

18. 食品凍結乾燥の基礎知識と実用技術への展開 (2) 凍結乾燥プロセスにおけるセンシングシステム

上西 浩史* Koji KAMINISHI 相良 泰行* Yasuyuki SAGARA

1. はじめに

一般に凍結乾燥食品を新規に開発、生産する場合には、まず実験用凍結乾燥装置を用いて、種々の操作条件下で乾燥実験を繰り返し、対象とする食品材料の乾燥特性に関するデータを蓄積し、解析する必要がある。これらのデータは品質を劣化させない範囲で最大の乾燥速度を得るための加熱条件や、実用プラントへのスケールアップを検討する際にもっとも重要なデータとなる。さらに、凍結乾燥プロセスにおける熱および物質移動現象を数理モデルで表現し、このモデルに基づいてシミュレーションする際の有用な基礎データともなる。他方、近年、医薬品を始めとする実用凍結乾燥プラントではGMP (Good Manufacturing Practice) の実施を目的とする製造管理システムの運用上、計測精度および信頼性の高いセンサ類が求められ、さらに各センサ自体も規定期間内に較正 (キャリブレーション) を受ける必要がある。このような背景にあつて、凍結乾燥装置内の各機器の操作パラメータと被乾燥食材の凍結乾燥特性を計測するためのセンサ類およびこれを統合した計測システムに関して、新技術の開発、適用範囲や精度の改善を要望する声は一層高まってきている。

本稿では、凍結乾燥プロセス中における操作パラメータと被乾燥材料の凍結乾燥特性の経時変化を計測するために開発された実験用凍結乾燥装置およびオンライン自動計測システムについて述べる。さらに、近年開発された凍結乾燥プロセスにおける重量・含水率変化を連続計測する新技術について紹介する。

2. 凍結乾燥特性計測システム¹⁾

2.1 実験用凍結乾燥装置

凍結乾燥プロセスにおける計測項目には、操作パラメータとして伝熱ヒータや加熱棚などの加熱器の表面温度、チャンバ内圧力およびコンデンサ表面温度が、被乾燥材料の乾燥特性として材料内温度分布および重量変化が挙げられる。以上の項目を計測するため、相良は図1

に示すような実験用凍結乾燥装置およびオンライン自動計測システムを開発した²⁾。この実験装置は真空チャンバ (内径492×奥行470 mm)、輻射加熱用ヒータ、油回転真空ポンプ (排気速度: 640 l/min, 到達圧力: 0.67 Pa)、水蒸気凝縮用コンデンサおよび冷凍機 (空冷式1.1 kW, 冷媒: R 22) により構成されている。真空チャンバ内非凝縮性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。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

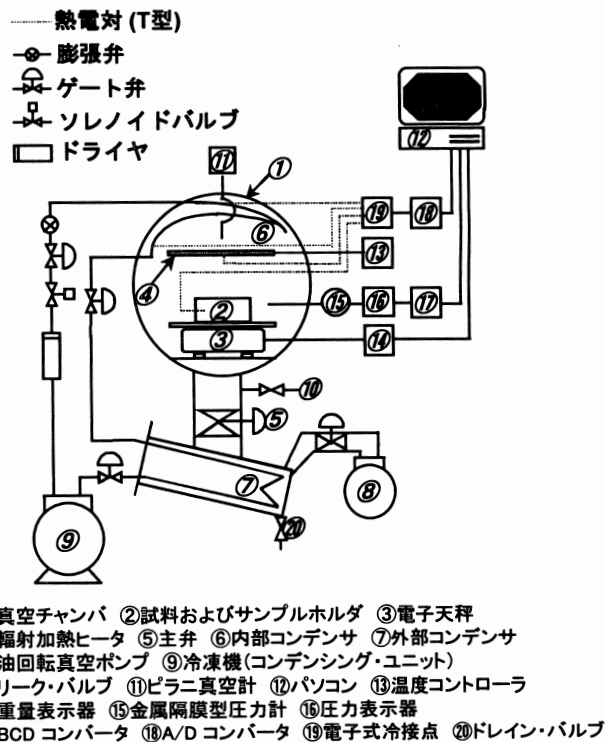


図1 凍結乾燥装置および計測システムの概略図

*東京大学 大学院農学生命科学研究科 農学国際専攻
 Dept. of Global Agricultural Sciences, Graduate School of Life and Agricultural Sciences, The University of Tokyo
 原稿受理 2004年7月2日

