ところてんの真空凍結乾燥による風味と腰の保持*

松 田 由 美 子

(43 年 6 月 6 日受理)

Retention of Flavour and Elasticity of "Tokoroten"
by Freeze-drying.

Yumiko MATSUDA**

The present study was undertaken to find a proper method for the production of dried "tokoroten," *gelidium* jelly, which, on reconstitution, gives a jelly having favourable flavour and elasticity similar to those of the original one.

The jellies were dehydrated by the following four different methods: A) Freeze-drying after vacuum freezing, B) Freeze-drying after still air freezing at -21°C , C) Drying at room temperature after still air freezing at -25°C and subsequent thawing in still air, and D) Drying at room temperature after still air freezing at -25°C and subsequent thawing in running tap water. Among them, the latter two methods correspond to the conventional one for the production of agar-agar in Japan.

After being stored in carton boxes at room temperature for a definite period, the dried samples were reconstituted into jellies for examination of various properties.

Immediately after processing, the dried products obtained by the former two methods gave the jellies quite similar to the original one in all the properties examined, although the jellies prepared from the stored products showed a slight discolouration, increase of jelly strength and off-flavour.

On the other hand, the properties of jellies from the dried samples produced by the latter two methods were considerable different from those of original one even immediately after drying. This may be due to the loss of water-soluble constituents.

ところてんはその磯の香り、涼しげな色、弾力ある舌ざわりから人々に好まれ、わが国では古くから賞味されてきた。今日でもその需要は多いが、水分を 99% 含み、腐敗しやすい上に、放置すると離漿して収縮する性質があるため輸送範囲が限られてくる。したがってところてんの製造はそれぞれの地域で需要に応じて小規模に行なわれている。

ところてんを凍結し、融解脱水後乾燥したいいわゆる寒天は貯蔵性に富むが、この寒天で作ったジェリーは凝固性はすぐれているがもろくなり、ところてん特有の風味も抜けてまざる。この変化は主に風味と弾力を付与する水溶性成分が融解脱水に際して水と共に流出して失われるためと思われる。したがって、水溶性成分の流出しない真空凍結乾燥によれば、風味と腰を保持したままのところてんの乾燥品を作ることができると考えられる。そこで、凍結、融解、乾燥など製造条件をかえた種々の乾燥ところてんを作り、その風味と腰を比較検討した。

実 験 方 法

乾燥ところてんの製造 供試ところてんは乾物 1%, pH 5.65, 大きさ約 1.4 cm 角のもので、10 kg

* 本研究は昭和 42 年 11 月 4 日、日本水産学会同年度秋期大会（大阪）において講演発表した。

** 東京水産大学 (Tokyo Univ. of Fisheries, Minato-ku, Tokyo)

ずつを各試験区に供した。

1. 真空凍結後真空凍結乾燥 前報¹⁾に従い製造した。凍結に 2/3 時間、乾燥に 22 時間を要した。
2. 静止空気凍結後真空凍結乾燥 前報¹⁾に従い製造した。凍結に 7 時間、乾燥に 23 時間を要した。
3. 静止空気凍結し空気融解脱水後乾燥 ところてんをポリエチレンの袋に 1 kg ずつ入れ、 -25°C の冷凍貯蔵庫中で凍結した。凍結後取り出して水切かごに入れ、室温 ($14.5\sim 17^{\circ}\text{C}$) に放置して融解脱水した。その後紙の上に広げて室温で乾燥し、いわゆる寒天を製造した。およそ凍結に 6 時間、融解脱水に 10 時間、乾燥に 1 週間を要した。
4. 静止空気凍結し清水融解脱水後乾燥 前項と同様に凍結し、6 mm 穴の魚網で作った袋に入れ、流水 (7°C) に放置して融解脱水した。手で水を切り、3. と同様に乾燥していわゆる寒天を製造した。およそ融解脱水に 3 時間を要した。

各乾燥ところてんは次の分析および品質判定を行なった後、段ボール箱に詰めて密封せずに室温 ($10\sim 23^{\circ}\text{C}$) に放置し、1, 2, 3 カ月目に取り出してジェリーを作り、その品質を判定した。

乾燥試料の分析

灰分と硫酸根^{2),3),4)} 試料 1 g 前後を秤取し、乾燥後灰分量を測定した。また 3 g 前後を秤取し、乾燥後 3 % HCl 200 ml を加えて沸騰水浴中で 5 時間加水分解後、濾液を中和して常法により BaSO_4 の沈澱を秤量して SO_3 の含有量を算出した。

