

表紙目次別・枚数 31 枚

# 海洋深層水氷の製造技術の研究

海洋深層水と海水氷に関する調査

平成 13 年 2 月 28 日

知能機械システム工学科  
学籍番号 1010207

別府 朋

指導教授 横川明

## 目次

1. 緒言	1
2. 海洋深層水について	1
2.1 海洋深層水の定義	1
2.2 海洋深層水の特徴	3
2.3 海洋深層水と表層海水との違い	3
2.4 海洋深層水の資源利用	3
3. 海水氷	5
3.1 氷の結晶構造	5
3.2 海水氷とは	6
3.3 海水氷の冷却特性	6
3.4 海水氷の低温保持性能	7
4. 冷凍サイクルの概要	7
5. 製氷技術	8
6. シャーベット氷製氷方式	9
6.1 氷結晶の生成方式	9
6.2 シャーベット氷製氷方式	9
7. 魚介類の鮮度保持に関する文献調査	10
7.1 鮮度とは	10
7.2 鮮度の評価	10
8. 製氷実験及び魚介類鮮度保持実験に関する技術調査	11
9. 結言	12
10. 参考文献	13
表 及び 図	15

## 1. 緒言

海洋深層水は現在知られているだけでも、富栄養、清浄、低水温などの特性を持ち、既存性も高く、水産物の育成や低温特性を利用したエネルギー利用など、多方面での利用が期待されている。

特に高知県は水産資源が豊富であり、好漁場が形成されている。また、海洋深層水の資源利用が積極的に行われている。その中で、魚の鮮度を如何に保持したまま、保存や輸送を行うかが重要なテーマとしてあがっている。水産物の鮮度保持技術は陸上での保管や輸送などについて、各分野で研究開発され実用化されている。また、消費者の国内水産物に対する潜在的需要は高く、特に季節性（旬）、高鮮度・高品質（活魚・鮮魚）などの国内水産物の持ち味に対するニーズが高まる中、漁獲時点から産地市場出発までの鮮度保持は、その後の鮮度レベルを左右する非常に重要な部分である。しかし、水産物の鮮度保持方法で最も有効とされている漁獲時点（船上・海上）での鮮度保持には、これまで海水に真水氷の投入による冷却が主流であり、さまざまな問題を抱えている。この方法では海水を任意の温度まで冷却するために大量の水を必要とするうえ、真水氷が溶けることによって海水に含まれる塩分濃度は変化してしまう。このため、魚介類の体表面が変色・色落ちてしてしまい、また、魚類の眼が白く濁ってしまうという問題点が生じていた。そこで、魚介類の漁獲時点からの鮮度保持向上効果をねらいとし、漁船や漁港で使用する魚介類冷却用の氷を、塩分を含んだいわゆる海水氷とすれば、真水氷を船槽に投入して、船槽の海水を冷却する方法に比べて塩分濃度の変化はほとんどないため、魚介類の変色・色落ちを防ぐことができる。さらに、海水の氷点は水の氷点より低いため、より低温を保持でき、魚の活動量を抑えることができる。このため、船槽への魚の投入量を増加させることが可能となる。また、魚の斃死率を低減できるなどの可能性がある。

このような海水氷を製造するのに、海洋深層水は非常に適していると思われる。海洋深層水は表層海水に比べて低温かつ清浄で生菌数が少なく、衛生的にも良好な氷が生成できると考えられる。

ここでは以上のような観点から海洋深層水及び海水氷に関する文献調査を行ったので、その結果について述べる。

## 2. 海洋深層水について

### 2.1 海洋深層水の定義

海洋深層水は汲み上げる地域、水域によってその起源や性質が異なるが、ここでは室戸海洋深層水について述べる。

深海すなわち陸棚外縁部以深にある海水を海洋深層水と総称している。「海

洋深層水」と言っても、さまざまな形成、循環のパターンがあり、水質も各海域によってそれぞれ異なった特徴を持っているが、基本的な低温安定性、富栄養性、清浄性についてはどの海域にも共通した3大特徴であると言える。

陸棚外縁部はおよそ水深200~300mにあり、外洋においては水深200mより深くなると太陽光線のほとんどが海水に吸収され、弱いブルーライトの世界になる。また、1000mを超すと暗黒の世界といわれている。したがって、水深200m以深の海水中では植物プランクトンによる光合成活動は行われなため、有機物の供給がなくなってしまう。その結果、分解力が優勢となり有機物や細菌類が激減し、無機栄養塩が次第に蓄積される。海洋深層水の特徴の1つとして清浄性、富栄養性はこのような理由からなっている。また、北極や南極で冷やされた海水は比重が重くなり下に滑り込む。この滑り込みは、熱塩循環(Thermohaline Circulation)と呼ばれる海洋での大規模な対流によって生じており、これは、温度や塩分の違いによってまわりより重くなった海水が沈み込んで深層を這うように流れるためであり、それを補うようにどこかで沸き上がってきた海水が表層を流れて、もとのところへ戻るといったメカニズムが生じる。地形や表層海流などの影響によって熱塩循環が形成される仕組みは異なってくるが、基本的には高緯度地方の海水が冷やされて重くなり沈降し、低緯度地方で沸き上がるという循環になっている。つまり、冷たい水が次から次へと作られて流れ込んでくるために、深層水はいつも低温で安定しているということとなる。これによって海洋深層水は低温安定性が特徴の1つとしてあげられ、水深200m以深には四季を通じて水温の低い海水が存在している。

海洋深層水は、海洋中を循環しているが、流れが遮られるとその地点で湧昇する。このとき、表層海水に栄養塩を供給することによって海域の生産力向上に大きく寄与している。この点からも重要な海洋資源であるといわれている。

このように海洋深層水は清浄性、低温性、富栄養性を特徴として持っている。

北太平洋中緯度西部においては、図1に示すように海洋深層水は3~4層に分類され、それぞれ起源を異にする海水がそれぞれ異なった方向に流れている。この流れのうち、北太平洋深層流はアラスカ、オホーツクから南西方向にもぐり込み、東経130度、北緯20度、水深2000mあたりで反転して北上し、北太平洋中層流と呼ばれる流れになるとされている。この北太平洋中層流の一部が四国陸棚斜面にあたり湧昇している。室戸海洋深層水はこの湧昇流を水深300~400mで汲み上げており、北太平洋の中層を一巡する北太平洋中層水(北太平洋深層流、北太平洋中層流)に起源すると考えられている。

しかし、水質などが異なるさまざまな海洋深層水が存在することから、海洋深層水を汲み上げ、利用する場合にはそれぞれ汲み上げる場所の海洋深層水の、起源、流れの実態、水質などについて個別に調査する必要がある。

## 2.2 海洋深層水の特徴

室戸海洋深層水の3大特徴の他に主な特徴を表1に示す。

## 2.3 海洋深層水と表層海水との違い

海の平均水深は約3800mであるから、単純に言えば海水の95%が海洋深層水ということになる。表層海面では200m以浅は光が差し込むために生物生産や消費活動が活発で、表層海水はさまざまな生物や、物質で溢れている。また、海水中には塩やさまざまなミネラルが溶けているが、海洋深層水は表層海水に比べるとゴミがほとんどなく粒状懸濁物濃度が小さいので、表層海水よりもはるかに塩やミネラルが抽出しやすい、などの違いがある。

室戸海洋深層水と室戸岬沿岸の表層海水の成分の違いを表2、図2~7に示す。表層海水と海洋深層水の分析値によると、図2~3の主要元素及び図4~5の微量元素では差はみられないが、表2の一般項目及び、図6~7の栄養塩類では相当の変化が見られる。

表層海水は水温の温度差が激しいのに対し、海洋深層水は水温が最高、最低、平均ともに低温で安定している。pHでは表層海水が若干アルカリ性が強く、水中の溶存酸素量を示すDOでも表層海水の方が若干多い。水域での有機性汚濁の指標であるTOC(水質などの検査で用いる表現)では、水質汚濁の指標として用いられる全有機物が海洋深層水は少なく、また、生菌数が表層海水の1/10~1/1000であり、微生物汚染が少ない。このことから海洋深層水は表層海水に比べ、低温で清浄であることが分かる。

また、図6~7の栄養塩類の分析値から海洋深層水は栄養塩類、特に植物プランクトンの栄養素といわれる硫黄態窒素、リン酸態リン、ケイ酸態ケイ素が多いことから表層海水に比べ、富栄養であるといえる。

## 2.4 海洋深層水の資源利用

現在、海洋深層水は高知県、富山県、沖縄県でそれぞれ陸上に汲み上げる陸上型と、洋上で汲み上げて海洋深層水の資源を利用する洋上型の2つの研究が取り組まれている。洋上型では主として海洋深層水の富栄養を利用して海域を肥沃にすることを目的として研究が行われている。陸上型はコンブや単細胞藻類の培養や魚類の飼育、淡水化、冷房など様々な可能性が試験研究されている。

1995年からは、高知県海洋深層水研究所で汲み上げた海洋深層水の一部(100t/日)を一般にも分水して、一般人をも含めた商品開発とその事業化の研究が開始された。以来、酒・味噌・醤油・豆腐・漬け物・パン・そば・うどん・羊羹・ジュース・ドリンクなど、食品を中心として実にさまざまな利用が試みられ、商品が作られて、市場性が検討された。これは、その後、化粧水・飲み

水・ドリンクなどの一部が全国規模のマーケット商品に開発され発展して現在に至っている。

ここでは、現在研究が行われている資源利用の中で海洋深層水を利用した魚類の飼育試験の成果についての調査結果を述べる。

海洋深層水は、その特性が注目されているが、プランクトンや微生物が少ないという点での清浄性について大きな意味があり、病原性微生物が少ないことも生物を飼育、培養するうえで重要な特性である。沿岸海域全体の汚染が進み、病気による被害が後を立たない現状を見ると、海洋深層水を使って養成した親魚や、その親魚から採取した卵、また、海洋深層水を使って培養したプランクトンを使って育てた稚魚は病原体に汚染される率が低く、この面での海洋深層水の重要性はますます高まるものと思われる。

