

2. 凍結乾燥技術

2.1 食品凍結乾燥技術の進歩と
実用操作への応用Advances in Freeze-Drying Technologies of Foods
and Their Application to Industrial Operation

キーワード：凍結乾燥，食品，熱伝導率，水蒸気透過係数，乾燥サイクル
Freeze-drying, Foods, Thermal conductivity, Permeability, Drying cycle

相良 泰行* Yasuyuki SAGARA

1. はじめに

食品を乾燥する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子化する方法として、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。特に、予備凍結により材料内に形成される氷結晶の性状は、乾燥過程において材料内の凍結層外部に形成される乾燥層の細孔構造を決定し、その移動物性値、すなわち、熱伝導率と水蒸気透過係数（以下透過係数と称す）にも影響を及ぼすことが知られているため、予備凍結条件—乾燥層構造—移動物性値—乾燥製品の細孔構造の関係を定量的に把握することが重要となる。すなわち、乾燥層の移動物性値は乾燥速度の推算ひいては最適乾燥サイクルの検討に不可欠であり、また、予備凍結法の諸条件は最終製品の多孔質構造を制御するのに重要となる。

凍結乾燥法は原理的にインスタント食品製造技術として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、熱風を用いる乾燥法などに比べて乾燥時間が長くてエネルギーコストが高むために、製品価格も割高となっている。しかし、食品や医薬品などの乾燥粉末化製品に対して高度な覆水性と溶解性、また、高品質が望まれる時代にあって、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って、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。

本稿では、まず乾燥特性計測システムを紹介し、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、さら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. 乾燥特性計測システム

2.1 凍結乾燥実験装置

食品や薬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。

筆者らは図1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1.5 kW, R 22）により-45℃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とサイリスタレギュレーターで構成されている。試料表面温度は温度制御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。

* 東京大学 大学院 農学生命科学研究科 農学国際専攻
Department of Global Agricultural Sciences, Graduate School of Agricultural and Life Sciences, The University of Tokyo
原稿受理 2003年10月30日

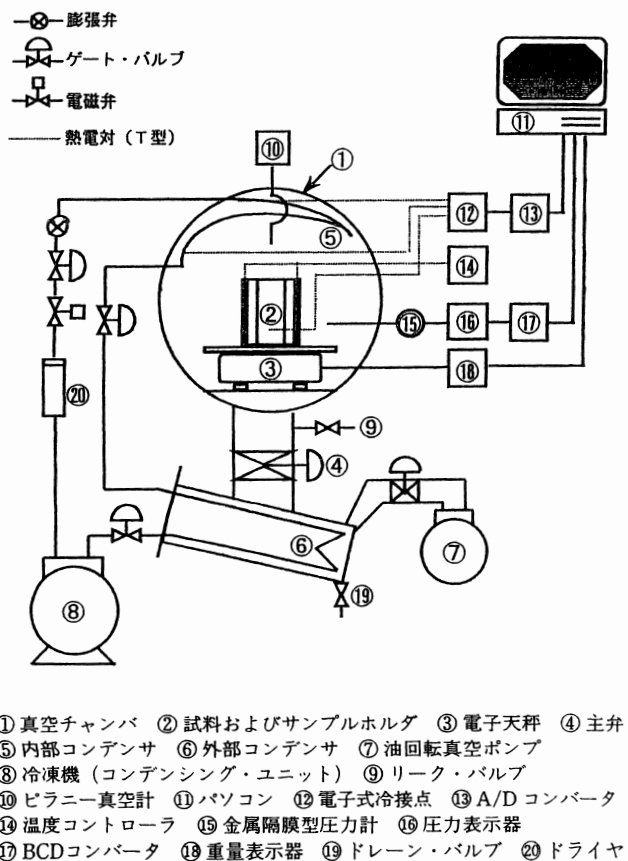


図1 凍結乾燥特性計測システムの概略図

真空チャンバ内の全圧は金属隔膜型圧力計 (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校正しており、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。

2.2 サンプルホルダ

図2に液状および粒子状材料用サンプルホルダの概略図を示す。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する。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する。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図3に示す。一般に固形材料の周