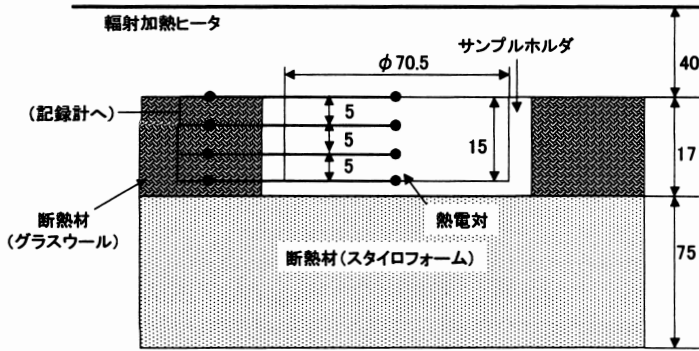


図2 試料容器と温度測定箇所

30 mmの透明アクリル板製ドアが取り付けられている。自動計測システムの各要素および制御機構について、以下にその詳細を記述する。

2.2 オンライン自動計測システムおよび制御機構

2.2.1 温度測定

液状または顆粒状材料を対象に試作された試料容器の大きさと試料内温度分布の経時変化を測定するために設置した熱電対の位置を図2に示す³⁾。熱電対はすべて0.2 mmφのT型熱電対で、外径1.0 mmφのステンレス管内に挿入し、試料表面から底面まで5 mm間隔に固定した。凍結および乾燥プロセスにおける試料内の熱および物質移動の方向が1次元となるように、試料容器の側壁周囲はグラスウールで断熱し、熱電対挿入孔はエポキシ樹脂系接着剤で密封した。

また、試料表面の直上部に位置する銅板製輻射加熱ヒータの温度は、ヒータ表面にガラス繊維で被覆したK型熱電対を固定して測定した。コンデンサ表面温度は真空チャンバ内部のコイル裸管冷媒流入口と流出部分の表面に熱電対を固定し、グラスウールで断熱後、ビニールテープで防湿して測定した。

2.2.2 圧力測定

凍結乾燥装置の圧力測定にはピラニ真空計が多用され、これに測定圧力の範囲に対応した熱電対真空計、ペンニング真空計および電離真空計などを組み合わせて用いる方法が一般的である。ピラニ真空計はタングステン線や白金線に電流を流して発熱体とし、これに衝突する被測定気体分子への熱伝導によって生じる発熱体の温度変化を電気抵抗の変化として測定し、圧力に対して較正を行う装置である。熱電対真空計は発熱体の温度を直接熱電対で検出するか、熱電対自体を発熱体として用いたものである⁴⁾。

これらの真空計は、いずれもその指示値がガスの種類によって異なることが知られている。空気または窒素で通常較正されるピラニ真空計で水蒸気を測定すると、133.3 Pa以下では数10%高い圧力を示す場合がある。こ

