

の氷結晶の形状は不規則であることが多く、その形状を定量的に評価することは困難な場合が多かった。そのため、凍結食品の品質評価や、凍結に関わる各種操作の工学的アプローチの遅れを招いてきた。

しかし、近年、フラクタル理論を用いて、食品粒粒体¹⁻⁷⁾、脂肪結晶ネットワーク⁸⁾、タンパク質凝集体^{9,10)}、チョコレートの表面構造¹¹⁾などの食品の複雑な微細構造や形状の違いを定量的に把握することができるようになり、「操作条件→形状→物性」間の対応が明らかになりつつある。

著者ら^{12,13)}は、凍結させたモデル食品(大豆カード)とキハダマグロを用いて4つの温度帯で長期保存した時の氷結晶の形状変化を、フラクタル解析を用いて評価することを試みた。その結果、サンプル中の氷結晶の変成に伴う平滑化をフラクタル次元により定量的に評価できることを明らかにしてきた。さらに、糖溶液中に生成した氷結晶についても、フラクタル解析を試み、凍結前の溶液濃度が氷結晶形状に及ぼす影響の検討を行ってきた¹⁴⁾。

本研究では、同様にフラクタル解析を用いて、スクロース溶液を凍結後、一定温度条件で保持している間(300分間)の氷結晶の形状変化を調べた。また、スクロース溶液にアイスクリームなどの安定剤として使われるキサンタンガム、ペクチンなどの多糖類を添加し、氷結晶の形状にそれらがどのように影響を及ぼすのかについても検討した。

2. 実験方法

2.1 溶液調製

スクロース(Wako製)を蒸留水に溶解し、30%wtスクロース溶液を調整した。また、その溶液にキサンタンガム(Sigma製)を溶解し、0.5%wtキサンタンガム入り30%wtスクロース溶液を調製、同様に0.5%wtペクチン入り30%wtスクロース溶液を調製し、3種類の溶液を用意した。

2.2 氷結晶の観察

上記3種類の水溶液をスライドガラス上に3

μL滴下し、コールドステージ(LK-600PMS, ジャパンハイテック)付顕微鏡を用いて、-30°C/minで-70°Cまで降温し、氷結晶を発生させた後、ただちに30°C/minで-10°Cまで升温し、その温度で300分間保持した。保持中の氷結晶の形状の変化を観察し、写真に記録した。その写真を基に、氷結晶の周囲長と面積を計測し、氷結晶の形状に対するフラクタル解析を行った。

3. 結果および考察

3.1 氷結晶観察結果

異なった3種類の溶液の-10°Cにおける凍結保持中の氷結晶形態の変化をFig.1に示す。

氷結晶を発生させた後ただちに-10°Cに升温しているため、保持0分には変成はほとんど進行しておらず、非常に微小な氷結晶のみが観察され、氷結晶粒子として形状を議論することはできなかった。そのため解析開始を、30%wtスクロース溶液の場合は保持2分後、0.5%wtキサンタンガム入り30%wtスクロース溶液は保持5分後、0.5%wtペクチン入り30%wtスクロース溶液は保持4分後とした。

観察された氷結晶は保持初期では円形に近い形状の小型氷結晶粒とそれらが凝集してできた複雑な形状の氷結晶粒が混在していることがわかる。このことから、水溶液中に生成した氷結晶粒の変成プロセスは、Fig.2に示すように、凝集、平滑化、成長の繰返しで進行してゆくものと推察される。

3.2 フラクタル解析

上記の実験から得られた写真をパーソナルコンピュータに取り込み、画像処理には画像解析ソフト(Popimaging, デジタル・ビーイング・キッズ)を用いて、個々の氷結晶の面積 S 、その周囲長 X を求めた。得られた S と X から、以下の(1)式を用いて、氷結晶のフラクタル次元 d を算出した。

$$S^{1/2} \propto X^{1/d} \quad (1)$$

(1)式はフラクタル解析の方法の中で測度の関係を用いる手法で、多数の独立粒子集合の形状

評価によく利用されてきた。 d は粒子形状が滑らかなら 1.0 に近く、複雑に入り組んだ粒子形状ならば、2.0 に近い値となる。 Fig.3 に、保持開始 2 分後における、30%wt スクロース溶液中

