

急速凍結並びに製品の温度管理に関する講習会

「食品冷凍に関する講義」
～よい冷凍食品を製造するための
ポイントと原理～

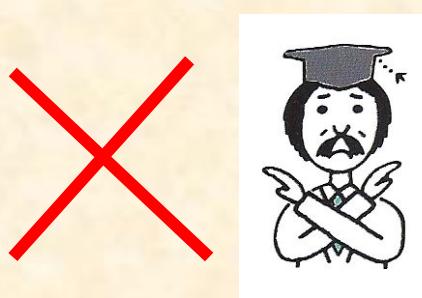
東京海洋大学 食品冷凍学
鈴木 徹

某航空会社 機内食 パスタ



- 冷凍した食品は美味しいしない
- 危険

水っぽい、生臭い、パサパサなど。。。



冷凍学の法則を理解することで、
食品はおいしく冷凍保存できる

本日の講演内容

[1 冷凍保存の基本原理]

低温とは、メリット、デメリット、安全性

[2 凍結法]

細胞内外凍結、細胞膜のダメージ 脂質の結晶化

[3 保管法]

氷結晶の再構成・成長、霜の発生、乾燥、色調の変化

[4 解凍法]

解凍速度、解凍温度(時間と解凍温度履歴)、タンパク質変性、ドリップ

食品の低温保存の基本原理

温度は分子運動の激しさ



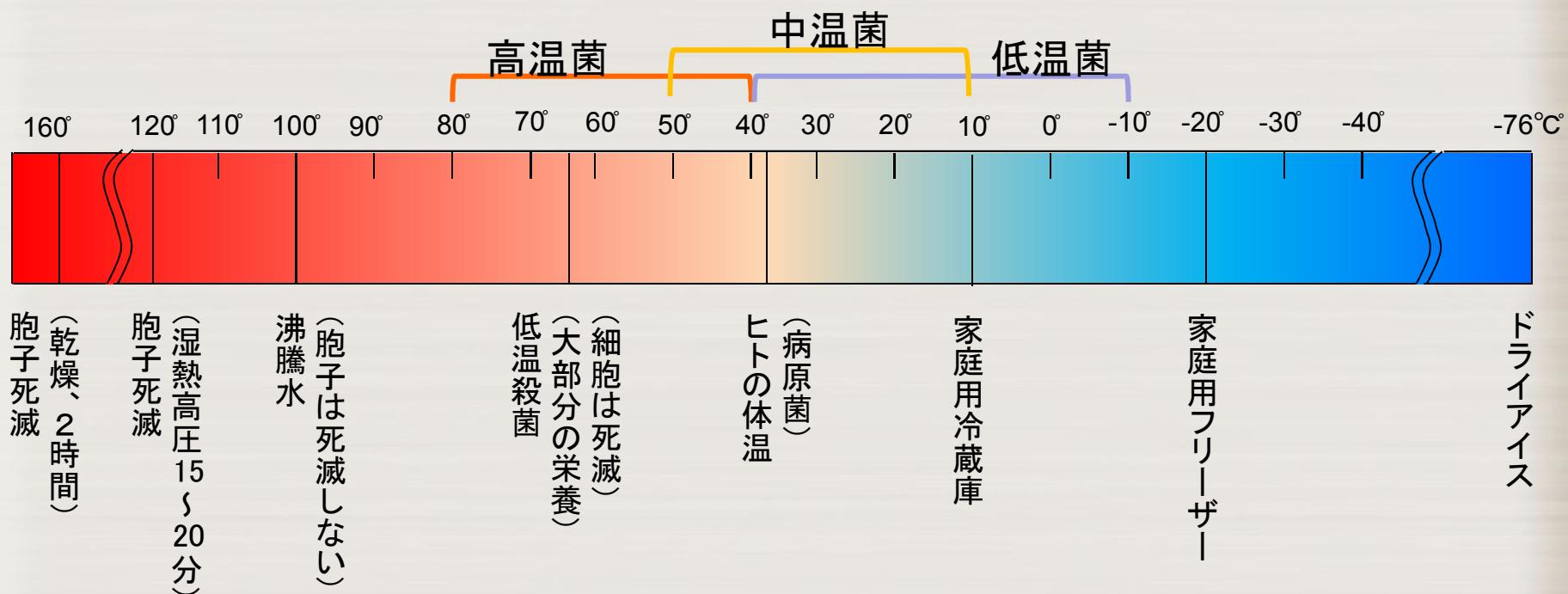
化学的、酵素的 反応の遅延、停止

微生物的劣化 *STOP!*

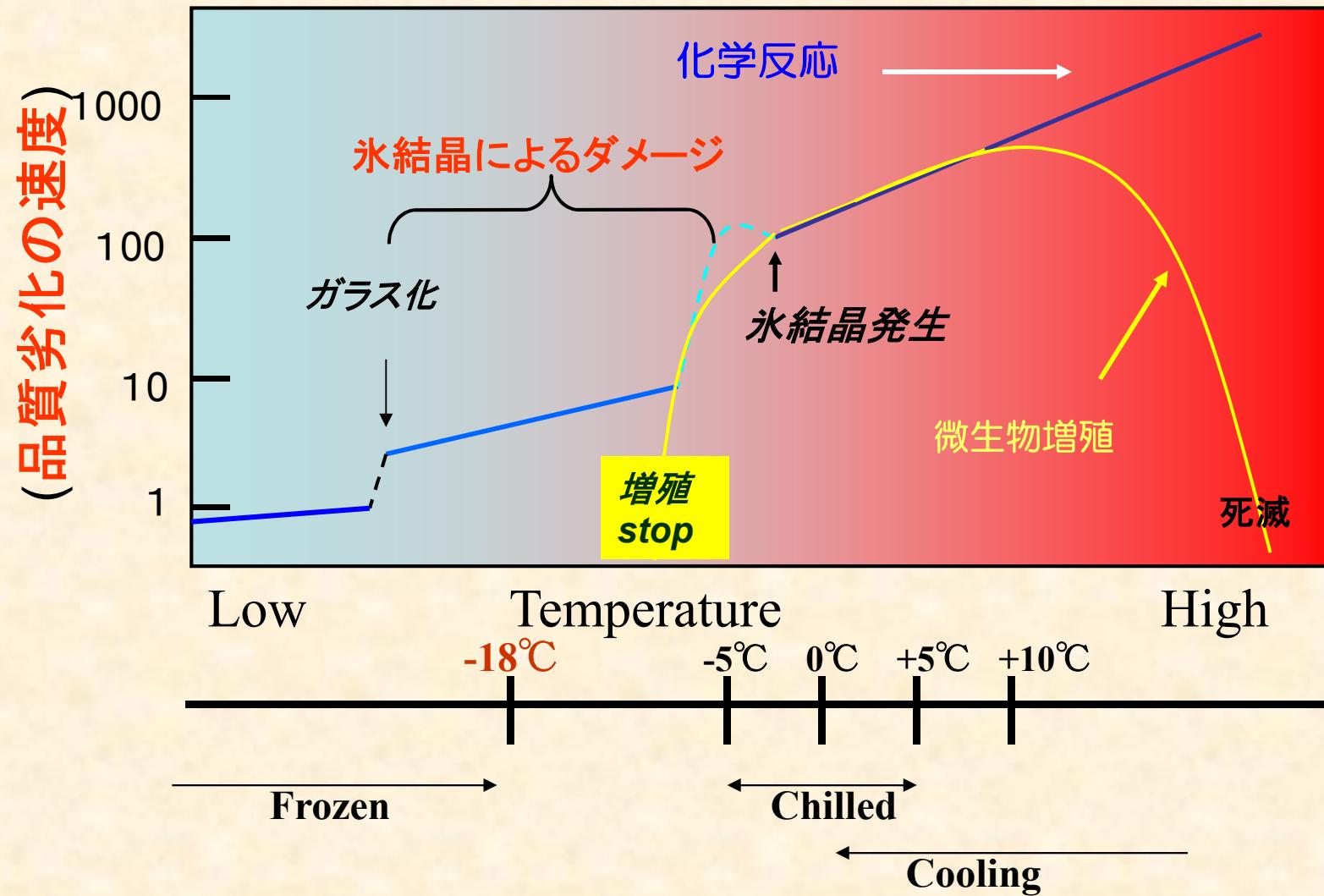
マンモスと同じ

微生物の生育と温度

最低温度	最適温度	最高温度	例
-10~ 5°C	10~20°C	20~40°C	水生菌、腐敗菌の一部
10~15°C	25~40°C	40~50°C	糸状菌、酵母、病原菌の大部分
40~45°C	55~75°C	60~80°C	温泉、堆肥などに生息



温度の範囲とその影響



食品の冷凍技術のメリット

他の食品保存方法(缶、ビン、乾燥、。。)の中でも

安全性；添加物不要

高品質；非加熱 で

飛躍的に**長期保存可能**

時空を超える技術

賞味無期限化・ロス削減、資源の有効利用 エコ？

迫る食料危機の救世主



冷凍技術の弱点

氷結晶生成に伴う諸々のダメージ

システムとしての認識の必要性

品質を支配する要素

1. 素材・冷凍用調理
2. 凍結
3. 貯蔵
4. 解凍・調理

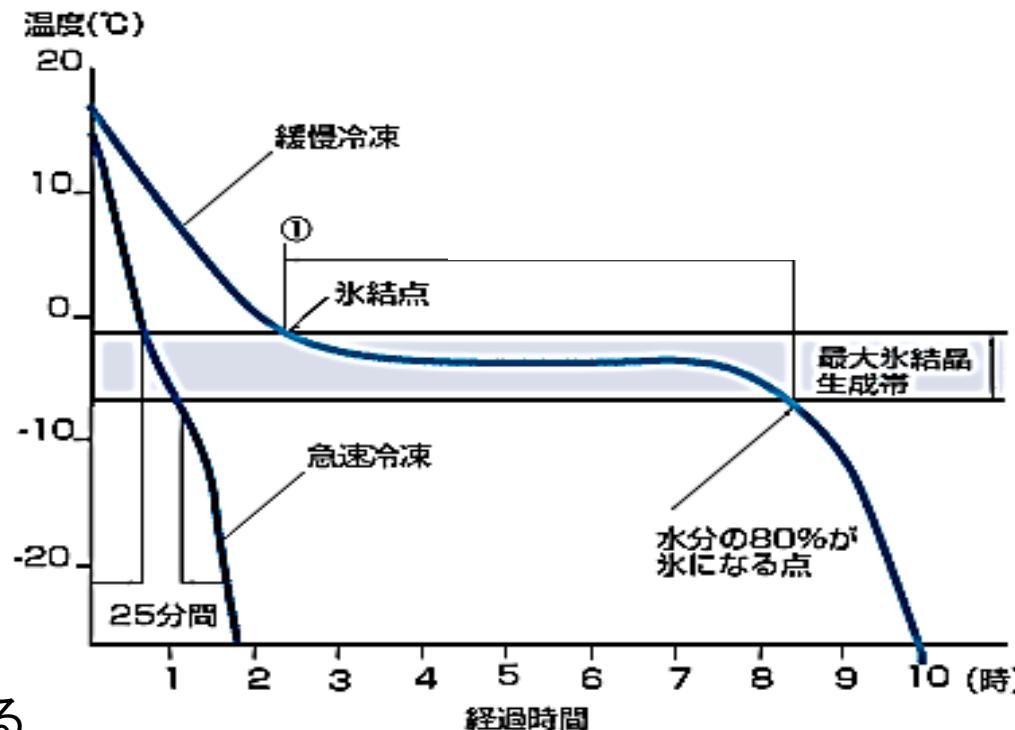
品質美味しさ = 素材・調理 × 凍結 × 貯蔵 × 解凍・調理

冷凍技術の目標：凍結前と同じ状態に復元すること

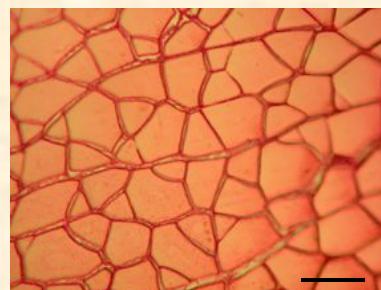
凍結曲線と動物性食品の凍結

凍結曲線

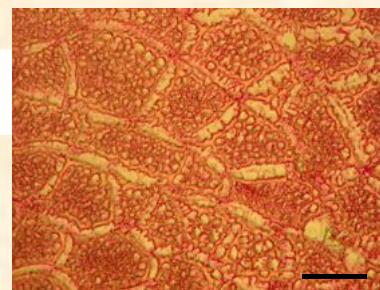
凍結



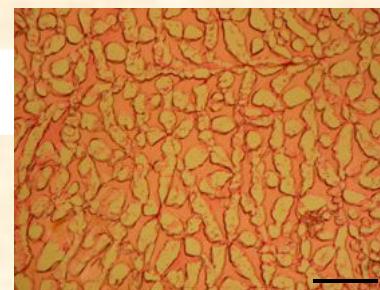
マグロ組織における
氷結晶粒の観察



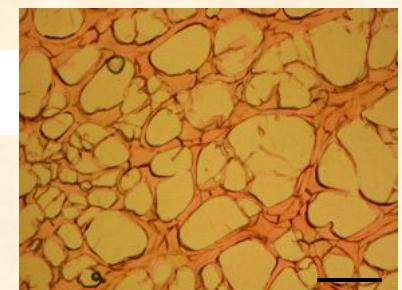
生マグロ組織



液体窒素
凍結マグロ組織

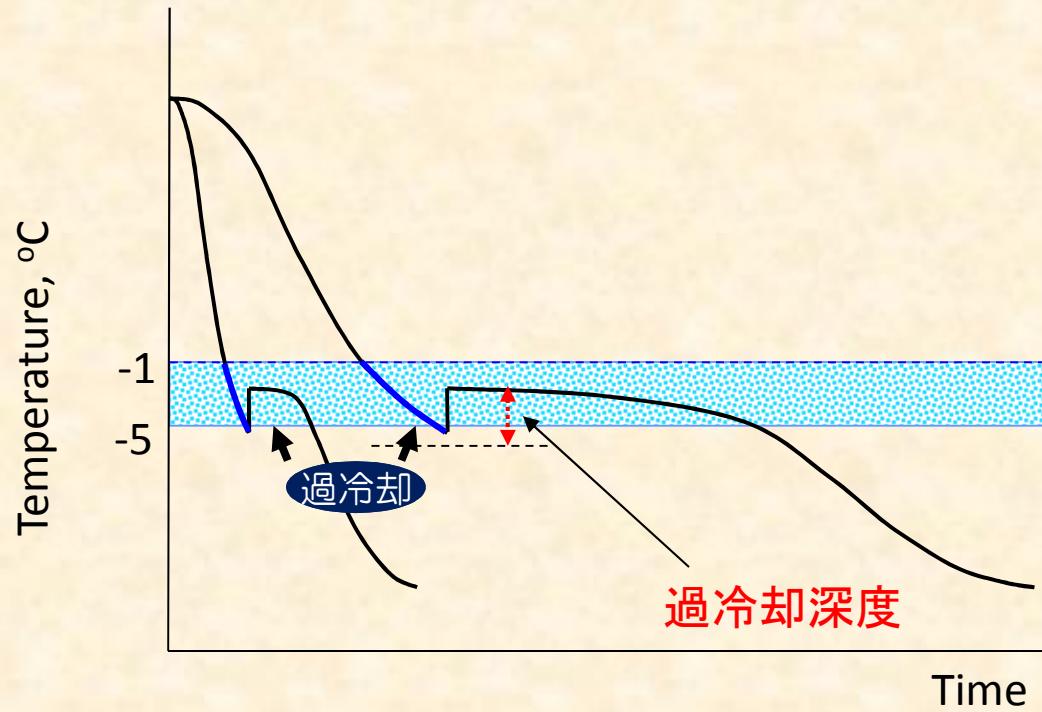


-40 °C
凍結マグロ組織

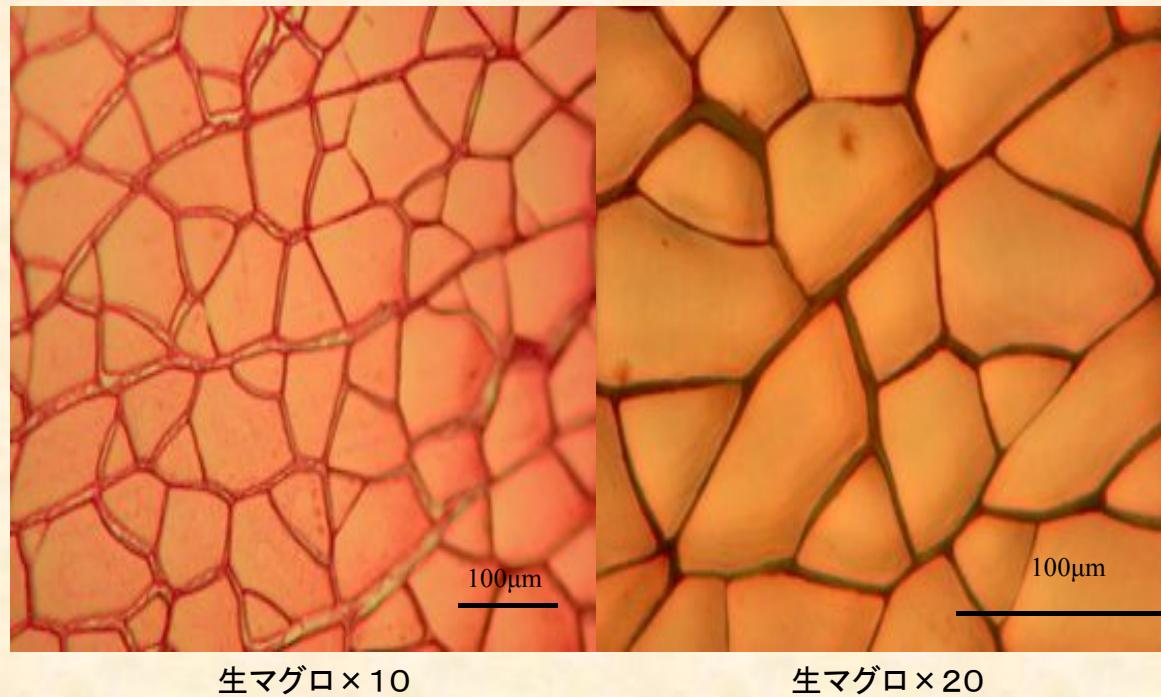


-18 °C
凍結マグロ組織¹⁰

氷結晶粒大
ダメージ大



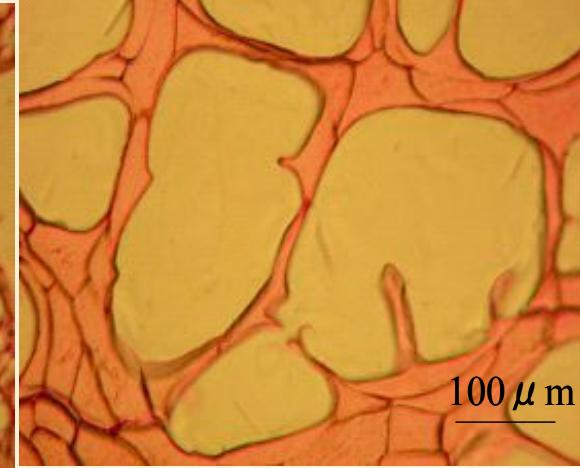
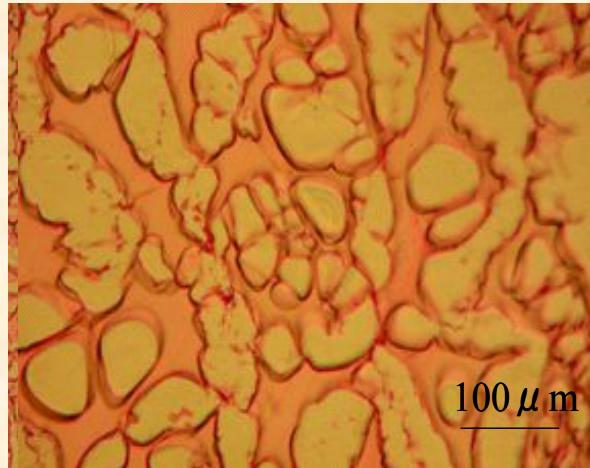
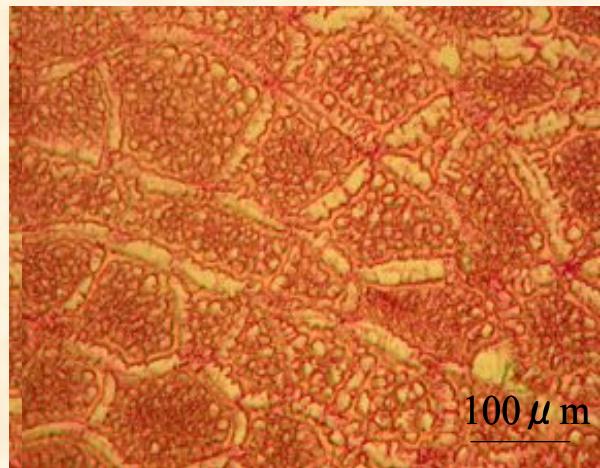
生マグロ赤身(凍結前)