#### 1) メダイ

メダイ稚魚の飼育開始の当初の生存率は、原因不明の眼球突出症候群などにより2年後で約46%、3年半後に約20%と低かった。現在では、注水前の空気曝気によりその症状は改善されている。また、搬送直後のウイルス性赤血球壊死症による大量斃死や水槽飼育開始から餌付けまでに1ヶ月半を要するなど飼育が非常に困難であった。ただし、搬送中の水温を15以下に保つことにより、その後の搬送中の大量斃死は生じていない。沿岸で漁獲された天然若齢魚の活け込みでは、水槽収容数日後から摂餌がみられこれまでに良好な飼育結果が得られており、親魚養成期間の短縮が図られている。メダイの飼育至適水温は17~18であり、水温が高くなると体色が黒化し、寄生虫による死亡魚が出現したことから、表層海水での飼育では夏季高水温期の飼育は困難であることが改めて確認された。海洋深層水を使用した水槽飼育において、成長速度は飼育開始後の2年間は極めて速く、それ以降は成長が鈍化したものの天然資源と同程度の成長を示した。

#### 2) ヒラメ

ヒラメについては、栽培漁業用親魚養成、人工種苗生産試験と陸上養殖試験が行われている。平成6年には天然親魚から、平成7年には2歳魚の人工親魚から摂取可能になり、この卵を高知県栽培漁業センターの事業用として使用したところ、これまで用いてきた卵と比較して非常に良質であるとの評価を得た。水中蛍光灯照射による長日処理及び海洋深層水と、表層海水の混合による水温制御で1~4月に採取が可能となり、平成8年度からは日量50万粒以上の良質受精卵が確保できるようになった。

### 3) トラフグ

トラフグについては、親魚の養成試験が行われており、平成7年には長日処理とホルモン処理を施すことにより通常より3ヶ月早い2月上旬に採卵、人工授精が可能になった。ヒラメの場合と同様、表層海水と海洋深層水と混合することにより、最適な水温維持が容易にでき、良好な成長結果につながっている。試験開始当時大量減耗の原因となっている「ヘテロボツリウム鰓寄生症」は平成8年にはほとんど発生しなくなり、現在では無病親魚、無病卵確保を実現している。

### 4) ホシガレイ

ホシガレイについては、人工種苗(平均体重7g)を用いて平成6年7月から約21ヶ月間飼育し、表層海水と海洋深層水を混合する方法で温度調整し、生存率94%と好成績が得られている。しかしながら、魚体重は最大2.2kgに対し最小0.1kgとばらつきが大きくなっており、雄の成長鈍化が顕著であるため、養殖実用化に向けて全雌化など新たな課題が生じている。

### 5) キンメダイ

キンメダイは、平成9年度から船上採卵による受精卵の確保とふ化仔魚を用いた種苗生産試験を実施している。船上採卵では平成10年度に244万粒採卵でき、27万尾のふ化仔魚が得られた。これまでに実施された研究では、船上採卵による種苗生産は困難であり、量産化には至っていない。ここでは、地元で天然親魚が漁獲されるという地の利があり、本格的に大量採卵できる可能性が認められた。種苗生産では、海洋深層水を使い定法を適用した最長20日令までの飼育に成功している。ただし、稚魚までの生産には至っておらず、ふ化仔魚に与える初期餌料の問題点を含め、初期飼育条件を解明する必要性が同時に明らかにされた。

以上の飼育結果から、海洋深層水の3大特徴を利用することによって、魚類では成長帯期間をなくすことが可能であり、成長を促進する効果が認められている。また、深海性及び冷水性魚類の飼育に用いた場合の低温安定性に加え、表層海水と混合する場合にも魚種特有の適水温に調整することが容易であり、親魚養成や良質の受精卵を得るのに最も適した海水であると思われる。よって、魚の鮮度を保つための氷に使用しても、魚体に与える影響は真水氷に比べて最小限に押さえることができると考えられる。

## 3. 海水氷

### 3.1 氷の結晶構造

海水氷について述べる前に、真水氷での氷の結晶構造について述べる。氷は、六方晶系の氷結晶である。図8は、真水氷の結晶構造を模式的に描いたもので

ある。白丸は酸素、黒丸は水素原子を示す。各々の酸素原子は、周りの 4 個の酸素原子と水素結合によってつながっている。水素原子の位置は常に変化しており、氷結晶の中には、図 8 に示すような水素原子が毎秒およそ百万回の頻度で出現、消滅を繰り返している。ただし、水素原子配置にはどの瞬間でも「バナル・ファウラ の規則 (氷の規則)」、すなわち

- 1) 1 個の酸素原子の近くには 2 個の水素原子が存在する。
- 2) 1 本の水素結合の上にはただ 1 個の水素原子が存在する。

という規則が守られている。規則 1) には氷結晶における  $H_2O$  分子の完全性を、規則 2) は水素結合の完全性を示している。

図 8 に示されているように、1 個の酸素原子は、周りの 4 個の酸素原子と水素結合をしている。酸素原子間の相対位置をもっと分かりやすく示すと、図 9 のようになる。図 9 で示す a は、水分子の最密充填面で「底面」と呼ばれる。結晶学表示では  $\{0001\}$  で、これに垂直な方向が c 軸である。また、底面に垂直な密充填面が「柱面」(図 9b と図 9c) で、これらの面に垂直な方向が a 軸あるいは b 軸である。黒丸と白丸は水分子の位置の違いを示す。これより、氷は底面と呼ばれる分紙面が積み重なってできているとみなすことができる。

### 3.2 海水氷とは

海水の氷点である  $-2$  から共晶点の  $-23$  までの間は、真水氷と濃縮海水の固液混合物であるが、温度が比較的高く、真水氷の割合が少ない状態では、この混合物はシャーベット状であり、流動性を持っている。これは、海水を冷却した時にできる真水氷は、直径  $0.1\text{mm} \sim 0.5\text{mm}$  の非常に小さな結晶であることに起因する。温度がさらに低くなり、真水氷の割合が多くなってくると、形状は保っているものの、弱い力で簡単に崩壊する、半固体状の混合物になる。シャーベット状あるいは半固体状の真水氷と濃縮海水の混合物も、マクロ的にみれば塩分を含んでいるため、海水氷とみなしてよく、それぞれシャーベット状海水氷、半固体状海水氷と呼ぶ。

図 10 にそれらの構造状態を示す。シャーベット状海水氷は、微細な真水氷が濃縮海水の中に浮いているような構造で、真水氷が自由に動ける状態である。半固体状海水氷は、真水氷の結晶がある程度固着しあい、その結晶の隙間に濃縮海水が取り込まれたような構造をとる。また、 $-23$  以下になれば真水氷と  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の混合物であるため、完全に固体となる。これを固体状海水氷と呼ぶ。

### 3.3 海水氷の冷却特性

水は氷点  $0$  であるため、 $0$  より低い状態では、完全に氷になっている。海水の場合は、塩分の効果による凝固点降下が起こり、 $-2$  から凍り始めるが、

実際にできる氷は真水の氷である。氷結晶には塩分は入り込めない。そのため、真水氷ができるほど海水の塩分は濃くなり、真水氷と濃縮海水との混合状態になる。濃縮海水は塩分が高いため、凝固点が大きくなり、さらに温度を低くしないと凍らない。そこで、さらに温度が下がると、下がった分だけ真水氷が増え、濃縮海水の塩分濃度が高くなる。この繰り返しにより、真水氷と濃縮海水の混合状態のまま温度が下がるが、冷却温度が低いほど真水氷の量が増え、濃縮海水は濃くなっていく。最終的には-23℃で海水に含まれる塩分が水に溶けきれなくなり、 $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  となり析出しここで初めて、海水が完全に凍結し固体状態になる。

文献調査から海洋深層水を冷却した時の、冷却温度を横軸にとり、氷の生成割合を縦軸にとった海洋深層水の状態の変化を示せば図 11 の通りになる。

### 3.4 海水氷の低温保持性能

塩分濃度 3.6%の海水氷と真水氷の冷却維持の特性を図 12 に示した。横軸に時間、縦軸に温度をとる。両者とも -30℃まで冷却されている。この図より、真水氷は融点である 0℃までの温度上昇は著しいが、それ以上の温度領域での低温保持性能は優れている。それに比べ、塩分濃度 3.6%の海水氷は 0℃以上の保持性能は、真水氷より悪いものの、融点である -2℃以下を極めて長く保持できることが分かる。よって、海水氷は真水氷に比べ低温保持性能が優れていることとなる。

## 4. 冷凍サイクルの概要

図 13 にもっとも一般的に使用されている蒸気圧縮冷凍機の装置の概要を示す。図に示すように装置は蒸発器、圧縮機、凝縮器、膨張弁の 4 主要部より成り立っている。蒸発器内での吸熱作用によって蒸発した冷媒は、圧縮機内にて機械的仕事を与えられて高温高圧の蒸気となる。これを凝縮器に導いて水または空気などで冷却すると、冷媒は凝縮して液体となる。さらに、これを膨張弁を通して蒸発器に送入すると、再び蒸発して吸熱作用を行うというサイクルが繰り返されている。この主要な四つの作用について以下に説明する。

### (1) 蒸発過程

冷媒は液体から気体に変化する。図 14 に示すように蒸発器(冷却コイル)の中にある液体冷媒は、周囲より蒸発に必要な熱(潜熱)を奪って連続して蒸発している。そのため蒸発器内は冷媒液と蒸気が共存している。冷媒は十分に低い温度で蒸発させるためには、蒸発器内の圧力を適当に低く保つ必要がある。このため、蒸発した冷媒蒸気は圧縮機によって蒸発器より排出される。このとき冷媒

は乾き蒸気が、多少過熱された状態になっている。

#### (2)圧縮過程

冷媒蒸気を液化しやすい高温高圧の状態にする。圧縮機には、蒸発器内を一定の低圧に保つことと、蒸気を所定の高温高圧の状態にして送り出すことの二つの作用がある。圧縮機によって吸い込まれた冷媒蒸気はシリンダで圧縮を高め、冷却水や冷却空気などの自然界の通常の温度状態で液化が可能な状態になる。

