

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：11101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2022

課題番号：19K02311

研究課題名（和文）凍結濃縮相に着目した過不足のない凍結保存技術の開発

研究課題名（英文）Development of just enough Freezing method focusing on Freeze-Concentrated Phase

研究代表者

君塚 道史（Kimizuka, Norihito）

弘前大学・農学生命科学部・准教授

研究者番号：90553446

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究で試料として用いた食品の殆どが $-30$  以下の保存により、保存中の品質変化は少なくなる傾向にあった。また、保存温度が高い場合（ $-30$  より高い温度）では、凍結時の冷却速度が大きいと品質変化が少なくなる傾向にあった。以上の結果は氷結晶サイズが変化することで氷結晶周辺における凍結濃縮相の濃度が変化し、これが冷凍保存時における食品の品質変化に影響することを示唆している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により食品冷凍において未だに不明確な「保存温度と品質変化の関係」や「冷却速度が保存時の品質変化に及ぼす影響」について、 $-30$  より低温で保存すると保存時の品質変化は少なくなる傾向にあること、また、保存温度が高い場合（ $-30$  より高い温度）では、凍結時の冷却速度が速いと品質変化が少なくなる傾向にある事が示唆された。これらの成果は過不足のない冷凍保存条件について、新たな提案に繋がるものである。

研究成果の概要（英文）：Most of the foods used in this study tended to show less change in quality during storage when stored at temperatures lower than  $-30$  . At higher storage temperatures ( $-20$  °C or higher), the quality change tended to be less when the cooling rate during freezing was faster. These results suggest that changes in the ice crystal size change the concentration of the cryo-concentrated phase around the ice crystals, which in turn changes the quality of the food products.

研究分野：食品冷凍

キーワード：氷 冷凍

## 1. 研究開始当初の背景

食品の冷凍保存時に生じる様々な品質変化の制御は産業上重要な課題である。現状ではこれらの課題に対し、凍結完了までの冷却速度や保存温度の低下によって対症的な改善が成されている。しかしながら、昨今のエネルギー問題を鑑みるにエネルギーの過剰投入となるこれらの方法は最善とは言えず、その効果についても全ての食品に対して同様ではない。即ち、現状における食品冷凍の不明点を纏めると、保存温度と品質変化の関係？「保存温度が冷凍保存時の品質変化に及ぼす影響について、十分な解釈が成されていない。冷却速度が保存時の品質変化に及ぼす影響？「急速凍結による氷結晶微細化は解凍後の食感保持に対して効果的ではあるが、成分保持にも有効であるのか不明瞭。」などが挙げられる。

## 2. 研究の目的

本研究では、先に示した および の不明点に対して、冷凍保存時の品質変化に強く関与していると考えられる凍結濃縮相の濃度変化に着目し、冷凍保存条件と品質変化の関係に対して一義的な解釈を与え、過不足のない冷凍条件を提案する事を目的としている。

## 3. 研究の方法

### (1) 冷却条件および保存温度と品質変化

#### (青果物凍結保存試験)

##### ・試料

キャベツ、ブロッコリー、ほうれん草を試料とし、何れも密封包装後に凍結保存した。また、長芋についてはフードプロセッサーで擦りおろしたもの(とろろ)を試料とした。

##### ・凍結および保存条件

-40 エアープラストまたはドライアイススノーにて凍結後、-10、-15、-20、-30、-40、-60 の冷凍庫で1~8週間保存した。

##### ・アスコルビン酸測定

メタリン酸水溶液で抽出後、RQ フレックス(メルク社)にて、還元型アスコルビン酸量を測定した。保存前の還元型アスコルビン量(mg/L)を100%として残存率を比較した。

##### ・粘度測定

長芋(とろろ)についてはB型粘度計を使用し、みかけ粘度を測定した。測定時は20 に温調し、1、10、20、50、100rpmの各回転数で測定した。

#### (小麦ドウ凍結保存試験)

##### ・試料

強力粉 250g、蒸留水 150g、上白糖 15g、スキムミルク 10g、塩 5g、マーガリン 12.5g を縦型ミキサーにて20分間混合したものを試料とした。

##### ・凍結、保存、解凍条件

液体窒素、ドライアイススノー、-15 エアープラスト、-15 冷凍庫にて1時間凍結したものを試料とし、真空包装後-30、-60、-130 の冷凍庫で2、4、8週間保存した。何れの場合も氷水で30分間解凍し、25 で1時間放置後に測定を行った。

