

論文の内容の要旨

論文題目：凍結食品内に形成される氷結晶の新規計測法に基づく凍結保存条件の最適化に関する研究

氏名：河野 晋 治

食品を長期に保存する目的として、推奨されている凍結プロセスの操作法や凍結保存条件を適用しても、これらの連続した操作に伴う食品の物理化学的変性を完全に防止することは不可能である。特に、食品中に形成される氷結晶はその品質に顕著に関与することもあるため、凍結保存操作に伴う氷結晶性状の変動と食品品質の関係を定量的に明らかにすることは、食品凍結技術における核心的課題の一つとされている。

凍結食品内に形成された氷結晶を可視化するためには、材料の前処理、機器の選定、組織画像の処理方法など、対象材料に特化した多様な計測技術が必要とされてきた。しかし、これらの中には氷結晶の形態変化速度に対応不可能と考えられる長時間の前処理および観察、高精度で高価な測定機器、さらに熟練を要する画像処理技術などを必要とする計測法も含まれている。これらの難点を短時間に簡便・安価で汎用性などに優れている手法に改善し、実用的な利用にも適用可能な汎用性の高い計測技術へ変革することが所望されている。他方、氷結晶が食品の品質に及ぼす影響に関する研究では、先ず、食品材料を対象にして、その品質特性を機器計測データと官能評価スコアをデータベースとする評価基準法を設定しておく必要がある。次に、凍結プロセスにおいて形成される氷結晶の経時変化を短時間に把握し、凍結操作前後における評価結果の差異を比較し、氷結晶の形成と形態変化に起因する品質変化の特性を定量的に評価することが重要となる。

氷結晶形状が食品の品質に及ぼす影響の一つとして、外観色の変化がある。食品の外観色は消費者の購買意欲に直接影響するため、市場取引において外観色が評価基準とされている食品がある。また、氷結晶形状が食品の食感や美味しさに及ぼす影響について、経験的な知見はあるものの、氷結晶サイズと官能評価スコアの関係が科学的エビデンスとして報告している事例は数少ない現状にある。

このような現状から、高品質な凍結食品を創出するためには、氷結晶性状と品質の関係を明らかにすること、また、氷結晶性状という観点から凍

結と保存のプロセスを把握することが必要となる。さらに氷結晶性状の変化をモデル化し、数値シミュレーションにて最適な凍結保存操作条件を探索することは、凍結食品の温度管理を設計・運用する上で重要と考えられる。

本研究では、1) 食品材料内に形成される氷結晶のサイズと形状を精度良く短時間に測定出来るよう改善した技術を開発し、2) 次いで、この氷結晶計測法を適用し、凍結サーモンおよび冷凍米飯の氷結晶の形態計測法を基盤とするデータ解析法・品質評価法を確立する、3) 最終的には、効率的かつ効果的な実用操作を開発する視点から、ニューラルネットワーク(ANN)を利用した数値シミュレーションによるモデリング手法や操作条件をデザインスペースの考え方を導入して最適な凍結保存操作条件を絞り込む方法を確立することにある。

本論文では、まず、従来法の凍結置換法における標本作製に時間を要するという欠点を補うため、医学病理学分野において利用されている低温粘着フィルムを応用することにより、迅速かつ簡易な氷結晶計測標本作製法を提唱し、この方法により試料作製時間が20~30分に短縮した。具体的には、低温粘着フィルムにより標本作製の手順を入れ替えることが可能となり、組織固定・置換液浸漬時間が大幅に短縮され、結果的に凍結置換法の欠点を補うことになった。さらに、提唱した計測法を評価するため、本手法と凍結置換法により得られた氷結晶性状に関するデータを比較したところ、顕著な相違は観察されず、ほぼ同等の氷結晶計測用標本作製可能であることを確認した。

凍結サーモンの市場取引などにおいてはフィレの外観色が伝統的に評価基準とされ、濃い赤色肉色を保有するサーモンは高い市場評価が得られる。他方、急速凍結した高品質フィレは一時的な表面色彩消失現象、すなわち白色化が観察され、これらの相反する色彩観察結果は、凍結速度に起因する氷結晶サイズに影響されていると推察されていた。このため、氷結晶サイズと外観色の関係を精度よく計測して客観的な品質評価法を実現する技術の開発が望まれていた。この要望に対して、外観色を定量化できる**Computer Vision System**を用い、凍結速度に依存する氷結晶サイズが食品の外観色に及ぼす影響を定量的に明らかにした。具体的には、フィレの凍結速度と外観色の関係を求めたところ、表層面の凍結速度に依存して外観色の**L***値が増加することが明らかとなった。また、急速凍結したフィレの表層近傍においては、微細な氷結晶が形成されるが、そのサイズは深さ方向に伴って大きくなることが観察された。色彩変化については、表面から