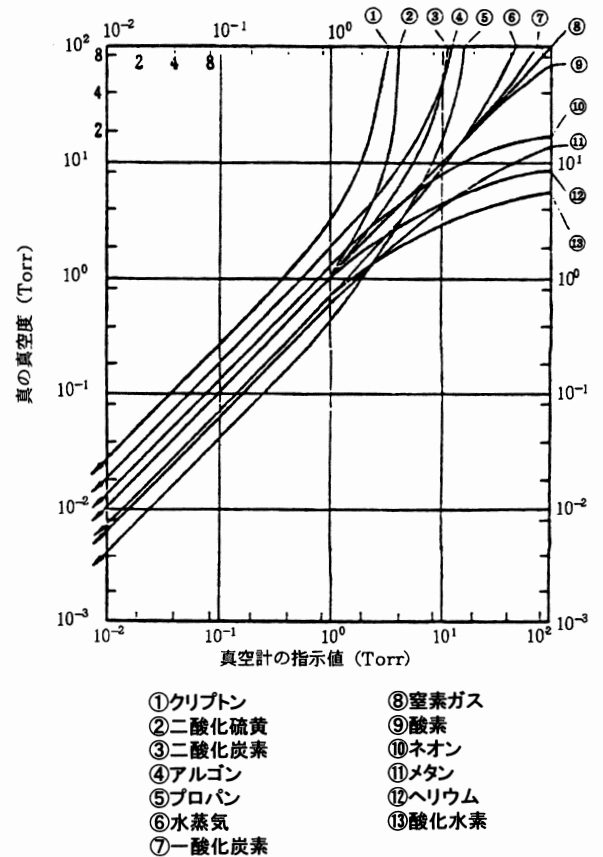


図3 ピラニ真空計のガスの種類による指示値の変化

の例として、図3⁵⁾にピラニ真空計のガスの種類による指示値の変化を示す。凍結乾燥の場合、真空チャンバ内の全圧は水蒸気分圧に空気などの非凝縮性ガス分圧を加えたものであり、これらの圧力を正確に測定するためには質量分析器によりチャンバ内の各ガス成分比率を評価し、これに基づく測定値補正を行う必要がある。

本実験装置では、ガス組成による指示値の変動が比較的少なく、精度の良い全圧測定が可能な金属隔膜型センサー・ヘッド（計測レンジ：0～1.33×10³ Pa、精度：フルスケールの3%）でチャンバ内全圧を検出し、その出力をデジタル圧力指示計で表示している。

2.2.3 試料重量測定

小型の凍結乾燥機内で試料質量を連続記録する方法としては電子天秤が用いられている。一方、実際の食品凍結乾燥工場において被乾燥材料の重量は、トレーなどの容器およびこれが積載される加熱棚ごと重量測定用ロードセルの上に置いて測定されるが、加熱棚が複雑に入り組んでいる場合が多いため、重量測定機器の設置が困難であるといった技術的な問題もある。

本実験装置では電子天秤を用いているが、ロードセル部と電子回路および表示部を分離した仕様となっており、ロードセル部のみを真空チャンバ内部に設置している。

2.2.4 圧力および試料温度制御

一般に真空チャンバの圧力制御は被乾燥材料の融解・発泡を防止するとともに、さらに材料内乾燥層の圧力を高めることにより、伝熱抵抗を減少させて乾燥速度を向上させることなどを目的として行われる。チャンバ内圧力の上昇は材料内凍結層の融解温度を上昇させるため、乾燥進行途中で凍結層が局部的に融解・発泡する現象が生じ、著しく製品品質を劣化させる恐れがある。これを防止するためには、被乾燥材料の共晶点温度と対応する飽和水蒸気圧を予め把握しておき、この値以下にチャンバ内圧力を保持する必要がある。圧力制御方式には、制御機能を備えた真空計で真空チャンバとコンデンサ間に設けた制御弁をコントロールする排気速度制御法と、排気系の能力とバランスを保つように適当量の乾燥空気や窒素ガスを導入するガス導入法の2つがある。前者の場合には水蒸気分圧を、後者の場合には非凝縮性ガス分圧を高めることによって全圧を制御している。したがって、乾燥層内の水蒸気流動に逆らって非凝縮性ガス分子が材料内乾燥層へ侵入することが困難と思われる1次乾燥期には排気速度制御法が、また水蒸気分圧を低く保って脱湿速度を高めたい2次乾燥期にはヘリウムや水素などの熱伝導率の高いガスを導入する方法が有効と考えられる。

