

圧力移動凍結した3種類のカスタードクリーム のレオロジー、氷結晶、官能評価

近藤(栗田)寛子^{1*}, 治部 祐里², 測上 倫子^{1,2}

Rheology, Ice Crystallization and Sensory Evaluation of Three Kinds of Pressure-shift-frozen Custard-Cream

Hiroko KONDOU (KUWADA)^{1*}, Yuri JIBU² and Michiko FUCHIGAMI^{1,2}

The damage to frozen-thawed custard-cream with a high-water-content is extensive. The effect of pressure-shift-freezing on improving the quality of three kinds of frozen custard-cream samples was determined and compared with samples frozen at 0.1 MPa in a freezer (F) and in a pressure vessel. The freezing times tested (shortest to longest) were frozen (F) at -80°C, -20°C at 200 MPa, -15°C at 150 MPa, -15°C at 0.1 MPa, -10°C at 100 MPa, -10°C at 0.1 MPa, -30°C (F), and -20°C (F). The degree of syneresis in the samples pressure-shift-frozen and frozen at 0.1 MPa in a pressure vessel was smaller than when frozen in a freezer, while the syneresis in all frozen-thawed tapioca-cream samples was smaller than in the other cream samples. The rheological change was small, and visual appearance, mouth feel and taste were preferable in those samples frozen quickly. The quality of the frozen-thawed flour and tapioca-cream samples was better than that of the cornstarch-cream samples, due to the rough mouthfeel of the cornstarch-cream samples.

Key words : high pressure 高圧力, freezing 冷凍, rheology レオロジー, custard-cream カスタードクリーム

1. 緒言

澱粉は加熱糊化により粘性を示し、冷却するとゲルを形成するなど優れた特性から、調理、加工面で重要な役割を果たしている¹⁾²⁾。澱粉の調理特性を利用したカスタードクリームにおいても冷凍耐性をもつクリームの開発が望まれているが、カスタードクリームは水分含量が多く、澱粉が低温で老化しやすいため^{2)~4)}、冷凍による損傷が大きく、カスタードクリーム本来の舌触りやなめらかさが失われやすい。

冷凍食品の凍結工程では、最大氷結晶生成帯を速やかに通過させ、氷結晶の成長を防ぐために、急速冷凍して発生する氷結晶の形を小さくすることが重要である^{5)~7)}。

高圧力下では0°C以下でも凍らない不凍域(液相)が存在する(図1)⁷⁾。したがって、この不凍域条件下の圧力で加圧後、指定温度まで冷却し、不凍域に食品を保持した後、急激に圧力解除すると、急速凍結するために組

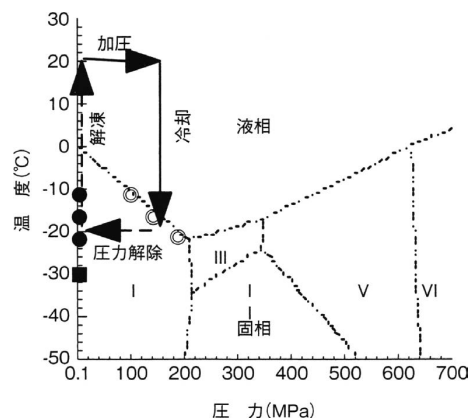


図1. 水と氷の相図と冷凍条件

- 氷と水の平衡点上での冷凍(圧力移動凍結)
- -10°C, -15°C, -20°Cの圧力容器内での冷凍
- -30°Cでの冷凍保存

織的に良好な状態の食品ができ、これを圧力移動凍結法(Pressure-shift freezing method)^{5)~8)}と呼んでいる。水を

所属機関名: ¹福山大学, ²岡山県立大学

¹Fukuyama University, ²Okayama Prefectural University

原稿受付: 平成28年2月18日 原稿受理: 平成28年7月6日

* To whom correspondence should be addressed E-mail: kuwada@fubac.fukuyama-u.ac.jp

-200~80℃で2,400 MPaまで圧力を上げると、数種類の結晶構造、性質の異なる高圧氷が生成することが知られている⁷⁾。凍結時に体積膨張する氷Iと異なり、氷III~IXの高圧氷は体積膨張が起こらない。通常見る氷は氷I(水より軽い)で、隙間の多い構造をとっているため水に浮くが、氷II、氷III、氷Vは、水素結合の長さや結合角度が伸縮、あるいはゆがみがあり、氷VIは2組の結晶構造が、お互いの隙間に入り込んだ二重構造をしているため密度が大きい。これらの高圧氷を利用すれば体積膨張が起こらず凍結が完了し、凍結損傷を防止できると考えられる。

これまでに、ゆで卵⁹⁾、野菜^{10)~12)}、豆腐^{13)~15)}を圧力移動凍結で凍凍すると、従来の大気圧下での凍結より組織、物性ともに比較的良好な状態を保つことができることを報告した。

本研究では、冷凍カスタードクリームの品質改善に対する圧力移動凍結の効果を調べるため、液相と氷Iの境界線上[氷の融解曲線]である-10℃・100 MPa、-15℃・150 MPa、-20℃・200 MPa(図1の◎)で加圧して、液相に保持した後圧力解除し、-30℃で凍結保存後解凍した「圧力移動凍結」カスタードクリームを作製した。これを大気圧下で圧力容器内凍結、またはフリーザー凍結したカスタードクリームと比較し、解凍後の物性の変化等を調べ、圧力移動凍結法がカスタードクリームに与える影響について検討を行った。

2. 実験方法

(1) 試料の調製

カスタードクリームの作製法は電子レンジ加熱で作製する坂口らの方法¹⁶⁾を参考にした。粉材料として小麦粉(薄力粉、日清製粉グループ製)、コーンスターチ、タピオカを使用し、これら6gと65℃に温めた牛乳90g(オハヨー乳業製)を攪拌し、10分室温に静置した。その後、砂糖15gと卵黄9gを順に30秒間混ぜ合わせ、裏ごしした。この卵液を電子レンジ(600W、30秒)で加熱し、15秒間攪拌した。この作業を3回繰り返す。最後にバニラエッセンス(150μl)を加え15秒間攪拌した。完成したカスタードクリームは、25℃まで放冷した後、12cm×4cmの耐冷、耐圧真空袋(HN-103、旭化成ポリフレックス製)に30gずつ入れ、真空パックした。

(2) 大気圧下での凍結法

1) フリーザーでの凍結法

-20℃、-30℃、-80℃のフリーザー内に試料を静置し、それぞれの試料温度がフリーザーの庫内温度に達するまで温度測定し、-20℃、-30℃、-80℃のフリーザー内で一夜凍結した。その後-30℃フリーザー内で一

夜保存した。ただし、-80℃フリーザーで凍結したものは、-80℃フリーザー中で保存した。

2) 圧力容器内凍結法

食品高圧処理装置(Dr. Chef、神戸製鋼所製)を用いて圧力容器内凍結を行った。まず、循環式冷却器(TRL-L、トーマス科学器械製)を用いて、圧力容器内の温度を予め冷凍する温度(-10℃、-15℃、-20℃)に冷却した。次に、圧力容器(直径6cm×20cm)内に試料を入れた。容器内を各温度に冷却したウエストンブラインPS(66%ポリプレングリコール、シーシーアイ株式会社製)で満たし、大気圧下(0.1MPa)で、加圧せず試料温度が冷媒温度になるまで(約50分間)圧力容器内に静置した。その後-30℃フリーザー内で一夜保存した。

