

凍結乾燥過程における牛肉表面の“SCORCH”と色の変化*

相良 泰行**・細川 明**

Scorch and Color Change of Beef Surface During Freeze Drying

Yasuyuki SAGARA**・Akira HOSOKAWA**

要 旨

凍結乾燥過程における牛肉表面の“scorch”の特性を明らかにするために、牛肉試料の表面色を視覚により標準色票（JIS Z 8721）と比較し、修正マンセル表色系で表示した。乾燥過程の表面色の変化と表面温度および乾燥時間の関係を示した。また乾燥時間が30hr以上になると、表面温度に対応する牛肉表面の平衡色が存在することが明らかになった。この平衡色と表面温度の関係を一次回帰式で示した。さらに生牛肉の表面色と表面温度から乾燥牛肉表面の平衡色を予測する簡便な式が得られた。この式は scorch の程度を予測し、牛肉の加熱温度条件を設定するのに有用である。

I 緒 言

凍結乾燥法を食品材料に適用する場合に障害となっている問題点の1つは他の乾燥法に比べて乾燥時間が長く、生産コストがかさむことにある¹⁾。乾燥時間を短縮するためには、材料表面をできるだけ高温に保ち、乾燥速度を速める必要がある。しかし、加熱の温度条件を高く採ると材料表面にこげ（scorch）を生じ、変色することが経験的に知られている。従って、高い温度条件も乾燥製品の品質が scorch によって商品価値を損じない範囲に制限される。他方、牛肉などの場合には、凍結乾燥後生牛肉に還元して調理するよりも、表面に scorch の生じている状態に加工するか、すでに調理したものを原料に用いるのが実用的であると思われる。いずれの場合にも、scorch による変色の特性を定量的に把握することが加熱条件の設定に不可欠である。しかし、これに関する研究例は数少く、筆者らの知る限りでは、ミルクを対象とした Flink²⁾ らの報告があるにすぎない。

筆者らは凍結乾燥過程における牛肉表面の scorch による変色の特性を明らかにするために、乾燥過程における牛肉試料の表面色の変化を標準色票（JIS Z 8721）との視覚による直接比較法⁶⁾で測定し、表面温度および乾燥時間との関係を明らかにした。また生牛肉の表面色と乾

燥過程の試料表面温度から乾燥牛肉表面の平衡色を求めるための簡便な予測式が得られたので、これらについて報告する。

II 実験装置および方法

1. 凍結乾燥装置 本実験には筆者らが試作した凍結乾燥実験装置を使用した。この装置全体の構造と性能、試料の秤量装置と精度、制御関係の方法と使用機器およびこの装置を用いて測定した牛肉の乾燥特性については文献3)と4)に詳説したので参照されたい。

2. 凍結乾燥操作

(a)試料の準備 牛肉の試料はモモ肉(round)から切出して脂肪分を取除き、棚面に対して筋繊維の方向が垂直となるように整形して試料容器内に収めた。凍結・乾燥過程における試料肉の熱・物質移動の方向が一次元となるように、試料容器の側壁周囲はグラスウールで断熱し、温度測定用の熱電対挿入孔はエポキシ樹脂系接着剤で密封した³⁾。試料の大きさは直径48.7mm、厚さ10mmであった。

(b)温度計測およびコントロール Fig. 1は真空チャンバ内の秤量装置に設置した試料の凍結・乾燥状態の概略図である。試料表面と底面の温度コントロールの精度および凍結・乾燥に伴う試料温度の変化を観察するために、それぞれ試料表面、底面および中心に銅-コンスタンタン熱電対(0.2mmφ)を挿入した。これらの起電力を高感度直流電圧計(東亜電波工業製, PM-16A型)で

* 昭和52年4月 農業機械学会(筑波)講演

** 東京大学農学部 Faculty of Agriculture, University of Tokyo, Tokyo

増幅して2ペンレコーダ2台に連続記録し、JIS規格の起電力-温度の表を用いて温度に換算した。これらの熱電対は全て標準温度計で較正したものを使用した。

乾燥中の試料表面温度は温度コントローラ(日本コントローラ製、BC511型、検出端C-C熱電対)でヒータ電源を断続させ、一定値に保った。温度コントローラのON-OFF動作による試料表面の温度変動幅は設定値が高くなると大きくなる傾向にあったが、設定値150°Cに対し変動幅 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 以内になるようにヒータ電源の電圧をスライダックで調節した。また温度変動の最大値が乾燥温度条件と一致するように、即ち安全側に設定した。試料底面の設定可能な温度範囲と変動幅は($-35\sim 85$) $\pm 0.5^\circ\text{C}$ であった³⁾。

