

食品の冷凍および解凍に関する技術開発の現状と今後の課題

誌名	日本食品科学工学会誌 : Nippon shokuhin kagaku kogaku kaishi = Journal of the Japanese Society for Food Science and Technology
ISSN	1341027X
著者名	安藤,泰雅 根井,大介 河野,晋治 鍋谷,浩志
発行元	日本食品科学工学会
巻/号	64巻8号
巻号補足	
掲載ページ	p. 391-428
発行年月	2017年8月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



総説

食品の冷凍および解凍に関する技術開発の現状と今後の課題

安藤泰雅¹, 根井大介¹, 河野晋治², 鍋谷浩志^{1*}

¹ 国立研究開発法人農業・食品産業技術総合研究機構 食品研究部門

² 株式会社前川製作所 技術研究所

Current State and Future Issues of Technology Development Concerned with Freezing and Thawing of Foods

Yasumasa Ando¹, Daisuke Nei¹, Shinji Kono² and Hiroshi Nabetani^{1*}

¹ Food Research Institute, NARO, 2-1-12 Kannondai, Tsukuba, Ibaraki 305-8642

² Research and Development Center, Mayekawa Mfg. Co., Ltd., 2000 Tatsuzawa, Moriya, Ibaraki 302-0118

Freezing is one of the most important long-term preservation techniques for foods, and offers a means to suppress microbial growth and to preserve taste and nutritional value superior to any other method. However, during freezing, cold storage and thawing, changes in physical and chemical structures due to the formation of ice crystals, recrystallization or various chemical reactions can affect the quality of foods. The causes, types and degree of quality loss vary depending on the food items, and scientific reports on the mechanisms responsible for the quality loss as well as the technical solutions of pretreatment, freezing, storage and thawing technology have accumulated. Also, various analytical and observational technologies of ice crystal and tissue structure in foods have contributed to the development of effective freezing, storage and thawing technologies. The purpose of the present paper was to review the current state of studies on freezing and thawing technologies, and on evaluation technologies of physical and chemical properties of frozen foods, and to present future issues of the technologies concerned with frozen foods to enable their further development. (Accepted Mar. 27, 2017)

Keywords : Freezing, Thawing, Ice crystals, Quality evaluation, Frozen foods

キーワード : 凍結, 解凍, 氷結晶, 品質評価, 冷凍食品

1. はじめに

冷凍は古くから用いられてきた保存方法であり, 栄養成分の損失を最小限に留めながら, 保存中の有害微生物の増殖を防ぎ, 食品の保存期間を大幅に延長することができる。現在, 我が国においては, 農林水産業の輸出強化が強く求められている。その中で, 生鮮農水産物の輸送中における品質低下リスクあるいはロスの発生という問題点や, 冷凍による長期保存性という利点を考慮すれば, 国内農水産物や加工食品の海外展開を図る際に, 食品冷凍技術は一つの有効な方法となり得る。ただし, そのためには凍結・貯蔵・解凍後も凍結前に近い品質が維持されていることが求められる。しかしながら, 凍結, 凍結貯蔵および解凍の過程では, 氷結晶の生成・成長や再結晶化あるいは各種の化学反応によって, 物理的・化学的構造の変化が生じ, 解凍後の品質低下をもたらす場合がある。凍結・解凍後に起きる食品の品質低下の原因, 種類および程度は, その品目に

よって様々であり, 現在までに, 品質低下の発生メカニズムや, 前処理・凍結・貯蔵・解凍技術による対策に関する知見が数多く集積されてきている。また, 各種の分析評価技術や氷結晶・組織観察技術は, 効果的な凍結・貯蔵・解凍技術の開発に貢献してきた。本報告では, これらの凍結・解凍技術および食品中における物理・化学的变化と品質評価技術に関する研究の現状を整理するとともに, 更なる発展のために今後取り組むべき課題を抽出することを目的とする。

2. 食品の凍結技術

(1) 急速凍結技術

氷結晶の生成・成長は解凍後の食品の品質を損なう主な原因の一つであり, その抑制は効果的な凍結技術を開発する上で重要な課題である。氷結晶の成長は主に凍結速度と最終的な凍結温度に依存する。一般に, 急速凍結では氷核と呼ばれる氷の単結晶の生成速度が大きくなり, 多数の氷

¹ 〒305-8642 茨城県つくば市観音台 2-1-12, ² 〒302-0118 茨城県守谷市立沢 2000

* 連絡先 (Corresponding author), nabetani@affrc.go.jp

核が生成されるため、結果として各々の氷核のサイズは小さくなる。したがって、食品の温度を急速に低下させて最大氷結晶生成帯である約 -1°C から -5°C を迅速に通過させることにより、食品内部の氷結晶の成長を最小限にとどめることができる。そのため、食品の品質低下の抑制のためには急速凍結技術が重要となる。

食品を凍結するという操作は、食品表面を介して食品内部の水が氷に相変化を起こす際の潜熱および目標温度まで冷却する顕熱を合わせた熱量分を奪い取る操作と言い換えることができる。この熱量分を迅速に取り除くためには、食品内部における熱伝導と食品表面における熱伝達速度を向上させる必要がある。しかしながら、食品内部における熱伝導は、食品の熱伝導率および形状因子、温度差にほぼ依存するため、食品の形状や組成が決まっている場合には、冷却温度を低くする以外にその速度を向上させる方法はない。

一方、食品表面における熱伝達速度を向上させるには、①食品と伝熱媒体との温度差を大きくとる、②食品と媒体の熱伝達率を高める、③伝熱表面積を大きくする、の3つの方法がある。このうち、①については、当然ながら、なるべく低い温度条件下で冷却することで凍結速度を高め、短時間で凍結することができる。②を達成するためには、食品を冷却する媒体とその流速を考慮する必要がある。まず、気体を媒体とする方法として、冷気の送風により食品を凍結するエアブラスト方式があり、この方式は最も一般的な食品の凍結方法として普及している。エアブラスト式の一つである衝突噴流式は、ノズルから風速 15m/s 前後で気体を噴射し、食品表面の伝熱境界膜を薄層化することで、高い冷却速度を得る方式である^{1)~3)}。

また、液体を媒体とした方式として、ブライン凍結法があり、これは冷却したエタノール水溶液等の液体に食品試料を浸漬する方法である⁴⁾。一般に、液体の熱伝達率は気体よりも高いため、食品を急速に冷却・凍結することができる。また、液体に流速を与えることで、熱伝達効率をさらに高めることができる。これを応用した方式として、“Hydrofluidisation”と呼ばれる凍結法があり、これは液体をノズルまたはオリフィスを介して噴射し、槽内に乱流を起こすことで食品表面における高い熱伝達速度を得る方法である⁵⁾。媒体としてアイスラリーを用いることでさらに高い凍結速度が得られる⁶⁾。さらに、液体窒素等の液化ガスを用いた凍結方法も液体を媒体とした方式の一つである。

接触式凍結は、固体を媒体とする方式であり、冷却した金属板に包装した食品を挟み込むことで凍結する方法等がある。食品の形状に制約があり、平板状に成形できる食品でなければ利用できないが、凍結と成形を同時に行えるという利点もある。

③については、試料成形の段階で、食品の形状を平たく

する、あるいは細かくすることで、熱伝達効率を向上することができる。また、個別バラ凍結 (Individually quick frozen: IQF) 食品は、食品材料を塊のまま凍結するのではなく、バラの状態で凍結することで伝熱表面積を確保し、凍結速度を向上させる技術を用いており、冷凍青果物等の製造において一般に用いられる方法である。

以上述べた方式は、既に凍結装置が実用化され、広く普及しているものであるが、それぞれの装置に利点と制約があり、各食品品目の形状、材料、包装の有無、あるいは製造規模によって適切な装置が選択される。

(2) 凍結技術に関する研究報告

ここまで既に実用化されている凍結方式について述べてきたが、次に近年の凍結技術に関する研究報告を概説する。ここでは、比較的報告数が多い、超音波凍結、高圧力利用凍結、脱水凍結、不凍タンパク質の利用に絞り、その原理と食品への応用について述べる。

i) 超音波の利用

超音波の特徴として、溶液内の氷核生成を促進することが知られている⁷⁾。この現象については、超音波の照射によって発生したキャビテーション気泡が崩壊する際に、局所的かつ瞬時的に GPa を越える超高压状態が生じ、これにより平衡凍結温度が上昇することで氷核生成が促進されるとするHicklingの理論⁸⁾が引用されることが多いが、これを否定する報告もなされている⁹⁾¹⁰⁾。一方で、キャビテーション気泡の崩壊を氷核生成の起点とする理論では、気泡の崩壊後、直ちに氷核生成が始まらなければならないが、Zhangらは、超音波照射から氷核生成までに $0.5\sim 1.1$ 秒程度の時間差があることを実験的に求め、これはキャビテーション気泡の崩壊を氷核生成の引き金とする従来の説では説明できないと報告した¹¹⁾。そして、試料容器内の二次元速度分布の評価から、キャビテーション気泡の運動により生じた流れのパターンが核生成の駆動力になる可能性を示唆した¹¹⁾。このように、超音波照射による氷核生成の促進のメカニズムは未だ十分に解明されていないが、複数の現象に基づく効果である可能性もある⁷⁾。

この氷核生成促進に関連する報告例として、InadaおよびZhangらは、過冷却状態の水に超音波を照射することで、氷への相変化が促進されることを示し¹²⁾、キャビテーションによって発生した気泡の数が多いほど、この結晶化の確率が高まることを明らかにした¹³⁾。また、Chowらは、濃度の異なるスクロース溶液を用いた実験を行い、一次核生成時に超音波を照射することで核生成温度が高まり¹⁴⁾、超音波の出力およびデューティ比が高いほど過冷却深度が低くなることを報告した¹⁵⁾。また、二次核生成時における氷結晶の観察実験より、キャビテーションは氷結晶間の粒子境界に発生する傾向が見られ、氷結晶のデンドライト構造が破壊されることを明らかにした¹⁴⁾¹⁶⁾。Saclierらも、超音波出力が高いほど、氷結晶の平均粒径が低下、真円度が

上昇することを報告している¹⁷⁾。

超音波の利用によるもう一つの効果として、凍結速度の向上が挙げられる。これは、マイクロストリーミングと呼ばれる、超音波の振動に合わせて気泡が収縮・膨張を繰り返すことで、気泡の周囲の液相に強力な渦流れを生じる現象¹⁸⁾に起因していると考えられており、この現象によって固液界面での熱移動抵抗が低下する¹⁹⁾²⁰⁾ことにより、凍結速度が高まる¹⁸⁾²¹⁾とされている。

このような超音波の特徴を応用した食品の凍結技術についても研究が進められてきた²²⁾。青果物等の、細胞構造を持つ生体組織由来の食品の凍結においても、超音波の利用は進められており、凍結速度の向上や、細胞内外における氷核生成速度の促進による氷結晶の微細化、細胞内脱水の抑止および元の形態の維持が可能であるとされている²³⁾。

超音波を利用した凍結技術に関する既往の研究報告の概要は表1に示した通りであり、寒天ゲルなどの比較的単純なモデルや各種食品を対象とした試験が行われている。これらの研究において試料を凍結する際には、“Power ultrasound”と呼ばれる、20~100 kHz 程度の周波数域の超音波²⁾が主に使用され、エチレングリコール等のブラインを介し超音波を伝搬させているケースが多い。いずれもラボスケールにおける試験であるが、Zheng らの報告¹⁸⁾の中で、超音波照射機構を有する凍結機の提案がなされている。

ii) 高圧力の利用

大気圧下において水は0℃で凍結するが、高圧力環境では凍結点が低下するため、0℃以下の温度域に達した後も、圧力を開放しない限り相転移および凍結が起こらない。理論的には、210 MPa の圧力下において、凍結点は約-21℃まで低下する。このような高圧力環境を利用した凍結技術は、高圧力補助凍結 (High pressure assisted freezing)、圧力移動凍結 (Pressure shift freezing) および高圧力誘起結晶化 (High pressure induced crystallization) に分類される³⁹⁾。このうち高圧力補助凍結とは、一定の高圧力環境下において、その圧力における凍結温度以下まで冷却し、相変化を起こした後に圧力を開放する、一連の操作を指す³⁹⁾⁴⁰⁾。この方法は、高圧力環境下において氷結晶が水より高密度の構造をとることを利用し、氷結晶の成長を抑制することで、食品の内部構造破壊の低減を期待するものである³⁹⁾。しかしながら、常圧環境下と同様、凍結速度は食品外部からの熱伝達および内部の熱伝導に依存するため、凍結時間の短縮は望めず、対象の品質が大幅に改善するとは考え難い。

一方、圧力移動凍結は、高圧力環境下において、凍結点以上の温度域内で温度を下げ、過冷却状態を作り、その時点から圧力を開放する際に相変化を起こす操作を指す。一般には、凍結点が最も低下する 210 MPa 付近の圧力がかけられ、-20℃前後まで冷却される。この処理により、短時間で相変化が進行するため、食品内部には微細な氷結晶が

均一な分布で生じるとされている。Fernández らは、高圧力補助凍結と圧力移動凍結によりゼラチンゲル中に生じる氷結晶の形態比較を行ない、圧力移動凍結では、相変化に要する時間が短縮されることで、試料内部に均一な分布を持つ微細な氷結晶が生じることを示し、高圧力補助凍結よりも有利であると報告している⁴¹⁾。この理由から、高圧力利用による食品凍結技術についての研究報告は、そのほとんどが圧力移動凍結に関するものであり、これらの概要については表2にまとめた。

青果物については、圧力移動凍結による氷結晶の微細化や分布の均一化、解凍後の軟化抑制等が多く確認されており、概ね良好な効果が得られている。一方で、魚介類や肉類に関しては、氷結晶は微細化されるものの、高圧力による筋原繊維タンパク質の変性、あるいはこれに伴う変色、物性変化が生じるとの報告があり^{60)64)66)~69)}、用途によっては条件設定に注意を要する。また、圧力移動凍結の過程における、酵素失活あるいは殺菌の効果も検証が行なわれている⁴⁷⁾⁵⁴⁾⁶⁵⁾⁷⁹⁾⁸⁰⁾が、いずれについても、圧力移動凍結のみの処理で十分な効果を得ることは困難であるとされている。

圧力誘起結晶化は、他の技術とは異なり、凍結した試料に高圧力を付加し、密度の異なる氷の状態へ転移させる操作を指す³⁹⁾。その応用例として、0℃以下の環境における微生物殺菌への利用⁸²⁾⁸³⁾や処理過程での品質変化についての報告⁸⁴⁾がなされている。

1987年に高圧力の食品加工への利用が提唱⁸⁵⁾されて以来、高圧力を利用した凍結技術の研究が進められてきた⁸⁶⁾。現在までに、様々な食品について、高圧力利用凍結後の品質特性が明らかにされつつある。今後は、高圧力を凍結操作のみに用いるのではなく、前処理、調理あるいは殺菌等を組み合わせた、連続的な加工プロセスの検討も有用であると考えられる。また、現在では効率的に高圧力処理を行うための装置の開発・普及も進められており⁸⁶⁾、今後の更なる高圧力利用の発展が期待される。

iii) 不凍タンパク質の利用

凍結温度域において、生体組織内での氷結晶成長を防ぎ凍結から守る、生体防御物質である不凍タンパク質 (Anti-freeze protein: AFP) が、1969年に南極海に生息するノセトニア科の魚類から単離⁸⁷⁾されて以来、その構造や働きについて、多くの研究が進められてきた。

AFP は、その溶液において強いモル凝固点降下を生じる点、あるいは凝固温度が融解温度より低くなる (熱ヒステリシスを生じる) 点において特徴的な物質である。これらの特徴は、AFP の氷結晶成長へ与える作用に起因していると考えられている。AFP は氷結晶の表面に結合し、その成長を抑える働きを持つ。AFP が存在しない場合には、氷結晶表面に水分子が結合することで隆起と伸長が起こり、円盤状の氷粒が生成されるが、AFP の存在下では、AFP の結合面からの成長が抑制され、氷結晶の成長方向

表 1 超音波を利用した食品の凍結に関する既往の研究

対象	試験条件	結果	引用文献
寒天ゲル	25 kHz, 強度 0.07, 0.25, 0.42 W/cm ² , -20℃	・過冷却状態の試料において氷核生成が促進され, 過冷却深度が大きいくほど氷結晶が小さくなる. ・凍結時における超音波の照射条件 (照射時間, 強度およびデューティ比) と氷結晶の大きさに関連性は見られない.	Kiani et al. (2013) ²⁴⁾
ジャガイモ	25 kHz, 出力 7.34, 15.85, 25.89 W, -18 または -20℃	・試料の凍結速度は, 強度 15.85, 25.89 W/cm ² において上昇するが, 高強度の超音波は熱を発生するため, 15.85 W/cm ² において最も高くなる. ・凍結時における細胞構造の破壊が抑制される.	Li & Sun (2002) ²⁵⁾ Sun & Li (2003) ²⁶⁾
ジャガイモ	25 kHz, 強度 890 W/m ² , -20℃	・試料凍結速度は上昇するが, 試料表面に発生する熱の影響があるため, 最適なデューティ比は 30~70% となる.	Kiani et al. (2015) ²⁷⁾
ジャガイモ	35 kHz, 強度 890 W/m ² , -20℃	・凍結速度の上昇, 過冷却の抑止 (氷核生成の促進) が見られる.	Comandini et al. (2013) ²⁸⁾
リンゴ	40 kHz, 強度 0.23 W/cm ² (出力 131.3 W), -25℃	・凍結時間が最大で 8% 短縮される. ・超音波照射による過冷却の解消	Delgado et al. (2009) ²⁹⁾
パン生地	25 kHz, 出力 175, 224, 224, 288, 360, 418 W, -20℃	・凍結時間が最大で 11% 短縮される (出力 288, 360 W). ・凍結・解凍後の試料の弾性率が有意に増加する (出力 288, 360, 418 W). ・氷結晶が微細化される.	Hu et al. (2013) ³⁰⁾
ダイコン (紅芯大根)	20 kHz, 強度 0.09, 0.17, 0.26, 0.37 W/cm ² , -20℃	・凍結時間が最大で 14% 短縮される (強度 0.26 W/cm ²). ・凍結・解凍後に生じる組織軟化, ドリップロスおよび成分減少が低減される. ・凍結時における細胞構造の破壊が抑制される (0.17, 0.26 W/cm ²). ・液胞の水分減少と細胞質および細胞間隙の水分増加が見られる.	Xu et al. (2015) ³¹⁾ , 2015 ³²⁾
イチゴ	30 kHz, 強度 0.09, 0.17, 0.28, 0.42, 0.51 W/cm ² , -25℃	・過冷却状態の試料における氷核生成の促進 ・凍結時間の短縮 ・超音波強度が高いほど過冷却深度が小さくなる.	Cheng et al. (2014) ³³⁾
ブロッコリー	20, 30 kHz, 出力 125, 150, 175, 190 W, -25℃	・150 W (30 kHz) および 175 W (20 kHz) の条件で凍結時間が短縮される. ・テクスチャー, 色彩, 組織構造の変化, ドリップロスおよびアスコルビン酸含有量の減少が抑制される.	Xu et al. (2014) ³⁴⁾ , 2014 ³⁵⁾
ブロッコリー	40 kHz, 強度 0.33 W/cm ² , -40℃	・脱水凍結と超音波を併用した方法により, ドリップロスおよびアスコルビン酸含有量が減少し, 色彩および硬さの変化が抑制される.	Xu et al. (2014) ³⁶⁾
マッシュルーム	20 kHz, 強度 0.13, 0.27, 0.39 W/cm ² , -25℃	・核生成の促進および凍結時間, 解凍時間の短縮 ・ドリップロスの減少, 色彩変化, 組織軟化および組織構造破壊の抑制 ・ポリフェノールオキシダーゼおよびパーオキシダーゼ活性の低下	Islam et al. (2014) ³⁷⁾
レンコン	30 kHz, 出力 90, 150, 210 W, -25℃	・凍結時間の短縮 ・ドリップロスの減少, 色彩変化, 組織軟化および組織構造破壊の抑制	Tu et al. (2015) ³⁸⁾

が制限されるため, 結果として微細な氷結晶を生じる^{38),39)}. また, 氷結晶の再結晶化 (時間の経過とともに, 比較的多数の小さな氷結晶が消失し, 少数の大きな氷結晶へと自発的に変化する現象⁴⁰⁾) が抑制される点も AFP の効果の一

つである. AFP は凍結を防ぐわけではなく, 氷結晶の大きさ, 形状および凝集を制御するものであり, “不凍” の用語は誤解を招くことがあるため, 近年では, 氷構造化タンパク質 (Ice structuring protein) とする場合もある⁴¹⁾.