の氷結晶の面積 S の周囲長 X に対する両対数プロットの例を示す。

Fig.3 からわかるように、プロットは 2 つの直線からなると判別できる。この傾向はほかの状

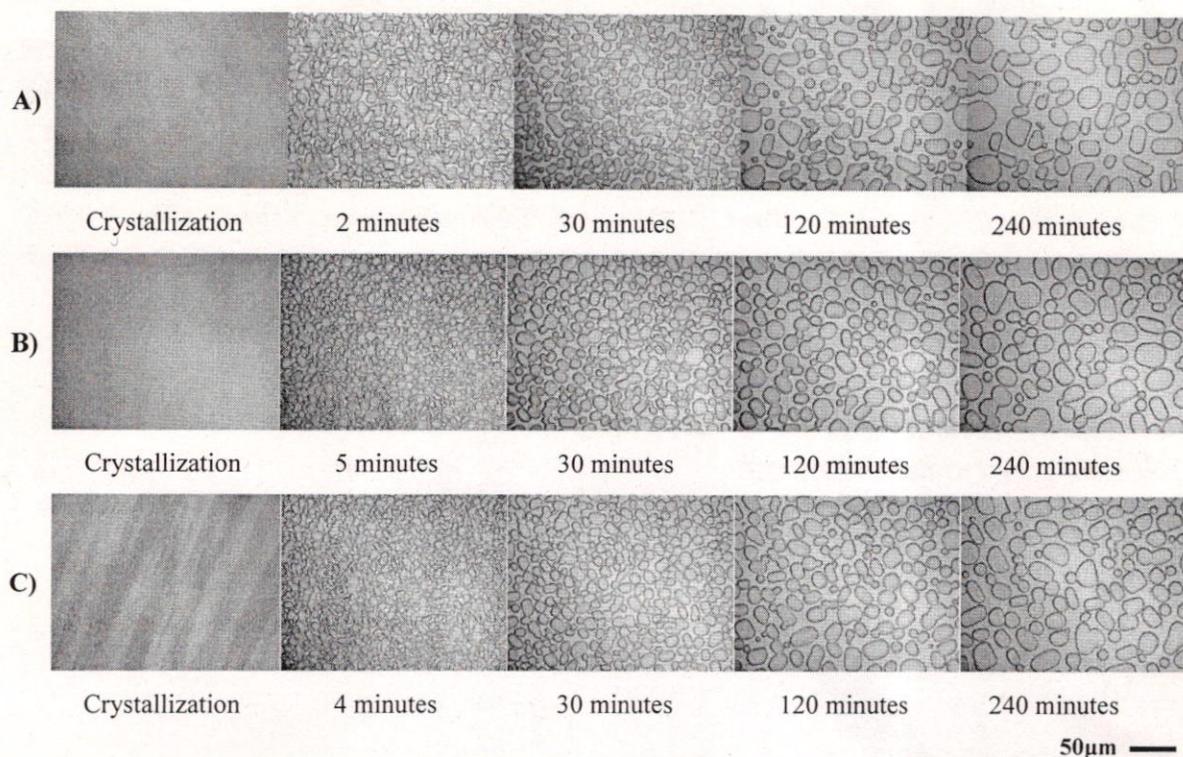


Fig.1 Images from light microscope during storage at -10°C for A) 30%wt sucrose solution, B) 30%wt sucrose solution containing 0.5%wt xanthan gum, C) 30%wt sucrose solution containing 0.5%wt pectin.

