

数値計算による凍結マグロ解凍中の品質変化の予測

— 第2報：解凍法がメト化進行度に及ぼす影響 —

Prediction of Quality Change during Thawing of Frozen Tuna Meat by Numerical Calculation

-2nd report: Influence of thawing condition on the Myoglobin oxidation in tuna meat-

上野翔世 村上菜摘 渡辺学[†] 鈴木徹
 Sho UENO Natsumi MURAKAMI Manabu WATANABE Toru SUZUKI

東京海洋大学大学院海洋科学技術研究科食機能保全科学専攻 (108-8477 東京都港区港南 4-5-7)
 Course of Food Science and Technology, Graduate School of Marine Science and Technology, Tokyo University
 of Marine Science and Technology (4-5-7 Konan, Minato-ku, Tokyo, 108-8477)

Summary

A numerical calculation method has been developed to determine the optimum thawing method for minimizing the increase of metmyoglobin content (metMb) as an indicator of color change in tuna meat during thawing. In this paper, the effects of different thawing media, such as warm water or cold air, is investigated in terms of increasing metmyoglobin content predicted by numerical calculation. Subsequently, we carried out the validation of so-called thermal equalize thawing, i.e., the combined thawing method using both hot water and cold air as thawing media, which is popularly used by professional chefs. As a result, it is confirmed the thermal equalize thawing reduces thawing duration without spoiling the quality of fish meat. In addition, we attempt to evaluate the improved thermal equalize thawing that employs three times repeating of placing into hot water and cold air.

Key words: Thawing, Tuna, Metmyoglobin, Numerical calculation, Quality

1. 緒言

凍結魚の解凍後の品質に影響を与える因子は、解凍前の品質、凍結速度、解凍速度、解凍終温、加熱方法や加熱媒体の種類と状態等が挙げられる¹⁾。解凍に関するこれまでの研究²⁻¹⁸⁾では、解

凍速度が解凍後の品質に与える影響についての研究が多くなされている。しかし、それらの研究は魚の種類や大きさ、解凍前の品質等の実験条件が異なるため、結果を比較することが容易ではない。

マグロ肉の品質評価には一般的にメト化率が

[†]Fax: 81-3-5463-0585 E-mail: mwat@kaiyodai.ac.jp

使用される。メト化率が高ければ赤色が失われ褐色を呈する。実際にマグロ肉を保存する際には鮮やかな赤色を保つことに重点が置かれるため、漁獲後すぐに急速凍結され、 -60°C 以下という低温に貯蔵しメト化の進行を防いでいる¹⁴⁾。このように、現在、凍結・貯蔵操作に関しては、技術の発展によって品質の劣化をかなり抑制することが可能となっている。しかし、解凍操作に関してはまだ研究が少ないため最適な解凍条件が確立されていない。

一般には、サクへの切り出しまで凍結状態で行われるため、流通経路の末端である販売店や飲食店では、サクの形状で解凍操作が行われることが多いと考えられる。そこで我々は前報¹⁹⁾において、サクを想定した大きさの肉塊全体のメト化率を最小にする解凍方法を決定するための手法の開発を行った。前報では、一次元伝熱モデルに基づく凍結マグロ肉解凍時の温度分布の経時変化を元にメト化率の分布とその変化を予測するシミュレーションプログラムを開発し、妥当性の検証を行った。

本報では、同一プログラムを用いて 35°C の温水および 5°C の空気を解凍媒体として、急速解凍と緩慢解凍という両極端の条件で解凍シミュレーションを行った。また、「プロの解凍方法」として経験的に実用されている「均温解凍」と呼ばれる解凍方法²⁰⁾についても比較検討を行った。

記 号

T	: Temperature, $^{\circ}\text{C}$
r	: Frozen ratio
c	: Specific heat, $\text{kcal}/(\text{kg}\cdot^{\circ}\text{C})$
L_f	: Latent heat of fusion of ice, kcal/kg
ρ	: Density, kg/m^3
λ	: Thermal conductivity, $\text{kcal}/(\text{m}\cdot\text{h}\cdot^{\circ}\text{C})$
A	: Frequency factor
E_a	: Activation energy, cal/mol
R	: Gas constant, $1.987 \text{ cal}/(\text{K}\cdot\text{mol})$
$metMb$: Metmyoglobin formation, %

添字

f	: Freezing
water	: Water
air	: Air
L	: Final
a	: After thawing
b	: Before thawing
0	: Initial
t	: Time

