

X線CTによるセファデックスゲル・ビーズおよび冷凍パスタ中に形成される氷晶の形状解析

X-Ray CT Analysis of Ice Crystal Shape Formed in Sephadex Gel Beads and Frozen Pasta

村勢 則郎^a, 佐藤 優希^a, 平内 亨^b, 河原 俊雄^b, 入江 謙太郎^b,
佐藤 眞直^c, 梶原 堅太郎^c, 佐野 則道^c
Norio Murase^a, Yuki Sato^a, Toru Hirauchi^b, Toshio Kawahara^b, Kentaro Irie^b,
Masugu Sato^c, Kentaro Kajiwara^c, Norimichi Sano^c

^a東京電機大学, ^b(株)日清製粉グループ本社, ^c(公財)高輝度光科学研究センター
^aTokyo Denki University, ^bNisshin Seifun Group Inc., ^cJASRI

X線CTによりセファデックスのゲル・ビーズおよび冷凍パスタ断片内の氷晶を観察した。セファデックスにおいては、架橋密度の高いゲルの場合はビーズ内部に氷晶は確認されなかったが、架橋密度の低いゲルの場合、ビーズ内に氷晶が分散して形成されることを確認した。パスタにおいては、毛細管状に複雑に絡みあった氷晶が観察された。液体窒素噴霧による冷却を中断して凍結サンプルの品温を高めてから再冷却すると、氷晶サイズの著しい増大が認められた。

キーワード： X線CT、セファデックス、ゲル・ビーズ、冷凍パスタ、氷晶形状解析

背景と研究目的：

ゲル状食品の冷凍保存において、生成する氷晶のサイズ・形状は品質に大きな影響を及ぼす。そして、氷晶のサイズ・形状はゲルを構成する高分子の架橋密度や網目構造に依存する。本課題では、セファデックス(架橋デキストラン)ゲルを食品モデルとして、X線CTを用いてゲル・ビーズ中に生成する氷晶のサイズ・形状の架橋密度依存性を明らかにする。また、同様な手法で冷凍パスタ中に生成する氷晶の形状・分布を解析し、セファデックスゲルで得られた知見と併せて、冷凍パスタの保存中における氷晶の粗大化機構を明らかにし、制御する手掛かりをつかむことを目的としている。

放射光を用いたX線CTによる冷凍食品中の氷晶観察技術は、佐藤らによりビームライン BL19B2のX線イメージング装置を使用して開発されており[1]、その応用も進んでいる[2]。本研究では、この技術を利用して、ゲルクロマトグラフィーの担体として用いられているセファデックスのゲル・ビーズ網目構造内に生成する氷晶の観察を試みた。冷凍パスタの保存中における品質劣化の原因としても氷晶の粗大化が考えられ、小麦澱粉をはじめとする高分子網目構造の変化と関係する可能性がある。したがって、凍結により形成される氷晶の形状・分布を把握しておくことが望ましい[3]。

実験：

試料として用いたセファデックス(架橋デキストラン)ゲルは直径が100 μm程度のビーズ状を呈しており、含水率が50 w/w%になるように試料を調製した。架橋密度は高い順にG10 > G25 > G50である。パスタは茹で上がったもの(1.7 mm 乾麺を使用)の麺線表層部を切りとって試料とした。試料は内径が0.7 mmの石英製キャピラリーに2-3 mmの長さに詰め、試料ホルダーにセットして測定に用いた。実験はBL46XUにおいて行った。ビームライン BL46XUの実験ハッチ内に設置された回転ステージに試料をセットし、液体窒素蒸気を吹き付けて冷却・凍結させた。熱電対(クロメル-アルメル)を用いて測定した試料部位の温度は \sim -50°Cで、冷却速度の制御は行っていないが、凍結までに要した時間(約30 s)を考えて、少なくとも100 °C/min(それより速い)と推定される。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。ビームサイズは1 mm×1 mmとした。試料ステージ下流側にはカメラ長10 cmの位置にX線CCDカメラを設置した。凍結試料を回転させながら測定間隔0.5°で透過X線をCCDカメラで取り込み、360枚の二次元透過像を取得した。これらの透過像の1画素のサイズは0.35 μmであった。一連の二次元画像よりCBP法を用いて1048層にわたりCT画像の再構成を行い、三次元画像を得た。

