

細胞質材料の凍結乾燥特性と移動物性値の計測

東京大学大学院農学生命科学研究科

荒木 徹也, 相良 泰行, 瀬尾 康久, 大下 誠一, 川越 義則

Measurement of Drying Characteristics and Transport Properties for the Dried Layer of Cellular Food Materials Undergoing Freeze-Drying

Tetsuya ARAKI, Yasuyuki SAGARA, Yasuhisa SEO,
Seichi OSHITA and Yoshinori KAWAGOE

*Graduate School of Agricultural and Life Sciences, The University of Tokyo
1-1-1, Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo, 113*

細胞質材料の凍結乾燥特性と移動物性値の計測

東京大学大学院農学生命科学研究科

荒木 徹也, 相良 泰行, 瀬尾 康久, 大下 誠一, 川越 義則

Measurement of Drying Characteristics and Transport Properties for the Dried Layer of Cellular Food Materials Undergoing Freeze-Drying

Tetsuya ARAKI, Yasuyuki SAGARA, Yasuhisa SEO,
Seiichi OSHITA and Yoshinori KAWAGOE

*Graduate School of Agricultural and Life Sciences, The University of Tokyo
1-1-1, Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo, 113*

Drying characteristics and the thermal conductivities as well as permeabilities have been measured for the dried layers of sliced and mashed apples undergoing freeze-drying. Both samples were frozen with a copper plate at its surface temperatures ranging from -27 to -44°C . They were freeze-dried at the constant surface temperatures ranging from -10 to 70°C . A mathematical model were applied to the drying data in order to determine the transport properties for the dried layer of the sample undergoing freeze-drying.

The surface temperature of sliced samples was found to be impossible to set at more than 10°C , while that of mashed were allowed to heat up to 70°C . Values of thermal conductivity were found to be almost the same between sliced and mashed samples, but the permeability data for the mashed samples were more than 4 times greater than that for sliced ones. Both temperature and pressure dependence on these transport properties were not recognized apparently, and the effects of freezing rate on transport properties were critical for the mashed samples. The results

indicated that the drying rate of sliced samples was limited by the transfer rate of water-vapor flowing through the dried layer.

第43回低温生物工学会研究報告4.

[Key words: Freeze-drying, Transport properties, Cellular food material, Thermal conductivity, Permeability; 凍結乾燥, 移動物性値, 細胞質食品材料, 熱伝導率, 透過係数]

緒 言

食品の凍結乾燥プロセスにおける乾燥速度

(40)

を予測するためには、材料に形成される乾燥層の熱伝導率と水蒸気の透過係数が不可欠な物性値となる。

しかしながら野菜や果物をはじめとする植物性の細胞質食品材料の凍結乾燥特性と移動物性値を測定した研究例は数少なく、また材料の凍結方法および乾燥層の構造が移動物性値に及ぼす影響は明らかにされていない現状にある。

本研究の目的は細胞質材料としてリンゴを供試材料とし、これをスライスした試料とすりおろした試料とを対象にして、凍結乾燥プロセスにおける1)材料の乾燥特性および乾燥層の熱伝導率と水蒸気透過係数を測定し、2)得られた移動物性値の乾燥層温度および圧力依存性について定量的に検討し、3)材料の構造および凍結速度が移動物性値に及ぼす影響を明らかにすることにある。

移動物性値推算モデル

Fig. 1 に凍結乾燥プロセスにおける材料乾燥層の移動物性値推算モデル¹⁾を示す。このモデルでは材料を半無限平板と仮定し、その底面は断熱され、一次元的な熱および物質移動が生じているものとする。また材料の両面から輻射加熱する場合には、断熱底面を試料の中心とみなすことによりモデルの適用が可能である。さらに、このモデルには次に示

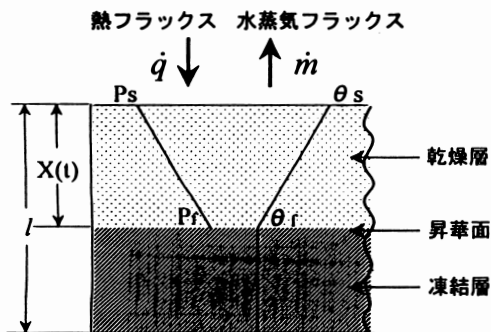


Fig. 1. 乾燥層の移動物性値推算モデル

すような仮定を設けている。すなわち、1) 昇華面は材料表面から均一に後退する。2) 乾燥は準定常状態で進行し、材料内各部の温度・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、凍結層の温度は均一で昇華面の温度に等しい。4) 乾燥層を通じて供給された熱は全て昇華潜熱として消費される。

