

(様式第 6 号)

# 令和 5 年度仙台市既存放射光施設活用事例創出事業（トライアルユース） 事例報告書

## 1 課題名

フリーズドライ麺製造のためのマイクロ・ナノ構造指標化への取り組み

## 2 測定にあたっての体制（社外委託先を含め記載）

研究代表機関： マルニ食品株式会社（試料調整・放射光測定・力学測定・解析）

共同研究機関： 東北大学（放射光測定・力学測定・解析）

高山 裕貴 准教授

（国際放射光イノベーション・スマート研究センター/農学研究科附属放射光生命農学センター）

原田 昌彦 教授

（農学研究科附属放射光生命農学センター/国際放射光イノベーション・スマート研究センター）

日高 将文 助教

（農学研究科附属放射光生命農学センター）

利用施設： 大型放射光施設 SPring-8 BL14B2（放射光 X 線マイクロ CT）

協力： 梶原 堅太郎 様、漆原 良昌 様（公益財団法人高輝度光科学研究センター）

宮城県産業技術総合センター（X 線 CT、力学測定）

協力： 羽生 幸弘 様、伊藤 桂介 様、有住 和彦 様（宮城県産業技術総合センター）

## 3 背景と測定目的

### ○背景

単身世帯や共働き世帯の増加による中食への食形態の変化が進んで久しく、中でもほとんど調理などの作業を必要とせずに食せる冷凍食品やフリーズドライ食品の需要は増加傾向が続き、世界市場規模は 467 億円に上る（調査会社エキスパートリサーチマーケット，2020 年）。**特にフリーズドライ食品は、現代の家族形態への適合による Quality of Life の向上のみならず、低い水分含量に起因する高い保存性や調理不要性、高い携帯性から、フードロスの削減や災害・紛争地域への供給といった食の安全保障といった社会課題解決にも資すると期待される。**

フリーズドライ麺の製造は主に(工程 1)「冷凍による食品組織構造・栄養成分の調整」と(工程 2)「乾燥による湯戻し性の良い構造の調整」から成る(図 1)。これらの工程により、保存性が高く、栄養成分が保持され、湯戻しのみにより麺がほぐれるとともに食感・食味が復元するという機能性を生み出す。その構造メカニズムを考えると、**脱水と湯戻し性は、冷凍工程において麺の構成成分であるデンプン・塩・水の相分離および氷晶生成を調整することで、脱水工程で形成される多孔構造(大きさや数、連通性)を調整することにあると考えられる。**また、**食感はデンプンを構成する高分子のナノスケールの結晶-非晶構造変化に由来するため、冷凍工程および乾燥工程のパラメータがデンプン状態の制御因子になり、不適当だと不可逆的な食感の劣化を生じ得る。**

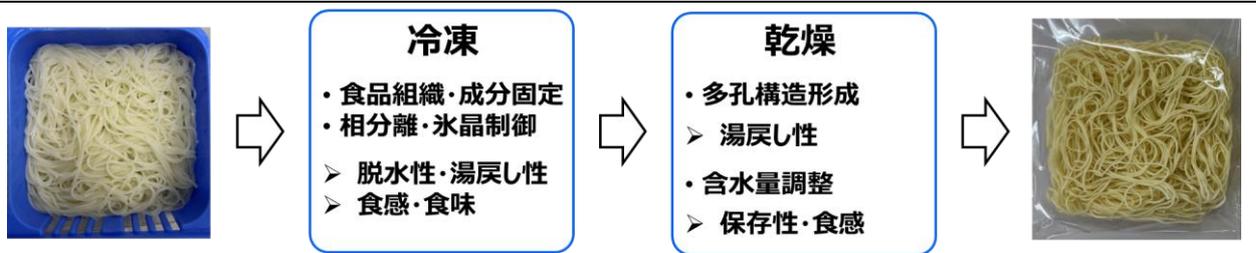


図1 フリーズドライ工程と予想される効果

受託者らは、自社でのフリーズドライ手延べそうめん開発において、冷凍条件と乾燥条件のマトリクスに沿った湯戻し性・食感の評価を行い、良好なフリーズドライ条件を見出した。しかし、前記の構造メカニズムに関する「冷凍麺の成分分離」や「フリーズドライ麺の多孔構造」、「デンプンの状態変化」を定量評価できていないため、マトリクス評価データに基づく最適なフリーズドライ条件の推定には多くの試行錯誤を要し、同結果を他の麺製品に応用することも難しい。これらのマイクロ・ナノ構造を可視化し、定量指標を得ることができれば、フリーズドライ製品開発の体系化・効率化に大きく寄与すると期待される。