本実験装置では、コンデンサの手動膨張弁により冷媒流量を調節し、コンデンサ表面温度と着霜面積を増減させることによりチャンバ内水蒸気分圧を制御する方法を採用している。また、試料や輻射型加熱ヒータの表面温度を制御するために、デジタル指示調節計とサイリスタ駆動パルス型PID方式温度コントローラを使用している。また、試料表面に設置した熱電対を検出端とし、この測定温度が設定値で一定になるようにヒータの電源電圧を制御している。

2.2.5 試料水分の測定法

凍結乾燥試料は通常多孔質となり、微量な水分が残留している。たとえば、凍結乾燥インスタントコーヒーの含水率は1.0～3.0% w.b.の範囲となっている。この残留含水率が対象食品に特有な範囲より高くなると、微生物活動などによる変質が生じて保存性や復水性が悪くなる。また、乾燥試料の水分を定量することは乾燥操作条件から乾燥の終了時点を予測するのに重要な情報となる⁶⁾。しかし、吸湿性の高い多孔質試料の微量水分を精度良く測定することは通常困難であり、凍結乾燥製品の水分測定法にも種々の問題点が残されている。

凍結乾燥試料に対して適用される代表的水分測定法として、①乾燥重量法、②蒸気圧法、③カールフィッシャー法が挙げられ、前者の2つの方法は物理的に、後者は化学的に測定する方法である。乾燥重量法は図4に示す

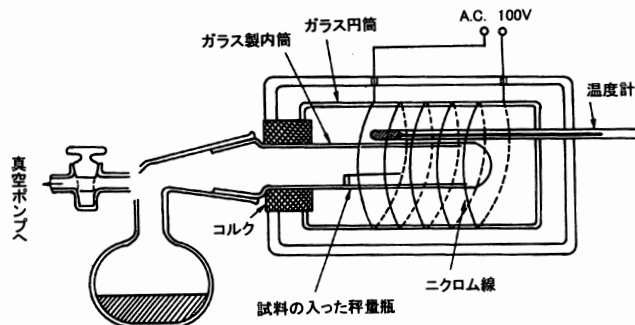


図4 Abderhalden装置

ようなAbderhalden装置⁷⁾を用い、乾燥試料を $1.3 \times 10^{-1} \sim 10^{-3}$ Paに減圧して一定温度(20～35℃)で加熱し、脱湿された水分を五酸化リンなどの乾燥剤を吸収させ、この過程で生じる試料の重量減少から含水率を算定する方法である。蒸気圧法は 1.3×10^{-3} Pa程度に減圧した総ガラス製の装置内で脱湿した水分をコールドトラップに凝結捕集し、次にコールドトラップを加熱して捕集水分を蒸気に変換し、その水蒸気を測定して含水率を算出する方法である。図5にアンプル内に熔封した乾燥薬品を対象とした蒸気圧測定装置⁸⁾の例を示す。これらの物理的方法は測定結果が得られるまでに比較的長時間を要するため、実際の凍結乾燥工場で採用されている事例は少ない。

カールフィッシャー法は水と特異的に化学反応するカールフィッシャー試薬を用いて、容量分析法により水分を計量する方法である。この測定法は簡便で適用範囲が広く、気体、液体、固体のほかに化学反応によって生成する水の増減などの定量にも活用されている。相良ら²⁾は図6と表1に示すような物理的性質を持つ生牛肉の乾燥前後の含水率をカールフィッシャー水分測定装置を用いて直接滴定し、生牛肉と凍結乾燥した試料につき、それぞれ表2、3に示す結果を得た。図6は乾燥試料の水

