

機関番号：13301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20560183

研究課題名（和文） 超音波を利用した氷晶形成の制御による食品の高品質冷凍技術の開発

研究課題名（英文） Development of high-quality cryopreservation technique of food by active control of ice formation utilizing ultrasonic irradiation

研究代表者

多田 幸生（TADA YUKIO）

金沢大学・機械工学系・准教授

研究者番号：20179708

研究成果の概要（和文）：超音波照射を利用した食品の高品質冷凍技術の開発を目的に、超音波振動が水および模擬食品（寒天ゲル）の過冷却状態と氷晶形成に及ぼす影響を実験的・理論的に追究した。超音波を高出力で照射した場合には過冷却の解除効果が顕在化するが、低出力で照射した場合には弱い過冷却の促進効果が見出された。また、高い過冷却度の状態から凍結が開始する場合には、超音波照射による氷晶の微細化効果が見られた。実験データ数が不足しているため、より詳細な検証が必要であるが、超音波照射を利用した食品の高品質冷凍技術の開発の基礎が得られた。

研究成果の概要（英文）：A method to actively controlling crystallization is one of promising technique for cryopreservation of food. The object of this project is to study the effects of ultrasonic irradiation on ice formation during freezing of food. In the experiments, agar gel or pure water was frozen under various irradiation methods of ultrasound. It was found that the supercooling state was released by applying ultrasound at high intensity level, since ultrasonic cavitation effects augmented. On the other hand, a delay in the nucleation temperature was caused by applying ultrasound at low intensity level. Secondly, ice structure size decreased with increasing ultrasonic power under given initial-supercooling degree. Summarizing these results, the mechanism of sonocrystallization in biological tissue was discussed in relation to method of ultrasonic irradiation.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：食品凍結

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：超音波、凍結、氷晶形成、過冷却

## 1. 研究開始当初の背景

コールドチェーンの発達に伴って食品を安全かつ美味しく凍結保存する技術の確立

が求められている。凍結保存は原理的には、低温化と活性水分の低減により生化学反応の抑制を図るものであるが、凍結の過程で細胞レベルのマイクロ現象が生じ、これが各種の

機械的損傷や膠質的損傷に繋がる。特に細胞内外の氷晶の成長は組織の形態変化や破壊をもたらし、また、細胞の脱水は含有成分の濃縮に伴うタンパク質の変性に繋がる。その結果、解凍後、ドリップ（液汁）の発生や食感の低下などの品質劣化を招く問題がある。

この問題に対処するため、従来は急速凍結が用いられてきた。たとえば、代表的な凍結法であるエアブラスト法では、冷風を食品に吹き付けて凍結させるため、食品内部では冷却速度が低下し、氷晶の肥大化により食品の細胞が破壊されやすくなる。このため、適用寸法に制限がある。

したがって、従来の方法とは原理の異なる新しい凍結技術の開発が必要であり、食品の品質（風味、テクスチャー）を劣化させない効果的な凍結技術の開発が課題となる。

## 2. 研究の目的

本研究では、超音波振動を付与することにより凍結過程における氷晶形成の能動的制御を追究する。超音波の付与により、超音波キャビテーションによる衝撃波を発生させ、これを利用して、(1)細胞内過冷却の能動的解除、(2)細胞内外の氷結晶の破碎・微細化、(3)氷核生成数の増進を図り、高品質な凍結の実現を目標とする。すなわち、早い段階で細胞内過冷却を能動的に解除して細胞の脱水による膠質的損傷を防ぎ、さらに細胞内外の氷晶を破碎・微細化することにより機械的損傷の軽減を図ろうとするものである。このような凍結技術の開発を行うため、本申請研究では、(1)超音波照射下での模擬食品の凍結状態のマイクロ観察、(2)超音波照射下の食品物体の冷却過程の数値シミュレーション (3)水の過冷却に及ぼす超音波振動の影響について検討することを目的とした。

## 3. 研究の方法

超音波照射下での食品の凍結状態を調べるため、定在音場中で模擬食品を一定の冷却速度で冷却し、凍結させる装置を製作した。装置の概要を図1に示す。装置は、試料を凍結する試験部、冷却液循環系、熱電対を用いた温度測定系で構成される。試験部はステップ型ホーンと連結したランジュバン型振動子を底部に取り付けたアクリル製の円筒容器とした。低温恒温槽で所定の温度に調温された冷却液（25wt%CaCl<sub>2</sub>水溶液）が循環し、容器内に設置された試料が28kHzの超音波照射下で冷却される。供試試料には、食品を模擬した含水材料として、寒天ゲル（2wt%、蛍光試薬としてアクリジンオレンジを添加）を用いた。試料は直径5mm、高さ15mmの円柱とし、パラフィン製の円筒ホルダーに装てんし、