溶解速度^{1),5)} 試料 0.5 g を 100 ml の清水に入れて加熱し、溶解するまでの時間を測定した。

ジェリーの品質判定

ところてんのような食味には風味とともに物理的食感が大きな影響を及ぼす。ぷりぷりとした舌ざわりが好ましく、もろいと食味を悪くする。またいわゆるところてんとして食する時には天突きで突き出したジェリーが切れやすいと困る。本実験では乾燥試料から作ったジェリーを官能的に元のところてんと比較し、それを客観的測定で確かめたが、このような物理的食感は単なるジェリー強度で示しうるものではなく、弾力、しなやかさなどいわゆる物理的性質の目安として圧縮ひずみ、曲げやすさをも測定した。

ジェリーの作成 試料を乾物量として 6 g 秤取し、清水を加えて 1 時間浸漬して膨潤させた後、直火で煮溶かして元のところてんと同じ 1 % 濃度の溶液とした。缶詰の 6 号缶 3 ケにガーゼで濾過して分注し、水で冷却凝固させてジェリーとした。また曲げやすさ測定用としては、同様に煮溶かして作った 1 % 濃度の溶液を長方形の流し箱に流し入れて同様にジェリーとした。対照のところてんは工場の原藻から抽出した濾液を直接採取して同様に固めた。

官能的特性 研究室員数人でジェリーの色と食した際の風味、きめ、食味について元のところてんと比較した。

色 1 cm の厚みのジェリーの色をロビボンド比色計で測定した。

ジェリー強度 日寒水式ジェリー強度測定器を用いて常法により測定した。

圧縮ひずみ 改良型圧縮ひずみ測定器¹⁾を用いて測定した。破断にいたらない程度の目方である 243.5 g/cm^2 をジェリーに加えて、ジェリーのひずんだ大きさを割合で示した。

曲げやすさ 天突きでジェリーを突き出して断面が 9 mm 四方の細長いジェリーを作り、それで輪を作る。輪ができれば 5 mm ずつ端を切り落して行き、両端を合せて輪ができる限界の長さを測定した。各ジェリーの曲げやすさは次式により求めた。

$$\text{曲げやすさ}(\%) = \frac{\text{元のところてんの限界の長さ}}{\text{ジェリーの限界の長さ}} \times 100$$

結 果

乾燥試料の分析

灰分と硫酸根 Table 1 に示すように A, B の真空凍結乾燥した製品には灰分、硫酸根が多い。これ

に対して融解工程を経た C, D の製品には少ない。

溶解速度 寒天は冷水には溶けず吸水して膨潤するのみであるが、これを熱水中で煮熟すると溶解する。しかし、あらかじめ冷水で膨潤させないと不溶解性の部分が残りがやすく、従来の寒天溶解速度測定法では冷水に1時間浸漬後煮熟溶解するようにしている。ここでは冷水浸漬時間を1時間および10分にして測定した。Table 2 に示すように A, B の真空凍結乾燥製品は浸漬時間が短かくとも短時間煮熟しただけで溶けて溶解しやすいのに対し融解工程を経た C, D は浸漬時間が短かいと溶解するのに時間を要し溶けにくい。

ジェリーの品質判定

官能的特性 色: 元のところてんは淡い黄緑色で透明な涼味をそそる色を呈している。製造

直後は真空凍結乾燥したものはいずれも元の物に近く、Bの静止空気凍結したものがわずかに透明度が劣るにすぎない。一方、融解工程を経たものは色が消失し、透明度も空気融解脱水したものは半透明となり、清水融解脱水したものは白っぽく、むしろ不透明といえる。3カ月間貯蔵しても変化は認められなかった。

風味: 元のところてんの磯の香りを、真空凍結乾燥したものは製造直後は良く保持しているが、融解工程を経たものはその香りが抜けている。しかし貯蔵期間が長くなると真空凍結乾燥したものでも風味が次第に抜けて行つた。特にBの静止空気凍結したものは風味抜けが大きかったが、なお3カ月間は十分に磯の香が感じられた。

きめ: 元のところてんは柔らかくて腰が強く、ぷりぷりとした良い舌ざわりをしている。真空凍結乾燥したものは元の物に近いが、融解工程を経たものは硬くてもろいジェリーとなつた。3カ月間貯蔵中はいずれも変化がみられなかった。

食味: 元のところてんを標準にして評価すると、真空凍結乾燥したものは製造直後は元の物に近く、融解工程を経たものは劣る。3カ月間貯蔵中はいずれも相対的に変化がみられなかった。

以上の官能的評価を Table 3 に示す。

色 ロビボンド比色計で測定し Table 4 に示す。製造直後は真空凍結乾燥したものはいずれも元のところてんに比べて 10% 位退色したにすぎないが、融解工程を経たものは 40% ぐらい退色している。これは融解脱水の際色素が多量に溶出するためであるが、真空凍結乾燥したのも融解工程を経たものも3カ月貯蔵中にさらに退色し、いずれも 10% ぐらい減少していた。

ジェリー強度 Fig. 1 に示すごとく、元のところてんのジェリー強度は小さく、真空凍結乾燥したものは製造直後は元の物に近い。融解工程を経たものはジェリー強度が大きく、特にDの清水融解脱水したものは大きい。

Table 1. Effect of dehydration method on the ash and SO₃ contents of dried "tokoroten."

