第18回「ジャパン・インターナショナル・シーフードショー」
The 18th Japan International Seafood & Technology Expo

シーフードの 冷凍を究める

The Basic Technology of Refrigeration in Seafood

Aug 18th 2016

公益社団法人日本技術士会 水産部会
杉本昌明（杉本技術士事務所）

Sugimoto, Masaaki (Professional Engineer, Japan)
sugimoto_fish@yahoo.co.jp

覆水難収」（覆水盆に返らず）

一度起きてしまった事は、けっして元に戻す事はできない。

ウィキペディア

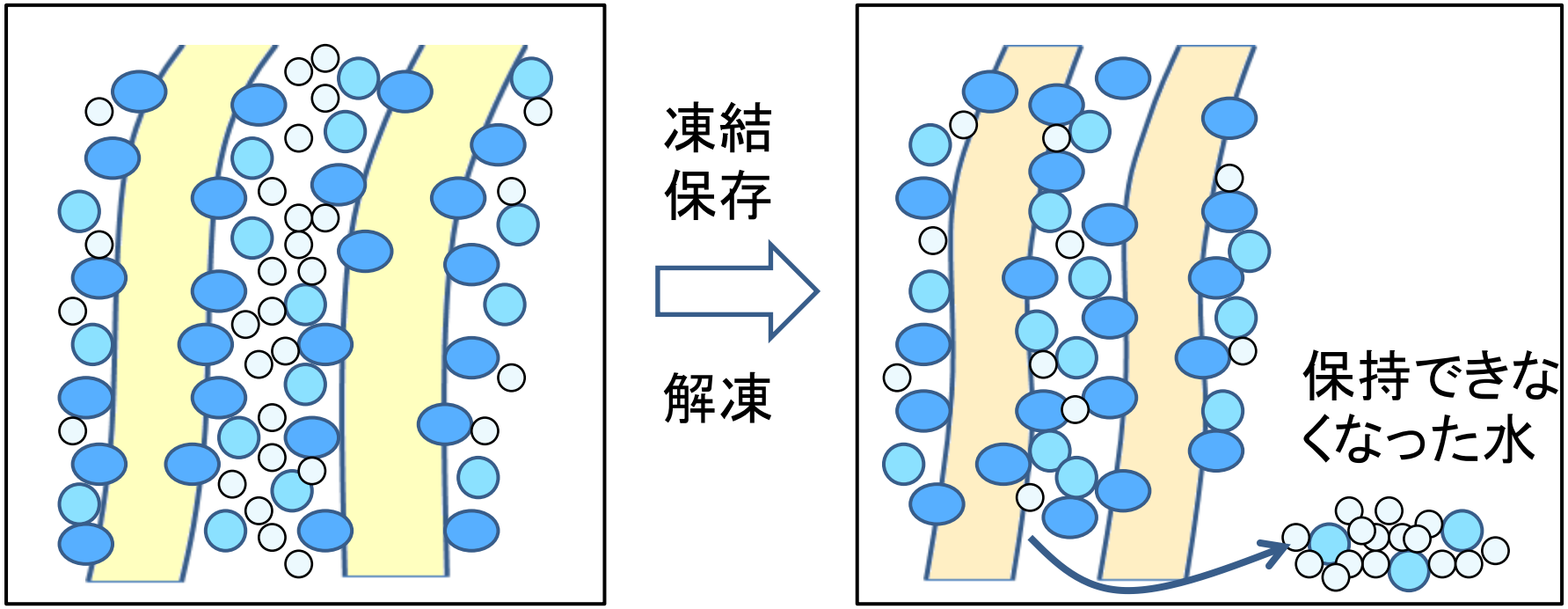
一度冷凍してしまったら、解凍しても二度と元の生鮮状態に戻すことはできない。

エントロピー（乱雑さ）の増加

冷凍（凍結）による食材の損傷をいかにして低く抑えるか、完全に元通りに復元することは難しい。しかし、急速凍結と深温凍結保管、保管中の温度変動抑制、及び保護処理（グレーズ・包装・冷凍変性防止剤）とによって、その影響を最小限に抑えることができる。

冷凍による食品のダメージ

食材（タンパク質など）のまわりの水

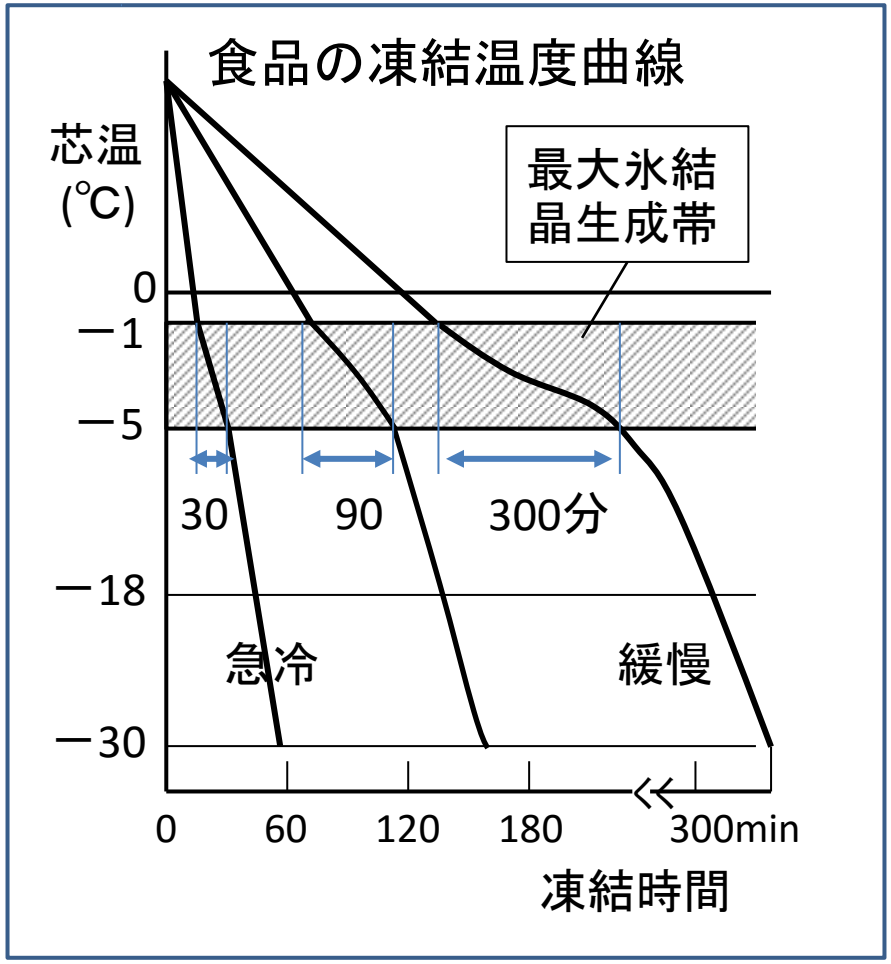


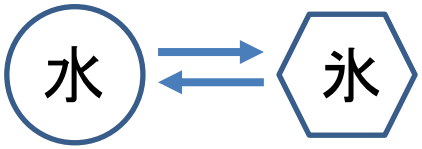
結合の強い水（凍りにくい） ← → 結合がやや強い水 ← → 結合の弱い水（最初に凍る）