Liquid N₂

-40degC

-18degC



>氷結晶生成に伴う品質ダメージが大きい

氷結晶を小さくすれば復元性がよくなる

—18°C凍結マグロ
凍結置換写真(上段)と解凍後写真(下段)

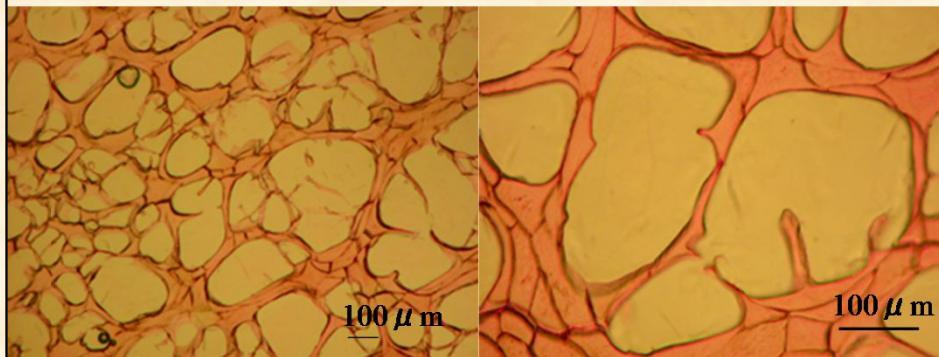


Fig. —18°C凍結マグロ 凍結置換写真(上段 左・拡大右)

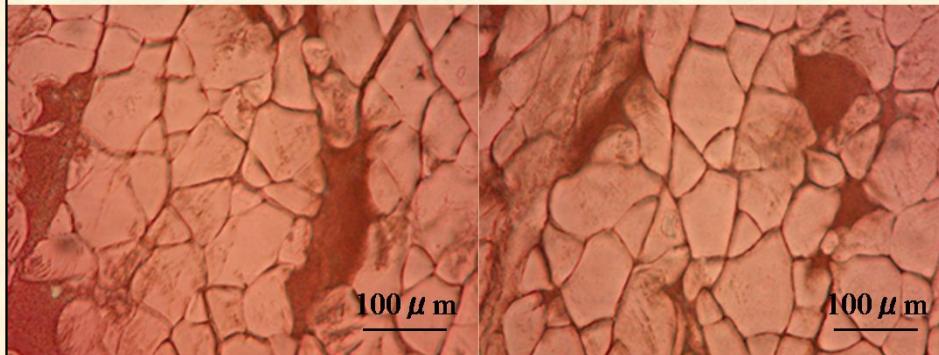


Fig. —18°C凍結マグロ 解凍後写真(下段 左・右)

—40°C凍結マグロ
凍結置換写真(上段)と解凍後の写真(下段)

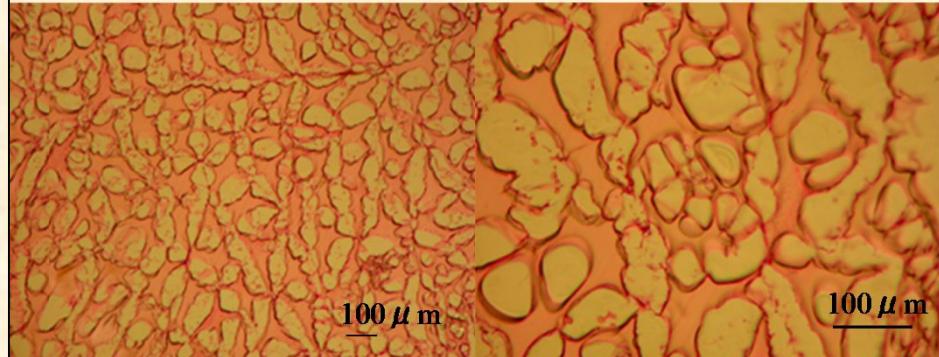


Fig. —40°C凍結マグロ 凍結置換写真(上段 左・拡大右)

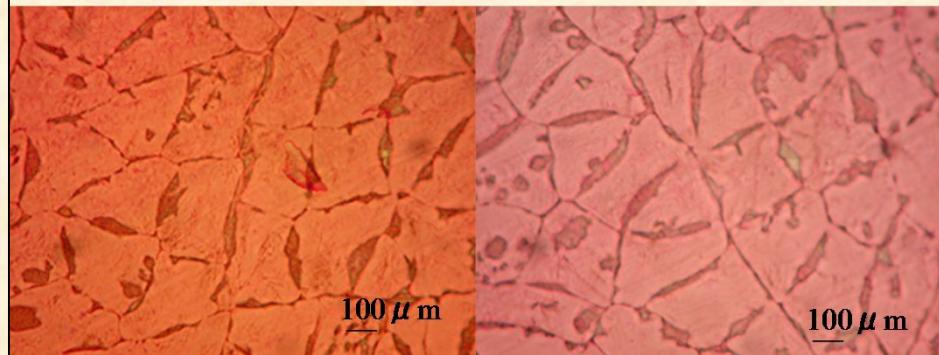


Fig. —40°C凍結マグロ 解凍後写真(下段 左・右)

−18°C凍結牛肉
凍結置換写真(上段)と解凍後写真(下段)

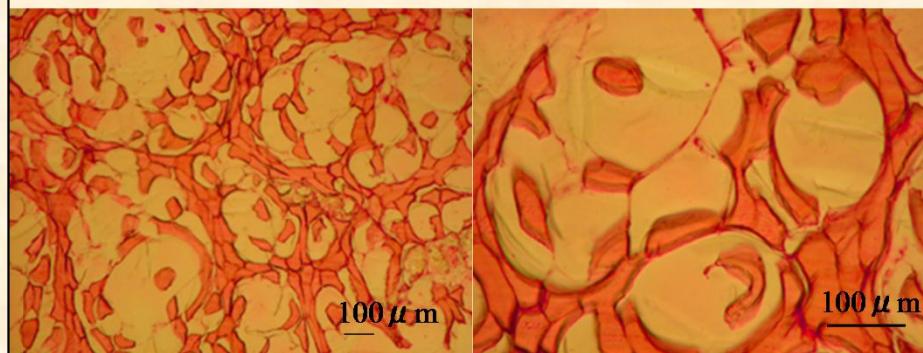


Fig. −18°C凍結牛肉 凍結置換写真(上段 左・拡大右)

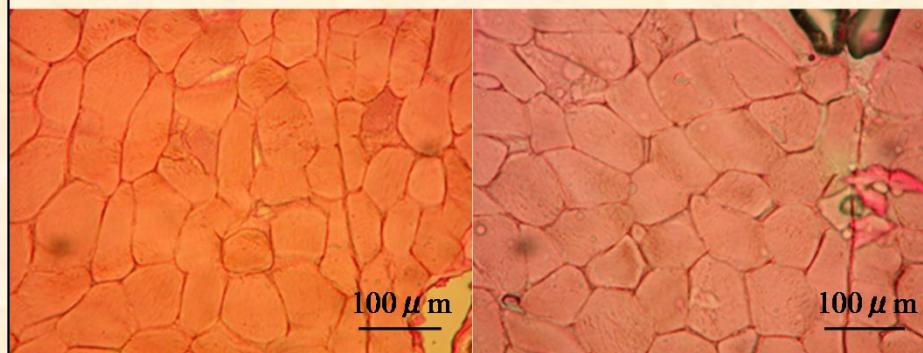


Fig. −18°C凍結牛肉 解凍後写真(下段 左・右)

−40°C凍結牛肉
凍結置換写真(上段)と解凍後写真(下段)

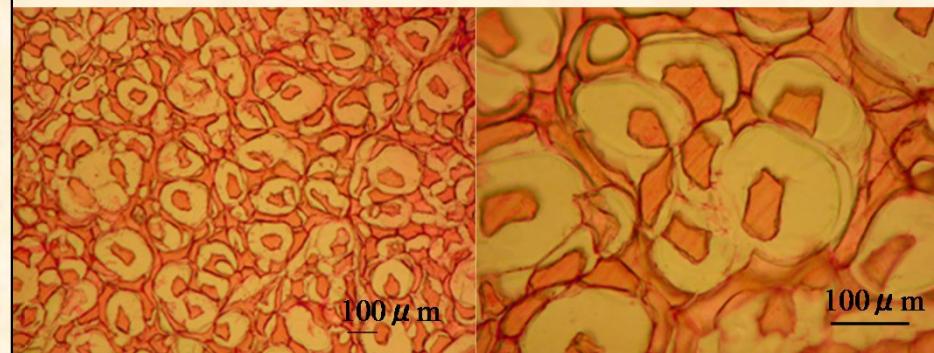


Fig. −40°C凍結牛肉 凍結置換写真(上段 左・拡大右)

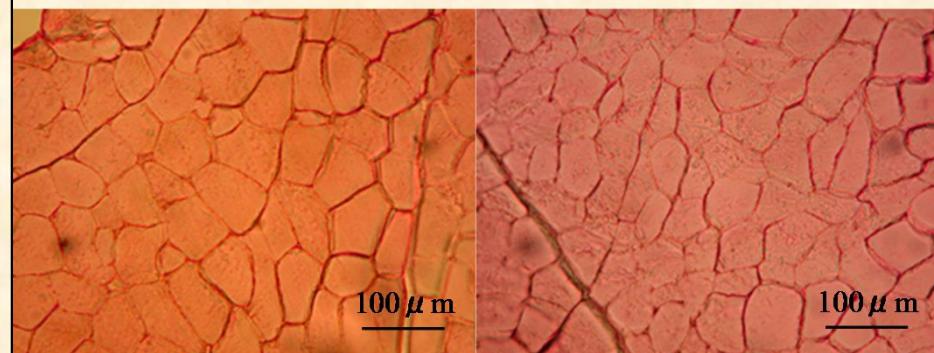


Fig. −40°C凍結牛肉 解凍後写真(下段 左・右)

急速凍結のためには

目的 “How to freeze quickly”

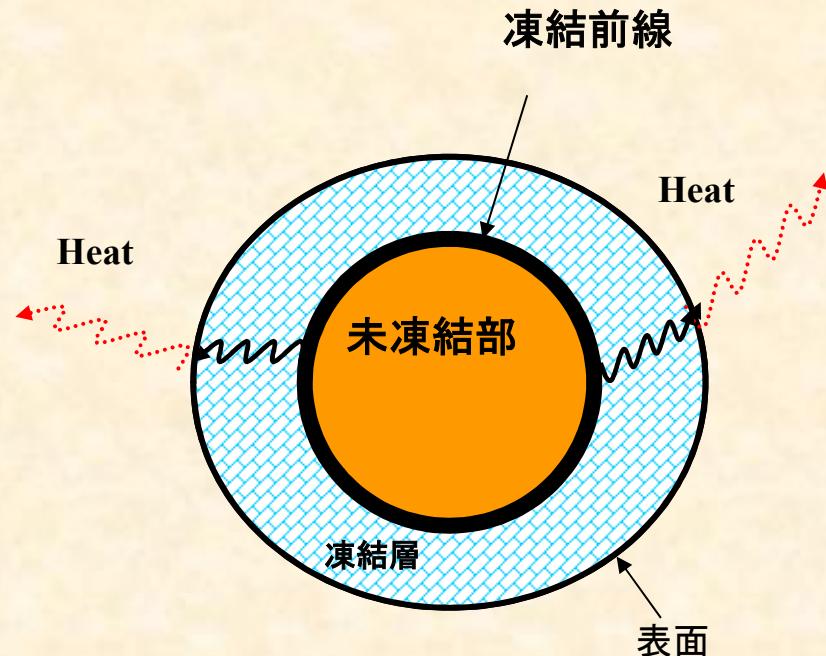
考えるべきこと

1. 食品表面での熱伝達

熱伝達率 と 温度差

2. 食品内部での熱の伝わり

熱伝導と 水氷の変化



急速凍結のための装置

“熱伝達様式による分類”

1. 空気 / 食品: エアブラスト フリーザー $h=12\sim23 \text{ [W/m}^2\text{K]}$
セミエアブラスト フリーザー $h=23\sim35 \text{ [W/m}^2\text{K]}$
2. 金属 / 食品: コンタクトフリーザー $h=30\sim100 \text{ [W/m}^2\text{K]}$
3. 液体 / 食品: ブラインフリーザー, 浸漬式, スプレイタイプ $h=400\sim500 \text{ [W/m}^2\text{K]}$
4. 他、液体窒素 固体炭酸 フリーザー

1. 空気 / food:

Air blast freezer

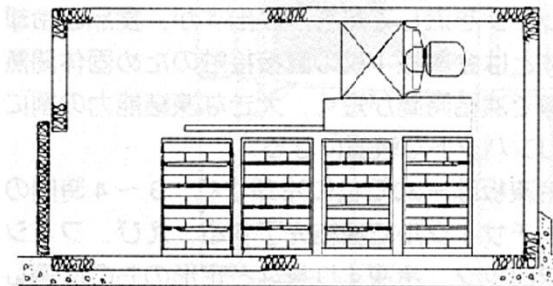


図11.26 小型バッチ式凍結庫（強制対流式）⁷⁾

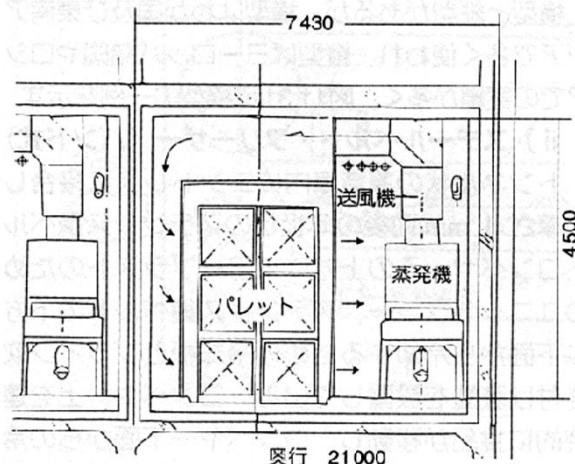


図11.27 大型バッチ式冷結庫（強制対流式）

Semi-air blast freezer

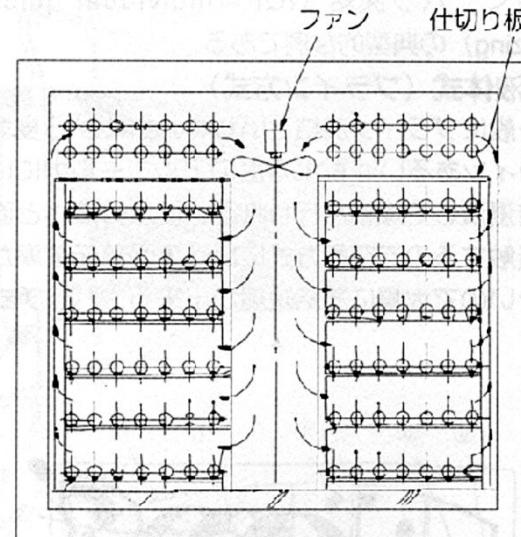


図11.28 陸上用バッチ式管棚式凍結庫の断面図⁸⁾

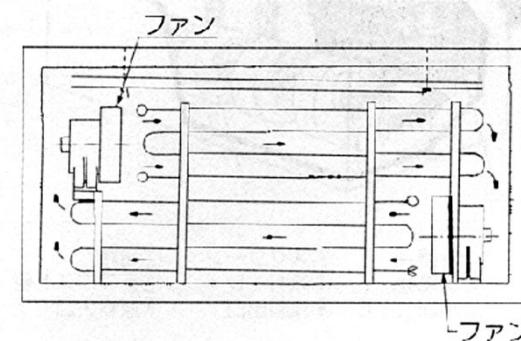


図11.29 漁船用バッチ式管棚式凍結庫⁸⁾

連続式 Air blast

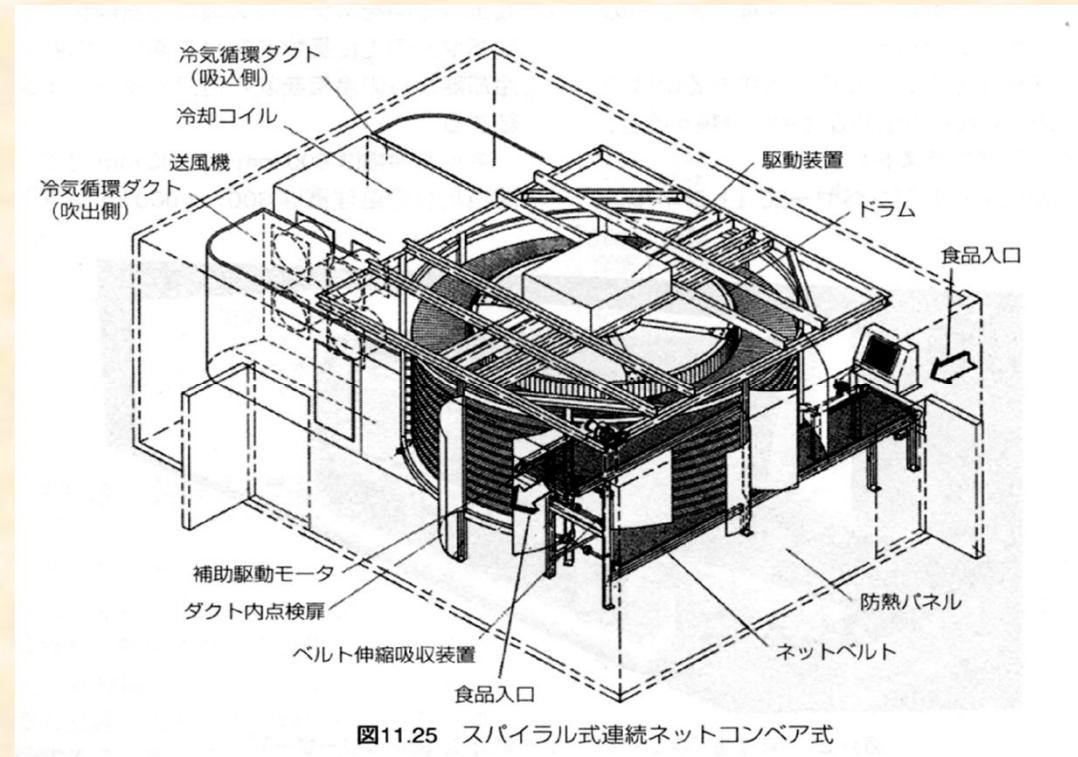


図11.25 スpiral式連続ネットコンベア式

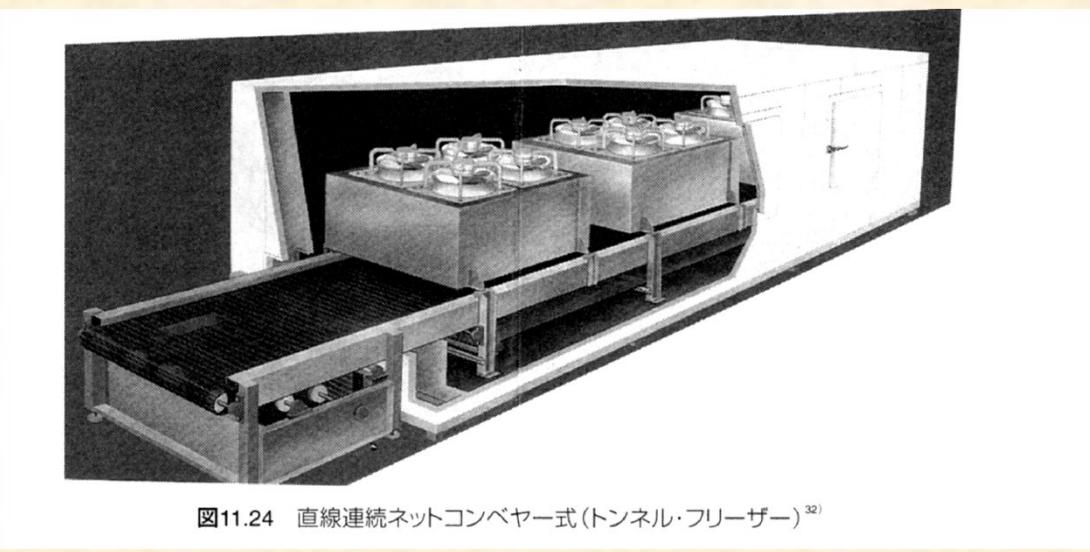
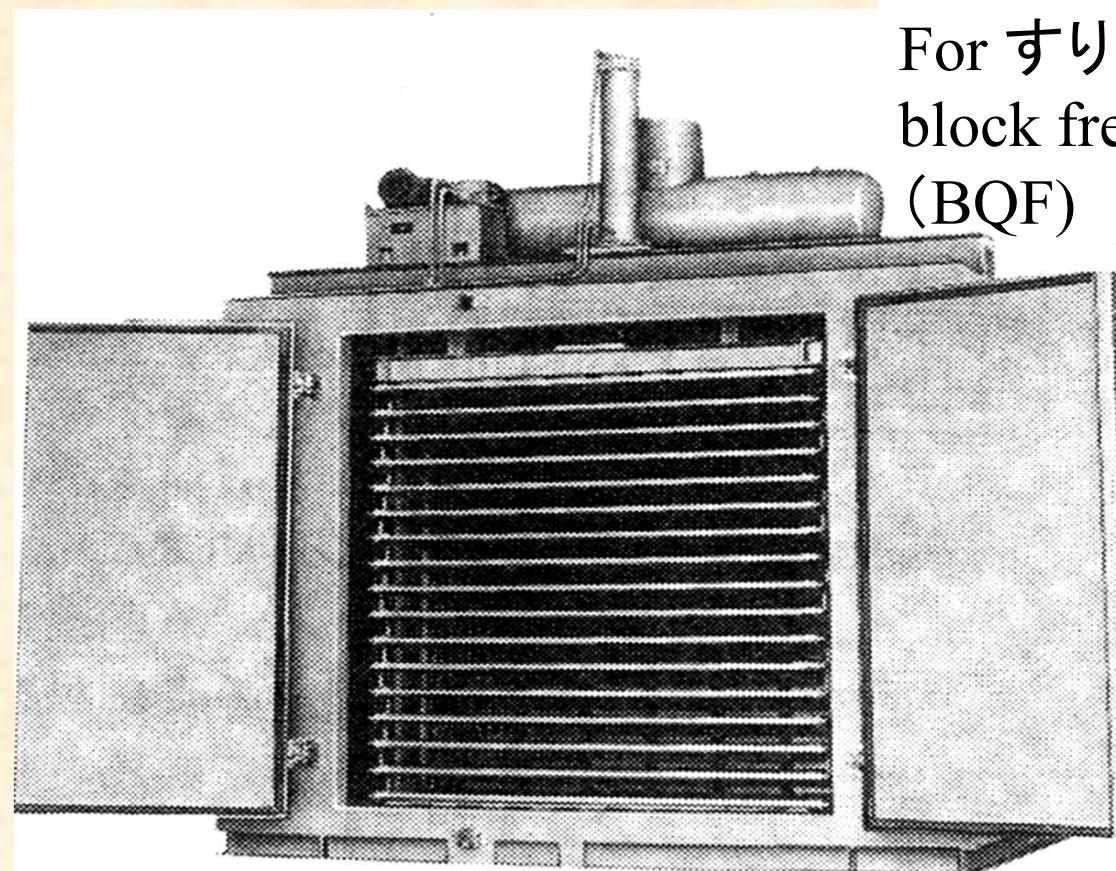


