特集 — 生体関連物質と水溶液の高圧力科学 —

圧力移動凍結した食品の物性と微細構造

Texture and Structure of Pressure-Shift-Frozen Food

舘上 倫子^{1,*}寺本 あい²治部 祐里¹Michiko FUCHIGAMI^{1,*}Ai TERAMOTO²Yuri JIBU¹

Food (i.e. vegetables, tofu, egg-custard gel, agar gel or kon-nyaku) was pressurized at 0.1–686 MPa and -20°C. Texture and structure were compared with the untreated control or food frozen in freezers (-20°C, -30°C or -80°C) at 0.1 MPa. At 200–400 MPa, food was supercooled and froze rapidly with released pressure. Therefore, the size of ice crystals was small. Thus, pressure-shift-freezing at 200–400 MPa was effective in improving the quality of frozen food with the exception of kon-nyaku. With an increase of sugars, the appearance, texture and structure of all gels improved.

[pressure-shift-freezing, texture, food, gel, electron microscope, ice, high pressure]

1. はじめに

野菜、果実、豆腐、こんにゃく、寒天ゲル、卵豆腐等の水分含量の多い食品は凍結による損傷が大きく、解凍後のテクスチャーが著しく悪くなる。通常の凍結は大気圧下で行なわれるため、食品中の水分が凍結時に体積膨張を起こし、これがゲルや組織破壊の原因となっている。一方、高圧力下では0°C以下でも凍らない不凍域（液相）が存在することを利用し、200 MPaで加圧後、-18°Cまで冷却し、この不凍域に食品を保持した後急速に圧力解除すると急速凍結し、微細な氷結晶ができるため組織的に良好な冷凍食品ができる。この冷凍法は圧力移動凍結法（pressure-shift-freezing method）と呼ばれている[1, 2]。

また、Fig. 1に示すように高圧力下では、数種類の結晶構造、性質の異なる高圧氷が生成することが知られている[3–5]。大気圧下で生成する氷Iは凍結時に体積膨張し水より軽いが、氷II～IXの高圧氷は水より重く水に沈む。これらの高圧力下での水の性質を利用すれば凍結損傷を防止できることが考えられる。

そこで、冷凍耐性の悪い食品を高圧力下で冷凍したとき、組織の損傷が起こるか否か、微細構造の変化をクライオ走査電子顕微鏡（S-4500、日立製作

Fig. 1. Phase diagram of the solid phase of water. ● pressurizing points.

¹ 〒719-1197 岡山県総社市窪木 111 岡山県立大学保健福祉学部 栄養学科
Department of Nutritional Science, Okayama Prefectural University, 111 Kuboki, Soja 719-1197

² 〒236-8503 横浜市中区金沢六浦東 1-50-1 関東学院大学人間環境学部 健康栄養学科
College of Human & Environmental Studies, Kanto Gakuin University, 1-50-1 Rokuurahigashi, Kanazawa-ku, Yokohama 236-8503

*Electronic address: fuchigam@fhw.oka-pu.ac.jp

所製)で、物性変化をクリープメータ (Rheoner RE-33005, 山電製)で破断強度解析し、大気圧下で冷凍したものと比較した。すなわち、ニンジン[6, 7], 白菜[8]などの野菜, 豆腐[9-14], 卵豆腐(卵液ゲル)[15-17], ゆで卵, 卵黄などのタンパクゲルや, 寒天[18-20], こんにゃく[21, 22], カラギーナン, ジェランガム[23], カードランなどの多糖ゲルを約 -20°C で高圧処理したとき, 氷結晶痕跡の大きさ, 野菜の組織やゲルの微細構造, 物性がどのように変化するか検討した。

