

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3592668号
(P3592668)

(45) 発行日 平成16年11月24日(2004.11.24)

(24) 登録日 平成16年9月3日(2004.9.3)

(51) Int. Cl.⁷

A 2 3 L 3/36

F I

A 2 3 L 3/36

Z

A 2 3 L 3/36

A

請求項の数 5 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2001-380369 (P2001-380369)	(73) 特許権者	000006127
(22) 出願日	平成13年12月13日 (2001.12.13)		森永乳業株式会社
(65) 公開番号	特開2003-180314 (P2003-180314A)		東京都港区芝5丁目33番1号
(43) 公開日	平成15年7月2日 (2003.7.2)	(74) 代理人	100064908
審査請求日	平成14年1月9日 (2002.1.9)		弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100108578
			弁理士 高橋 詔男
		(74) 代理人	100089037
			弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100101465
			弁理士 青山 正和
		(74) 代理人	100094400
			弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100107836
			弁理士 西 和哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 食品の保存方法および未凍結水の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

食品を過冷却状態で保存する方法であって、食品を、容器内にヘッドスペースが無いように収容した状態で、凍結点より高い温度から凍結点以下の温度まで - 0 . 5 / h を越え - 5 . 0 / h 以下の冷却速度で冷却する工程を経て、該食品を過冷却状態とすることを特徴とする食品の保存方法。

【請求項2】

前記容器が、プラスチックを含む材料からなることを特徴とする請求項1記載の食品の保存方法。

【請求項3】

食品を凍結状態で保存する方法であって、食品を、容器内にヘッドスペースが無いように収容した状態で、凍結点より高い温度から凍結点以下の温度まで - 0 . 5 / h を越え - 5 . 0 / h 以下の冷却速度で冷却する工程を経て該食品を過冷却状態とした後、該過冷却状態を解除して凍結状態とすることを特徴とする食品の保存方法。

【請求項4】

前記過冷却状態を解除するために、 - 1 5 / h 以上の冷却速度で冷却することを特徴とする請求項3記載の食品の保存方法。

【請求項5】

水を、容器内にヘッドスペースが無いように充填した状態で、凍結点より高い温度から凍結点以下の温度まで - 0 . 5 / h を越え - 5 . 0 / h 以下の冷却速度で冷却する工程

を経て、該水を過冷却状態とすることを特徴とする未凍結水の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、食品を過冷却状態で保存する方法、食品を凍結状態で保存する方法、および水を過冷却状態として未凍結水を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

食品の保存方法としての低温保存は一般的に実施されている方法であり、また有効な方法であることは周知の事実である。低温保存の技術は、冷蔵と冷凍に大きく分けることができ、微生物学的には保存温度が低いほど有利であることもよく知られている。

しかしながら、冷凍による保存方法では、凍結によるドリップの発生、蛋白質変性、細胞組織の損傷や変形による肉質の損傷など、冷凍障害と言われる品質の劣化が生じ易いのが問題であった。

【0003】

ところで、食品を特定の冷却条件で冷却していくと、該食品の凍結点以下の温度でも凍っていない状態、すなわち過冷却状態となることが知られており、このような過冷却状態で食品を保存すると、凍結による蛋白質変性、細胞組織の損傷などの冷却障害を回避できる利点がある。

【0004】

食品を過冷却状態で保存するための方法として、例えば、特開平5-161449号公報には、果実・野菜を厚さ20~100 μ mのプラスチック製袋に密封して、1分~12時間で、当該果実・野菜の氷結点(凍結点)よりも1~2 高い温度まで冷却した後、-0.5 / 時間 ~ -0.5 / 24時間の非常に緩慢な冷却速度で過冷却破壊温度の手前の温度まで冷却し、そのまま貯蔵または輸送する方法が記載されている。

また特開平8-252082号公報には、食品を、常温から氷結点(凍結点)付近まで急速に冷却し、続いて氷結点以下まで、0.01 / 時間 ~ 0.5 / 時間の緩慢な冷却速度で冷却することによって過冷却状態とする方法が記載されている。

