凍結乾燥食品のコーティングによる 酸化防止について*

藤尾秀治**・日吉 明***・浅利喬泰**・住江金之**

A Note on the Effect of Coating on Lipid Oxidation of Freeze-dried Foods

HIDEHARU FUJIO, AKIRA HIYOSHI,
TAKAYASU ASARI, and KINSHI SUMINOE

Coating with glucose, arabinose, starch, or sodium aspartate was effective to retard the lipid oxidation of freeze-dried pork and a model mixture of CMC and lard, although the process requires refreeze-drying of the foods after dipping them into coating materials solutions. Glucose was most effective among the materials examined. (Received May 9, 1968)

凍結乾燥（以下 FD と略す）食品は、大畑ら¹⁾や BERLIN ら²⁾が明らかにしたように多孔性構造で空気との接触面積がきわめて大きく、これが自動酸化を著しくする原因となっている。いっぽう、この構造は短時間に吸水して原形に復元する特質でもあり、コーティングを行なって FD 食品を雰囲気と遮断することは直ちに吸水性を低下させることになる。しかし、実用上支障のない範囲で復元時間がのびてもコーティングにより自動酸化が抑止できるならばこの方法も有用なものと考えられる。

われわれは、まず溶解性の面から糖類を選び、これらでコーティングした試料の復元性（吸水率）の面から溶液濃度を決定し、コーティングした試料の保存中における酸化の動向から FD 食品のコーティング効果を検討したので報告する。

1. 実験方法

(1) 試料および調製

モデル食品、豚肉および FD 法は第 1 報と同様である。

(2) コーティングの方法

i) モデル食品の場合

アラビノース、グルコース、アスパラギン酸ナトリウ

ムの各 2% アルコール溶液（アルコール純度 90%）を作成し、あらかじめ乾燥したモデル食品を約 10 分間浸漬した後、再度 FD した。

ii) 豚肉の場合

水溶液処理：グルコース、馬鈴薯澱粉（以下澱粉と略す）の各 2% 水溶液を調製する。以下 i) モデル食品の場合と同様である。

アルコール溶液処理：グルコース、澱粉の各 2% アルコール溶液（純度 90%）を調製し、以下前と同様である。

(3) 保存中の酸化

前記で処理した乾燥試料 10 g を、各々標準 5 号缶に封入し、37°C 恒温器に保存、経時的に過酸化価 (POV) を測定した。

POV は次の方法によった。

i) 油脂の抽出

粉碎した固体試料に精製エーテルを加え、ソックスレー抽出器で 1 時間湯温抽出したのち、エーテルを減圧下で除去した。

ii) 測定

共栓 3 角フラスコに油 1.0 g を精秤し、精製クロロホルム 10 ml を加えて 30 秒振とう後、氷酢酸 15 ml、ヨウ化カリウム 1.0 g を加え、直ちに冷却管と接続、95°C 湯浴中で加熱後急速冷却、30 秒間振とうし 1% 澱粉溶液を加え 0.01 N チオ硫酸ナトリウムで滴定した。

(4) 吸水率の算定

$$\text{吸水率 } W = \frac{W' - W_0}{W_0} \quad \begin{cases} W_0: \text{乾燥試料 } 10 \text{ g} \\ W': \text{吸水後の試料重量} \end{cases}$$

10 g の乾燥品にモデル食品の場合は 20 倍、豚肉の場合は 10 倍量の水を加え、10 分間浸漬したのち、ろ紙間にはさみ 5 分間水切りを行ない、その後秤量してそれを W' とした。

2. 結果および考察

(1) コーティング材の検討

適当なコーティング材を検索する目的で、3 種の異なる純度のエチルアルコール（以下アルコールと略す。90%、95%、100%）および水に対する各種材料の溶解性を示した結果は第 1 表のとおりである。このなかで水に不溶な蛋白質類は、使用時復元が困難なため除外した。

* 凍結乾燥食品の油脂の酸化防止法に関する研究（第 2 報）

** 東京農業大学農学部（東京都世田谷区桜丘 1-1）

Department of Agricultural Chemistry, Tokyo University of Agriculture. Setagaya-ku, Tokyo.

