

博 士 論 文

食品材料を対象とする凍結乾燥プロセスの
最適化モデルに関する研究

2001 年 12 月

荒 木 徹 也

論文の内容の要旨

農学国際専攻

平成 11 年度博士課程 進学

氏 名 荒 木 徹 也

指導教官名 相 良 泰 行

論文題目 食品材料を対象とする凍結乾燥プロセスの最適化モデルに関する研究

現在、凍結乾燥法はインスタントコーヒーに代表される食品産業やワクチンなどの医療分野などで幅広く応用されているが、凍結乾燥法を食品に適用する試みが始められたのは 1930 年代、Flosdorf をはじめとする研究グループによってであった。そして 1960 年代に入り食品凍結乾燥技術が実用化され、日本でも 1960 年に最初の食品凍結乾燥工場が設立された。その後 1970 年代の初期にインスタントラーメンが発売されたことにより、その具材を加工するための凍結乾燥設備が急激に増加した。また 1980 年代後半以降、卵スープ類、おかゆ、ミソやメニュー化された調理済凍結乾燥食品などの「成形加工食品」の登場により凍結乾燥設備はさらに増加した。この成形加工食品の生産量は約 3,000 トン（1995 年）であり、国内総生産量の 33.1%と大きな割合を占めている。

凍結乾燥法は物理的・化学的変性の少ない高品質な乾燥製品が得られる乾燥技術であることから、食品産業分野での適用範囲の拡大が期待されている。一方、従来の乾燥法と比較してコスト面で割高であり、これを改善するために凍結乾燥装置の最適運転操作法を確立することが望まれている。食品材料の凍結乾燥速度は材料乾燥層の熱および物質移動速度に律速されるので、これを予測するためには材料に形成される乾燥層の移動物性値、すなわち熱伝導率と水蒸気の透過係数を非定常法で測定することが不可欠となる。しかしながら、凍結乾燥食品の移動

物性値を定量的に測定した研究例は数少なく、また材料の凍結挙動を予測することが困難であるため、乾燥の前処理としての凍結工程を含めた凍結乾燥の全工程の最適化を検討することが不可能な現状にある。

さらに、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。この現行方式では乾燥工程に 20hr 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る場合が多い。このため作業員の就労時間帯がシフトすることとなって、雇用のための費用が割高となるとともに、凍結乾燥工程のエネルギーコストも高くなっている現状にある。これらの問題に対処するためには、対象材料ごとに材料表面の最適加熱温度プログラムを設定し、乾燥時間の短縮を図る必要がある。すなわち、凍結乾燥装置の最適運転操作法を決定するためのシミュレーションモデルの開発が望まれている。

本論文ではまず、食品材料の最適乾燥プロセスを検討するために、高濃度塩分材料の代表としてミソペーストを、成形加工食品の代表として卵スープをそれぞれ試料に選び、その凍結乾燥特性と乾燥層の熱伝導率および透過係数を測定した結果、両試料ともその表面温度は 55℃まで設定可能であることが分かった。また、高濃度塩分材料の乾燥速度は熱移動律速であること、熱伝導率は試料濃度が高いほど大きな値を示すこと、透過係数は圧力依存性を有することがそれぞれ認められた。また、卵スープについては、乾燥時間の短縮および 24hr 以内の乾燥サイクルの実現可能性が示唆された。

細胞質材料の代表としてスライスリンゴを、比較対照試料としてすりおろしリンゴを選び、スライス試料については両面輻射加熱方式、すりおろし試料については片面輻射加熱方式によりそれぞれ凍結乾燥した。その結果、スライス試料では表面温度を 10℃以上に設定することが困難であったのに対し、すりおろし試料では 70℃まで設定可能であった。また、両試料の移動物性値を比較すると、熱伝導率はほぼ同じ値を示すのに対し、すりおろし試料の透過係数はスライス試料の 4 倍以上大きい値を示した。さらに、すりおろし試料の移動物性値に及ぼす凍結速度の影響が顕著にみられ、特に透過係数は凍結速度により決まる材料内部の氷結晶サイズに依存することが分かった。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材料乾燥層を通過する水蒸気の移動抵抗により律速されることが確認された。

相良は溶液系材料について、乾燥材料を半径が均一な毛細管束とみなした乾燥層モデルに含まれる幾何学的構造パラメータから透過係数を予測するための材料構造モデルを提唱した。し

かしながら、このモデルに基づき計算された透過係数の理論値は、スライス試料の透過係数の実測値と比較して 10 倍以上大きい値を示した。そこで、細胞質材料の透過係数を予測するために、従来のモデルを補正し、水蒸気分子移動に対する細胞膜抵抗を考慮した材料構造モデルを提唱した。本モデルでは、均一な円柱状の細胞が直列に配置されており、それぞれの細胞膜が固有の膜抵抗値を有しているものと仮定した。また、顕微鏡観察の結果から、細胞の平均半径を $150\mu\text{m}$ とし、スライス試料の細胞膜一枚の膜抵抗値を本モデルにより推算した。

このようにして、細胞質材料を試料とした乾燥実験より透過係数値を計算し、他方乾燥材料の顕微鏡観察などにより細胞一個のサイズが分かれば、ここに述べたモデルにより単一細胞膜の水蒸気移動抵抗値を計算することが可能となった。すなわち、膜抵抗値推算モデルは、リングだけではなく他の細胞質材料の透過係数を予測するための一つの手法として利用可能であると考えられる。

次に、凍結乾燥の前処理凍結プロセスを一次元的にシミュレーションすることを目的として、白樫らが提唱した生体凍結モデルを簡略化した。本モデルは凍害防御剤 (CPA; Cryoprotective agent) を用いた生体組織の凍結保存プロセスを正確に記述しており、具体的には熱・物質同時移動方程式、Kedem-Katchalsky 式により表現される膜輸送、熱平衡状態を仮定した細胞外凝固モデルおよび Toner らの細胞内核生成モデルに従って過冷却が起きるものとする細胞内凝固モデルから構成される。しかしながら、本モデルは複雑な数式や測定不可能なパラメータをいくつか含むために、モデルの妥当性の検証した研究例は赤血球およびブタ頸動脈にとどまっており、また食品材料に対する適用性は未だに検証されていない。

本論文では、白樫モデルにおける細胞外凝固モデルおよび熱伝導方程式のみを食品材料に対して適用し、これを Tien らが提唱した三層凍結モデルと組み合わせることにより、食品材料を対象とする新たな簡略化凍結モデルを開発した。凍結材料は冷却面に近い層から凍結層、移動境界層および未凍結層の 3 層からなり、未凍結層と移動境界層との界面が材料表面に到達すると同時に未凍結層は消滅し、凍結層が形成されるものと仮定した。また各層の界面温度はそれぞれ相図上の凍結点および共晶点温度で一定とした。モデル計算は二つのステップに分けられ、第一段階では界面移動速度を Murray-Landis の移動温度点法により計算し、凍結時間の関数として表現する。そして界面移動速度の時間回帰式を入力データとし、第二段階の数値計算で三層凍結モデルを用いることにより、固定点温度の経時変化を求めることが可能となる。

溶液系食品材料の代表としてコーヒー水溶液を試料に選び、DSC による示差熱量データから凍結点を求め、試料の凍結挙動を予測するために必要な相図を作成した。その結果、本研究で

得られた相図はグルコースのそれとほぼ同じ値を示した。このことから基本的にはコーヒー溶液の凍結挙動はグルコース水溶液のそれと同様であり、凝固点降下の予測には通常用いられる擬二成分系モデルの適用が可能と考えられた。また、熱物性値は全て温度の関数として定式化し、特に有効熱伝導率は水を分散相とする Maxwell- Eucken モデルを用いて記述した。

以上述べた簡略化モデルを用い、相図および熱物性値を入力データとしてコーヒー水溶液の凍結プロセスを一次元的に計算し実測データと比較したところ、両者は良好に一致した。このように、溶液系材料の凍結挙動を正確に再現することが可能となった。特に凍結界面の移動速度は、材料内部に形成される氷結晶のサイズとの相互関連性を検討する上で有力な定量的指標となるものと考えられた。

以上述べた細胞質の材料構造モデルや界面移動速度の数理モデルにより凍結乾燥プロセスにおける水蒸気移動速度を定量化することができれば、材料の品質を損なわない範囲で凍結乾燥速度が最大となるように加熱サイクルを最適制御するためのプログラムを作成することが可能となる。実用規模における凍結乾燥プラントの最適運転サイクルを決定するためには、材料の品質、特に過剰加熱による材料表面の SCORCH による変色防止を考慮した加熱温度条件の設定が必要とされる。また、細胞質材料では凍結層の融解を引き起こさない加熱温度プログラムの確立が必要となる。

これらの問題点を解決するための手法として、凍結乾燥プロセスにおける昇華面移動速度をシミュレーションするモデルを構築し、このモデルに基づく加熱サイクルの最適化手法を体系化した。さらに、本研究で得られた最適加熱サイクルのスケールアップの際に遭遇する問題点を明らかにしてモデルの修正を図ると共に、実用化プラントの設計や制御法に関する改善指針を提案した。また、本研究で得られた最適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、卵スープ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 者の共同特許として、現在公開されている（特開 2000-139427）。

博士論文 目次

論文の内容の要旨 (i)

博士論文目次 (v)

図表目次 (ix)

第1章 緒論 (1)

1.1. はじめに (1)

1.2. 本論文の構成 (4)

1.3. 凍結乾燥食品の製造プロセス (6)

1.3.1. インスタントコーヒーの製造プロセス (6)

1.3.2. 凍結乾燥の原理と特徴 (9)

1.3.3. 凍結乾燥の周辺技術と研究開発の課題 (11)

1.4. 食品凍結乾燥プロセスの問題点 (19)

1.4.1. 乾燥速度の律速因子 (19)

1.4.2. 乾燥層および凍結層の許容温度 (21)

1.4.3. その他の問題点 (22)

1.5. 既往の研究 (23)

1.5.1. 凍結挙動 (23)

1.5.2. 乾燥特性 (26)

1.5.3. 移動物性値 (28)

1.5.4. 材料構造モデル (36)

1.5.5. 乾燥プロセスシミュレーション (39)

1.5.6. 最終製品の品質とその影響因子 (41)

1.6. まとめ (43)

1.7. 研究の目的 (44)

記号 (45)

第2章 高濃度塩分材料および複合食品材料の
最適乾燥条件と移動物性値 (46)

2.1. はじめに (46)

2.2. 移動物性値推算モデル (47)

2.3. 実験装置および方法 (51)

2.3.1. 凍結乾燥実験装置および計測・制御システム (51)

2.3.2. 供試材料 (53)

2.3.3. サンプルホルダ (53)

2.3.4. 試料の凍結法および準備 (54)

2.3.5. 乾燥法および含水率・表面色測定 (54)

2.4. 実験結果および考察 (56)

2.4.1. 凍結条件 (56)

2.4.2. 乾燥条件 (58)

2.4.3. 試料の表面色 (58)

2.4.4. 乾燥特性 (58)

2.4.5. 移動物性値 (67)

2.4.6. 考察 (67)

2.5. まとめ (69)

記号 (70)

第3章 細胞質材料の細胞構造モデルと最適表面温度 (72)

3.1. はじめに (72)

3.2. 供試材料および実験方法 (73)

3.2.1. 供試材料 (73)

3.2.2. サンプルホルダ (73)

3.2.3. 計測方法 (73)

3.2.4. 実験手順 (75)

3.3. 実験結果および考察 (76)

3.3.1. 凍結プロセス (76)

3.3.2. 乾燥プロセス (77)

3.3.3. 準定常期間およびパラメータ α 、 β の決定法 (77)

3.3.4. 移動物性値	(83)
3.3.5. 透過係数に及ぼす凍結速度の影響	(85)
3.4. 細胞構造モデル	(86)
3.5. 最適表面温度の決定法	(91)
3.6. まとめ	(94)
記号	(95)
 第4章 溶液系材料の凍結プロセスシミュレーション	(97)
4.1. はじめに	(97)
4.2. 凍結モデル	(99)
4.2.1. Plank の凍結時間予測式	(99)
4.2.2. Fourier モデル	(106)
4.2.3. 生体凍結モデル	(111)
4.2.4. 生体凍結モデルの簡略化ー食品材料への適用性ー	(116)
4.3. 食品溶液の相図と凝固点降下測定	(117)
4.3.1. 既往の研究	(117)
4.3.2. 供試材料および実験方法	(121)
4.3.3. 実験結果および考察	(122)
4.4. 凍結状態にある食品の熱物性値の定式化	(131)
4.4.1. 熱伝導率	(131)
4.4.2. 比熱容量、エンタルピおよび見かけ比熱	(131)
4.4.3. その他の物性値	(133)
4.4.4. コーヒー水溶液の熱物性値と濃度および温度依存性 ..	(133)
4.5. 簡略化凍結モデルの妥当性の検証	(138)
4.5.1. 供試材料と実験方法	(138)
4.5.2. 数値計算法	(138)
4.5.3. 実測値と計算結果の比較	(140)
4.6. 凍結界面移動速度の評価	(142)
4.6.1. 界面移動速度の律速因子	(142)
4.6.2. 界面移動速度の簡略化数値計算モデル	(144)
4.6.3. 計算条件	(145)

4.6.4. 計算結果および考察 (145)

4.7. 溶液系材料の凍結プロセスシミュレーション (147)

4.7.1. 三層凍結モデル (147)

4.7.2. 計算条件 (147)

4.7.3. 計算結果および考察 (149)

4.8. まとめ (152)

記号 (153)

第5章 食品凍結乾燥プロセスの最適化シミュレーション (157)

5.1. はじめに (157)

5.2. 実用プラントでの乾燥プロセス (158)

5.2.1. 加熱方式 (158)

5.2.2. 乾燥プロセスの数理モデル (159)

5.3. 計算条件 (162)

5.4. 計算結果および考察 (162)

5.5. 卵スープでの実用化 (165)

5.6. まとめ (168)

記号 (169)

第6章 結論と今後の展望 (170)

参考文献 (172)

論文および研究発表 (184)

謝辞 (186)

図表目次

第 1 章

図 1-1	本論文の構成	(5)
図 1-2	インスタントコーヒーの製造プロセスと研究開発の課題	(7)
図 1-3	純水の相図	(10)
図 1-4	凍結乾燥プロセスにおける昇華面の後退	(10)
図 1-5	実用凍結乾燥プラントのコスト・ブレイクダウン	(12)
図 1-6	設備投資費のコスト・ブレイクダウン	(12)
図 1-7	CO ₂ の温度－圧力状態図	(14)
図 1-8	半回分式超臨界抽出装置	(14)
図 1-9	晶析装置	(16)
図 1-10	溶液濃縮用洗浄塔	(16)
図 1-11	食品材料の凍結乾燥プロセスにおける熱・物質移動モデル	(20)
図 1-12	コーヒー水溶液の凍結解凍曲線	(24)
図 1-13	ミソ水溶液の凍結解凍曲線	(24)
表 1-1	氷結晶サイズを観察した研究例	(25)
図 1-14	マイクロスライサ画像処理システムの概略図	(25)
図 1-15	コーヒー水溶液の凍結乾燥特性	(27)
表 1-2	(1-1)式の計算に必要な数値	(29)
図 1-16	凍結乾燥食品材料内部ガスの熱伝導率	(29)
表 1-3	凍結乾燥食品の熱伝導率（定常法）	(30)
表 1-4	(1-2)式の計算に必要な数値	(32)
図 1-17	透過係数の理論曲線	(32)
図 1-18	牛肉の熱伝導率	(34)
図 1-19	牛肉の透過係数	(34)
図 1-20	コーヒー水溶液の熱伝導率と空隙率の関係	(35)
図 1-21	コーヒー水溶液の透過係数と空隙率の関係	(35)
表 1-5	凍結乾燥食品の熱伝導率と透過係数（非定常法）	(37)
図 1-22	乾燥法と品質パラメータに関連する研究論文数	(42)
表 1-6	コーヒーの揮発性成分の復元率に及ぼす凍結条件の影響	(42)

第2章

図 2-1	凍結乾燥プロセスにおける乾燥層の移動物性値推算モデル	(49)
図 2-2	乾燥プロセスにおける試料内水分の分類	(49)
表 2-1	移動物性値の計算に用いた定数	(51)
図 2-3	凍結乾燥装置および計測システムの概略図	(52)
図 2-4	ミソペースト用サンプルホルダの概略図	(55)
図 2-5	凍結装置	(55)
図 2-6	ミソ水溶液の凍結曲線	(57)
図 2-7	卵スープの凍結曲線	(57)
表 2-2	ミソペースト試料の濃度と乾燥条件	(59)
表 2-3	ミソペースト試料の質量、含水率および密度	(59)
表 2-4	卵スープ試料の質量、含水率および密度	(60)
表 2-5	乾燥試料の表面色データ	(60)
図 2-8	固形分濃度 9.6%ミソペーストの凍結乾燥特性	(61)
図 2-9	固形分濃度 28.8%ミソペーストの凍結乾燥特性	(63)
表 2-6	固形分濃度 28.8%ミソペーストの最適乾燥条件	(64)
表 2-7	固形分濃度 21.8%ミソペーストの最適乾燥条件	(64)
図 2-10	卵スープの凍結乾燥特性 (試料表面温度 53℃)	(65)
図 2-11	卵スープの凍結乾燥特性 (試料表面温度 60℃)	(66)
表 2-8	ミソペーストの熱伝導率と透過係数	(68)
表 2-9	卵スープの熱伝導率と透過係数	(68)

第3章

図 3-1	スライス試料の整形	(74)
図 3-2	両面輻射加熱装置の概略図	(74)
図 3-3	すりおろし試料用サンプルホルダ	(75)
図 3-4	すりおろし試料の凍結曲線	(76)
表 3-1	スライス試料の体積、重量、含水率および密度	(78)
表 3-2	すりおろし試料の体積、重量、含水率および密度	(78)
図 3-5	スライス試料の凍結乾燥特性 (試料表面温度 10℃)	(79)
図 3-6	すりおろし試料の凍結乾燥特性 (試料表面温度 70℃)	(80)
図 3-7	スライス試料の温度変化曲線	(81)

図 3-8	すりおろし試料の温度変化曲線	(81)
図 3-9	パラメータ α 、 β の計算	(82)
表 3-3	スライス試料の熱伝導率と透過係数	(83)
図 3-10	スライス試料の熱伝導率	(84)
図 3-11	スライス試料の透過係数	(84)
表 3-4	すりおろし試料の熱伝導率と透過係数	(85)
図 3-12	すりおろし試料の透過係数と氷結晶成長時間	(86)
図 3-13	スライス試料の透過係数値の比較	(88)
図 3-14	膜抵抗値推算モデル	(89)
表 3-5	スライス試料の膜抵抗係数と膜抵抗値	(90)
図 3-15	T/p に対する Ω と流れの寄与率の変化	(90)
図 3-16	細胞質材料の最適乾燥サイクル決定フローチャート	(92)
第 4 章		
図 4-1	Plank の凍結モデル	(99)
図 4-2	形態係数 P, R の決定チャート (Ede, 1949)	(101)
図 4-3	典型的な凍結曲線	(102)
表 4-1	凍結時間の定義	(102)
図 4-4	ANN の構成 (Mittal et al., 1998)	(105)
図 4-5	凍結時間の予測値と実測値の相関 (Mittal et al., 1998)	(105)
図 4-6	Neumann の凍結モデル	(107)
図 4-7	Weiner の凍結モデル	(107)
図 4-8	三段階凍結モデル	(109)
図 4-9	三段階凍結モデルによる計算例	(109)
図 4-10	Tien らの三層凍結モデル	(110)
図 4-11	階差法による水溶液凍結の計算例 (服部・片山ら)	(110)
図 4-12	生体凍結モデル (白樫ら、1995)	(111)
図 4-13	相図による氷結率の決定	(115)
図 4-14	オレンジジュースの DTA 曲線	(118)
図 4-15	糖水溶液、リンゴおよびコーヒー水溶液の相図	(118)
表 4-2	(4-64) 式の計算に必要な数値	(119)
図 4-16	各種食品溶液の相図 (村田ら)	(120)

図 4-17 各種食品溶液の相図（村田ら）	(120)
図 4-18 低温 DSC 装置の概略図	(121)
図 4-19 DSC の温度較正曲線	(122)
図 4-20(a) 溶質濃度 1%コーヒー水溶液の DSC 曲線	(123)
図 4-20(b) 溶質濃度 5%コーヒー水溶液の DSC 曲線	(123)
図 4-20(c) 溶質濃度 10%コーヒー水溶液の DSC 曲線	(124)
図 4-20(d) 溶質濃度 15%コーヒー水溶液の DSC 曲線	(124)
図 4-20(e) 溶質濃度 20%コーヒー水溶液の DSC 曲線	(125)
図 4-20(f) 溶質濃度 25%コーヒー水溶液の DSC 曲線	(125)
図 4-20(g) 溶質濃度 30%コーヒー水溶液の DSC 曲線	(126)
図 4-20(h) 溶質濃度 35%コーヒー水溶液の DSC 曲線	(126)
図 4-20(i) 溶質濃度 40%コーヒー水溶液の DSC 曲線	(127)
図 4-20(j) 溶質濃度 45%コーヒー水溶液の DSC 曲線	(127)
図 4-20(k) 溶質濃度 50%コーヒー水溶液の DSC 曲線	(128)
図 4-20(l) 溶質濃度 55%コーヒー水溶液の DSC 曲線	(128)
図 4-21 コーヒー水溶液の融解エンタルピ	(130)
図 4-22 コーヒー水溶液およびグルコースの相図	(130)
図 4-23 (4-72)式から計算したチェリーのエンタルピ	(132)
図 4-24 タラのエンタルピ	(134)
図 4-25 チェリーの見かけ比熱値 (Heldman, 1982)	(134)
表 4-3 コーヒー水溶液の熱物性値	(135)
図 4-26 コーヒー水溶液の拡散係数値	(135)
図 4-27 コーヒー水溶液の熱伝導率の濃度および温度依存性 ..	(136)
図 4-28 コーヒー水溶液の比熱の濃度および温度依存性	(136)
図 4-29 コーヒー水溶液の密度の濃度および温度依存性	(137)
図 4-30 コーヒー水溶液の質量氷結率の濃度および温度依存性	(137)
図 4-31 プログラムフリーザの概略図	(139)
図 4-32 サンプルホルダの概略図	(139)
図 4-33 溶質濃度 10%コーヒー水溶液の凍結曲線（実測値）	(141)
図 4-34 溶質濃度 10%コーヒー水溶液の凍結曲線（計算結果） ..	(141)
図 4-35 溶質濃度 10%コーヒー水溶液の凍結曲線（実測値と計算結果）	(142)

図 4-36	Murray-Landis の移動温度点法（第一の方法）	(144)
表 4-4	共晶点温度におけるコーヒー水溶液の熱物性値	(146)
表 4-5	冷却速度と凍結界面の到達時間（冷却面から 20mm）	(146)
図 4-37	三層凍結モデル	(148)
図 4-38	三層凍結モデルによる食品凍結プロセスの計算流れ図 ..	(148)
図 4-39	コーヒー水溶液の凍結時温度分布（計算結果）	(150)
図 4-40	コーヒー水溶液凍結時の氷の分率分布（計算結果）	(151)
第 5 章		
図 5-1	凍結乾燥製品の加熱方式	(158)
図 5-2	乾燥プロセスの数理モデル（A 方式）	(159)
図 5-3	乾燥プロセスの数理モデル（D 方式）	(161)
図 5-4	細胞質材料の輻射加熱温度と昇華面の位置	(163)
図 5-5	細胞質材料の加熱板温度と射出率および昇華面の位置 ..	(163)
図 5-6	細胞質材料の加熱板温度と射出率および昇華面の位置 ..	(164)
図 5-7	細胞質材料の加熱板温度の経時変化	(164)
図 5-8	細胞質材料の加熱板温度の経時変化	(165)
図 5-9	卵スープの輻射／伝導加熱温度と昇華面の位置	(166)
図 5-10	卵スープの乾燥時間短縮	(167)

第1章 緒論

1.1. はじめに

乾燥は食品を長期間保存するための最も簡便な方法の一つであり、その歴史は人類史の黎明期にまで遡ることが可能であると考えられるが、原始的な天日乾燥は長期保存のみを目的とするものであり、また通風加熱乾燥においても水分損失による乾燥食品の食味の著しい劣化は不可避とされてきた。食品の長期保存と食味維持を同時に達成する技術が登場したのは産業革命以降であり、まず缶詰食品が、続いて冷凍食品が20世紀初頭までにそれぞれ実用化された。

一方、凍結乾燥(freeze-drying)の歴史は19世紀末、Altmannによる生体組織の観察に用いられたのがその最初である。凍結乾燥法はあらかじめ凍結させた材料内の水分、すなわち氷を昇華乾燥により除去する方法であり、冷凍および真空技術の発達とともに徐々に体系化された。しかし、当初は専ら医学分野の実験技術として用いられていた。なお、生体材料を対象とした凍結乾燥を指す用語としては一般に lyophilization が用いられる。

凍結乾燥法を食品に適用する試みは1930年代にアメリカのFlosdorfらによって開始され¹⁾、第二次世界大戦中はアメリカとドイツで軍事目的のために経済性を無視して研究開発が進められた。凍結乾燥食品の実用化のための開発研究が各国で積極的に始められたのは1950年頃からである。そして1960年代に入り食品凍結乾燥技術が実用化され、日本でも1960年に最初の食品凍結乾燥工場が設立された²⁻³⁾。また、この頃から学術雑誌に凍結乾燥に関する研究成果が次々と公表されるようになった。以下に食品分野での主な研究成果を列挙する。

Harperら⁴⁾は、凍結乾燥食品の熱伝導率を幅広い圧力範囲で測定し、さらに圧力の関数として実験的に定式化した。このHarperらの経験式⁴⁾は1960年代の研究者により数多く引用されており、また実験値と良好に一致するという点で、高く評価される。

Dyerら⁵⁻⁶⁾は凍結乾燥プロセスの、特に昇華乾燥期間における熱・物質同時移動現象を記述するURIF(Uniformly Retreating Ice Front)モデルを提唱した。このURIFモデルは、乾燥プロセスの全期間にわたって昇華面は均一で、また材

料表面から均一に後退することを仮定したモデルであり、凍結乾燥プロセスにおける熱・物質同時移動現象の数値シミュレーションの基礎を築いた研究として特筆される。

King は昇華乾燥後の脱湿プロセスを合理的に記述する数理モデルを提唱した⁷⁾のをはじめ、食品の凍結乾燥に特有の問題点、例えばコラプス現象などについて総合的に検討しており^{8a)}、食品の凍結乾燥に関する研究の方向性を示した研究者であるといっても過言ではない。実際、1970 年代後半以降の研究の大部分は、King が指摘した問題点に対する解答を与えるものとなっている。

Mellor⁹⁾は昇華した水蒸気の透過係数と材料構造との相互関連性を詳細に検討し、特に多孔質体であると考えられる凍結乾燥食品を毛細管束とみなして材料構造をモデリングした。Mellor の著書 “*Fundamentals of Freeze-Drying*”⁹⁾は、1980 年以前の凍結乾燥に関する研究の集大成として、現在もなお世界的に高く評価されている。

1980 年代以降、King が示した方向性に基づいた数多くの実験的研究例や URIF モデルによるシミュレーション結果例が報告されるようになったが、前者は実験結果の理論的検討が、また後者はシミュレーションに必要とされる物性値を文献値からの引用に頼っている点が、それぞれ不十分であるように思われる。これらの問題点を解決したのが相良による一連の研究^{2-3,10-17)}であり、具体的には凍結乾燥プロセスにおける材料の乾燥特性と装置の操作因子を体系的に測定し、また実測データを数理モデルに適用した上で乾燥速度の理論予測に結びつけた点が高く評価される。相良の研究例については 1.4. 節で詳述する。

現在、世界的に最も普及している凍結乾燥食品はインスタントコーヒーであり、1982 年のアメリカではインスタントコーヒーが全コーヒー消費量の約 30% を占めるに至った¹⁸⁾。一方、日本の凍結乾燥食品は欧米諸国と異なる独自の消費形態を有している。まず、1970 年代の初期にインスタントラーメンが発売されたことにより、その具材を加工するための凍結乾燥設備が急激に増加し、1972 年の総棚面積 1,000m² 程度から 1986 年の 10,000m² まで順調に増加している。続いて 1980 年代後半以降、卵スープ類、おかゆ、ミソやメニュー化された調理済凍結乾燥食品などの「成形加工食品」の登場により凍結乾燥設備はさらに増加し、1996 年には総棚面積 20,000m² にまで達した。また 1995 年の成形加工食品

生産量は約 3,000 トンであり、総生産量の 33.1%と大きな割合を占める¹⁹⁾。

凍結乾燥法は得られる最終製品が高品質であるため、在来の熱風乾燥法に代わる理想的な方法であると考えられ、様々な食品への応用のさらなる拡大が期待されている。しかしながら、実際には原理的に可能と考えられた理想的条件を実現するには技術的困難が多く、実用化の域に達した食品の種類は必ずしも豊富ではない。また、原料となる食材が低価格である場合、全生産コストに対して設備費や包装費の占める割合が相対的に大きくなるため、経済的合理性も凍結乾燥食品の実用化を阻む大きな要因となっている。特に、糖分あるいは塩分を多く含む高濃度の溶液系材料、野菜や果物などの細胞質材料は乾燥速度が遅く、また最適加熱条件も不明であることから、凍結乾燥食品としての実用化は困難とされてきた。

さらに、溶液系材料では凍結乾燥の前処理工程である凍結プロセスがその後の乾燥速度に大きな影響を及ぼすことが知られているため、対象となる食品ごとに、その凍結挙動を把握することが望まれる。しかしながら、凍結プロセスとこれにより支配される材料構造、および乾燥プロセスの相互関連性は未だに不明である。

これらの課題を解決するためには、まず対象となる食品材料の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。また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の測定が不可欠となる。

次に、食品の凍結挙動を数値シミュレーションし、得られた結果と乾燥特性および移動物性値の測定結果との相互関連性を検討することにより、前処理凍結プロセスが乾燥プロセスに及ぼす影響の解明が可能となるものと考えられる。

最終的には、乾燥中の材料乾燥層における熱・物質同時移動現象を表現した数理モデルを用い、乾燥プロセスを数値シミュレーションすることにより、対象となる食品の最適加熱条件が明らかとなるものと考えられる。その結果、凍結乾燥プラントの最適な運転操作法が確立され、乾燥時間を短縮して生産コストが引き下げられることにより、凍結乾燥法の食品分野への適用範囲がさらに拡大するものと期待される。

1.2. 本論文の構成

本論文は全6章から構成される。図1-1に本論文の構成を概略図で示した。図に示すように、本研究は食品工学の基本的な枠組みである測定、モデリングそして数値計算という手順に従い、食品材料の凍結乾燥プロセスの最適化を達成するために遂行された。

まず、凍結乾燥食品の製造プロセスを概説し、特に第1章では乾燥プロセスに、第4章では前処理凍結プロセスにそれぞれ焦点を絞り、これらの問題点を述べるとともに、既往の研究例を紹介した。

次に、第2章と第3章では、高濃度塩分材料（ミソペースト）、複合食品材料（卵スープ）および細胞質材料（リンゴ・スライス試料およびすりおろし試料）の凍結乾燥特性と移動物性値を測定した。また、各種食品材料の最適乾燥条件を実験的に決定した。さらに第3章では細胞質材料の材料構造モデルを提唱し、最適表面温度を決定する上での本モデルの利用可能性を検討した。