図11.24 直線連続ネットコンベヤー式(トンネル・フリーザー)³²⁾

2. 金属 / food: コンタクト freezer



For すり身, エビ
block freezing
(BQF)

図11.31 コンタクト・フリーザー¹⁰⁾

従来考えられてきた氷結晶によるダメージとは？

- * 十分科学的に説明できていない
- * 凍結過程における新たなダメージが発見されつつある

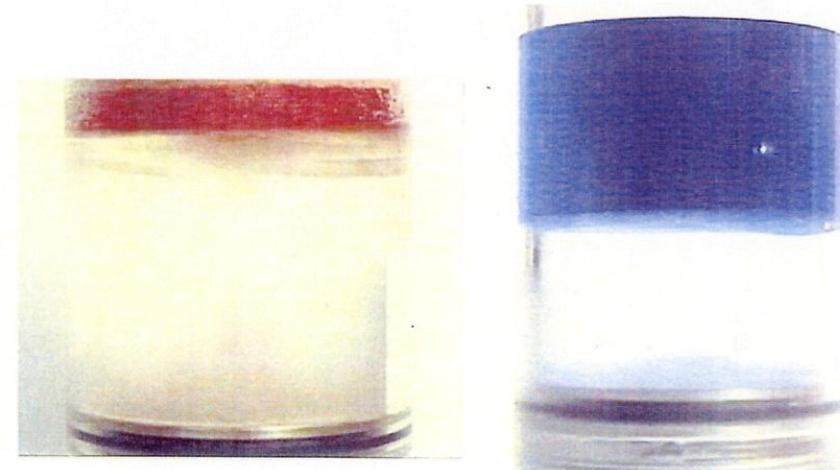
凍結過程におけるダメージの再検討

凍結濃縮

ブルーデキストランとトマト果汁



コーヒー



Tomato juice (1%)

Blue Dextran

concentration: ice crystal grows from the bottom
to concentrate solution on the top.

界面前進凍結濃縮法実験例：

ブルーデキストランとトマト果汁



Tomato juice(5%)



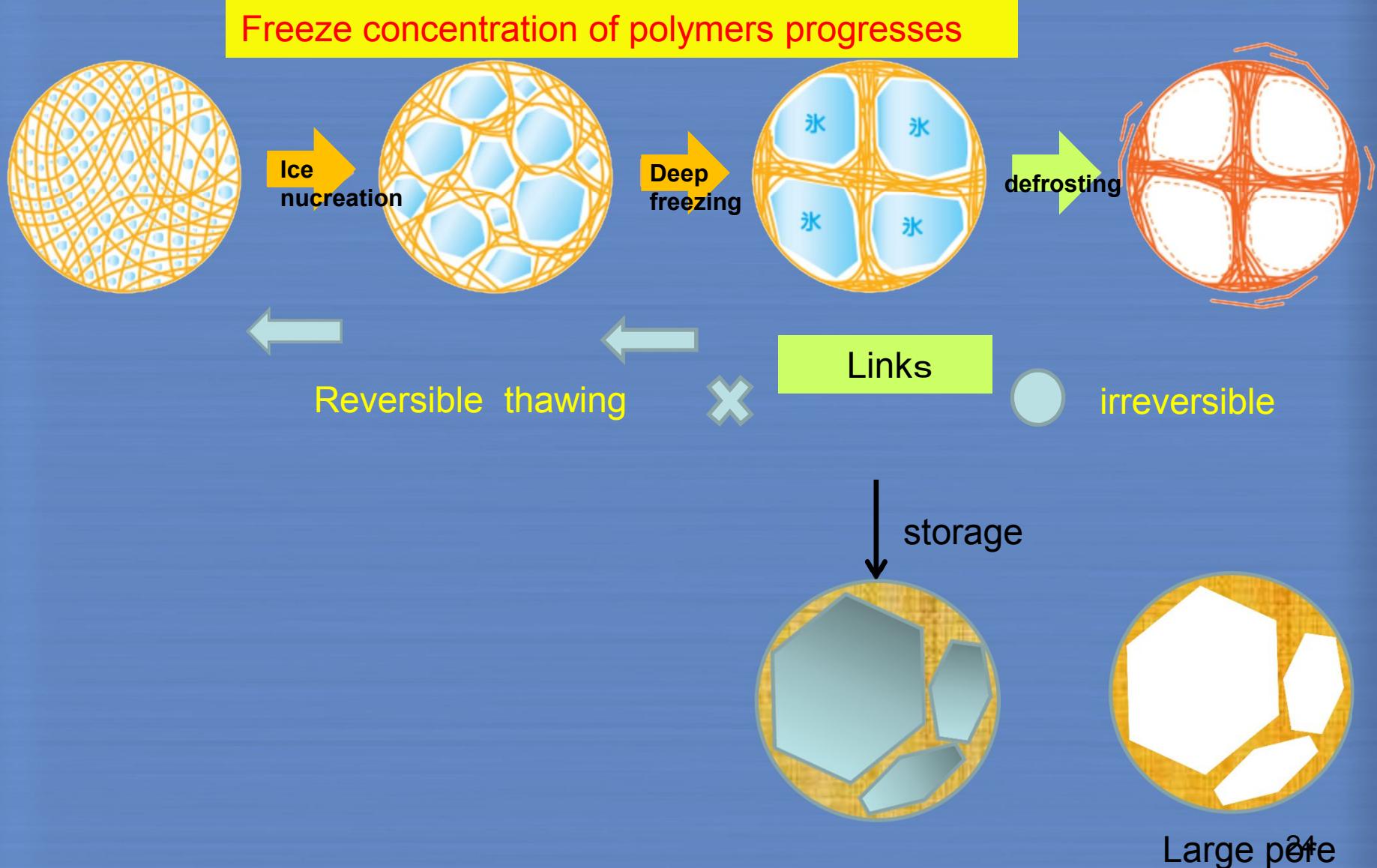
Tomato juice(1%)



Blue Dextran

Progressive freeze concentration;
ice crystal grows from the bottom to concentrate solution on the top. 23

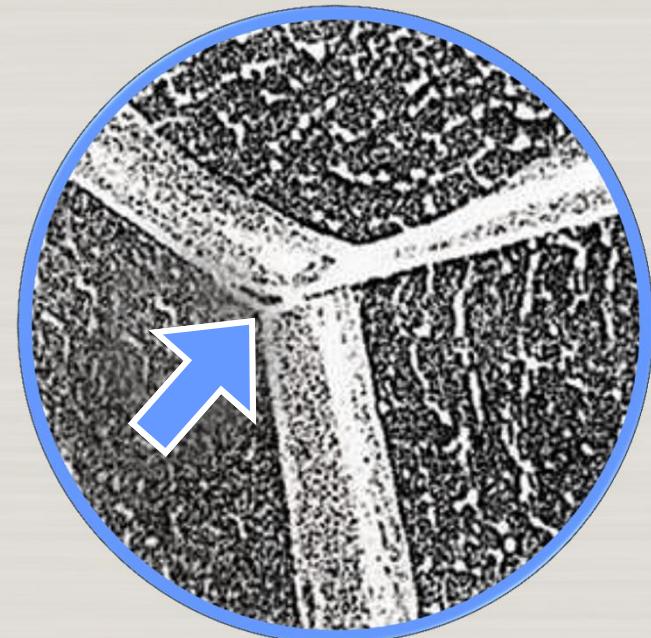
Damage due to freezing for gel structure



凍結ダメージ Cryo-SEM Photographs



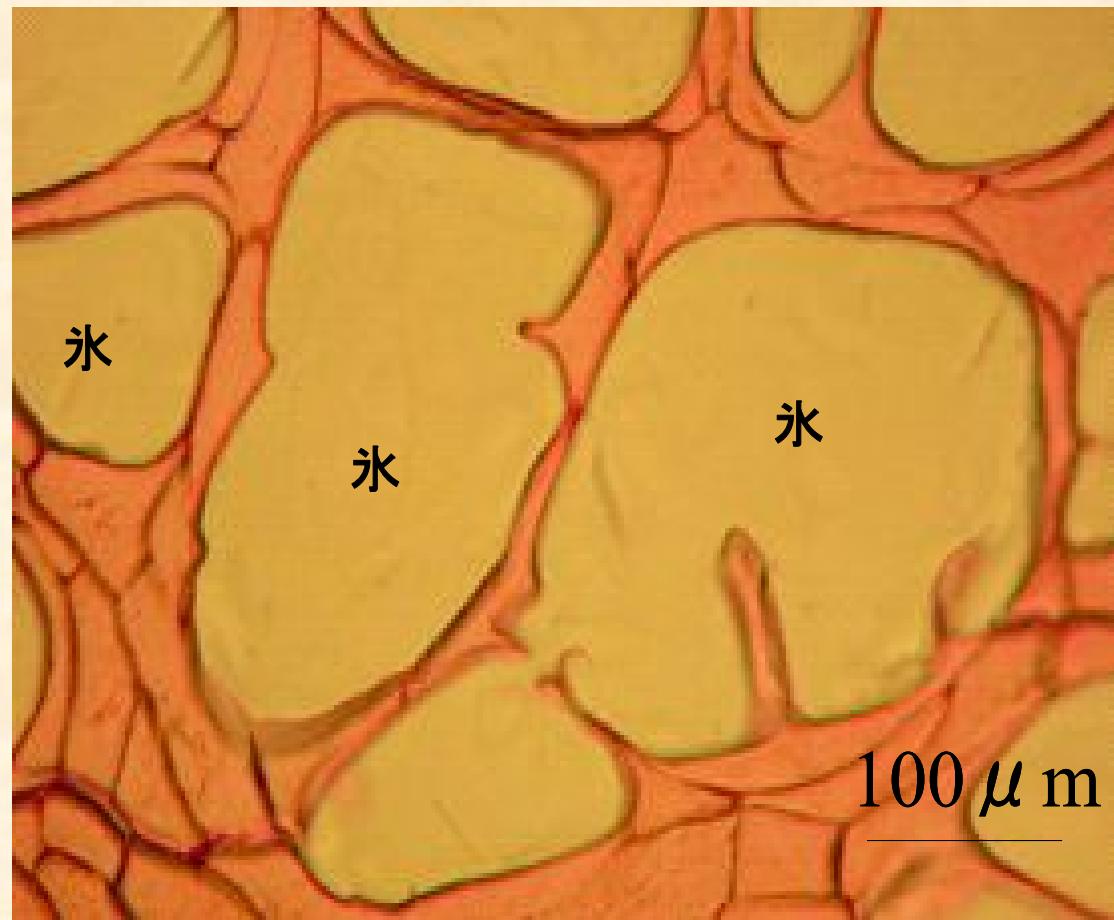
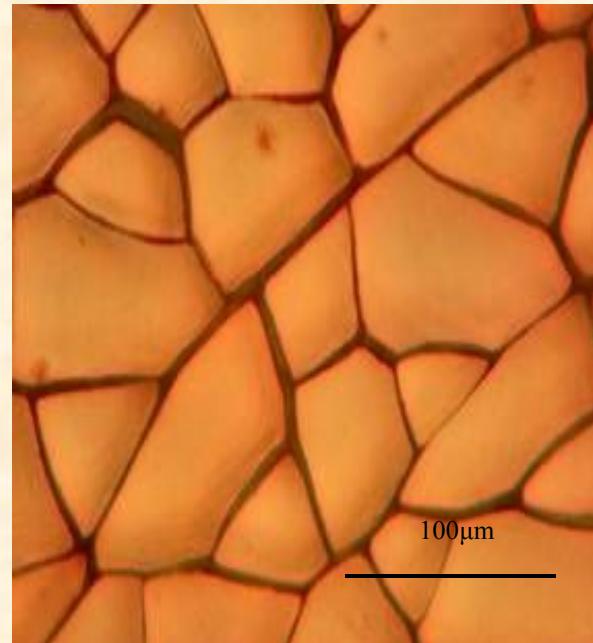
1% agarose gel



