

**in-situ X 線 CT 観察による凍結および凍結乾燥過程における  
食品中氷結晶組織の動的変化の観測**  
**Measurement of Dynamic Change in Ice Crystal Microstructures in Frozen  
Food Matrices during Freezing and Drying by *in-situ* X-ray CT Technique**

中川 究也<sup>a</sup>, 河野 晋治<sup>b</sup>, 都 甲洙<sup>c</sup>, 落合 隆晃<sup>d</sup>, 小林 りか<sup>e</sup>  
Kyuya Nakagawa<sup>a</sup>, Shinji Kono<sup>b</sup>, Gabsoo Do<sup>c</sup>, Takaaki Ochiai<sup>d</sup>, Rika Kobayashi<sup>e</sup>

<sup>a</sup> 京都大学大学院農学研究科食品生物科学専攻, <sup>b</sup> 株式会社前川製作所,  
<sup>c</sup> 日本大学物資源科学部生物環境工学科, <sup>d</sup> アサヒグループ食品株式会社,  
<sup>e</sup> 日本大学生物資源科学部食品生命学科

<sup>a</sup>Division of Food Science and Biotechnology, Graduate School of Agriculture, Kyoto University,  
<sup>b</sup>Research and Development Center, Mayekawa MFG. Co., Ltd., Japan,  
<sup>c,e</sup>College of Bioresource Science, Nihon University, Japan,  
<sup>d</sup>Asahi Group Foods Ltd., Japan

減圧下における *in-situ* な X 線 CT 観察を可能とした装置システムを用いて、食品の凍結乾燥過程における氷結晶組織（ならびにと凍結濃縮相組織）の動的な変化過程を観察した。観察結果は製品内部に形成しているマイクロ構造とその変化を可視的な評価を可能とするだけでなく、得られた画像の輝度値を X 線吸収係数と対応させることにより、観察している物質の状態を定量的に評価できる。凍結乾燥製品の品質を制御するために特に重要と考えられるのは凍結濃縮相の状態変化であるため、本測定ではとくにこの凍結濃縮相内の状態評価を主眼とした。得られた CT 画像を基に、凍結乾燥の進行を視認し、乾燥領域に相当する部分の画像から輝度値（X 線吸収係数に相当）を抽出した。抽出データから作成したヒストグラムを、既知の X 線吸収係数（氷晶: 2.45, 空隙: 0）のピークと任意値のピークとに分離した。この任意値のピークが凍結濃縮相内の構造に由来するものとの判断より、凍結乾燥過程における凍結濃縮相内の構造変化の追跡を目指した。

**キーワード：** X 線 CT, 氷結晶, 凍結乾燥, *in-situ* 測定

**背景と研究目的：**

今回の提案課題では、減圧下における *in-situ* な X 線 CT 観察を可能とした装置システムを用いて、食品の凍結乾燥過程における氷結晶組織（ならびにと凍結濃縮相組織）の動的な変化過程を観察することを目的とした。乾燥製品の品質を制御するために特に重要と考えられるのは凍結濃縮相の状態変化であり、発泡やコラプスといった製造上の不具合と関連する現象もこの状態変化と密接に関連している[1, 2]。また、乾燥製品の品質に関わる物性もこの状態変化の帰結として決定されていると考えられるが、詳細が解明されるにはまだ多くの研究成果を待たねばならない。凍結乾燥過程における凍結濃縮相内の状態は、食品においては多くの場合ガラス状態である。このガラス相の状態は品質に関わる様々な物性変化と関連しているが、乾燥による水分移動に伴うガラス相の状態の評価はその困難さのためにほとんどなされていない[3]。これはこのガラス相が氷結晶組織のマイクロ構造間隙に形成するために、直接的な観察が困難であることにも一因している。今回の測定では、放射光を用いた X 線 CT 観察によって、凍結乾燥過程の CT 画像を取得し、まず製品内部に形成しているマイクロ構造とその変化を可視的に評価する。得られた画像の輝度値は使用した X 線の線吸収係数と対応するため、画像解析により X 線吸収係数の分布を得ることができる。従ってこの分布は観察している領域の物質とその状態を反映するとの考えに基づき、解析を試みた。