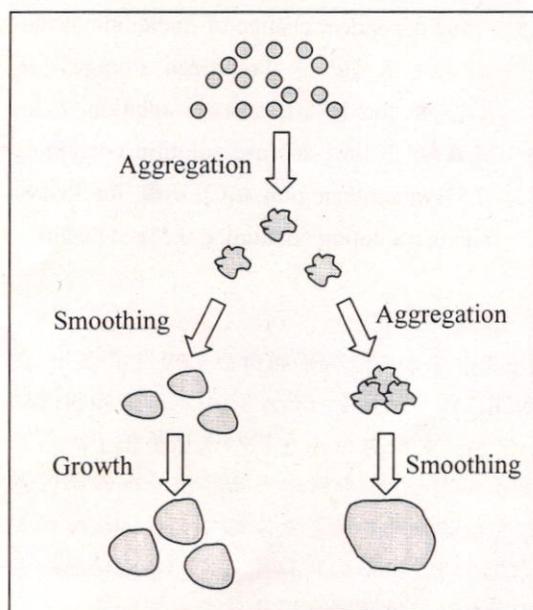


Fig.2 A model of metamorphosis process of ice crystals in sucrose solution.

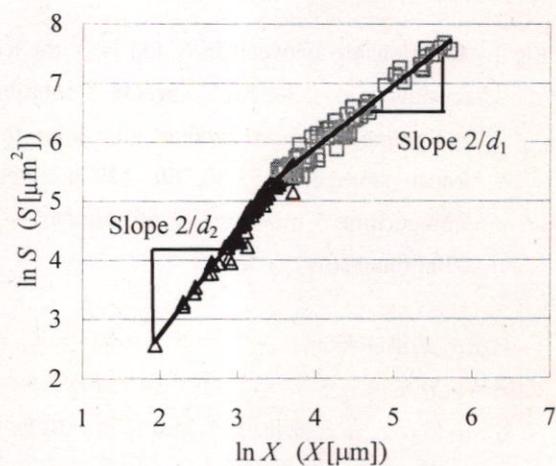


Fig.3 Typical relationship between $\ln S$ vs. $\ln X$ for ice crystals in 30%wt sucrose solution after the frozen storage of 2 minutes.

態, 試料でも認められた. そのため, それぞれの直線部分に別のフラクタル次元 d_1 (氷結晶の大きい部分), d_2 (氷結晶の小さい部分) が定義できるものとし, d_1, d_2 を求めた. その結果, d_1 の値は d_2 より常に大きい値を示した. すなわち, 大きな氷結晶は小さな氷結晶より複雑な形態をしているといえる.

3.3 フラクタル次元の変化

0.5%wt キサンタンガム入り 30%wt スクロース溶液の -10°C における保持中の $\ln X, \ln S$ プロットを Fig.4 に示した. 保持時間が増加するに従って, S または X の大きい領域の直線の傾きが次第に増加し, 折れ曲がっていた直線が 1 本の直線に近づく傾向が見られた. この傾向は, 今回調べた全ての溶液で確認できた.

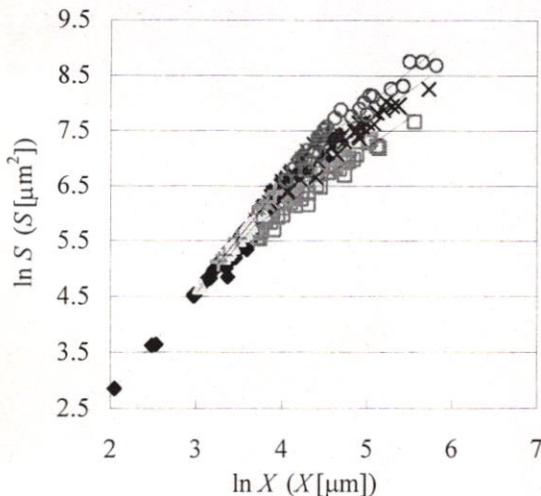


Fig.4 Relationship between $\ln S$ and $\ln X$ for ice crystals in 30%wt sucrose solution containing 0.5 %wt xanthan gum after the frozen storage of 5, 30, 60, 120 minutes; storage time 5 minutes(□), 60 minutes(×), 270 minutes(○).