#### (3)凝縮過程

冷媒は気体(蒸気)から液体になる。冷却は普通大および中容量の冷凍機では水、小容量のもでは空気によって行われる。図 14 に示すように常温より高い過熱蒸気となっている冷媒は、冷却によりまず飽和蒸気の状態の温度まで下がり、凝縮が始まり湿り蒸気となり最終的に全体が液体となる。液体となっても冷却され、普通さらに温度が下がったうえで受液器へ入る。このように凝縮器内も蒸発器内と同様に蒸気と液の共存状態にある。凝縮圧力と凝縮温度は一定の関係にある。

#### (4)膨張過程

冷媒液を蒸発しやすい状態にする。受液器を出た冷媒は膨張弁を通り蒸発器へ入るが、膨張弁入口側では高圧で、蒸発器側は低圧に保たれているから、熱力学的な“絞り”変化を受け、蒸発しやすい状態まで減圧される。したがって、膨張弁は絞り弁の一種であり、減圧作用と冷媒液流量制御作用の 2 つの機能を兼ね備えている。なお、小型冷凍機(たとえば家庭用冷蔵庫など)では膨張弁の代りにある長さの毛細管を用いている。

### 5. 製氷技術

製氷技術は、冷熱発生機器からの冷熱で効率よく氷を製造する技術である。基本的には、隔壁冷却面に層状の氷を張らせるスタティック型、そして冷却面に氷を張らせずに、流動性のあるシャーベット状の氷水スラリーを生成するダイナミック型製氷法に大別できる。基本的な製氷方法から様々な方式の製氷法を表 3 に示す。

製氷方式を分類する際、冷却器(蒸発器)に注目すると表 4 に示すように直膨式とブライン式に分けることができる。ブライン式は従来型(汎用)の冷凍機を使うことができ、-5~-10 程度の冷水を作って別に設けた製氷機に循環するものである。直膨式の場合は蒸発器自体が製氷機となるため、何らかの特別な製氷機が必要となる。直膨式には蒸発器内部の状態で乾式、湿式、液循環式がある。地球環境問題環境への対応の必要性から、大量のブライン、冷媒を使う直膨式に関しては採用が減少してきている。

さらに表 3 に示したように、冷却面に氷を形成するスタティック型の製氷法から、冷却面で過冷却な水や水溶液のみを生成し、冷却面外にて製氷する方法（図 15 の流動過冷却水製氷法）や、水又は水溶液中で液冷媒を蒸発させて微細な氷を形成する方法（図 16 の低沸点冷媒蒸発製氷法）など様々な製氷法が提案されている。これらの製氷法はそれぞれ長所及び短所があり、利用目的に合わせて製氷法を選択する必要がある。

さらに最近では低環境負荷の冷媒を用いた製氷法の開発も試みられている。例えば、図 17 に示すような自然冷媒であるペンタンの蒸発潜熱を利用した直接製氷や、図 18 に示すように高密度の低温非水溶液冷媒を水槽に噴射する直接接触潜熱交換による製氷、さらに真空下での水の蒸発潜熱を利用した直接製氷などである。

## 6. シャーベット氷製氷方式

### 6.1 氷結晶の生成方式

氷の生成方式として、懸濁結晶法や前進凍結法があげられる。懸濁結晶法は図 19 に示すように攪拌しながら均一に冷却し、液中に多数の細かい氷結晶を生成させる方法である。シャーベット氷がこれにあたる。単位面積あたり大きな氷結晶表面積を持つため生産性が非常に高い反面、氷結晶間の固液分離に課題が多い。潜熱蓄熱では解氷特性が優れる。前進凍結法は図 20 に示すように冷却面から氷結晶を生成させる方式である。ブロックアイスが一般的である。単位面積あたりの表面積が非常に小さく、固液分離が容易である。

### 6.2 シャーベット氷製氷方式

淡水からのシャーベット氷製氷方式は、以下の各種方式が考案されている。それぞれ一例の概略図を図 21 ~ 23 に示す。

#### (1) 過冷却方式

水を 0 以下の温度領域まで過冷却し、人工的に過冷却を解除し、その際に得られる顕熱分を氷に相変化する方式である。過冷却水は、氷核の存在または機械的な衝撃が与えられると容易に氷へ相変化する。過冷却方式による氷は、シャーベット状の極めて流動性のある氷が生成され、解氷性に優れる特性がある。

#### (2) 掻き取り方式

冷却面に生成する氷膜を機械的に掻き取る方式である。円筒形の外部による冷媒で冷却し、内部は冷却面を摺動する羽根もしくはロッドが回転し、生成した氷の滞留を速やかに製氷機から排出している。氷は過冷却方式と同様にシャーベット状の流動性のある氷が生成され、解氷性に優れる特性がある。

### (3)ハーベスト方式

平板型製氷板に冷水を散布し、一定の氷厚になったときにホットガスパイパス等の加熱源により剥離落下させ、貯氷槽へ貯氷する。氷厚が薄い状態で(5～6mm)で剥離させる。また、製氷機はシェル&チューブ式によるもの、円筒型で機械的に剥離させる方式など各種考案されている。

## 7. 魚介類の鮮度保持に関する文献調査

ここでは鮮度を保つための必要条件、また鮮度の良し悪しを見極めるための評価法について述べる。

魚の鮮度を保つための冷却には、魚種の特性に依じて、砕氷、水氷、冷海水、保冷库などが単独あるいは併用されるが、いずれかの方法によるかは経験的に決められることが多い。しかし、どうすれば魚体の鮮度低下を遅らせることができるかという点からは、次のことが重要であるとされている。

- ・ 魚体の速やかな初期冷却
- ・ 低温の維持
- ・ 魚体への浸透圧の調整
- ・ 腐敗細菌などの増殖抑制

### 7.1 鮮度とは

鮮度とは魚の生きの良さを示す。魚介類は漁獲後に死ぬと、早晩「生き」が悪くなる。したがって、魚介類は死んだ直後から死後硬直が始まり、徐々に鮮度が低下していく。死後硬直が緩み始める「解硬」の時点を超えると明らかに「生き」が悪いとみなされる。魚介類の死後変化と生きの良さを示した図を図 24 に示す。

### 7.2 鮮度の評価

鮮度を示す尺度は、硬さ、弾力、色、艶、味、におい(香り)などの主観的な要素が多くあるが、客観性を持った化学的な尺度もいろいろと試みられている。

- ・ 官能検査による評価法  
人の視覚、嗅覚、触覚などの五感を総合した官能的手法での評価法
- ・ 機器を用いる評価法  
物理的方法：弾性、電気特性、色素色差  
化学的方法：揮発的塩素窒素、トリメチルアミン、生体アミン、エタノール、ATP 関連物質 (K 値)

微生物学的方法：生菌数の測定

鮮度の官能評価におけるチェックポイントを表5に示す。

表5に示すような鮮度の低下をもたらす要因には、自己消化のような生化学的要因、腐敗のような微生物学的要因、及び取り扱いによる損傷のような物理的要因が関与する。このうち、生化学的要因と微生物学的要因による変化は温度依存があり、高温ほど大きく低温ほど小さいため、低温での取り扱いが鮮度を保つためには効果的である。物質的な損傷は選別などの際の傷、輸送時の振動及び砕氷などによる擦過傷と圧迫などが考えられる。また、氷の融解水は、魚体の保存温度と浸透圧の変化という面では生化学的要因となり、微生物の繁殖媒体と汚れなどの洗い流し作用では微生物学的要因、氷が溶けることによって魚体への圧力が変化するという面では物理的な要因として影響すると考えられる。

ATP関連物質のK値は鮮度指標の中でも多く用いられる化学的指標で、生命活動に必須のアデノシン三リン酸(ATP)の分解物総量中に含まれるイノシンとヒポキサンチンの合計量の百分率で表したものである。

$$K \text{ 値} = (\text{イノシン} + \text{ヒポキサンチン}) / (\text{ATP} + \text{ADP} + \text{AMP} + \text{イノシン} + \text{ヒポキサンチン}) \times 100$$

一般に、K値は低いほど鮮度がよく、即殺魚は5%以下である。生鮮食用では20%以下が望ましく、K値が20~60%になると、加熱処理が必要である。

## 8. 製氷実験及び魚介類鮮度保持実験に関する技術調査

海水氷及びシャーベット氷に関する研究が皆無に近いこと、実装置で海水氷を生成し、氷の物理的特性の比較を行い、特性を把握していく研究が必要であると思われる。また、下記項目について技術調査を行っていく必要があると考えられる。

### 1) シャーベット状海水氷の冷却特性

- ・氷結晶の大きさの種類
- ・液中の氷結晶の混合比
- ・液の塩分濃度

### 2) 魚種の特性の把握

- ・真水氷との比較
- ・塩分濃度による比較

- ・官能評価による品質評価

### 3) 製造方法の研究調査

- ・製氷装置の選定
- ・貯蔵方法の問題点と解決法
- ・輸送方法の問題点と解決法

## 9. 結言

文献の調査から、海水をこれまで冷却に用いていた真水氷のように、固体状態の氷にするのならば図 11 のように - 23 以下に温度を設定しないと凍らない。海水氷で最も手軽に製造することができるのは、海水の氷点から約 - 10 の間で製造することができるシャーベット状海水氷である。また、氷は表面積が小さいほど溶けやすく冷却する能力は増すという性質を持っている。氷塊では擦り傷による魚体の傷みがあるが、シャーベット状海水氷ならば、氷結晶が小さいため魚体に傷がつきにくく、固液混相体であるため魚全体を均一に、かつ急速に冷却することができる。また、シャーベット状海水氷には濃縮海水が含まれており、濃縮海水が氷の結晶と結晶の間に入ることにより、空間率がなくなり熱伝達が良くなるという利点がある。このことから、魚の鮮度を保持する海水氷の形状としてシャーベット状海水氷が適していると思われる。

さらに、海洋深層水は、表層海水に比べて腐敗菌が少なく、衛生的に良好な氷が生成できる。また、年間を通して低温で安定しているため、少ない電気量で生成でき、真水氷よりも低温保持性能が優れている。溶けても塩分を含むという利点から魚介類の鮮度保持に適している。以上のことから、海洋深層水でシャーベット状海水氷を生成すれば、鮮度保持により適した海水氷が生成できるとと思われる。

