

X線CTによる冷凍パスタ中に形成される氷結晶の形状解析 X-ray CT Analysis of Ice Crystal Shape Formed in Frozen Pasta

野中 純子^a, 平内 亨^a, 田中 昭宏^a, 張替 敬裕^a, 入江 謙太郎^a
佐藤 真直^b, 梶原 堅太郎^b, 佐野 則道^b,
Junko Nonaka^a, Toru Hirauchi^a, Akihiro Tanaka^a, Takahiro Harigae^a, Kentaro Irie^a
Masugu Sato^b, Kentaro Kajiwara^b, Norimichi Sano^b

^a(株)日清製粉グループ本社, ^b(公財)高輝度光科学研究センター
^aNisshin Seifun Group Inc., ^bJASRI

冷凍パスタの冷凍劣化から冷凍焼けが起こるまでの凍結組織の変化を捉えることを目的とし、冷凍焼け発生の原因の一つとして考えられている保管温度の変化を周期的に生じさせた環境下(2条件)で保管することによって作成したサンプルで凍結組織の経時的な変化が観察されるか否かX線CTにて確認した。その結果、2条件共にパスタ成分と氷結晶の相分離が認められ、その内1条件では保管中に経時的な氷の粗大化も認められた。しかしながらどちらの条件でもパスタの表層に空隙は確認されず、冷凍焼けの発生までは至らなかった。

キーワード： X線CT、冷凍パスタ、氷結晶形状解析、冷凍焼け、劣化

背景と研究目的：

ゲル状食品の冷凍保存において、生成する氷結晶のサイズ・形状は品質に大きな影響を及ぼす。冷凍麺類においては、保管中に生じる食感の劣化(ボソボソ感の発生)や冷凍焼け(冷凍麺の白化)等の発生は、品質維持上の大きな課題となっている。冷凍焼けの発生メカニズムは、冷凍保管中の庫内温度の変化によって食品中からの水分飛散が進行することで発生すると考えられており、氷結晶の成長と密接な関係があると想定されている。この仮説を検証するためには冷凍麺の凍結組織形状を観察して、その冷凍保管中の変化をとらえる必要がある。

先の実験において、異なる保管環境(温度の安定した環境として $-25\text{--}20^{\circ}\text{C}$ 、温度変動の多い環境として $-25\text{--}15^{\circ}\text{C}$)で冷凍保管した冷凍パスタサンプルについてX線CT測定によりパスタ内部の凍結組織を観察し、保管期間による違いを比較した[1]。その結果、保管時間の経過に伴いパスタの組成成分であるでん粉質やたんぱく質の凝集が起こり、1年の保管期間後には氷が晶出して粗大化している様子が観察された。また冷凍焼けの発生が明確に確認された温度変動の多い庫内で保管したサンプルでは、パスタの表層から内部の深部にかけて空隙が生じていることが確認できた。また、温度の安定した環境で保管した試料では表層の一部において空隙の発生が確認できたが、外観の目視では冷凍焼けの発生が認められなかった。これは、温度が変動していることが温度安定の環境よりも冷凍焼けを促進したことが推定される。よって今回の実験では、保管温度を周期的に変化させた環境(以下、加速試験環境と称する)下で保管することにより作成したサンプルについて実験を行い、パスタ内の凍結組織の経時的な変化にどのような影響が生じるか検討した。

実験：

冷凍パスタは1.7 mmの乾麺を茹でて水冷し、 -40°C の庫内でパスタ1本ずつを急速凍結した後、プラスチック製の容器内にパスタ中央部が宙に浮いている状態で3本並べ、容器の上部をシールした。これらを、加速試験環境として条件A: $-21\text{--}20^{\circ}\text{C}$, 1時間 $\leftrightarrow -1.5\text{--}2.0^{\circ}\text{C}$ 10分の繰り返しと、条件B: $-21\text{--}20^{\circ}\text{C}$, 5時間 $\leftrightarrow -1.0\text{--}0.5^{\circ}\text{C}$ 10分の繰り返しの2種類の条件(Fig. 1. (a), (b))の環境下で保管した。本条件は、家庭用冷凍庫にて庫内温度が上がるデフロスト(庫内温度が5-15時間毎に -10°C 程度に上昇)時の条件を参考にし、より温度変化の頻度を上げ、温度もサンプルが溶けない程度に高く設定した。各条件、保管開始1, 2, 3, 4, 5, 6週間目で取り出し、 $-26\text{--}20^{\circ}\text{C}$ の安定した温度環境の冷凍庫に移して、保管期間の違いを比較するためのサンプルとした。このとき、加速試験環境下から移動した後の $-26\text{--}20^{\circ}\text{C}$ におかれる期間は4週間以内とした。また、安定した温