周囲を断熱することで一方向冷却とした。また、試料内に素線径0.2mmのT型熱電対を表面から2mmの位置に挿入した。

超音波照射の方法は、(1)試料を超音波ホーンから音波波長の距離に設置するα方式、(2)超音波ホーンから5mmの位置に近接して設置するN方式の2種類を用いた。実験は冷却液温度を-20℃とし、超音波出力（振動子の駆動電力）P=0~20W、照射開始温度 T\*=-3~-10℃の条件で行い、試料表面から深さ2mmの位置について試料温度の経時変化の測定を行った。また、マイクロスライサーを用いて凍結した試料を所定断面でスライスし、その断面内の氷晶形成の状態を顕微鏡による蛍光観察法により観察・撮影した。本実験での超音波照射前の6.5℃~-3℃の区間における平均冷却速度は18K/minである。また、過冷却度は各条件について5回の実験を行い、その平均値から算出した。

超音波照射下の食品の冷却過程の数値シミュレーションについては、音場の連続の式、運動方程式、音波吸収に伴う内部発熱を組み込んだ熱伝導方程式を連立し、時間領域差分法（FDTD法）を用いて数値計算を行った。試料は模擬食品である寒天ゲルとした。超音波の出力と周波数をパラメータにした計算結果をもとに、試料内の音波の伝播状態、温度分布、過冷却域の形成について検討した。

水の過冷却に及ぼす超音波振動の影響については、1MHzの高周波超音波を付与できる装置を製作した。試験部はアクリル製の円筒容器内に超音波照射のための圧電素子（共振周波数1MHz）を設置したものである。設備備品として購入したプログラム式低温恒温槽を用いて、一定速度（0.2K/min）で温度降下させた50wt%エチレングリコール水溶液を循環させることで、試験容器に装てんした試料液を一定速度で冷却する。試料容器は音波振動の伝播を妨げないようにするため、水溶液と音響インピーダンスが近いものとして、ポリ

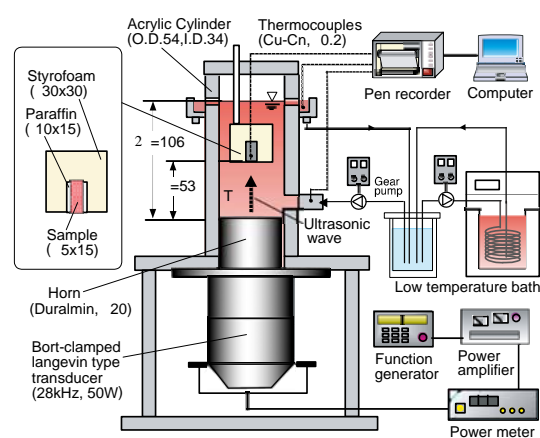


図1 実験装置概要

プロピレン製の半透明円筒の底面にOHPシートを貼り付けた構造とした。容器底面と底面から7.5mmの位置に素線径0.2mmのT型熱電対を設置した。

試料液は液体クロマトグラフ用高純度蒸留水を用い、(a)蒸留水(3ml)、(b)蒸留水の上層をシリコンオイル(3ml)で封入したものを用いた。超音波の照射方法は、(1)一定振幅で照射する方式、(2)振幅に一定周期を与えて照射する方式の2通りとした。実験は超音波出力0~20W、振幅変動周波数 $f_2=0\sim 100\text{Hz}$ の条件で行い、試料水の温度の経時変化の測定と凍結の様相のビデオ観察を行った。

#### 4. 研究成果

超音波照射下での模擬組織(寒天ゲル)の凍結実験を行い、過冷却度に及ぼす超音波出力の影響を連続照射する $\alpha$ 方式について検討した。超音波照射しない場合と比較して、20W照射の場合にはより小さな過冷却度で凍結が開始し、超音波照射による過冷却解除効果が現れることが確認された。他方、超音波出力が小さくなるにつれて、過冷却度は一旦増加し、5W付近で最大値となった後、減少する傾向を示した。平均値から読み取れるこのような傾向は通常の過冷却凍結(超音波出力0W)の実験結果が示す分布幅の範囲内に概ね収まっているため有意な現象であると確定できないが、微弱ながらも低出力照射時に過冷却促進の効果がある可能性が示唆される。

