

コーヒーの凍結乾燥プロセスにおける  
乾燥層の移動係数測定について

東京大学農学部農業工学科

相良 泰行, 都島 美行, 細川 明

**Measurements of Dried Layer Transport Properties During  
Freeze-Drying of Coffee Solutions**

Yasuyuki SAGARA, Yoshiyuki TOSHIMA, Akira HOSOKAWA

Faculty of Agriculture, University of Tokyo  
Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo 113

## コーヒーの凍結乾燥プロセスにおける 乾燥層の移動係数測定について

東京大学農学部農業工学科

相良 泰行, 都島 美行, 細川 明

### Measurements of Dried Layer Transport Properties During Freeze-Drying of Coffee Solutions

Yasuyuki SAGARA, Yoshiyuki TOSHIMA, Akira HOSOKAWA

Faculty of Agriculture, University of Tokyo  
Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo 113

Experiments were conducted to determine the transport properties of the dried layer using a radiant heating upon the sample surface. The samples of 6-30% coffee solution were freeze-dried in a dish of 70.5mm in diameter and 25 mm in height at constant surface temperatures ranging from 20 to 55°C under about 10-95 Pa total pressure range, the usual operating condition of commercial freeze-dryer.

Thermal conductivities and permeabilities of the dried layer were determined by applying the drying data to a model based on heat and mass transport in the sample.

Thermal conductivities had a tendency to decrease as the sample concentration was increased, and there was no definite effect of the dried layer temperature on thermal conductivity. Permeability decreased with increasing the sample concentration and it increased as the dried layer temperature increased. These transport properties were not affected by the pressure of water vapor in the dried layer under experimental conditions. From these results it may be concluded that transport properties depend mainly on concentration of sample tested and the concentration was one of the most important factors which affected the structure as well as transport properties of the dried layer. The relationships between transport properties and controlling factors were discussed in connection with the freezing and freeze-drying operations of the sample.

### 緒 言

食品材料を対象とする凍結乾燥装置の最適運転操作法を確立し、乾燥時間を短縮して生産コストを低減化するためには、乾燥プロセスにおける乾燥速度・材料内の温度・圧力・水分分布および乾燥時間などを定量的に把握する必要がある。液状食品の乾燥速度は乾燥層の熱および物質移動速度に律速され、特にコーヒー溶液の場合には熱移動速度に律速されることが経験的

に知られている。乾燥層の熱伝導率と透過係数は上述の種々の計算に不可欠な物性値であり、定量的に把握する必要がある。これらの移動係数は材料の濃度・凍結法・乾燥層温度と水蒸気圧によって影響を受けることが知られているが、これらの因子と関連づけて測定された例は数少く、コーヒー溶液の乾燥層温度と移動係数の関係を示した研究例は見当たらない。

筆者らは試料の表面輻射加熱方式による一次乾燥期の乾燥状態を表現した非定常測定モデルを提唱し、これに乾燥実験データを適用して乾燥層の熱伝導率と透

過係数を求めた。これらの値と試料濃度・乾燥層温度および水蒸気圧との関係を明らかにし、実際の凍結・乾燥操作法との関連性について考察した。

### 非定常測定モデル

一次乾燥期における液状食品材料の乾燥状態を表現した数理モデルを Fig. 1 に示す。このモデルは次に示すような仮定のもとに成立っている。すなわち、1) 試料は無限平板とし、昇華面は試料表面から均一に等速度で後退する。2) 乾燥は準定常状態で進行し、試料内各部の温度・圧力および昇華面の位置等の経時変化は小さい。3) 乾燥層の温度・圧力分布は直線で近似できる。4) 乾燥層を通して供給された熱は全て昇華潜熱として消費される。

以上の仮定を基に試料の乾燥層について熱および物質移動速度式を導入し、前報(1)と同様な方法を用いると熱伝導率と透過係数はそれぞれ次式で与えられる。

$$\lambda = \alpha \rho_i l^2 \left( \Delta H + \int_{T_f}^{T_0} C_{pv} dT \right) \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$K = \beta \rho_i l^2 R \theta_f / M_0 \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 $\rho_i$  は凍結水密度、 $\Delta H$  は昇華潜熱、 $C_{pv}$  は水蒸気の比熱、 $R$  はガス定数、 $\theta_f$  は昇華面の絶対温度および  $M_0$  は水蒸気の分子量を表す。また、(1)式の右辺第2項は乾燥層を通過する水蒸気に吸収される熱量を示す。また、 $\alpha$  と  $\beta$  は次式で定義される。

$$\alpha = \frac{(1-X)}{(T_0 - T_f) / (-dX/dt)} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$\beta = \frac{(1-X)}{(p_f - p_0) / (-dX/dt)} \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここに、 $X$  は試料内の水分残留率および  $t$  は乾燥時間を表す。昇華面の水蒸気圧は温度を関数とした純水の平衡蒸気圧を与える式(1)より計算した。