表 2 食品の圧力移動凍結に関する既往の研究

対象	試験条件	結果	引用文献
イチゴ	200 MPa, -15℃	- 凍結前処理として真空含浸によりペクチンメチルエステルゼおよびCaCl₂を添加することで細胞壁の結合部が安定化し、さらに圧力移動凍結した試料において最も組織構造の保持およびテクスチャーの改善が見られる。 6週間の凍結貯蔵中において、圧力移動凍結試料は-8℃以下でテクスチャーが保持されるが、他の凍結試料では、-18℃以下でなければ保持されない。	Van Buggenhout et al. (2006 ⁴² , 2008 ⁴³)
モモマンゴー	200 MPa, -20℃	- 均一かつ急速な氷核形成が生じる。 - 氷結晶の粗大化あるいは凍結割れによる品質低下を抑制できる。	Otero et al. (2000) ⁴⁴
ピーマン	200 MPa, -18℃	- 凍結前処理として圧力処理を加えることで、硬さが増加する。 - 圧力移動凍結により凍結・解凍後の硬さ変化が抑制される。	Castro et al. (2007) ⁴⁵
ハクサイ	100~700 MPa, -20~-18℃	200, 340 または 400 MPa で凍結した試料はテクスチャー変化が比較的少ない。 200 または 340 MPa で処理した試料は、ペクチン流出量および組織損傷が少ない。	Fuchigami et al. (1998) ⁴⁶
ブロッコリー	180 MPa (-16℃) または 210 MPa (-20℃)	- 圧力移動凍結の過程でパーオキシダーゼ、ポリフェノールオキシダーゼはほとんど失活しない。 - 解凍後において細胞内構造の破壊が認められる。 30日間(-20℃)貯蔵後では、香りの受容性は低下するがテクスチャーは保持される。	Préstamo et al. (2004) ⁴⁷
ブロッコリー	210 MPa, -20.5℃	市販の冷凍試料と比較し、細胞構造の損傷およびドリップロスが少なく、硬さが維持される。	Fernández et al. (2006) ⁴⁸
ニンジン	100~700 MPa, -20℃	200~400 MPa で処理した試料は、凍結・解凍後のテクスチャー変化が抑制され、ペクチン流出量および組織損傷が少ない。 200 または 340 MPa で処理した試料は、凍結貯蔵中におけるテクスチャーおよび組織損傷の変化が抑制される。	Fuchigami et al. (1997) ⁴⁹
ニンジン	100~400 MPa, -28~-10℃	50 MPa (-15℃), 100 MPa (-15℃), 150 MPa (-25℃) または 200 MPa (-28℃) の条件では、氷Iの生成に伴う体積膨張による、著しい組織構造の損傷が観察される。	Fuchigami et al. (1997) ⁵⁰
ニンジン	200 MPa, -15℃	凍結前処理としてCaCl₂を添加し、60℃ (30 min) で加熱または300 MPa, 60℃ (15 min) で処理することで、凍結・解凍後の硬さを改善し、組織構造の損傷を抑制できる。	Buggenhout et al. (2005 ⁵¹ , 2006 ⁵²)
ジャガイモ	200 MPa, -15℃	結晶化速度の上昇、解凍後のドリップロスの低減およびテクスチャーの改善が見られる。	Koch et al. (1996) ⁵³
ジャガイモ	120 MPa (-8℃), 150 MPa (-12℃), 180 MPa (-16℃) または 210 MPa (-20℃)	圧力移動凍結の過程でパーオキシダーゼおよびポリフェノールオキシダーゼは十分に失活しない。	Préstamo et al. (2005) ⁵⁴
ジャガイモ	240 MPa, -22℃	高圧解凍と併用することで、通常凍結・解凍と比べ、ドリップロス、色彩変化および組織損傷が軽減される。	Benet et al. (2006) ⁵⁵
タイセイヨウサケ	100 MPa (-8.4℃), 150 MPa (-14℃) または 200 MPa (-20℃)	- 圧力が高いほど氷結晶が微細化され、氷結晶は均一に分布する。 - 解凍後の組織構造の損傷が少ない。	Zhu et al. (2003) ⁵⁶
タイセイヨウサケ	100 MPa (-10℃) または 200 MPa (-18℃)	- エアブラスト凍結と比較し、氷結晶が微細化され解凍後のドリップも少ない。 - 圧力移動凍結試料では、凍結前およびエアブラスト凍結試料よりも解凍後の硬さが増大する。 - 圧力移動凍結では、組織構造の損傷は少ないが有効物質拡散率は大きくなる。	Alizadeh et al. (2007 ⁵⁷ 58), 2009 ⁵⁹)

表 2 (続き)

対象	試験条件	結果	引用文献
ヨーロッパスズキ	200, 400 または 600 MPa, -18℃	・ミオシンの凝集・不溶化を伴う部分的な変性, 筋形質タンパク質の変化および色彩変化を生じる. ・保水性の低下を生じるが, 加熱調理後では他の凍結・解凍試料との差は見られない. ・生試料のガラス転移温度は 15.2℃ であるが, 400, 600 MPa の高圧処理によりガラス転移温度がわずかに上昇する.	Tironi et al. (2007) ⁶⁰ , 2009 ⁶¹⁾
イシビラメ	140 MPa, -14℃	・塩可溶性タンパク質の見かけ粘度およびミオシン重鎖の強度の低下が見られる. ・圧力の付加に起因するミオシン繊維の凝集によると考えられる, 肉質の硬さの上昇が見られる.	Chevalier et al. (2000) ⁶²⁾
コイ	140 MPa, -14℃	・エアブラスト凍結と比較し, チオバルビツール酸および遊離脂肪酸量が低くなる. ・凍結方法によるテクスチャーの違いは見られないが, ドリップロス低減に効果がある. ・細胞内に他の凍結方法よりも細かな氷結晶が観察される.	Sequeira-Munoz et al. (2005) ⁶³⁾
ヨーロッパアカザエビ	200 MPa, -18℃	・塩可溶性タンパク質量の低下および肉質強度の上昇が見られる. ・氷結晶が微細化される.	Chevalier et al. (2000) ⁶⁴⁾
エゾアワビ	50 MPa (-5.4℃), 100 MPa (-10.2℃), 150 MPa (-15.7℃) または 200 MPa (-22.0℃)	・通常凍結と比べ, セン断応力, 明度の低下およびドリップロスが低減する. ・処理圧力が高いほど, 一般生菌数が減少する.	Hong et al. (2016) ⁶⁵⁾
豚肉 牛肉	200 MPa, -20℃	・圧力移動凍結により, タンパク質変性, 組織構造変化, ドリップロスおよび色彩変化が生じる.	Fernández-Martín et al. (2000) ⁶⁶⁾
豚肉	200 MPa, -17℃	・ドリップロスが低減するが, 変色およびタンパク質変性を生じる. ・他の凍結方法と比べ氷結晶は微細化されるが, 解凍後の組織構造の変化が大きい.	Hansen et al. (2003) ⁶⁷⁾
豚肉	100 MPa (-11℃), 150 MPa (-16.5℃) または 200 MPa (-21.5℃)	・組織表層部では細胞内に微細化された氷結晶が観察されるが, 中心部は細胞外に比較的大きな氷結晶が観察される. ・150 および 200 MPa の処理で色彩変化を生じる. ・ドリップロスが低減するが, 筋原繊維タンパク質の変性を生じる.	Zhu et al. (2004) ⁶⁸⁾ , 2005 ⁶⁹⁾
豚肉	50 MPa (-4.2℃), 100 MPa (-8.9℃), 150 MPa (-14.1℃) または 200 MPa (-21.2℃)	・150 MPa 以上の圧力では, 変色およびドリップロスを生じる. ・100 MPa の処理圧力において, 凍結前と同等の品質の試料が得られる.	Choi et al. (2016) ⁷⁰⁾
ウシエビ 豚レバー	100 MPa (-8.4℃), 150 MPa (-14℃) または 200 MPa (-20℃)	・相変化に要する時間が大幅に短縮される. ・特に高い圧力条件において, 氷結晶の微細化および均一な分布が生じる.	Su et al. (2014) ⁷¹⁾
寒天ゲル	100~686 MPa, -20℃	・200~400 MPa において, 冷却の段階で -20℃ まで相変化を生じず圧力を開放する際に凍結しており, 氷結晶の微細化が観察される. ・スクロースの添加により氷結晶の成長をさらに抑制できる.	Fuchigami & Teramoto (2003) ⁷²⁾
ゼラチンゲル	100 MPa (-8.4℃), 150 MPa (-14℃) または 200 MPa (-20℃)	・圧力移動凍結では氷結晶が微細化され, 高い圧力で処理するほど氷結晶の円相当直径が小さくなる. ・凍結方法による真円度および伸長度に明確な差異は見られない.	Zhu et al. (2005) ⁷³⁾

表 2 (続き)

対象	試験条件	結果	引用文献
カラギーナン ゲル	100~686 MPa, -20℃	・ カッパーカラギーナングルでは、200~400 MPa において圧力を開放する際に凍結しており、氷結晶の微細化と解凍後の離漿の抑制が見られる。 ・ ローカストビーンガム、スクロースおよびグルコース添加により氷結晶の成長を抑制できる。 ・ イオタカラギーナングルでは、いずれの凍結処理でも氷結晶痕跡が見られず、未処理のゲルに近い品質が保たれる。	Jibu et al. (2014 ⁷⁴), 2014 ⁷⁵)
卵液ゲル	100~686 MPa, -20℃	・ 高圧処理中において、糖無添加ゲルは 200~400 MPa、糖添加ゲルは 200~500 MPa で過冷却状態を保ち、これらの条件では氷結晶が微細化され、力学物性の変化が少ない。 ・ 糖の種類による差異は見られないが、5% の糖添加により品質の向上が期待できる。	Teramoto et al. (2006) ⁷⁶
豆腐	200 MPa, -18 また は -10℃	・ 圧力移動凍結ではエアブラスト凍結と比較し、氷結晶が微細化される。 ・ 圧力移動凍結試料の解凍後において、外観、味および食感等の品質は凍結前とほぼ同様となる。	Kanda et al. (1992) ⁷⁷
豆腐	100~700 MPa, -20℃	・ 200~400 MPa で処理した試料は氷結晶が微細化され、解凍後の破断応力、破断歪の変化も少ない。	Fuchigami & Teramoto (1997) ⁷⁸
スモークサー モン	207 MPa, -21℃	・ 試料に接種した菌数は、圧力移動凍結の過程において、<i>Listeria innocua</i> および <i>Micrococcus luteus</i> で 1.7 log, <i>Pseudomonas fluorescens</i> で 4.6 log 低下する。	Picart et al. (2004) ⁷⁹
スモークサー モン	207 MPa, -22℃	・ 試料に接種した <i>Listeria innocua</i> の菌数は、圧力移動凍結の過程で、圧力を急速に開放した場合に 1.4 log, 緩慢に開放した場合に 1.9 log 低下する。	Picart et al. (2005) ⁸⁰
ゆで卵	200 MPa, -18℃	・ 氷結晶の微細化、ドリップロスの低減が認められる。 ・ 破断応力および破断歪率は未凍結試料に近い値を示す。	Jibu et al. (2009) ⁸¹

AFP の最初の発見以降、天然物質由来の AFP の探索が行われるようになり、現在までに、魚類^{92)~94)}、ゴミムシダマシ科の幼虫⁹⁵⁾ 等の昆虫⁹⁵⁾⁹⁶⁾、ライムギ⁹⁷⁾、ニンジン⁹⁸⁾、モモ⁹⁹⁾ 等の植物¹⁰⁰⁾ および微生物¹⁰¹⁾¹⁰²⁾ 等、様々な生物から AFP が単離されている。このうち、魚類由来の AFP は、糖鎖を持つ不凍糖タンパク質 (Antifreeze glycoprotein: AFGP) と糖鎖を持たない AFP に分類される⁸⁸⁾。このうち糖鎖を持たないものは、その構造によってさらに I~IV 型に分類される。このほか、昆虫由来の AFP は魚類由来 AFP よりも高い熱ヒステリシスを示す⁹⁵⁾ ことや、植物由来の AFP は、熱ヒステリシスは低いが、氷結晶の再結晶化を強く抑制する¹⁰⁰⁾ ことなどが報告されている。

AFP を食品凍結に利用した研究報告では、食肉への AFP の添加が、凍結・解凍後の組織損傷およびドリップロスの抑制に有効であることが示されている^{103)~105)}。

また、不凍タンパク質の添加が、パン生地凍結に伴う醗酵能力および品質の低下改善に有効であることが報告されている^{106)~109)}。さらに、青果物についても AFP 添加の効果の検証が行われており、イチゴについて、真空含浸により AFP とトレハロースを内部組織まで浸透させ、凍結・解凍後の品質評価を行ったところ、ドリップロスおよびテ

クスチャー変化が抑制されたとの報告がある¹¹⁰⁾。同様に、オランダガラシ (クレソン) やニンジンにおいても、細胞組織に AFP を浸透させることで、凍結による細胞損傷等の品質低下を軽減できるとされている¹¹¹⁾¹¹²⁾。一方で、各種塩類や抗体等を添加することで AFP の活性が促進されることが報告されており¹¹³⁾¹¹⁴⁾、今後は AFP の添加条件の最適化も重要な視点となると考えられる。

既に国内外において食品添加用の AFP が製品化されており、様々な冷凍食品への利用が進められているが、その効果についての学術的な研究報告は未だに少ない。試験研究用の AFP も国内において製品化されていることから、今後幅広い食品へ AFP を適用し、その品質に及ぼす影響についての知見を集積していく必要がある。なお、AFP の物理化学的性質や氷結晶との関わり等についての詳細は、文献^{115)~120)} によく纏められている。

iv) 脱水凍結

脱水凍結は、“Dehydrofreezing” と呼ばれ、食品を凍結する前に、予め食品中に含まれる水分量を低下させておくことで品質劣化を低減する手法である。この手法により得られる利点として、氷結晶成長の抑制による食品中の構造破壊の抑止、凍結時間の短縮 (凍結に要するエネルギー

の削減)が挙げられる。脱水による体積、質量の低下は、歩留まりの低下と捉えられることもあるが、包装・貯蔵・流通コストの低減につながる可能性もある¹²¹⁾¹²²⁾。

脱水凍結の歴史は古く、1940年代に米国農務省西部研究所で開発が進められた。この研究では、グリーンピース、ニンジン等の野菜類やアズキ等の果実類の凍結前に乾燥処理を施すことで、ほとんどの試料で食味・食感が向上することを報告している¹²³⁾。また、この研究を基に、Howardらによって脱水凍結に関する特許が取得されている¹²⁴⁾。その後、McGrathらによって、脱水凍結したグリーンピースおよびリンゴの店舗における試験利用が、それぞれ1956~57年および1960~61年にかけて行なわれる¹²⁵⁾など、実用化が進められてきた。

脱水凍結に関するこれまでの研究報告の概要を表3に示した。水分量の多い青果物に関する報告がほとんどであるが、水産物についても一部報告がなされている^{161)~164)}。脱水凍結における脱水方法として、当初は空気乾燥による方法がとられてきたが¹²³⁾、近年では、糖溶液等に浸漬する浸透圧脱水が行われることが多い。この理由として、空気乾燥時の急激な水分移動により細胞膜が損傷を受けるためとされている¹⁵⁴⁾が、低温の空気乾燥であれば脱水の段階で細胞膜の損傷は生じないとする報告もある¹⁵³⁾。浸透圧脱水および空気乾燥試料の凍結・解凍後の品質を比較している報告を見ると、テクスチャーの変化についてはそれほど差が無いようである¹³⁷⁾¹⁴³⁾が、浸透圧脱水では凍結貯蔵中のアスコルビン酸等の成分減少および色彩変化を抑制できるとの報告¹³⁶⁾¹³⁷⁾¹⁴⁵⁾が多い。いずれの方法でも、無処理の試料と比べ、脱水することで凍結・解凍による軟化が抑制されるが、細胞膜の損傷に伴う弾性的な性質の大幅な低下は抑えられない¹⁴³⁾¹⁵³⁾¹⁵⁵⁾とされている。また、減圧環境で浸透圧脱水を行うことで処理時間を短縮する試みもなされているが、テクスチャーや色彩に影響を及ぼすとの報告¹³⁸⁾¹⁴³⁾がある。さらに、浸透圧脱水前にパルス高電界処理を施す¹³³⁾¹³⁴⁾¹⁵⁸⁾ことで、脱水時間および凍結時間が短縮されるとともに、試料内の糖度分布の均一化により解凍後のテクスチャーが改善されとの報告¹³³⁾¹³⁴⁾がある。

その他の脱水方法として、マイクロ波減圧乾燥法の利用も検討されている^{157)161)~163)}。これは、試料中心部から水分移動を促進できるというマイクロ波の特徴を利用し、急速に凍結できる試料表層部に水分を集め、冷却速度が制限される試料中心部の水分量を低減することで、氷結晶成長を制限し品質低下を防ぐ方法であり、試料内部組織の損傷抑制等が報告されている^{157)161)~163)}。また、水産物については、半透膜フィルムの間に高浸透圧の糖類と保水剤をはさんだ脱水シートにより、凍結前に魚の水分を除去することで、凍結・解凍後のドリップロスの低減や品質維持に効果を示すとの報告がある¹⁶⁵⁾¹⁶⁶⁾。

このように、脱水凍結法は通常の凍結法と比較して食品

の品質低下を多くの場合抑制できる。既に実用化されている技術ではあるが、品目ごとに適した脱水条件(脱水方法、浸漬溶液の組成、脱水量等)は異なるため、その探索が今後必要となる。また、脱水技術についても、脱水時間の短縮や効率化に向けた技術の構築が必要であると考えられる。例えばパルス高電界と浸透圧脱水を組み合わせた技術¹³³⁾¹³⁴⁾のように、今後は複数の技術の組み合わせにより、品質向上や効率化を目指す脱水凍結技術の研究が進められると考えられる。

3. 食品の解凍技術

凍結した食品の解凍時には、凍結時と同様に、最大氷結晶生成温度帯において氷結晶の再結晶化が促進される恐れがあるため、解凍後の品質を維持するためには急速に解凍することが好ましい。また、酵素反応、微生物制御、熱による品質劣化等の観点からも、急速かつ低温で解凍することが理想的である。しかしながら、急速で解凍するためには、解凍温度を高める必要があり、低温解凍とは相反する条件となる。この理由から、全ての食品に適用可能な解凍操作の最適化は困難であるとされている。そのため、解凍の方法・条件は、氷結晶の状態が品質に大きく影響する食品や、食肉や水産物のように、氷結晶による損傷だけでなく化学反応により変質を生じやすい食品など、食品の種類や特性に応じて適切に設定する必要がある。以下に、実用化されている解凍方法および解凍技術に関する研究報告について述べる。

(1) 伝熱による解凍

伝熱による解凍において、熱伝達速度を向上させるためには、凍結時と同様、食品と伝熱媒体との温度差を大きくすることが最も簡便な方法である。しかしながら、凍結と異なる点は、温度差を大きくしようとすれば、食品を高温化に晒さなければならない点である。冷凍野菜のように解凍と調理を同時に行えるものであれば問題はないが、生食用あるいは解凍後に成形、調理する必要のある食肉や水産物の場合、解凍の段階で高温に晒すことは許されない。そのため、各種の解凍装置では、媒体の温度は低く保ちつつ、熱伝達率を高める工夫がなされている。

伝熱による解凍には、凍結技術と同様、気体、液体および固体を媒体とした方法がそれぞれ利用される。この内、気体(水蒸気)を媒体とする方法としては、自然解凍(室温解凍)、低温解凍(5~10℃程度の冷蔵庫内など)がある。また、解凍装置として利用される加湿送風解凍では、庫内で加湿および送風を行うことで、熱伝達効率を高めることが可能である。また、加湿により凝縮熱の利用や食品の乾燥防止といった効果も得られる。水蒸気の凝縮潜熱を積極的に利用した水蒸気解凍では、常圧式と減圧式があり、減圧式では装置の規模が大きくなるものの、圧力制御による解凍温度の制御および空気酸化の抑制が可能である。ま

表 3 食品の脱水凍結に関する既往の研究

対象	脱水条件	凍結・貯蔵・解凍条件	結果	引用文献
イチゴ	・浸透圧脱水 (60% w/w グルコース溶液, 25℃, 元の質量の 31% まで脱水) ・空気乾燥 (60℃, 1.5 m/s, 元の質量の 50% まで脱水) ・複合脱水 (浸透圧脱水 (1h) 後, 空気乾燥で元の質量の 50% まで脱水)	エアブラスト凍結 (−48℃, 4m/s), 浸水解凍 (2℃)	・浸透圧脱水では, 脱水の段階で試料の組織損傷およびテクスチャーの劣化が生じる. ・脱水凍結した試料は, 未脱水の試料と比較し解凍後の構造破壊が少ない. ・空気乾燥および複合脱水において, 解凍後のテクスチャーの劣化が最も少ない.	Sormani et al. (1999) ¹²⁶⁾
イチゴ	真空含浸による脱水 (50% w/w コーンシロップまたは 3% w/w 高メトキシルペクチンにグルコン酸カルシウム・乳酸カルシウムの混合剤または乳酸亜鉛を添加した溶液, 室温)	エアブラスト凍結 (−23℃), 自然解凍 (20℃)	・コーンシロップでは含水率 85~86% (未処理は 88.6%) まで脱水されるが, 高メトキシルペクチンではほとんど脱水されない. ・コーンシロップで脱水した場合に, ドリップロスが少ない. ・溶液にカルシウムを添加すると, 解凍後の試料の軟化が抑制され, ドリップロスも少ない. ・溶液に亜鉛を添加すると, 真空含浸時および凍結・解凍時の色彩変化が抑制される.	Xie & Zhao (2004) ¹²⁷⁾
イチゴ	・浸透圧脱水 (65° Brix スクロース溶液, 30℃) ・空気乾燥 (45℃, 2m/s) ・複合脱水 (浸透圧脱水後, 空気乾燥) 含水率 74, 78 または 82% まで脱水	−40℃ のチャンバー内で凍結, −18℃ で貯蔵 (30 または 180 日間), 8℃, 10h で解凍	・脱水過程および凍結・貯蔵過程において, 糖組成 (グルコース, フルクトース, スクロース) の変化およびクエン酸含有量の減少が生じる. ・脱水処理により, 解凍後のドリップロスが低減する. 特に空気乾燥試料ではドリップロスが少ない.	Moraga et al. (2006) ¹²⁸⁾
イチゴ	・浸透圧脱水と同時に凍結 (69% w/w スクロース溶液, −19℃ で浸漬し凍結) ・浸透圧脱水 (50% w/w スクロース溶液, 5℃ (24h) または 30℃ (4h)) ・真空含浸による脱水 (50% w/w スクロース溶液, 30℃, 4h)	ドライアイス粒への接触により凍結, −18℃ で貯蔵 (1ヶ月)	・5℃の浸透圧脱水試料では, フェノール化合物含有量が生鮮試料よりも高くなる. ・浸透圧脱水後に凍結した試料では, エタノールやアセトアルデヒド等の芳香化合物が増加する. ・官能試験では 5℃条件の浸透圧脱水試料の総合評価が最も高い.	Blanda et al. (2009) ¹²⁹⁾
イチゴ	浸透圧脱水 (56.5% w/w グルコース, オリゴフルクトースまたはマルトデキストリンに塩化ナトリウムまたは塩化カルシウムを添加した溶液, 35℃, 150 min)	エアブラスト凍結 (−40℃), −5, −8, −12 または −16℃ で貯蔵	・脱水凍結試料では脱水せずに凍結した試料と比較し, 凍結貯蔵時におけるビタミン C の減少および色彩の変化速度が小さくなる. ・脱水凍結試料では, 凍結貯蔵時の軟化が抑制され, 解凍時のドリップロスも少ない. ・オリゴフルクトースおよびマルトデキストリンにより脱水した試料はグルコース試料と比べ, 凍結貯蔵過程における硬さおよびドリップロス量の変化が少ない.	Dermesonlouoglou et al. (2016) ¹³⁰⁾

表3 (続き)

対象	脱水条件	凍結・貯蔵・解凍条件	結果	引用文献
リンゴ	真空含浸による脱水 (52% w/w スクロース, 75% w/w コーンシロップまたは 50% w/w ソルビトール溶液, 50℃, 40 min, 元の質量の 50% まで脱水)	-35℃で凍結 (凍結速度: -2~-4℃/min), 浸水解凍	・脱水凍結試料では, 無処理と比較し, 解凍後の組織軟化が抑制されるが, 糖を添加せずに 50℃, 40 min の温浴処理をした試料において最も硬さが維持される。 ・脱水せずに凍結した試料では, 組織中の細胞中葉のクラックが観察される。	Tregunno & Goff (1996) ¹³¹⁾
リンゴ	浸透圧脱水 (40~65° Brix スクロース溶液, 25~45℃, 45~90 min)	エアブラスト (-28℃, 0.55 m/s) または低温フリーザー (-63℃) で凍結, -18℃で貯蔵 (15 日間), 自然解凍 (20℃)	・異なる脱水および凍結条件において, 官能評価, 色彩, 水分活性の評価を行い, スクロース溶液濃度 55° Brix, 脱水温度 35℃, 脱水時間 60 min が最適条件となる。	Bunger et al. (2004) ¹³²⁾
リンゴ	浸透圧脱水 (0, 20, 40 または 60% w/w グリセロール, 20℃, 0~180 min)	エアブラスト (-40℃, 2 m/s), 自然解凍 (20℃)	・浸透圧脱水前にパルス高電界処理を施すことで, 試料内の糖度分布が均一になるとともに, 凍結時間を短縮, 凍結・解凍後のテクスチャーを維持できる。	Parniakov et al. (2015) ¹³³⁾ , 2016 ¹³⁴⁾
リンゴ セイヨウナシ	浸透圧脱水 (50% w/w グルコース溶液または 66.6% スクロース溶液, 30℃)	エアブラスト (-40℃)	・熱および物質収支の予測モデルを構築し, 浸透圧脱水過程における糖含量および水分量変化の実測値と予測値がよく一致することを示した。 ・熱収支の予測モデルに基づいて算出した予測値は, 凍結過程における生鮮および脱水試料の凍結曲線とよく一致する。	Agnelli et al. (2005) ¹³⁵⁾
セイヨウナシ	・浸透圧脱水 (60° Brix スクロース溶液, 60℃) ・空気乾燥 (60℃, 3 m/s) ・複合乾燥 (浸透圧脱水後, 空気乾燥)	-15℃で凍結, 自然解凍 (21℃)	・質量変化で 50% まで脱水した試料において凍結・解凍後の軟化が抑制される。 ・凍結・解凍後のテクスチャーと色彩は, 空気乾燥よりも浸透圧脱水においてよく維持される。	Bolin & Huxsoll (1993) ¹³⁶⁾
キウイフルーツ	・浸透圧脱水 (60 または 72° Brix スクロース溶液, 30℃, 40, 50 または 60% (wet basis) まで脱水) ・空気乾燥 (30℃, 5 m/s, 40, 50 または 60% (wet basis) まで脱水) ・複合脱水 (空気乾燥後, 浸透圧脱水, 40, 50 または 60% (wet basis) まで脱水)	エアブラスト (-40℃, 6.5 m/s), 低温解凍 (4℃)	・空気乾燥および複合脱水は浸透圧脱水と比較し, 脱水時間を短縮できる。 ・空気乾燥は最も早く脱水できるが, 褐変による色彩変化を生じる。 ・生試料, 脱水試料と比べ, 脱水凍結・解凍試料の硬さは低下し, 脱水量・脱水方法との関連性は見られない。	Robbers et al. (1997) ¹³⁷⁾

