凍結乾燥肉の水蒸気加熱処理による脂質安定化と水の挙動†

上原 康忠*・日吉 明*・高野 克己*
鴨 居 郁三*・小原 哲二郎*

Lipid Stability and Moisture Behavior of Freeze-dried
Meat Treated with Steaming

(Studies on Storage Stability of Freeze-dried Foods Part I)

Yasutada UEHARA*, Akira HIYOSHI*, Katsumi TAKANO*,
Ikuzo KAMOI* and Tetsujiro OBARA*

* Department of Agricultural Chemistry, Tokyo University of
Agriculture, 1-1-1, Sakuragaoka, Setagaya-ku, Tokyo 156

The main purpose of this study was to see the effect of water on lipid oxidation of freeze-dried pork which received steam treatment after freeze-drying. The changes of peroxide value, oxygen absorption, moisture content, water activity, moisture sorption isotherm, monolayer moisture content, surface area and unfrozen water content were studied in the samples treated with various steaming time ranging from 15 minutes to 120 minutes. Measurements of peroxide value, oxygen absorption, monolayer moisture content and surface area were minimum at 60 minutes of steaming. On the other hand, moisture content, water activity and unfrozen water content increased as the time of steaming lengthened. Moisture sorption isotherms of the steamed samples showed the decrease of the amount of water in the entire water activity range studied compared with that of the sample not steamed. The sample steamed for 60 minutes showed the highest stability for lipid oxidation, and moisture content and monolayer moisture content of the sample were 4.20% and 2.75%, respectively.

(Received Dec. 8, 1984)

凍結乾燥食品は酸化による品質劣化が早いので、長期の保存が必要な場合は包装内を無酸素にするか、抗酸化剤を使用するのが現状である。しかし、これには経費の高まりと後者には人体の生理上の安全性に問題が残されているので、でき得れば通常の加工操作によって食品自体を安定なものとするのが望ましい。

先に日吉ら¹⁾は、凍結乾燥した水分約2%の豚肉を水蒸気で加熱処理したところ、抗酸化剤を用いずに含気包装で2年以上も酸敗現象を呈せず、品質が保持されることを見出した。しかし、このような抗酸化現象がいかなる理由により生ずるのかについては未だ明らかにされていない。著者らはこれを究明し、乾燥食品の脂質安定化に

ついて新しい方法を求めるため、本研究に着手した。

凍結乾燥肉の水蒸気加熱処理（以下湿熱処理, steam-ing, Hw とする）による脂質安定化の理由としては、SALWIN²⁾ や LABUZA ら³⁾ の報告にみられる乾燥食品中の水の量ならびに存在状態に関するものと ZISPER ら⁴⁾ や LEA ら⁵⁾ がのべている抗酸化性物質の生成の2つが考えられ、現在この両面から研究を進めている。本報では湿熱処理による抗酸化性、酸素吸収性、水分、水分活性値、水分収着等温線、単分子層水分量、表面積及び結合水分量等の変化を求め、抗酸化性と水の挙動との関係について検討した。

† 凍結乾燥食品の保存に関する研究（第1報）

* 東京農業大学農芸化学科（〒156 東京都世田谷区桜丘 1-1-1）

実験方法

1. 凍結乾燥豚肉の調製及び湿熱処理法

市販の豚もも肉を肉挽機で3回くりかえして挽き、乾燥用トレイに厚さ約1cmになるように入れ、共和製RL-50NB型凍結乾燥機で乾燥した。予備凍結は -35°C で3時間、真空度は0.04 Torr、棚温は 40°C 、乾燥時間は20時間とした。凍結乾燥肉の一般分析値は水分1.77%、粗脂肪43.09%、粗タンパク質48.08%、灰分2.61%、可溶性無窒素素4.45%であった。

上記の凍結乾燥豚もも肉（以下FDMとする）を約 1cm^3 の大きさに碎き、シャーレ型ステンレス容器（径25cm、深さ6cm、側面に径3mmの穴4個、ふた付）に入れ、オートクレーブ内で 100°C の蒸気加熱を行った。加熱は5分から120分の間で行い、その区分を記号で表し、例えば15分の湿熱処理を加えた試料の場合はHw 15とした。