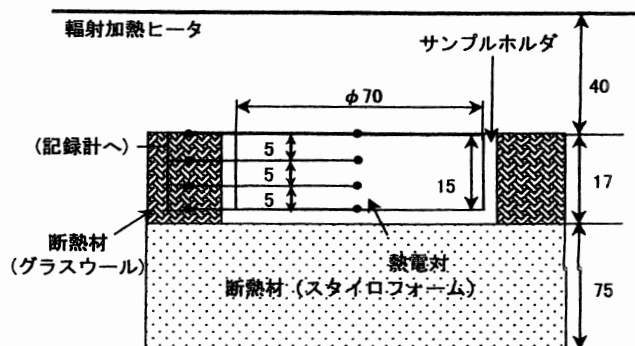


図2 液状および粒子状材料用サンプルホルダ

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1 mm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。

2.3 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ュヤ滴定法により求め、このデータに基

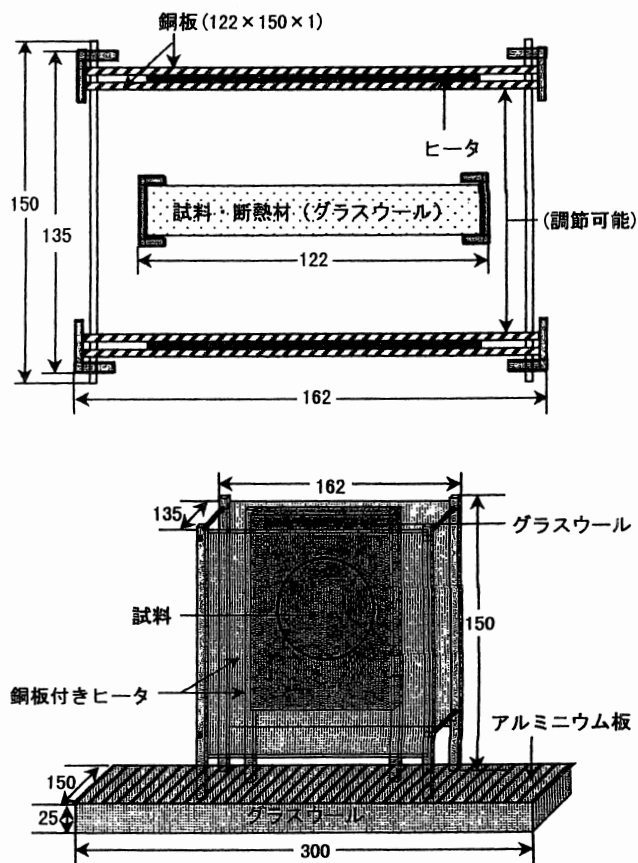


図3 固形材料用両面輻射加熱方式サンプルホルダ

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ある。まず、標準水メタノール (2.00 mgH₂O/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 100 mg 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。

3. 乾燥特性の計測例

図4に濃度37%、試料厚さ25 mmのコーヒー溶液を表面温度45℃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みると、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ことが可能である。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わかる。さらに、試料内温度分布をみると、昇華面の温度がもっとも低い値を示し、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