2. 計算方法

メト化のメカニズムは複雑であり、酸素分圧やpHなど様々な因子が関係しているが、その中で、温度が解凍中のメト化に影響する最も重要な因子であると考えられる。そこで本研究では、一次元伝熱を仮定し、凍結マグロの解凍過程における温度変化のシミュレーションを行った¹⁹⁾。そして計算で求められた、マグロ肉塊内部の任意の位置での経時的温度変化から、メト化率を予測した。

2.1 伝熱計算

凍結食品の最適な解凍方法を決定するためには、まず解凍中の食品の任意の位置における経時的温度変化を計算で求めることが必要である。解凍過程は相変化を伴う移動境界問題のため、凍結界面の取り扱いが非常に複雑である。本研究では無凍結界面モデル²²⁾を用いて伝熱計算を行った。

無凍結界面モデルでは、熱物性値と凍結潜熱の取り扱いに工夫が必要となる。本研究では解凍プロセスにおける熱物性値の推算には、御木の方法²³⁾を採用した。食品を凍結点以下に冷却すると、水分の一部は氷結晶を生成する。食品内の全水分に対する氷結晶の質量割合を凍結率 r とすると、凍結率 r は凍結点 T_f と試料温度 T で近似的にEq.(1)で表される。

$$\begin{aligned} T > T_f &\Rightarrow r = 0 \\ T \leq T_f &\Rightarrow r = 1 - \frac{T_f}{T} \end{aligned} \quad (1)$$

相変化中の食品の比熱 c 、密度 ρ 及び熱伝導率 λ は温度と凍結率の関数として以下の式で表される。

$$c = c_b + (c_a - c_b) \cdot \frac{T_f}{T} - L_f \cdot \frac{T_f}{(T)^2} \quad (2)$$

$$\rho = (1 - r) \cdot \rho_a + r \cdot \rho_b \quad (3)$$

$$\lambda = (1 - r) \cdot \lambda_a + r \cdot \lambda_b \quad (4)$$

マグロ肉の熱物性値は田中ら¹⁸⁾によるメバチマグロ (Big-eyed tuna, *Thunnus obesus*) の値を用いた。熱物性値を Table 1、シミュレーション条件を Table 2 に示した。

Table 1 Thermophysical properties of big-eyed tuna

big-eyed tuna		
Specific heat [kcal/(kg·°C)]	c_a	0.82
	c_b	0.46
Density [kg/m ³]	ρ_a	1080
	ρ_b	1020
Thermal conductivity [kcal/(m·h·°C)]	λ_a	0.73
	λ_b	1.27
Latent heat of fusion of ice [kcal/kg]	L_f	56.80
Freezing temperature [°C]	T_f	-1.5

Table 2 Condition for simulation

Thickness [m]	X	5×10^{-2}
Surface area and cross sectional area [m ²]	S	25×10^{-4}
Initial temperature [°C]	T_0	-40
Thawing temperature by water [°C]	T_{water}	3~35
Thawing temperature by air [°C]	T_{air}	3~35
Thawing final temperature [°C]	T_L	0
Numbers of cell	N	50
Interval of time [s]	Δt	0.1
Initial $metMb$ [%]	$metMb_0$	10

2.2 メト化率推算

数値計算により求められた解凍時の温度履歴からメト化率を推算する。メト化の進行を一次反応とみなすと、温度が変動する場合、メト化率増加は Arrhenius の式と一次反応式の組み合わせで表される²⁾。初期メト化率を $metMb_0$ 、 t 時間後のメト化率を $metMb_t$ 、頻度因子 (定数) を A 、活性化エネルギーを E_a 、気体定数を R とし、絶対温度 $T(t)[K]$ を時間の関数とするとメト化率の一次反応式は Eq.(5) で表される。

$$2.303 \cdot \log \left(\frac{100 - metMb_0}{100 - metMb_t} \right) = \int_0^t A \cdot \exp \left[\frac{E_a}{RT(t)} \right] dt \quad (5)$$

Eq.(5) の右辺は Eq.(6) により数値的に積分される。

$$A \int_0^t \exp \left[\frac{E_a}{RT(t)} \right] dt = \left[\frac{1}{2} (y_0 + y_n) + \sum_{n=1}^{n-1} y_n \right] \Delta t \quad (6)$$

