

令和6年度「野菜の日」Webシンポジウム
2024年8月21日 14:00～16:15

冷凍野菜のサイエンス

国立大学法人東京海洋大学
学術研究院 食品生産科学部門
食品冷凍学研究室

渡辺 学



Tokyo University of Marine Science and Technology



食品の三大機能

保存技術

これらの機能が、喫食時に有効であること

(零次機能)

安全であること

腹を壊す, 食中毒, 水俣病

一次機能

栄養があること

食べなければ生きられない

二次機能

美味しいこと

喰い道楽, 美食

三次機能

体に良いこと

特定保険用食品(トクホ)

食品の劣化

生	菌, カビの繁殖
生化	自己消化酵素による変敗
化	酸化による変色, 悪臭
化	紫外線による退色
物化	でんぷん食品の老化
物	フレーバー成分の揮発による香気の消失
物	乾燥による硬化

その他諸々の現象が食品の劣化を招くが, ほぼ全ての現象は, 温度を低下させれば進行を遅らせることができる

冷蔵保存

短期間であれば, ほぼ全ての食品を保存できる

食品を長期間保存するためには

半年以上の保存を可能とするためには、食中毒や腐敗に関する微生物を増殖させないことが必要で、そのための主な手段は以下の通りである。

1) 微生物の数を減少させる

缶詰

レトルト殺菌

2) 微生物の増殖速度を遅くする

2-1) 温度を低くする

冷蔵

2-2) 水分活性を低くする

凍結

乾燥

塩蔵

糖蔵

2-3) pHを低くする

果汁飲料

炭酸飲料

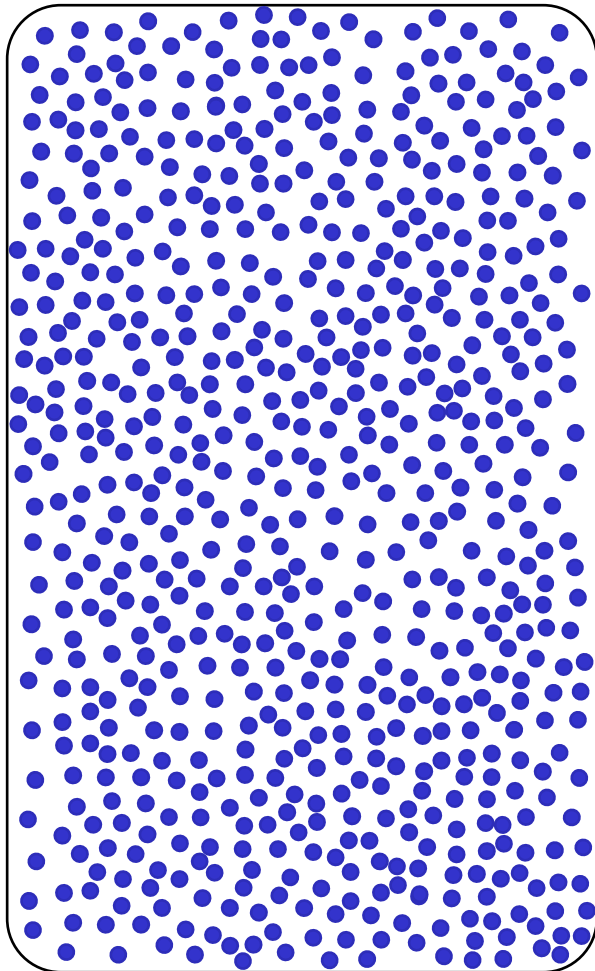
2-4) 他の微生物を増やす

発酵