2. 抗酸化性

30分、60分及び90分の湿熱処理を行った試料及びFDM各200gをそれぞれシャーレに入れ、 38°C の恒温器に保存し、過酸化価（POV）の変化を求めて各試料の抗酸化性を比較した。試料中の脂質抽出はFOLCHら⁶⁾の方法にしたがい、過酸化価の測定はウィラー法の改良法⁷⁾によった。

3. 酸素吸収性

ロータリー式ワールブルグ検査装置（三田村理研製）を用いて測定した。すなわち、各試料2gを精秤してワールブルグ検圧計のゲフェスフラスコ中に入れて密封し、 38°C で経時的に酸素吸収量を測定し、酸素吸収性の指標とした。

4. 水分

カールフィッシャー電気滴定装置（筒井理化学機械社製、三菱化成式MS-2型）を用いて測定した。

5. 水分活性値（Water activity, Aw）

コンウェイのユニットを用い、常法により水分活性値を求めた。すなわち、外室に所定の相対湿度を示す試薬の飽和溶液をみだし、内室には試料約1gを入れたアルミニウム容器を入れ、 25°C で20時間放置後秤量してその重量変化を測定し、グラフ内挿法により水分活性値を求めた。

6. 水分収着等温線、単分子層水分量及び表面積

次の7種の飽和塩類溶液をそれぞれのデシケーターに入れて $25^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ の庫内に置き、7段階の湿度環境を作った。

塩 類	RH%, 25°C
食 塩	75.2
硝酸アンモニウム	63.5
炭素カリウム	42.7
塩化マグネシウム	33.0
酢酸カリウム	22.4
塩化リチウム	11.0
水酸化ナトリウム	7.0

次に10メッシュ以下に粉碎した試料をシャーレに入れ、前記の各デシケーター内に21日間放置後、平衡水分量を測定した。水分量は乾物100gに対するg数で示した。

単分子層水分量の算出にはBRUNAUER, EMMETT, TELLER⁸⁾により誘導されたBET吸着理論式

$$\frac{p}{v(p_0-p)} = \frac{1}{v_m \cdot C} + \frac{C-1}{v_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad \text{から SALWIN}^9) \text{ が}$$

変形した式（1）及び（2）を用いた。

$$\frac{R}{a(100-R)} = I + S \cdot R \quad (1)$$

$$a_1 = \frac{1}{I + 100S} \quad (2)$$

R: 相対湿度 (%)

a: 相対湿度R%における乾物100g当りの水分量g

I: BET直線の縦軸の切片

S: BET直線の傾き

a_1 : 乾物100g当りの単分子層水分量g

すなわち、横軸にR、縦軸に $R/a(100-R)$ をとり、最小自乗法によりBET直線式を求め、式（2）から単分子層水分量（ a_1 ）を算出した。

また、各試料の表面積は、水分子の断面積を $10.6 \text{ \AA}^2$ ¹⁰⁾で計算した式（3）を用いた。

$$\text{表面積 } S = 0.353 a_1 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{g} \quad (3)$$

7. 不凍水分量

不凍水分量の測定は鈴木ら¹¹⁾が開発した方法、すなわち、広幅パルスNMR（Bruker社製、minispec P20, 20 MHz）にその感度補正を始めた高速、大量のデータ処理ができるミニコンピュータを備えて、含水物質系の凍結及び解凍過程を高精度に自動記録できるシステムを用いた。

方法は、約100~200mgの試料を外径7mmの試料管に秤取し、これを液体窒素により温度降下速度 $3\sim 5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で凍結し、また逆に加熱コイルにより温度上昇速度 $3\sim 5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で加熱を行う。この試料中に熱電対先端部を挿入