急速凍結

食品の急速凍結とは何か

凍結時間の短縮だけが目的ではない！



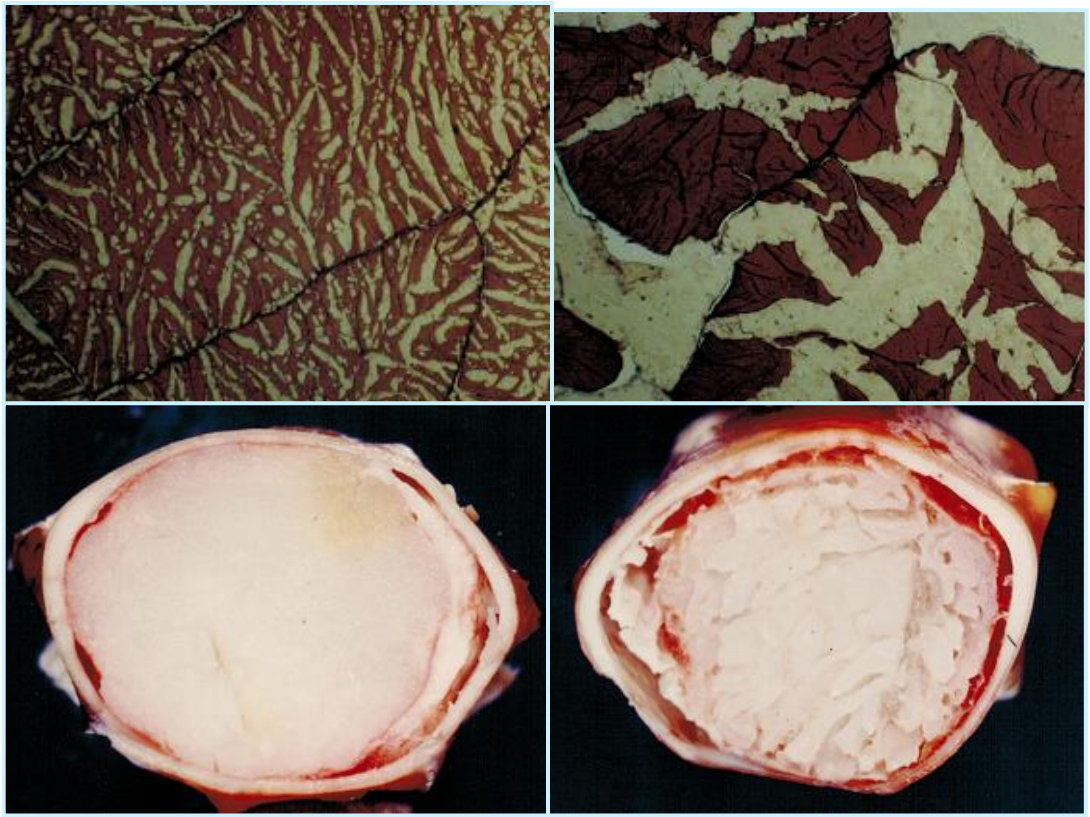


融解潜熱
334kJ/g

−1～−5℃の範囲で食品中の水の大部分が凍るので、「最大氷結晶生成帯」と呼ぶ

急速凍結

急速凍結で微細な氷ができると、筋肉組織の傷みは軽減できる



左：急速な凍結、 右緩慢な凍結（上段 光顕 X80）
殻付ボイル イバラガニ脚肉の凍結　杉本1986

見分け方

①凍ったままノコで輪切り

②ナイフで表面を仕上げる

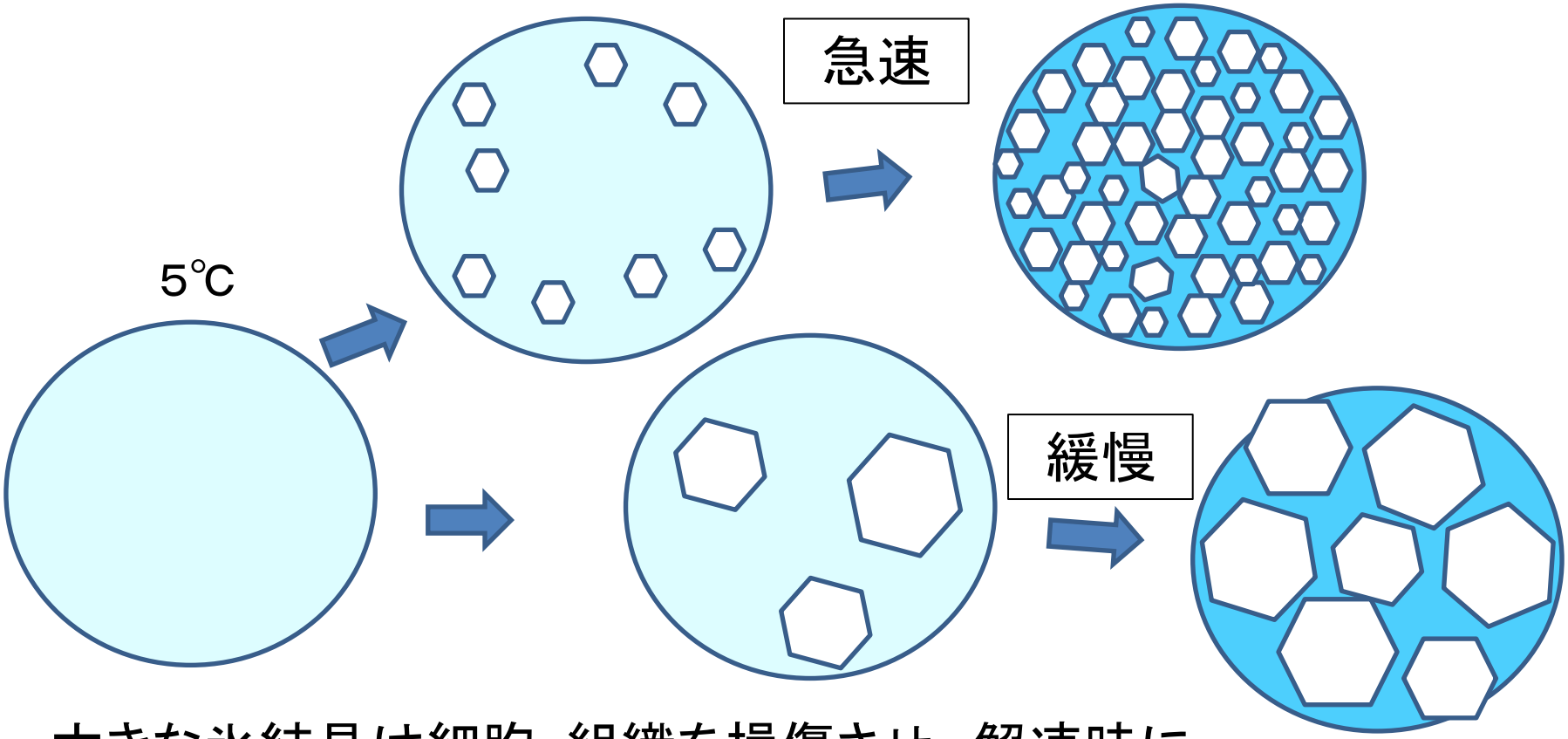
③光沢を見る

④削り片を噛んでみる

⑤手指で揉んでみる

急速凍結

急速凍結は食品中に微細な氷結晶を作る

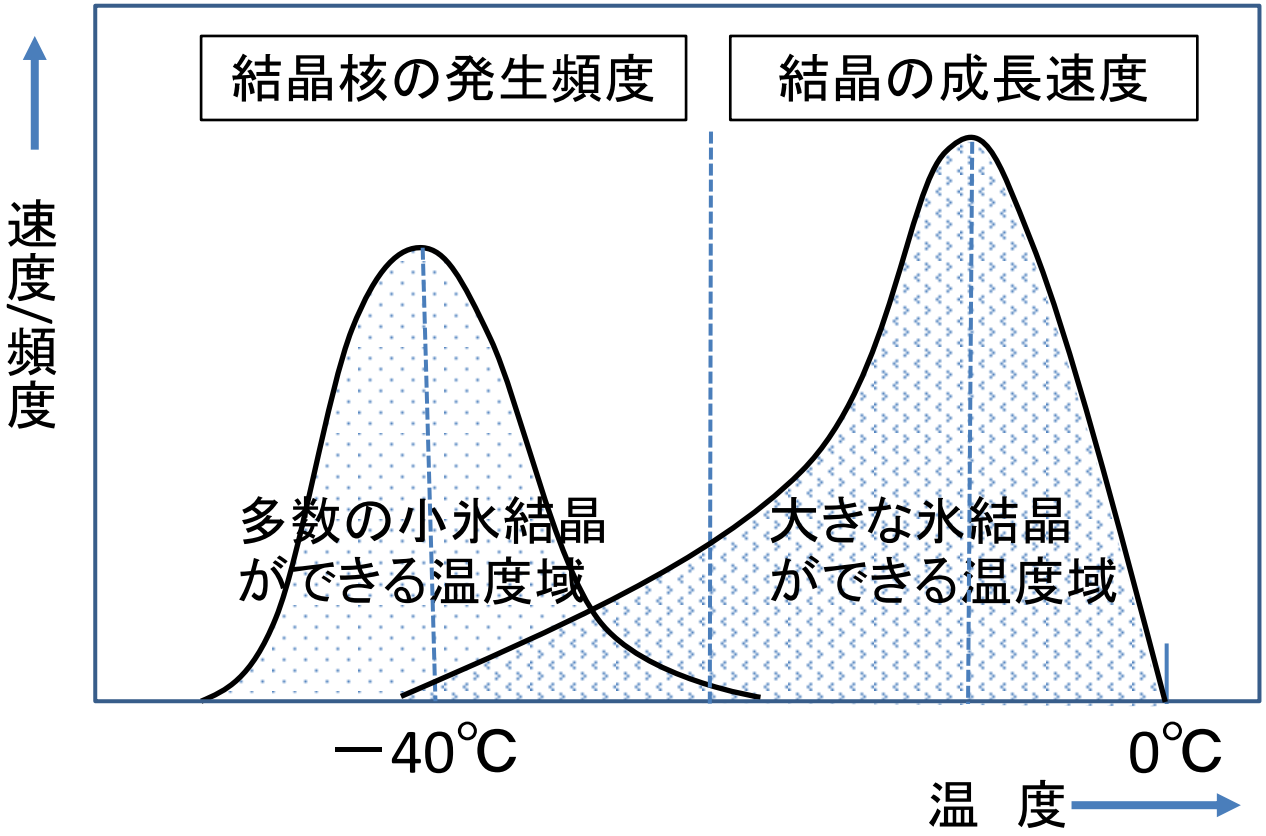


大きな氷結晶は細胞・組織を損傷させ、解凍時に
再吸収されずに、解凍ドリップとして外部に流出する。

急速凍結

急速凍結すると、なぜ小さい氷結晶が多数できるのか？

Tamman 1970



急速凍結

急速凍結だけではよい冷凍品とは言えない

急速凍結し、翌日解凍する → 元の品質とほぼ同等

15日後に解凍する → ちょっと違うぞ

30日後に解凍する → ドリップも出るね

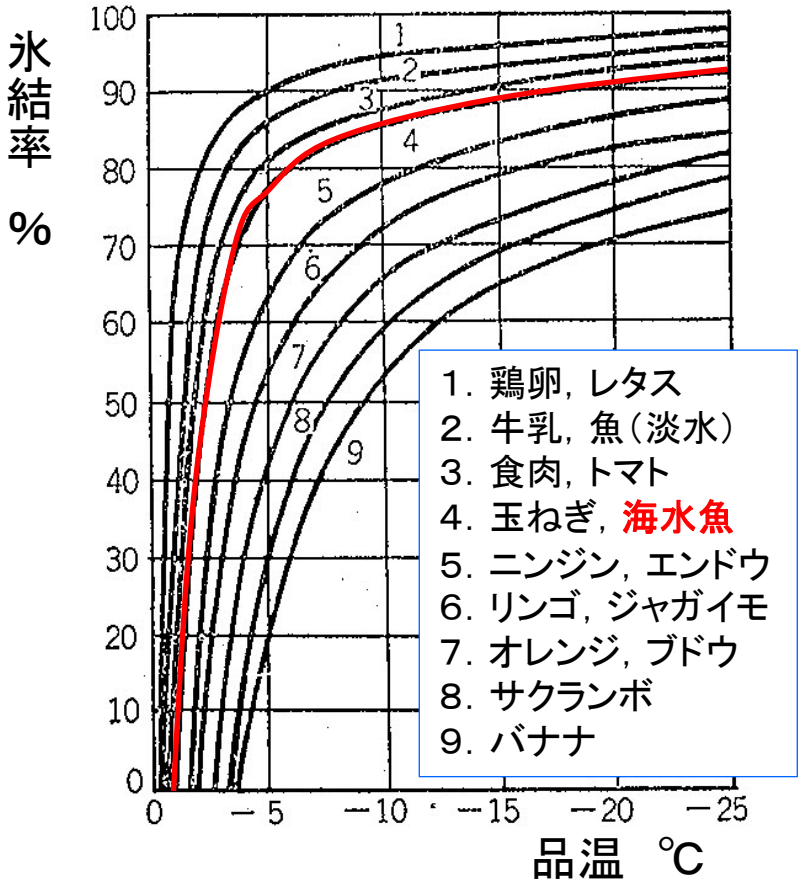
半年後に解凍する → 色も変わった

一年後に解凍する → かなり変質している！

冷凍保管中に何かが起こっている！

深温冷凍(Deep Freezing)保存

ー15～ー20℃程度では食品の水は全部凍らない



食品の凍結点と凍結率　Heiss 1964

ー5～ー6℃までは急速に氷結が進むが、その後は寝てくる。 →食品成分の濃縮による氷点降下の効果による。

海水魚の凍結点はおおよそー1.5℃。
ー20℃では水分の何%が凍っているか

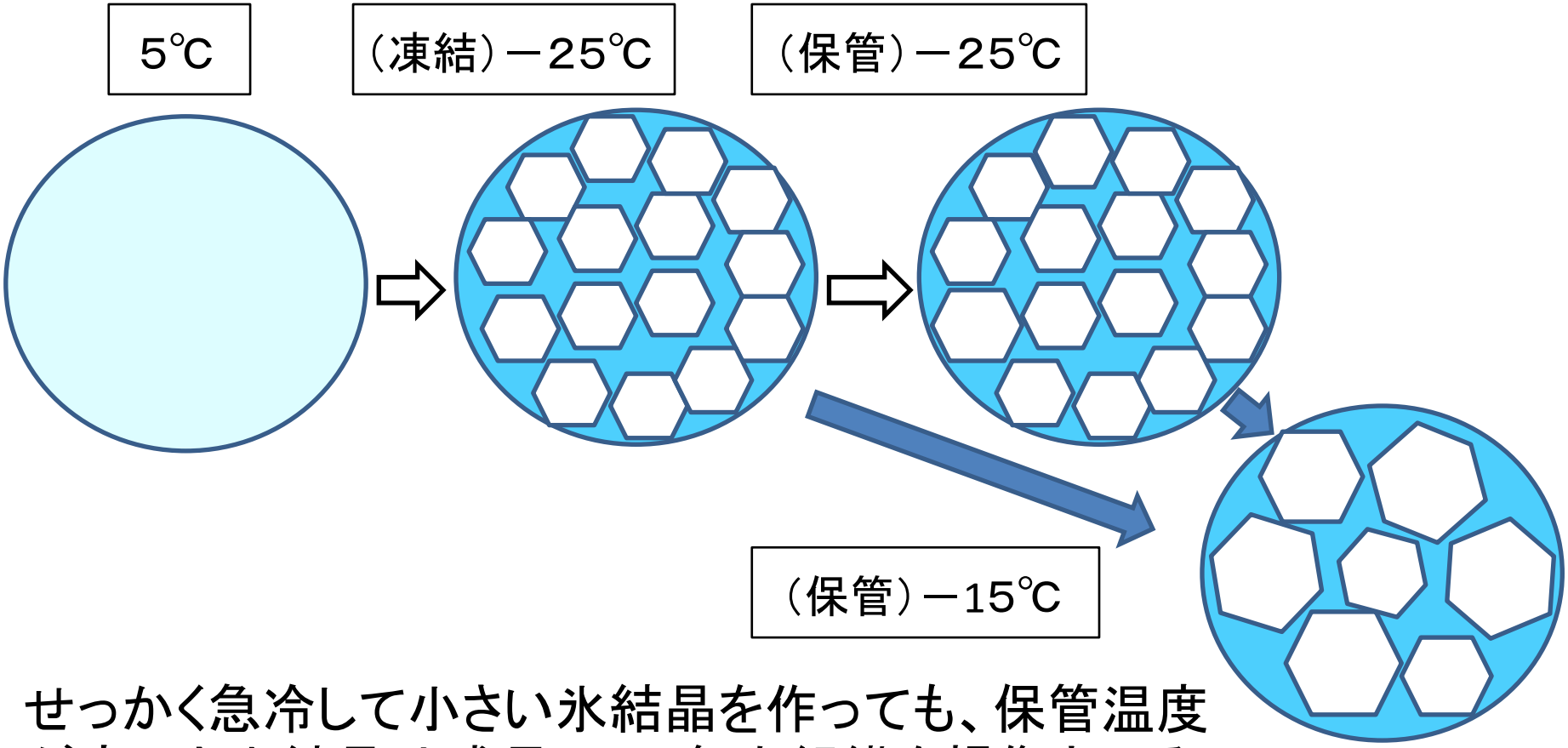
凍結率 m　　m≒1－θi／θ

m＝1－（－1.5/－20）　　Θi：凍結開始点