(3) 圧力移動凍結法

食品高圧処理装置を用いて圧力移動凍結を行った。上記と同様の方法で、圧力容器内の温度を予め冷凍する温度(-10℃、-15℃、-20℃)に冷却した。次に、圧力容器内に試料を入れ、各温度に冷却した不凍液で満たし、ピストンを下降して30分間加圧した。温度、圧力条件は、-10℃・100MPa、-15℃・150MPa、-20℃・200MPaとした。高圧処理後、1分以内(20秒)で圧力を解除し、試料温度が各温度の冷媒温度になるまで約20分間圧力容器内に静置した。その後-30℃フリーザー内で一夜保存した。

(4) 温度測定方法

室温、循環冷却器の低温恒温水槽、圧力容器内の底部の不凍液の温度と試料の温度、容器内の圧力及び高圧冷凍中の時間はサーモダックE/Ef(江藤電気製)と食品高圧処理装置を接続して30秒ごとに計測した。

大気圧下のフリーザー中で凍結したときの試料、フリーザーの温度変化はデータコレクタ(ハンディタイプデータ収録装置MODEL:AM-7002(k)、安立計器株式会社製)を用いて30秒ごとに計測した。

(5) 解凍方法

25℃恒温器(低温恒温器/低温恒温試験器、LTI-600SD、東京理化機械株式会社)中に静置し解凍した。

(6) 離水率測定方法

A.C.Eliassonら¹⁷⁾の方法を参考に行った。解凍した試料を真空包装状態のまま遠心管に入れ、遠心分離(5,000rpm、10分、20℃)した後、試料の重量を測定し、処理前の重量から離水率を算出した。

(7) 色差測定方法

圧力容器内凍結、圧力移動凍結した試料の色を測定色差計 (ZE 6000, 日本電色工業株式会社製) で測定した。試料を直径 3 cm のシャーレに入れ、丸ガラス板をセットした試料台に置き、30Φ 投光レンズを使用して L 値、a 値、b 値を測定した。

(8) 物性測定方法

動的粘弾性測定装置 (Rheosol-G3000, 株式会社ユービーエム製) を用いて、動的粘弾性の測定を行った。試料に正弦波振動を与え、それにより生じたトルクの位相差等を計算し、貯蔵弾性率 G' (弾性要素を示す)、損失弾性率 G'' (粘性要素を示す)、 $\tan\delta$ (G''/G') を算出した。

(9) 微細構造の観察方法

未処理のカスタードクリーム (以下、コントロールと呼ぶ)、 -20°C 、 -80°C フリーザー凍結、および $-15^{\circ}\text{C} \cdot 0.1 \text{ MPa}$ で圧力容器内凍結、 $-15^{\circ}\text{C} \cdot 150 \text{ MPa}$ で圧力移動凍結したカスタードクリームを使用した (圧力移動凍結 3 種、圧力容器内凍結 3 種は予備実験において、微細構造および官能評価の結果が類似していたため、本実験では代表的な 4 種に限定した)。試料を 25°C 恒温器の中で解凍し、組織を観察した。アルミホイルを専用試料台に乗る筒状に作り、その中に試料を入れた。蒸留水を $10 \mu\text{l}$ 滴下して試料ホルダーにセットし液体窒素に 30 秒間浸漬して急速凍結し、直ちに高分解能クライオ SEM (電界放射型走査型電子顕微鏡 S-4500, 日立製作所製) の冷却されたステージにセットした。次に試料を 45° に傾斜した後、冷却ナイフで試料上部を切断した。切断面の凍結した水分を昇華するためにヒーターで -196°C から約 -80°C まで加温した。表層の水が昇華し、組織が現れたところで金蒸着を行った。 1 kV の加速電圧、約 -120°C 、5,000 倍で観察した。

(10) 官能評価方法

コントロール、および -20°C 、 -80°C フリーザー凍結、 $-15^{\circ}\text{C} \cdot 150 \text{ MPa}$ で圧力移動凍結した凍結解凍後の試料について、5 点評価法で官能評価を行った。予備実験においてコントロールを基準した場合、冷凍法による差が明確に出なかったため、3 つの冷凍法のうち、離水率などの結果が中間である -80°C を基準にした。すなわち、 -80°C フリーザーで凍結したカスタードクリームを基準 (0 点) として、試料の香り、色、見た目、食感、固さ、粘り、味について各条件で冷凍したカスタードクリームと比較し、20 代の女性 11~13 名をパネラーとして官能評価した。また、 $-15^{\circ}\text{C} \cdot 150 \text{ MPa}$ で凍結・解凍した 3 種

のカスタードクリームの比較も行った。

(11) 統計処理

温度変化の時間、離水率、レオロジーは平均値、そのほかの測定値は平均値 \pm 標準偏差で示した。統計解析には SPSS Statistics 22.0 (IBM 製) を用いた。色差、凍結処理別の官能評価におけるコントロールとの比較は Dunnett 法 ($p < 0.01$) で検定を行った。粉材料別の官能評価では一元配置分散分析を行い、粉材料間の差の検定では、等分散している場合には Tukey の検定、していない場合には Gamers-Howell の検定 ($p < 0.01$) を行った。

3. 実験結果および考察

(1) 凍結処理中のカスタードクリームの温度変化

カスタードクリームをフリーザー凍結、および圧力容器内凍結、圧力移動凍結したときの過冷却の温度・時間、発熱 (最大氷結晶生成帯) の温度・時間、凍結時間を表 1 に示した。

フリーザー凍結では、 -80°C で凍結したとき、発熱時間 (最大氷結晶生成帯通過時間) と凍結時間が著しく短縮された。また、 -30°C 、 -20°C の順で最大氷結晶生成帯通過時間と凍結時間は短縮された。

フリーザーは空冷での凍結であるが、圧力容器内では不凍液中での凍結であるため対流熱伝達が速く、器内凍結はフリーザーよりも急速に凍結できたと考えられる。

圧力移動凍結では、粉材料の種類に関わらず、凍結温度が下がるに従って非常に短い時間で最大氷結晶生成帯を通過した。圧力容器内凍結と比較すると、いずれの温度においても大気圧下で凍結したときより最大氷結晶生成帯通過時間、凍結時間が同程度、もしくは短縮されていた。圧力移動凍結では、 0°C 以下でも高压処理中には凍結せず、圧力解除時に圧力移動凍結により急速凍結したことが明らかとなった。

(2) 凍結・解凍処理によるカスタードクリームの離水率

凍結・解凍したときのカスタードクリームの離水率を図 2 に示した。冷凍食品を解凍すると内部の氷結晶は溶けて水になり、元通りにカスタードクリームに吸収されない場合、分離してしまう。凍結によって食品の内部に生じた氷結晶サイズが大きいほど離水量は多くなる。分離水流出により食品の自由水が失われると、澱粉分子の網目構造が弱まり、弾性が失われる。つまり、離水量が多いほど組織の損傷が大きく、食品中の成分の流出も増加し、風味や食味、食感が低下する³⁾。

離水率はコーンスターチ $0.2 \sim 7.6\%$ > 小麦粉 $0 \sim 5.3\%$ > タピオカ $0 \sim 0.4\%$ であった。コーンスターチを使用したカスタードクリームが最も離水が多く、タピオ

