

低温生物工学会誌 [Cryobiology and Cryotechnology], Vol. 43, No. 2, 118~123, 1997.

凍結食品中の氷結晶の消長速度とガラス転移

*東京水産大学食品生産学科, **㈱サンハウス, ***三菱電機冷熱設備㈱
高井 陸雄*, 鈴木 徹*, 佐藤 雄二**, 山田有紀子***

Rate of Ice Recrystallization in Frozen Foods and Relationship between the Rate and Glass Transition State

Rikuo TAKAI*, Toru SUZUKI*, Yuji SATO** and Yukiko YAMADA***

*Tokyo University of Fisheries, 4-5-7, Konan, Minato-ku, Tokyo, 108-8477

**Sun House Food Co. LTD., 77, Takaya Konann-shi, Aichi

***Mitsubishi Electric Co. LTD., 3-14-9, Minamiooi, Shinagawa-ku, Tokyo

Recrystallization phenomena in frozen foods hurt the quality. In this study, rates of recrystallization of ice in frozen foods were determined for red meats of tuna and tofu cakes. These samples were frozen in methanol brine at -50°C and stored at -50 , -30 , -20 , -5°C for maximum 80 days. Mean diameter of ice crystals in frozen foods were observed by microscope after these samples were fixed by freeze-substitution method and then sliced to very thin samples.

The rates of recrystallization were $k=135 \times 10^3 \exp(-18.69/RT)$ and $k=26 \times 10^3 \exp(-1.6/RT)$ for tuna fish meat and tofu cake, respectively. These values were smaller by thousand times than the Zaritky's results. Zaritky's results were obtained at -20°C final freezing temperature. The difference of final freezing temperature caused large difference in the recrystallization rates. The lower the final freezing temperature make the better storage conditions for frozen foods.

1. はじめに

食品を高品位で長期間保存する方法として

第43回低温生物工学会研究報告5.

(Key words: Frozen food, Recrystallization rate, Arrhenius' equation, Tuna fish meat, Ice crystal; 凍結食品, 再結晶化速度, アレニウス式, マグロ肉, 氷結晶)

は凍結貯蔵法が優れている。しかし貯蔵温度については微生物の繁殖限界である -18°C 以下にするとの規定しかない。一方、マグロの凍結貯蔵温度は、マグロ品質評価の一つの指標である赤身の鮮やかさを長期間維持することのできる -50°C 以下の温度が推奨されている。食品の貯蔵に最適な温度を品質保持の観点より科学的に定める必要がある。

凍結食品の品質は貯蔵温度が -20°C 以下で

(46)

あれば、微生物あるいは化学的な変化はほとんど考慮する必要はない。しかし、凍結食品内部の氷結晶は低温貯蔵中も成長しており、微細な結晶は徐々に大きな粒子へと成長する。このような氷結晶の成長プロセスは再結晶と呼ばれており、成長した氷結晶は食品組織を破壊するため、食品品質劣化の原因となる。したがって、このような再結晶化が起きない条件を求める事が食品の品質維持において重要¹⁾。このためには、貯蔵期間中に食品内部で粒子径を変えていく初期の氷結晶の挙動を観察するのが良い。貯蔵中のアイスクリームの微細な氷結晶の再結晶化については特に関心が持たれている²⁾。

ここではマグロの赤身肉、と豆腐を試料とし、初期の凍結時に食品に生成した氷結晶が貯蔵期間と貯蔵温度によってどのように変化するのかを調べた。

2. 材料および方法

実験試料としてマグロ赤身肉、絹ごし豆腐を使用した。これらの試料を以下の方法で凍結した後、一定温度で長期間貯蔵し当初食品内部に出来ていた氷結晶の結晶粒子径の変化を求めた。貯蔵期間の平均粒子径の変化をもとに、各貯蔵温度における再結晶速度を求めアレニウスプロットによって再結晶加速度の温度依存性をもとめた。

試料準備：マグロ赤身肉試料を筋肉細胞に対し直角方向に8mmの厚さに切断し、これを直径40mmのディスク上に切断した。これを薄いフィルムで被覆した後、 -50°C 、あるいは -20°C に冷却したエタノールブライン槽に浸漬し、試料中心温度がブラインと同一温度になるまで冷却した。豆腐は -50°C のブライン槽で同様の方法で凍結した。