### 実験装置および方法

**1. 試料容器** 試作した試料容器と試料内温度の測定個所を Fig. 2 に示した。試料容器は内径70.5mm、高さ25mmの亚克力樹脂製で、側壁および底面をそれぞれガラス・ウールとポリウレタン・フォームで断熱した。

**2. 温度計測とコントロール** 凍結・乾燥プロセスにおける試料内の温度分布を測定するために、銅-コンスタンタン熱電対 (0.2mmφ) を試料表面から底面まで5mm間隔に固定した。また、乾燥中の試料表面温度は温度コントローラ (PID 制御方式) で20~53°Cの範囲で一定値に保った。

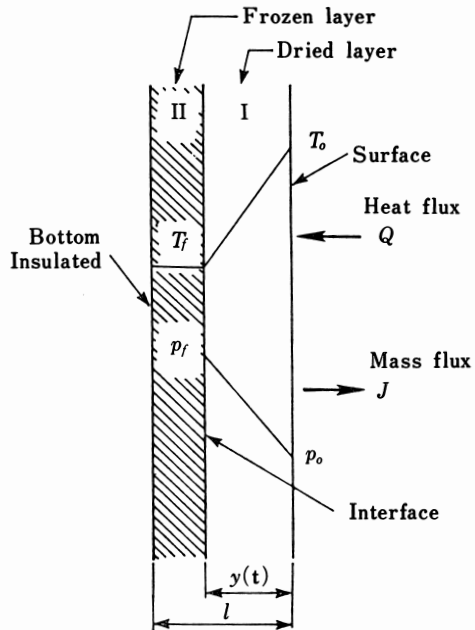


Fig. 1. Freeze-drying model for transport property analysis.

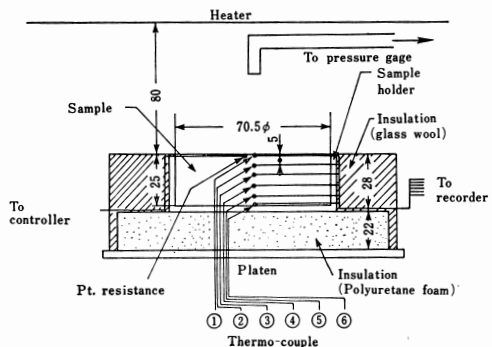


Fig. 2. Sample holder and measuring locations of temperatures.

**3. 試料の準備および凍結法** ビーカー内でインスタント・コーヒーに蒸留水を攪拌しながら加えて所望の濃度の溶液とし、側壁を断熱した試料容器に注いだのち、試料表面と容器底面にドライアイスとエタノールで常に冷却されている金属板を同時に密着させて凍結を開始した。試料内各部の温度変化は約1hrで平衡に達し、この時の温度は-70°Cであった。また、全ての試料の氷晶生成時間は冷却曲線の検討の結果、30min以内であると推定された。

**4. 試料重量および水分測定** 凍結を終了した試料

は凍結乾燥機の真空チャンバ内に設置した秤量装置に固定し、乾燥中の試料重量の変化を連続記録した。乾

燥試料の水分は、乾燥を完了した試料を3個に分割してカールフィッシャ法で直接滴定して得られた。この

Table 1. Drying conditions for the coffee samples.

