

食品材料の凍結乾燥プロセスにおける移動現象論の 進歩と実用操作への応用

東京大学大学院農学生命科学研究科農学国際専攻

相良 泰行

Advances in Transport Phenomena during Freeze-Drying Process of Food Materials and Its Application to Industrial Operation

Yasuyuki SAGARA

The University of Tokyo, Graduate School of Agricultural and Life Sciences,

Department of Global Agricultural Sciences, Yayoi 1-1-1, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8657

A mathematical model has been developed to determine the thermal conductivity and permeability for the dried layer of food samples undergoing sublimation dehydration. An automatic measurement system has developed for the data acquisition as well as determination of these transport properties by applying the drying data to the model. The values of transport property were presented for several food materials indicating the critical processing factors for the drying rate of each material.

Some structural models were developed for predicting the permeability of water vapor flowing through the dried layer. In a cellular food model, the resistance of a cell membrane to the molecular transfer of water vapor was determined from both value of permeability and microscopic observation of the dried layer. The model was considered to play an important role in predicting optimum heating program for the surface temperature of materials.

A micro-slicer image processing system (MSIPS) has been developed for measuring the three-dimensional (3-D) structure and distribution of ice crystals formed in frozen food materials. The system has functions to reconstruct the 3-D image based on the image data of exposed cross sections obtained by multi-slicing of a frozen sample with the minimum thickness of 1 μ m and display the internal structure as well as an arbitrary cross section of the sample choosing observation angles. The effects of freezing conditions on the morphology and distribution of ice crystals were demonstrated quantitatively from the observations of raw beef and model solution systems stained by fluorescent indicator.

A technical cooperation project has been carried out between university and industries for optimizing the design and operation of industrial freeze-dryer to produce egg soups. In the project a new heating program was developed to shorten the drying time for the batch-type freeze dryers in industrial scale.

1. 緒 言

一般的な乾燥操作の主な目的は対象とする材料の貯蔵性および輸送性を高めることにある。しかし、近年、乾燥には簡単な復水・加熱などの操作によっ

セミナー「生物・食品と水」6.

[Key words : Freeze-Drying, Food, Transport properties, Ice crystal, Industrial operation ; 凍結乾燥, 食品, 移動現象論, 氷結晶, 実用操作]

て短時間で乾燥前の状態に復元すること、すなわち形状・味・香り・色・栄養価・テクスチャおよび生物活性などの属性を乾燥以前の状態と同様に維持することが要望されるようになってきた。さらに、凍結乾燥法の特徴を生かしてセラミック材料などを微粒化する手法として、すなわち工業材料の加工技術として利用する試みもなされている。原理的に凍結乾燥法はこれらの要望を満足させる理想的な方法であると考えられているが、実際には技術的に困難な点も多く、商業ベースで実用化された製品の種類も必ずしも豊富ではない。また、他の乾燥法に比べて乾燥時間が長くてエネルギーコストが嵩むために、製品価格も割高となっている。しかし、食品などに対して即席性と高品質が望まれる時代にあつて、凍結乾燥法は他の乾燥法と競合しながら徐々にその適用範囲を拡大している現状にある。いずれにせよ生体・薬品・食品などの分野にあつて、質量ともに今後の発展が期待され、それらが技術的な問題の解決に負うところの大きな乾燥法であるといえる。

本論文では先ず、食品を対象とした凍結乾燥プロセスの概要を紹介し、次に、乾燥サイクル最適化のために不可欠なデータである材料乾燥層の移動物性値計測システムについて述べ、最後に、卵スープ乾燥プロセス効率化の実用例について紹介する。

2. 凍結乾燥の原理と特徴

凍結乾燥は凍結状態にある材料から氷を昇華させて水分を除去するプロセスである。この原理を説明するために、Fig. 1 に純水の三重点近傍の相図を示す。通常の乾燥における水分の相変化は図の P_1 から P_2 へのプロセスで示され、材料内の水分は、氷—液状水—水蒸気と変化しつつ材料内を流動する。この流動する液状水によって材料内に含まれる多様な成分が材料表面に運ばれ、そこでの水分蒸発により成分の濃縮と固化が生ずる。すなわち、揮発性成分の散逸、材料の収縮と色彩の変化および表面硬化 (case hardening) などが生じやすい。

これに対し昇華現象は図中の Q_1 から Q_2 へのプロセスで示され、固相から気相への相変化は三重点以下の圧力条件下のもとで昇華潜熱を供給することに

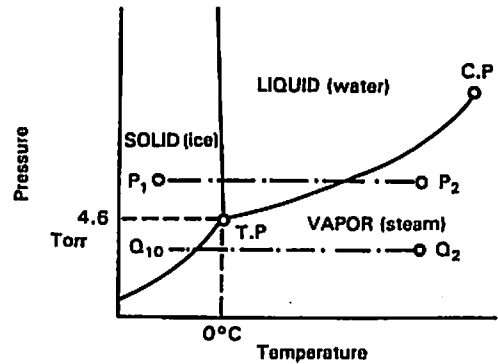


Fig. 1. Phase diagram of water.

よって生じる。食品材料の凍結乾燥の場合には、まず昇華により自由水などの大部分の水分を除去し (一次乾燥期)、続いて結合水などの残留水分を除去する (二次乾燥期)。二次乾燥期の乾燥機構は真空乾燥のそれと同様に、主に微量水分の脱湿プロセスであると考えられるから、凍結乾燥機構の特徴は一次乾燥期の昇華乾燥にあり全乾燥過程を通じて水分が材料内を液状水の状態では移動しないことにある。

Fig. 2 に食品材料の一次乾燥期における典型的な昇華面の後退状況を示す。通常、熱は材料表面から輻射、底面から伝導によって供給され、主に乾燥層を通り、昇華面で潜熱として消費される。昇華面で発生した水蒸気は乾燥層を経てコンデンサ面で凝結する。またこの過程で、乾燥層では残留水分の乾燥も進み、凍結層が消滅し所望の含水率が得られた時点で乾燥を終了する。