また、実験装置では淡水シャーベット氷製氷方式の海洋深層水製氷への適用に関して、まず海水での腐食を考慮した配管など設備の仕様選定が課題になると考えられる。また、過冷却方式においては海水成分においてどの程度の過冷却が得られるか、氷核となり過冷却解除の要因となる海水中に含まれる不純物の除去が課題となる。伝熱面上に製氷する掻き取り方式及びハーベスト方式に関しては、海水から得られる氷は氷結晶間に濃縮海水が入りこみもろくなることを配慮した熱交換器の設計が必要となると考えられる。

以上の文献調査を前提とし、本研究では製氷装置の改良及び氷の物理的特性の比較のため、対象水を真水、海洋深層水脱塩水、表層海水、海洋深層水の 4 種類とし、他の状態の氷とシャーベット状海水氷の比較、及び物理的特性実験、魚の鮮度保持性能比較実験を行った。

## 謝辞

本論文をまとめるにあたり、実験指導及び参考資料を提供していただいた、高知工科大学知能機械システム工学科横川明教授、株式会社ナンカイ冷熱設備、また、鮮度保持性能実験のための、実験用魚を提供していただいた高知県安田漁港に深く感謝いたします。

## 10. 参考文献

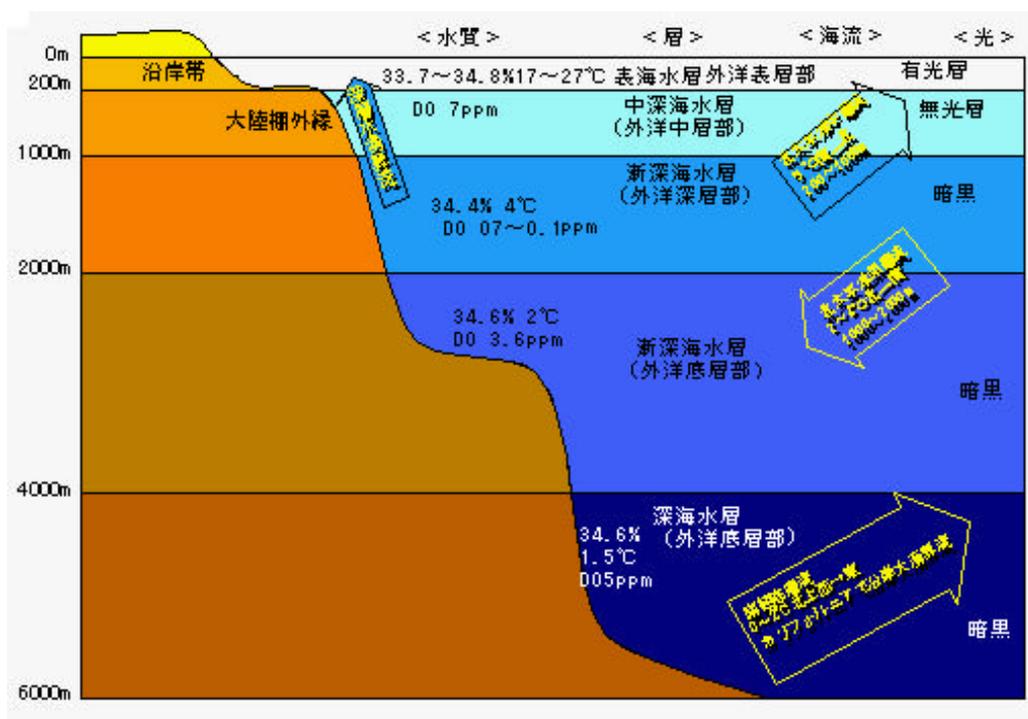
- [1] 谷口道子，関野政昭：逆浸透膜を用いた海洋深層水の淡水化，海洋，Vol.22(2000)，pp.106-111
- [2] 九曜英雄：海洋深層水氷，海洋，Vol.22(2000)，pp.101-105
- [3] 稲葉英男：氷蓄熱システムの現状とその新展開，冷凍，第71巻第830号，pp.10-22
- [4] 寒風澤：シャーベット状海水氷の製造・貯蔵・搬送について
- [5] 森元正則，古川一郎：氷温海水冷却による鮮度向上システム，冷凍，第75巻871号，pp.27-30
- [6] 中川光司，浮田和彦，中島宏：海洋深層水を材料にした清涼飲料水とドリンク剤の 開発，海洋，Vol.22(2000)，pp.95-100
- [7] 谷口道子：高知県における海洋深層水の資源利用，海洋，Vol.22(2000)，pp.180-185
- [8] 奈倉昇：富山県における海洋深層水の資源利用，海洋，Vol.22(2000)，pp.186-191
- [9] 当真武：沖縄県久米島における海洋深層水の利用，海洋，Vol.22(2000)，pp.192-199
- [10] 河田剛毅：氷水混相流による冷熱輸送，冷凍，第73巻第844号，pp.33-39
- [11] 福迫尚一郎，山田雅彦，川南剛，河部弘道：氷蓄熱における採氷熱の基礎，冷凍，第73巻第844号 pp.40-43
- [12] 稲葉英雄：氷蓄熱の伝熱・流動現象についての総論，冷凍，第73巻第844号，pp.2-10
- [13] 前野紀一：氷の構造と生成機構，冷凍，第78巻第844号，pp.11-16
- [14] 川島実：氷蓄熱システムの製氷技術，冷凍，第78巻844号，pp.17-23
- [15] 渡辺貢：海洋深層水を使用した魚類飼育，海洋，Vol.22(2000)，pp.62-68
- [16] 高橋政征，井関和夫：21世紀の資源としての海洋深層水，海洋，Vol.22(2000)，pp.5-10
- [17] 中村弘二：海洋深層水を利用した寒冷・深海生物の飼育，海洋，Vol.22(2000)，pp.69-75
- [18] 谷野正幸，小澤由行：氷蓄熱槽内の熱流動過程，冷凍，第73巻第844

号, pp.24-32

[19] 垣田浩孝：海洋深層水に含まれる金属類と生物成長促進成分，海洋, Vol.22(2000), pp.133-138

[20] 高橋徹：冷凍の基礎技術, パワー社

[21] 関信弘ほか：冷凍空調工学, 森北出版株式会社



原画：高知県海洋深層水研究作成

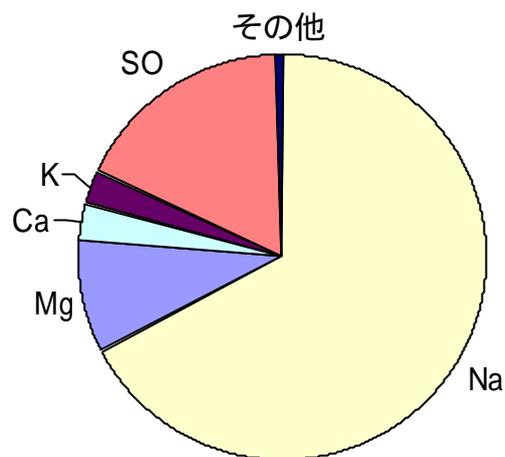
図 1 北太平洋中緯度西部における海岸構造

	特 性
低温安定性	取水口付近の水温は年間を通して約 9.5 で安定している。汲み上げた段階で 11～12 。室戸岬沿岸の表層海水は 16～28 の範囲で変動する。
富栄養性	海の生産力の基本である窒素やリン、ケイ酸などの無機栄養塩に富み、室戸岬沿岸の表層海水と比較して 10～30 倍の濃度がある。
清浄性	陸水由来の大腸菌や一般細菌に汚染されていない。また、海洋性細菌数も表層の海水に比べて非常に少ないうえ、陸水や大気からの科学物質による汚染にさらされる機会も少なく、この点でも清浄といえる。
熟成性	海洋深層水は水圧 30 気圧以下で長い年月をかけて形成された海水であるため性質が安定している。
ミネラル特性	海水には必須微量元素やさまざまなミネラルがバランスよく含まれ、海洋深層水特有の溶存状態にある元素も明らかにされつつある。

表 1 室戸海洋深層水の特徴

分析項目		表層海水			海洋深層水			
		最高	最低	平均	最高	最低	平均	
一般項目	水温		29.0	16.5	21.0	15.2	10.8	13.1
	pH		8.29	8.11	8.19	7.94	7.7959	7.87
	DO	mg/L	11.711	6.74	8.33	9.72	0	7.87
	TOC	mg/L	4.44	0.99	1.60	1.26	0.68	0.93
	生菌数	CFU/mL		10 <sup>3</sup> ~ 10 <sup>4</sup>	10 <sup>3</sup> ~ 10 <sup>4</sup>		10 <sup>2</sup>	

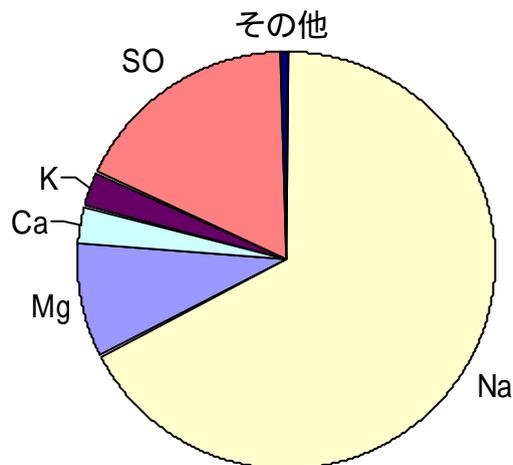
表 2 表層海水と海洋深層水の分析値



	Na	Mg	Ca	K	SO	その他
最高	1.06	0.142	0.0443	0.0406	0.308	0.0112
最低	0.88	0.124	0.0384	0.0372	0.213	0.00731
平均	0.97	0.13	0.0406	0.0391	0.258	0.00886

(%)