度環境の冷凍庫(Fig. 2)に1週間保管した冷凍パスタを比較対照のサンプルとした。

これらのサンプルを凍結したまま1本ずつサンプルホルダーに設置して測定に用いた。ビームライン BL19B2 の実験ハッチ内に設置された回転ステージにサンプルを回転軸とパスタの長手方向が平行になるように設置し、液体窒素蒸気を吹き付けて冷却した。熱電対(クロメル-アルメル)を用いて測定したサンプル周りの雰囲気温度は約 -30°C であった。X線のエネルギーは 12.4 keV に設定し、高調波除去のためX線ミラーをミラー角 4 mrad に設定した。凍結試料を回転させながらサンプルステージ下流側に設置したX線 CCD カメラで透過X線画像を測定した。サンプルから CCD カメラまでのカメラ長は 30 mm 、サンプルを 180° 回転する間に 0.5° ステップで361枚の透過X線画像を測定した。透過X線画像データの1画素のサイズは $2.9\text{ }\mu\text{m}$ 、一枚当たりの測定時の露光時間は 250 ms であった。得られた透過X線画像データを用いて Filtered Back Projection 法に基く画像再構成を行い、回転軸に直交した断面におけるX線線吸収係数の2次元分布を得た。

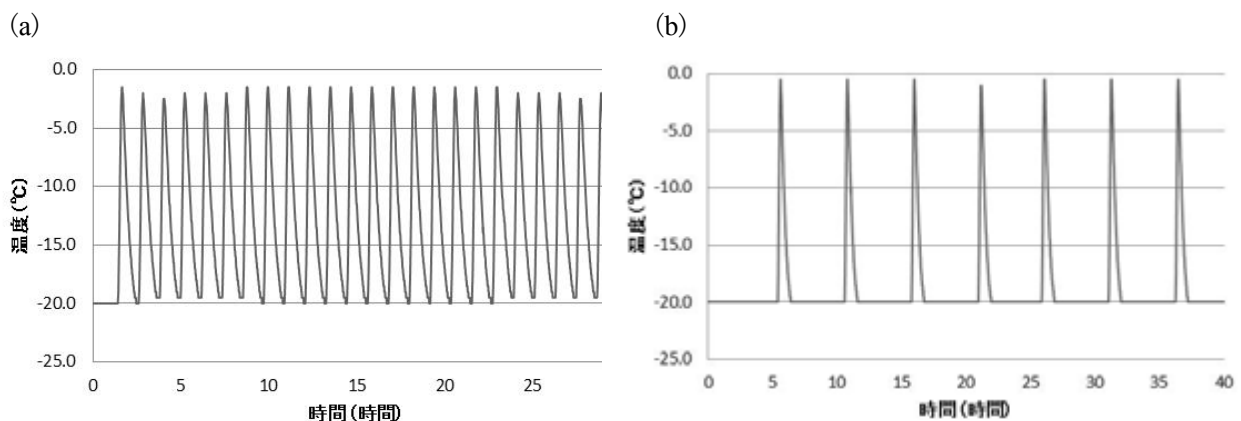


Fig. 1. 加速試験環境条件 A (a) 及び条件 B (b) における容器内の温度履歴

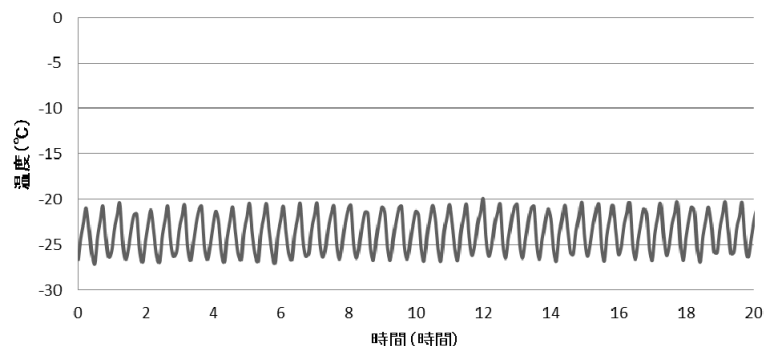


Fig. 2. 安定した温度環境の冷凍庫における容器内の温度履歴

結果および考察：

加速試験環境各2条件についてそれぞれ保管期間1, 3, 6週間で保管したサンプルの断層像を Fig.3, 4 に、安定温度下で1週間保管したサンプルの断層像を Fig.5 に示す。安定温度下保管サンプルではパスタ内部はほとんど均一だが、加速試験環境保管サンプルでは、パスタ成分と氷結晶の相分離が認められた。この相分離組織については各サンプルの断層像の拡大図を Fig.3, 4 に示す。これらの相分離組織は前回の実験で測定した一定温度環境下で1年保管したサンプルよりも氷結晶が粗大化している。さらに、条件 A においては保管期間が経過するにつれて氷が粗大化する様子が認められたが、条件 B においては保管期間が経過しても条件 A ほど顕著に氷が粗大化する様子は認められなかった。このことから、冷凍保管時の温度変化の頻度が高いほど、氷の粗大化が促進されることが示唆された。しかしながら、今回の加速試験環境下保管サンプルの断層像でも前回の実験で冷凍焼けが顕著な家庭用冷凍庫長期保管サンプルで認められた空隙は確認されなかった。さらに目視確認でも、いずれのサンプルも冷凍焼けの兆候である表面の白化は明確には認められず、全てのサンプルに氷が付着していることが確認された。この氷は Fig.3, 4 の X 線 CT 測

定の断層像でも表面を覆っていることが認められる。この氷発生の原因としては、加速試験環境のサンプル温度をモニターする際に用いた温度センサーの設置方法が適切ではなかったため、昇温時にモニターしていた温度以上にサンプル温度が上昇してサンプル内の水分が融解してしまったことが想定される。この氷がパスタ表面を覆ったことが空隙の発生が抑制された原因と推察される。