しておき、温度を連続的に変えながら、凍結-解凍現象をパルス NMR により測定した。すなわち、1 ないし数秒おきに 90° パルスを印加し、自由磁気誘導減衰曲線 (FID 曲線) を測定し、データ処理を行い不凍水分量を求めた。

8. 走査型電子顕微鏡観察

各試料を 5 mm 角に切り、ドータイト (Ag 導電性樹脂材料、藤倉化成、D-550) で試料台に接着後、イオンスパッター (日本電子社製、FC-1100) により 15 分間真空蒸着し、Au-Pt コーティングを行い、走査型電子顕微鏡 (日本電子社製、JSM-35) を用い、100 倍で観察した。

結果及び考察

1. 湿熱処理時間と抗酸化性

各試料の保存中における脂質の POV の変動は Fig. 1 のとおりである。湿熱処理を行わない FDM は誘導期間が約 15 日で、30 日経過時には POV が約 200 に達した。30 分及び 90 分の湿熱処理試料 (以下 60 分処理、90 分処理と略す) は誘導期間が約 35 日と伸び、60 分処理ではそれがさらに約 75 日と長くなり、湿熱処理による抗酸化力の発現は明らかであった。しかし、湿熱処理による抗酸化力は 60 分処理が最も強く、90 分処理では 30 分処理と同程度に低下した。

2. 湿熱処理時間と酸素吸収性

結果は Fig. 2 のとおりで、各試料とも時間の経過とともに酸素の吸収量は増加するが、各経過時における吸収量は明らかな差を示した。すなわち、60 分経過

Fig. 1 Change of peroxide value during storage

FDM: freeze-dried pork, Hw: an abbreviation of steaming, figure after Hw: steaming time (min.)

Lipid extraction: by method of FOLCH *et al*⁶⁾, Peroxide value (POV): measured by modified WHEELER's method⁷⁾

Fig. 2 Oxygen absorption of freeze-dried pork treated with steaming

Oxygen absorption: measured by use of WARBURG manometer (rotary type)

Sample designation: same as Fig. 1

までは処理時間が長い試料ほど酸素吸収量は少なく、140 時間経過時における 60 分処理のそれは $18 \mu\text{l}$ で、FDM ($36 \mu\text{l}$) の $1/2$ であった。しかし、90 分処理では逆転して酸素吸収量が増加し、FDM と同程度であった。この 90 分処理試料を除く各試料間における酸素吸収量の変化は前項の抗酸化力のそれと一致し、吸収した酸素が脂質の酸化に大きく関与していることがうかがえる。90 分処理は酸素吸収量が FDM とほぼ同等であるにもかかわらず脂質の酸化は FDM に比べ明らかに抑制されている。この理由は、加熱により生成が推定される抗酸化性物質の影響が考えられる。この点については後日報告したいと思う。

Table 1 Moisture content, water activity, monolayer moisture content and surface area of freeze-dried pork treated with steaming

	Moisture (%)	Water activity	Monolayer moisture (%)	Surface area (m^2/g)
FDM	1.77	0.03	3.33	1.17
Hw 15	2.80	0.23	3.16	1.11
Hw 30	3.33	0.28	2.78	0.97
Hw 60	4.20	0.38	2.75	0.96
Hw 90	4.16	0.48	2.95	1.00

Moisture content and water activity: same as Fig. 4, Monolayer moisture content: calculated by the BET equation, Surface area (S): calculated by the equation of $S = 0.353 a_1 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{g}^{10)}$, a_1 is monolayer moisture content.