次に、超音波照射開始温度を $-10^\circ\text{C}$ に下げた場合について検討した。 $\alpha$ 方式の場合には、初期過冷却度が大きくなったことに伴い、超音波照射による過冷却の解除はより容易となり、照射直前の過冷却度に近い値となる。また、N方式の場合には高出力照射では過冷却解除効果が、低出力照射では5W付近に過冷却の促進効果を表すピーク値が見られた。従来、超音波照射による過冷却の解除効果は水の凍結に対して報告されているが、本実験では組織体凍結に対して確認できたと言える。また、本実験で見られた低出力照射による過冷却の促進効果の可能性は、超音波を照射した晶析実験において超音波出力が小さい場合には核生成数が減少することを示した晶析実験の報告と類似な傾向を示している。

次に、熱流と垂直な断面について試料の凍結状態を観察した。氷結晶の断面は楕円形に近いことが分かった。長径と短径の比は1.78(平均値)であり、超音波照射に伴う長径/短径比の変化は小さかった。そこで、氷結晶の代表寸法として相当円直径(dice)を求め、その平均値と凍結開始時の過冷却度の関係を図2に示す。超音波照射下においても、凝

固の駆動力である過冷却度が大きくなるにつれて氷晶径は減少する傾向を示している。また、照射方式の影響として、最も大きな過冷却度が得られたN方式において氷晶径が最小となることが分かった。これより、試料を超音波ホーンに近接して設置し、低出力照射する方式が氷晶の微細化の点から最も良い性能が得られることが明らかとなった。

観察結果から、過冷却度一定の条件での平均氷晶径を求めたところ、過冷却度が小さい場合( $\Delta T=7\text{K}$ )、超音波照射すると氷結晶は肥大化した。これは、過冷却度が小さい場合、音波吸収に伴う発熱の影響が大きくなる。このため、過冷却凍結する領域が短くなり、観察位置での凍結が過冷却ではなく、平衡状態からの凍結になったためと考えられる。過冷却度が大きい場合( $\Delta T=9.5, 11.5\text{K}$ )には、超音波出力の増加につれて氷晶径が減少しており、超音波照射の効果が認められる。また、凍結開始時の過冷却度が大きくなるにつれて超音波照射による氷晶微細化の効果はやや増加する傾向を示している。この理由として、過冷却度が大きいほどスリムな氷結晶が成長するため、超音波キャビテーションに伴う結晶破碎効果による2次核生成が起こりやすいことなどが考えられる。

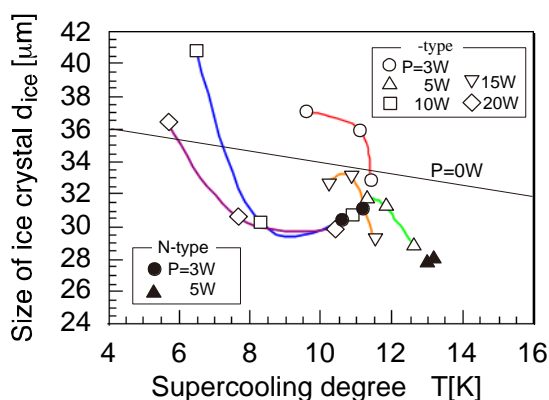


図2 超音波照射下で凍結した試料内に形成される氷晶の平均径と過冷却度の関係

次に、2番目の検討事項として、超音波照射下での凍結機構の理論的追究の基礎として、超音波音場に置かれた模擬試料の冷却過程の数値シミュレーションを行った。その結果、超音波音場に置かれた任意の物性を持つ組織体の冷却過程の計算モデルが構築された。数値計算結果の検討から、高周波超音波の照射下で冷却すると、音波吸収効果により組織体内の温度分布が平坦化し、過冷却域の拡大を図れる可能性が示された。すなわち、超音波を照射しない場合には試料表層部のみの温度が低下しているのに対して、500kHz以上の超音波を照射した場合には、より勾配の緩やかな温度分布が形成され、温度降下し

ている領域は内部へ拡がる。これは、音波吸収による内部発熱により冷却速度が低下し、熱伝導による熱移動の時間が長くなるためである。このような高周波超音波の効果は過冷却域の拡大に繋がり、食品凍結における凍結損傷軽減の手段として利用できる可能性がある。

