

アイスクリーム中の氷結晶形態に影響を与える因子 —フラクタル解析を用いた氷結晶形態変化の定量評価—

Factors Affecting the Changes of Ice Crystal Form in Ice Cream

—Quantitative Evaluation of the Shape Change of Ice Crystals by Using Fractal Analysis—

王 昕
 Xin WANG

†渡辺 学
 Manabu WATANABE

鈴木 徹
 Toru SUZUKI

東京海洋大学 海洋科学部 食品生産科学科 (108-8477 東京都港区港南 4-5-7)

Department of Food Science and Technology, Tokyo University of Marine Science and Technology
 (4-5-7 Konan, Minato-ku, Tokyo, 108-8477)

Summary

In this study, the shape of ice crystals in ice cream was quantitatively evaluated by introducing fractal analysis. A small droplet of commercial ice cream mix was quickly cooled to about -30°C on the cold stage of microscope. Subsequently, it was heated to -5°C or -10°C and then held for various holding time. Based on the captured images at each holding time, the cross-sectional area and the length of circumference for each ice crystal were measured to calculate fractal dimension using image analysis software. The results showed that the ice crystals were categorized into two groups, e.g. simple-shape and complicated-shape, according to their fractal dimensions. The fractal dimension of ice crystals became lower with increasing holding time and holding temperature. It was also indicated that the growing rate of complicated-shape ice crystals was relatively higher because of aggregation.

Key words: Freezing, Ice crystal, Cold storage, Ice Cream, Fractal, Metamorphoses

1. まえがき

アイスクリームは数多くの食品の中で、凍ったまま食べるという点で特異な食品である。アイスクリームのおいしさには、冷たさ、甘味、後味、滑らかさなど種々の要因が関係している。特に滑らかな食感には、アイスクリーム中の氷結晶の量、サイズ、形状が大きな影響を与えているとされている¹⁾。例えば Arbacle はアイスクリーム中の氷結晶径が $30\mu\text{m}$ 以下だと著しく滑らかな組織、 $35\sim 55\mu\text{m}$ だと滑らかな組織、 $55\mu\text{m}$

以上だとザラザラとした粗い組織になると報告している²⁾。

このように、氷結晶のサイズが組織に及ぼす影響についてはすでに報告されているが、氷結晶の形状による影響を調べた研究例は少ない。その理由は、氷結晶の形状の不規則さ、複雑さを定量的に評価する方法が今まで確立されていなかったからである。アイスクリーム製造過程中的氷結晶の変成を最適にコントロールすることによって生産性、品質の向上が期待される³⁾。4) そのためには、氷結晶の大きさと形状を定

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

Paper presented at JSRAE Annual Conference, October 22-26, 2006, Fukuoka, Japan

量的に評価し、その変化に及ぼす各種条件の影響を解明することが必要である。

これまでに、アイスクリーム中の氷結晶を観察するための幾つかの手法が検討されてきた。クライオSEMによる観察は、非常に小さい粒子の脂肪球などの観察もできるが、氷結晶と気泡の区別が困難であった。X線CTによる観察は、気泡の分散具合などを調べられるが、氷結晶を見ることができなかった。光学顕微鏡による観察は、アイスクリームの観察において最も有効であり、酢酸エチルを添加して気泡を十分に抜いた後では、観察された氷結晶はSEMによる観察結果とほとんど差がないことが確認された⁵⁾。

また、糖溶液中の氷結晶の複雑な形状を定量的に評価するため、フラクタル解析の応用が試みられた。その結果、糖溶液中の氷結晶の輪郭はフラクタルとして認識できること、氷結晶の変成をフラクタル次元により定量的に評価できることが明らかになった⁶⁾。

以上を踏まえて本稿では、アイスクリームの原料であるミックスを凍結させ、生成した氷結晶の形態変化をフラクタル解析により定量化することを試みた。また、氷結晶の変成に及ぼす保持温度の影響を調べた。