##### ・力学物性測定

圧縮試験機(1mm/s)にて最大圧縮荷重を測定した。対象区は未凍結または凍結直後(保存無し)とし、相対値(凍結後/凍結前または保存後/保存前)で評価した。

### (2) 凍結濃縮相における濃度変化と品質変化

#### (凍結速度とメト化の関係)

##### ・抽出液の調製

本マグロ(赤身、未凍結品)のミンチと蒸留水を遠沈管に入れ、ボルテックスで混和後、4にて5分間、13,000rpmで遠心した上澄み液を保存試料とした。

##### ・凍結、保存、解凍条件

抽出液が入った遠沈管をドライアイススノー、-30 エアープラスト、-30 冷凍庫にて凍結後-15、-20、-25、-30、-35、-60 で1~9週間保存した。解凍は5 の恒温振盪水槽に30分間入れて行った。

##### ・メト化率および色調測定

メト化率については角田らの方法(尾藤の改良法)により求めた。

#### (保存温度条件と氷結晶粗大化の関係)

##### ・氷結晶観察

顕微鏡用冷却ステージ付きのデジタル顕微鏡を用いて氷結晶を観察した。計測については画像解析ソフトを用いて、氷結晶の等価面積円半径を解析した。得られた等価面積円半径からLifshitz-Wagnerの式を用いて粗大化速度定数を算出した。

##### ・保存温度条件

室温から-60 まで冷却後、保持時間を置かずに-8 まで昇温した。温度変動なしの場合はそのまま-8 で粗大化過程を観察した。温度変動を伴う場合は-8 と-60 の間を複数回温度変動

させ、その後はそのまま-8 を保持して粗大化過程を観察した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 冷却条件および保存温度と品質変化に関する研究

###### (青果物凍結保存試験)

キャベツ、ブロッコリー、ほうれん草を対象として凍結速度、ブランチング処理および脱酸素剤の有無などの条件を変えて凍結保存した場合の保存温度(-10~-60 )と品質変化(アスコルビン酸量、褐変)の関係について実験した。その結果、何れの条件も-30 以下で保存するとアスコルビン酸の減少速度は小さくなった。(図1,2)一方で長芋(とろろ)の場合も、-30 以下で保存した場合は凍結条件や保存期間によらず、粘度の変化は殆どないが、(図3)-30 よりも高い温度で保存すると粘度は低下した。しかしながら、この時の粘度低下は凍結速度に依存し、冷凍庫やエアープラスト(-30 設定)凍結では大きく低下するが、ドライアイススノー凍結では小さかった。これらの結果から、冷凍保存時における品質劣化速度は主に保存温度に依存し、-30 付近を境にして変化する事、また凍結時の冷却速度は特に保存温度が高い場合での品質変化に影響することが明らかとなった。

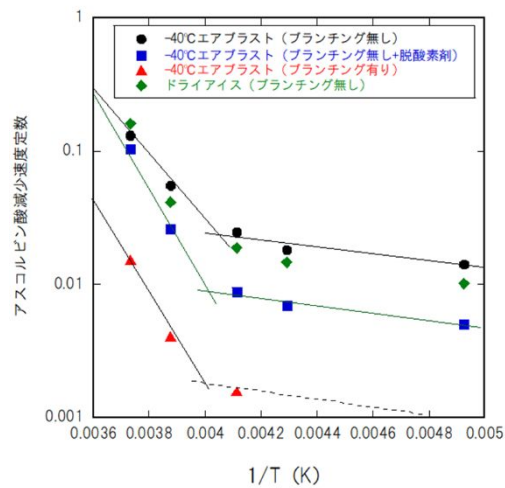
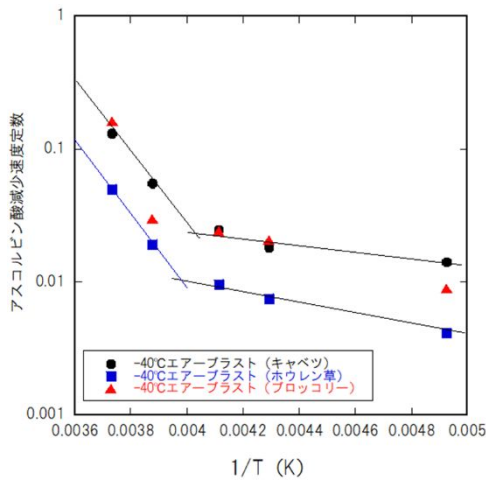