このようにして得られる凍結乾燥食品の一般的特徴とその得失を以下に示す。

- 従来の乾燥法にくらべて、被乾燥材料は終始低温で処理されるため、熱的変性が少ない。
- 絶乾状態まで乾燥されるために、バクテリアや酵素の活性が停止するので、適当な包装方法を用いることにより長期貯蔵による変質が少なく、軽量で常温輸送が可能になる。

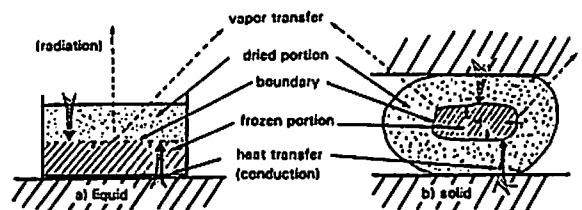


Fig. 2. Regression of sublimation boundary during freeze-drying.

c) 乾燥以前の形状・色と栄養価がほぼ維持される。

d) 乾燥による表面硬化がなく、組織が多孔質になるため水の付加による復元性が高い。

しかしながら、これらの特徴は対象としたすべての材料に対して得られるとは限らない。青果物、食肉、魚肉などの固形材料では、化学的変質は抑制されるもののテクスチャの破壊が極端に生じる。また、多孔質で復水性が高いことは調理や加工処理の時間を短縮する点では有利であるが、包装、輸送、貯蔵の面からは機械的衝撃、振動で簡単に崩れやすく、吸湿や酸化による変質が速いなどの難点があり、このため包装方法・形態に注意を払う必要があり、これに要する費用も相対的に割高となる。

3. 乾燥特性計測システム

3.1 凍結乾燥実験装置

食品材料を対象とした凍結乾燥装置の最適な運転操作法を確立し、乾燥時間を短縮して生産コストを下げるためには、乾燥プロセスにおける乾燥速度、材料内の温度・圧力・水分の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。

筆者らは Fig. 3 に示すような被乾燥材料の乾燥特性と乾燥層の移動物性値を同時計測するシステムを開発した。真空チャンバ（内径492×奥行470 mm）内部ガスは主弁および外部コンデンサを経て油回転真空ポンプにより排気される。水蒸気を凝縮するための真空チャンバ内部コンデンサおよび外部コンデンサの表面温度は冷凍機（空冷式1.5kw, R-22）により -45°C まで冷却される。また、乾燥中の試料の状態を観察できるように、真空チャンバには厚さ30 mmの透明アクリル板製ドアが取り付けられている。

真空チャンバ内には試料質量を連続記録する電子天秤（島津製作所製 EB-3200S）が組み込まれているが、この天秤はロードセルの部分と電子回路および表示部分を分離し、前者のみを真空チャンバ内部に設置している。試料は輻射ヒータにより加熱され、これを制御する温度コントローラはデジタル指示調節計（千野製作所製 DA1131-000）とサイリスタレギュレーター（千野製作所製 DA1131-000）で構成されている。試料表面温度は温度制御

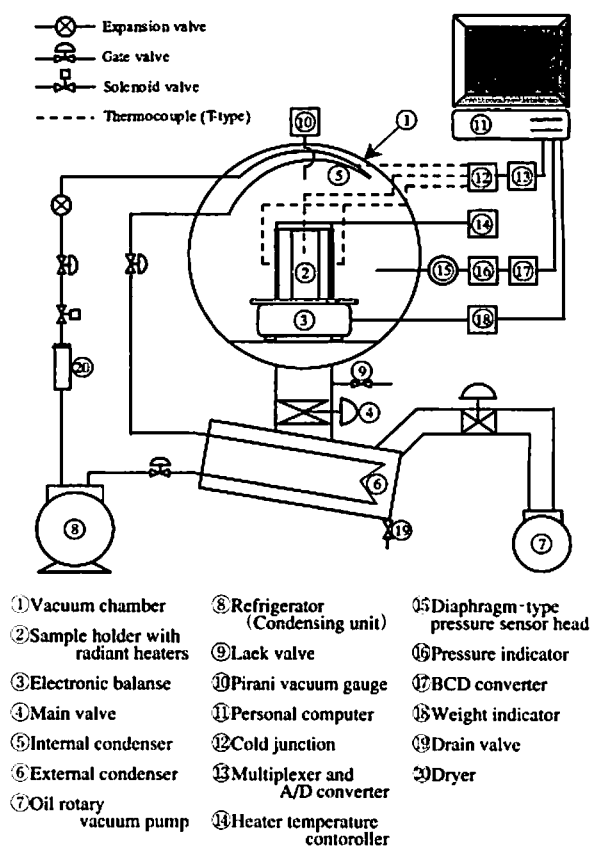


Fig. 3. Schematic diagram of experimental freeze-dryer.

用の熱電対を検出端として電源電圧をPID制御することにより制御可能である。真空チャンバ内の全圧は金属隔膜型圧力計（MKS製310BHS-10：計測範囲0～1333 Pa）とピラニ真空計（計測範囲：0～3000 Pa）を併用して計測する。すなわち、減圧を開始してからチャンバ内圧力が10 Torr（1333 Pa）以下に到達するまではピラニ真空計の値を目安として用いる。これはピラニ真空計が窒素ガスで較正しており、これを用いて非凝縮性ガスである水蒸気と空気の混合ガス圧力を計測すると凍結乾燥の実用的操作圧力条件下では実際の値より数10%高い値を示すことが知られているので¹⁾、減圧後の乾燥プロセスにおける真空チャンバ内全圧計測には金属隔膜型圧力計を用いている。試料内温度分布、ヒータおよびコンデンサ表面温度は熱電対（T-type, $\phi=0.2\text{ mm}$ ）により検出し、これらのデータは電子式冷接点およびA/Dコンバータを介してパソコンに集録される。

3.2 サンプルホルダ

Fig. 4 に液状及び粒子状材料用サンプルホルダの

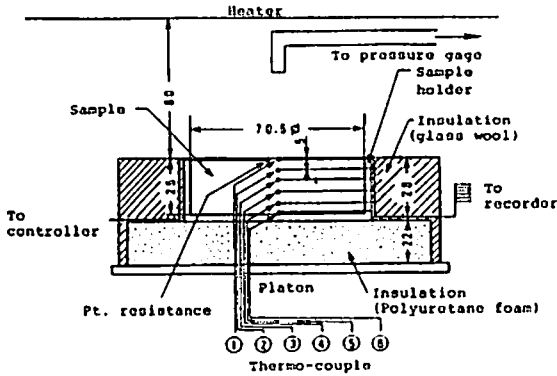


Fig. 4. Sample holder for liquid and granular materials.

