

凍結乾燥魚肉の復水について

西 元 諄 一*

Rehydration of Freeze-dried Fish

Jun-ich NISHIMOTO*

Abstract

This paper is concerned with a few factors affecting the progressiveness of the rehydration capacity of freeze-dried fish and possible relationship between the decreasing of the rehydration-rate and the oxidation of lipids in the fish muscle. (The freeze-drying curve is illustrated in Fig. 1).

The rehydration was carried out in the following method: about 10g. of sample was fully immersed in 200 ml. of rehydrating solution (pH: approximately 7.0) at 30°C for 10min. (Tables 1-3).

When the pH value of the muscle was kept at the alkali side, there occurred the increase of the water-holding-capacity (WHC) of the rehydrated muscle and that of the rehydration-rate of the dried muscle (Fig. 2).

The addition of polyphosphate to the muscle before drying, increased the rehydration-rate considerably, though the high rehydration-rate was not always to be observed in those samples with high pH value and big water-holding-capacity (Table 4).

While the addition of cations, such as Na, K, Ca and Mg increased the WHC considerably; to the enhancement of the progressiveness of the rehydration capacity, almost no effect was brought forth by it (Table 5).

Therefore, it was assumed that high WHC does not always mean high rehydration capacity, and the effect of polyphosphate over to the enhancement of the rehydration progressiveness is due to the elevation of pH value and to the effect of polyphosphate as it is.

By the way, the rehydration-rate was enhanced by using rehydration solutions, such as, polyphosphate or NaCl, KCl solution (Table 6).

To the degree that the storage temperature was kept higher, the rehydration-rate of the stored freeze-dried fish decreased, with the inevitable coexistence of the discoloration of the dried muscle observed (Fig. 3), (Plates 1-4).

This discoloration in the surface layer is assumed to be due to the oxidation of lipids in the muscle (Figs. 4-5), and it is supposed that this oxidated material and component of which, prevent the penetration of the rehydration solution, forming a water-repelling-surface and an impermeable zone.

凍結真空乾燥（以下凍乾と略す）魚肉を復元したものは、生鮮魚肉より硬く、その特性として木のような texture をもっている。これらは復水時に魚肉タンパク質が水分をとりこむ能力が減少するためであるとされ、おそらくペプチド連鎖間の静電結合または水素結合がかなり生成されるためであろうといわれている¹⁻⁴。したがって凍乾食品の復水性向上のため、乾燥前の鮮肉の保水性の改善や上述の結合の減少を企て種々の処理がなされ、たとえば、ポリリン酸塩処理が試みられてその効果が認められ^{5,6}、また獣肉の保水性保持に関しては、陽イオン、ethylenediaminetetraacetic acid saltの効果についても報告されている^{7,8}。しかし、魚肉

* 鹿児島大学水産学部水産保蔵学研究室 (Laboratory of Food Preservation Technology, Faculty of Fisheries, Kagoshima University)

については、岡ら⁶⁾が、凍乾魚肉のタンパク質溶出量(タンパク質変性)の見地からのポリリン酸塩のタンパク質変性抑制効果をはっきり認められないにもかかわらず、吸水率はポリリン酸塩処理が対照より格段に良好で肉タンパク質の溶出量のみならず左右されないとしている。よって、この実験では、先ず復水方法を検討し、必要な条件を設定し、ついでこれを適用して復水性に対する魚肉 pH の影響、それに関連してポリリン酸塩の効果をしらべ、さらに魚肉の保水性と吸水率との関係および貯蔵中の復水能の変化について若干検討したのでその結果をのべる。