一方、凍結乾燥の前処理工程である凍結プロセスを定量的に予測するために、第4章ではまず、既往の凍結モデルを整理した上で、凍結現象が正確に記述されているモデルとして白樺らの生体凍結モデルを特に取り上げ、食品材料に適用可能な形への簡略化を試みた。次に、溶液系材料の代表として溶質濃度0-55%コーヒー水溶液を選び、その凍結点をDSCにより測定した上で相図を作成した。また、凍結状態にある試料の熱物性値を定式化した。さらに、簡略化凍結モデルの妥当性を検証するために、凍結時の試料内温度分布の経時変化を測定し、計算結果と比較した。以上の結果に基づき、食品材料の凍結時における温度分布と氷結率分布を同時に予測する三層凍結モデルを新たに提唱した。

第5章では、乾燥プロセスを表現した数理モデルを用いて、細胞質材料と複合食品材料の最適加熱条件をシミュレーションにより検討した。その結果、細胞質材料の最適表面温度を解明するとともに、複合食品材料についてはヒータの加熱温度条件を明らかにした。また、実験室レベルで解明された最適加熱条件の実用機ヘスケールアップすることにより、卵スープの乾燥時間の短縮を実現した。この成果は特許として公開中である。

第6章は結論にあてた。

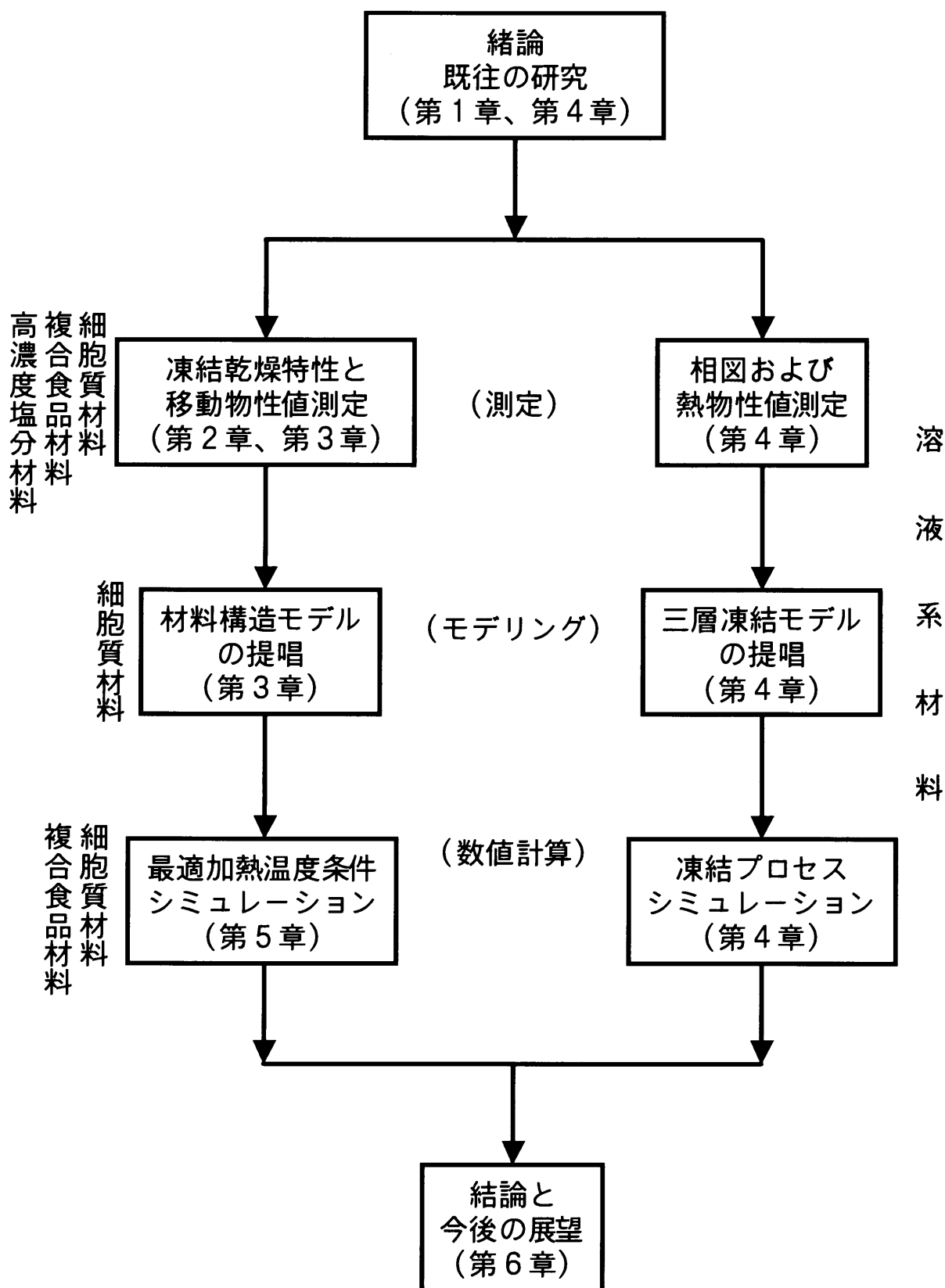


図 1-1 本論文の構成

1.3. 凍結乾燥食品の製造プロセス

1.3.1. インスタントコーヒーの製造プロセス ^{20a)}

a) 原料と配合

インスタントコーヒーの製造プロセスの工程編成の典型例と現在進展している各工程に関連する先端技術の課題を図 1-2 に示す。工程は熱的単位操作と機械的単位操作に分けて示している。原料は主にブラジル、インドネシアおよびコロンビアなどの国々から輸入されている。日本に輸入される豆は現地で果肉を除去した後に乾燥・選別した生豆で、その表面色は淡いレモン色を呈している。これらの生豆は製品別に製造会社独自の配合割合で配合される。

b) 焙焼・抽出

焙焼はコーヒー豆に褐色の色彩と芳醇なアロマを発生させる加熱操作である。焙焼の程度により「浅炒り」「深炒り」などが行われている。この操作には通常加熱テーブル上に堆積した豆を攪拌しながら加熱する方法が採られている。

焙焼を終えた材料は機械的に粉砕される。粉砕後の材料粒子のサイズは次の抽出工程の抽出効率・成分、すなわち歩留まりと味を決定する重要な要因である。通常、インスタントコーヒーの抽出には、その抽出歩留まりを高めるために、缶入りレギュラーコーヒーの粒子より小さいサイズに粉砕したものが用いられている。

抽出工程では抽出タンク内に堆積した粒子状材料の上面に熱湯と蒸気を吹き込むことにより固形分濃度で約 10%の抽出液が得られる。ここでも、熱湯や加熱蒸気の温度が抽出液の品質を制御する主要因となる。この工程に超臨界状態にある炭酸ガスを用いてカフェイン成分のみを選択的に抽出する方法、すなわち超臨界流体抽出方法（1.3.3.節参照）が導入され、カフェインレスコーヒー製造の核心技術となっている。

c) 濃縮

抽出工程で得られるコーヒー溶液をそのまま乾燥させるためには膨大な熱エネルギーを必要とする。そこで、乾燥工程の前に抽出液を濃縮し、エネルギーコストを削減する操作が行われている。そこでは、低コストエネルギーで材料の品質的変性を極力抑制する低温度の操作が必要とされる。このため、ジュ-

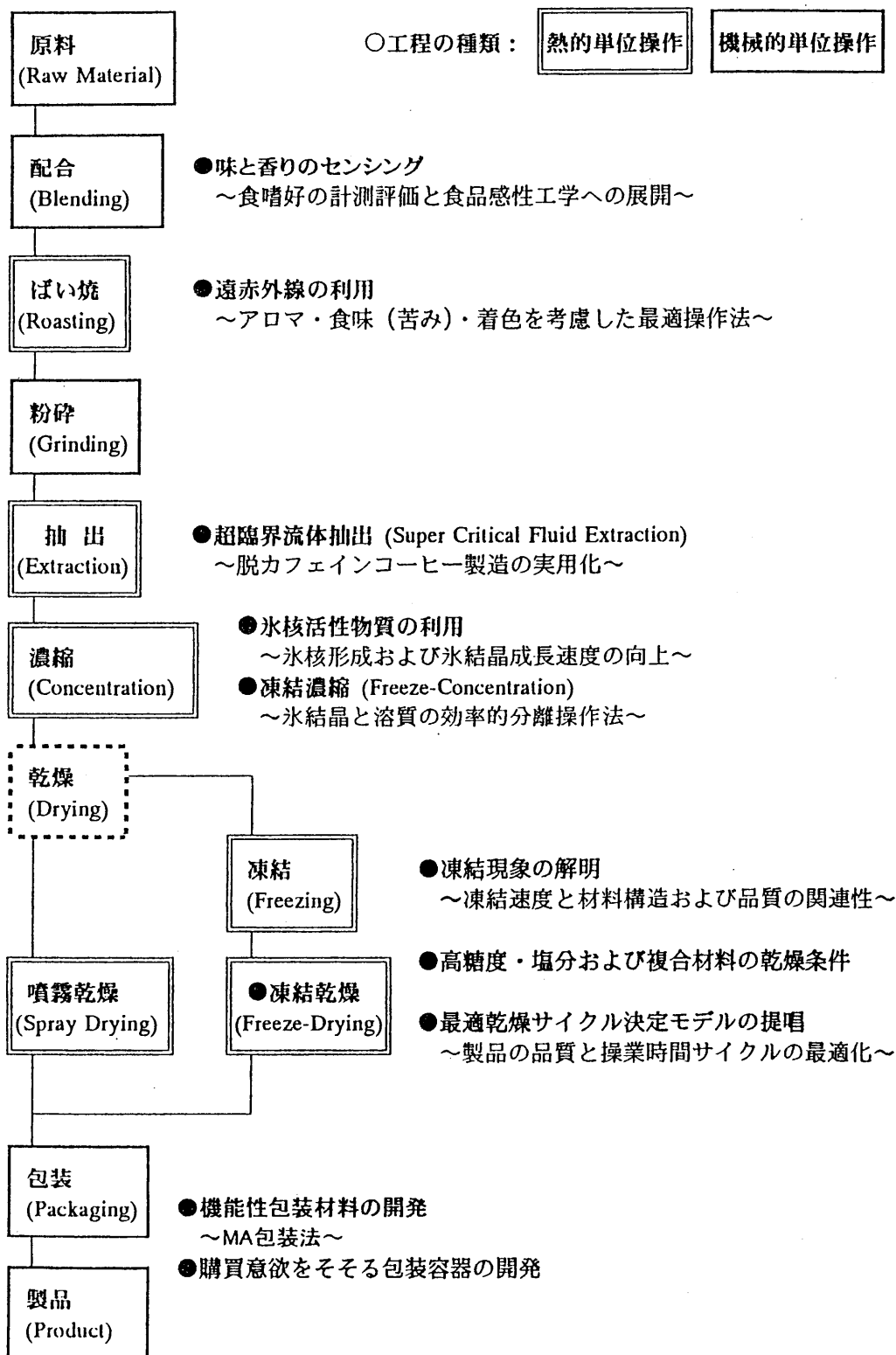


図 1-2 インスタントコーヒーの製造プロセスと研究開発の課題

スなどの濃縮には減圧濃縮法が採られてきた。この方法は蒸発タンク内の溶液上部空間を減圧することにより水の沸点を降下させ、溶液を低温度に保ちながら水分蒸発を促進させて残留溶液濃度を高める方法である。しかし、この方法により残留溶液の熱的変性を完全に抑制する温度低減効果を得ることは困難であり、また、減圧と蒸発水分の捕捉に要するエネルギーコストも比較的高いことが問題視されてきた。特に、アロマの保持が最優先されるべきコーヒー溶液の濃縮では、水分蒸発に伴うアロマ成分の消失が 50%以上にもなることが指摘され^{8b)}、この方法に代わる新技術の開発が切実な課題となっていた。

これらの問題点を改善する方法として「凍結濃縮法」が実用化され、コーヒー製造工程に導入されている。この方法はコーヒー抽出液を-3~-7℃の低温度に保ち、攪拌しながら溶液中に氷結晶を析出させ、これを分離することにより溶液の濃縮を達成する方法である。この装置と方法については 1.3.3.節で詳述する。凍結濃縮により溶液は溶質濃度 40%前後まで濃縮され、この溶液が乾燥・粉末化される。

d) 乾燥・包装

コーヒー濃縮液の乾燥には噴霧乾燥法(spray drying)と凍結乾燥法(freeze-drying)が用いられている。噴霧乾燥法はスキムミルクの粉末化など、多方面で利用されている方法であり、この方法により得られるコーヒー粉末は球状微粒子となる。第二次大戦後に、国内で最初に販売されたインスタントコーヒーは噴霧乾燥法により製造された。しかし、この方法ではアロマの散逸と味の熱変性を防止することが困難であり、このような問題点を克服する理想的乾燥法として凍結乾燥法が導入された。凍結乾燥プロセスは凍結工程と乾燥工程に分けられ、凍結工程では濃縮した厚さ約 15mm のコーヒー溶液を-40℃のトンネルフリーザで凍結し、これを機械的に破碎・分級して凍結粒子のサイズを揃えている。乾燥工程では、凍結粒子を平板トレイ上に厚さ約 15mm の堆積層とし、これを凍結乾燥装置内に搬入して乾燥する。従って、この方法により得られる顆粒状粒子の形状は凍結粉碎後に形成されたものである。

凍結乾燥製品は一般に多孔質となり、水分を吸収しやすい性質を持っている。この性質は水を短時間に吸収して元の状態に復元する、元のインスタント食品が基本的に具備すべき重要な特性である。しかし、他方では貯蔵中に吸湿・酸

化して腐敗や変性を引き起こしやすく、衝撃に対しても弱い性質を持っていることになる。このために、乾燥製品の包装にはアルミホイルやガラス容器が多用され、さらに機械的衝撃に強い外装材が必要となる。また、酸化防止のために包装袋内部に窒素ガスを封入するなど、いわゆる MA (Modified Atmosphere) 包装法などが採用される。

1.3.2. 凍結乾燥の原理と特徴²⁻³⁾

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、図 1-3 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、続いて結合水などの残留水分を除去する。後者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前者の昇華乾燥にあり、全乾燥過程を通じて水分が材料内を液状水の状態で移動しないことにある。

図 1-4 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（図中には示されていない）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が終了する。

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。

1. 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。
2. 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。

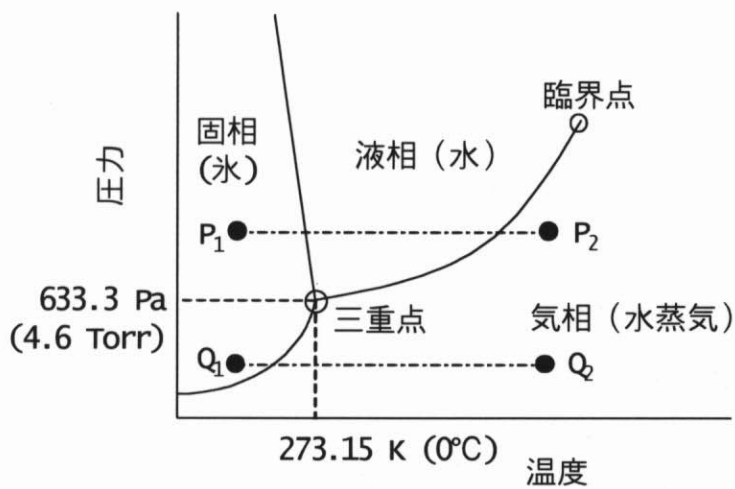


図 1-3 純水の相図

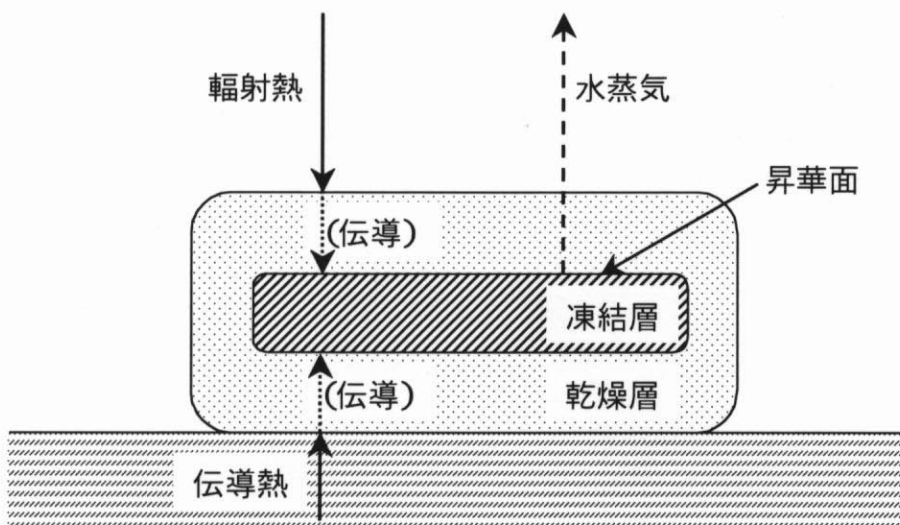


図 1-4 凍結乾燥プロセスにおける昇華面の後退

3. 乾燥以前の形状・色と栄養価がほぼ維持される。

4. 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食品材料に対して得られるとは限らない。イチゴ、セロリ、マグロでは、化学的変質はないが、テクスチャの破壊が極端に生じる。また多孔質で復元性の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。

図1-5と図1-6に実用凍結乾燥プラントのコスト・ブレイクダウンを示す²¹⁾。材料費そのものが高価な食品材料を対象とする場合には、凍結乾燥プラントに関するその他の各費目はさほど問題とならないのに対し、低価格な材料を凍結乾燥食品として生産するためには設備投資費、包装費、人件費、エネルギーコストなどが大きく影響を及ぼすため、これらの費用を出来る限り合理化することが凍結乾燥技術の食品材料への適用範囲を拡大する上での課題となる。

また、エネルギーコストに及ぼす要因は昇華乾燥、真空、コンデンサによる凝結、予備凍結の順となっており、凍結に要する費用が全体のエネルギーコストに及ぼす影響は非常に小さいことが分かる。しかしながら、凍結プロセスはその後の凍結乾燥速度に大きく影響を及ぼすため、材料の凍結挙動を把握することは凍結乾燥プロセス全体の合理化を達成する上で不可欠な課題となる。

1.3.3. 食品凍結乾燥の周辺技術と研究開発の課題^{20a)}

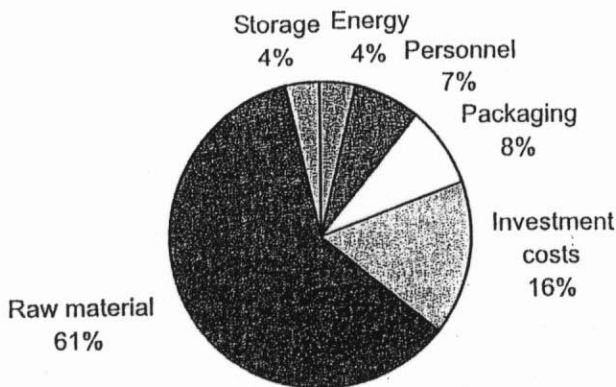
図1-2に示した研究開発の課題を、以下に列挙して説明する。

a) 味と香りのセンシング

配合は乾燥製品の特色を抽出してその品質を一定に維持し、さらに、その品質を消費者の嗜好と合致させることが販売戦略上の重要課題である。この操作は従来から訓練されたブレンダーの主観によってなされてきた。

このような品質設計やプロダクトマネージメントに関わる操作は客観的かつ数量化された情報に基づいて行うことが要望されており、すでに実用化されて

High Raw - Consumer pack



Low Raw - Consumer Pack

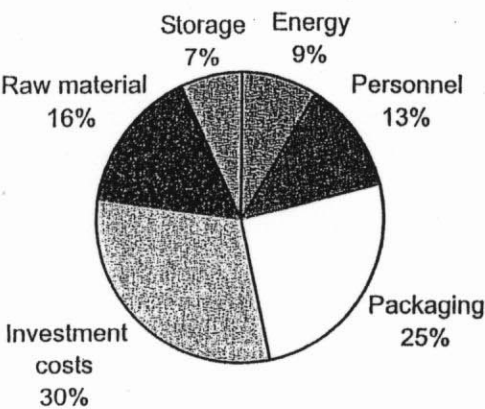


図 1-5 実用凍結乾燥プラントのコスト・ブレイクダウン

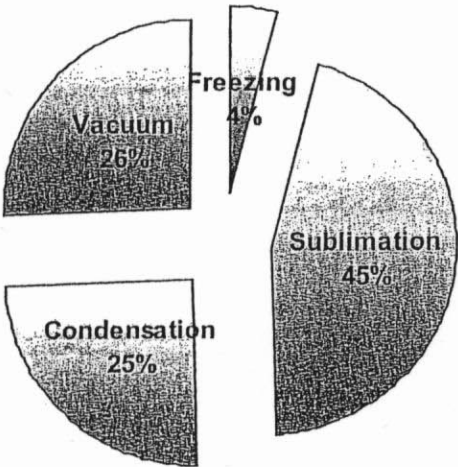


図 1-6 設備投資費のコスト・ブレイクダウン

いる米の食味計と同様に、「コーヒ―食味計」の開発が望まれている。しかし、嗜好度の低い米を対象とする場合と異なり、嗜好度・加工度ともに高い材料を対象として、近赤外分光法による生豆の成分分析結果から最終製品の「香りと味」に関する評価指数を予測することは極めて困難であり、現在のところ、生豆配合の段階でこの方法を導入することは困難と見なされている。そこでは、製造プロセス各段階の品質評価が可能な多機能食味計の開発が望まれ、その開発の方向は商品に対する消費者の嗜好度合いを把握しやすく、また、加工度の最も高い最終製品から原料へ向かうものと考えられる。

b) 遠赤外線の利用

焙焼工程において、加熱操作の伝熱効率を向上させて省エネルギーを達成するためには、熱源に遠赤外線を利用するなどの方法が有効と考えられる。

c) 超臨界流体抽出^{20b)}

食品に含まれる不揮発性成分の超臨界流体 (supercritical fluid) による抽出には一般に炭酸ガスが用いられる。炭酸ガスの超臨界流体としての特性を説明するために、図 1-7 に P-T 状態図を示した。超臨界流体とは、臨界点 (304.2K; 73.7bar) を超えた液体と気体の中間の性質を持つ高压下の第 3 の流体であり、また密度は温度や圧力によって気体に近い $0.1\text{g}/\text{cm}^3$ 程度から液体の密度である $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ まで大きく変化する。このような少しの圧力や温度の変化による密度の大きな変化は、気体や液体では見られない超臨界流体の特徴的な挙動である。すなわち、温度・圧力を操作することにより抽出の対象となる不揮発性物質の溶解性をコントロールし、また特定の有効成分を選択的に抽出することが可能となる。

超臨界流体を溶剤とする抽出、すなわち超臨界抽出で最もよく用いられる半回分式プロセスの概略図を図 1-8 に示す²²⁾。原料を回分的に抽出槽に仕込み、それに対して超臨界流体を連続的に送って目的の溶質分を抽出する。抽出された流体 (超臨界流体 + 溶質) は、圧力調整バルブによって所定の分離圧力にコントロールされた分離槽に減圧・膨張され、溶質成分を凝縮・液化あるいは析出・固化させ、底部から溶質を回収する。図 1-8 では、3 段の異なった圧力の分離槽が設けられ、各段で異なった物質の回収が可能である。分離槽の圧力は後の段になるほど低く設定されている。分離槽を出た溶質フリーの流体は、ポ

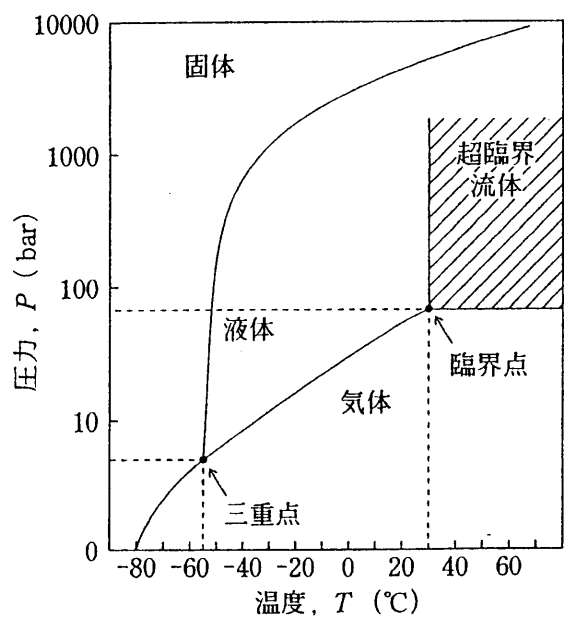


図 1-7 CO₂の温度－圧力状態図

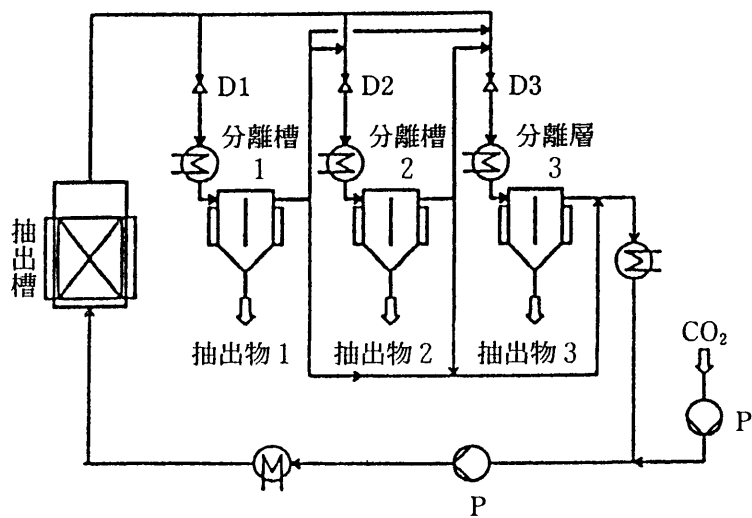


図 1-8 半回分式超臨界抽出装置

ンプで圧縮され熱交換器で加熱されて再び超臨界状態になって抽出槽に戻る。

食品のように、原料が固体でかつ目的溶質濃度が低く溶解度も小さい場合にはほとんど図 1-8 の半回分式が用いられる。つまり、超臨界流体と原料を何回も接触させ、分離槽にたまった溶質を間欠的に取り出す。また、コーヒー豆を原料とする脱カフェインでは抽出槽に残った抽残物が、ビールホップの抽出では分離槽中の抽出物が製品となる。

また、大量生産を行うためには連続プロセスが望まれる。原料が固体の場合には、原料のフィードと抽残物の払い出しのため、高圧で運転可能なエクストルーダーような装置が必要となる。原料が液体の場合には、化学プラントでよく用いる連続多段の液液抽出装置の高圧塔を用いることができる。

なおその他に、クロマトグラフ、膜分離、吸着あるいは晶析などと超臨界抽出を組み合わせた複合プロセスも数多く提案されている。

e) 氷核活性物質の利用

氷核活性物質とは、水滴の過冷却を解消する氷核の役割を果たす物質であると考えられ、これが農産物の霜害を引き起こすために、従来は霜害を防止するという目的で研究が進められていた。一方、渡辺ら^{20c)}は、この氷核活性物質を食品分野で有効利用するという観点から研究成果を報告しており、例えば高濃度塩分材料の凍結乾燥プロセスにおける伝熱効率の向上や各種食品の凍結濃縮プロセスにおける氷結晶の効率的分離が達成される、としている。

f) 凍結濃縮システム

凍結濃縮システムは図 1-9 に示す晶析装置^{8b)}と図 1-10 に示す洗浄塔^{8c)}で構成されている。晶析装置は氷核を発生させる熱交換器と氷核サイズの成長を促して結晶化させる再結晶装置から構成されている。熱交換器には伝熱表面に付着する氷核を掻き出して分離する回転ブレードが内蔵されている。氷核を含むスラリー状の溶液は再結晶装置に送られ、そこで氷結晶と溶液が膜分離される。スラリーは次のステップの分離装置に送られ、一方、膜分離された溶液は熱交換器へ環流される。再結晶装置内で形成される球状氷結晶の直径は氷核を含むスラリーの滞留時間と温度に依存するが、40%濃度のサッカロース溶液を 2 時間で処理した場合の氷結晶サイズは約 1mm となる。

晶析装置により得られたスラリー溶液から氷結晶を分離し、溶質濃度を高め

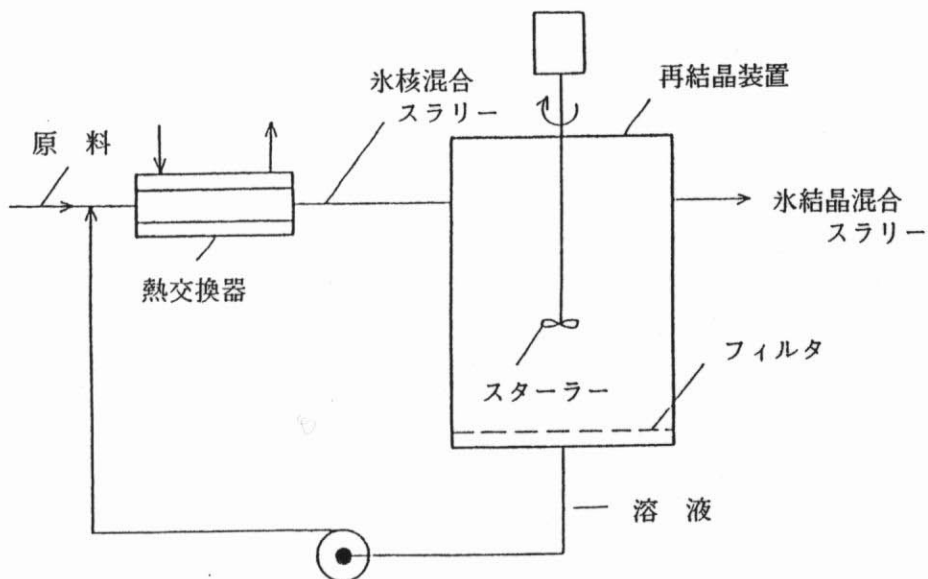


図 1-9 晶析装置

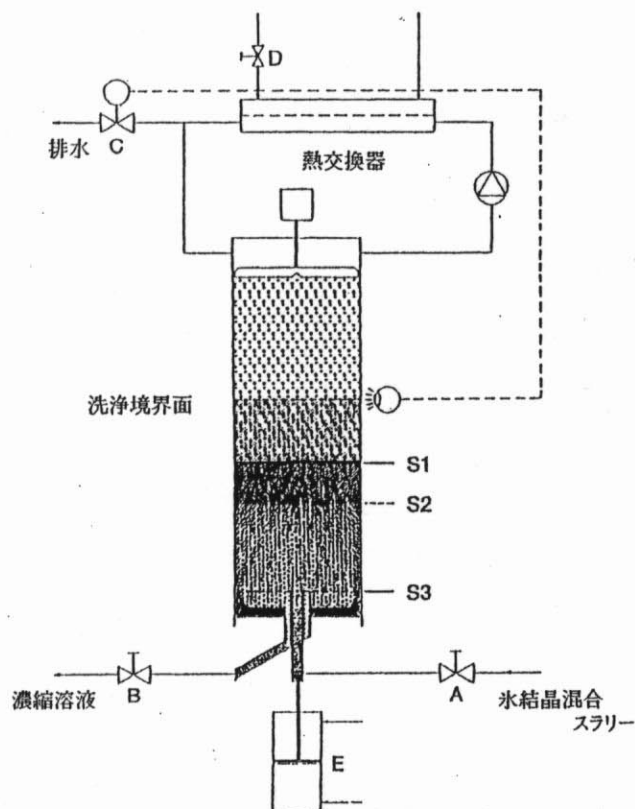


図 1-10 溶液濃縮用洗浄塔

るための方法には機械的プレス、遠心分離器および洗浄塔 (wash column) を用いる方法があるが、コーヒー溶液の濃縮には分離効率の面で最も優れている洗浄塔が用いられている。この装置はオランダのグレンコ社が開発したもので、図 1-10 に示すように垂直シリンダ、シリンダ底部のピストンおよび上部の水層書き出し用回転ブレードにより構成されている。