図.1 減少速度定数の保存温度依存性(品種)

図.2 減少速度定数の保存温度依存性(保存条件)

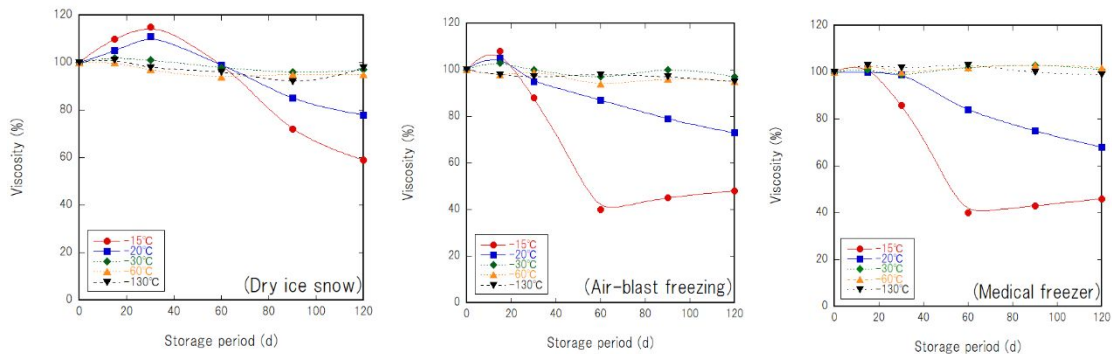


図.3 とろろの粘度と保存温度の関係(ドライアイススノー, エアープラスト, 冷凍庫凍結)

###### (小麦ドウ凍結保存試験)

酵母未添加の冷凍パン生地(dough)を試料として、凍結速度条件と保存温度が解凍後の品質におよぼす影響について実験した。その結果、-15 冷凍庫およびLN<sub>2</sub>で凍結すると、生地の最大圧縮荷重は未凍結品と比べ有意に低下した。(図4)また、色差(a値)についても-130 凍結やLN<sub>2</sub>凍結では高く変化するが、これ以外の凍結条件ではこのような変化は見られなかった。(図5)一方で、いずれの保存日数も他の保存温度と比べて、-15 と-130 保存の最大圧縮荷重と色差(a値)の変化が大きかった。したがって、冷凍による品質変化は冷却速度には因らず、主に凍結時の到達温度や保存温度に影響することが示唆された。これは、-15 凍結時は主に粗大な氷結晶によりグルテン構造は損傷を受けるが、LN<sub>2</sub>凍結や-130 保存でも品質変化を生じた事から、凍結速度が大きい場合であっても、凍結時の到達温度が低温の場合は凍結濃縮によりタンパク質変性などの品質変化を生じるためと考えられる。