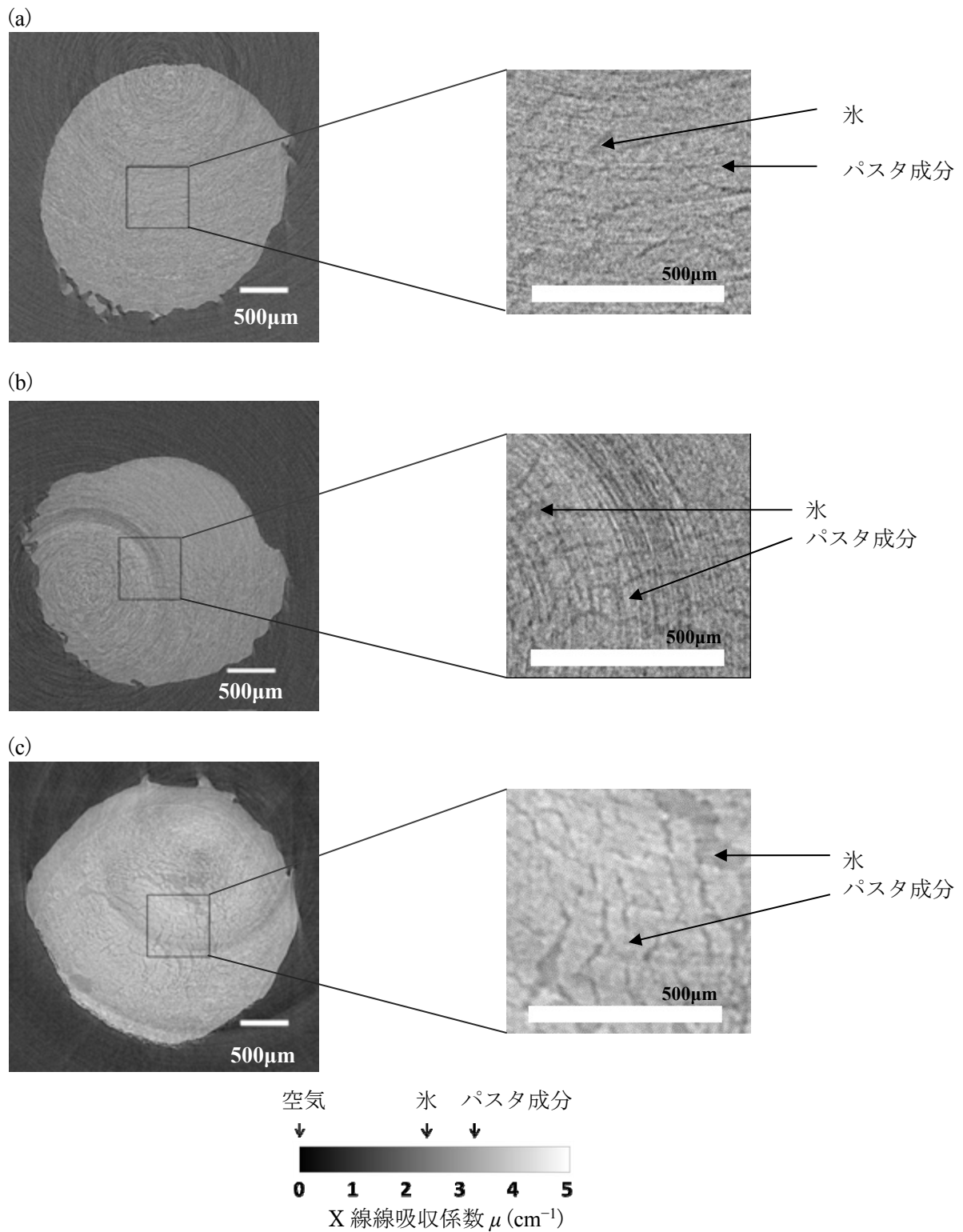


Fig.3. 冷凍パスタ断面の X 線 CT 二次元画像(条件 A) : (a) 保管 1 週間, (b) 3 週間, (c) 6 週間

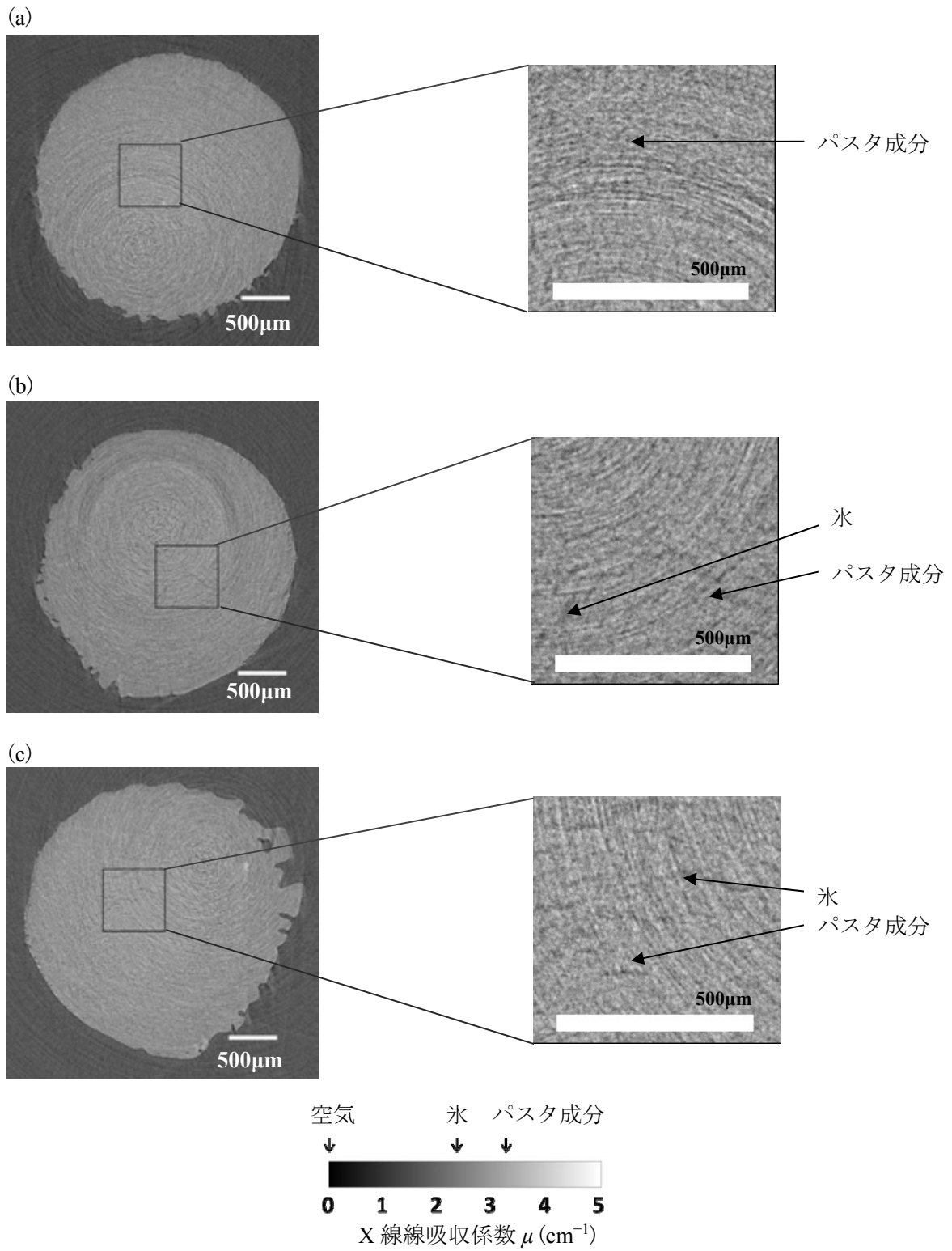