　＝1ー0.075
　＝0.925

すなわち92%が凍り，残り8%は未凍。
ー60℃でも98%、完全に凍るのは絶対零度のー273.18℃であり、物質の動きが止まる沈黙の世界である。

深温冷凍保存

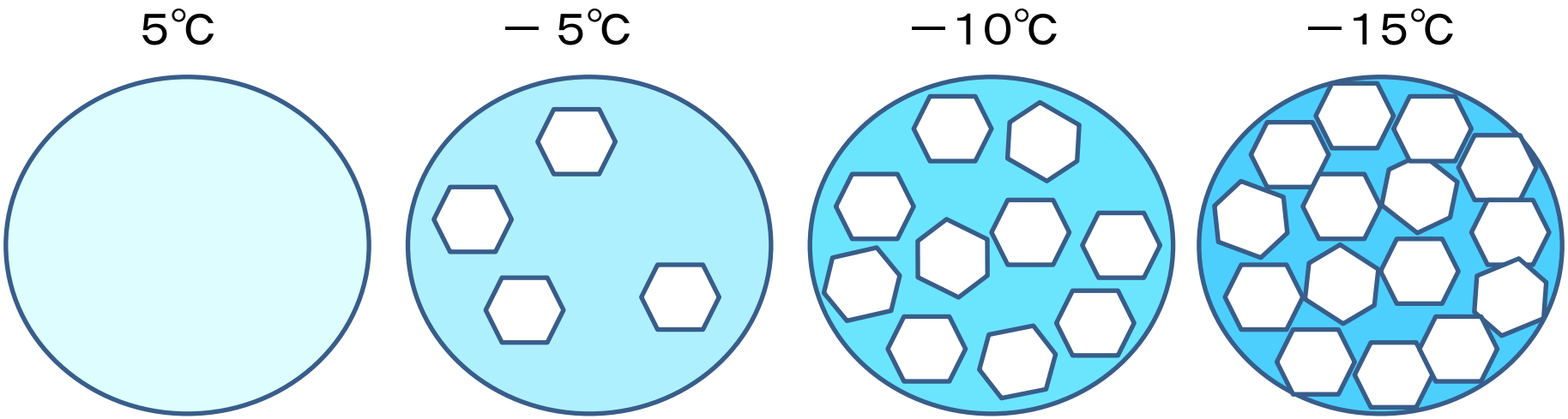
深温冷凍保管は保管中の氷結晶の成長を防ぐ



せっかく急冷して小さい氷結晶を作っても、保管温度が高いと氷結晶は成長して、魚肉組織を損傷させる。

深温冷凍保存

凍らない水は“悪さ”をする



食品成分が均一に水に溶けている

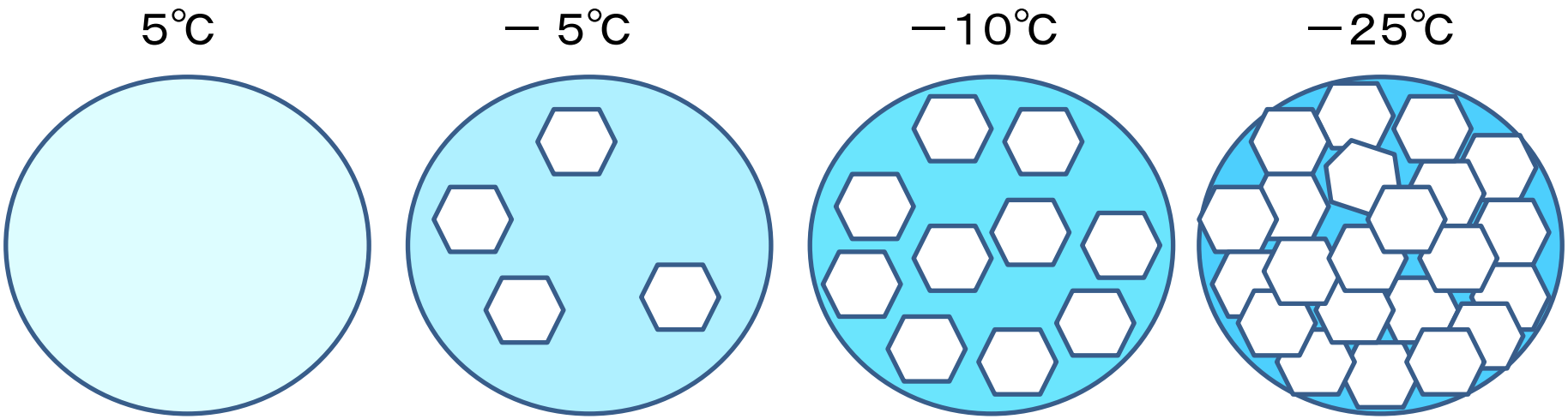
氷はほとんど真水なので，水の中の成分はやや濃縮される

未凍結水の食品成分は濃縮される（塩漬？）

冷凍食品の中の未凍結水分は濃縮され、魚肉タンパク質本来の性質を変性させてしまう。だから、いったん冷凍した魚肉は、解凍しても元の性質には戻らない。/冷凍した刺身は食感が異なってくる。

深温冷凍保存

凍らない水の悪影響を除くには？



食品成分が均一に水に溶けている

氷はほとんど真水なので，水の中の成分はやや濃縮される

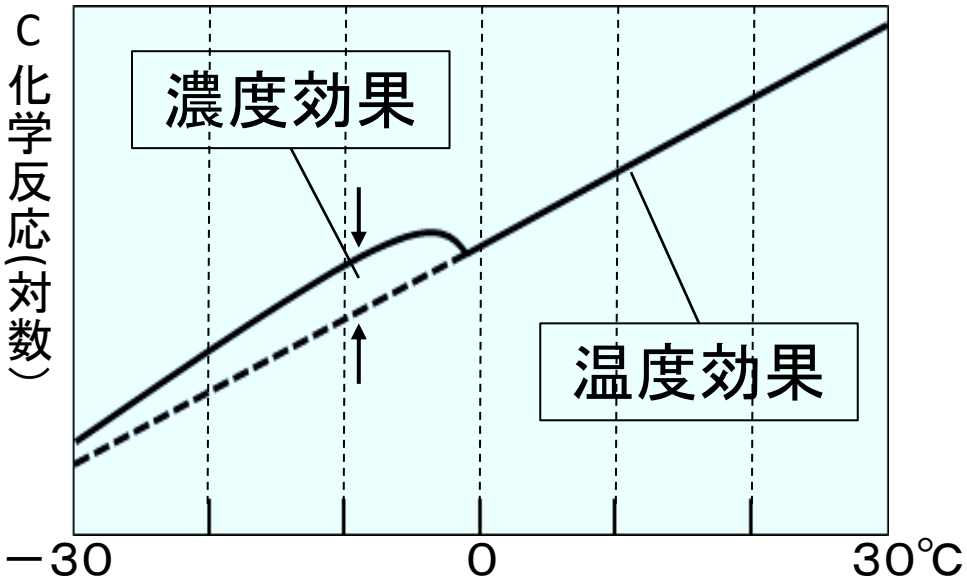
未凍結水の食品成分は濃縮される（pH、塩濃度が変化）

この対策は：保管温度を－25℃以下に下げ未凍結水の量を極端に減らし（5%程度）、水の移動と反応の機会を抑える。また、反応速度が下がることにより、濃縮による反応増大効果を減殺する。

深温冷凍保存

つまり濃度効果を上回るほどの低温で保管すればよい

Lorentzen, 1978



C　化学反応・生化学反応

①酵素反応，酸化反応

②タンパク質の化学的損傷

・水や塩溶液への溶解性

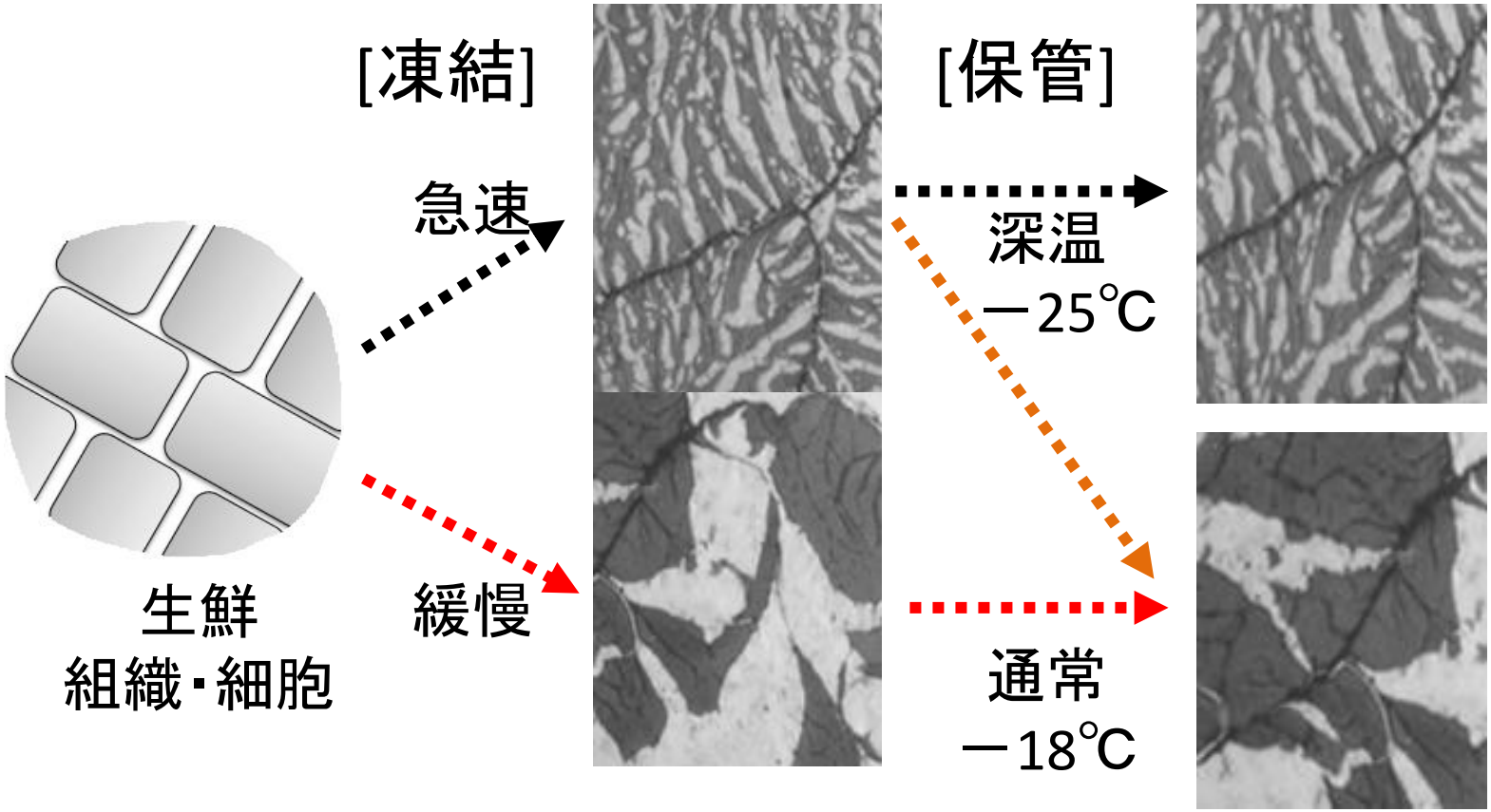
・かまぼこなどを作る能力

・ミオグロビンの酸化・褐変

−15℃よりも−25℃の方が溶液が濃縮され、濃度効果により、pHや塩濃度変化の影響が出る。しかし、温度効果により、それを上回る化学反応の低下が悪影響を減殺し、差し引き変性は抑制される。