実験方法

1. 試料の調製

市販サバの精肉を肉挽機(プレート目 3mmφ)で一回処理し、よく混ぜてほぼ均一な粗碎物とし、約 10g のブロック(28mmφ、高さ 10mm)を作製し、ステンレス製トレイにならべ、 -20°C で 12~20 時間予備凍結後、真空凍結乾燥機(共和真空製、RL-H 500 型)で乾燥した。プレート温度は 30°C 以下にし、乾燥終了は、魚肉の中心温度とプレート温度が一致し、真空度が $20\ \mu\text{Hg}$ 以下に達した時期をもつてした。乾燥時間は 15 時間前後で、乾燥後の試料の水分量はいずれもほぼ 4% であった。乾燥曲線の一例を Fig. 1 に示した。

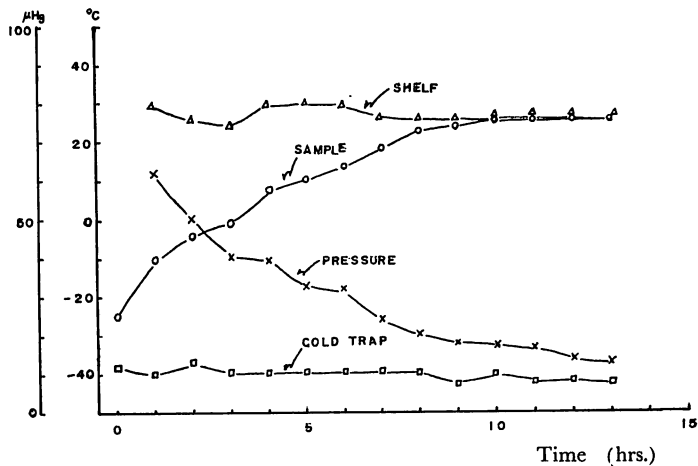


Fig. 1. Freeze-drying curve (minced muscle of mackerel).

SHELF : Temperature of shelf ($^{\circ}\text{C}$)

SAMPLE : Temperature of sample ($^{\circ}\text{C}$)

COLD TRAP : Temperature of cold trap ($^{\circ}\text{C}$)

PRESSURE : Pressure of chamber (μHg)

2. 水分測定法

Kett の赤外線水分測定器 (Type F-1) で測定した。

3. 凍乾魚肉の復水率と復水後の保水力の測定法

(1) 復水率

表面積がほぼ一定の試料の重量を測定し、これを 300 ml 容ビーカーに入れた 200 ml の

水中 (30°C) に浸漬し、10 分後 3 分間水切りし、試料の表面を一面につき 30 秒間ずつろ紙 (東洋汙紙製 No. 2) を押しつけるようにして附着水を拭きとる。その時の重量を測定し

$$\frac{\text{吸水量}}{\text{生鮮物水分量}} \times 100(\%)$$

(2) 保水力

遠心ドリッ测定用遠心管⁹⁾ に生鮮または復水魚肉ブロックを入れ、3,000rpm, 20 分間遠心分離後、遠心管の分離液面相当部に印をつけ、分離液を除去後、洗滌乾燥し、マイクロビュレットで水を液面相当線まで滴下し、その読みから分離液量を測定後 $(1 - \frac{\text{分離液量}}{\text{試料水分量}}) \times 100$ をもって表示した。

4. タンパク質量の測定

0.6M KCl 溶液 (pH 7.5) 抽出液中のタンパク質量をビュレット法で測定した。

5. 酸価 (AV) および過酸化物価 (POV)

常法によって測定した。

結果および考察

1. 復水条件

市販マグロ切身 (3 × 3 × 1 cm, 約10g) を凍乾した試料を用いた (プレート温度 30°C, 最終真空度 20 μHg, 水分量 3.6%)。

a. 復水用水の温度

10, 20 および 30°C の蒸溜水 (用いた水の pH 値は 6.53) 200 ml 中に 5 分間浸漬した。結果は Table 1 のように温度が高い程復水率は上昇したがそれらの差は僅少であった。しかし、夏期でも温度調節の容易な 30°C で以後の実験を行なうことにした。

Table 1. Effects of the immersing water-temperature on the rehydration of freeze-dried fish muscle.