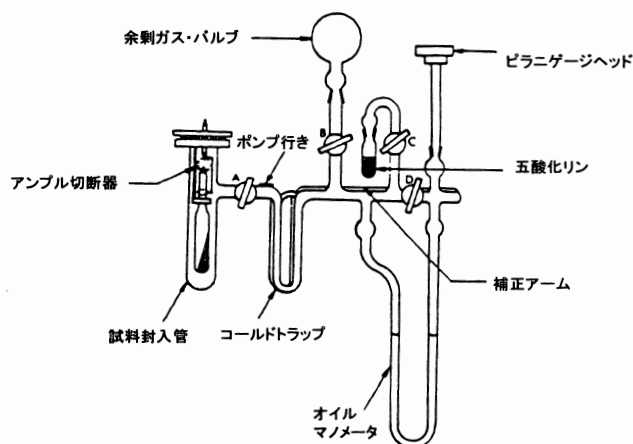


図5 熱気圧法による微量水分測定装置

表1 乾燥前後の生牛肉試料の物理的性質

サンプル	重量 (g)	含水率 (% w.b.)	比重 (g/cm ³)	表面直径	底面直径	試料厚さ <i>l</i>	体積 ν (cm ³)	収縮率			
				d_s	d_b (cm)			d_s	d_b (%)	l	ν
生牛肉	65.8	70.1	1.2	4.9	4.9	3.0	56.6				
乾燥牛肉	20.4	3.4	0.4	4.7	4.6	3.2	54.7	95.7	94.3	107.3	96.8

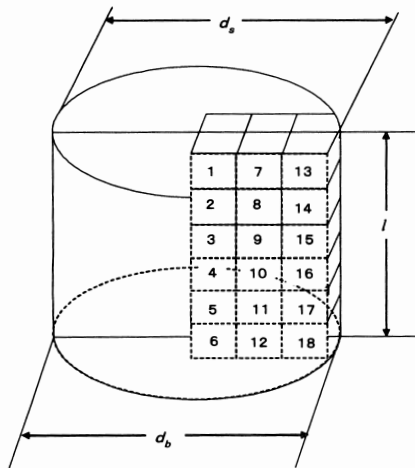


図6 牛肉試料のサイズと水分測定用試片の採取箇所

表2 牛肉乾燥試料の水分測定例

試片 No	重量 (mg)	水分量 (mg)	固形分量 (mg)	含水率 (% w.b.)	平均含水率 (% w.b.)
1	124.9	3.23	121.67	2.59	3.3
2	111.3	2.34	108.97	2.10	
3	98.4	3.38	95.02	3.44	
4	89.4	3.47	85.93	3.89	
5	98.7	3.50	95.20	3.55	
6	77.3	3.35	73.95	4.34	
7	76.0	2.70	73.31	3.55	
8	106.0	3.89	102.11	3.67	
9	135.8	5.09	130.71	3.75	
10	98.5	3.92	94.58	3.98	3.3
11	59.5	2.31	57.20	3.88	
12	83.3	3.56	79.74	4.28	
13	113.5	2.22	111.28	1.95	3.1
14	113.4	2.41	110.99	2.13	
15	96.7	2.40	94.31	2.40	
16	76.1	2.64	94.07	2.73	
17	61.4	2.81	58.59	4.58	
18	83.7	4.01	76.69	4.79	
全試片に対する平均含水率					3.4

表3 生牛肉の水分測定

No	試片重量 (mg)	水分量 (mg)	固形分量 (mg)	含水率 (% w.b.)
1	54.9	39.7	15.1	72.4
2	70.0	48.0	21.9	68.6
3	97.1	65.3	29.8	65.3
4	111.2	77.7	33.5	69.9
5	93.2	62.9	30.3	67.5
6	98.4	69.9	27.4	71.0
6試片の平均含水率				69.1

分測定に供した試片の採取箇所を示し、図中の番号が表2の試片番号に相当する。表3に示した生牛肉の測定例は乾燥に供した試料を切り出した部位から任意に6個の試片を採取し、分析

したものである。乾燥牛肉の平均含水率から推算した生牛肉の含水率(70.1% w.b.)は生牛肉の直接滴定から得られた平均含水率(69.1% w.b.)とほぼ一致した。しかし、カールフィッシャー法における両者の測定時間には大きな差があり、試片1個(100~200mg)の所要測定時間は生牛肉で約60分、乾燥牛肉で約15分であり、乾燥牛肉の方が約4倍速いことがわかった。また、生牛肉は高含水率で試片の比容積が小さく、試片重量をそろえることが困難で、さらに大量の試薬を必要とする。これらの理由から、生牛肉の初期含水率は乾燥試料の含水率と乾燥前後の試料重量から推算する方法が有用であることがわかり、そのほかの食品にもこの方法を適用している⁹⁾。