(c) 乾燥操作 棚温度³⁾ -35°C で凍結中の試料表面温度と棚温度の変化が平衡に達した時点で真空ポンプを始動し、真空チャンバ内の全圧が1.0 Torrに達してから加熱を開始した。コンデンサ表面の温度³⁾は -45°C に設定した。加熱開始後の全圧の範囲は全ての試料に対して0.98~0.01 Torrであった。また乾燥過程における試料の乾燥特性と操作因子の経時変化を測定した。これらの測定項目と方法などは前報⁴⁾に加熱方式Aとして報告したものと同様である。

3. 表面色の測定法 生牛肉表面の測色例⁹⁾¹⁰⁾には分光光度計や測色色差計を用いて、牛肉表面の分光反射率(spectral reflectance)を測定し、色度図⁵⁾の指標に換算する方法がある。しかし、これらの測色機器は現在のところ生産の現場に導入するには高価で、得られたデータから直接具体的な色を眼で観ることができない。このためにはデータをマンセル色系の指標などに換算しなければならない。筆者らは安価・簡便で、データから直接色を観ることのできる標準色票(JIS Z 8721)⁵⁾を用いた。

試料の表面色は視覚による標準色票との直接比較法(JIS Z 8723)⁶⁾で測定し、修正マンセル色系(Munsell

renotation system)で定義される色感覚の三属性、即ち色相(H)、明度(V)および彩度(C)で表示した。試料と標準色票は光沢の無い黒色の布上に並べ、この照明には写真撮影用フラッドランプ(デイライト、500W)2個を使用し、これらの面上の照度がJISで規定された500lx以上になるように光源の距離を調節した。本報では色名と色に関する用語は全てJIS規格に従った。

III 実験結果および考察

1. 乾燥温度条件 筆者らは試料表面の加熱温度条件を $-30\sim 60^\circ\text{C}$ の範囲に採り、scorchが生じない場合の牛肉の乾燥特性について、すでに報告した⁴⁾。これらの実験と予備実験から、scorchは表面温度 60°C 前後から現れ、 100°C 以上になると表面は黒こげの状態となり、温度による表面色の変化が減少になり、 130°C では無彩色となり色相の測定が困難となる傾向にあった。したがって、これ以上の温度を採ることはscorchの程度を知るうえで無意味であることが確かめられた。即ち加熱温度(表面温度)の上限を 130°C とした。したがって、上記の温度を含む $45\sim 130^\circ\text{C}$ を試料表面の加熱温度の範囲に採った。底面の加熱温度条件はscorchが現れず、実験装置の温度制御の精度が最も高い温度を検討し、全ての試料に対し -15°C に設定した。

2. 乾燥過程における表面色の変化 試料の表面温度を $\theta_s=45\sim 130$ の範囲に設定した場合の乾燥時間 t に対する表面色(HV/C)_sの変化を属性ごとにFig. 2に示した。当実験では測色中の試料の融解を避けるため、先ずscorchによる表面色の変化が生じていない乾燥試料を作った。即ち $\theta_s=20$ で乾燥し、この試料の表面色(HV/C)_iを測定後、 θ_s をFig. 2に示したそれぞれの温度に設定して再び加熱を開始した。この時刻を $t=0$ に採った。また表面色を測定するために、試料を真空チャンバから取り出してから再度加熱し、 θ_s が設定温度に復帰するまでの時間を乾燥時間から除いた。即ち図中の t は加熱開始後 θ_s が設定温度に維持された正味の時間を示す。実際に生牛肉を乾燥する場合も、試料表面は加熱開始直後に乾燥状態となるため、この実験結果は生牛肉の乾燥過程における表面色の変化を示すものと考えた。

