令和6年度 「野菜の日」Web シンポジウム ~「冷凍野菜」を生活に上手に取り入れるために~

基調講演

「冷凍野菜のサイエンス」

渡辺 学 氏(国立大学法人東京海洋大学 教授)

【食品の三大機能】

食品には三つの機能があると言われている。一次機能は栄養があること(食べなければ生きられない)、二次機能はおいしいこと、三次機能は体に良いことである。最近は、食品の機能性として体に良いといった三次機能ばかりが取り上げられているが、栄養があることや美味しいことも立派な食品の機能である。この三つの機能があってこその食品であり、これらの機能が無ければ食品を食べる意味がない。またその前に、まず食品は安全であること(零次機能)が重要である。食品にとって大事なことは、まず安全であり、なおかつこの三つの機能が喫食時に有効でなければならない。そのために、「保存」をする必要がある。

【食品の劣化】

食品は劣化が速く、放っておくとすぐ駄目になるが、その劣化にも様々な種類がある。例えば、菌やカビが繁殖した場合や自己消化酵素によって変敗した場合、酸化による変色や悪臭、紫外線による退色やでんぷん食品の場合の老化等、色々な劣化が挙げられる。このように、食品が劣化するのには様々な要因があるが、大抵の食品は、温度を下げることでその劣化の進行を遅らせることができる(でんぷん食品の老化だけは例外で、冷蔵するとかえって悪化させてしまう)。この温度を下げる保存法が冷蔵保存であり、冷蔵は、短期間であればほぼすべての食品を保存することができる。

【食品を長期間保存するためには】

冷蔵保存(0度以上で保存すること)は何にでも活用できる代わりに、あまり長期間の保存はできない。長期間(半年~数年)保存しようとすると、微生物を繁殖させないことが重要である。そのために必要な事は大きく二つあり、①微生物の数を減少させる(缶詰やレトルト殺菌)、②微生物の増殖速度を遅くする、である。 ②は色々な方法があり、温度を低くすることや pH を低くする、他の微生物を増やす、水分活性を低くすることが挙げられる。

【水分活性とは】

純水に物質を溶かすには、物質の周りに水がペタペタとくっつく、水和という現象

が起きないと溶けない。水和が起こると、物質の周りの水は分子にくっついているため、本来の水の役割をしない。全水分のうち本来の水として働ける割合を水分活性と言う。

より多くの物質が純水に溶ける(濃い水溶液の場合)ことで水分活性が下がる=水 和水が増えると自由水が減る。微生物が生きるためには自由水が必要であり、自由水 が減ることで微生物があまり増殖しなくなる。凍結や乾燥、塩漬け、砂糖漬けで菌が 繁殖しないのはこの理由からである。

【実際に用いられる方法は5つ】

現在、実際に保存法として用いられているのは殺菌、乾燥、塩蔵・糖蔵、発酵、凍結の5つと考えている。

殺菌や乾燥は、大抵の場合、加熱をするため、タンパク質が変性してしまい食味、食感の変化が避けられない。例えば、マグロを殺菌するとツナ缶になってしまいお刺身としては食べられない。乾燥についても、イカを乾燥したらスルメになり、お刺身では食べられない。サーモンを塩漬けにすると塩鮭になり、これもお刺身では食べられない。発酵についてもイカを塩辛にすると刺身では食べられない。このように、魚等をそのままの状態で保存できるのは凍結だけであり、凍結は究極の食品保存に最も近い方法であると言われている。凍結は保存方法の一つではあるが、その中でも特別な方法として、特殊な地位を認められている保存法である。

保存の歴史では、凍結は最も新しい保存方法である。乾燥や塩蔵は歴史上、文章として残る前から、人間が使っていたと言われているが、凍結は一番新しい保存方法で、1930年頃から本格的な利用が始まったとされている。その理由は、人工的に温度を下げるのが難しいためである。

【凍結保存食品はなぜ長持ちする?①】

理想気体の分子運動論では、理想気体においては、気体分子の運動エネルギーの平均値と絶対温度が比例する。そのため、温度を下げると物質の運動性が落ち、分子同士が出会わなくなる。そうすると化学反応が起こりにくくなり、劣化がしにくいということになる。これが冷蔵で食品が長持ちする理由である。

【冷蔵倉庫の分類】

温度を下げれば下げるほど、分子の運動性が下がるので、より温度を下げる方が食品の保存性は良くなる。冷蔵倉庫の区分は7つに分かれており(近々改訂予定)、長持ちさせたいものほど低い温度で保存するようになっている。