ピストンはその中心部にスラリー導入孔と、氷結晶と溶液を分離する多孔表面を有している。ピストンは図の S1 と S2 間を往復する。ピストンが S1 にあるとき、バルブ B と C を閉じてバルブ A を開けると、再結晶装置からのスラリー輸送による洗浄塔内圧力上昇により、ピストンは下部方向に移動し、これにより形成されるスペースは徐々にスラリーで満たされる。ピストンが S3 の位置に到達した時点で、バルブ A を閉じ、バルブ B を開ける。ここで水力シリンダ E を動作させてピストンを上昇させると、氷結晶はピストン上部へ運ばれ、溶液は下部に移動して分離・濃縮され、洗浄塔外へ輸送される。ピストンが S2 の位置に達すると氷結晶が堆積して氷柱を形成する。このようにして、氷柱上端は回転ブレードに押し付けられ、掻き出されてフレーク状となった氷は熱交換器から導入される水により融解して再度熱交換器に送られる。

熱交換器から氷柱上部に導入される水の温度は、バルブ D の開閉により熱交換器に導入される蒸気量を制御することにより、コントロール可能である。また、融解水の一部分は氷層下部へと流下して氷層中の残留溶液を洗い流すために利用される。洗浄は単にバルブ C を閉じて融解水の排出を止め、これを環流させることにより可能である。氷柱中心部に設置された光電管はバルブ C の開閉動作を制御しながら、洗浄境界面を定位置に保つ。このような洗浄塔の水分分離能力は単位時間、単位氷柱断面積あたりに換算して $3000 \sim 10000 \text{ kg-ice} / (\text{hr} \cdot \text{m}^2)$ の範囲にある。また、洗浄塔から排出される水の中に含まれる溶質濃度は 10ppm 以下であり、極めて高性能の分離効率が達成されている。この装置の開発により、コーヒー溶液のアロマ散逸と熱的変性がほぼ完全に防止され、凍結乾燥製品の品質を格段に向上させた革新的技術として評価されている。

g) 凍結現象の解明

凍結は食品の保存法として長年にわたり認識されており、また 20 世紀初頭には機械式冷凍技術の確立により冷凍食品産業が勃興したにも関わらず、凍結ブ

プロセスに関して定量的な検討がなされたのは 1950 年代以降である。食品技術者は対象となる食品の凍結時間を正確に予測した上で、冷凍庫に必要な冷凍能力を計算し、最適な装置を設計・導入することを必要としていた。また、凍結プロセスは凍結乾燥の前処理操作として必要なプロセスでもあり、凍結乾燥プロセスの合理化を達成するためには対象となる食品材料の凍結挙動を把握することが不可欠となっている。具体的には凍結条件・速度が材料内に形成される氷結晶のサイズおよび性状に及ぼす影響を解明することが望まれている。

h) 最適乾燥サイクル決定モデルの提唱

現在、凍結乾燥法は各種飲料の溶液系材料、主に即席麺の具として利用される細断された食肉や青果物、さらに、卵や海草を含む各種即席スープ類に代表される成形加工食品の製造に利用されている。しかし、高濃度の糖分や塩分を含む材料や大型の細胞質材料の乾燥には採用されていない。この原因はこれらの材料を対象とした乾燥条件が不明で、技術的に克服すべき多くの課題が残され、実用的な乾燥サイクルの設計が困難となっているためである。こうした問題点を解決するためには、材料の構造変化に着目しながら乾燥プロセスにおける熱および物質移動のメカニズムを明らかにするための基礎研究と、その成果に基づく実用装置の設計と最適操作に関する応用的研究・開発が必要とされる。

i) 包装材料・容器の開発

マーケティングの分野においては、消費者の購買意欲をそそる各種包装法の開発が重要な検討課題となっている。これを解決するためには、食品感性工学²³⁾と呼ばれる学問領域の成熟が不可欠であり、具体的には消費者の嗜好特性と最終製品の属性とを結びつける数量化モデルの開発が望まれている。なかでも有力なモデルがニューラルネットワークであり、従来法である多変量解析や主成分分析と比較して非線型の対応関係を結びつける汎用手法としての役割を果たすものと大きく期待される。例えば数種類のパッケージデザインについて数百人規模の順位評価法による調査を実施し、評価因子得点を入力値、順位評価得点を出力値としてニューラルネットワークを適用することにより、消費者の嗜好特性が数量的に解明されるものと期待される。

1.4. 食品凍結乾燥プロセスの問題点²⁻³⁾

図 1-2 に示したように、食品材料の凍結乾燥プロセスは前処理、凍結、乾燥および包装プロセスに大別される。本論文では、前処理から包装までの全プロセスを総称する場合は「凍結乾燥」、凍結プロセスに続く狭義の凍結乾燥プロセスは単に「乾燥」と略称して区別する。ここでは特に、乾燥プロセスの問題点について以下に述べる。

1.4.1. 乾燥速度の律速因子

昇華乾燥期間における乾燥速度の律速因子を考察するために、図 1-11 に示すようなモデルを考える。乾燥層が凍結層の片側に形成される場合には、このモデルがそのまま実際の乾燥プロセスを表現し、乾燥層が凍結層の両側に形成される場合には、底面が断熱されていると考えることにより、このモデルが材料の片側だけを表現していると想定する。従って、図 1-11 に示したモデルにより両者の乾燥プロセスを普遍的に取り扱うことができる。

熱が材料の表面と底面から供給される場合、それぞれの熱流束を q_1 および q_2 とする。 q_1 の律速因子は表面温度 θ_s と乾燥層熱伝導率 k_1 、 q_2 のそれは底面温度 θ_b と凍結層熱伝導率 k_2 、両者に共通な因子は昇華面温度 θ_f である。このうち、 θ_s と θ_b は後述するように食品の品質を維持するための許容温度以下に制限され、 q_1 、 q_2 は k_1 、 k_2 および θ_f によって律速される。乾燥層は通常多孔質構造となり、 k_1 の値は良好な断熱材の熱伝導率に相当する。また、 k_1 は乾燥層の温度や水蒸気圧に影響を受けることが知られており、これらの関係を明らかにする必要がある。 k_2 の値は k_1 より 3 桁ほど大きい値を示し、凍結層内の温度分布は θ_f と θ_b の間で直線的分布を示す。したがって q_2 は主に θ_b が凍結層の許容温度以下であるという関係により制限される。また、底面が断熱されている場合には、 q_1 のみが熱供給の手段であり、大部分の固形材料の昇華乾燥温度は熱供給に律速される場合が多い。

一方、物質移動の律速因子は次のように分類される。

w_1 ; 昇華速度

w_2 ; 乾燥層の水蒸気移動速度

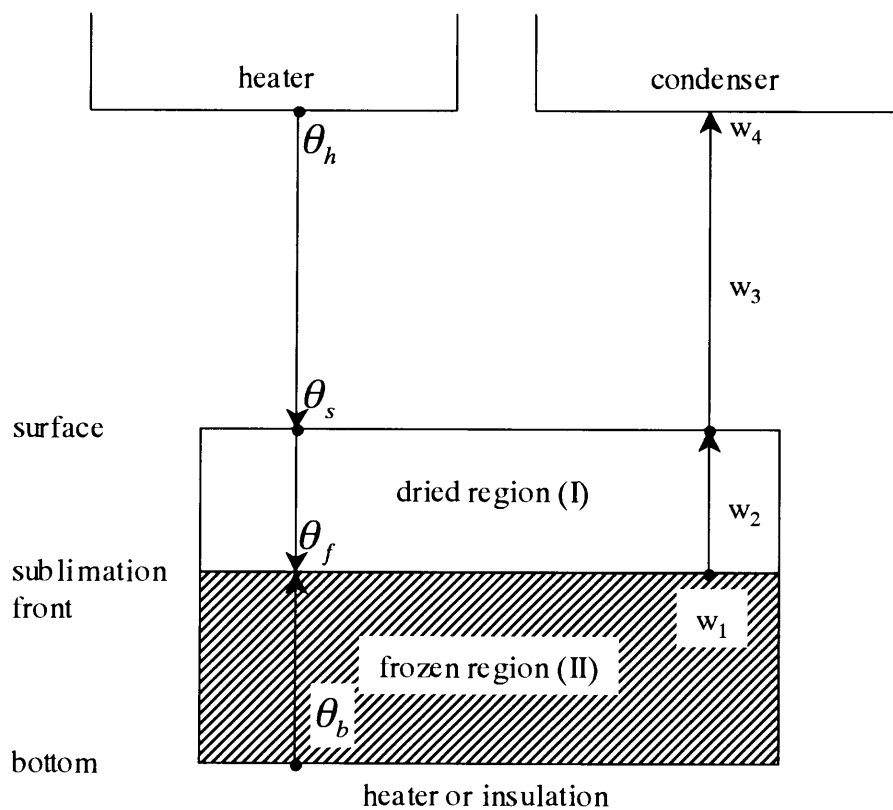


図 1-11 食品材料の凍結乾燥プロセスにおける熱・物質移動モデル

w_3 ; 装置内空間の水蒸気移動速度

w_4 ; コンデンサ面の水蒸気凝結速度

全体の物質移動速度は w_1 から w_4 の中の最小速度の因子により律速される。 w_1 と w_2 は材料の物性値に、 w_3 と w_4 は装置の能力に依存する。すなわち、 w_1 は主に昇華潜熱の供給速度、 w_2 は乾燥層の水蒸気移動抵抗（透過係数 K ）、 w_3 と w_4 は圧力、コンデンサ表面温度などに依存する。従来、昇華乾燥機構は熱移動速度に律速されると仮定され、物質移動の律速因子や水蒸気の流動状態などは簡略化もしくは無視されて解析されてきた。しかし、元来凍結乾燥機構は熱と物質移動のダイナミック・バランスのうえに成立するものであり、このような取り扱いには片手落ちを免れない。

このように、材料内の温度、水蒸気の濃度と圧力分布・乾燥速度等を定量的に把握し、最適な乾燥操作法を検討するためには、乾燥層の熱伝導率と透過係数を測定し、乾燥層温度および水蒸気圧の関係を明らかにする必要がある。

1.4.2. 乾燥層および凍結層の許容温度

乾燥層の最大表面温度は材料表面の温度上昇による表面のこげ (scorch)、栄養素、味、風味およびビタミンの破壊を生じないなどの品質に関する諸条件を総合的に判断して決定されるべきであるが、実際にはビタミン C の破壊を生じない 60℃以下の温度が一つの目安となっている。しかし、調理済の食品材料や表面に scorch を生じても実用的には品質が許容される材料を対象とする場合、加熱温度条件と乾燥時間に対する材料表面の scorch による変色の特性が分かれば、乾燥製品の外観を予測する一つの指標が得られ、加熱条件を品質の面から検討することが可能となるものと考えられる。すなわち、scorch による材料表面の変色の特性を材料表面温度および乾燥時間と関連づけて定量的に把握することが加熱温度条件の設定に有用である。しかし、これに関する研究例は数少なく、ミルクを対象とした Flink ら²⁴⁾の研究があるに過ぎない。

凍結層の許容温度は品質維持の面に限れば原則として共晶点 (eutectic point) 温度以下の低い温度に保つことが望ましいが、乾燥速度を高めるためには逆に高い温度が要求される。実際問題として凍結層の許容温度に共晶点を用いることは経済的に不可能であり、個々の食品の凍結点から共晶点に至るまで

の氷結率の変化、乾燥プロセスにおける材料の発泡・融解に対する圧力・材料温度の条件等の測定とこれら相互の関連性を明らかにする必要がある。特に、液状材料の場合には溶液の濃度や溶質の種類とも関連する問題として重要である。

以上述べた乾燥層および凍結層の温度条件は今後厳しい乾燥条件が要求されてくるに伴い、最初に検討を要する問題であり、品質と操作条件の観点から組織的研究が望まれる。

1.4.3. その他の問題点

a) 凍結条件と乾燥速度

一般に凍結速度が速いと乾燥速度は遅くなる。逆の場合には、材料内に大きな氷結晶が生成され、乾燥層の空隙率が大きくなって水蒸気移動抵抗が小さくなり乾燥速度は速くなることが知られている。しかし、氷結晶が大きすぎて組織に機械的損傷を与えると、昇華面へ熱を伝える媒体としての機能、すなわち k_f の低下を招き品質も劣化する。

いずれにせよ、凍結操作と凍結層・乾燥層の移動物性値との関係が明らかにされ、乾燥速度が物質移動、熱移動のいずれの速度によって律速されているのかを判定し、逆に凍結操作を検討する必要があるものと考えられる。

b) 溶質濃度

固形材料内に含まれる水溶液の溶質濃度は通常操作不可能な量であるのに対し、液状材料の濃度は操作可能な量である。しかしながら、溶質濃度に関する報告は数少ない。まず、濃度と凍結条件が乾燥層の構造と移動物性値に及ぼす影響を定量的に明らかにし、次にこれらのデータをもとに乾燥プロセスのシミュレーションから最適条件を求める方法が考えられる。

c) 圧力操作

圧力が関係する操作上の問題は一次乾燥期の最適圧力操作と乾燥終了点の決定の二点に要約される。前者においては、品質面での熱的操作の制限下で、乾燥速度を最高に保つための圧力操作法を開発する必要があり、後者については、材料の最終含水率と温度、圧力および乾燥時間の相互関連性が明らかにされる必要がある。

1.5. 既往の研究

1.5.1. 凍結挙動

食品凍結の理論モデル、食品溶液の凝固点降下測定および凍結状態にある食品の熱物性値モデリングについては第4章で詳述する。ここでは、凍結条件・速度がその後の乾燥プロセスに及ぼす影響を検討する上で有用な研究例を中心に紹介する。

長島・鈴木²⁵⁾はブロードラインパルス法 $^1\text{H-NMR}$ 分光計（ラーモア周波数 20MHz）を用いて各種食品材料の凍結解凍曲線を測定した。図 1-12 にコーヒー水溶液の、図 1-13 にミソ溶液の凍結解凍曲線をそれぞれ示す。図中の横軸は材料温度を、縦軸は自由誘導減衰（FID; Free Induction Decay）振幅を示す。FID 振幅の値は材料内の不凍結水含量（ $\text{gH}_2\text{O/g}$ 乾量）にほぼ比例する。すなわち、FID 振幅の値が低下するにつれて不凍結水含量は減少し、材料が凍結状態にあることを示す。また、左向きの矢印は凍結、右向きの矢印は解凍の進行方向をそれぞれ示す。図 1-12 に示すように、溶質濃度 25% コーヒー水溶液のコラプス温度は約 -20°C であることが分かる。材料温度がこのコラプス温度以下に維持されれば、凍結乾燥中に昇華乾燥が進行し、高品質な最終製品が得られる。

また、図 1-13 の凍結曲線に着目すると、生ミソペースト（固形分濃度 52.8%(w.b.)）の FID 振幅値は材料温度が -60°C 付近に到達するまでの間ほぼ一定値を示す。すなわち、共晶点温度は -60°C 以下となることが分かる。一方、濃度を 13.2%(w.b.)、26.4%(w.b.) に調製したミソ溶液では材料温度が -10°C 以下になると FID 振幅値が低下し、材料の凍結が進行することを示す。

前処理凍結プロセスにおいて材料内に形成される氷結晶のサイズが分かれば、1.5.4. 節で述べる材料構造モデルを用いることにより、凍結乾燥速度の予測が可能となる。Chevalier ら²⁶⁾は凍結食品の材料内に形成される氷結晶に関する近年の研究成果を表 1-1 に示す通り報告している^{27)~32)}。

さらに近年、マイクロスライサ画像処理システム^{33)~35)}が開発され、氷結晶サイズの断面情報を 3 次元画像に構築することが可能となった。図 1-14 にマイクロスライサ画像処理システムの概略図を示した。ミクロン単位の押し上げ機構と回転刃による試料の連続切削が本システムの主な特徴である。

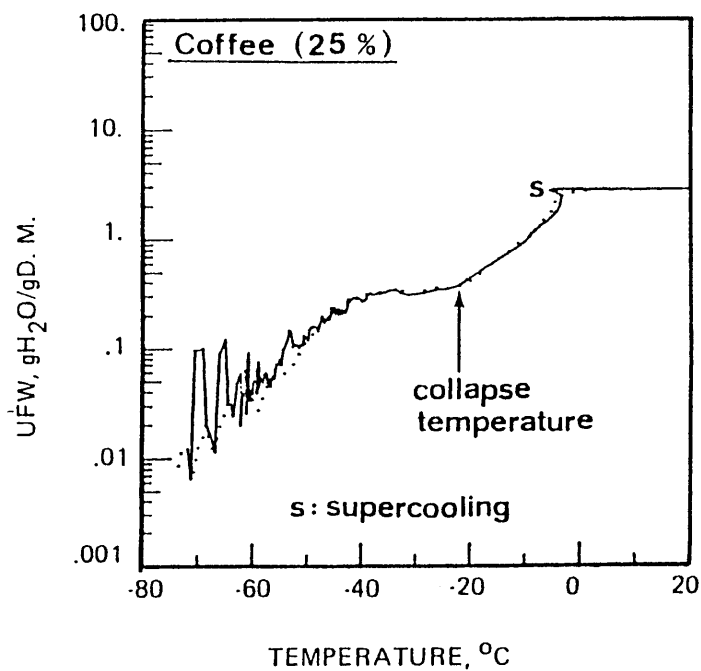


図 1-12 コーヒー水溶液の凍結解凍曲線

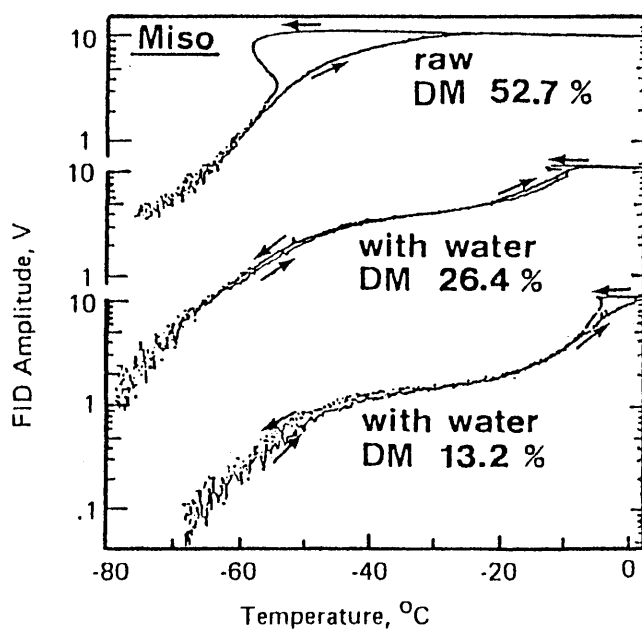


図 1-13 ミソ水溶液の凍結解凍曲線

表 1-1 氷結晶サイズを観察した研究例

Product	Freezing rate	Observation technique	Mean size observed (μm)	Relation with freezing rate	Reference
Alloys	—	—	40–60	$d_p \propto RG_2$	Tiller and Rutter (1956)
Beef	—	Freeze-substitution	10–45	$d_p \propto 1/RG_2$	Bevilacqua et al. (1979)
Sucrose solutions	1.25°C/min–100°C/min	Cryo-scanning electron microscopy	5–200	$d_p \propto R^{-b}$	Reid (1980)
Apple tissue	0.031°C/min–450°C/min	Cryo-scanning electron microscopy	5–500	$L \approx d_p \propto 1/(RG_1)^{0.5}$	Bomben and King (1982)
Protein gels	0.003–0.02 m/h	Freeze-fixation	50–500	$d_p \propto D/R$	Miyawaki et al. (1992)
Gelatin gels	—	Freeze-drying	10–100	$L \approx d_p \propto 1/(RG_1)^{0.5}$	Woinet et al. (1998b)
Gelatin gels with salt	—	Freeze-drying	50–700	$L \approx d_p \propto 1/(RG_1)^{0.5}$	Woinet et al. (1998b)

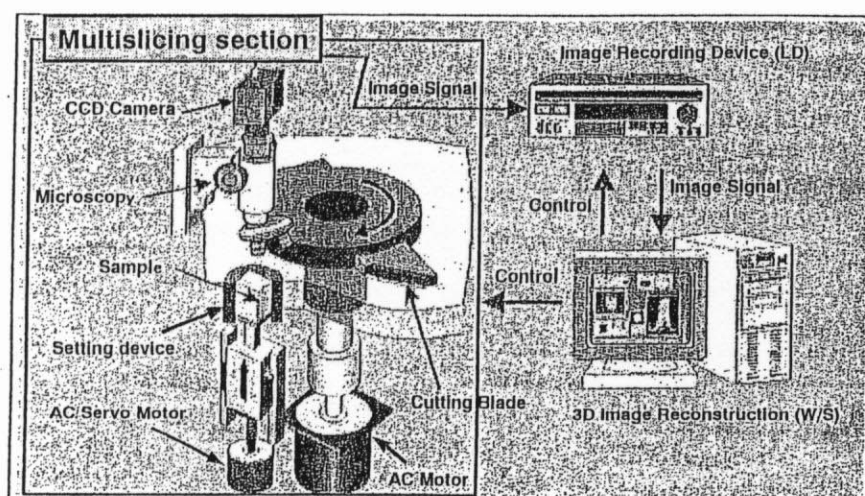


図 1-14 マイクロスライサ画像処理システムの概略図

1.5.2. 乾燥特性

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するためには、まず乾燥特性として試料重量、乾燥速度および試料内温度分布の経時変化を、操作因子として真空チャンバ内全圧、ヒータ温度およびコンデンサ表面温度の経時変化を体系的に測定することが不可欠となる。しかしながら、20～30Pa 程度の真空条件下で試料重量の経時変化を正確に測定するためには、センサ部と表示部が分離した特殊な電子天秤を用いる必要があるため、以上列举した乾燥特性と操作因子を同時にすべて測定した研究例はほとんど見当たらない。

図 1-15 に相良が測定したコーヒー水溶液の乾燥特性の一例を示す¹¹⁾。試料は溶質濃度 37%、厚さ 25mm であり、表面温度 45℃で一定値に制御しながら凍結乾燥した。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見ると、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、最初の温度測定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。これらの結果から、コーヒー水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ことが分かる。

また、コーヒー水溶液では乾燥中を通じて、凍結層は-25℃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、適正な熱供給速度を知る必要がある。

さらに、次節で述べるように、牛肉の場合には試料表面温度が 80℃以下のときには熱移動律速であるのに対し、80℃以上の場合には水蒸気移動律速に変化する¹⁰⁾。こうした乾燥速度の律速因子を正確に知るためには、実測された乾燥特性データを数理モデルに適用し、次節で述べる移動物性値を推算することが必要となる。

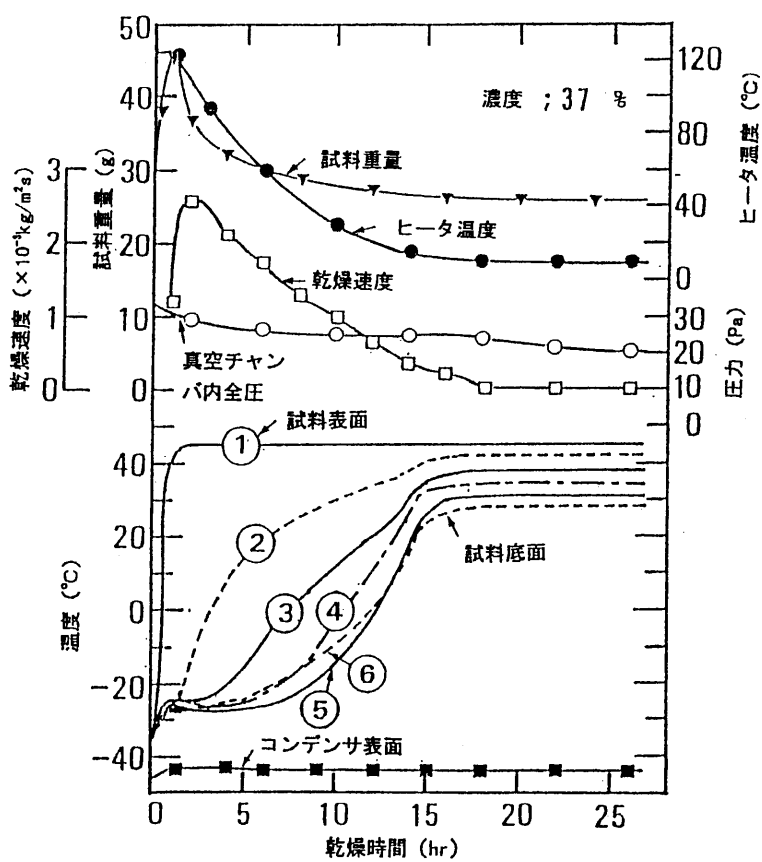


図 1-15 コーヒー水溶液の凍結乾燥特性
(試料厚 25mm; 試料表面温度 45°C)

1.5.3. 移動物性値

凍結乾燥食品の乾燥層の移動物性値はすでに数多くの研究者によって測定されており、その測定法は定常法^{4,9,36-41)}と非定常法^{10,42-50)}とに大別される。定常法は凍結乾燥後の材料に温度または圧力勾配を与えて、熱および物質流量を測定することによりそれぞれ熱伝導率と有効拡散係数を求める方法である。非定常法は材料の乾燥状態を表現したモデルに乾燥実験から得られたデータを適用し、乾燥層の熱および物質収支をとって計算する方法である。

a) 定常法

Harper⁴⁾は 0.1 Pa から大気圧までの圧力範囲において多孔質である凍結乾燥食品の材料内部ガスの熱伝導率を定常法により測定し、得られた実験データから熱伝導率と内部ガス圧力との関係を以下に示すように経験式として提唱した。

$$\frac{\lambda_e - \lambda_{low}}{\lambda_{high} - \lambda_{low}} = \frac{1}{1 + C/P} \quad (1-1)$$

ここで λ_e は多孔質材料内部ガスの熱伝導率、 λ_{low} は低圧 (0.1 Pa) 下における自由ガスの熱伝導率、 λ_{high} は大気圧下における自由ガスの熱伝導率をそれぞれ示す。また、 C は実験から得られる定数である。表 1-2 に示す数値を(1-1)式に代入して求めた凍結乾燥の実用的操作圧力条件下での凍結乾燥食品 (牛肉、リンゴ、モモ) の熱伝導率を図 1-16 に示す。このほかにも、凍結乾燥食品の熱伝導率は Harper⁴⁾と同様の方法で数多くの研究者により測定されている。表 1-3 に定常法による凍結乾燥食品の熱伝導率の測定例および参考文献を示した⁵¹⁾。

透過係数を定常法により測定した研究例は熱伝導率の場合と比較して数少ない現状にある。Mellor⁹⁾は凍結乾燥食品の材料内の多孔質な空隙を毛細管束とみなし、この毛細管モデルに気体分子の衝突理論を適用して凍結乾燥食品に代表される多孔質材料の透過係数を予測する理論式を提唱した。

$$K = \frac{\varepsilon}{\tau} D_k \left[\left(\frac{3}{32k'} \frac{2r}{\lambda} + \delta_1 \right) \cdot (1 - e^{-2r/\lambda}) + e^{-2r/\lambda} \right] \quad (1-2)$$

ここで r は毛細管の平均細孔半径である。また、

$$D_k = \frac{2}{3} \bar{v} r \quad (\text{クヌッセン拡散係数}) \quad (1-3)$$

表 1-2 (1-1)式の計算に必要な数値

	牛肉	リンゴ	モモ
λ_{high}	0.066	0.043	0.044
λ_{low}	0.038	0.015	0.016
$\lambda_{\text{high}} - \lambda_{\text{low}}$	0.028	0.028	0.028
C	200.0	213.3	239.9

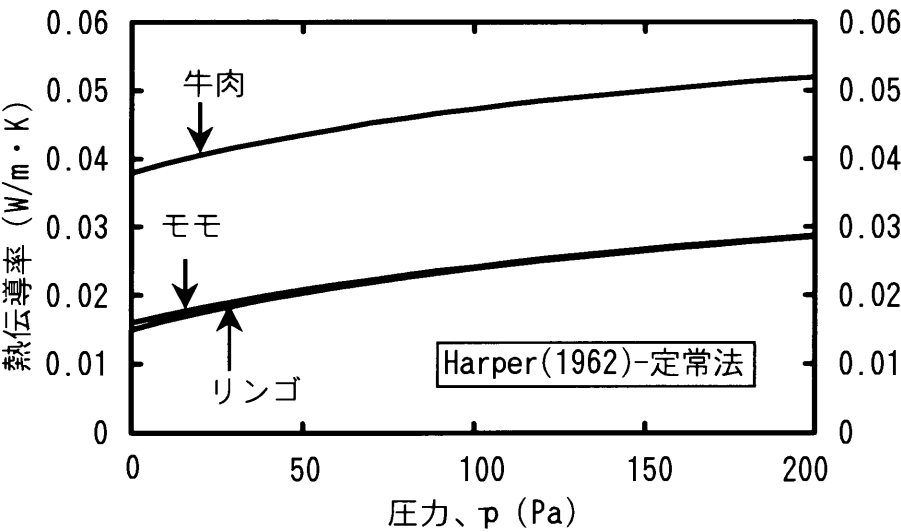


図 1-16 凍結乾燥食品材料内部ガスの熱伝導率

表 1-3 凍結乾燥食品の熱伝導率（定常法）

食品名	圧力 (Pa)	温度 (°C)	熱伝導率 (W/m・K)	文献
10%スクロース	3.6	-	0.0092	Mellor(9)
	24.0	-	0.0147	(9)
	57.3	-	0.0189	(9)
	132.0	-	0.0248	(9)
	101325	-	0.0370	(9)
20%スクロース	3.3	-	0.0155	(9)
	24.0	-	0.0193	(9)
	70.0	-	0.0252	(9)
	110.6	-	0.0281	(9)
	101325	-	0.0428	(9)
10%ゼラチン	3.1	-	0.0260	(9)
	26.7	-	0.0298	(9)
	66.7	-	0.0315	(9)
	122.6	-	0.0357	(9)
	101325	-	0.0576	(9)
ナシ	12	35	0.0224	Harper & El Sahrigi(36)
	101325	35	0.0483	(36)
リンゴ	15	35	0.023	(36)
	101325	35	0.040	(36)
牛肉	112	35	0.0481	(36)
ジャガイモ澱粉	4	41	0.009	Saravacos & Pilsworth(37)
	101325	41	0.039	(37)
ゼラチン	4	41	0.015	(37)
	101325	41	0.039	(37)
セルロースガム	4	41	0.020	(37)
	101325	41	0.056	(37)
卵アルブミン	4	41	0.013	(37)
	101325	41	0.039	(37)
ペクチン10%	4	41	0.017	(37)
	101325	41	0.044	(37)
ペクチン5%	4	41	0.012	(37)
	101325	41	0.038	(37)
ペクチン5%- グルコース5%	4	41	0.018	(37)
	101325	41	0.048	(37)
七面鳥	1	32.2-49.0	0.033	Tribes & King (38)
	101325	32.2-49.0	0.092	(38)
マッシュルーム	40	-	0.011	Keppeler & Cowart (39)
	133	-	0.020	(39)
	101325	-	0.034	(39)
スキムミルク	9.2	-18.6	0.023	Gentzler & Schmidt (40)
	37.6	-20.2	0.029	(40)
	64.3	-21.2	0.031	(40)
	86.0	-20.9	0.033	(40)
	8.7	13.7	0.026	(40)
	28.9	12.9	0.030	(40)
	58.9	12.1	0.033	(40)
	88.0	11.6	0.035	(40)
レタス	13332	4	0.0582	(51)

$$\bar{v} = \left(\frac{8RT}{\pi M_w} \right)^{1/2} \quad (\text{水蒸気分子の平均速度}) \quad (1-4)$$

$$\lambda = \left(\frac{\kappa T}{\sqrt{2} \pi \sigma_w^2 p} \right) \quad (\text{水蒸気分子の平均自由行程}) \quad (1-5)$$