2. 氷結晶の変成

一般に、低温保持中の氷結晶の形態変化のことを「再結晶化」と呼ぶことが多いが、我々はこの過程を氷結晶の「変成」と呼ぶことにする。小城ら⁶⁾は、これまで行ってきた実験の観察結果を通して、氷結晶の形態変化過程をFig.1のようにモデル化した。凍結過程で生じた小さい氷結晶の変化は二つのルートに分けられる。一つは個々の氷結晶粒がそのまま大きくなる「成長」プロセス、もう一つは氷結晶粒同士が「凝集」して複雑な形状になり、さらに「平滑化」して丸い安定な状態になるというプロセスである。氷結晶の成長は、生成した微細な氷結晶がOstwald Ripening効果により、消失して溶液中に溶け、近くの大粒径の氷結晶に融合することによって、大きい氷結晶が徐々に大きくなる過程である。一方、氷結晶の凝集は、成長とは異なり、氷結晶粒同士の合体によって氷結晶の平均

体積が急激に増加する過程である。アイスクリーム中の氷結晶が低温で保持されている間に、それぞれのプロセスの繰り返しで変成が進行してゆくものと推察される⁷⁾。

アイスクリーム製造工程中に起こる、このような氷結晶の変成には、ミックスの成分、攪拌条件、凍結条件、保持時間などの多くの因子が影響を及ぼしていると考えられる。

そこで本研究では、アイスクリームの製造において氷結晶の変成に影響を及ぼしている因子の一つである、フリージングや硬化過程での温度が、氷結晶変成に与える影響を明らかにすることを目的とした。

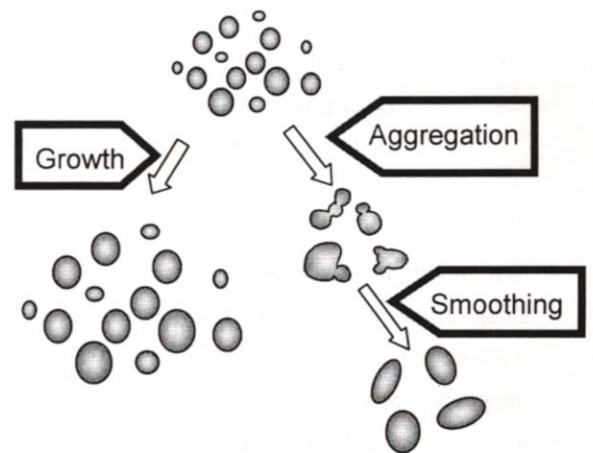


Fig.1 A model of metamorphoses process of ice crystals.

3. 実験方法

本実験で用いられたサンプルは市販のバニラアイスクリームの原料ミックスであり、組成はTable 1に示している。安定剤はグアーガム、タマリンドガム、寒天の混合物である。

-40°Cで冷凍保存されたミックスを自然解凍して、注射針でスライドガラス上に2~3μL滴下し、カバーガラスを被せ、コールドステージ(LK-600PMS, ジャパンハイテック社製)の中に設置し、光学顕微鏡(BX51 システム生物顕微鏡 OLYMPUS)で観察した。コールドステージの冷却・昇温速度を30°C/minに設定し、-30°Cまで冷却して氷結晶を生成させたあと直ちに、-5°C、-10°Cまで昇温し、それぞれそのまま30分間程

Table 1 Sample composition

Constituent	Amount(wt%)
Skim milk	10
Sweet butter	14.5
Sugar	10
Corn syrup	8
Stabilizers	0.2
Emulsifier	0.15
Water	57.15
Total	100

度保持した (温度プログラムは Fig.2 に示す).
なお保持温度は, 実際の製造プロセスにおける
フリージング工程を想定して -5°C と -10°C に
設定した.