低水分における酸素の吸収について、Koch¹²⁾は単分子層水分量以上の水分では極めて遅く、水分の変化による影響はないが、単分子層水分量以下では著しく増加するとのべている。本実験結果でも90分処理を除きほぼ同様の傾向がみられる。各試料の水分及び単分子層水分量は前記 Table 1 のとおりで、水分が単分子層水分量より少ないのは無処理の FDM と15分処理で、15分処理の水分と単分子層水分量との差はのそれより小さく、30分処理と60分処理は順に水分が単分子層水分量より多くなっており、酸素吸収量は同じ順位で低下している。90分処理も水分が単分子層水分量より多いが、酸素吸収量は逆転して増加している。この原因としては、60分処理までは減少している単分子層水分量が90分処理では再び増加していることから、90分処理では長時間の加熱により組織、構造などになんらかの変化を生じた結果と思われる。Fig. 3 は各試料の走査型電子顕微鏡写真である。無処理は微細孔が多く見られるのに対し、湿熱処理では表面が溶融固結のためかそれが見られず、明らかに表面の構造が変化している。恐らく内部も相応の変化をしているものと推定される。

Fig. 3 Scanning electron micrographs of freeze-dried pork treated with steaming ($\times 100$)

Sample size: 5 mm cube approximately, Ion spattering: 15 min., Au-Pt coating

Sample designation; same as Fig. 1

3. 湿熱処理時間と水分および水分活性値

結果は Fig. 4 のとおりである。湿熱処理による水分の増加は、はじめの15分で約1%上昇したが、その後はゆるやかに増加し、90分から120分では5%弱とほぼ一定の水分量を示した。また、 A_w も水分と類似の変化を示したが、60分以降の上昇比は水分よりもやや大きかった。水分のこのような変化は、湿熱処理において試料の品温が上昇する初期の15分までは水蒸気が試料に吸着され、品温が上昇したあとは吸着量が低下し、以

Fig. 4 The effect of steaming time on moisture content and water activity

Water activity: measured by use of CONWAY unit, Moisture content: measured by use of KARL FISCHER electrometric titration apparatus
Sample designation: same as Fig. 1

Fig. 5 Relationship between water activity and oxygen absorption

Figures of Water activity and oxygen absorption are same as Fig. 2 and 4 respectively

Sample designation: same as Fig. 1

後飽和蒸気圧下において平衡状態に達するためと考えられる。

Aw と前項の酸素吸収性実験における140分経過時の酸素吸収量との関係は Fig. 5 のようになる。酸素吸収量が最小の60分処理の水分活性値は0.38で、水分は4.20%であった。

4. 湿熱処理時間と水分収着等温線、単分子層水分量及び表面積

Fig. 6 に各試料の水分収着等温線を、また Table 1 に単分子層水分量、表面積及び先に得られた水分ならびに水分活性値を併記した。

水分収着等温線の形状は、SALWIN²⁾ が示したタンパク質系食品のものと同様のS字形であった。各試料の等温線は FDM のそれよりも横軸に近く、水分の収着性が FDM よりも低下していることがわかる。また、これらの等温線は横軸に対する位置にわずかながら差があり、水分収着性に対する湿熱処理時間の影響がうかがえる。PILOSOF ら¹³⁾ はインゲン豆の分離タンパク質を凍結乾燥して缶に封じ、90°C、48時間加熱した試料について収着等温線を求めている。この加熱処理は筆者らの湿熱処理に近いものと思われるが、結果も Fig. 6 と同様に、Aw 0.8 以下では無加熱の試料より等温線が横軸に近くなり、水の収着性が低下することを報告している。また、秋場¹⁴⁾ は卵白アルブミンの未変性のものと加熱凝固変性

させたものの等温線は後者のほうが横軸に近く、加熱凝固変性がタンパク質と水の反応によっておきたことがわかるのとべている。本実験結果もこのような反応によったものと思われる。

単分子層水分量は、FDM では3.3%であったが湿熱処理時間が長くなるにしたがって減少し、60分処理では2.75%と最小となり、90分処理では逆に増大した。表面積はこれら単分子層水分量と同様に、BET 直線式を算出の基礎にしているのも、変動傾向も同じであり60分処理が最小であった。凍結乾燥食品の酸化は表面積が大きくなるにしたがって早まることを大畑ら¹⁵⁾ が報告している。本実験結果も同様で、表面積が最小であった60分処理は、前記のとおり酸素吸収量は最小で、抗酸化力は最も大きかった。湿熱処理試料の脂質の安定化には表面積の縮減が相応に寄与しているといえる。