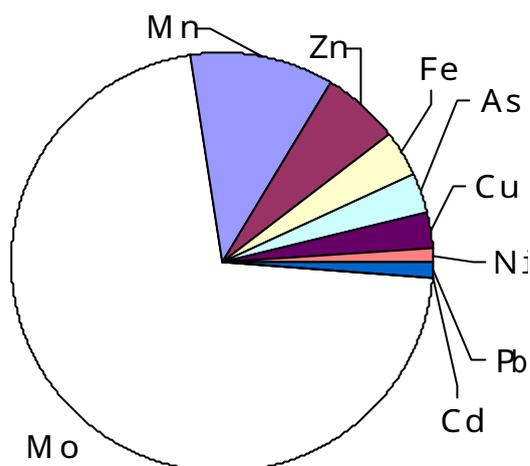
図2 表層海水における主要元素の分析値



	Na	Mg	Ca	K	SO	その他
最高	1.12	0.142	0.0431	0.0432	0.292	0.01121
最低	0.87	0.126	0.0388	0.0392	0.233	0.00735
平均	1	0.133	0.0411	0.0404	0.26	0.00897

(%)

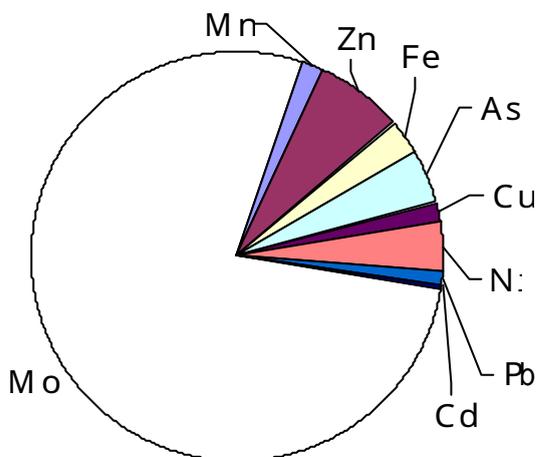
図3 海洋深層水における主要元素の分析値



	Pb	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	As	Mo
最高	0.196	0.031	0.967	1.639	5.34	0.536	1.13	0.55	9.77
最低	0.031	0.002	0.176	0.064	0.215	0.133	0.35	0.058	4.54
平均	0.099	0.009	0.32	0.371	1.214	0.33	0.66	0.33	7.81

( $\mu\text{g/l}$ )

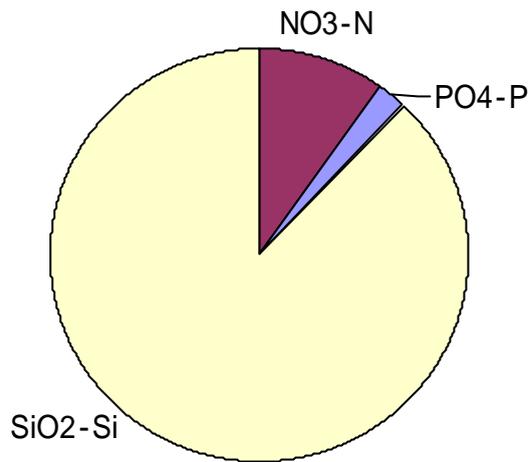
図4 表層海水における微量元素の分析値



	Pb	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	As	Mo
最高	0.221	0.036	0.438	0.545	0.26	0.592	1.82	0.68	11.35
最低	0.068	0.015	0.081	0.099	0.096	0.198	0.4	0.072	4.26
平均	0.111	0.029	0.173	0.281	0.153	0.376	0.71	0.41	7.73

( $\mu\text{g/l}$ )

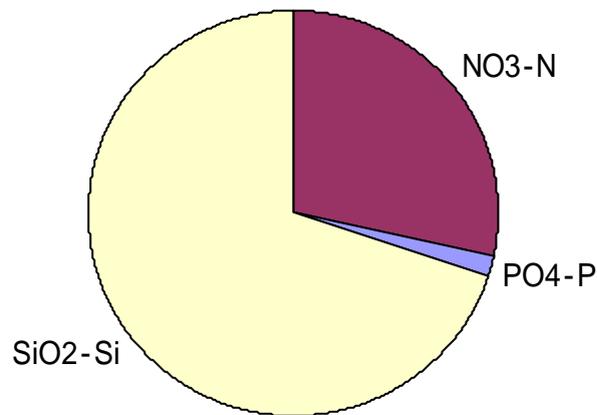
図5 海洋深層水における微量元素の分析値



	NO3-N	PO4-N	SiO2-Si
最高	4.68	1.25	26.4
最低	0.32	0.11	N . D
平均	1.49	0.34	13.6

( $\mu\text{g-at/l}$ )

図 6 表層海水における栄養塩類の分析値



	NO3-N	PO4-N	SiO2-Si
最高	35.8	19.4	25.9
最低	2.21	0.66	1.65
平均	142.8	0.07	64.2

( $\mu\text{g-at/l}$ )