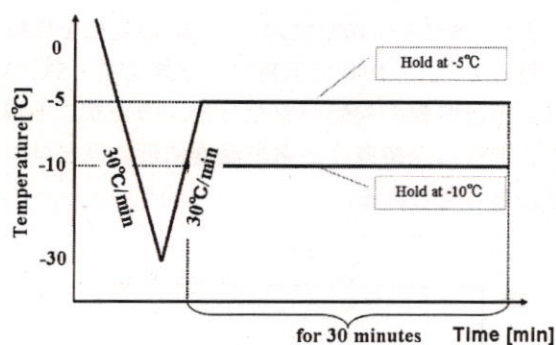


Fig.2 Preset temperature program of cold-stage

ミックス中に生成した氷結晶の形態を $40\times$ の
レンズで観察した. 保持スタート時点から, 所
定の時間ごとにデジタルカメラ (COOLPIX 995
NIKON) で写真に記録した. 得られた写真から
画像解析ソフト (Popimaging, デジタル・ビー
イング・キッズ) で個々の氷結晶の周囲長と,
断面積を測定した. また氷結晶の成長を調べる
ために, 相当半径 (結晶粒と等しい面積をもつ
円の半径) を算出した.

4. 結果および考察

4.1 氷結晶観察結果

-5°C と -10°C で保持している間に記録され
た氷結晶の写真をFig.3に示す. 時間の経過とと

もに, 氷結晶の形態が変化してゆく様子が分か
る. これより, -5°C で保持したミックスの氷結
晶サイズが -10°C で保持した場合より大きいこ
とが明らかとなった. 形状を観察してみると,
 -5°C で保持したミックスの氷結晶は互いに連
結のない独立な, 円形に近い形をしているが,
 -10°C で保持したミックスの氷結晶は凝集が激
しく起こり, 複雑な形状の氷結晶粒が数多く混
在していることが分かった. 画像処理により,
全撮像面積に対して氷結晶が占める面積の割合

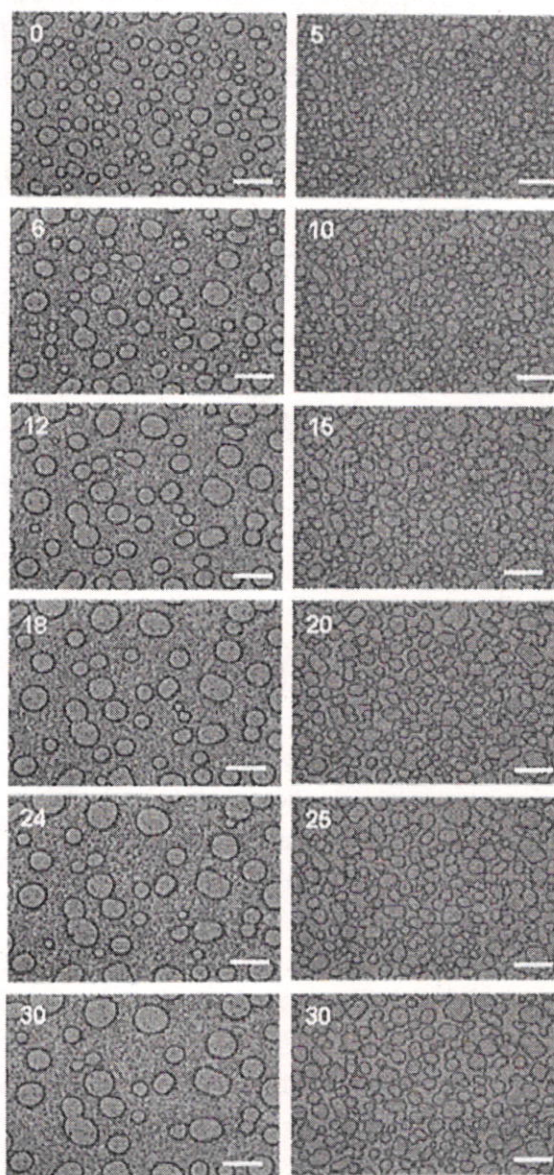


Fig.3 Optical microscopic images of ice crystals in
frozen ice cream mix during storage at -5°C (left),
and -10°C (right). (Scale bar: $20\mu\text{m}$)

を求めたところ、 -10°C の方が大きな値を示した。またそれは、保持時間の経過に伴い変成が進行してもほぼ一定値であることが分かった。

4.2 フラクタル解析

フラクタル次元は、粒子形状や島の海岸線などの複雑さを評価するために用いられる⁸⁾。本研究では、フラクタル次元が非整数次元の測度をもつことを利用して、多数の独立粒子集合の形状を評価する方法⁹⁾を用いた。画像解析ソフトで求められた個々の氷結晶粒の断面積 S 、周囲長 X の値から、式(1)によってフラクタル次元 d を求めた。 d の値が大きいほど形状が複雑であることを意味する。