5. 湿熱処理時間と不凍水分量

各試料の不凍水分量は Table 2 のとおりで、全体として処理時間が長いほど増加している。KUNTZ ら¹⁶⁾ は熱変性したタンパク質は未変性タンパク質より少量ながら不凍水分量が増加すると述べており、本実験結果も同様の現象と思われる。

湿熱処理を行った各試料を実験方法1と同条件で凍結乾燥機を用いて再脱水したあとの水分は Fig. 7 のとおりである。処理時間の長い試料ほど脱水後の水分が多く、特に60分及び90分処理は湿熱処理前の水分まで脱水されなかった。この脱水性の低下は、恐らく湿熱処理による試料の理化学的变化によるものであり、本実験結果の不凍水分量の増加はそれを裏付けるものと思われる。しかし、不凍水分量が多く脱水性の低い試料は、前項の収着等温線において同水分では無処理の FDM より Aw が高い値を示している。Aw が高いことは水の自由

Fig. 6 Water sorption isotherm of freeze-dried pork treated with steaming

Relative humidity: prepared by saturated salt solution

Sample designation: same as Fig. 1

Table 2 Unfrozen water content of freeze-dried pork treated with steaming

	unfrozen water (g H ₂ O/g DM)
FDM	0.276
Hw 15	0.277
Hw 30	0.295
Hw 60	0.289
Hw 90	0.319

Unfrozen water content at -35°C: measured by use of NMR (Bruker, minispec p20).

Sample designation: same as Fig. 1

Fig. 7 Moisture content of freeze-dried pork treated with steaming

Broken line: moisture content before steaming. Moisture content: measured by same method in Fig. 4

性が高く、脱水性がよいことになり、前記とは相反する結果になる。この理由は湿熱処理によって増加した水分は、タンパク質と結合したり、構造の変化により組織中に閉塞されてしまっ、脱水されなくなった水と、単に組織の間げきなどに存在する水の両者が共に増加するためと推察されるが、なお検討を要する。

乾燥食品における水と脂質の安定性に関しては、SALWIN²⁾ や LABUZA ら³⁾ の多くの研究があり、現在のところ MALONEY ら¹⁷⁾、MARTINEZ ら¹⁸⁾、および CAURIE¹⁹⁾ の研究から、脂質安定のための適正水分は単分子層水分よりかなり多いとされている。本実験結果では前記のとおり、湿熱処理時間が長くなるにしたがって水分が増加する一方、60分処理までは単分子層水分量が減少し、同時に抗酸化性が強まり60分処理では最高を示した。この時の水分は4.20%で単分子層水分量より1.45%多く、脂質安定の適正水分についての上記の MALONEY らその他の説と同じ結果であった。

以上のとおり、本実験は湿熱処理により発現する抗酸化効果の原因について、水の挙動面から究明を行ったが、湿熱処理により抗酸化性物質が生成することも十分可能性があるため、今後はこれらをあわせ研究を続けたいと考えている。

要 約

凍結乾燥豚肉は多孔質であるため含有される脂質が急速に酸敗するが、これを100℃で湿熱処理を行ったところ、抗酸化性が発現し、特に60分処理では約75日間脂質の酸敗が起らなかった。この原因について、含有されている水の挙動に主眼をおいて検討し、次の結果を得

た。

(1) 酸素の吸収性は湿熱処理15、30、60分の順に低下し、90分では逆に無処理と同程度に上昇した。

(2) 水分は湿熱処理時間が長くなるにしたがって増加し、90分以降は約5%で平衡状態になった。Awの変動傾向も水分のそれとはほぼ同様であった。

(3) 湿熱処理を行った試料の水分収着等温線では無処理よりも水の収着性が低下した。また、各湿熱処理試料間においても等温線に処理時間の差がうかがえた。単分子層水分量及び表面積は湿熱処理時間が長くなるにしたがってそれぞれ低下、縮減したが90分処理では逆に増大した。脂質が最も安定であった60分処理は表面積が最小で、単分子層水分量は2.75%であったが、水分は4.20%とかなり多かった。