### ○目的

本課題では、手延べそうめんのフリーズドライ工程において、麺の湯戻し性や食感に寄与すると予想される「冷凍麺の成分分離構造」および「フリーズドライ麺の多孔構造」を可視化し、フリーズドライ工程のキーパラメータの効果を理解することを目的とした。また、可視化したマイクロ構造がフリーズドライ条件の評価指標となり得るか検討した。類似のマイクロ構造であっても異なる食感となった場合は、「デンプンのナノ構造状態変化」が要因であると予想されるため、ナノ構造は次の段階での評価対象とした。

4 測定方法（測定手法、測定セットアップ、使用ビームラインなど）

○アプローチ

本課題のアプローチを図 2 に示す。冷凍麺およびフリーズドライ麺のマイクロ構造は大型放射光施設 SPring-8 BL14B2 の放射光 X 線マイクロ CT で評価を行った。同ビームラインでは-30℃程度で観察可能な CT 装置が整備されており [1]、例えば冷凍条件下でかまぼこに生じる相分離構造が可視化された事例がある [2]。また、他施設では、にんじんのフリーズドライ品が冷凍条件によって異なるマイクロ構造を生じることが放射光 X 線マイクロ CT で観察されており [3]、SPring-8 BL14B2 の低温測定で冷凍麺の相分離構造を、室温測定でフリーズドライ麺の多孔構造を評価することとした。SPring-8 の利用機会は限られるため、事前に宮城県産業技術総合センターの高空間分解能 X 線 CT 装置で予備観察を行い、SPring-8 で評価する冷凍および乾燥パラメータを選定した。また、湯戻し品の食感の指標として、フリーズドライ麺の破断測定を宮城県産業技術総合センターのテクスチャー試験機を用いて行った。

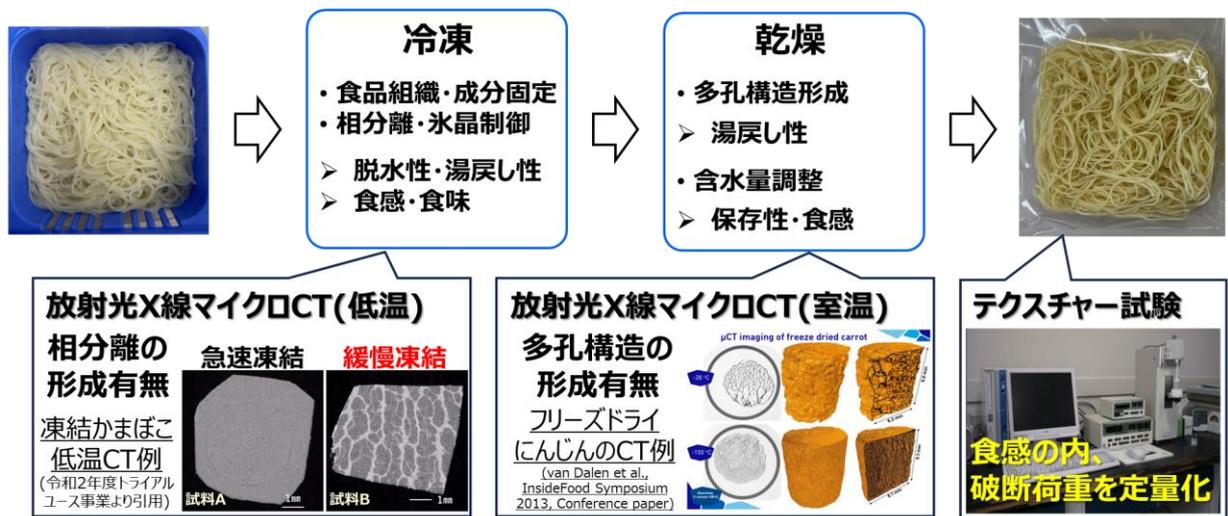


図 2 本課題のアプローチ

○試料調整

冷凍麺およびフリーズドライ麺の試料には、自社で製造した乾燥手延べそうめんを使用し茹で時間、冷却時間はすべて同条件の元、試料を準備した。(図 3)

