

# 学位論文の要旨

## 圧力移動凍結した食品の物性と微細構造

治部 祐里

水分含量の多い食品は凍結による損傷が大きく、冷凍・解凍処理により食品組織とテクスチャー（物性）の著しい悪化がみられる。通常の凍結は大気圧下で行われるため、食品中の水分が約9%の体積膨張を起こし、これが食品組織の損傷の原因となっている。高圧力下では0°C以下（-20°C）でも凍らない不凍域（液相）が存在する。この不凍域に食品を保持した後、急激に降圧すると、急速凍結するため組織的に良好な製品が出来ることが予想される。この方法を圧力移動凍結法と呼ぶ。また、-200~80°Cで2400MPaまで圧力を上げると、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。大気圧下で出来る通常の氷は氷Ⅰで、凍結時に体積膨張するが、氷Ⅱ~Ⅸの高圧氷は体積減少する。この高圧氷の性質を利用すれば体積膨張が起こらず凍結が完了し、食品組織の損傷が抑制できることが予想される。

そこで、高圧力（特に圧力移動凍結）を利用して冷凍食品の品質改善が出来るか否かを検討した。すなわち、冷凍耐性の悪い、水分含量の多い食品を -10 ~ -20°C, 100 ~ 686MPa で加圧し、氷Ⅰ（-20°C, 100MPa）、Ⅲ（-20°C, 340MPa）、Ⅴ（-20°C, 400 ~ 600MPa）、Ⅵ（-20°C, 686MPa）、または液相（-10°C, 100MPa、-15°C, 150MPa、-18 ~ -20°C, 200MPa）に保持した後、圧力解除し、-30°Cで凍結保存後、大気圧下で解凍したとき、組織の損傷が起こるか否か、解凍後のテクスチャーと微細構造の変化を調べ、大気圧下の-20°C、-30°C、-80°Cで冷凍したものと比較し、0°C以下での高圧力処理が食品に与える影響について検討した。

食品によって冷凍・解凍耐性が異なることを考慮し、ゆで卵（第1章）、卵液ゲル（第2章、第3章）、卵黄（第4章）、寒天ゲル（第5章）、カラギーナンゲル（第6章、第7章）等の様々な食品について、高圧力下での冷凍の効果を検討した。

ゆで卵を-18°C, 200MPaで冷凍すると、加圧中に食品からの発熱はみられず、圧力解除時に急速に発熱した。つまり高圧処理中には凍結せず、圧力解除時に圧力移動凍結した。急速凍結により生成した氷結晶は小さく、解凍後のドリップが少なく良好な外観を示し、破断応力、破断歪率は凍結前未処理のゆで卵に近い値を示した。一方、大気圧下の冷凍では、凍結温度が高いほど大きな氷結晶が生成しドリップ量が増加した。

卵液ゲルや寒天ゲル、カラギーナンゲルは、-20°C, 200~400MPaで高圧処理中は凍結せず、圧力解除時に圧力移動凍結し、氷結晶が細かく、外観、テクスチャーが良好で、ゲルネットワークも凍結前のものに近かった。-20°C, 100MPaおよび大気圧下で冷凍す

ると、凍結時体積膨張する氷Ⅰが生成するため、氷結晶が大きく、そのためテクスチャーが悪化したものと思われる。 $-20^{\circ}\text{C}$ 、 $500\text{MPa}$ 、 $600\text{MPa}$ 、 $686\text{MPa}$ では氷Ⅴ、Ⅵが生成したが、凍結時間が長かったため品質は改善できなかった。各種ゲルへの糖添加は、ゲルの物性及び組織からみた品質の向上に効果的であった。一方、イオタカラギーナンゲルでは、全ての冷凍処理後のゲルで氷結晶跡は見られず、解凍後の離漿も少なく、凍結前のゲルに近い品質を保っていた。

卵黄を $-20^{\circ}\text{C}$ 、 $200\sim 400\text{MPa}$ で圧力移動凍結すると、圧力変性を起こしゲル化したため、冷凍による品質の劣化を軽減できなかった。しかし、 $-10^{\circ}\text{C}$ 、 $100\text{MPa}$ および $-15^{\circ}\text{C}$ 、 $150\text{MPa}$ で圧力移動凍結したものは、凍結前の卵黄の物性に近く、冷凍卵黄の品質改善に効果的であった。

いずれの食品においても、圧力移動凍結で品質が良好であったのは、 $-20^{\circ}\text{C}$ 付近まで冷却された食品が圧力解除時に短時間で凍結し、微細な氷結晶が生成したためと思われる。また、大気圧下での冷凍の場合、凍結温度が低くなるほど凍結損傷は少なかった。 $0\sim -5^{\circ}\text{C}$ 付近の最大氷結晶生成帯を急速に通過する急速凍結が、凍結損傷防止には重要である。さらに、冷凍耐性は食品中の糖濃度が増加するに従って良好となり、冷凍・解凍後の品質は改善された。糖濃度の上昇とともに氷結点降下がおこり、また食品中の水分が減少するため、凍結損傷が少なくなったものと思われる。