2. 圧力移動凍結, 高圧力下, 大気圧下での凍結方法

食品高圧処理装置 (Dr. Chef, 神戸製鋼所製, 最高圧力 686 MPa, 処理温度 $-20\sim 60^{\circ}\text{C}$)を用いて高圧力処理を行った。すなわち, 循環式冷却装置で予め圧力容器 (内径 6 cm $\times$ 高さ 20 cm)を冷却し, 容器内の不凍液が -20°C になってから, 真空包装した試料を入れ, 直ちに 100 MPa (氷 I), 200 MPa (液相), 340 MPa (氷 III), 400, 500, 600 MPa (氷 V), 686 $\sim$ 700 MPa (氷 VI)で加圧した (Fig. 1)。試料が約 -20°C になるまで一定時間加圧後, 圧力解除し, 直ちに -30°C 冷凍庫で冷凍保存した後, 20°C で自然解凍した。これらを大気圧下の -20°C 圧力容器内, または -20°C , -30°C , -80°C の冷凍庫中で冷凍後自然解凍したもの, および無処理, 室温で高圧処理のみを行なったものと比較した。

3. 圧力移動凍結, 高圧力下, 大気圧下で凍結した食品の品質の比較

3.1 野菜

ニンジンを高圧力下で冷凍したとき, 加圧中に氷 I, 氷 V が生成すると組織損傷が大きいが, Fig. 1 の液相・固相の境界線 (融解曲線) 上, および, -20°C , 200 $\sim$ 400 MPa で圧力移動凍結したものは, 大気圧下の -30°C 冷凍庫で冷凍したものより組織損傷が少なく, 凍結による軟化が若干抑制された[6, 7, 24]。

3.2 タンパクゲル (豆腐, 卵液ゲル, ゆで卵, 卵黄など)

豆腐を -20°C で高圧力処理すると, 100 MPa では細長く大きな氷結晶が, 200 $\sim$ 400 MPa で圧力移動

凍結すると, 細かく丸い氷結晶が生成した。500 MPa より圧力が上昇するに従って氷結晶が大きくなった[9, 10, 24]。大気圧下の冷凍庫中で凍結すると, 庫内温度が高くなるに従って大きい氷結晶が生成するため, 解凍後のスポンジ化が大きく, 破断応力, 破断歪率が増大した。200 $\sim$ 400 MPa で圧力移動凍結したものは外観, 食感が冷凍前の豆腐に近く, 大気圧下や 100 MPa および 500 MPa 以上で凍結したものとは比べ破断応力, 破断歪率ともに良好であった[9-12]。100 MPa や 600 MPa 以上での氷結晶の増大は豆腐ゲルのタンパク濃縮と物理的な圧縮を引き起こし, 豆腐のゲル強度を増加させたものと思われる。また, 豆腐に 2.5%, 5%トレハロースを添加することにより, 凍結損傷を抑制することができた[14]。

卵液ゲルを -20°C で 60 分高圧処理後, 圧力解除

Fig. 2. Changes in pressure and temperature of egg custard gels and pressure medium during pressurization and depressurization at -20°C . — Temperature of egg custard gel, temperature of pressure medium, --- pressure.

Fig. 3. Cryo-scanning electron micrographs of egg custard gels frozen in a pressure vessel or pressurized at -20°C then thawed at atmospheric pressure. Control: non-frozen egg custard gel.

したときの温度変化を測定した (Fig. 2)。100 MPa では加圧中に氷 I が生成した。200~400 MPa では圧力解除時に発熱ピークがみられ、圧力移動凍結したことが確認できた。圧力移動凍結は凍結時間が短いため、氷結晶の成長が抑えられ解凍後の離漿が少ない。500 MPa では蔗糖無添加では加圧中に凍結したが、蔗糖を 5% 添加すると凍結点が低下するため圧力移動凍結し、氷結晶が細かくなり (Fig. 3)、10% 添加で更に微細となった[15]。5% グルコース、トレハロース添加効果は蔗糖と大差なかった[17]。大気圧下の -20°C 冷凍庫内で凍結したもの (Fig. 4) は、 -20°C で圧力容器内凍結したもの (Fig. 3 の 0.1 MPa) より氷結晶が大きかった。卵豆腐も豆腐と同様に冷凍によるスポンジ化が大きくなると、破断応力、破断歪率が増大した。

ゆで卵の卵白も冷凍によるスポンジ化が大きい、 -20°C 、200 MPa で圧力移動凍結すると外観が良好でスポンジ化が抑制された。一方、生の卵黄は 200 MPa の圧力移動凍結では、タンパク変性により粘度が増すため、より低い圧力での圧力移動凍結のほうが良好であった。

Fig. 4. Cryo-scanning electron micrographs of egg custard gels frozen in freezers at atmospheric pressure.

