

明 細 書

発明の名称： 冷凍食品の栄養素減衰確認方法

技術分野

[0001] 本発明は、冷凍食品の栄養素減衰確認方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、ライフスタイルの多様化により、最適化栄養食と呼ばれる一日に必要な栄養素を簡便に摂取できると謳われる商品が上市されている。これらの商品は、厚生労働省より設定された栄養素等表示基準値や同じく厚生労働省により策定された日本人の食事摂取基準に記載されている必須栄養素の1日に必要とされる量の3分の1量以上含まれるものである。これとは別に、数種類の栄養素のみ足りないもののほぼ完全食である準完全食や特定の栄養素のみを補うようなサプリメントなどの商品もあり、日々の食生活で不足している必要な栄養素を簡単に補えるような食品が多数上市されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特開2003-274894号公報

[0004] ところで、最適化栄養食に限らず、食品中に含まれる栄養素の中には、時間とともに減衰するものが存在する。そのため、必要な栄養素を摂取できると謳う商品は、製造時及び賞味期限内において、当該栄養素が厚生労働省の定める日本人の食事摂取基準（2020年）の範囲内に入っている必要がある。

[0005] 栄養素の減衰を測定する方法としては、時間経過とともに逐次測定することが望ましい。しかし、当該方法では求める結果を得るまでに著しく時間がかかってしまうという問題がある。そのため、加速試験を用いて測定することが一般的である。ここで、加速試験とは、試験環境を変えることで、試験期間を短縮する方法のことである。具体的には、流通・販売・保存温度よりも温度・湿度等を上昇させた環境で保管することで行われる。

[0006] 加速試験は、常温保存の食品にとっては非常に効率的な試験方法である。一方で、チルドや冷凍食品にとっては、加速試験は使い勝手の悪い試験方法である。特に冷凍食品は保存温度が -15°C 以下であることが求められているため、 -15°C 以上に温度を上げてしまうと菌の繁殖を招く虞があり、試験自体が成立しなくなってしまう。そのため、冷凍食品についての加速試験方法は確立されていないのが現状である。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、冷凍食品を流通・販売・保存温度よりも高い温度環境下に置いた場合であっても、菌の繁殖などがなく、冷凍食品中の栄養素の減衰を効率的に測定することができる方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の発明者らは、上記課題解決のため、鋭意検討を行った。そして、冷凍食品を高圧環境下に置いた状態で温度上昇させることで、菌の繁殖を防ぎつつ、冷凍食品に含まれる栄養素の減衰変化について従来よりも短時間で確認できることを新たに見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] 上記課題解決のため、本発明に係る冷凍食品の栄養素減衰確認方法は、冷凍食品を 0°C 以上、かつ、 90 MPa 以上の高圧条件下で加速試験を行う工程と、当該加速試験を行った冷凍食品に含まれる栄養素を分析する工程と、を含むことを特徴とする。

[0010] かかる構成によれば、高圧条件にすることで細菌の繁殖を防ぎつつ、加温することで栄養素の減衰を短期間で調べることができる。

[0011] また、上記構成において、加速試験の条件が、 $10\sim60^{\circ}\text{C}$ 、かつ、 $90\sim600\text{ MPa}$ の高圧条件下であることが好ましい。さらに、確認対象の栄養素が、レチノール、 α -カロテン、 β -カロテン、 β -クリプトキサンチン、ビタミンD、 α -トコフェロール、ビタミンK、ビタミンB1、ビタミンB2、ナイアシン、ビタミンB6、ビタミンB12、葉酸、パントテン酸、ビオチン、ビタミンC、 $n-3$ 系多価不飽和脂肪酸、 $n-6$ 系多価不飽和

脂肪酸の少なくともいずれか1つであることが好ましい。

- [0012] かかる構成によれば、減衰の表れにくい栄養素であっても、短い期間で減衰傾向を見ることができる。

発明の効果

- [0013] 本発明により、従来行うことができなかった加速試験を用いた冷凍食品の栄養素減衰について確認することができる。これにより、通常の時間経過を経ることなく栄養素の減衰について確認できるため、調理方法の制限を受けることなく、商品設計を行うことができる。

