食品の凍結および凍結乾燥に関する研究 (第5報)

自己凍結モデル食品の乾燥時間に影響する要因の解析

柴崎 一雄*・大谷 史郎*・中沢 琴江*・伊藤 喜人*

食品の凍結真空乾燥 (以下凍乾と略す) には、被乾燥食品の凍結と乾燥過程とが必要である。凍結方法として、予備凍結法と自己凍結法がある。自己凍結法は、乾燥室内に試料を入れ、急速に真空にし、水分の蒸発潜熱を利用して食品を急冷、凍結させる方法で、引続き乾燥過程に移る。

自己凍結については、前報¹⁾で報告したが、蒸発機構その他の基礎的問題に未解決の点が多く残されている。

乾燥速度は、時間と水分含量の関数と考えられ、系の圧力、試料温度と、加熱温度との温度差、試料温度における蒸気圧と、低温コンデンサーの蒸気圧との圧力差、試料の形、大きさ、成分、組織などに関連する。したがって乾燥所要時間は、これらの要因効果を総合したものと考えられる。そこで自己凍結による凍結乾燥過程の機構を明らかにし、天然食品への応用の基礎的資料を得るために、合成スポンジを骨格として、これに各種モデル溶液成分を含ませたモデル食品を用い、蒸発速度、いはいかえれば乾燥時間を支配する各種要因の効果のうち、厚さ、蒸発表面積、加熱温度、成分、濃度について検討を行なった結果を報告する。

実験方法

1. モデル食品

前報と同じく、合成スポンジに食品成分を含ませたモデル食品を用いた。骨格として市販合成スポンジ (東洋ゴ

第1表 モデル食品の形および寸法諸元

寸法 mm			表面積 S cm ²	体積 V cm ³	表面積/体積 S/V 1/cm	初水分量 g
縦	横	高さ (厚さ)				
30.0	30.0	30.0	54.0	27.0	2.00	6.75
36.7	36.7	20.0	56.4	27.0	2.09	6.75
42.4	42.4	15.0	61.5	27.0	2.28	6.75
52.0	52.0	10.0	74.8	27.0	2.77	6.75

ム工業製、ソフラン # 360 タイプ、カサ比重 0.024,) ポリエーテル系ウレタンフォームを使用した。体積を 27 cm³ 一定とし、厚さを 10, 15, 20, 30 mm の4水準とした。第1表に、その寸法、蒸発表面積などの関係を示す。スポンジに含ませる溶液量は、一定の初水分含量 (スポンジ体積の 1/4 に相当する 6.75 g) となるようにとり、できるだけ均一に含ませた。溶液成分としては、炭水化物としてブドウ糖、塩類として食塩、蛋白質としてゼラチンを、それぞれ単独、2 または 3 成分混合して用いた。スポンジからの溶液の滴下を防ぐために、寒天を 0.3% 添加した。

2. 測定装置と測定法

(1) 実験装置

第1図のような全ガラス製小型凍結乾燥装置を用いた。乾燥室は直径 10.5 cm、深さ 17.5 cm である。あらかじめモデル成分を含ませたスポンジを乾燥室に入れ、コック 2 を開いて急速に排気した。コック 2 の左側はさきに十分排気しておいた。自己凍結は約 1 分で始まり、ほぼ 10 分で終わり乾燥過程に移行した。恒圧装置を用いなかったため、圧力は大気圧から終点の数 μ まで、凍乾過程とともに減少した。スポンジ中心部および乾燥室温度を、サーミスター温度計 (-50~+50°C、

第1図 凍結乾燥装置

* 東北大学農学部食糧化学科 (仙台市北六番丁)

Studies on Freezing and Freeze-drying of Foods. Part V. Freeze-drying rate controlling factors of model foods by vacuum freezing. By KAZUO SHIBASAKI, SHIRO OTANI, KOTOE NAKAZAWA and YOSHITO ITO.