【0005】

しかしながら、これらの方法は食品を過冷却状態とするために、緩慢な冷却を行う必要があるため、冷却工程に時間がかかって処理能力が低いという、冷却過程での細菌の増殖を十分に抑えることが難しいという問題があった。

【0006】

また、過冷却状態は、相転移温度以下に冷却されても、液体や蒸気に転移が起こらず元の相を保っている状態であり、非常に不安定な状態である。このため、不純物の混入、振動、温度変化によって極めて容易に過冷却状態が解除されて、食品が凍結してしまうので、食品を保存する方法として実用性に欠けるという問題があった。

【0007】

さらに、水道水など不純物が含まれている水は、凍結点以下で安定した未凍結状態とするのは難しく、前記特開平8-252082号公報には、原料水をマイクロフィルター等により濾過および/または蒸留することによって不純物を除去する工程を経て、未凍結水を製造する方法が記載されている。

【0008】

しかしながら、このように原料水中の不純物を除去する工程を設けると、製造工程が複雑化し、生産性も悪くなり、製造コストが高くなってしまいう問題があった。

【0009】

本発明は前記事情に鑑みてなされたもので、食品をより短時間で過冷却状態とすることができ、しかも過冷却状態を安定して維持できる食品の保存方法を提供することを目的とする。

また本発明は、食品を品質の劣化が少ない凍結状態で保存できる食品の保存方法を提供す

10

20

30

40

50

ることを目的とする。

また本発明は、未凍結水を、簡単な工程により、低コストで製造できる未凍結水の製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、食品を過冷却状態とするための冷却条件について鋭意研究した結果、食品を容器内にヘッドスペースが無いように収容した状態とすることによって、従来、過冷却状態を得るのに必要とされていた緩慢な冷却速度よりも、速い冷却速度で冷却しても食品を凍結させずに過冷却状態とすることができること、およびこのように食品を容器内にヘッドスペースが無いように収容した状態で従来よりも速い冷却速度で過冷却状態とした食品は、過冷却状態の安定性に優れていることを見出した。

10

【0011】

すなわち本発明の食品の保存方法は、食品を過冷却状態で保存する方法であって、食品を、容器内にヘッドスペースが無いように収容した状態で、凍結点より高い温度から凍結点以下の温度まで -0.5 / h を越え -5.0 / h 以下の冷却速度で冷却する工程を経て、該食品を過冷却状態とすることを特徴とする。前記容器としては、プラスチックを含む材料、特に、ナイロン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、およびポリエチレンテレフタレートからなる群から選ばれる少なくとも一種を含む材料からなるものが好適である。

【0012】

また本発明者等は、さらに研究を重ねた結果、本発明の方法により過冷却状態とした食品に、強制的に刺激を与えて過冷却状態を解除すると、食品が急速に凍結すること、およびこのようにして得られた凍結状態は、過冷却状態を通過してしまう従来の急速凍結法に比べて細胞組織の損傷が少なく、品質の劣化が極めて小さいことを知見した。

20

【0013】

すなわち本発明の食品の保存方法は、食品を凍結状態で保存する方法であって、食品を、容器内にヘッドスペースが無いように収容した状態で、凍結点より高い温度から凍結点以下の温度まで -0.5 / h を越え -5.0 / h 以下の冷却速度で冷却する工程を経て該食品を過冷却状態とした後、該過冷却状態を解除して凍結状態とすることを特徴とする。

30

【0014】

前記過冷却状態を解除するために、 -15 / h 以上の冷却速度で冷却することが好ましい。

【0015】

さらに、本発明に係る方法によれば、水を簡単に、安定した過冷却状態とすることができる。

すなわち本発明の未凍結水の製造方法は、水を、容器内にヘッドスペースが無いように充填した状態で、凍結点より高い温度から凍結点以下の温度まで -0.5 / h を越え -5.0 / h 以下の冷却速度で冷却する工程を経て、該水を未凍結水とすることを特徴とする。

40

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳しく説明する。まず、本発明の第1の実施形態として食品を過冷却状態で保存する方法について説明する。