表 3 (続き)

対象	脱水条件	凍結・貯蔵・解凍条件	結果	引用文献
キウイフルーツ	浸透圧脱水または真空含浸による脱水 (35, 45, 55 または 65° Brix スクロース溶液, 30℃)	エアブラスト (−40℃, 4℃/min), −18℃で貯蔵 (24 時間または 1ヶ月), 低温解凍 (8℃, 10h)	・真空含浸後および各脱水凍結後において透明度が上昇 (彩度が低下) する. ・45° Brix スクロース溶液による浸透圧脱水で, 凍結・解凍後の物性変化を最も抑制できる. ・浸透圧脱水はエステル類の生成, アルデヒドおよびアルコール類の減少を招く. ・凍結貯蔵中に揮発性化合物が減少するが, 脱水処理により変化を抑制できる.	Talens et al. (2001) ¹³⁸⁾ , 2003 ¹³⁹⁾
キウイフルーツ	浸透圧脱水 (60% w/w スクロース溶液, 20℃, 0, 2, 6, 12 または 24 h)	試料粉碎後に DSC 解析 (−40~40℃, 2℃/min)	・スクロース溶液への浸漬時間に伴い, 含水率および初期凍結温度の低下 (24h で 50.6% (wet basis), −10.1℃) が見られる. ・脱水量が多いほど, 同温度におけるエンタルピーおよび熱容量が低下する.	Tocci & Mascheroni (2008) ¹⁴⁰⁾
セイヨウナシ キウイフルーツ イチゴ リンゴ	浸透圧脱水 (69° Brix スクロース溶液, 47° Brix グルコース溶液, 69° Brix フルクトース溶液, 69° Brix 高分子量糖溶液, 30℃, 1~24 h)	エアブラスト (−40℃)	・いずれの試料でも脱水処理により凍結・解凍後のドリップロスが低減する. ・キウイフルーツでは脱水凍結によるテクスチャーおよび色彩変化の改善は見られないが, その他の試料ではある程度の品質改善が認められる.	Marani et al. (2007) ¹⁴¹⁾
マンゴー	浸透圧脱水 (10, 20 または 30° Brix スクロース溶液, 20℃, 4h)	エアブラスト凍結, −18℃で貯蔵 (2週間)	・浸透圧脱水過程において滴定酸度, ビタミン C 量, 明度および硬さが低下する. ・凍結後も滴定酸度, ビタミン C 量および硬さが低下する. ・脱水量が多い試料では, 凍結時の品質変化が抑制される.	Rincon & Kerr (2009) ¹⁴²⁾
マンゴー キウイフルーツ イチゴ	・浸透圧脱水または真空含浸による脱水 (35, 45, 55, 60 または 65° Brix スクロース溶液, 30℃) ・空気乾燥 (45℃)	−40℃で凍結 (−4℃/min), −18℃で貯蔵 (24h または 1ヶ月), 低温解凍 (5℃, 8h)	・真空含浸による脱水はキウイフルーツおよびマンゴーの凍結・解凍後における力学特性に対して効果を示さない. ・イチゴの力学特性は浸透圧脱水よりも空気乾燥において維持されるが, 凍結・解凍後には大きな差は見られず, 未処理凍結試料と比較し硬さは維持される.	Chiralt et al. (2001) ¹⁴³⁾
メロン	・浸透圧脱水 (60% w/w スクロース溶液, 25℃, 1h) ・空気乾燥 (80℃, 1.5m/s, 元の質量の 50% まで脱水) ・複合脱水 (浸透圧脱水後 (1h), 空気乾燥 (元の質量の 50% まで脱水))	エアブラスト凍結 (−48℃, 4m/s), −20℃で貯蔵 (4ヶ月)	・脱水凍結試料では, ドリップロスの低減および解凍後のテクスチャーの改善が認められる. ・浸透圧脱水では香気性成分の変化は見られなかったが, 空気乾燥ではアルコール類が増加する. ・浸透圧脱水試料は, 凍結過程においてもアルコール類の増加を生じず, 官能評価でも空気乾燥試料と比べ総合スコアが高い.	Maestrelli et al. (2001) ¹⁴⁴⁾

表3 (続き)

対象	脱水条件	凍結・貯蔵・解凍条件	結果	引用文献
アンズ	- 真空含浸による脱水 (65 % w/w スクロース, 65 % w/w マルトースまたは 65 % w/w ソルビトール溶液に 1 % アスコルビン酸, 0.5 % NaCl を添加, 25℃) - 空気乾燥 (65℃, 1.5 m/s)	エアブラスト凍結 (−40℃, 4 m/s), −20℃で貯蔵 (8ヶ月)	- 脱水後の試料糖濃度が高いほど, 凍結貯蔵中のアスコルビン酸の減少が抑制される. - スクロースおよびソルビトールと比較し, マルトースによる浸透圧脱水試料では, 凍結貯蔵中の色彩変化が抑制される.	Forni et al. (1997) ¹⁴⁵⁾
パイナップル	- 浸透圧脱水 (60° Brix スクロース溶液, 40℃, 30~180 min) - 空気乾燥 (45, 60 または 75℃, 1.5 m/s)	チャンバー内で凍結 (−31.5℃), 自然解凍 (20℃, 2h)	- 脱水処理により凍結時間が短縮される. - 浸透圧脱水では空気乾燥と比べ, 脱水過程でのアスコルビン酸の損失量がやや大きくなり, 解凍時のドリップロスも増加する.	Ramallo & Mascheroni (2010) ¹⁴⁶⁾
ランブータン	浸透圧脱水 (50 % w/w スクロース, 50 % w/w トレハロースまたは 50 % w/w マルチトール溶液, 30℃)	−40℃で凍結, −18℃で凍結貯蔵 (3, 60 または 120 日間), 低温解凍 (8℃, 5h)	- スクロースによる浸透圧脱水試料において最も凍結貯蔵後 (3 および 60 日間) の軟化が抑制され, 官能試験による評価も高い. - 生鮮試料と比較し, 各浸透圧脱水試料のガラス転移温度は高くなる.	Lowithun & Charoenrein (2009) ¹⁴⁷⁾
スイカ	浸透圧脱水 (50 % w/w グルコース, 50 % w/w オリゴフルクトースまたは 50 % w/w マルトデキストリン溶液に 1 % w/w CaCl₂ を添加, 35℃, 45~60 min)	−40℃で凍結, −20~−5℃で凍結貯蔵 (180 日間まで)	- 脱水凍結試料は通常凍結試料と比べ, テクスチャーおよび味について官能試験の評価が高い. - 脱水凍結により試料の色彩変化を最大で 70 %, リコピンの損失を 38 % 抑制できる.	Dermesonlouoglou et al. (2007) ¹⁴⁸⁾
キュウリ	80℃ (40s) でブランチング後, 浸透圧脱水 (56.5 % w/w オリゴフルクトースまたは 56.5 % w/w マルトデキストリン溶液に 3.5 % w/w NaCl, 1.5 % w/w CaCl ₂ を添加, 15℃ (360 min), 35℃ (300 min) または 55℃ (180 min))	−40℃で凍結, −15~−5℃で凍結貯蔵 (3ヶ月まで)	- 脱水処理試料における凍結貯蔵中の色彩の変化速度は, 無処理試料と比べ, 36.7 % 減少する. - 脱水処理により, 凍結・解凍後の軟化が抑制され, 貯蔵中においても硬さは維持される.	Dermesonlouoglou et al. (2008) ¹⁴⁹⁾
トマト	80℃ (80s) でブランチング後, 浸透圧脱水 (56.5 % w/w グルコース, 56.5 % w/w マルトデキストリン, 56.5 % w/w オリゴフルクトースまたは 56.5 % w/w オリゴフルクトース/トレハロース (2:1) 溶液に 3.5 % w/w NaCl, 1.5 % w/w CaCl ₂ を添加, 15℃ (360 min), 35℃, 1h)	−40℃で凍結, −20 または −12℃で凍結貯蔵 (12ヶ月まで)	- 脱水試料では無処理試料と比較し, 凍結貯蔵中におけるアスコルビン酸含有量の減少が抑制される. - マルトデキストリンおよびオリゴフルクトース/トレハロースで脱水凍結した試料で官能試験による評価が最も高くなる.	Dermesonlouoglou et al. (2007) ¹⁵⁰⁾
トマト	80℃ (80s) でブランチング後, 浸透圧脱水 (56.5 % w/w マルトデキストリン溶液に 3.5 % w/w NaCl, 1.5 % w/w CaCl ₂ を添加, 15℃ (360 min), 35℃, 1h)	−40℃で凍結, −20~−5℃で凍結貯蔵 (12ヶ月まで)	脱水試料では無処理試料と比較し, 凍結貯蔵中における色彩, リコピンおよびアスコルビン酸含有量が有意に保持される.	Dermesonlouoglou et al. (2007) ¹⁵¹⁾

表 3 (続き)

対象	脱水条件	凍結・貯蔵・解凍条件	結果	引用文献
ナス	減圧乾燥 (30℃, 2.5 kPa, 60 または 80 % (wet basis) まで脱水)	緩慢凍結 (−40℃) またはブライン凍結 (−40℃), 低温 (5℃) または自然解凍 (25℃)	・脱水処理により凍結時間が短縮され, 凍結・解凍処理によるテクスチャーおよび色彩の変化が抑制される. ・ブライン凍結・低温解凍処理において, 最もテクスチャーへの影響が少ない. ・いずれの条件においても, 凍結・解凍後の細胞膜の損傷が認められる.	Wu et al. (2009) ¹⁵²⁾
ニンジン	空気乾燥 (40, 60 または 80℃, 0.81 m/s, 2.0, 4.0 または 6.0 (dry basis) まで脱水)	−20℃で凍結, 浸水解凍 (5℃)	・40℃空気乾燥では, 2.0 (dry basis) まで脱水しても, 脱水過程での細胞膜損傷は生じず, 復水後のテクスチャーは生鮮試料とほぼ同様である. ・いずれの脱水凍結試料でも解凍後の細胞膜は損傷しており, 弾性的な性質が大きく低下する.	Ando et al. (2016) ¹⁵³⁾
ニンジン タマネギ	浸透圧脱水 (50 % w/w スクロース溶液, 10℃, 5h)	−18℃で凍結, 自然解凍 (25℃)	・脱水凍結では, 凍結・解凍による試料の破断強度の低下が抑制されるが, 初期弾性値は大きく低下する. ・いずれの処理においても細胞膜の損傷に伴う水透過性の上昇が認められる.	Ando et al. (2008) ¹⁵⁴⁾ , 2012 ¹⁵⁵⁾
ダイコン	・浸透圧脱水 (50 % w/w スクロース溶液) ・空気乾燥 (60℃) ・減圧乾燥 (20, 30 または 60℃, 1.5~1.8 kPa, 85 % (wet basis) まで脱水)	緩慢凍結 (−40℃) またはブライン凍結 (−40℃), 氷水 (0℃) または自然解凍 (30℃)	・20℃減圧乾燥による脱水後において, 最も細胞膜の損傷が少ない. ・脱水処理により凍結時間の短縮, ドリップ量の低減および凍結・解凍後の軟化抑制が見られる.	Shizuka et al. (2008) ¹⁵⁶⁾
ダイコン	・減圧乾燥 (20℃, 1.5~1.8 kPa, 85 % (wet basis) まで脱水) ・マイクロ波乾燥 (62.9 W/g-dry, 40s 照射-900s 休止のサイクル) ・マイクロ波減圧乾燥 (62.9 W/g-dry, 40s 照射-180s 休止のサイクル)	ブライン凍結 (−40℃), 浸水解凍 (5℃) または 40℃ または 低温解凍 (4℃)	・マイクロ波減圧乾燥では, 短時間の脱水処理が可能であり, 生鮮試料質量の 80 % まで脱水しても細胞膜損傷を生じない. ・解凍後のアスコルビン酸残存量はマイクロ波減圧乾燥による脱水試料で最も高く, 細胞構造の破壊も見られない. ・40℃解凍において, 迅速な解凍と良好な復水性を示す.	Uemura & Tagawa (2012) ¹⁵⁷⁾
ジャガイモ	パルス高電界処理後, 浸透圧脱水 (4 % NaCl 溶液, 25℃)	エアブラスト凍結 (−80℃, 2m/s)	・浸透圧脱水前にパルス高電界処理を施すことで, 凍結速度が高まる. ・凍結乾燥過程における乾燥速度の上昇と乾燥品の視覚的な品質の向上が認められる.	Ammar et al. (2010) ¹⁵⁸⁾

表3 (続き)

対象	脱水条件	凍結・貯蔵・解凍条件	結果	引用文献
ニンジン ブロッコリー ジャガイモ	浸透圧脱水 (50% w/w スクロース溶液, 10℃, 5h)	-10 または -18℃ で凍結, 自然解凍 (25℃)	・ニンジンおよびブロッコリーにおいて脱水処理による凍結後の軟化抑制効果が認められるが, ジャガイモでは効果が見られない。 ・細胞膜の損傷と力学物性に関係性が見られる。 ・脱水凍結試料は通常凍結試料と比較して細胞構造の破壊が少ない。	Ohnishi & Miyawaki (2005) ¹⁵⁹⁾
グリーンピース	90℃ (2 min) でブランチング後, 浸透圧脱水 (56.5% w/w オリゴフルクトース, 56.5% w/w マルチトールまたは 56.5% w/w オリゴフルクトース/トレハロース (2:1) 溶液に 4% w/w NaCl, 1% w/w CaCl ₂ を添加, 5℃ (12h) または 35℃ (4h))	-40℃ で凍結 (2h), -24~-3℃ で貯蔵	・オリゴフルクトース/トレハロースで処理した試料において凍結貯蔵中の色彩変化速度が小さくなる。 ・脱水凍結試料では, 無処理と比べ凍結貯蔵中のアスコルビン酸減少が抑制される。 ・ガラス転移温度以下の凍結貯蔵では, アスコルビン酸の変化速度が大幅に低下する。	Giannakourou & Taaoukis (2003) ¹⁶⁰⁾
サヤインゲン	浸透圧脱水 (10% w/w NaCl 溶液, 20℃, 30 min)	エアブラスト凍結 (-34℃), -17℃ で貯蔵 (10日間), 温水解凍 (100℃, 15 min)	凍結・解凍後の官能試験の評価は無処理と比べ脱水凍結試料が高く, 脱水前にブランチングを施すことで受容性はさらに向上する。	Biswal et al. (1991) ¹²²⁾
イチゴ マグロ	マイクロ波減圧乾燥 (5 kPa, 27℃ 以下, 水分量の3または5%まで脱水 (マグロ) 10 または 20% まで脱水 (イチゴ))	-30℃ または -80℃ で凍結 (イチゴ) -50℃ または -150℃ で凍結 (マグロ)	・脱水処理は凍結時間の短縮および試料中の氷結晶の成長抑制に有効である。 ・脱水凍結試料は無処理凍結試料と比べ, 凍結・解凍による組織構造の破壊が少ない。	Tsuruta & Hamidi (2008) ¹⁶¹⁾
マグロ カキ サバ	マイクロ波減圧乾燥 (4 kPa, 22~25℃, 水分量の9, 15 または 30% まで脱水 (マグロ) 5, 10 または 15% の質量変化まで脱水 (カキ), 3 または 5% の質量変化まで脱水 (サバ))	-20℃ または -80℃ で凍結	・脱水処理により, 凍結温度の低下と凍結時間の短縮が見られる。 ・脱水処理により, 氷結晶の成長抑制, 組織構造破壊の抑制およびドリップロスの低減が認められる。	Hamidi & Tsuruta (2008) ¹⁶²⁾
サバ	マイクロ波減圧乾燥 (100 W, 5 kPa, 27℃ 以下, 2.19 または 2.12 (dry basis) まで脱水)	-20℃ (0.26℃/min) または -80℃ (0.88℃/min) で凍結	・脱水処理により, 細胞外で生成される氷結晶の成長が抑制されるとともに, ドリップロスが低減される。	Hamidi & Tsuruta (2009) ¹⁶³⁾
スケトウダラ卵 巣 (たらこ)	浸透圧脱水 (3, 10, 17% w/w または飽和 NaCl 溶液, 10℃, 24h)	-40℃ で凍結 (24h), -25℃ で貯蔵 (90日間まで), 流水解凍 (17℃, 20 min)	・17% または飽和 NaCl 溶液で脱水した場合に, ドリップロス, 色彩変化が抑制され, 凍結による損傷を軽減できる。また, この効果は凍結速度に依存しない。	Uchiumi & Suzuki (2015) ¹⁶⁴⁾

た、水蒸気は温度が最も低い部分で凝縮するため、解凍ムラが少ないという利点もある。さらに、加圧送風解凍は、空気圧縮機で0.3MPa程度まで加圧する手法¹⁶⁷⁾であり、空気の比重量および水蒸気分圧が高い分、熱伝達が向上する¹⁶⁸⁾とされている。

液体(水)を媒体とした解凍では、気体と比べ熱伝達率が高いため、解凍時間の短縮できるとともに、酸化・乾燥の抑制や均一な解凍といった利点が見込める。解凍時における水温は、多くの場合氷水温度から30℃程度の間であり、食品の特性に応じて適宜設定される。業務用の解凍装置として、流水解凍(一定方向水流式および回転水流式)、流水・発泡解凍、および散水型解凍等が利用されているが、これらの水を媒体とした解凍装置では廃水処理設備等が必要となる。

アルミやステンレス等の固体を媒体とした解凍法として、接触式解凍¹⁶⁹⁾がある。これは、温水を流した冷却板に凍結食品を挟み込んで解凍を行うものであり、板状に成形された冷凍すり身等の解凍に適している。

(2) 電気的性質を利用した解凍

i) 誘電加熱

誘電加熱は極性分子(食品の場合、主に水分子)の振動に起因する自己発熱を利用した加熱方法であり、マイクロ波(915, 2450MHz)あるいは高周波(13.56, 27.12MHz等)が利用される。誘電加熱では、迅速な加熱、省スペース、水を使用しないため廃水設備が不要といった利点があるものの、水部分と氷部分の発熱量の差が大きく、ランナウェイ加熱(Run-away heating)と呼ばれる局所的な発熱により、加熱ムラを生じやすい¹⁷⁰⁾。そのため、食品工場等の原料解凍において、誘電加熱による解凍を行う場合には、食品を完全に融解する完全解凍ではなく、テンパリング(融点より少し低い温度帯で部分的に氷の残る半解凍状態にする操作)に用いる場合が多い。

特にマイクロ波においては、解凍時に食品表層部の融解した部分が著しく発熱し品質低下を招くため、いかに局所加熱を抑制するかが重要となる。現在では、マイクロ波の間欠照射、各種センサを用いた温度制御、冷風との併用等により、加熱ムラの軽減が行われている。また、減圧条件下でマイクロ波を照射し、過熱部を水分の気化熱で冷却しながら解凍し、過度の昇温を抑制する装置も実用化されている¹⁷¹⁾。一方、高周波解凍では、エネルギーの浸透深度が大きく、氷と水の発熱量の差がマイクロ波よりも小さいため、局所加熱は比較的生じにくいとされる¹⁷⁰⁾。誘電加熱を利用した業務用の解凍装置として、バッチ式および連続式の装置が既に実用化されている。

ii) ジュール加熱

凍結した食品に電極を接触させ、電圧を印加した際に食品の電気抵抗によって生じるジュール熱を利用した方法である。食品中の融解部分の電気伝導率は凍結部分よりも大

きく、発熱量が大きい。従って、解凍の進行に伴い、融解部分の温度上昇速度が急速に高まるため、食品中の加熱ムラを生じやすい。加えて、電極と食品の接触条件の制約、ドリップによる漏電の危険性などから、ジュール加熱を利用した解凍装置は現在ではほとんど使用されていない。

(3) 解凍技術に関する研究報告

i) 高圧力の利用

高圧力を利用した凍結技術と同様に、高圧力条件下で凍結点が降下する現象を食品の解凍に利用したものである¹⁷²⁾。高圧力を利用した解凍技術には、高圧力補助解凍(High pressure-assisted thawing, HPAT)および高圧力誘起解凍(High pressure-induced thawing, HPIT)があり¹⁷³⁾、前者では、凍結試料を加圧した後に、温度を上昇させる際に融解が起きる。一方、後者は、凍結試料を加圧する際に融解を生じさせ、温度を上昇させた後に、圧力を開放する操作である。凍結試料がどちらの条件で解凍されるかは、凍結試料の初期温度と処理圧力によって決まる。多くの場合、HPATとHPITの厳密な区別はされておらず、しばしば混同されて用語が使用されているが、解凍過程における試料の温度履歴からどちらの条件で解凍されているか判断することができる。すなわち、HPATでは、加圧時における温度上昇と、高圧力を保持しながら加温する際に生じる凍結試料の融解に伴う長い温度一定期間が見られる¹⁷³⁾。一方HPITでは、加圧時において凍結試料の部分的な融解による温度低下が見られ、圧力保持期間において、残りの相変化に伴う短い温度一定期間、および相変化終了後の急激な温度上昇が起きる¹⁷³⁾。

高圧力を利用した解凍技術に関しては、魚類^{57)60)174)~176)}や貝類¹⁷⁵⁾等の水産物および食肉¹⁷⁷⁾¹⁷⁸⁾についての報告があり、0℃以下の低温条件下で迅速に解凍できる¹⁷⁴⁾¹⁷⁷⁾¹⁷⁸⁾ほか、ドリップロスの低減⁵⁷⁾¹⁷⁵⁾¹⁷⁸⁾や食肉の組織軟化の促進¹⁷⁸⁾という利点が得られるとされている。一方で、特に200MPa以上の高圧力において、タンパク質変性⁶⁰⁾¹⁷⁴⁾、色彩変化⁵⁷⁾⁶⁰⁾¹⁷⁷⁾¹⁷⁸⁾および筋原繊維の構造破壊等¹⁷⁸⁾の品質変化が生じるとされており、150MPa以下で処理することが望ましいとされる¹⁷⁹⁾。

ii) 高電圧電場の利用

設置した電極対に高電圧を印加し、電極間に生じる高電圧電場(High voltage electric field)によって凍結試料の解凍を促進する手法である。マグロ¹⁸⁰⁾、豚肉¹⁸¹⁾および鶏肉¹⁸²⁾の解凍へ適用されており、解凍速度の向上、微生物増殖の抑制、テクスチャー変化の抑制等に効果があるとされている。しかしながら、高電圧電場を利用した解凍技術についての報告は現在のところ少なく、今後、解凍速度の上昇や品質向上が起きる原理について、十分に検証する必要がある。

