

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, 張替 敬裕^a, 牧野 裕樹^a, 入江 謙太朗^a,
佐藤 眞直^b, 佐野 則道^b
Junko Nonaka^a, Takahiro Harigae^a, Yuki Makino^a, Kentaro Irie^a,
Masugu Sato^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

冷凍パスタの冷凍焼け低減手法を検討するため、冷凍焼けを人為的に発生させる試験(劣化加速試験)系の確立を実施した。本検討で設定した劣化加速条件で、冷凍焼けの際に見られるパスタ表面の白色化・乾燥を再現することができ、X線CTの画像でも白色化した部分には空隙が確認できた。しかしながら、実製品で冷凍焼けが起きたパスタの内部で観察されたパスタ成分と氷結晶の相分離、氷結晶の粗大化は本検討での劣化加速条件で保管したパスタでは観察されなかった。

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：

冷凍パスタなどの澱粉質ゲル状食品では、冷凍・保管中に生じる食感や外観の品質劣化が課題となっている。冷凍パスタで起こる品質変化には大きく二つあり、一つ目は食感の劣化で、二つ目は冷凍焼けと呼ばれるパスタ表面の白色化・乾燥である。これまで冷凍パスタで冷凍焼けが起こる作用機序は解明されていなかったため、作用機序を解明して効果的に冷凍焼けを低減する手法の確立を行うことが本研究の目的である。

一般的に冷凍食品の品質劣化の要因は凍結の際に起こる氷核発生、その後に発生する氷結晶の成長や合一および食品成分の凝集といった食品組織の形状変化が考えられている。Spring-8のX線CT技術は凍結状態における組織の状態を非破壊で観察することができるため、その技術を利用し、冷凍パスタ組織内の氷結晶と食品成分の状態を観察して冷凍焼けが起こる作用機序の解明を進めている。

はじめに、いくつかの条件で長期冷凍保管した冷凍パスタについて検討した[1]。その結果、温度変動のある保管庫に長期保管したパスタでは冷凍焼けに起因する表面の白色化・乾燥が起こっており、一方温度変動の少ない保管庫に長期保管したパスタの外観には変化がなかった。それぞれの凍結組織についてX線CTによる断層観察を行ったところ、前者ではパスタ成分と氷結晶の相分離、氷結晶が粗大化する様子が認められるとともに白色化した部分の表層に空隙が見られた。しかしながら、後者では若干の凍結組織の密度分布の変化は認められるものの前者に見られたような大きな変化は認められなかった。これにより、保管中の温度変動が冷凍焼け発生の要因の一つと推定し、次に保管温度を周期的に変動させた環境下で保管することにより冷凍焼けを再現することができるか検討した[2], [3]。この結果、設定した条件下で保管したパスタで冷凍焼け(白色化・乾燥)再現することに成功し、これに伴い凍結組織に空隙が発生することもX線CT観察で確認することもできたが、最初の実験で確認された長期保管によるパスタとパスタ成分の相分離、氷結晶の粗大化は確認できなかった。この原因として、サンプル搬送の際に宅配便を使用したため、搬送時にサンプルの温度が上昇して凍結状態の維持ができていなかったことが疑われ、そのことがパスタ内部組織の変化を捉えられなかったと考えられた。そこで今回の実験のサンプルは、[3]と同水準のサンプルを作製、発泡スチロール性の容器にドライアイスを敷き詰め密閉し、-20°C以下の雰囲気維持していることを確認しつつ自身で持ち運んだ。

実験：

1. 劣化加速試験用のサンプル作製

冷凍パスタは 1.7 mm の乾パスタを茹でて水冷し、 -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、温度変動のある条件 A: $-20 - -19^{\circ}\text{C}$ 1 時間 $\Leftrightarrow -7.5 - -7.0^{\circ}\text{C}$ 10 分の繰り返しと、安定した温度環境の条件 B: $-20.3 - -18.8^{\circ}\text{C}$ の 2 種類の条件(図 1. (a), (b))で保管した。各条件、保管開始 1, 2, 3, 4, 5, 6 週間目で取り出し、条件 B 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、移動した後条件 B の冷凍庫に置かれる期間は 3 日以内とした。また、測定直前に同じ乾パスタを茹でて -80°C の冷凍庫で凍結したサンプルも作成した。

2. 測定・解析

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 BL14B2 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 382 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 μm 、1 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 法に基づ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。