1/10°C) で測定した。

真空度は、日本真空技術製定温型ピラニー真空計、2レンジ、2点式 (200~0.3/0.3~0.001 mmHg) を用い、乾燥室内およびトラップ後で測定した。排気には日立製4VP-C型油回転ポンプ、(排気速度 100 l/分、到達真空度 0.002 mmHg) を用いた。トラップの温度は試料の蒸発に大きな影響を与えるので、ドライアイス、メチルセロソルブにより -76°C に保った。乾燥室は 30°C ~ 50°C の恒温水槽中に入れた。試料は乾燥室中央に設けた金網台にのせ周囲から6面に対し均一に輻射加熱されるようにした。

(2) 蒸発水分量および乾燥終了点の決定

ほぼ自己凍結の終了点とみなされる 10 分間後に試料を秤量して、最初の 10 分間の蒸発量を求めた。全過程を通じての連続秤量は行わず、10 分後および終了時についてのみ秤量した。

全乾燥時間の測定は、KAN³⁾、NEUMANN³⁾ らの平衡蒸気圧上昇法を用い、乾燥終了点を決定して行なった。すなわち、コック 2 を閉じて乾燥室とコールドトラップを遮断すると、残存水分の蒸発のため、乾燥室内の圧力は急激に上昇する。乾燥終了点に近づくと、この圧力上昇は急減する。10 秒間の圧力上昇値が、0.001~0.005 mmHg となったときを乾燥終了点とした。したがって本報の

第2図 乾燥終了点の決定 (平衡蒸気圧法)

第2表 自己凍結開始後 10 分間の蒸発量
(蒸発水分量/初水分含量×100)

食塩 ブドウ糖	0(%)	5	10	15	平均
0(%)	28.3 27.8	28.8 29.1	27.6 28.7	29.5 29.5	28.7
5	30.1 28.3	27.1 26.9	27.6 27.5	28.4 27.6	27.9
10	29.0 26.9	27.0 26.3	24.8 26.5	29.3 29.3	27.4
15	30.0 26.6	27.0 27.6	24.7 26.9	22.0 22.4	25.9
平均	28.4	27.5	26.8	27.3	27.5

乾燥時間は、従来用いられて来た一定の含水率まで乾燥するに要する時間でなく、平衡蒸気圧上昇値がある一定値まで減少するに要する時間で定義したものである。第2図は、食塩およびブドウ糖単独の場合、乾燥終了点付近における平衡蒸気圧上昇値の変化を、模式図的に示したものである。

結果と考察

1. 自己凍結開始後 10 分間の蒸発量

第1表の 30 mm 立方体スポンジを用い、乾燥室温度 30°C、食塩およびブドウ糖、0~15% 濃度の 2 成分系組合せ 16 個について、2 回繰返し計 32 個の実験を行なった結果を第2表および第3図に示す。図の1点は4測定値の平均で、参考のため、バラツキも示してある。全平均蒸発量は、初水分含量の 27.5% で、表の行 (ブドウ糖の濃度別) および列 (食塩の濃度別) 平均と比較しても、また図からも成分および濃度の影響はあまりないように思われる。そこで成分および濃度と蒸発量との関係を明らかにするために分散分析を行なった結果が第3表である。なお自己凍結は非常に不安定な現象であるので、実験の再現性を要因としてとりあげ、ブロックとした。第3表に示すようにブドウ糖、食塩ともに濃度が増すにつれて蒸発量が減少する傾向が明らかに認められ

第3図 自己凍結開始後 10 分間の蒸発量

第3表 10 分間の蒸発量 分散分析表

要因	平方和	自由度	分散	分散比	確率
ブドウ糖	32.898	3	10.96	11.14	0.001 以下
食塩	10.666	3	3.555	3.615	0.05~0.01
ブロック	0.340	1	0.340		
食塩-ブドウ糖交互作用	55.346	9	6.149	6.253	0.001
誤差	14.755	15	0.9836		
計	114.005	31			