4. 食品の品質変化

(1) 青果物の化学的・構造的変化

植物組織は一般に水分を多く含むため、凍結時において氷結晶が粗大化しやすく、組織が損傷を受けやすいとされる。過去の研究報告では、解凍後に生じる細胞組織の構造破壊と著しい組織軟化等が多く示されている。凍結時における組織損傷を軽減するための前処理の検討も多くなされており、凍結前に予め脱水することで組織損傷を抑制する脱水凍結(2章参照)や、50~60℃程度の低温加熱により、青果物組織内のペクチンメチルエステラーゼを活性化させ、細胞壁を構成するペクチンの構造変化を促し、組織を強化することで、凍結後の損傷を抑制する手法も研究されている^{183)~186)}。しかしながら、植物組織においては、これらの方法により、細胞壁の損傷は抑制できるものの、細胞膜の損傷を抑制することは難しい。この理由として、Ishikawaら¹⁸⁷⁾は、植物細胞における細胞膜の水透過性は、動物細胞と比べて著しく小さいことを挙げている。すなわち、植物細胞では凍結時の脱水速度が低いために、細胞内凍結が起こりやすく、細胞膜損傷の原因になっていると考えられている¹⁸⁸⁾。このような凍結による細胞膜の障害から生じる膨圧の低下により、青果物組織の弾性的な性質が大きく変化することが報告されており^{153)~155)}。この点に関しては未だに有効な改善策は見つかっていない。

(2) 水産物の化学的・構造的変化

魚類等の水産物は食肉と比較し水分量が多く、凍結・解凍後の品質変化が大きい。また、食肉と異なり、生食用として流通する場合も多く、冷凍状態の良し悪しが見た目や味、食感等により直接的に影響する。これらの理由から、水産物の冷凍においては、より繊細な操作が必要とされる。

凍結・貯蔵・解凍過程における魚肉組織中の筋原繊維タンパク質の状態は、その品質に大きく影響を与える要因となる。凍結前の魚肉組織では、組織中の水分子は筋肉組織に保持されているが、凍結されると筋原繊維タンパク質から分離し氷結晶を生成する。解凍時には水分子が再び筋原繊維タンパク質に吸収され、元の組織に近い状態に復元する¹⁸⁹⁾。しかしながら、魚肉の凍結貯蔵中では、pHの低下あるいは凍結濃縮によって生じる高濃度の電解質を含む未凍結相との接触など、複数の要因によって筋原繊維タンパク質の変性を生じる場合がある¹⁹⁰⁾。凍結貯蔵中におけるタンパク質変性には、貯蔵温度が大きく関与し、温度が高いほど変性速度が上昇する¹⁹¹⁾¹⁹²⁾。筋原繊維タンパク質が変性を起こすと、保水性が低下するため、解凍時において筋肉組織は完全に復元せず、再吸収されなかった水分はドリップとして流出し、品質は著しく低下する。また、凍結貯蔵中の温度変動により、魚肉組織中のタンパク質の変性が促進されるとの報告もある¹⁹³⁾。

これまでに、急速凍結により魚肉組織中の氷結晶が微細

化されることは多く報告されてきた。しかし、凍結速度の異なる条件で凍結した魚肉において、氷結晶の大きさの違いは見られたものの、解凍後の復元状態には相違が見られず、凍結速度による品質への影響は少ないとする報告もあり¹⁹⁴⁾。氷結晶の大きさ自体が解凍後の品質に及ぼす影響は小さいと考えられている。

また、特にマグロ類等の魚肉の解凍過程では、解凍硬直現象も問題の一つとなる。遠洋マグロ漁業では、高品質維持のために捕獲後直ちに脱血処理等を行い、速やかに凍結・保管される。高鮮度の冷凍魚肉では、エネルギー関連物質であるアデノシン三リン酸(Adenosine triphosphate: ATP)が多量に残存する。ATPは筋原繊維タンパク質の変性を抑制する効果を持つとする報告もあり¹⁹⁵⁾。より高鮮度の状態で凍結され魚肉ほど、冷凍耐性が高く品質が良いとされている。しかしながら、ATPを多量に含む冷凍魚肉を急速に解凍すると、解凍時に硬直現象(解凍硬直)が起きる。解凍硬直が起きると多量のドリップロスや肉質の硬化を生じ、品質低下につながる場合がある。解凍硬直を抑止するためには、解凍途中(-10~-2℃)で一定期間保存し、ATP含量を減少させた後に完全解凍する等の方法がある¹⁹⁶⁾¹⁹⁷⁾。ただし、この温度域は後述のメト化に伴う変色を生じやすい温度帯でもあるため、処理時間、温度条件に注意を要する。

マグロやカツオ等の赤身魚や畜肉の筋肉中に含まれるミオグロビンやサケ類に含まれるアスタキサンチンは筋肉組織の色調を担っており、これらの成分が酸化されることで変色を生じる。マグロやカツオ等の赤身魚に含まれる色素タンパクであるミオグロビンは、酸化されることでメトミオグロビンに変化し、魚肉の色彩を暗褐色に変化させる¹⁹⁸⁾。この反応はメト化と呼ばれ、魚肉の貯蔵中に生じる品質低下の一つとされている。メト化は凍結貯蔵中においても進行するため、マグロ類の場合、-40~-70℃の超低温度域で貯蔵し、その進行を抑制している。また、解凍中において、-10~0℃の温度域を通過する際に、メト化が進行し変色を生じる¹⁸⁹⁾¹⁹⁹⁾。これは、解凍中の魚肉組織内において起きる局所的な塩濃度の上昇が関与していると考えられている²⁰⁰⁾。

近年では、マグロ類を高濃度の酸素ガス存在下で貯蔵することで、還元型ミオグロビンから鮮赤色を示すオキシミオグロビンへの変化を促進し、同時にメトミオグロビンへの自動酸化を抑止することで、解凍後の品質を高く保つ技術が開発されている。また、マグロ魚肉の解凍時における温度変動とメト化の反応速度から魚肉内部におけるメト化進行度の予測を試みた報告例がある²⁰¹⁾²⁰²⁾。

一方、サケ類の筋肉中やマダイ等の赤色魚類の魚皮には、アスタキサンチン等のカロテノイド色素が含まれ、赤あるいは赤橙色の色調を示す。カロテノイドは比較的酸化しやすい構造を持つため、凍結貯蔵中においても酸化反応が進

行し、退色の原因となる¹⁸⁹⁾¹⁹⁹⁾。退色の抑制には-30℃以下の低温保管、クエン酸やアスコルビン酸ナトリウム等の酸化防止剤の添加あるいはグレージング等の処理が有効であるとされている¹⁸⁹⁾¹⁹⁹⁾。

(3) 食肉の化学的・構造的変化

食肉の凍結・貯蔵・解凍操作においては、ドリップロス、冷凍焼け、変色、脂質酸化あるいはタンパク質の変性・分解等が品質低下として起こりうる。

このうち、ドリップロスに関しては、最大氷結晶生成帯の通過時間が長くなるほど、増加することが示されている²⁰³⁾²⁰⁴⁾。この原因として、凍結時に生成される氷結晶の大きさと分布が関与しているとされている。凍結時における組織中の氷結晶生成には、細胞内外における溶質濃度差が関与する。組織中の溶質濃度は、細胞内において高く、細胞外において低い。そのため、凍結速度が低い場合、細胞外の溶液が先に凍り始める。細胞外において生成された氷結晶は、隣接する細胞内の水分を吸収し、さらに成長する。この現象により、細胞内は脱水・収縮されると共に、氷結晶が大きく成長する。一方、冷却速度が高い場合、細胞内外における冷却速度の差が小さいため、氷結晶の生成は細胞内部と外部でほぼ同時に起きる。また、急速に凍結された場合は、氷結晶の成長も抑制されるため、細胞内外に微細な氷結晶が分布することになる。そのため、ドリップロスを低減するためには急速凍結が効果的であるとされている²⁰⁴⁾。従来は、細胞外への水分移動に伴う細胞内イオン強度の上昇によって生じるタンパク質の変性が、保水性低下の原因であると考えられていたが、現在では、ドリップ量に関わらず、凍結過程でタンパク質変性はほとんど起こらないことが明らかにされており²⁰³⁾²⁰⁴⁾、凍結・解凍操作におけるドリップ流出は、氷結晶の生成に伴う組織損傷による影響が大きいと考えられている。

また、解凍時においても、短時間で解凍することでドリップロスが低減することが報告されている²⁰⁵⁾²⁰⁶⁾。急速解凍では、細胞外領域において溶解した水分が細胞内に流入し、脱水された筋繊維へ再吸収されるためであるとされている²⁰⁵⁾。

食肉の凍結貯蔵過程では、水分の昇華現象を生じる場合がある。凍結した食肉の表面において、水分が昇華した部分では空気中の酸素と接触する面積が増加するため、脂肪の酸化に伴う変色を起こし、いわゆる“冷凍焼け”を生じる²⁰⁷⁾。これを防ぐためには適切な包装と温度管理を行う必要がある。

食肉に含まれる脂質の酸化やタンパク質の分解は、凍結することである程度抑制することができる^{208)~211)}が、一度凍結・解凍処理した食肉は、未処理ものと比べ、脂質酸化およびタンパク質分解の速度が上昇することが報告されている²¹²⁾²¹³⁾。

食肉の色調変化には、主に色素タンパクであるミオグロ

ビンが関与する。筋肉中のミオグロビンは還元型で存在しているが、酸素に触れることで、オキシミオグロビンとなり、鮮やかな赤色を呈す。その後、時間が経過すると酸化が進行し、褐色を示すメトミオグロビンに変化し、商品価値が低下する。凍結・解凍または貯蔵過程では、ミオグロビンの変性が生じる²¹⁴⁾ため、自動酸化を起こしやすくなり²¹⁵⁾²¹⁶⁾、解凍後の食肉は変色を生じやすい^{217)~219)}とされている。

また、食肉中では、メトミオグロビンをミオグロビンに還元する酵素系が存在し、その活性はメトミオグロビン還元活性 (Metmyoglobin reducing activity: MRA) と呼ばれる²²⁰⁾。凍結操作により MRA が低下し、メトミオグロビンが食肉表面で蓄積されやすくなることも、変色が速い速度で進む理由の一つと考えられている²²¹⁾。

5. 冷凍食品の品質評価法

(1) 温度履歴の評価

凍結や解凍時における食品試料の温度変化は、凍結点や過冷却の状態等を推定する上で極めて重要な情報となる。温度の測定方法には主に熱電対を用いた方法がとられ、センサ部分を試料に挿入するだけの単純な操作であるが、食材の形状、センサの直径や挿入位置等、多くの要素が測定温度に影響することから、正確な測定にはこれらの要素を十分に考慮しなければならない。また、測定値の再現性を確保するためには、伝熱方向や初期温度についても厳密に設定する必要がある。鈴木らの報告²²²⁾の中では、①食品試料の形状、採取部位、繊維方向を統一、②初期温度の統一、③センサの挿入部位の統一、④試料設置位置、冷却方向を統一、⑤極細の熱電対の使用 (センサからの伝熱の影響を抑止)、を行うことにより凍結時の正確な温度の測定を行っている。

(2) 物理的・化学的性質評価

i) 色彩

凍結・解凍後の食品では、化学反応等により色調の変化が生じる場合がある。例えば、青果物におけるカロテノイドやクロロフィルの分解、マグロ魚肉や食肉中に含まれるミオグロビンのメト化、サケ類や赤色魚類に含まれるアスタキサンチン等のカロテノイドの分解等が変色の要因として挙げられる。一般に、色彩は色差計の利用、あるいはデジタルカメラにより撮影した画像からの色彩情報の抽出により定量化される。色差計を利用する場合には、色彩は L*a*b* 表色系により測定される場合が多く、L*, a* および b* 値の各測定値、あるいは測定値から算出した色差、彩度、色相等により評価が行われる。また、色彩変化の要因となる、ヘム色素、カロテノイド、クロロフィル等の色素の定量評価も行われている。

ii) 力学物性

食品の凍結時には、食品内部において氷結晶が生成され、

内部構造を変化させる。生体組織の場合は、筋肉組織、細胞膜あるいは細胞壁等の組織構造が損傷を受け、力学物性も変化する。力学物性測定では、主にテクスチャー測定装置を使用した圧縮試験等が行われ、圧縮時の荷重変化や破断時の荷重から算出される、弾性率や破断応力等のパラメータから評価が行われている。また、食肉では、軟らかさ (Tenderness) が品質の評価項目の一つとなる。食肉の物性試験では、加熱調理後の試料について、Warner-Bratzler せん断力価計等を用いたせん断試験が行われる場合が多い。しかしながら、これらの試験によって、力学物性を定量化することはできるものの、得られる測定値と官能試験による評価に必ずしも高い相関が見られるわけではなく²²³⁾²²⁴⁾ 実際の人が感じる食感を正確に数値化することは困難である。

iii) 細胞膜の損傷

細胞膜の損傷評価には、電気インピーダンスの利用が古くから行われてきた。生体組織の細胞膜では、約 100 Hz~1 MHz の間の周波数帯域において細胞膜の構造に基づく誘電緩和が生じる。この電気インピーダンスの周波数特性は、複素平面上に円弧状の軌跡 (Cole-Cole プロット) を描く。細胞膜が損傷を受けると、この円弧が収縮することから、その円弧の大きさから細胞膜の損傷度を評価することができる¹⁵⁹⁾。また、電氣的等価回路を用いた解析も行われており、細胞の膜構造に基づく等価回路モデルを利用することで、モデルパラメータである細胞膜の電気容量、細胞内および細胞外液の抵抗値を独立した値として算出し、これらの値の変化から細胞膜の状態を推定することができる¹⁵³⁾²²⁵⁾。さらに、近年ではパルス磁場勾配 NMR 法を用いた細胞組織の水透過性の評価が行われており、求めた組織中の見かけの水拡散係数より、組織損傷の定量的な評価が行われている¹⁵⁴⁾¹⁵⁵⁾。

iv) ATP および関連物質

動植物の組織内に広く存在するアデノシン三リン酸 (Adenosine triphosphate: ATP) は、生体内におけるエネルギー伝達体としての役割を担い、特に魚肉の品質指標として用いられる場合がある。ATP は生体の死後、内在性酵素により ATP → アデノシン二リン酸 → アデニル酸 → イノシン酸 → イノシン → ヒポキサンチンの経路で分解が進行する。このうち、上記の ATP 関連物質の全体量に対するイノシンおよびヒポキサンチン量の割合は *K* 値と定義され、魚肉の鮮度指標として古くから用いられてきた²²⁶⁾。また、魚肉および食肉では、ATP のリン酸結合部を加水分解する ATPase の活性も評価指標とされる。さらに、ATP の分解による水素イオンの遊離、あるいは食肉中のグリコーゲンの解糖に伴う乳酸の生成によって、pH が低下する。pH の低下はタンパク質の変性等の品質低下につながるため、魚肉、食肉の評価指標として pH の測定が行われる場合もある。

(3) 組織学的評価 (氷結晶・組織観察法)

食品内部に生じる氷結晶は、細胞組織等の構造を変化させ、品質に影響を与える重要な因子である。そのため、これまでに様々な技術を応用した食品中の氷結晶および組織観察法が検討されてきた。通常の光学顕微鏡を用いた観察の際には、凍結前および凍結・解凍後の試料の固定切片を観察・比較することで組織の損傷の程度を観察する。また、凍結試料の観察には、冷却ステージを付属した低温顕微鏡や氷結晶部分を置換あるいは昇華させて観察する凍結置換法や凍結乾燥法等の間接観察法が利用される。凍結乾燥法では X 線 CT を用いることで 3 次元構造の観察も可能である²²⁷⁾²²⁸⁾ が、氷を昇華させる段階で試料変形が生じているとする報告もある²²⁹⁾。また、免疫組織染色法の応用である、Kawamoto らの粘着テープを用いた組織観察法²³⁰⁾ を、氷結晶観察に応用した河野らの方法²³¹⁾ は、前処理時間を大幅に短縮することが可能である。さらに、共焦点顕微鏡を用いた内部組織の立体観察も行われている²³²⁾²³³⁾。

観察分解能の向上には、透過型電子顕微鏡 (TEM) あるいは走査型電子顕微鏡 (SEM) が用いられ、TEM 観察には超薄切片化、SEM 観察には凍結乾燥等の前処理が必要となる。また、凍結試料の観察には低温装置を付属した SEM (Cryo-SEM) が利用される。

氷結晶の 3 次元構造を観察する手法として、極低温マイクロスライサ分光イメージングシステムが開発²³⁴⁾ されており、食品内部の氷結晶の立体的な空間分布の評価も可能となった。さらに、非破壊での観察法として、放射光を利用した手法²³⁵⁾ や MRI を用いた手法²³⁶⁾²³⁷⁾ が検討されている。

6. おわりに

冷凍食品の品質を維持するためには、前処理、凍結、貯蔵、解凍のすべての工程において適切な管理がなされている必要がある。これまでに、個々の工程における処理条件が品質に与える影響についての研究は多く行われてきたが、複数の工程にまたがる検討はあまりなされていない。各工程をいかに有機的に組み合わせ、最適化を図っていくかが課題となるであろう。特に、凍結後の保管時および流通過程における温度変動が品質に及ぼす影響については今後知見を集積していく必要がある。

また、最適化を図る上では、評価軸の設定も重要である。これまでの研究では氷結晶の形態が重要な評価項目とされ、氷結晶をいかに微細化するかに焦点が置かれてきた。しかし、氷結晶の生成は重要な要因の一つではあるものの、その挙動が品質に及ぼす影響について、未だ十分に明らかにされておらず、必ずしも品質の良し悪しに直結するとは限らない。冷凍食品の品質低下は、氷結晶の生成に関与しない各種の化学反応など、他の現象との複合的な要因によって生じるため、評価項目は食品の品目ごとに設定され

る必要がある。さらに、環境負荷に係る視点も重要であり、製品の製造、貯蔵および流通等にかかる総合的な環境負荷をLCA等の手法を用いて定量的に評価していく必要がある²³⁸⁾²³⁹⁾。これらの評価軸を基に各工程における処理条件を設定し、最適なシステムを構築する必要がある。その試みとして、人工ニューラルネットワーク等の最適化手法の利用も検討されている²⁴⁰⁾²⁴¹⁾。

これまで、凍結・解凍技術および食品中における物理・化学的变化と品質評価技術に関する研究によって得られた知見は、冷凍技術開発の発展および冷凍食品の高品質化に大きく貢献してきた。近年では、生活スタイルの変化や健康意識の高まりによって消費者が求める価値は常に変化しており、同時に、環境・エネルギー問題についても重要視されるようになった。これに合わせて冷凍食品およびその生産システムに求められる要素も変化している。今後の冷凍食品に係る技術開発の更なる発展に期待したい。

文 献

- Soto, V. and Borquez, R. (2001). Impingement jet freezing of biomaterials. *Food Control*, **12**, 515-522.
- Sarkar, A., Nitin, N., Karwe, M.V., and Singh, R.P. (2004). Fluid flow and heat transfer in air jet impingement in food processing. *J. Food Sci.*, **69**, CRH113-CRH122.
- Sarkar, A. and Singh, R.P. (2004). Modeling flow and heat transfer during freezing of foods in forced airstreams. *J. Food Sci.*, **69**, E488-E496.
- Lucas, T. and Raoult-Wack, A.L. (1998). Immersion chilling and freezing in aqueous refrigerating media : review and future trends. *Int. J. Refrig.*, **21**, 419-429.
- Fikiin, A.G. (1994). Quick freezing of vegetables by hydrofluidisation. Proceedings of IIR conference "Refrigeration Science and Technology", Istanbul, pp. 85-91.
- Fikiin, K.A. and Fikiin, A.G. (1998). Individual quick freezing of foods by hydrofluidisation and pumpable ice slurries. Proceedings of IIR conference "Refrigeration Science and Technology", Sofia, pp. 319-326.
- Cheng, X., Zhang, M., Xu, B., Adhikari, B., and Sun, J. (2015). The principles of ultrasound and its application in freezing related processes of food materials : A review. *Ultrason. Sonochem.*, **27**, 576-585.
- Hickling, R. (1965). Nucleation of freezing by cavity collapse and its relation to cavitation damage. *Nature*, **206**, 915-917.
- Hunt, J.D. and Jackson, K.A. (1966). Nucleation of the solid phase by cavitation in an undercooled liquid which expands on freezing. *Nature*, **211**, 1080-1081.
- Plooster, M.N. (1968). Nucleation of freezing in supercooled water by cavitation. *Nature*, **217**, 1246-1247.
- Zhang, X., Inada, T., and Tezuka, A. (2003). Ultrasonic-induced nucleation of ice in water containing air bubbles. *Ultrason. Sonochem.*, **10**, 71-76.
- Inada, T., Zhang, X., Yabe, A., and Kozawa, Y. (2001). Active control of phase change from supercooled water to ice by ultrasonic vibration 1. Control of freezing temperature. *Int. J. Heat Mass Transfer*, **44**, 4523-4531.
- Zhang, X., Inada, T., Yabe, A., Lu, S., and Kozawa, Y. (2001). Active control of phase change from supercooled water to ice by ultrasonic vibration 2. Generation of ice slurries and effect of bubble nuclei. *Int. J. Heat Mass Transfer*, **44**, 4533-4539.
- Chow, R., Blindt, R., Chivers, R., and Povey, M. (2005). A study on the primary and secondary nucleation of ice by power ultrasound. *Ultrason.*, **43**, 227-230.
- Chow, R., Blindt, R., Chivers, R., and Povey, M. (2003). The sonocrystallisation of ice in sucrose solutions : primary and secondary nucleation. *Ultrason.*, **41**, 595-604.
- Chow, R., Blindt, R., Kamp, A., Grocutt, P., and Chivers, R. (2004). The microscopic visualization of the sonocrystallisation of ice using a novel ultrasonic cold stage. *Ultrason. Sonochem.*, **11**, 245-50.
- Saclier, M., Peczkalski, R., and Andrieu, J. (2010). Effect of ultrasonically induced nucleation on ice crystals' size and shape during freezing in vials. *Chem. Eng. Sci.*, **65**, 3064-3071.
- Zheng, L., and Sun, D.W., (2006). Innovative applications of power ultrasound during food freezing processes - a review. *Trends Food Sci. Technol.*, **17**, 16-23.
- Mason, T.J. and Peters, D. (2002). An introduction to the uses of power ultrasound in chemistry, In "Practical Sonochemistry: Power Ultrasound Uses and Applications 2nd Edition." Woodhead Publishing, Cambridge, pp. 1-49.
- Kiani, H., Sun, D.W., and Zhang, Z. (2012). The effect of ultrasound irradiation on the convective heat transfer rate during immersion cooling of a stationary sphere. *Ultrason. Sonochem.*, **19**, 1238-1245.
- Mason, T.J., Paniwnyk, L., and Lorimer, J.P. (1996). The uses of ultrasound in food technology. *Ultrason. Sonochem.*, **3**, S253-S260.
- Acton, E. and Morris, G.J. (1992). Method and apparatus for the control of solidification in liquids, International Patent No. WO 1992020420 A1, Nov. 26.
- Petzold, G. and Aguilera, J.M. (2009). Ice Morphology : fundamentals and technological applications in foods. *Food Biophysics*, **4**, 378-396.
- Kiani, H., Zhange, Z., and Sun, D.W. (2013). Effect of ultrasound irradiation on ice crystal size distribution in frozen agar gel samples. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, **18**, 126-131.
- Li, B. and Sun, D.W. (2002). Effect of power ultrasound on freezing rate during immersion freezing of potatoes. *J. Food Eng.*, **55**, 277-282.
- Sun, D.W. and Li, B. (2003). Microstructural change of potato tissues frozen by ultrasound-assisted immersion freezing. *J. Food Eng.*, **57**, 337-345.
- Kiani, H., Zhang, Z., and Sun, D.W. (2015). Experimental analysis and modeling of ultrasound assisted freezing of potato spheres. *Ultrason. Sonochem.*, **26**, 321-331.
- Comandini, P., Blanda, G., Soto-Caballero, M.C., Sala, V., Tylewicz, U., Mujica-Paz, H., Valdez Frago, A., and Gallina Toschi, T. (2013). Effects of power ultrasound on immersion freezing parameters of potatoes. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, **18**, 120-125.
- Delgado, A.E., Zheng, L., and Sun D.W. (2009). Influence of ultrasound on freezing rate of immersion-frozen apples. *Food Bioprocess Technol.*, **2**, 263-270.
- Hu, S.Q., Liu, G., Li, L., Li, Z.X., and Hou, Y. (2013). An improvement in the immersion freezing process for frozen dough via ultrasound irradiation. *J. Food Eng.*, **114**, 22-28.
- Xu, B.G., Zhang, M., Bhandari, B., Cheng, X., F., and Sun, J. (2015). Effect of ultrasound immersion freezing on the quality attributes and water distributions of wrapped red