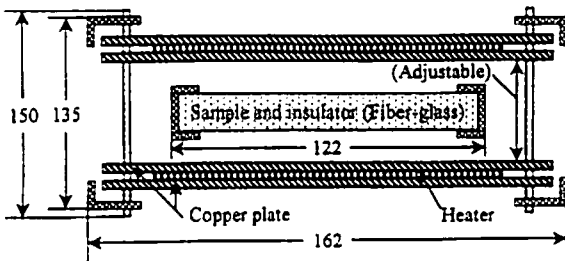


Fig. 5. Sample holder for solid materials.

概略図を示す。サンプルホルダはアクリル製容器であり、これを凍結・乾燥プロセスにおける試料内の熱と物質移動の方向が一次元となるように断熱した。凍結プロセスではサンプルホルダの側面をグラスウールで、乾燥プロセスではさらに試料容器底面をスタイロフォームで断熱した。固形試料の凍結乾燥特性と移動物性値を計測するためのサンプルホルダをFig. 5 示す、一般に固形材料の周囲を断熱することは極めて困難であるため、このホルダは試料両面から輻射加熱する装置となっている。図に示すヒータはシリコン製ヒータに厚さ1mmの銅板を両側から接着したものであり、ヒータ表面と試料両表面との距離は調節が可能である。凍結終了後の試料を断熱材ごと、装置の中央部へ垂直に挿入し、この加熱装置全体の重量変化を計測する。

3.3 含水率測定法

乾燥前後における試料の含水率は、乾燥試料の含水率を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する方法を採っている。カールフィッシャ法はメチルアルコールおよびピリジンの存在下で、水がヨウ素および亜硫酸ガスと定量的に反応することを利用した水分定量法で

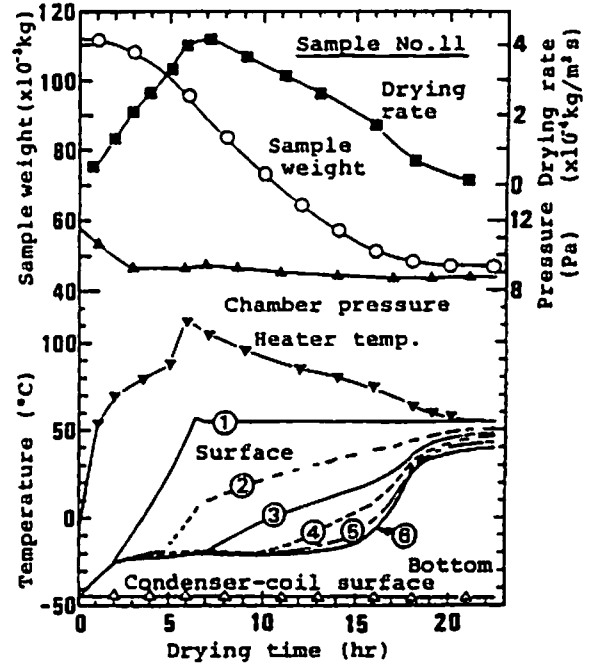


Fig. 6. Experimental data obtained for 25 mm layer of a 40.3% coffee solution at surface temperature of 54.4°C.

ある。まず、標準水メタノール (2.00 mg H₂O/ml) でカールフィッシャ試薬の力価 (試薬 1 ml と反応する水の mg 量) を直接滴定により検定する。力価検定後、約100mg の乾燥試料に含まれる水分量をカールフィッシャ試薬により直接測定する。

4. 乾燥特性の計測例

Fig. 6 に固形分濃度40.3%、試料厚さ25mm のコーヒー溶液を表面温度54.5°C で一定値に制御しながら凍結乾燥した場合の乾燥特性を示す。試料重量から求めた乾燥速度は試料表面温度が設定値に達した時点で最高速度に達するが、その後は指数関数的減少を示している。試料内温度分布の経時変化を観ると、試料表面に近い温度測定点から順に急激な温度上昇を示し、これらの温度上昇開始点において昇華面が通過したことを示している。すなわち、乾燥層の厚さを予測する事が可能である。また、最初の温度上昇点から次の温度上昇点までの時間間隔が次第に大きくなっていることから、乾燥層が次第に厚くなるにつれ、乾燥層を通じて供給される熱流束に対する伝熱抵抗が大きくなっていることが分かる。さらに、試料内温度分布を見ると、昇華面の温度が最も低い値を示し、また、凍結層の温度は昇華面の温度に等

しい均一な分布を示す。これらの実験結果より、コーヒー溶液の乾燥速度は乾燥層の熱移動速度により律速されているものと判断される。

これとは逆にリンゴなどの細胞質材料や高濃度塩分溶液では、それらの乾燥速度が乾燥層の水蒸気移動速度に律速されることが報告されている²⁾、また、コーヒー溶液では乾燥中を通じて、凍結層は約 -20°C 以下に維持されるが、乾燥速度が水蒸気移動速度に律速されるような材料では過剰に供給された熱量が昇華潜熱として消費されるだけでなく、凍結層を加熱するためにも使われる。このため、凍結層の温度上昇による融解と発泡を招く結果となる。従って、このような材料の加熱条件を決定するためには、水蒸気の移動速度を正確に予測し、適正な熱供給速度を知る必要がある。