上記の結果を整理し, フラクタル次元 d_1, d_2 の経時変化を Fig.5 に示した. どの溶液においても, d_2 はほとんど変化せず, 1.0 に近い値を示した. 一方, d_1 は 2.0 程度から 1.5 程度まで大きく減少した. つまり複雑な形状をしていた氷結晶は -10°C で保持中に徐々に形状が平滑化し, 滑らかな形状になったと言える. よって, 30%wt

スクロース溶液を -10°C に保持したときには前述した氷結晶粒変成プロセスの内, 氷結晶が凝集するプロセスよりも平滑化するプロセスの方が, より支配的になっていると考えられる. これは 0.5%wt ペクチンを添加した溶液においても同様の結果となった. 一方, 他の試料と比較して, 0.5%wt キサンタンガムを添加した溶液の d_1 は大きな値を示す傾向がみられた. このことから 0.5%wt キサンタンガムを添加した場合, 保持時間が増加しても氷結晶の凝集した状態を保ち平滑化プロセスの進行を抑制する効果があるという可能性が示唆された.

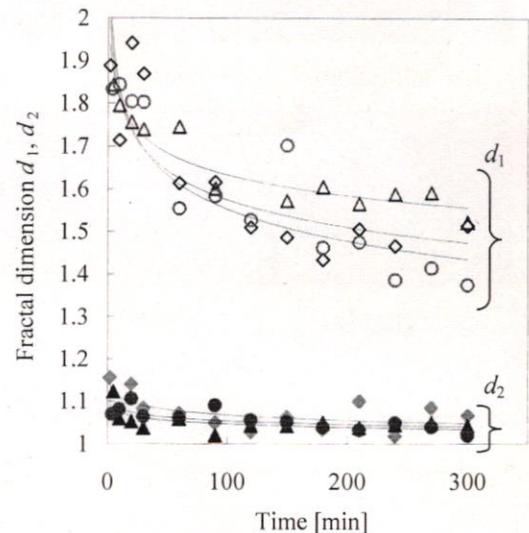


Fig.5 Time dependent change of fractal dimension d_1 and d_2 during the frozen storage; d_1 ◇, d_2 ◆ for 30%wt sucrose solution, d_1 △, d_2 ▲ for 30%wt sucrose solution containing 0.5%wt xanthan gum, d_1 ○, d_2 ● for 30%wt sucrose solution containing 0.5%wt pectin.

3.4 $\ln X_R$ の変化

Fig.3 の 2 つの直線の屈折点に相当する $\ln X_R$ の時間に伴う変化を Fig.6 に示す. この屈折点は, フラクタル次元 d_2 を持つ氷結晶粒子からフラクタル次元 d_1 を持つ氷結晶粒子への移行過程における軌跡を示したものである. $\ln X_R$ が大きくなるほど, その時存在している氷結晶は大きく, もしくは平滑な形状になっている.

いずれの溶液の場合にも保持時間が増加するに従って, $\ln X_R$ が次第に大きくなることがわか

る。すなわち、小さな氷結晶粒子から先に平滑化が進行していくことを意味している。さらに3つの溶液で比較してみると、0.5%wt キサンタンガムを添加した溶液の $\ln X_R$ が保持初期段階に特に大きな値を持つ傾向が見られたが、観察時間 300 分では、スクロース溶液の $\ln X_R$ が上まわっていた。先の結果と合わせて考察すると、現時点で理由は明白ではないが、キサンタンガム添加は、大きな氷結晶凝集体の平滑化を遅延させる効果があると考えられる。

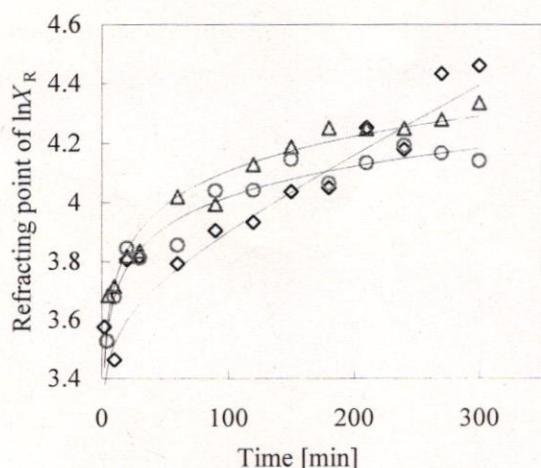


Fig.6 Time dependent change of refracting point $\ln X_R$ during the frozen storage; 30%wt sucrose solution (◇), 30%wt sucrose solution containing 0.5%wt xanthan gum (△), 30%wt sucrose solution containing 0.5%wt pectin (○).