であり、このほかに構造パラメータとして空隙率 ϵ 、毛細管の屈曲係数 τ 、構造によって決まる定数 k' 、毛細管壁の粗さによって決まる係数 δ_l をそれぞれ代入することにより対象材料の透過係数値を計算することができる。表 1-4 に示す数値を Mellor⁹⁾ の理論式に代入して求めた凍結乾燥食品（牛肉、リンゴ、イチゴ）の透過係数の理論曲線を図 1-17 に示す。

以上述べた Harper⁴⁾ による熱伝導率の経験式および Mellor⁹⁾ の透過係数の理論曲線に代表されるように、定常法は同一材料を用いて広い圧力範囲のデータが得られるという利点を有するが、同時に以下に述べるような欠点も指摘されてきた。

- a) 凍結乾燥した材料は通常吸湿・吸着性に富む多孔質体であり、測定中の吸湿による変形・変質が生じやすい。特に、透過係数の測定中に流動ガスを吸着・吸収するために流量の測定に誤差が生じる。
- b) この方法で測定された熱伝導率には乾燥層を通過する水蒸気流動の影響が、逆に透過係数には乾燥層の温度勾配の影響が省かれている。
- c) 透過係数は材料に一成分ガスの圧力勾配のみを与えて測定される場合が多く、材料外部の空気分圧の影響を考慮した測定例は数少ない。

このような理由から定常法で測定した値を使用する場合には、測定法の問題点から生ずる誤差の評価を行う必要があると考えられる。いずれの測定法を用いる場合にも食品材料の個体差を解消するためには繰り返し実験が必要である。また、一般に多孔質体の移動物性値は気体の温度に比較して圧力に大きく依存することが知られており、このため比較的測定の容易な定常法を用いて実際の凍結乾燥操作圧力以上の範囲も含めて移動物性値の圧力依存特性が測定されているが、食品材料の乾燥速度は乾燥層の熱移動速度に律速される場合が多いため、乾燥層温度と移動物性値の関係を操作圧力の範囲で正確に計測することが加熱操作を検討するのに重要であると考えられる。

表 1-4 (1-2)式の計算に必要な数値

			牛肉	リンゴ	イチゴ
r	平均細孔半径	$\times 10^{-6}\text{m}$	58	87	88
k'	構造定数	-	2.5	2.5	2.5
τ	屈曲率	-	4.2	4.4	3.2
δ_1	粗度係数	-	$3\pi/16$	$3\pi/16$	$3\pi/16$
σ	水蒸気分子直径	$\times 10^{-10}\text{m}$	4.6	4.6	4.6
ε	空隙率	-	0.64	0.87	0.85

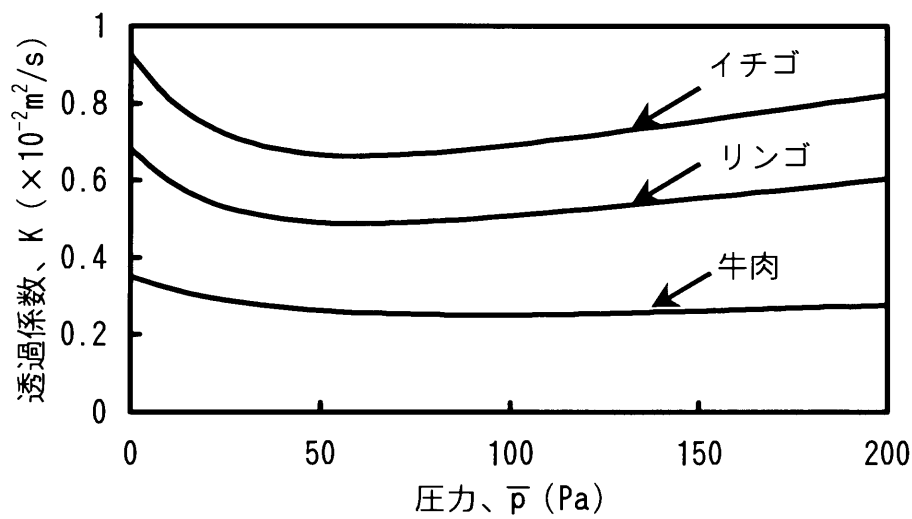


図 1-17 透過係数の理論曲線

b) 非定常法

これまでに相良らは非定常法¹⁰⁾により牛肉¹⁰⁾およびコーヒー溶液¹¹⁻¹⁵⁾の熱伝導率と水蒸気透過係数を測定した。図 1-18 に非定常法により測定された牛肉の熱伝導率と材料乾燥層の平均圧力との関係を示す。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熱伝導率であることを示す。相良の実験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、また相良が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 Harper⁴⁾ の経験式 ((1-1) 式) により得られた値を比較すると、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、その絶対値は非定常法により得られたデータの方が相対的に大きい傾向を示す。これは、非定常法が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 1-19 に示す。相良のデータと Mellor の理論曲線⁹⁾との間に良好な一致がみられ、相良の非定常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 $30 \sim 80^\circ\text{C}$ 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 $80 \sim 100^\circ\text{C}$ 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°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相良の非定常数理モデルの適用範囲は試料表面温度 80°C 以下であることが分かった。

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¹⁵⁾。図 1-20 にコーヒー溶液の熱伝導率を空隙率に対してプロットしたデータを示す。ここで空隙率は商業用インスタントコーヒーの比容積 $0.625 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ 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 1-21 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

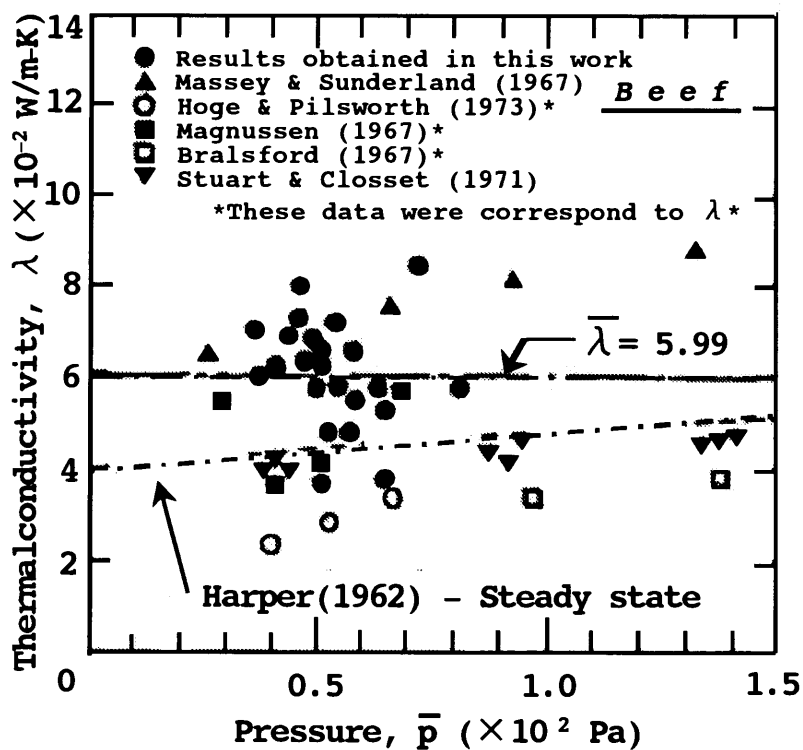


図 1-18 牛肉の熱伝導率

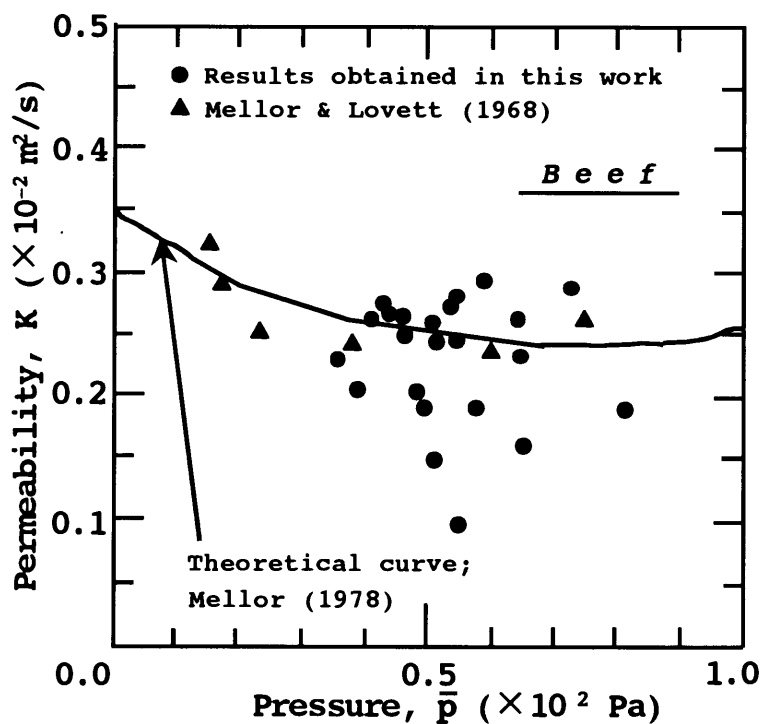


図 1-19 牛肉の透過係数

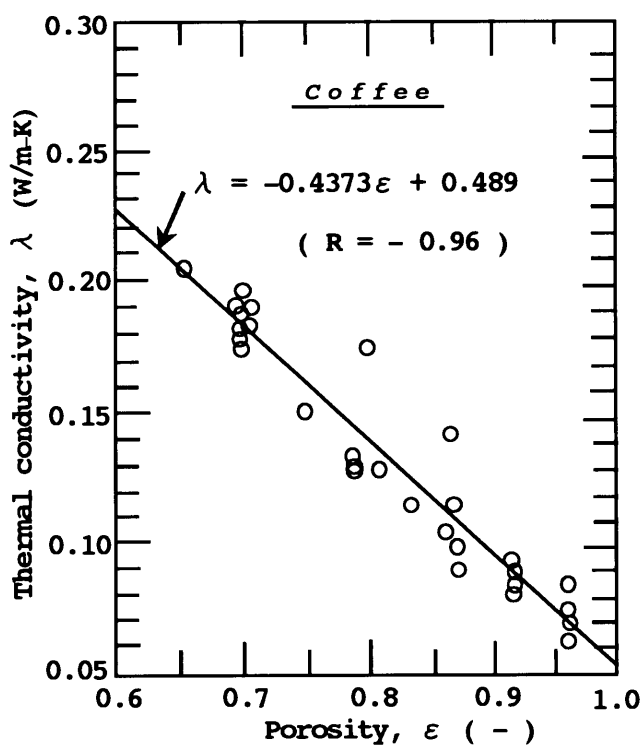


図 1-20 コーヒー水溶液の熱伝導率と空隙率の関係

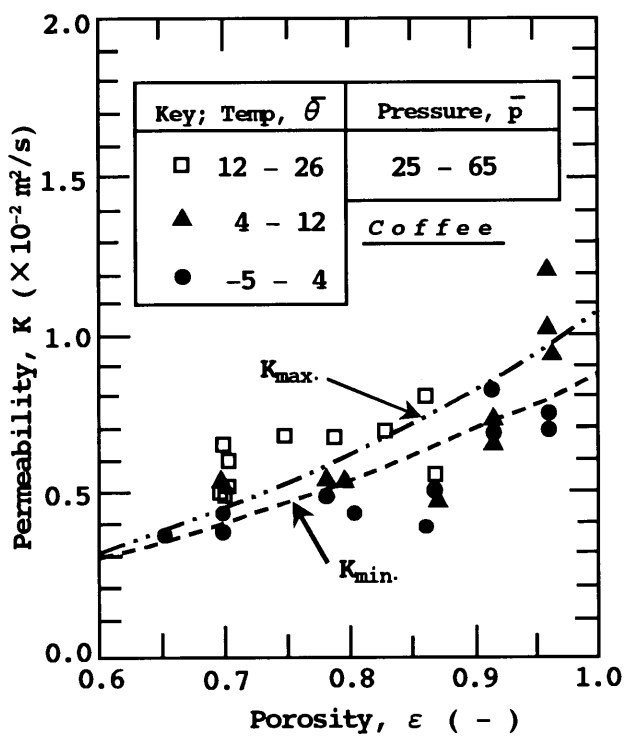


図 1-21 コーヒー水溶液の透過係数と空隙率の関係

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、図中の K_{max} および K_{min} はそれぞれ 25Pa、65Pa の圧力条件下で空隙率を変数として得られた Mellor の理論曲線⁹⁾を示す。図に示すようにコーヒー溶液の透過係数値と Mellor の理論曲線⁹⁾との間に良好な一致がみられた。

また相良は、特に溶液系では同じ濃度・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を確認した。またこれらの構造変化は主に乾燥層の透過係数に影響を及ぼすことが明らかとなったために、次節で述べるように乾燥材料を均一な半径を持つ毛細管束とみなした乾燥層モデルの幾何学的構造パラメータから透過係数を予測するための数理モデルを提唱した。相良の数理モデルをもとにこれまでに測定された凍結乾燥中の乾燥層熱伝導率と透過係数を表 1-5 に示す⁵²⁻⁵⁴⁾。

1.5.4. 材料構造モデル

一般に材料の乾燥層の構造から乾燥層を通過する水蒸気の透過係数値を予測するためには、乾燥層空隙率 (ε)・平均細孔半径 (r)・屈曲率 ($\tau=(L_e/L)^2$)といった構造パラメータを測定することが不可欠である。Mellor ら⁵⁵⁾は材料内の多孔質な空隙を毛細管束とみなしたモデルに気体分子の衝突理論を適用し、これとガス流量計により測定した透過係数値から上述の構造パラメータを決定した。Mellor ら⁵⁵⁾は透過係数をガス流量計により、空隙率を U 字型水銀マノメータによりそれぞれ測定し、平均細孔半径と拡散比 (ε/τ) を粘性流の圧力範囲で測定した透過係数値に基づいて決定している。しかしながら凍結乾燥の実用的操作圧力条件は粘性流領域の圧力よりも低い遷移流領域の圧力に相当するため、非定常法により凍結乾燥の実用的操作圧力条件下で測定した透過係数値を彼らのモデルに適用することは不可能である。このため、本節では非定常法により測定した透過係数値から材料乾燥層の構造パラメータを決定した上で透過係数と構造との相互関連性を解析することを試みた。

相良は乾燥材料を均一な半径 r を持つ毛細管束とみなした乾燥層モデルの幾何学的構造パラメータから透過係数を予測するためのモデルを提唱した¹³⁾。

乾燥層を通過する水蒸気フラックスは、次式で表される。

表1-5 凍結乾燥食品の熱伝導率と透過係数（非定常法）

材料	表面温度 (°C)	温度* (°C)	圧力* (Pa)	熱伝導率 (W/m·K)	透過係数 ($\times 10^{-2} \text{m}^2/\text{s}$)	文献
	θ_s	θ	\bar{p}	λ	K	
牛肉	30~100	3.0~40.8	38.2~78.5	0.036~0.084	0.090~0.405	相良・亀岡・細川(10)
ミンチ牛肉	40	7.3~10.3	-	0.050~0.069	0.13~0.24	Widodo and Tambunan (53)
コーヒーマシ (6~30%)**	20~53	-5.3~14.8	-	0.062~0.172	0.340~1.220	相良(11)
コーヒーマシ (29~45%)**	7~71	-14.1~26.1	47.1~86.8	0.153~0.277	0.213~0.649	相良(12)
コーヒーマシ (10~36%)**	60	12.9~20.2	24.9~64.9	0.063~0.144	0.508~4.235	市場(52)
エビ	30~50	4.2~21.2	53.6~263	0.038~0.086	0.031~0.120	Wenar (54)

*乾燥層の平均値

**コーヒーマシ溶質濃度

$$\dot{m} = -\frac{KM_w}{RT} \text{grad } p \quad (1-6)$$

また、透過係数 K は Mellor ら⁵⁵⁾によると次式で表される。

$$K = \frac{\varepsilon}{\tau} D_k \Omega \quad (1-7)$$

$$\Omega = \frac{3\pi}{64} \frac{r}{\lambda} + \frac{\pi}{4} \frac{2r/\lambda}{(1+2r/\lambda)} + \frac{1}{1+2r/\lambda} \quad (1-8)$$

(Poiseuille) (Slip) (Knudsen)

(1-8)式右辺の第一項から第三項はそれぞれポアズイユ流れ（粘性流）、すべり流、クヌッセン流の寄与率を示し、 Ω はそれぞれの寄与率の和として表される。ここで凍結乾燥の実用操作圧力範囲において(1-8)式の Ω が一定値に近づくならば、(1-7)式から得られた透過係数値を適用して構造パラメータを決定することができる。実用凍結乾燥の温度および圧力条件下では $\Omega=1$ とみなすことが可能であるため、(1-7)式に(1-3)式および(1-4)式を代入すると、透過係数の式は以下のように与えられる。

$$K = A\sqrt{T}, \quad \text{where } A = \frac{r}{\tau} \varepsilon \frac{2}{3} \left(\frac{8R}{\pi M_w} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1-9)$$

(1-9)式の定数 A は、絶対温度 T の平方根に対して透過係数値 K をプロットしたときの傾きから決定される。

以上により、構造パラメータである平均細孔半径 r と屈曲率 τ の値が水銀ポロシメータ法や 1.5.1.節で述べたマイクロスライサ画像処理システムなどの手法により決定されれば、(1-9)式から対象となる食品材料の透過係数値が予測可能となり、さらには凍結乾燥速度の予測や最適加熱乾燥プログラムの開発が達成されることになる。

1.5.5. 乾燥プロセスシミュレーション

従来の研究の大部分は一時乾燥期に含まれる昇華乾燥機構を解明することを目的としたものである。そこでは相変化を伴う熱と物質の同時移動問題として熱工学的立場からいくつかのモデルが提唱され、解析が試みられている。これらのモデルは材料内の熱移動の取り扱いに関して、温度分布を直線に近似し、準定常状態を仮定した定常モデルとその他の非定常モデルに大別される。

定常モデルは Dyer ら⁵⁾が 1968 年に平板材料モデルを提唱したのに始まり、その後このモデルを基礎にして、乾燥層の水蒸気流動状態と速度を加えた解析⁴¹⁾、輻射加熱法におけるヒータ表面と材料表面温度の関係⁵⁶⁾、昇華乾燥速度の近似解法⁵⁷⁾、底面伝導加熱法による昇華面の安定性⁵⁸⁾、スパイク板伝導加熱法による乾燥状態の対称性を利用した乾燥速度計算法⁵⁹⁾、両面輻射加熱法による乾燥状態の対称性を利用した乾燥速度計算法⁶⁰⁾、作図法による液状材料の乾燥時間の予測法⁶¹⁾、円柱状・球状材料および球形粒子層への拡張伝熱モデルに関する一連の研究⁶²⁾が挙げられる。

非定常モデルは Dyer ら⁶⁾が同じく 1968 年に半無限平板モデルを提唱し、相変化を伴う移動境界条件の非定常熱伝導問題すなわち、Neumann- Stefan 問題の厳密解を与えたのに始まり、標準砂充填層の表面輻射加熱による昇華乾燥機構の解析⁶³⁾、マイクロ波加熱法による材料内温度と水蒸気濃度分布の数値計算解⁶⁴⁾および円柱モデルによる凍結層への熱浸透効果などに関する研究⁶⁵⁾が挙げられる。

これらのモデルはいずれも昇華乾燥期間の乾燥速度を計算することを意図したものであるために試料表面温度、全圧および水蒸気分圧等の操作因子の経時変化を一定として解析されている。しかしながら、一般に操作因子は乾燥の初期段階では乾燥時間とともに変化する。また、ほぼ定常状態にあると見える場合にも、操作因子の一つを変化させると他の操作因子も影響を受けて複雑に変化し、これに伴って食品材料内の熱と物質移動のバランスが崩れてしまうことがある。すなわち、一見して定常状態に見える乾燥プロセスも、元来材料を含む装置内の熱と物質移動のダイナミック・バランスのうえに成り立っているものと考えられた。これらの定常・非定常モデルを用いて操作因子の変化に伴う

材料の乾燥特性の変化をシミュレートした研究例は数少ない現状にある。

相良²⁾は微量水分の脱湿プロセスであると考えられる昇華乾燥後の乾燥期間を含む乾燥プロセスの最適な操作法を検討するための数理モデルを提唱し、牛肉の乾燥プロセスをシミュレーションした。相良のモデルは昇華乾燥期間を URIF モデル、それに引き続く脱湿プロセスを King のモデルを用いて解析するものであり、平衡含水率データから微量水分の有効拡散係数を推算する。King の解析法との相違点は、相良のモデルでは残留水分を温度の回帰式として表現する点にあり、この方法により脱湿プロセスを含む全乾燥プロセスのシミュレートが可能となったのが高く評価されている。また、数値計算法として Crank-Nicolson の陰解法を用いている。

一方、Ferguson ら⁶⁶⁾はコーヒー試料の凍結乾燥プロセスを有限要素法により一次元的に解析し、実測値と比較した。また、Mascarenhas ら⁶⁷⁾は Ferguson ら⁶⁶⁾のモデルを二次元に拡張し、さらに二次乾燥期を含めてモデリングした。しかしながら、有限要素法やルンゲ・クッタ法などを用い、数値計算スキームの複雑さにより計算精度の向上が達成されたとしても、乾燥プロセスにおける材料乾燥層の水蒸気透過係数が正確に測定または推定されていなければ、計算精度の向上という利点は透過係数値の不正確さという要因により相殺されてしまうことになる。

以上のことから、実用的観点からすると従来の URIF モデルに実測された透過係数値を代入し、これを差分法により解く方法が依然として有力であるものと考えられる。

また近年、Wang ら⁶⁸⁾は、多孔質体内部の熱・物質移動を表現した Whitaker の体積平均理論⁶⁹⁾に基づいた昇華-凝縮モデルを提唱し、牛肉のマイクロ波凍結乾燥プロセスを数値計算した。また、本モデルの解析法は Luikov モデル⁷⁰⁾に基づいており、基本的には URIF モデルから発展したモデルであるといえる。また、すでに述べた Ma ら⁶⁴⁾の研究においてもマイクロ波凍結乾燥プロセスの理論的記述は URIF モデルと誘電加熱により材料内に熱源が生じるという仮定とを組み合わせることにより達成されることが示されており、URIF モデルの妥当性は不変であると結論づけることが出来る。

1.5.6. 最終製品の品質とその影響因子

凍結乾燥後の最終製品の品質を示す指標として復水性、shrinkage による体積変化および色の三つが挙げられる。これらの指標について過去 30 年間に公表された研究論文数を図 1-22 に示した²¹⁾。なお、この図に示した研究論文数は凍結乾燥法以外の乾燥法も含めた数値である。

一般に凍結乾燥食品の復水性は通風乾燥製品の 4-6 倍とされており、このため凍結乾燥品はインスタント食品として幅広く利用可能となる。一方、Lin ら⁷¹⁾はニンジンを対象として凍結乾燥法と真空マイクロ波乾燥法それぞれの得失を比較した。その結果、復水性、外観および栄養素保持の面では凍結乾燥法が優位であるが、官能評価試験による色、テクスチャ、風味および総合食味評価得点はいずれも真空マイクロ波乾燥法が凍結乾燥法と同等あるいは優位であった、としている。

また、Chen ら⁷²⁾はバラとカーネーションの凍結乾燥条件が最終製品の品質に及ぼす影響について検討した。その結果、昇華面温度が低いほど生花の色をよく保持する一方、昇華面温度が高いほど最終含水率が低く、また花卉も丈夫であるが色の変化が著しいことが分かった。これらのことから、最適乾燥条件は最終品質の指標となる形態保持、水分率および色のうちどの要因が優先されるかにより異なるため、その決定は容易でない、としている。

Flink⁸⁴⁾は凍結乾燥コーヒーの物性値に及ぼす凍結条件の影響について検討した。表 1-6 にコーヒーの揮発性成分の復元率を示した。緩慢凍結条件の後 0.2Torr で乾燥したときに最も良い復元率が得られた。

また、Lane ら⁷³⁾は凍結乾燥野菜のスペースシャトル用宇宙食としての適性を検討した結果、基本的に凍結乾燥製品は RDA ガイドラインの基準を満たすことを示した。

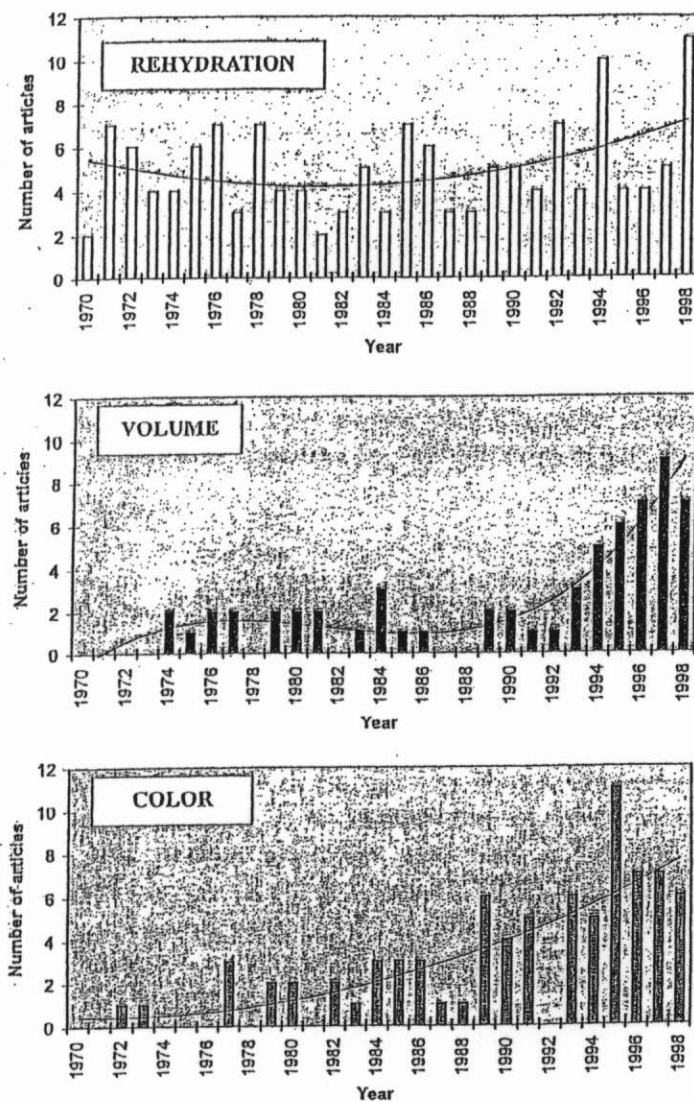


図 1-22 過去 30 ケ年間の乾燥法と品質パラメータに関連する研究論文数

表 1-6 コーヒーの揮発性成分の復元率に及ぼす凍結条件の影響

Freezing conditions ^a	Relative retention (%) ^b						
	freeze drying chamber pressure (Torr)						0.8
	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	
Very slow	92	96	78	77	66	67	34
Slow	100	99	88	82	91	82	35
Foam, slow	67	61	49	53	57	44	63
Quick	47	53	38	38	44	35	36
Foam, quick	48	—	42	42	43	32	29

^a See text for complete description of freezing conditions.

^b Highest retention = 100% (S2—slow freezing, 0.2 Torr).