図中のプロットは実験値である。曲線は従属変数 y と独立変数 x との関係が

$$y = \beta_0 + \beta_1 x + \beta_2 x^2 + \dots + \beta_n x^n \quad (1)$$

にあるとみなし、実験値に最小二乗法を適用して係数($\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_n$)を推定するモデルを用いて計算から求めたものである。計算は $y = \beta_0 + \beta_1 x$ から始め、順次 x の次数を増してそのつど回帰分析を行った。残差の平方和が最小になったときの多項式を曲線の式として採用

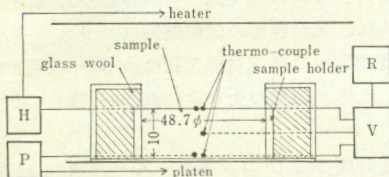


図1 乾燥状態の概略図(H:ヒータ用温度コントローラ、P:棚用温度コントローラ、R:温度記録計、V:マイクロボルト・メータ)

Fig. 1 Schematic diagram of drying condition. (H; heater temperature controller, P; platen temperature controller, R; thermo-recorder, V; micro volt meter)

した。但し、 x の最高次数 $n=10$ とし、 x に t 、 y に H_s 、 V_s および C_s をとり、 θ_s ごとに曲線の式を求めた。

$\theta_s=45$ の場合にはいずれの属性にも変化が無く、scorchが認められなかった。 θ_s が 60°C 以上になると、色相は赤(R)から黄赤(YR)へ変化し、明度と彩度は共に低下した。その度合は θ_s が高いほど大きく、いずれの属性の場合も t に対して指数関数的に変化した。

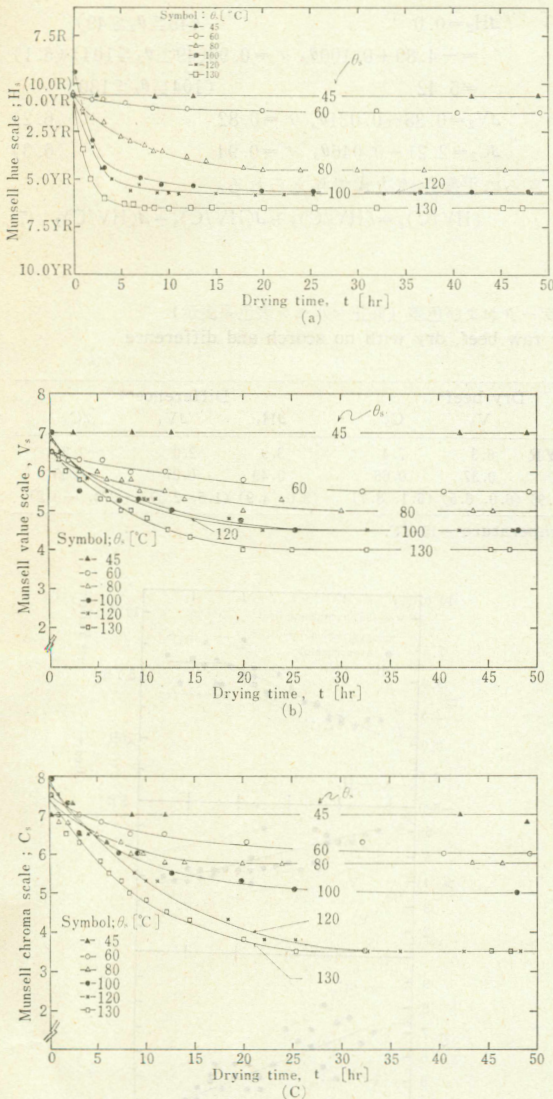


図2 凍結乾燥過程における牛肉表面の色相(a)、明度(b)および彩度(c)の変化(プロット; 実験値, 曲線; 最小二乗法による多項式近似)

Fig. 2 Munsell hue (a), value (b) and chroma (c) versus drying time for various beef surface temperature θ_s . (Symbols; experimental data, Curves; determined by least squares fit model shown in eq. 1)