また、食品やゲルの種類により冷凍・解凍による物性変化の様相が異なり、軟化が促進されるゲル（寒天、カラギーナン）と硬化が促進されるゲル（卵液ゲル）に分類された。軟化するゲルは氷結晶の増大により、ゲルの組織が損傷されることにより軟化したものと思われる。卵液ゲルは、氷結晶増大によりタンパク質が凍結濃縮し、硬化したものと考えられる。さらに、ゲルによって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関わっていることが考えられる。一方、卵黄は凍結変性が著しく、 $200\text{MPa}$ 以上で圧力変性を起こした。食品によって品質保持に適した冷凍条件（圧力、温度）を検討することが重要である。

治部祐里氏 博士学位論文  
審査委員会

主査 菊田 安至

副査 秦野 琢之

副査 倉掛 昌裕

副査 淵上 倫子

## Texture and Structure of Pressure-shift-frozen Foods

和訳「圧力移動凍結した食品の物性と微細構造」

水分含量の多い食品を大気圧下で凍結すると、食品中の水が氷Ⅰになる際、体積膨張する。更に、最大氷結晶生成帯の通過時間が長いほど、氷結晶が成長するため、解凍後の組織と物性が著しく悪化する。200MPa の高圧力下では $-20^{\circ}\text{C}$ でも凍らない不凍域が存在する。この不凍域に食品を保持した後、急激に圧力解除する「圧力移動凍結法」を用いると、冷凍食品の品質改善が出来るか、また、約 $-20^{\circ}\text{C}$ 、100~686MPa での高圧力処理や糖添加した際の物性、微細構造への影響に関する基礎的研究が本学位論文の主な内容である。

ゆで卵（第1章）、卵液ゲル（第2章、第3章）、卵黄（第4章）、寒天ゲル（第5章）、カラギーナンゲル（第6章、第7章）など冷凍耐性の悪い様々な組織構造をもつ食品を高圧力下で冷凍し、大気圧下の $-20^{\circ}\text{C}$ 、 $-30^{\circ}\text{C}$ 、 $-80^{\circ}\text{C}$ で冷凍したものと比較した。

（1）ゆで卵を $-18^{\circ}\text{C}$ 、200MPa で高圧処理すると、加圧中に食品からの発熱はみられず、圧力解除時に急速に発熱した。つまり高圧処理中には凍結せず、圧力解除時に圧力移動凍結した。急速凍結により生成した氷結晶は小さく、解凍後のドロップが少なく良好な外観を示し、破断応力、破断歪率は凍結前未処理のゆで卵に近い値を示した。一方、大気圧下の冷凍では、凍結温度が高いほど大きな氷結晶が生成しドロップ量が増加した。

（2）卵液ゲルや寒天ゲル、カラギーナンゲルは、 $-20^{\circ}\text{C}$ 、200~400MPa で高圧処理中は過冷却を保ち凍結せず、圧力解除時に圧力移動凍結し、氷結晶が細かく、外観、テクスチャーが良好で、ゲルネットワークも凍結前のものに近かった。 $-20^{\circ}\text{C}$ 、100MPa および大気圧下で冷凍すると、凍結時体積膨張する氷Ⅰが生成し、圧力移動凍結より凍結時間が長かったため、氷結晶が大きく、そのため物性が悪化した。 $-20^{\circ}\text{C}$ 、500MPa、600MPa、686MPa では加圧中

に発熱し、氷 V、VI が生成したが、品質は改善できなかった。各種ゲルへの糖添加は、ゲルの物性及び組織からみた品質の向上に効果的であった。一方、イオタカラギーナンゲルでは、全ての冷凍処理後のゲルで氷結晶跡は見られず、解凍後の離漿も少なく、凍結前のゲルに近い品質を保っていた。

(3) 卵黄を  $-20^{\circ}\text{C}$ 、 $200\sim 400\text{MPa}$  で圧力移動凍結すると、圧力変性を起こしゲル化したため、冷凍による品質の劣化を軽減できなかった。しかし、 $-10^{\circ}\text{C}$ 、 $100\text{MPa}$  および  $-15^{\circ}\text{C}$ 、 $150\text{MPa}$  で圧力移動凍結したものは、凍結前の卵黄の物性に近く、冷凍卵黄の品質改善に効果があることを明らかにした。

以上、今回同氏が提出した論文の内容は博士の学位に値すると判断される。