急速凍結と深温冷凍保管が必須

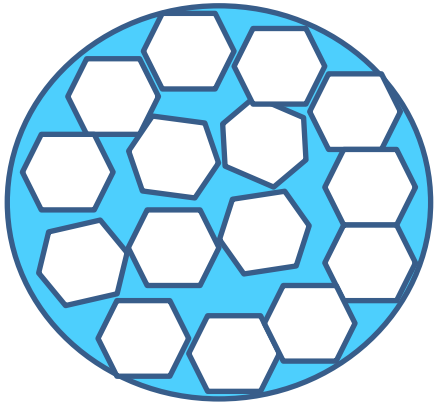
急速凍結だけではなく、深温保管とがセットになって
よい冷凍食品が流通できる



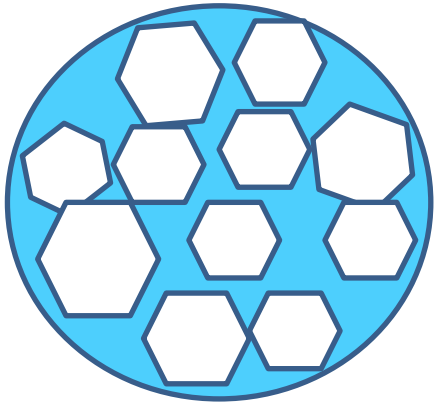
保管中の温度変動

温度変動は氷結晶を成長させる

急冷直後



－20±2℃　2ヵ月



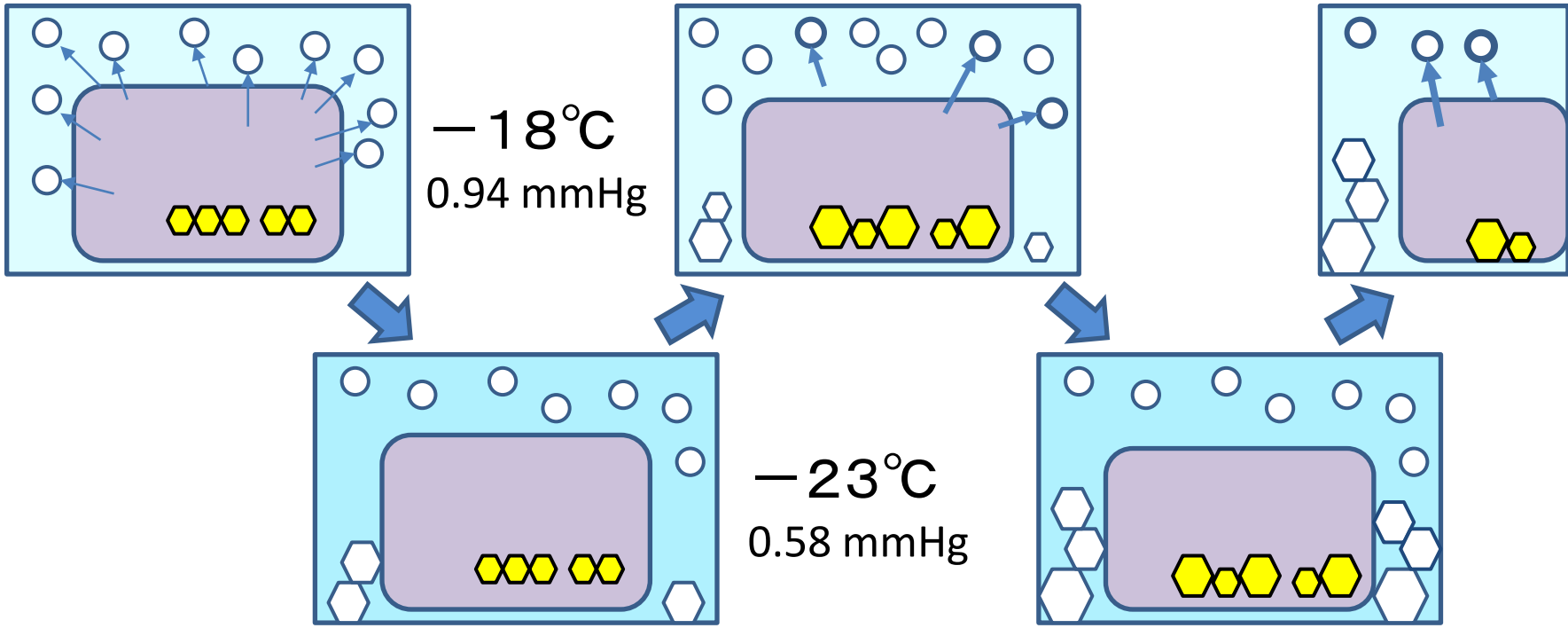
－20±2℃　6ヵ月

保管温度の上下動に従い一部の氷が融けたり再結晶したりを繰り返す。再結晶時には氷結晶は大きくなり、組織・細胞を損傷させ、解凍時に水分を抱えきれずドリップとなって流出する。

（微細氷結晶より巨大氷結晶の方がエネルギー的に安定のため）

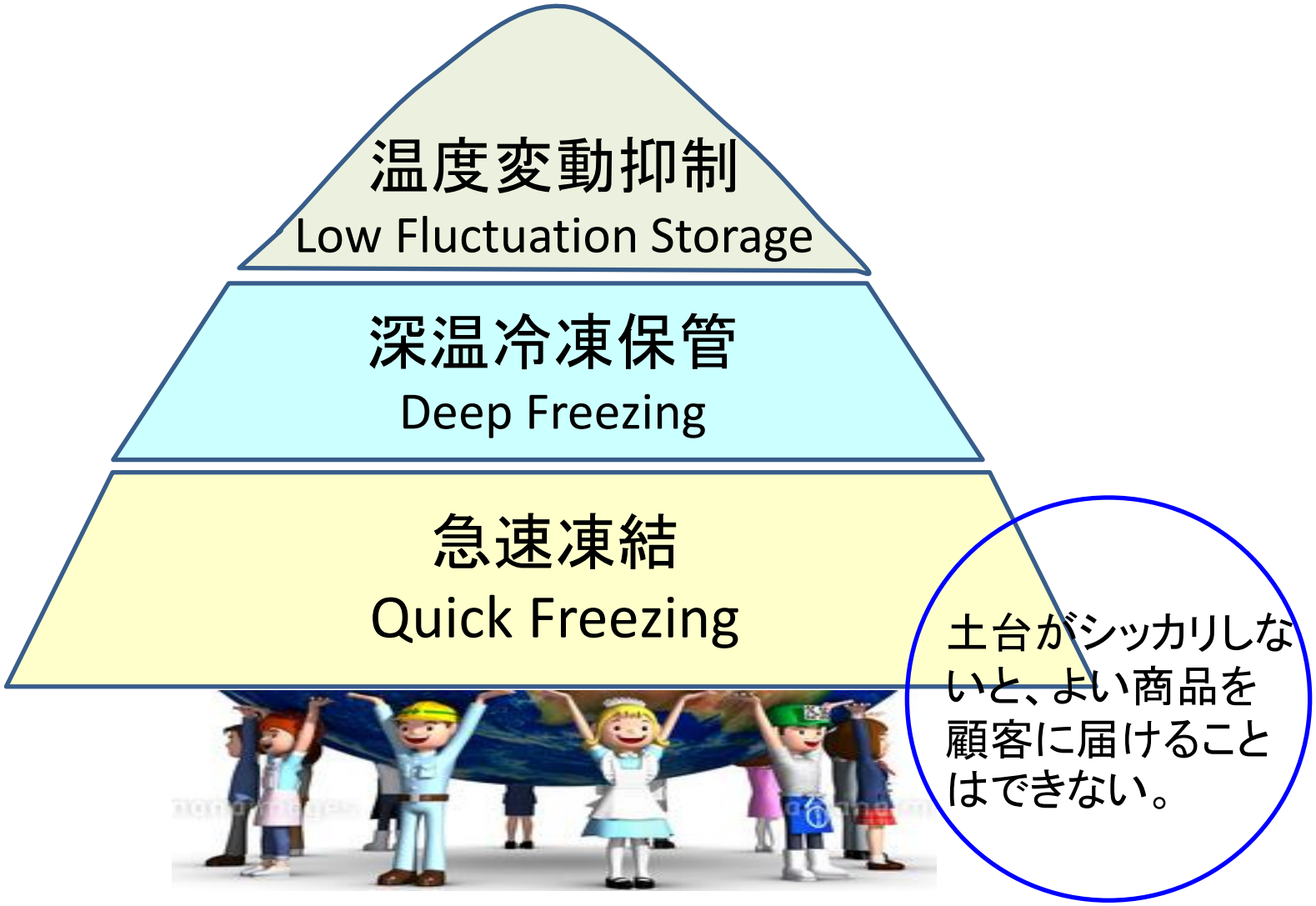
冷凍食品の乾燥/霜付

それは保管温度の上下変動による



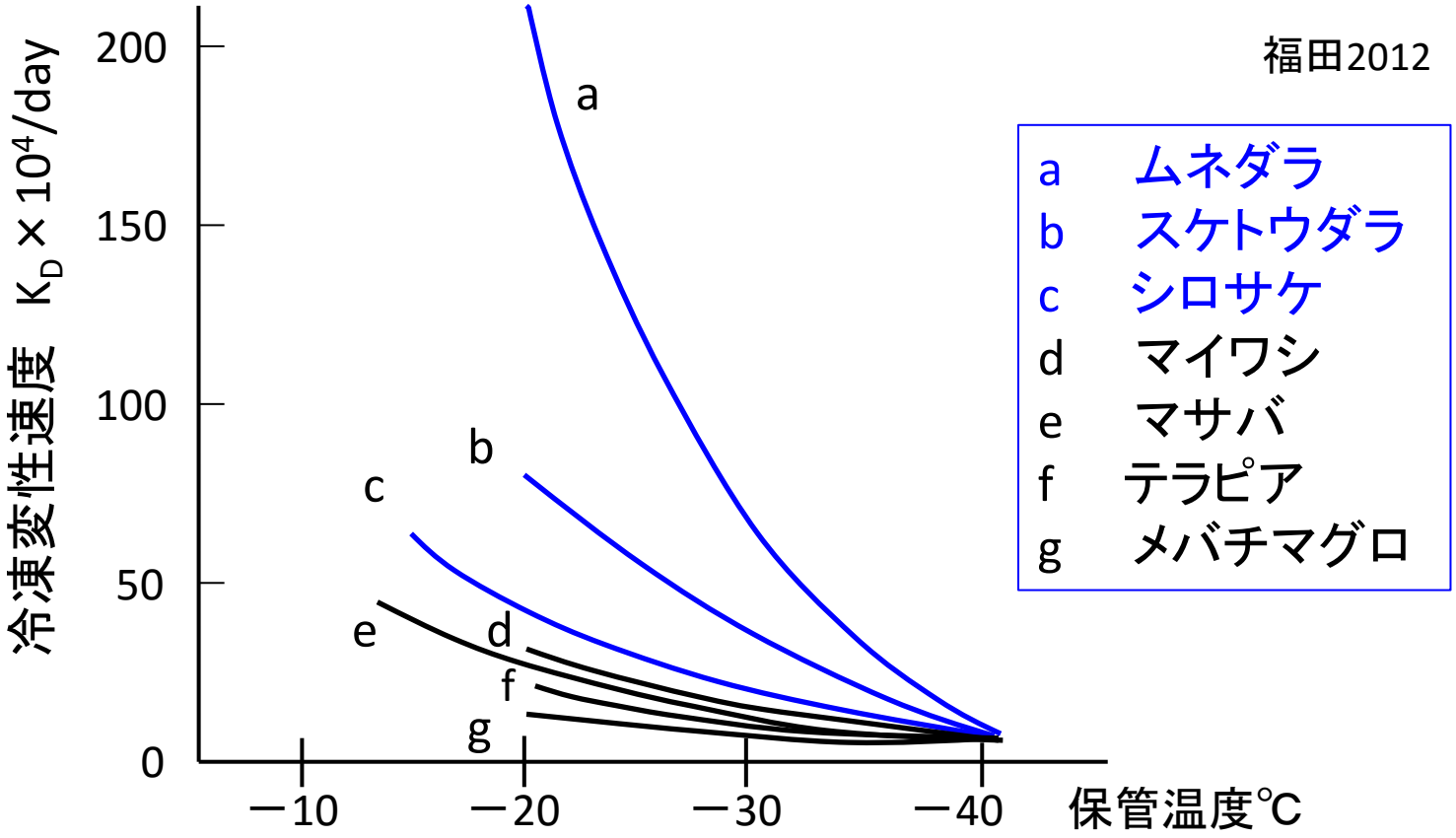
－18℃の雰囲気が含むことのできる水蒸気圧は0.94mmHgと高いが、これを－23℃に低くすると、0.58mmHgとなり、余剰の水蒸気は氷となって袋内に析出する。繰り返されると、食品から水分が蒸発し、乾燥が進む。袋がなければ冷蔵庫内に氷が着く。