(4) 不凍水分量も湿熱処理時間が長くなるにしたがって増加し、その一部は脱水が困難な状態になっていることが推察された。

以上の結果から、湿熱処理によって生ずる抗酸化性は含有する水の量と存在状態及び表面積等に関係があり、60分の処理試料は脂質の安定にとって最も効果的な条件になっていることがわかった。

本研究を行うにあたり、不凍水分量を測定していただいた味の素(株)中央研究所、鈴木栄一郎、永嶋伸也、加藤哲也の各氏に深甚の謝意を表します。

本研究の概要は昭和58年度日本農芸化学会大会(仙台)において発表した。

文 献

- 1) 日吉 明・佐藤忠男：防衛庁技術研究本部技報，技-791 (1980)。
- 2) SALWIN, H.: *Food Technol.*, **17**, 1114 (1963)。
- 3) LABUZA, T. P., TANNENBAUM, S. R. and KAREL, M.: *Food Technol.*, **24**, 543 (1970)。
- 4) ZISPER, M. W. and WATTS, B. M.: *Food Technol.*, **15**, 446 (1961)。
- 5) LEA, C. H., PARR, L. J. and CARPENTER, K. J.: *British J. Nutrition*, **14**, 91 (1960)。
- 6) FOLCH, J., LEES, M. and SLONESTANLEY, G. H.: *J. Biol. Chem.*, **225**, 497 (1957)。
- 7) 日本油化学協会編：基準油脂分析試験法 (1983)
- 8) BRUNAUER, S., EMMETT, P. H. and TELLER, E.: *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 303 (1938)。
- 9) SALWIN, H.: *Food Technol.*, **13**, 574 (1959)。
- 10) 関田吉泰：高分子と水分，第1版，高分子学会(幸書房東京)，p. 30 (1972)。
- 11) 鈴木栄一郎・永嶋伸也：計測技術，**11** (5)，日本

- 工業出版 (1983).
- 12) KOCH, R. B.: *Lipids and Their Oxidation*, (The AVI Publishing Company, Inc., Connecticut), p. 233 (1962).
 - 13) Pilosof, A. M. R., BARTHOLOMAI, G. B., CHIRIFE, J. and BOQUET, R.: *L. Food Sci.*, **47**, 1288 (1982).
 - 14) 秋場 稔: 食品の水, 2刷, 日本水産学会 (恒星社厚生閣, 東京), p. 106 (1976).
 - 15) 大畑 進・日吉 明・若泉 章・浅利喬泰・住江 金之: 日食工誌, **14**, 241 (1967).
 - 16) KUNTZ, I. D. and KAUFMAN, W.: *Advances in Protein Chemistry*, **28**, 239 (1974).
 - 17) MALONEY, J. F., LABUZA, T. P., WALLACE, D. H. and KAREL, M.: *J. Food Sci.*, **31**, 878 (1966).
 - 18) MARTINEZ, F. and LABUZA, T. P.: *J. Food Sci.*, **33**, 241 (1968).
 - 19) CAURIE, M.: *J. Food Technol.*, **5**, 301 (1970). (昭和59年12月8日受理)

新刊雑誌紹介

Food Reviews International

食品の製造, 加工, し好性, 栄養に関する新しい総説誌が Marcell Dekker 社から創刊されました。年に3号の刊行で, 購読料は個人 47.50 ドル, 団体 95.00 ドル, 郵送料は船便 8.25 ドル, 航空便 16.50 ドルです。第1巻第1号には, 緑の革命, エクストルージョンクッキング, フレーバー化学, 発酵食品に関する4編が収載されています。編集陣に, 我が国から林 (長谷川香料)・加藤 (東京大学), 杉沢 (香川大学) の3氏が参画しています。

購読申し込み先: Marcell Dekker Journals, P.
O. Box 11305, Church Street Station, New
York, NY 10249, USA