Fig.4. 冷凍パスタ断面の X 線 CT 二次元画像(条件 B) : (a) 保管 1 週間, (b) 3 週間, (c) 6 週間

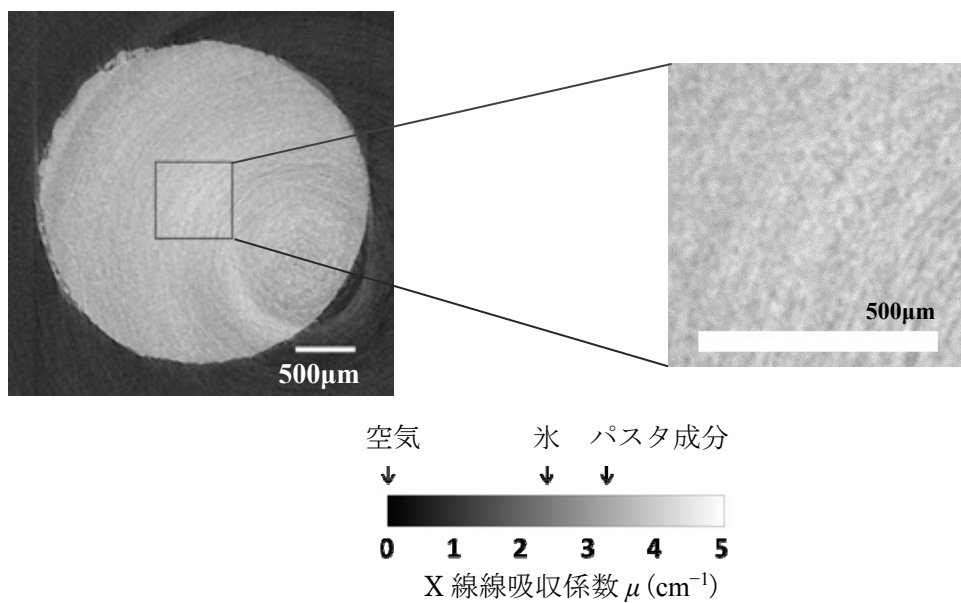


Fig.5. 冷凍パスタ断面の X 線 CT 二次元画像(-20°C 1 週間保管)

今後の課題：

今後は、加速試験環境の温度モニター方法について改善を図り精度のよいサンプル温度の制御を実現することによってサンプルに氷の発生を抑制し、適切な加速試験環境下でのパスタの凍結組織の時経変化の評価を再度試みる予定である。

参考文献：

[1] 入江謙太郎 他、利用課題実験報告書, 2016A1811.