Sample No.	Sample temperature (°C)		Vapor pressure (Pa)		Total pressure (Pa)		Condenser temp. (°C)	Heater temp. (°C)		Drying time (hr) <i>t</i>
	$T_o$	$-T_f$	$p_o$	$p_f^*$	$P_{max}$	$P_{min}$	$-T_c$	$T_{hmax}$	$T_{hmin}$	
1	41.4	33.0	15.1	27.9	36.5	25.2	41.6	196	59	65.0
2	20.1	30.6	14.9	35.9	38.9	23.1	42.6	145	23	80.0
3	30.1	30.8	13.3	35.5	31.9	23.3	42.1	—	—	74.0
4	39.9	30.8	15.6	35.3	33.3	25.5	43.2	206	53	63.5
5	41.2	31.8	9.2	31.9	60.0	18.1	46.9	196	72	66.5
6	49.6	32.0	15.3	31.1	94.7	25.5	42.1	267	64	59.0
7	19.7	29.4	15.1	40.8	32.4	26.8	41.0	196	33	61.0
8	29.7	29.3	17.2	41.3	43.6	25.5	40.5	206	48	55.0
9	40.5	28.1	15.1	46.5	30.0	23.6	40.4	214	64	51.5
10	49.4	26.8	17.6	52.9	36.3	28.4	38.8	252	76	46.5
11	20.7	24.0	10.0	70.4	26.1	11.9	49.6	167	49	58.0
12	30.6	26.5	16.1	54.9	30.9	24.0	41.8	220	45	51.5
13	40.4	25.3	11.3	61.9	48.1	18.1	40.4	208	50	49.0
14	52.8	23.2	12.5	76.5	41.6	19.7	42.4	272	103	39.5
15	20.2	24.8	11.6	65.1	25.5	18.4	41.1	186	32	45.5
16	30.1	24.0	14.8	70.3	31.9	20.7	40.9	213	48	41.0
17	39.2	23.8	13.9	71.7	38.5	23.1	37.1	—	—	36.0
18	37.8	21.0	16.5	94.3	33.6	21.9	39.8	189	84	35.0
19	50.2	23.2	18.5	76.1	37.7	28.9	39.5	288	86	33.0

\* Calculated from the interface temperature,  $T_f$ .

Table 2. Physical properties of initial and dried samples.

Sample No.	Solid concentration (% w. b.) <i>c</i>	Mass (kg) $\times 10^{-3}$				Moisture content (% w. b.)		Density (kg/m <sup>3</sup> ) $\times 10^3$		
		initial $m_o$	dry $m_d$	solid $m_s$	water $m_w$	initial $W_o$	dry $W_d$	initial $\rho_o$	dry $\rho_d$	ice $\rho_i$
1	2.4	96.97	2.44	2.36	94.61	97.6	3.3	0.99	0.03	0.969
2	6.3	97.67	6.30	6.11	91.56	93.7	3.0	1.00	0.06	0.936
3	6.0	100.12	6.20	6.05	94.07	94.0	2.4	1.03	0.06	0.962
4	6.0	98.75	6.08	5.94	92.81	94.0	2.4	1.01	0.06	0.950
5	6.6	100.67	6.86	6.68	93.99	93.4	2.7	1.03	0.07	0.961
6	6.2	98.75	6.30	6.16	92.59	93.8	2.2	1.01	0.06	0.947
7	12.8	100.27	13.20	12.82	87.45	87.2	2.9	1.03	0.14	0.892
8	12.8	100.53	13.21	12.85	87.68	87.2	2.7	1.03	0.14	0.895
9	12.7	100.30	13.02	12.76	87.54	87.3	3.0	1.03	0.13	0.894
10	12.7	101.25	13.05	12.83	88.42	87.3	1.7	1.04	0.13	0.904
11	20.3	106.06	22.04	21.48	84.58	79.8	2.5	1.09	0.23	0.861
12	19.2	102.00	20.12	19.62	82.38	80.8	2.5	1.05	0.21	0.839
13	19.5	105.12	20.98	20.48	84.64	80.5	2.4	1.08	0.21	0.862
14	19.4	104.30	20.46	20.26	84.04	80.6	1.0	1.07	0.21	0.859
15	27.7	104.94	30.16	29.01	75.93	72.4	3.8	1.08	0.31	0.766
16	30.1	103.93	32.06	31.23	72.70	70.0	2.6	1.06	0.33	0.736
17	29.9	104.82	32.20	31.35	73.47	70.1	2.6	1.07	0.33	0.744
18	28.9	110.33	32.36	31.85	78.48	71.1	1.6	1.13	0.33	0.799
19	30.1	106.60	32.89	32.10	74.50	69.9	2.4	1.09	0.34	0.755

値と乾燥前後の試料重量から固形分と水分重量および初期水分を推算した。

### 結果および考察

**1. 乾燥データ** Table 1に試料の乾燥条件, Table 2に乾燥前後の試料の物性値を示した。これらの表に示されるように試料濃度は2~30%w. b., 試料表面の設定温度は20~53℃および全圧は通常実際の凍結乾燥操作圧力に相当する10~95Paの範囲であった。乾燥は全圧が133Paに達した時点で加熱を開始し, 全ての測定値の経時変化が平衡に達した時点で終了した。