冷凍食品の製造における基本技術



魚肉タンパク質の冷凍変性

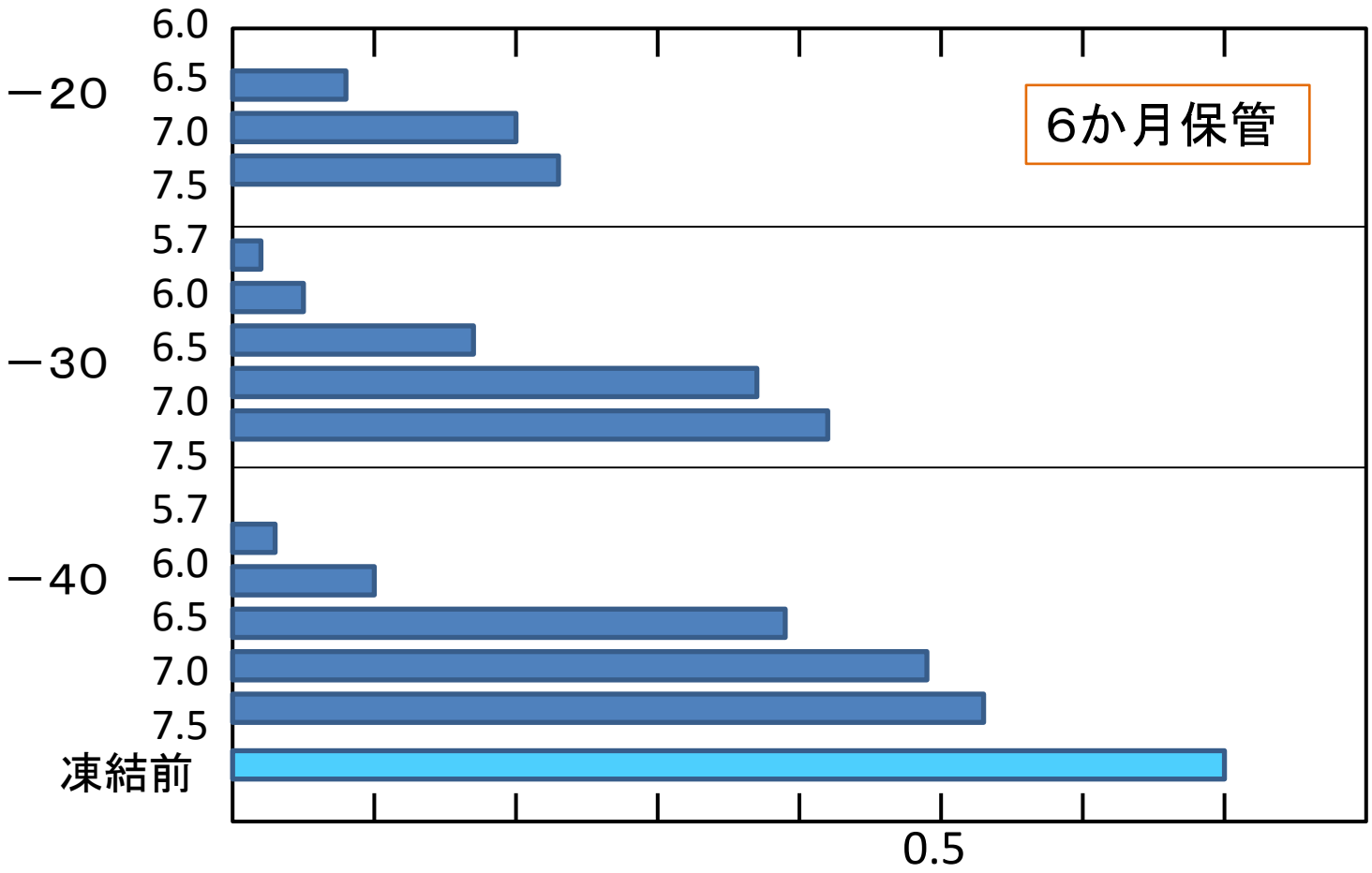
保管温度が－40℃と低いと変性速度は小さいが、
高いと魚種の差が出てきて、冷水性魚種は脆弱