【凍結=水→氷への相変化】【凍結保存食品はなぜ長持ちする?②】

温度を下げれば下げるほど保存性が良くなるのであれば、0℃以下にすれば良いということになる。0℃以下になると凍結という現象が起こる。資料 11 ページの写真

は、マグロの顕微鏡写真である(左:凍結前、右:凍結後)。凍結前の写真は、細胞組織がよく見えているのに対して、凍結後の写真は、水分子だけが選択的に集合して固体になるので、氷とそれ以外の成分の分離が起こる(写真の薄い部分は水分子だけが集まった塊で、濃い部分は水分だけが取り除かれており、非常に濃い水溶液になる。)。この濃い部分(凍結濃縮層)では、水分含量が大きく減少し、水分活性が低下する。すなわち、凍結とは、温度を下げること、それから水分活性が下がること、この二のの相乗効果で非常に長持ちするという特徴がある。

【氷が生成することのデメリット】

凍結は保存性が非常に良いが、氷が生成することによるデメリットもある。1つ目は、氷が大きくなると細胞構造を破壊してしまう。2つ目は、細胞外に氷が生成し凍結濃縮が起こると、その細胞の外側が非常に濃い水溶液になり、細胞の中から水を吸い出す現象が起き、細胞膜の破壊が起きる。細胞内外の浸透圧差ということが、氷が生成することの大きなデメリットである。3つ目は、水分子が溶質分子から分離されることによって、解凍しても中々、元の状態に戻らない。これが食品の品質を悪くする。凍結で氷が生成することは避けられないので、できるだけ小さな氷を生成するようにすればダメージを抑制できるため、急速凍結が非常に重要になってくる。現在、様々な冷凍食品を食しているが、これは急速凍結のおかげで美味しく食べられるようになったものである。

【人物紹介: James Harrison (1816-1893)】

James Harrison は、低温を人工的に作り出して製氷や食品凍結に成功した人物である。機械を使って作り出した低温でオーストラリアの牛肉を凍結して、その凍結肉をイギリスに輸送した。この時は品質が落ちてしまい、腐ることはなかったが美味しくなかったため実用できないという結果になった。人工的に食品を凍結できるようにはなったが、現在、我々が食べている美味しい冷凍食品には繋がらなかった。

【人物紹介:Clarence Birdseye (1886-1956)】

Clarence Birdseye が急速凍結を編み出した。Clarence Birdseye は、もともと食品に無関係な発明家かつ起業家だったが、毛皮を捕獲するためにカナダに行き、その時に現地民が厚い氷の下で魚を凍結させていることを知った。−40℃で凍結すれば解凍後の品質が優れた凍結魚ができることを見出した。低温で急速凍結すれば、凍結のダメージを抑えられるのではないかということで、帰国後、凍結機を開発して、美味しい冷凍食品を実現して、冷凍食品の会社を作った。今の冷凍食品の基礎ができたと言われている。

【急速凍結によって氷が微細化する】

急速凍結は、氷が小さくなる。今の技術を使うと氷を観察できるため、緩慢凍結と

急速凍結を比較すると、氷の大きさが違うことが目に見えてわかる。小さい氷の状態で解凍すると、良い状態で解凍ができてダメージが小さいと言われている。

【急速凍結で万事解決?】

牛肉、マグロ、鯨等は、急速凍結と超低温保存によって実用上、十分な美味しさを保存できるようになった(James HarrisonやClarence Birdseye は牛肉を保存するために開発していた。)。日本では魚(特にマグロと鯨)を美味しく食べるために冷凍技術が発達した。特にこのマグロや鯨は、美味しさよりも、色が黒く変色してしまうため、綺麗な赤い色を守るために超低温保存が実用化し、このおかげで美味しく食べられる保存ができるようになった。

急速凍結により、魚や肉等はある程度美味しいものが食べられるようになったが、これほど急速凍結が発達した今でも美味しく食べられないものがある。その例として、豆腐、こんにゃく、かまぼこ、マヨネーズ、ウニ等が挙げられる。また、本日のテーマでもある野菜や果物もそれに該当する。ただしこれらの食材も、凍結保存によって美味しさは損なわれてしまうが、栄養はほぼ保たれており、安全性も全くもって問題がない。

一次機能と三次機能(栄養成分や機能性成分)は、化学的な成分を保持すればよいので、温度を下げて凍結すれば、それほど大きく劣化することはないが、問題は二次機能の美味しさである。美味しさの中でも微細組織の損傷に起因するドリップ発生、食感劣化が特に問題であり、野菜、果物、豆腐、こんにゃく、かまぼこ、マヨネーズ等は冷凍保存では美味しく保存することができないのである。

【凍結保存の欠点】

食品の微細構造によって、生じる凍結ダメージが異なる(資料 20 ページでは、動物細胞、植物細胞、エマルジョン、ゲル等を紹介。)。同じ細胞であっても、動物細胞と植物細胞では全く異なる。