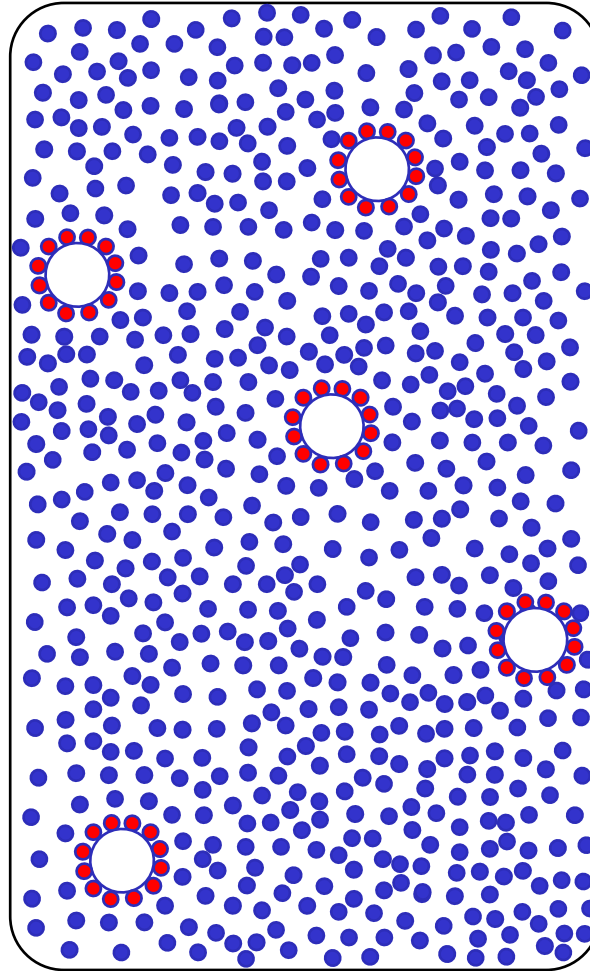
水分活性 a_w = 全水分中の自由水の割合

水和水(結合水)が増えると, 自由水が減少する

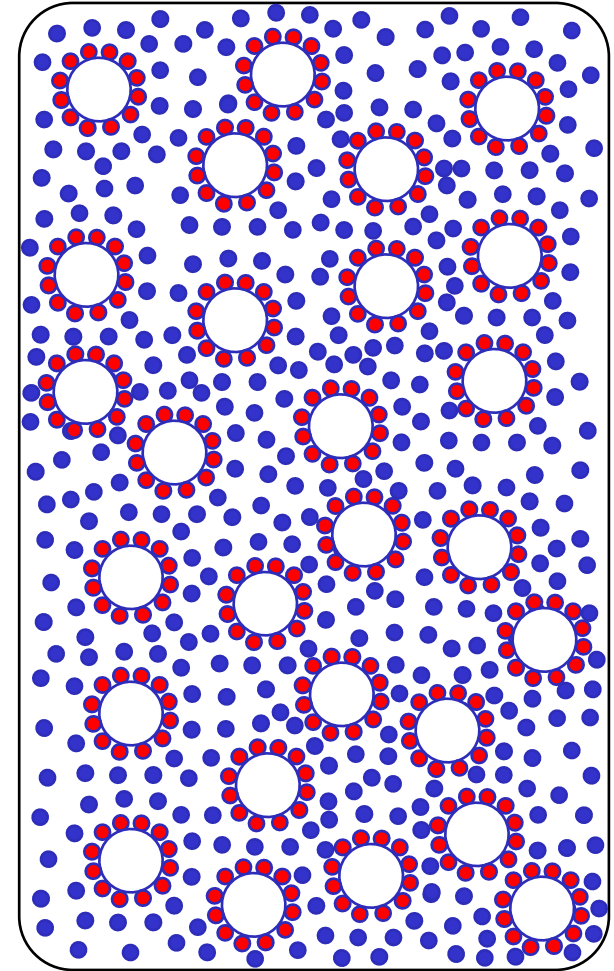
純水



薄い水溶液



濃い水溶液



実際に用いられる方法は5つ

殺菌

乾燥

塩蔵・糖蔵

発酵

凍結

加熱

加熱

脱水

添加

乾燥・殺菌では、加熱を行う限り、タンパク変性等による食味、食感の変化が避けられない。

塩蔵、糖蔵、発酵は、味や香りが大きく変わってしまう。

生の魚や肉を、そのままの状態で保存できる可能性があるのは、**凍結**だけ。

究極の食品保存に最も近い方法

紀元前のエジプト
に乾燥肉があった

乾燥より歴史が
古いと言われる

殺菌

乾燥

塩蔵・糖蔵

発酵

凍結

1804年, Nicolas
Appert が発明

脱水

添加

1930年頃から, 本格的な利用が始まる

乾燥・殺菌では、加熱を行う限り、タンパク変性等による食味、食感の変化が避けられない。

塩蔵、糖蔵、発酵は、味や香りが大きく変わってしまう。

生の魚や肉を、そのままの状態で保存できる可能性があるのは、**凍結**だけ。

究極の食品保存に最も近い方法

凍結保存食品はなぜ長持ちする？①

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。

$$\overline{\frac{1}{2} m \vec{v}^2} = \frac{3}{2} k T$$

m : 気体分子の質量 [kg]

v : 気体分子の速度 [m/s]

k : ボルツマン定数 (1.38×10^{-23} J/K)

T : 気体の絶対温度 [K]