**2. 乾燥曲線** 試料表面温度が約40℃で一定値に設定された試料の水分残留率の経時変化を, 濃度をパラメータとして Fig. 3 に示した。いずれの試料の曲線も乾燥初期に急激に低下し, 後期になるにつれてその割合は小さくなる傾向を示した。また同図に示されるように表面温度一定の場合には濃度の高い試料ほど乾燥時間が短く, また逆に濃度一定の場合には表面温度の高い試料ほど乾燥速度が速いことが定量的に確認された。これは乾燥層の熱移動速度が濃度と乾燥層温度勾配の増加に伴って大きくなることを意味し, コーヒー溶液の乾燥速度は熱移動速度によって律速されていることが予測された。

**3. 熱伝導率** 熱伝導率と濃度の関係を表面温度をパラメータにして Fig. 4 に示した。熱伝導率は濃度の増大に伴って大きくなる傾向を示し, 乾燥層平均温度および水蒸気圧依存性は顕著に現れなかった。ただし低濃度(13%以下)の試料の熱伝導率は乾燥層温度の上昇に伴って若干減少する傾向にあった。この傾向は前報<sup>1)</sup>で報告した牛肉の熱伝導率と乾燥層温度の関係と同様であった。Table 2 に観られるように, 濃度の増加に比例して乾燥層密度が増加し, 熱の良導体が形成されて熱伝導率も向上したものと考えられた。

**4. 透過係数** Fig. 5 に透過係数と濃度の関係を表面温度をパラメータにして示した。また, Fig. 6 に透過係数と乾燥層平均温度(乾燥層温度)の関係を濃度をパラメータにして示した。これらの図に示されているように, 透過係数は濃度の増加によって減少し, 逆に乾燥層温度の増加と共に増加する傾向を示した。これは濃度の増加により乾燥層の固相構造が密になり水蒸気の移動抵抗は増大するが, 乾燥層温度(固相温度)が高くなると水蒸気と固相の熱交換により水蒸気分子の運動速度が速くなり, 透過係数の増加をもたらすためと考えられた。

透過係数の値は乾燥層水蒸気圧  $p_0=21\sim55$  Pa に

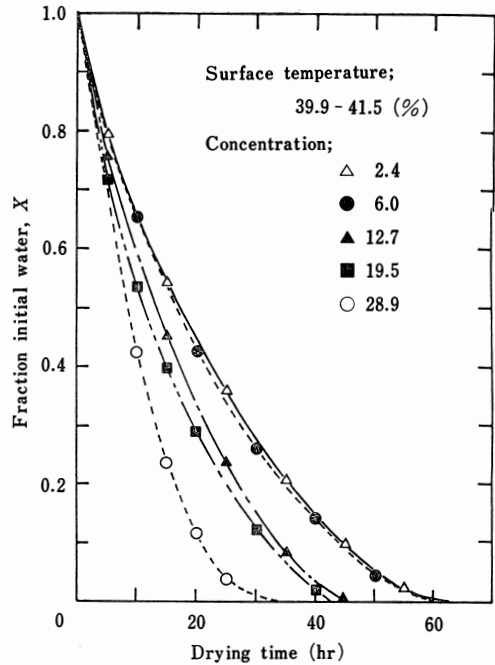


Fig. 3. Drying curves at various concentration.

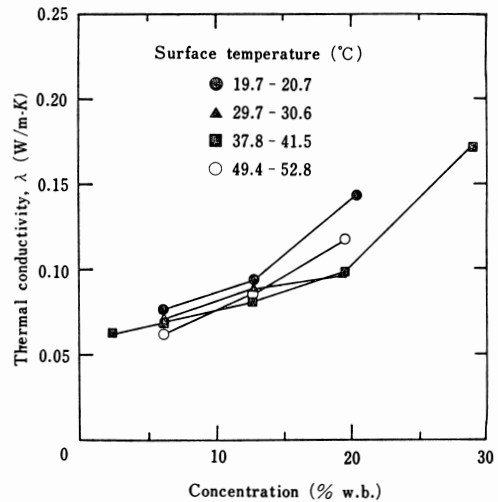


Fig. 4. Thermal conductivity versus concentration for various surface temperatures.