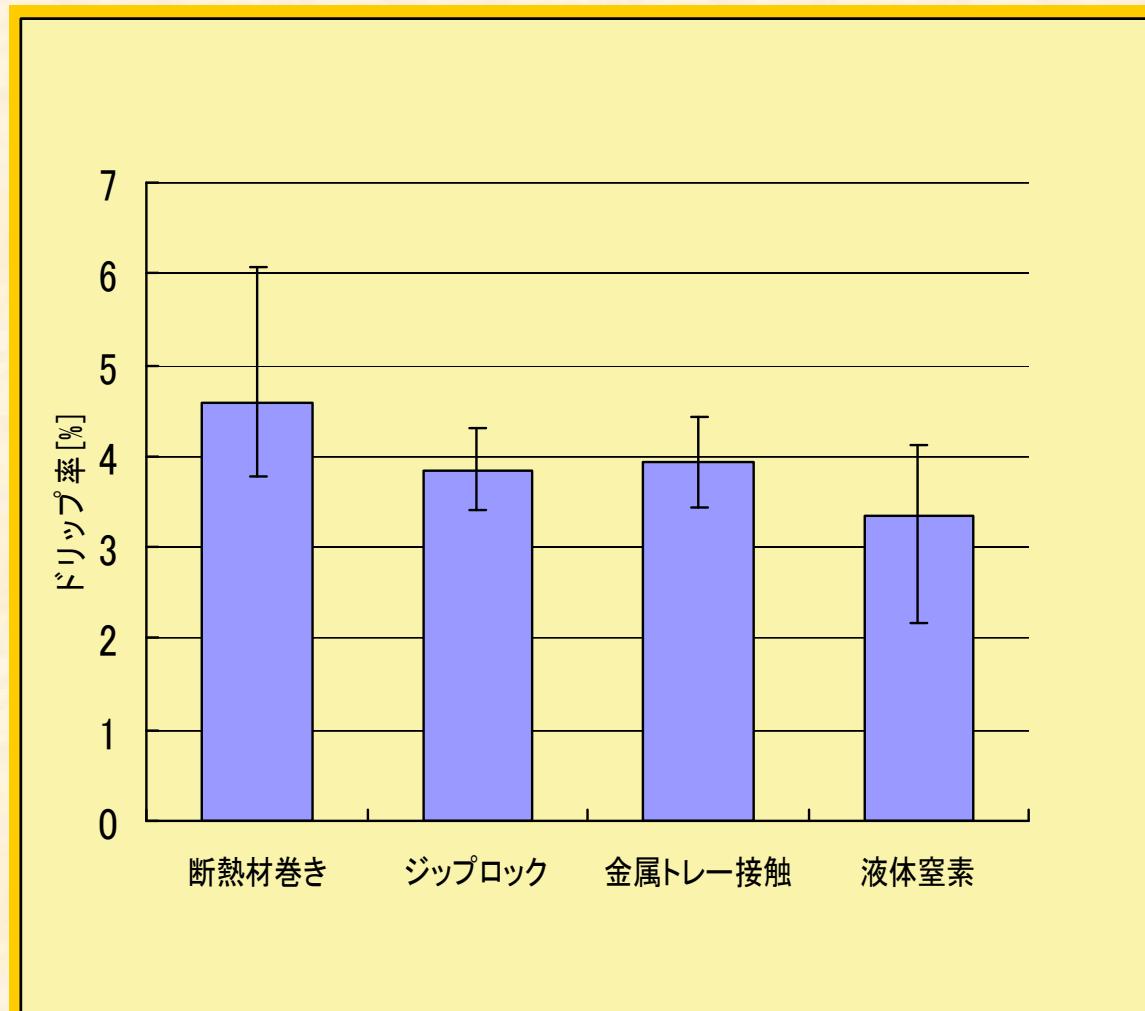
deltoid void

局所氷結晶発生、成長 フリーズジングランナウエイ

たまねぎ細胞組織内の氷結晶発生動画



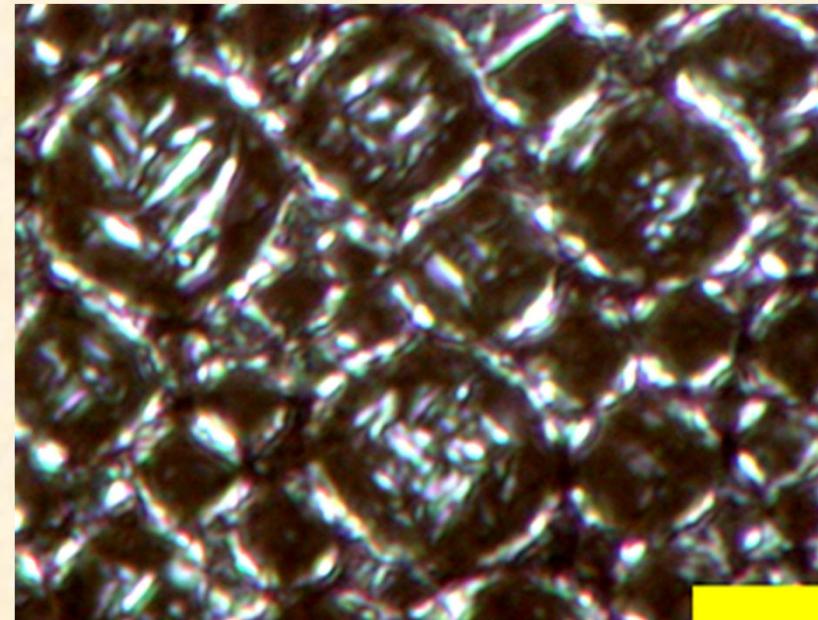
急速凍結なら必ず良いか 誤解→ 限界氷結晶サイズ



サンマ切り身の家庭用冷凍庫を用いた凍結法によるドリップ流出量の違い。参考に液体窒素急速凍結のデータも示す。断熱材巻きとは試料をエアーキャップシートで巻いたもの。

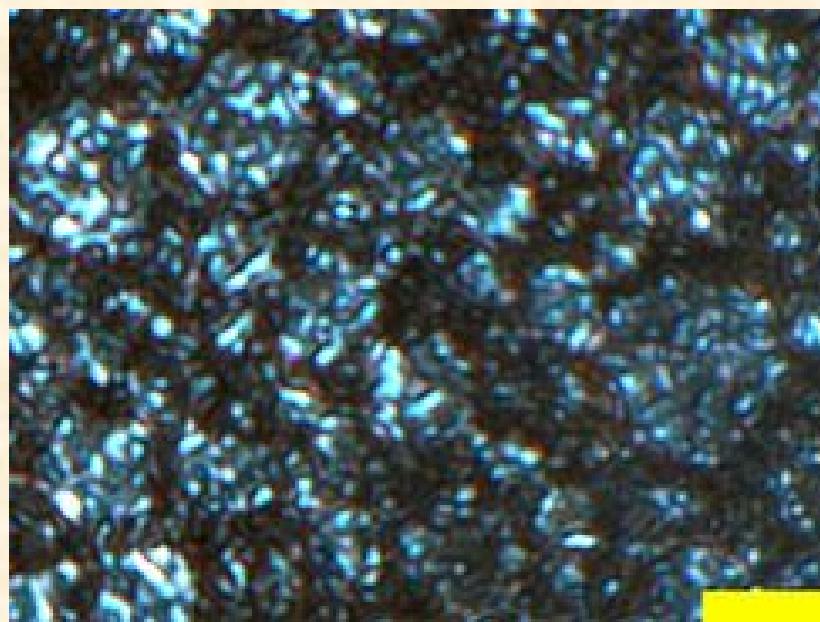
脂質の結晶化による
ダメージ

顕微鏡観察
マヨネーズ

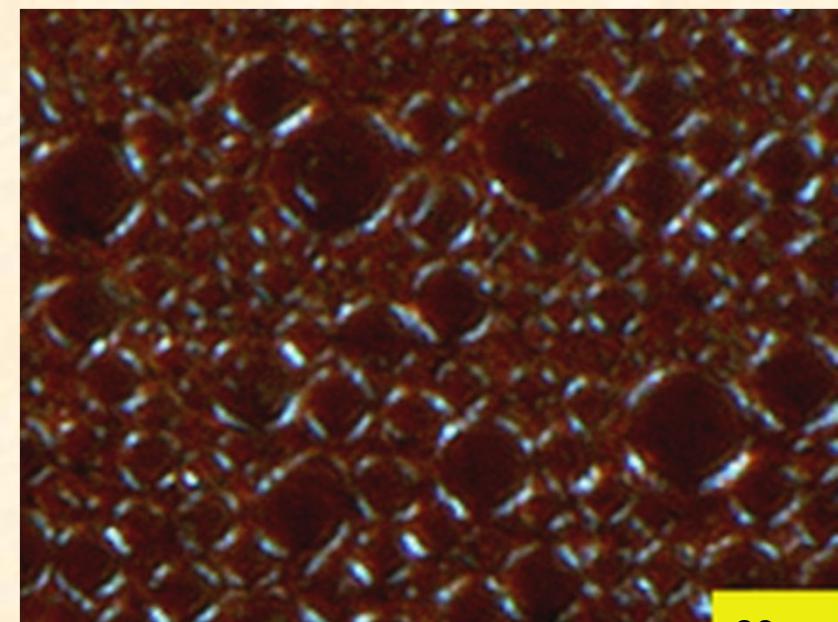


菜種大豆
ブレンド油

Scale bar : 10μm

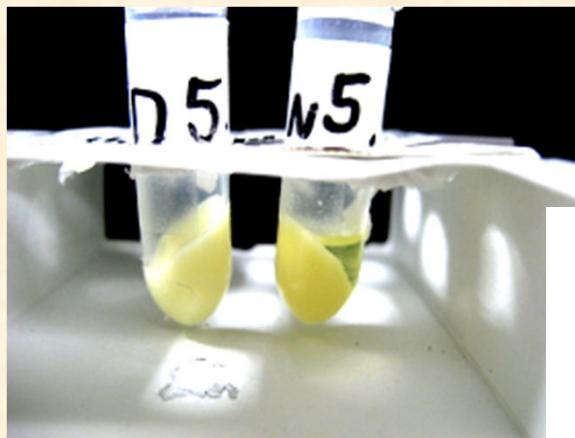


菜種油



大豆油

凍結貯蔵試験



自作マヨネーズは大豆油で！！

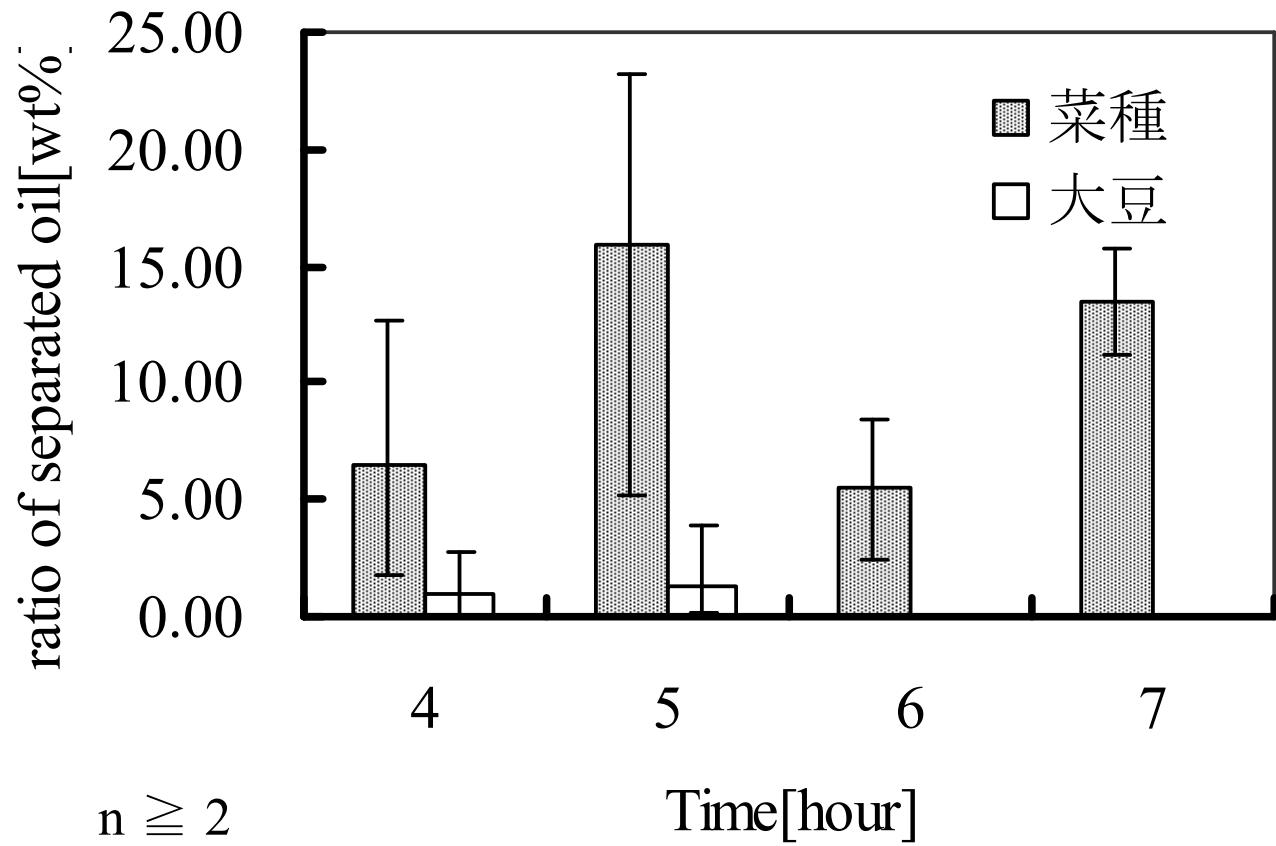
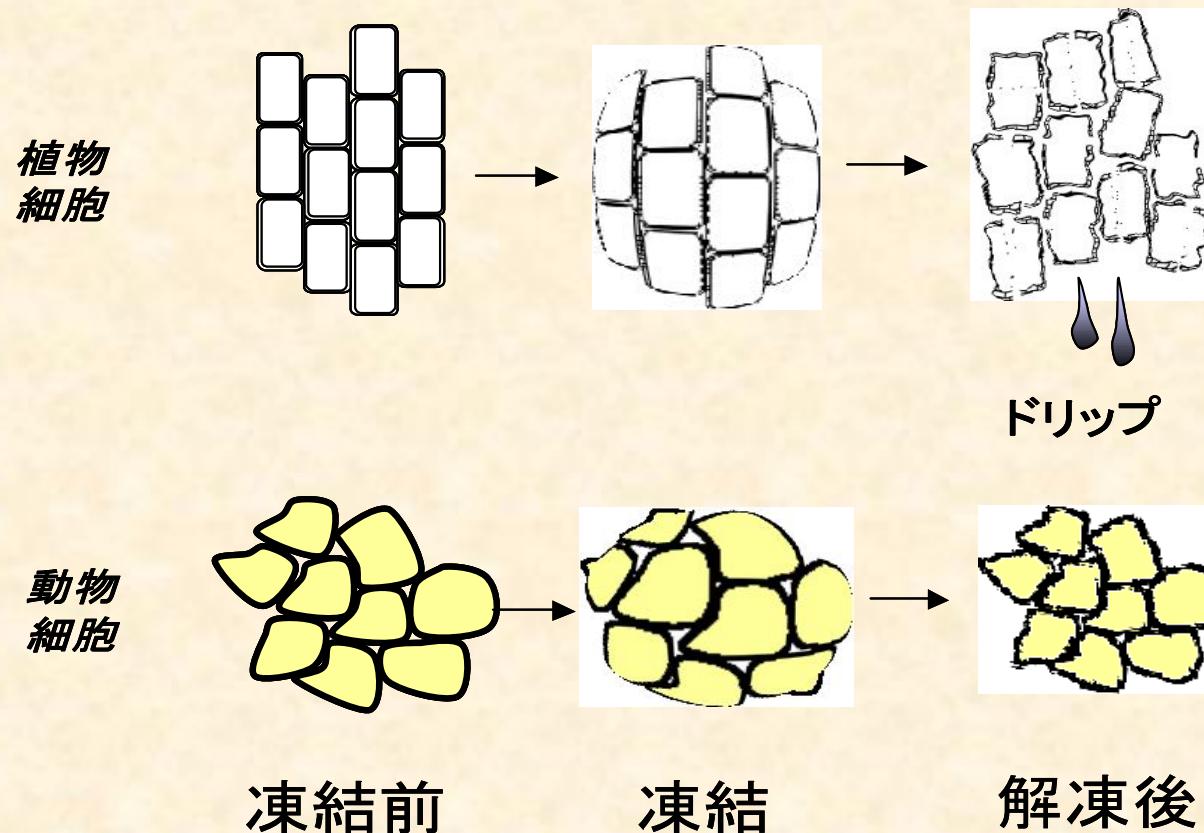


Fig.3 A comparison of freeze-thaw stability between emulsified canola oil and soybean²⁹ oil.

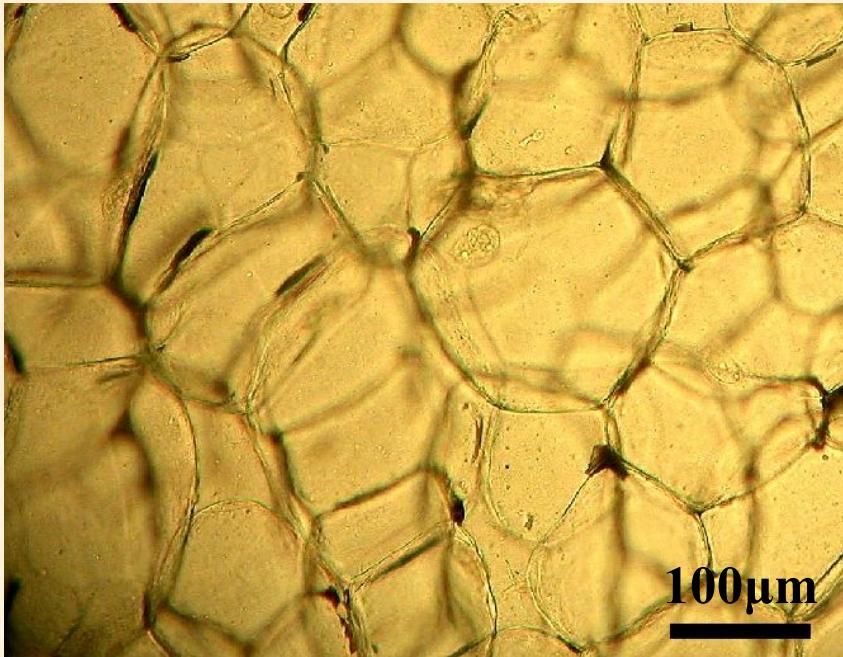
動物筋肉細胞組織と植物組織の凍結によるダメージの相違

ダメージメカニズムの古い解釈

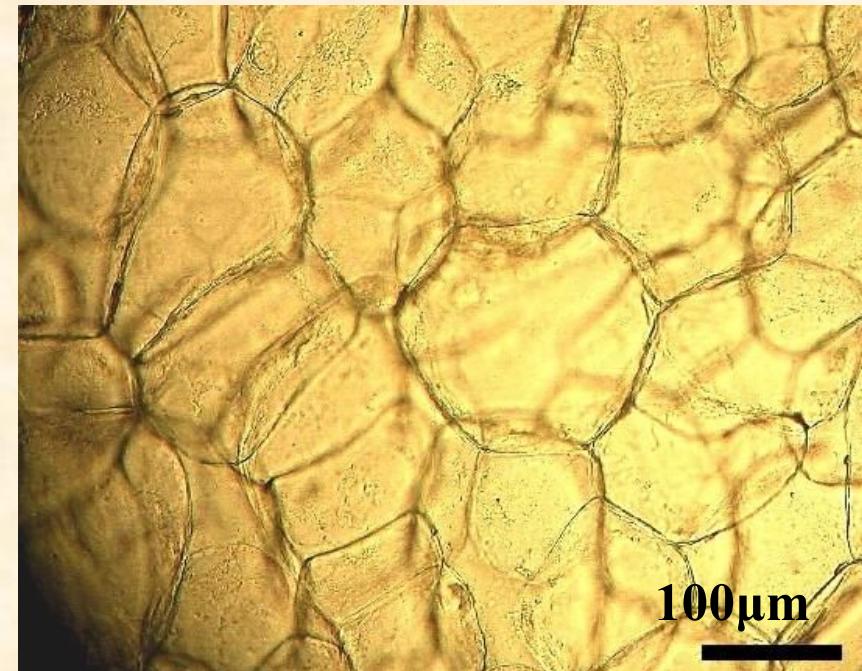


タマネギ組織写真

細胞こわれてない？



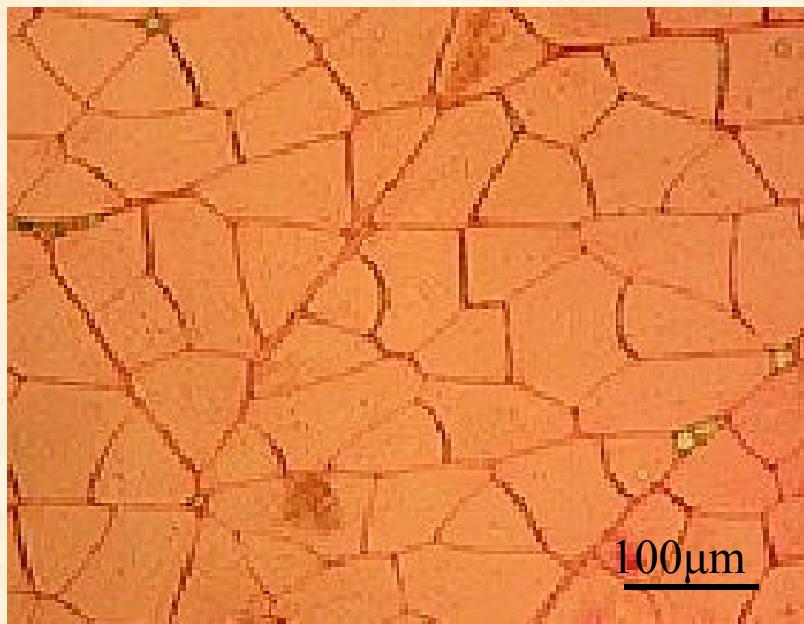
Fresh



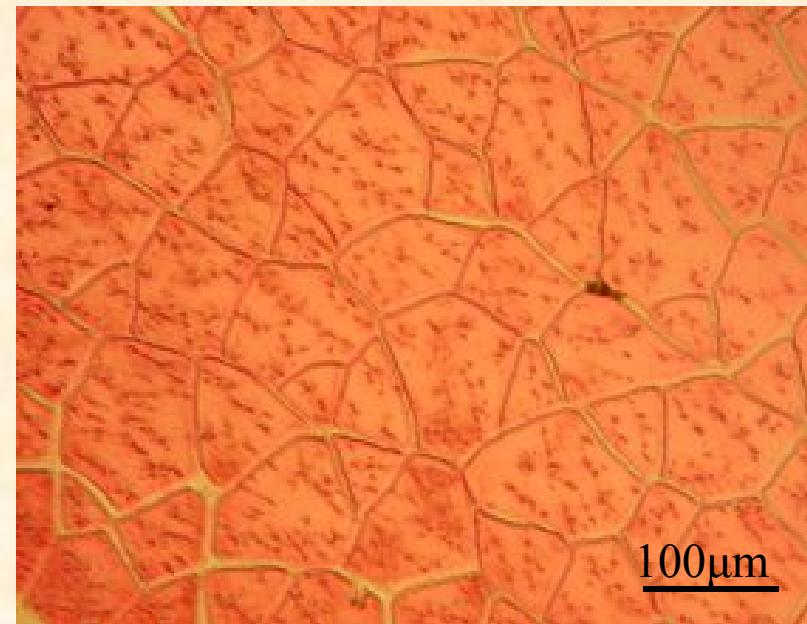
Freeze-thawing

Fig. 1 Microscopy image of fresh and freeze-thawed treatment onion tissue.

マグロ組織写真



Fresh



Freeze-thawing

Fig.2 Microscopy image of fresh and freeze-thawed treatment tuna tissue.

細胞膜の水透過性の差

生鮮

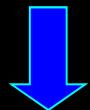
植物組織

動物組織

$$\underline{7.1 \times 10^{-6} \text{ [m/s]}} < \underline{3.1 \times 10^{-5} \text{ [m/s]}}$$

生鮮組織において1桁の差

凍結・解凍後



$$\underline{4.9 \times 10^{-5} \text{ [m/s]}} \doteq \underline{5.7 \times 10^{-5} \text{ [m/s]}}$$

動物細胞は元々の水透過性が高い

凍結・解凍のダメージを受けにくい

食品種による凍結ダメージ

	ダメージ因子			
	氷結晶		凍結濃縮	
	過冷却解消	局所的氷結晶発生 限界結晶サイズ	塩濃度、pH	水移動、浸透圧 凝集
・ 溶液 タンパク質、糖	—	—	○	—
・ エマルション W/O O/W 単離細胞	—	○ (油脂結晶化)	○	○
・ ゲル構造	△	△	○	◎ (凝集)
・ 動物細胞組織	△	○	○	△
・ 植物細胞組織	△	○	○	◎

凍結方法 *one point*

- 急速凍結の必要性?

家庭用冷凍庫でもかなり高品質冷凍も可能

- 生鮮野菜は?