5. 移動物性値推算モデル

乾燥速度は乾燥層の熱および物質移動速度に律速されるので、両移動速度を正確に計算し乾燥速度を予測するためには乾燥層の移動物性値、特に熱伝導率と水蒸気の透過係数が不可欠な物性値となる。筆者は前項に示した乾燥測定データからこれらの移動物性値を推算するためのモデルを提唱している。Fig. 7に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を示す³⁾。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すような仮定を設けている。

- 1) 昇華面は材料表面から均一に後退する。乾燥プロセスの後期にこの仮定が成立しない場合には、乾燥前半期の乾燥特性データを使用する。

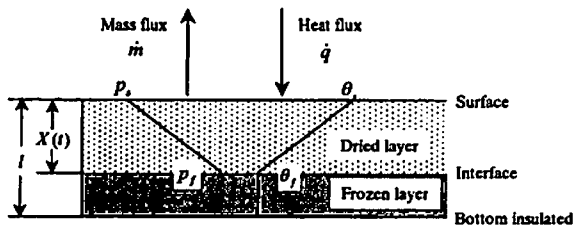


Fig. 7. Freeze-drying model to determine transport properties.

- 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これを昇華面の温度とみなすことができる。筆者らの試算によれば乾燥層温度分布の直線近似誤差は最大でも5%である。
- 4) 乾燥層を通じて供給された熱はすべて昇華潜熱として消費される。

以上の仮定をもとに試料についての熱および物質移動速度式を導入すると、熱伝導率と透過係数の計算式が得られる³⁾。

6. 移動物性値

6.1 牛肉

Fig. 8に乾燥層平均圧力に対する牛肉の乾燥層熱伝導率を示す。図中の λ^* は乾燥層を通過する水蒸気により吸収される熱量を無視して測定された、すなわち、定常法により計測された熱伝導率であることを示す。通常の乾燥条件下では熱伝導率の乾燥層温度および圧力依存性はみられず、また測定した全てのデータの平均値は $0.0599 \text{ (W/m} \cdot \text{K)}$ であった。これとHarperが提唱した経験式により得られた曲線を比較すると、両方とも基本的に圧力が增大するにつれて熱伝導率の値は増大するが、その絶対値はHarperの曲線より大きい傾向を示す。これは我々の非定常測定法では、凍結乾燥プロセスにおける材料乾燥層に水蒸気流動が存在している条件下で、「有

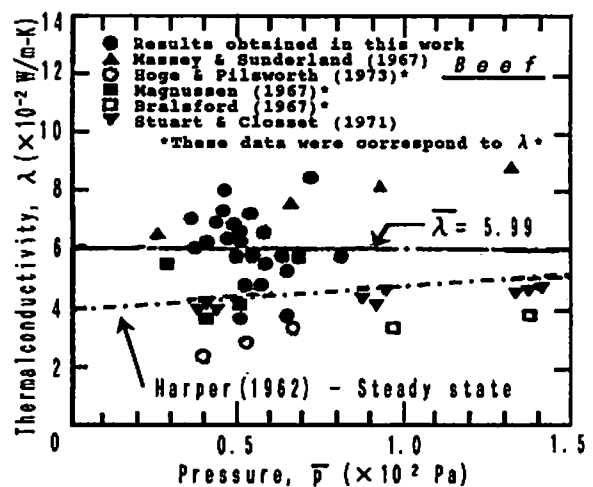


Fig. 8. Thermal conductivity vs. pressure for raw beef.

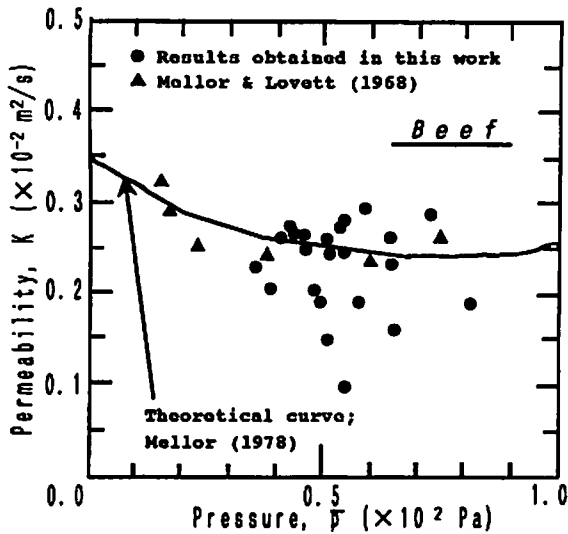


Fig. 9. Permeabilities vs. pressure for raw beef.

効熱伝導率]を測定しているためであると考えられる。

牛肉の透過係数と乾燥層平均圧力との関係を Fig. 9 に示す。測定データと Mellor の理論曲線との間に良好な一致がみられ、ここに提唱した数理モデルは基本的に妥当なものであることが確認された。また試料表面温度30~80℃の範囲では、透過係数は乾燥層平均温度が増加するにつれて増加し、試料表面温度80~100℃の範囲では減少する傾向をそれぞれ示した。これは試料表面温度が80℃以上になると乾燥層を通じて供給された熱が昇華潜熱としてだけでなく凍結層の温度を上昇させる顕熱として消費されたためであると考えられる。これらの結果から、牛肉の透過係数測定における数理モデルの適用範囲は試料表面温度80℃以下であることが分かった。

6.2 コーヒー溶液とその他の材料

Fig. 10 にコーヒー溶液の熱伝導率を乾燥層の空隙率に対してプロットしたデータを示す。溶質濃度40% コーヒー溶液の熱伝導率の平均値は0.203 (W/m·K) であり、牛肉の場合と同様、乾燥層温度および圧力依存性はみられなかった。ここで空隙率は市販インスタントコーヒーの比容積0.625 (g/cm³) を用いて推算した値である。図に示すように熱伝導率と空隙率との間の回帰式は高い相関を示し、溶液系での熱伝導率は溶質濃度により決まる材料乾燥層の空隙率に依存することが明らかとなった。