図 7 海洋深層水における栄養塩類の分析値

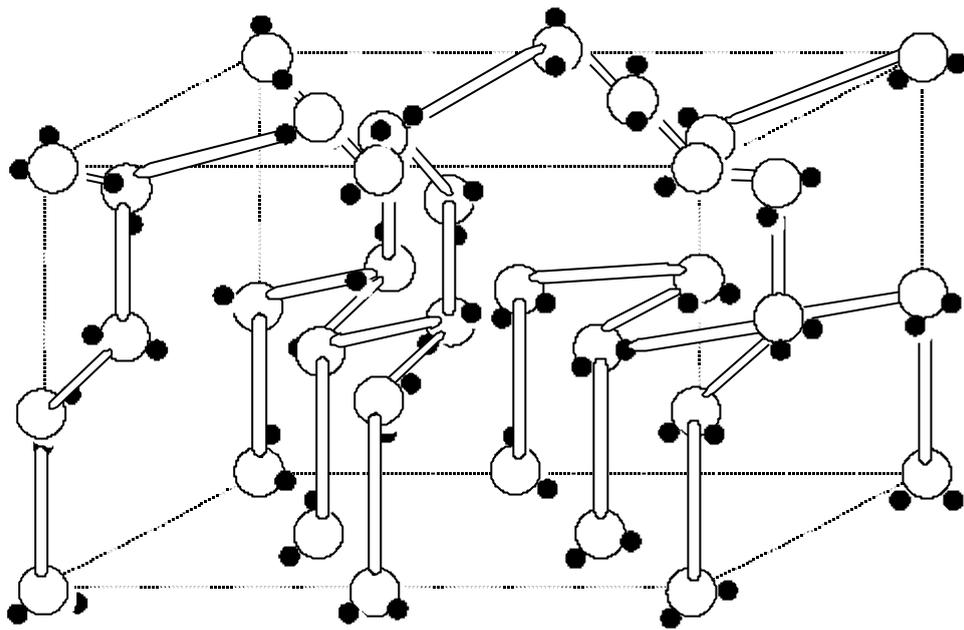


図 8 氷結晶の模式図

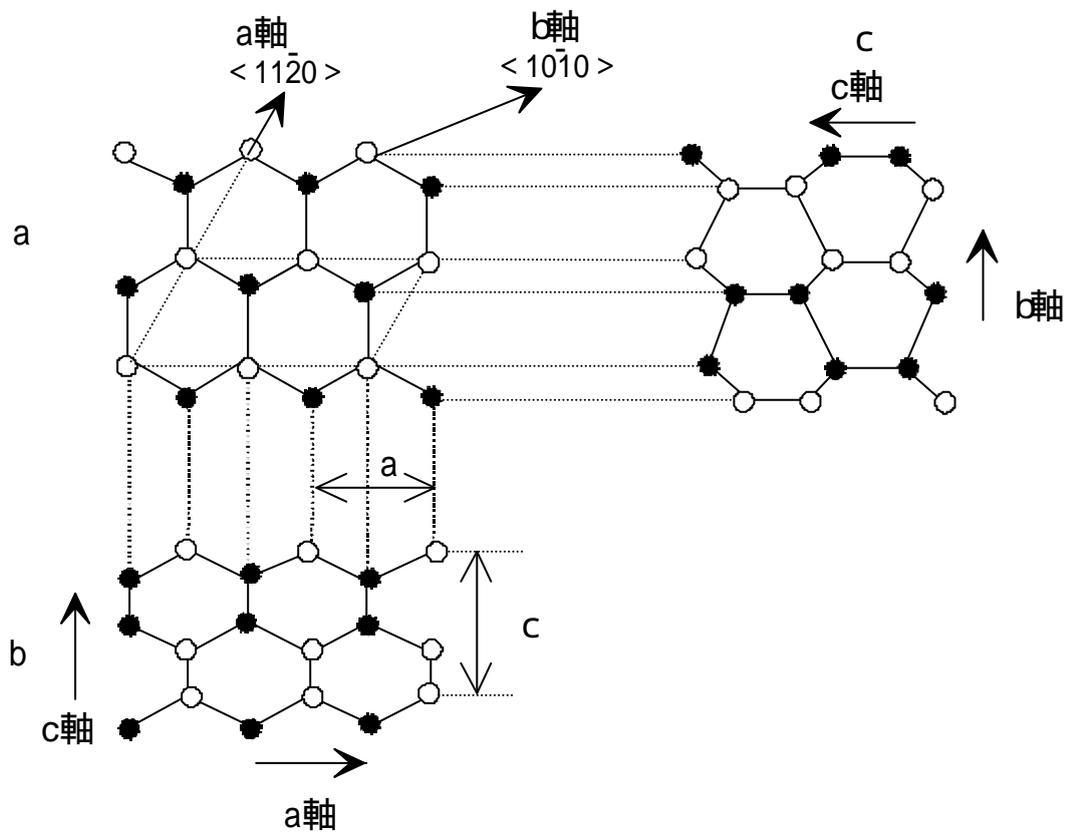


図 9 氷の酸素の位置

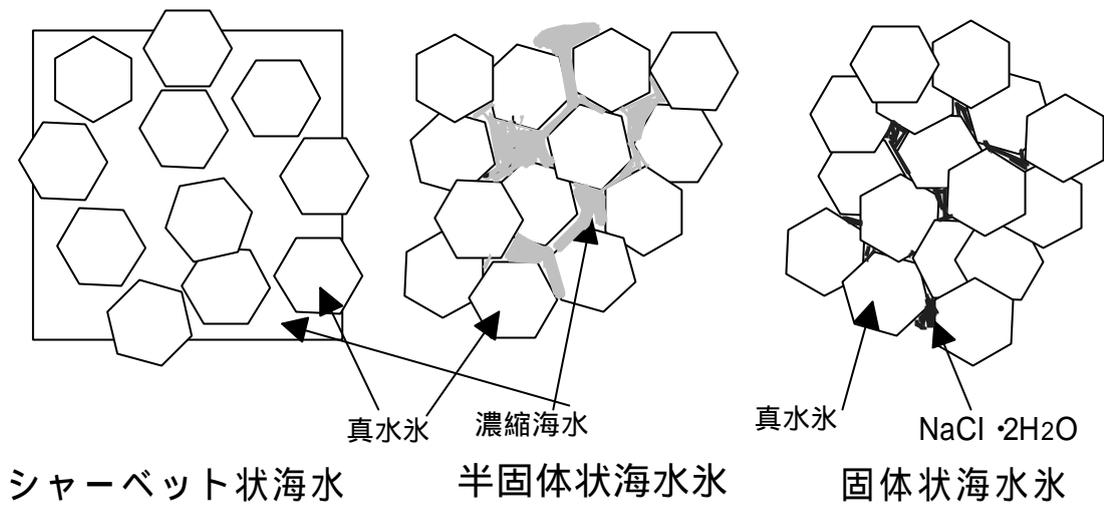


図 10 海水氷の種類

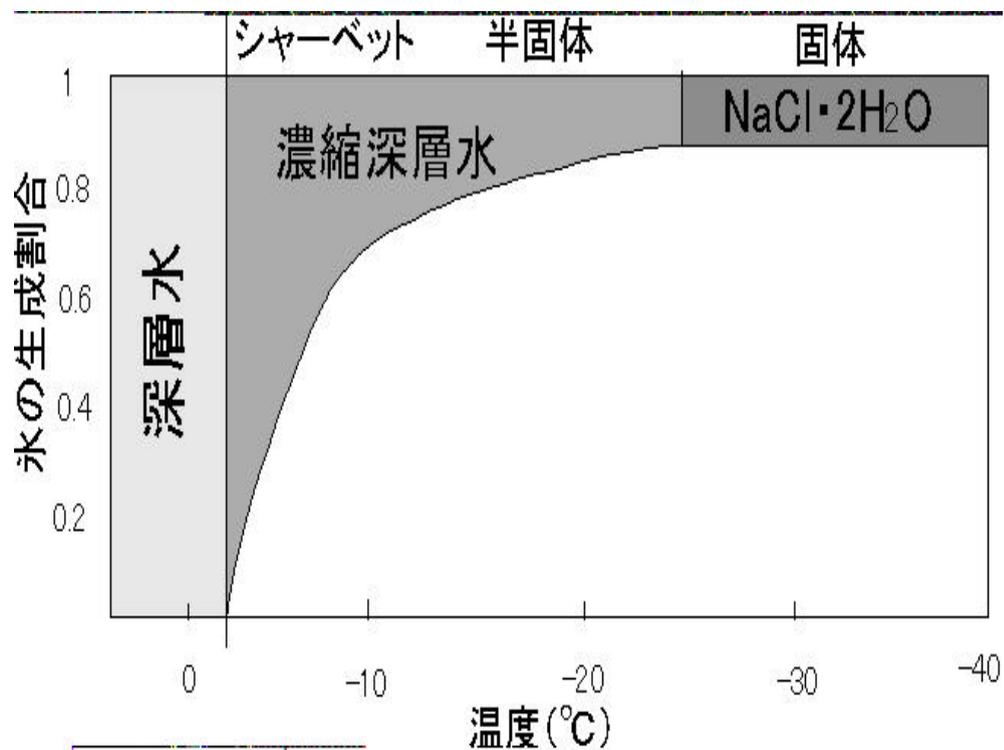


図 11 海洋深層水を冷却したときの状態図

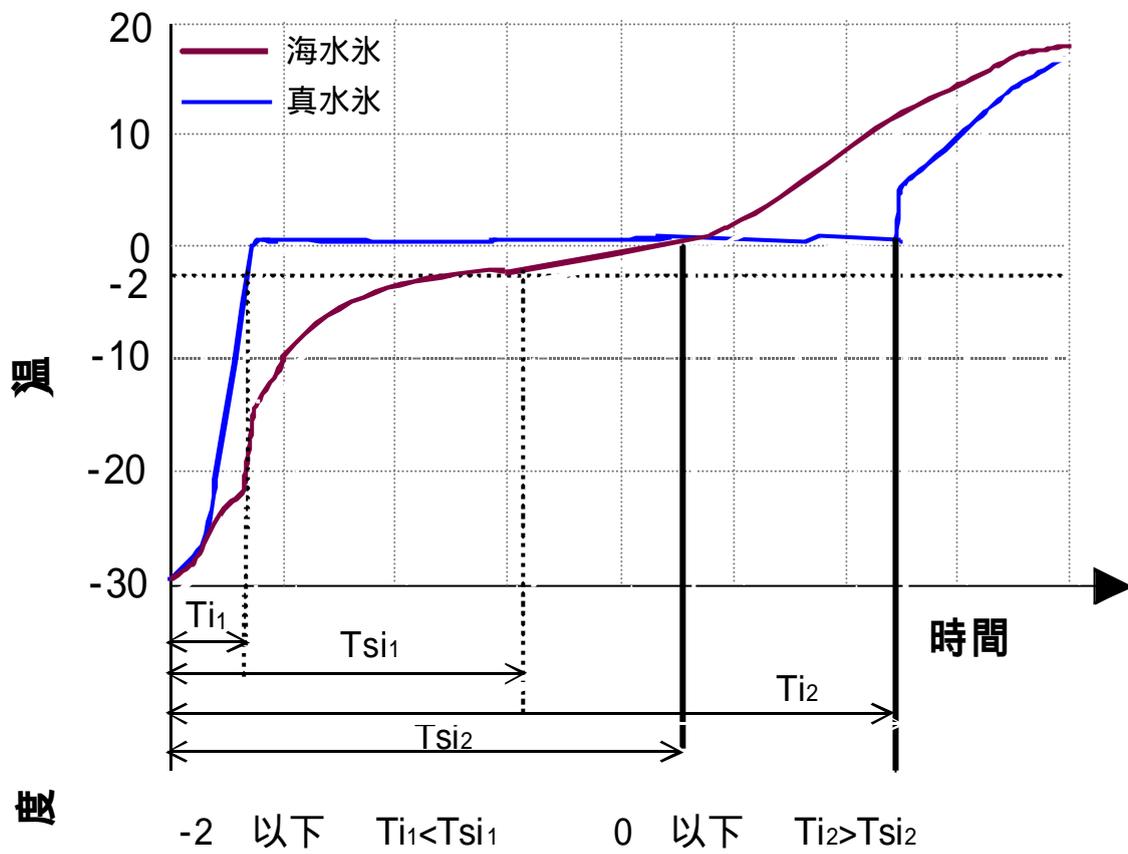


図 12 海水氷の低温保持性能

(

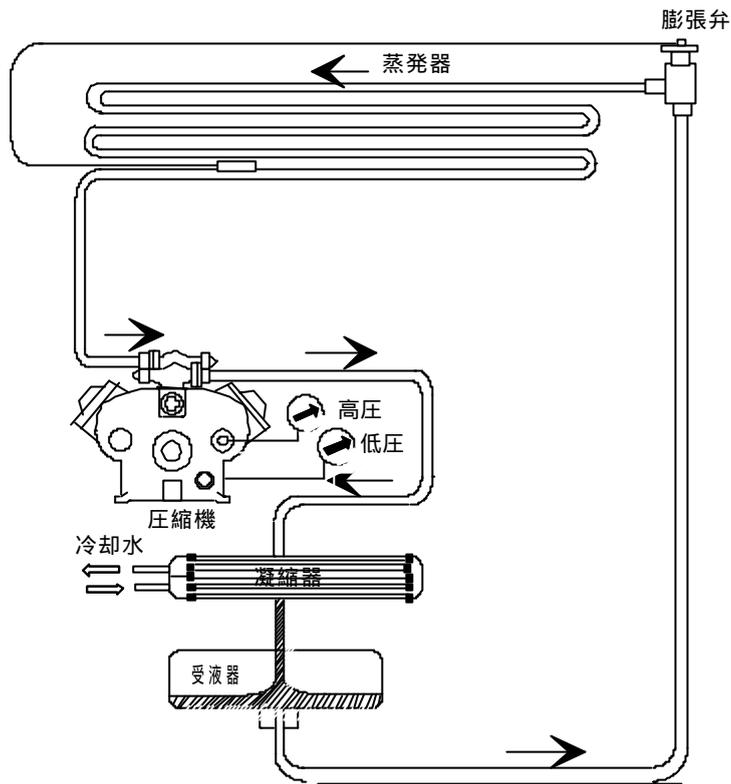


図 13 冷凍機概要

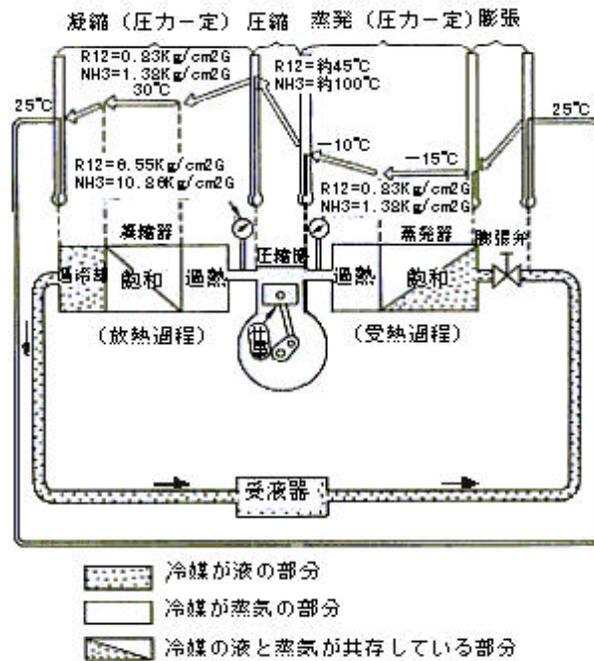


図 14 冷凍サイクル内の冷媒ガスの状態変化と温度変化

分類	製氷方式		氷形成法	冷却方法
スタティック製氷方式	管外製氷（アイスオンコイル）		アイスバンク式	冷媒直膨式
			レブロード式	ブライン循環式
	管内製氷（アイスインチューブ）		/	冷媒直膨式
				ブライン循環式
カプセル製氷式		/	ブライン循環式	
ダイナミック製氷方式	間接熱交換法		ハーベスト製氷	水・水溶液流下式
		リキッドアイス製氷	水溶液の冷却面 自然流下	
		過冷却製氷		管内熱交換式
			プレート熱交換式	ブライン循環式
	直接熱交換法	フラジルアイス製氷	低沸点冷媒の水 中蒸発による潜熱利用	低温低密度非水 溶液(油)の水槽 への噴射による 潜熱利用
	その他の製氷方式	ポリマー氷		真空状態での水 蒸発潜熱による 高分子水溶液か らの製氷
クラスレート		水にフロン等を 混合冷却により 形成された包接 型化合物の分解 熱利用	水の直接蒸発冷 却	
			ブラインによる 間接法	
微細乾燥片状氷		自然冷媒の蒸気 と噴霧水の直接 接触による片状 氷の形成	空気の断熱膨張 による低温空気 と噴霧水の直接 接触による片状 氷の形成	