表 1. カスタードクリームの凍結時間に及ぼす凍結法の影響

澱粉	凍結法	温度・圧力条件		過冷却		発熱		凍結 (分)	合計 (分)
		(℃)	(MPa)	(℃)	(分)	(℃)	(分)		
小麦粉	フリーザー	-20	0.1	-2.8	34	-2.4~-5.0	91	91	216
		-30	0.1	-2.3	27	-2.1~-5.0	44	64	135
		-80	0.1	-1.5	12	-1.5~-5.0	7	9	28
	圧力容器内凍結	-10	0.1	-9.6	34	-2.5~-5.0	4	34	72
		-15	0.1	-7.8	9	-2.3~-5.0	11	32	52
		-20	0.1	-10.5	2	-4.1~-5.0	1	47	50
	圧力移動凍結	-10	100	-10.4	32	-3.2~-5.0	8	34	74
		-15	150	-15.4	34	-4.2~-5.0	1	35	70
		-20	200	-22.7	32	-4.5~-5.0	1	10	43
コーンスターチ	フリーザー	-20	0.1	-4.9	27	1.9~-5.0	51	112	190
		-30	0.1	-9.0	29	-2.7~-5.0	5	145	179
		-80	0.1	-2.9	8	-3.3~-5.0	3	8	19
	圧力容器内凍結	-10	0.1	-9.6	37	-2.4~-5.0	5	26	68
		-15	0.1	-4.3	4	-2.8~-5.0	6	23	33
		-20	0.1	-9.0	7	-2.6~-5.0	3	44	54
	圧力移動凍結	-10	100	-12.0	33	-3.3~-5.0	4	23	60
		-15	150	-16.0	33	-6.1~-7.0	1	22	56
		-20	200	-21.7	32	-5.0~-6.0	1	12	45
タピオカ	フリーザー	-20	0.1	-8.7	51	-1.9~-5.0	59	76	186
		-30	0.1	-3.9	33	-2.1~-5.0	61	102	196
		-80	0.1	-2.1	11	-1.9~-5.0	12	7	29
	圧力容器内凍結	-10	0.1	-8.7	24	-2.7~-5.0	10	48	83
		-15	0.1	-4.0	4	-2.3~-5.0	7	36	47
		-20	0.1	-6.8	6	-2.2~-5.0	3	38	47
	圧力移動凍結	-10	100	-12.1	33	-2.7~-5.0	9	36	78
		-15	150	-17.4	33	-7.2~-9.0	1	25	59
		-20	200	-19.6	33	-4.3~-5.0	1	22	56

n = 2

(フリーザー凍結, 圧力容器内凍結の場合)

過冷却: 過冷却の最低温度になるまでの時間

発熱: 0℃付近 (0℃→-5℃) で一定を保った温度とその温度を維持した時間 (最大氷結晶生成帯)

凍結: 発熱終了時から試料温度が-16℃になるまでの時間

(圧力移動凍結の場合)

過冷却: 過冷却の最低温度と加圧開始から最低温度になるまでの時間

発熱: 過冷却後, 上昇した温度と, その温度を維持した時間

過冷却がみられない場合は, 氷と水の平衡点上 (図1の◎) で一定を保った温度とその温度を維持した時間

凍結: 発熱終了時から試料温度と冷却温度が同じになるまでの時間

カが最も少なかった。澱粉糊は老化に伴い、澱粉分子の網目構造中に含まれていた水が押し出され離漿するが²⁾、3種類のカスタードクリームで離水率に差が出たのは澱粉を構成するアミロース、アミロペクチン含量の違いによると考えられる。直鎖状のアミロースは老化しやすく、ゲル形成性に富み、枝分かれのアミロペクチンはゲル化せずに流動性を保つ。すなわち、アミロース含量が多い

澱粉ほど老化しやすい¹⁸⁾。小麦粉とコーンスターチはアミロース含量がほぼ同じであるが、タピオカは他の澱粉と比較してアミロース含量が少ないという特徴¹⁹⁾がある。そのため、タピオカは他の澱粉に比べ老化しにくく、全体的に離水が少なかったと考えられる。

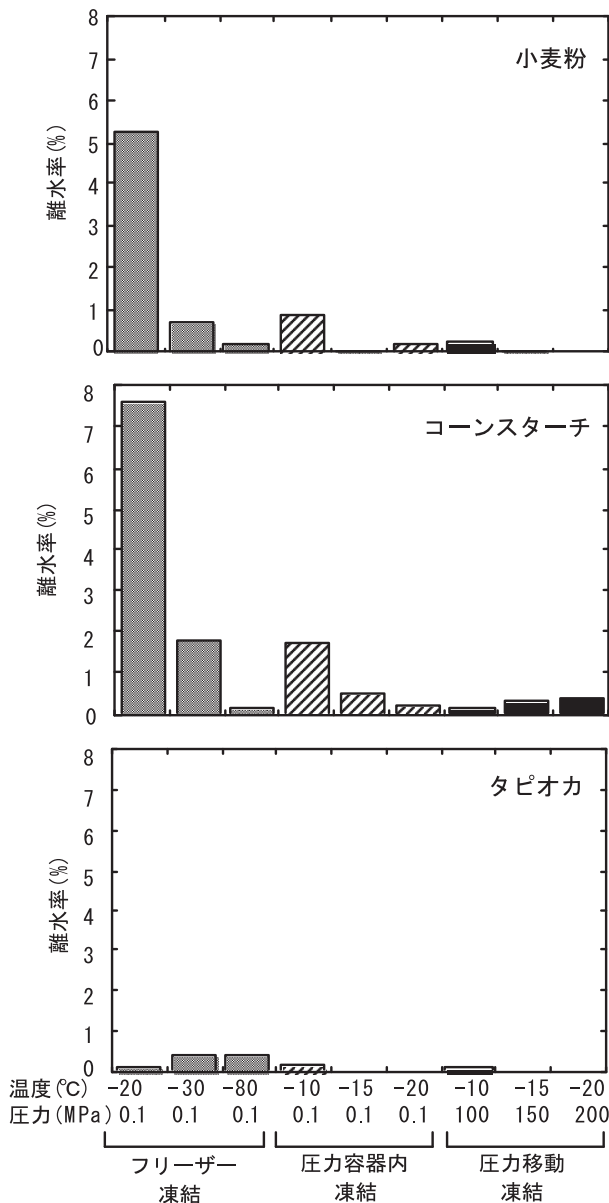


図2. カスタードクリームの凍結・解凍による離水率 n=2

(3) 凍結・解凍処理をしたカスタードクリームの色

カスタードクリームのL値, a値, b値を表2に示した。Lはプラス方向で明るさが増し, aはプラス方向で赤色度, マイナス方向で緑色度が増す。bはプラス方向で黄色度, マイナス方向で青色度が増す。

小麦粉, コーンスターチを使用したカスタードクリームのL値, a値はすべての冷凍条件においてコントロールと比べ有意差がなかったが, タピオカを使用したカスタードクリームではコントロールと比較して-10°C・100 MPa, -15°C・150 MPaで圧力移動凍結したもののL値(明度)が高く, b値(黄色度)は著しく高かった。

冷凍, 解凍によってカスタードクリームが白っぽくなる現象は卵黄中の色素キサントフィルが関与するとの報告があるが²⁰⁾, 黄色みが強くなった理由は不明であり,

さらに検討する必要がある。

(4) 凍結・解凍処理をしたカスタードクリームの動的粘弾性

凍結・解凍処理をしたカスタードクリームの貯蔵弾性率G'を図3に示した。

コントロールのG'はタピオカ>コーンスターチ>小麦粉の順に大きい値を示した。-20°Cでフリーザー凍結したコーンスターチを使用したカスタードクリームは, 振動を与える前のG'の値が著しく高値を示した。小麦粉, タピオカを使用した試料を-20°Cフリーザーで凍結するとG'が低下した。圧力容器内凍結, 圧力移動凍結した場合, 小麦粉とコーンスターチを使用したものは全ての冷凍条件でコントロールと比べて低値であったが, タピオカを使用したカスタードクリームでは-20°C・0.1 MPa, -20°C・200 MPaで高値であり, そのほかはコントロールに近い値を示した。