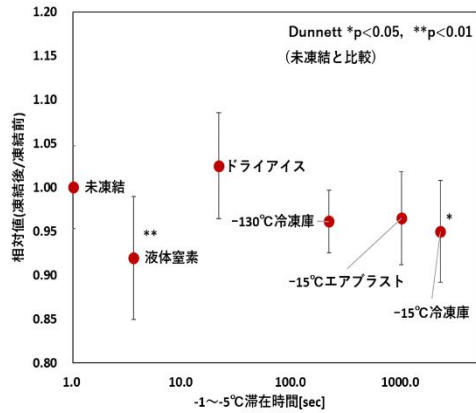


図.4 凍結速度と圧縮荷重

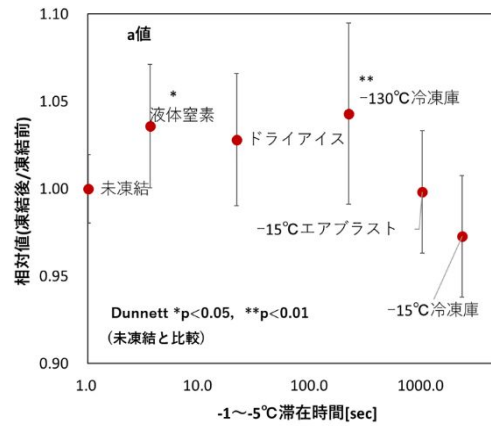


図.5 凍結速度と色相 (a 値)

(2) 凍結濃縮相における濃度変化と品質変化  
(凍結速度とメト化の関係)

マグロ肉から調製した抽出液を-30 冷凍庫とドライアイススノーでそれぞれ凍結し、その後-15~-60 のフリーザーで保存した。その結果、-30 以下で保存した場合には保存期間によらず、いずれの凍結条件もメト化は殆ど進行しなかった。(図6,7)しかしながら、-15~-20 保存では、冷却速度が大きいドライアイススノー凍結の方が冷凍庫凍結に比べメト化の進行は抑制された。この要因としては、凍結速度が大きい場合、凍結直後の氷結晶サイズは微細となり、氷結晶が粗大化するまでに時間を要するためと考えられる。即ち、冷却速度が小さく、保存温度が高い場合は粗大化により氷結晶粒界の面積が減少し、凍結濃縮によりメト化の進行は促進するが、初期の氷結晶が小さければ、そもそもの凍結濃縮も弱く、また粗大化による凍結濃縮にも時間を要するため、メト化の進行は抑制される。以上の結果は、冷凍時および保存時における氷結晶サイズの変化により凍結濃縮相の濃度は変化し、食品の品質にも影響を及ぼすことを示唆している。

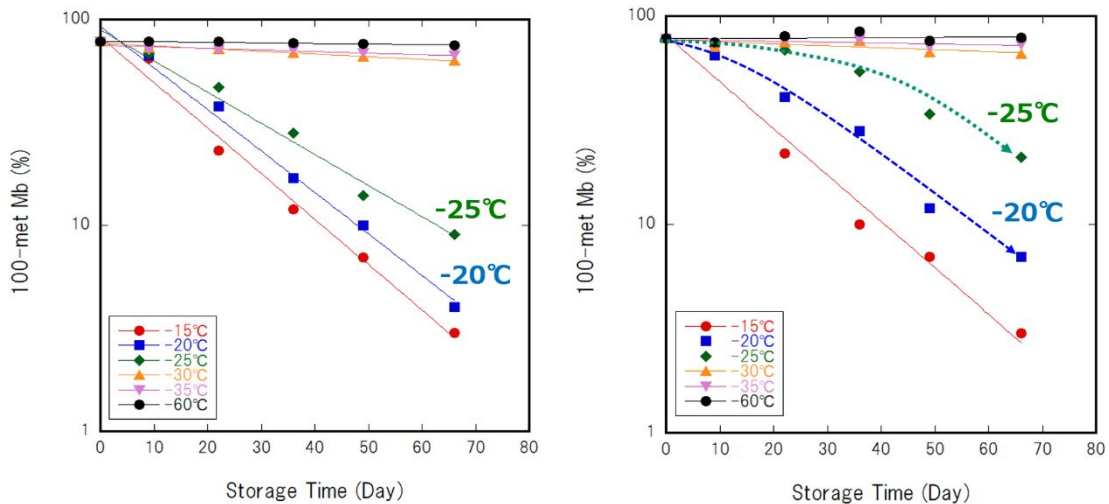


図.6 メト化と保存温度 (左: 冷凍庫凍結 右: ドライアイススノー凍結)