冷凍麺の試料では、冷凍パラメータ 1 および 2 から 6 条件の試料を作成しこれを評価した。またフリーズドライ麺では、冷凍パラメータに乾燥パラメータを加え 12 条件の試料を評価した。



図 3 実験に使用した試料

### ○予備実験

冷凍麺のマイクロ構造の予備観察は、宮城県産業技術総合センターの高空間分解能 X 線 CT 装置 nano3DX (リガク製)を用いて行った(図 4 左)。X 線源は Cu K $\alpha$  線 (X 線光子エネルギー 8 keV)であり、画素サイズ 2.6  $\mu$ m、視野 5.3 mm の設定とした。試料観察位置 $\sim$ 5 mm  $\phi$ の範囲に低温窒素ガスを吹き付け、-30 $^{\circ}$ C 程度の冷凍状態での観察を行った。CT 測定の時間は通常 30 $\sim$ 60 分程度だが、試料のドリフトを抑えるために 15 分程度で測定を行った。

湯戻ししたフリーズドライ麺の破断測定は、宮城県産業技術総合センターのクリープメーター RE2-33005 (山電製)を用いて行った(図 4 右)。プランジャーは先端が 1 mm 幅の平面で角度が 30 $^{\circ}$ C の楔形プランジャーを用いた。



図 4 宮城県産業技術総合センターの高空間分解能 X 線 CT 装置(左)およびテクスチャー試験機(右)

### ○放射光実験

冷凍麺およびフリーズドライ麺の放射光 X 線マイクロ CT は、大型放射光施設 SPring-8 の共用ビームライン BL14B2 で、同ビームラインで開発された低温 CT 装置を用いて行った(図 5)[1]。冷凍麺は宮城県から兵庫県へ長時間の輸送が必要のため、事前に工場の冷凍室で 10 mm 程度にサンプリングしてクライオバイアルに入れ、気相で液体窒素温度を維持可能な輸送容器ドライシッパーで SPring-8 まで輸送した。SPring-8 では、ドライアイス雰囲気中で試料マウント治具に冷凍麺をセットし、低温 CT 装置へマウントした。フリーズドライ麺は室温で治具にセットして装置へマウントした。放射光 X 線マイクロ CT の測定条件は、X 線光子エネルギー 20 keV、画素サイズ 2.69  $\mu$ m、視野 6.9 mm とした。低温 CT 装置は試料に被せて試料環境を低温窒素ガス雰囲気にする低温窒素ガス吹き付けカバーを備えている。フリーズドライの室温測定は同カバーを退避して行った(図 5 左)。冷凍麺の低温測定は試料に同カバーを被せ、カバー内温度を -30 $^{\circ}$ C 程度に設定して行った(図 5 右)。CT 測定は標準的な条件で行い、測定時間は 20 分程度であった。