ここで $y_0, y_1, y_2, \dots, y_{n-1}, y_n$ は時間 $t[s]$ における $A \cdot \exp(-E_a/RT)$ の値を表す。上式によってメト化率を推算するためには、メト化反応速度に関するパラメータ E_a および A の凍結前後におけるデータが必要となるが、メバチマグロ (Big-eyed tuna, *Thunnus obesus*) に関するデータが整備されていないため、本研究ではカツオ (Skipjack, *Katsuwonus pelamis*) について御木が求めた値²¹⁾を用いた (Table 3)。

Table 3 Apparent activation energy (E_a) and frequency factor (A) for the rate of discoloration in the muscle of skipjack (*Katsuwonus pelamis*)

Temperature range [°C]	E_a [cal/mol]	A [hour ⁻¹]
Above -2.0	2.521×10^4	2.239×10^{18}
-20 to -5.0	9.054×10^4	1.321×10^{71}
Below -5.0	1.829×10^4	1.836×10^{12}

3. 解凍媒体温度の影響

解凍媒体温度の変化が解凍後の品質に与える

影響について、前章の方法で作成したシミュレーションプログラムを用いて検証した。

3.1 解凍所要時間

シミュレーションプログラムによって得られた結果を以下に示した。解凍媒体温度を変化させた場合に、解凍開始から試料の中心温度が0°Cになるまでに要する時間を Fig.1, Fig.2 に示した。一般に言われるように解凍媒体温度が上がるほど解凍時間が短くなり、水解凍が空気解凍に比べ解凍時間が短いという結果になった。同じ温度での解凍を行う場合、空気解凍は水解凍の5倍程度の時間が解凍に必要であることがわかった。

また、解凍媒体温度が20°Cより高い場合、解凍媒体温度を上げて解凍所要時間の大幅な短縮にはならなかった。

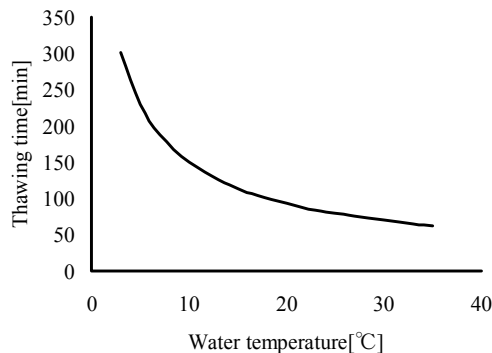


Fig.1 Influence of media temperature on thawing time in case of water thawing.

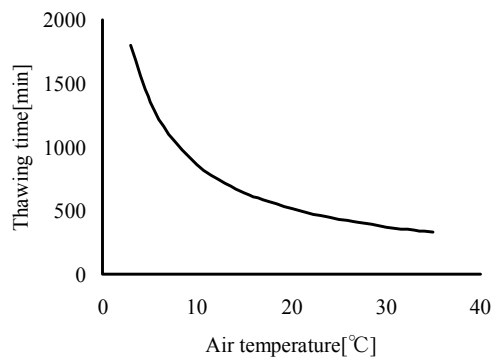


Fig.2 Influence of media temperature on thawing time in case of air thawing.

3.2 メト化率の予測

水解凍と空気解凍における解凍後の表面部と中心部の *metMb* を Fig.3, Fig.4 に示した。

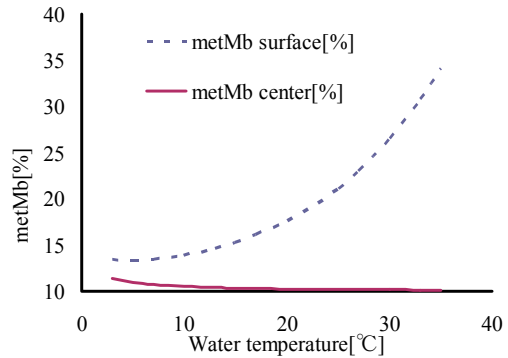


Fig.3 Calculation results for *metMb* in the tuna meat after thawing in water at different temperature.

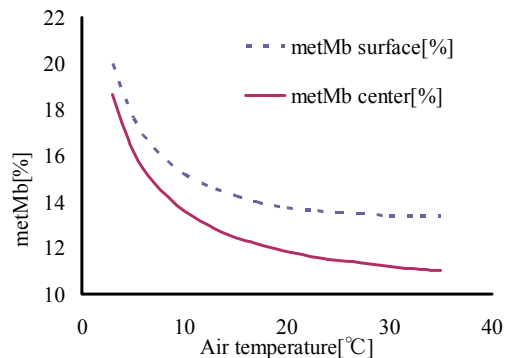


Fig.4 Calculation results for *metMb* in the tuna meat after thawing in air at different temperature.