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

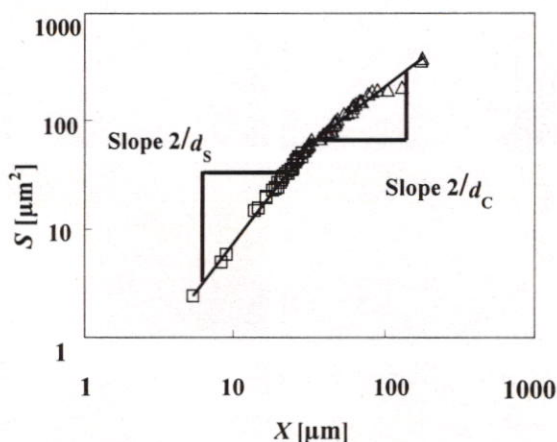


Fig.4 Typical relationship between S and X obtained from a photograph of ice crystals in frozen ice cream mix after the storage of 30 minutes at -10°C

そこでFig.4のように、写真に写っている全ての氷結晶粒の S と X を両対数軸でプロットし、得られた近似直線の傾きから d を求めた。このとき、プロットの近似直線は、Fig.4に見られるように2本得られたため、それぞれの傾きからフラクタル次元を求めた。傾きが大きい近似線から求められた d_s はほぼ1となり、 d_s グループの氷結晶は全て単純な形状を示した。一方、傾きが小さい近似線から得られた d_c は概ね1.5以上という値を示し、 d_c グループの氷結晶は凝集に

より複雑な形状となっていた。今回の実験で得られたデータは全て同様の傾向を示したため、以降では $d=1.5$ を境に、複雑な氷結晶と単純な氷結晶に分類して解析を行った。これにより、凝集、平滑化、成長という各プロセスの進行速度に及ぼす、保持温度の影響を検討した。

4.3 フラクタル次元の変化

前項のようにして得られた2つのフラクタル次元 d_c と d_s を、保持時間に対してプロットしたものをFig.5に示す。 d_c と d_s ははっきりと分かれており、 d_c に関しては時間の経過とともに減少する傾向がみられた。フラクタル次元が小さくなることは、氷結晶が複雑な形状から単純な形状に変化してゆくことを意味するため、今回の実験条件では、凝集よりも平滑化のほうが支配的であったと考えられる。

また -5°C と -10°C における d_c の変化を比較したところ、 -10°C で保持したときより -5°C のほうが近似線の勾配が急だった。つまり、平滑化の進行は保持温度が融解温度に近いほど早く進むと考えられる。

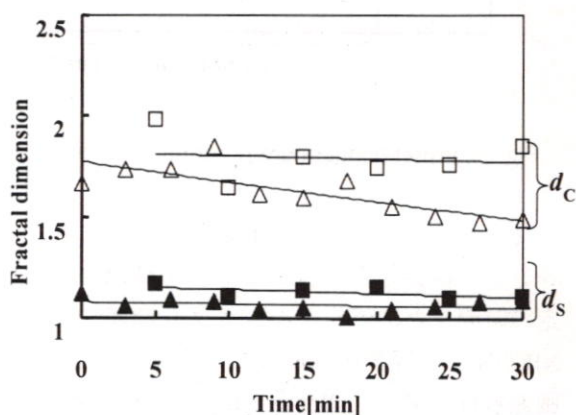


Fig.5 Time dependent change of the fractal dimension of the ice crystals in ice cream mix at the frozen storage; $d_c \triangle$, $d_s \blacktriangle$ at -5°C , $d_c \square$, $d_s \blacksquare$ at -10°C .