1.6. まとめ

1. 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するためには、まず乾燥特性と材料乾燥層の移動物性値、すなわち熱伝導率と水蒸気透過係数を測定することが不可欠となる。
2. 移動物性値をあらかじめ予測するためには、乾燥プロセスにおける材料乾燥層の構造モデルを提唱し、これに実測データを適用する方法が有効であると考えられる。
3. 前処理凍結プロセスにおいて材料内に形成される氷結晶の性状と生成プロセスは、その後の乾燥速度と最終製品の品質に大きな影響を及ぼすため、凍結乾燥操作の最適化を検討するためには対象となる食品の凍結挙動を把握することが不可欠となる。
4. 実用規模における凍結乾燥プラントの最適運転サイクルを決定するためには、材料の品質、特に過剰加熱による材料表面の SCORCH による変色防止を考慮した加熱温度条件の設定が必要とされる。また、水蒸気移動速度が律速因子となるような食品材料の場合、乾燥サイクルの決定に当たっては品質保持条件の他に、凍結層の融解を引き起こさない加熱温度プログラムの確立が必要となる。

1.7. 研究の目的

本研究の目的は、食品材料を対象とした凍結乾燥プロセスの最適化モデルを提唱することにある。これを達成するために、高濃度塩分材料の代表としてミソ水溶液を、複合食品材料の代表として卵スープを、細胞質材料の代表としてリンゴをそれぞれ選び、リンゴについてはスライス試料とすりおろした試料を対象とし、

1) 各種食品材料の凍結乾燥特性と移動物性値を計測し、最適乾燥条件を検討する

とともに、

2) 細胞質材料については、その透過係数を予測する材料構造モデルを提唱し、このモデルを用いて最適表面温度を明らかにすることとした。

そして前処理凍結プロセスにおける食品材料の凍結挙動を把握するために、特に溶液系材料の代表としてコーヒー水溶液を選び、

3) 生体凍結モデルを簡略化した凍結モデルを提唱し、これを溶液系材料に適用することにより、モデルの妥当性を検証することとした。

さらにリンゴ・スライス試料と卵スープについては

4) 実用操作で用いられる加熱方式を考慮し、特にヒータの最適加熱プログラムを開発することとした。

第 1 章で用いた記号

A	比例定数	$\text{m}^2/\text{sK}^{0.5}$
C	実験的に決定される定数 (1-1 式)	-
D_k	クヌッセン拡散係数	m^2/s
K	水蒸気透過係数	m^2/s
k'	構造によって決まる定数 (1-2 式)	-
M_w	水蒸気の分子量	kg/mol
\dot{m}	質量フラックス	$\text{kg}/(\text{m}^2\text{s})$
P	圧力	Pa
p	圧力	Pa
R	気体定数	$\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
r	平均細孔半径	m
T	絶対温度	K
\bar{v}	水蒸気分子の平均速度	m/s

Greek letters

δ_l	毛細管内壁の粗さによって決まる定数	-
ε	空隙率	-
κ	ボルツマン定数	J/K
λ	水蒸気分子の平均自由行程 (1-5 式)	m
λ_e	多孔質材料内部ガスの熱伝導率	$\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$
λ_{high}	大気圧下での自由ガスの熱伝導率	$\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$
λ_{low}	低圧 (0.1Pa) 下での自由ガスの熱伝導率	$\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$
σ_w	水蒸気分子の直径	m
τ	屈曲率 (= $(L_e / L)^2$)	-
Ω	流れの寄与率の総和	-

第2章 高濃度塩分材料および複合食品材料の最適乾燥条件と移動物性値⁷⁴⁻⁷⁵⁾

2.1. はじめに

第1章で述べたように、食品材料を対象とした凍結乾燥装置の最適運転操作法を確立するためには、対象材料の乾燥特性を測定する必要がある。また、乾燥速度を予測するためには、材料に形成される乾燥層の移動物性値、すなわち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、高濃度塩分材料については凍結乾燥特性や移動物性値を定量的に測定した研究例は数少ない現状にある。例えば高濃度のミソ溶液では、ミソの種類によって共晶点が異なり、また凍結条件によっては乾燥中に材料凍結層の融解・発泡が生ずる。一般には急速凍結よりも緩慢凍結条件下で、 -30°C 以下まで予備凍結することが望ましいとされているが、同一製品を同一条件で予備凍結したにもかかわらず、乾燥中に部分的なコラプス（発泡現象）がみられることもある⁷⁶⁾。このように、従来より高濃度塩分材料の加熱条件は不明であり、凍結乾燥が困難であるとされてきた。

一方、プラスチック容器を用いてブロック状に整形された成形加工食品は、凍結乾燥技術の食品への適用範囲を大幅に拡大した。成形加工食品の利点として、多品目少量生産が可能であること、凍結乾燥プラントを保有していない食品メーカーでも、レシピや包装形態さえ決めれば委託生産が可能であることなどが挙げられる。その結果、乾燥機を保有している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。

しかしながら、この現行方式では乾燥工程に20hr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る場合が多い。このため作業員の就労時間帯がシフトすることとなって、雇用のための費用が割高となるとともに、凍結乾燥工程のエネルギーコストも高くなっている現状にある。これらの問題に対処するためには、対象材料ごとに材料表面の最適加熱温度プログラムを設定し、乾燥時間の短縮を図る必要がある。

本章では、凍結乾燥が困難とされてきた高濃度塩分材料の代表としてペースト状のミソを、複合食品材料の代表として卵スープをそれぞれ供試材料に選び、ミソについては固形分濃度および塩分濃度を調製した材料を対象にして、1)凍結乾燥が可能な濃度および加熱温度条件を明らかにし、2)材料の凍結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、3)乾燥表面材料にこげ（Scorch）色が発現しない加熱温度条件を考慮した即席乾燥ミソ汁を製品化するための最適乾燥条件を提唱した。

2.2. 移動物性値推算モデル

乾燥工程において、試料はその表面から輻射によって加熱され、昇華が進むにつれて試料上部には乾燥層が形成される場合を想定すると、昇華に必要な熱量は乾燥層を伝導することによって昇華面に与えられる。また昇華面で発生する水蒸気は多孔質な乾燥層の中を拡散によって移動する。このような乾燥のメカニズムを説明するために、相良は図 2-1 に示すようなモデルを提唱した。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。
- 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。
- 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。

以上の仮定をもとに、試料についての熱および物質移動方程式を導入した。熱移動速度は次式で与えられる。

$$\dot{q} = \frac{\lambda}{X(t)} (\theta_s - \theta_f) - \dot{m} \int_{\theta_f}^{\theta_s} c_p d\theta \quad (2-1)$$

ここで上式の右辺第 1 項は乾燥層の中を伝わる熱量をあらわし、第 2 項は乾

乾燥層を通過する水蒸気に吸収される熱流束を示す。熱移動速度と物質移動速度の関係は仮定 4)より

$$\dot{q} = \dot{m} \cdot \Delta H \quad (2-2)$$

一方、乾燥層を通過する水蒸気の移動速度は

$$j = \frac{KM_w}{RT_f X(t)} (P_f - P_s) \quad (2-3)$$

ここで P_f は昇華面における水蒸気分圧であり、温度を関数とした純水の平衡水蒸気圧を与える以下の式により計算される⁷⁷⁾。

$$\begin{aligned} \log P_f = & -2445.5646/T_f + 8.23121 \log T_f - 0.01677006 T_f \\ & + 1.20514 \times 10^{-5} T_f^2 - 6.757169 \end{aligned} \quad (2-4)$$

ここで物質移動速度と乾燥速度 ($-dm/dt$) の関係は

$$j = \rho_w l \left(-\frac{dm}{dt} \right) \quad (5-5)$$

となる。

図 2-2 に示すように乾燥プロセスにおける試料内水分を分類すると、(2-5)式の乾燥中の材料内残存水分率 m は次式で表される。

$$m = \frac{m_d + m_f + m_w}{m_o} \quad (2-6)$$

当モデルでは、乾燥層の水蒸気重量を無視し、乾燥層に残留している二次水分が乾燥後の試料水分と等しく、一次乾燥期を通じて一定値に維持されているものと見なし、 m を近似的に次式により計算した。

$$m = \frac{m_f}{m_o - m_d} \quad (2-7)$$

すなわち図 2-2 に示すように乾燥プロセスで除去可能な水分の総量を $m = 1$ とし、昇華面の位置決定に関与しない水分量 m_d を除いた。

乾燥層の厚さ $X(t)$ は次式で与えられる。

$$X(t) = (1 - m) \cdot l \quad (2-8)$$

(2-2)式と(2-5)式により熱移動速度と乾燥速度の関係が次式で与えられる。

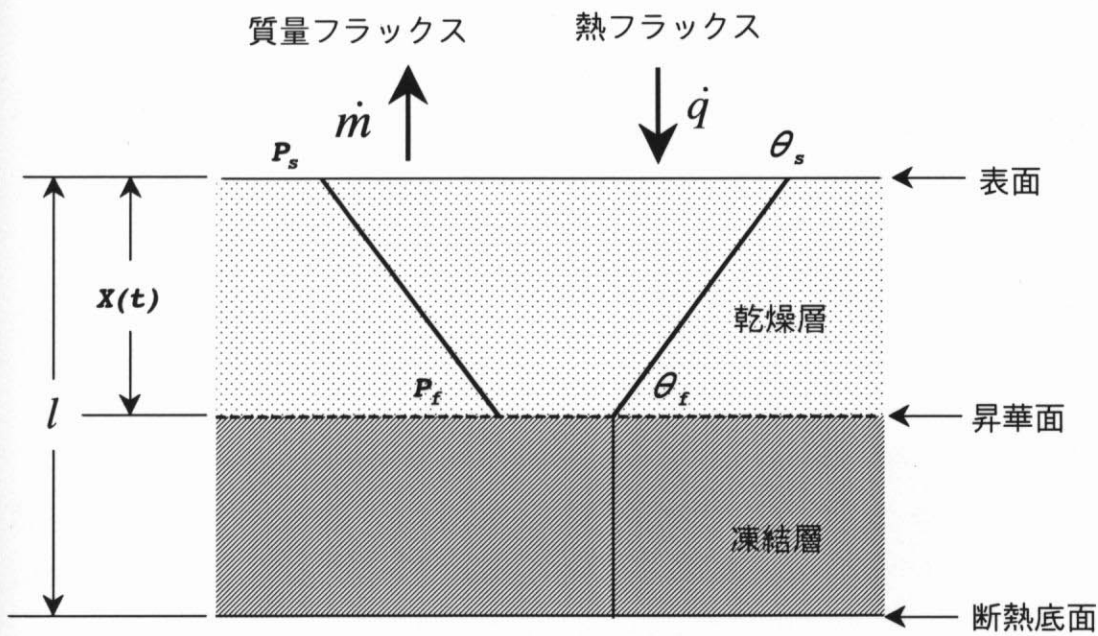


図 2-1 凍結乾燥プロセスにおける乾燥層の移動物性値推算モデル

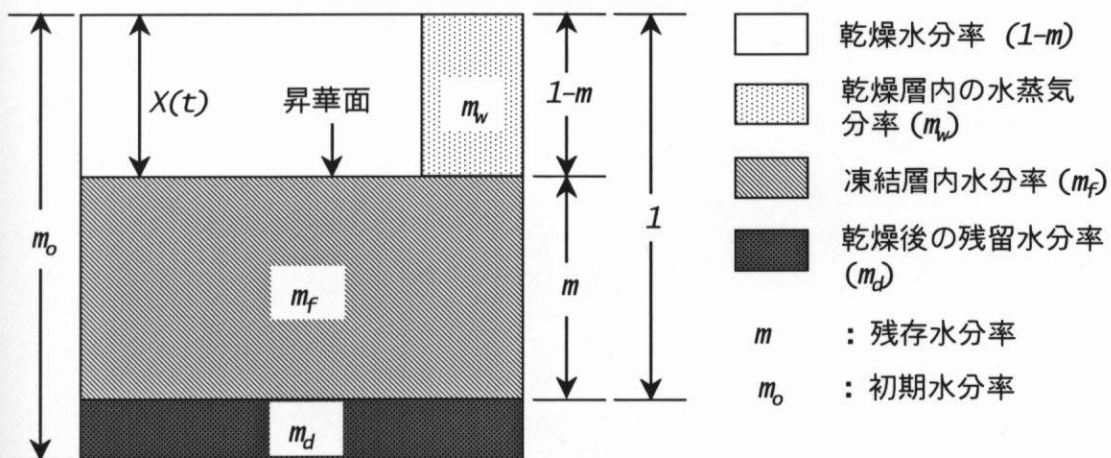


図 2-2 乾燥プロセスにおける試料内水分の分類

$$\dot{q} = \rho_w l \Delta H \left(-\frac{dm}{dt} \right) \quad (2-9)$$

(2-1)式と(2-3)式の $X(t)$ に(2-8)式の $X(t)$ を代入すると除去された水分の割合、すなわち乾燥水分率 $(1-m)$ が得られる。熱移動に関する(2-1)式と(2-9)式より乾燥水分率は次式で与えられる。

$$(1-m) = \frac{N\lambda(\theta_s - \theta_f)}{\rho_w l^2 \left[\Delta H + \int_{\theta_f}^{\theta_s} c_p d\theta \right]} \quad (2-10)$$

ここで N は加熱方式により決まる定数で、片面輻射加熱の場合は $N = 1$ 、両面輻射では $N = 4$ となる。同様に物質移動に関する (2-3)式と (2-5)式より

$$(1-m) = \frac{NKM_w(P_f - P_s)}{\rho_w l^2 RT_f \left(-\frac{dm}{dt} \right)} \quad (2-11)$$

熱伝導率と透過係数はそれぞれ(2-10)式と(2-11)式を変形して次式で与えられる。

$$\lambda = \alpha \rho_w l^2 \left[\Delta H + \int_{\theta_f}^{\theta_s} c_p d\theta \right] / N \quad (2-12)$$

$$K = \beta \rho_w l^2 RT_f / NM_w \quad (2-13)$$

ただし、

$$\alpha = \frac{1-m}{(\theta_s - \theta_f) \left(-\frac{dm}{dt} \right)} \quad (2-14)$$

$$\beta = \frac{1-m}{(P_f - P_s) \left(-\frac{dm}{dt} \right)} \quad (2-15)$$

α 、 β はそれぞれ $(\theta_s - \theta_f) \left(-\frac{dm}{dt} \right)$ と $(P_f - P_s) \left(-\frac{dm}{dt} \right)$ に対し $(1-m)$ をプロッ

トした場合の原点を通る直線の勾配として与えられる。

これらの式において用いた物性定数を表 2-1 に示した。以上の方法により、試料の乾燥層の熱伝導率および透過係数を求めることが可能となる。

表 2-1 移動物性値の計算に用いた定数

定数		計算に用いた数値	
ρ_w	水の密度	917	kg/m ³
ΔH	氷の昇華潜熱	2.8346×10^6	J/K
c_p	水蒸気の比熱	1.84×10^3	J/(kg · K)
R	気体定数	8.31441	J/(mol · K)
M_w	水（水蒸気）の分子量	1.802×10^{-2}	kg/mol

2.3. 実験装置および方法

2.3.1. 凍結乾燥実験装置および計測・制御システム

図 2-3 に実験用凍結乾燥装置および計測システムの概略図を示す。真空チャンバ①（共和真空製 内径 492×奥行 470mm）内部ガスは主弁④および外部コンデンサ⑥を経て油回転真空ポンプ⑦（島津製作所製 KLS 300DL GA）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⑤および外部コンデンサの表面温度は冷凍機⑧（三菱電機製 空冷式 1.5kw, 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 30mm の透明アクリル板製ドアが取り付けられている。

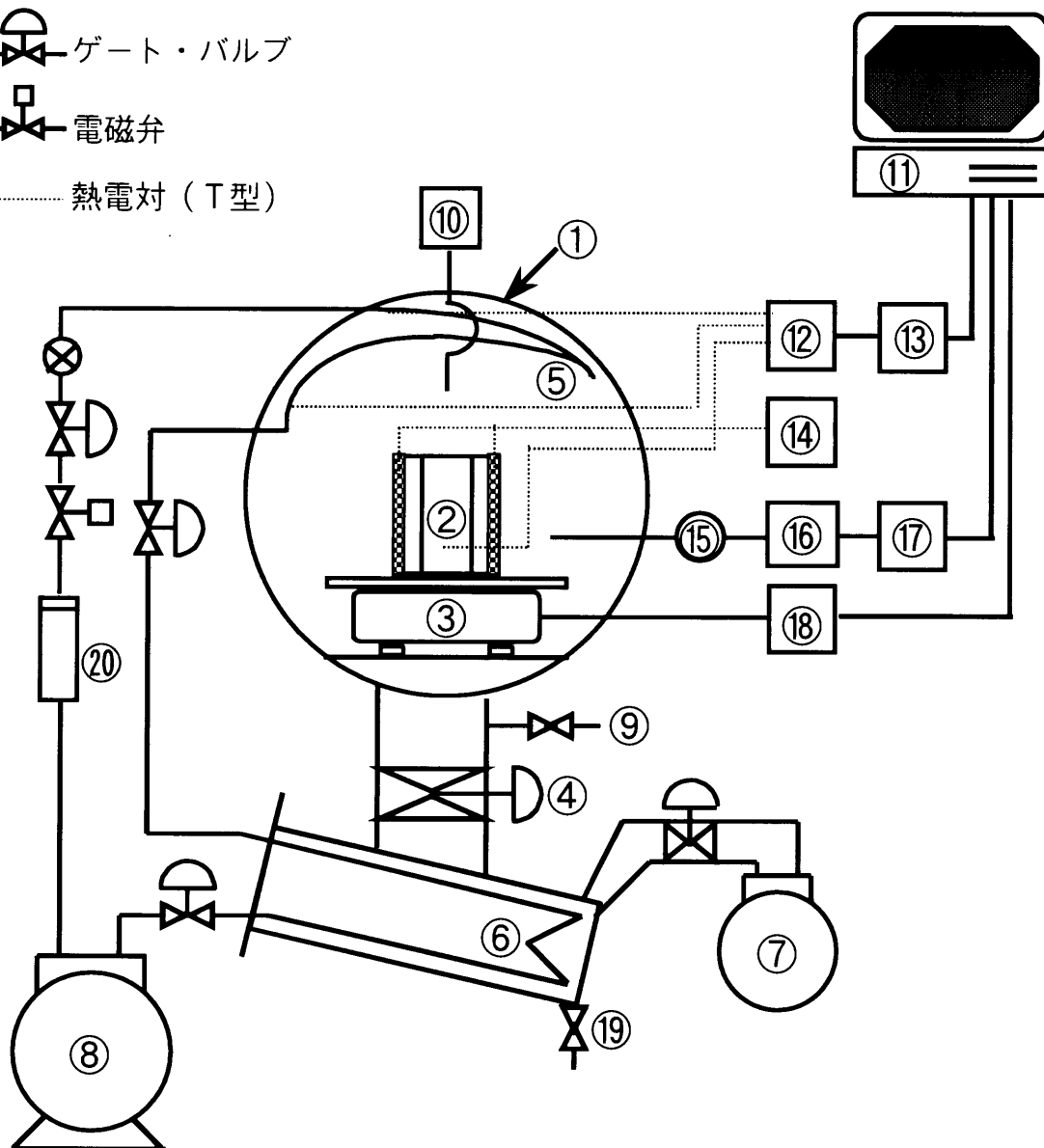
真空チャンバ内には試料質量を連続記録する電子天秤③（島津製作所製 EB-3200S）が組み込まれている。試料は輻射ヒータにより加熱され（②）、輻射ヒータを制御する温度コントローラ⑭はデジタル指示調節計（千野製作所製 DA1131-000）とサイリスタレギュレータ（千野製作所製 SV-1022-3）で構成され、温度制御用の熱電対を検出端として試料表面温度を設定するとヒータの出

—⊗— 膨張弁

—⌒— ゲート・バルブ

—⊠— 電磁弁

..... 熱電対 (T型)



- ① 真空チャンバ ② 試料およびサンプルホルダ ③ 電子天秤 ④主弁
⑤ 内部コンデンサ ⑥ 外部コンデンサ ⑦ 油回転真空ポンプ
⑧ 冷凍機 (コンデンシング・ユニット) ⑨ リーク・バルブ
⑩ ピラニ真空計 ⑪ パソコン ⑫ 電子式冷接点 ⑬ A/Dコンバータ
⑭ 温度コントローラ ⑮ 金属隔膜型圧力計 ⑯ 圧力表示器
⑰ BCDコンバータ ⑱ 重量表示器 ⑲ ドレイン・バルブ
⑳ ドライヤ

図 2-3 凍結乾燥装置および計測システムの概略図

力電圧をPID制御する。

真空チャンバ内の全圧は金属隔膜型圧力計⑮（MKS 製 310BHS-10 計測範囲 0 ～ 1333 Pa）とピラニ真空計⑩（計測範囲 0～3000Pa）を用いて計測した。減圧を開始してからチャンバ内圧力が 10 Torr（1333Pa）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た。ピラニ真空計は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十パーセント高い値を示すことが知られているので、真空チャンバ内全圧データには金属隔膜型圧力計の値を採用した。しかしながらこの値は BCD（Binary Coded Decimal）出力として与えられ直接パソコンに読み込ませることができないため、圧力計とパソコンとの間にデータ変換装置⑰を接続し、I/O ポートを介してパソコン⑪にデータを集録した。

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、 $\phi=0.2\text{mm}$ ）により計測し、電子式冷接点⑫および A/D データコンバータ⑬（ESD 製 Green Kit 88）を介してパソコンに集録した。

データ計測には市場⁵²⁾が製作した凍結温度計測プログラムおよび凍結乾燥自動計測プログラムを用い、すべてのデータはパソコンに 2 分おきに集録した。

2.3.2. 供試材料

本研究では高濃度塩分食品の典型的材料として市販米ミソであるアカミソとシロミソを、複合食品材料の代表として卵スープを、それぞれ供試材料に選び、ミソについては純水希釈により固形分濃度を 9.6～28.8%(w.b.)、塩分濃度を 2.9～8.6%(g/100g)の範囲で調製して実験に供した。

2.3.3. サンプルホルダ

図2-4に試料用サンプルホルダの概略図を示す。サンプルホルダは内径 94mm、深さ 20mm のアクリル製容器である。試料中央部の温度を底面から 5mm 間隔で測定するために、外径 2mm のステンレス管に熱電対を挿入・固定した。また、凍結および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、試料の側面と底面をそれぞれ断熱した。すなわち、試料の凍結中にはサ

サンプルホルダの側面をグラスウールで、乾燥中にはさらに底面もスタイロフォームで断熱した。卵スプーンについては内径 70mm、深さ 15mm のサンプルホルダを用いた。

2.3.4. 試料の凍結法および準備

図 2-5 に試料の凍結法を示す。ブラインとしてエチルアルコールを満たした水槽の底面に銅製の支持台を設置し、この支持台上部に冷却銅板と試料容器を置いて凍結した。水槽には投げ込み式クーラーを入れてエチルアルコールの温度を下げ、さらに攪拌ポンプによって常に攪拌した。ブラインの温度を低温に保つために水槽上端部をスタイロフォームで断熱し、外界からの温度の影響を防止した。ミソ試料は冷却銅板表面温度 $-30\sim-41^{\circ}\text{C}$ の条件下で、卵スプーンは -25°C および -35°C でそれぞれ凍結し、試料各部の温度がほぼ平衡に達した時点で凍結を終了した。

一般に溶液系材料では凍結後の試料は膨張し、その表面には高溶質濃度の薄膜が未凍結の状態で作成される。この薄膜は乾燥中に発泡し試料の品質を劣化させ、あるいは水蒸気移動の抵抗となり凍結乾燥速度を著しく低下させることが指摘されている。本研究でも同様の現象が観察されたために、乾燥前に比較のための試料 No.1 と No.3 を除く全ての試料の薄膜部分をナイフで除去した。

2.3.5. 乾燥法および含水率・表面色測定

凍結を終了した試料は実用的操作で用いられる圧力条件 ($20\sim30\text{Pa}$) 下において、試料表面温度を $0\sim65^{\circ}\text{C}$ の範囲で一定値に制御して乾燥し、試料重量および試料内温度分布が平衡状態に達した時点で乾燥を終了した。乾燥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。

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 ($2.00\text{mgH}_2\text{O}/\text{ml}$) でカールフィッシャ試薬の力価 (試薬 1ml 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、乾燥試料を約 150mg 秤量し、試料片に含まれる水分量をカールフィッシャ試薬により直

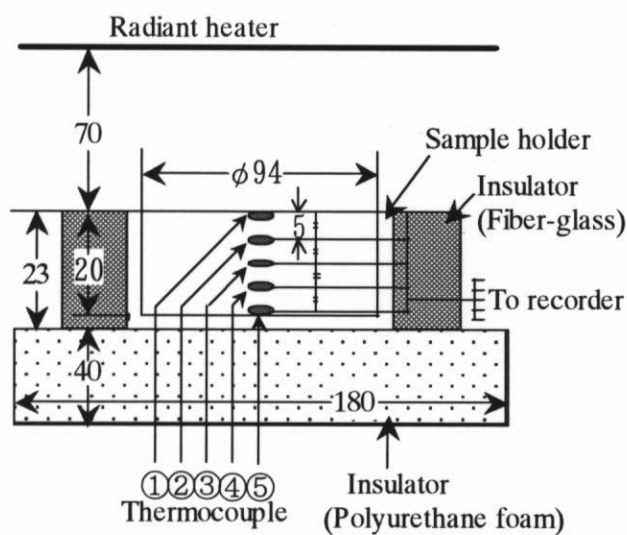


図 2-4 ミソペースト用サンプルホルダの概略図

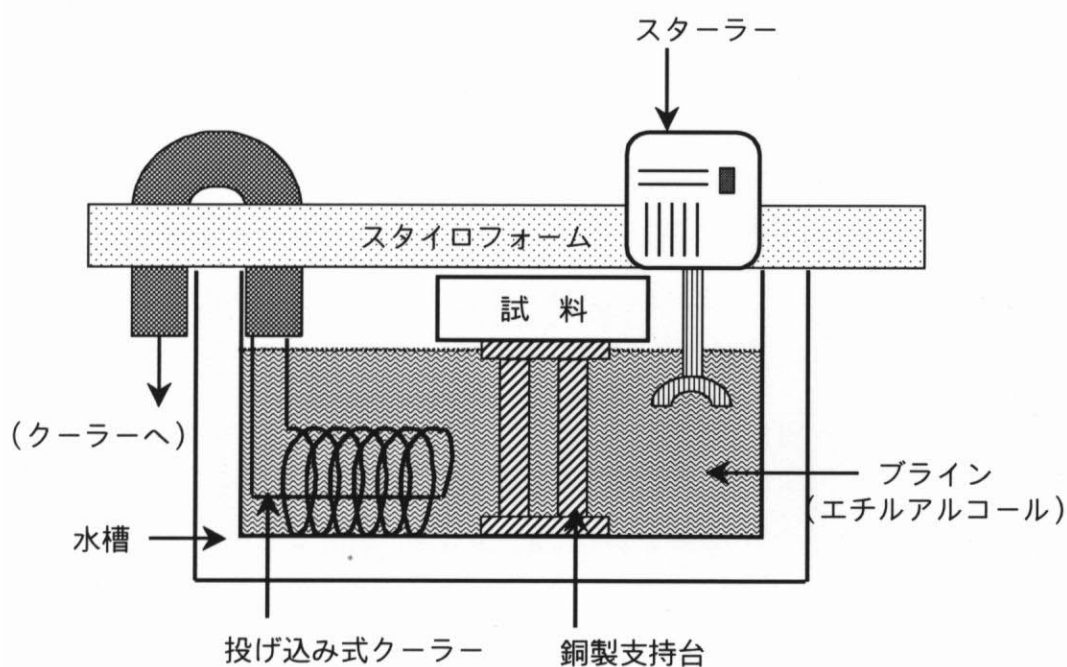


図 2-5 凍結装置

接測定する。そして得られた含水量データから最終含水率および初期含水率を計算した。

また、凍結前の試料の表面色と乾燥試料の表面色および底面色を測色色差計（日本電色工業製 Z-1001DP）を用いて測定し、得られたデータから同一試料の SCORCH による変色の程度を色差として評価した。

2.4. 実験結果および考察

2.4.1. 凍結条件

図 2-6 に固形分濃度 28.8(%w.b.)・塩分濃度 8.58%(g/100g)のミソ溶液試料を冷却銅板表面温度-39.5℃で凍結したときの凍結曲線を、図 2-7 に卵スープを冷却銅板表面温度-35℃で凍結したときの凍結曲線をそれぞれ示す。図 2-6 に示す凍結挙動のうち、試料底面温度に着目すると-12~-13℃に過冷却到達点が存在することが分かる。また試料中心温度を見ると-9℃付近までは急速に温度が低下するが、その後しばらくは比較的緩やかな温度降下を示し、この区間で試料の凍結が進行する。さらに凍結が進み-20℃付近まで到達すると再び急速に温度が降下し、試料内温度分布は冷却銅板表面温度に近い温度で平衡状態に達するという挙動を示す。この凍結曲線より、試料内部の水分は-9~-20℃の温度帯で氷結晶を形成するものと予測された。すなわち、材料の固形化温度は-20℃前後であり、これが凍結乾燥プロセスにおける凍結層内での融解が生じない最高温度に相当するものと考えられ、この限界温度をミソ溶液の融点と見なした。図中の凍結曲線と溶液系材料である固形分濃度 15~20(%w.b.)コーヒー溶液の凍結曲線とを比較すると、全凍結過程においてミソ溶液はコーヒー溶液と同様の凍結挙動を示した。

また、本研究では 1.5.1.節で述べた長島・鈴木²⁵⁾のデータと実用プラントで採用されている予備凍結温度-40℃を考慮し、この温度により凍結可能な固形分濃度の上限を 28.8(%w.b.)に設定した。

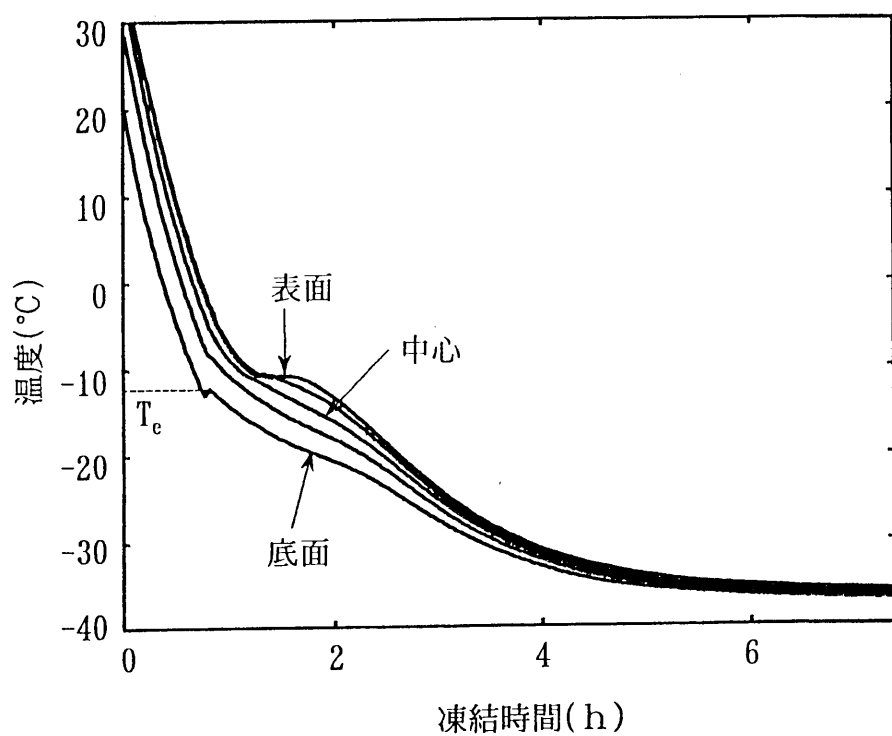


図 2-6 ミソ水溶液の凍結曲線

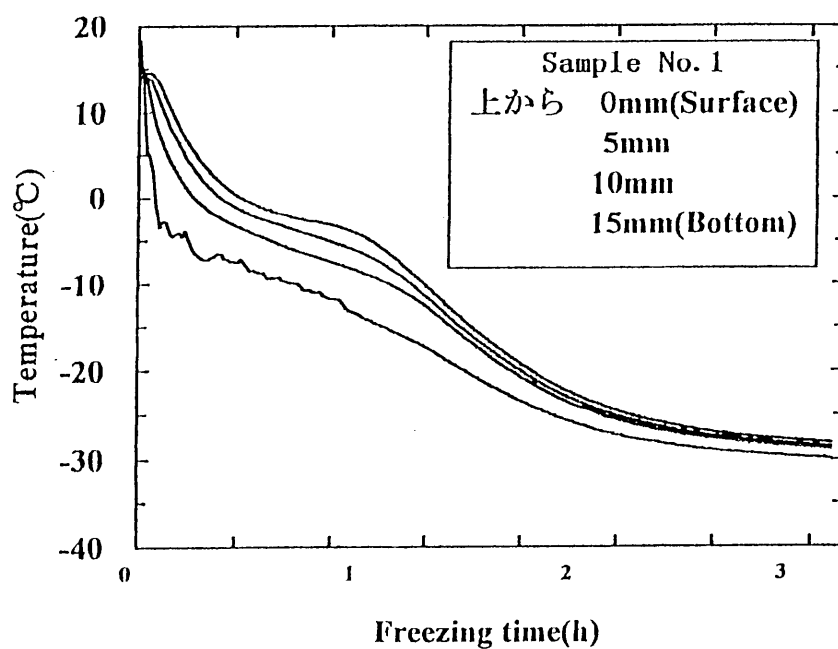


図 2-7 卵スープの凍結曲線

2.4.2. 乾燥条件

表 2-2 に各試料の乾燥条件を示す。表中の表面設定温度は、前述のモデルの項で述べた移動物性値が推算可能な準定常状態における表面の温度に相当する。ただし、乾燥中に準定常状態が存在しなかった試料(No.5～No.11、No.16、No.18、No.19)の移動物性値は推算不可能であった。

表 2-3 にミソ試料の、表 2-4 に卵スープの質量と含水率およびこれらのデータから計算される密度をそれぞれ示す。全ての試料の凍結および乾燥プロセス前後の体積変化は無視できる程度であり、その密度はサンプルホルダの容積 138.4(cm³)に基づき算出した。

2.4.3. 試料の表面色

表 2-5 に乾燥試料の表面色データをハンター表色系 (L^{*}、a^{*}、b^{*}) で示す。表中の ΔE はそれぞれの乾燥試料の表面色とこげが生じない試料底面色データの平均値との色差を示す。