結果および考察：

セファデックス：凍結状態のセファデックス・ビーズの二次元断層画像を Fig.1 に、ビーズ 1 個の拡大画像を Fig.2 に示す。画像の色は X 線の線吸収係数を意味し、色が明るく(白く)なるほどその位置の線吸収係数が大きいことを示している。したがって、ビーズ画像中の黒い氷部分の解析から、生成する氷晶の形状・分布を議論することができる。架橋密度が高い G10 ゲル・ビーズでは、ビーズ表面のすぐ内側に氷の層とみられる黒い部分が観察されたものの、ビーズ内部に明確な氷晶の存在は確認されなかった。氷晶が生成していたとしても、空間分解能以下の小さな氷晶であると考えられる。尚、G10 ゲル・ビーズの二次元画像は完全な円になっていないものがしばしば見られた。個々のビーズは変形しづらく、独立して存在する傾向が強いため、試料ステージの回転中にキャピラリー内で移動したためと考えられる。したがって、できるだけビーズ移動の見られない二次元断層像を選んでスタッキングし、三次元画像解析を試みた。架橋密度の低い G25、G50 ゲル・ビーズにおいては、氷晶がビーズ内に分散して存在している様子が確認された。G25 においてもビーズの移動のみられる場合があり、信頼性に問題はあるが、G25 と G50 で比較すると、G50 ゲル・ビーズ内に生成する氷晶はより連続的であり、架橋密度の違いを反映している可能性がある(Fig.2 参照)。高分子マトリックスと氷晶間の界面の判別が難しいこともあるため氷晶の詳細な形状解析は難しいが、ビーズ 1 個(100 μm 程度)内のスポット・サイズから、G25 ゲル・ビーズにおいて、10 μm 程度の氷晶が形成されていると推定される。

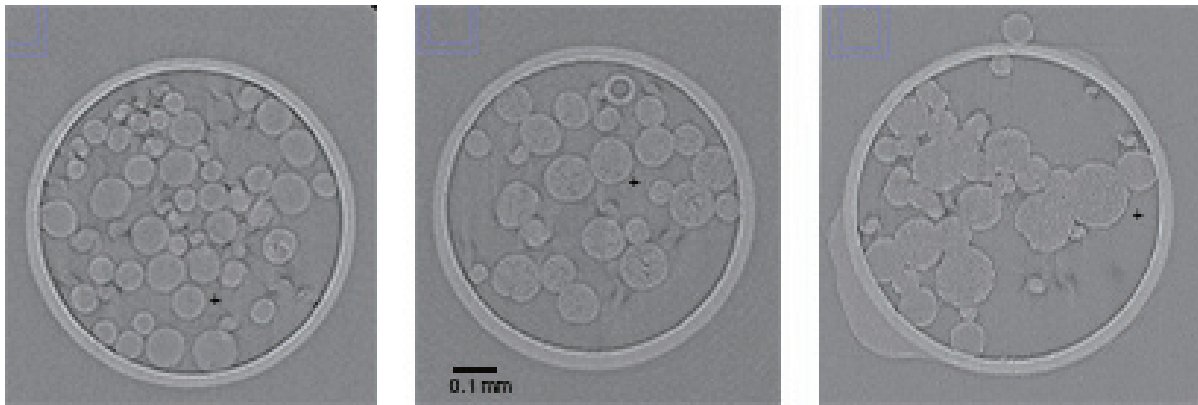


Fig.1. Two-dimensional X-ray CT images of frozen Sephadex beads. Left: G10; middle: G25; right:G50.

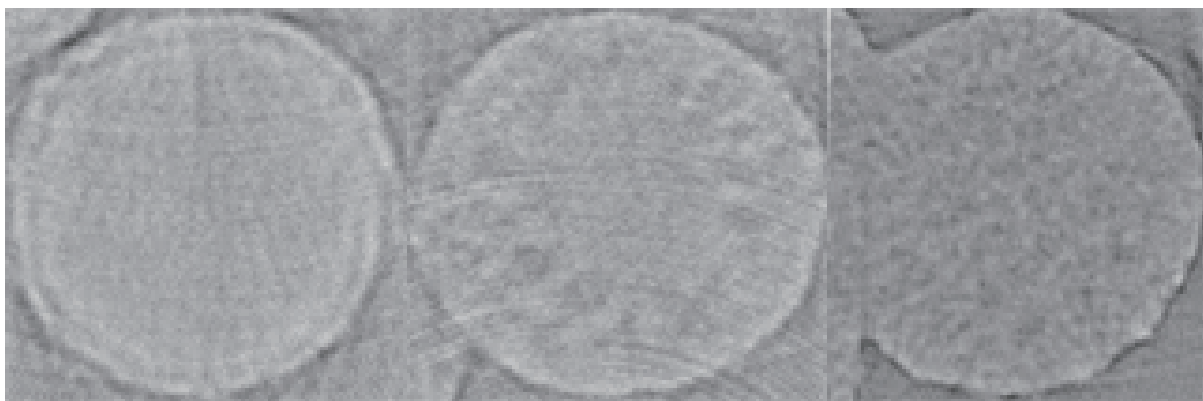


Fig.2. Two-dimensional X-ray CT images of single frozen Sephadex bead. Left: G10 (bead size: 0.08 mm); middle: G25 (0.11 mm); right: G50 (0.14 mm). Each bead image was enlarged from that indicated as + in Fig.1.