これより、温度が低ければ分子の運動が遅くなる。

分子運動が遅くなれば、反応速度が遅くなる。

反応速度が遅くなれば、あらゆる変化が遅くなる。

変化が遅くなれば、最初の状態を長期間保つことができる。

冷蔵倉庫の分類



出典: 埼玉県魚市場Website

<https://saitamauoiti.co.jp/fishmarket/storageobject/>

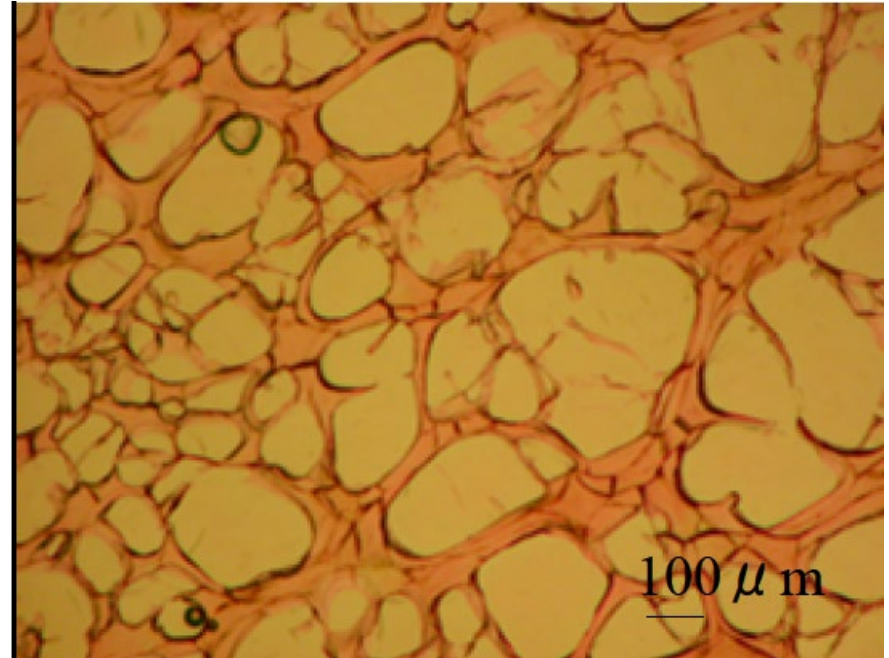
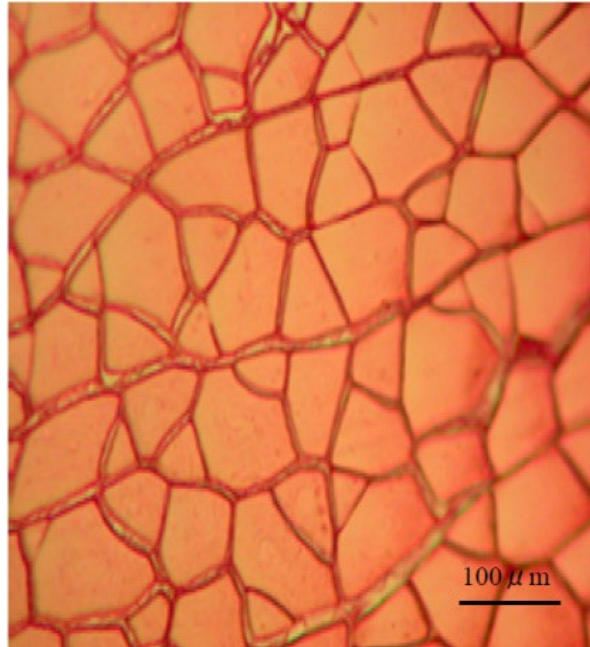
冷蔵倉庫の分類



出典: 埼玉県魚市場Website

<https://saitamauoiti.co.jp/fishmarket/storageobject/>

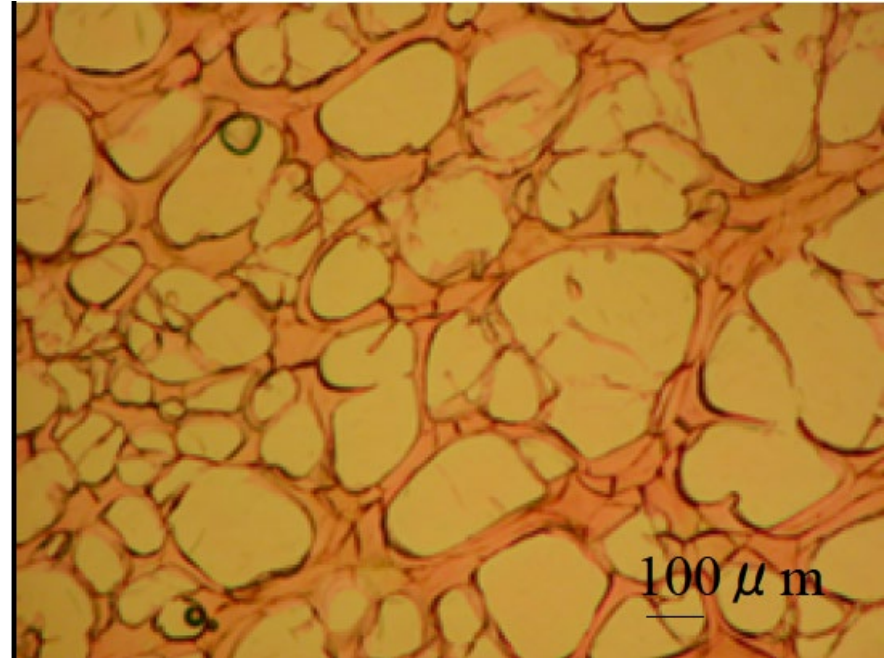
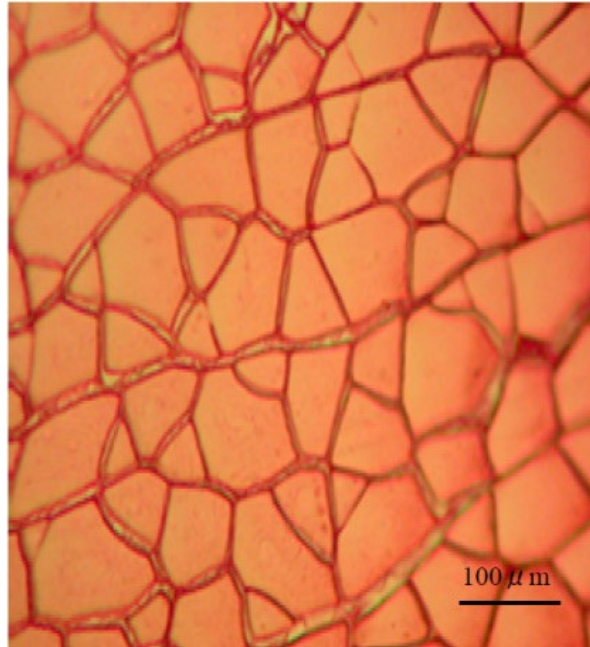
凍結＝水→氷への相変化