表に示すように、濃度 21.8%(w.b.)の試料ではその表面温度 56℃付近で、濃度 28.8%(w.b.)の試料では 45～55℃の範囲内で、それぞれ試料表面にこげを発生させる表面温度の閾値が存在し、その値は固形分もしくは塩分濃度に依存するものと考えられた。すなわち、凍結乾燥中の試料表面温度をこれらの閾値以下に設定することにより、凍結乾燥試料の品質を左右する主要な指標である表面色の劣化を防止することが可能となるものと考えられた。

2.4.4. 乾燥特性

a) 低濃度試料

図 2-8 に濃度 9.6%(w.b.)の試料を、試料表面温度 45℃に設定して乾燥したときの凍結乾燥特性を示す。乾燥特性として試料質量、乾燥速度および試料内温度分布の経時変化を、操作因子として真空チャンバ内全圧、ヒータ温度およびコンデンサ表面温度の経時変化をそれぞれ示した。図中の試料内温度分布に着目すると、乾燥が進行するにつれて試料表面に近い部分から順に温度が上昇した。この温度上昇は昇華面が温度測定点を通過し、測定部位が凍結層から乾燥層に変化したことを示している。また、凍結層の温度は-30℃付近でほぼ一定で

表 2-2 ミソペースト試料の濃度と乾燥条件

サンプル No.	種類	固形分濃度 (% w.b.)	塩分濃度 (%(g/100g))	設定表面温度 (°C)	乾燥時間 (hr)
1	赤	9.58	2.85	5.0	41.8
2	赤	9.60	2.86	25.0	33.9
3	赤	9.60	2.86	45.0	28.5
4	赤	9.60	2.86	45.0	27.2
5	赤	28.8	8.58	0.0	31.3
6	赤	28.8	8.58	20.0	23.6
7	赤	28.8	8.58	40.0	25.2
8	赤	28.8	8.58	35.0	22.4
9	赤	28.8	8.58	45.0	22.0
10	赤	28.8	8.58	55.0	20.2
11	赤	28.8	8.58	65.0	18.9
12	白	21.8	5.99	47.5	19.8
13	白	21.8	5.99	50.0	18.8
14	白	21.8	5.99	53.5	18.6
15	白	21.8	5.99	55.0	18.2
16	白	21.8	5.99	56.0	23.4
17	白	21.8	5.99	57.5	21.0
18	白	28.8	7.90	45.0	23.0
19	白	28.8	7.90	55.0	22.5

表 2-3 ミソペースト試料の質量、含水率および密度

Sample No.	Mass (g)				Moisture content (%w.b.)		Density** (g/cm ³)		
	m _i	m _d	m _s	m _w	w _i	w _d	ρ _i	ρ _d	ρ _w
1 *	158.0	13.6	13.4	144.6	91.6	1.82	1.14	0.098	1.04
2	134.1	13.4	13.1	121.0	90.2	2.00	0.97	0.097	0.87
3 *	142.9	17.3	16.9	126.0	88.2	2.38	1.03	0.125	0.91
4	140.2	19.2	18.8	121.4	86.6	1.87	1.01	0.139	0.88
5	155.3	50.7	49.9	105.4	67.9	1.62	1.12	0.366	0.76
6	156.0	52.7	51.7	104.3	66.9	1.94	1.13	0.381	0.75
7	152.7	49.4	48.9	103.8	68.0	0.94	1.10	0.357	0.75
8	154.5	52.4	51.6	102.9	66.6	1.44	1.12	0.379	0.74
9	151.6	49.5	48.8	102.8	67.8	1.41	1.10	0.358	0.74
10	152.2	50.7	50.2	102.0	67.0	1.00	1.10	0.366	0.74
11	157.4	53.0	52.4	105.0	66.7	1.10	1.14	0.383	0.76
12	141.6	34.9	34.3	107.3	75.8	1.62	1.02	0.252	0.78
13	146.9	36.4	36.0	110.9	75.5	1.04	1.06	0.263	0.80
14	147.5	37.1	36.6	110.9	75.2	1.23	1.07	0.268	0.80
15	146.3	35.7	35.2	111.1	75.9	1.30	1.06	0.258	0.80
16	148.6	36.3	35.7	112.9	76.0	1.54	1.07	0.262	0.82
17	147.9	36.4	36.0	111.9	75.7	1.16	1.07	0.263	0.81
18	154.5	54.1	53.1	101.4	65.7	1.89	1.12	0.391	0.73
19	151.1	50.2	49.6	101.5	67.2	1.16	1.09	0.363	0.73

* without scraping

** Density was assessed from volume of the sample holder using 138.4 (cm³)

表 2-4 卵スープ試料の質量、含水率および密度

サンプル No.	試料質量 (g)				含水率 (% w.b.)		密度 (g/cm ³)		
	m _i	m _d	m _s	m _w	w _i	w _d	ρ _i	ρ _d	ρ _w
1	61.2	13.6	13.3	47.9	78.23	2.21	1.06	0.223	0.83
2	62.6	11.1	10.9	51.7	82.57	2.00	1.09	0.178	0.90
3	60.4	8.2							

* サンプルホルダ容積 = 57.7(cm³)

表 2-5 乾燥試料の表面色データ

Sample No.	Surface Temperature (°C)	Concentration		Color			Color difference
		Solute (%w.b.)	Salt (%(g/100g))	L*	a*	b*	ΔE
5	0.0	28.8	8.6	63.37	7.64	34.63	10.51
6	20.0	28.8	8.6	61.56	8.43	37.10	12.96
7	40.0	28.8	8.6	62.87	8.65	36.49	11.67
8	35.0	28.8	8.6	65.71	7.72	34.02	8.27
9	45.0	28.8	8.6	67.68	7.02	33.20	6.15
10	55.0	28.8	8.6	57.34	9.07	33.83	16.62
11	65.0	28.8	8.6	60.26	9.04	36.91	14.28
12	47.5	21.8	6.0	67.87	6.21	36.72	10.14
13	50.0	21.8	6.0	71.00	4.72	36.24	13.57
14	53.5	21.8	6.0	68.94	6.06	37.85	11.32
15	55.0	21.8	6.0	68.59	5.79	36.00	10.93
16	56.0	21.8	6.0	56.42	9.78	36.38	2.38
17	57.5	21.8	6.0	61.79	9.68	37.80	3.73
18	45.0	28.8	7.9	70.28	4.38	33.18	11.83
19	55.0	28.8	7.9	54.48	11.23	37.72	11.36

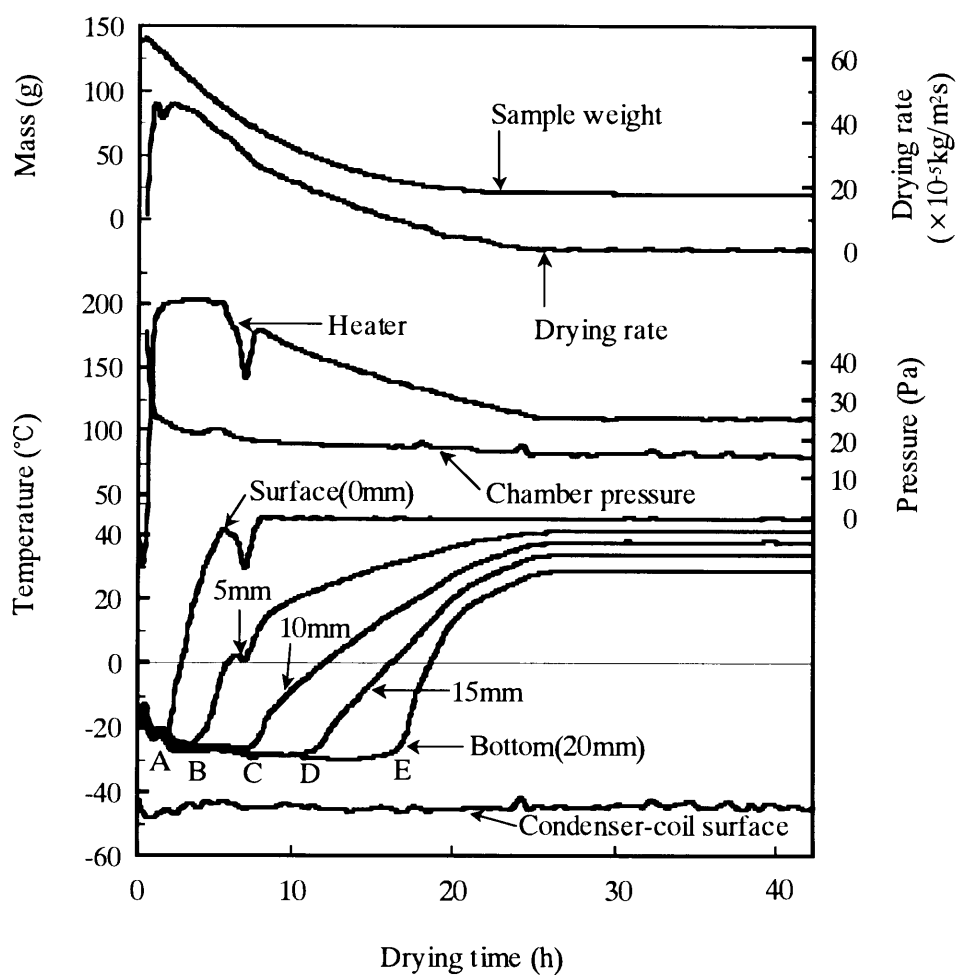


図 2-8 固形分濃度 9.6%ミソペーストの凍結乾燥特性

あり、これは凍結層の融解や発泡などによる材料の品質劣化が生じることなく昇華乾燥が進行したことを示している。さらに、温度上昇開始点間の距離、例えば図中の A-B 間と C-D 間を比較すると、乾燥が進行するにつれて同一厚さ（5mm）の乾燥に要する時間が増大する傾向を示す。これは乾燥の進行に伴い、乾燥層の厚さが増大して表面からの熱供給に対する移動抵抗としての役割を果たしているためである。また、試料質量から計算される乾燥速度は、表面温度が設定温度に到達する前にピークを示し、その後指数関数的に減少する。このような傾向はコーヒー溶液の乾燥特性と類似しており、ここに述べた低濃度試料は典型的な溶液系の乾燥特性を示すことが分かった。

b) 高濃度試料

図 2-9 に固形分濃度 28.8%(w.b.)・塩分濃度 6.0%(g/100g)の試料の表面温度を 35℃に設定したときの凍結乾燥特性を示す。図に示すように、ヒータ最大温度を 120℃に設定することにより、凍結層の融解を生じることなく昇華乾燥が進行することが分かった。

表 2-6 に固形分濃度 28.8%(w.b.)・塩分濃度 6.0%(g/100g)の試料の最適凍結乾燥条件を示す。表中には昇華乾燥の実現とオリジナルな表面色の維持を評価基準とし、それらの判定結果を○と×印で示した。この表に示すように、Scorch 色の発現による品質劣化を考慮すると、材料の品質を維持しうる最高表面温度、すなわち最適表面温度の範囲は 45℃以上 55℃未満であることが分かった。

c) 凍結乾燥ミソ汁

現在市販されている即席みそ汁の固形分および塩分濃度を調査した結果、それらの値はそれぞれ 21.8%(w.b.)、6.0%(g/100g)であることが分かった。そこで凍結乾燥製品のミソ汁を想定した試料の最適表面温度を検討した結果を表 2-7 に示す。この表に示すように、凍結乾燥ミソ汁の最適表面温度は Scorch 色の発現温度から判断して 55℃であることが分かった。

d) 卵スープ

図 2-10 および図 2-11 に卵スープの試料表面温度を 53℃と 60℃に設定したときの凍結乾燥特性をそれぞれ示す。両試料共に図 2-8 および図 2-9 に示すような昇華乾燥が進行したものの、試料表面温度 60℃の試料では表面にこげが観察されたため、試料表面温度の設定は 53～55℃が最適であるものと判断された。

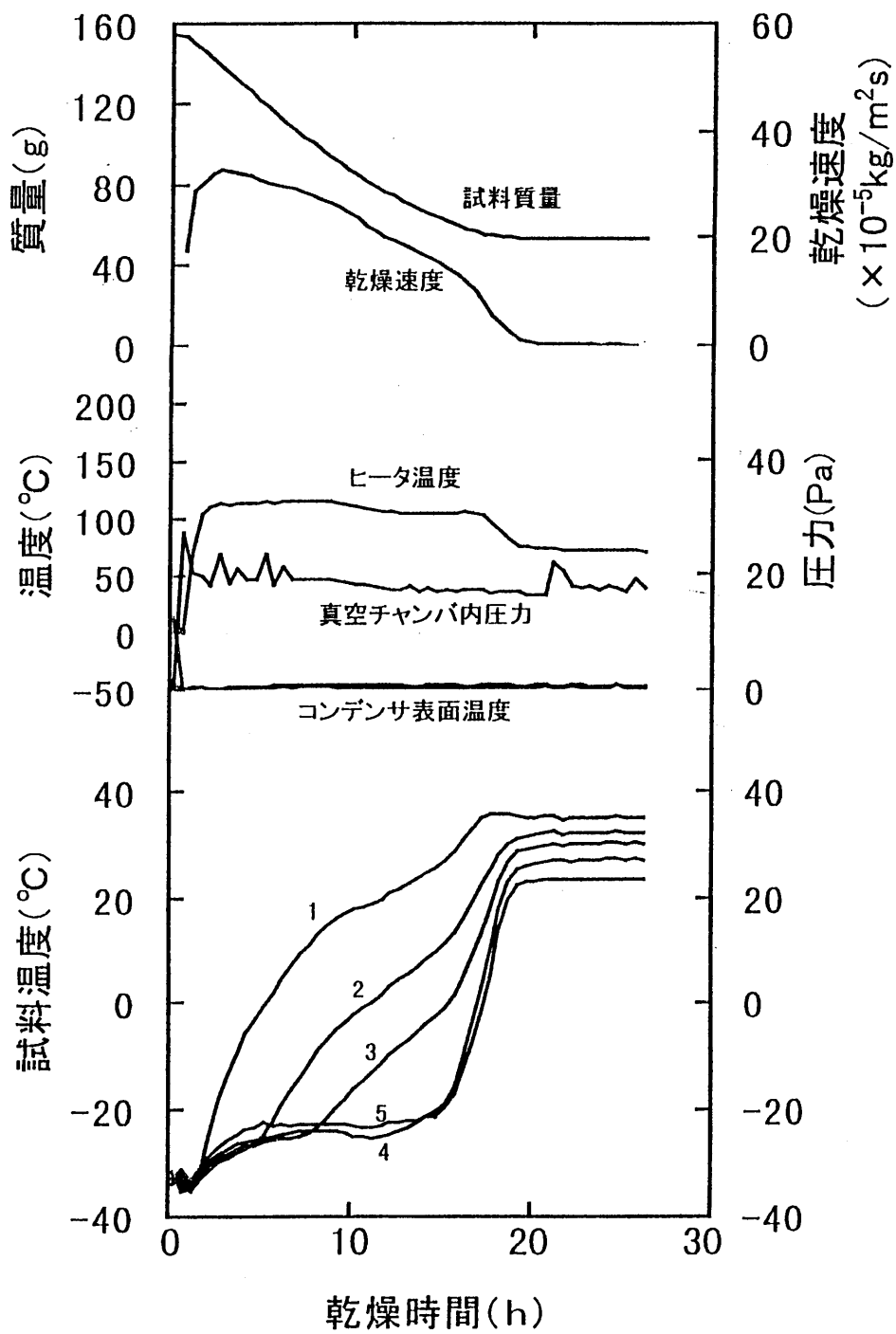


図 2-9 固形分濃度 28.8%ミソペーストの凍結乾燥特性

表 2-6 固形分濃度 28.8%ミソペーストの最適乾燥条件

Sample No.	Surface temperature (°C)	Sublimation dehydration	Non-Scorch
5	0.0	○	○
6	20.0	○	○
7	40.0	○	○
8	35.0	○	○
9	45.0	○	○
10	55.0	○	×
11	65.0	×	×
18	45.0	○	○
19	55.0	○	×

表 2-7 固形分濃度 21.8%ミソペーストの最適乾燥条件

Sample No.	Surface temperature (°C)	Sublimation dehydration	Non-Scorch
12	47.5	○	○
13	50.0	○	○
14	53.5	○	○
15	55.0	○	○
16	56.0	○	×
17	57.5	○	×

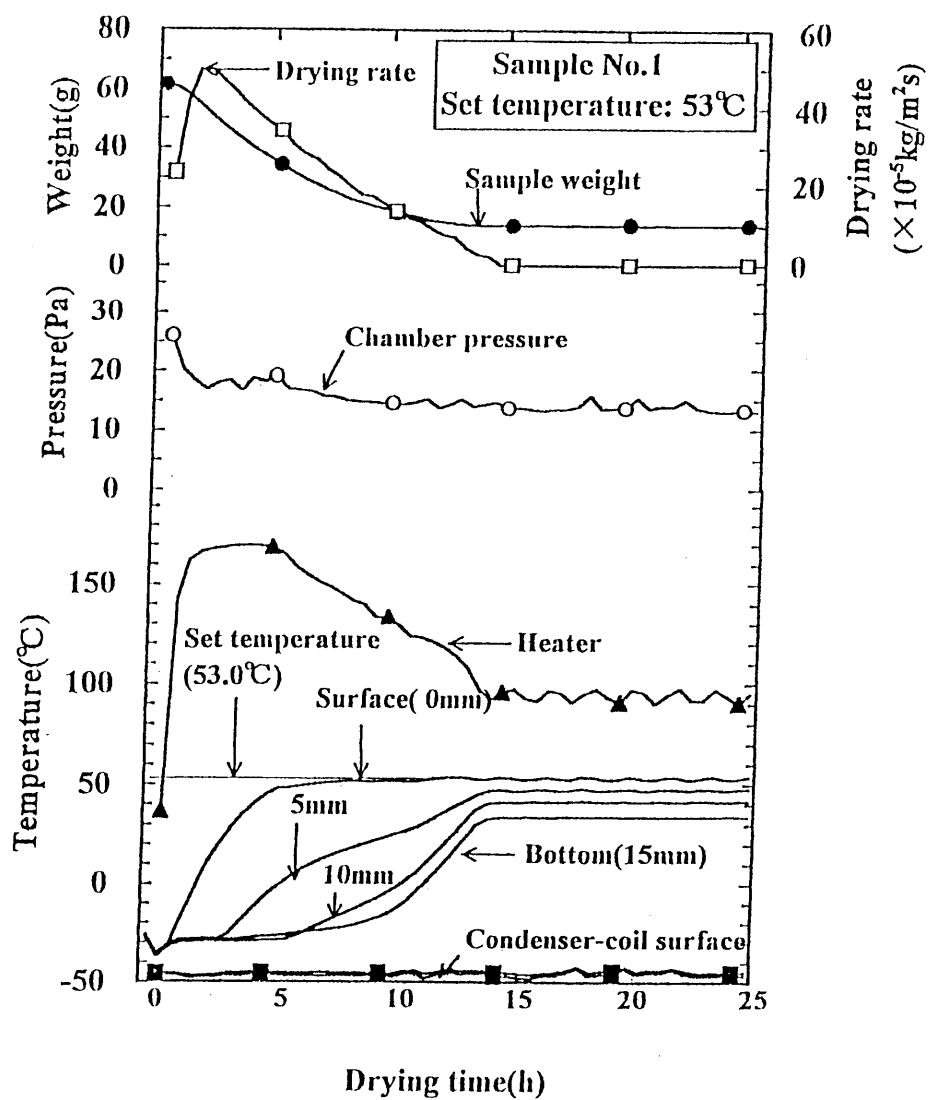


図 2-9 卵スープの凍結乾燥特性（試料表面温度 53°C）

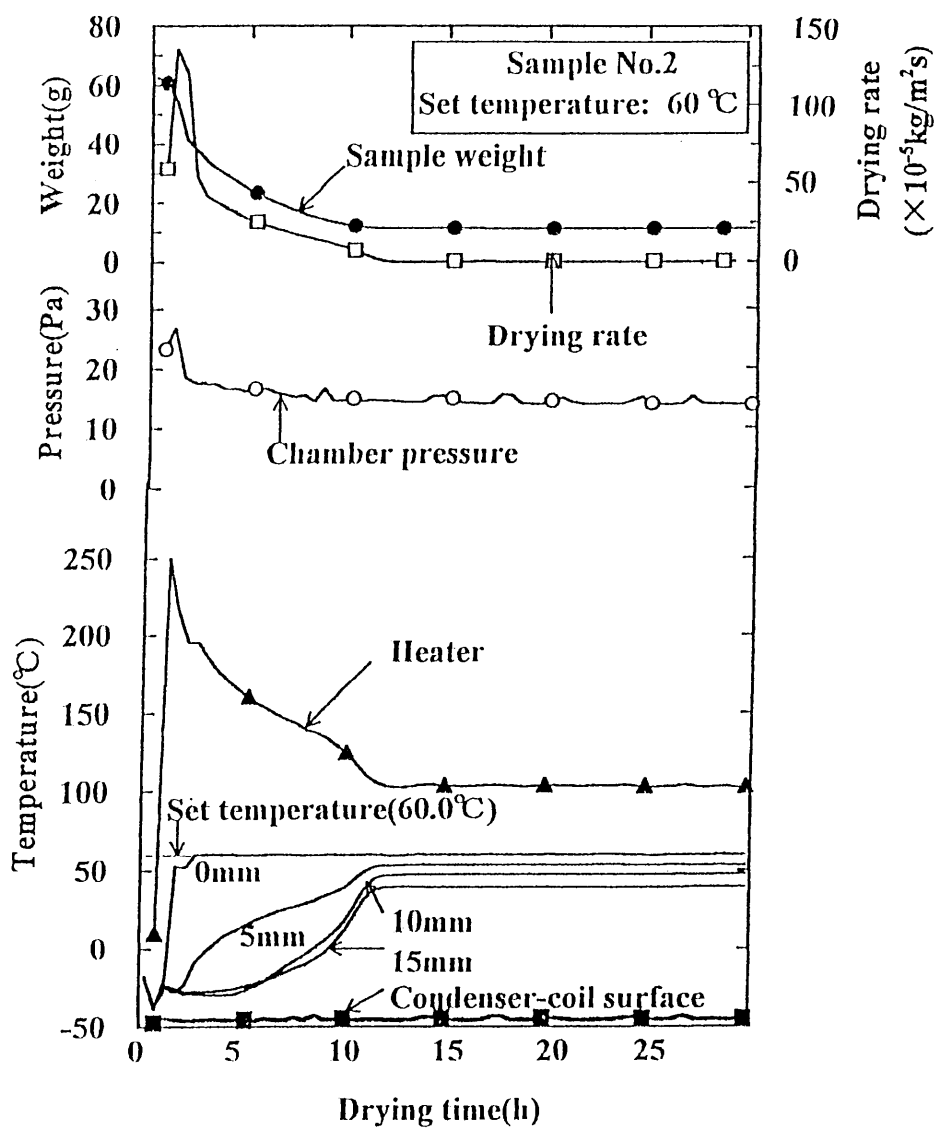


図 2-10 卵スープの凍結乾燥特性 (試料表面温度 60°C)

2.4.5. 移動物性値

表 2-8 にミソペースト試料の、表 2-9 に卵スープ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固形分濃度 9.6%(w.b.)の試料ではそれぞれ 0.117~0.144 (W/m・K)、1.05~2.10 ($\times 10^{-2} \text{m}^2/\text{s}$) の範囲にあった。一方、濃度 21.8%(w.b.)の試料ではそれぞれ 0.166~0.201 (W/m・K)、1.12~1.99 ($\times 10^{-2} \text{m}^2/\text{s}$) の範囲にあり、このことから本実験の試料濃度範囲では熱伝導率は濃度が高いほど大きい値を示すのに対し、透過係数の濃度依存性は認められなかった。

また、試料 No.1 と No.3 の透過係数値は試料 No.2、No.4 と比較して相対的に小さい値を示した。これは試料 No.1 と No.3 については凍結時に試料表面に形成された薄膜を切削しなかったため、水蒸気の移動抵抗が増大したことによるものと考えられた。

2.4.6. 考察

ミソペーストについては、低濃度試料は均一な溶液系材料であると考えられるのに対し、高濃度試料では構造的均一性に疑問が残る。具体的には、凍結プロセスにおいて未凍結の部分が濃縮されることにより材料内に濃度分布が生じ、結果として凍結試料の表面と底面との構造に差異が現れるのではないかと考えられる。今後は、凍結速度と材料各部の構造および移動物性値の三者の相互関連性を定量的に解明する研究が望まれる。

一方、卵スープについては、材料そのものが卵だけではなくワカメや椎茸など、多品目の具材を含む複合多成分系であるため、比較対照が可能な文献値は見当たらない。本研究で得られた乾燥特性と移動物性値からは、複合食品材料も基本的には溶液系材料と同様の取り扱いが可能であり、また実用機にスケールアップする上で必要となる 24hr 以内の乾燥サイクルが実現可能であることが示唆された。

表 2-8 ミソペーストの熱伝導率と透過係数

Sample No.	Concentration		Position* (mm)	Temper-	Pressure** (Pa)	Thermal	Permeability ($\times 10^{-2} \text{m}^2/\text{s}$)
	Solute (%w.b.)	Salt (%(g/100g))		ature** ($^{\circ}\text{C}$)		conductivity ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)	
				θ		λ	
1 ***	9.6	2.9	12.2~13.3	-11.9	34.4	0.144	1.38
2	9.6	2.9	11.9~13.6	-2.7	31.2	0.119	2.10
3 ***	9.6	2.9	13.2~15.0	9.0	34.0	0.117	1.05
4	9.6	2.9	12.0~14.1	8.1	31.4	0.130	1.51
12	21.8	6.0	13.0~15.0	3.1	38.8	0.201	1.30
13	21.8	6.0	15.7~17.2	6.6	31.8	0.166	1.99
14	21.8	6.0	15.7~17.0	5.8	34.1	0.178	1.69
15	21.8	6.0	15.2~17.0	8.8	34.4	0.180	1.79
17	21.8	6.0	13.7~14.4	9.8	43.6	0.175	1.12

* Position of the sublimation front
** Average value for the dried layer
*** without scraping

表 2-9 卵スープの熱伝導率と透過係数

試料 No.	表面温度 ($^{\circ}\text{C}$)	昇華面の位置 (mm)	温度* ($^{\circ}\text{C}$)	圧力* (Pa)	熱伝導率 ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)	透過係数 ($\times 10^{-2} \text{m}^2/\text{s}$)
			θ	p	λ	K
1	53	8.6~10.0	9.6	31.3	0.125	1.31
2	60	7.5~10.5	15.0	29.4	0.115	1.61
3	55	8.0~10.3	13.2	33.0	0.115	1.79

* 乾燥層の平均値

2.5. まとめ

高濃度塩分溶液系の典型的材料としてミソペーストを、複合食品材料の代表として卵スープをそれぞれ試料に選び、その凍結乾燥特性と乾燥層の熱伝導率および透過係数を測定した。以下に本研究で得られた結果を示す。

1. 固形分濃度 28.8%(w.b.)・塩分濃度 8.58% (g/100g)以下の試料ではペースト状態での凍結乾燥が可能であり、その表面温度は 55℃まで設定することが可能であった。
2. 材料の固形分濃度が高くなるにつれて水蒸気移動抵抗が増大するものの、その乾燥速度は熱移動速度により律速されることが分かった。
3. 固形分および塩分濃度の異なる試料間で移動物性値を比較した結果、熱伝導率は試料濃度が高いほど大きな値を示した。また透過係数の圧力依存性が認められた。
4. 市販の凍結乾燥ミソ汁の濃度は固形分濃度で 22%(w.b.)、塩分濃度 6% (g/100g)であり、その最適乾燥条件は試料表面温度 55℃以下であることが分かった。
5. 卵スープの最適乾燥条件は試料表面温度 53-55℃であることが分かった。また、24hr 以内の乾燥サイクルが実現可能であることが示唆された。

第 2 章で用いた記号

C_p	定圧下における水蒸気の比熱	J/(kg・K)
ΔH	氷の昇華潜熱	J/kg
\dot{j}	物質移動速度（水蒸気フラックス）	kg/(m ² s)
K	水蒸気透過係数	m ² /s
l	試料の厚さ	m
M_w	水蒸気の分子量	kg/mol
m	残存水分率	-
m_d	乾燥後の残留水分率	-
m_d	乾燥試料の重量（表 2-2～表 2-4）	g
m_f	凍結層内水分率	-
m_i	初期重量（表 2-2～表 2-4）	g
m_o	初期水分率	-
m_s	固形分の重量（表 2-2～表 2-4）	g
m_w	乾燥層内の水蒸気分率	-
m_w	初期水分重量（表 2-2～表 2-4）	g
\dot{m}	質量フラックス	kg/(m ² s)
\dot{m}	質量フラックス	kg/m ² s
N	加熱方式により決まる定数	-
p_f	昇華面の水蒸気分圧	Pa
p_s	表面の水蒸気圧（真空チャンバ内圧力）	Pa
p	圧力	Pa
\dot{q}	熱フラックス	J/(m ² s)
R	気体定数	J/(mol・K)
T	絶対温度	K
T_f	昇華面の絶対温度	K
t	時間	s
w_d	最終含水率（表 2-2～表 2-4）	%w.b.
w_i	初期含水率（表 2-2～表 2-4）	%w.b.