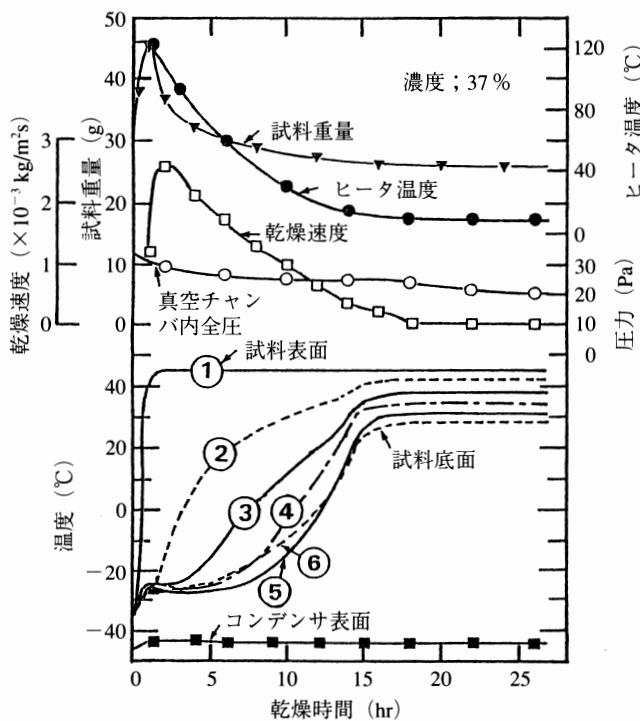


図4 コーヒー溶液の乾燥特性

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℃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。したがって、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て適正な熱供給速度を知る必要がある。このためには、乾燥層の熱および水蒸気移動速度を正確に推算する必要があるが、これには乾燥層の熱伝導率と透過係数の値が不可欠となる。しかし、これらの値は材料に固有な物性値であるため、被乾燥材料ごとに計測する必要がある。

4. 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、前項で述べたように、乾燥層の移動物性値、特に熱伝導率と透過係数が不可欠な物性値となる。筆者は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。図5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考えられる。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

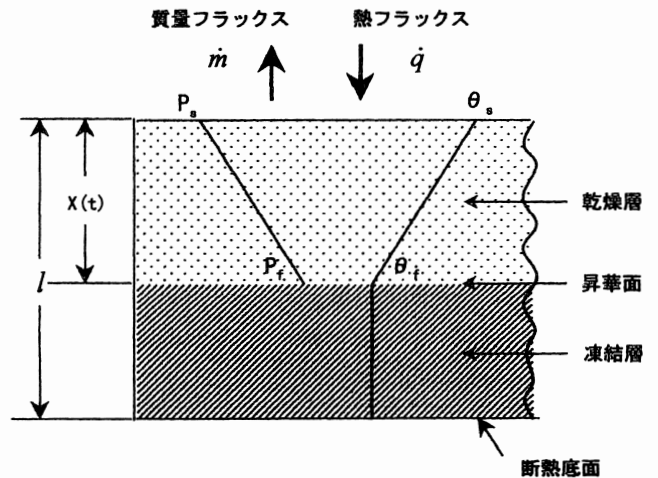


図5 乾燥層の移動物性値推算モデル

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。

- 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など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⁾。

5. 移動物性値

5.1 牛肉

図6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、また測定したすべ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Harper⁴⁾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図7に示す。測定データとMellor⁵⁾の理論曲線との間に良好な一