フレッシュサラダは無理

加熱調理用野菜は冷凍はOK

ブランチング



味を付けて凍らせるから

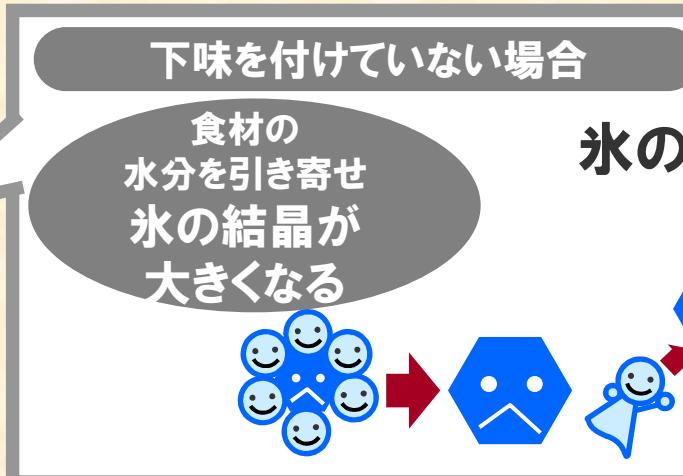
おいしい



東京海洋大学食品冷凍学
鈴木 徹教授



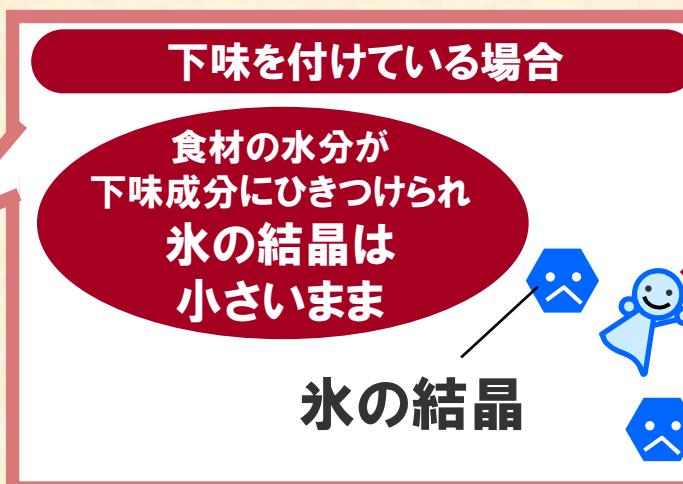
食材



調味液

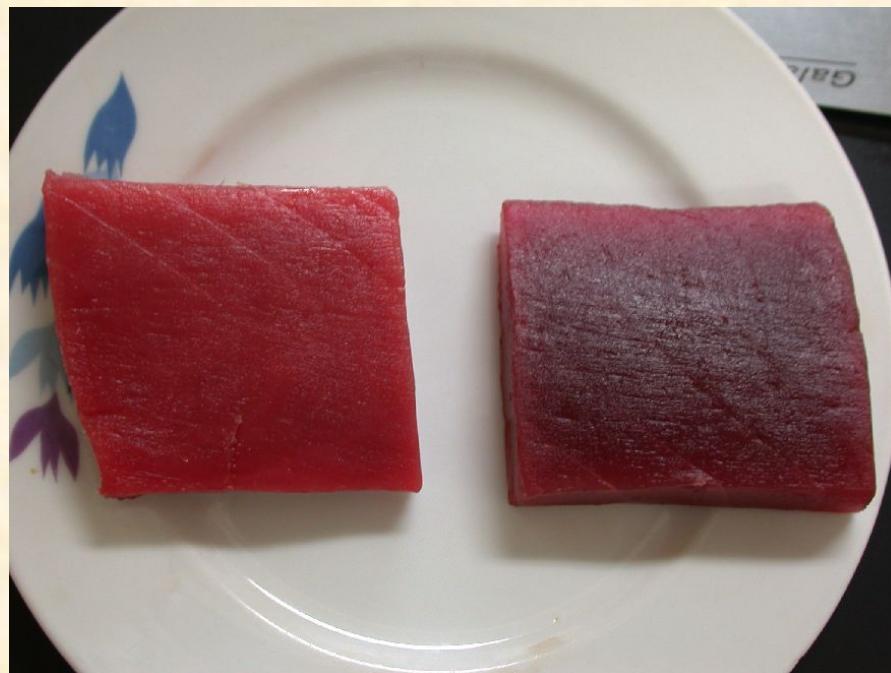
食材

食品内部の氷の結晶を
大きくしません



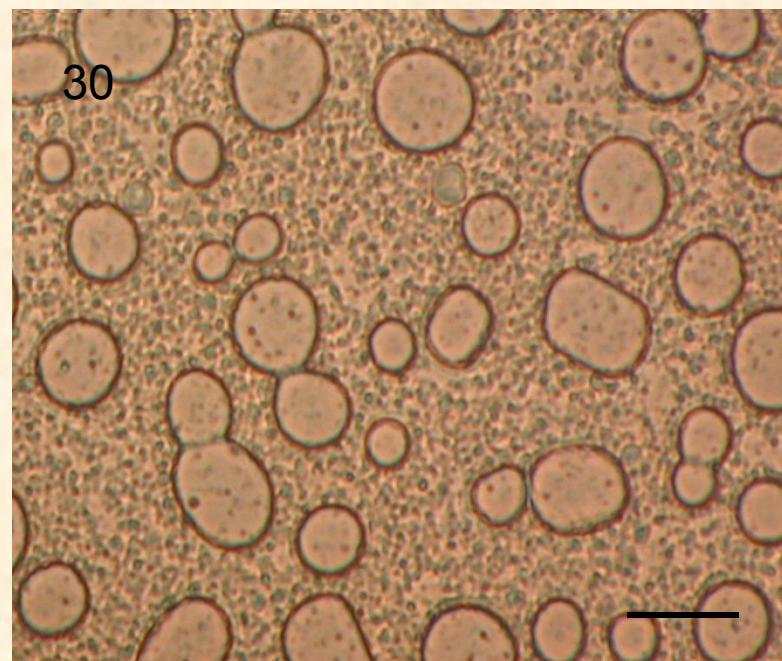
2 保管法

水結晶の再構成・成長, 乾燥と霜の発生, 色調の変化, 生化学変化



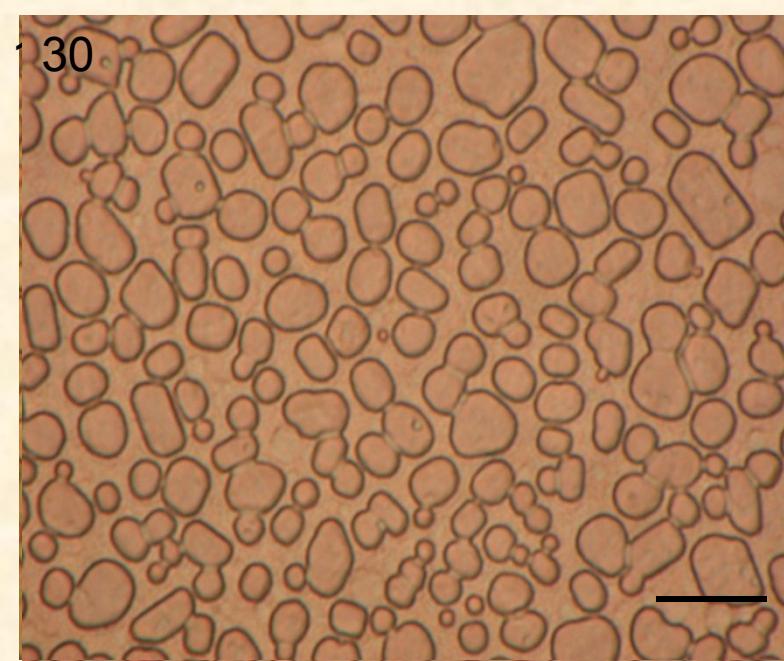
凍結スクロース溶液の保持中の氷結晶形態変化

−5°C保持中



Scale 20 μm

−10°C保持中



Scale 20 μm

氷結晶粒 粗大化

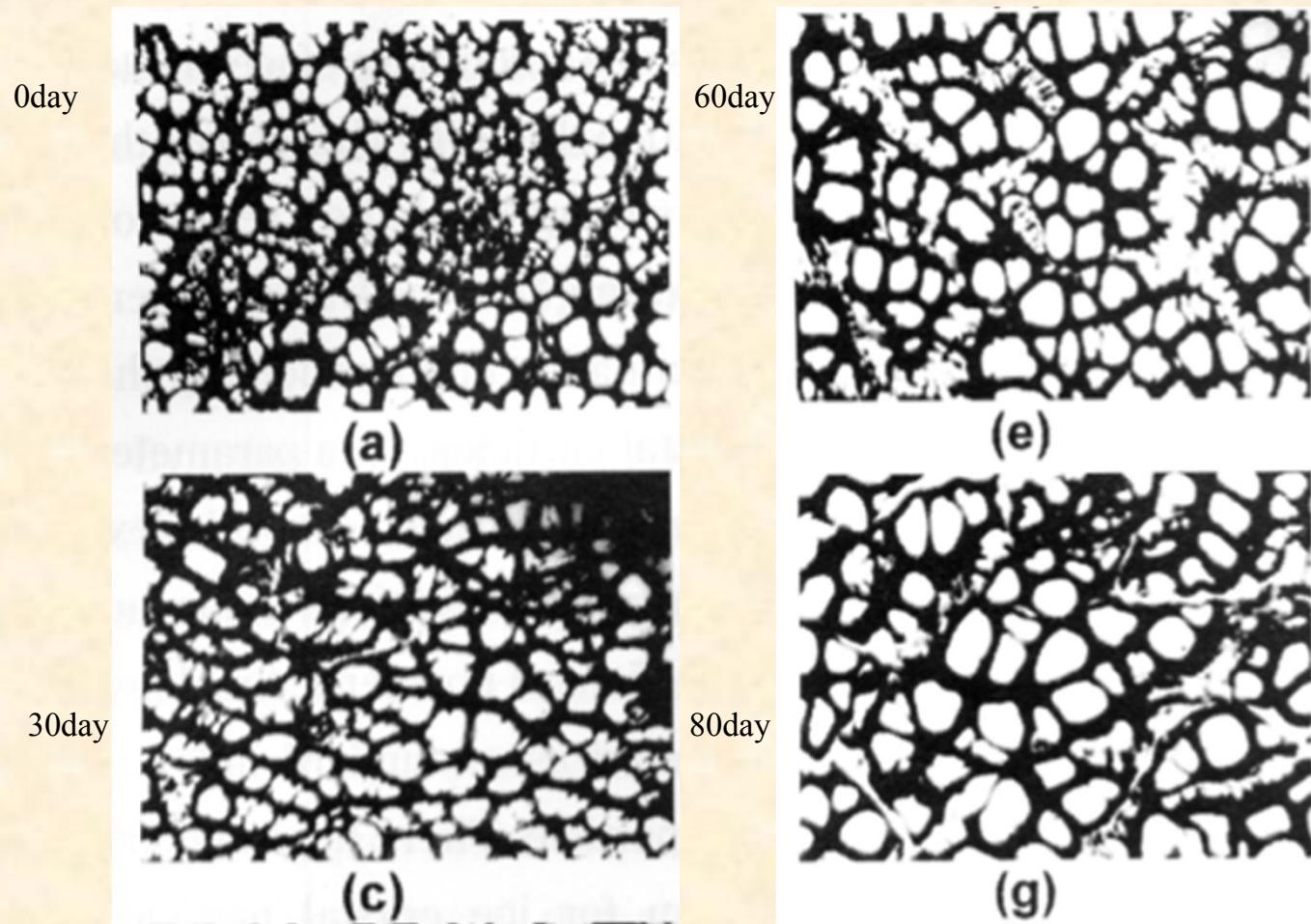


Fig. -20°C で保存したマグロ肉内の氷結晶

限界氷結晶サイズと細胞破壊、ドリップ流出

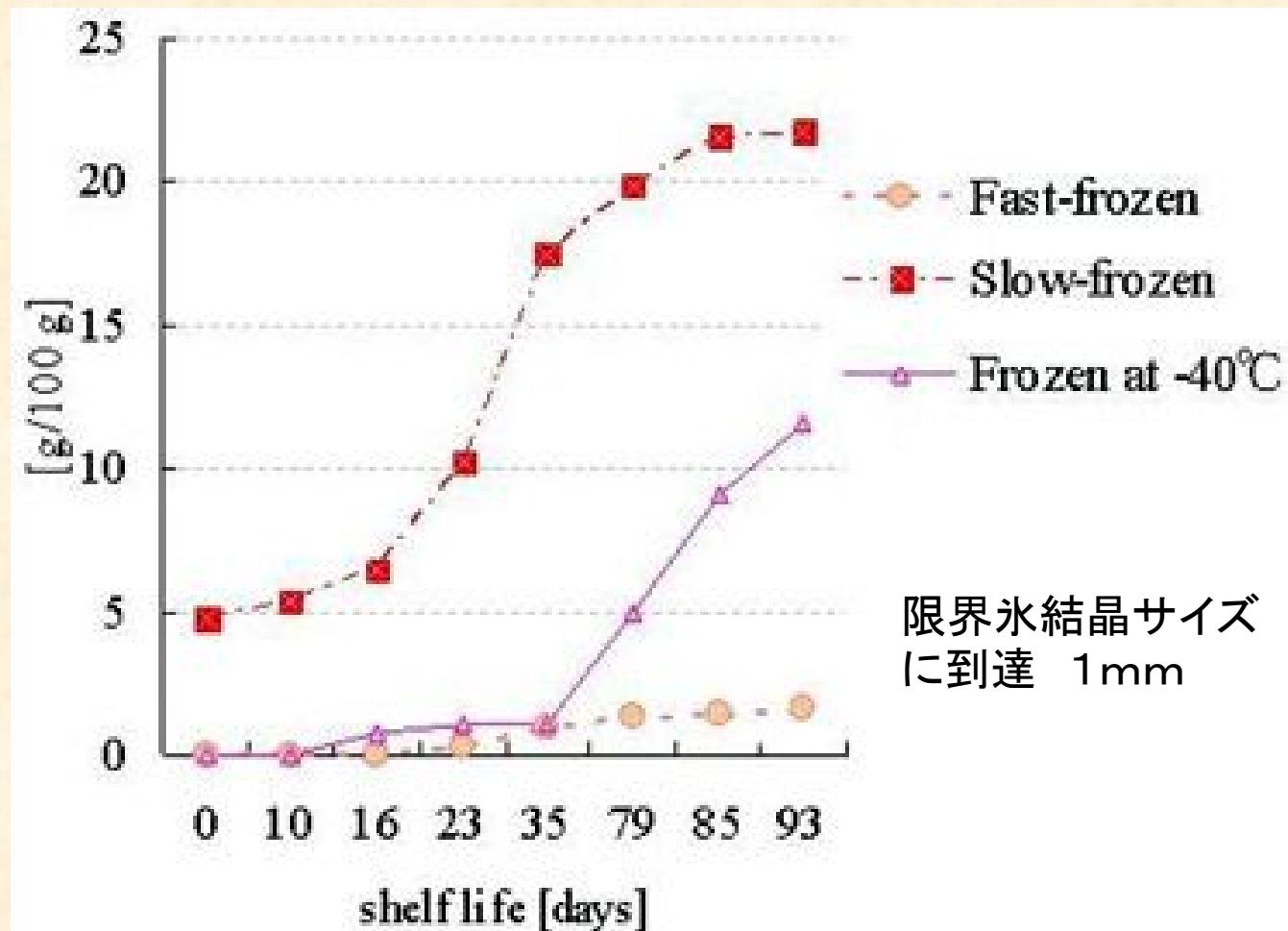


Fig. 1 The amount of drip

冷凍たらこのドリップ流出量の推移

冷凍保存の大敵 表面水分の乾燥・霜発生



Fig. 3-20 包装形態(4)



Fig. 3-19 貯蔵18ヶ月後 枝豆



理由

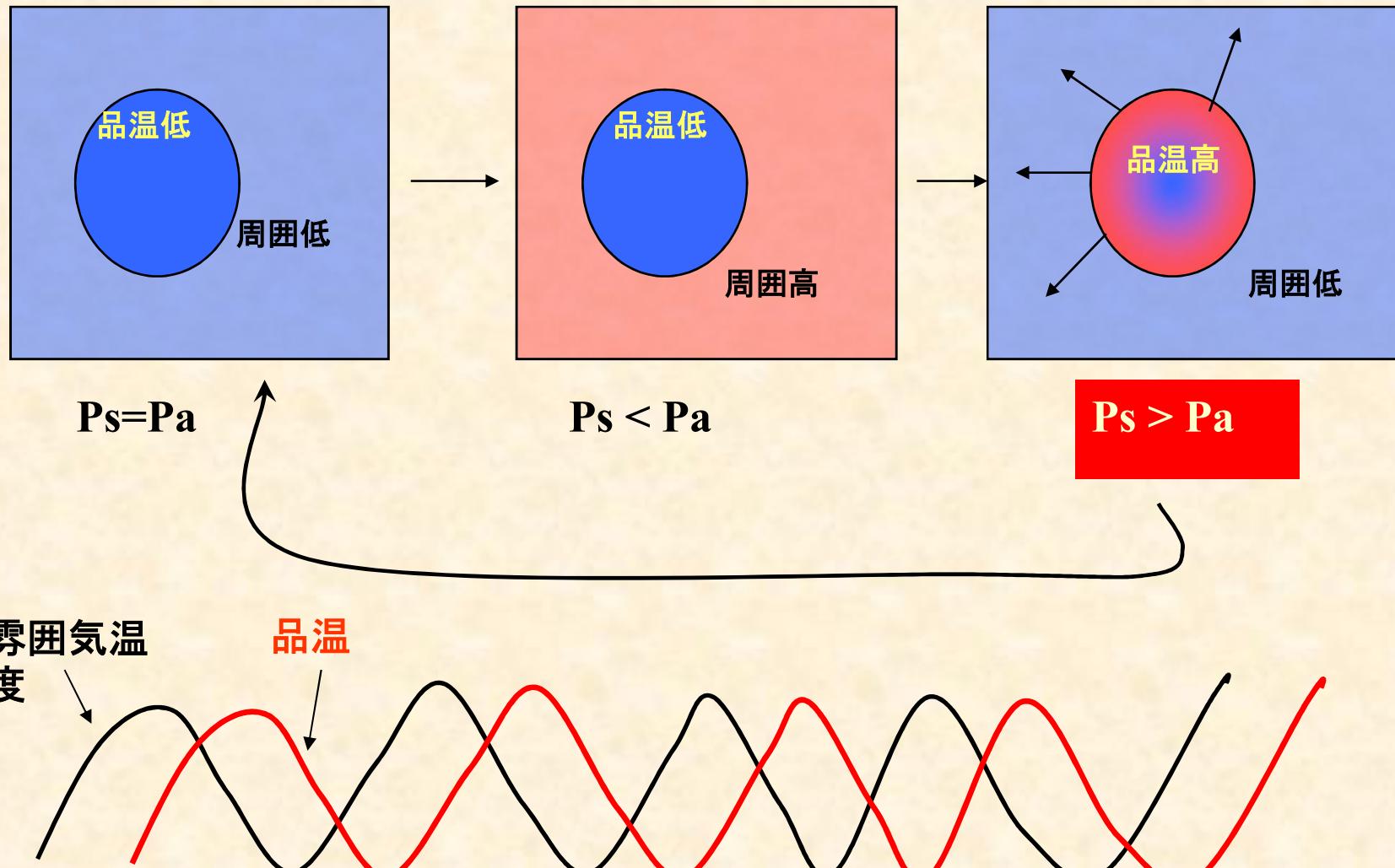
氷の蒸気圧

Drying speed

$$W = \beta A (p_s - p_a)$$

t (°C)	p (mmHg)	(kcal/kg)
100	760	538.8
80	355.3	551.2
60	149.5	563.0
40	55.3	574.5
30	31.8	580.2
20	17.5	585.9
10	9.21	591.5
0	4.58 (4.58)	597.1(677.0)
-10	2.15 (1.95)	(677.7)
-20	0.94 (0.77)	(678.3)
-30	0.38 (0.285)	(678.4)
-40	0.142(0.096)	(678.4)
-50	0.048(0.0295)	:
-60	(0.0081)	:
-70	(0.0020)	(677.3)

温度変動 が 原因



グレイジング



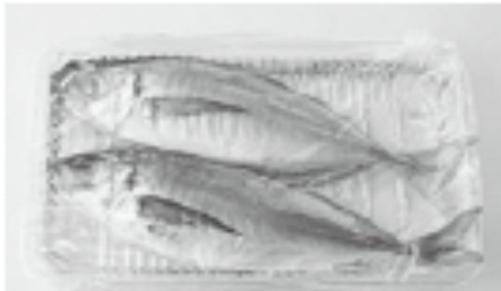
氷漬け冷凍

アイスパッケイジング アサリの応用
海老。。。。

もっと応用



クロワッサン掲載



1 あじのはいっていたスーパーのトレイに氷を乗せてラップでくるんで冷凍。



2 おおきなボウルに氷をはって魚をいれて流水解凍させる。

あまり大きな魚はだめだが、
小さめのあじやのりのやつの方
で丈夫解凍するといふのがすす
め。スーパーの魚のトレイに
穴あけて氷を入れる。その
上からラップをかけて冷凍させ
ておき、
この冷冻だし、魚あるずみ
で、まるで煮て来たばかり
の美味しい魚を食べているよう。

あじ

魚をまわりの氷」と冷凍させてしまつ。



1 むき身のえびをさっとボイルして密閉容器にならべて瞬間なくいれ氷を。



2 まわりの氷ごと凍らせて冷凍保存でも。



魚をまわりの氷のまゝ、
むき身の魚をはさんでやたら
トマト細胞液」といれ、ひた
ひたとまみへひらぶ氷をまわす
トマト、結構悪く。解凍す
る時よりは解凍前にまわす時の
解凍悪くなる。解凍解凍す
るといふ。