【タマネギの凍結損傷】

タマネギを例に、資料 21 ページの a がフレッシュ(生鮮)で b が凍結解凍後の写真である。我々は、凍結解凍すると食感が変わることから、細胞組織もぐちゃぐちゃになってしまうと思っていたが、(bを見てみると) そこまで変わっていないことがわかる。細胞の見た目としては実はそこまで変化はないが、膜の水透過性が大きく変わっている。右図は細胞を水がどのくらい通り抜けられるかを NMR という技術を使って測定したものである。一番左が新鮮なタマネギであり、値が小さいのは、水が細胞を通りにくいということである。ところが凍結解凍後のタマネギを示している真ん中のグラフでは水が通れる状態になっている。一番右は特殊な薬剤処理によって、細胞膜だけをなくす処理をしたもの。この結果から、凍結解凍後は、細胞膜がほとんどないのと同じぐらいに水が通るようになっている。細胞の形はあまり変わっていないが、

膜の水透過性が非常に良くなってしまうため、これが食感に影響してしまう。この結果から、なぜ凍結で野菜の食感が悪くなるのかという理由が説明できたと考えている。

【浸透圧脱水】

浸透圧脱水とは、細胞の外に氷ができると、水溶液が非常に濃くなることで起きる。 そうすると、この外側の濃い水溶液は、濃度の薄い細胞内液と同じ濃度になろうとして、細胞内液から水を引っ張り出して、細胞内を濃い水溶液にしようとする。この先はまだ仮説だが、細胞内から細胞外への脱水が起こる際に、水が無理に外に引っ張り出されて膜が破壊されるのではないか。その際に、膜の水透過性が良くなり、それが原因で食感が悪くなるのではないかと推察する。

次は、細胞膜の水透過係数を特殊な方法で測ったもの(様々な研究者の数値をまとめているもの)である。動物の細胞(人の赤血球や精子、ラムの精子)はLp値が大きく、これは水が比較的通り抜けやすいことを意味している。ところが、植物系の細胞では値が非常に小さい。動物細胞と植物細胞の細胞膜が、なぜこうも凍結耐性が違うのかは完全に解明されてはいないが、細胞の水の通り抜け易さが大分違うことは、今までの研究でわかっている。このため植物細胞は、凍結することによって、水が細胞内から細胞外に無理に引っ張り出されて、膜が破損してしまうのではないかと考えている。すなわち、野菜、果物は急速凍結を究めたところで、それだけで美味しくすることは難しいと考えられる。

【凍結保存の目指す究極目標:凍結前と同じ状態に復元すること】

今まで凍結品の品質向上と言うと、「凍結」や「貯蔵」ばかりが熱心に研究されてきたが、凍結の前処理や貯蔵後の解凍もまた、美味しく食べるためには重要な要素である。凍結前処理、凍結、貯蔵、解凍という4つの工程の全てが掛け算として美味しさに影響を及ぼすと考えている。どこか一つが駄目だったら、他がどんなに良くても美味しくはならず、そのようなシステムとして考えなくてはいけない。

また、企業は一生懸命に商品を開発する。開発するときに美味しくなる条件を採用したいが、その美味しさを定量評価することが難しい。これがもっと簡単に、確実にできるようになると、良い条件を見つけるということもやりやすくなるので、前処理、凍結、貯蔵、解凍、評価という5つが大切だと考えて研究をしている。

【「凍結前処理」とは】

魚の場合、新鮮なうちに凍結すると、氷が小さくなり美味しいまま凍結ができるようになる。あと、調理冷食の場合には半調理凍結がある。生のまま冷凍してから焼くよりも、まず焼いた後に凍結した方が美味しくなる場合がある。野菜の場合に重要なのは、ブランチング(予備加熱)である。

【ブランチング】

ブランチングとは、調理加熱ほどではないが、凍結前に短時間の加熱をすることで、茹でる、蒸すという方法で行われることが多く、ブランチングをすることによって品質を良い状態で保つことができる。その効果として、まずは酵素を失活させて変色やビタミンCの酸化を防げることである。凍結保存は、成分を守るという意味では非常に良い方法であり、栄養成分は凍結中に悪くなるようなことはないと言ったが、ビタミンCは酵素の働きで減ってしまう。ブランチングにより酵素をあらかじめ失活させておくと、冷凍保存中のビタミンCの減少を防ぐことができる。よって、ブランチングは栄養成分の保持にも役立つ。また、加熱することで細胞膜の水透過性を向上させて、凍結時の浸透圧ストレスによる損傷を低減させることができる。

【推奨ブランチング時間】

ブランチングの推奨時間を資料 28 ページに記載しているが、これは 1987 年の昔の 資料であるため、これが本当に各野菜の最適なブランチング時間であるのか、検証の 余地があると考える。