4.4 氷結晶粒径の変化

Ostwald Ripening 理論によれば、氷結晶粒径の成長過程は(2)式に従うと考えられる。

$$R^3 = R_1^3 + kt \quad (2)$$

ここで平均半径を R , 時間 0 分における平均半径を R_1 , 成長速度定数を k , 経過した時間を t とした. これより氷結晶の成長速度定数は, 平均半径の 3 乗と時間のプロットの勾配として得られる⁶⁾.

今回の実験で得られたデータから, 氷結晶の平均半径の 3 乗と時間の関係をプロットしたものを Fig.6 に示した.

各近似線の傾きを見ると, どの温度においても時間の経過とともに, 氷結晶のサイズが大きくなってゆくことが分かった. 同じ保持温度で比較した場合, d_s グループに分類される単純な氷結晶は成長プロセスのみによってサイズが増大しているのに対し, d_c グループに分類される複雑な氷結晶では成長プロセスと凝集プロセスが同時進行して, その結果, 氷結晶サイズの増大が速くなったものと考えられる.

一方, d_s グループ, d_c グループ共に, 保持温度が高い方ほど氷結晶サイズの増大は速いことが分かった. これより, 成長プロセス, 凝集プロセス共に, 温度が高い方ほど進行が速いことが明らかとなった. また保持開始の時点で既に, 保持温度が高い方が氷結晶サイズが大きいので, 保持温度が低い方が, 常により細かい氷結晶が存在できることが分かった.

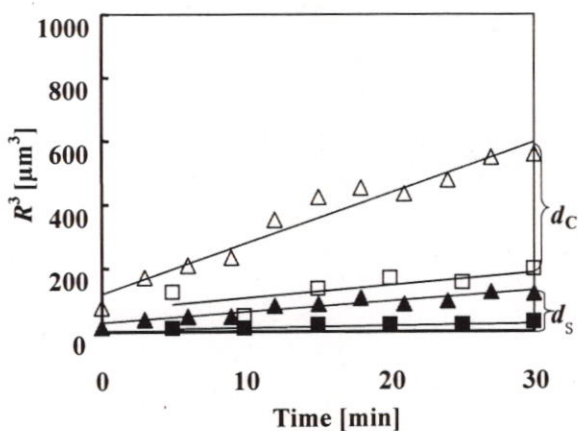


Fig.6 Time dependent change of average radius in ice cream mix during the frozen storage; d_c △, d_s ▲ at -5°C , d_c □, d_s ■ at -10°C .

5. まとめ

アイスクリームミックス中の氷結晶の形態変化を, フラクタル解析手法を用い, 定量的に評価することができた. 今回の実験結果によって, アイスクリームミックス中に生成した氷結晶の変成は, 保持温度により影響を受け, 保持温度が高いほど変成速度が速いことがわかった.

6. 謝 辞

本研究にあたりサンプルの提供およびアドバイスをいただきました明治乳業(株)関係各位に御礼申し上げます. また本研究は(財)糧食研究会の助成によるものであります. 心より御礼申し上げます.

7. 文 献

- 1) 木村利昭:「食品とガラス化結晶化技術」, 第4章, 第1節(村勢則朗・斉藤清隆編), pp.239-245, サイエンスフォーラム, (2000).
- 2) W. S. Arbuckle: Ice cream, 4th ed., Van Nostrand Reinhold, New York (1986).
- 3) 湯山荘平:「アイスクリームの製造」, pp.55-58, 光琳 (1996).
- 4) C. Clarke: The Science of Ice Cream, The Royal Society of Chemistry, pp.76 (2004).
- 5) 王昕, 高見亜沙子, 渡辺学, 鈴木徹:第7回日本食品工学会講演論文集, pp.67 (2006).
- 6) 小城陽子, 渡辺学, 萩原知明, 鈴木徹: 冷空論, 23(3), pp.299-304 (2006).
- 7) 王昕, 渡辺学, 鈴木徹:平成15年度冷空講論, pp.337, 福岡 (2006.10).
- 8) 高安秀樹:「フラクタル」, pp.1-70, 朝倉書店 (1986).
- 9) T. Hagiwara, H. Wang, T. Suzuki and R. Takai: Fractal Analysis of Ice Crystals in Frozen Food, J. Agric. Food Chem., 50, pp.3085-3089(2002).