以上の仮定に基づき試料の乾燥層について熱および物質移動式を導入すると、熱伝導率と透過係数はそれぞれ次式で与えられる。

$$\lambda = \alpha \rho_w l^2 (\Delta H + \int_{\theta_f}^{\theta_s} c_p d\theta) / N$$

$$K = \beta \rho_w l^2 RT_f / NM_w$$

ただし、

$$\alpha = \frac{(1-m)}{(\theta_s - \theta_f) / (-dm/dt)}$$

$$\beta = \frac{(1-m)}{(p_f - p_s) / (-dm/dt)}$$

ここで、片面輻射加熱の場合は $N = 1$ 、両面輻射では $N = 4$ となる。

実験装置および方法

1. サンプルホルダ スライス試料の凍結乾燥特性および移動物性値を計測するために、Fig. 2 に示すような両面輻射加熱装置を試作した。この図の上図に示すように、シリコン製の平板状電熱ヒータに厚さ1mmの銅板を両側から密着させ、これを加熱用ヒータとした。また、ヒータ表面と試料両表面との距離は調節が可能である。試料は断熱材ごと、この装置の中央部へ垂直に挿入する。また、Fig. 3 に表面輻射加熱方式を用いたすりおろし試料用試料容器を示す。容器の底面はスタイロフォームで、側面はグラスウールでそれぞれ断熱した。

2. 供試材料 本研究ではリンゴを試料に選び、厚さ15mmの円盤状に整形したスライス試

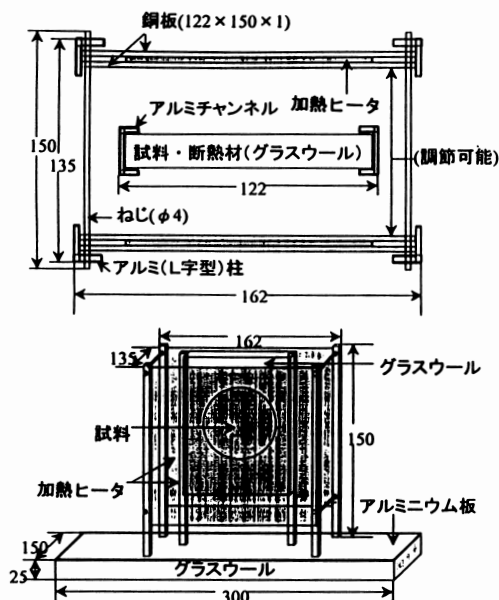


Fig. 2. 両面輻射加熱装置の概略図

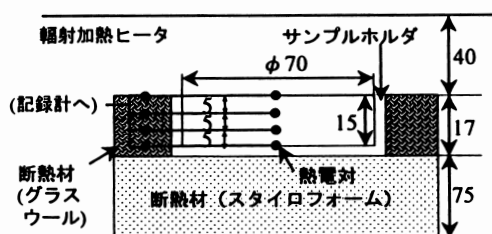


Fig. 3. すりおろし試料用サンプルホルダの概略図

料とすりおろし試料の両方を準備した。スライス試料については芯の部分直径20mmのコルクボーラーでくり抜いた。

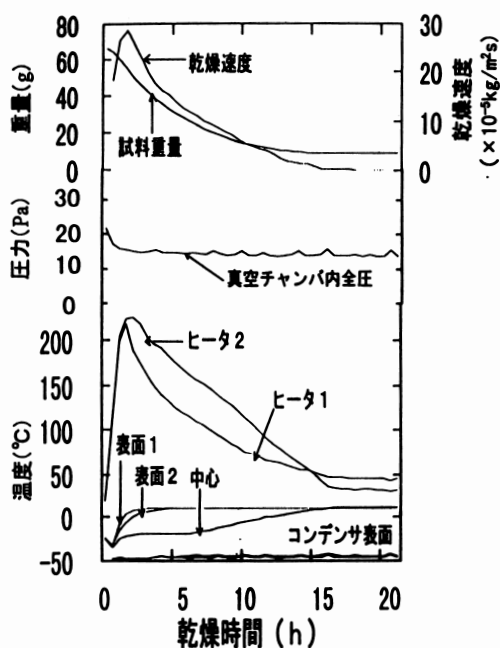
3. 計測方法 スライス試料については試料両表面と中心の3箇所、すりおろし試料については試料表面と底面との間を5mm間隔で4箇所の温度分布を熱電対(T-type: $\phi 0.2\text{mm}$)によりそれぞれ計測した(Fig. 3参照)。また、乾燥中はサンプルホルダ全体の重量を電子天秤で計測した。

4. 実験手順 試料は表面温度 $-27\sim-44^\circ\text{C}$ の冷却銅板を用いて一次元的に凍結後、実用的操作で用いられる圧力条件(20~30Pa)下において、試料表面温度を $-10\sim 70^\circ\text{C}$ の範囲