えび

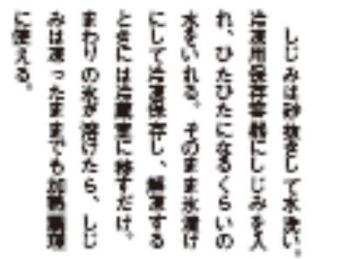
密閉容器に水をはり、そのままで速やかに冷凍。



1 しじみはオルニチンという旨み成分が豊富で、
冷凍によってそれがます。



2 まだ煮ったままのしじみを熱湯にいれ調理。う
まみがあるので味噌汁もおいしく。



しじみは味噌をはじめて水をだ
れ、ひたひたにまみくのじの
氷をひれる。そのまま氷をは
じめてお湯を注し、調理する
とえびは味噌汁に移すだけ。
まわりの氷を焼けたら、しじ
みは煮つたままでお湯を煮
じ使える。

しじみ
冷凍させるトマトづまみがアップ。

冷凍マグロ肉の貯蔵中の色変化

OXYMYOGLOBIN
 $\text{Fe}^{2+}-\text{O}_2$, Bright red



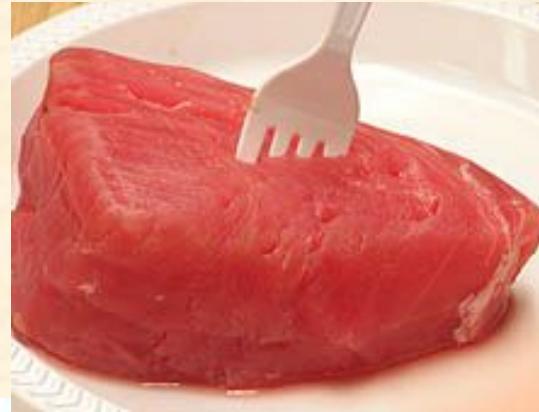
Oxygenation

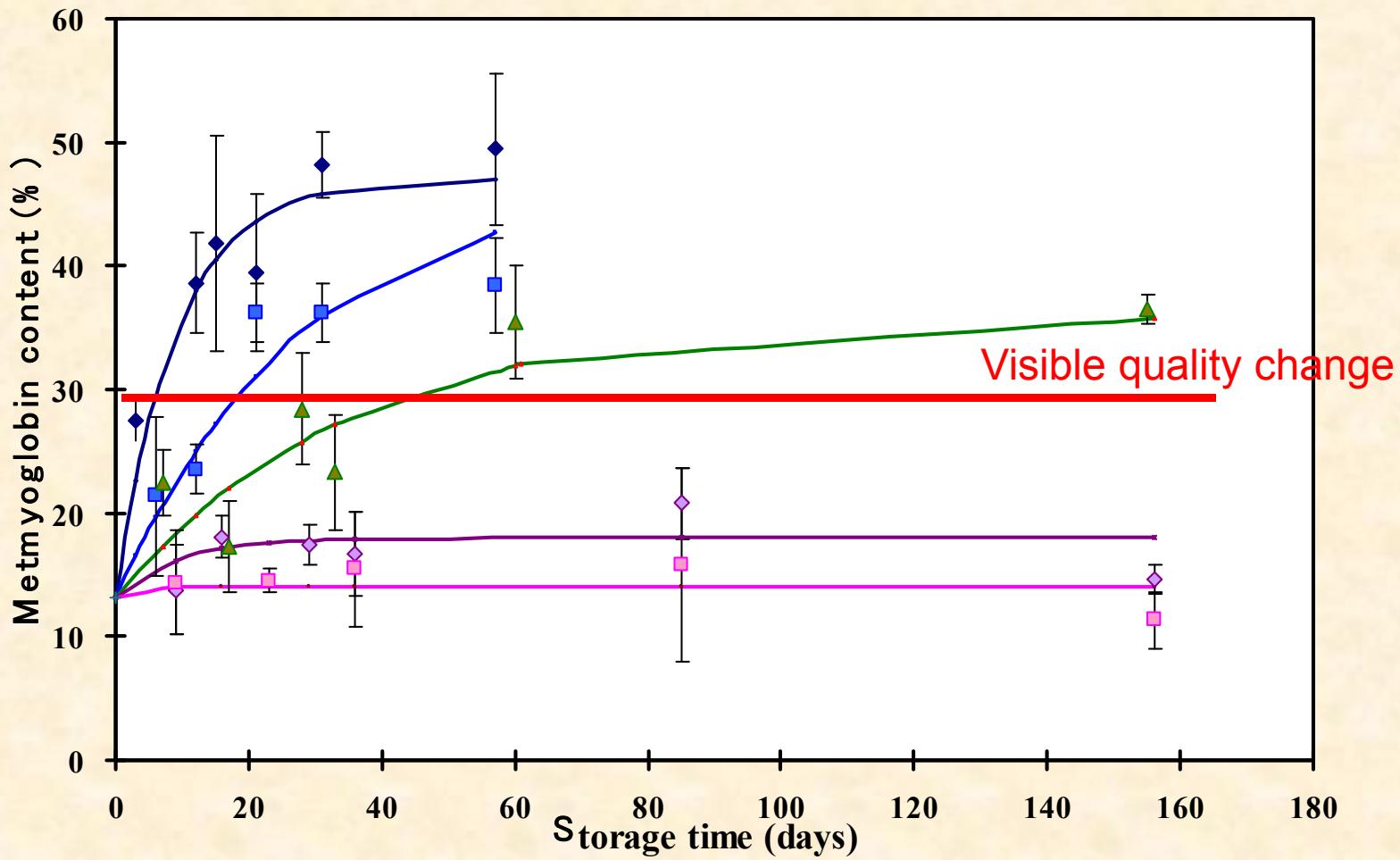
Oxidation

METMYOGLOBIN
 $\text{Fe}^{3+}-\text{H}_2\text{O}$, Brown



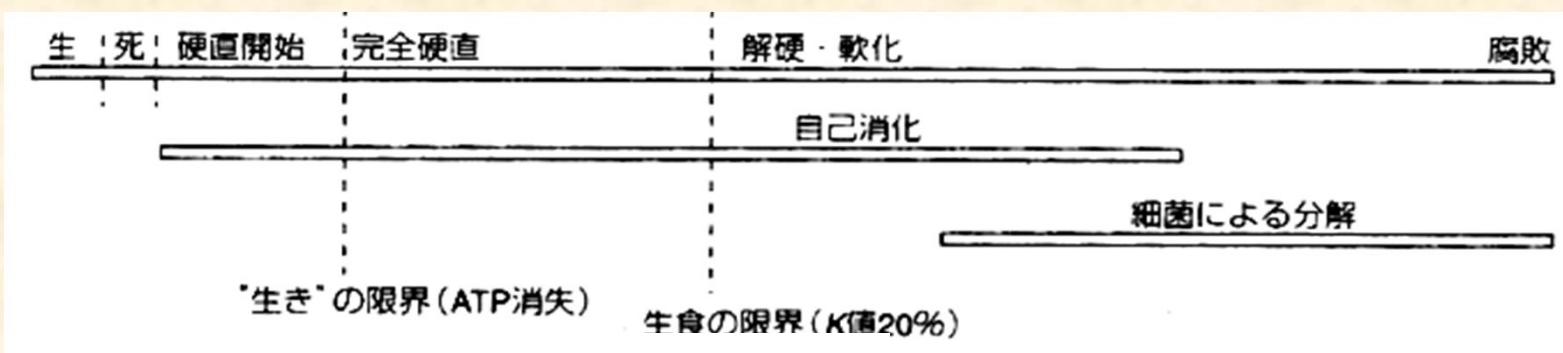
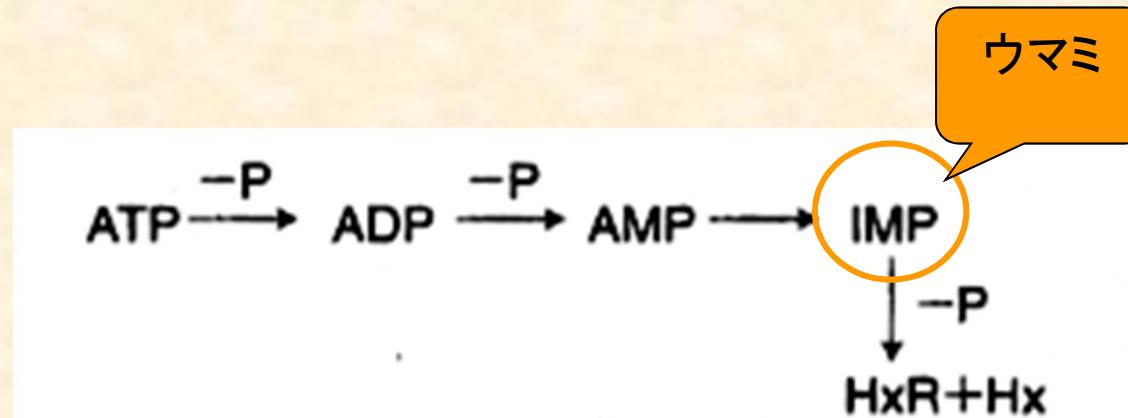
DEOXYMYOGLOBIN
 Fe^{2+} , Purple





Example of quality reduction process in tuna, color changing process ,
- 10, -20, -30, **-60** – 85C (T. Suzuki)

魚類の鮮度と生化学的変化の誤解



鮮度の指標 K値

$$K\text{ 値}(\%) = \frac{HxR + Hx}{ATP + ADP + AMP + IMP + HxR + Hx} \times 100 \quad (1)$$

ATP:アデノシン5'-三-リン酸;ADP:アデノシン5'-二-リン酸;AMP:アデニル酸;IMP:イノシン酸;HxR:イノシン;Hx:ヒポキサンチン

K値と品質

一般的に

- K値 < 20%までは生、すなわち、刺身として食すことができ、
- K = 20-40%までは鮮度良好、
- K < 60%までは加熱・調理すれば食することができ、
- K > 60%以上は腐敗とみなすことができる

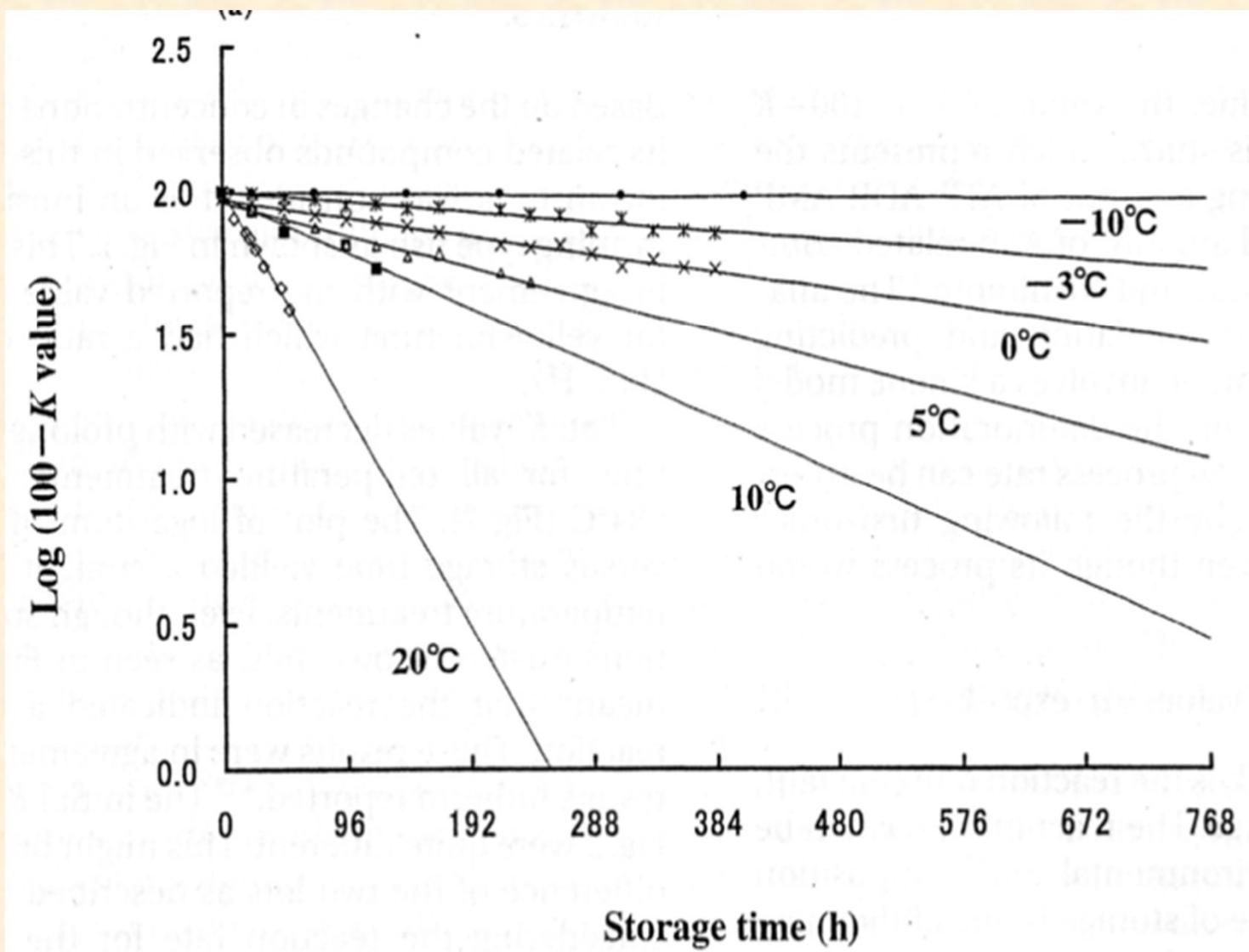


図4 キハダマグロのK値変化

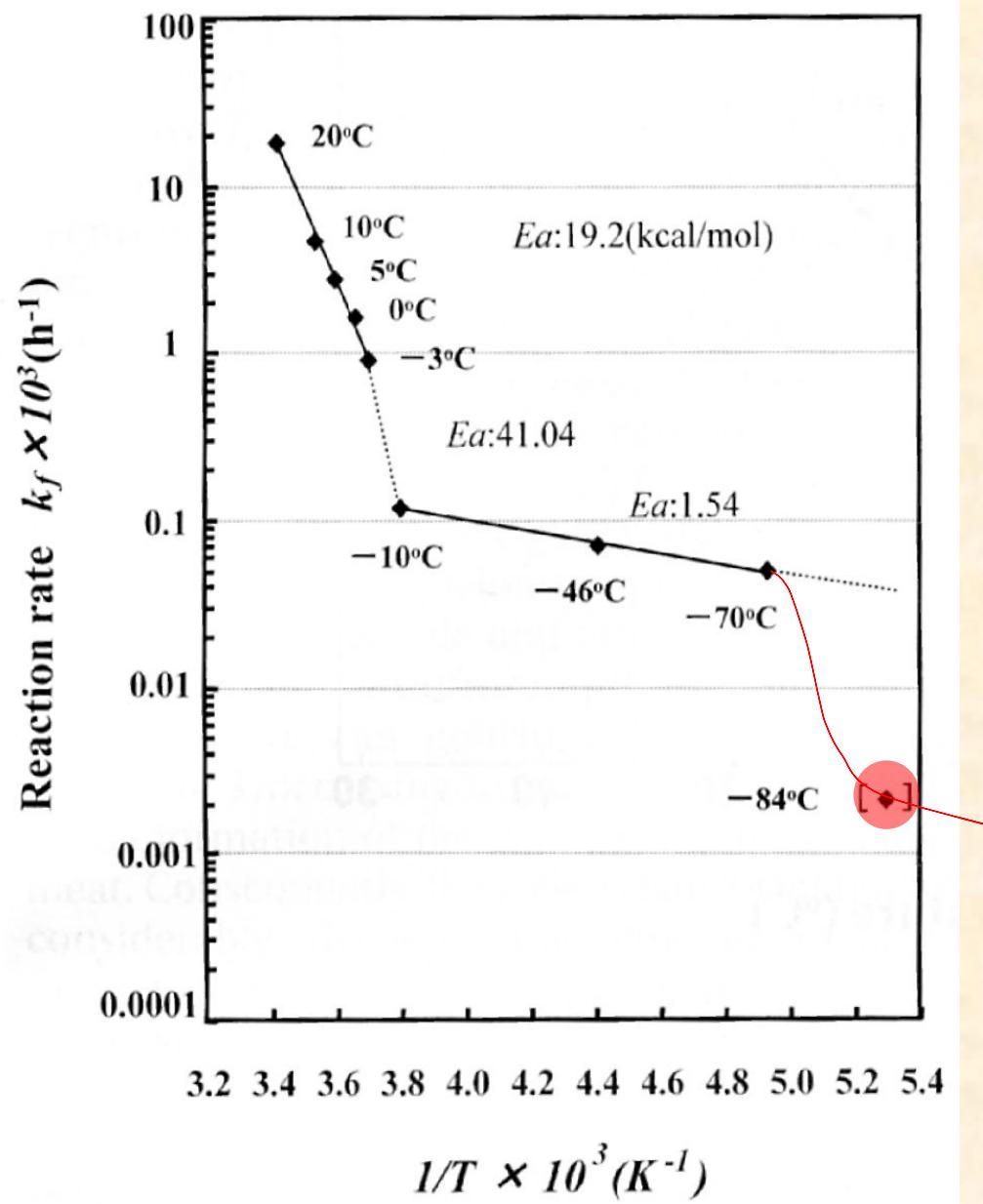


図 5 キハダマグロのK値変化速度の温度依存性

保存中の劣化と防止 *one point*

●表面乾燥による劣化が最大の要因

1)マイナス40利用推奨

2)水氷保管 推奨

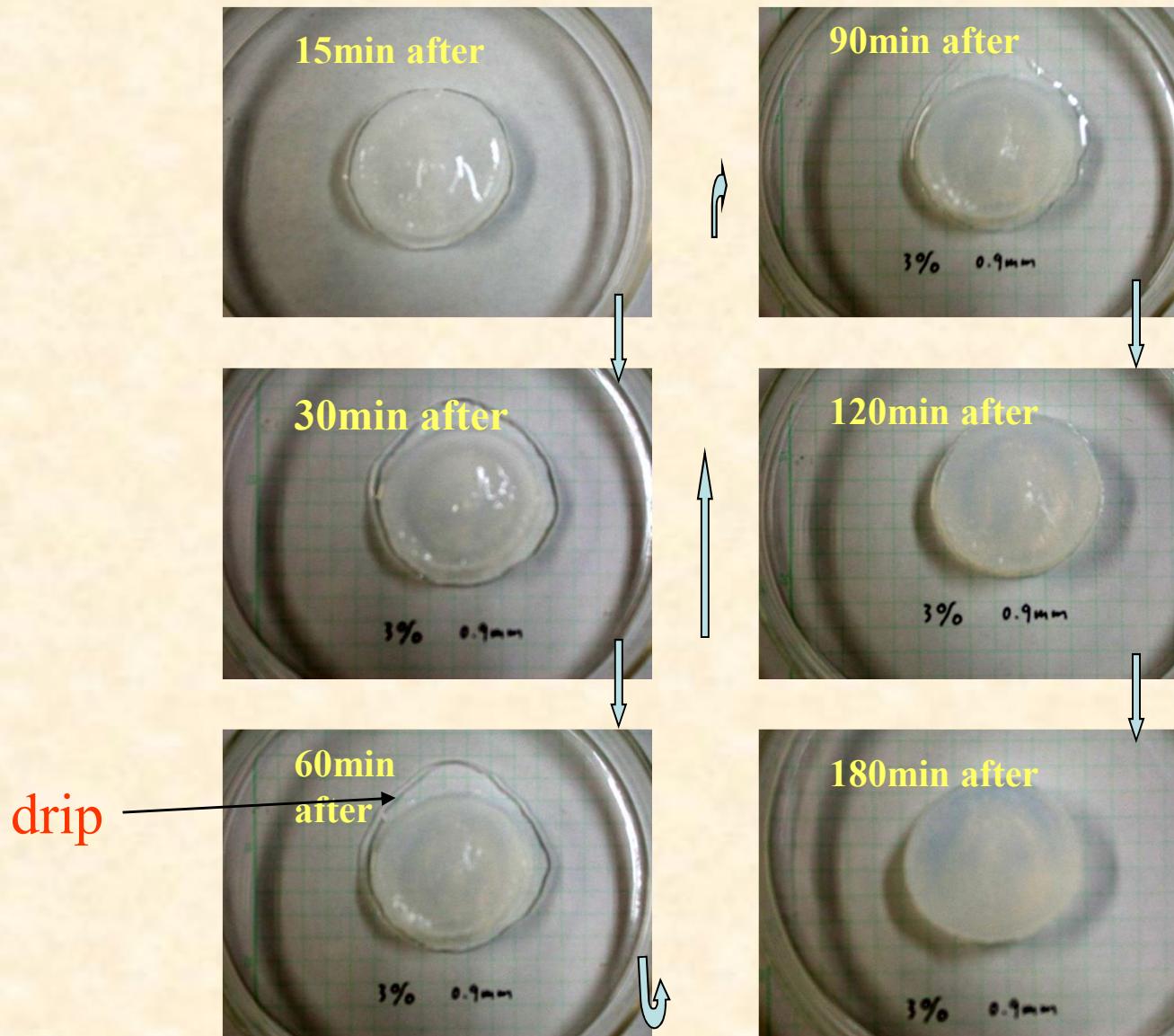
例 アサリ冷凍、豆アジ冷凍(家庭でも可)