$X(t)$	昇華面の位置	m
<i>Greek letters</i>		
α	(2-14)式のパラメータ	-
β	(2-15)式のパラメータ	-
θ_f	昇華面温度	°C
θ_s	表面温度	°C
λ	熱伝導率	W/m・K
ρ_d	乾燥試料の密度	g/cm ³
ρ_i	初期密度	g/cm ³
ρ_w	水蒸気の密度	kg/m ³
ρ_w	水の密度	g/cm ³

第3章 細胞質材料の細胞構造モデルと最適表面温度⁷⁸⁻⁸⁰⁾

3.1. はじめに

第2章では、高濃度塩分材料および成形加工食品の乾燥特性と移動物性値を測定することにより、その最適乾燥条件を決定した。しかしながら第2章で述べた方法は、繰り返し実験による試行錯誤が必要となるため、多品目の食品材料の最適乾燥条件を決定するためには数多くの繰り返し実験を行わなければならない、これに要する時間とコストも膨大となる。

一方、果物や野菜といった細胞質食品材料の味は主に元々の化学成分と材料構造により支配されるテクスチャにより決まるので、これらの二つの要因を考慮して凍結乾燥プロセスにおける最適加熱プログラムを決定しなければならない。すなわち細胞質材料の最適乾燥サイクルの決定とは、品質保持条件を満たし、かつ凍結層の融解を引き起こさない加熱温度プログラムの検討を意味する。

さらに、細胞質材料に特有の材料構造から乾燥速度を予測することが可能となれば、上述した繰り返し実験に要するコストの節約も同時に達成されることになり、新製品開発に有用な手法を提供することになるものと考えられる。

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材料の凍結乾燥特性と移動物性値を非定常法により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。

本章では、細胞質材料として細胞構造が比較的単純であることが知られている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、1)材料の凍結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)移動物性値に及ぼす凍結速度、乾燥層平均温度および圧力の影響を検討し、3)細胞質材料の透過係数を予測する細胞構造モデルを提唱した上で、合わせて4)スライス試料の最適表面温度を熱バランス式に基づき推算した。

3.2. 供試材料および実験方法

3.2.1. 供試材料

本研究の供試材料にはリンゴを試料に選び、その個体から 15mm 厚さの円盤状に整形したスライス試料とすりおろした試料の両方を準備した。図 3-1 に示すようにスライス試料についてはリンゴの赤道部分を垂直に切り取り、芯の部分を直径 20mm のコルクボーラーでくりぬき、果肉部分の凍結乾燥特性と移動物性値を計測することができるように整形した。スライス試料の直径は 80~90mm であった。またすりおろし試料については果肉部分だけをおろし金ですりおろし、次項で説明するサンプルホルダに充填した。

3.2.2. サンプルホルダ

スライス試料の凍結乾燥特性と移動物性値を正確に計測するために、図 3-2 に示すような両面輻射加熱装置を試作した。シリコン製のヒータに厚さ 1mm の銅板を両側から接着し、これをヒータとした。ヒータ表面と試料両表面との距離は調節が可能である。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、加熱装置全体の重量を計測した。

図 3-3 にすりおろし試料用サンプルホルダの概略図を示す。サンプルホルダは内径 70mm、深さ 15mm の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。

3.2.3. 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 個所、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 個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 (図 3-3 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。

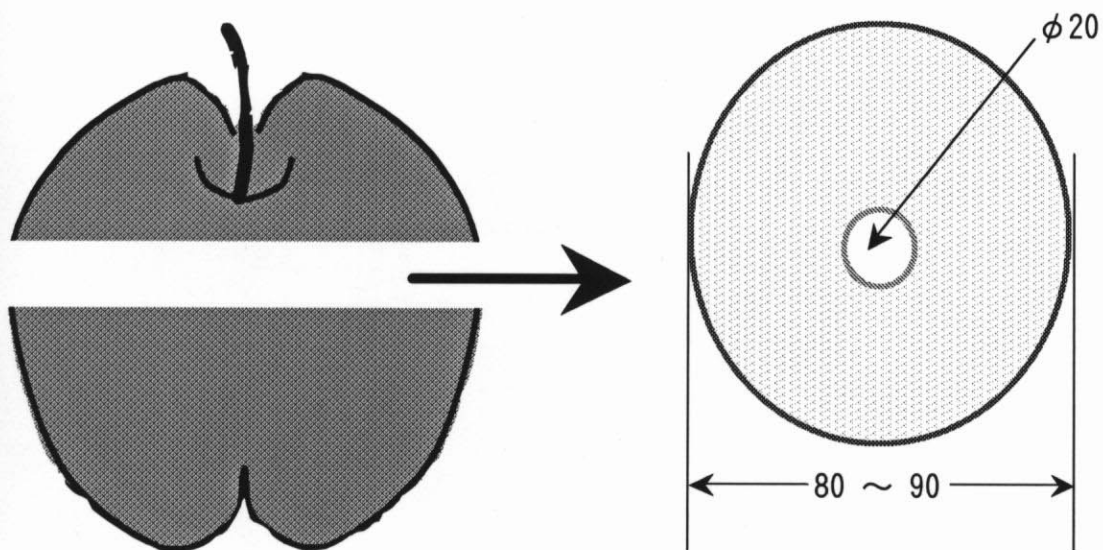


図 3-1 スライス試料の整形

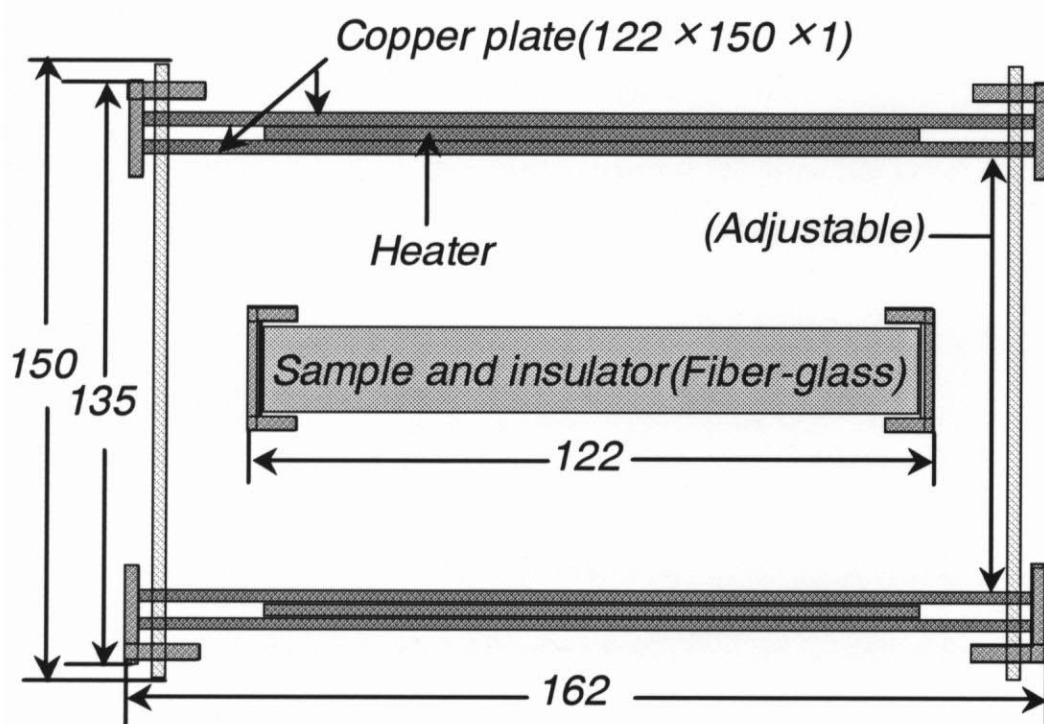


図 3-2 両面輻射加熱装置の概略図

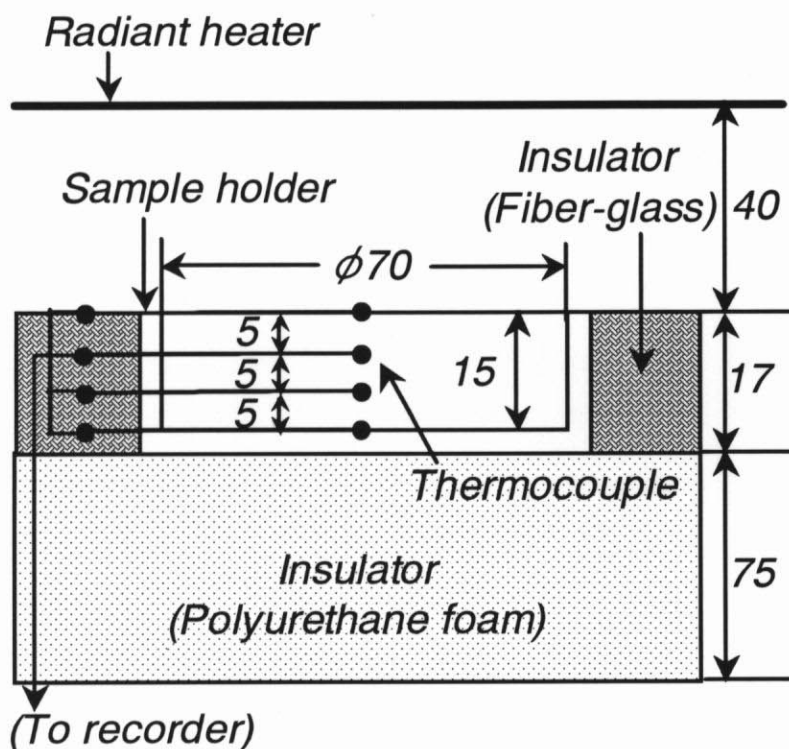


図 3-3 すりおろし試料用サンプルホルダ

3.2.4. 実験手順

試料はその周囲をグラスウールで断熱し、支持台上部の冷却銅板表面温度 $-27 \sim -44^{\circ}\text{C}$ の条件下で一次元的に凍結した。試料内部の温度分布、ブライン温度および冷却銅板表面温度を5秒ごとに計測し1分間の平均値を求め、その平均値データをフロッピーディスクに集録した。そして試料各部の温度がほぼ平衡に達した時点で凍結操作を終了した。

凍結後の試料は実用的操作で用いられる圧力条件 ($20 \sim 30\text{Pa}$) 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、試料重量および試料内温度分布が平衡状態に達した時点で乾燥を終了した。乾燥後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。

3.3. 実験結果および考察

3.3.1. 凍結プロセス

すべての試料は冷却銅板表面温度 $-27\sim-44^{\circ}\text{C}$ の条件下で一次元的に凍結した。すりおろし試料については、図3-4に示すように凍結時における中心温度(θ_c)、すなわち試料表面から5mm および10mm の箇所の実測温度を平均して求めた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°C 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二つの変曲点間の凍結時間を氷結晶成長時間と定義し、凍結速度の定量的指標とした。氷結晶成長時間はAグループでは19~28min.、Bグループでは60~80min.であった。

スライス試料については、その氷結晶成長時間は13~25min.の範囲にあり、Aグループに分類されるものと考えられるが、本研究では分類の対象から除外した。試料中心温度の一次微分値および二次微分値はある時点における凍結曲線の傾きを中心差分近似して求めており、近似の時間間隔はその時点前後の1分間、すなわち2分間隔とした。

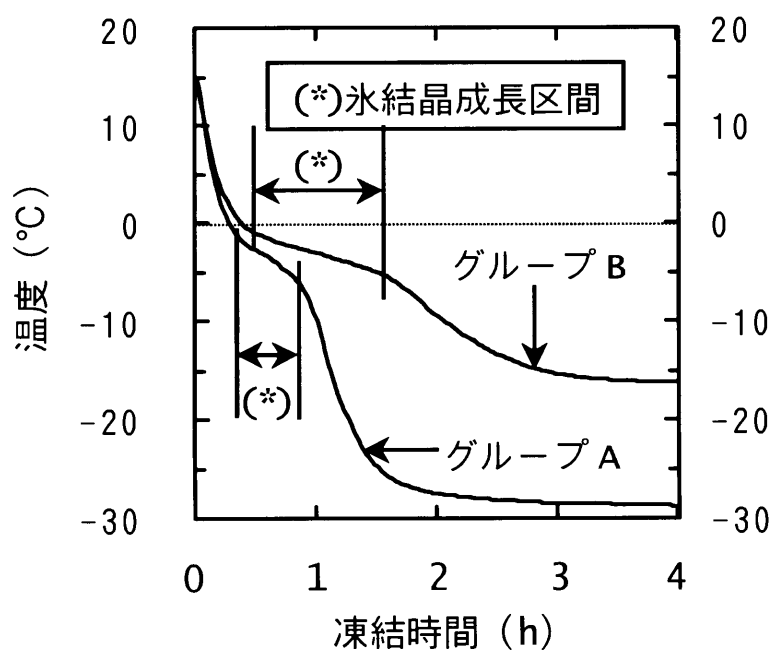


図 3-4 すりおろし試料の凍結曲線

3.3.2. 乾燥プロセス

表 3-1 にスライス試料の、表 3-2 にすりおろし試料の体積、重量、含水率および密度を示す。重量については初期重量 (M_0)、乾燥試料の重量 (M_d)、固形分の重量 (M_s)、初期水分含量 (M_w) をそれぞれ示す。含水率は初期水分含水率 (W_0)、乾燥実験終了後の試料の含水率 (W_d) である。密度については初期密度 (ρ_i)、乾燥試料の密度 (ρ_d)、水の密度 (ρ_w) をそれぞれ示す。

図 3-5 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、コンデンサ表面温度および試料内温度分布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。

図 3-6 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は異なり、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。

3.3.3. 準定常期間およびパラメータ α 、 β の決定法

図 3-7 にスライス試料の、図 3-8 にすりおろし試料の典型的な凍結乾燥中の温度変化曲線を示す。図に示すように試料表面温度が設定温度に達してから凍結層の温度が上昇を始めるまでの区間、すなわち昇華面温度 θ_f がほぼ一定に保たれている区間を準定常期間とみなした。また、第 2 章で述べたようにパラメータである α と β はそれぞれ $(\theta_s - \theta_f) / (-dm/dt)$ と $(p_f - p_s) / (-dm/dt)$ に対し $(1-m)$ をプロットした場合の原点を通る直線の勾配として与えられるので、図 3-9 に示すように準定常期間におけるこれらの 30 分ごとのデータをプロットした。図中の直線の勾配はパラメータ α 、 β の平均値であり、この値を用いて移動物性値を計算した。すべての試料は以上の方法によりパラメータ α 、 β を決定し、移動物性値を計算した。

表 3-1 スライス試料の体積、重量、含水率および密度

試料 No.	初期 体積 (cm^3)	重量 (g)				含水率 (%w.b.)		密度 (g/cm^3)		
		m_i	m_d	m_s	m_w	w_i	w_d	ρ_i	ρ_d	ρ_w
1	80.6	68.9	12.8	12.4	56.5	82.0	2.80	0.855	0.185	0.701
2	91.1	76.8	13.6	13.2	63.5	82.8	2.48	0.843	0.177	0.698
3	92.0	81.6	13.8	12.9	68.8	84.3	7.08	0.887	0.169	0.747
4	77.3	73.4	11.3	10.5	62.9	85.7	6.83	0.950	0.154	0.814
5	78.4	72.2	10.4	10.1	62.1	86.1	3.37	0.921	0.144	0.793
6	83.5	71.2	11.2	10.8	60.4	84.8	3.57	0.853	0.157	0.724
7	87.1	77.2	12.1	11.8	65.4	84.8	2.61	0.886	0.156	0.751
8	81.8	71.6	10.9	10.6	61.0	85.1	2.35	0.876	0.152	0.745
9	78.8	76.6	11.1	10.8	65.8	85.8	2.29	0.973	0.145	0.835
10	82.5	66.1	10.9	10.6	55.5	84.0	2.68	0.801	0.165	0.673
11	76.3	71.0	12.8	12.5	58.5	82.3	2.20*	0.931	0.181	0.766
12	72.8	66.4	9.1	8.9	57.5	86.6	2.20*	0.912	0.137	0.790

* 予測値

表 3-2 すりおろし試料の体積、重量、含水率および密度

試料 No.	体積 (cm^3)	重量 (g)				含水率 (%w.b.)		密度 (g/cm^3)		
		m_i	m_d	m_s	m_w	w_i	w_d	ρ_i	ρ_d	ρ_w
13	57.7	56.9	10.5	9.7	47.2	82.9	7.24	0.986	0.185	0.817
14	57.7	55.5	7.5	7.3	48.3	86.9	3.82	0.962	0.136	0.837
15	57.7	52.3	7.4	7.1	45.2	86.5	4.14	0.906	0.141	0.783
16	57.7	62.9	10.8	10.6	52.3	83.2	2.38	1.090	0.172	0.907
17	57.7	56.7	7.8	7.7	49.0	86.4	1.19	0.983	0.138	0.849
18	57.7	54.5	8.1	7.8	46.6	85.6	2.80	0.944	0.148	0.808
19	57.7	56.0	8.2	8.0	47.9	85.6	1.43	0.970	0.146	0.830
20	57.7	58.6	7.9	7.8	50.8	86.8	1.79	1.016	0.135	0.881

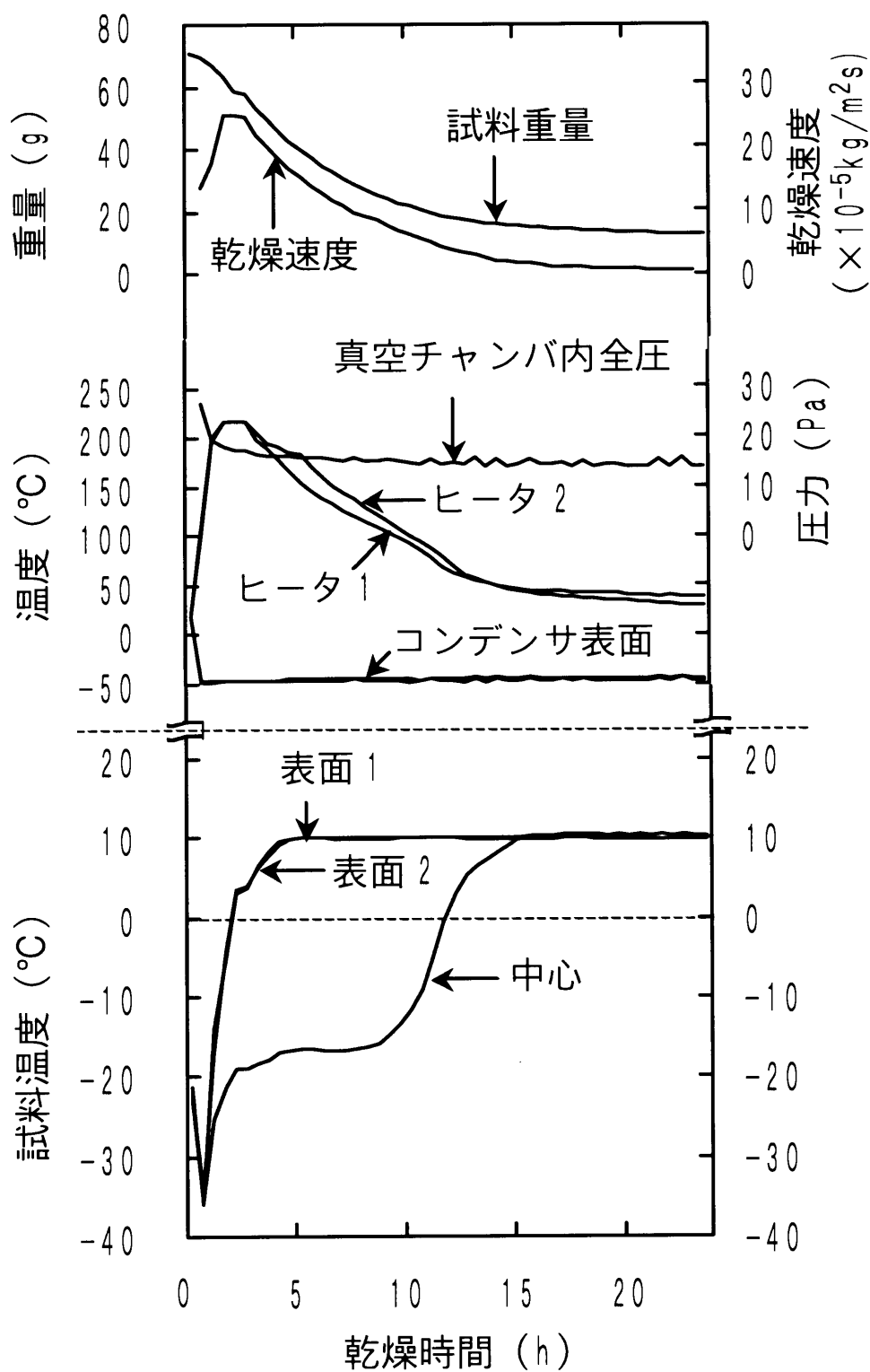


図 3-5 スライス試料の凍結乾燥特性 (試料表面温度 10°C)

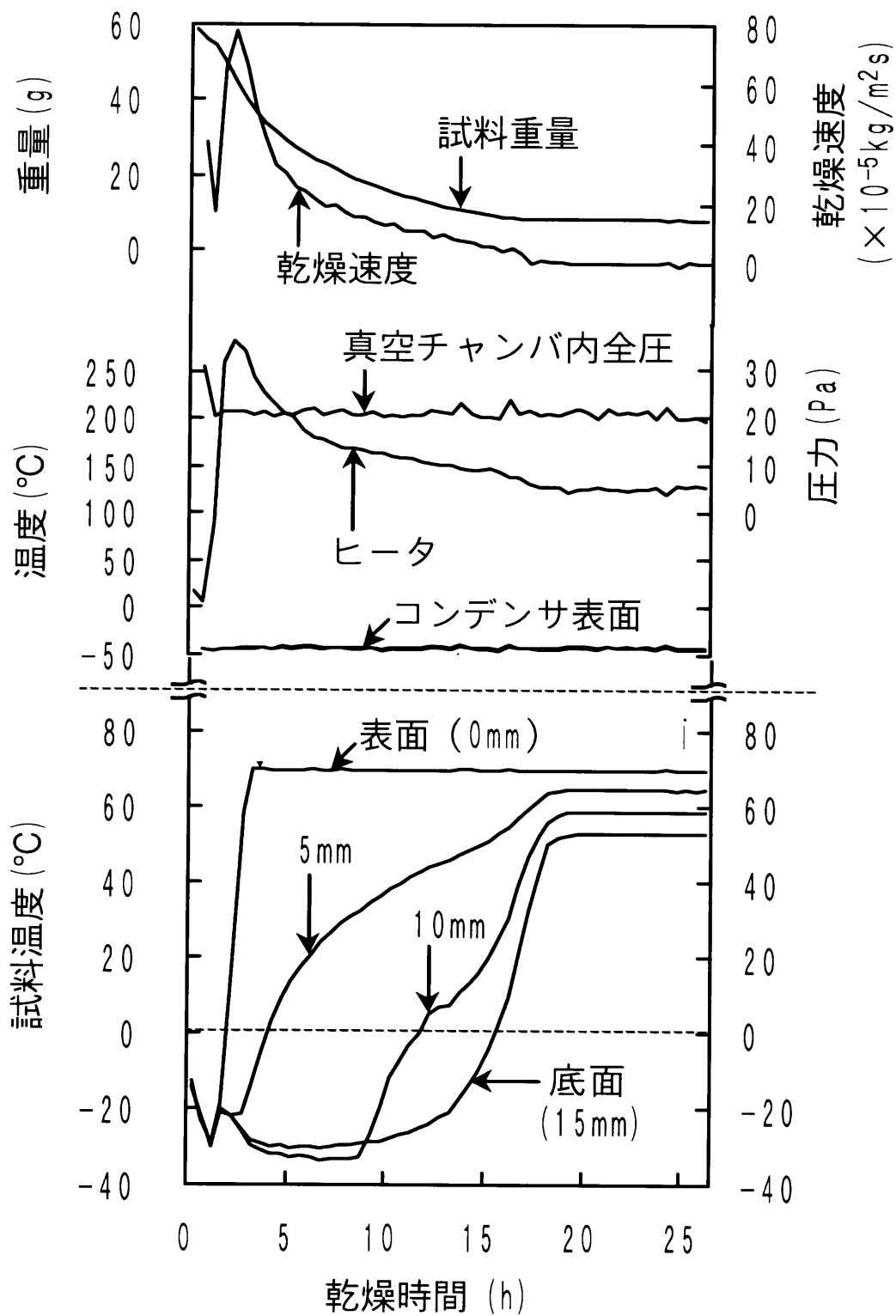


図 3-6 すりおろし試料の凍結乾燥特性 (試料表面温度 70°C)

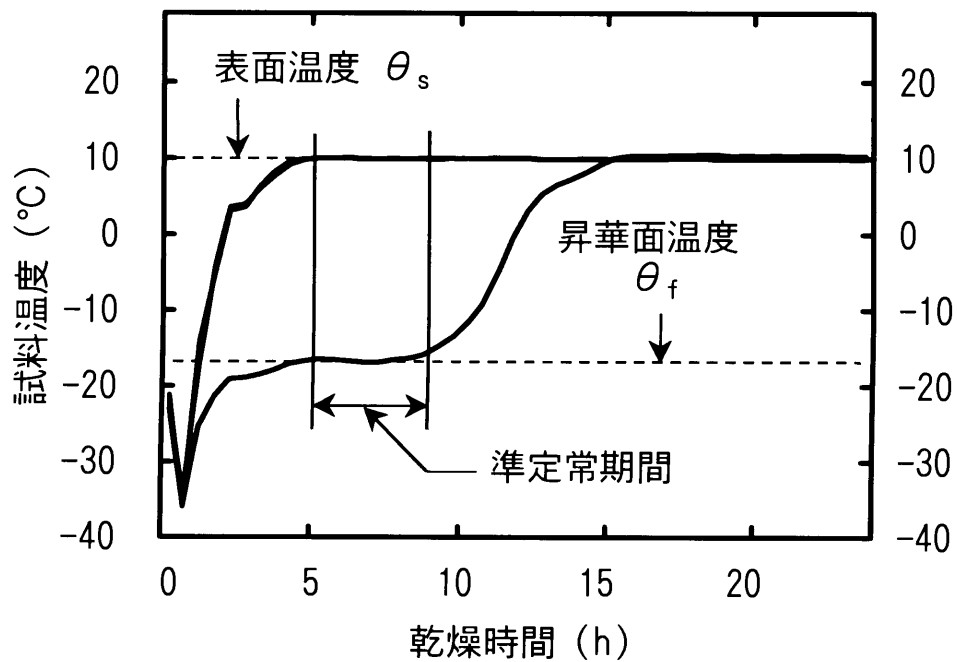


図 3-7 スライス試料の温度変化曲線

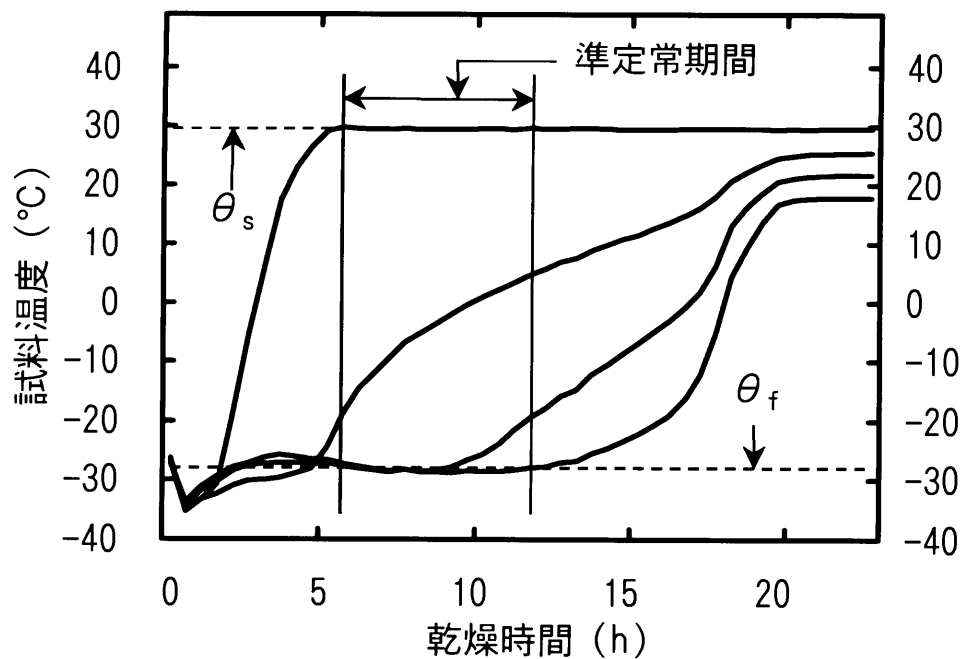


図 3-8 すりおろし試料の温度変化曲線

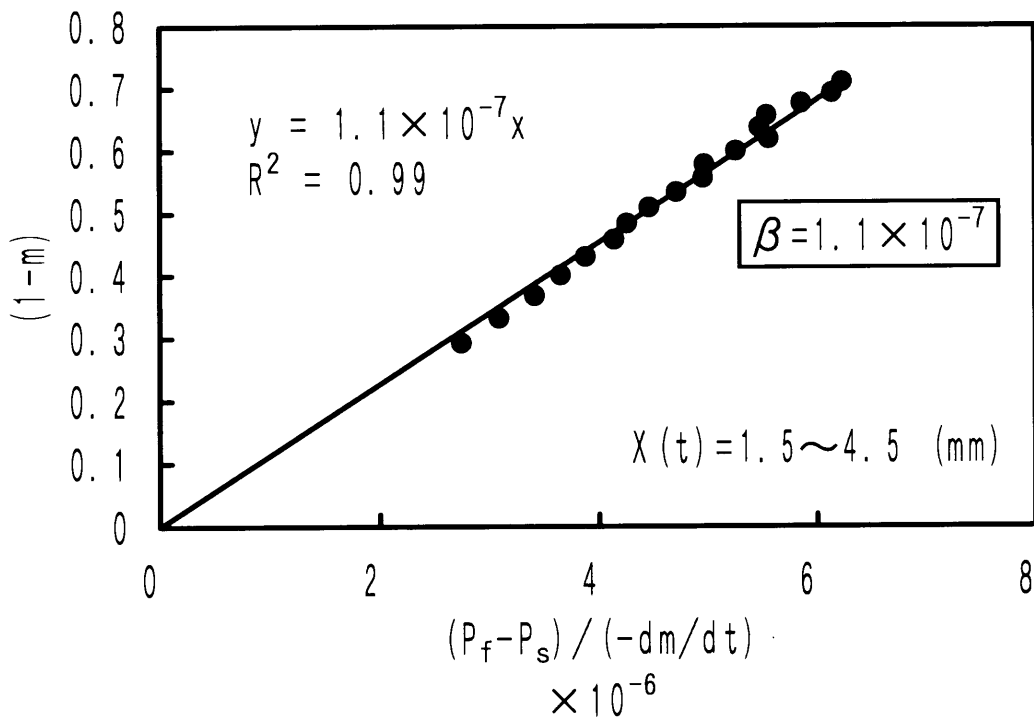
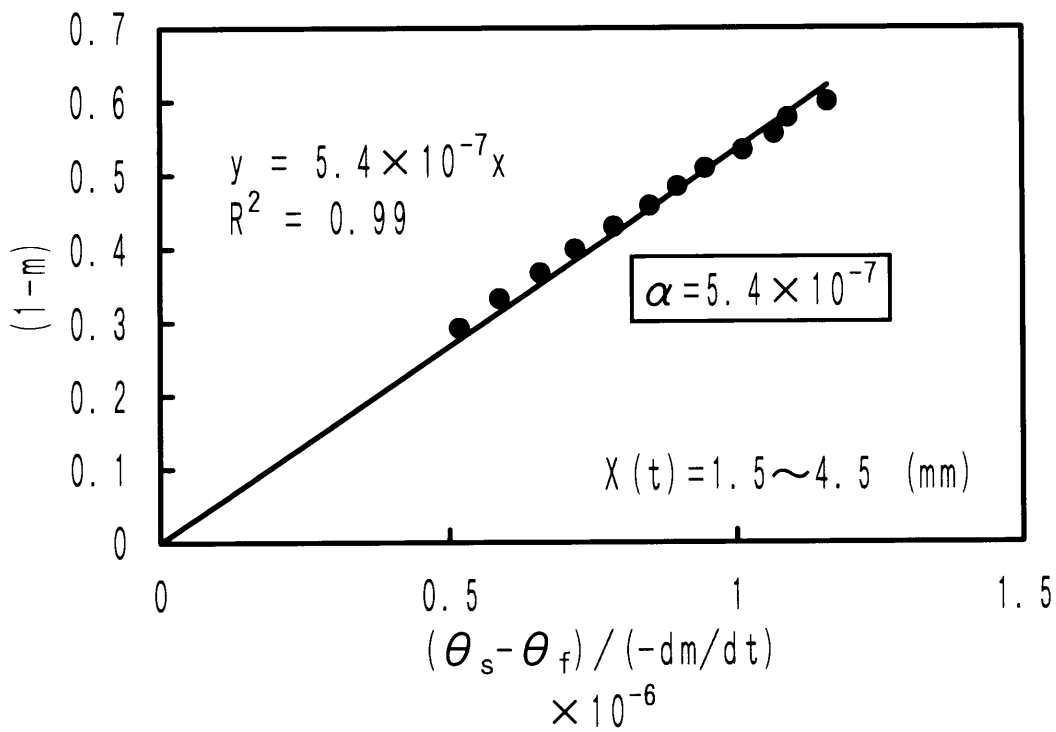


図 3-9 パラメータ α 、 β の計算

3.3.4. 移動物性値

表 3-3 および図 3-10、図 3-11 に表面温度-10～10℃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。図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 (W/m・K)、0.058～0.120 (×10⁻²m²/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、Ma ら⁶⁴⁾は、通常の食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 (×10⁻²m²/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。表 3-3 に示すようにスライス試料の透過係数の値は上述の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。