## 実験：

食品モデルとして、デキストリン溶液、ブロッコリ、炊飯米、イチゴを採択し、適切な条件にて凍結させた後、凍結乾燥させた。乾燥過程における凍結組織 X 線 CT 観察を実施した。X 線 CT 観察においては使用する X 線のエネルギーは 12.4 keV に設定した。計測システムは、X 線の画像を蛍光体として可視化するイメージングユニット（浜松ホトニクス AA40）と CCD カメラ（浜松ホトニクス C4880-41S）を組み合わせたものを用いた。空間分解能を決定する画素サイズは 2.96  $\mu\text{m}$  であった。測定の手順は、試料ホルダーにセットした試料を回転試料ステージ上にセットし、この試料部分を透明な樹脂製の筒状真空チャンバーで覆い、直ちに真空引きして試料を減圧下においた。試料ステージはあらかじめ温調装置によって  $-80^{\circ}\text{C}$  程度まで予冷させてあり、直ちに氷の昇華は進行しない条件となっている。温調装置を解除し、試料温度が上昇すると次第に昇華が進行し、この過程における CT 像を測定した。凍結乾燥過程における試料温度は昇華に伴う潜熱の除去速度と試料への入熱速度が釣りあったものとなる。そのため、試料ごとの温度統制、温度計測は今回のシステムでは困難なために実施していない。尚、装置内部の真空度は約 20 Pa でありこの値は昇華の進行速度に依存していた。

## 結果および考察：

Fig. 1 に示すのは炊飯米を緩慢凍結させた試料の凍結乾燥開始直後 (A) と乾燥過程 (B), (C) における CT 像である。凍結乾燥の進行に伴う氷晶の昇華を本システムにて観察できていることがよく分かる。凍結した炊飯米は、氷晶組織と糊化した澱粉ゲルから成る凍結濃縮領域によってマイクロ構造が形成させていると考えられるが、ここに示す画像からもこれを判断することができる。凍結乾燥に伴って氷晶が優先的に昇華し、凍結濃縮領域は最終的に乾燥物として残存する。乾燥過程においてこの凍結濃縮領域からどのように脱水が進行し、いかに状態変化が進行しているかが今回の測定の最大の興味である。この画像の輝度値は X 線吸収係数と対応づけることができるため、この数値を基に画像内の物質の状態を推察することができる。

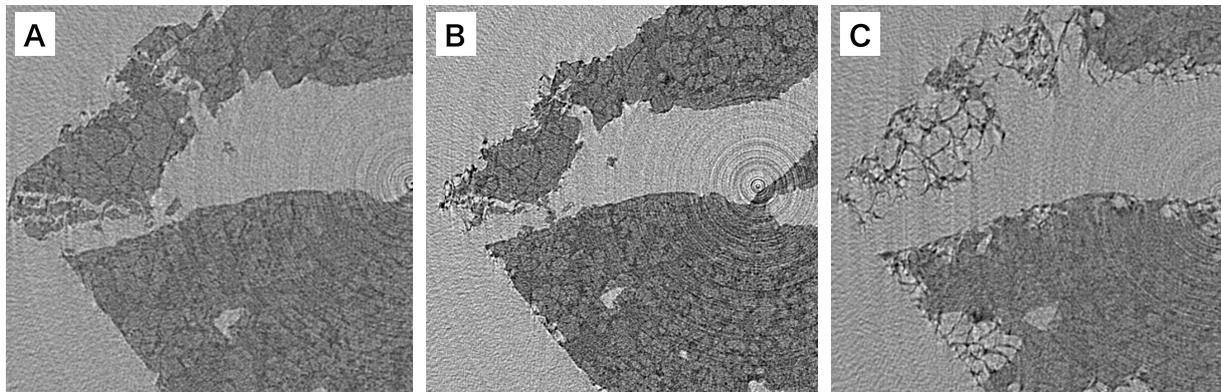


Fig. 1. 炊飯米の凍結乾燥過程の X 線 CT 画像；凍結乾燥開始直後 (A)、乾燥過程 15 分後 (B)、乾燥過程 40 分後 (C)