表 3 製氷法の分類

・直膨式	乾式蒸発器
	湿式蒸発器
	液循環 (リキッドオーバーフィード)
・フライン式	

表 4 冷却器の冷却方式

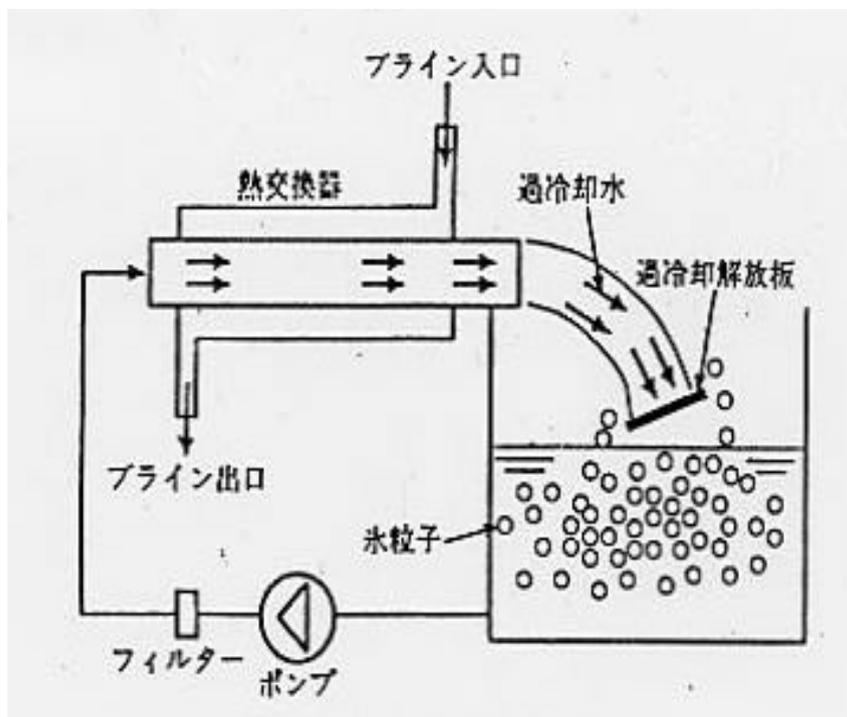


図 15 流動過冷却水製氷法

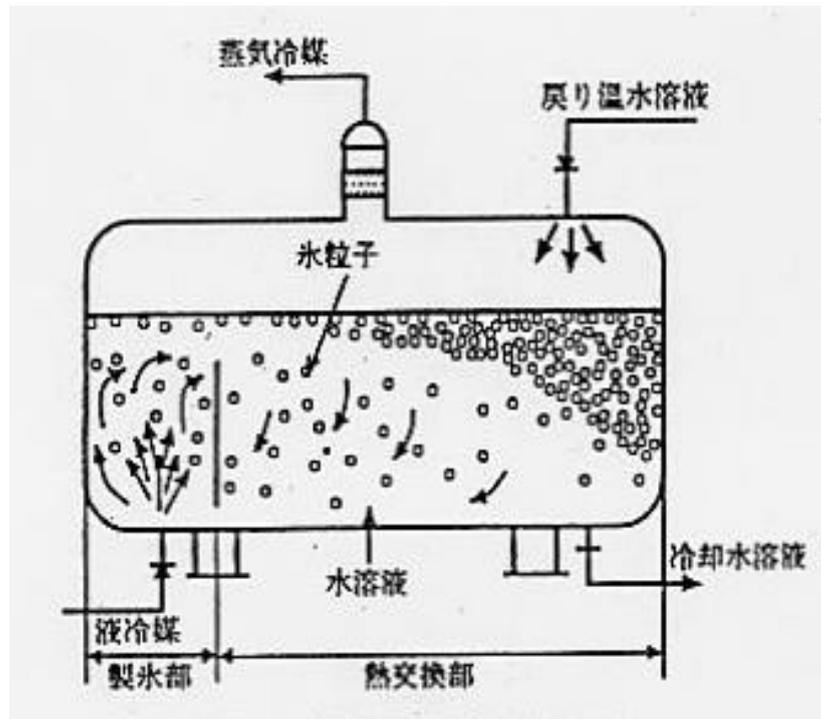


图 16 低沸点冷媒蒸発製水法

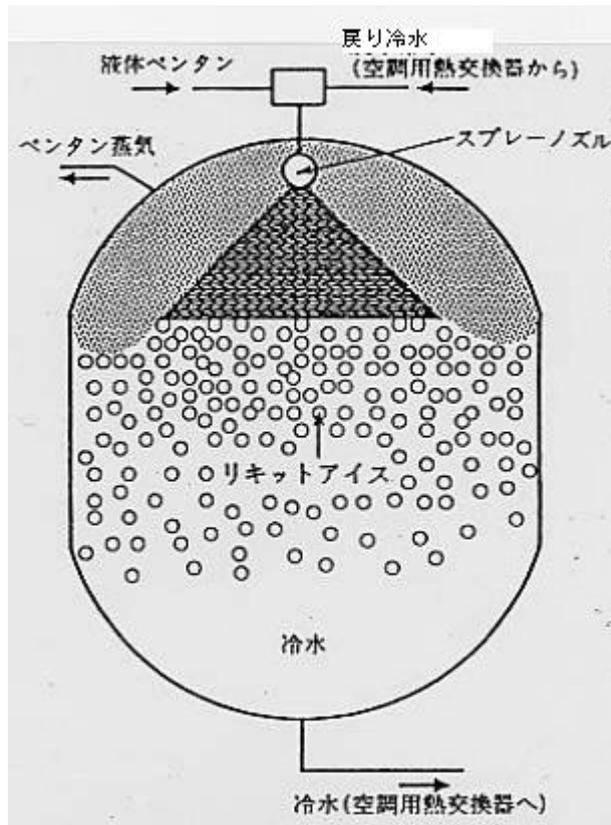


図 17 自然冷媒（ペンタン）蒸発製氷法

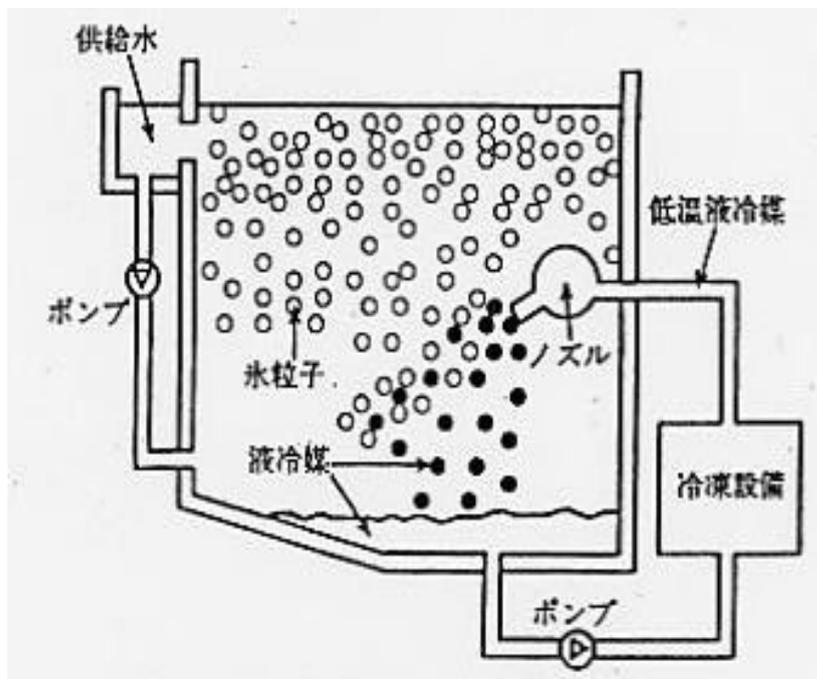


図 18 低温液冷媒顕熱熱交換製氷法

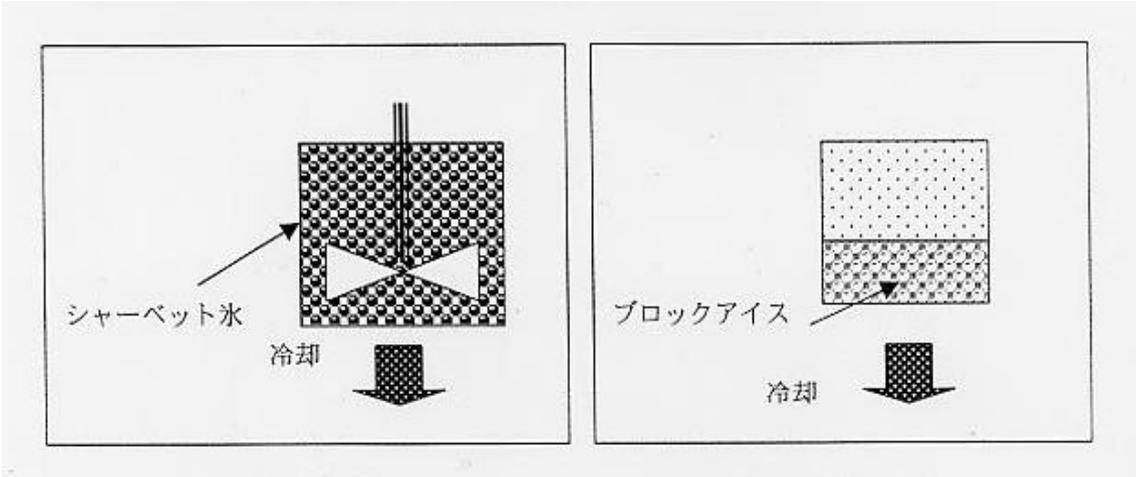


図 19 懸濁結晶法

図 20 前進凍結法

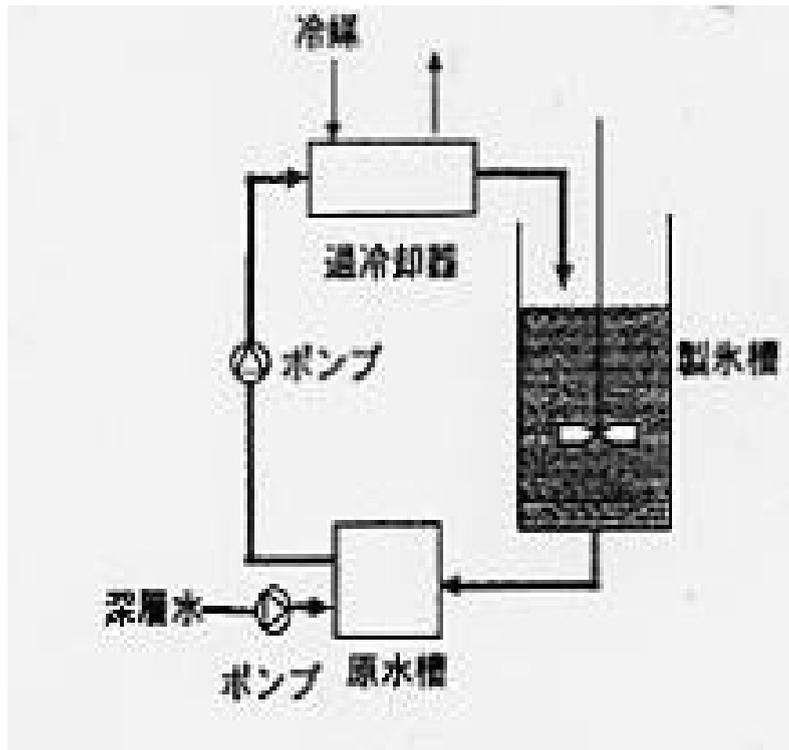


図 21 過冷却方式

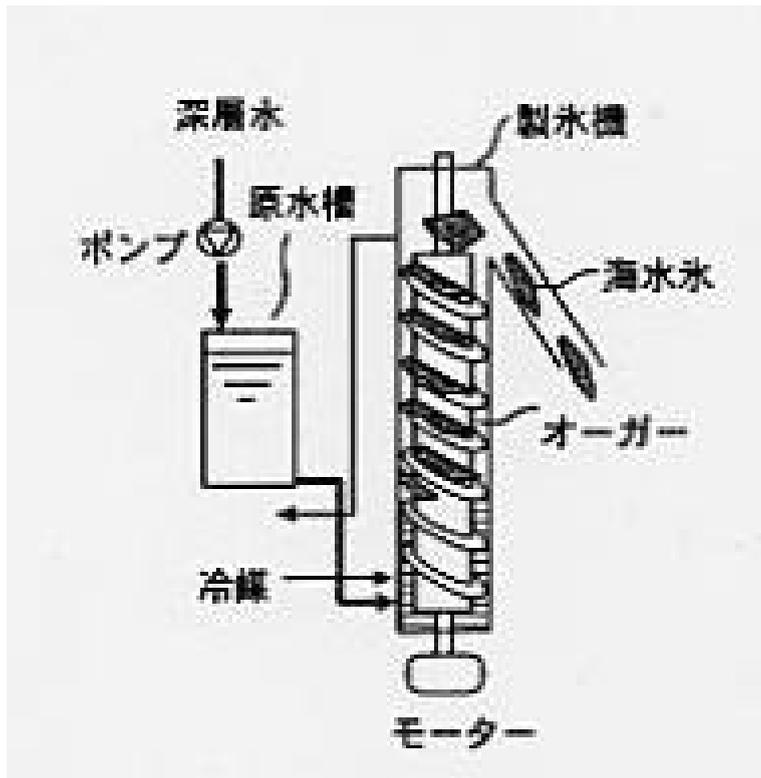


図 22 掻き取り方式