表 3-3 スライス試料の熱伝導率と透過係数

試料 番号	表面温度 (℃)	昇華面の位置 (mm)	温度* (℃)	圧力* (Pa)	熱伝導率 (W/m・K)	透過係数 (×10 ⁻² m ² /s)
	θ_s		$\overline{\theta}$	\overline{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

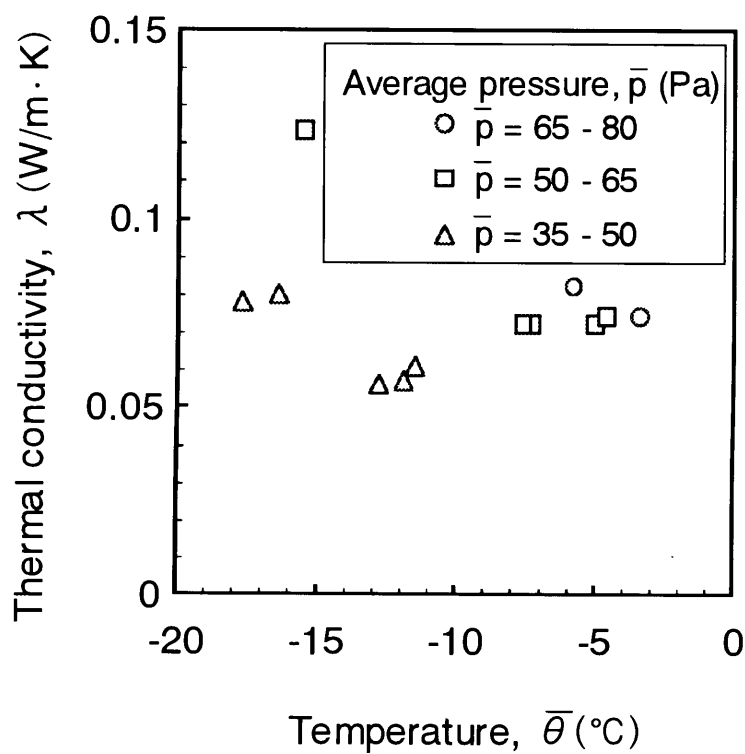


図 3-10 スライス試料の熱伝導率

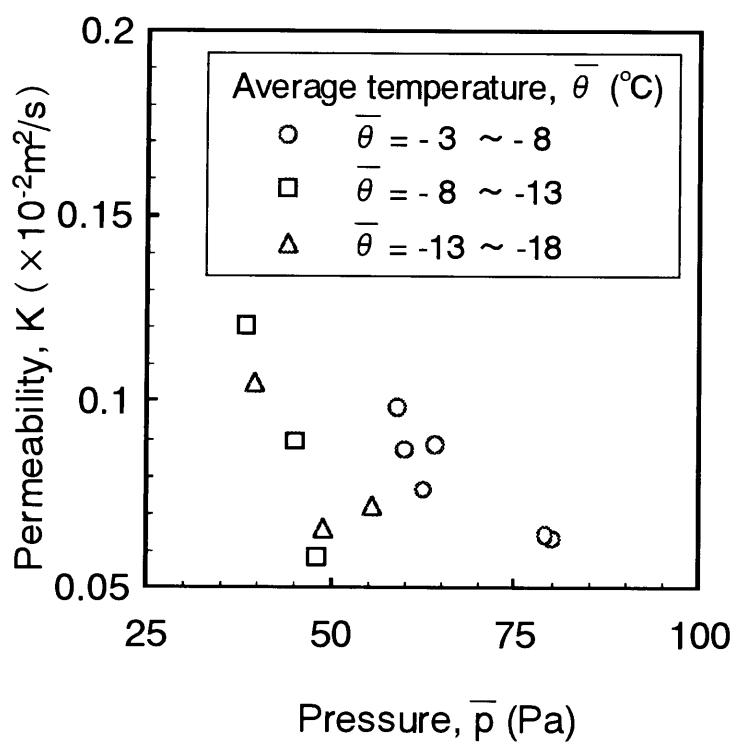


図 3-11 スライス試料の透過係数

表 3-4 にすりおろし試料の熱伝導率と透過係数の値を示す。3.3.1.節で述べた凍結曲線の分類に従って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、移動物性値に及ぼす凍結速度の影響が顕著に見られた。

3.3.5. 透過係数に及ぼす凍結速度の影響

図 3-12 にすりおろし試料の透過係数を凍結時の氷結晶成長時間に対してプロットし、原点を通る回帰直線で近似した結果を示す。回帰直線の R^2 値は 0.983 であり、透過係数と氷結晶成長時間との間に高い相関がみられることが分かった。このようにすりおろし試料では、移動物性値に及ぼす凍結速度の影響が顕著にみられ、特に透過係数については氷結晶成長時間、すなわち凍結速度により決まる材料内部の氷結晶サイズに依存することが分かった。

表 3-4 すりおろし試料の熱伝導率と透過係数

氷結晶							
試料 番号	表面温度 (°C)	成長時間 (min)	昇華面の位置 (mm)	温度* (°C)	圧力* (Pa)	熱伝導率 (W/m・K)	透過係数 (×10 ⁻² m ² /s)
	θ_s			$\bar{\theta}$	\bar{p}	λ	K
13	0	19(A ^{**})	10.4～11.2	-13.6	36.7	0.13	0.40
14	10	69(B ^{**})	11.9～12.9	-11.8	23.7	0.068	1.3
15	20	75(B ^{**})	9.0～10.0	-6.6	24.0	0.073	1.5
16	30	23(A ^{**})	10.1～11.6	0.8	33.5	0.12	0.43
17	40	28(A ^{**})	9.9～11.6	8.5	46.2	0.11	0.50
18	50	60(B ^{**})	10.2～11.8	9.1	25.8	0.070	1.4
19	60	71(B ^{**})	9.4～10.0	14.5	27.6	0.073	1.4
20	70	80(B ^{**})	9.1～10.0	19.7	29.0	0.072	1.6

* 乾燥層の平均値
** A = 凍結速度大、B = 凍結速度小

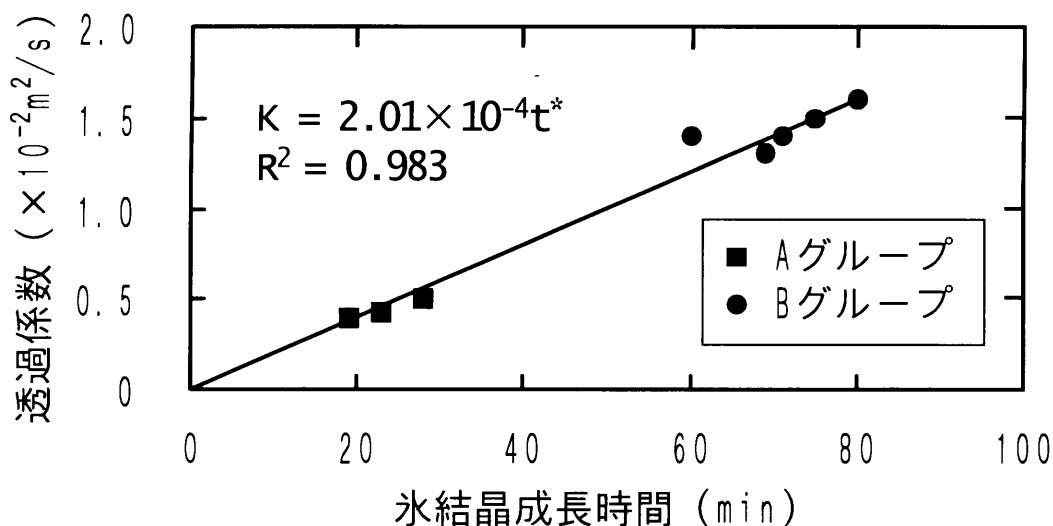


図 3-12 すりおろし試料の透過係数と氷結晶成長時間

3.4. 細胞構造モデル

一般に材料の乾燥層の構造から乾燥層を通過する水蒸気の透過係数値を予測するためには、乾燥層空隙率 (ε)・平均細孔半径 (r)・屈曲率 ($\tau=(L_e/L)^2$) といった構造パラメータを測定することが不可欠である。Mellor ら⁵⁵⁾は材料内の多孔質な空隙を毛細管束とみなしたモデルに気体分子の衝突理論を適用し、これとガス流量計により測定した透過係数値から上述の構造パラメータを決定した。Mellor ら⁵⁵⁾は透過係数をガス流量計により、空隙率をU字型水銀マノメータによりそれぞれ測定し、平均細孔半径と拡散比 (ε/τ) を粘性流の圧力範囲で測定した透過係数値に基づいて決定している。しかしながら凍結乾燥の実用的操作圧力条件は粘性流領域の圧力よりも低い遷移流領域の圧力に相当するため、非定常法により凍結乾燥の実用的操作圧力条件下で測定した透過係数値を彼らのモデルに適用することは不可能である。このため、本節では非定常法により測定した透過係数値から材料乾燥層の構造パラメータを決定した上で透

過係数と構造との相互関連性を解析することを試みた。

相良は乾燥材料を均一な半径 r を持つ毛細管束とみなした乾燥層モデルの幾何学的構造パラメータから透過係数を予測するためのモデルを提唱した¹³⁾。

乾燥層を通過する水蒸気フラックスは、次式で表される。

$$\dot{m} = -\frac{KM_w}{RT} \text{grad } p \tag{3-1}$$

また、透過係数 K は Mellor ら⁵⁵⁾によると次式で表される。

$$K = \frac{\varepsilon}{\tau} D_k \Omega \tag{3-2}$$

ここで、

$$\Omega = \frac{3\pi}{64} \frac{r}{\lambda} + \frac{\pi}{4} \frac{2r/\lambda}{(1+2r/\lambda)} + \frac{1}{1+2r/\lambda} \tag{3-3}$$

(Poiseuille) (Slip) (Knudsen)

(3-3)式右辺の第一項から第三項はそれぞれポアズイユ流れ（粘性流）、すべり流、クヌッセン流の寄与率を示し、 Ω はそれぞれの寄与率の和として表される。

また、(3-2)式および(3-3)式において

$$D_k = \frac{2}{3} \bar{v} r \tag{3-4}$$

$$\bar{v} = \left(\frac{8RT}{\pi M_w} \right)^{1/2} \tag{3-5}$$

$$\lambda = \left(\frac{\kappa T}{\sqrt{2} \pi \sigma_w^2 p} \right) \tag{3-6}$$

である。

平均細孔半径として $r = 150 \mu\text{m}$ を採用し、スライス試料の実験データと Mellor⁹⁾が測定したリンゴの空隙率 ($\varepsilon=0.87$) および屈曲率 ($\tau=4.4$) を(3-2)式に代入して求めた透過係数を図 3-13 に示す。図中の理論値は(3-2)式より計算した透過係数を示す。 K^* はスライス試料の透過係数と比較して 10 倍以上大きい値を示す。この相違はスライス試料の乾燥層の細胞構造、特に細胞膜による水蒸気移動抵抗によるものと推察され、このためスライス試料については材料乾燥層の構造を毛細管束とみなすモデルを適用することが不可能であり、細胞

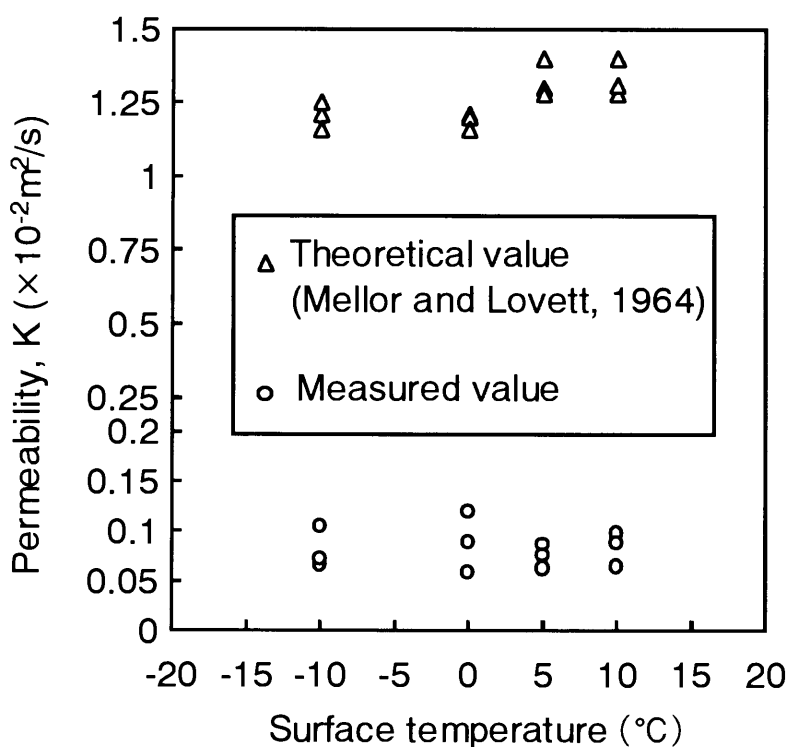


図 3-13 スライス試料の透過係数値の比較

膜の水蒸気移動抵抗を構造パラメータとして定量化し、従来のモデルを補正する必要があるものと考えられた。

図 3-14 に細胞膜一枚の膜抵抗値を推算するモデルを示す。本モデルでは直径 l_c 、高さ d_c の円柱形をした細胞が材料表面から昇華面までの区間 $X(t)$ に n 個、水蒸気の移動方向に平行に直列配置されているものと仮定した。それぞれの細胞膜は等しい膜抵抗値 R_s を有し、区間 $X(t)$ における細胞 n 個の膜抵抗値の総和は膜抵抗係数 R_n で表される。また、図中に示すように材料の構造を細胞膜の直列抵抗回路とみなし、 R_s および R_n を構造パラメータとして透過係数を推算する (3-2) 式を次式に示すように補正した。

$$K = \left(\frac{\varepsilon}{\tau} D_k \Omega \right) / R_n \quad (3-7)$$

$$R_n = (n+1)R_s, \quad R_0 = 1 \quad (3-8)$$

当モデルでは細胞の直列配置を仮定しているため、屈曲率は $\tau=1$ 、すなわち材料内部に屈曲はみられないものとした。

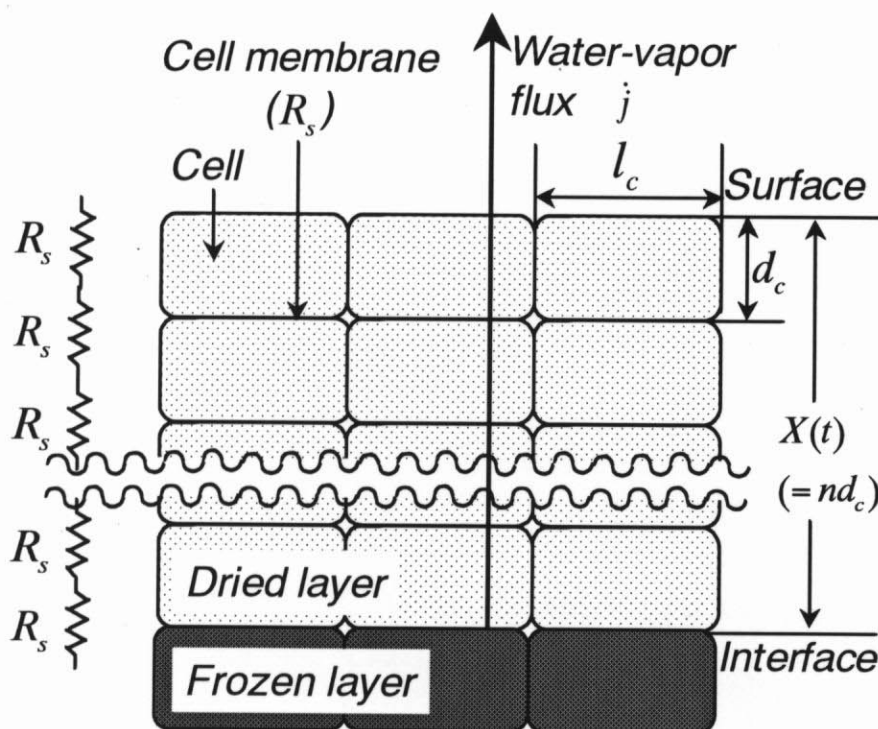


図 3-14 膜抵抗値推算モデル

表 3-5 にスライス試料の R_n と R_s の値を示す。 R_n と R_s はそれぞれ 42.5～96.2、2.9～7.3 の範囲にあり、平均値は R_n で 71.4、 R_s では 4.41 であった。

凍結乾燥の実用操作圧力範囲で(3-3)式の Ω が一定値に近づくならば、(3-2)式から得られた透過係数値を適用して構造パラメータを決定することができる。すでに述べたように、顕微鏡観察によるとリンゴの細胞直径は約 $300\mu\text{m}$ であったことから平均細孔半径を $150\mu\text{m}$ と仮定し、このときの乾燥層温度／圧力に対する Ω および流れの寄与率の変化を図 3-15 に示した。図中の左縦軸は Ω を、右縦軸は各流れの寄与率を、横軸は乾燥層の絶対温度と圧力との比、すなわち操作因子の比 (T/p) をそれぞれ示す。図中に示すように、 Ω の値は T/p が大きくなるにつれて漸近的に 1 に近づき、流れの寄与率は T/p が大きくなるにつれてクヌッセン流が支配的になることが分かる。

表 3-5 スライス試料の膜抵抗係数と膜抵抗値

試料 番号	表面温度 (°C) θ_s	昇華面 の位置* (mm)	$\frac{\varepsilon}{\tau} D_k \Omega$	透過係数 ($\times 10^{-2} \text{m}^2/\text{s}$) K	膜抵抗 係数 R_n	膜の 枚数 (n+1)	膜抵抗値 R_s
1	-10	3.0	5.33	0.066	80.8	11	7.3
2	-10	4.3	5.50	0.072	76.4	15	5.1
3	-10	5.0	5.10	0.105	48.5	17	2.9
4	0	5.5	5.34	0.058	92.1	19	4.8
5	0	5.6	5.27	0.089	59.2	19	3.1
6	0	3.9	5.10	0.120	42.5	14	3.0
7	5	5.6	5.72	0.076	75.3	19	4.0
8	5	4.7	5.65	0.087	64.9	16	4.1
9	5	5.3	6.17	0.063	97.9	18	5.4
10	10	5.5	5.64	0.098	57.6	19	3.0
11	10	4.6	6.16	0.064	96.2	16	6.0
12	10	4.6	5.77	0.088	65.6	16	4.1

*全計算区間の平均値

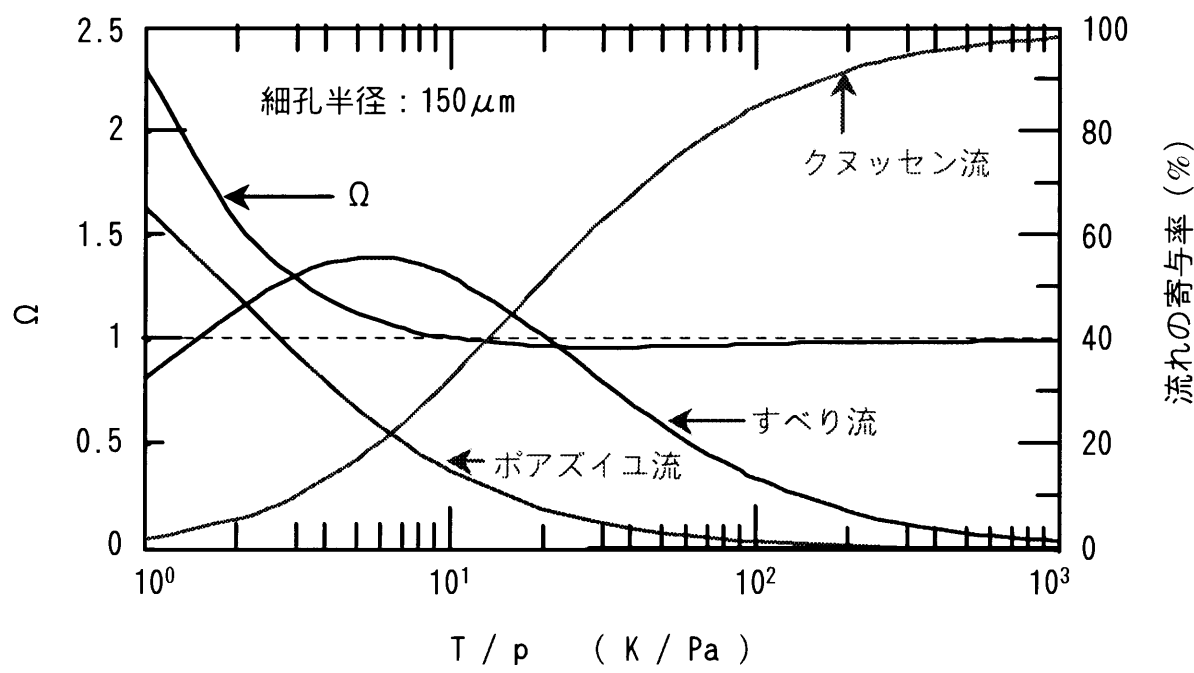


図 3-15 T/p に対する Ω と流れの寄与率の変化

3.5. 最適表面温度の決定法

図 3-16 に細胞質材料の最適乾燥サイクルを決定するプロセスをフローチャートとして示した。このようにして、細胞質材料を試料とした乾燥実験より透過係数値を計算し、他方乾燥材料の顕微鏡観察などにより細胞一個のサイズが分かれば、ここに述べたモデルにより単一細胞膜の水蒸気移動抵抗値を計算することが可能となった。すなわち、膜抵抗値推算モデルは、リンゴだけではなく他の細胞質材料の透過係数を予測するための一つの手法として利用可能であると考えられる。さらに、この透過係数値から水蒸気移動フラックス j が計算可能であり、熱収支式から凍結層の融解を引き起こさない加熱温度条件を検討することが可能となる。従って、ここに述べたモデルは細胞質材料の最適乾燥サイクルを決定するのに有効であると考えられる。

3.3.4. 節で述べたように、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約 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確認された。本研究では第 2 章で述べた数理モデルを乾燥データに適用して移動物性値を推算しており、当モデルの仮定 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。」によると、昇華面における熱移動速度と物質移動速度の関係は次式で与えられる。

$$\dot{q} = \frac{\lambda}{X(t)}(\theta_s - \theta_f) - \dot{m} \int_{\theta_f}^{\theta_s} c_p d\theta \quad (3-9)$$

$$\dot{j} = \frac{KM_w}{RT_f X(t)}(P_f - P_s) \quad (3-10)$$

ここで j は水蒸気移動のフラックスを示す。しかしながら、スライス試料の表面温度を 10℃以上に設定した場合には(3-9)式が成立せず、乾燥層を通じて供給される熱量が水蒸気の昇華により消費される潜熱を上回るために、昇華面で消費されなかった余剰熱が乾燥層と比較して熱伝導率の高い凍結層に伝導され、

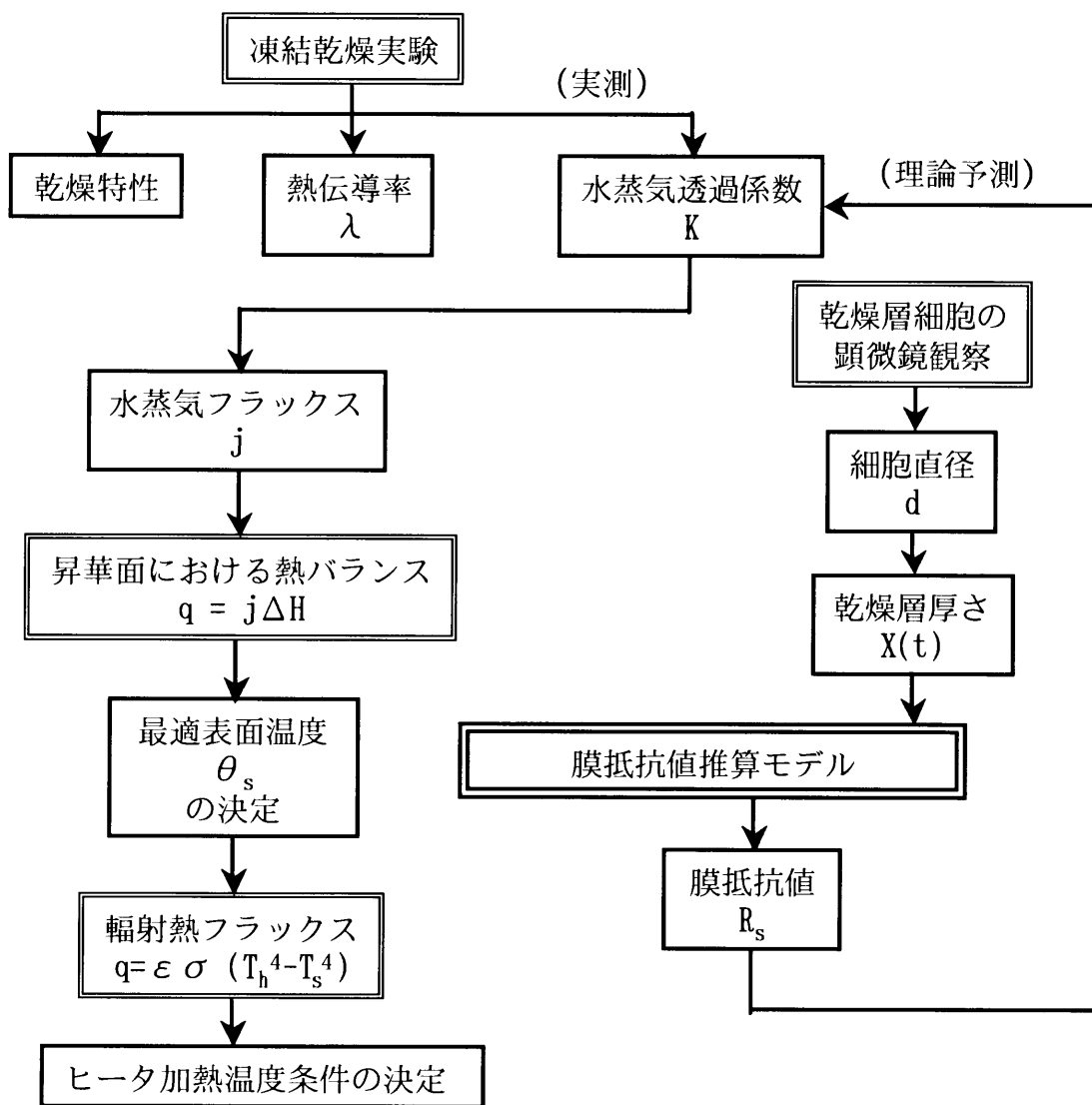


図 3-16 細胞質材料の最適乾燥サイクル決定フローチャート

凍結層で顕熱として消費される。その結果凍結層の温度が上昇し、試料の融解や変形が生じる。このためスライス試料の表面温度を高く設定することは不可能であり、乾燥速度は水蒸気移動抵抗により律速されると結論づけることができる。

スライス試料の最適表面温度は(3-9)式および(3-10)式から次式で与えられる。

$$\theta_s(optimum) = T_f + \frac{KM_w(p_f - p_s)\Delta H}{RT_f\lambda} - 273.15 \tag{3-11}$$

(3-11)式にスライス試料の実測データを代入することにより、最適表面温度が得られる。例として以下の実測値を代入すると、

$$\begin{aligned} \lambda &= 0.074 && (W / m \cdot K) \\ K &= 0.088 \times 10^{-2} && (m^2 / s) \\ T_f &= 253.95 && (K) \\ p_f &= 112.22 && (Pa) \\ p_s &= 15.98 && (Pa) \end{aligned}$$

$$\theta_s(optimum) = 8.46 \quad (^\circ C)$$

となり、凍結層の顕熱消費および融解が生じない範囲でのスライス試料の最適表面温度は約 8.5℃であることが分かった。すなわち、設定表面温度 10℃の条件下では凍結層における顕熱消費は生じたものの、昇華面温度が材料の融点を下回っていたため、凍結層での融解には至らず、結果として昇華乾燥が可能な範囲にあったものと考えられた。

3.6. まとめ

本章では細胞質材料の代表として細胞構造が均質であることが一般に知られているリンゴを試料に選び、スライスした試料とすりおろした試料とを対象にし、その凍結乾燥特性と乾燥層の熱伝導率と透過係数を測定した。その結果、以下のような知見が得られた。

1. スライス試料の表面温度は 10℃以上に設定すると材料凍結層が融解してしまうのに対して、すりおろし試料の表面温度は 70℃まで設定可能であった。
2. 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乾燥層の水蒸気移動抵抗により律速されることが確認された。
3. すりおろし試料では、移動物性値に及ぼす凍結速度の影響が顕著にみられ、特に透過係数は凍結速度により決まる材料内部の氷結晶サイズに依存することが分かった。
4. 細胞膜の膜抵抗値を推算するモデルを提唱し、このモデルが細胞質材料の透過係数を予測するための方法として利用可能であることを示した。
5. スライス試料の最適加熱温度は試料表面温度 8.5℃であることが分かった。

第3章で用いた記号

C_p	定圧下における水蒸気の比熱	J/(kg・K)
D_k	クヌッセン拡散係数	m ² /s
d_c	円柱状細胞の高さ	m
ΔH	氷の昇華潜熱	J/kg
\dot{j}	物質移動速度（水蒸気フラックス）	kg/(m ² s)
K	水蒸気透過係数	m ² /s
M_w	水蒸気の分子量	kg/mol
l_c	細胞直径	m
m	残存水分率	-
m_d	乾燥後の残留水分率	-
m_d	乾燥試料の重量（表 3-1～表 3-2）	g
m_f	凍結層内水分率	-
m_i	初期重量（表 3-1～表 3-2）	g
m_o	初期水分率	-
m_s	固形分の重量（表 3-1～表 3-2）	g
m_w	乾燥層内の水蒸気分率	-
m_w	初期水分重量（表 3-1～表 3-2）	g
\dot{m}	質量フラックス	kg/(m ² s)
n	区間 X(t)内の細胞の個数	-
p_f	昇華面の水蒸気分圧	Pa
p_s	表面の水蒸気圧（真空チャンバ内圧力）	Pa
p	圧力	Pa
\dot{q}	熱フラックス	J/(m ² s)
R	気体定数	J/(mol・K)
r	平均細孔半径	m
R_n	膜抵抗係数（3-7 式）	-
R_s	細胞膜一枚の膜抵抗値（3-8 式）	-
T	絶対温度	K

T_f	昇華面の絶対温度	K
t	時間	s
t^*	氷結晶成長時間	min.
\bar{v}	水蒸気分子の平均速度	m/s
w_d	最終含水率（表 3-1～表 3-2）	%w.b.
w_i	初期含水率（表 3-1～表 3-2）	%w.b.
$X(t)$	昇華面の位置	m

Greek letters

α	(2-14)式のパラメータ	-
β	(2-15)式のパラメータ	-
ε	空隙率	-
θ_f	昇華面温度	°C
θ_s	表面温度	°C
κ	ボルツマン定数	J/K
λ	熱伝導率	W/m · K
λ	水蒸気分子の平均自由行程（3-6 式）	m
ρ_d	乾燥試料の密度	g/cm ³
ρ_i	初期密度	g/cm ³
ρ_w	水蒸気の密度	kg/m ³
ρ_w	水の密度	g/cm ³
σ_w	水蒸気分子の直径	m
τ	屈曲率（= $(L_e / L)^2$ ）	-
Ω	流れの寄与率の総和	-