で一定値に制御して乾燥した。乾燥後の試料の含水率はカールフィッシャ滴定法により求め、このデータに基づき初期含水率を推算した。

結果および考察

1. 乾燥特性 Fig. 4に両面輻射加熱方式によりスライス試料表面温度を 10°C に設定して乾燥したときの凍結乾燥特性を示す。図に示すように乾燥特性として試料重量、乾燥速度、真空チャンバ内全圧、ヒータ温度、試料内温度分布およびコンデンサ表面温度の経時変化を計測した。スライス試料については凍結層の融解が生ずるため表面温度を 10°C 以上に設定することは困難であった。Fig. 5に試料表面温度を 70°C に設定したときのすりおろし試料の凍結乾燥特性を示す。スライス試料の場合と異なり、すりおろし試料の表面温度は 70°C まで設定可能であることが分かった。またすりおろし試料の乾燥速度の最大値は

Fig. 4. スライス試料の凍結乾燥特性 (試料両表面温度 10°C)

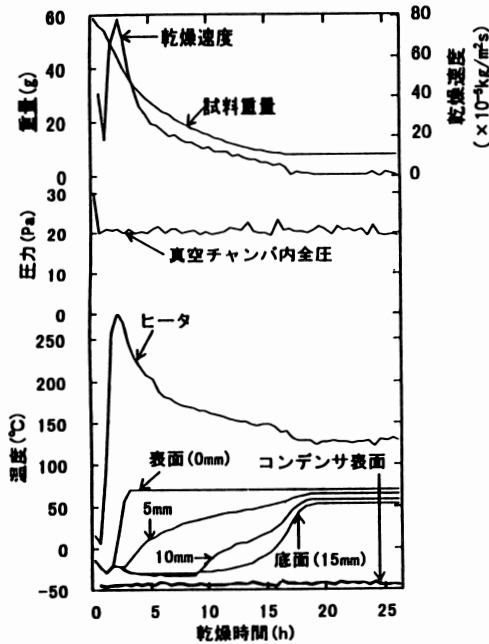


Fig. 5. すりおろし試料の凍結乾燥特性 (試料表面温度70°C)

Fig. 4 に示したスライス試料に比べ約2.5倍大きかった。このように細胞質材料では、試料乾燥層の構造の相違が乾燥速度に大きな影響を及ぼすことが分かった。

2. 移動物性値 Table 1 に表面温度-10～10°Cの条件下で乾燥したスライス試料の熱伝導率と透過係数の値を示す。表中の温度と圧

力は乾燥層の平均値を示す。熱伝導率および透過係数の値はそれぞれ0.056～0.123 ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), $0.058\sim 0.120(\times 10^{-2}\text{m}^2/\text{s})$ の範囲にあり、乾燥層の平均温度および平均圧力に対する依存性は認められなかった。

また、Y. H. Ma²⁾らは、通常の商品凍結乾燥操作の圧力条件下で材料の透過係数値が $0.1(\times 10^{-2}\text{m}^2/\text{s})$ 以上の場合には、その乾燥速度が水蒸気移動速度に律速されることは少ないことを指摘している。Table 1 に示されるようにスライス試料の透過係数の値は上述した値以下であることから、乾燥速度は乾燥層を通過する水蒸気移動抵抗により律速されるものと推察された。

Fig. 6 にスライス試料の熱伝導率を乾燥層の平均圧力に対してプロットした結果を示す。当実験のデータは、Harper³⁾の定常法による凍結乾燥リングの熱伝導率測定データと同様、圧力の増大に伴って増大する傾向を示したが、その絶対値は Harper の経験式に比べて大きな値を示した。これは、当モデルでは乾燥中の試料内温度分布や水蒸気流動の影響を考慮した有効熱伝導率を測定しているためであると考えられる。

Fig. 7 にすりおろし試料の凍結曲線を示

Table 1. スライス試料の熱伝導率と透過係数

試料番号	表面温度 (°C)	算算面の位置 (mm)	温度* (°C)	圧力* (Pa)	熱伝導率 (W/m·K)	透過係数 ($\times 10^{-2}\text{m}^2/\text{s}$)
	θ_s		$\bar{\theta}$	\bar{p}	λ	K
1	-10	1.5~4.5	-16.4	48.9	0.080	0.066
2	-10	3.9~4.7	-15.5	55.6	0.123	0.072
3	-10	4.6~5.3	-17.7	39.5	0.078	0.105
4	0	5.1~5.8	-11.5	48.2	0.061	0.058
5	0	5.0~6.2	-11.9	45.2	0.057	0.089
6	0	2.8~4.9	-12.8	38.4	0.056	0.120
7	5	5.4~5.8	-7.3	62.6	0.072	0.076
8	5	4.0~5.3	-7.6	59.9	0.072	0.087
9	5	4.6~6.0	-5.8	80.0	0.082	0.063
10	10	4.9~6.0	-5.0	59.0	0.072	0.098
11	10	3.8~5.3	-3.4	79.2	0.074	0.064
12	10	3.9~5.2	-4.6	64.1	0.074	0.088