本実施形態においては、まず、食品を容器内に収容して密封する。このとき容器内にヘッドスペース（気相）がない状態とする。

食品は特に制限されるものでなく、液状、ペースト状、固形状の各種の食品が適用可能である。例えば、飲用水、原料水、牛乳、その他の飲料、クリーム、練乳、ヨーグルト、チーズ、その他の乳製品、果実、野菜、肉類、魚介類、各種加工食品等が挙げられる。

食品が液状またはペースト状である場合は、例えば容器内に食品を充填して液面下シール

50

することにより、容易にヘッドスペースをなくすることができる。一方、食品が固形状である場合は、容器内に食品を収容するとともに、例えば水、溶液、牛乳など食品の品質に悪影響を与えない液体を充填し、液面下シールすることにより、ヘッドスペースをなくすることができる。

【0017】

容器は、例えば、ステンレスやガラスなど硬質の材料からなるものよりも、プラスチックフィルムや、プラスチックフィルムを備えた複合材料など柔軟性のある材料からなるものの方が、過冷却状態を安定的に得られるので好ましい。例えば、後記実施例におけるモツツアレラチーズの場合には、実施例に記載されたモツツアレラチーズをステンレス缶に充填し（ヘッドスペースなし）、実施例と同様の冷却を行えば、凍結する確率は各実施例よりも高くなるのである。

10

好ましい容器の材料は、プラスチックを含む材料であり、ナイロン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート等から選ばれるいずれかのプラスチック材料、これらから選ばれる2種以上のプラスチック材料をラミネート等により組み合わせた複合材料、これらから選ばれる1種以上のプラスチック材料と紙などのその他の材料を組み合わせた複合材料等が挙げられる。プラスチック材料とその他の材料とを組み合わせた場合、容器の内面（即ち食品に接する側の面）がプラスチック材料で形成されていることが好ましい。容器の形状は特に限定されないが、例えば袋状、球状、チューブ状、スタンディングパウチ状等とすることができるが、可及的に球状に近いほうが好ましい

20

【0018】

次に、食品を容器内に収容したものを冷却し、食品の温度を該食品が過冷却状態となる過冷却領域まで低下させる。冷却条件は、食品の温度が低下する過程で、少なくとも凍結点を通る際の冷却速度が -0.5 / h を越え -5.0 / h 以下の範囲内、すなわち -0.5 / h より速く -5.0 / h またはこれより遅い速度となるように設定する。凍結点を通る際の冷却速度が上記の範囲より遅いと、細菌の増殖を抑える効果が十分に得られず処理効率も悪くなる。また冷却速度が上記の範囲よりも速いと過冷却状態が得られないことがある。

【0019】

容器内に、固形状の食品とヘッドスペースをなくするための液体が収容されている場合には、食品および液体の両方が過冷却状態となる温度まで冷却する。またこの場合の冷却条件は、食品および液体の温度が低下する過程で、食品の凍結点を通る際の冷却速度、および液体の凍結点を通る際の冷却速度の両方が -0.5 / h を越え -5.0 / h 以下の範囲内となるように設定する。

30

冷却は、例えば、冷却し始めてから所望の過冷却領域に至るまで -0.5 / h を越え -5.0 / h 以下の一定の冷却速度で一段階で冷却してもよく、あるいは冷却しはじめてから凍結点付近までは -5.0 / h を越える冷却速度で第1の冷却を行い、続いて冷却速度を -0.5 / h を越え -5.0 / h 以下の範囲内に低減させて凍結点以下の過冷却領域まで第2の冷却を行ってもよい。

冷却中は、食品が収容された容器を静置状態とすることが好ましい。例えば、所定の温度に設定された冷蔵庫内に食品が収容された容器を静置保管することによって冷却を行うことが好ましく、冷蔵庫内の設定温度や、庫内における冷風流量、冷風の当たりかたや、庫内の有効容積を変えることによって冷却速度を制御することができる。