貯蔵実験：上記試料をマグロ赤身肉では貯蔵温度 -50 、 -40 、 -20 、 -5°C 、豆腐では

-50 、 -30 、 -20 、 -5°C の冷凍庫において最長80日間保存した。

氷結晶粒径の観察：所定の期間と温度に貯蔵した試料を凍結置換法により組織を固定し、ゼラチン包埋した後、凍結マイクロームによって $1\sim 2\mu\text{m}$ の厚さに切り出し、プレパラート上で固定試料とした。この試料について顕微鏡写真を撮影した。

粒径分布：顕微鏡写真について市販の画像解析ソフトを使用し、各貯蔵条件における氷結晶の分布を求めた。

3. 結果および考察

粒子成長速度の算出には次の Zaritky の式を用いた³⁾。ここでは粒子径の二乗の時間変化を指標とした。

$$\left(\frac{dD_{eq}}{dt}\right) = k \left(\frac{1}{D_{eq}} - \frac{1}{D_l}\right) \quad (1)$$

上式を積分し

$$\ln \left(\frac{D_l - D_o}{D_l - D_{eq}}\right) + \frac{1}{D_l} (D_o - D_{eq}) = \frac{k}{D_l^2} t \quad (2)$$

D_o ：初期の平均粒子径、

D_{eq} ：平均粒子径、

D_l ：限界粒子径（最大再結晶粒子径）、

t ：貯蔵時間、 k ：再結晶化速度定数

-50°C 貯蔵温度における粒子径の変化例をマグロ赤身肉については平均粒子径のヒストグラムとともに Fig. 1 に示した。また、Fig. 2 には豆腐の粒子径の変化を示した。これらの図より Zaritky の式にもとづき各貯蔵温度における再結晶化の速度を求めた。これらの結果を Figs. 3, 4 に示した。