次に、3番目の検討事項として、超音波照射下で物体内に形成される過冷却度に着目し、それに及ぼす高周波超音波振動の効果を水の凍結を対象に実験的に追究した。実験には1MHzの高周波超音波振動を用い、容器内の核生成の様相と過冷却度を超音波出力および振幅変動周波数と関連づけて検討した。実験の結果、1MHzの超音波振動を連続的に付与した場合、本実験範囲では過冷却の促進効果は確認されず、超音波出力の増加につれて、過冷却の解除効果が顕在化する。しかし、弱い超音波出力の条件で音圧振幅に周期的な変動を加えた場合、図3に示されるように、微弱ではあるが変動周波数によっては過冷却が促進される条件が見られた。しかし、実験データが少ないため、さらなる実験によりその効果を検証する必要があると考えられる。

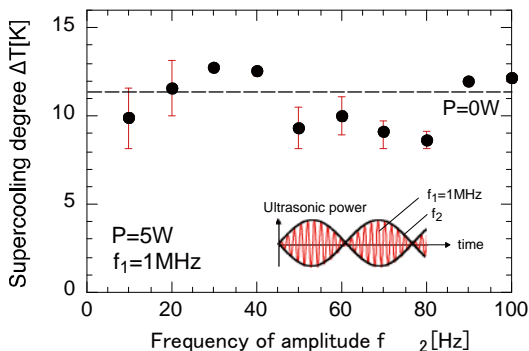


図3 水の過冷却度に及ぼす振幅変動超音波振動の効果

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

- ① 多田幸生, 小林幹夫, 佐藤吉晃, 瀧本昭, 大西元, 水の過冷却に及ぼす超音波振動の影響, 日本機械学会熱工学コンファレンス2010 講演論文集, (2010), 159-160, 査読無.
- ② Y.Tada, Y.Satou, M.Kurokawa, A.Takimoto and H.Onishi, Effect of Ultrasonic Irradiation on Ice Formation in Biological Tissue, Proceeding of 14th International Heat Transfer Conference, (2010), paper No.IHTC14-22803, 査読有.

③ 多田幸生, 佐藤吉晃, 瀧本昭, 大西元, 食品凍結に及ぼす超音波照射の影響, 日本機械学会 2009 年度年次大会講演論文集, (2009), 97-98, 査読無.

④ 多田幸生, 瀧本昭, 黒川誠, 大西元, 超音波音場に置かれた生物試料の冷却過程の数値シミュレーション, 第46回日本伝熱シンポジウム講演論文集, III (2009), 725-726, 査読無.

⑤ 多田幸生, 瀧本昭, 塚本春樹, 大西元, 生物試料内の氷晶形成に及ぼす超音波照射の影響, 第45回日本伝熱シンポジウム講演論文集, II (2008), 707-708, 査読無

[学会発表] (計5件)

① 多田幸生, 小林幹夫, 佐藤吉晃, 瀧本昭, 大西元, 水の過冷却に及ぼす超音波振動の影響, 日本機械学会熱工学コンファレンス2010, 2010年10月30日, 長岡技術科学大学(新潟県).

② Y.Tada, Y.Satou, M.Kurokawa, A.Takimoto and H.Onishi, Effect of Ultrasonic Irradiation on Ice Formation in Biological Tissue, 14th International Heat Transfer Conference, 2010.8.11, Omni Shoreham Hotel (USA).

③ 多田幸生, 佐藤吉晃, 瀧本昭, 大西元, 食品凍結に及ぼす超音波照射の影響, 日本機械学会 2009 年度年次大会, 2009 年 9 月 15 日, 岩手大学(岩手県).

④ 多田幸生, 瀧本昭, 黒川誠, 大西元, 超音波音場に置かれた生物試料の冷却過程の数値シミュレーション, 第46回日本伝熱シンポジウム, 2009年6月4日, 国立京都国際会館(京都府).

⑤ 多田幸生, 瀧本昭, 塚本春樹, 大西元, 生物試料内の氷晶形成に及ぼす超音波照射の影響, 第45回日本伝熱シンポジウム, 2008年5月22日, つくば国際会議場(茨城県).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

多田 幸生 (TADA YUKIO)  
金沢大学・機械工学系・准教授  
研究者番号: 20179708

### (2) 研究分担者

瀧本 昭 (TAKIMOTO AKIRA)  
金沢大学・機械工学系・教授  
研究者番号: 20019780

大西 元 (ONISHI HAJIME)  
金沢大学・機械工学系・助教  
研究者番号: 80334762

### (3) 連携研究者

該当なし