40

【0020】

このようにして過冷却状態とした食品を、容器ごと過冷却領域の温度に維持することによって、食品を過冷却状態で保存することができる。

食品の凍結点および過冷却領域の温度帯は個々の食品毎にほぼ決まっており、過冷却領域の温度帯は、原則として凍結点から、凍結点より -20 低い温度までの温度範囲である。なお、凍結点の例と、特に好ましい過冷却領域の範囲があるものについては、その領域の例を下記表1に示す。

50

【 0 0 2 1 】

【表 1】

食 品	凍結点 (°C)	好ましい 過冷却領域 (°C)
水	0.0	0.0 ~ -5.0
牛 乳	-0.5	-0.5 ~ -8.0
生クリーム	-0.5	-0.5 ~ -8.0
モッツアレラチーズ	-0.3	-0.3 ~ -5.0
脱脂粉乳溶液	-0.07	-0.5 ~ -8.0
イチゴ	-0.9	-0.9 ~ -6.0

10

【 0 0 2 2 】

本実施形態によれば、食品の品温を低下させる過程において、 -0.5 / h を越え -5.0 / h 以下という従来よりも速い冷却速度で、該食品の凍結点を通過させることができるので、従来よりも短時間で食品を過冷却状態とすることができる。したがって、冷却

20

工程に要する時間を短縮することができ、処理能力の向上を図ることができる。また設備的には従来の冷却設備を用いることができ、新たな設備を設けなくて済む。また、過冷却状態を得るのに食品に添加物を加えたり、圧力を与えたりするものではないので、食品の風味を損うおそれがなく、風味が変化し易い乳飲料類や乳製品等にも適用することができる。

【 0 0 2 3 】

また製造された食品を、より短時間で過冷却状態とすることができるので、製造後の初期段階での細菌の増殖を効果的に抑えることができる。したがって、特に、比較的細菌が増殖し易い、乳飲料類や乳製品等の保存に好適であり、保存性を向上させることができる。また、食品を容器内にヘッドスペースが無いように収容した状態で、比較的速い冷却速度

30

で冷却することにより過冷却状態とされた食品は、容易に過冷却状態が破壊されず、安定した過冷却状態を維持することができる。したがって、振動が加わっても凍結状態となり難いので、過冷却領域の温度帯での輸送が可能であり、輸送後も良好な過冷却状態を保つことができる。

40

【 0 0 2 4 】

次に、本発明の第 2 の実施形態として食品を凍結状態で保存する方法について説明する。本実施形態においては、まず前記第 1 の実施形態と同様に、食品を容器内にヘッドスペースが無いように収容した状態で、少なくとも凍結点を通過する際の冷却速度が -0.5 / h を越え -5.0 / h 以下の範囲内となる冷却条件で、食品の温度を過冷却領域まで低下させる。

次に、このようにして過冷却状態とした食品に対して、強制的に刺激を与えることにより過冷却状態を解除して食品を凍結状態とする。具体的には、過冷却状態にある容器入り食品を -15 / h 以上の冷却速度で冷却することが好ましい。このときの冷却速度が -15 / h よりも小さいと、凍結過程で細胞組織の破壊や蛋白質の変性が生じるおそれがある。

【 0 0 2 5 】

このようにして凍結状態とした食品を、容器ごと凍結点よりも低温に維持することによって、食品を凍結状態で保存することができる。

【 0 0 2 6 】

本実施形態によれば、前記第 1 の実施形態と同様にして、凍結点以下の温度で水分が凍結

50

していない過冷却状態とした後、急速に凍結させることにより、冷凍障害の少ない凍結状態を得ることがができる。これは、過冷却状態で細胞内液および細胞外液が凍結していない状態から、急速に凍結させることにより、凍結過程で細胞内液から細胞外液へ自由水の移行が生じ、細胞外液は希釈されて凍結し易く、細胞内液は濃縮されて凍結し難くなった結果、細胞内液のみが未凍結で他は凍結された状態が得られるためと考えられる。また、蛋白質を含む食品の場合、急速に凍結させることによって氷結晶が小さくなるため蛋白質の三次構造が氷結晶によって破壊されることが少なくなり、蛋白質の変性が抑制される。また、食品を比較的短時間で過冷却領域にまで冷却するので、製造後の初期段階での細菌の増殖を効果的に抑えて、保存性の向上を図ることができる。