Temp. °C	10	20	30
Sample No.			
I	88.8%	89.1%	90.7%
II	87.6	92.2	90.4
III	90.6	90.9	94.8
Average	89.0	90.7	91.1

b. 浸漬時間

30°C に保持されている蒸溜水 (用いた水の pH 値 6.53) 200 ml 中に 10, 30 および 60

Table 2. Effects of the immersing time on the rehydration of freeze-dried fish muscle.

Time min.	10	30	60
Sample No.			
I	87.6%	88.9%	85.9%
II	89.1	87.2	87.2
III	90.0	88.7	86.0
Average	89.0	88.2	86.3

分間浸漬し復水率を測定した。Table 2 に示したように 10 分間以上の浸漬でも復水率は増加せず、むしろ減少傾向であったので 10 分間を採用する。

c. 復水用水の pH 値

pH 値の異なるリン酸緩衝液 (M/15 Na_2HPO_4 と M/15 KH_2PO_4 の混液) を復水用水とし、 30°C で 10 分間復水させた場合の結果は Table 3 である。pH 値 6.44 のとき復水率は小さい

Table 3. Effects of the immersing water-pH value on the rehydration of freeze-dried fish muscle.

Sample No. \ pH	5.30	6.44	7.02	8.04
I	90.8%	84.7%	88.8%	93.8%
II	90.0	90.7	91.8	94.6
III	91.1	91.8	92.8	91.9
Averag	90.6	89.0	91.1	93.4

ようであるが、アルカリ側では大きかった。したがって復水条件として試料約 10g に対し蒸溜水 (pH 値ほぼ 7) 200ml を 30°C に保ち 10 分間浸漬する方法を採用した。

2. 凍乾魚肉の復水

a. 復水率および保水力に及ぼす魚肉 pH 値の影響

市販サバ ($\text{NH}_3\text{-N}$: 18.7mg%, pH: 6.53) の精肉粗碎物を 2N HCl または N NaOH で所定 pH 値 (5.41, 7.03 および 8.36) に調節後約 10g のブロックとして凍乾した試料 (プレート温度 30°C , 最終真空度 $16\mu\text{Hg}$, 水分量 7.0%) について実験した。

結果は Fig. 2 で、復水率は pH 6.53 (対照) が最も小さく、pH 値の高い程大きくなった。

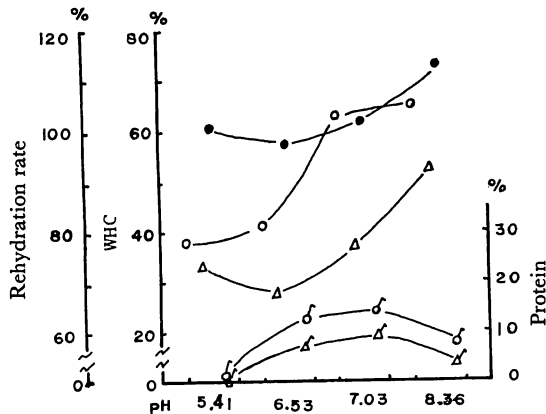


Fig. 2. Influence of fish muscle pH on the WHC of muscle rehydration of freeze-dried fish muscle.

○ : WHC (fresh), △ : WHC (rehydrate),
 ● : Rehydration rate, ♂ : Salt soluble protein (fresh),
 △ : Salt soluble protein (rehydrate).

