過冷却現象を利用した次世代の食品冷凍技術 Supercooling can bring revolution to the food freezing



#### 国立大学法人東京海洋大学 海洋科学部 食品生産科学科 食品冷凍学研究室 鈴木 学† 渡辺

<sup>†</sup>Tel/Fax: 03-5463-0617

>急速凍結、緩慢凍結の場合

E-mail:mwat@kaiyodai.ac.jp

# はじめに

<u>食品を長期間保存するためにはい</u>くつかの方法があるが、その中で冷凍は、加 熱操作を行わないためタンパク質の変性が起こりにくいという点で、原理的に最 も優れた方法である、しかし、唯一の欠点として食品内部に氷結晶が生成して、 組織構造を破壊してしまうことが避けられない。取り得る対策は、できるだけ氷 結晶を微細かつ均一に分散させることで組織構造の破壊を抑制するということに なるが、現在のところ、そのための唯一の実用的手段は急速凍結である、実際こ

の50年間の食品凍結技術の進展を俯瞰すると、それは表面熱伝達率の促進によ り凍結時間の短縮を目指す技術開発であったことがわかる. これに対して、近年、過冷却状態を経た後に凍結させることで、氷結晶の微細

化が実現できる、という説が注目を集めている。しかしこの説に対する科学的な 検証はまだ十分になされていない。本研究では、まずは細胞構造を持たない豆腐 をサンプルに用いて、一般的な急速凍結と緩慢凍結で凍結させたものと、過冷却 状態を経た後に凍結(以下「過冷却凍結」と呼称する)させたものを準備して、 氷結晶観察を行った。また、過冷却深度を変えた場合の影響も調べた

▶過冷却凍結の場合

# 過冷却の有無が氷結晶形状に及ぼす影響

### 実験方法

サンプルには均質な充填豆腐(QUEEN'S ISETAN 製, GREEN Q)を用いた. 所定の大きさ に切り出して、水気を拭き取った後ラップで包み、 -15℃(福島工業:FMU-0531)と-80℃(三 洋電機:MDF-C8V1)で凍結させたものを、緩慢 凍結、急速凍結とした。過冷却凍結は、一9℃に設 定した低温インキュベータ(エスペック:PU-2KP-E) で超緩慢に冷却することでサンプルを過冷 却状態とし、中心温度が一6℃に到達したら過冷却 を解消させ、解消後直ちにインキュベータの温度設 定を一40℃に変更して、急速に全体を凍結させた.

顕微鏡観察用の組織切片の作成には川本法を用い, H-E染色を行った.また,流出ドリップ量と破断強 度も測定した.

### 実験結果

図2に氷結晶観察画像を示す. これより, 緩慢凍 結では明らかに粗大な氷結晶が生成していることが わかる。急速と過冷却については、どちらもかなり 微細な氷結晶ができており、差異の有無が解りづらい。そうので、 い、そこで、WinROOF(三谷商事製)というソフ トウェアを用いて画像解析を行った.図3は画面内 の氷結晶の相当円半径と個数を調べた結果であるが、 これより急速凍結より過冷却凍結の方が、氷結晶サ イズが小さく個数も多いことが、定量的に示された、 スペースの都合で詳細は割愛するが、ドリッブ測 定の結果は、緩慢凍結:38%、一意速凍結:27%、 過冷却凍結:12%(いずれも概数)となり、このこ とからも過冷却凍結では氷結晶が微細で、組織に与 えるダメージが小さいことが示唆された.

#### データ ロガー / ラップで包容 ラップで包容 サンプル中心 温度を測定 豆腐 豆腐 温度安测 タ (-9℃設定) >緩慢凍結(インキュベータ-15℃設定) >急速凍結(ストッカー-80℃設定) -quick air 0 2 −20 -60 -100 100 150 50 200 e(min 図1 急速,緩慢,過冷却の凍結方法 表面 表面 緩慢凍結 急速凍結 過冷却 400 350 300 250 200 150 100 過冷却 緩慢凍結 图2 氷結晶観察結果

破断強度は、緩慢凍結ではかなり大きくなった。過冷却凍結 は急速凍結とほぼ同等だが、多少小さく生に近い値を示した。

25

図3 画像解析の結果

## 過冷却解消深度が氷結晶形状に及ぼす影響

### 実験方法

サンプルは同じで、より小さいサイズ(30×30×20 mm)に切り出 し、同様に冷却した、所定の過冷却深度(-2,-4,-6,-8℃)に到 達したら解消させ、-80℃のストッカーに移して全てを凍結させた。

### 実験結果

図4は、空気中で解凍後、中心で切断した断面である。 -2℃で解消させたものは通常の凍結と同様、粗大な氷結晶による組織破壊が見られる. -4℃以下で解消させたものは未凍結に近い滑らかな外観を呈した

図5は過冷却解消深度を変えたサンプルの表面の氷結晶を観察した画像である。解消深度が深くなるほど、氷結晶が微細化しているように見える。 図6の画像解析結果を見ると、確かに過冷却深度が深くなるほど、相当円 半径が小さく、氷結晶個数が多くなっている。表面と中心を比較すると、 通説通り、表面の方が氷結晶サイズが小さく数が多い傾向を示している。 しかし相当円半径の図を見ると過冷却深度が深くなるほど表面と中心の差 が無くなる方向に遷移している、これは、過冷却凍結によりサンプル全体 に微細な氷結晶を生成させられる可能性を示す結果と考えられる.

また、このときのドリップ流出量を図7に示すが、過冷却深度が深くな るほどドリップ量が減少しており、過冷却深度を深くするほど、氷結晶が 微細化し、組織破壊が抑制される傾向が定量的に示された.



表面の氷結晶観察結果



# まとめ

過冷却を経た後に凍結させる、という凍結方法の優位性を定量的に検証するため、 充填豆腐を用いた実験を行った.その結果,現在一般に用いられている急速凍結と比 べて,氷結晶は微細化しており、ドリップ流出量,破断強度の面でも未凍結状態に近 づく結果となり、過冷却凍結の有効性が定量的に明らかになった、さらに、過冷却解

消深度を-2℃から-8℃まで変化させた実験の結果,過冷却解消深度が深いほど,氷 結晶が微細化し、ドリップ流出量も抑制されることが判った.

以上より、過冷却凍結はこれまでの急速凍結よりも高いポテンシャルを持つことが 明らかになった、次世代の高品質凍結技術として大いに有望であると考えられる。今後は、他の食材に対しても有効であるのか、どのようにして深い過冷却深度を実現す るか,など,過冷却凍結法の実用に向けた開発研究の進展が望まれる.