食品の冷凍と水の挙動

鈴木 徹

1. はじめに

食品の冷凍技術は、食材、食品の内部で進む酸化などの化学的変化や含有成分の結晶化あるいは融解などの物理的な変化、また酵素反応や微生物の増殖など生物学的変化を低温によってくい止めようとする技術である。食品の温度が低く低温であれば反応速度は緩やかになり食品の初期状態からの変化が小さくなる。チルドや冷蔵と呼ばれる温度域は食材内部に氷の発生が見られない温度域である。その温度域でもあ

る程度その目的は達成されるが、微生物の増殖を止めることはできない。有害細菌の増殖は凡そ -10°C 以下では全く進行しなくなる。この事実は冷凍食品の保管基準温度と推奨される -18°C まで凍結された食材が、 -18°C に保持されている限り永遠に細菌による腐敗を起こさないこと、すなわち細菌の増殖による危害が発生しないことを意味する。これは冷凍を利用する上で最も大きなメリットの一つである。さらにその温度域、 -18°C 以下になった場合、化学反応や酵素反応は一段と遅くなるため栄養素、

味、香りを長期にわたって保持できる (Fig.1 参照)。さらに低温になると、氷結晶以外の成分が濃縮を受けより反応の遅延をもたらす安定なガラス状態化することが知られるようになった。

-18°C 以下での保存を前提とする、いわゆる冷凍技術にはこのように大きなメリットがあるが、冷蔵・チルド貯蔵とは異なり避けられないデメリットがある。それは、食べ物の中の水分が氷結することによる諸々のダメージが発生するからである。

しかし、食材・加工食品の冷凍技術には、まだ多くの限界と、謎が残されている。それは、食品に含まれる水の存在状態、物理化学的変化が、食材の成分や微細組織構造に依存するためである。本稿では、それら食品食材に含

Fig.1 食品の保存時における品質劣化に関わる化学反応の速度と微生物の増殖速度の温度依存性に関する概念図

縦軸は化学反応や微生物増殖の速さの対数である。1目盛増えると10倍となる。すなわち反応のスピードは温度によって非常に大きく変化する。未凍結温度域では温度低下とともに反応スピードは連続的に低下するが、食品の凍結点ではそのスピードが不連続に桁が落ちる。さらに低温下ではガラス転移が生じ、また急激に反応のスピードが低下する。冷凍するということが反応の速度を如何に抑制できるかが理解されよう。

まれる水の低温下での挙動について、新しい物理化学的視点からの知見について述べる。

2. 低温下における食品組織内、微生物内の水の挙動

Fig.2に示す凍結曲線は食材の凍結に至る履歴を表すもので、良い凍結が行われたか否かを判断する重要な情報であるとされてきた。通常は最大氷結晶生成帯と呼ばれる温度域に入ると、食材表面から氷が発生し徐々に内部まで凍結が進行する。しかし、場合によっては過冷却と呼ばれる現象が生じることもある。急速凍結は、この最大氷結晶生成帯を30分以内で通過させる手法とされている。またFig.2下部に示すように、動物食品であるマグロ筋肉内に生成

PROFILE

鈴木 徹
(すずき とおる)
東京海洋大学大学院食品生産科学部
門教授
専門：食品冷凍学、食品の物理化学

する氷結晶の大きさが冷却速度に依存していることがわかる。このように、これまで、食材内部の氷結晶が大きく成長すると、多くの場合、細胞組織の物理的破壊をもたらし、多くの食材では、軟弱化し、栄養成分を含むエキス等の流出が起きると考えられ、氷結晶を微細化するための手段として従来から急速凍結法が利用されてきた。しかし、急速凍結による食品の凍結では周囲からの伝熱によって冷却を行うため食品サイズが大型の場合、内部伝熱が支配的になり

急速凍結を達成することができない。昨今、急速凍結によらず、食材中の氷結晶を微細化する試みが多く行われている。その一つに過冷却現象を利用した凍結法がある。食材全体を静かに均温化させながら温度を低下させた場合、過冷却深度を深くさせることが可能である。しかし、過冷却深度が深くなった場合、実際の食材の内部で氷結晶がどの