3.3 多糖ゲル（寒天，こんにゃく，カラギーナン，ジェランガム，カードランなど）

水分含量の多い寒天，こんにゃく（97%水分含有）なども凍結損傷しやすい。寒天ゲルを 200～400 MPa で圧力移動凍結したものは外観もよく（Fig. 5），氷結晶も微細であった[18-20]。氷結晶の増大によりゲルの網目構造が圧迫され密になるが，糖濃度の増加とともに氷結晶は小さくなり，20%糖

添加すると凍結前の網目構造を維持するようになり，外観も冷凍前のゲルと同等となった。圧力移動凍結，20%蔗糖添加により破断歪率は改善されるが，破断応力は未処理と比べて低く，軟化は免れなかった[18-20]。硫酸基を多く含む高粘弾性寒天（A）のほうが普通の寒天（B）より離漿が少なく，解凍後の物性変化も幾分少なかった（Fig. 6）[20]。

こんにゃく（グルコマンナンゲル）をクライオ走

Fig. 5. Visual appearance of frozen-thawed agar gels with high visco-elasticity (A).

Fig. 6. Typical stress-strain curves of agar gels. Control (non-frozen), (□) frozen in pressure vessel at 0.1 MPa and -20°C , and (○) pressure-shift-frozen at 200 MPa and -20°C .

Fig. 7. Stress-strain curves of kon-nyaku frozen at high pressure and -20°C .

査電子顕微鏡観察すると、緩やかな網目構造が観察される。加熱しても微細構造は変わらず、こんにゃくはこの構造のため、破断歪率が高く、特有のテクスチャーをもつと思われる。凍結すると比較的細かい氷結晶が生成するにもかかわらず、グルコマンナンの緩い網目構造が消失して緻密になり、しなやかさが失われ、脆く、硬いゲルとなった。こんにゃくは圧力移動凍結しても冷凍こんにゃくの品質を改善できなかった (Fig. 7) [21, 22]。

4. おわりに

氷核の生成速度と結晶成長速度は温度によって変化し、ガラス転移温度に近いほど核生成速度は早く結晶成長速度は遅い。従って、過冷却温度が低く、食品の品温降下が急速なほど、結晶核が多く発生し、より小さい氷結晶が緻密に分布する。圧力移動凍結の場合、食品が -20°C まで冷却されているため、圧力解除時に微細な結晶核が多く発生し、氷結晶の成長も抑制されるため品質が良好であったと考えられる。一方、融点 (0°C 付近) に近くなるほど核生成速度は遅く結晶成長速度は早いため、少ない核を中心として氷結晶が早く成長するため、大きな結晶ができる。100 MPa では 200 MPa より過冷却温度が高く、最大氷結晶生成帯通過時間も長いため、数少ない氷結晶が細長く大きく成長したものである。500~600 MPa では室温 (夏期か冬期)、試料の大きさ、冷凍する量等により、圧力容器の不凍液の熱交換効率が変わるため、加圧時間が短い場合、 -20°C で圧力移動凍結し、長時間加圧すると凍結した。いずれにしても同じ圧力では圧力移動凍結したほうが、

短時間に凍結が終了するため品質が良好であった。

また、凍結処理により硬化するゲル (豆腐, 卵豆腐, こんにゃく等), 軟化するゲル (寒天, カラギナン, 脱アシルジェランガム等), あまり変化しないゲル (カードラン, ネイティブジェラン等) があり, 冷凍耐性も異なった。冷凍耐性の良否は食品の構成成分とその化学構造, 水の存在様式などが複雑にかかわっていることが考えられる。