水から氷への相変化が起こると・・・

1. 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
2. 氷以外の部分(凍結濃縮層)では、水分含量が大きく減少し、水分活性も低下する

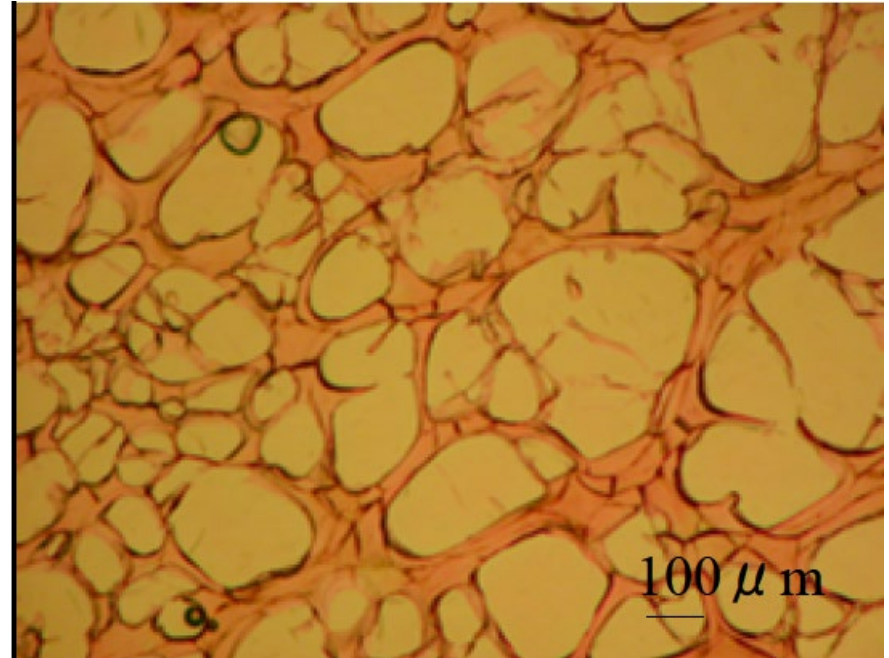
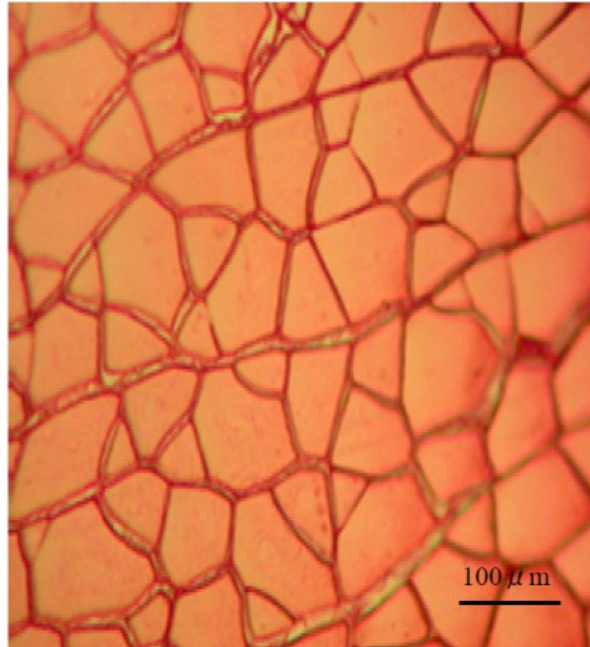
凍結保存食品はなぜ長持ちする？②



水から氷への相変化が起こると・・・

1. 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
2. 氷以外の部分(凍結濃縮層)では、水分含量が大きく減少し、**水分活性も低下**する

氷が生成することのデメリット



1. 氷結晶が大きくなって細胞構造を破壊する
2. 細胞外で氷が生成して凍結濃縮が起こると、浸透圧差が生じて細胞内から細胞外への水分移動が起こる
3. 水分子が溶質分子から分離されることによって、溶質分子が安定して存在できなくなる. 距離が離れると、解凍しても元の状態に戻れない