凍結・解凍処理をしたカスタードクリームの損失弾性率G''を図4に示した。

コントロールのG''はタピオカ>コーンスターチ>小麦粉の順となった。いずれも-80°Cフリーザー凍結したものがコントロールの粘度曲線と近い結果となった。小麦粉とタピオカを使用したカスタードクリームは-30°Cフリーザー凍結してもコントロールに近い物性を保っていた。-20°Cフリーザー凍結すると, コーンスターチを使用したものの粘度増加が著しく, 小麦粉, タピオカを使用したものはやや粘度が低下していた。圧力容器内凍結, 圧力移動凍結の場合, コーンスターチ, タピオカを使用したカスタードクリームはいずれも粘度が上昇した。小麦粉を使用したものでは, -20°C・200 MPaで圧力移動凍結すると粘度が著しく低下したが, それ以外ではコントロールに近い結果となった。

凍結・解凍処理をしたカスタードクリームのtan-δを図5に示した。

コントロールのtan-δは粉材料の違いによる差はみられなかった。フリーザー凍結の場合, いずれもコントロールより高値を示し, 粘性要素が大きくなった。また, いずれも-20°Cで最も粘性要素が増した。圧力容器内凍結, 圧力移動凍結した場合, 小麦粉を使用したカスタードクリームのtan-δはコントロールよりやや高値を示したが, タピオカを使用したものはコントロールと大差なかった。コーンスターチを使用したものは, フリーザー凍結, 圧力容器内凍結, 圧力移動凍結のいずれにおいてもタピオカ, 小麦粉を使用したものと比較して増加率が大きかった。

動的粘弾性の結果より, 小麦粉の場合は-10°C・0.1 MPaにおいて若干の粘度低下が見られるが, 冷凍前のカ

表2. カスタードクリーム of L 値, a 値, b 値

澱粉	凍結法	温度・圧力条件		L 値			a 値			b 値				
		(℃)	(MPa)	平均	±	S.D.	平均	±	S.D.	平均	±	S.D.		
小麦粉	未凍結			75.98	±	0.56	-5.33	±	0.12	24.75	±	0.63		
		フリーザー	-20	0.1	77.38	±	0.57	-5.87	±	0.28	26.04	±	0.26	
			-30	0.1	75.60	±	1.82	-5.93	±	1.38	26.21	±	0.86	
	-80		0.1	75.36	±	0.97	-5.35	±	0.14	26.28	±	0.41	**	
	圧力容器内凍結	-10	0.1	77.38	±	0.25	-6.72	±	1.86	26.37	±	0.38	**	
		-15	0.1	76.60	±	1.17	-5.31	±	0.04	26.61	±	0.40		
		-20	0.1	77.28	±	0.88	-5.19	±	0.61	23.83	±	0.44		
	圧力移動凍結	-10	100	76.49	±	0.84	-5.57	±	0.52	26.15	±	0.71		
		-15	150	75.43	±	0.28	-5.72	±	0.86	25.98	±	0.50		
		-20	200	74.83	±	0.19	-5.96	±	1.27	26.93	±	0.33	**	
	コーンスターチ	未凍結			74.43	±	0.78	-5.34	±	0.50	24.96	±	0.67	
			フリーザー	-20	0.1	74.45	±	0.73	-5.65	±	0.44	28.37	±	0.35
-30				0.1	73.63	±	1.45	-5.84	±	0.59	27.11	±	0.62	
-80		0.1		74.92	±	0.29	-6.57	±	0.58	25.84	±	0.25		
圧力容器内凍結		-10	0.1	75.17	±	0.55	-6.23	±	0.30	28.00	±	0.31		
		-15	0.1	75.70	±	0.93	-5.43	±	0.76	26.34	±	0.74		
		-20	0.1	74.50	±	1.10	-5.35	±	0.20	25.00	±	0.21		
圧力移動凍結		-10	100	75.45	±	1.07	-6.44	±	1.49	28.17	±	0.38		
		-15	150	74.63	±	0.61	-6.47	±	0.40	27.32	±	0.21		
		-20	200	72.98	±	0.30	-4.99	±	0.28	25.62	±	0.43		
タピオカ		未凍結			71.74	±	0.99	-5.27	±	1.50	23.98	±	0.05	
			フリーザー	-20	0.1	72.97	±	0.88	-5.47	±	0.47	23.36	±	0.50
	-30			0.1	72.54	±	1.12	-4.67	±	2.07	23.63	±	0.80	
	-80	0.1		72.90	±	1.18	-3.74	±	1.90	22.78	±	0.60		
	圧力容器内凍結	-10	0.1	72.17	±	0.25	-5.46	±	0.31	24.43	±	0.12		
		-15	0.1	71.23	±	1.81	-5.29	±	0.71	24.11	±	0.58		
		-20	0.1	72.49	±	0.56	-5.59	±	0.44	25.66	±	0.08	**	
	圧力移動凍結	-10	100	83.21	±	1.04	**	-7.06	±	0.28	31.01	±	0.62	**
		-15	150	82.84	±	0.76	**	-6.91	±	0.57	30.57	±	0.50	**
		-20	200	71.08	±	0.64		-6.36	±	0.32	25.80	±	0.28	**

n = 3

**p < 0.01 (vs. コントロール)

スタードクリームに近く、また圧力移動凍結と圧力容器内凍結の間に大差はなかった。-20℃フリーザーでは粘度が低かったが、-30℃、-80℃では冷凍前にやや近かった。

コーンスターチでは-20℃・200 MPa、-20℃フリーザーで特に粘度が上昇し、構造破壊が見られた。澱粉の老化が品質に影響を与えるため、熱によって可溶化した澱粉糊は凍結貯蔵によって老化し、不均質な粘度上昇によってなめらかさが低下したと考えられる²¹⁾。タピオカは若干の粘度の増減はあるが、凍結前と比較的であった。-20℃フリーザーでは若干の粘度上昇が見られたが、-30℃、-80℃は冷凍前と近かった。

また粉材料別に比較すると、タピオカを使用したカスタードクリームは小麦粉、コーンスターチを使用したものと比較して粘性が高かった。これはアミロース、アミロペクチン含量と、膨潤度の差によると考えられる。アミロースの重合度は約1,000グルコース単位、アミロペクチンの重合度は数10万~100万グルコース単位といわれ、構造、性質が大きく異なる。澱粉粒が結晶性を示す性質や加熱したときの粘稠性はアミロペクチンの性質が主に関与し、老化しやすい性質は主にアミロース成分による¹⁸⁾。アミロース含量は、小麦粉26%、コーンスターチ24%、タピオカ17%であり、タピオカは粘稠性に関与するアミロペクチンが多く含まれている¹⁹⁾ため、小麦粉、