$\theta_s=130$, $t=30$ の場合の表面色は6.5 YR 4.0/3.5となり、これは無彩色に近い黒色である。

scorchの程度を示す指標 $\Delta(HV/C)_2$ を次式で定義した。 $\Delta(HV/C)_2=(HV/C)_s-(HV/C)_i$ 即ち

$$\Delta(HV/C)_2; \Delta H_2=H_s-H_i, \\ \Delta V_2=V_s-V_i, \Delta C_2=C_s-C_i \quad (2)$$

したがって、 $\Delta(HV/C)_2$ はscorchを生じない加熱温度条件で乾燥した試料の表面色とscorchの生じたものととの色差である。

Fig. 3はFig. 2に示した初期値と曲線から、 t に対する $\Delta(HV/C)_2$ の変化を、 θ_s をパラメータとして示したものである。 ΔH_2 , ΔV_2 および ΔC_2 は θ_s に対応した速度で一定の値に近づき、その速度は ΔH_2 が ΔV_2 , ΔC_2 に比べて速い傾向を示した。この一定値を θ_s に対応する平衡値と称し、これらの三属性の平衡値で表示される色を平衡色と定義した。平衡値の絶対値は θ_s が高いほど大きく、scorchの度合が大きいことを示している。また $\theta_s=100\sim 130$ の曲線に観られるように $(HV/C)_i$ によって $\Delta(HV/C)_2$ の平衡値は影響を受けたが、これは生牛肉試料の個体差によるものである。乾燥時間30hr以上になると $\Delta(HV/C)_2$ は平衡値を示し、 θ_s に対応する試料表面の平衡色 $(HV/C)_e$ が存在することが明らかになった。 $(HV/C)_e$ と θ_s の関係が得られれば、加熱温度条件の設定に有用であるため、次にこの関係を求めるための実験を行った。

3. 平衡色と表面温度の関係 試料を30hr以上乾燥し、 θ_s に対応する $(HV/C)_e$ を求めた。 $\theta_s=45\sim 130$ に対し、29個の試料を乾燥した。Table 1にこれらの生牛肉の表面色の平均値(6.8R 4.3/8.7)、標準偏差および95%信頼限界を示した。Fig. 4に θ_s に対する $(HV/C)_e$ の値をプロットした。また均質な試料を $\theta_s=20$, $\theta_b=-15$ で乾燥した場合の表面色と底面色は等しいことから、(2)式の $(HV/C)_i$ の値として個々の試料の底面色を用いた。即ち次式が成立つものとした。

$$(HV/C)_i=(HV/C)_b \quad (3)$$

Table 1に $(HV/C)_b$ の平均値(0.7 YR 6.3/7.4)、標準偏差および95%信頼限界を示した。 $(HV/C)_b$ の値は生牛肉に対して色相が赤から黄赤に変化し、明度は高く、逆に彩度は低下したことを示している。Fig. 4に示されるように、 θ_s が高くなると色相はほぼ比例して黄赤に近づくが、 $\theta_s>100$ で θ_s による変化が認められなくなった。明度と彩度は共に θ_s に逆比例して低下する傾向を示した。次に $\theta_s=45\sim 130$ の範囲において θ_s に対する H_e , V_e および C_e の回帰直線とこの直線の95%信頼限界を求め、Fig. 4に図示した。但し、 H_e の場合には $\theta_s=100\sim 130$ の区間で平均値を求めた。これらの回

帰直線の式と相関係数の絶対値を次に示す。

$$\begin{cases} H_e = -3.24 + 0.09 \theta_s & |r| = 0.89 \quad (45 \leq \theta_s \leq 103) \\ = 5.95 & (103 \leq \theta_s \leq 130) \end{cases} \quad (4.1)$$

$$V_e = 7.26 - 0.03 \theta_s \quad |r| = 0.73 \quad (4.2)$$

$$C_e = 9.33 - 0.04 \theta_s \quad |r| = 0.82 \quad (4.3)$$

これらは表面温度と牛肉表面の平衡色との関係を与える式である。

4. 平衡色の予測 生牛肉の表面色と加熱温度条件（表面温度）から scorch の生じた乾燥牛肉表面の平衡色を予測するために、先ず $\Delta(HV/C)_1$ を次式で定義した。