保水力 (WHC) は生鮮魚肉では pH 値が高い程大きく、とくに 7.03 以上では漸増した。また、復元魚肉でも対照が小さく、pH 7.03 以上では生鮮物と同じ傾向を示した。また、復水能力の増減または WHC の大小が溶出タンパク質量の多少とかならずしも一致しないので、岡ら⁶⁾ が指摘したように復水率は魚肉タンパク質の溶解性のみに影響されるものでないことは明らかである。このように魚肉タンパク質の変性が復水能力に対し影響が小さいものであると、従来言われてきたポリリン酸塩処理^{5,6)} の根拠が薄弱になるので、この点を確かめるため次の実験を行なった。

b. トリポリリン酸ソーダ (TPP-Na) 混和による復水率と保水力の変化

すでに魚肉フィレのポリリン酸塩処理による復水率向上が認められている⁶⁾ が、浸漬ではポリリン酸塩の肉中分布が均一とは考えられない。この実験では、ポリリン酸塩を混和した均一な試料についてポリリン酸塩の効果についてしらべた。すなわち TPP-Na を 0.25, 0.5 および 1% となるように魚肉に加え凍乾した試料についての結果は Table 4 のようである。

Table 4. Influence of fish muscle pH on the WHC of muscle and the rehydration of freeze-dried fish muscle.

Added Na ₅ P ₃ O ₁₀ %	Rehydration rate	WHC	Salt soluble prot.	pH of muscle
0	89.6%	67.0%	18.2%	8.8
0.25	89.2	65.2	18.0	8.6
0.5	93.9	70.4	18.5	8.75
1.0	86.1	88.2	18.6	8.9

る。この場合魚肉の pH 値は 8.6~8.9 である (対照は試料重量を一定とするため pH 8.8 の硼酸緩衝液を加えた) ので、復水率に対する試料間の pH 値の差による影響は考慮する必要はないと考えられる。TPP-Na 0.25% 混和では復水率および WHC とも対照と大差なく、1% では WHC は顕著に上昇したが復水率はやや減少し、0.5% の場合復水率および WHC 向上に最も効果があった。したがって、復水率増加のためには試料の pH 値がアルカリ側であることが必要であるが、1% 混和の WHC がいちじるしく大きいにもかかわらず復水率がかならずしも大きくないので、ポリリン酸塩混和が効果のあるのは主として混和による pH 値増大のためであろうが、それ自体もいくぶん関与しているであろうと推察される。

c. 復水率および WHC に及ぼす Na, K, Ca, および Mg イオンの影響

HAMDY²⁾ らおよび WISMER⁷⁾ は獣肉の保水性向上のため陽イオンを用いている。前実験 (a, b) の結果から保水性の高いものが復水率も高い傾向がみられるので、保水性を高める効果のある陽イオンが魚肉においても獣肉と同様なことがいえるかをしらべるため、魚肉に HAMDY らの用いた塩溶液 (1.03M NaCl, 0.05M MgCl₂, 0.009M CaCl₂ および 0.135M KCl の混合液) を 10% 量添加し、その凍乾魚肉の復水率および WHC を測定した。結果は Table 5 で対照と混和物の溶出タンパク質量および復水率はほとんど同じであったが、WHC は混和物が獣肉と同様いちじるしく大きかった。よって、WHC の大きいものがかならずしも復水率が高いといえないが、すくなくとも陽イオンの混和は WHC を生鮮時と同程度に保持できるものと思われる。

Table 5. Effects of pretreatment with Na, K, Ca and Mg ions on the rehydration of freeze-dried fish muscle immersed in water.

Treatment	Rehydration rate	WHC	Salt soluble prot.
Control	90.9 %	52.8 %	15.3 %
Addition of modified Soln.	89.9	84.6	15.3

d. 復水用水と復水率との関係

魚肉に TPP-Na を混和することなく、復水と同時に復水率を向上させることが出来れば実用上便利である。そこで用水に TPP-Na 溶液または HAMDY ら²⁾ の 0.2M NaCl および 0.05M KCl 溶液の混液を復水用水に用いた場合の復水率をしらべた。浸漬時間、用水量および用水温度は蒸溜水の時と同じである。結果は Table 6 で 10% TPP-Na 溶液および塩溶液

Table 6. Variations in the rehydration rate of freeze-dried fish muscle immersed in TPP-Na solution or salts solution.