図面の簡単な説明

- [0014] [図1]冷凍食品（担々麺）に対して本発明および従来の加速試験を行ったときのビタミンD、 α -トコフェロール、ビタミンK、ビタミンB1の減衰を示した図である。縦軸は保存試験前の栄養素の測定値を100としたときの相対値を示し、横軸は日数を示している。
- [図2]冷凍食品（担々麺）に対して本発明および従来の加速試験を行ったときのビタミンB2、ビタミンB6、ビタミンB12、葉酸の減衰を示した図である。縦軸は保存試験前の栄養素の測定値を100としたときの相対値を示し、横軸は日数を示している。
- [図3]冷凍食品（担々麺）に対して本発明および従来の加速試験を行ったときのパントテン酸、ピオチン、n-3系多価不飽和脂肪酸、n-6系多価不飽和脂肪酸の減衰を示した図である。縦軸は保存試験前の栄養素の測定値を100としたときの相対値を示し、横軸は日数を示している。
- [図4]冷凍食品（担々麺）に対して本発明および従来の加速試験を行ったときのビタミンCの減衰を示した図である。縦軸は保存試験前の栄養素の測定値を100としたときの相対値を示し、横軸は日数を示している。
- [図5]冷凍食品（牛丼）に対して本発明および従来の加速試験を行ったときのビタミンD、ビタミンK、ビタミンB1、ビタミンB2の減衰を示した図である。縦軸は保存試験前の栄養素の測定値を100としたときの相対値を示し、横軸は日数を示している。

[図6]冷凍食品（牛丼）に対して本発明および従来の加速試験を行ったときのビタミンB 6、ビタミンB 1 2、葉酸、パントテン酸の減衰を示した図である。縦軸は保存試験前の栄養素の測定値を1 0 0としたときの相対値を示し、横軸は日数を示している。

[図7]冷凍食品（牛丼）に対して本発明および従来の加速試験を行ったときのビオチン、ビタミンCの減衰を示した図である。縦軸は保存試験前の栄養素の測定値を1 0 0としたときの相対値を示し、横軸は日数を示している。

[図8]冷凍食品（カレー）に対して本発明および従来の加速試験を行ったときのビタミンD、ビタミンB 1、ビタミンB 2、ビタミンB 6の減衰を示した図である。縦軸は保存試験前の栄養素の測定値を1 0 0としたときの相対値を示し、横軸は日数を示している。

[図9]冷凍食品（カレー）に対して本発明および従来の加速試験を行ったときのビタミンB 1 2、葉酸、パントテン酸、ビオチンの減衰を示した図である。縦軸は保存試験前の栄養素の測定値を1 0 0としたときの相対値を示し、横軸は日数を示している。

[図10]冷凍食品（カレー）に対して本発明および従来の加速試験を行ったときのビタミンCの減衰を示した図である。縦軸は保存試験前の栄養素の測定値を1 0 0としたときの相対値を示し、横軸は日数を示している。

[図11]冷凍食品（カレー）に対して本発明（4 0 0 M P a）および従来の加速試験を行ったときのビタミンD、葉酸、ビタミンCの減衰を示した図である。縦軸は保存試験前の栄養素の測定値を1 0 0としたときの相対値を示し、横軸は日数を示している。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の記載に限定されるものではない。

[0016] <冷凍食品>

本発明に用いることができる冷凍食品としては特に制限されない。市販されている冷凍食品全てに対応できる。冷凍食品の形態としては、米飯類、麺

類、包餡類、ピザ、グラタン、総菜、スープ類、デザートなどの加工済み食品はもちろんのこと、カット野菜や果物などの非調理食品であってもよい。

また、喫食に際してどのような加熱調理方法（自然解凍、電子レンジ加熱、湯煎など）を伴うものであっても構わない。

[0017] <栄養素>

本発明において対象となる栄養素としては、栄養素単体として時間経過とともに減衰することが既知のものであることが好ましい。具体的には、レチノール、 α -カロテン、 β -カロテン、 β -クリプトキサンチン、ビタミンD、 α -トコフェロール、ビタミンK、ビタミンB1、ビタミンB2、ナイアシン、ビタミンB6、ビタミンB12、葉酸、パントテン酸、ビオチン、ビタミンC、n-3系多価不飽和脂肪酸、n-6系多価不飽和脂肪酸が挙げられる。本発明においては、単独の栄養素のみを調べることもできるが、複数の栄養素に対しても確認することができる。