【0027】

本実施形態の方法は、前記第1の実施形態と同様に各種の食品に適用可能であり、冷凍障害を防止して品質を高度に維持しつつ冷凍保存することができる。特に、従来は冷凍障害が生じ易いとされていた果実類や野菜類、および比較的水分の多い乳製品についても、凍結保存および解凍による品質劣化を防止することができるので好適である。

【0028】

例えば従来の凍結技術では、いかに急速に凍結し、いわゆる最大氷結晶生成帯を短時間に通過させて氷晶を微粒化できるかを技術開発の焦点としていたが、この方法のみでは限界があった。すなわち、例えばイチゴのような元々軟弱な果実や、モッツアレラチーズ、クリームチーズ等の水分の多い乳製品などは、いかに急速に凍結したとしても凍結により組織が破壊され、離水が生じ商品価値を失ってしまうことが避けられなかった。

これに対して、本実施形態の方法によれば、例えば野菜や果実、乳製品など冷凍障害が生じやすい食品にあっても、凍結過程および解凍過程における組織の破壊を防止ことができ、凍結前の組織状態を維持することができる。

【0029】

次に、本発明の第3の実施形態として未凍結水を製造する方法について説明する。

本実施形態においては、まず前記第1の実施形態と同様にして、水を容器内に収容して密封する。このとき容器内にヘッドスペース（気相）がない状態とする。

水の組成は特に制限されない。通常の水道水でもよく、殺菌処理、不純物の除去処理等が施されたものでもよい。容器は、前記第1の実施形態と同様のものが使用できる。

次いで、水を容器内に充填したものを冷却し、前記第1の実施形態と同様に、少なくとも凍結点を通る際の冷却速度が -0.5 /h を越え -5.0 /h 以下の範囲内となる冷却条件で、水の温度を過冷却領域まで低下させることにより、凍結点以下の温度で未凍結水を得る。

【0030】

本実施形態によれば、水道水など不純物が含まれている水であっても、冷却工程を経るだけで簡単に過冷却状態とすることができるので、未凍結水を生産性良く、低コストで製造することができる。

【0031】**【実施例】**

以下、具体的な例を示して本発明の効果を明らかにする。

（例1～例10）

下記表2および表3に示す条件で、食品を容器内に収容し、所定の冷却速度で冷却した。すなわち、容器としては、ナイロン/ポリエチレンの積層体からなる、サイズが 13.0 cm \times 14.5 cm の容器（大日本印刷社製）を用いた。

この容器に 1 水道水 210 g、または 2 モッツアレラチーズ 100 g と充填水 110 g（表ではMチーズと記載する）を充填した。

これを 1 液面下でヘッドスペースが無い状態でヒートシールして密封した（ヘッドスペース無し）、または 2 ヘッドスペースが無い状態でヒートシールした後に注射器を用いて容器内に空気を注入した（ヘッドスペース有り）。

このようにして食品が容器内に充填されたサンプルをそれぞれ 25 個作製し、これらを 2

10

20

30

40

50

0 の恒温室内に、容器内の品温が 20 になるまで放置した後、所定の庫内温度に設定した恒温恒湿槽（LH40-03M：商品名、ナガノ科学機械製作所）内にて静置保管した。

容器内の食品の品温が低下する過程で、0 付近を通過するときの冷却速度は、1 - 3.4 / h、2 - 1.9 / h、3 - 5.0 / h、または 4 - 3.5 / hとした。なお、冷却速度は必ずしも庫内温度と相関するわけではなく、庫内における冷風流量、冷風の当たりかたや、庫内の有効容積によって変動する。

例 1 ~ 例 7 では、恒温恒湿槽での保管を開始してから 3 日目以降、凍結が生じたサンプルの数を毎日調べた。例 8 ~ 10 では、恒温恒湿槽での保管を開始してから 15 時間後、24 時間後、39 時間後、48 時間後、63 時間後、および 87 時間後に凍結が生じたサン