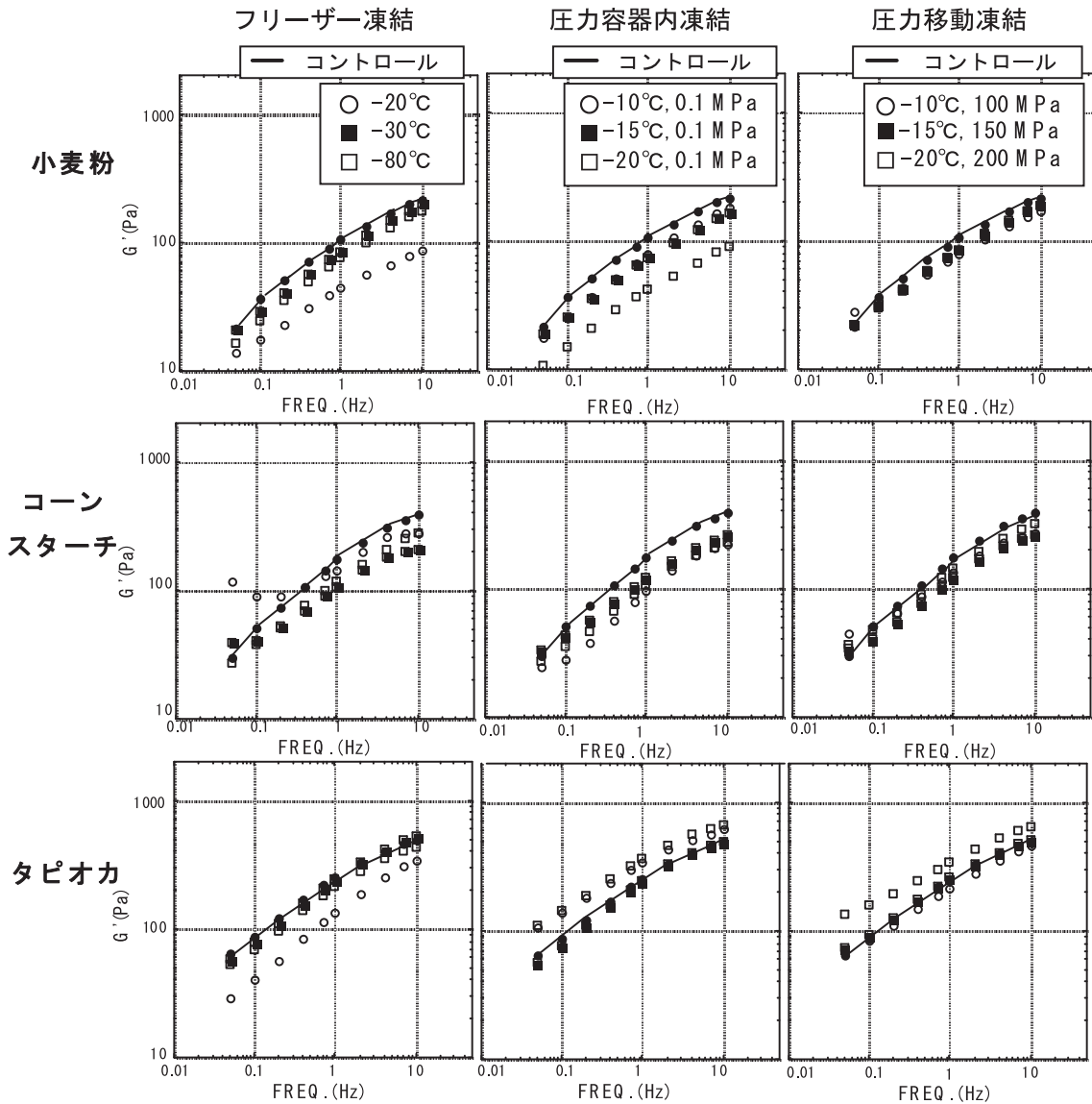


図3. 貯蔵弾性率 (G') に及ぼすカスタードクリームの澱粉の種類, 凍結方法の影響 $n = 3$
 G' : 貯蔵弾性率 (弾性要素を示す)

コーンスターチに比べ粘度が高かったと考えられる。

また、粘度は膨潤度も関係がある。澱粉が水とともに加熱されるとしだいに膨潤した澱粉粒は互いに接触しながら動くために、膨潤度が高くなるほど粘度も高くなる¹⁸⁾。小麦粉やコーンスターチは膨潤しにくく、タピオカは膨潤しやすい性質を持つため、タピオカを使用したカスタードクリームは小麦粉、コーンスターチを使用したものと比べて粘度が高かったと考えられる。

(5) 凍結・解凍処理をしたカスタードクリームの氷結晶と微細構造

カスタードクリームの氷結晶痕跡を5,000倍で観察した電子顕微鏡写真を図6に示した。

小麦粉を使用したカスタードクリームでは、 -80°C フ

リーザーで凍結した場合最も細かい氷結晶であった。発熱+凍結時間が16分(表1)と最も短かったためと思われる。また、 -80°C の試料切片を採取した位置が最表層であったため、コントロールより細かった可能性が考えられる。 -20°C フリーザー凍結では大きい氷結晶が観察された。最大氷結晶生成帯を通過する時間が91分と長かったために、氷結晶が成長したと考えられる。 $-15^{\circ}\text{C} \cdot 0.1 \text{ MPa}$ 圧力容器内凍結、圧力移動凍結ではやや大きな氷結晶が生成していたが、 -20°C フリーザー凍結ほどの損傷はみられなかった。発熱+凍結時間は圧力容器内凍結が43分、圧力移動凍結が36分(表1)と短かったため、組織の損傷が起りにくかったと考える。圧力移動凍結や、凍結温度を低下させ、最大氷結晶生成帯を短くすることで氷結晶の成長を抑制できると考えら

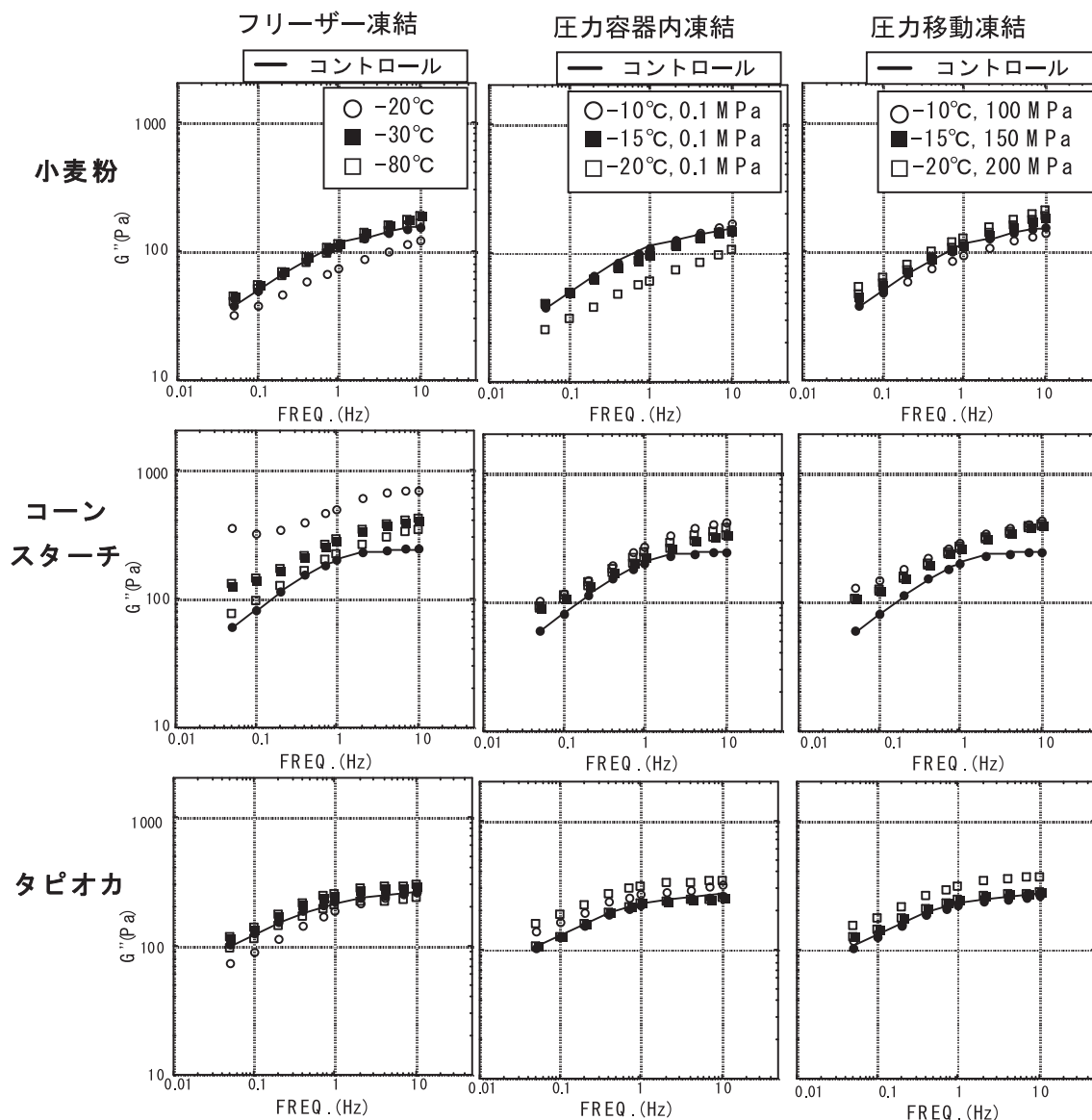


図4. 損失弾性率 (G'') に及ぼスカスタードクリームの澱粉の種類, 凍結方法の影響 $n = 3$
 G'' : 損失弾性率 (粘性要素を示す)