[0018] <加圧>

本発明では高圧を用いることを特徴とする。ここで、高圧とは、90 MPa以上の圧力をいい、より好ましくは100 MPa以上が好ましい。90 MPa未満だと、細菌が増殖する虞があるため、好ましくない。一方、600 MPaを超えると、測定できる商品や容量がごく限られたものになってしまうため、600 MPa以下であることが好ましく、400 MPa以下がより好ましい。

[0019] <加速試験>

本発明では、冷凍食品の流通・販売・保存温度である-15℃よりも高い0℃以上の温度下で加速試験することが好ましい。具体的には、常温（23℃）以上の温度が好ましく、40℃以上の温度がより好ましく、50℃以上の温度がさらにより好ましい。このうち、短期間での栄養素の減衰を調べるためにも、50℃以上の温度であることが好ましい。一方、温度の上限については特に制限されないが、100℃以下であることが好ましい。

[0020] 本発明における加湿条件としては特に制限されない。

[0021] 本発明においては、加圧条件を保持した状態で加熱できる装置であることが好ましい。一例として東洋高圧社製の装置を用いることができる。当該装置を用いることで、加圧条件を一定にした状態で、温度条件を変更することができる。

[0022] 加速試験方法としては既存の方法と同じく、複数の同一サンプルを用意し、加圧した状態で加温する。時間経過（例えば、一月毎）とともに、複数サンプルから1つだけ取り出し、栄養素の割合を測定すればよい。また、栄養素の分析方法については、既存の方法を用いることができる。例えば、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）や微生物学的定量法、液体クロマトグラフィー－タンデム質量分析（LC-MS/MS）、ガスクロマトグラフィーなどの方法を用いることができる。

実施例

[0023] ＜加圧による常温での微生物増殖の確認＞

まず、加圧による微生物の増殖抑制効果について確認を行った。市販の冷凍食品（鶏肉のトマトソース：日清食品株式会社製）を東洋高圧社製の装置に入れて試験を行った。このときの試験条件は、温度25℃、圧力100MPa、40MPaまたは10MPaとし、5日間放置した。5日経過した後、既知の試験方法で微生物の有無を確認した。結果を表1に示す。

[0024] [表1]

	微生物		
	一般生菌 (cfu/g)	真菌（カビ酵母） (cfu/g)	大腸菌群 (cfu/g)
10MPa	1.0×10^7	4.0×10^1	2.3×10^4
40MPa	n. d.	n. d.	n. d.
100MPa	n. d.	n. d.	n. d.

[0025] 表1から明らかなように、40MPa以上の圧力をかけることで微生物の増殖抑制効果が認められた。

[0026] ＜栄養素減衰の確認＞

次に、栄養素の減衰について確認を行った。確認試験は異なる条件で保存した商品中に含まれる栄養素の量を測定・比較することで行った。試験条件は次のとおりである。

[0027] <<冷凍保存>>

冷凍保存による栄養素減衰の確認については、 -20°C 、常圧環境下に置くことで、6カ月後および12カ月後における栄養素の減衰について確認を行った。

[0028] <<加圧高温保存>>

加圧高温保存による栄養素減衰の確認については、 50°C 、 90MPa の環境下に置くことで、2週間後および4週間後における栄養素の減衰について確認を行った。

[0029] 本実施例では、各試験条件において、同一ロットのサンプルを用い、3種類の製品（完全メシ担々麺、完全メシ牛丼、完全メシ欧風カレー：いずれも日清食品株式会社製）で試験を行った。