(on moisture-free basis)

Dehydration method*	Ash	SO ₃
A	7.5%	2.38%
B	8.3	2.35
C	3.3	1.57
D	2.8	1.31

* A, B: Freeze-drying after (A) vacuum freezing or (B) still air freezing at -21°C.

C, D: Drying at room temperature after still air freezing at -25°C and subsequent thawing in (C) still air or (D) running tap water.

Table 2. Effect of dehydration method on the dissolution velocity of dried "tokoroten" in boiling water.

Dehydration method*	Pre-treatment	
	Immersed in water for 1 h	Immersed in water for 10 min
A	15 min	15 min
B	30	30
C	60	75
D	55	70

* See foot-notes in table 1.

Table 3. Organoleptic evaluation of jelly prepared from dried "tokoroten."*

Factor	Dehydration method**		A	B	C	D
	Storage period month					
Colour	0		10	9	5	3
	1		"	"	"	"
	2		"	"	"	"
	3		"	"	"	"
Flavour	0		9	9	3	3
	1		"	8	"	"
	2		"	"	"	"
	3		8	7	"	"
Texture	0		10	10	4	3
	1		"	"	"	"
	2		"	"	"	"
	3		"	"	"	"
Palatability	0		9	9	4	3
	1		"	"	"	"
	2		"	"	"	"
	3		"	"	"	"

* The properties of test sample were compared with those of original one and graded as follows: 10-excellent, 7 to 9-good, 5 to 6-fair, 3 to 4-poor and 2 to 1-very poor.

** See foot-notes in table 1.

Table 4. Colour of jelly prepared from dried "tokoroten."*

Dehydration method**	Storage period (month)														
	A			B			C			D			Control (original jelly)		
	Yellow	Red	Blue	Yellow	Red	Blue	Yellow	Red	Blue	Yellow	Red	Blue	Yellow	Red	Blue
	2.3	1.4	0.7	2.2	1.4	0.6	1.5	1.1	0.46	1.3	1.0	0.4	2.5	1.6	0.8
	1.7	1.05	0.6	1.9	1.3	0.6	1.2	0.9	0.5	1.05	0.9	0.46			
	2.05	1.05	0.66	2.15	1.3	0.6	1.35	0.9	0.46	1.3	0.9	0.4			
	2.0	1.2	0.7	2.05	1.3	0.6	1.35	0.9	0.46	1.25	0.9	0.46			

* Measured by the Lovibond's apparatus.

** See foot-notes in table 1.

3 カ月間貯蔵した限りでは、貯蔵期間が長くなるにつれていずれも増大した。

圧縮ひずみ Fig. 2 に示すごとく、元のところてんのひずみは大きく、A の真空凍結後真空凍結乾燥したものは製造直後は元の物に近く、貯蔵期間が長くなつてもその大きさには変りがみられない。その他のジェリーの製造直後の測定値はないが、1 カ月目以後は変動がみられる。しかし相対的に貯蔵による変化は少ない。

Fig. 1. Effect of dehydration method and storage period on the jelly strength of jelly prepared from dried "tokoroten."

Notation of curves: See foot-notes in table 1.

曲げやすさ 元のところてんは10.5cmで輪が作れる。Table 5 に示すように元のところてんの曲げやすさを100 とすると、真空凍結乾燥したものは元の物に近いが、融解工程を経たものは曲がりにくい。特にDの清水融解したものはもろくて切れやすいので、いわゆるところてんとして用いるのはむずかしい。

考 察

真空凍結乾燥製品は製造直後は元のところてんに近く復元し、貯蔵期間が長くなると官能的にはわずかに風味が抜け、客観的測定によると退色とジェリー強度の増加がみられた。一方融解工程を経たいわゆる寒天は乾燥直後ですべての官能的性質が劣り、ジェリー強度が大きく、圧縮ひずみ、曲げやすさが劣り腰と風味のないジェリーになってしまふ。これらの変化は水溶性成分が融解脱水の際に流出したためと考えられ、事実これら製品は灰分、 SO_3 量が少ない。また乾燥ところてんの収量は真空凍結乾燥製品ではほぼ理論量に近いのに対し、空気融解脱水したものではおよそ19%、清水融解脱水したものでは30% も少なかつた。