れる。

コーンスターチを使用したカスタードクリームを-20°Cフリーザー凍結すると、かなり大きい氷結晶が観察された。コーンスターチは膨潤力が低い¹⁸⁾ ために澱粉粒の周囲の水分が多く、凍結によって多くの氷結晶を形成したと考えられる。-20°Cフリーザー凍結で離水率が著しく多かったのは氷結晶が大きく成長したためと考えられる。-15°C・150 MPa 圧力移動凍結、-80°Cフリーザー凍結したものはやや大きい氷結晶ができており、-15°C・0.1 MPa で圧力容器内凍結したものは比較的コントロールに近かった。

タピオカを使用したカスタードクリームを-20°Cフリーザー凍結、-15°C、0.1 MPa で圧力容器内凍結したものはやや大きな氷結晶が見られたが、同条件の小麦粉、

コーンスターチと比較すると著しい損傷はみられなかった。タピオカは凍結によって変化しないアミロペクチンの含量が多いため、老化が抑制でき、凍結による微細構造の破壊が少なかったと考えられる¹⁸⁾²⁰⁾。

(6) 凍結・解凍処理をしたカスタードクリームの官能評価

1) 3種のカスタードクリームの凍結処理別の官能評価
 カスタードクリームの官能評価 (-80°Cフリーザー凍結したものを基準とした) の結果を図7に示した。小麦粉を使用したカスタードクリームでは香り、外観 (色) に対する評価は、凍結方法による違いがみられなかった。-20°Cフリーザー凍結したものでは外観 (見た目)、食感、粘り、味がコントロールより有意に評価が悪かった。-15°C・150 MPa で圧力移動凍結したものは食感、粘り、

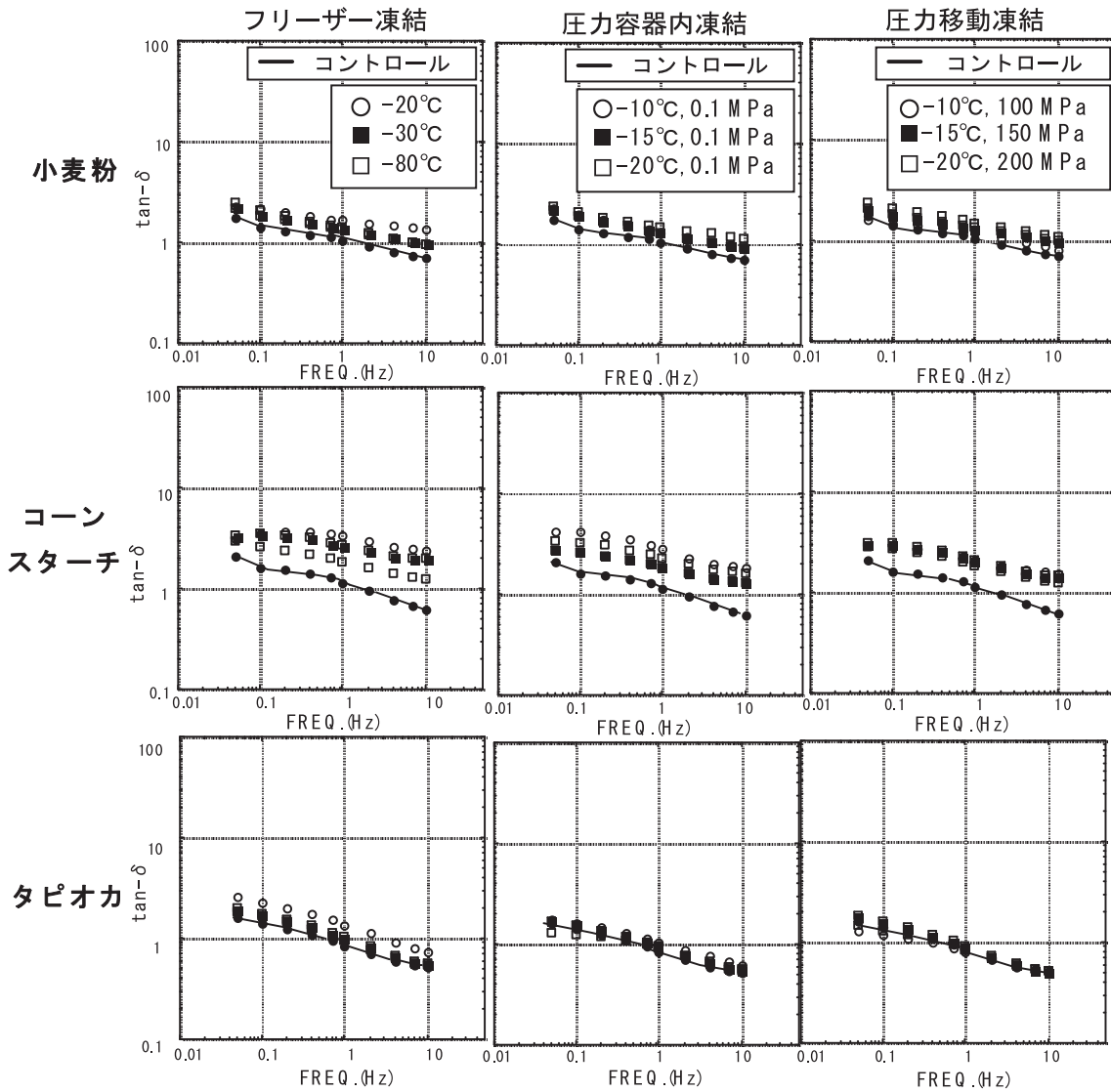


図5. 損失正接 ($\tan-\delta$) に及ぼすカスタードクリームの澱粉の種類、凍結方法の影響 $n=3$
 $\tan-\delta = G''/G'$

味がコントロールに近かった。動的粘弾性測定において、 -20°C フリーザー凍結したものの弾性要素がコントロールと比べて著しく低下していたことが、粘りの評価に影響したと推察できた。

コーンスターチを使用したカスタードクリームを -20°C フリーザー凍結したものでは、外観(色)、固さ以外の項目において、コントロールと比べて有意に評価が悪かった。 -20°C フリーザー凍結すると、大きい氷結晶が生成されたため離水率が多く、水っぽく、食感がボソボソして味が劣り、粘りが感じにくかったと考えられる。また、 $-15^{\circ}\text{C} \cdot 150\text{ MPa}$ で圧力移動凍結したものについても同様に評価が悪かった。コーンスターチは圧力移動凍結法を用いた場合でも、離水率が高く氷結晶が大きかったことから、品質改善の効果が得られにくいと推察できた。

タピオカを使用したカスタードクリームでは、固さと粘りはいずれも大差なかったが、それ以外の項目では、コントロールと比べて -20°C フリーザー凍結したものの評価が悪かった。 $-15^{\circ}\text{C} \cdot 150\text{ MPa}$ で圧力移動凍結したものについては、外観以外の項目でコントロールと有意差がなかった。タピオカはアミロース含量が少なく老化しにくいいため、解凍後も良好な品質を維持できたが、圧力移動凍結法では氷結晶が小さく、組織損傷がより抑制されたために、品質改善の一助となったと推察できた。