魚肉タンパク質の冷凍変性

保管温度と筋肉pHの影響が大きい

福田
1981

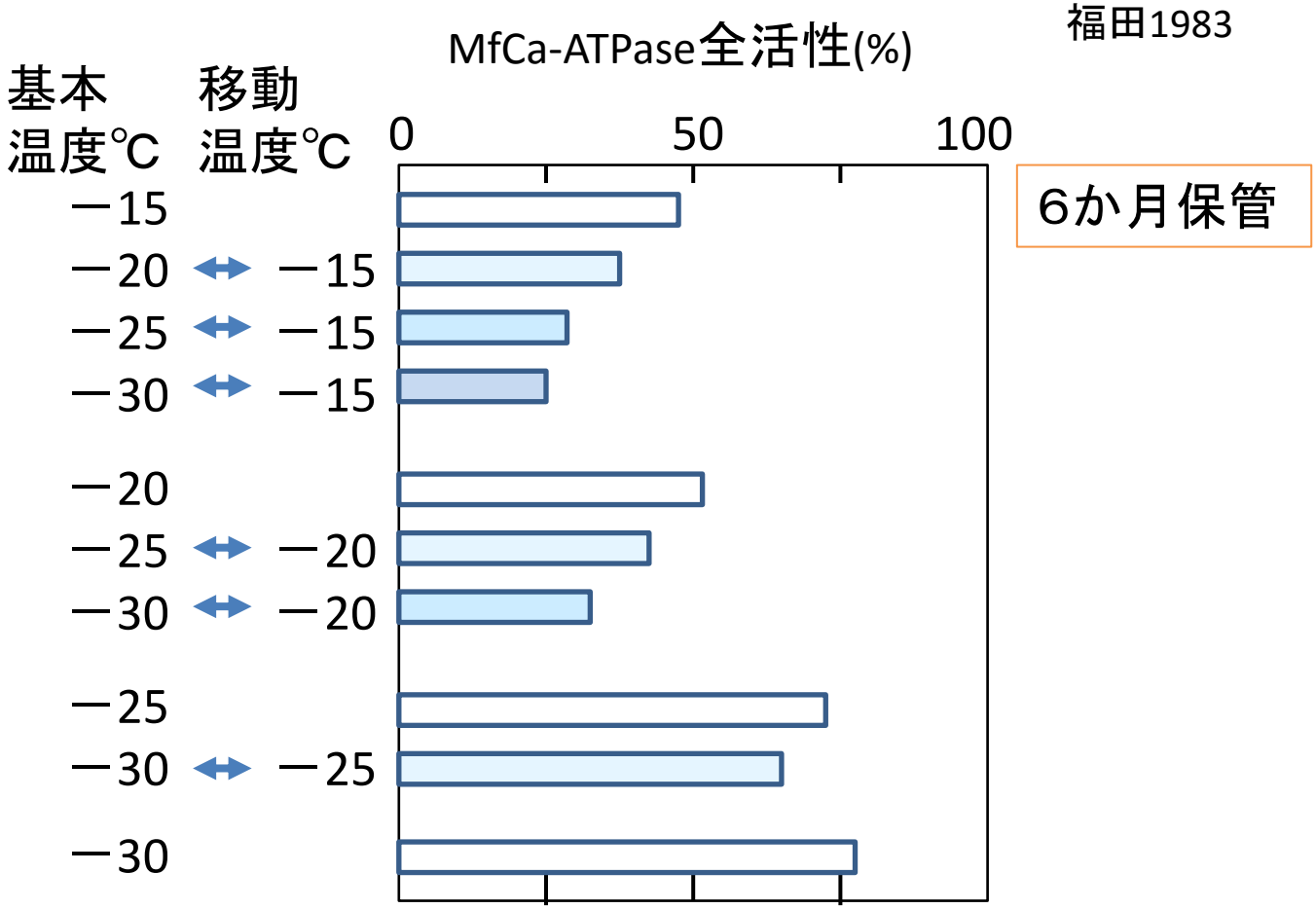


マサバCa-ATPase比活性（μMPi/min/mg筋原線維）

魚肉タンパク質の冷凍変性

保管中の温度変動はタンパク質を損傷させる

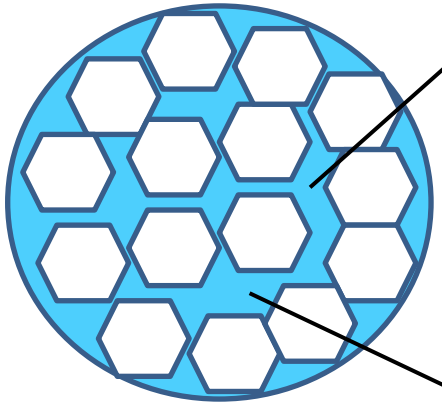
福田1983



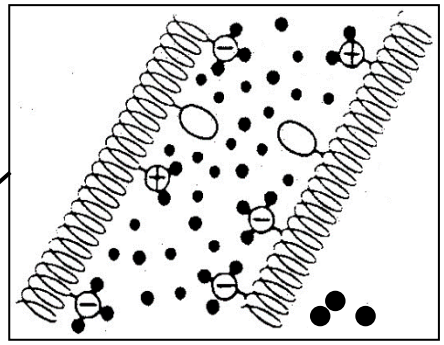
タンパク質の冷凍変性の軽減

鮮度がよいと変性は少ない

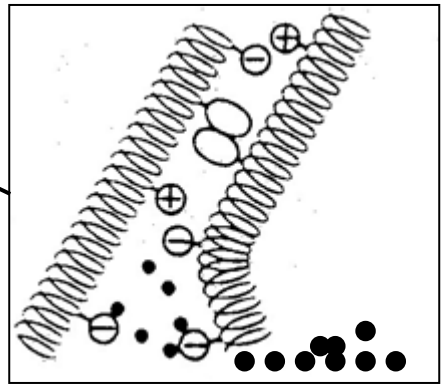
−20℃



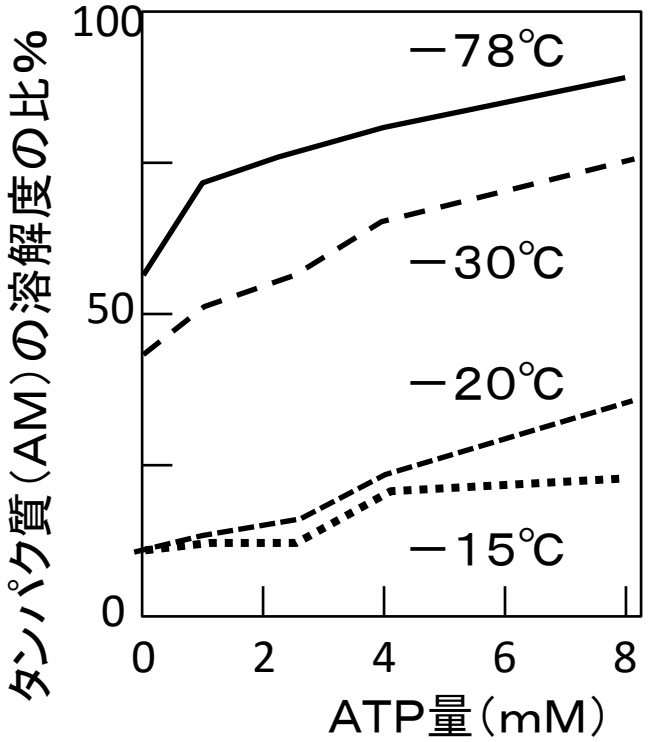
タンパク質も液相中で濃縮される



新鮮でATP含量が高いと、タンパク質の変性は軽微



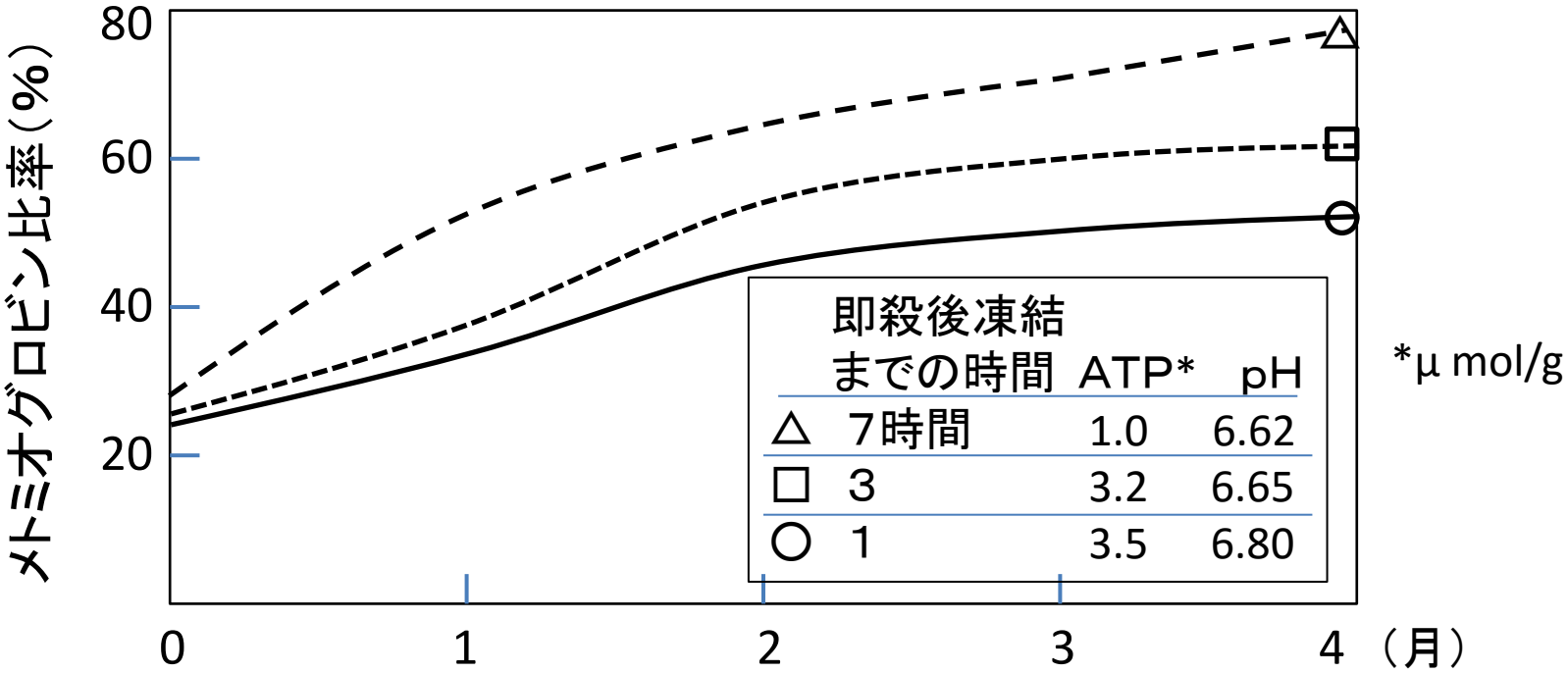
鮮度が落ち、ATP含量が低いと、変性は進み不溶化



スケソウAM抽出性の変化（1か月保管）　緒方2012

タンパク質の冷凍変性の軽減

鮮度（ATP含量）がよいと変性は少ない



カンパチの鮮度と－20℃冷凍保管中のミオグロビンの褐変

木村郁夫ら2012

タンパク質の冷凍変性の軽減

ここまでは生やボイルした魚介類の説明。
保水処理したむきエビの冷凍はどうなのか？

炭酸ナトリウム、重曹、重合リン酸ナトリウム液中で処理することにより、タンパク質は溶解して筋肉組織は見る影もない（羊羹みたいな組織に変質）。

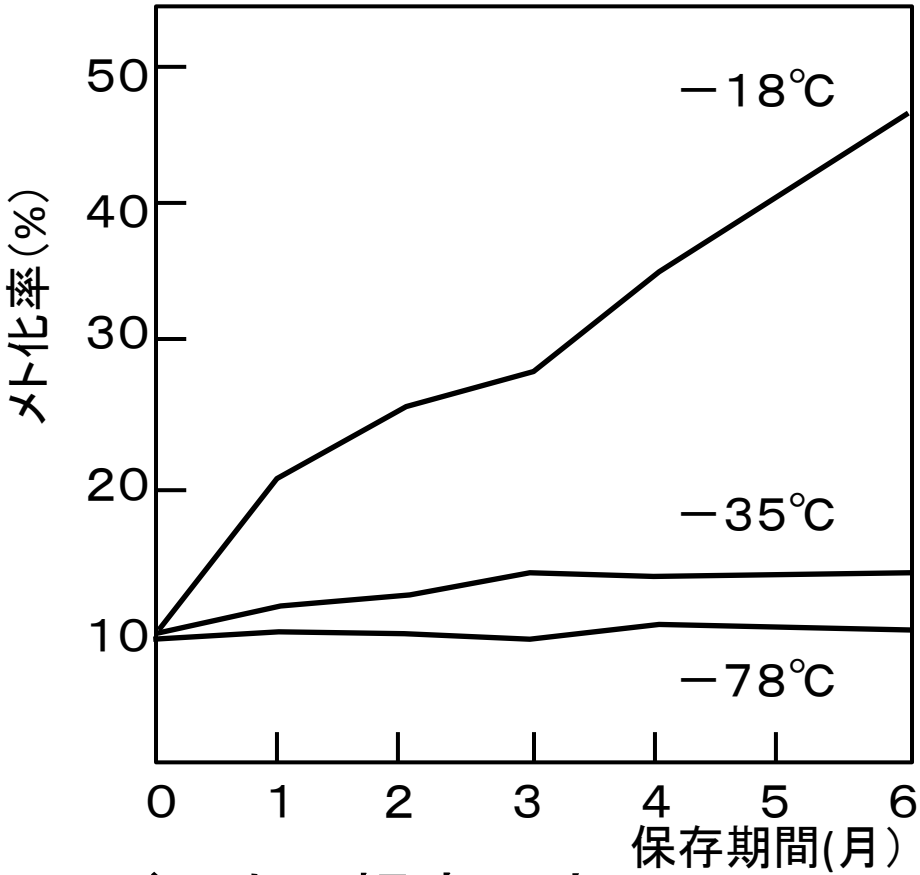
したがって少々保管温度が（－20℃と）甘かろうが、その影響は極めて少ない。表面がフィルム包装してあれば、乾燥の心配もない。

保管中はエビの水分（自由水）はしっかりタンパク質と結びついているので、氷結晶の大型化も阻止し、ダメージも少ない。

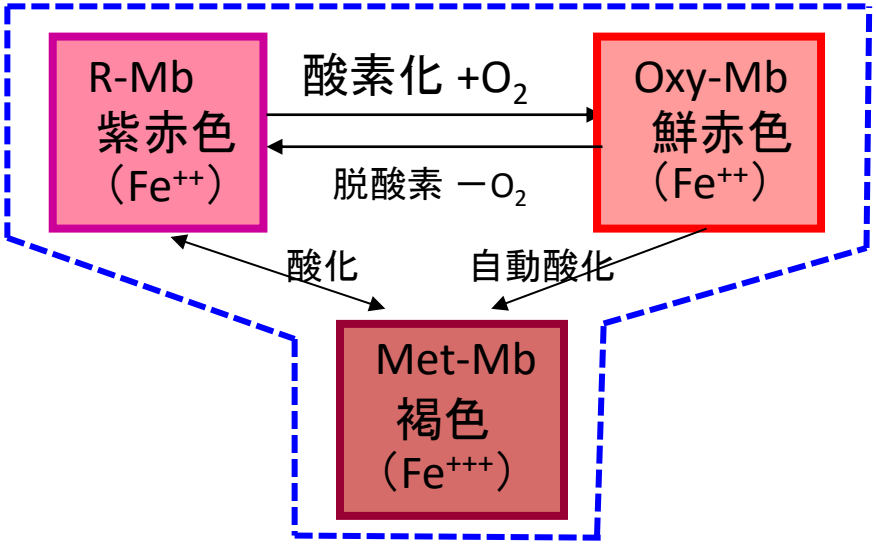
さすがに調理加熱するとタンパク質はすべての水を保水しきれず水を放って収縮する。これはしょうがない。