上記画像の選択領域の輝度値 (X 線吸収係数) を取得し、この値のヒストグラムを作成した (Fig. 2)。 (A)–(C) と乾燥の進行するに伴い、ピーク値が低輝度値へとシフトし、着目領域に空隙が多く形成していることを示唆している。このヒストグラムより凍結濃縮領域の情報を得るために、このヒストグラムが氷晶 (X 線吸収係数 2.45)、空隙 (X 線吸収係数 0)、凍結濃縮相 (X 線吸収係数は未知) の三種の領域の輝度値分布 (ガウス分布を仮定) の重ね合わせによって形成されていると仮定する。この仮定に基づいたピーク分離 (デコンボリューション) を行うことで、凍結濃縮領域もしくは乾燥領域の X 線吸収係数を予測する。この値がこの領域の状態を反映するはずである。解析の結果を Fig. 3 に示す。まず凍結乾燥開始直後は X 線吸収係数 2.45 の氷晶と、X 線吸収係数約 2.7 程度の凍結濃縮された領域に分けて考えられた (Fig. 3A)。その後の乾燥の進行に伴い、空隙、凍結濃縮相の二領域に分けて考えることを妥当と判断すれば (Fig. 3C)、凍結濃縮領域の X 線吸収係数は約 2.6 程度と推算できた。この値が凍結濃縮相内の固体構造 (ガラス相の状態) を捉

えているとすれば、今回試料として用いた凍結炊飯米の場合、凍結濃縮相内の状態は乾燥の進行に伴って大きく変化はせず、凍結した時点ですでに構造形成が終結していると判断するべきである。本報告書には掲載しないが、他試料を用いた場合には乾燥に伴う状態変化を示唆する結果も得られており、今後様々な試料にて詳細な検討をすることが興味深い。今後、マイクロ構造内部における状態変化をより精度よく評価し、品質と関わる物性制御への糸口を掴めると期待される。

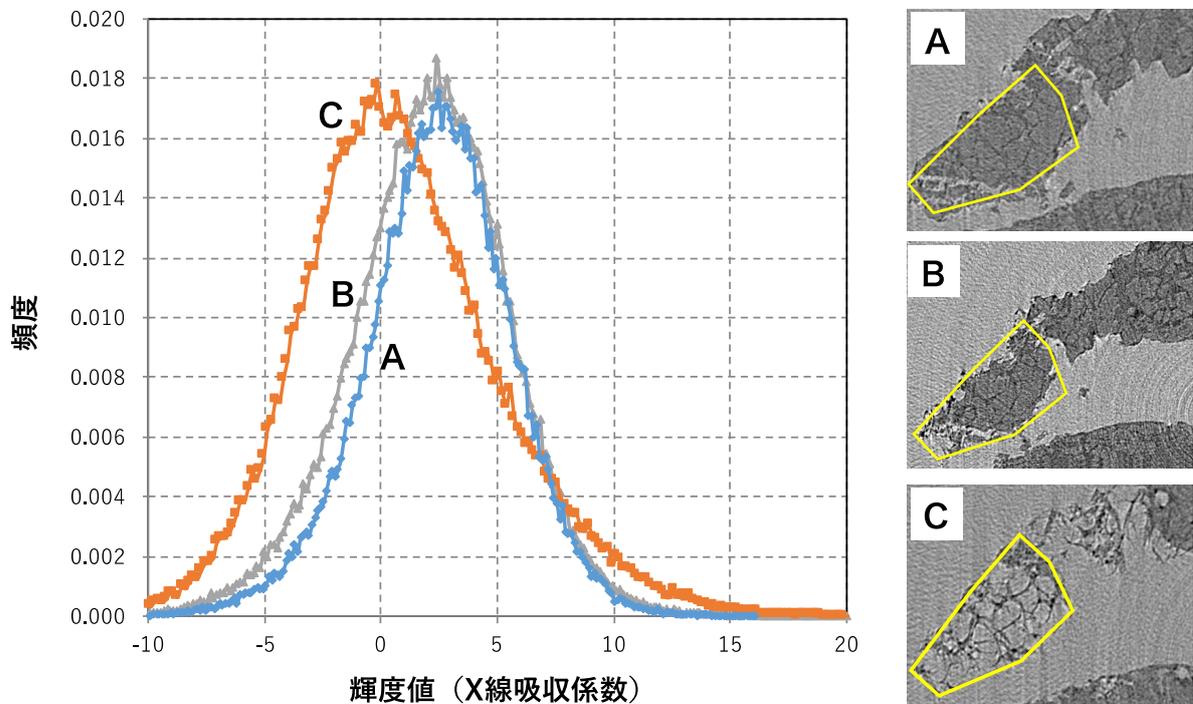


Fig. 2. CT 画像より抽出した輝度値 (X 線吸収係数) のヒストグラム ;  
凍結乾燥開始直後 (A), 乾燥過程 (B), 乾燥過程 (C)