Fig. 11 にコーヒー溶液の透過係数と空隙率との関

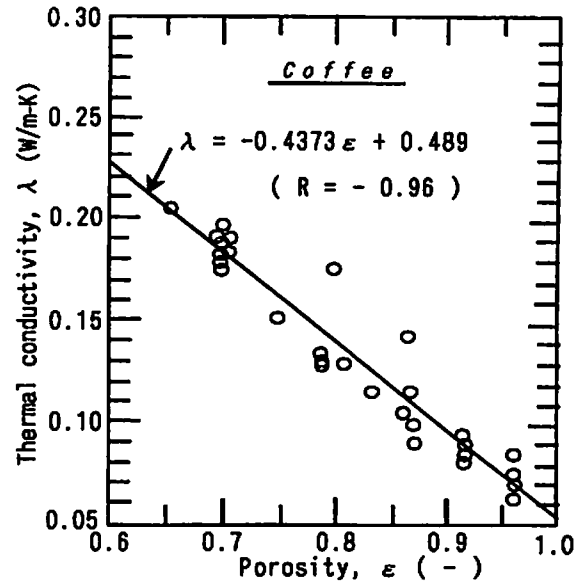


Fig. 10. Thermal conductivity vs. porosity for coffee solutions.

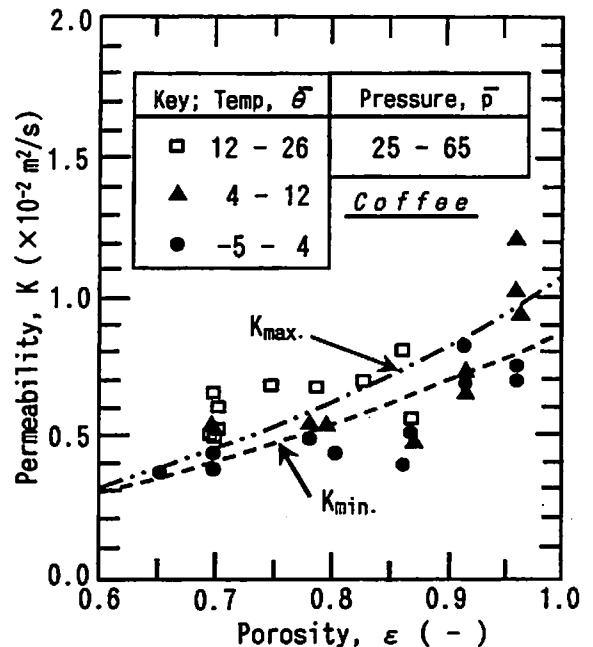


Fig. 11. Permeabilities vs. porosity for coffee solutions.

係を示す。図中の温度および圧力は乾燥層の平均温度および平均圧力を示す。透過係数は溶質濃度、すなわち、乾燥層の空隙率にまず依存し、次に乾燥層の温度と圧力に依存することが分かった。また、これまでに測定した各種食品材料の乾燥層熱伝導率と透過係数のデータを Table 1 に示す。

7. 乾燥層の構造と移動物性値

通常、昇華乾燥により材料に形成される乾燥層は多孔質構造となり、一次乾燥期の昇華面後退速度は

Table 1. Thermal conductivity and permeability for several food materials.

Material	Sample surface Temperature	Pressure in the chamber	Temperature*	Pressure*	Thermal conductivity	Permeability	Reference
	(°C)	(Pa)	(°C)	(Pa)	(W/m · K)	($\times 10^{-2}$ m ² /s)	
	θ_s	P_s	$\bar{\theta}$	\bar{P}	λ	K	
Sliced apple	-10~10	20~30	-17.7~-3.4	38.4~80.0	0.056~0.123	0.063~0.120	Araki and Sagara et al.(1998)
Mashed apple(A)**	0~40	20~30	-13.6~ 8.5	33.5~46.2	0.11~0.13	0.40~0.50	Araki and Sagara et al.(1998)
Mashed apple(B)**	10~70	20~30	-11.8~19.7	23.7~29.0	0.068~0.073	1.3~1.6	Araki and Sagara et al.(1998)
Beef	30~100	7~30	3.0~40.8	38.2~78.5	0.036~0.084	0.090~0.405	Sagara et al.(1998)
Minced beef	40	2.7~13.3	7.3~10.3	—	0.050~0.069	0.13~0.24	Widodo and Tambunan(1982)
Coffee solution (6~30%)*	20~53	10~95	- 5.3~14.8	—	0.062~0.172	0.340~1.220	Sagara and Hosokawa(1982)
Coffee solution (29~45%)*	-7~71	7~12	-14.1~26.1	47.1~66.8	0.153~0.277	0.213~0.649	Sagara and Ichiba(1994)
Coffee solution (10~36%)*	60	22~34	12.9~20.2	24.9~64.9	0.063~0.144	0.508~4.235	Ichiba (1994)
Shrimp	30~50	7~133	4.2~21.2	53.6~263	0.038~0.086	0.031~0.120	Wenur (1997)

*Average value for the dried layer ** (A) Rapid freezing and (B) Slow Freezing ***Coffee solute concentration

乾燥層の熱および水蒸気移動速度により律速される。青果物等の細胞質材料では細胞膜が乾燥層を通過する水蒸気的主要な移動抵抗となるため、乾燥速度は物質移動速度により律速される。その他の大部分の固体及び溶液系材料では熱移動速度律速となる。また、溶液系材料の乾燥層は凍結方法により外部から制御可能となるため、乾燥速度を向上させるためには凍結法により形成される氷結晶構造、すなわち、乾燥層の空隙構造と移動物性値の関係を定量的に把握する必要がある。一般に溶液系材料では同じ濃度・空隙率でも凍結速度が速いほど細孔のサイズが小さくなると共にその数が増加することが知られている。また、これらの凍結法による構造変化は主に乾燥層の透過係数に影響を及ぼす。