次に、再結晶化速度と貯蔵温度の絶対温度を逆数を横軸にとり、Fig. 5 にそれらのアレニウスプロットを示した。

1) 再結晶速度定数：最終凍結温度が -50°C のマグロ赤身肉の氷結晶の再結晶化速度は

$$k_0 = 135 \times 10^3 \exp(-18.69/RT)$$

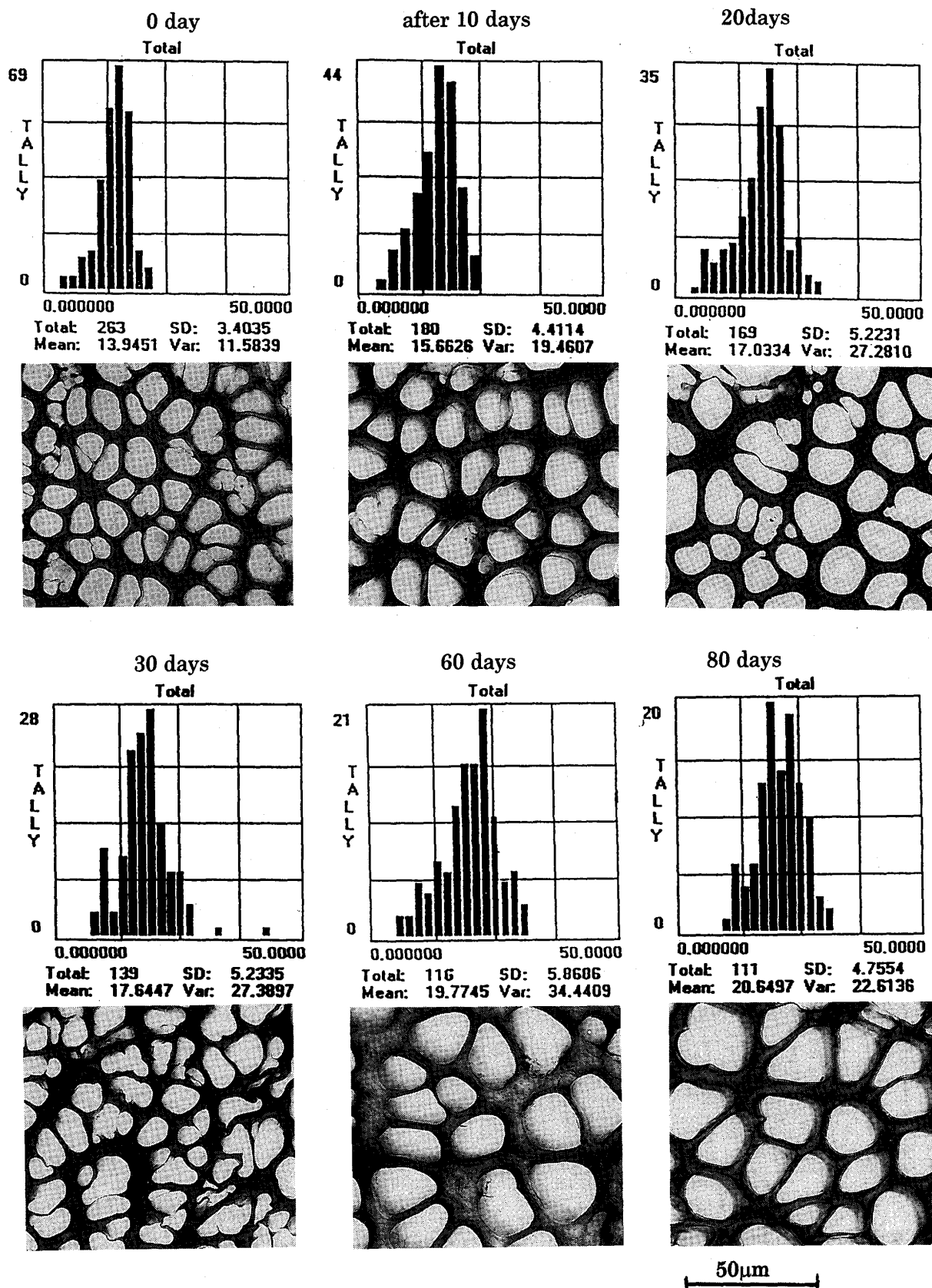


Fig. 1. Recrystallization of ice in tuna fish meat at -50°C storage. Samples were frozen at -50°C.

(48)