Fig.2 凍結速度と食品内の氷結晶粒の大きさ

Fig.3 モデル 大豆タンパク質ゲル食品の凍結法による氷結晶組織の相違
左：過冷却深度 -8°C 、中央：緩慢凍結試料、右：急速凍結試料

程度小さくなるかについては、検討されてこなかった。筆者の研究室では、モデルとしてタンパク質ゲル食品を過冷却凍結したときの氷結晶サイズを調べた。その結果、Fig.3に示すように過冷却深度およそ 8°C の場合、急速凍結の場合と同等、あるいはそれ以上の氷結晶の微細化が可能であることを確認した^{[1][2]}。今後、過冷却凍結法は急速凍結の困難な食材に対する利

用が期待される。しかし、過冷却の深度すなわち過冷却現象を制御すること、すなわち、氷核生成温度の人為的制御が困難であることである。

食品中の水の過冷却解消温度は、不均質核生成など界面に関与する因子のみならず、溶質と水との相互作用にも影響される。一般的に水溶液の溶質濃度が高くなると、平衡凝固点降下 ΔT_m とともに過冷却解消温度は低下する。しかしその低下の程度は溶質の種類に依存することが、あまり知られていない。君塚等^{[3][4]}は溶質の過冷却能 λ を以下の式で定義し種々の溶質について求めてきた。

Table 1 各種水溶液の過冷却能と水溶液中の溶質の水和に関するにおける物性値 (25°C)³⁾

no.	compound	supercooling capacity ($\Delta T_{f, \text{hom}}/\Delta T_m$) λ	molecular weight Mw	viscosity B coefficients ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) B	self-diffusion coefficient ($\times 10^{10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$) D_0	rotational correlation time T_c^b/T_c^0
1	NaI	1.48	149.93	0.0178 (ref 19)	16.16 (ref 23)	0.92 (ref 19)
2	NaCl	1.56	58.44	0.0793 (ref 19)	16.12 (ref 23)	1.19 (ref 19)
3	NaBr	1.51	102.84	0.0443 (ref 19)	16.27 (ref 23)	1.05 (ref 19)
4	MgCl ₂	1.74	95.21	0.3712 (ref 19)	12.51 (ref 23)	2.32 (ref 19)
5	CaCl ₂	1.78	110.98	0.2710 (ref 19)	13.35 (ref 23)	1.77 (ref 19)
6	ethylene glycol	1.70	62.07	0.169 (ref 22)	11.4 (ref 21)	1.36 (ref 18)
7	1,3-propanediol	1.99	76.09	0.236 (ref 22)		1.56 (ref 18)
8	1,4-butanediol	2.29	90.12	0.303 (ref 22)		1.68 (ref 18)
9	glycerol	1.89	92.07	0.225 (ref 14)	9.21 (ref 21)	1.52 (ref 20)
10	urea	1.66	60.06	0.035 (ref 14)	13.82 (ref 23)	0.98 (ref 17)
11	Me ₄ NBr	1.69	154.05	0.083 (ref 13)		1.23 (ref 19)
12	Et ₄ NBr	2.02	266.26	0.340 (ref 13)		1.68 (ref 19)
13	Pr ₄ NBr	2.77	322.37	0.820 (ref 13)		2.53 (ref 19)
14	glucose	2.25	180.16		6.75 (ref 15)	4.10 (ref 15)
15	fructose	2.40	180.16		7.002 (ref 15)	3.75 (ref 15)
16	xylose	2.35	150.13		7.495 (ref 15)	3.58 (ref 15)
17	maltose	2.76	342.30		5.201 (ref 15)	3.72 (ref 15)
18	sucrose	2.55	342.30	0.8786 (ref 14)	5.223 (ref 15)	3.52 (ref 15)
19	trehalose	2.56	342.30		5.08 (ref 16)	3.54 (ref 16)
20	PEG200	2.89	200		4.86 (ref 12)	1.75 (ref 24)
21	PEG300	3.14	300		3.77 (ref 12)	1.94 (ref 24)
22	PEG600	3.29	600		2.44 (ref 12)	2.25 (ref 24)
22	PEG9000	4.95 (ref 2)	9000		0.45 (ref 12)