3)野菜、肉、魚→味付け後冷凍 塩、調味液付け

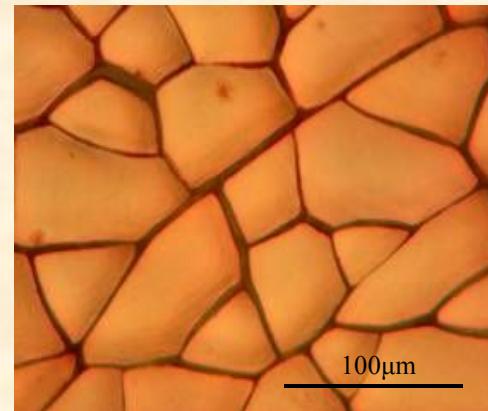
4)ご飯 タッパはX ラップO 隙間をなくすこと

4 解凍法

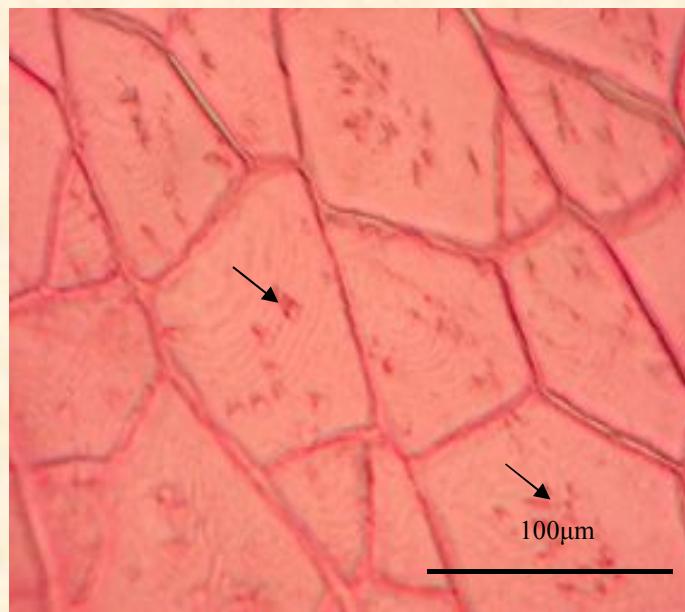
凍結寒天ゲルの解凍



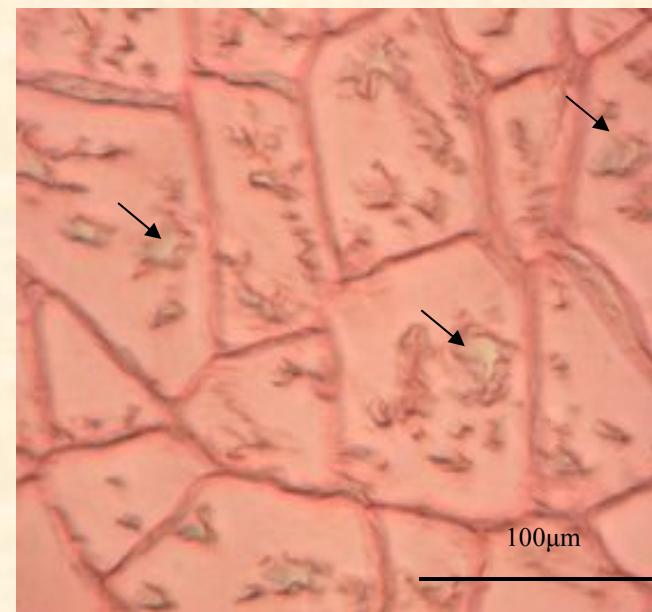
生マグロ



急速解凍サンプル



緩慢解凍サンプル



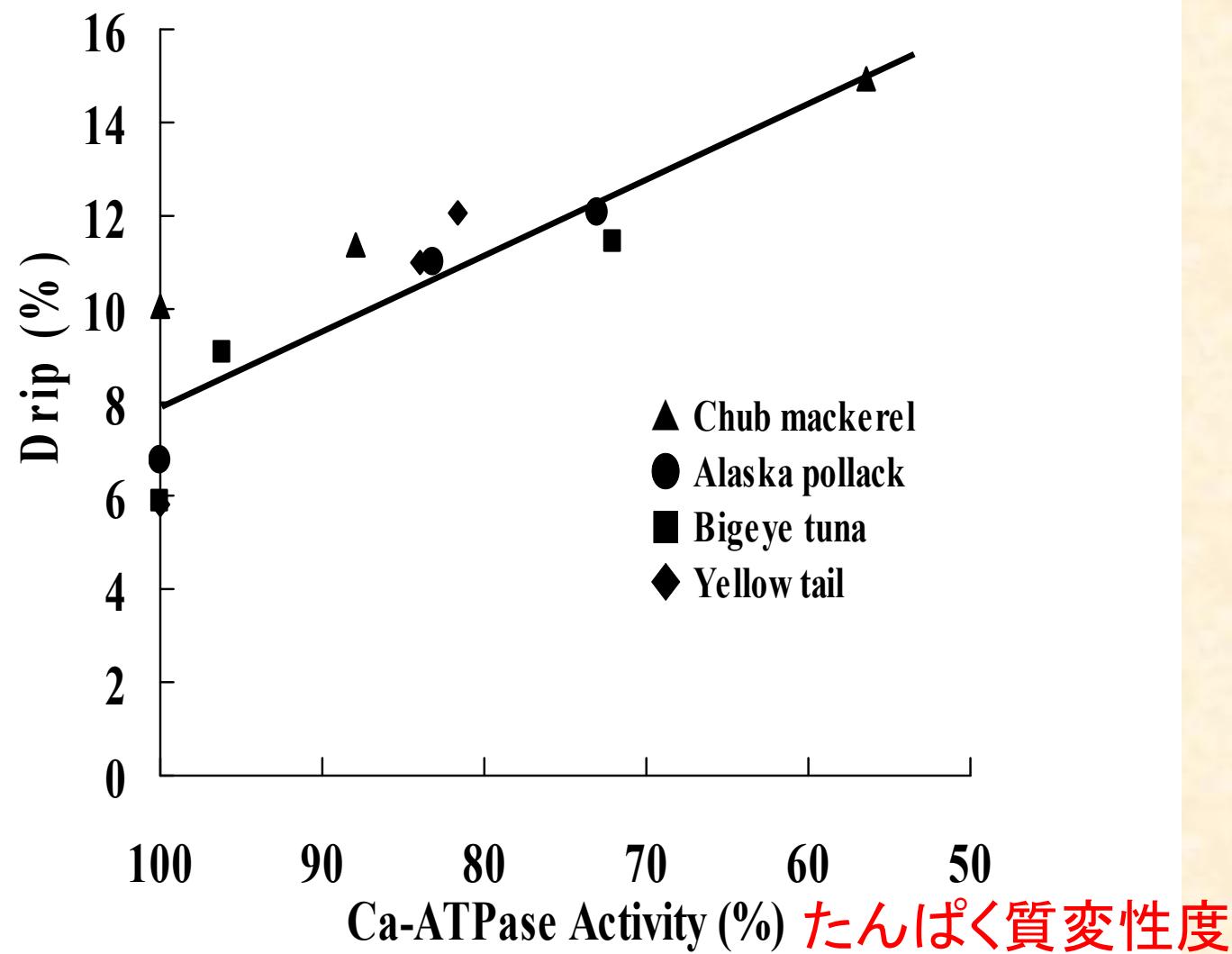
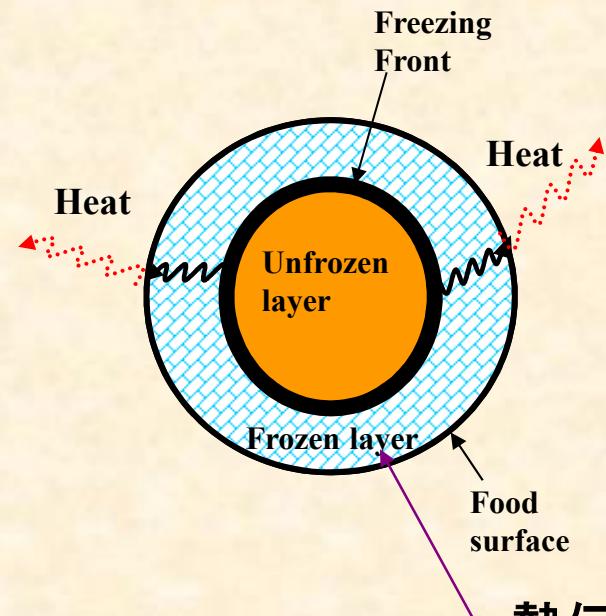


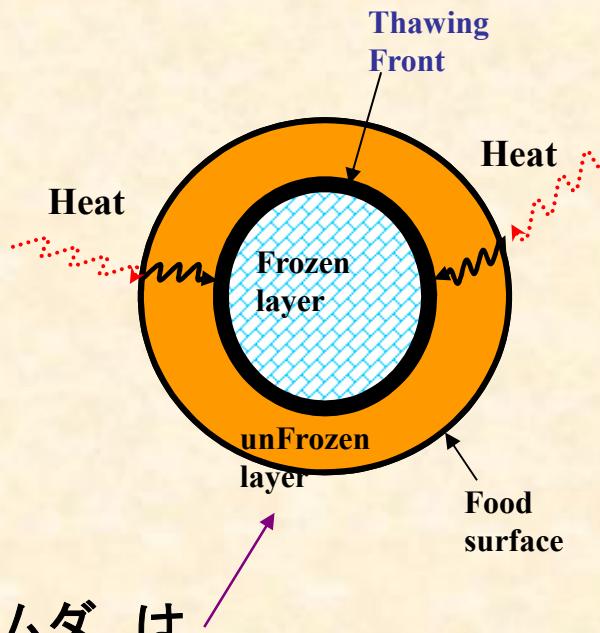
Fig. 10 Relationship between Ca-ATPase Activity (%) and drip loss (%) of fish meat during thawing. ($P<0.05$)

解凍の時間について

凍結



解凍



熱伝道度 λ ラムダ は

$$\lambda_i >> \lambda_s$$

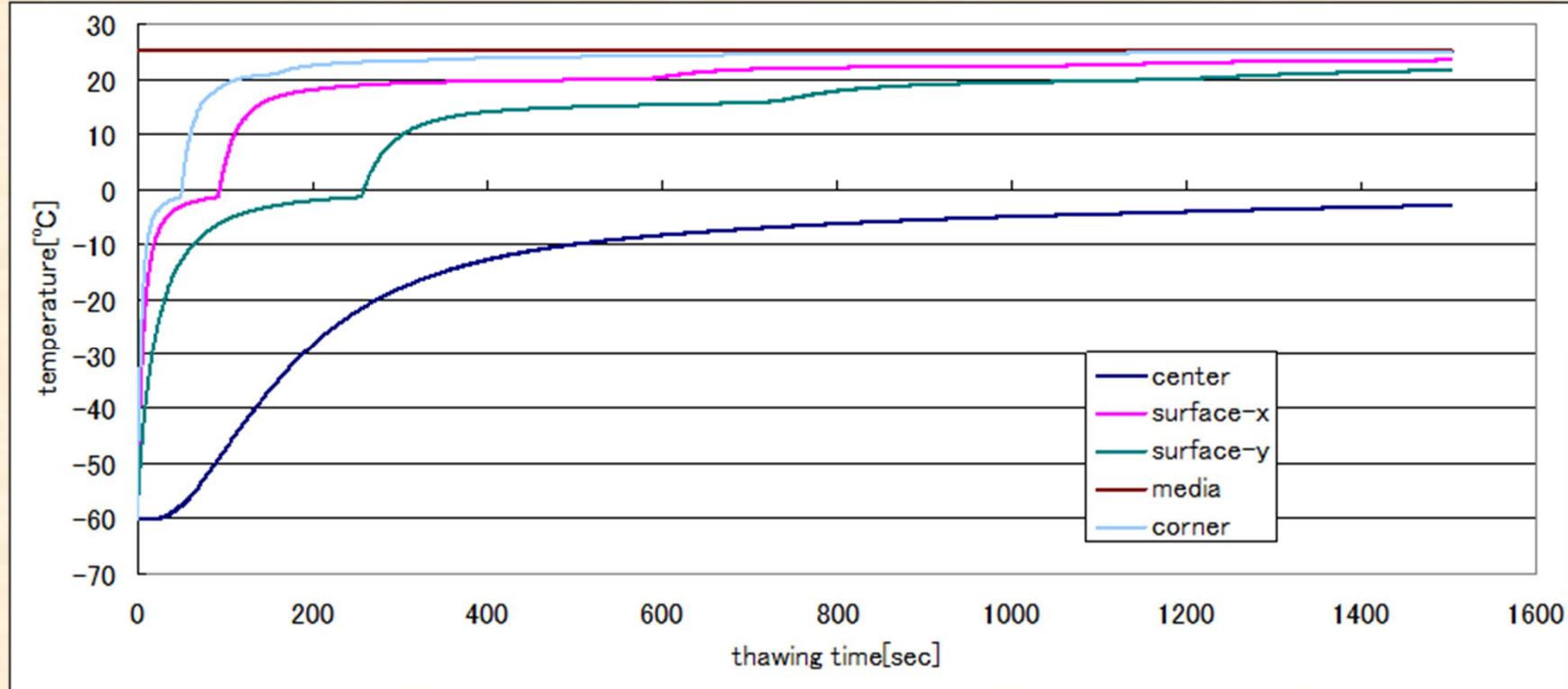
解凍時間 >> 凍結時間

4倍差

解凍シミュレーション

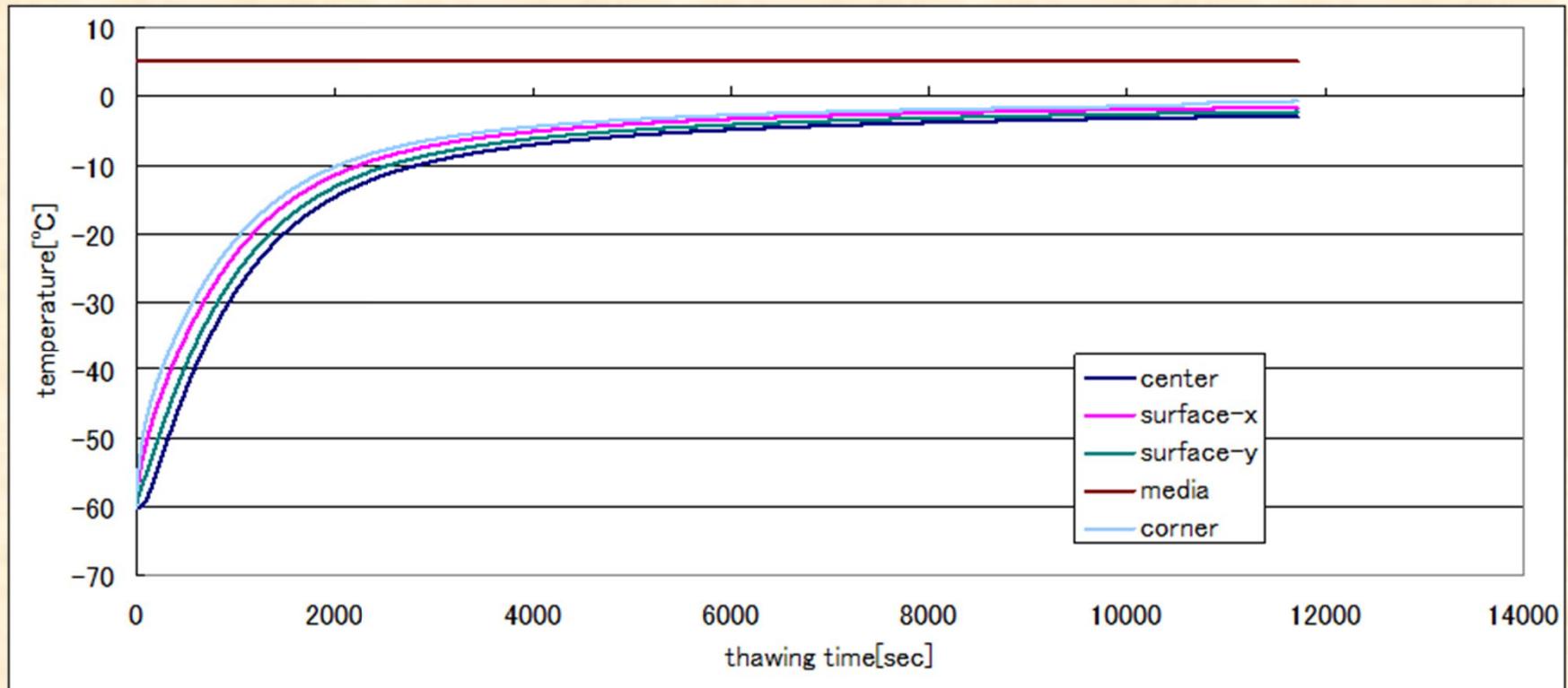
Met-Kvalue

初期温度	Tini	<input type="text" value="-40"/>	°C	凍結前密度	<input type="text" value="1080"/>	kg/m ³
媒体温度	Th	<input type="text" value="30"/>	°C	凍結後密度	<input type="text" value="1020"/>	kg/m ³
媒体温度	Th2	<input type="text" value="30"/>	°C	凍結前比熱	<input type="text" value="3.444"/>	kJ/kg°C
厚み(半分)	x	<input type="text" value="0.15"/>	m	凍結後比熱	<input type="text" value="1.932"/>	kJ/kg°C
たて	y	<input type="text" value="0.03"/>	m	凍結前熱伝導率	<input type="text" value="3.066"/>	kJ/mh°C
よこ	z	<input type="text" value="0.07"/>	m	凍結後熱伝導率	<input type="text" value="5.334"/>	kJ/mh°C
厚み刻み数	n	<input type="text" value="50"/>	個	凍結潜熱	<input type="text" value="238.56"/>	kJ/kg
時間刻み	△t	<input type="text" value="0.1"/>	s	凍結点	<input type="text" value="-1.5"/>	°C
解凍終了温度	TL	<input type="text" value="-3"/>	°C	熱伝達係数	<input type="text" value="750"/>	kJ/m ² h°C
初期metMb0		<input type="text" value="8.6"/>	%	熱伝達係数	<input type="text" value="750"/>	kJ/m ² h°C
初期Kvalue0		<input type="text" value="10"/>	%	<input type="button" value="計算"/>	<input type="button" value="終了"/>	<input type="button" value="DELETE"/>
中心Tnew(i)	<input type="text" value="-3.0000 °C"/>	表面Tnew(0)	<input type="text" value="28.8692 °C"/>	解凍時間	<input type="text" value="1585.50 min"/>	
表面Mbts	<input type="text" value="99.9996 %"/>	間Mbtm	<input type="text" value="39.9788 %"/>	中心Mbtc	<input type="text" value="10.9186 %"/>	
表面Kts	<input type="text" value="48.9506 %"/>	間Ktm	<input type="text" value="16.2221 %"/>	中心Ktc	<input type="text" value="11.1739 %"/>	