筆者らは乾燥層を均一な半径を持つ毛細管束とみなした幾何学的構造モデルから透過係数を推算する方法を提唱した⁴⁾。その一例として、このモデルをコーヒー溶液に適用した結果を Fig. 11 に示す、図中の $K_{m,1}$ および $K_{m,2}$ はそれぞれ 25 Pa, 65 Pa の圧力条件下で空隙率を変数として得られた理論曲線を示す。図に示すように透過係数の計測データと推算曲線との間に良好な一致がみられた。また、Fig. 12 に乾燥速度が乾燥層の水蒸気移動速度に律速される細胞質食品材料の透過係数を推算するための構造モデルを示す。このモデルでは、顕微鏡観察により細胞のサイズを求め、乾燥実験より得られた透過係数の値から細胞膜の水蒸気移動に対する抵抗値を求めることにより、材料固有の透過係数を推算することが可能である。

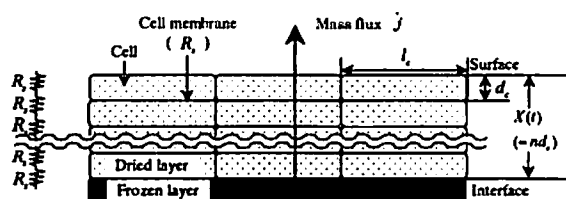


Fig. 12. Structural model for cellular food materials.

8. 立体氷結晶構造計測システム

従来、凍結材料内の氷結晶を観察する方法として、光学顕微鏡、電子顕微鏡、共焦点レーザー顕微鏡および核磁気共鳴イメージング法 (MRI) などが用いられてきたが、これらの測定装置はいずれも試料断面の 2 次元画像を計測するものであった。しかし、前節で述べたように、凍結乾燥した材料の構造は凍結プロセスにより材料内に形成される氷結晶のサイズや分布に依存する。また、この構造は移動物性値の支配要因であり、さらには乾燥速度に影響を及ぼす。このため凍結条件—乾燥層構造—移動物性値—乾燥速度の間に存在する関係を定量的に検討するためには、材料内氷結晶を 3 次元的に計測することが必要となる。

最近、筆者らは凍結プロセスにおいて材料内に形成される氷結晶を立体的に観察し、更に、氷結晶の構造、サイズおよびその分布などについて定量的に計測する方法を開発することに成功した。具体的には供試材料に生牛肉を選び、その組織を蛍光染色することによって氷結晶と組織を識別し、現有する「マイクロスライサ画像処理システム」により冷凍食品内氷結晶を 3 次元的に観察する方法を確立した。

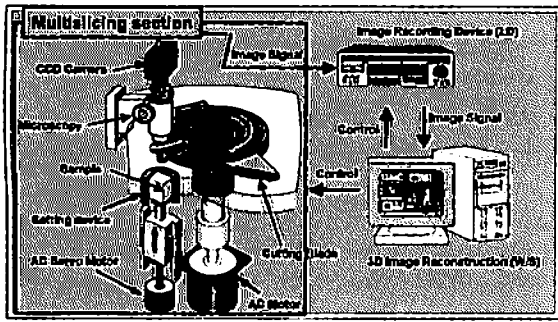


Fig. 13. Microslicer-Image Processing System.

8. 1 マイクロスライサ画像処理システム

Fig. 13にマイクロスライサ画像処理システムの概略図を示す、本システムは対象とする試料を連続的に切削、すなわちマルチスライシングして、その断面を露出させるマイクロスライサ部を含む断面像作成装置、露出した2次元断面像をCCDカラーカメラで取り込む断面画像取込装置、取り込んだ原画像をレーザーディスクに収録する画像記録装置、記録した原画像の情報に基づきボリューム・レンダリング法により3次元画像を再構築したり、実際には切断していない任意の試料断面画像を再構成して表示するなど、画像情報処理を行うワークステーションとしての機能を有する3次元画像構築装置、マイクロコンピュータによりスライスと記録タイミングを同期させるための信号を発生する信号発生器および撮像中の画像や収録された原画像、さらに再構築画像を観察者に表示するためのモニターで構成される。

マイクロスライサは、試料ホルダ、試料送りアクチュエータ、切削用の回転刃とそれをベルトで駆動するACサーボモータで構成されている。試料は試料ホルダに固定され、試料の下端をステッピングモータとボールネジを用いた直動機構により、下から押し上げられる。スライス用の刃は、材料の種類により選択可能であるが、生体や食品材料を対象とする場合には、マイクロトーム用ナイフを用いる。ナイフはACモータにより回転されるカットングアームに装着され、試料上端部をスライスする。切削厚さはストローク22mmに対し、 $0.5\sim 10\mu\text{m}$ である。凍結試料を観察する場合には投げ込み式クーラーによりスライス部を -40°C までの冷却可能である。

従来の試料内部観察方法では、試料切片などの扱いに技術的困難な点がみられるが、本システムを用

いることにより、試料作成に熟練を要さず、高速かつ平易に試料を観察することが可能である。また、包埋材で冷却固定化する方法により、試料の変形・位置ずれを防ぐことができる。さらに、得られた画像情報は光ディスクに保存されるので、データの劣化が起こらず、いつでも試料を作成した当時の画像情報を利用し、立体像を再現することができる。

8. 2 計測法

供試材料には牛もも肉（山形産黒毛和牛）を選び、筋繊維の方向に沿って凍結用試料を切り出した。円筒形（ $4\text{ mm } \phi \times 15\text{ mm}$ ）に切り出した試料は、 $20\mu\text{m}$ に調整した蛍光試薬溶液に3時間浸漬したのち、Fig. 14に示すパラフィン製サンプルホルダに充填した。また、試料底部には銅柱を挿入し、温度測定点②③の温度履歴から、凍結過程の熱流束を推算した。試料を一次的に凍結するために、サンプルホルダの外周囲は発泡スチロールで断熱した。また、サンプルホルダ下部から5mm間隔で熱電対を挿入し、凍結プロセスにおける温度分布の経時変化を測定した。この図に示した温度測定箇所はマイクロスライサによる切削部位とすることを想定している。液体窒素ガスを冷媒とするフリーザー上面部に設けた冷却銅板は一定温度に制御され、この冷却版により試料底面より冷却される。牛肉の凍結試料はマイクロスライサの蛍光顕微鏡を用い、倍率50倍、切削回転数60 rpm、切削厚さ $5\mu\text{m}$ にて、試料上部から銅柱上部まで切削し、画像を記録した。得られた2次元