Fig.4 水溶液の過冷却能 λ と溶質の自己拡散数との関係 (Table1 の数値を図にプロットした)

$$\Delta T_{fhom} = \lambda \cdot \Delta T_m$$

ΔT_{fhom} は溶液の均質核生成温度の降下度である。この式の λ の値が大きければ小さな凝固点降下しか得られない高分子のような溶質でも、深い過冷却をもたらすことを意味する。すなわち大きい λ を持つ物質は過冷却促進物質といえる。Table.1には水溶液に含まれる溶質が異なると λ が、およそ1.0～5.0の間で変化することを示している。しかも、この λ の値はFig4に示すように水溶液中における溶質の自己拡散係数 D_0 と高い相関を持つことが実験的に示された。しかしその原因については現在で

Fig.5 水滴の直径と氷結晶発生温度の関係

も明らかではない。食品に大きい λ を示す物質が含まれる場合、当然深い過冷却が得られ、既に述べたように食品冷凍にとって好ましい細かな氷結晶が得られる。一方で、水の過冷却は水の体積に依存することが古くから知られている^{[5][6]}。Fig.5に示すように直径 $10\mu\text{m}$ の水滴では、 -40°C 近くまで氷結晶生成は起きない。この現象は平衡凝固点の降下による現象ではなく、純粋中の均質核生成による氷核生成確率から説明されている。これらのスケールは食品素材の細胞、あるいは微生物の中の水の体積と近く、食品素材の内部の水の結晶化がバルクの水の凍結挙動とは当然異なる可能性を示唆している。しかしながら、現段階では十分にそれら関連性について明らかにされていない。

3. 凍結食品中の氷結晶粒の成長・形態変化

一旦凍結された食品中の氷結晶粒は一般的な -18°C の冷凍庫での保管中においても、そのサイズ、形状が変化する。Fig.6に示すようにオ

Fig.6 氷結晶粒の成長、凝集のモデル

Fig.7 スクロース溶液（アイスクリームモデル）を -5°C で保持した時の氷結晶粒の時間的変化を低温光学顕微鏡下で観察した像：図中の数字は経過時間（分）を表す。またスケールBarは $20\mu\text{m}$ である。

スワルドライブニング現象によって小さな氷結晶粒は大きな氷結晶に組み込まれる。また、接近した氷結晶粒どうしはシンタリングにより合体し複雑な形状の大きな粒子となり、その後表面自由エネルギーを減少させるために球形に近づく。これらの速度的変化を筆者らは大豆タンパクゲル中、またアイスクリームミックス中の氷結晶粒の形状を観察し（Fig.7）変化をフラクタル解析によって定量化を試みた^{[7][8]}。

3.1 フラクタル解析

フラクタル解析を用いると、粒子形状や島の海岸線などの複雑さを評価できることが知られている。食品中の氷結晶粒などのような多数の独立粒子集合の場合、フラクタル次元が非整数

Fig.8 (a) -10°C で30 min.保存した後のアイスクリームミックス中の氷結晶粒画像から画像処理によって得られた S : 氷結晶粒の面積と X : 周囲長との関係.
(b) アイスクリームミックス中の氷結晶粒形態のフラクタル次元の時間的変化. $\triangle, \blacktriangle$ は -5°C で保存時の変化, $\square, \blacksquare$ は -10°C での変化.

次元の測度をもつことを利用して粒子形状を評価することができる、その場合、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、次式によってフラクタル次元が求められる。

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

すなわち Fig.7 の画像の全ての氷結晶粒の S と X を Fig.8 (a) のように両対数軸でプロットし、得られた近似直線の傾きからフラクタル次元 d を求めることが可能である。このとき、プロットの近似直線は、Fig.8 (a) 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フラクタル次元 d_s はほぼ1.0となり、氷結晶粒は単純な形状であることを評価できた。一方、粒径が大きいグループでは傾きが

小さい近似線が得られ、そのフラクタル次元 d_c は概ね1.5以上という値を示し、凝集が起こっていることを定量的に示し得た。

3.2 フラクタル次元の変化

前述のように得られた二つのフラクタル次元を、保持時間に対してプロットしたものを Fig.8(b) に示す。それらの変化ははっきりと分かれており、大きな粒子群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、 -5°C で保持したアイスクリームミックスでは凝集は初期に終了し観察時間の範囲では平滑化が支配的であったことが定量的に示された。一方、 -10°C で保持した場合、その変化は遅延することなども評価可能となった。さらに、変化