#### 今後の課題 :

より精密な実験を実施し、本報告書記載のアプローチにて局所領域のガラス状態を評価することの妥当性を示すべきである。まずはいくつかの純物質から成る系において、ガラス転移点と X 線吸収係数の相関関係を確認する必要がある。これにより、凍結組織内における氷晶と濃縮領域の境界の連続性・不連続性を議論するべきである。ここより得た基礎的な知見を、実際の食品系へと適用し、凍結操作、乾燥操作、または組織構造に依存した局所領域の状態変化の理解へと繋げていくべきであろう。

#### 参考文献 :

- [1] Slade, L., Levine, H., Reid, D.S. Beyond water activity: Recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 1991, 30, 115-360.
- [2] Meister, E., Gieseler, H. Freeze-dry microscopy of protein/sugar mixtures: Drying behavior, interpretation of collapse temperatures and a comparison to corresponding glass transition Data. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 2009, 98, 3072-3087.
- [3] Rahman, M.S. Food stability beyond water activity and glass transition: macro-micro region concept in the state diagram. *International Journal of Food Properties* 2009, 12, 726-740.

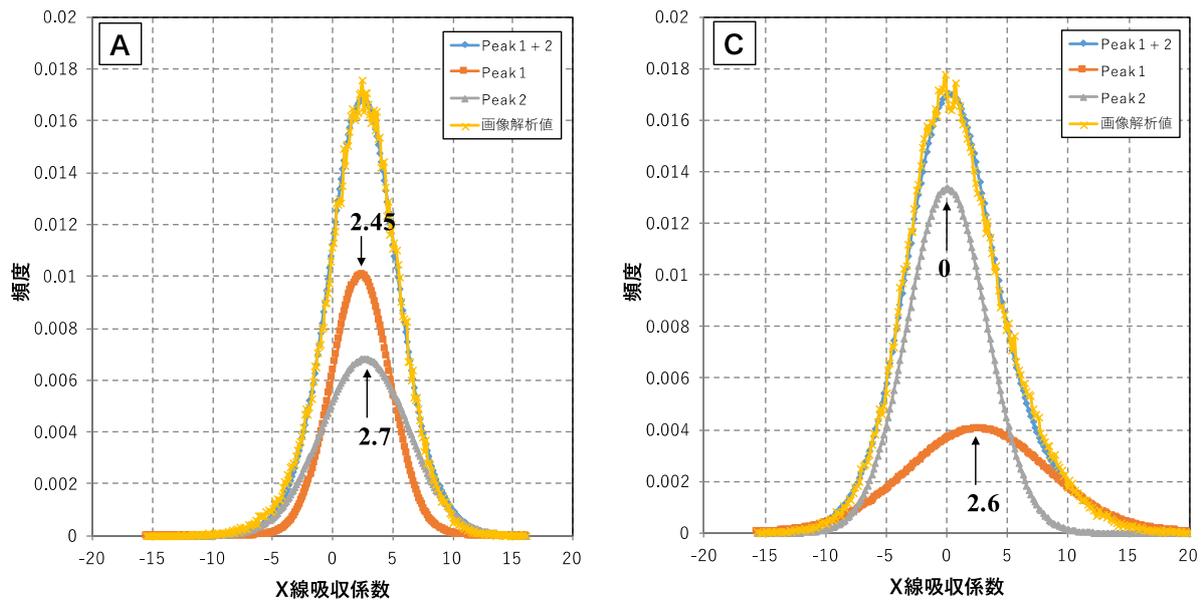


Fig. 3. 輝度値ヒストグラムのピーク分離 (A, C は前出画像に対応)