深さ方向 0.3 mm までの領域において、 L^* 値が極端に低下し、反対に a^* 、 b^* 値も同じ領域において大きく増加していたが、これより深い領域ではほとんど変化しなかった。次に、顕微鏡画像において単位面積当たりに氷結晶が占める割合を氷結晶面積率と定義し、深さ 0.3mm までのこの値と表面色の関係を求めた結果、氷結晶サイズが小さくなり、また、その面積率が小さくなるにつれて、 L^* 値が増加し、同時に a^* 、 b^* 値はそれぞれ減少することが明らかになったことより、急速凍結時にフィレ表面が白く変化する現象は氷結晶の微細構造とその分布に起因することが分かった。これらの結果は、氷結晶形状は食品の外観品質、すなわち人の視覚にも影響を及ぼすことを明らかにしただけでなく、目的とする外観品質を得るための凍結条件を探索することや市場取引における品質および価格評価法の改善に貢献する可能性について示した。

続いて、食品中の氷結晶が食品の品質に及ぼす影響について詳細に調べるために、主食である炊飯米を典型的な研究対象として、異なる凍結操作条件により形成される氷結晶が官能評価に及ぼす影響を総合的に評価した。具体的には、まず、さまざまな条件にて凍結させた米飯中に形成される氷結晶サイズの計測、解凍後の粘弾性計測および官能評価を行なった。冷凍米飯の劣化特性を明らかにするため、粘弾性計測データおよび官能評価スコアに基づき、それぞれ主成分分析を行なった。この結果、室温解凍サンプルの保存温度が高くなると、硬さが増加し、また保存期間に依存して付着感・粘着感が低下することが明らかとなった。他方、加熱解凍サンプルの付着感・粘着感の低下は顕著に見られなかった。次に、ANN を用いて凍結保存操作条件と美味しさスコアの関係をモデル化した結果、例えば、美味しさスコア 4.0 点以上を 40 日間以上維持するためには、室温解凍では -25°C 以下、加熱解凍では -15°C 以下の保存温度が必要となるという予測が可能となり、美味しさスコアを維持するための凍結保存条件を解凍方法に応じて探索することができた。なお、官能評価には 7 点尺度法を採用したため、スコアの中央値は 4.0 となり、本論文では、この数値を美味しさ評価の事例とした。また、氷結晶サイズと官能評価から得られた食感および美味しさスコアとの関係より、両者の間には高い負の相関関係を示し、さらに、解凍方法によって官能評価スコアに与える影響が異なることを明らかにした。

次に、効率的かつ効果的な実用操作を開発する視点から、最適な凍結プロセスや保存条件を探索する手法を確立するため、氷結晶サイズおよびフラクタル次元に基づいたモデルを構築した。具体的には、凍結・保存条件

の変化に起因して冷凍米飯中に形成される氷結晶サイズを計測し，その結果に基づいた ANN モデルを構築した．氷結晶サイズと官能評価スコアの関係から導き出した値を，この ANN モデルと組み合わせることによって，目的とする品質を維持することができる凍結温度と保存温度の領域を描くことができる．この領域をデザインスペースと呼び，目的とする品質を維持する操作条件の組み合わせを示している．また，この領域は保存日数が長くなるにつれて狭くなること，すなわち長期保存においては品質維持のための操作条件の範囲が狭くなることが示された．

また，凍結・保存条件に起因して変化する氷結晶について，フラクタル次元の解析を用いて形状変化を定量化した結果，冷凍米飯中の氷結晶粒の輪郭は自己相似性を有する形状であることが明らかとなった．フラクタル次元の計測結果に基づいて，再結晶化の進行予測モデルを構築した．このモデルより，各凍結温度に対してフラクタル次元を維持することができる温度範囲，すなわち氷結晶変動を抑制することができる上限保存温度範囲を予測することができた．例えば凍結温度 -20°C の冷凍米飯内の氷結晶を 90 日間維持するためには，上限保存温度としておよそ -27°C が必要となることが分かった．このように，構築したモデルによって，氷結晶の再結晶化を抑制する上限温度条件を予測することが可能となった．

以上より，食品内に形成される氷結晶形状を精度良く短時間に測定出来るよう改善した手法を提唱し，また，さまざまな凍結保存条件における凍結サーモンフィレおよび冷凍米飯の氷結晶の形態計測法を基盤とするデータ解析法・品質評価法を確立し，氷結晶が食品品質に及ぼす影響について明らかにした．さらに，効率的かつ効果的な実用操作条件を探索するために，氷結晶性状に基づいた ANN モデルによる数値シミュレーションを用いる方法を提唱した．

本研究の成果は，凍結食品における設計・運用に反映され，効率的かつ効果的な食品製造プロセス実現のための条件探索手法として有用であるだけでなく，今後さまざまな食品の凍結・保存・解凍における詳細な品質劣化のメカニズムの解明，さらには食品毎に適したより詳細な操作条件のデータベース化に寄与するものと考えられる．