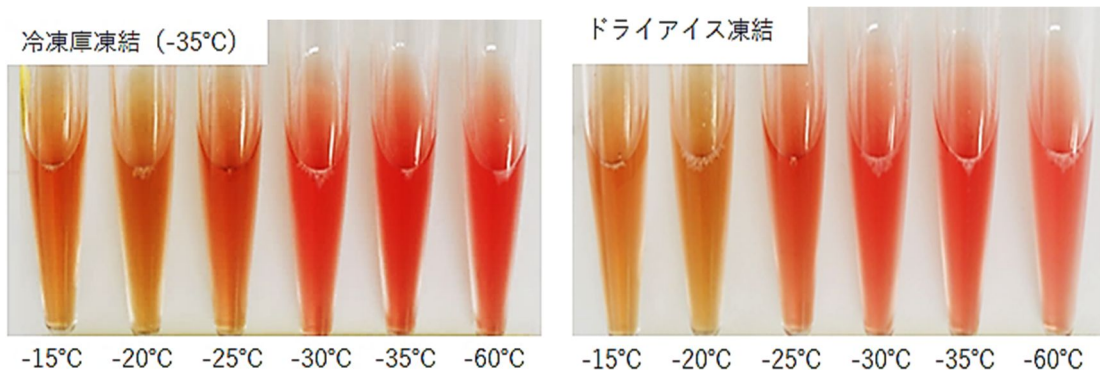


図.7 抽出液の外観 (保存 49 日目)

### (保存温度条件と氷結晶粗大化の関係)

温度変動が氷結晶の粗大化に及ぼす影響について、スクロース水溶液を試料として実験した。その結果、一定温度で凍結保持中のスクロース水溶液を一時的に複数回、温度低下させると変動の回数が多いほど、定温に戻した後の粗大化速度定数は大きくなる傾向が見られた。(図8)一般的に粗大化速度定数の大小は水溶液の濃度に依存し、濃度が低いほど値は大きくなる事が明らかにされている。したがって本研究における粗大化の促進は、温度変動前に比べて氷結晶周辺の凍結濃縮相の濃度が低下していることを示唆している。一方で、凍結濃縮相の濃度が低下した要因としては、温度低下時の氷結晶成長と温度上昇時の融解により濃度は低下すると考えられた。以上の結果は冷却および保存時の温度変動が氷結晶サイズ変動を介して、氷結晶周辺における凍結濃縮相の濃度変化に影響していることを示唆している。

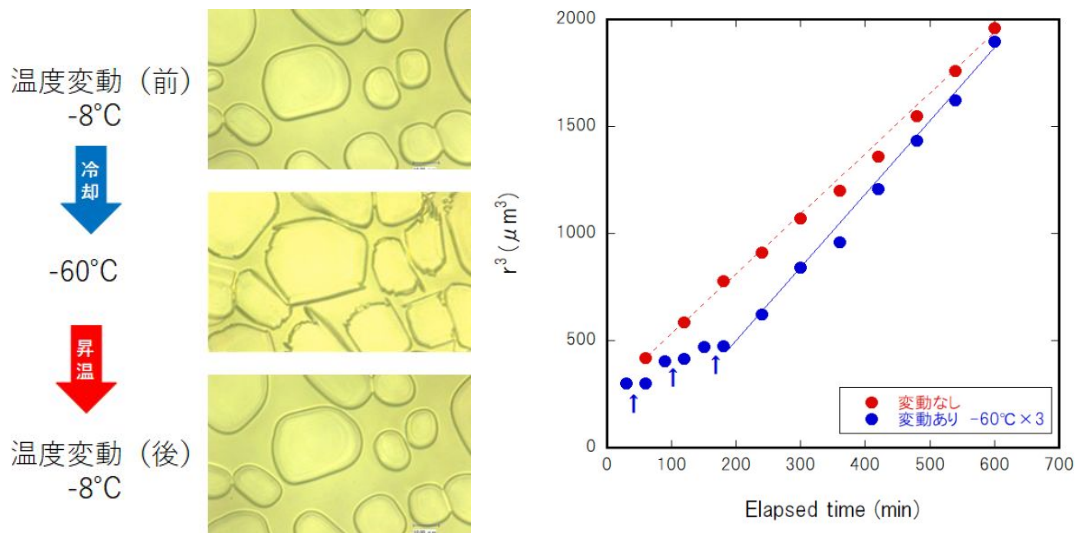


図.8 温度変動回数と粗大化速度の関係 ( は温度変動)