謝 辞

本論を執筆するに際し, 実験に協力された調理学研究室ゼミ生の皆様に深く謝意を表します。

参考文献

- [1] 神田幸忠, 青木美千代, 小杉敏行: 日食工誌, **39**, 608 (1992).
- [2] 神田幸忠, 青木(永井)美千代: 生物と食品の高圧科学, 林力丸編 (さんえい出版, 京都, 1993), pp. 27-33.
- [3] N.H. Fletcher: *The Chemical Physics of Ice* (Cambridge University Press, London, 1970), Chap. 3-4, pp. 50-72.
- [4] P.V. Hobbs: *Ice Physics* (Oxford University Press, London, 1974), Chap. 1, pp. 1-81.
- [5] 前野紀一: 氷の科学 (北海道大学図書刊行会, 札幌, 1981), 第6章, pp. 163-186.
- [6] M. Fuchigami, N. Kato, A. Teramoto: *J. Food Sci.*, **62**, 804 (1997).
- [7] M. Fuchigami, K. Miyazaki, N. Kato, A. Teramoto: *J. Food Sci.*, **62**, 809 (1997).
- [8] M. Fuchigami, N. Kato, A. Teramoto: *J. Food Sci.*, **63**, 122-125 (1998).
- [9] M. Fuchigami, A. Teramoto: in *High Pressure Bioscience and Biotechnology*, eds. R. Hayashi, C. Balny (Elsevier, Amsterdam, 1996), pp. 411-414.
- [10] M. Fuchigami, A. Teramoto: *J. Food Sci.*, **62**, 828 (1997).
- [11] 寺本あい, 淵上倫子: 高圧生物科学と高圧技術, 鈴木敦士, 林力丸編 (さんえい出版, 京都, 1997), pp. 117-124.
- [12] 寺本あい, 小川典子, 淵上倫子: 家政誌, **50**, 11 (1999).
- [13] M. Fuchigami, A. Teramoto: *J. Food Sci.*, **63**, 1054 (1998).
- [14] M. Fuchigami, N. Ogawa, A. Teramoto: *Innovative Food Sci. Emerging Tech.*, **3**, 139 (2002).
- [15] A. Teramoto, N. Ogawa, M. Fuchigami: in *Proc. of the Eighth International Congress of Engineering and Food -ICEF8-* Vol. 2, eds. J. Welti-Chanes, G.V.

- Barbosa-Canovas, J.M. Aguilera (Technomic Publishing, Lancaster, 2001), p. 1448.
- [16] A. Teramoto, M. Fuchigami: *Trends in High Pressure Bioscience and Biotechnology*, ed. R. Hayashi (Elsevier Science, Amsterdam, 2002), pp. 469-474.
- [17] A. Teramoto, Y. Jibu, M. Fuchigami: 日本調理科学会誌, **39**, 194 (2006).
- [18] M. Fuchigami, A. Teramoto: in *Proc. the AIRAPT-16 & HPCJ-38 Intl. Conf. on High Pressure Sci. Tech.*, ed. M. Nakahara (Nakanishi Publ., Kyoto, 1998), p. 826.
- [19] A. Teramoto, M. Fuchigami: *J. Food Sci.*, **68**, 528 (2003).
- [20] M. Fuchigami, A. Teramoto, Y. Jibu: *Food Hydrocolloids*, **20**, 160 (2006).
- [21] A. Teramoto, M. Fuchigami: in *Hydrocolloids Part I*, ed. K. Nishinari (Elsevier Science, Amsterdam, 2000), pp. 221-228.
- [22] A. Teramoto, M. Fuchigami: *J. Food Sci.*, **65**, 491 (2000).
- [23] M. Fuchigami, A. Teramoto: *Food Hydrocolloids*, **17**, 895 (2003).
- [24] 淵上倫子: 高圧力の科学と技術, **9**, 191 (1999).
- [2008 年 1 月 21 日受理]
© 2008 日本高圧力学会