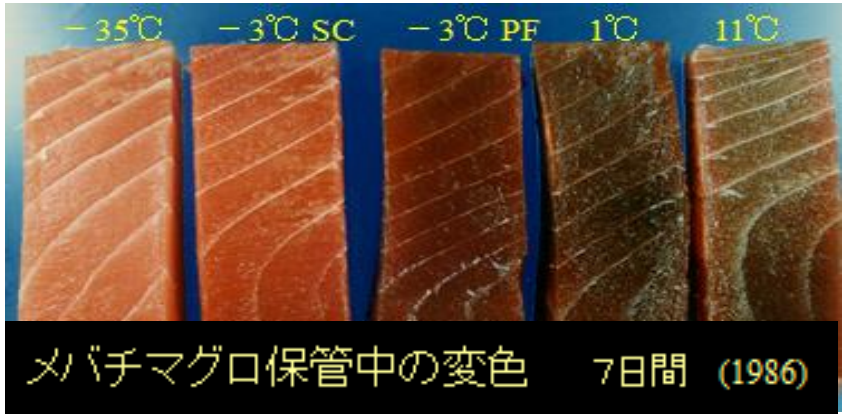
色素タンパク質の酸化の防止

超低温はミオグロビンのメト化を防ぐ



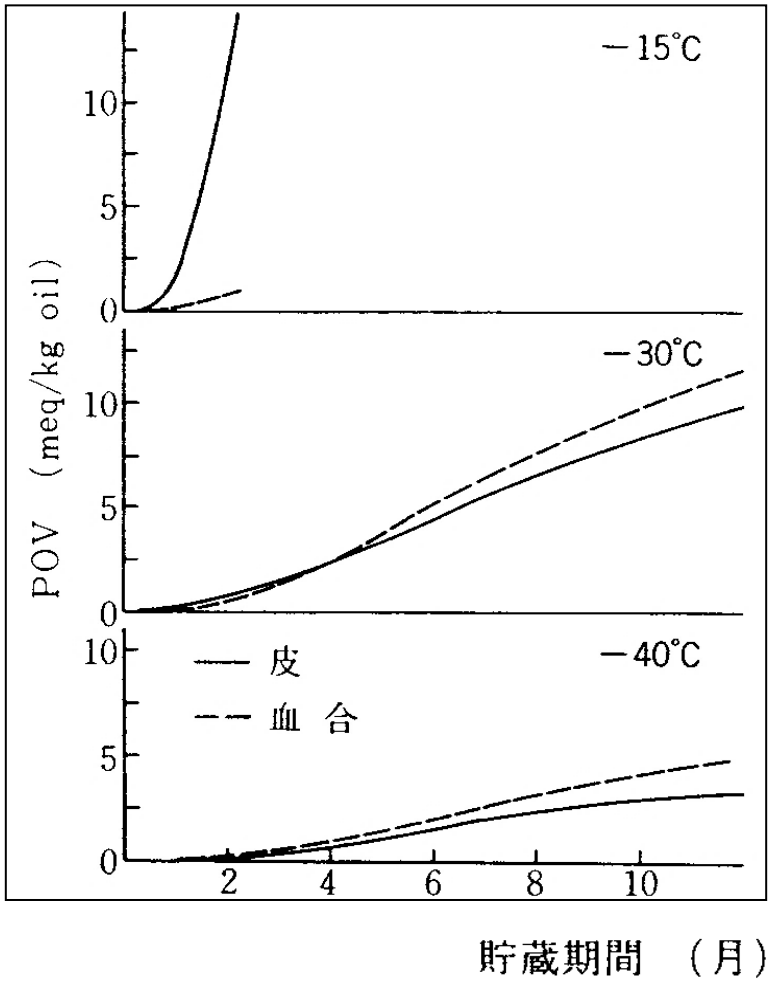
メバチ肉の褐変反応





魚肉脂質の酸化防止

超低温は多脂魚の油やけを防ぐ



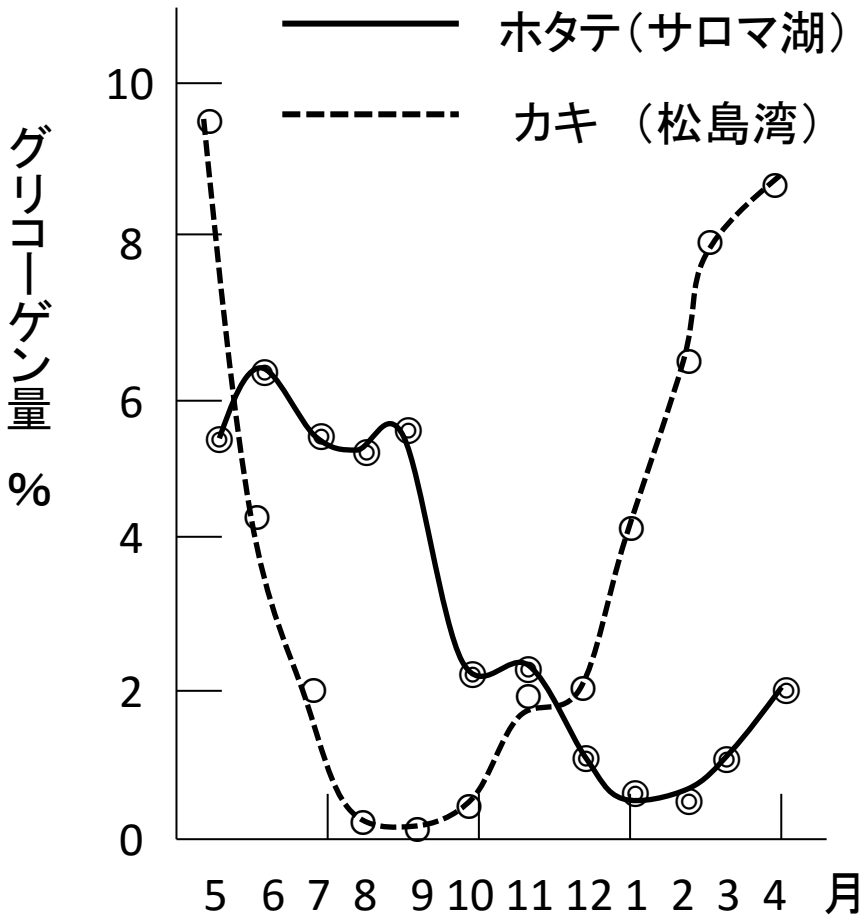
秋サバ凍結保管中の脂質酸化

P.J.Ke 1977

原料の吟味ー旬や鮮度にこだわるー

貝類の旬（しゅん）

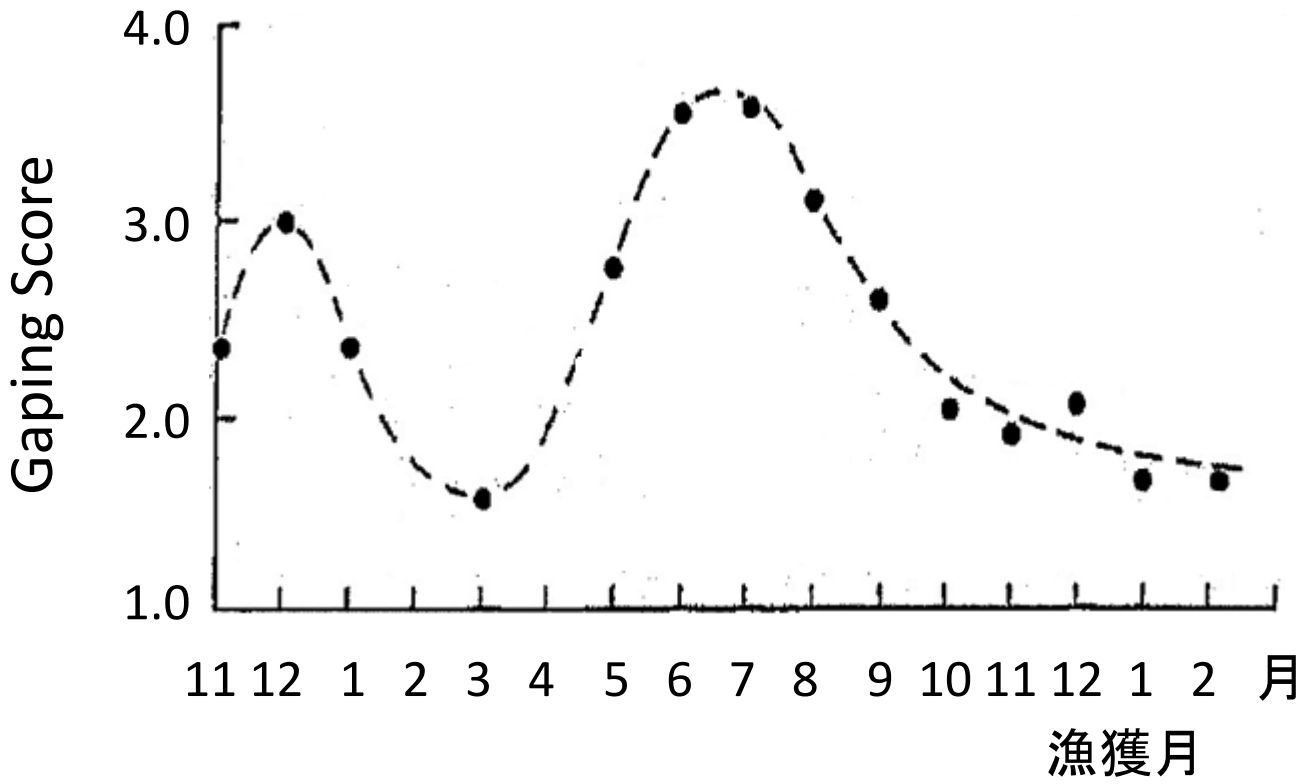
山村1964



原料の吟味ー旬や鮮度にこだわるー

タラ類身割れの周年変動

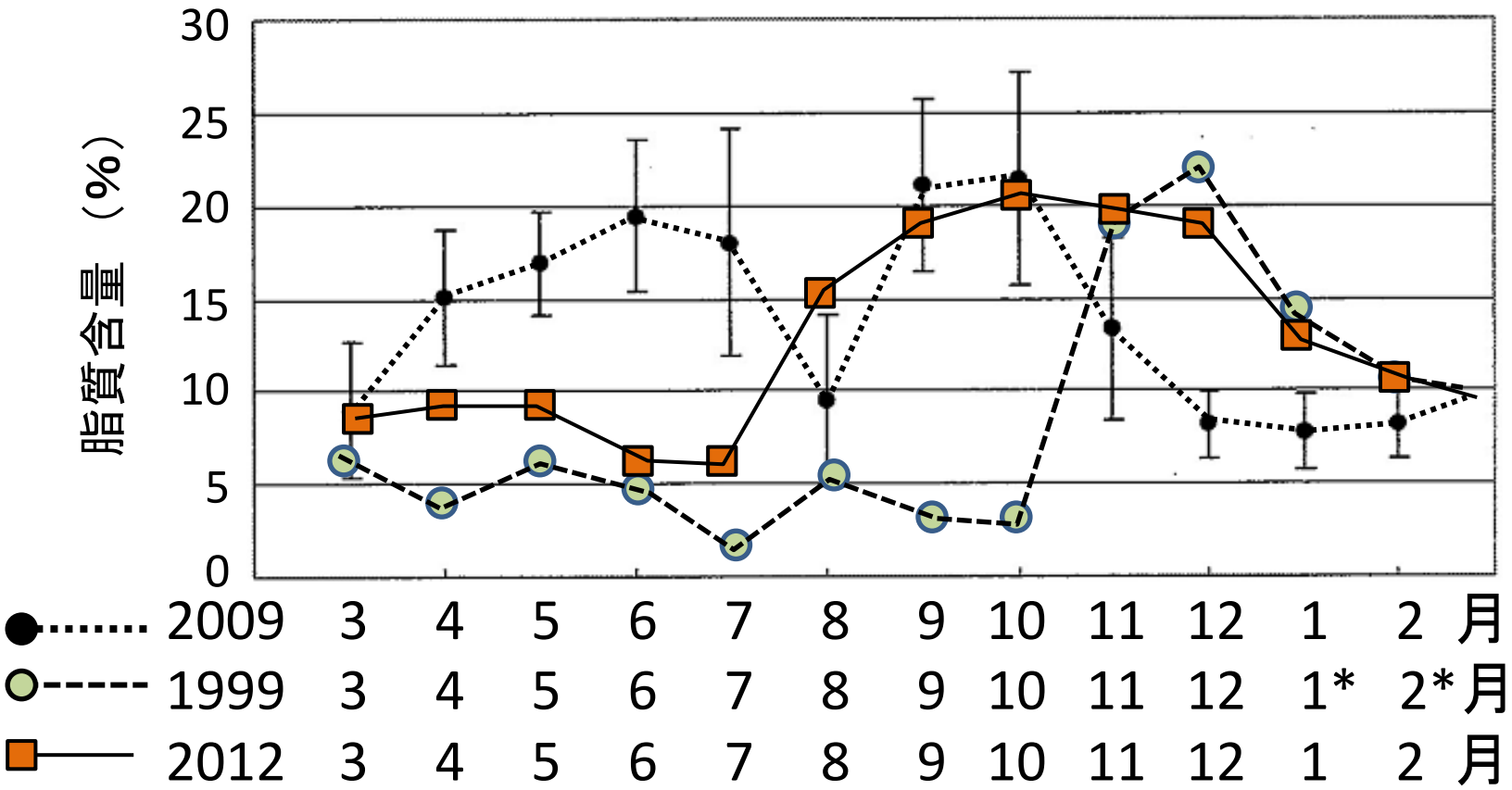
Love 1980



原料の吟味ー旬や鮮度にこだわるー

銚子港、境港、長崎漁港サバの脂質

千葉県総研2012
渡辺文雄2010
大迫一史1999



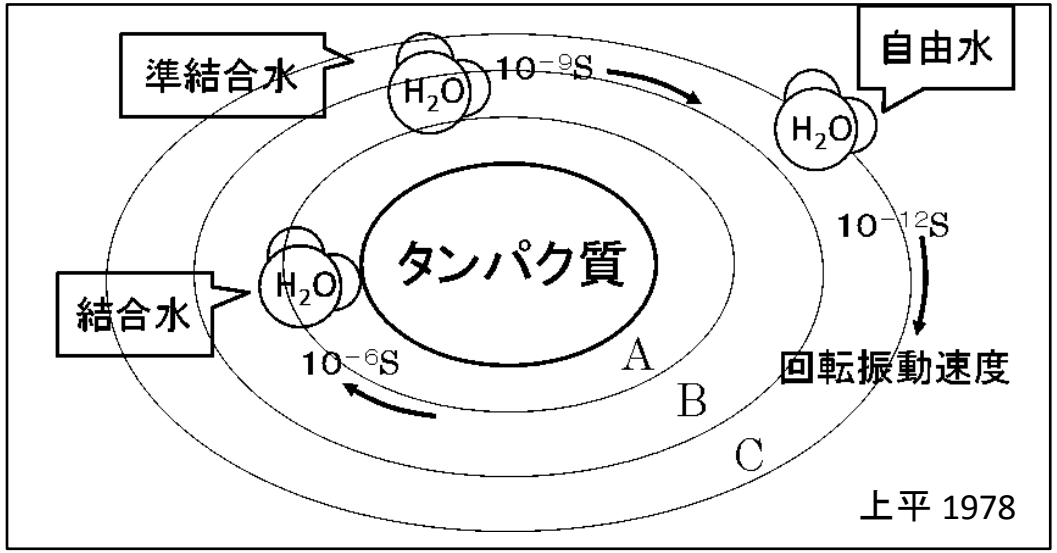
原料の吟味ー旬や鮮度にこだわるー

旬の低水分原料を使うと変性が少ない

低 ← 水分 → 高

マグロ・カツオ
秋サバ
旬の貝類

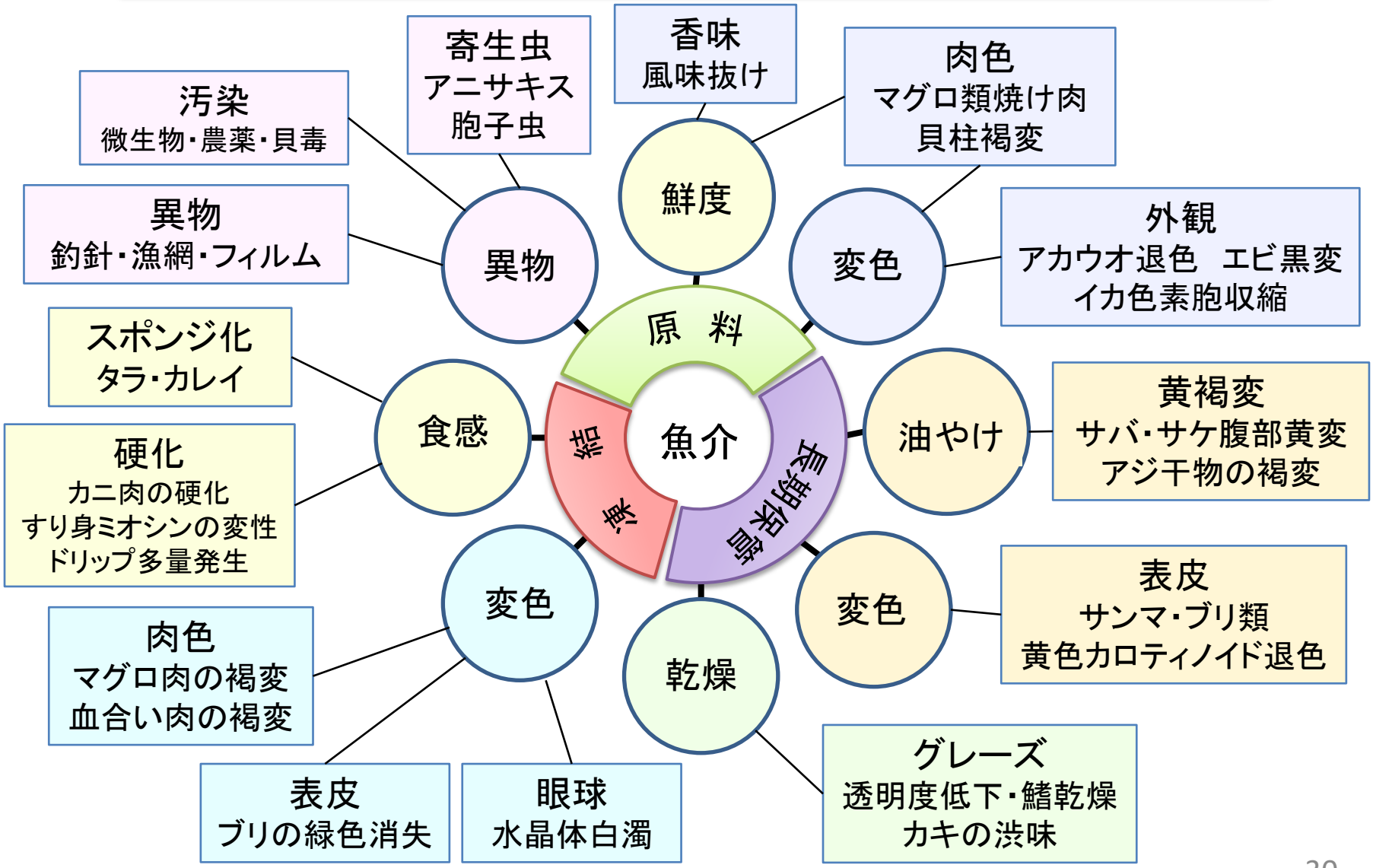
タラ・カレイ
春サバ
旬以外の貝類