冷凍パスタ：茹で上がった直後に急速冷却した冷凍パスタでは、Fig.3 に示すように、複雑に絡みあった組織構造が観測され、その中に細長い形状の氷晶が分布していた。液体窒素噴霧を中断して融解しない程度に品温を高め、再び液体窒素噴霧して再冷却した試料では、氷晶サイズは球状に粗大化することが明らかになった。水分子の運動性が高まり、再結晶が起こって粗大化した可能性が考えられる。緩速冷却した冷凍パスタについても測定を行ったが、氷晶の形状は急速凍結の場合と比較してやや大きくなる傾向が観察された。

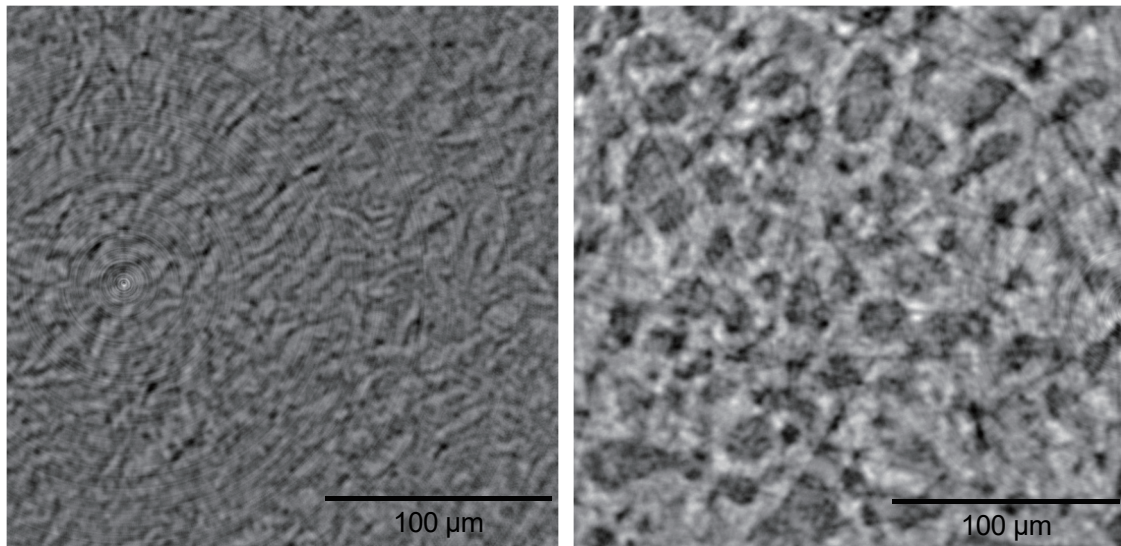


Fig.3. Two-dimensional X-ray CT images of frozen pasta. Left: after 1st cooling; right: after 2nd cooling following a short-time interruption of LN₂ blowing. Three hundredth layer was used.

今後の課題：

セファデックスにおいては、工夫して、試料ステージの回転中にゲル・ビーズの移動が起こらないような測定試料系を考える必要がある。そのうえで、試料の含水率、冷却速度など、これまで DSC(示差走査熱量測定)や二次元 XRD で行ってきた測定条件と近い条件で測定し、比較検討する必要がある [4]。

冷凍パスタに関しては、より広い X 線透過イメージの視野が確保できるビームライン BL19B2 で実験することにより、パスタ 1 本(約 3 mm)の凍結状態(氷晶の形状・分布)および再結晶など、保存中における氷晶の形状変化に関する知見を得たいと考えている。

参考文献：

- [1] 佐藤眞直、梶原堅太郎、利用課題実験報告書、2013B1847.
- [2] 小林りか 他、平成 26 年度 産業新分野支援課題・一般課題(産業分野)実施報告書(2014A), 2014A1788.
- [3] 鳥井昭良 他、日本食品科学工学会大会講演集、Vol.61, pp.104 (2014).
- [4] N. Murase et al., *CryoLetters*, **25**, 227 (2004).