*** 防衛庁技術研究本部（東京都世田谷区池尻町）

Food Laboratory, Second Research Center, Technical Research and Development Institute, Japan Defence Agency. Setagaya-ku, Tokyo.

第1表 各種コーティング材料の溶解性

溶 媒 溶 質	90% アルコ		95% アルコ		100% アルコ		水
	ル	ル	ル	ル	ル	ル	
馬 鈴 薯 澱 粉	±	—	—	—	—	—	+
グ ル コ ー ス	±	—	—	—	—	—	+
ア ラ ビ ノ ー ス	±	±	±	±	±	±	+
グ ル テ ン	±	±	±	±	+	+	—
アスパラギン酸ナトリウム	—	—	—	—	—	—	+
カ ゼ イ ン	—	—	—	—	—	—	—
エチルセルロース	+	+	+	+	+	+	—
マ ン ナ ン	—	—	—	—	—	—	+

注: +: 可溶
±: やや可溶
—: 不溶

第2表 各種溶液濃度と吸水率

(試料: モデル食品)

溶 質 濃 度	グ ル コ ー ス		馬 鈴 薯 澱 粉		グ ル テ ン		無 処 理
	—	—	—	—	—	—	
0.2%	3.5	3.1	2.8				
2.0	3.4	2.9	2.9				3.5
5.0	2.3	2.7	2.3				
10.0	2.1	2.3	1.9				

また、アルコールに関しては、高純度のアルコールにコーティング材が溶ければ、あらかじめFDした試料をその溶液に浸漬したあと、アルコールのみを蒸発させ自然にコーティングすることにより、再度FDする必要がないとの考えから各純度の溶解性を調べたが、結果的にはアルコールの吸水性の問題などで妥当な処理法がみあたらず、結局、再度FDする必要を生じた。なお、溶解しにくい区分に関しては、渡辺⁸⁾を参考として超音波発生装置を用い25 kc/sの振動器で30分間ホモナイザー処理を行なったがよい結果は得られなかった。

(2) コーティング溶液の濃度

異なる濃度の溶液でコーティングした試料の吸水率を比較すると第2表のようになる。

高濃度になるほど吸水率が減少しているのは、多孔性の表面をより完全にコーティングしているためと思われる。いずれの区分も2%を境にしてとくに吸水率に差を生じるので、以後のコーティング溶液の濃度は2%とした。

(3) コーティングの効果

モデル食品で、コーティング材としてグルコース、アラビノース、アスパラギン酸ナトリウムを用い、アルコール溶液でコーティングした試料の保存中における酸化状態は第1図のとおりである。コーティングの酸化抑制

第1図 コーティング処理による酸化防止効果 (モデル食品)

第2図 コーティング処理による酸化防止効果 (豚肉)

効果が明らかに示されており、とくにグルコースが顕著であった。次に、豚肉でコーティング材としてグルコース、澱粉を用い水溶液およびアルコール溶液でコーティングした試料の保存中における酸化状態を第2図に示したが、この場合も無処理の試料に比しかなりの酸化抑制効果が認められる。アルコール溶液と水溶液処理の場合とを比較するといずれのコーティング材においても、水溶液のほうが効果的であった。また、コーティング材としてのグルコースと澱粉を比較すると、前半はほとんど差異がみられないが、後半になるとグルコースのほうが澱粉より酸化を抑制している。

いっぽう、上記豚肉の4区分の試料について吸水率を測定した結果は第3表のとおりで、アルコール溶液でコーティングした試料よりも水溶液のほうが大きく、また、グルコースと澱粉では、その差はほとんどないことから、試料の吸水率と前記の酸化との関連性は明らかにならなかった。なお、澱粉でコーティングされた試料のほうがグルコースより早く酸化し始めたのは、単に澱粉の老化によるコーティングの損傷か、あるいはBishov, 大畑が指摘しているように澱粉が酸化促進的に作用し、

第3表 各種コーティング処理製品の吸水率

溶 媒 溶 質	グ ル コ ー ス		馬 鈴 薯 澱 粉		無 処 理
	—	—	—	—	
水	1.13	1.11			1.21
ア ル コ ー ル	1.03	1.05			