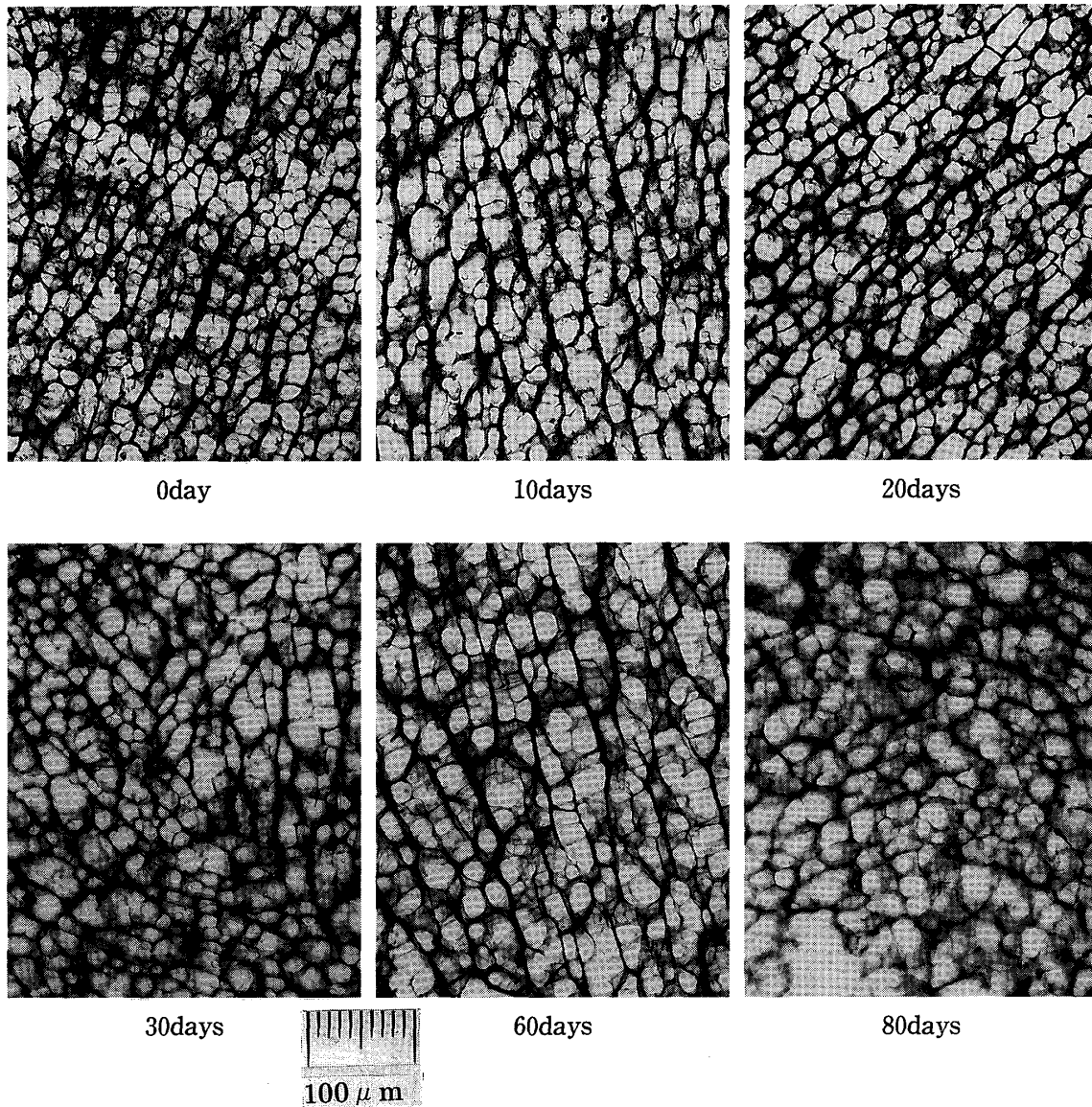


Fig. 2. Recrystallization of tofu cake at -50°C storage. Samples were frozen at -50°C .

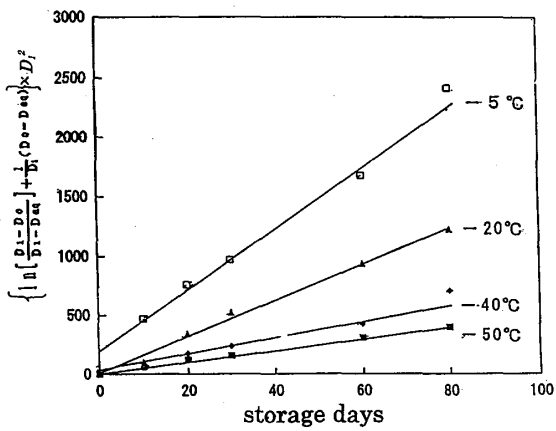


Fig. 3. Relationship between storage-time and the Zartky's equation for ice crystal diameter in tuna fish meat.

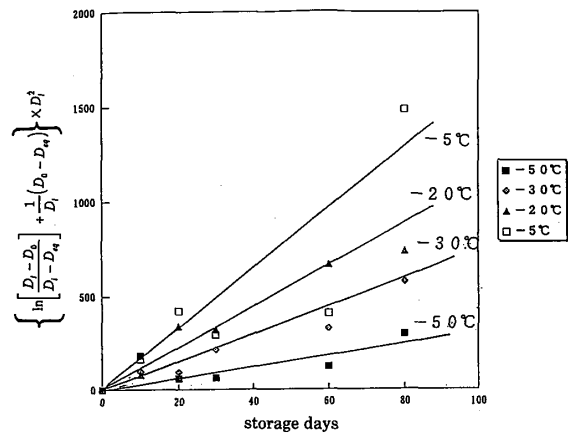


Fig. 4. Relationship between storage-time and the Zartky's equation for ice crystal diameter in tofu cake.

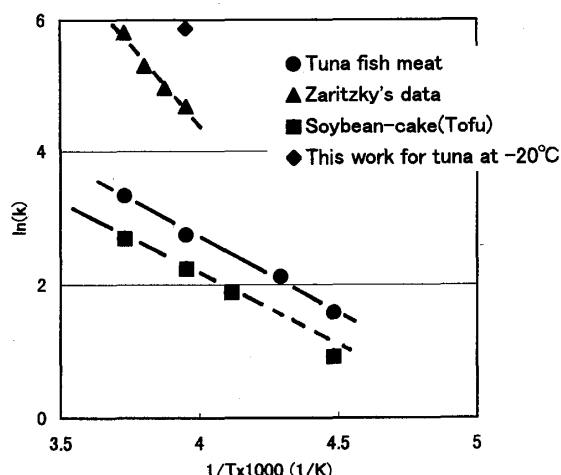


Fig. 5. Arrhenius plots for recrystallization rate.