Kinds of rehydrating soln.	pH	Rehydration rate	WHC
water	6.6	86.3 %	58.3 %
“	8.9	89.6	59.2
5 % TPP-Na	8.6	88.8	78.8
10% “	8.75	95.5	83.2
0.2M NaCl } 0.05M KCl } Mix.	6.6	95.8	71.0

浸漬によりかなりの復水率向上がみられた。ゆえに、これらの溶液中で復水する方法は今後実用的に吟味する余地があると思われる。以上凍乾後直ちに復水したものについてのべたが、凍乾の目的から長期貯蔵が可能でなければならない。復水能向上のため種々の前処理を行なって凍乾するにしても、貯蔵中の復水能の変化をしない必要があると思われるので次の実験を試みた。

e. 凍乾魚肉貯蔵中における復水率の変化

サバ精肉粗砕物ブロックの凍乾物 (プレート温度 20°C, 最終真空度 15 μ Hg, 水分量 5.0%) を密封できるポリエチレン製容器 (6cm ϕ ×8.5cm, 上部に吸湿剤としてシリカゲル封入) に入れ、さらにそれをデシケーターに入れ、0°C, 10°C 近辺および 30°C に放置した。

復水率は、Fig. 3 のように貯蔵日数の経過に従って低下し、その割合は貯蔵温度が高い程大きかった。また、貯蔵凍乾魚肉の色調は plate 1~2 で、貯蔵温度の高いものの褐色化が顕著で、酸敗臭があり表面はベトつく感触であった。復水率の低下した試料は切断面が plate 3 のように内部と表層部とでいちじるしく色が異なり、復水させても内部はまったく吸水しなかった (plate 4)。しかし、表層部の着色部分を除くとかなり吸水した。

これらの貯蔵凍乾魚肉の色の变化は、脂質の酸化、maillard 反応等によることが明らかにされ^{10,11)}。さらに木村¹²⁾ は凍乾物は多孔質の組織のため酸化表面が拡大され、このため乾燥品中の脂肪または脂溶性成分は酸化されやすいとのべている。したがって、復水率の低下し



Plate 1. Immediately after freeze-drying.

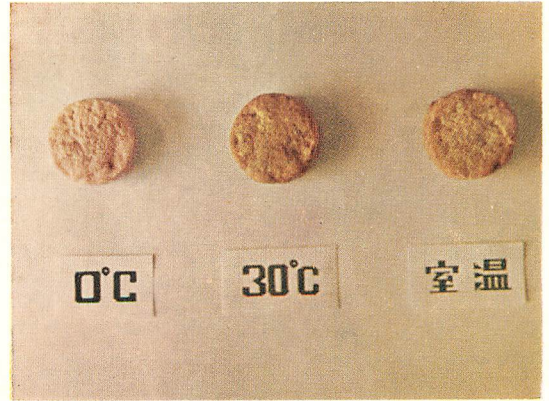


Plate 2. Stored for 20 days.



Plate 3. Stored for 20 days, transverse section.



Plate 4. Rehydrated sample, transverse section.

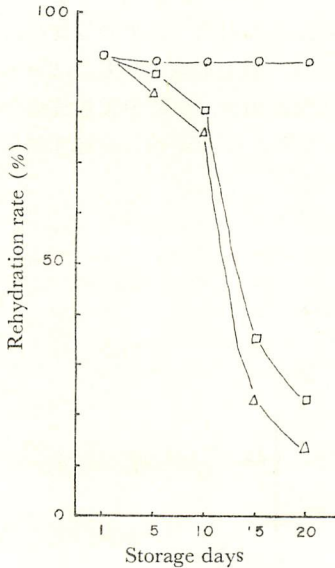


Fig. 3. Effects of storage on the rehydration rate of freeze-dried fish muscle.

○ : 10°C, □ : 10°C, △ : 30°C.