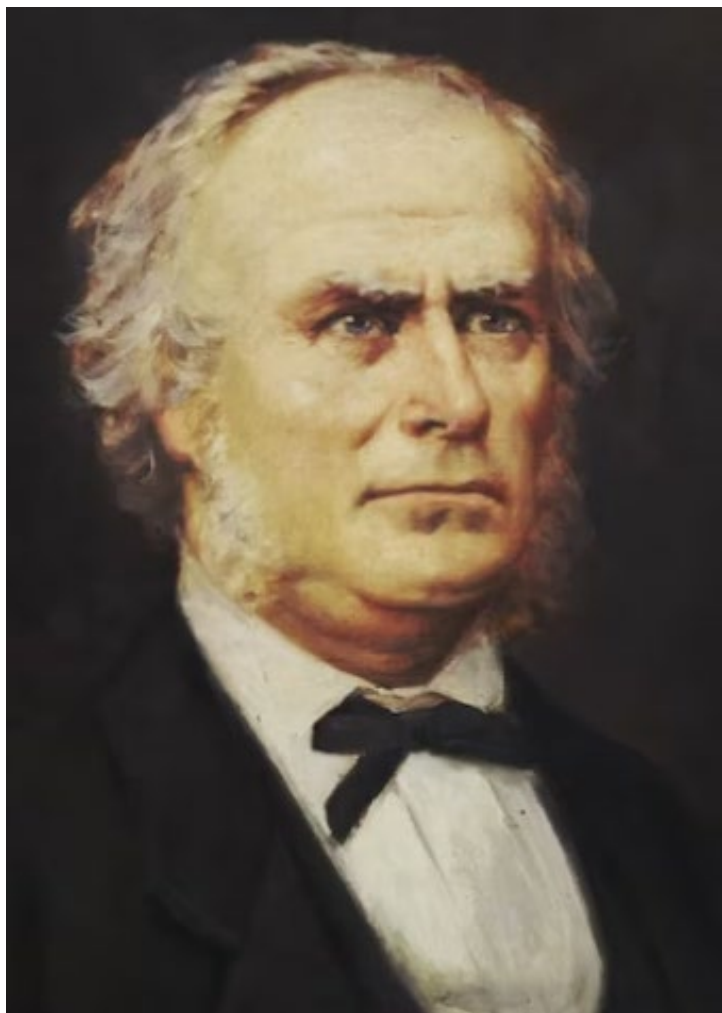
凍結によって氷が生成することは
避けられない

しかし、できるだけ、微細な氷が生成するようにすれば、氷によるダメージを抑制することができる。



急速凍結

James Harrison (1816-1893)



画像出典:

<https://www.abc.net.au/news/2022-04-01/james-harrison-the-inventor-of-the-ice-making-machine/100951092>

グラスゴーで印刷技術を学び、オーストラリアに移住した。エーテルで活字を洗浄するときに非常に冷たくなることから、冷媒の蒸発を利用する冷凍機の開発を思い立ち、初めて実用化に成功し、1855年に特許を取得した。

これを用いて凍結させた牛肉が、数か月を経ても可食できたことから、1873年にメルボルンの展示会で金賞を受賞し、オーストラリアから英国に凍結肉を輸送する事業を試行した。しかし、輸送中に保冷の氷が足りなくなり、英国に着いた頃には品質が劣化しており、この事業は失敗した。

しかし、冷凍機を実用化した彼の功績は大きく、彼の誕生日である4月17日は International Refrigeration Day と定められた。

<<https://australianfoodtimeline.com.au/james-harrisons-refrigeration-system/>>

Clarence Birdseye (1886–1956)



米国の発明家，起業家。毛皮を捕獲するため，1912～1915年にLabrador(現カナダ)に滞在した際に，イヌイットが厚い氷の下で魚を凍結させていることを知り， -40°C 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。

米国に戻って，1924年に Birdseye Seafoods Incorporated を起業した。この会社は倒産するが，その後もBirdseyeは急速凍結の可能性を追求し，コンタクトフリーザ，ダブルベルトフリーザ等を発明した。これらの業績から，Birdseyeは冷凍食品の父と称されている。

<<https://www.famousscientists.org/clarence-birdseye/>>

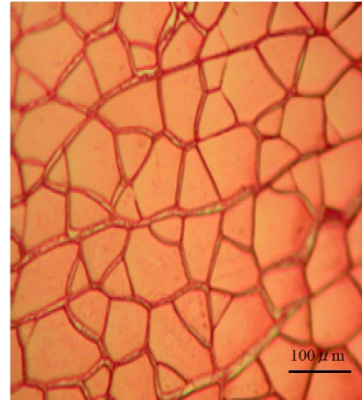
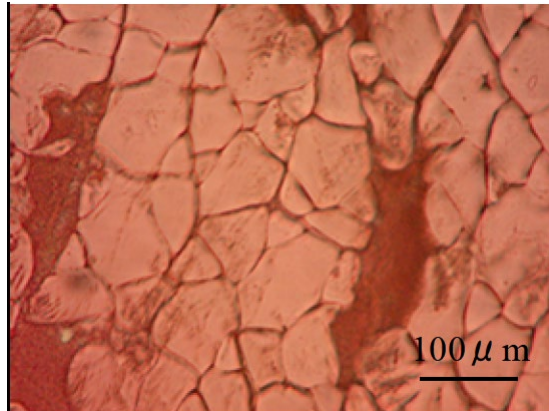
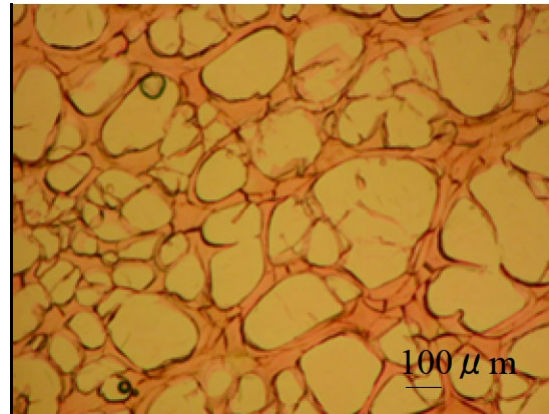