10

【0032】

【表 2】

	庫内温度 (°C)	冷却速度 (°C/h)	食品	△T° ス°-ス	3日	4日	5日	6日	7日
例1	-3	-3.4	水	有り	1	2	4	5	6
例2	-3	-3.4	水	無し	0	0	0	0	0
例3	-3	-3.4	M手-ス	無し	0	0	0	0	0
例4	-4	-1.9	水	有り	9	13	19	23	23
例5	-4	-1.9	水	無し	0	0	0	0	0
例6	-4	-1.9	M手-ス	無し	0	0	0	0	0
例7	-5	-5.0	M手-ス	無し	0	0	0	0	0

【 0 0 3 3 】

【 表 3 】

10

20

30

40

	庫内温度 (°C)	冷却速度 (°C/h)	食品	ヘッド スペース	15hr	24hr	39hr	48hr	63hr	87hr
例8	-6	-3.5	水	有り	9	16	21	24	25	25
例9	-6	-3.5	水	無し	3	4	6	7	10	12
例10	-6	-3.5	Mチーズ	無し	0	0	0	3	3	3

【0034】

表2の結果より、ヘッドスペース無しとした例2, 3, 5, 6, および7では保管開始後7日目まで、25個のサンプルのうち凍結が生じたものはなく、良好な過冷却状態が維持されていた。これに対してヘッドスペース有りとした例1, 4では、保管開始後3日目で既に凍結が生じていた。

また表3の結果より、例9では、容器内の食品が水道水である場合に、庫内温度が-6と、この試験の条件における水の過冷却領域よりも低い温度に設定されていたため、ヘッドスペース無しで冷却温度が-3.5 / hであっても、保管開始から15時間後には既に凍結が生じたものがあった。それでも、ヘッドスペース有りである例8よりも、凍結の生じかたは少なかった。

10

20

30

40

50

一方、例 10 は、例 9 と食品が異なるだけであるが、保管開始後 39 時間までは過冷却状態が維持され、48 時間以降に凍結が生じたものがあった。これは、チーズの成分が水に溶出しているため凝固点降下が生じたものと考えられる。

【0035】

(例 11 ~ 13)

前記例 10 において、食品を次の通りに変更し、製造するサンプルの数を各 1 個ずつとした他は同様にして、恒温恒湿槽での保管を開始してから 15 時間後、24 時間後、39 時間後、48 時間後、63 時間後、および 87 時間後に凍結が生じたサンプルの数を調べた。これらの結果を表 4 に示す。

例 11：市販の牛乳（3.5 牛乳（商品名）、森永乳業社製）210 g

例 12：生クリーム（フレッシュヘビー（商品名）、森永乳業社製）210 g

例 13：脱脂粉乳の 8.77 質量%水溶液 210 g

【0036】

【表 4】

	庫内温度 (°C)	冷却速度 (°C/h)	ハット ス°-ス	15hr	24hr	39hr	48hr	63hr	87hr
例11	-6	-3.5	無し	0	0	0	0	0	0
例12	-6	-3.5	無し	0	0	0	0	0	0
例13	-6	-3.5	無し	0	0	0	0	0	0

10

20

30

40

【0037】

表4の結果より、いずれの食品についても、良好な過冷却状態を安定して得ることができた。

【0038】

(例14~16)

まず、容器内に収容する食品として用いるモッツアレラチーズを製造した。すなわち、生乳を殺菌した後、32~36に冷却し、乳酸菌を添加し、レンネットを添加して凝乳させ、得られたカード(凝乳)をカットし、生じたホエー(乳清)を適量除去し、残ったホエー中で発酵させた。pHが4.9~5.2に達したところで、カードをカットし、72~82の熱湯中で練って弾力がある状態とした後、100gずつ球状に成形して冷却し