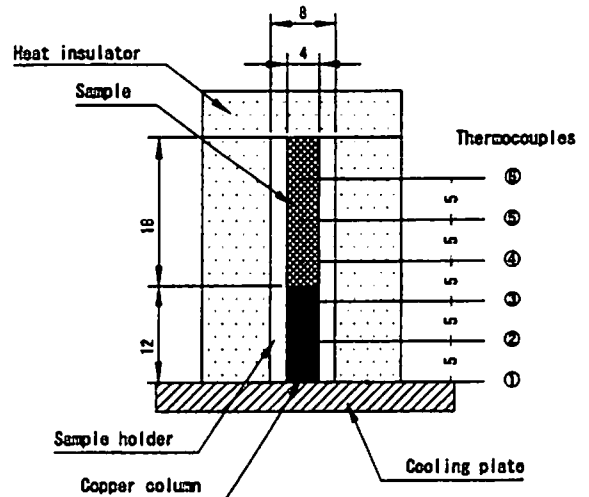


Fig. 14. Sample fixed in sample holder and temperature measuring locations.

情報をワークステーション上でポリウム・レンダーリング法により3次元像に再構築した。得られた画像は画像処理によって色のレベル変動、反転などが可能であり、光を発色している筋細胞を暗赤色に、暗く写る氷結晶を明るい色に変換し、識別を容易にする方法を採用した。

8.3 凍結曲線と氷結晶の構造

Fig. 15 に試料底面設定温度 -120°C における凍結・熱流束曲線および最終到達温度 -106.9°C の部位における氷結晶断面画像を示す。熱流速は凍結初期の試料内温度勾配の変動に伴って、増大・減少し、後半では徐々に減少する傾向を示した。設定温度の差異による熱流束曲線の形状に違いは見られず、そのレンジのみが変化することが分かった。

設定温度 -120°C で凍結した試料の断面画像 (Fig. 15) について観察した結果、試料の下部ほど細胞内に単独で存在する小さい氷結晶が多数確認され、そのサイズは直径 $30\mu\text{m}$ 程度であることが確認された。また、この画像に関する凍結条件は、氷結晶生成帯温度範囲 $-3\sim-7^{\circ}\text{C}$ における凍結曲線の通過時間が50 sec、凍結速度 $12.5^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ および熱流束範囲 $q = 183.1\sim 159.2\text{W}/\text{m}^2\text{s}$ である。これらの条件は設定温度 -15°C の凍結条件に比べ、それぞれ到達温度差 $\Delta T = 92.1^{\circ}\text{C}$ 、氷結晶生成帯時間差 $\Delta t = 1776\text{sec}$ (29.6min)、凍結速度差 $\Delta R = 444^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 、および熱流束差 $\Delta q = 151.3\sim 143.9\text{W}/\text{m}^2\text{s}$ に相当し、その結果、筋繊維間隙に形成される氷結晶の幅は約 $30\mu\text{m}$ であり、約60%小さい直径を示した。このことは凍結曲線が氷結晶生成温度帯を通過する際の凍結速度が大きく

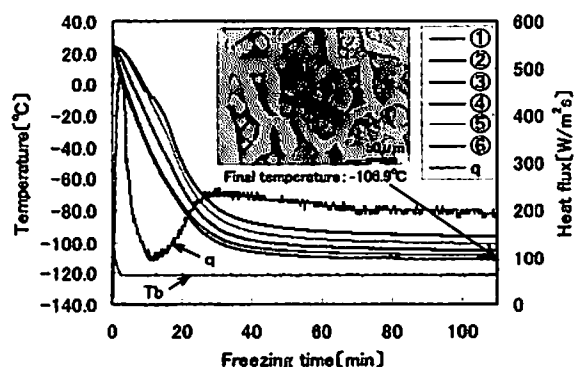


Fig. 15. Freezing and heat flux curves during freezing of row beef ($T_b: -120^{\circ}\text{C}$).

なると細胞間隙に形成される氷結晶のサイズは小さくなるという観察結果が定量的に確認されたことを意味する。

Fig. 16 に -120°C に設定された冷却板に接している試料底面から厚さ1 mmの範囲の断面画像から再構築した立体氷結晶像を示す。また、図中に試料上端部、中央部、下端部の断面画像をそれぞれ示す。それぞれの図には試料底面温度と底部よりの距離5 mmの温度測定間で直線温度分布を仮定して求めた到達温度を示した。すなわち、これらの画像が撮影された試料の到達温度範囲は、 $-106.5\sim-107.3^{\circ}\text{C}$ であり、試料上下端間の温度差は $\Delta T = 0.8^{\circ}\text{C}$ である。この図の立体像に観られるように、厚さ1 mmの範囲において、氷柱のサイズは底面から垂直方向に向けて急激に増大していることが分かる。また Fig. 16の (a) に示された上端部の氷柱サイズは、Fig. 15に示したものと同程度になることが分かった。また両図には、細胞内に単体として球状の氷結晶が存在し、その直径は最大約 $30\mu\text{m}$ であることも確認された。さらに図16の (a) ~ (c) に示される様に、厚さ1 mm、到達温度差 0.8°C の条件下において細胞内氷結晶サイズは急激に減少すると共に、その数が増大し、試料最下部の画像 (c) に観られるように、細胞内氷結晶サイズは当システムの顕微鏡倍率の分解能である $1\mu\text{m}$ 前後に相当するほど小さくなり、いわゆる「氷核」が形成されていることが分かった。

これらの知見により、細胞内に球形氷結晶が生成

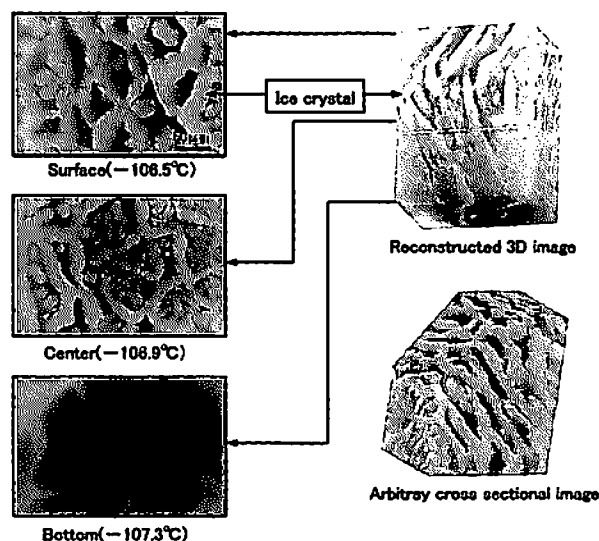


Fig. 16. Reconstructed 3D images of frozen beef 1mm in thickness.