出典: Birds eye社Website
<https://www.birdseye.com/our-roots>

急速凍結によって氷が微細化する

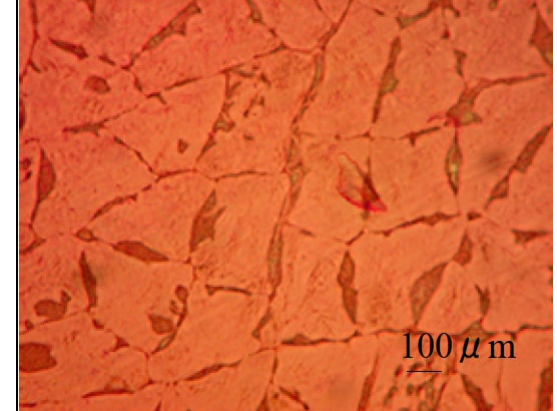
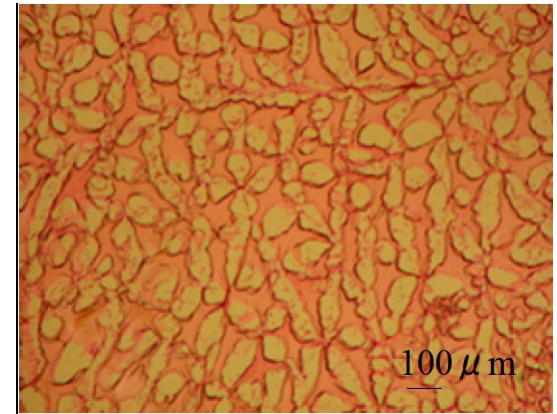
緩慢凍結