- radish. *Food Bioprocess Technol.*, **27**, 1366-1376.
- 32) Xu, B.G., Zhang, M., Bhandari, B., Cheng, X., F., and Islam, Md. N. (2015). Effect of ultrasound-assisted freezing on the physico-chemical properties and volatile compounds of red radish. *Ultrason. Sonochem.*, **27**, 316-324.
 - 33) Cheng, X.F., Zhang, M., Adhikari, B., Islam, Md. N., and Xu, B.G. (2015). Effect of ultrasound irradiation on some freezing parameters of ultrasound-assisted immersion freezing of strawberries. *Int. J. Refrig.*, **44**, 49-55.
 - 34) Xin, Y., Zhang, M., and Adhikari, B. (2014). Ultrasound assisted immersion freezing of broccoli (*Brassica oleracea* L. var. *botrytis* L.). *Ultrason. Sonochem.*, **21**, 1728-1735.
 - 35) Xin, Y., Zhang, M., and Adhikari, B. (2014). The effect of ultrasound-assisted freezing on the freezing time and quality of broccoli (*Brassica oleracea* L. var. *botrytis* L.) during immersion freezing. *Int. J. Refrig.*, **41**, 82-91.
 - 36) Xin, Y., Zhang, M., and Adhikari, B. (2014). Freezing characteristics and storage stability of broccoli (*Brassica oleracea* L. var. *botrytis* L.) under osmodehydrofreezing and ultrasound-assisted osmodehydrofreezing treatments. *Food Bioprocess Technol.*, **7**, 1736-1744.
 - 37) Islam, Md. N., Zhang, M., Adhikari, B., Xinfeng, C., and Xu, B. G. (2014). The effect of ultrasound-assisted immersion freezing on selected physicochemical properties of mushrooms. *Int. J. Refrig.*, **42**, 121-133.
 - 38) Tu, J., Zhang, M., Xu, B., and Liu, H. (2015). Effects of different freezing methods on the quality and microstructure of lotus (*Nelumbo nucifera*) root. *Int. J. Refrig.*, **52**, 59-65.
 - 39) James, C., Purnell, G., and James, S.J. (2015). A review of novel and innovative food freezing technologies. *Food Bioprocess Technol.*, **8**, 1616-1634.
 - 40) Le Bail, A., Chevalier, D., Mussa, D.M., and Ghoul, M. (2002). High pressure freezing and thawing of foods : a review. *Int. J. Refrig.*, **25**, 504-513.
 - 41) Fernández, P.P., Otero, L., Guignon, B., and Sanz, P.D. (2006). High-pressure shift freezing versus high-pressure assisted freezing : effects on the microstructure of a food model. *Food Hydrocolloids*, **20**, 510-522.
 - 42) Van Buggenhout, S., Messagie, I., Maes, V., Duvetter, T., Van Loey, A., and Hendrickx, M. (2006). Minimizing texture loss of frozen strawberries : effect of infusion with pectin-methylesterase and calcium combined with different freezing conditions and effect of subsequent storage/thawing conditions. *Eur. Food Res. Technol.*, **223**, 395-404.
 - 43) Van Buggenhout, S., Grauwet, T., Van Loey, A., and Hendrickx, M. (2008). Structure/processing relation of vacuum infused strawberry tissue frozen under different conditions. *Eur. Food Res. Technol.*, **226**, 437-448.
 - 44) Otero, L., Martino, M., Zaritzky, N., Solas, M., and Sanz, P.D. (2000). Preservation of microstructure in peach and mango during high-pressure-shift freezing. *J. Food Sci.*, **65**, 466-470.
 - 45) Castro, S.M., Van Loey, A., Saraiva, J.A., and Hendrickx, C.S. (2007). Effect of temperature, pressure and calcium soaking pre-treatments and pressure shift freezing on the texture and texture evolution of frozen green bell peppers (*Cap-sicum annuum*). *Eur. Food Res. Technol.*, **226**, 33-43.
 - 46) Fuchigami, M., Kato, N., and Teramoto, A. (1998). High-pressure-freezing effects on textural quality of Chinese cabbage. *J. Food Sci.*, **63**, 122-125.
 - 47) Préstamo, G., Palomares, L., and Sanz, P. (2004). Broccoli (*Brassica oleracea*) treated under pressure-shift freezing process. *Eur. Food Res. Technol.*, **219**, 598-604.
 - 48) Fernández, P.P., Préstamo, G., Otero, L., and Sanz, P.D. (2006). Assessment of cell damage in high-pressure-shift frozen broccoli : comparison with market samples. *Eur. Food Res. Technol.*, **224**, 101-107.
 - 49) Fuchigami, M., Kato, N., and Teramoto, A. (1997). High-pressure-freezing effects on textural quality of carrots. *J. Food Sci.*, **62**, 804-808.
 - 50) Fuchigami, M., Miyazaki, K., Kato, N., and Teramoto, A. (1997). Histological changes in high-pressure-frozen carrots. *J. Food Sci.*, **62**, 809-812.
 - 51) Van Buggenhout, S., Messagie, I., Van Loey, A., and Hendrickx, M. (2005). Influence of low-temperature blanching combined with high-pressure shift freezing on the texture of frozen carrots. *J. Food Sci.*, **70**, S304-S308.
 - 52) Van Buggenhout, S., Lille, M., Messagie, I., Van Loey, A., Autio, K., and Hendrickx, M. (2006). Impact of pretreatment and freezing conditions on the microstructure of frozen carrots : quantification and relation to texture loss. *Eur. Food Res. Technol.*, **222**, 543-553.
 - 53) Koch, H., Seyderhelm, I., Wille, P., Kalichevsky, M.T., and Knorr, D. (1996). Pressure-shift freezing and its influence on texture, colour, microstructure and rehydration behavior of potato cubes. *Food/Nahrung*, **40**, 125-131.
 - 54) Préstamo, G., Palomares, L., and Sanz, P. (2005). Frozen foods treated by pressure shift freezing : proteins and enzymes. *J. Food Sci.*, **70**, S22-S27.
 - 55) Benet, G.U., Chapleau, N., Lille, M., Le Bail, A., Autio, K., and Knorr, D. (2006). Quality related aspects of high pressure low temperature processed. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, **7**, 32-39.
 - 56) Zhu, S., Le Bail, A., and Ramaswamy, H.S. (2003). Ice crystal formation in pressure shift freezing of Atlantic salmon (*Salmo salar*) as compared to classical freezing methods. *J. Food Process. Preserv.*, **27**, 427-444.
 - 57) Alizadeh, E., Chapleau, N., de Lamballerie, M., and Le Bail, A. (2007). Effects of freezing and thawing processes on the quality of Atlantic salmon (*Salmo salar*) fillets. *J. Food Sci.*, **72**, E279-E284.
 - 58) Alizadeh, E., Chapleau, N., de Lamballerie, M., and Le Bail, A. (2007). Effect of different freezing processes on the microstructure of Atlantic salmon (*Salmo salar*) fillets. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, **8**, 493-499.
 - 59) Alizadeh, E., Chapleau, N., de Lamballerie, M., and Le Bail, A. (2008). Impact of freezing process on salt diffusivity of seafood : application to salmon (*Salmo salar*) using conventional and pressure shift freezing. *Food Bioprocess Technol.*, **2**, 257-262.
 - 60) Tironi, V., Le Bail, A., and de Lamballerie, M. (2007). Effects of pressure-shift freezing and pressure-assisted thawing on sea bass (*Dicentrarchus labrax*) quality. *J. Food Sci.*, **72**, C381-C387.
 - 61) Tironi, V., de Lamballerie-Anton, M., and Le Bail, A. (2009). DSC determination of glass transition temperature on sea bass (*Dicentrarchus labrax*) muscle : effect of high-pressure processing. *Food Bioprocess Technol.*, **2**, 374-382.
 - 62) Chevalier, D., Sequeira-Munoz, A., Le Bail, A., Simpson, B.K., and Ghoul, M. (2000). Effect of pressure shift freezing, air-blast freezing and storage on some biochemical and physical properties of turbot (*Scophthalmus maximus*). *Lebensm. Wiss. Technol.*, **33**, 570-577.
 - 63) Sequeira-Munoz, A., Chevalier, D., Simpson, B.K., Le Bail, A., and Ramaswamy, H.S. Effect of pressure-shift freezing versus air-blast freezing of carp (*Cyprinus carpio*) fillets : a storage study. *J. Food Biochem.*, **29**, 504-516.

- 64) Chevalier, D., Sentissi, M., Havet, M., and Le Bail, A. (2000). Comparison of air-blast and pressure shift freezing on Norway lobster quality. *J. Food Sci.*, **65**, 329-333.
- 65) Hong, G.P. and Choi, M.J. (2016). Comparison of the quality characteristics of abalone processed by high-pressure sub-zero temperature and pressure-shift freezing. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, **33**, 19-25.
- 66) Fernández-Martín, F., Otero, L., Solas, M.T., and Sanz, P.D. Protein denaturation and structural damage during high-pressure-shift freezing of porcine and bovine muscle. *J. Food Sci.*, **65**, 1002-1008.
- 67) Hansen, E., Trinderup, R. A., Hviid, M., Darré, M., and Skibsted, L. H. (2003). Thaw drip loss and protein characterization of drip from air-frozen, cryogen-frozen, and pressure-shift-frozen pork longissimus dorsi in relation to ice crystal size. *Eur. Food Res. Technol.*, **218**, 2-6.
- 68) Zhu, S., Le Bail, A., Ramaswamy, H.S., and Chapleau, N. (2004). Characterization of ice crystals in pork muscle formed by pressure-shift freezing as compared with classical freezing methods. *J. Food Sci.*, **69**, FEP190-FEP197.
- 69) Zhu, S., Le Bail, A., Chapleau, N., Ramaswamy, H.S., and de Lamballerie-Anton, M. (2005). Pressure shift freezing of pork muscle : effect on color, drip loss, texture, and protein stability. *Biotechnol. Prog.*, **20**, 939-945.
- 70) Choi, M., Min, S., and Hong, G. (2016). Effects of pressure-shift freezing conditions on the quality characteristics and histological changes of pork. *LWT - Food Sci. Technol.*, **67**, 194-199.
- 71) Su, G., Ramaswamy, H.S., Zhu, S., Yu, Y., Hu, F., and Xu, M. (2014). Thermal characterization and ice crystal analysis in pressure shift freezing of different muscle (shrimp and porcine liver) versus conventional freezing method. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, **26**, 40-50.
- 72) Fuchigami, M. and Teramoto, A. (2003). Changes in temperature and structure of agar gel as affected by sucrose during high-pressure freezing. *J. Food Sci.*, **68**, 528-533.
- 73) Zhu, S., Ramaswamy, H.S., and Le Bail, A. (2005). Ice-crystal formation in gelatin gel during pressure shift versus conventional freezing. *J. Food Eng.*, **66**, 69-76.
- 74) Jibu, Y., Teramoto, A., Kuwada, H., and Fuchigami, M. (2014). Effects of high pressure and addition of sucrose on the quality improvement of frozen-thawed carrageenan gels. Part 1. Comparison of kappa and iota carrageenan gels. *Journal of Cookery Science of Japan*, **47**, 143-154.
- 75) Jibu, Y., Teramoto, A., Kuwada, H., and Fuchigami, M. (2014). Effects of high pressure and addition of sucrose on the quality improvement of frozen-thawed carrageenan gels. Part 2. Effects of the addition of locust bean gum to carrageenan gels. *Journal of Cookery Science of Japan*, **47**, 155-164.
- 76) Teramoto, A., Jibu, Y., and Fuchigami, M. (2006). Structural and textural quality of pressure-shift-frozen egg custard gel as affected by glucose, trehalose or sucrose. *Journal of Cookery Science of Japan*, 194-202.
- 77) Kanda, Y., Aoki, M., and Kosugi, T. (1992). Freezing of tofu (soybean curd) by pressure-shift freezing and its structure. *Journal of Japan Society of Food Science and Technology (Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi)*, **39**, 608-614 (神田幸忠, 青木美千子, 小杉敏行. 圧力移動凍結法による豆腐の凍結とその組織, 日本食品工業学会誌).
- 78) Fuchigami, M. and Teramoto, A. (1997). Structural and textural changes in kinu-tofu due to high-pressure-freezing. *J. Food Sci.*, **62**, 828-837.
- 79) Picart, L., Dumay, E., Guiraud, J.P., and Cheftel, J.C. (2004). Microbial inactivation by pressure-shift freezing : effects on smoked salmon mince inoculated with *Pseudomonas fluorescens*, *Micrococcus luteus* and *Listeria innocua*. *Lebensm. Wiss. Technol.*, **37**, 227-238.
- 80) Picart, L., Dumay, E., Guiraud, J.P., and Cheftel, J.C. (2005). Combined high pressure-sub-zero temperature processing of smoked salmon mince : phase transition phenomena and inactivation of *Listeria innocua*. *J. Food Eng.*, **68**, 43-56.
- 81) Jibu, Y., Yasukawa, K., Kuwada, H., Yokohata, N., Teramoto, A., and Fuchigami, M. (2009). Structure and texture of pressure-shift-frozen boiled egg. *Journal of Cookery Science of Japan*, **42**, 86-92.
- 82) Edebo, L. and Heden, C. G. (1960). Disruption of frozen bacteria as a consequence of changes in the crystal structure of ice. *J. Biochem. Microbiol.*, **11**, 113-120.
- 83) Luscher, C., Balasa, A., Fröhling, A., Ananta, E., and Knorr, D. (2004). Effect of high-pressure-induced ice I-to-ice III phase transitions on inactivation of *Listeria innocua* in frozen suspension. *Appl. Environ. Microbiol.*, **70**, 4021-4029.
- 84) Van Buggenhout, S., Grauwet, T., Van Loey, A., and Hendrickx, M. (2007). Effect of high-pressure induced ice I/ice III-transition on the texture and microstructure of fresh and pretreated carrots and strawberries. *Food Res. Int.*, **40**, 1276-1285.
- 85) Hayashi, R. (1987). Possibility of high pressure technology for cooking, sterilization, processing and storage of foods. *Up-to-Date Food Processing (Shokuhin To Kaihatsu)*, **22**, 55-62 (林 力丸. 調理・加工・殺菌・保存への高圧利用の可能性, 食品と開発).
- 86) Yamamoto, K. (2009). Title in Japanese. *Journal of Cookery Science of Japan (Nihon Chouri Kagaku Kaishi)*, **42**, 417-423 (山本和貴. 高圧力を活用した食品加工 その1 総論, 日本調理科学会誌).
- 87) de Vries, A.L. and Wohlschlag, D.E. (1969). Freezing resistance in some Antarctic fishes. *Science*, **163**, 1073-1075.
- 88) Hew, C.L. and Yang, D.S. C. (1992). Protein interaction with ice. *Eur. J. Biochem.*, **203**, 33-42.
- 89) Tanaka, S., Kobashigawa, Y., Miura, K., Nishimiya, Y., Miura, A., and Tsuda, S. (2003). Antifreeze protein. *Seibutsu Butsuri*, **43**, 130-135 (田中正太郎, 小橋川敬博, 三浦和紀, 西宮佳志, 三浦 愛, 津田 栄. 不凍タンパク質, 生物物理).
- 90) Hagiwara, T. (2013). Relationship between recrystallization rate of ice crystals in frozen food and mobility of water molecules. *Journal of the Japanese Society for Food Science and Technology (Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi)*, **60**, 450-455 (萩原知明. 凍結食品中の氷の再結晶化と水分子の運動性との関連, 日本食品科学工学会誌).
- 91) Clarke, C.J., Buckley, S.L., and Lindner, N. (2002). Ice structuring proteins - A new name for antifreeze proteins. *CryoLetters*, **23**, 89-92.
- 92) Evans, R.P. and Fletcher, G.L. (2004). Isolation and purification of antifreeze proteins from skin tissues of snailfish, cunner and sea raven. *Biochim. Biophys. Acta*, **1700**, 209-217.
- 93) Wilkens, C., Poulsen, J.C. N., Ramløv, H., and Leggio, L.L. (2014). Purification, crystal structure determination and functional characterization of type III antifreeze proteins from the European eelpout *Zoarces viviparus*. *Cryobiology*, **69**, 163-168.
- 94) Fletcher, G.L., Hew, C.L., and Davies, P.L. (2001). Antifreeze proteins of teleost fishes. *Ann. Rev. Physiol.*, **63**, 359-390.

- 95) Graham, L.A., Liou, Y.C., Walker, V.K., and Davies, P.L. (1997). Hyperactive antifreeze protein from beetles. *Nature*, **388**, 727-728.
- 96) Hawes, T.C., Marshall, C.J., and Wharton, D.A. (2014). A 9 kDa antifreeze protein from the Antarctic springtail. *Gomphiocephalus hodgsoni*. *Cryobiology*, **69**, 181-183.
- 97) Hon, W.C., Griffith, M., Chong, P., and Yang, D.S. C. (1994). Extraction and isolation of antifreeze proteins from winter rye (*Secale cereale* L.) leaves. *Plant Physiol.*, **104**, 971-980.
- 98) Meyer, K., Keil, M., and Naldrett, M.J. (1999). A leucine-rich protein of carrot that exhibits antifreeze activity. *FEBS Lett.*, **447**, 171-178.
- 99) Wisniewski, M., Webb, R., Balsamo, R., Close, T.J., Yu, X.M., and Griffith, M. (1999). Purification, immunolocalization, cryoprotective, and antifreeze activity of PCA60 : A dehydrin from peach (*Prunus persica*). *Physiol. Plantarum*, **105**, 600-608.
- 100) Hassas-Roudsari, M. and Goff, H.D. (2012). Ice structuring proteins from plants : Mechanism of action and food application. *Food Res. Int.*, **46**, 425-436.
- 101) Gilbert, J.A., Hill, P.J., Dodd, C.E. R., and Laybourn-Parry, J. (2004). Demonstration of antifreeze protein activity in Antarctic lake bacteria. *Microbiology*, **150**, 171-180.
- 102) Park, K.S., Do, H., Lee, J.H., Park, S.I., Kim, E.J., Kim, S.J., Kang, S.H., and Kim H.J. (2012). Characterization of the ice-binding protein from Arctic yeast *Leucosporidium* sp. AY30. *Cryobiology*, **64**, 286-296.
- 103) Payne, S.R., Sandford, D., Harris, A., and Young, O.A. (1994). The effects of antifreeze proteins on chilled and frozen meat. *Meat Sci.*, **37**, 429-438.
- 104) Payne, S.R. and Young, O.A. (1995). Effects of pre-slaughter administration of antifreeze proteins on frozen meat quality. *Meat Sci.*, **41**, 147-155.
- 105) Yeh, C. Kao, B., and Peng, H. (2009). Production of a recombinant type I antifreeze protein analogue by *L. lactis* and its applications on frozen meat and frozen dough. *J. Agric. Food Chem.*, **57**, 6216-6223.
- 106) Zhang, C., Zhang, H., Wang, L., Gao, H., Guo, X.N., and Yao H. Y. (2007). Improvement of texture properties and flavor of frozen dough by carrot (*Daucus carota*) antifreeze protein supplementation. *J. Agric. Food Chem.*, **55**, 9620-9626.
- 107) Zhang, C., Zhang, H., Wang, L., and Guo, X. (2007). Effect of carrot (*Daucus carota*) antifreeze proteins on texture properties of frozen dough and volatile compounds of crumb. *LWT - Food Sci. Technol.*, **41**, 1029-1036.
- 108) Zhang, C., Zhang, H., and Wang, L. (2007). Effect of carrot (*Daucus carota*) antifreeze proteins on the fermentation capacity of frozen dough. *Food Res. Int.*, **40**, 763-769.
- 109) Zhang, Y., Zhang, H., Wang, L., Qian, H., and Qi, X. (2015). Extraction of oat (*Avena sativa* L.) antifreeze proteins and evaluation of their effects on frozen dough and steamed bread. *Food Bioprocess Technol.*, **8**, 2066-2075.
- 110) Velickova, E., Tylewicz, U., Rosa, M.D., Winkelhausen, E., Kuzmanova, S., and Galindo, F.G. (2013). Effect of vacuum infused cryoprotectants on the freezing tolerance of strawberry. *LWT - Food Sci. Technol.*, **52**, 146-150.
- 111) Cruz, R.M. S., Vieira, M.C., and Silva, C.L. M. (2009). The response of watercress (*Nasturium officinale*) to vacuum impregnation : Effect of an antifreeze protein type I.J. *Food Eng.*, **95**, 339-345.
- 112) Kong, C.H. Z., Hamid, N., Liu, T., and Sarojini, V. (2016). Effect of antifreeze peptide pretreatment on ice crystal size, drip loss, texture, and volatile compounds of frozen carrots. *J. Agric. Food Chem.*, **64**, 4327-4335.
- 113) Wu, D.W., Duman, J.G., and Xu, L. (1991). Enhancement of insect antifreeze protein activity by antibodies. *BBA-Protein structure and molecular enzymology*, **1076**, 416-420.
- 114) Kristiansen, E., Pedersen, S. A., and Zachariassen, K. E. (2008). Salt-induced enhancement of antifreeze protein activity : A salting-out effect. *Cryobiology*, **57**, 122-129.
- 115) Nada, H. (2011). Ice growth inhibition by antifreeze protein : Theoretical and computer simulation studies. *Refrigeration (Reitou)*, **86**, 545-550 (灘 浩樹. 不凍タンパク質による氷の成長抑制 : 理論と計算科学研究, 冷凍).
- 116) Nishimiya, Y. and Tsuda, S. (2011). Technological developments utilizing antifreeze protein. *Refrigeration (Reitou)*, **86**, 551-556 (西宮佳志, 津田 栄. 不凍タンパク質の技術開発, 冷凍).
- 117) Kondo, H. and Tsuda, S. (2011). Variation of antifreeze proteins and their antifreeze effect. *Refrigeration (Reitou)*, **86**, 557-561 (近藤英昌, 津田 栄. 不凍タンパク質の種類と凍結抑制効果, 冷凍).
- 118) Hagiwara, T. (2011). Inhibition of recrystallization of ice crystals by addition of antifreeze proteins. *Refrigeration (Reitou)*, **86**, 562-568 (萩原知明. 不凍タンパク質の再結晶化抑制の実験, 冷凍).
- 119) Inada, T. and Koyama, T. (2011). Inhibition of ice nucleation by antifreeze protein. *Refrigeration (Reitou)*, **86**, 569-575 (稲田孝明, 小山寿恵. 不凍タンパク質による氷の核生成抑制, 冷凍).
- 120) Inoue, T. and Koizumi, T. (2011). Application of AFP -for food. *Refrigeration (Reitou)*, **86**, 576-579 (井上敏文, 小泉雄史. 大量精製が可能になった不凍タンパク質の応用—食品—, 冷凍).
- 121) James, C., Purnell, G., and James, S. J. (2014). A critical review of dehydrofreezing of fruits and vegetables. *Food Bioprocess Technol.*, **7**, 1219-1234.
- 122) Biswal, R.N., Bozorgmehr, K., Tompkins, F.D., and Liu, X. (1991). Osmotic concentration of green beans prior to freezing. *J. Food Sci.*, **56**, 1008-1012.
- 123) Howard, L.B. and Campbell, H. (1946). Dehydrofreezing - a new way of preserving food. *Food Industries*, **18**, 674-676.
- 124) Howard, L.B., Ramage, W.D., and Rasmussen, C.L. (1949). Process for preserving foods, US Patent No. 2477605, Aug. 2.
- 125) McGrath, E.J. and Kerr, H.W. (1963). Dehydrofrozen apple slices: Their potential in selected markets. *USDA Marketing Research Report*, No. 578.
- 126) Sormani, A., Maffi, D., Bertolo, G., and Torreggiani, D. (1999). Textural and structural changes of dehydrofreeze-thawed strawberry slices : Effects of different dehydration pretreatments. *Food Sci. Technol. Int.*, **5**, 479-485.
- 127) Xie, J. and Zhao, Y. (2004). Use of vacuum impregnation to develop high quality and nutritionally fortified frozen strawberries. *J. Food Process. Preserv.*, **28**, 117-132.
- 128) Moraga, G., Martinez-Navarrete, N., and Chiralt, A. (2006). Compositional changes of strawberry due to dehydration, cold storage and freezing-thawing processes. *J. Food Process. Preserv.*, **30**, 458-474.
- 129) Blanda, G., Cerretani, L., Cardinali, A., Barbieri, S., Bendini, A., and Lercker, G. (2009). Osmotic dehydrofreezing of strawberries : Polyphenolic content, volatile profile and consumer acceptance. *LWT - Food Sci. Technol.*, **45**, 30-36.
- 130) Dermesonlouoglou, E.K., Giannakourou, M., and Taoukis, P. S. (2016). Kinetic study of the effect of the osmotic dehydration pre-treatment with alternative osmotic solutes to the shelf life of frozen strawberry. *Food Bioprod. process.*