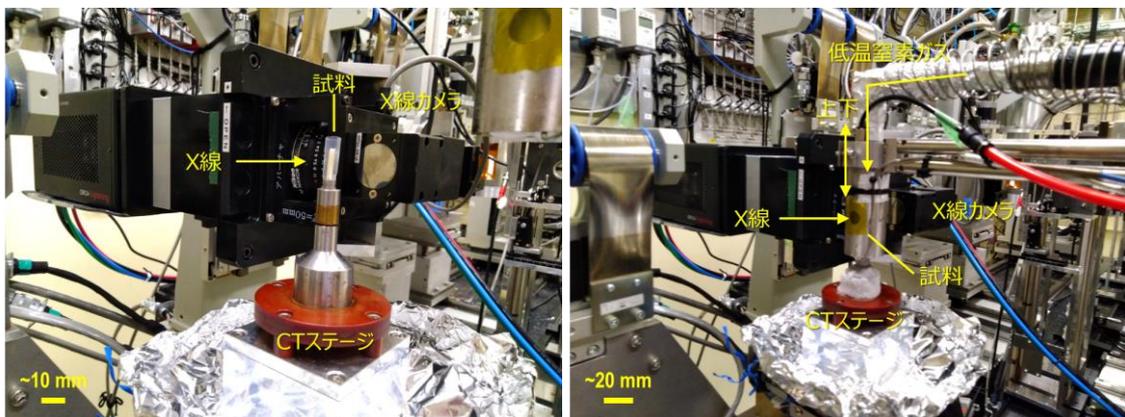


図 4 室温測定状態(左)と低温測定状態(右)の放射光 X 線マイクロ CT 装置。

5 結果及び考察（代表的なグラフや図を用いて分かりやすく説明すること）

○湯戻し麺の破断測定

冷凍パラメータと乾燥パラメータを振ったフリーズドライ麺 6 水準について、湯戻し後の麺の破断プロファイル測定を行った。典型的な破断プロファイルを図 6 左に示す。食感の好ましい湯戻し麺の破断プロファイル(赤・緑色実線)は先鋭な単ピークのプロファイルである一方、乾燥パラメータ 1 が小さいサンプル③(水色実線)のプロファイルは荷重が小さく幅広で、茹で伸びした麺のプロファイル(赤色破線)に近い形状であった。破断プロファイルが先鋭で単ピークの残りの水準について冷凍および乾燥パラメータと最大荷重の関係性をプロットした結果を図 6 右に示す。乾燥パラメータ 1 が小さいと最大荷重が低下していた。残りの冷凍パラメータ 1・2 および乾燥パラメータ 2 は、少なくともでんぷんの圧縮特性には影響しないパラメータ範囲であることが示唆された。

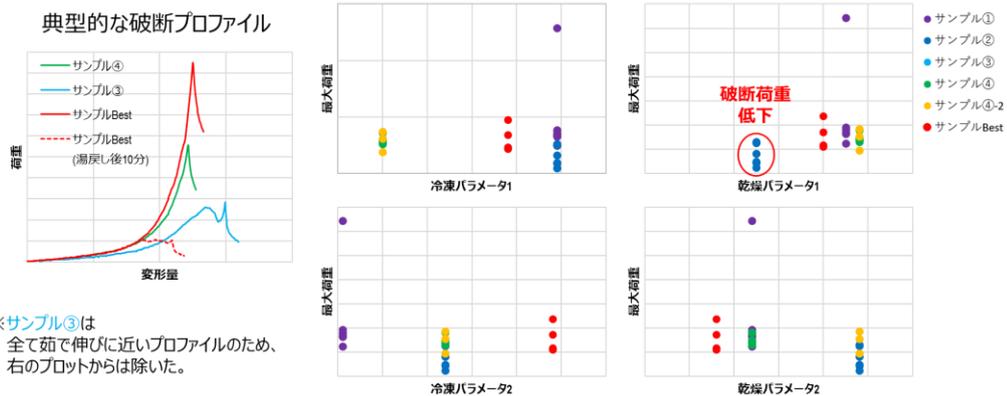


図 6 湯戻したフリーズドライ麺の典型的な破断プロファイル(左)と冷凍および乾燥パラメータと最大荷重の関係。

○冷凍麺の低温 CT 予備測定

冷凍パラメータ 1 および 2 と冷凍麺のマイクロ構造の相関の予備測定を宮城県産業技術総合センターで行った結果を図 7 に示す。試料の観察部位(5 mm 程度)のみに低温窒素ガスが吹き付けられるためドリフトの抑制が難しく、15 分程度の測定時間に抑えた。冷凍麺にもかかわらず空隙が顕著であることから、試料搬送もしくは測定時に水分の昇華などが生じた恐れがある。図 7 より冷凍パラメータ 1 および 2 に依存して冷凍麺が収縮する傾向が見られた。冷凍に起因する相分離構造は見られなかったが、ノイズレベルやドリフト、水分の昇華などにより観測できなかった可能性がある。