*乾燥層の平均値

す。凍結時における中心温度の経時変化を凍結速度の指標とし、相対的に凍結速度の大きなAグループと小さなBグループとに分類した。凍結開始から4時間後には、BグループはAグループよりも10℃以上高い温度を示す。また、図中の(*)の区間、すなわち凍結曲線における変曲点と変曲点の間を氷結晶成長区間と定義し⁴⁾、この区間の時間の長短を凍結速度の定量的指標とした。

Table 2 にすりおろし試料の熱伝導率と透過係数の値を示す。両グループを比較すると、Aグループの熱伝導率はBグループの約2倍大きい値を示した。一方、Bグループの透過係数はAグループの約4倍大きい値を示した。このように、すりおろし試料については、移動物性値に及ばず凍結速度の影響が顕著にみられた。

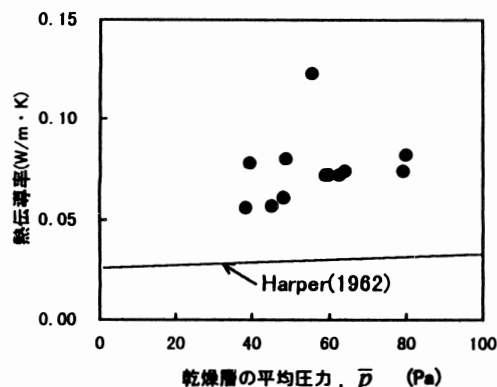


Fig. 6. スライス試料熱伝導率の圧力依存性

3. 試料の形態と移動物性値 両試料の移動物性値を比較した結果、熱伝導率はほぼ等しい値を示し、その差は最大でも2倍程度であるのに対し、すりおろし試料の透過係数はスライス試料の4~15倍大きい値を示した。これらの結果から、組織の構造が破壊されたと考えられるすりおろし試料の乾燥速度は熱移動律速であるのに対し、スライス試料の乾燥速度は細胞構造を有する乾燥層の水蒸気移動抵抗により律速されることが定量的に確認された。

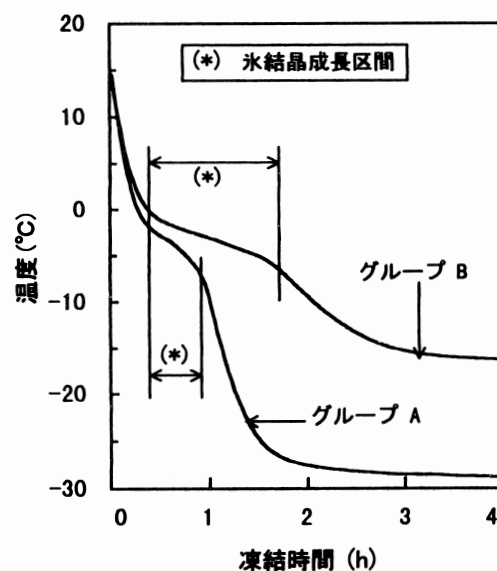


Fig. 7. すりおろし試料の凍結曲線

Table 2. すりおろし試料の熱伝導率と透過係数

試料番号	氷結晶		昇華面の位置 (mm)	温度* (°C)	圧力* (Pa)	熱伝導率 (W/m·K)	透過係数 ($\times 10^{-2} \text{m}^2/\text{s}$)
	表面温度 (°C)	成長時間 (min)					
	θ_s			θ	\bar{p}	λ	K
13	0	19	10.4~11.2	-13.6	36.7	0.13	0.40
14	10	69	11.9~12.9	-11.8	23.7	0.068	1.3
15	20	75	9.0~10.0	-8.6	24.0	0.073	1.5
16	30	23	10.1~11.6	0.8	33.5	0.12	0.43
17	40	28	9.9~11.6	8.5	46.2	0.11	0.50
18	50	60	10.2~11.8	9.1	25.8	0.070	1.4
19	60	71	9.4~10.0	14.5	27.6	0.073	1.4
20	70	80	9.1~10.0	19.7	29.0	0.072	1.6

*乾燥層の平均値

(44)

文 献

- 1) Sagara, Y.: Proc.of Fourth Int. Drying Symposium, **2**, 443 (1984).
- 2) Ma, Y. H and P.R. Peltre: AIChE J., **21** (2), 335 (1975).
- 3) Harper, J. C.: AIChE J., **8**, 298 (1962).
- 4) 市場：東京大学大学院修士論文, 60 (1994).