- 99, 212-221.
- 131) Tregunno, N.B. and Goff, H.D. (1996). Osmodehydrofreezing of apples: structural and textural effects. *Food Res. Int.*, **5-6**, 471-479.
 - 132) Bunger, A., Moyano, P.C., Vega, R.E., Guerrero, P., and Osorio, F. (2004). Osmotic dehydration and freezing as combined processes on apple preservation. *Food Sci. Tech. Int.*, **10**, 163-170.
 - 133) Parniakov, O., Lebovka, N.I., Bals, O., and Vorobiev, E. (2015). Effect of electric field and osmotic pre-treatments on quality of apples after freezing-thawing. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, **29**, 23-30.
 - 134) Parniakov, O., Bals, O., Lebovka, N., and Vorobiev, E. (2016). Effects of pulsed electric fields assisted osmotic dehydration on freezing-thawing and texture of apple tissue. *J. Food Eng.*, **183**, 32-38.
 - 135) Agnelli, M.E., Marani, C.M., and Mascheroni, R.H. (2005). Modelling of heat and mass transfer during (osmo) dehydrofreezing of fruits. *J. Food Eng.*, **69**, 415-424.
 - 136) Bolin, H.R. and Huxsoll, C.C. (1993). Partial drying of cut pears to improve freeze/thaw texture. *J. Food Sci.*, **58**, 357-360.
 - 137) Robbers, M., Singh, R.P., and Cunha, L.M. (1997). Osmotic-convective dehydrofreezing process for drying kiwifruit. *J. Food Sci.*, **62**, 1039-1047.
 - 138) Talens, P., Martínez-Navarrete, N., Fito, P., and Chiralt, A. (2001). Changes in optical and mechanical properties during osmodehydrofreezing of kiwi fruit. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, **3**, 191-199.
 - 139) Talens, P., Escriche, I., Martínez-Navarrete, N., and Chiralt, A. (2003). Influence of osmotic dehydration and freezing on the volatile profile of kiwi fruit. *Food Res. Int.*, **36**, 635-642.
 - 140) Tocci, A.M. and Mascheroni, R.H. (2008). Some thermal properties of fresh and osmotically dehydrated Kiwifruit above and below the initial freezing temperature. *J. Food Eng.*, **88**, 20-27.
 - 141) Marani, C.M., Agnelli, M.E., and Mascheroni, R.H. (2007). Osmo-frozen fruits: mass transfer and quality evaluation. *J. Food Eng.*, **79**, 1122-1130.
 - 142) Rincon, A. and Kerr, W.L. (2010). Influence of osmotic dehydration, ripeness and frozen storage on physicochemical properties of mango. *J. Food Process. Preserv.*, **34**, 887-903.
 - 143) Chiralt, A., Martínez-Navarrete, N., Martínez-Monzó, J., Talens, P., and Moraga, G. (2001). Changes in mechanical properties throughout osmotic processes: Cryoprotectant effect. *J. Food Eng.*, **49**, 129-135.
 - 144) Maestrelli, A., Scalzo, R.L., Lupi, D., Bertolo, G., and Torreggiani, D. (2001). Partial removal of water before freezing: cultivar and pre-treatments as quality factors of frozen muskmelon (*Cucumis melo*, cv reticulatus Naud.). *J. Food Eng.*, **49**, 255-260.
 - 145) Forni, E., Sormani, A., Scalise, S., and Torreggiani, D. (1997). The influence of sugar composition on the colour stability of osmodehydrofrozen intermediate moisture apricots. *Food Res. Int.*, **30**, 87-94.
 - 146) Ramallo, L.A. and Mascheroni, R.H. (2010). Dehydrofreezing of pineapple. *J. Food Eng.*, **99**, 269-275.
 - 147) Lowithun, N. and Charoenrein, S. (2009). Influence of osmodehydrofreezing with different sugars on the quality of frozen rambutan. *Int. J. Food Sci. Technol.*, **44**, 2183-2188.
 - 148) Dermesonlouoglou, E., Giannakourou, M., and Taoukis, P. (2007). Kinetic modelling of the quality degradation of frozen watermelon tissue: effect of the osmotic dehydration as a pre-treatment. *Int. J. Food Sci. Technol.*, **42**, 790-798.
 - 149) Dermesonlouoglou, E., Pourgouri, S., and Taoukis, P. (2008). Kinetic study of the effect of the osmotic dehydration pre-treatment to the shelf life of frozen cucumber. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, **9**, 542-549.
 - 150) Dermesonlouoglou, E., Giannakourou, M., and Taoukis, P. (2007). Stability of dehydrofrozen tomatoes pretreated with alternative osmotic solutes. *J. Food Eng.*, **78**, 272-280.
 - 151) Dermesonlouoglou, E., Giannakourou, M., and Taoukis, P. (2007). Kinetic modelling of the degradation of quality of osmo-dehydrofrozen tomatoes during storage. *Food Chem.*, **103**, 985-993.
 - 152) Wu, L., Orikasa, T., Tokuyasu, K., Shiina, T., and Tagawa, A. (2009). Applicability of vacuum-dehydrofreezing technique for the long-term preservation of fresh-cut eggplant: effect of process conditions on the quality attributes of the samples. *J. Food Eng.*, **91**, 560-565.
 - 153) Ando, Y., Maeda, Y., Mizutani, K., Wakatsuki, N., Hagiwara, S., and Nabetani, H. (2016). Effect of air-dehydration pretreatment before freezing on the electrical impedance characteristics and texture of carrots. *J. Food Eng.*, **169**, 114-121.
 - 154) Ando, H., Watanabe, M., Ohsita, S., and Suzuki, T. (2008). Effect on osmotic dehydrofreezing on fresh vegetable tissue. *Food Preservation Science (Nihon Shokuhin Hozou Kagaku Kaishi)*, **34**, 261-266 (安藤寛子, 渡辺 学, 大下誠一, 鈴木 徹. 生鮮野菜における浸透圧脱水法の効果の検討, 日本食品保蔵科学会誌).
 - 155) Ando, H., Kajiwar, K., Oshita, S., and Suzuki, T. (2012). The effect of osmotic dehydrofreezing on the role of the cell membrane in carrot texture softening after freeze-thawing. *J. Food Eng.*, **108**, 473-479.
 - 156) Shizuka, J., Ogawa, Y., and Tagawa, A. (2008). Effects of freezing and thawing on the physical and electrical properties of dehydrated radish. *Journal of the Japanese Society for Food Science and Technology (Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi)*, **55**, 158-163 (志塚 淳, 小川幸春, 田川彰男. 脱水ダイコンの物理的, 電気的性質に及ぼす凍結および解凍操作の影響, 日本食品科学工学会誌).
 - 157) Uemura, T. and Tagawa, A. (2012). Effect of dehydration method on the physical properties of fresh-cut radish after freezing and after post-thaw rehydration in the dehydro-freezing technique. *Journal of the Japanese Society for Food Science and Technology (Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi)*, **59**, 115-121 (植村泰介, 田川彰男. デハイドロフリージングにおける脱水法がカットダイコンの物理的性質および解凍・復水条件に及ぼす影響, 日本食品科学工学会誌).
 - 158) Ammar, J.B., Lanoisellé, J.L., Lebovka, N.I., Van Hecke, E., and Vorobiev, E. (2010). Effect of a pulsed electric field and osmotic treatment on freezing of potato tissue. *Food Biophys.*, **5**, 247-254.
 - 159) Ohnishi, S. and Miyawaki, O. (2005). Osmotic dehydro-freezing for protection of rheological properties of agricultural products from freezing-injury. *Food Sci. Technol. Res.*, **11**, 52-58.
 - 160) Giannakourou, M. and Taoukis, P. (2003). Stability of dehydrofrozen green peas pretreated with nonconventional osmotic agents. *J. Food Sci.*, **68**, 2002-2010.
 - 161) Tsuruta, T. and Hamidi, N. (2008). A new freezing method using pre-dehydration by microwave-vacuum drying. *Transactions of the Japan Society of Refrigerating and Air Conditioning Engineers (Nihon Reitou Kuchou Gakkai*

- Ronbunshu), 25, 291-298 (鶴田隆治, ハミディスルホリス. マイクロ波による常温予備乾燥を行なう新規冷凍法, 日本冷凍空調学会論文集).
- 162) Hamidi, N. and Tsuruta, T. (2008). Improvement of freezing quality of food by pre-dehydration with microwave-vacuum drying. *J. Therm. Sci. Technol.*, 3, 86-93.
- 163) Hamidi, N. and Tsuruta, T. (2009). Effect of microwave pre-dehydration on ice crystal formation in freezing process. *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers (Nihon Kikai Gakkai Ronbunshu)*, 75, 1497-1502 (HAMIDI Nurkholis, 鶴田隆治. 冷凍過程の氷晶成長に及ぼすマイクロ波予備乾燥の影響, 日本機械学会論文集 (B編)).
- 164) Uchiumi, Y. and Suzuki, T. (2015). Effect of dehydrofreezing on the quality of frozen walleye Pollock ovaries used as a raw material for preparing tarako products. *Transactions of the Japan Society of Refrigerating and Air Conditioning Engineers*, 32, 435-440.
- 165) Seto, M. and Fujimoto, K. (1994). Effects of contact-dehydrating sheets on oxidative deterioration and sensory scores of frozen sardine. *Science of Cookery (Chouri Kagaku)*, 27, 2-6 (瀬戸美江, 藤本健四郎. 冷凍イワシの脂質酸化と嗜好に及ぼす脱水シートの影響, 調理科学).
- 166) Yasui, A. and Fujimoto, K. (2002). Effects of contact-dehydrating sheets on sensory scores of cooked frozen sardine. *Journal of the Japanese Society for Food Science and Technology (Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi)*, 49, 544-546 (保井明子, 藤本健四郎. 脱水シート利用冷凍マイワシ調理品の官能評価, 日本食品科学工学会誌).
- 167) Goto, S. (1985). Air blast type with air pressure. *Refrigeration (Reitou)*, 60, 259-261 (後藤 智. 加圧流動空気形, 冷凍).
- 168) 古川博一 (2009). 冷凍設備と解凍設備, 「新版食品冷凍技術」, 食品冷凍技術改訂委員会編, 社団法人日本冷凍空調学会, 東京, pp. 241-285.
- 169) Adachi, Y. (1985). Thawer using heated plates. *Refrigeration (Reitou)*, 60, 286-288 (安達晏之. 接触式, 冷凍).
- 170) 山本泰司 (2014). 食品・土壌・木材・医療, 「最新マイクロ波エネルギーと応用技術」, 最新マイクロ波エネルギーと応用技術編集委員会編, 株式会社産業技術サービスセンター, 東京, pp. 743-831.
- 171) 鈴木 実, 山口 聡, 村中恒男 (2008). マイクロ波による食品の加熱・殺菌装置の近況. 月刊ジャパンフードサイエンス, 2008-10, 39-46.
- 172) Knorr, D., Schlueter, O., and Heinz, V. (1998). Impact of high hydrostatic pressure on phase transitions of foods. *Food Technol.*, 52, 42-45.
- 173) Otero, L. and Sanz, P.D. (2003). High pressure-assisted and high pressure-induced thawing: Two different processes. *J. Food Sci.*, 68, 2523-2528.
- 174) Takai, R., Kozhima, T., and Suzuki, T. (1991). Low temperature thawing by using high-pressure. Proceedings of the 18th International Congress of Refrigeration, Montreal, pp. 1-8.
- 175) Rouillé, J., Lebail, A., Ramaswamy, H.S., and Leclerc, L. (2002). High pressure thawing of fish and shellfish. *J. Food Eng.*, 53, 83-88.
- 176) Zhu, S.M., Su, G.M., He, J.S., Ramaswamy, H.S., Le Bail, A., and Yu, Y. (2014). Water phase transition under pressure and its application in high pressure thawing of agar gel and fish. *J. Food Eng.*, 125, 1-6.
- 177) Zhao, Y., Flores, R.A., and Olson, D.G. (1998). High hydrostatic pressure effects on rapid thawing of frozen beef. *J. Food Sci.*, 63, 272-275.
- 178) Okamoto, A. and Suzuki, A. (2001). Effects of high hydrostatic pressure-thawing on pork meat. *Journal of the Japanese Society for Food Science and Technology (Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi)*, 48, 891-898 (岡本 明, 鈴木敦士. 超高压解凍が豚骨格筋に及ぼす影響, 日本食品科学工学会誌).
- 179) Ikeuchi, Y., Yoshioka, K., and Suzuki, A. (2006). Recent advanced topics on application of high pressure technology to meat processing. *The review of High Pressure Science and Technology (Kouatsuryoku No Kagaku To Gijutsu)*, 16, 17-25 (池内義秀, 吉岡慶子, 鈴木敦士. 食肉加工分野への高压利用をめぐる最近の情勢, 高压力の科学と技術).
- 180) Mousakhani-Ganjeh, A., Hamdami, N., and Soltanizadeh, N. (2015). Impact of high voltage electric field thawing on the quality of frozen tuna fish (*Thunnus albacares*). *J. Food Eng.*, 156, 39-44.
- 181) He, X., Liu, R., Nirasawa, S., Zheng, D., and Liu, H. (2013). Effect of high voltage electrostatic field treatment on thawing characteristics and post-thawing quality of frozen pork tenderloin meat. *J. Food Eng.*, 115, 245-250.
- 182) Hsieh, C., Lai, C., Ho, W., Huang, S., and Ko, W. (2010). Effect of thawing and cold storage on frozen chicken thigh meat quality by high-voltage electrostatic field. *J. Food Sci.*, 75, M193-M197.
- 183) Reeve, R.M. (1972). Pectin and starch in preheating firming and final texture of potato products. *J. Agric. Food Chem.*, 20, 1282.
- 184) Alonso, J., Canet, W., and Rodríguez, T. (1993). Effect of various thermal pre-treatments on the texture of frozen cherries (*Prunus avium* L.). Related enzyme activities. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, 196, 214-218.
- 185) Alonso, J., Canet, W., and Rodríguez, T. (1997). Thermal and calcium pretreatment affects texture, pectinesterase and pectic substances of frozen sweet cherries. *J. Food Sci.*, 62, 511-515.
- 186) Fuchigami, M., Miyazaki, K., and Hyakumoto, N. (1995). Frozen carrots texture and pectic components as affected by low-temperature-blanching and quick freezing. *J. Food Sci.*, 60, 132-136.
- 187) Ishikawa, E., Miyawaki, O., and Nakamura, K. (1997). Water permeability of plasma membranes of cultured rice, grape, and CH27 cells measured dielectrically. *Biosci. Biotech. Biochem.*, 61, 1826-1830.
- 188) Miyawaki, O. (1998). Control of ice crystal state in frozen food and its application. *Cryobiology and Cryotechnology (Teion Seibutsu Kougakkaishi)*, 44, 43-50 (宮脇長人. 凍結食品における氷結晶状態制御とその応用, 低温生物工学会誌).
- 189) 福田 裕, 岡崎恵美子 (2013). 水産物, 食品素材の凍結保存, 「冷凍空調便覧 IV 巻 食品・生物編」第6版, 日本冷凍空調学会冷凍空調便覧改訂委員会編, 公益社団法人日本冷凍空調学会, 東京, pp. 177-191.
- 190) Tsuchiya, T. (1989). Freeze denaturation of fish muscle proteins. *Transactions of the Japan Association of Refrigeration (Nihon Reitou Kyokai Ronbunshu)*, 6, 1-13 (土屋隆英. 魚肉タンパク質の冷凍変性機構, 日本冷凍協会論文集).
- 191) Fukuda, Y., Kakehata, K., and Arai, K. (1981). Denaturation of myofibrillar protein in deep-sea fish by freezing and storage. *Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries (Nippon Suisan Gakkaishi)*, 47, 663-672 (福田 裕, 掛端甲一, 新井健一. 凍結および貯蔵による深海性魚類の筋原繊維タンパク質の変性, 日本水産学会誌).
- 192) Fukuda, Y., Tarakita, Z., Kawamura, M., Kakehata, K., and

- Arai, K. (1982). Denaturation of myofibrillar protein in chub mackerel during freezing and storage. *Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries (Nippon Suisan Gakkaishi)*, **48**, 1627-1632 (福田 裕, 杵木田善治, 川村満, 掛端甲一, 新井健一. 凍結および貯蔵によるマサバ筋原繊維タンパク質の変性, 日本水産学会誌).
- 193) Fukuda, Y., Okazaki, E., and Wada, R. (2006). Effect of fluctuations of temperature during frozen storage on denaturation of fish myofibrillar protein. *Transactions of the Japan Society of Refrigerating and Air Conditioning Engineers (Nihon Reitou Kuchou Gakkai Ronbunshu)*, **23**, 335-340 (福田 裕, 岡崎恵美子, 和田律子. 凍結貯蔵中の温度変動が魚肉筋原繊維タンパク質の変性に及ぼす影響, 日本冷凍空調学会論文集).
- 194) Fukuda, Y. (2006). Factor influencing on restoration of fish meat after thawing. *Refrigeration (Reitou)*, **81**, 171-174 (福田 裕. 凍結魚肉組織の解凍時の復元に影響する要因について, 冷凍).
- 195) Ogata, Y., Shindo, J., and Kimura, I. (2012). Suppression effect of ATP on freeze denaturation of fish myofibrillar protein. *Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries (Nippon Suisan Gakkaishi)*, **78**, 461-467 (緒方由美, 進藤穰, 木村郁夫. ATPによる魚類筋原繊維タンパク質の冷凍変性抑制, 日本水産学会誌).
- 196) Imamura, S., Suzuki, M., Okazaki, E., Murata, Y., Kimura, M., Kimiya, T., and Hiraoka, Y. (2012). Prevention of thaw-rigor during frozen storage of bigeye tuna *Thunnus obesus* and meat quality evaluation. *Fish. Sci.*, **78**, 177-185.
- 197) Nakazawa, N., Fukushima, H., Wada, R., Fukuda, Y., and Okazaki, E. (2016). Maintenance of pH and quality of thawed bigeye tuna meat by temperature control before thawing. *Transactions of the Japan Society of Refrigerating and Air Conditioning Engineers (Nihon Reitou Kuchou Gakkai Ronbunshu)*, In press (中澤奈穂, 福島英登, 和田律子, 福田裕, 岡崎恵美子. 冷凍メバチ肉の解凍前温度制御によるpH維持効果と解凍肉の品質, 日本冷凍空調学会論文集).
- 198) Sano, Y. and Hashimoto, K. (1958). Studies on the discoloration in fish meat during freezing storage - I. A spectrophotometric method for the simultaneous determination of ferrous and ferric forms of myoglobin in their mixed solution. *Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries (Nippon Suisan Gakkaishi)*, **24**, 519-523 (佐野吉彦, 橋本周久. 冷凍貯蔵中に於ける魚肉の変色に関する研究—I. 混合溶液中の Fe^{II} 型および Fe^{III} 型ミオグロビンの同時定量法について, 日本水産学会誌).
- 199) Sugimoto, M. (1986). Title in Japanese. *Journal of Japanese Institute of Cold Chain (Shokuhin To Teion)*, **12**, 137-142 (杉本昌明. 冷凍冷蔵中における水産物の色調変化, 食品と低温).
- 200) 岡崎恵美子 (2009). 水産物の冷凍, 「新版食品冷凍技術」, 食品冷凍技術改訂委員会編, 社団法人日本冷凍空調学会, 東京, pp. 67-110.
- 201) Murakami, N., Watanabe, M., and Suzuki, T. (2009). Prediction of quality change during thawing of frozen tuna meat by numerical calculation I -Studies on metmyoglobin formation-. *Transactions of the Japan Society of Refrigerating and Air Conditioning Engineers (Nihon Reitou Kuchou Gakkai Ronbunshu)*, **26**, 185-191 (村上菜摘, 渡辺学, 鈴木 徹. 数値計算による凍結マグロ解凍中の品質変化の予測 I -メト化進行度について-, 日本冷凍空調学会論文集).
- 202) Ueno, S., Murakami, N., Watanabe, M., and Suzuki, T. (2012). Prediction of quality change during thawing of frozen tuna meat by numerical calculation -2nd report: Influence of thawing condition on the myoglobin oxidation in tuna meat-. *Transactions of the Japan Society of Refrigerating and Air Conditioning Engineers (Nihon Reitou Kuchou Gakkai Ronbunshu)*, **29**, 299-305 (上野翔世, 村上菜摘, 渡辺学, 鈴木 徹. 数値計算による凍結マグロ解凍中の品質変化の予測 -第2報: 解凍法がメト化進行度に及ぼす影響-, 日本冷凍空調学会論文集).
- 203) Añón, M.C. and Calvelo, A. (1980). Freezing rate effects on the drip loss of frozen beef. *Meat Sci.*, **4**, 1-14.
- 204) Ngapo, T.M., Babare, I.H., Reynolds, J., and Mawson, R.F. (1999). Freezing and thawing rate effects on drip loss from samples of pork. *Meat Sci.*, **53**, 149-158.
- 205) Gonzalez-Sanguinetti, S., Añón, M.C., and Calvelo, A. (1985). Effect of thawing rate on the exudate production of frozen beef. *J. Food Sci.*, **50**, 697-700.
- 206) Eastridge, J.S. and Bowker, B.C. (2011). Effect of rapid thawing on the meat quality attributes of USDA select beef strip loin steaks. *J. Food Sci.*, **76**, S156-S162.
- 207) 坂田 亮 (2013). 畜産物, 食品素材の凍結保存, 「冷凍空調便覧 IV 巻 食品・生物編」第6版, 日本冷凍空調学会冷凍空調便覧改訂委員会編, 公益社団法人日本冷凍空調学会, 東京, pp. 164-177.
- 208) Akamittath, J.G., Brekke, C.J., and Schanus, E.G. (1990). Lipid oxidation and color stability in restructured meat systems during frozen storage. *J. Food Sci.*, **55**, 1513-1517.
- 209) Sakata, R., Oshida, T., Morita, H., and Nagata, Y. (1995). Physico-chemical and processing quality of porcine *M. longissimus dorsi* frozen at different temperatures. *Meat Sci.*, **39**, 277-284.
- 210) Koohmaraie, M. (1992). Effect of pH, temperature, and inhibitors on autolysis and catalytic activity of bovine skeletal muscle μ -calpain. *J. Anim. Sci.*, **70**, 3071-3080.
- 211) Dransfield, E. (1994). Optimisation of tenderisation, ageing and tenderness. *Meat Sci.*, **36**, 105-121.
- 212) Hansen, E., Juncher, D., Henckel, P., Karlsson, A., Bertelsen, G., and Skibsted, L.H. (2004). Oxidative stability of chilled pork chops following long term freeze storage. *Meat Sci.*, **68**, 479-484.
- 213) Crouse, J.D. and Koohmaraie, M. (1990). Effect of freezing of beef on subsequent postmortem aging and shear force. *J. Food Sci.*, **55**, 573-574.
- 214) Leygonie, C., Britz, T.J., and Hoffman, L.C. (2012). Impact of freezing and thawing on the quality of meat: Review. *Meat Sci.*, **91**, 93-98.
- 215) Lanari, M.C., Bevilacqua, A.E., and Zaritzky, N.E. (1989). Pigments modifications during freezing and frozen storage of packaged beef. *J. Food Process Eng.*, **12**, 49-66.
- 216) Lanari, M.C. and Zaritzky, N.E. (1991). Effect of packaging and frozen storage temperature on beef pigments. *Int. J. Food Sci. Technol.*, **26**, 629-640.
- 217) Marriott, N.G., Garcia, R.S., Kurl and M.E., and Lee D.R. (1980). Appearance and microbial quality of thawed retail cuts of beef, pork and lamb. *J. Food Prot.*, **43**, 185-189.
- 218) Otremba, M.M., Dikeman, M.E., and Boyle, E.A. E. (1999). Refrigerated shelf life of vacuum-packaged, previously frozen ostrich meat. *Meat Sci.*, **52**, 279-283.
- 219) Leygonie, C., Britz, T.J., and Hoffman, L.C. (2011). Oxidative stability of previously frozen ostrich *Muscularis iliofibularis* packaged under different modified atmospheric conditions. *Int. J. Food Sci. Technol.*, **46**, 1171-1178.
- 220) Stewart, M.R., Hutchins, B.K., Zipser, M.W., and Watts, B.M. (1965). Enzymatic reduction of metmyoglobin by ground