た。実験の再現性はよく、ブロックの主効果は誤差以下であった。(食塩-ブドウ糖)の2因子交互作用が非常に大きく出たが、この理由として、第3図の2曲線の交差による影響が考えられる。すなわち最高濃度の組合わせのバラツキの結果と思われるので、15%だけを除いた残りの組合わせ18個について、分散分析を行なった結果、交互作用は有意でなくなった。さらに同濃度の食塩、ブドウ糖間にも差が認められなくなり、第3図の2曲線は1本とみなされるようになった。以上の結果から、15%はやや不安定であるが、10%までは成分、濃度のいずれも自己凍結の蒸発速度に影響しないことがわかった。これはあとに述べる自己凍結による品温の最低温度は、成分、濃度、厚さなどの要因と無関係であるという結論の基礎となるものである。

2. 乾燥速度を支配する要因の検討

(1) 成分、濃度を一定とした場合、厚さ、乾燥室温度の要因効果

要因中とくに重要な、モデル食品の厚さ、表面積、加熱温度が乾燥時間に与える影響を調べるために、まず成分、濃度を一定とし(0.3%寒天溶液)、第4表に示す組合せによりつぎのような実験を行なった。第1表の寸法に従って、体積をつねに一定としたので、厚さを変えることは結果として蒸発表面積を変えることになり、いっぽうを指定すれば他方は自動的に決定される。したがって厚さ、蒸発面積、蒸発面積/体積の3者は、独立した要因でなく、厚さの変化は表面積の変化を意味し、S/Vはこれらを総合した要因と考えられる。以後説明の便宜上、3者のうちいずれかひとつを代表として取扱うことにした。

厚さを10~30mmの4水準にとり、温度を40°および50°Cの2水準とした8組の組合せについて、2回繰返し、計16個の実験を行なった結果が第4表である。表からわずかではあるが温度上昇による時間短縮が認められ、厚さの増加による時間延長は明らかに認めら

第4表 厚さ、表面積、乾燥室温度の乾燥時間に及ぼす影響(0.3%寒天溶液)

厚さ mm	表面積/ 体積 S/V	表面積 S cm ²	時間(分)		平均
			40°C	50°C	
10	2.77	74.8	359	370	354
15	2.28	61.5	372	370	364
20	2.09	56.4	451	542	484
30	2.00	54.0	443	498	475
平均			426	413	419

第5表 厚さ、乾燥室温度の乾燥時間に及ぼす影響分散分析表

要 因	平方和	自由度	分散	分散比	確 率
主効果	厚 さ	58350.69	3	19450.23	24.45 0.001
	温 度	663.06	1	663.06	
	ブロック	3164.06	1	3164.06	3.978 0.1-0.05
厚さ-温度 交互作用	638.19	3	212.73		
誤 差	5566.44	7	795.21		
計	68382.44	15			

れる。これらの関係をさらにくわしく知るために分散分析を行なった結果が第5表である。40°から50°Cへの10°C差では、温度上昇の影響は、実験誤差以下で、有意とならなかった。ブロックは危険率5%では有意とならないが、かなりの大きさで認められ、前後2回の実験結果にバラツキがあったことを表わし、このために温度の主効果が打消されたものと考えられる。SARAVACOS⁴⁾は、モデル食品ゲルの凍乾について、30°~60°Cの範囲で、乾燥時間は加熱温度に逆比例し、板厚に比例、圧力には影響されないことを報告している。

厚さの影響は非常に大きく、薄くなるほど乾燥時間が短くなった。第4図は、厚さの乾燥時間に対する影響を示すために、縦軸に乾燥時間、横軸に厚さと、(蒸発面積/体積)を重ねてとり、乾燥室温度をパラメーターにとった。第4表では、全乾燥時間(分)で示したが、第4図の縦軸は、全乾燥時間(分)/初含水量(g)、すなわち初含水量1g当たりの乾燥時間の単位で表わした。横軸は

第4図 厚さ、(S/V)、乾燥室温度の乾燥時間に及ぼす影響(0.3%寒天溶液)