−18 °C



−40 °C

急速凍結



凍結後

解凍後

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．

しかし，凍結保存によって，十分な美味しさを保存
できていない食品は多くある．

豆腐	カマボコ	ウニ	野菜	果物
コンニャク	マヨネーズ			

零次，一次，三次機能 はそれほど問題無い
二次機能＜美味しさ＞の損失が問題

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．

しかし，凍結保存によって，十分な美味しさを保存
できていない食品は多くある．

成分変化はさほど顕著でなく，
微細組織の損傷に起因する
ドリップ発生，食感劣化 が問題

野菜 果物

零次，一次，三次機能 はそれほど問題無い
二次機能＜美味しさ＞の損失が問題

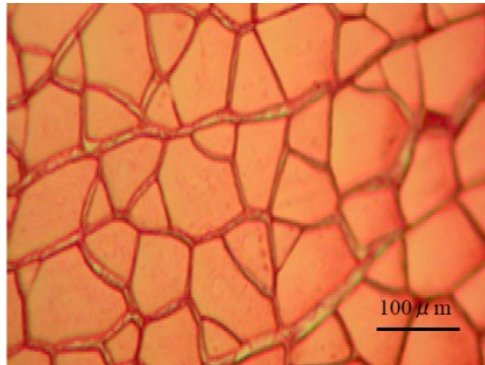
凍結保存の欠点

食品の**微細構造**によって、生じる凍結ダメージは異なる

動物細胞

魚介類
畜肉類

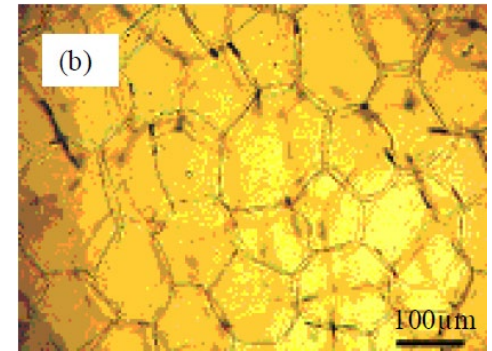
各細胞は細胞膜で囲われていて、細胞間結合組織の主成分はコラーゲン。



植物細胞

野菜類
果物

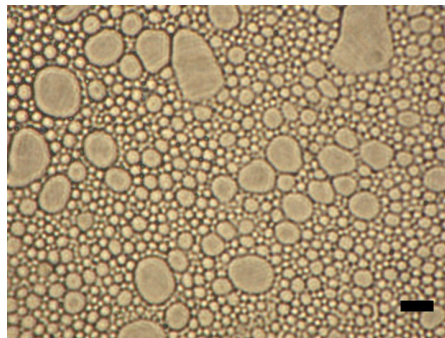
各細胞は細胞膜と細胞壁で囲われていて、細胞間はペクチンで結合されている。



エマルジョン

マヨネーズ
ドレッシング

油球が界面活性剤を介して水相と接触し、分散状態を保っている (o/w 型の場合)。



ゲル

豆腐、カマボコ、
コンニャク

タンパク質や糖のポリマーがネットワーク構造を形成し、それが水を保持している。



タマネギの凍結損傷

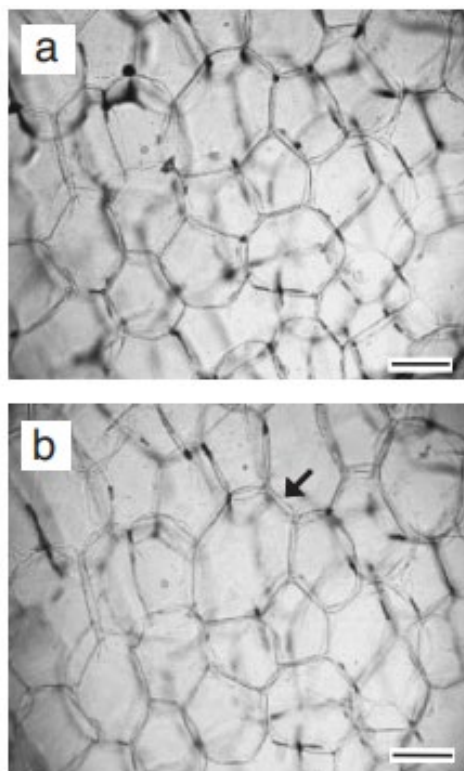


Fig. 4. Microscopy Images of Onion Tissue Samples before and after Freezing.

The change of the cell wall structure (indicated by the arrow) was hardly apparent after freeze-thawing by when viewed by light microscopy. a, fresh tissue (untreated); b, frozen-thawed tissue. Scale bar, 100 μm .

Hiroko Ando, Mika Fukuoka, Osato Miyawaki, Manabu Watanabe and Toru Suzuki, “PFG-NMR study for evaluation of freezing damage in onion tissue”, Biosci. Biotechnol. Biochem., 73(6), 2009, pp.1257–1261.

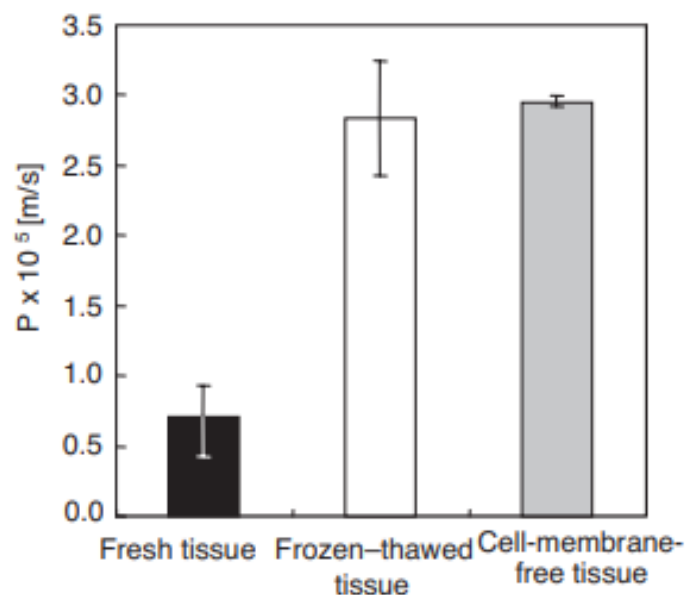


Fig. 8. Estimated Permeability of the Onion Cell Membrane *in Situ* in Fresh, Frozen-Thawed and Cell-Membrane-Free Tissues. Error bars indicate the range of maximum to minimum.