水解凍では、解凍媒体である水の熱伝導率が高いため表面部の温度はすぐに上昇する。しかし中心部へ熱が伝えられるには時間を要するため中心部の温度上昇が表面部と比べ遅くなるという解凍のずれが生じる。そのため、中心が解凍終了温度に達するまで表面部は解凍媒体の温度と同等の温度に曝される。その結果、中心部の *metMb* はどの温度でもほぼ一定であるのに対し、表面部では解凍媒体温度が高いほど *metMb* が高い値となる。

マグロ肉において、肉の褐色化が認められるときの *metMb* は約 30%である。Fig.3 から、35°C

以上の温水を用いた場合、マグロ肉は褐色化することが予想される。

一方、空気解凍では中心部と表面部の温度差が少なく、解凍媒体温度が低いほど、解凍時間が長くなるために *metMb* が高くなるという結果が得られた。Fig.4 から、全ての温度で *metMb* が 30% を下回ることがわかるが、実際に 30°C に 6 時間以上放置することは、微生物等の他の要因による品質の劣化が考えられるため、冷蔵庫を利用した低温での解凍が望ましいといえる。

4. 解凍方法の影響

前章では、解凍媒体温度の変化が解凍後の品質に与える影響について検証した。その結果、一般に行われている温水解凍では時間は短いですが表面のメト化率が高くなり品質が悪くなること、冷蔵庫解凍ではメト化率は高くないが非常に長い時間を要するという結果が得られた。そこで、一般に行われる温水解凍と冷蔵庫解凍の 2 種の解凍方法に加えて、実際にマグロを取り扱う寿司店等で行われる、温水解凍と冷蔵庫解凍を組み合わせた「均温解凍」と呼ばれる解凍方法について比較を行った。

4.1 解凍方法の比較

温水解凍と空気解凍およびその組み合わせである「均温解凍」によるマグロ魚肉のメト化率の検証を行った。

以下に想定した解凍方法の詳細を示す。いずれの方法も解凍終温は 0°C とした。

① 温水解凍

恒温水槽を 35°C に設定し、攪拌温水中で解凍した。

② 空気解凍

冷蔵庫を 5°C に設定し、庫内に放置して空気中で解凍した。

③ 「均温解凍」

恒温水槽を 35°C に設定し、5 分間攪拌温水中で解凍し、その後 5°C に設定した冷蔵庫内に放置し空気中で解凍した。

④ 改良した「均温解凍」(温水 3 回浸漬法)

③ に倣い考案した解凍方法で、恒温槽を 35°C に設定し、5 分間攪拌温水中で解凍し、その後 5°C に設定した冷蔵庫内に 1 時間放置し空気中で解凍した。この操作を 3 回繰り返すことによって解凍を行った。

シミュレーションに使用する物性値は Table 1、メト化の活性化エネルギー及び頻度因子は Table 3 に示した。また、シミュレーション条件を Table 4 に示した。

Table 4 Condition for simulation

Thickness [m]	5×10^{-2}
Surface area and cross sectional area [m ²]	25×10^{-4}
Initial temperature [°C]	-40
Thawing temperature by water [°C]	35
Thawing temperature by air [°C]	5
Thawing final temperature [°C]	0
Number of cells	50

4.2 シミュレーション結果

前述の 4 種の解凍方法を想定したシミュレーションを行い、得られた解凍曲線を Fig.5~8 に示した。4 種の方法の解凍所要時間および解凍後の表面部と中心部のメト化率を Table 5, Fig.9 に示した。

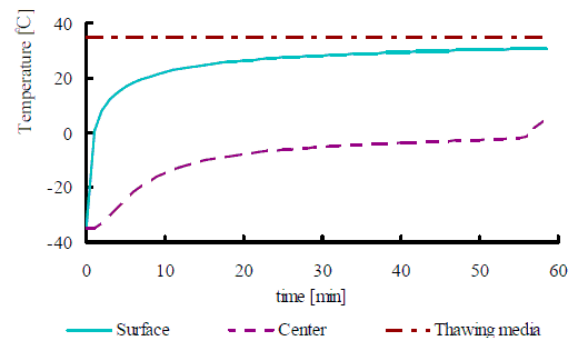


Fig.5 Time-temperature curves in tuna meat during ① water thawing at 35°C.