【ジャガイモの過冷却凍結に対するブランチングの影響】

資料 29 ページの内容は我々の研究である。水は0℃で凍ると思われているが、もっと低い温度まで凍らせないでおくことができる。これを過冷却状態と言う。過冷却状態でしばらく置いておき、それから瞬間的に凍らせると、全体に非常に小さな氷ができて、凍結品質が良くなるのではないかということを現在研究している。この過冷却凍結の効果は、ブランチングの有無によって大きく異なる。上段がジャガイモをブランチングしたもの、下段がブランチングをしていないものである。黒く見える部分が氷である。右上の写真は、ブランチングした後、緩慢凍結したもので、大きな氷ができていることが分かるが、過冷却した後に緩慢凍結すると小さい氷となり、ダメージが小さいだろうと期待できる。しかし、ブランチングをしないと、過冷却をしてもしなくても、そこまで変化はないことがわかる(下段の左から2枚目と4枚目)。植物細胞は構造が強いため、氷は細胞構造に大きく影響されて、過冷却の有無はそこまで影響しなかったものと思われる。ブランチングをすることによって細胞の水透過性が良くなったため、緩慢凍結を行うと水がたくさん集まり大きな氷ができたと考えている。

【食感とドリップに及ぼす影響】

資料 30 ページの折れ線グラフは、実際にジャガイモを食した際における食感とドリップロスがどのように違うかを示している。Force (N) は破断の強さを示しており、値が大きいほど食感が強いということを示す。ブランチング後に過冷却を行うと、値が高く食感が良い状態に近づき、ブランチングをしないと値が小さいことがわかる。よって、やはりブランチングをすることで、ジャガイモの食感は良くなったと言える。

棒グラフは、ドリップロスについて示している。こちらもブランチングをすることによってドリップロスが低減していることが分かる。

【ドリップの特性は野菜の種類によって異なる】

でん粉がその細胞組織内にぎっしり詰まっているもの(マメ類やイモ類等)はドリップの量が非常に少なく、繊維質が多いもの(サヤインゲンやほうれん草等)はドリップが少なく、水を多く含むものはドリップが多量に発生する。野菜の種類によって、同じように凍結してもドリップの量が異なるため、きめ細かくブランチングの条件を変える必要があると考える。

【「4. 解凍」で発生する品質劣化】

「凍結」と「保存」はかなり技術が進歩していて、そこまではとても良い状態で出来ているが、解凍が失敗しているために冷凍品が美味しくないと思われているのではないかと思われる節がある。

【野菜の場合、解凍は料理と不可分】

野菜の場合には、調理が重要である。調理工程では加熱によって変質が起こるので、 これを上手に利用して解凍によるダメージをカバーできれば、美味しく食べられるの ではないかと考えている。

我々研究者としては、調理とブランチングの最適な組み合わせがあるのではないか という点が興味深いところであり、今後とも研究していきたい。

【まとめ】

(時間の都合上割愛) 人に美味しく地球にやさしい冷凍保存を目指していきたいという思いで日々頑張っている。

【質疑応答】

- Q: 生鮮野菜において品質を落とさずに冷凍することを考えると、水分量は重要な要素となるのか。また、脱水が必要になるのであれば、野菜の種類別にあった脱水をする必要があるかと思うが、そのような研究事例はあるか(食品事業者からの質問)。
- A: 一般的には水分は少ない方が、凍結ダメージは少ないと言われているが、野菜の種類によって異なる。同じ野菜でもイモ類のような、でんぷんが細胞組織内にみっしりと詰まっている野菜とレタスや白菜のような葉物は、見た目も異なるが、そもそもの構造が違うため、同じように凍結解凍してもドリップの量が異なる。脱水の時も同様で、砂糖水にしばらくつけておくと糖は基本的に凍結防護作用があるため、凍結ダメージを防げるのではないかという研究がある。水溶液につけ

ると脱水も起こるので、その脱水の効果と凍結保護効果を丁度良く組み合わせられれば、良い品質になるのだろうが、これがなかなか難しく、その丁度良い按配を見つけることが大事であり、こういった研究も確かに様々あるが、まだそれほど成功した例はないだろうというのが私の今の見解である。

Q: 冷凍野菜の栄養について、ビタミンやミネラルは減るのか。冷凍方法によって、 栄養が変わる場合があるか(管理栄養士からの質問)。

A: 基本的に冷凍保存することによって化学成分が大きく減るということはあまりない。ただし、中にはビタミンCのように酵素反応で減るものもあるため、その反応を起こさせる酵素をあらかじめブランチングで失活させること等の工夫で、その栄養成分の損失を防ぐということができる。保存中には成分の損失は少ないと言ったが、解凍した際にドリップによって、その中に入っていた様々な栄養成分が喪失してしまうので、ドリップも一緒に食べる、料理に使うことによって、その成分の損失は、最低限に抑えることができるのではないかと考えている。