4. まとめ

3種類の溶液を用いて、 -10°C で凍結保持中の氷結晶の形状の変化をフラクタル解析によって調べた。

30%wt スクロース溶液に 0.5%wt キサンタンガムを添加すると、フラクタル次元 d_1 の変化は他の2種類の溶液とは異なり、保持中に常に大きな値をとった。これからは、凝集して形成された氷結晶の形状の平滑化が見かけ上遅い。つまり、保持中の氷結晶の形状が凝集体のままで複雑であることを意味する。

また、氷結晶の周長と面積を両対数グラフに表したところ、勾配の異なる2本の直線で近似

できた。この屈折点に相当する周長は、時間の経過に伴って単調に増大するが、キサンタンガムを加えたサンプルでは、長時間経過しても比較的小さな値をとった。このことから、フラクタル次元が大きく複雑な形状の氷結晶粒子が、平均的に小さく保たれることがわかった。

以上の結果をまとめると、30%wt スクロース溶液に 0.5%wt キサンタンガムを添加して凍結保持すると、安定化する傾向にある。このように、3種類の異なる種類の糖溶液を用いた場合、氷結晶粒の形状の違いや保存中の結晶変成に伴った形状の変化をフラクタル次元で定量的に表すことができた。

しかし、それらの変化速度を表現するモデル、また定式化には至らなかった。フラクタル次元を組み込んだ速度過程に対する理論構築が今後必要とされる。また、本実験では、凍結条件、保持温度条件は一定であったが、凍結速度を変化させた実験や、ガラス転移温度前後での保持試験なども行うことで、より多くの知見が得られると考えられる。

謝辞

本研究の一部は(財)糧食研究会の補助金の助成によるものであり、この場を借りて厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 矢野俊正, 農化, **68**(8), 1207-1214 (1994).
- 2) T. Suzuki, T. Yano, Agric. Biol. Chem. **54**(12), 3131-3135 (1990).
- 3) T. Suzuki, T. Yano, Agric. Biol. Chem. **55**(4), 967-971 (1991).
- 4) M. Peleg, M. D. Normad, J. Food Sci., **50**, 829-831 (1985).
- 5) M. S. Rahman, J. Food Engineering, **32**, 447-456 (1997).
- 6) Ch. Gerhards, D. M. Ulbricht, M. Peleg, J. Food Sci., **63**(1), 140-142 (1998).
- 7) M. Peleg, M. D. Normand, Powder Technology, **43**, 187-188 (1985).
- 8) S. S. Narine, A. G. Marangoni, Food Research

- International*, **32**, 227-248 (1999).
- 9) T. Hagiwara, H. Kumagai, K. Nakamura, *Food Hydrocolloids*, **12**, 29-36 (1998).
- 10) J. Dziuba, A. Babuchowski, M. Smoczynski, Z. Smietana, *Int. Dairy J.*, **9**, 287-292 (1999).
- 11) R. Quevedo, C. Brown, P. Bouchon, J. M. Aguilera, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **82**(6), 457-464 (2005).
- 12) T. Hagiwara, R. Takai, and T. Suzuki, *Japan J. Food Engineering*, **4**, 11-16 (2003).
- 13) T. Hagiwara, H. Wang, T. Suzuki, R. Takai, *J. Agric. Food. Chem.*, **50**, 3085-3089 (2002).
- 14) 小城陽子, 萩原知明, 高井陸雄, 鈴木徹: 日本食品工学会第5回年次大会講演要旨集, 123 (2004).