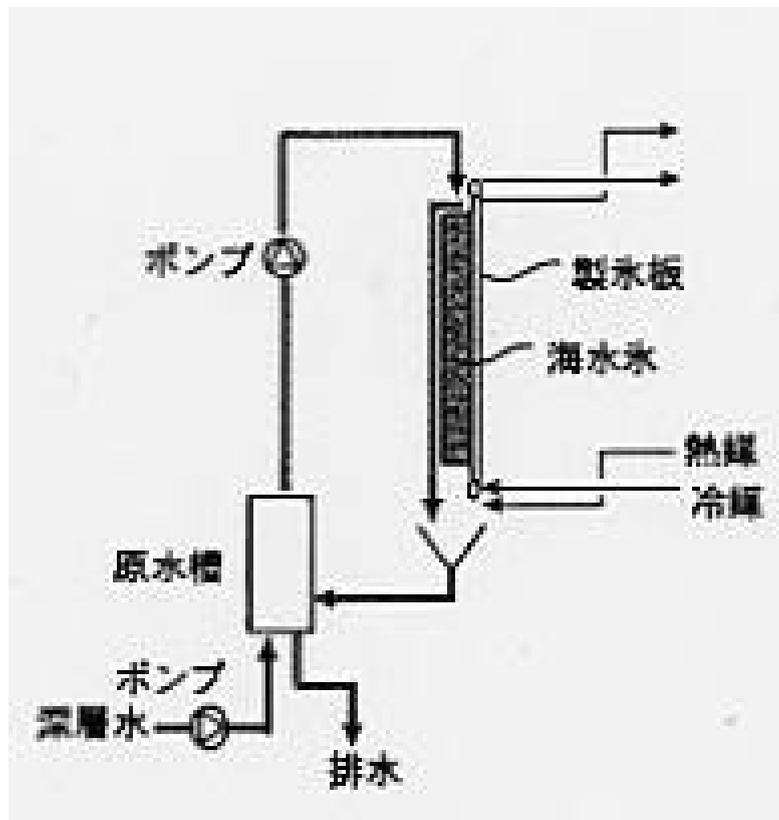


図 23 ハーベスト方式

状態	部位	評	価
		鮮度良好	初期腐敗
外観	体表	みずみずしい光沢がある。鱗がしっかり付いている。	光沢がなくなる。鱗の脱落が多い。
	眼	混濁がない。血液の浸出が少ない。	白く混濁し、眼窩の中へ落ち込む。
	えら	鮮やかな桃赤色をしている。(氷蔵魚では脱色されていることがある)	周辺から灰色を帯びるようになる。しだいに暗緑灰色になる。
	腹部	腹切れがない。	腹部が切れて内臓が露出したり、肛門から腸内容物が出てくるようになる。
におい	全体	異臭を感じない(魚種によっては特有のにおいをもつものがある)ほとんどにおいが無い。	不快な生臭さがある。
硬さ	全体	指圧をかけると弾力が感じられる。内臓がしっかりしていて弾力がある。	軟化し始める。指圧をかけると肛門から腸内容物が容易に出るようになる。
粘液物	体表	指でなでても粘液物が気にならない。	粘液が粘着性を増す。

表5 鮮度の官能評価におけるチェックポイント

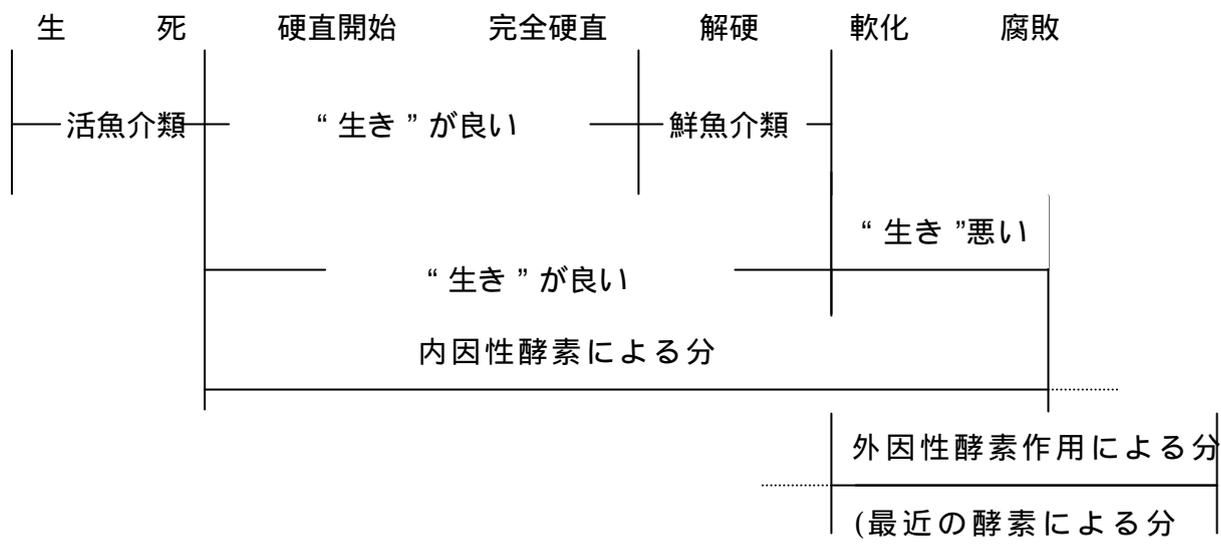


図 24 魚介類の死後変化と生きの良さ