の速度化を求め活性化エネルギーを求めることも可能である。

3.3 凍結過程における凍結濃縮とガラス化^[9]

前述の水結晶粒の形状の変化には、それらを取り囲む溶液内の水の挙動の理解が必要となる。昨今、食品の低温での物理化学的变化を理解するためにFig.9のような状態図が利用される。食品などの溶液や分散水溶液の凍結過程では氷核発生を経て氷結晶が成長しつつ、溶質の排除による凍結濃縮が進行する。それに伴って融点（凝固点 T_m ）降下が生ずる。さらに温度低下によって凍結濃縮が進行すると共晶点 T_e 点で溶解度曲線と交差する。NaCl水溶液など

Fig.9 水を含む2成分系食品モデルの状態図

の場合には、明確な共晶点が存在するが、糖溶液などの場合は現実的な凍結速度では共晶は見られないことが古くから知られていた。糖溶液が共晶を持たないのは、凍結濃縮の進行と共に残存溶液の粘性が非常に高くなるため糖が結晶になりづらいためである。糖溶液の場合、共晶点を超えてさらに凍結濃縮が進行し T_g' と呼ばれる点でガラス転移線と交わり、濃厚な溶液はガラス状態に転移する。 T_g' 点は最大凍結濃縮相のガラス転移温度であり、それより温度を下げても、凍結濃縮相がガラス状態になっているため、さらなる凍結濃縮、氷結晶の成長、組成変化は進行が止む。ガラス状態のなかに残る水分は不凍水となる。冷凍食品中の諸変化に照らし合わせてみれば、この T_g' こそが貯蔵すべき温度の目安と考えられる。ただ、急速に冷却した時には氷結晶の間に濃縮溶液が取り残され平衡からさらなる逸脱が起きる可能性がある。その場合、凝固点降下曲線に従って濃縮が進むとは限らず、太い破線で示したような線上を推移し、 T_g' 点より高水分、かつ低い温度 T_g' でガラス状態に陥る可能性がある。むしろそちらの方が、実際の現象に近いとも考えられている。さらには、食品素材に細胞組織が存在する場合、水分、溶質の移動抵抗が大きく局所的な凍結濃縮で止まる可能性も考えられる。この場合にできる濃縮相のガラス状態は十分濃縮を受けたガラス状態よりも不安定であると考えられる。こういった現象を考慮しつつ食品が低温でガラス状態に陥るプロセスを理解し、コントロールす

ることで氷結晶の制御、すなわち水の挙動をコントロールする道が開けることを期待したい。

.....

文献

- 1) Kobayashi, R., Kimizuka, N., Suzuki, T., Watanabe, M., Effect of supercooled freezing methods on ice structure observed by X-ray CT. Proc.3rd IIR International Conference on Sustainability and the Cold Chain, London, UK., 174, 2014.
- 2) 小林りか, 兼坂尚宏, 渡辺学, 鈴木徹, 食品凍結時の過冷却現象が氷結晶の形態およびドリップロスに及ぼす影響, 日本冷凍空調学会論文集 31(2), 123, 2014.
- 3) Norihito Kimizuka, Toru Suzuki, Supercooling Behavior in Aqueous Solutions, *J Phys. Chem. B* 111, 2268, 2007.
- 4) Norihito Kimizuka, Chotika Viriyarattanasaku, Toru Suzuki, Ice Nucleation and Supercooling Behavior of Polymer Aqueous Solutions, *Cryobiology* 56, 80, 2007.
- 5) Hoffer, T. E.; *J. Meteor.* 18, 766, 1961.
- 6) Angell, C.A. In *Water*; Franks, F., Ed.; Vol. 7; Plenum Press: New York, pp1-76, 1982.
- 7) T Hagiwata, H. Wang, T. Suzuki and R. Takai, Fractal Analysis Of ice Crystals in Frozen Food, *J. Agric. Food Chem.* 50, 3085, 2002.
- 8) 王昕, 渡辺学, 鈴木徹, アイスクリーム中の氷結晶形態に影響を与える因子, 副題: フラクタル解析を用いた氷結晶形態変化の定量評価, 日本冷凍空調学会論文集 25(1), 29, 2008.
- 9) 鈴木 徹, 食品のガラス状態に関する研究, 日本食品工学会誌 8(2), 47, 2007.