[0030] 保存試験前および保存試験後の各サンプルについて、商品中に含まれる栄養素量について測定を行った。ビタミンB1、B2、C、 α -トコフェロール、ビタミンKについては、HPLC法により測定を行った。ビタミンB6、B12、ビオチン、パントテン酸、葉酸については微生物学的定量法により測定を行った。ビタミンDについては液体クロマトグラフィー・タンデム質量分析法により測定を行った。n-3不飽和脂肪酸とn-6不飽和脂肪酸については、ガスクロマトグラフィーにより測定を行った。

得られた測定値を基に、近似式を算出し、各栄養素における近似式の傾きを求めた。結果を図1～10に示す。縦軸は保存試験前の栄養素の測定値を100としたときの相対値を示し、横軸は日数を示している。

[0031] 図1～10に示すように、サンプルごと及び／又は栄養素ごとに近似式の傾きに差が認められる。また、一部例外はあったものの、本発明に係る保存方法（加圧高温）のほぼ全てにおいて従来法（冷凍保存）よりも傾きが急であることが分かる。一方で、図には示していないが、従来法と傾きがほぼ同

じか、若しくは、傾きが増加に転じているものも存在していた。ここで、食品は時間経過とともに劣化していくため、通常であれば食品に含まれる栄養素についても減少するのが一般的である。しかし、栄養素は各種論文（例えば、公定法およびその修正法による食品中ビタミンD定量分析の試験室間共同試験 *V i t a m i n s*, 85 (12), 645-650 (2010) や、我が国で推奨され、公的に用いられている食品中のビタミン分析法 *V i t a m i n s*, 73 (11), 649-657 (1999)）にも記載されているように、測定に誤差が出やすい物質でもある。そのため、本実施例では、傾きが+1.1を超えない限りは、有効なデータであるものとして取り扱うこととした。なお、図1～10に載せていない栄養素についても、本発明は当然適用できる。

[0032] 次に、図1～4、図5～7及び図8～10を比較すると、同じ栄養素であっても減衰に差があることが分かる。これは調理方法によって栄養素の減衰に差が出ているためと思われる。このように、サンプルによって栄養素の減衰が異なる場合にも、本願発明は非常に有効であると言える。

[0033] 続いて、栄養素の減衰について、さらに検討する。

『ビタミンD』

図1, 5, 8を見ると、通常の冷凍保存による試験方法（図面中、「従来」で表記。以下同じ）ではいずれのサンプルにおいても減衰がほぼ認められず、ほぼ水平になっていることが分かる。これに対して、加圧高温保存による試験方法（図面中、「本発明」で表記。以下同じ）では、いずれのサンプルにおいても栄養素の減衰が認められた。このうち担々麺（図1）とカレー（図8）の傾きはほぼ同じであった。一方、牛丼（図5）は、他の2つと比べて、傾きが緩やかであったが、いずれのサンプルにおいても、減衰促進効果が確認しやすい結果であった。

[0034] 『 α トコフェロール』

α トコフェロールは測定に誤差が生じやすく、担々麺（図1）のみの結果となった。従来法ではほぼ水平であるのに対して、加圧高温保存法では、減

衰が認められた。

[0035] 『ビタミンK』

ビタミンKは、担々麺（図1）と牛丼（図5）について確認ができた。従来法では、いずれの食品においてもやや右肩上がりとなっているが、これは誤差の範囲内と考えられる。そのため、ビタミンKについては、減衰しづらいことが示唆された。一方、加圧高温保存法では、減衰していることが分かる。このうち、担々麺は傾きが急であり、牛丼の傾きの約2倍となっていることがわかる。なお、いずれのサンプルにおいても、減衰促進効果が確認しやすい結果であった。

[0036] 『ビタミンB1』

図1, 5, 8を見ると、従来法ではいずれのサンプルにおいてもやや右肩上がりとなっているが、これは誤差の範囲内と考えられる。そのため、ビタミンB1は減衰しづらいことが示唆された。一方、加圧高温保存法ではいずれのサンプルにおいても減衰が認められた。傾きの大きさとしては、担々麺（図1）＞牛丼（図5）≒カレー（図8）であった。なお、いずれのサンプルにおいても、減衰促進効果が確認しやすい結果であった。