2) $-15^{\circ}\text{C} \cdot 150\text{ MPa}$ で圧力移動凍結した粉材料の異なる3種類のカスタードクリームの官能評価

$-15^{\circ}\text{C} \cdot 150\text{ MPa}$ で圧力移動凍結した3種類のカスタードクリームの官能評価を図8に示した。小麦粉を使用したカスタードクリームはなめらかでやわらかく、味の評価が最も良かった。コーンスターチを使用したカス

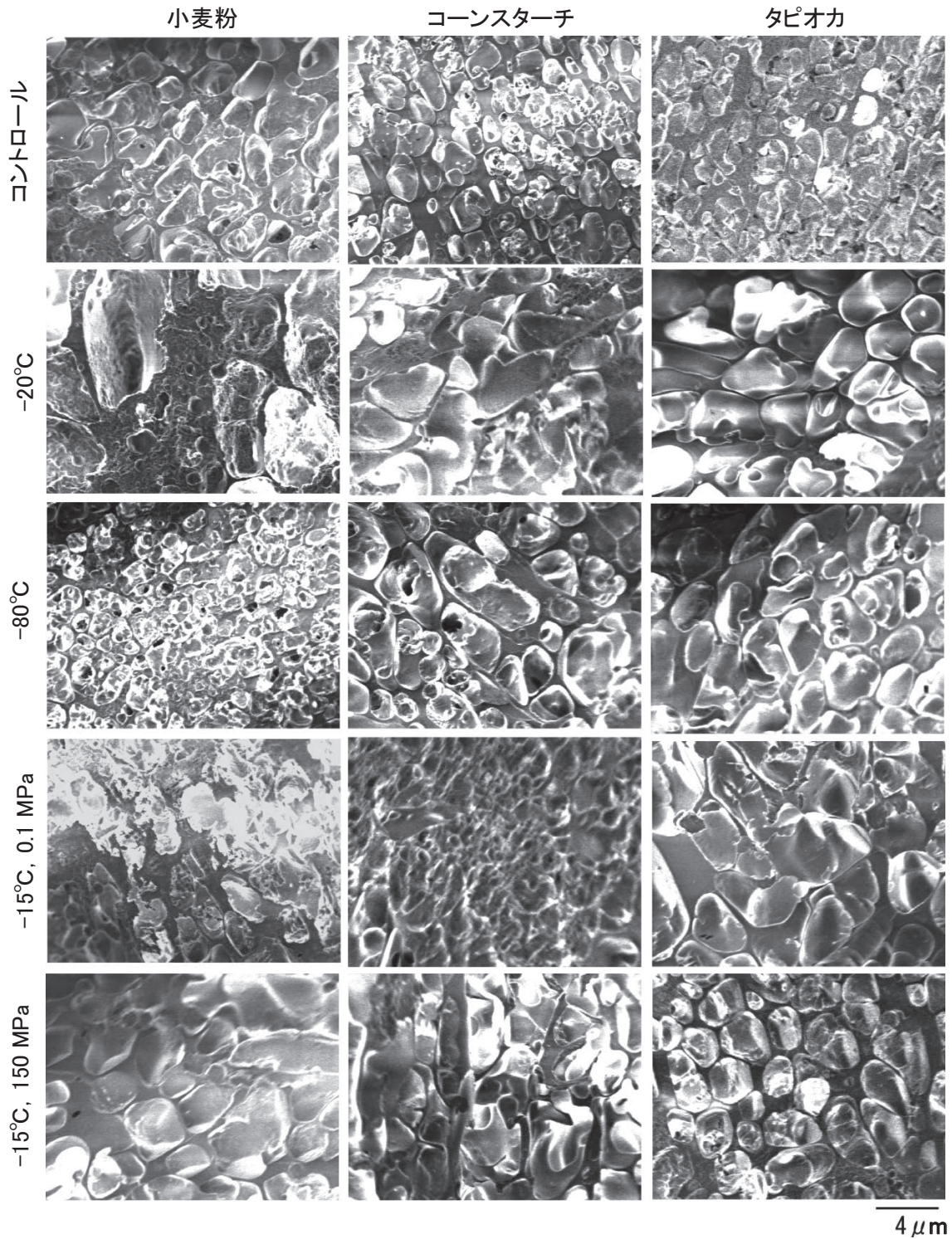


図6. カスタードクリームのクライオ走査電子顕微鏡写真 (×5,000)

タードクリームは小麦粉と比較して外観（見た目）のつぶつぶ感や食感が有意に悪く、味の評価も悪かった。タピオカを使用したカスタードクリームは外観（色）、食感以外の項目では他の粉材料と有意差がなかった。

4. 要 約

冷凍カスタードクリームの解凍後の物性に及ぼす圧力

移動凍結の効果と粉材料の種類（小麦粉，コーンスターチ，タピオカ澱粉）による品質の違いについて検討した。

3種類のカスタードクリームとも圧力移動凍結では圧力処理中には凍結せず，圧力解除時に急速凍結し，離水率も少ないことから，氷結晶の成長が抑えられた。大気圧下で圧力容器内凍結すると，-20°Cフリーザー凍結よりも凍結時間が短縮し，離水率が減少した。フリーザー

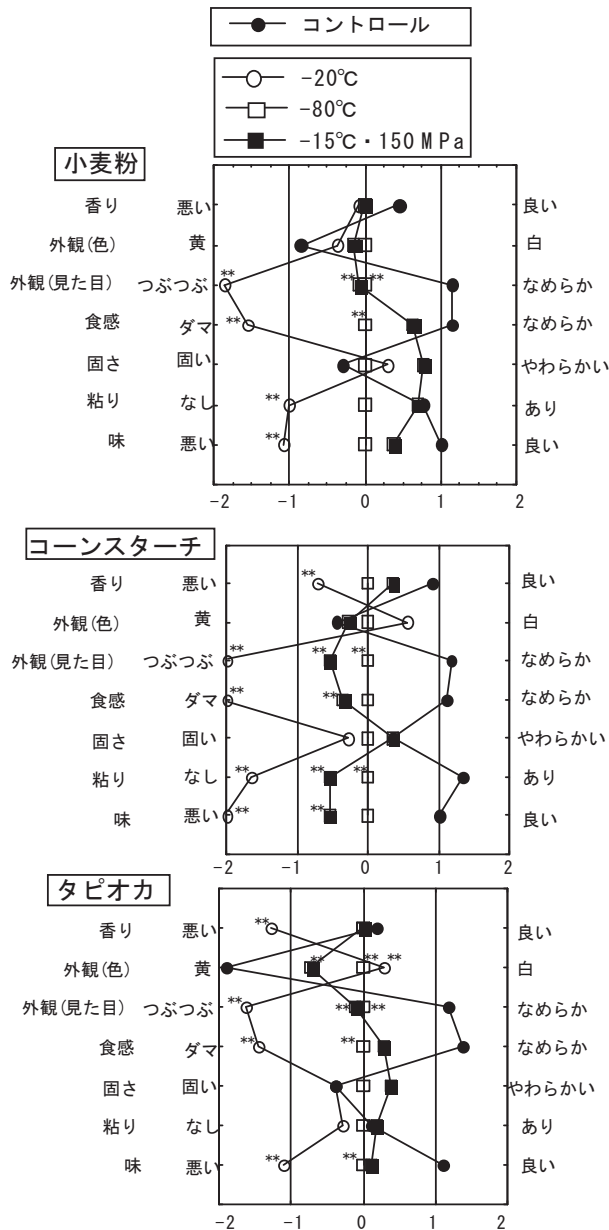


図7. 凍結方法が異なるカスタードクリームの官能評価 n=11~13

**p<0.01 (vs. コントロール)

凍結すると、凍結温度が高いほど、氷結晶が成長し離水率が増加した。

小麦粉を使用した場合には、-20℃フリーザー凍結で離水率が高く、氷結晶の成長がみられ、口触りや味が低下したが、-30℃、-80℃フリーザー凍結では良好であった。圧力移動凍結、圧力容器内凍結では、若干の粘度低下がみられるが、氷結晶の生成も抑えられ、冷凍前の品質を保っており、味も未処理に近いと評価された。圧力移動凍結と大気圧下圧力容器内凍結、-80℃フリーザーの間に大差はみられず、急速凍結により凍結解凍後の品質が保たれていた。