$$\Delta(HV/C)_1 = (HV/C)_b - (HV/C)_r$$

即ち

$$\Delta(HV/C)_1 : \Delta H_1 = H_b - H_r,$$

$$\Delta V_1 = V_b - V_r, \quad \Delta C_1 = C_b - C_r \quad (5)$$

従って、 $\Delta(HV/C)_1$ は生牛肉の表面色と scorch の無い

乾燥牛肉の表面色との色差である。試料番号に対する $\Delta(HV/C)_1$ の値を Fig. 5 にプロットし、これらの平均値、標準偏差および平均値の95%信頼限界を Table 1 に示した。(2/3)式より求めた $\Delta(HV/C)_2$ と θ_s の関係を Fig. 6 に示し、これらの回帰直線と95%信頼限界を求めた。 ΔH_2 の場合は Fig. 4 に示したように $\theta_s = 100 \sim 130$ の区間で平均値を求めた。これらの直線の回帰式と相関係数を次に示す。

$$\begin{cases} \Delta H_2 = 0.0 & (45 \leq \theta_s \leq 49) \\ = -4.89 + 0.100 \theta_s & |r| = 0.93 \quad (49 \leq \theta_s \leq 104) \\ = 5.42 & (104 \leq \theta_s \leq 130) \end{cases} \quad (6.1)$$

$$\Delta V_2 = 0.38 - 0.021 \theta_s \quad |r| = 0.82 \quad (6.2)$$

$$\Delta C_2 = 2.21 - 0.046 \theta_s \quad |r| = 0.94 \quad (6.3)$$

さらに平衡色は次式で与えられる。

$$(HV/C)_e = (HV/C)_r + \Delta(HV/C)_1 + \Delta(HV/C)_2 \quad (7)$$

表1 生牛肉と scorch のない乾燥牛肉の測色データおよび色差（修正マルセン表色系表示）
Table 1 Summarized Munsell colorimetry data for raw beef, dry with no scorch and difference in the two.

	Raw beef			Dry beef*			Difference**		
	H _r	V _r	C _r	H _b	V _b	C _b	ΔH_1	ΔV_1	ΔC_1
Average***	6.8R	4.3	8.7	0.7YR	6.3	7.4	3.9	2.0	-1.3
Standard deviation	0.61	0.27	0.55	0.61	0.37	0.66	0.49	0.27	0.55
95% confidence limit	(5.6, 8.0)	(3.7, 4.8)	(7.6, 9.8)	(-0.5, 1.9)	(6.0, 6.5)	(6.1, 8.7)	(3.0, 4.9)	(1.5, 2.5)	(-2.4, -0.2)

* Data for the sample bottom maintained at constant temperature -15.0°C .
** ΔH_1 , ΔV_1 and ΔC_1 are defined by the equation 5.
*** Average of the 29 beef samples.

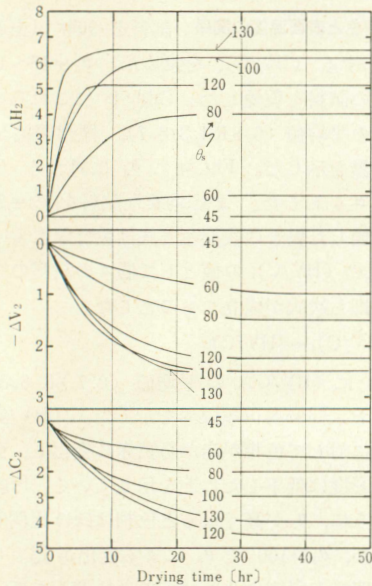


図3 乾燥時間に対する ΔH_2 , ΔV_2 および ΔC_2 の変化。但し、 ΔH_2 , ΔV_2 および ΔC_2 は式(2)で定義した。

Fig. 3 ΔH_2 , ΔV_2 and ΔC_2 versus drying time for various surface temperature. ΔH_2 , ΔV_2 and ΔC_2 is defined by eq. 2, respectively.