2.2.6 データ集録システム

マイクロコンピュータを利用して乾燥データを集録するオンライン自動計測システムの概略図を図7に示す。このシステムは金属隔膜型圧力センサ、電子天秤、熱電対で検出される電圧信号をA/D変換機を介してマイクロコンピュータに集録し、各パラメータの経時変化をCRTにディスプレイする機能を有している。また、コンピュータに集録・保存された被乾燥試料の温度分布と重量、これに対応する操作パラメータおよび試料重量の変化から求められる乾燥速度のデータから、乾燥時間に対する凍結乾燥特性の経時変化を観察することが可能である。この経時変化を示すデータは被乾燥材料の凍結乾燥プロセスにおける熱・物質移動現象を解明する上で基礎的かつ重要な情報となる。

2.3 凍結乾燥特性の経時変化

図8に濃度37%のコーヒー溶液を表面温度45℃で一定に制御しながら加熱した場合の凍結乾燥特性の経時変化を示す¹⁰⁾。乾燥はすべての測定項目が平衡に達した時点で終了するものとし、これに要した乾燥時間は22.5 hrであった。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昇温している。これは温度上昇が開始される点において、乾燥層と凍結層の境界面である昇華面が通過したことを示している。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のは、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増加していることを反映している。さらに、昇華面の温度は乾燥層内でもっとも低い値を示し、凍結層の温度