[0037] 『ビタミンB2』

図2, 5, 8を見ると、従来法および加圧高温保存法のいずれにおいても減衰が認められた。従来法では担々麺＞牛丼＞カレーの順で傾きが大きいという結果であった（1/2ずつ傾き度合いは減少）。一方、加圧高温保存法では牛丼＞担々麺≒カレーという結果であった。なお、いずれのサンプルにおいても、減衰促進効果が確認しやすい結果であった。ここで、担々麺の場合を例に説明すると、加圧高温保存法の1月分が、従来法の約7カ月分に相当していることが分かる。

[0038] 『ビタミンB6』

ビタミンB6は、従来法では担々麺（図2）のみ減衰が確認できたが、牛丼（図6）とカレー（図8）では減衰は認められず、ほぼ水平であった。これに対して、加圧高温保存法では、いずれのサンプルにおいても減衰が認め

られた。従来法では担々麺＞牛丼＞カレーの順で傾きが大きいという結果であった（1 / 2 ずつ傾き度合いは減少）。一方、加圧高温保存法では牛丼＞担々麺≒カレーという結果であった。ここで、担々麺の場合を例に説明すると、加圧高温保存法の1月分が、従来法の約12カ月分に相当していることが分かる。

[0039] 『ビタミンB12』

ビタミンB12は、従来法では担々麺（図2）のみ僅かな減衰が確認できたが、牛丼（図6）とカレー（図9）では減衰は認められず、ほぼ水平であった。これに対して、加圧高温保存法では、いずれのサンプルにおいても減衰が認められた。このうち、カレーで最も減衰効果が確認しやすいという結果だった。傾きの大きさはカレー＞担々麺＞牛丼の順であった。ここで、担々麺の場合を例に説明すると、加圧高温保存法の1月分が、従来法の約12カ月分に相当していることが分かる。

[0040] 『葉酸』

図2，6，9を見ると、従来法ではいずれのサンプルにおいても減衰がほぼ認められず、ほぼ水平になっていることが分かる。これに対して、加圧高温保存法では、傾きの大きさが担々麺≒カレー＞牛丼の順であり、減衰促進効果が確認しやすい結果であった。

[0041] 『パントテン酸』

図3，6，9を見ると、従来法ではいずれのサンプルにおいてもやや右肩上がりとなっており、減衰は認められなかった。これに対して、加圧高温保存法では、傾きの大きさがカレー＞牛丼＞担々麺の順であり、減衰促進効果が確認しやすい結果であった。

[0042] 『ビオチン』

図3，7，9を見ると、従来法では担々麺＞牛丼＞カレーの順で傾きが大きいという結果であった。一方、加圧高温保存法では、傾きの大きさが牛丼＞カレーの順であった。しかし担々麺では減衰は認められず、ほぼ水平という結果であった。ここで、牛丼の場合を例に説明すると、加圧高温保存法の

1 月分が、従来法の約 1 2 カ月分に相当していることが分かる。また、カレーの場合には、加圧高温保存法の 1 月分が、従来法の約 2 9 0 日分に相当していることが分かる。

[0043] 『 $n-3$ 系多価不飽和酸』、『 $n-6$ 系多価不飽和酸』

$n-3$ 系多価不飽和酸、 $n-6$ 系多価不飽和酸については、担々麺（図 3）のみの結果となった。従来法ではほぼ水平であるのに対して、加圧高温保存法では、減衰が認められ、減衰促進効果が確認しやすい結果であった。また、 $n-3$ 系多価不飽和酸と $n-6$ 系多価不飽和酸とでは、 $n-3$ 系多価不飽和酸の方が減衰が早い結果となった。