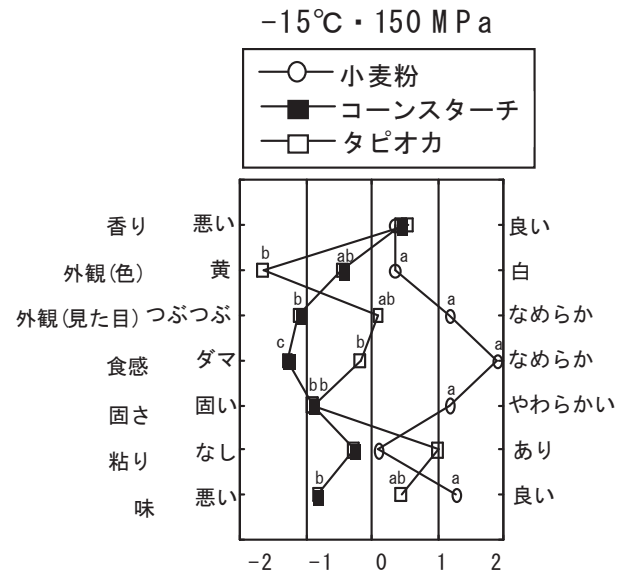


図8. -15℃・150 MPaで圧力移動凍結後解凍した粉材料の異なる3種類のカスタードクリームの官能評価 n=11~13

a, b, c: 異なる記号間で有意差があることを示す (p<0.01)

コーンスターチを使用した場合、圧力移動凍結、圧力容器内凍結で離水率が少なかったが、他の粉材料と比較すると離水率が高く、ボソつきが多く味が低下した。フリーザー凍結では離水率が高く、口触りや味の低下が大きかった。-20℃フリーザー凍結では大きい氷結晶がみられた。コーンスターチを使用すると、他の澱粉と比べて凍結による品質、味の低下が大きく、冷凍には適さないと考えられる。

タピオカを使用した場合、圧力移動凍結に限らず、フリーザー凍結、圧力容器内凍結においても離水率が抑えられ、他の粉材料と比べて最も離水率が少なかった。-20℃フリーザー凍結においてもコーンスターチに比べて氷結晶の生成は抑えられた。タピオカを使用すると急速凍結により離水率が抑制され、官能評価でも一定の評価が得られたことから、凍結解凍後の品質が保たれると考えられる。

謝辞

本研究の一部を遂行するにあたり平成22年度(財)飯島記念食品科学振興財団および、平成19~20年度 文部科学省 科学研究費補助金 若手研究(B)より研究助成をいただきましたことを御礼申し上げます。また、岡山県立大学 栄養学科卒論生の野島李恵さん、山本由紀子さんをはじめ、本実験に協力いただいた皆様に謝意を表します。

引用文献

- 1) 下村道子, 和田淑子. “食品の調理性.” 新調理学. 光生館, 2015, 130-135
- 2) 山崎清子, 島田キミエ, 渋谷祥子, 下村道子. “穀類の調理, でんぷん・いもの調理.” 新版調理と理論. 同文書院, 2003, 44-47, 147
- 3) 桜井芳人. “冷凍食品の科学.” 冷凍食品ハンドブック. 光琳書院, 1974, 41-48
- 4) Yano, S.; Suzuki, N.; Kanzaki, Y. Pulse NMR Study on the Mobility of Water Molecules in Various Gel Samples. 日本食品化学学会誌. 2005, 12, 40-45
- 5) 加藤舜郎. “氷結晶の状態とその影響.” 食品冷凍の理論と応用. 光琳, 1967, 339-344
- 6) 神田幸忠, 青木(永井)美千代. “圧力利用による急速凍結法(圧力移動凍結法)の開発.” 生物と食品の高圧科学. さんえい出版, 1993, 27-33
- 7) 前野紀一, 氷の科学. 北海道大学図書刊行会, 1981, 163-186
- 8) 神田幸忠, 青木美代子, 小杉敏行. 圧力移動凍結法による豆腐の凍結とその組織 圧力移動凍結法に関する研究(第1報). 日食工会誌. 1992, 39, 608-614
- 9) Jibu, Y.; Yasukawa, K.; Kuwada H.; Yokohata, N.; Teramoto, A.; Fuchigami, M. Structure and Texture of Pressure-shift-frozen Boiled Egg. 日本調理科学会誌. 2009, 42, 86-92
- 10) Fuchigami, M.; Kato, N.; Teramoto, A. “Effect of Pressure-Shift Freezing on Texture, Pectic Composition and Histological Structure of Carrots.” High Pressure Bioscience and Biotechnology. Elsevier Science, 1996, 379-386
- 11) Fuchigami, M.; Miyazaki, K.; Kato, N.; Teramoto, A. Histological Changes in High-Pressure-Frozen Carrots. J. Food Sci. 1997, 62, 809-812
- 12) Fuchigami, M.; Kato, N.; Teramoto, A. High-Pressure-Freezing Effects on Textural Quality of Carrots. J. Food Sci. 1997, 62, 804-808
- 13) Fuchigami, M.; Teramoto A. “Texture and Cryo-Scanning Electron Micrographs of Pressure-Shift Frozen Tofu.” High Pressure Bioscience and Biotechnology. Elsevier Science, 1996, 411-416
- 14) 測上倫子, 高圧冷凍した豆腐のテクスチャー. 冷凍. 1996, 71, 345-350
- 15) Fuchigami, M.; Teramoto A. Structural and Textural Changes in Kinu-Tofu Due to High-Pressure-Freezing. J. Food Sci. 1997, 62, 828-832, 837
- 16) 坂口りつ子, 松元文子. カスタードクリーム of 調理法について(第1報) 粉試料配合および加熱法のちがいと嗜好. 家政誌. 1978, 29, 73-77
- 17) Eliasson, A.-C.; Kim, H.-R. “Changes in rheological Properties of Hydroxypropyl Potato Starch Pastes during Freeze-Thaw Treatments. I. A Rheological Approach for Evaluation of Freeze-Thaw Stability. J. Texture Studies, 1992, 23, 279-295
- 18) 貝沼圭二, 檜作進, 小巻利章, 不破英次. “澱粉の機能的性質.” “澱粉の製造法.” 澱粉科学の事典. 朝倉書店, 2003, 193-220, 355-392
- 19) 中村道徳, 貝沼圭二. “澱粉の構造.” “澱粉と水.” “タピオカ澱粉.” 澱粉科学ハンドブック. 朝倉書店, 1987, 7-24, 25-51, 396-403
- 20) 松本美香, 石田寿子, 町中直美, 三浦由美子, 椿本奈津子, 黒澤祝子. カスタードクリームの冷凍保存による諸性質について. 同志社家政. 1997, 31, 21-32
- 21) 日本食品冷凍協会. “食品冷凍の化学的な問題.” “食品冷凍の栄養学的な問題.” 最新冷凍食品事典. 朝倉書店, 1987, 47-54, 72-80