$$[\mu\text{m}^2/\text{day}],$$

豆腐の再結晶化速度は

$$k_0 = 26 \times 10^3 \exp(-19.6/RT)$$

$$[\mu\text{m}^2/\text{day}],$$

であった。

両者の活性化エネルギーはほぼ等しかったが、頻度因子は豆腐が小さかった。このことは豆腐の再結晶化速度は魚肉の再結晶化速度に比べ小さい事が分かった。特に豆腐においては貯蔵温度が -50°C 付近でアレニウスの直線からわずかにずれる事が観察できるが確定的なものではない。

2) Zartky らの結果との比較: Zartky らの実験は牛肉を凍結最終温度を -20°C で調整したものを種々の温度で貯蔵したものである。本研究においてもマグロ赤身肉を -20°C で凍結したものを -20°C で長時間貯蔵した試料について測定を行った。その結果、 -20°C で凍結したマグロ赤身肉の再結晶速度は Zartky の結果にほぼ近いものとなった。

3) 最終凍結品温の再結晶化速度に与える効果: Zartky らの再結晶化速度を本研究結果と比較したとき、同一貯蔵温度であっても本研究による再結晶化速度は大よそ2桁程度小さい事が分かった。また見かけの活性化エネ

ルギーは2.5倍程度も大きくなっており、温度の影響を受けやすい事が分かった。この事は、凍結食品の貯蔵において食品凍結時の最終品温が食品の品質に強い影響をあたえることがわかった。

4) 最終凍結品温は -20°C であるため、豆腐の熱分析: -50°C で貯蔵した結果は他の3種の温度に比べ再結晶化速度は小さくなっていることが分かる。水分子の豆腐内部での移動速度が小さくなる理由として、食品内部の水の状態が貯蔵温度によって異なっている事が考えられた。このことを検討するため、DSC (島津製作所製 DS-50) による熱分析を行った。その結果を Fig. 6 に示した。本図より、豆腐の低温におけるガラス転移温度はおおよそ -35°C である事がわかった。このことは貯蔵温度が低い場合、豆腐の水分の一部はガラス状態となっている事が示唆される。水分の移動がこの温度域で抑制される事が推察された。しかし、さらに低い温度帯での貯蔵実験をしていないため確実な事は言えない。

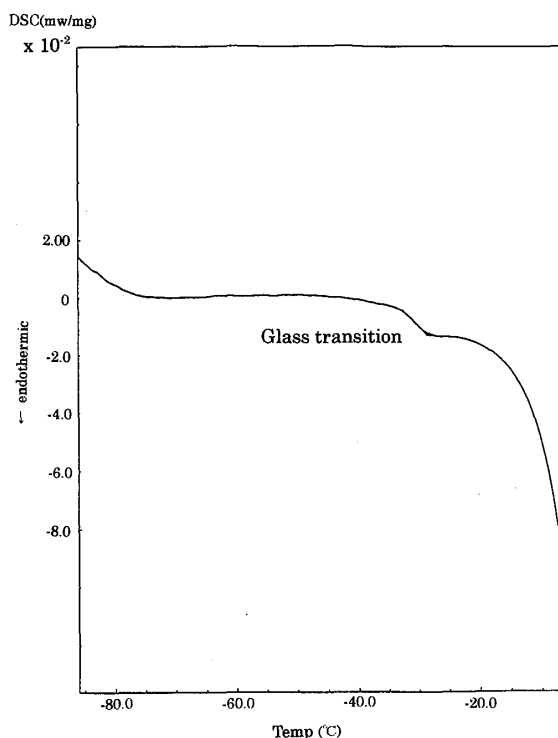


Fig. 6. DSC curve of tofu cake.

(50)

5) マグロの熱分析の結果：井上らの熱分析によれば，マグロ赤身肉のガラス転移温度は -70°C 付近に有ると言われている⁴⁾。本実験の最終凍結品温と貯蔵温度が -50°C であることを考慮するとこの実験状態では未だガラス状態には至っていない。そのために豆腐の再結晶化速度に見られるようなずれが見られないものと考えられる。

文 献

- 1) Reid, D. S., : *In* “The Properties of Water in Foods ISPOW 6”, D. S. Reid ed., Blackie Academic & Professional. p.280 (1998).
- 2) Hartel, R. W., : *In* “The Properties of Water in Foods ISPOW 6”, D. S. Reid ed., Blackie Academic & Professional p.287 (1998).
- 3) Bevilacqua, A. E. and N. E. Zaritky : *J. Food Science*, **47**, 1410 (1982).
- 4) Inoue, C. and M. Ishikawa : *J. Food Science*, **62**, 496, (1997).