① 温水解凍では表面温度は 1 分程で 0°C 以上まで上昇するが、中心温度が 0°C に達するまでに約 1 時間かかっている。その間表面部は 20~

30°Cに曝されているため、表面部のメト化の進行が速く、表面部のメト化率は35.8%となった。

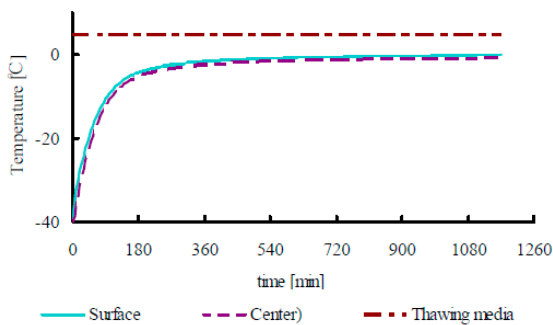


Fig.6 Time-temperature curves in tuna meat during ② air thawing at 5°C.

②空気解凍では、表面と中心の温度差が少なく解凍できる。しかし、中心温度が0°Cになるまでの解凍時間は22.6時間を要した。表面及び中心のメト化率は17.8%、16.3%となり、メト化率は低い、解凍に長時間を要した。

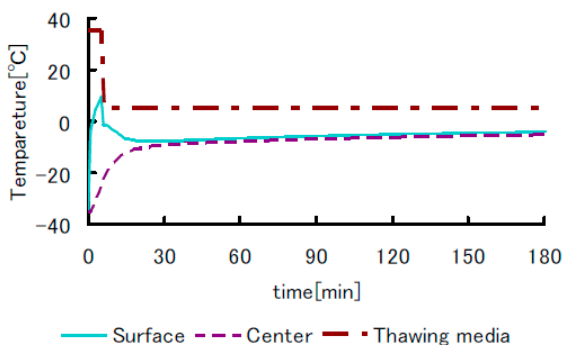


Fig.7 Time-temperature curves in tuna meat during ③ thermal equalize thawing.

③「均温解凍」では解凍開始から5分間の35°C温水浸漬で表面温度が急速に上昇し、10°C付近まで達した。その後、5°Cの空気中に移すとそれに伴い表面温度は低下した。中心の温度についても、解凍開始から5分間の35°C温水浸漬によって上昇しているため、解凍の初期段階で全体が均一な温度になり、その状態で解凍が終了している。③と②では最終的な解凍時間は約2.2時間の差があるが、解凍後のメト化率にはほとんど差がない。そのため③は、①や②よりも解凍所要時間と品質の二つの点で優れた解凍方法

であることが検証できた。

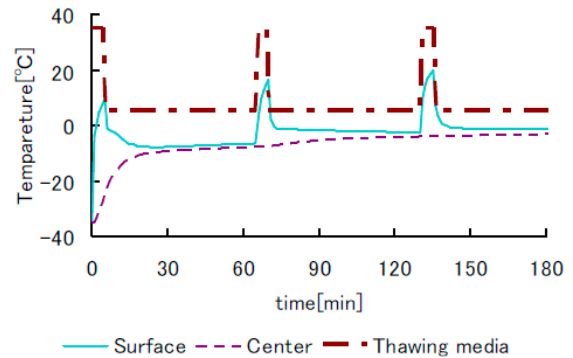


Fig.8 Time-temperature curves in tuna meat during ④ improved thermal equalize thawing.

③に倣って考案した温水に3回浸漬する方法④では、温水に3回浸漬することで、③よりも解凍所要時間が7.5時間短縮できた。Fig.8の解凍曲線を見ると、温水に浸漬し、表面温度が上昇するのに伴い中心温度も上昇していることが分かる。表面温度は一時的に10~20°Cまで上昇するが、表面のメト化率は③よりも低くなっている。③、④の結果から、浸漬回数を増やすことは解凍所要時間の短縮、メト化率の減少につながることを考えられる。しかし、実際に温水浸漬を行う場合、浸漬回数の増加は手間の増加に直結するため現実的な方法とは言い難い。

これら4種の解凍方法のシミュレーション結果を比較したTable 5とFig.9を見ると、解凍所要時間は①35°C水解凍が約1時間と最も短く、次いで③に倣って考案した④3回浸漬解凍の約13時間であった。しかし、1時間と短時間で解凍が終了する①35°C水解凍は、表面と中心のメト化率に大きな差が生じており、表面が褐色になってしまうため、良い解凍方法とは言えない。一方で④3回浸漬解凍では、表面と中心のメト化率に差がなく、また全体のメト化率も4種の解凍法の中で最も小さくなり、最適な解凍条件といえる。