- beef. *J. Food Sci.*, **30**, 487-491.
- 221) Abdallah, M.B., Marchello, J.A., and Ahmad, H.A. (1999). Effect of freezing and microbial growth on myoglobin derivatives of beef. *J. Agric. Food Chem.*, **47**, 4093-4099.
- 222) Suzuki, T., Takeuchi, Y., Masuda, K., Watanabe, M., Shirakashi, R., Fukuda, Y., Tsuruta, T., Yamamoto, K., Koga, N., Hiruma, N., Ichioka, J., and Takai, K. (2009). Experimental investigation of effectiveness of magnetic field on food freezing process. *Transactions of the Japan Society of Refrigerating and Air Conditioning Engineers (Nihon Reitou Kuchou Gakkai Ronbunshu)*, **26**, 371-386 (鈴木 徹, 竹内友里, 益田和徳, 渡辺 学, 白樫 了, 福田 裕, 鶴田隆治, 山本和貴, 古賀信光, 比留間直也, 一岡 順, 高井皓, 食品凍結中に磁場が及ぼす効果の実験的検証, 日本冷凍空調学会論文集).
- 223) Caine, W.R., Aalhus, J.L., Best, D.R., Dugan, M.E. R., and Jeremiah, L.E. (2003). Relationship of texture profile analysis and Warner-Bratzler shear force with sensory characteristics of beef rib steaks. *Meat Sci.*, **64**, 333-339.
- 224) Hopkins, D.L., Lamb, T.A., Kerr, M.J., and van de Ven, R.J. (2013). The interrelationship between sensory tenderness and shear force measured by the G2 Tenderometer and a Lloyd texture analyser fitted with a Warner-Bratzler head. *Meat Sci.*, **93**, 838-842.
- 225) Ando, Y., Hagiwara, S., and Nabetani, H. (2017). Thermal inactivation kinetics of pectin methylesterase and the impact of thermal treatment on the texture, electrical impedance characteristics and cell wall structure of Japanese radish (*Raphanus sativus* L.). *J. Food Eng.*, **199**, 9-18.
- 226) Saito, T., Arai, K., and Matsuyoshi, M. (1959). A new method for estimating the freshness of fish. *Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries*, **24**, 749-750.
- 227) Mousavi, R., Miri, T., Cox, P.W., and Fryer, P.J. (2005). A novel technique for ice crystal visualization in frozen solids using X-ray micro-computed tomography. *J. Food Sci.*, **70** E437-E442.
- 228) Kobayashi, R., Kimizuka, N., Watanabe, M., and Suzuki, T. (2015). The effect of supercooling on ice structure in tuna meat observed by using X-ray computed tomography. *Int. J. Refrig.*, **60**, 270-277.
- 229) Faydi, E., Andrieu, J., and Laurent, P. (2001). Experimental study and modelling of the ice crystal morphology of model standard ice cream. Part I : Direct characterization method and experimental data. *J. Food Eng.*, **48**, 283-291.
- 230) Kawamoto, T. and Shimizu, M. (2000). A method for preparing 2- to 50-um-thick fresh-frozen sections of large samples and undecalcified hard tissues. *Histochem. Cell Biol.*, **113**, 331-339.
- 231) Kono, S., Takahashi, T., and Shinozaki, S. (2012). Observation method for ice crystal morphology in frozen fish meat using cryo-adhesive film. *Transactions of the Japan Society of Refrigerating and Air Conditioning Engineers (Nihon Reitou Kuchou Gakkai Ronbunshu)*, **29**, 53-58 (河野晋治, 高橋朋子, 篠崎 聡, 低温粘着フィルムを利用した凍結魚肉内氷結晶観察法, 日本冷凍空調学会論文集).
- 232) Evans, J., Adler, J., Mitchell, J., Blanshard, J., and Rodger, G. (1996). Use of confocal laser scanning microscope in conjunction with a conduction heat transfer stage in order to observe dynamically the freeze-thaw cycle in an autofluorescent substance and to measure ice crystal size *in situ*. *Cryobiology*, **33**, 27-33.
- 233) Ishiguro, H. and Koike, K. (1998). Three-dimensional behavior of ice crystals and biological cells during freezing of cell suspensions. Biotransport: Heat and mass transfer in living system. *Annals New York Academy of Sciences*, **858**, 235-244.
- 234) Sagara, Y. and Araki, T. (2008). Development of three-dimensional measurement methods for ice crystals by utilizing micro-slicer image processing system. *Refrigeration (Reitou)*, **83**, 137-142 (相良泰行, 荒木徹也, マイクロスライサ画像処理システムによる氷結晶3次元計測法の開発, 冷凍).
- 235) Sato, M., Kajiwar, K., and Sano, N. (2016). Non-destructive three-dimensional observation of structure of ice grains in frozen food by X-ray computed tomography using synchrotron radiation. *Japan Journal of Food Engineering (Nihon Shokuhin Kougakkaishi)*, **17**, 83-88 (佐藤真直, 梶原堅太郎, 佐野則道, 放射光を用いたX線CTによる冷凍食品中の氷結晶組織3次元非破壊観察, 日本食品工学会誌).
- 236) Kerr, W.L., Kauten, R.J., McCarthy, M.J., and Reid, D.S. (1998). Monitoring the formation of ice during food freezing by magnetic resonance imaging. *Lebensm. Wiss. Technol.*, **31**, 215-220.
- 237) Mahdjoub, R., Chouvinc, P., Seurin, M.J., Andrieu, J., and Briguet, A. (2006). Sucrose solution freezing studied by magnetic resonance imaging. *Carbohydr. Res.*, **341**, 492-498.
- 238) Sakai, R., Watanabe, M., and Suzuki, T. (2007). Environmental load during the distribution of cultured tuna -Comparison of frozen tuna (marine transportation) and non-frozen tuna (air transportation) -. *Transactions of the Japan Society of Refrigerating and Air Conditioning Engineers (Nihon Reitou Kuchou Gakkai Ronbunshu)*, **24**, 167-172 (酒井梨鈴, 渡辺 学, 鈴木 徹, 畜養マグロ流通における環境負荷 -冷凍マグロ(海上輸送)と冷蔵マグロ(航空輸送)の比較-, 日本冷凍空調学会論文集).
- 239) Claussen, I.C., Indergård, E., and Grinde, M. (2011). Comparative life cycle assessment (LCA) of production and transport of chilled versus superchilled haddock (*Melanogrammus aeglefinus*) filets from Norway to France. *Procedia Food Sci.*, **1**, 1091-1098.
- 240) Kono, S., Kawamura, I., Yamagami, S., Araki, T., and Sagara, Y. (2015). Optimum storage temperature of frozen cooked rice predicted by ice crystal measurement, sensory evaluation and artificial neural network. *Int. J. Refrig.*, **56**, 165-172.
- 241) Kono, S., Kawamura, I., Araki, T., and Sagara, Y. (2016). ANN modeling for optimum storage condition based on viscoelastic characteristics and sensory evaluation of frozen cooked rice. *Int. J. Refrig.*, **65**, 218-227.

(平成29年3月27日受理)

Appendix

Table 1 Published studies related to food freezing using ultrasound

Substance	Conditions	Results	Reference
Agar gel	25 kHz, Intensity 0.07, 0.25, 0.42 W/cm ² , -20°C	- Ice nucleation is triggered in the supercooled agar gel and deeper degree of supercooling leads smaller size of Ice crystals. - No regular relationship between irradiation conditions (intensity, duration and duty cycle) and crystal sizes is observed.	Kiani et al. (2013) ²⁴⁾
Potato	25 kHz, Power 7.34, 15.85, 25.89 W, -18 or -20°C	- Although freezing rate of potatoes is increased at power of 15.85 and 25.89 W/cm², the highest rate is observed at 15.85 W/cm² because too high ultrasound power leads heating. - Destruction of cell structure during freezing is inhibited.	Li & Sun (2002) ²⁵⁾ Sun & Li (2003) ²⁶⁾
Potato	25 kHz, Intensity 890 W/m ² , -20°C	- Optimum duty cycle of irradiation to promote freezing is 30-70% because too high duty cycle leads heating on the sample surface	Kiani et al. (2015) ²⁷⁾
Potato	35 kHz, Intensity 890 W/m ² , -20°C	- Increase in freezing rate and inhibition of supercooling (promotion of ice nucleation) are observed.	Comandini et al. (2013) ²⁸⁾
Apple	40 kHz, Intensity 0.23 W/cm ² (Power 131.3 W), -25°C	- Freezing time decreases at a maximum of 8%. - Inhibition of supercooling due to ultrasound irradiation is observed.	Delgado et al. (2009) ²⁹⁾
Dough	25 kHz, Power 175, 224, 224, 288, 360, 418 W, -20°C	- Freezing time decreases at a maximum of 11% at ultrasound powers of 288 and 360 W. - Elastic modulus of frozen-thawed sample is significantly increased at ultrasound powers of 288, 360 and 418 W. - Size of ice crystals is decreased.	Hu et al. (2013) ³⁰⁾
Red radish	20 kHz, Intensity 0.09, 0.17, 0.26, 0.37 W/cm ² , -20°C	- Freezing time decreases at maximum of 14% at an intensity of 0.26 W/cm². - Softening, drip loss and phytonutrients loss of frozen-thawed sample are reduced. - Destruction of cell structure during freezing is inhibited at intensities of 0.17 and 0.26 W/cm². - Vacuole water decreases while relative cytoplasm and intercellular space water increased.	Xu et al. (2015) ³¹⁾ , 2015 ³²⁾
Strawberry	30 kHz, Intensity 0.09, 0.17, 0.28, 0.42, 0.51 W/cm ² , -25°C	- Ice nucleation is triggered in the supercooled strawberry sample. - Shorter freezing time - Higher ultrasound intensity shows smaller supercooling degree.	Cheng et al. (2014) ³³⁾
Broccoli	20, 30 kHz, Power 125, 150, 175, 190 W, -25°C	- Freezing time decreases at powers of 150 W (30 kHz) and 175 W (20 kHz). - Changes in texture, color and tissue structure, drip loss and ascorbic acid loss are inhibited.	Xu et al. (2014) ³⁴⁾ , 2014 ³⁵⁾
Broccoli	40 kHz, Intensity 0.33 W/cm ² , -40°C	- Drip loss, ascorbic acid loss and changes in color and firmness are inhibited by ultrasound-assisted osmodehydro freezing treatment.	Xu et al. (2014) ³⁶⁾

Table 1 (Continued)

Substance	Conditions	Results	Reference
Mushroom	20 kHz, Intensity 0.13, 0.27, 0.39 W/cm ² , -25°C	- Ice nucleation is triggered and freezing and thawing times are reduced. - Drip loss, color change, softening and tissue destruction are inhibited. - Polyphenol oxidase and peroxidase enzyme activities are reduced.	Islam et al. (2014) ³⁷⁾
Lotus root	30 kHz, Power 90, 150, 210 W, -25°C	- Shorter freezing time - Drip loss, color change, softening and tissue destruction are inhibited.	Tu et al. (2015) ³⁸⁾

Table 2 Published studies related to high pressure shift freezing

Substance	Conditions	Results	Reference
Strawberry	200 MPa, -15°C	- Strawberry sample vacuum infused with pectinmethylesterase and CaCl₂ shows stabilization of cell walls and cell-cell contact and minimization of structural damage and texture change during high pressure shift freezing. - During frozen storage for 6 weeks, textural quality of high pressure frozen strawberries is maintained below -8°C, while strawberries frozen under cryogenic freezing is only preserved below -18°C.	Van Buggenhout et al. (2006 ⁴²⁾ , 2008 ⁴³⁾
Peach Mango	200 MPa, -20°C	- Uniform and rapid ice nucleation are observed. - Quality losses due to freeze-cracking or large ice crystal presence are prevented.	Otero et al. (2000) ⁴⁴⁾
Green bell pepper	200 MPa, -18°C	- Firmness of tissues increases by the high pressure treatment before freezing. - Loss of firmness is inhibited in the high pressure shift freezing.	Castro et al. (2007) ⁴⁵⁾
Chinese cabbage	100-700 MPa, -20- -18°C	- Textural changes of samples frozen at 200, 340 or 400 MPa are comparatively intact. - Frozen by pressure shift freezing at pressures of 200 or 340 MPa shows less release of pectin and histological damage of tissues than the samples frozen by other conditions.	Fuchigami et al. (1998) ⁴⁶⁾
Broccoli	180 MPa (-16°C) or 210 MPa (-20°C)	- The pressure shift freezing is not enough to inactivate the peroxidase and polyphenoloxidase enzymes in broccoli - Destruction of cellular structure after thawing is observed. - After frozen storage of 30 days (-20°C), acceptability of the flavour decreased but texture is maintained.	Préstamo et al. (2004) ⁴⁷⁾
Broccoli	210 MPa, -20.5°C	- Pressure shift frozen samples show less cell damage, lower drip loss and better texture than the market frozen sample.	Fernández et al. (2006) ⁴⁸⁾
Carrot	100-700 MPa, -20°C	- Changes in texture, release of pectin and histological damage are decreased in the samples frozen at pressures of 200-400 MPa. - Changes in textural values and histological structure during frozen storage at 30°C are inhibited in the samples frozen at pressures of 200 or 400 MPa.	Fuchigami et al. (1997) ⁴⁹⁾
Carrot	100-400 MPa, -28- -10°C	- Tissue of samples frozen at conditions of 50 MPa (-15°C), 100 MPa (-15°C), 150 MPa (-25°C) or 200 MPa (-28°C) are extremely damaged due to volume expansion by the formation of ice I.	Fuchigami et al. (1997) ⁵⁰⁾
Carrot	200 MPa, -15°C	- Texture change and cell wall damage during freezing-thawing are improved in the sample preheated at 60°C for 30 min with CaCl₂ or the sample applied pressure of 300 MPa at 60°C for 15 min.	Buggenhout et al. (2005 ⁵¹⁾ , 2006 ⁵²⁾
Potato	200 MPa, -15°C	- Increase in nucleation rate, decrease in drip loss and texture improvement are observed.	Koch et al. (1996) ⁵³⁾
Potato	120 MPa (-8°C), 150 MPa (-12°C), 180 MPa (-16°C) or 210 MPa (-20°C)	- Process of high pressure shift freezing is not enough to inactivate polyphenoloxidase and peroxidase in potato samples.	Préstamo et al. (2005) ⁵⁴⁾
Potato	240 MPa, -22°C	- Less drip loss, color change and histological damage are observed in the samples treated by pressure shift freezing and high pressure thawing than the conventionally frozen and thawed sample.	Benet et al. (2006) ⁵⁵⁾
Atlantic salmon	100 MPa (-8.4°C), 150 MPa (-14°C) or 200 MPa (-20°C)	- Finer ice crystals those are homogeneously distributed are observed at higher pressure. - Structure of tissue are well maintained.	Zhu et al. (2003) ⁵⁶⁾

Table 2 (Continued)

Substance	Conditions	Results	Reference
Atlantic salmon	100 MPa (−10℃) or 200 MPa (−18℃)	- Finer ice crystals and less drip loss after thawing are observed in the high pressure frozen sample than those in the air blast frozen sample. - Firmness of tissue is increased for the samples frozen by pressure shift freezing compare to the unfrozen or air blast frozen sample. - Less tissue damage and higher mass diffusivity are observed for the high pressure shift frozen sample.	Alizadeh et al. (2007 ⁵⁷⁾ , 2009 ⁵⁹⁾
Sea bass	200, 400 or 600 MPa, −18℃	- Partial denaturation with aggregation and insolubilization of myosin, alterations of the sarcoplasmic protein and change in color are occurred during pressure shift freezing. - High pressure freezing leads to a decrease of water holding capacity, but differences between high pressure and conventional freezing disappears after cooking. - Glass transition temperature of non-treated sample (15.2℃) is shifted to slightly increased after high pressure shift treatment at 400 and 600 MPa.	Tironi et al. (2007 ⁶⁰⁾ , 2009 ⁶¹⁾
Turbot	140 MPa, −14℃	- Decrease in the apparent viscosity of the salt soluble protein extract of pressure shift frozen samples and decrease in the intensity of the myosin heavy chain are occurred. - Increase in toughness of tissues caused by aggregation of myofibrillar proteins due to pressurization is occurred.	Chevalier et al. (2000) ⁶²⁾
Carp	140 MPa, −14℃	- Thiobarbituric acid values and free fatty acid content are relatively lower in the pressure shift frozen sample than in air blast frozen sample. - Pressure shift freezing has no significant effect on the texture, but more effective in reducing drip losses compared to air blast freezing. - Finer ice crystals are observed in the intracellular space than other freezing method.	Sequeira-Munoz et al. (2005) ⁶³⁾
Norway lobster	200 MPa, −18℃	The pressure shift frozen sample shows lower salt soluble protein, higher toughness and finer ice crystals than the air frozen sample.	Chevalier et al. (2000) ⁶⁴⁾
Abalone	50 MPa (−5.4℃), 100 MPa (−10.2℃), 150 MPa (−15.7℃) or 200 MPa (−22.0℃)	- Drip loss, decreases in shear force and lightness during freezing-thawing are reduced compared to non-pressure freezing. - Increasing pressure levels tend to decrease the aerobic colony count.	Hong et al. (2016) ⁶⁵⁾
Pork muscle Beef muscle	200 MPa, −20℃	Protein denaturation, drip loss and changes in tissue structure and color are occurred during pressure shift freezing.	Fernández-Martín et al. (2000) ⁶⁶⁾
Pork muscle	200 MPa, −17℃	- Drip loss is reduced but changes in color and protein denaturation are occurred. - Finer ice crystals are observed compared to other freezing method but tissue structure is greatly changed.	Hansen et al. (2003) ⁶⁷⁾
Pork muscle	100 MPa (−11℃), 150 MPa (−16.5℃) or 200 MPa (−21.5℃)	- Small ice crystals are observed on the surface location of sample while comparatively large size of extracellular ice crystals are observed in the center location of sample. - Treatment at pressures of 150 and 200 MPa leads color change. - Pressure shift freezing reduces drip loss but leads denaturation of myofibrillary protein.	Zhu et al. (2004 ⁶⁸⁾ , 2005 ⁶⁹⁾
Pork muscle	50 MPa (−4.2℃), 100 MPa (−8.9℃), 150 MPa (−14.1℃) or 200 MPa (−21.2℃)	- Pressure condition above 150 MPa leads color change and drip loss. - Sample treated by pressure shift freezing at 100 MPa shows an equivalent quality of non-frozen sample.	Choi et al. (2016) ⁷⁰⁾

Table 2 (Continued)