対し  $K=0.004\sim0.013\text{m}^2/\text{s}$ の範囲に分布し, 水蒸気圧の依存性は顕著に現れなかった。Mellor<sup>2)</sup>はこの圧力範囲が大部分の食品材料に対し, Knudsen 流から遷移流に至る領域に相当し, 乾燥層の熱伝導率および透過係数の圧力依存性が小さいことを指摘しており

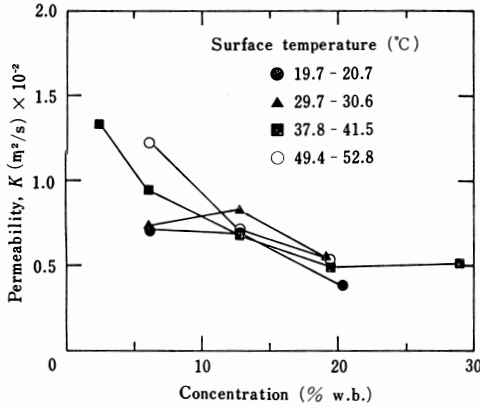


Fig. 5. Permeability versus concentration at various surface temperatures.

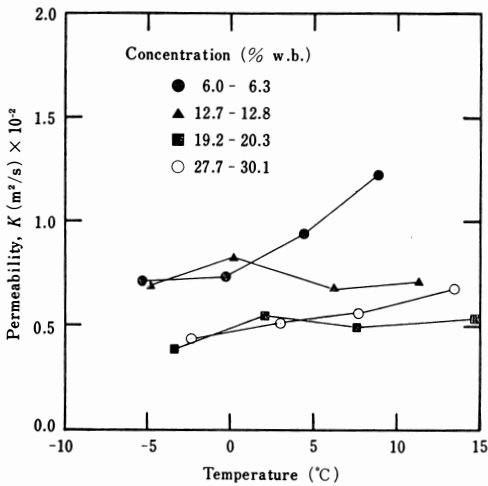


Fig. 6. Permeability versus mean temperature of the dried layer for various concentrations.

筆者らの実験結果もこの傾向と一致した。

5. 移動係数と操作因子 凍結条件が等しい場合、液状食品の乾燥層移動係数に影響を及ぼす最も重要な操

作因子は材料の濃度であることが示された。濃度は凍結プロセスにおいて材料の幾可学的構造を決定する直接的因子であり、乾燥層固相の構造とこれを形成する材料の性質により先ず固相の移動係数が決定されるものと考えられた。乾燥層の圧力や温度に関する操作因子はこの固相の移動係数に間接的影響を及ぼすいわば二次的因子である。固形材料の幾可学的構造は通常外部からは操作できないのに対し、液状材料の場合には凍結法や濃度を変えることによって操作可能であり、最適濃度の決定が重要となる。例えば牛肉乾燥層の透過係数(1)は水蒸気圧  $p_v=38\sim 88\text{Pa}$  において  $K=0.001\sim 0.005\text{m}^2/\text{s}$  の範囲にあり、水蒸気圧の依存性は顕著に現れず、これらの平均値は  $p_v=60\text{Pa}$  に対し  $K=0.002\text{m}^2/\text{s}$  であった。コーヒーの場合にも水蒸気圧依存性は現れず、 $p_v=34\text{Pa}$  に対し  $K=0.007\text{m}^2/\text{s}$  であった。固形材料すなわち牛肉の場合には、乾燥層温度の操作や材料を取巻く雰囲気ガスの組成を変えることにより、乾燥層の熱伝導率を間接的に操作する<sup>3)</sup> 試みが行なわれているが、その効果には限度がある。Yi Hua Ma<sup>4)</sup> らは実際凍結乾燥の操作圧力の範囲において、透過係数が  $0.001\text{m}^2/\text{s}$  以上の場合には乾燥速度が物質移動速度に律速されることは少ないことを示しており、コーヒー溶液の場合には当実験で用いた濃度よりさらに高濃度の溶液を用いることにより透過係数を直接的に操作し、上記の値まで減少させ、逆に熱伝導率を向上させて乾燥速度の向上を図ることができるものと考えられた。

## 文 献

- 1) 相良泰行, 細川明: 凍結および乾燥研究会誌, **72**, 35 (1981).
- 2) Mellor, J. D.: *Fundamentals of Freeze-Drying*, Academic press (1978).
- 3) Harper, J. C.: *AIChE J.*, **8**, 298 (1962).
- 4) Yi Hua Ma and P. R. Peltre: *AIChE J.*, **21**, 335 (1975).