満雄・砂川満男・今井 寛: 佐詰時報, **44**, (3), 39 (1965).
- 14) 佐藤正明・湯木悦二・井山満雄: 広島食品工試, **5**, 59 (1958).
- 15) 上岡康達・岡 弘康・末光栄充: 食品工誌, **13**, (1), 18 (1966).
- 16) 竹井 誠・高橋豊雄: 東海水研, **14**, 91 (1956). (1956年6月27日受理)