Substance	Conditions	Results	Reference
Shrimp	100 MPa (−8.4℃),	- Times required for the phase transition are greatly reduced.	Su et al. (2014) ⁷¹⁾
Pork liver	150 MPa (−14℃) or 200 MPa (−20℃)		
		- Fine and homogeneously distributed ice crystals are observed at a higher pressure conditions.	
Agar gel	100–686 MPa, −20℃	- At pressure conditions of 200 to 400 MPa, gels are not frozen during cooling until −20℃ but frozen during pressure release. - Sucrose addition inhibits growth of ice crystals.	Fuchigami & Teramoto (2003) ⁷²⁾
Gelatin gel	100 MPa (−8.4℃), 150 MPa (−14℃) or 200 MPa (−20℃)	- Fine ice crystals are observed in the pressure shift frozen sample and higher pressure condition leads lower equivalent diameter of the ice crystals. - Roundness and elongation don't show a clear trend with the different freezing techniques.	Zhu et al. (2005) ⁷³⁾
Carrageenan gel	100–686 MPa, −20℃	- At pressure conditions of 200 to 400 MPa, κ -carrageenan gels are frozen when pressures are released, and fine ice crystals in the frozen sample and inhibition of syneresis after thawing are observed. - Addition of locust bean gum, sucrose and glucose inhibit growth of ice crystals. - In the frozen ι -carrageenan gels, marks of ice crystals are not observed in any freezing conditions and the quality of non-frozen gel is maintained.	Jibu et al. (2014 ⁷⁴⁾ , 2014 ⁷⁵⁾)
Egg custard gel	100–686 MPa, −20℃	- At pressure conditions of 200 to 400 for non-sugar added gels, and 200 to 500 MPa for the sugar added gels, the samples maintain supercooling state during pressurization and show fine ice crystals after freezing and less change in textural quality after thawing. - Although there is no influence of sugar types, improvement of quality is obtained by 5% addition of sugar	Teramoto et al. (2006) ⁷⁶⁾
Tofu	200 MPa, −18 or −10℃	- Finer ice crystals are observed in the pressure shift frozen sample than the air blast frozen sample. - Quality such as appearance, taste and texture of the pressure shift frozen samples after thawing is about the same as those before freezing.	Kanda et al. (1992) ⁷⁷⁾
Tofu	100–700 MPa, −20℃	- The sample frozen at 200 to 400 MPa shows fine ice crystals and small changes in rupture stress and strain.	Fuchigami & Teramoto (1997) ⁷⁸⁾
Smoked salmon mince	207 MPa, −21℃	- Pressure shift freezing induced 1.7 or 4.6 log cycle reduction of <i>Listeria. innocua</i> and <i>Micrococcus luteus</i> , respectively.	Picart et al. (2004) ⁷⁹⁾
Smoked salmon mince	207 MPa, −22℃	- Pressure shift freezing induced 1.4 or 1.9 log cycle reduction of <i>Listeria. innocua</i> , depending on whether pressure was released rapidly or slowly respectively.	Picart et al. (2005) ⁸⁰⁾
Boiled egg	200 MPa, −18℃	- Miniaturization of ice crystals and reduction of drip loss are obtained. - Rupture stress and strain of pressure shift frozen sample shows almost equal to those of non-frozen sample.	Jibu et al. (2009) ⁸¹⁾

Table 3 Published studies related to dehydrofreezing

Substance	Condition of dehydration	Conditions of freezing, thawing and storage	Results	Reference
Strawberry	- Osmotic dehydration (60% w/w glucose solution at 25°C) - Air drying (60°C, 1.5 m/s, dehydrated to 50% weight reduction) - Combined (Osmotic dehydration (1 h) + air drying to 50% weight reduction)	Air blast (−48°C, 4 m/s), Thawed in water at 2°C	- Tissue damage and texture loss occur during osmotic dehydration. - Less tissue structural damage is observed in dehydrofrozen and thawed sample than non-dehydrated and thawed sample. - Air drying and combined dehydration give the highest texture improvement of the fruit after thawing.	Sormani et al. (1999) ¹²⁶⁾
Strawberry	- Vacuum impregnation (50% w/w corn syrup or 3% w/w high methoxyl pectin solution containing mixture of calcium gluconate and calcium lactate and/or zinc lactate, room temperature)	Air blast (−23°C), Thawed at room temperature (20°C)	- The sample moisture content decreases from 88.6% to 85–86% during the vacuum impregnation with corn syrup while hardly decreases during vacuum impregnation with high methoxyl pectin solution. - The sample dehydrated with corn syrup shows less drip loss after thawing. - Addition of calcium lactate improves texture change and drip loss after thawing. - Addition of zinc lactate improves color change during vacuum impregnation and freezing-thawing.	Xie & Zhao (2004) ¹²⁷⁾
Strawberry	- Osmotic dehydration (65 ° Brix sucrose solution, 30°C) - Air drying (45°C, 2 m/s) - Combined (Air drying after osmotic dehydration) Dehydrated to moisture content from 70 to 85% wet basis.	Frozen in a chamber (−40°C), Stored for 30 or 180 days at −18°C, Thawed at 8°C	- Dehydration treatments and frozen storage cause change in sugar composition and loss of citric acid content. - Dehydration treatments, especially air drying, reduce drip loss after thawing.	Moraga et al. (2006) ¹²⁸⁾
Strawberry	- Immersion frozen (69% w/w sucrose solution, −19°C) - Osmotic dehydration (50% w/w sucrose solution, 5°C (24 h) or 30°C (4 h)) - Vacuum impregnation (50% w/w sucrose solution, 30°C (4 h))	Frozen in direct contact with dry ice pellet, Stored for 1 month at −18°C	- Osmotically dehydrated sample at 5°C showed higher polyphenolic content than that of fresh sample. - Aromatic compounds (e.g. ethanol and acetaldehyde) of osmotically dehydrated sample are increased after freezing. - Osmotic dehydrated sample at 5°C shows the highest consumer acceptance.	Blanda et al. (2009) ¹²⁹⁾
Strawberry	- Osmotic dehydration (56.5% w/w glucose, oligofructose and maltodextrin containing NaCl or CaCl₂, 35°C, 150 min)	Air blast (−40°C), Stored at −5, −8, −12 or −16°C	- The lower rates of decrease in vitamin C content and color change during frozen storage are obtained in the dehydrofrozen samples than those of non-dehydrated-frozen sample. - Dehydrofrozen samples show less texture loss and drip loss after frozen-storage. - The change in texture and drip loss of the sample dehydrated with oligofructose and maltodextrin are smaller than those of the sample dehydrated with glucose.	Dermesonlouoglou et al. (2016) ¹³⁰⁾

Table 3 (Continued)

Substance	Condition of dehydration	Conditions of freezing, thawing and storage	Results	Reference
Apple	- Vacuum impregnation (52 % w/w sucrose, 75 % w/w corn syrup or 50 % w/w sorbitol solution, 50°C, 40 min, dehydrated to 50 % weight reduction)	Frozen at -35°C (freezing rate : -2- -4°C/min), Thawed in water	- Dehydrofrozen samples show less texture loss after thawing than non-dehydrated frozen sample, and the highest retention of texture is obtained in the sample blanched at 50°C for 40 min without sugar addition. - Cracking in the middle lamella is observed in the non-treated and frozen sample.	Tregunno & Goff (1996) ¹³¹⁾
Apple	- Osmotic dehydration (40-65 ° Brix sucrose solution, 25-45°C, 45-90 min)	Air blast (-28°C, 0.55 m/s) or Frozen in a cryogenic freezer (-63°C), Stored for 15 days at -18°C, Thawed at room temperature (20°C)	- From the results of sensory evaluation, color, texture, water activity measurement, the optimum conditions is obtained from the sample dehydrated with 55 ° Brix of sucrose solution at 35°C for 60 min.	Bunger et al. (2004) ¹³²⁾
Apple	- Osmotic dehydration (0, 20, 40 or 60 % w/w glycerol-juice solution, 20°C, 0-180 min) after pulsed electric field treatment	Air blast (-40°C, 2 m/s), Thawed at 20°C	- Pulsed electric field treatment before dehydration leads homogeneous distribution of sugar in the sample, less freezing time and retention of texture after freezing-thawing.	Parniakov et al. (2015) ¹³³⁾ , 2016 ¹³⁴⁾
Apple Pear	- Osmotic dehydration (50 % w/w glucose solution or 66.6 % sucrose solution, 30°C)	Air blast (-40°C), Stored at -5, -8, -12 or -16°C	- Kinetic equation of heat and mass balances are established, and it is shown that the experimental values of freezing curve, changes in sugar and moisture content during osmotic dehydration are well matched with the predicted values.	Agnelli et al. (2005) ¹³⁵⁾
Pear	- Osmotic dehydration (60 ° Brix sucrose solution, 60°C) - Air drying (60°C, 3 m/s) - Combined (Osmotic dehydration after air drying)	Frozen at -15°C, Thawed at 21°C	- The sample dehydrated to weight reduction of 50 % inhibits softening after freezing-thawing. - Higher retention of texture and color are obtained in the osmotically dehydrated sample than those of air dried sample.	Bolin & Huxsoll (1993) ¹³⁶⁾
Kiwifruit	- Osmotic dehydration (60 or 72 ° Brix sucrose containing 1 % w/w ascorbic acid and 0.2 % w/w citric acid solution, 30°C, dehydrated to moisture content of 40, 50 or 60 % wet basis) - Air drying (30°C, 5 m/s, dried to moisture content of 40, 50 or 60 % wet basis) - Combined (Osmotic dehydration after air drying, dehydrated to moisture content of 40, 50 or 60 % wet basis)	Air blast (-40°C, 6.5 m/s), Thawed at 4°C	- Dehydrated sample by air drying and combined method requires less time for dehydration than that of osmotically dehydrated sample. - The fastest dehydration is attained at the air dried sample but it shows browning. - Firmness of the samples after dehydrofreezing and thawing is decreased compare to the fresh and dehydrated samples regardless of the amount of removed moisture and dehydration method.	Robbers et al. (1997) ¹³⁷⁾

Table 3 (Continued)

Substance	Condition of dehydration	Conditions of freezing, thawing and storage	Results	Reference
Kiwifruit	- Osmotic dehydration or vacuum pulse osmotic dehydration (35, 45, 55 or 65 ° Brix sucrose, 30°C)	Air blast (−40°C, 4°C /min), Stored for 24 h or 1 month at −18°C, Thawed at 8°C	- Sample transparency is increased and chroma is decreased after vacuum pulse osmotic dehydration and dehydrofreezing at each conditions. - The highest retention of mechanical properties after freezing-thawing are obtained by the osmotic dehydration with 45 ° Brix sucrose solution. - Osmotic dehydration leads formation of esters and a decrease in aldehydes and alcohols. - Reduction of volatile compounds occurred during frozen storage is inhibited by dehydration before freezing.	Talens et al. (2001) ¹³⁸ , 2003 ¹³⁹
Kiwifruit	- Osmotic dehydration (60 % w/w sucrose solution, 20°C, 0, 2, 6, 12 or 24 h)	DSC analysis of mashed sample (−40–40°C, 2°C/min)	- Moisture content and initial freezing temperature is decreased with immersion times of sucrose solution (Decreased to 50.6 % wet basis for 24 h and −10.1°C). - Enthalpy and heat capacity are decreased with the increase in the amount of removed moisture.	Tocci & Mascheroni (2008) ¹⁴⁰
Pear Kiwifruit Strawberry Apple	- Osmotic dehydration (69 ° Brix sucrose solution, 47 ° Brix glucose solution, 69 ° Brix fructose solution or 69 ° Brix high molecular weight sugar solution, 30°C, 1–24 h)	Air blast (−40°C)	- Drip losses after freezing-thawing are decreased at each dehydrated samples. - Improvements of texture and color changes during dehydrofreezing processes are obtained in the fruits samples except kiwifruits.	Marani et al. (2007) ¹⁴¹
Mango	- Osmotic dehydration (10, 20 or 30 ° Brix sucrose solution, 20°C, 4 h)	Air blast, Stored for 2 weeks at −18°C	- Titratable acidity, vitamin C content and firmness are decreased during the dehydration processes. - Titratable acidity, vitamin C content and firmness are decreased after freezing. - Removals of high amounts of moisture inhibit the quality changes during freezing.	Rincon & Kerr (2009) ¹⁴²
Mango Kiwifruit Strawberry	- Osmotic dehydration or vacuum pulse osmotic dehydration (35, 45, 55, 60 or 65 ° Brix sucrose solution, 30°C) - Air drying (45°C)	Frozen at −40°C (−4°C/min), Stored for 24 h or 1 month at −18°C, Thawed at 5°C	- Application of vacuum pulse dehydration shows no effect on the mechanical properties after freezing-thawing of kiwifruit and mango. - Higher retention of mechanical properties of strawberries is obtained in the air dried sample than osmotic dehydrated sample. - Higher retention of firmness after freezing-thawing of strawberries is obtained in the dehydrated samples regardless of dehydrated conditions.	Chiralt et al. (2001) ¹⁴³

Table 3 (Continued)

Substance	Condition of dehydration	Conditions of freezing, thawing and storage	Results	Reference
Melon	- Osmotic dehydration (60 % w/w sucrose solution, 25°C, 1 h) - Air drying (80°C, 1.5 m/s, dried to 50 % weight reduction) - Combined (Air dried to 50 % reduction after osmotic dehydration (1 h))	Air blast (−48°C, 4 m/s), Stored for 4 months at −20°C	- Improvement of texture and decrease in drip loss after thawing are obtained in the dehydrofrozen samples. - Aroma composition does not change in the osmotic dehydration while alcohols are increased in air drying. - Alcohols are not increased during freezing in the osmotically dehydrated samples, and the samples show higher sensory acceptability than air dried sample.	Maestrelli et al. (2001) ¹⁴⁴⁾
Apricot	- Vacuum impregnation (65 % w/w sucrose, 65 % w/w maltose or 65 % w/w sorbitol solution containing 1 % w/w ascorbic acid and 0.5 % w/w NaCl, 25°C) - Air drying (65°C, 1.5 m/s)	Air blast (−40°C, 4 m/s), Stored for 8 months at −20°C	- High sugar content of the samples after dehydration inhibits loss of ascorbic acid content during frozen storage. - The sample dehydrated with maltose shows higher retention of color during frozen storage than those of the samples dehydrated with sucrose and sorbitol.	Forni et al. (1997) ¹⁴⁵⁾
Pineapple	- Osmotic dehydration (60 ° Brix sucrose solution, 40°C, 30-180 min) - Air drying (45, 60 or 75°C, 1.5 m/s)	Frozen in a chamber (−31.5°C), Thawed at room temperature (20°C)	- Freezing times are shortened by dehydrations. - The osmotically dehydrated samples show higher loss of ascorbic acid content and drip loss after thawing than those of air dried samples.	Ramallo & Mascheroni (2010) ¹⁴⁶⁾
Rambutan	- Osmotic dehydration (50 % w/w sucrose, 50 % w/w trehalose or 50 % w/w maltitol solutions, 30°C)	Frozen at −40°C, Stored for 3, 60 or 120 days at −18°C, Thawed at 8°C	- The sample dehydrated with sucrose shows the highest retention of firmness and of sensory scores after frozen storage for 3 or 60 days. - Glass transition temperatures of the dehydrated samples are higher than that of fresh sample.	Lowithun & Charoenrein (2009) ¹⁴⁷⁾
Watermelon	- Osmotic dehydration (50 % w/w glucose, 50 % w/w oligofructose or 50 % w/w maltodextrin solutions containing 1 % w/w CaCl₂, 35 °C, 45-60 min)	Frozen at −40°C, Stored for 180 days at −20- −5°C	- Dehydrofrozen samples show higher sensory scores of texture and taste than those of non-treated-frozen sample. - Dehydration before freezing reduces change in color up to 70 % and loss of lycopene content up to 38 %.	Dermesonlouoglou et al. (2007) ¹⁴⁸⁾
Cucumber	- Osmotic dehydration after blanching at 80°C for 40 s (56.5 % w/w oligofructose or 56.5 % w/w maltodextrin solutions containing 3.5 % w/w NaCl and 1.5 % w/w CaCl₂, 15°C (360 min), 35°C (300 min) or 55°C (180 min))	Frozen at −40°C, Stored for 3 months at −15- −5°C	- Dehydrated samples reduce the rate of color change during frozen storage up to 36.7 %. - Dehydration inhibits softening after freezing-thawing and firmness is maintained during frozen storage.	Dermesonlouoglou et al. (2008) ¹⁴⁹⁾

Table 3 (Continued)

Substance	Condition of dehydration	Conditions of freezing, thawing and storage	Results	Reference
Tomato	- Osmotic dehydration after blanching at 80°C for 80 s (56.5% w/w glucose, 56.5% w/w maltodextrin, 56.5% w/w oligofructose or 56.5% w/w oligofructose/trehalose (2 : 1) solutions containing 3.5% w/w NaCl, 1.5% w/w CaCl ₂ , 15°C (360 min), 35°C, 1 h)	Frozen at -40°C, Stored for 12 months at -20 or -12°C	- Dehydration before freezing inhibits the loss of ascorbic acid contents during frozen storage. - The highest sensory scores after freezing-thawing are obtained from the sample dehydrated with maltodextrin and oligofructose/trehalose solutions.	Dermesonlouoglou et al. (2007) ¹⁵⁰⁾
Tomato	- Osmotic dehydration after blanching at 80°C for 80 s (56.5% w/w maltodextrin solution containing 3.5% w/w NaCl, 1.5% w/w CaCl ₂ , 15°C (360 min, 35°C, 1 h)	Frozen at -40°C, Stored for 12 months at -20 or -12°C	- Dehydrated samples shows higher retention of color, lycopene and ascorbic acid contents during frozen storage than the non-treated sample.	Dermesonlouoglou et al. (2007) ¹⁵¹⁾
Eggplant	- Vacuum drying (30°C, 2.5 kPa, dried to moisture contents of 60 or 80% wet basis)	Frozen in a chamber at -40°C or brine freezing at -40°C, Thawed at 5 or 25°C	- Freezing times are shortened, changes in texture and color during freezing-thawing are inhibited by dehydration before freezing. - The least influence on texture is obtained from the sample treated by brine freezing and thawed at low temperature. - Cell membranes are damaged after freezing-thawing at each conditions.	Wu et al. (2009) ¹⁵²⁾
Carrot	- Air drying (40, 60 or 80°C, 0.81 m/s, dried to moisture content of 2.0, 4.0 or 6.0 dry basis)	Frozen at -20°C, Thawed in water (5°C)	- In the air drying at 40°C, cell membranes are not damaged, and texture after rehydration is almost same as that of fresh sample. - Cell membranes in each dehydro-frozen samples are damaged and elastic properties are decreased.	Ando et al. (2016) ¹⁵³⁾
Carrot Onion	- Osmotic dehydration (50% w/w sucrose solution, 10°C, 5 h)	Frozen at -18°C, Thawed at room temperature (25°C)	- Decrease in fracture stress is inhibited by dehydration before freezing, but instantaneous elasticity is greatly decreased. - Increases in water permeability due to damages of cell membranes are observed at each samples.	Ando et al. (2008) ¹⁵⁴⁾ , 2012 ¹⁵⁵⁾
Japanese radish	- Osmotic dehydration (50% w/w sucrose solution) - Air drying (60°C) - Vacuum drying (20, 30 or 60°C, 1.5-1.8 kPa, dried to moisture content of 85% wet basis)	Frozen in a chamber at -40°C or brine freezing at -40°C, Thawed in iced water or room temperature (30°C)	- Least damage of cell membranes is shown in the vacuum dried sample at 20°C. - Dehydration before freezing leads less freezing time and drip loss after thawing, and inhibition of softening during freezing.	Shizuka et al. (2008) ¹⁵⁶⁾

Table 3 (Continued)

Substance	Condition of dehydration	Conditions of freezing, thawing and storage	Results	Reference
Japanese radish	- Vacuum drying (20°C, 1.5–1.8 kPa, dried to moisture content of 85 % wet basis) - Microwave drying (62.9 W/g-dry, cycle of irradiation for 40 s + pause of 900 s) - Vacuum-microwave drying (62.9 W/g-dry, cycle of irradiation for 40 s + pause of 180 s)	Brine freezing at – 40°C, Thawed in water (5 or 40°C) or thawed in air (4°C)	- Vacuum-microwave drying leads the shortest time for dehydration and no damage of cell membrane when the sample dried to 80 % weight reduction. - Vacuum-microwave drying shows the highest ascorbic acid content and less damage of cellular structure after freezing-thawing. - Rapid thawing and high rehydration ratio are obtained by the thawing in water at 40°C.	Uemura & Tagawa (2012) ¹⁵⁷⁾
Potato	- Osmotic dehydration after pulsed electric field treatment (4% NaCl solution, 25°C)	Air blast (– 80°C, 2 m/s)	- Pulsed electric field treatment before osmotic dehydration increases the freezing rate. - Combined treatment of pulsed electric field and osmotic dehydration increase drying rate during freeze drying process and visual quality of dried sample	Ammar et al. (2010) ¹⁵⁸⁾
Carrot Broccoli Potato	- Osmotic dehydration (50 % w/w sucrose solution, 10°C, 5 h)	Frozen at – 10 or – 18°C, Thawed at room temperature (25°C)	- Dehydration before freezing inhibits softening after freezing-thawing of carrots and broccoli, but the effect is not found in dehydrofrozen potatoes. - There is a relationship between damages of cell membrane and mechanical properties. - less damage of cellular structure is obtained in the dehydrofrozen sample than that of non-treated-frozen sample.	Ohnishi & Miyawaki (2005) ¹⁵⁹⁾
Green pea	- Osmotic dehydration after blanching at 90°C for 2 min (56.5 % w/w oligofructose, 56.5 % w/w maltitol or 56.5 % w/w oligofructose/trehalose (2 : 1) solutions containing 4 % w/w NaCl and 1 % w/w CaCl₂, 5°C (12 h) or 35°C (4 h))	Frozen at – 40°C for 2 h, Stored at – 24– – 3°C	- Dehydration with oligofructose/trehalose solution decreases the rate of color change during frozen storage. - Higher retention of ascorbic acid content after frozen storage is obtained in the dehydrofrozen sample than that of non-treated-frozen sample. - The rate of decrease in ascorbic acid is greatly lowered during frozen storage below glass transition temperature.	Giannakourou & Taaoukis (2003) ¹⁶⁰⁾
Green bean	- Osmotic dehydration (10 % w/w NaCl solution, 20°C, 30 min)	Air blast (– 34°C), Stored for 10 days at – 17°C, Thawed in boiled water for 15 min	- Scores of sensory evaluation of the dehydrofrozen samples are higher than non-treated-frozen sample, and blanching before dehydration increases acceptability.	Biswal et al. (1991) ¹²²⁾

Table 3 (Continued)

Substance	Condition of dehydration	Conditions of freezing, thawing and storage	Results	Reference
Strawberry Tuna	- Microwave-vacuum drying (5 kPa, below 27°C, dried to moisture reduction of 3 or 5 % for tuna, 10 or 20 % for strawberry)	Frozen in a chamber at -30 or -80°C (strawberry), at -50 or -150°C (tuna)	- Dehydration before freezing is effective to shorten freezing time and inhibit the growth of ice crystals in sample tissues. - Less damages of tissue structure after freezing-thawing are observed in the dehydrofrozen samples than that of non-treated-frozen sample.	Tsuruta & Hamidi (2008) ¹⁶¹⁾
Tuna Oyster Mackerel	- Microwave-vacuum drying (4 kPa, below 25°C, dried to moisture reduction of 9, 15 or 30 % for tuna, 5, 10 or 15 % for oyster, 3 or 5 % for mackerel)	Frozen at -20°C or -80°C	- Decrease in freezing temperature and short freezing time are obtained by dehydration before freezing. - Dehydration before freezing inhibits growth of ice crystals, damage to tissue structure and drip loss.	Hamidi & Tsuruta (2008) ¹⁶²⁾
Mackerel	- Microwave-vacuum drying (100 W, 5 kPa, below 27°C, dried to moisture content of 2.19 or 2.12 dry basis)	Frozen at -20°C (0.26°C/min) or -80°C (0.88°C/min)	- Dehydration before freezing inhibits growth of ice crystals formed in intercellular space and drip loss after thawing.	Hamidi & Tsuruta (2009) ¹⁶³⁾
Walleye pollock ovary (<i>Tarako</i>)	- Osmotic dehydration (3, 10, 17 % w/w or saturated NaCl solution, 10°C, 24 h)	Frozen at -40°C for 24 h, Stored for 90 days at -25°C, Thawed in running water (17°C)	- Dehydration with 17 % or saturated NaCl solutions inhibits drip loss and color change, and prevents freezing damage in roes. Also this effect is independent of the freezing speed.	Uchiumi & Suzuki (2015) ¹⁶⁴⁾