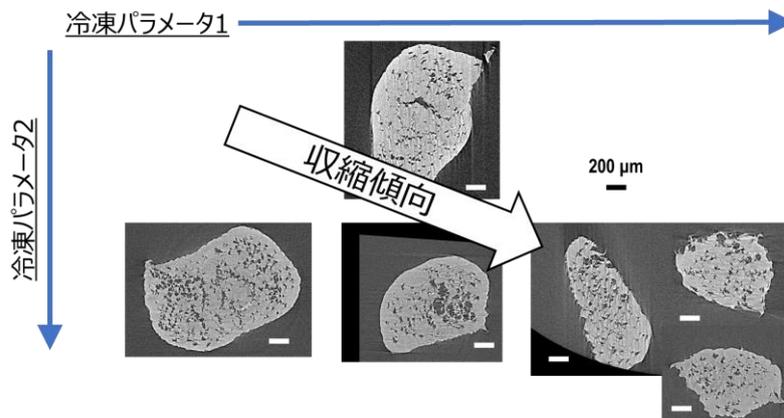


図 7 冷凍麺の低温 CT の予備測定結果。

### ○放射光 X 線マイクロ CT 測定

宮城県産業技術総合センターでの予備測定結果を踏まえ、冷凍パラメータ 2 および乾燥パラメータ 2 が冷凍麺およびフリーズドライ麺のマイクロ構造に与える影響を SPring-8 の放射光 X 線マイクロ CT で評価した。図 8 は室温で観察した乾麺および急速凍結して低温で観察した茹で麺の断層像である。乾麺は手延べ製法に特徴的な麺線方向に配向した直径 20  $\mu\text{m}$  程度の空隙を有している(図 8 左)。茹で麺は乾麺の 2 倍程度に膨潤しており、内部に空隙や顕著な相分離構造は見られなかった(図 8 右)。

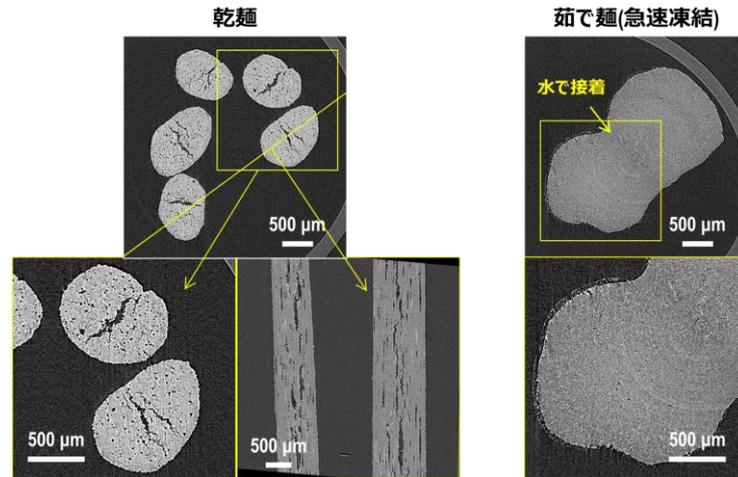


図 8 乾麺(左)および急速凍結した茹で麺(右)の放射光 X 線マイクロ CT 断層像。

冷凍パラメータ 2 の異なる冷凍麺を低温観察して得られた断層像を図 9 に示す。冷凍パラメータに応じて相分離構造が変化する様子を確認することができた。冷凍麺の直径には顕著な差異はなく、内部は空隙があまり見られないことから、予備測定結果図 7 は測定までのどこかのタイミングで水分が昇華した可能性がある。