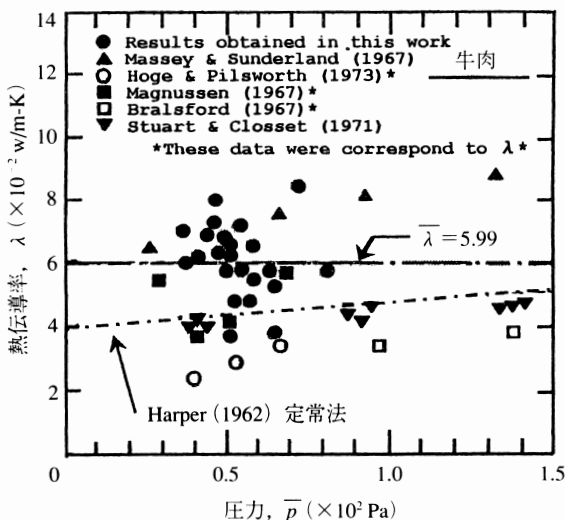


図6 生牛肉の熱伝導率

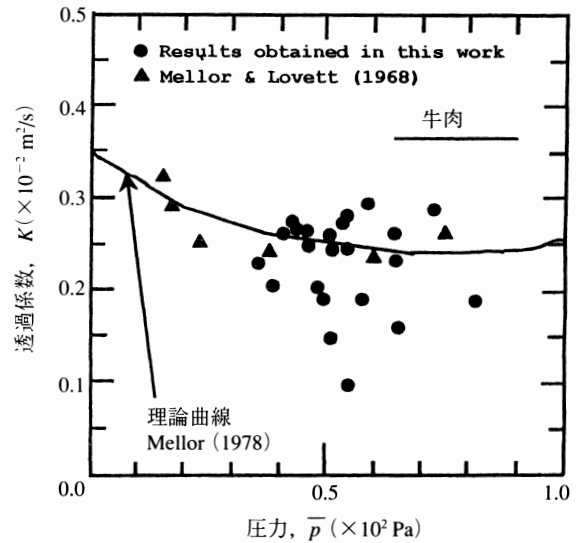


図7 生牛肉の水蒸気透過係数

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 $30 \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 $80 \sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下であることがわかった。

5.2 コーヒー溶液⁶⁾

図8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 $0.203 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 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/cm^3 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。

図9にコーヒー溶液の透過係数と空隙率との関係を示す。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わかった。

6. 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。青果物など

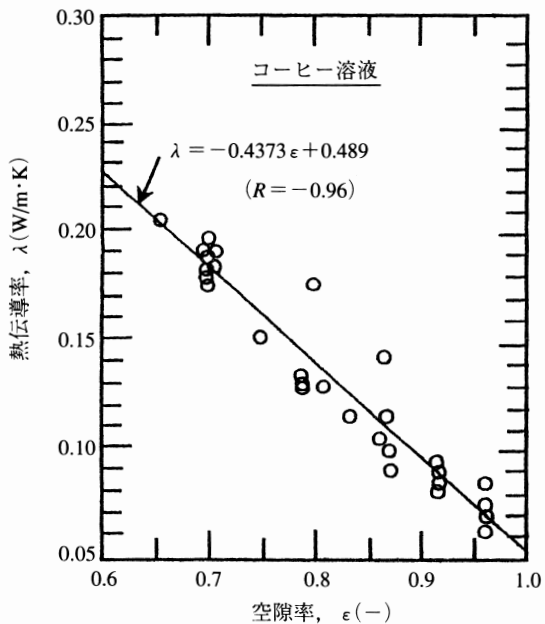


図8 コーヒー溶液の熱伝導率と空隙率の関係

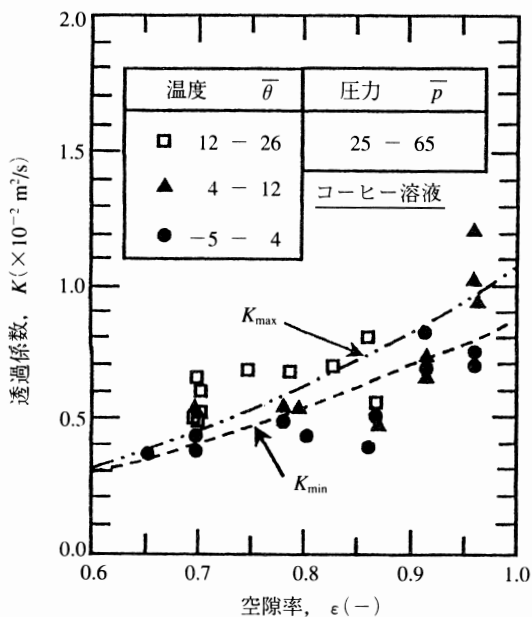


図9 コーヒー溶液の水蒸気透過係数と空隙率の関係

の細胞質材料では、細胞膜が乾燥層を通過する水蒸気の主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。そのほかの大部分の固体および溶液系材料では熱移動速度律速となる。また、溶液系または分散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。筆者らは凍結により材料内に形成される氷結晶性状を3次元的に計測する方法を開発した。この方法については、本

特集の凍結技術に掲載されているので参照されたい。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とも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⁶⁾。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前に示した図9に示す。図中の K_{max} および K_{min} 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、図10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^{11,12)}。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。

7. 卵スープ乾燥サイクルの改善例¹³⁾

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。したがって、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る。その結果、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もっと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。