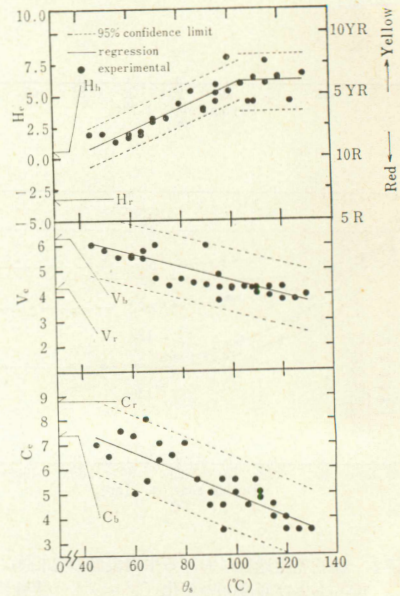


図4 乾燥時間 $t \geq 30$ における θ_s と H_e , V_e および C_e の関係。これらの回帰直線式を(4.1), (4.2) および (4.3) 式に示した。

Fig. 4 H_e , V_e and C_e vs. θ_s when drying time $t \geq 30$. These regression equations are shown in (4.1) (4.2) and (4.3).

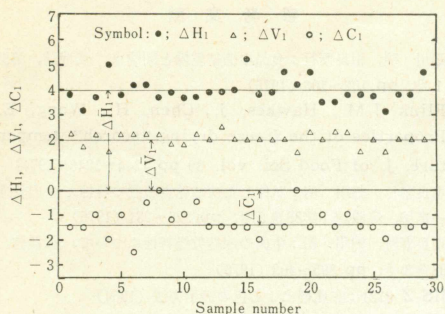


図5 試料番号と色差 $\Delta(HV/C)_1$ の関係。これらのデータの平均、標準偏差および95%信頼限界を Table 1 に示した。

Fig. 5 Color difference $\Delta(HV/C)_1$ vs. sample number. Average, standard deviation and 95% confidence limit for these data are summarized in Table 1.

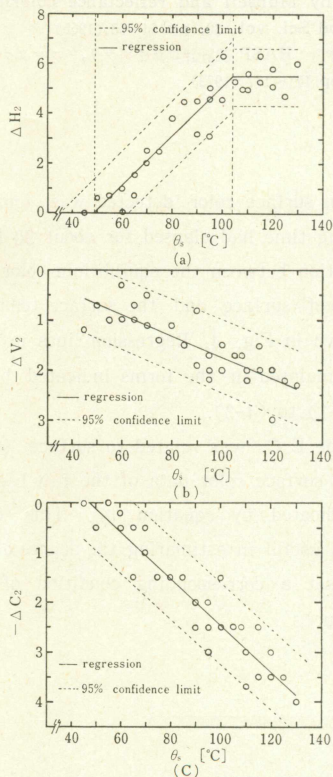


図6 θ_s と (a) ΔH_2 , (b) ΔV_2 および (c) ΔC_2 の関係。これらの回帰直線式を (6.1), (6.2) および (6.3) に示した。

Fig. 6 (a) ΔH_2 , (b) ΔV_2 and (c) ΔC_2 vs. θ_s . These regression equations are shown in (6.1), (6.2) and (6.3)

即ち ($t < 30$) に対して次式が成立する。

$$\begin{cases} H_e = H_r + 3.96 & (45 \leq \theta_s \leq 49) \\ = H_r - 0.92 + 0.100\theta_s & (49 \leq \theta_s \leq 104) \end{cases} \quad (8.1)$$

$$= H_r + 9.46 \quad (104 \leq \theta_s \leq 130) \quad (8.2)$$

$$V_e = V_r + 2.38 - 0.021\theta_s \quad (8.2)$$

$$C_e = C_r + 0.82 - 0.046\theta_s \quad (8.3)$$

標準色票の視覚による補間の精度は小数1位であるから、(8)式で得られた数値も小数1位でまとめると $(HV/C)_e$ に最も近い色を標準色票から選び、具体的に観ることができる。また、 $(HV/C)_r$ が Table 1 に示した95%信頼限界内にあれば、 $(HV/C)_e$ の予測値は、Fig. 4 に示した $(HV/C)_e$ の回帰直線の95%信頼限界内にあることが確かめられた。

実用規模の乾燥操作では、材料の厚さを薄くし、高温で短時間に乾燥することが望まれ、乾燥に30hr以上を費すことは経済的に困難である。この場合、(8)式で得られる平衡色は試料の表面温度(加熱温度条件)に対応した scorch による変色の限界を示す指標として利用できる。また一般に食品材料の場合、scorch により表面硬化(case hardening)が生じ、このため昇華面で発生した水蒸気の流れが妨げられて乾燥速度が低下すると言われている。この点を含めて、scorch と乾燥速度の関係などについては続報に報告する予定である。