[0044] 『ビタミン C』

ビタミン C については、従来法では担々麺（図 4）とカレー（図 1 0）で減衰が認められたが、牛丼（図 7）では減衰が認められず、ほぼ水平であった。一方、加圧高温保存法ではいずれのサンプルにおいても減衰が認められた。傾きの大きさとしては、カレー>牛丼>担々麺であった。ここで、カレーの場合を例に説明すると、加圧高温保存法の 1 月分が、従来法の約 4 0 0 日分に相当していることが分かる。なお、いずれのサンプルにおいても、減衰促進効果が確認しやすい結果であった。

[0045] 次に、5 0℃、4 0 0 M P a の環境下に置くことで、1 ~ 4 週間後における栄養素の減衰について確認を行った。本実施例では、同一ロットのサンプルを用い、完全メシ欧風カレー（日清食品株式会社製）で試験を行った。

[0046] 保存試験前および保存試験後の各サンプルについて、商品中に含まれる栄養素量について測定を行った。ビタミン D については液体クロマトグラフィー-タンデム質量分析法により測定を行った。ビタミン C については、H P L C 法により測定を行った。葉酸については微生物学的定量法により測定を行った。得られた測定値を基に、近似式を算出し、各栄養素における近似式の傾きを求めた。ここでは、上述の 9 0 M P a よりもさらに減衰促進効果が認められた栄養素について図 1 1 に示す。

[0047] 『ビタミン D』

図8と図11を比較すると、90MPaに比べて400MPaの方が近似線の傾きが約23%増大していることがわかる。つまり、ビタミンDについては、加熱による減衰促進だけでなく、高圧力をかけることによって圧力による減衰促進効果も得られることが示唆された。

[0048] 『葉酸』

図9と図11を比較すると、90MPaに比べて400MPaの方が近似線の傾きが約36%増大していることがわかる。つまり、葉酸については、加熱による減衰促進だけでなく、高圧力をかけることによって圧力による減衰促進効果も得られることが示唆された。

[0049] 『ビタミンC』

図10と図11を比較すると、90MPaに比べて400MPaの方が近似線の傾きが約660%増大していることがわかる。つまり、ビタミンCについては、加熱による減衰促進だけでなく、高圧力をかけることによって圧力による減衰促進効果も得られることが示唆された。現に、90MPaでは-20%減衰させるのに4週間かかるとこと、400MPaでは圧力による減衰促進効果も相まって1週間で-60%減衰していることがわかる。

[0050] なお、いずれの試験中においても、微生物増殖に伴う腐敗は認められなかった。

[0051] 以上説明したように、本発明によれば、従来は菌を繁殖させないために限られた条件でしかできなかった冷凍食品の栄養素の減衰を、短時間で確認することができる。さらに、高圧力にすることで、加熱だけでなく高圧力による減衰促進効果も組み合わせることができるため、さらに短時間で栄養素の減衰を確認することができる。これにより、調理方法の制限を受けることなく、商品設計を行うことができるという極めて優れた効果を奏する。

請求の範囲

- [請求項1] 冷凍食品に対して加速試験を行う工程と、
当該加速試験を行った冷凍食品に含まれる栄養素を分析する工程と、
、
を含む、冷凍食品の栄養素減衰確認方法であって、
前記加速試験は、0℃以上、かつ、90MPa以上の高圧条件下で行われることを特徴とする、冷凍食品の栄養素減衰確認方法。
- [請求項2] 前記加速試験が、10～60℃、かつ、90～600MPaの高圧条件下で行われることを特徴とする、請求項1記載の冷凍食品の栄養素減衰確認方法。
- [請求項3] 前記栄養素が、レチノール、 α -カロテン、 β -カロテン、 β -クリプトキサンチン、ビタミンD、 α -トコフェロール、ビタミンK、ビタミンB1、ビタミンB2、ナイアシン、ビタミンB6、ビタミンB12、葉酸、パントテン酸、ビオチン、ビタミンC、n-3系多価不飽和脂肪酸、n-6系多価不飽和脂肪酸の少なくともいずれか1つである、請求項1又は2に記載の冷凍食品の栄養素減衰確認方法。