浸透圧脱水

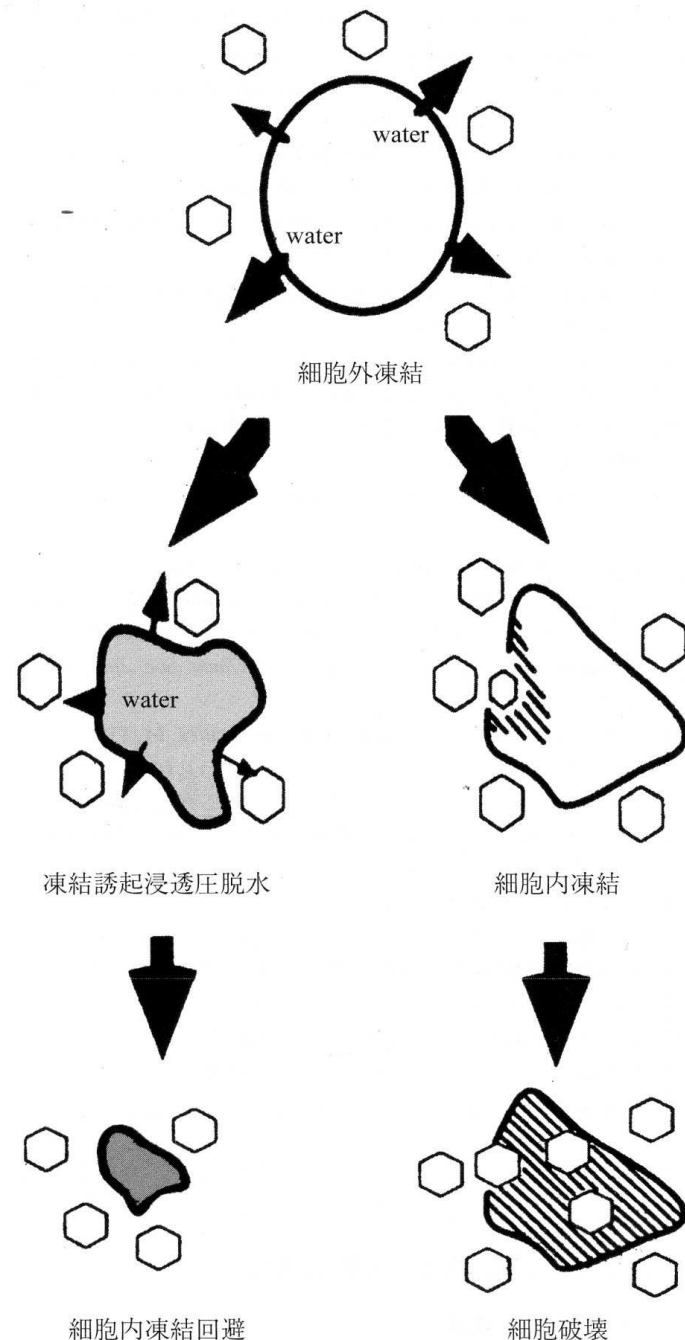
系に細胞構造が存在すると、原形質膜の存在により、細胞内外で凍結が別々に起こる。一般には、図1.5.1に示すように、細胞外凍結が先ず起こる。このため、細胞外液は凍結濃縮されて大きな浸透圧が発生し、この外部浸透圧により細胞内液は脱水濃縮される。

このような細胞内外の浸透圧差に対する細胞の脱水収縮応答は、式(1)によって記述される。

$$dV(t) / dt = -L_p A [\Pi_{out} - \Pi_{in}(t)] \quad (1)$$

ここに、 $V(t)$ は細胞体積、 t は時間、 L_p は細胞膜の水透過係数、 A は細胞表面積、 Π_{out} は細胞外液浸透圧、 Π_{in} は細胞内液浸透圧である。この式の L_p は細胞凍結時の凍結誘起浸透圧脱水における細胞の応答速度に重要な意味をなしており、この値が種々の細胞について求められている。

出典：新版・第6版 冷凍空調便覧，IV巻 食品・生物編，(2013)，pp.13-14.



$$dV(t) / dt = -L_p A [\Pi_{out} - \Pi_{in}(t)] \quad (1)$$

表 1・5・1 種々の細胞における細胞膜水透過係数 (L_p), 細胞径 (D) および L_p/D

細胞	温度 (°C)	L_p ($\mu\text{m}/\text{min}/\text{atm}$)	D (μm)	L_p/D (1/min/atm)
ヒト赤血球	25	5.7	7	0.814
ヒト精子	30	2.89	6.2	0.466
ラム精子	25	8.47	6.7	1.27
ヒト卵子	21	0.65	200	0.00335
マウス卵子	20	0.43	76.1	0.00565
ラットリンパ腫細胞 (CH27)	25	0.547	6.4	0.0391
酵母	20	0.105	5.8	0.0181
イネ培養細胞	25	0.0893	20.2	0.00442
ブドウ培養細胞	25	0.122	34.2	0.00357

動物細胞と植物細胞での値は大きく異なっている. さらにこれを細胞径で除した値は, 細胞の浸透圧ストレスに対する応答速度の指標と考えられ, この値が大きいほど脱水速度が大きくなる. このことは, 赤血球や精子細胞が比較的凍結保存をしやすい, 一報, 大型の卵子細胞や, 水透過係数の小さい植物細胞の凍結保存が困難であることによく対応している.

$$dV(t) / dt = -L_p A [\Pi_{out} - \Pi_{in}(t)] \quad (1)$$

表 1・5・1 種々の細胞における細胞膜水透過係数 (L_p), 細胞径 (D) および L_p/D

細胞	温度 (°C)	L_p ($\mu\text{m}/\text{min}/\text{atm}$)	D (μm)	L_p/D (1/min/atm)
ヒト赤血球	25	5.7	7	0.814
ヒト精子	30	2.89	6.2	0.466
ラム精子	25	8.47	6.7	1.27
ヒト卵子	21	0.65	200	0.00335
マウス卵子	20	0.43	76.1	0.00565
ラットリンパ腫細胞 (CH27)	25	0.547	6.4	0.0391
酵母	20	0.105	5.8	0.0181
イネ培養細胞	25	0.0893	20.2	0.00442
ブドウ培養細胞	25	0.122	34.2	0.00357

動物細胞を除いた細胞は、細胞径が大きいため、水透過係数の小さい植物細胞と比較的凍結保存をしやすい。一報、大型の卵子細胞や、水透過係数の小さい植物細胞の凍結保存が困難であることによく対応している。

野菜, 果物は, 急速凍結をどれほど究めても, それだけでは美味しくすることは難しい