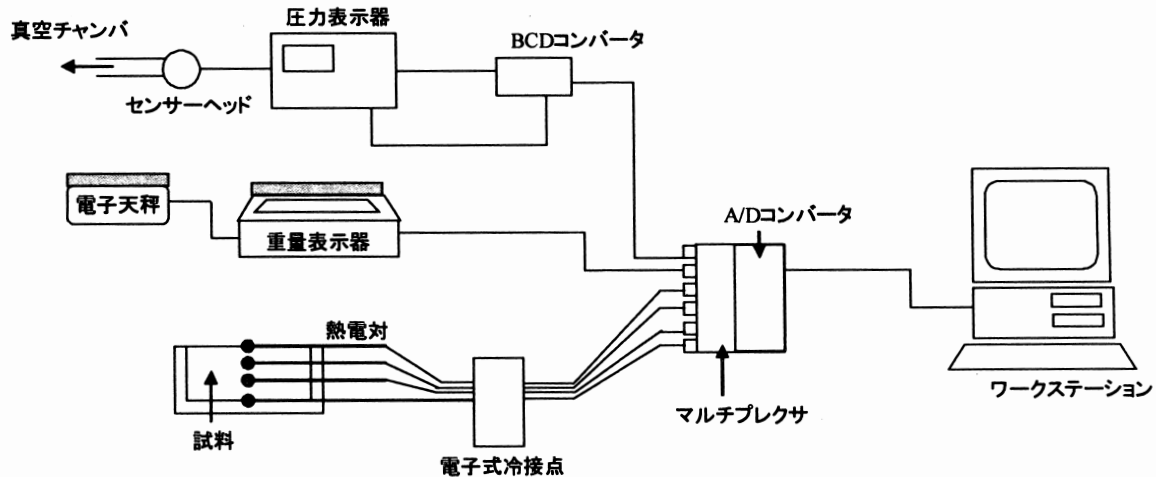


図7 凍結乾燥特性データのオンライン自動計測システム

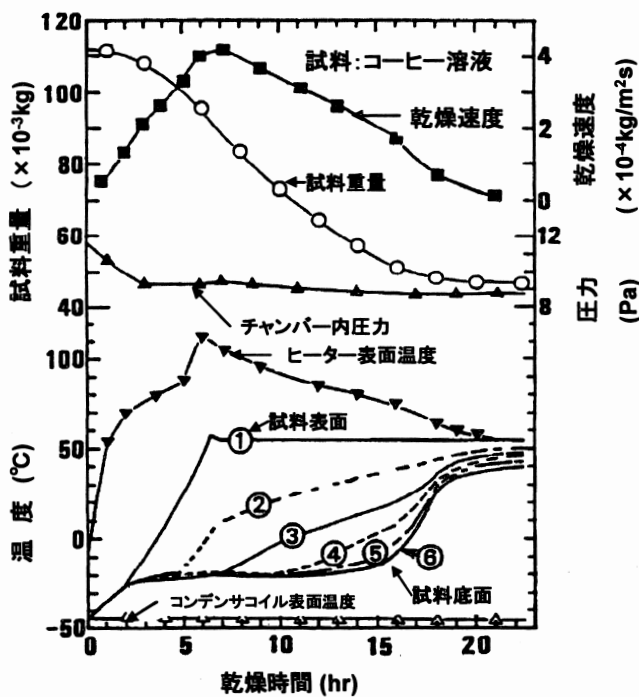


図8 コーヒー溶液の凍結乾燥特性
(試料厚さ：25 mm, 試料表面温度：45℃)

は昇華面の温度に等しい均一な分布を示している。一方、試料重量から求めた乾燥速度は試料表面温度が45℃に達した時点で最大となるが、その後は指数関数的に減少していくことがわかる。これらの結果より、コーヒー溶液の一次乾燥期間における乾燥速度は、乾燥層における熱移動速度に律速するものと考えられる。以上に述べたように、凍結乾燥特性の計測データは乾燥速度の律速因子を判定し、最適な凍結乾燥条件を検討するための基礎データとして不可欠となる。

3. 誘電特性を利用した凍結乾燥プロセスにおける重量・含水率変化の非破壊・連続計測

第2項で紹介した凍結乾燥特性計測システムは、対象材料の乾燥状態をリアルタイムで測定できるため、最適凍結乾燥条件を検討する有力な手段となる。しかし、実用生産現場における凍結乾燥装置内では、加熱棚板が複雑に入り組んでいるため、電子天秤や重量測定用ロードセルの設置が困難となる場合がある。土肥らは凍結乾燥装置内の加熱棚板を電極板として利用し、凍結乾燥プロセスにおける食品の電気容量変化を測定した。さらに、重量変化と電気容量変化との関係を調べ、電気容量測定による試料重量の非破壊・連続計測の可能性を検討している¹¹⁾。

図9に土肥らが開発した、凍結乾燥プロセスにおける被乾燥試料の重量および電気容量変化を測定する装置の概略を示す。乾燥装置内には、4枚のステンレス製加熱用棚板が左右2枚ずつ設置されており、棚板の加熱には棚板に埋め込まれたニクロム線を用い、電圧の調整により棚加熱温度を一定に保った。土肥らは、まず10%デキストラン水溶液を食品用トレーに充填後、-30℃に設定した冷凍庫内で凍結させた。その後、凍結試料を真空度66.6 Pa以下、棚加熱温度80℃で凍結乾燥し、左右の加熱棚で重量変化および電気容量変化を測定した。図10に重量の異なる試料を凍結乾燥した場合の電気容量変化と含水率変化との関係を示す。電気容量の絶対値は初期試料重量により異なっていたが、試料重量が異なる場合でも含水率変化と電気容量変化の間には直線関係が認められた。以上の結果により、食品の凍結乾燥プロセスにおける重量および含水率変化を電気容量変化を用いて非破壊・連続的に測定できることが明らかにされた。