以上のように、シミュレーションプログラムを用いて解凍所要時間とメト化の点で④3回浸漬解凍が良いことを定量的に示すことができた。しかし、本報で使用したシミュレーションプログラムは、マグロ肉内の熱伝導を1次元と仮定しているため、実際の解凍の際に最も熱が集中

する四隅における解凍温度履歴や品質変化を再現することが困難である。この問題を解決するために、今後は2次元や3次元へと拡張させる必要があると思われる。

Table 5 Calculation results of thawing time of tuna meat

Method	Thawing time [hour]
① Water thawing at 35°C	1
② Air thawing at 5°C	22.6
③ Thermal equalize thawing	20.4
④ Improved thermal equalize thawing	12.9

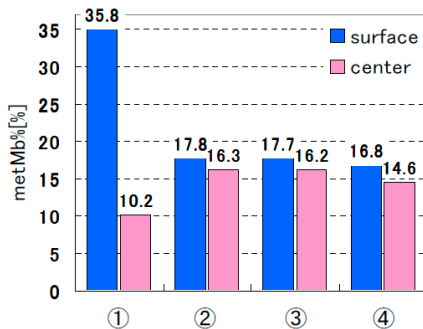


Fig. 9 Calculation results of *metMb* of tuna meat after thawing.

5. 結論

本研究では、作成したシミュレーションプログラムを用いて、4種の解凍条件における凍結マグロ肉の解凍後の品質を予測し、最適な解凍方法の検討を行った。

具体的には実際にマグロを取り扱うすし店等で用いられている「均温解凍」を取り上げ、温水解凍および空気解凍と比較したところ、解凍所要時間と品質の二つの点で優れた解凍方法であることが検証できた。さらに、「均温解凍」に倣って考案した温水3回浸漬解凍法では、通常の「均温解凍」法よりもさらに解凍時間を短縮でき、品質面でも優れていた。

以上より、本研究で作成した解凍シミュレーションモデルを用いて最適な解凍方法を予測可

能であることが示唆された。

文 献

- 御木英昌, 西元諄一: 冷空論, **4** (2), 15-25 (1987).
- 西元諄一, 青木信實: 鹿大水産紀要, **20** (1), 163-167 (1971).
- 西元諄一: 鹿大水産紀要, **23** (1), 155-161 (1974).
- 尾藤方通: 東海水研報, **119**, 25-31 (1986).
- 中出政司: 冷凍, **45** (508), 114-121 (1970)
- 田中武夫: New Food Industry, **11** (6) 2-9 (1970).
- 尾藤方通: 日水誌, **41** (10), 1031-1037, (1975).
- 芦田慎也: 冷凍, **74** (861), 565-567 (1999)
- J. K. S. Møller and L. H. Skibsted: Quimica Nova, **29** (6), 1270-1278 (2006).
- 尾藤方通: 日水誌, **31** (7), 534-539 (1965).
- 尾藤方通: 日水誌, **31** (7), 540-545 (1965).
- 鈴木信興, 橋本周久, 松浦文雄: 日水誌, **39** (1), 35-41 (1973).
- C.-J. Chow, Y. Ochiai and S. Watabe: J. Food Biochem., **28** (2), 123-134 (2004).
- K. Krzywicki: Meat Sci., **3** (1), 1-10 (1979).
- W. J. Wallace, R. A. Houtchens, J. C. Maxwell and W. S. Caughey: J. Bio. Chem., **257** (9), 4966-4977 (1982).
- R. A. Mancini and M. C. Hunt: Meat Sci., **71** (1), 100-121 (2005).
- C. Viriyarattanasak, M. Watanabe and T. Suzuki: Trans. JSRAE, **24** (3), 227-233 (2007).
- 田中和夫・小嶋秩夫: 食品冷凍工学, pp.142-147, 恒星社厚生閣, 東京 (1976).
- 村上菜摘, 渡辺学, 鈴木徹: 冷空論, **26**, 55-61 (2009)
- 田中和夫・畑政歳. 均温解凍. 冷凍. 1992; 67 (782): 61-66
- 尾藤方通: 東海水研報, **84**, 51-113 (1976).
- 岡崎守男, 渡辺尚彦, 赤尾剛: 「食品工学基礎講座 ⑤加熱と冷却」, pp.133-149, 光琳, 東京 (1991).
- 御木英昌: 鹿大水産紀要, **33** (2), 155-266 (1984).