本報の計算には東京大学大型計算機センターの計算機と日立製作所製の統計計算プログラム・ライブラリーを使用した。ここに記して謝意を表する。

IV 摘 要

凍結乾燥過程における牛肉の表面色の变化を測定し、試料表面の温度と乾燥時間に関連させて scorch の特性を明らかにした。試料の表面色は標準色票を用いて視覚により測定し、修正マンセル表色系で表示した。以下に結果を要約する。

1. 乾燥過程における牛肉表面色の色相、明度および彩度の変化を Fig. 2 の(a), (b)および(c)に示した。
2. 乾燥時間が30hr以上になると試料表面温度に対応した牛肉表面の平衡色が存在することが明らかになった。この平衡色と表面温度の関係を Fig. 4 に示した。図中の回帰直線の式を(4)式に示した。
3. 生牛肉の表面色と表面温度から乾燥牛肉表面の平衡色を予測する(8)式が得られた。この式は scorch の程度を予測し、加熱温度条件を設定するのに有用である。

Notation

- θ : temperature [$^{\circ}\text{C}$]
 t : drying time [hr]
 r : correlation coefficient [-]
 H : Munsell hue [-]
 V : Munsell value [-]
 C : Munsell chroma [-]
 Δ : color difference [-]
 subscripts
 b : bottom
 e : equilibrium
 i : initial
 r : raw beef
 s : surface

(原稿受理昭和52年5月16日・質問期限昭和53年3月31日)

参考文献

- 1) 細川 明, 相良泰行: 食品の凍結乾燥と問題点, 農機誌, 第37巻1号, pp.102~106 (1975)
- 2) Flink, J.M., Hawkes, J., Chen, H., Wong, E.: Properties of the freeze drying "scorch" temperature, *J. of Food Sci.* vol. 39 pp.1244~1246 (1974)
- 3) 相良泰行, 細川 明: 試作した凍結乾燥装置の特性と牛肉乾燥の一事例, 農機誌, 第38巻2号, pp.225~231 (1976)
- 4) 相良泰行, 細川 明: 牛肉の凍結乾燥特性について, 農機誌, 第38巻3号, pp.395~403 (1976)
- 5) JIS Z 8721: 三属性による色の表示方法 (1964)
- 6) JIS Z 8723: 表面色の比較方法 (1961)
- 7) JIS Z 8102: 色名 (1961)
- 8) JIS Z 8105: 色に関する用語 (1964)
- 9) Strange, E.D., Benedict, R.C., Gugger, R.E., Metzger, V.G., Swift, C.E.: Simplified methodology for measuring meat color, *J. of Food Sci.* Vol. 39, pp.988~992 (1974)
- 10) Haas, M. C., Bratzler, L.J.: Determination of myoglobin oxygenation rate in pork, beef and lamb by Munsell and reflectance colorimetry, *J. of Food Sci.* vol. 30, pp.64~68 (1965)
- 11) 日立製作所: HASP 統計計算ライブラリ, プログラム・マニュアル, pp.171~177 (1973)

Summary

The scorching characteristics of beef surface during a freeze drying process were obtained correlating with the surface temperature and drying time. Color change of the beef sample surface was measured by comparing visually with standard color chart and expressed according to the Munsell renotation system specification.

The results obtained from these experiments are summarized as follows.

1. At surface temperature range between 45~130 $^{\circ}\text{C}$, the observed change in Muncell hue, value and chroma of the beef surface was as shown in Fig. 2-(a), (b) and (c), respectively.

2. A stage at equilibrium where no further

change in surface color detected was found after the drying time had elapsed for about 30 hours.

The relation between the equilibrium color (E.C.) of dry beef surface and the surface temperature was shown in Fig. 4. Regression lines in Fig. 4 were formulated in the forms indicated by equations (4-1) to (4-3).

3. The E.C. was related to surface temperature and surface color data of the raw beef in the form indicated by equation (8). This equation might be useful in estimating the degree of scorch and to set a corresponding condition of drying temperature.