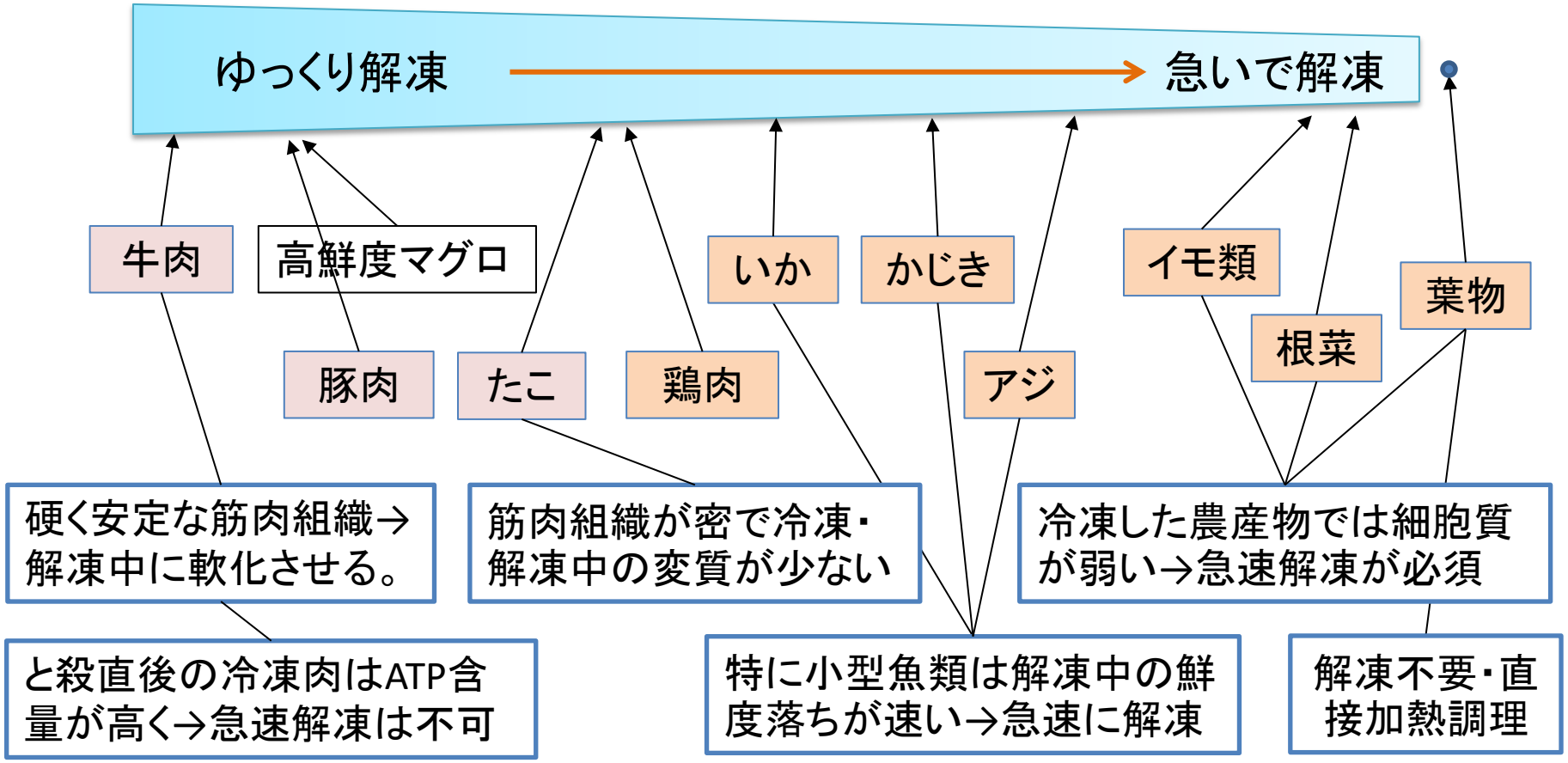
脱水・乾燥・調味して、低水分加工することで、耐凍性が向上する。

タンパク質との結合が弱い自由水を取り去ることで、冷凍変性を最小限にする。

よい冷凍品、悪い冷凍品


魚介
原　料
製　造
長期保管
鮮度
香味
風味抜け
変色
肉色
マグロ類焼け肉
貝柱褐変
外観
アカウオ退色　エビ黒変
イカ色素胞収縮
油やけ
黄褐変
サバ・サケ腹部黄変
アジ干物の褐変
変色
表皮
サンマ・ブリ類
黄色カロティノイド退色
乾燥
グレーズ
透明度低下・鰭乾燥
カキの渋味
変色
眼球
水晶体白濁
表皮
ブリの緑色消失
肉色
マグロ肉の褐変
血合い肉の褐変
食感
硬化
カニ肉の硬化
すり身ミオシンの変性
ドリップ多量発生
スポンジ化
タラ・カレイ
異物
異物
釣針・漁網・フィルム
汚染
微生物・農薬・貝毒
寄生虫
アニサキス
胞子虫

最後の決め手は解凍技術
素材および加工用原料の解凍



冷凍水産食品の好ましい管理

製造から消費まで、コールドチェーンの総和が冷凍食品のトータル品質

品質＝Σ{ 素材 ＋ 加工 ＋ 凍結 ＋ 流通 ＋ 解凍・調理 }

- 素材：旬の魚介を鮮度を吟味 冷凍適性魚 丸よりフィレ
- 加工：水分を調節 Cook＆Chilled 糖分添加
- 凍結：急冷
- 流通：深温冷凍保管 温度変動抑制 適切な包装
- 解凍・調理：急速解凍 直接調理