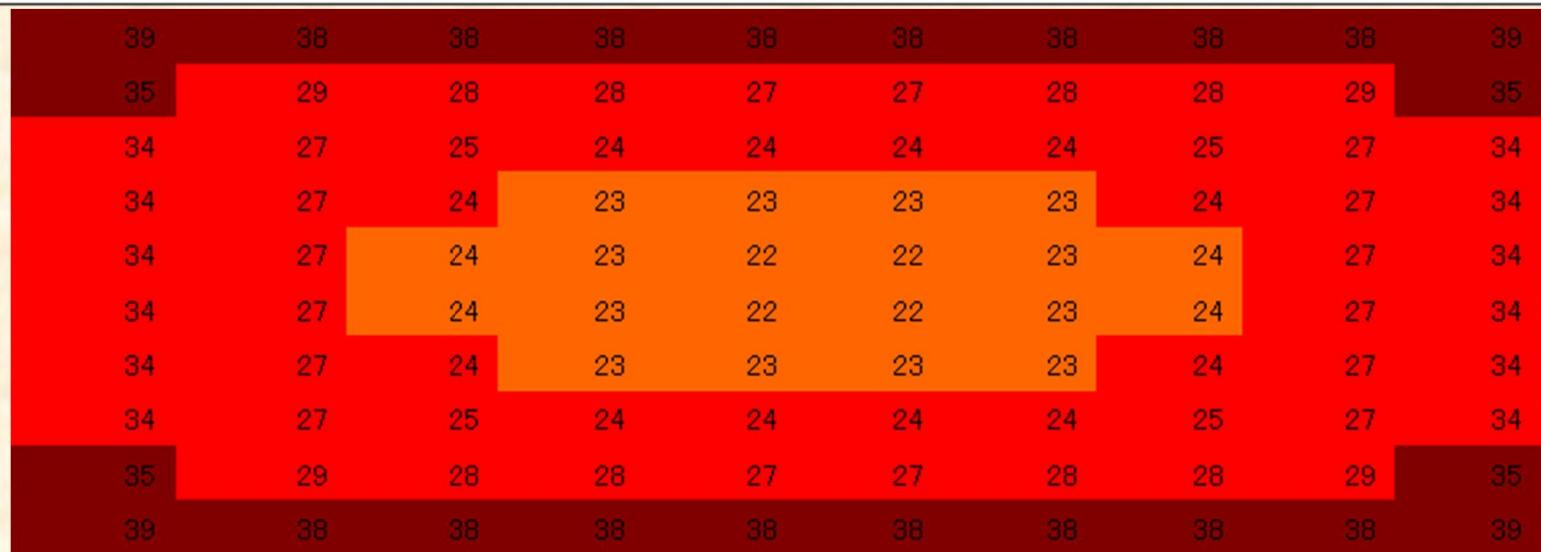
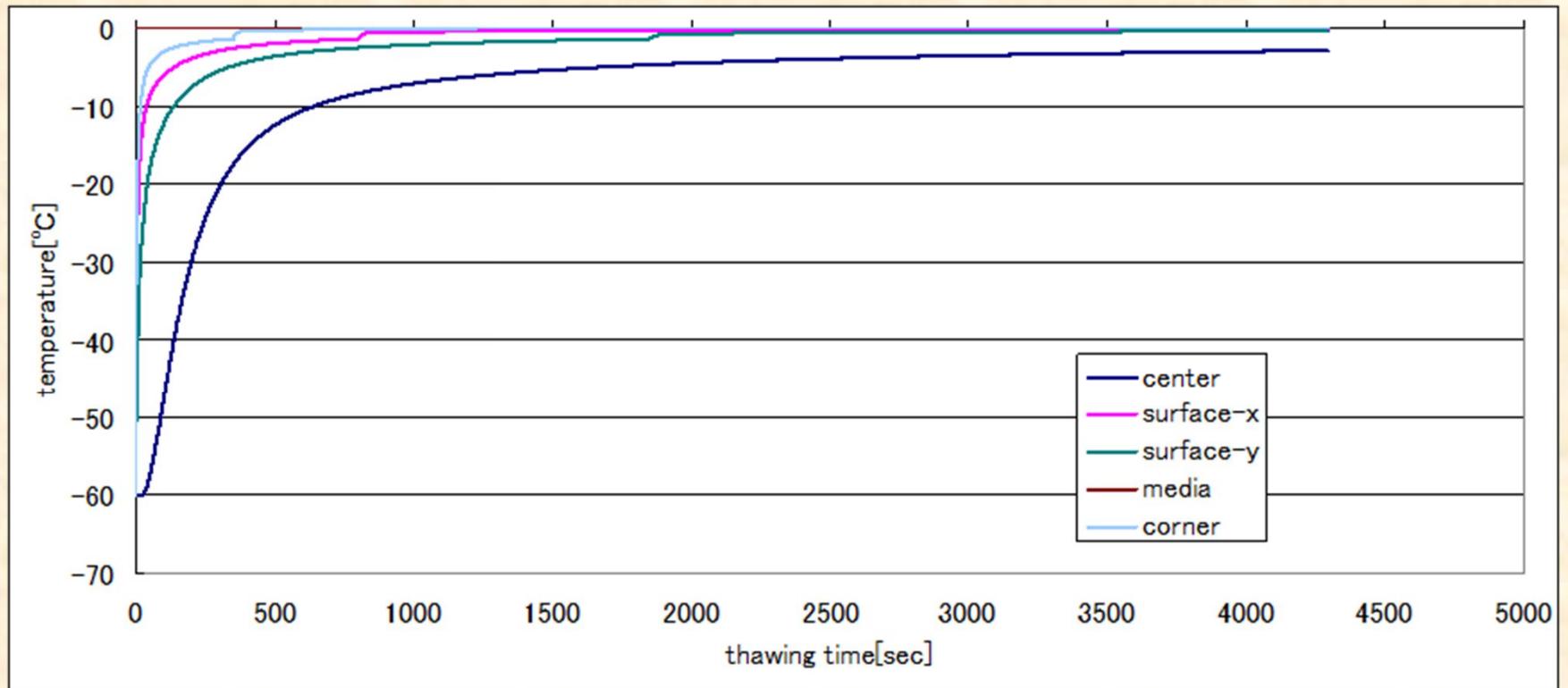
87	84	83	82	82	82	82	83	84	87
75	54	46	43	41	41	43	46	54	75
71	41	27	23	21	21	23	27	41	71
69	36	21	15	14	14	15	21	36	69
68	34	19	14	13	13	14	19	34	68
68	34	19	14	13	13	14	19	34	68
69	36	21	15	14	14	15	21	36	69
71	41	27	23	21	21	23	27	41	71
75	54	46	43	41	41	43	46	54	75
87	84	83	82	82	82	82	83	84	87

流水解凍 (25°C)

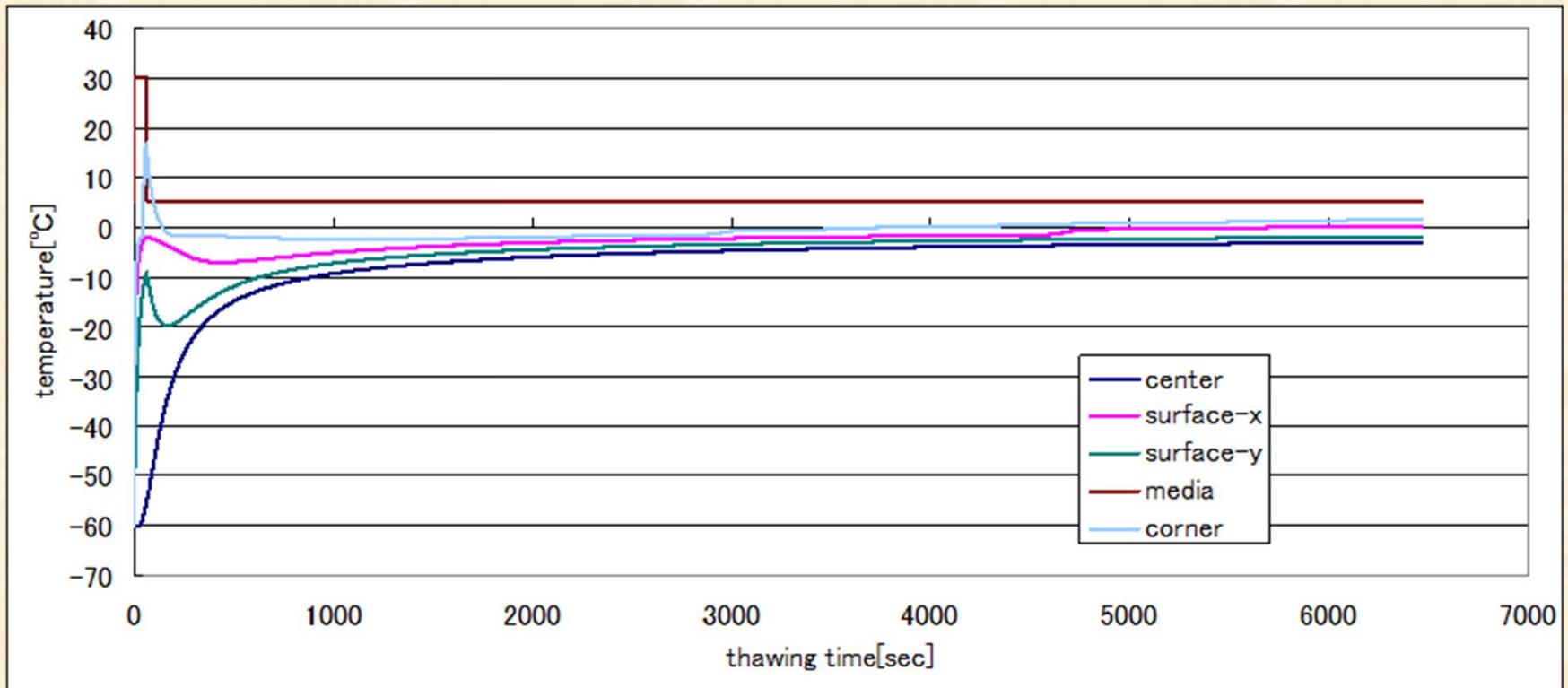


46	45	45	44	44	44	44	45	45	46
42	42	41	41	41	41	41	41	42	42
41	39	39	39	38	38	39	39	39	41
40	39	38	37	37	37	37	38	39	40
40	38	37	37	37	37	37	37	38	40
40	38	37	37	37	37	37	37	38	40
40	39	38	37	37	37	37	38	39	40
41	39	39	39	38	38	39	39	39	41
42	42	41	41	41	41	41	41	42	42
46	45	45	44	44	44	44	45	45	46

空気解凍 (5°C)



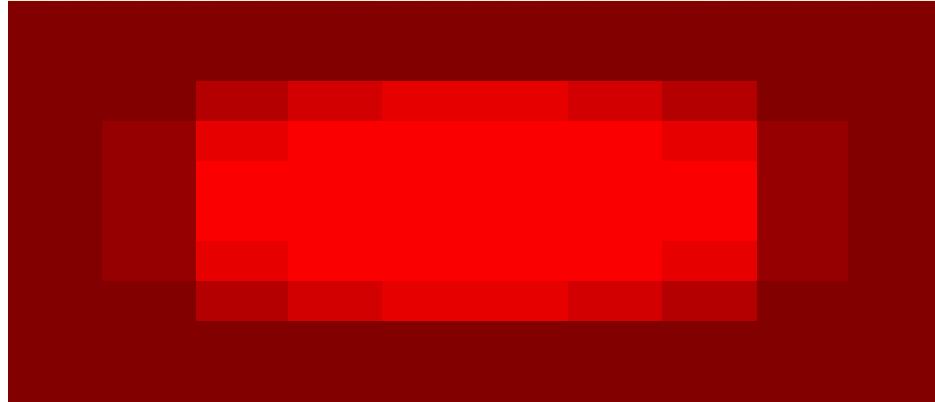
氷水解凍 (0°C)



46	43	42	41	41	41	41	42	43	46
36	35	34	33	33	33	33	34	35	36
34	31	30	30	30	30	30	30	31	34
33	30	29	29	28	28	29	29	30	33
32	30	29	28	28	28	28	29	30	32
32	30	29	28	28	28	28	29	30	32
33	30	29	29	28	28	29	29	30	33
34	31	30	30	30	30	30	30	31	34
36	35	34	33	33	33	33	34	35	36
46	43	42	41	41	41	41	42	43	46

プロの解凍 (30°C流水→5°C空気)

流水解凍 (25°C)



空気解凍 (5°C)



氷水解凍 (0°C)



プロの解凍
(30°C流水→5°C空気)

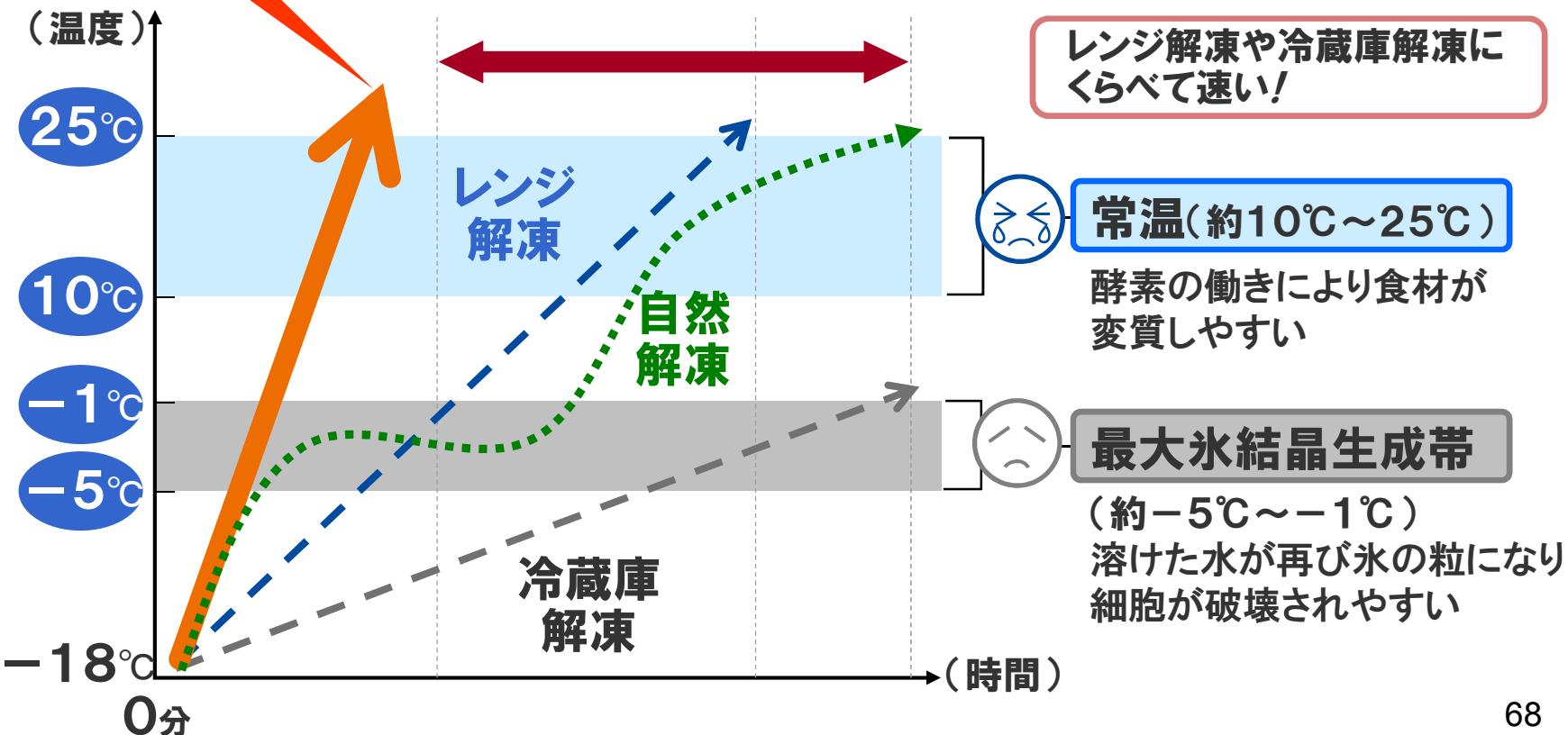


冷凍から一気に焼き上げるから **おいしい**

凍ったまま
グリルなら

細胞が破壊されやすい

「2つの魔の温度帯」をすばやく通過



Frozen thawed



Quick boiled

under room temp

解凍法の *one point*

- マグロサク、凍結鮮魚は The 氷水解凍 が
ベスト

流水解凍はXX禁物

10°C? 以上に表面をさらすと

- 1) 色の変化 : シュミレーションにより証明済み
- 2) 生くささ発生: 未解明
- 3) ドリップ流出量増大:

NHK教育「極める」鮮魚学 杉浦太陽 君12月6日OA

- 電子レンジ半解凍→ オーブン、フライパン解凍で
フライ、ステーキ、焼きものOK

極める!

2010年 2011年
12-1月 月曜日

12月

杉浦太陽の鮮魚学

目からウロコのうまい食べ方から、驚きの生態まで。
魚を知れば日本人が見えてくる。

1月

石井正則の珈琲学

究極の一杯を生む豆と焙煎、
身体にいい珈琲とは。
香り高きコーヒー道の探求。

石井正則

Ishii Masanori
俳優・芸人

アンコール放送

2011年1月の放送は、2010年6月に放送した番組
「石井正則の珈琲学」の再放送です。テキストは2010
年6月放送時のものが、そのままご利用になれます。

第2回

刺身のおいしさを科学する

杉浦太陽のつぶやき②



おそるべし、「氷水解凍」!

冷凍や解凍について深く考えたことがなかったので、今回は学校で理科の実験をしたようでとても勉強になりました。

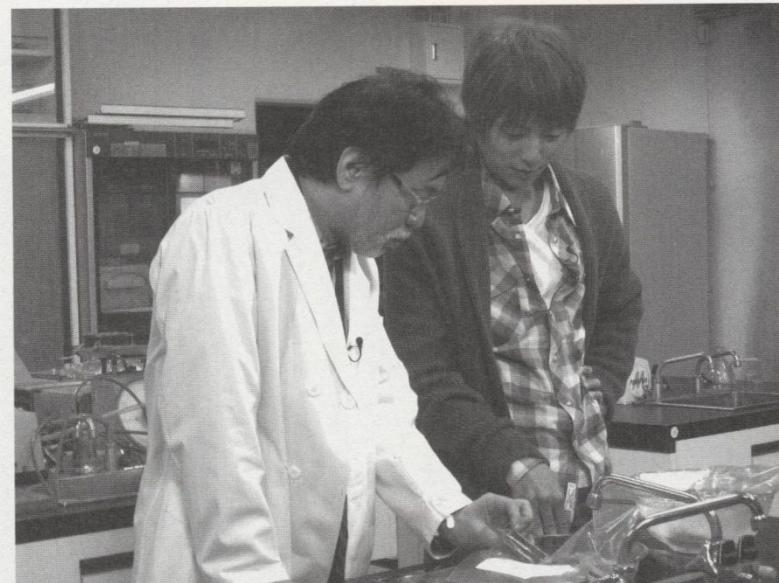
凍結のときは細胞の中の氷を大きくしてしまって「魔の温度帯」があること、急速に凍結することで、その氷が大きくなるのを防げること、マグロを保存する場合、色が変わることを防ぐには、(家庭用冷蔵庫では無理だけれども)マイナス六〇度以下であることが本来は望ましいことなどなど、どれもこれも面白い実験でした。

なかでも興味深かったのは、解凍の仕方ですね。まったく同じ方法で同じマグロのサクを冷凍したのに、「流水解凍」と「氷水解凍」とで「ここまで見た目も味も変わるものか」と非常にびっくりしました。解凍なのに氷水を使不出ないものです。おそるべしは「氷水解凍」ですね。多少手間はかかるため、よい食材をおいしくいただくためには重要なことだと思います。

またテキストには記載されていますが、凍結ということでいえば、シジミは冷凍してから料理したほうが、生きたままのシジミを煮立たせるよりも濃いダシが出る、というのも収穫でしたね。

今後は、スーパーマーケットで買物するにも「ここは解凍がうまくいっているな」「ここはメト化してダメだ」とか、「冷凍マグロを解凍するには氷水解凍がいいよ」とか、軽いウンチクをいえそうですね(笑)。

刺身のおいしさを科学する



氷水解凍の実験を行う鈴木教授と俳優の杉浦太陽さん



同じマグロのサクを同じ要領で冷凍したものを、氷水(左)と流水の二つの方法で解凍。どちらに軍配が上がったかは一目瞭然。流水解凍のものが褐色化してドリップが流出したのに対し、氷水解凍は冷凍前のものとほとんど見た目が変わらなかった

Apparent difference of high quality frozen tuna between different thawing methods

In 25C water flow



In water with ice



食品冷凍技術を取り巻く最近の状況

●マスコミTV、雑誌で冷凍技術に着目 (NHKゆうどきネットワーク、NHK教育「極める」鮮魚学12月6日OA、ハナマル、ためしてガッテン、世界一受けたい授業。。。、雑誌、クロワッサン他4社) **発想の転換**

- 1)解凍法で明らかに品質が変わってくることがわかつてきつた、氷水解凍鮮魚
- 2)下味冷凍 豚肉しょうが焼き
- 3)乾燥冷凍やけ防止保管法 氷漬け冷凍
- 4)冷凍することで栄養、うまみ増加効果 シイタケ、シジミ、トマト
- 5)意外と家庭用冷凍庫でも使える冷凍技術 氷付け冷凍
- 6)冷凍の調理への応用 豚肉しょうが焼き、タマネギソテー、凍ったままトマト、
- 7)香りもの
- 8)市販おにぎり、チルド麺、惣菜(コロッケ；レンチンオープン解凍法)
- 9)その他、離乳食 、たまご、牛乳

●農水省食料局 6次産業助成を受け

コールドチェーン高度化普及協議会 発足 11月10日シンポジウム(東京海洋大学)

目的 フードロス削減 フロチル、チルフロ 複線化

●安心安全から 食料危機へ→ コールドチェーンの必要性

●セカンドハーベスト リサイクル運動