50

た。得られたモッツアレラチーズを殺菌水110gとともにモッツアレラ用スタンディングパウチに充填し、ヘッドスペースが無いようにヒートシールした。

【0039】

このようにして製造した直後のパウチ入りモッツアレラチーズ（品温20℃）を下記表5に示す冷却速度で、それぞれ品温が-3.0℃になるまで冷却した。品温が-3.0℃になるまでに要する冷却時間を下記表5に合わせて示す。これにより、いずれのチーズも過冷却状態となった。

続いて、それぞれのチーズを、品温が-3.0℃に達した後、さらに4日間-3℃で保管した。そして、2~5℃/hの昇温速度で+10℃まで昇温させ、+10℃で5週間保管したチーズを、5人のパネラーに試食してもらい、風味を評価した。また5週間保管後のチーズの外観を観察した。これらの結果を下記表5に示す。

【0040】

（参考例）

参照用のサンプルとして、上記例14と同様にして製造したパウチ入りモッツアレラチーズを製造直後から5週間、+10℃で保管した。

5週間保管後の製品の風味および外観を、上記例14と同様にして評価した。その結果を下記表5に示す。

【0041】

【表5】

	冷却速度 (℃/h)	冷却時間 (時間)	外 観	風味の評価
例 14	-0.1	230	チーズにガスホールが 多数発生	不良、腐敗臭強い
例 15	-0.5	46	チーズにガスホールが 少数発生	やや不良、 通常より発酵臭有り
例 16	-5.0	4.6	良好	良好
参考例			チーズにガスホールが 例14より多く発生	不良、 腐敗臭が例14より強い

【0042】

表5の結果より、冷却速度を-5.0℃/hとした例16では、+10℃で5週間保管した後も、外観および風味が良好であったのに対して、冷却速度が-0.5℃/h以下と小さい例14、15では、外観的にはモッツアレラチーズにガスホールが発生し、風味が劣化した。これは、例16では、冷却速度が速かったので、製造直後の製品が過冷却状態に達するまでの時間が短かく、初期段階での細菌（例えばヘテロ乳酸菌や雑菌）の増殖が抑えられたことにより、昇温後の細菌の増殖も効果的に抑えられたためと考えられる。

また参考例では、製造直後4週間後に、外観および風味の不良が確認されたことから、+10℃で4週間未満の保管が可能であったと認められる。

これに対して例16では、+10℃に昇温後も5週間の保存が可能であり、比較的速い冷却速度で、一旦、過冷却状態とした例16は、過冷却状態を経ない参考例より保存性に優れていることが認められた。

【0043】

（例17~20）

下記表 6 に示す条件で食品の保存を行った。すなわち ポリエチレンテレフタレートとポリエチレンをラミネートした複合材料からなる容器（パウチ、大日本印刷社製）に市販の牛乳（森永乳業社製）100ccを充填した。

これを 1 液面下でヘッドスペースが無い状態でヒートシールして密封したサンプル、または 2 容器内にヘッドスペースが有る状態でヒートシールしたサンプルをそれぞれ 25 個作製した。

これを冷蔵庫内にて、牛乳の凍結点である - 0.5 付近を通過するときの冷却速度を 1 - 5.0 / h、または 2 - 10.0 / h として、+ 5 から牛乳の過冷却領域である - 7 まで冷却した。品温が - 7 に達したとき、およびその後 - 7 の冷蔵庫内で 7 日間保存したときに、25 個のサンプルのうち牛乳が凍結していたものの数を調べた。その結果を表 6 に示す。

10

【 0 0 4 4 】

【 表 6 】

	冷却速度 (°C/h)	ヘッドスペース	- 7°C に 達した時	7 日後
例 17	-5	無し	0	0
例 18	-5	有り	20	25
例 19	-10	無し	25	25
例 20	-10	有り	25	25

20

30

【 0 0 4 5 】

（例 2 1）

市販のモッツアレラチーズ（森永乳業社製）を 50 ケース用意した。このモッツアレラチーズは、モッツアレラ用スタンディングパウチに 100g のモッツアレラチーズと 110g の充填水がヘッドスペースが無いように収容されたもので、1 ケースには 12 個の製品が入っている。