コーティング効果をのりだ結果によるものとも考えられる。したがって、今後の検討には吸水率の他に BET 法による表面積測定¹⁾⁴⁾⁵⁾や顕微鏡的観察も同時に行なう必要がある。

3. 要約

(1) FD 食品のコーティングによる酸化防止法について、試料の保存中における酸化の動向と還元性の面から、その効果を検討した。

(2) グルコース、澱粉などコーティング液の濃度は還元性を考慮すると2%付近が適当であった。また、コーティング溶液はアルコールより水のほうが酸化を抑制した。

(3) コーティング材はグルコースがもっとも効果があり、無処理の場合と比較すると著しく酸化を抑制した。

(4) 本方法では、コーティング後、再度 FD する必要があった。

本報告は1968年4月、日本食品工業学会第15回大会で報告した。

文 献

- 1) 大畑 進・日吉 明・若泉 章・浅利喬泰・住江 金之：食品工誌，14，241 (1967)。
- 2) BERLIN, E., KLIMAN, P.G. and PALLANSCH, M.J.: *J. Agr. Food Chem.*, 14, 15 (1966)。
- 3) 渡辺哲哉：超音波の化学工業への応用，(超音波工業株式会社編)。
- 4) 日本化学会：実験化学講座，7，(丸善)，p. 489 (1956)。
- 5) 高木徳二・慶伊富良ら：触媒，2，473 (1960)。(1968年5月9日受理)

酸化銀を酸化剤としたエタノールおよびアセトン中でのデヒドロ-L-アスコルビン酸の調製

石井謙二*・桜井英敏*・小野豊樹*

Preparation of Dehydro-L-ascorbic Acid in Ethanol and in Acetone by Using Silver Oxide as an Oxidant

KENJI ISHII, HIDETOSHI SAKURAI, and TOYOKI ONO

Oxidation of L-ascorbic acid to dehydro-L-ascorbic acid by use of silver oxide was conducted in ethanol and in acetone. Excess silver in the reaction mixture was removed by filtration with charcoal to avoid the reduction of formed dehydro-L-ascorbic acid by excess of hydrogen sulfide which has been used for silver removal. With this method, the yield of crystalline dehydro-L-ascorbic acid by the reaction in ethanol was 80%, and in acetone 55%.

(Received June 1, 1968)

デヒドロ-L-アスコルビン酸(以下 DAsA と略記する)はアミノ-カルボニル反応に関与する物質として近年その方面で注目されるようになってきた。しかし、不安定な物質であるのでその調製に困難な点が多い。

DAsA は水溶液中ではとくに不安定で分解しやすく、

また水合物を形成する¹⁾ことから水溶液中での調製は困難である。

KENYON²⁾ はメタノール中でL-アスコルビン酸(以下 AsA と略記する)をヨウ素で酸化して DAsA を結晶状に分離することに成功した(収率24%)。それ以来、DAsA の調製はメタノール中でハロゲンを酸化剤として調製する方法がもっともよく行なわれている。PECHERER³⁾ はメタノール中で AsA を塩素で酸化して収率24~39%で DAsA の結晶を分離した。また臭素を用いた場合は収率8%であった。しかし、ハロゲンを酸化剤とした場合は酸化力が強いので、低温(たとえば、塩素、臭素の場合は-6°C、ヨウ素の場合は5°C³⁾)で反応を行なっている。

また、二酸化セレンも酸化剤として用いられている。HOLKER⁴⁾ はエタノール中で AsA を二酸化セレンで酸化して DAsA を調製しているが、収量についての記載はない。また、POHLOUDEK-FABINI⁵⁾ は二酸化セレンを用いてメタノール中で収率23%で DAsA を得ている。

しかし、酸化銀を酸化剤とした DAsA の調製の詳しい実験例の報告はまだない。

著者⁶⁾ はさきにメタノール中で酸化銀により AsA を酸化して DAsA を結晶状に得たが(収率9~25%)、過剰の銀を除去するため硫化水素で処理するので、硫化水素が過剰になると DAsA が還元されて収量が低下する

* 日本大学農獣医学部農芸化学科(東京都世田谷区下馬3-34-1)
Department of Agricultural Chemistry, College of Agriculture and Veterinary Medicine,
Nihon University, Setagaya-ku, Tokyo.