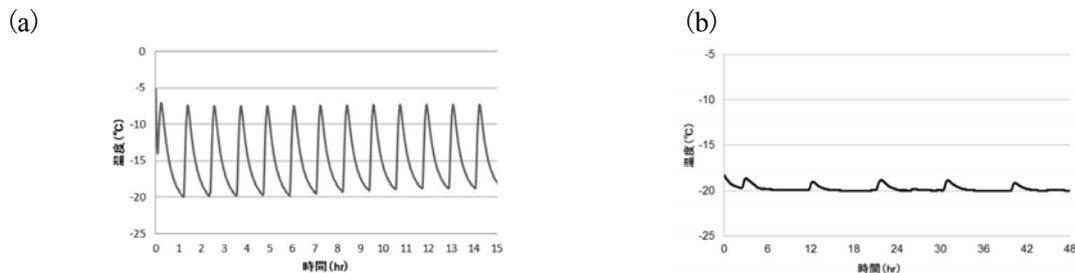


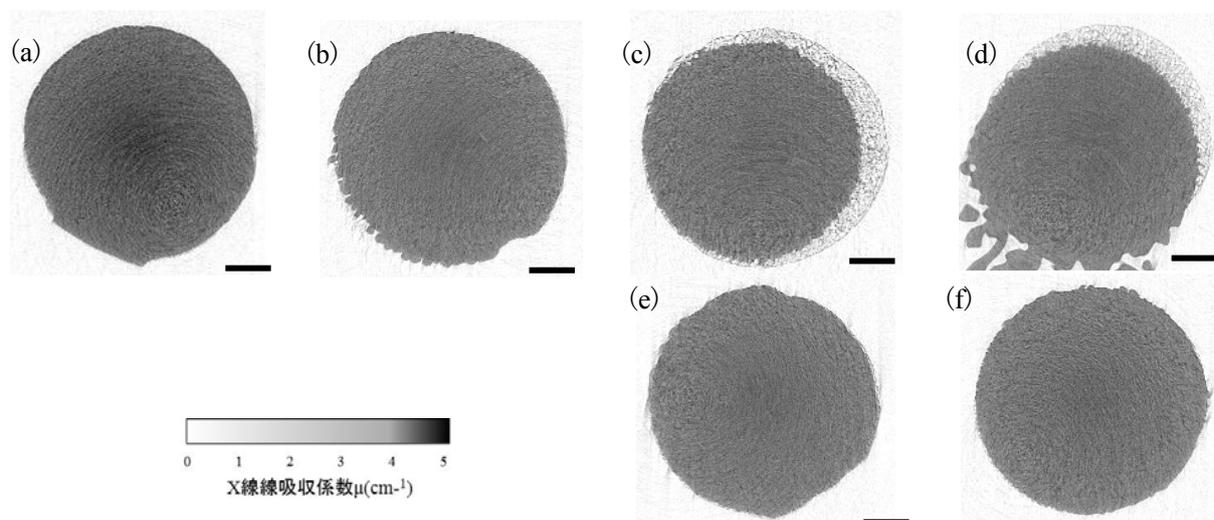
図 1. 条件 A (a), B (b)における容器内の温度履歴

結果および考察：

茹で直後に凍結したサンプル、条件 A にて 1, 3, 6 週間保管したサンプル、条件 B で 3, 6 週間保管したサンプルの断層像を図 2 に示した。画像の濃淡はカラースケールに示すようにサンプル中の X 線線吸収係数の分布を示し、色が濃いほど X 線線吸収係数が、すなわち密度が大きいことを示している。氷の X 線線吸収係数の計算値は 2.45 cm^{-1} である。条件 A は保管 3 週間で空隙が確認できた。条件 A のサンプルいずれも氷結晶の挙動に大きな変化はなく、茹で直後に凍結したサンプル、条件 B 保管 3, 6 週間のサンプルと比較してパスタ成分と氷結晶の明確な相分離は確認できなかった。目視観察では、条件 A 保管 3, 6 週間のサンプルは白色化・乾燥が確認でき、条件 B 保管 3, 6 週間のサンプルは茹で直後と比較して外観の変化はなかった。

条件 A : $-20 - -19^{\circ}\text{C}$ 1 時間 $\Leftrightarrow -7.5 - -7.0^{\circ}\text{C}$ 10 分の繰り返しの 5-6 週間保管することで冷凍焼け(白色化・乾燥)を発生させることはできたが、実製品が冷凍焼けした際に見られたパスタ内部の変化と冷凍焼けの両方を再現することはできなかった。

参考文献[1]の結果から冷凍焼けが発生するメカニズムとして、長期保管によるパスタ成分と氷結晶の相分離・氷結晶の粗大化の後、粗大化した氷結晶が昇華することで空隙を形成し、表面の白色化が起きるのではないかと推察していた。しかしながら、今回の観察結果より、氷結晶の相分離・氷結晶の粗大化が起きなくても冷凍焼け(空隙の形成)は起こることがわかった。



画像中のスケールバーは 500 μm を表す。

図 2. 冷凍パスタ断面の X 線 CT2 次元画像 : (a) 茹で直後凍結, (b) 条件 A にて保管 1 週間, (c) 条件 A にて保管 3 週間, (d) 条件 A にて保管 6 週間, (e) 条件 B にて保管 3 週間, (f) 条件 B にて保管 6 週間

今後の課題 :

温度変動の頻度や温度が上昇、下降するときのスピード、最高温度での維持時間が「パスタ成分と氷結晶の相分離・氷結晶の粗大化」と「白色化・乾燥」にどのような影響を及ぼすのか、その寄与度も含めて関係性を把握したい。

参考文献 :

- [1] 入江謙太郎 他、利用課題実験報告書, 2016A1811.
- [2] 野中純子 他、利用課題実験報告書, 2016B1867.
- [3] 野中純子 他、利用課題実験報告書, 2017A1593.