ところてん特有の風味である磯の香は主にジメチルサルファイドやヨウ素によると考えられているが、融解工程が加われば一般の水溶性物質同様に流出してしまい風味がなくなる。真空凍結乾燥によるとこれら風味成分の流出がない上、一般に芳香成分は -20°C の低温では水よりも蒸気圧が低く蒸発が少ないため風味

Fig. 2. Effect of dehydration method and storage period on the compressive strain of jelly prepared from dried "tokoroten."

Notation of curves: See foot-notes in table 1.

Table 5. Effect of dehydration method on the flexibility of jelly prepared from dried "tokoroten."*

Dehydration method§	Bending value§§
A	91.3%
B	91.3
C	77.8
D	61.7

* Samples stored at room temperature for 3 months were used.

§ See foot-notes in table 1.

§§ The shortest length of the square rod of jelly (9×9mm), from which a circle can be made without breaking when the both ends are joined, is taken as a measure of flexibility and the bending value is calculated from the following equation:

Bending value (%)

$$= \frac{\text{The shortest length of original jelly}}{\text{The shortest length of jelly}} \times 100.$$

が良く保たれる。またところてんを空気乾燥して水溶性成分を保持した製品について検討したが、それから得られたジェリーは凝固力はあるが風味がなく、風味保持には乾燥方法が重要なことを示している。

柳川^{6,7)}が紅藻類の粘質物中の SO_3 量を測定して以来、凝固力と SO_3 量との関連について多くの研究^{4,8)}がなされてきたが、ここでも腰と SO_3 量との関係を見ると、真空凍結乾燥製品に多く含まれている SO_3 は、融解工程を経ると著しく減じ、それに伴ってジェリー強度が大きく、圧縮ひずみ、曲げやすさが劣り、腰の弱いもろいジェリーとなることから、腰と SO_3 量がかかなり密接に関連していることが推定される。これは谷井⁴⁾の凝固と全 SO_3 量との逆相関を見出した研究と一致する。

このように真空凍結乾燥を用いれば風味と腰を持つた乾燥ところてんが製造でき、それを室温で密封せずに3カ月間放置してもほぼ安定であつた。ただ若干の風味抜けとジェリー強度の増加がみられたが、ジェリー強度はむしろ大きい方が凝固性があつて都合が良く、また適当な包装を施して低温に保つことによつて風味抜けは防止できると考えられる。

要 約

1. 風味と腰を持つた乾燥ところてんの製造およびその貯蔵を試みた。
2. 真空あるいは -21°C の静止空気 で凍結後真空凍結乾燥製品としたものと、 -25°C の静止空気 で凍結後従来の寒天の製造にならい、空気あるいは清水で融解脱水後乾燥したいわゆる寒天を作り、室温で3カ月間貯蔵し、その間0, 1, 2, 3 カ月目に煮溶かして冷却凝固してジェリーを作り復元性を比較検討した。
3. 真空凍結乾燥したものは乾燥直後は元のところてんに近くもどり、貯蔵期間が長くなるにつれて風味抜け、退色、ジェリー強度の増大がわずかに認められたが、3カ月間ほぼ安定であつた。
4. これに対し融解工程を経たものは乾燥直後すでに品質が低下し、ジェリー強度が増大し風味と腰のなまいいものとなつた。また貯蔵期間が長くなるにつれてジェリー強度の増加が認められた。これは融解工程中に水溶性成分が流出したためと考えられる。

本研究を行なうに当たり終始懇切なる御指導を賜わつた東京水産大学教授田中和夫博士に深く感謝いたします。またところてんは川梅商店より提供を受けたこと、実験の一部は東京水産大学学生宮本和幸君の協力を得たことを記し、厚く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 松田由美子: 本誌, **34**, 836~846 (1968).
- 2) 松橋鉄治郎: 長野県寒天検査研報告, **1**, 48~49 (1961~2).
- 3) 小島良夫・舟木好右衛門: 本誌, **16**, 405~410 (1951).
- 4) 谷井 潔: 東北水研報, **9**, 19~29 (1957).
- 5) 柳川鉄之助: 寒天, 産業図書, 東京, 235~236 (1946).
- 6) 柳川鉄之助: 大工試, **14** (5), 1~38 (1933).
- 7) 柳川鉄之助: 大工試, **18** (2), 1~27 (1937).
- 8) 柳川鉄之助: 本誌, **17**, 305~308 (1952).