図11は卵スープの乾燥サイクルを改善し、乾燥時間

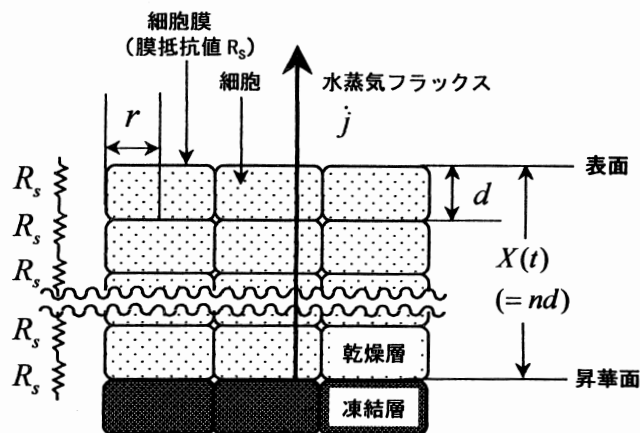


図10 細胞質材料の膜抵抗値推算モデル

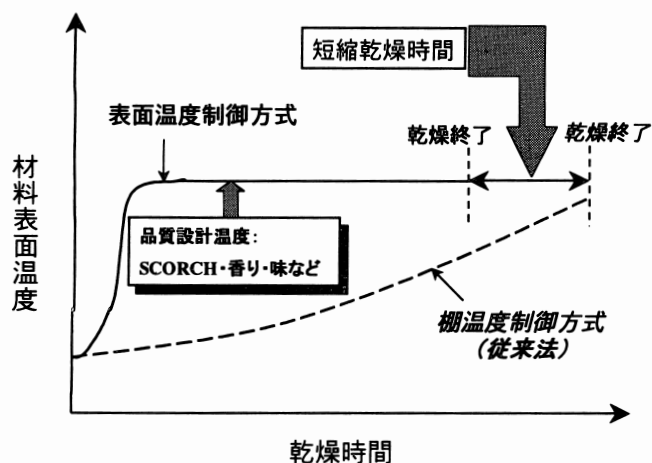


図11 材料表面温度制御方式による乾燥サイクルの改善例

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20hr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24hr以上を必要としていた。このため、作業員の就労時間帯がシフトする事態となり、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嵩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、17hr以内の乾燥サイクルが達成され、全工程の所要時間も24hr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。

8. 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ともに、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こと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) 相良泰行：「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) Y. Sagara : "Proc. 11th Int. Drying Sym." 1B, p.980 (1998).
- 3) J. Ichiba, Y. Sagara : Drying Technology, 12 (5), 1081 (1994).
- 4) Harper, J. C., El Sharigi, A. F. : I & EC Fundamentals, 3 (4), 318 (1964).
- 5) Mellor, J. D., Lovett, D. A. : Vacuum, 18, p.625 (1964).
- 6) Y. Sagara : "Drying '86" 1, p.413 (1996).
- 7) 荒木徹也, 相良泰行 : 低温生物工学会誌, 43 (2) p.112 (1997).
- 8) 上西浩史, 荒木徹也, 相良泰行 : 冷凍空調学会論文集 16 (3) p.273 (1999).
- 9) Y. Sagara : "Proc. of Fourth International Drying Symposium", By R. Touei & A. S. Mujumdar ed., Kyoto, 2, p.443, (1984).
- 10) Y. Sagara : "Fundamentals and Applications of Freeze-Drying to Biological Materials, Drugs and Foodstuffs" IIR, Paris, p.165, (1985).
- 11) T. Araki, Y. Sagara, Kamaruddin A. and A. H. Tambunan : Drying Technology 19 (2), p.297 (2001).
- 12) Y. Sagara : Drying Technology, 19 (2), p.281 (2001).
- 13) Y. Sagara : Food Sci. Technol., 7 (3), p.183 (2001).

Summary

Measurement method and values of thermal conductivity and permeability of water vapor were presented for the dried layer of food materials undergoing freeze-drying. 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 average diameter of cells. The scale-up procedures were described for optimizing the design and operation of industrial freeze-dryer to produce soluble egg soup cakes.