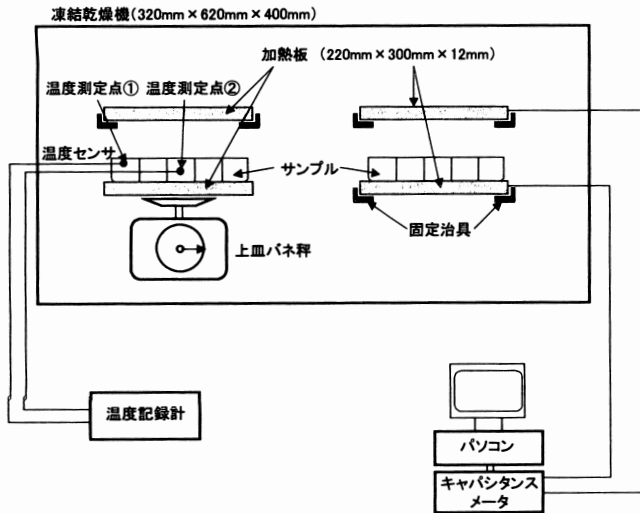


図9 凍結乾燥プロセスにおける重量および電気容量変化の測定装置

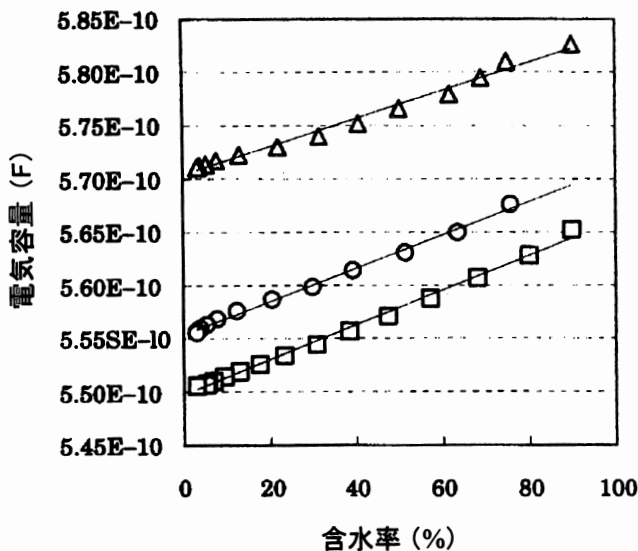


図10 凍結乾燥プロセスにおける電気容量変化と含水率変化との関係
試料：凍結10%デキストラン水溶液 初期重量：500g(□), 1300g(○), 1500g(△)

4. おわりに

本稿では主に実験室レベルの凍結乾燥プロセスに関する計測技術について紹介したが、実用規模の大型プラントではこのほかに、処理包装工程中の湿度や最終製品の水分活性などについても測定・制御を実施している。また、冒頭で述べたように、近年の食品および医薬品分野における品質管理システムの強化に対応すると同時に、高級化・簡便化を求める消費者志向に追随しながらコストダウンを狙う合理的な生産を実現する上で、計測・監視・制御技術の果たす役割は、より重要なものになると考えられる。このため、既存の計測手法が抱える問題点を解決する、簡便かつ精度の高い計測技術の開発が期待される。

文 献

- 1) 相良泰行：「最新バイオセンシングシステム」(橋本康，丹波登，山崎弘郎編)，pp.351-364，R&Dプランニング社，東京(1988)。
- 2) 相良泰行，細川明：農機学会誌，38(2)，225(1976)。
- 3) Sagara, Y., Hosokawa, A. : Proceedings of the third international drying Symposium, 2, 487 (1982)。
- 4) 秋山好胤：「真空工学ハンドブック」(中島敏ほか編)，pp.172-180，朝倉書店，東京(1965)。
- 5) Leck, J. H. : Pressure measurement in vacuum system. Institute of Physics, London (1957)。
- 6) 相良泰行，細川明：農機学会誌，38(2)，395(1976)。
- 7) 中村一男：「真空技術と凍結乾燥」，納屋書店，東京(1954)。
- 8) Robson, E. M. : Vacuum, 4, 60 (1954)。
- 9) Sagara, Y. : Proceedings of fourth international drying symposium, 2, 443 (1984)。
- 10) J. Ichiba, Y. Sagara : Drying Tech., 12 (5) , 1081 (1994)。
- 11) 土肥貞夫，羽倉義雄，鈴木寛一：食科工学会誌，11(2)，726(2002)。