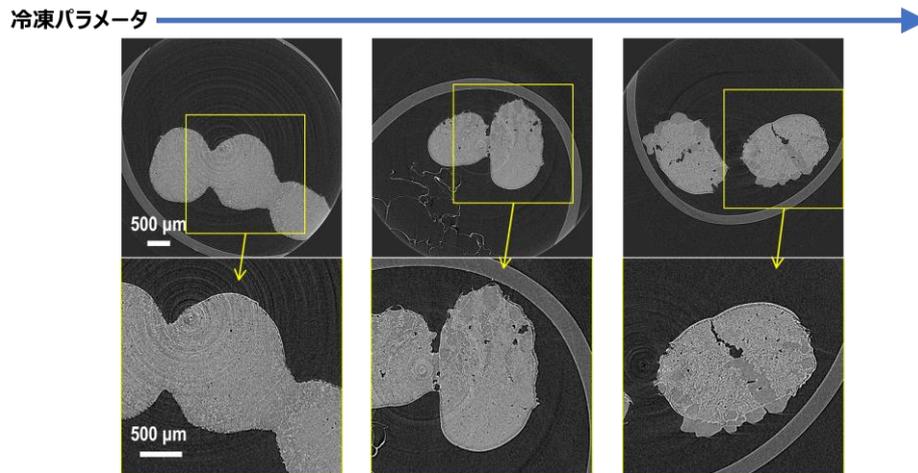


図 9 冷凍パラメータ 2 の異なる冷凍麺の放射光 X 線マイクロ CT 断層像。

続いて、乾燥パラメータ 2 の異なるフリーズドライ麺を室温観察して得られた断層像を図 10 に示す。乾燥パラメータ 2 に起因すると考えられる顕著な差異は見られなかった。フリーズドライ麺は乾麺の構造に良く類似しており、麺線方向に配向した穴構造と湯戻し性の関係が示唆された[4]。

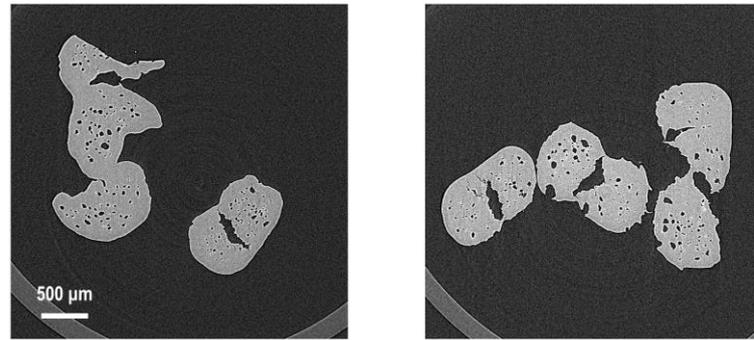


図 10 乾燥パラメータ 2 の異なるフリーズドライ麺の放射光 X 線マイクロ CT 断層像。

## 6 今後の課題

本課題を通じて、放射光 X 線マイクロ CT により、フリーズドライの各工程で生じる現象やキーパラメータの効果を可視化して理解する、という目的が達成できた。また、フリーズドライ条件の最適化に向けて、マイクロ構造の差異が条件検討の指標となり得ることが示唆された。一方で、つるみやのど越しの基となる麺の表面物性や構造、でんぷんの糊化状態の評価などが今後の課題であり、摩擦試験機や、より高空間分解能な X 線 CT、X 線散乱の利用を検討していきたい。

また今回の計測を発展させ、既存製品の特性の見直しや改良点の発見、新製品開発に向けての足掛かりとなるような CT 像からの成分分布等の計測が出来れば良いと思う。

本課題では、随時申請・低コストで利用できる宮城県産業技術総合センターで試料条件や計測条件を予備検討し、放射光実験に臨むことで効果的に活用できた。

## 7 参考文献

- [1] SATO, M et al., Jpn. J. Food Eng., **17**, 83-88 (2016).
- [2] 株式会社東北アグリサイエンスイノベーション, 令和 2 年度「仙台市放射光施設活用事例創出事業(トライアルユース事業)」事例報告書 (2021).
- [3] van Dalen et al., Inside Food Symposium 2013, Conference paper.
- [4] 兵庫県手延素麺協同組合, 令和 2 年度「仙台市放射光施設活用事例創出事業(トライアルユース事業)」事例報告書 (2022).