品温 15 のモッツアレラチーズをケースごと - 3 の冷蔵庫に 2 日保管して、品温を - 2.5 まで冷却した。0 付近を通過するときの冷却速度は - 0.6 / h であった。これによりモッツアレラチーズは過冷却状態となった。

この後、- 3 のコンテナで 2 日間トラック輸送した。輸送先に到着したとき、品温は - 3 で、凍結したものは 1 個もなかった。

40

また、これを - 3 の冷蔵庫で 7.5 ヶ月間保管したところ、凍結したものは 1 個もなく、風味、物性等も保管前に比してほぼ同程度に維持されており、問題はなかった。

【 0 0 4 6 】

（例 2 2 ~ 2 3）

下記表 7 に示す条件で、例 3, 6, 7 と同様にして、モッツアレラチーズをヘッドスペース無しで容器内に収容し、所定の冷却温度で 25 個を冷却した。ただし、この例 2 2 および例 2 3 においては、品温が - 2 以下になった時点で、容器に対し、120 往復 / 分の条件で振動を与え続けた。

この結果、振動を与えつつ庫内温度 - 4 で保管した例 2 2 では、全てのサンプルが凍結

50

しなかったが、振動を与えつつ庫内温度 - 5 で保管した例 2 3 では、いくつかのサンプルに凍結が生じていた。

なお、一般的に、例 2 2 において同一のモツツアレラチーズを用いヘッドスペース有りとした場合は、例 2 2 と同様の振動を与えると - 4 までの冷却・保管は不可能である。したがって、本発明によれば、従来技術に比して、振動、その他の刺激に対する耐性が強いことがうかがえる。

また、特にモツツアレラチーズの場合にあつては、表 1 に示すように好ましい過冷却領域は - 0 . 3 ~ - 5 . 0 であるが、特に、冷却温度および / または保管温度が - 4 . 0 以上であれば振動の影響を受けにくく、好ましいことが判明した。

【 0 0 4 7 】

【表 7】

	庫内温度 (°C)	冷却速度 (°C/h)	食品	ヘッド スペース	振動	1日	2日	6日	11日	13日
例 22	-4	-1.4	Mチーズ	無し	有り	0	0	0	0	0
例 23	-5	-1.9	Mチーズ	無し	有り	0	1	2	2	2

10

20

30

40

【 0 0 4 8 】

【 発明の効果 】

以上説明したように本発明の食品の保存方法によれば、食品を、容器内にヘッドスペースが無いように収容した状態で、凍結点より高い温度から凍結点以下の温度まで - 0 . 5 / h を越え - 5 . 0 / h 以下の冷却速度で冷却する工程を経て、該食品を過冷却状態とすることにより、短時間で安定性に優れた過冷却状態が得られ、食品の保存性を向上させることができる。

また本発明の食品の保存方法によれば、食品を、容器内にヘッドスペースが無いように収容した状態で、凍結点より高い温度から凍結点以下の温度まで - 0 . 5 / h を越え - 5

50

．0 / h以下の冷却速度で冷却する工程を経て該食品を過冷却状態とした後、該過冷却状態を解除して凍結状態とすることにより、凍結障害を防止し、食品の品質を高度に維持しつつ冷凍保存することができる。

また本発明の未凍結水の製造方法によれば、水を、容器内にヘッドスペースが無いように充填した状態で、凍結点より高い温度から凍結点以下の温度まで - 0 . 5 / hを越え - 5 . 0 / h以下の冷却速度で冷却する工程を経て、該水を過冷却状態とすることにより、簡単な工程で未凍結水を安価に製造することができる。

フロントページの続き

(74)代理人 100108453

弁理士 村山 靖彦

(72)発明者 高橋 清孝

神奈川県座間市東原五丁目1番83号 森永乳業株式会社 食品総合研究所内

(72)発明者 宮内 清隆

神奈川県座間市東原五丁目1番83号 森永乳業株式会社 食品総合研究所内

審査官 鈴木 恵理子

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B名)

A23L 3/36

JICSTファイル(JOIS)

WPI(DIALOG)