あった。ゆえに plate 3 で見られた表層部と色の相違、それに付随して内層部の吸水がほとんどないことは、表層部に脂質の酸化物あるいは酸化生成物と他の成分との複合物の防水帯のようなものが形成され、これが色を変化し、かつ、内層部への水の浸透を阻止しているものと想像された。

た試料表面の色調からみて、含有脂質の酸化物が復水に関係していると考えられる。よって、凍乾魚肉(水分量4%)を0°Cおよび20°Cに貯蔵し、径28mm、高さ10mmのブロックの表面から5mm(横軸方向)、2mm(縦軸方向)の厚さを削りとり表層部とし、残部を内層部として、それぞれの部分の脂質のAVおよびPOVを測定した。乾燥直後表層部および内層部の脂質量を測定したところほとんど差がなく、色調の変化に脂質含量が関与しているとは考えられなかった。貯蔵中の脂質の変化は、Fig. 4, 5 のようで、20°C貯蔵ではAVもPOVもともに表層部が高い値を示し、復水率は15日目にいちじるしく低下しその時表層部POVは最大値であった。一方、0°C貯蔵では20日間でも復水率は低下せず、POV、AVとも20°Cよりいちじるしく低い値で

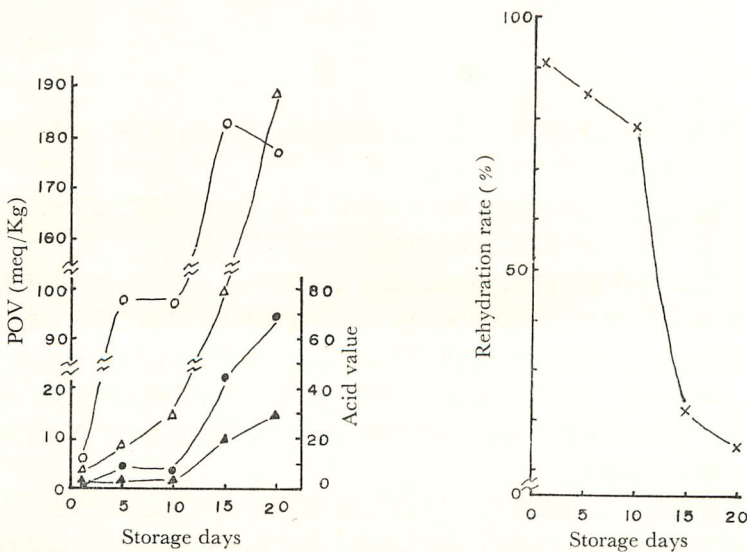
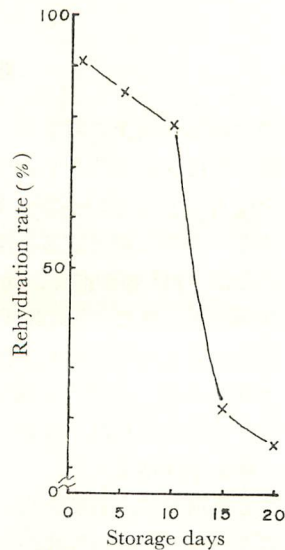


Fig. 4. Relation between POV (or AV) and the rehydration rate of freeze-dried fish kept at 20°C.

○ : POV (outer), △ : POV (inner), ● : AV (outer), ▲ : AV (inner), × : rehydration rate.



これらより、凍乾魚肉貯蔵中における脂質の酸化によって松本⁴⁾が指摘したようにタンパク質の変性が復水率の低下を招いたことも一因だろうが、魚肉内部への水の浸透を阻止したのは防水帯のようなものの形成も一因子であろうと思われ、低温貯蔵(0°C)は復水率低下を防止する一方法であろうと考えられる。なお、抗酸化剤添加は、凍乾中添加抗酸化剤が消失する¹³⁾ということがあるが、復水率と脂質酸化との関係から凍乾前の前処理による肉質の改善とは別に今後検討する予定である。