### (3) 総括

本研究で試料として用いた食品の殆どが-30 以下の保存により、保存中の品質変化は少なくなる傾向にあった。また、保存温度が高い場合 (-30 より高い温度) では、凍結時の冷却速度が大きいと品質変化が少なくなる傾向にあった。以上の結果は氷結晶サイズが変化することで氷結晶周辺における凍結濃縮相の濃度が変化し、これが冷凍保存時における食品の品質変化に影響することを示唆している。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 5件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kimizuka Norihito	4. 巻 24
2. 論文標題 Formation of NaCl eutectics in water-in-oil emulsion	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 25630 ~ 25638
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2cp03061f	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 君塚道史、三上正二	4. 巻 48(6)
2. 論文標題 冷凍方法および冷凍保存方法がナガイモとろろの品質変化に及ぼす影響	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 日本食品保蔵科学会誌	6. 最初と最後の頁 253-258
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kimizuka Norihito	4. 巻 6
2. 論文標題 Impact of Suspended Solids on Coarsening of Ice	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 26969 ~ 26975
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.1c03373	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 君塚道史	4. 巻 6
2. 論文標題 食品冷凍における凍結速度と保存温度	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 月刊フードケミカル	6. 最初と最後の頁 21 ~ 27
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Moriwaki Takeshi、Kimizuka Norihito、Omata Sadao	4. 巻 293
2. 論文標題 Microscopic elastic structure mapping of frozen tuna (Thunnus orientalis) via scanning haptic microscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Food Engineering	6. 最初と最後の頁 110383 ~ 110383
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jfoodeng.2020.110383	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 君塚道史	4. 巻 93
2. 論文標題 過冷却を利用した食品の新しい凍結方法	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 日本冷凍空調学会	6. 最初と最後の頁 21-25
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 君塚道史	4. 巻 10月号
2. 論文標題 食品の冷蔵・冷凍分野における過冷却の利用	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 明日の食品産業	6. 最初と最後の頁 25-31
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 三浦カナナ、君塚道史
2. 発表標題 ミキシング段階が異なるパン生地に及ぼす凍結操作の影響
3. 学会等名 日本食品工学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 君塚道史
2. 発表標題 凍結条件がマグロ抽出液のメト化率に及ぼす影響
3. 学会等名 日本冷凍空調学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 三浦カンナ, 君塚道史
2. 発表標題 冷凍パン生地之最適保存条件に関する研究
3. 学会等名 日本食品工学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤原諒祐, 君塚道史
2. 発表標題 微小液滴における共晶生成
3. 学会等名 日本冷凍空調学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 君塚道史
2. 発表標題 シヨ糖脂肪酸エステルによる氷の再結晶化制御
3. 学会等名 日本食品工学会
4. 発表年 2020年



1. 発表者名 君塚道史
2. 発表標題 走査型触覚顕微鏡による食品の凍結損傷評価
3. 学会等名 日本食品工学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 君塚道史, 石黒寛
2. 発表標題 凍結された青果物の保存温度と品質の関係
3. 学会等名 日本食品工学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 河原秀久, 長岡康夫, 君塚道史
2. 発表標題 過冷却促進活性を有する食品エキスの均質核生成温度への影響
3. 学会等名 日本食品工学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 君塚道史
2. 発表標題 懸濁水溶液における氷の再結晶化
3. 学会等名 日本冷凍空調学会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 堀越智, 渡辺学, 君塚道史	4. 発行年 2023年
2. 出版社 エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 380
3. 書名 食品の冷凍・解凍技術と商品開発	

1. 著者名 君塚道史	4. 発行年 2020年
2. 出版社 公益財団法人 日本冷凍空調学会	5. 総ページ数 283
3. 書名 改訂 食品冷凍技術	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------