する温度条件は約 -105°C 以下であり、その直径は約 $30\mu\text{m}$ である。この温度より 1°C 以下の範囲で氷結晶は氷核のサイズに減少することが分かった。また、この温度条件下では細胞内に存在していた水分が細胞外に移動して、細胞間隙の氷結晶サイズ増大に寄与する速度より凍結速度が勝ることを意味しており、実用的には顕微鏡観察のために、液体窒素を用いて生物試料を凍結固定する方法の合理性が確認された。

9. 卵スープ乾燥サイクルの改善例

通常、実用規模の凍結乾燥操作は、材料の品質劣化を招かない加熱温度条件を経験的に決定し、その温度を採用して加熱棚温度一定の条件下で行われることが多い。また、凍結乾燥プラントを保有していない食品メーカーは、レシピや包装形態などを決めて、乾燥機を保有している加工メーカーに製造を委託している。従って、加工メーカーは多くの食品会社から多様な食品材料の製造を請け負うことになり、きめ細かなプラントの制御が困難となり、多種類の食品材料に適用可能で最も安全な制御法を採用せざるを得ない状況となっている。

Fig. 17は卵スープの乾燥サイクルを改善し、乾燥時間の短縮に成功した例を示す。加工メーカーでは棚温度一定の条件下で乾燥を行っていたが、この方式では乾燥工程に20 hr 時間以上を必要とし、これに乾燥前後の処理工程に要する時間を加えると24 hr 以上を必要としていた。このため、作業員の就労時

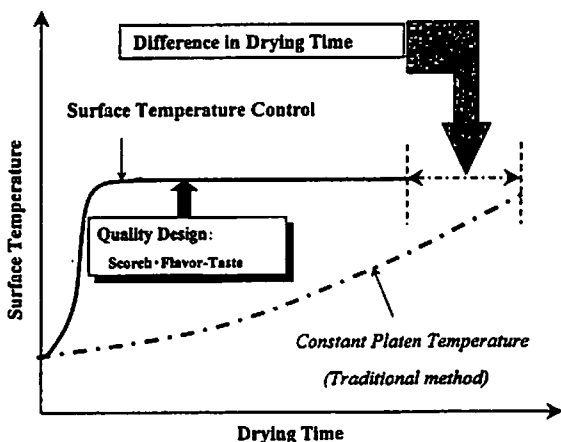


Fig. 17. Shortening of drying time by surface temperature control of material.

間帯がシフトする事態となって、雇用のためのコストが割高となり、また、エネルギーコストが高む原因となっていた。

筆者らはK社の依頼により、最適加熱条件を探り、乾燥開始直後のできるだけ早期に材料表面温度を「品質設計温度」まで上昇させ、その後、その温度を維持する方式を提案した。その結果、17 hr 以内の乾燥サイクルが達成され、全工程の所要時間も24 hr 以内となった。品質設計温度は「最終製品の品質許容範囲における材料表面最高温度条件」に相当し、卵スープの場合には、乾燥過程で表面に生ずるSCORCH色（焦げ色）が最大の要因となった。また、この加熱プログラムを実用機で達成するために、乾燥機メーカーと乾燥機設計に関する検討を行い、乾燥サイクルのスケールアップを実現した。これらの成果は大学・食品企業・乾燥機メーカー3者の協同特許として、現在公開されている。

10. おわりに

凍結乾燥サイクルの最適化を図るためには乾燥プラントの設計・運転に関する改善と共に、被乾燥材料の凍結法—乾燥層構造—移動物性値の相互関連性に関する基礎的情報が必要である。特に、乾燥層の構造を人為的にコントロールする事が可能である溶液系材料を対象とする場合には、これらの情報が重要となる。これらの情報が得られれば、乾燥サイクルのシミュレーションモデルにより、最適サイクルの検討を精度良く行うことが可能となる。乾燥サイクルの改善例に示したように、本講義が民間企業と大学の共同開発研究の端緒となれば幸いである。

文 献

- 1) 相良：「最新バイオセンシングシステム」, R&Dプランニング社, 東京p. 351 (1983).
- 2) Sagara, Y.: "Proc. 11th Int. Drying Sym." 1B 980 (1998).
- 3) Ichiba, J., Y. Sagara: *Drying Technology*, 12(5), 1081 (1994).
- 4) Sagara, Y.: "Drying '86" 1, 413 (1996).
- 5) 荒木, 相良: *低温生物工学会誌*, 43(2), 112 (1997).
- 6) 上西, 荒木, 相良: *冷凍空調学会論文集* 16(3), 273 (1999).
- 7) Sagara, Y.: *In "Proc. of Fourth International Drying*

- Symposium", By R. Touei & A. S. Mujumdar ed., Kyoto, 2, 443, (1984).
- 8) Sagara, Y. : *In* "Fundamentals and Applications of Freeze-Drying to Biological Materials, Drugs and Foodstuffs" IIR, Paris, p. 165, (1985).
- 9) Araki, T., Y. Sagara, Kamaruddin A. and A. H. Tambubnan : *Drying Technology* 19(2), 297 (2001).
- 10) Sagara, Y. : *Drying Technology*, 19(2), 281 (2001).
- 11) Sagara, Y. : *Food Sci. Technol.*, 7 (3), 183 (2001).