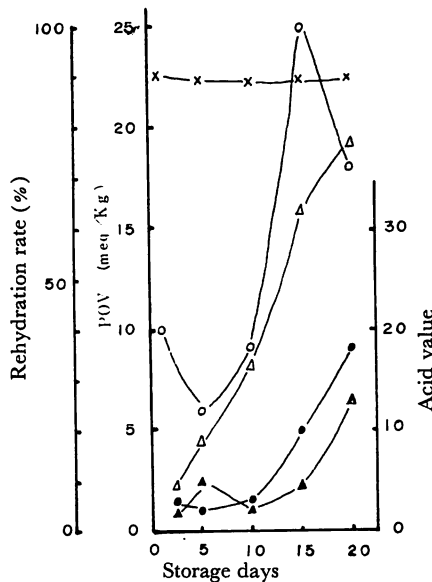


Fig. 5. Relation between POV (or AV) and the rehydration rate of freeze-dried fish kept at 0°C. (Symbols are the same as Fig. 4).

要 約

凍結乾燥魚肉の復水性向上に対する二、三の影響因子、ならびに貯蔵中における復水性の低下と含有脂質の変化との関係をしらべた。

復水は試料 10g を中性に近い蒸留水 200ml (30°C) 中に 10 分間浸漬する方法で行なった。

魚肉の pH 値をアルカリ側にするると保水力ならびに復水率は増加した。ポリリン酸塩混和は復水率を高めたが、pH 値が高く、かつ、保水力の大きいものが凍乾魚肉の復水率をかならずしも高めなかった。また、Na, K, Ca, Mg, のようなカチオン混和は保水力をいちじるしく高めるが、復水率向上にはほとんど効果はなかった。したがって、保水力の高いことが、復水能も高いとはいえず、ポリリン酸塩の復水性向上効果は、pH 値上昇とそれ自体の作用によるのであろうと考えられた。なお、復水用水にポリリン酸塩あるいは NaCl および KCl 混液を用いると復水率は増加した。

貯蔵中における復水率は、温度が高い程低下した(0~3°C ではほとんど変化しなかった)。この一因として表層部の色調の変化からみて、脂質が酸化し、その酸化物またはそれと他の成分との複合体が防水帯のようなものを形成し、水の浸透を妨げるからであろうと推定された。

本実験について御指導を賜った本学太田冬雄教授ならびに御協力戴いた日高富男助教授、持永満治、永島虎之助、松崎治朗の諸氏に謝意を表する。

文 献

- 1) CONNELL, J. J. (1957) : *J. Sci. Food Agr.*, **8**, 526.
- 2) HAMDY, M. K., V. R. CAHILL and F. E. DEATHERAGE (1958) : *Food Res.*, **24**, 79.
- 3) HAMM, REINER and F. E. DEATHERAGE (1960) : *Food Res.*, **25**, 573.
- 4) 松本重一郎 (1961) : 冷 凍, **36**, 1110.
- 5) TAPPEL, A. L., R. MARTIN and E. PLOCHER (1957) : *Food technol.*, **11**, 599.
- 6) 岡 弘康・末光荣充・上岡康達 (1965) : 愛媛県総合化学指導所研究報告, **No. 2**, 32.
- 7) WISMER-PEDERSEN, J. (1965) : *J. Food Sci.*, **30**, 85.
- 8) " : " **30**, 90.
- 9) OHTA, F. and J. NISHIMOTO (1963) : *Mem. Fac. Fish. Kagoshima Univ.*, **12**, 14.
- 10) 豊水正道・折田不折・富安行雄 (1963) : 日水誌, **29**, 1037.
- 11) TARR, H. L. A. and R. E. A. GADD (1965) : *J. Fish. Res. Bd. Canada*, **22**, 755.
- 12) 木村 進 (1961) : 冷 凍, **36**, 1102.
- 13) 太田冬雄・大野義雄・西元諄一 (1964) : 昭和39年日本水産学会年会講演 (東京)