第5図 乾燥室温度、厚さの乾燥時間に及ぼす影響 (0.3% 寒天溶液)

S/V を均等目盛りにとったので、厚さは図のような不均等逆目盛りとなった。40°C、30 mm 厚のバラツキを除けば、温度の影響も有意となるかも知れないが、自己凍結現象の不安定性を示す1例である。さらに見方を変えて、横軸に温度をとり、厚さをパラメーターとしたのが、第5図で、厚さ、温度の単独、および相互の影響がよく理解される。30 mm 厚、40°C だけがバラツキだが、原因は不明である。これを除けば、温度の影響は認められるものと思われる。

以上の結果から、誤差に影響されないように、乾燥室温度を、30°~50°C の 20°C 差として、さらに成分およ

ひ濃度の2要因を追加してつぎの実験を行なった。

(2) 厚さ、乾燥室温度、成分、濃度の要因効果

厚さを 15 と 30 mm、したがって表面積は、61.5 と 54.0 cm²、成分を食塩、ブドウ糖単独、濃度をそれぞれ 5、10%、乾燥室温度を 30°、50°C の4因子2水準の第6表に示すような16組の組合わせの2回繰返し合計32個について、乾燥時間を測定した結果が、第6表である。凍結および乾燥過程におけるモデル食品中心部温度変化の特性値のひとつである最低温度を同時に第6表の()内に示した。第6表のうち、乾燥時間について分散分析した結果が、第7表である。主効果のうち、有意でないのは、ブロックのみで、2回に分けた実験の再現性がよかったことを示している。効果の大きさの順にあげると、厚さの影響が非常に大きく第1位で、ついで、濃度、乾燥室温度、成分となる。2因子交互作用のうち、有意なものは、(厚さ-室温)、(厚さ-濃度)だけで、他はいずれも有意でない。とくに(厚さ-室温)は、危険率 0.1% 以下でとくに有意であった。

以上の統計学的検定結果を、物理学的に理解するために、第6~9図に横軸をそれぞれ乾燥室温度、厚さ、成分、濃度とし、縦軸を初水分含量 1g 当たりの乾燥時間とし、他の要因の組合わせをパラメーターとして示した。(2水準であるので、2点間を直線として図示した。)第6図は、図が複雑となるのをさけるため第6表のうち、食塩のみについて示し、乾燥室温度の変化が(成分-濃度-厚さ)の組合わせと、どのようにからみ合って、乾燥時間に影響するかを表わしている。温度上昇の効果は、厚さ 30 mm 群と 15 mm 群とでやや異なり、30 mm 群が傾斜が急で、時間短縮の効果が大きいことを示している。厚さにより温度効果が異なり、温度と厚さの2要因が複雑に作用し合っていることが、(室温-

第6表 厚さ、乾燥室温度、成分、濃度の乾燥時間および最低品温に及ぼす影響
乾燥時間(分) 最低温度(°C)

乾燥室温(°C)	成分濃度(%)	30				50			
		食塩		ブドウ糖		食塩		ブドウ糖	
		5	10	5	10	5	10	5	10
厚さ(mm)	15.0	405 (35.1)	398 (34.5)	366 (36.4)	349 (33.7)	333 (32.6)	321 (32.7)	297 (33.2)	320 (31.2)
		408 (37.4)	394 (29.8)	397 (32.5)	352 (37.5)	324 (31.3)	297 (30.0)	331 (31.7)	317 (33.6)
	30.0	592 (36.6)	524 (35.2)	556 (34.7)	505 (33.0)	433 (32.3)	367 (32.2)	360 (34.1)	417 (32.3)
		558 (36.0)	515 (33.0)	561 (38.3)	477 (37.8)	446 (24.5)	365 (33.5)	398 (33.6)	373 (32.0)

第7表 厚さ、乾燥室温度、成分、濃度の乾燥時間に及ぼす影響
分散分析表

要 因	平方和	自由 度	分 散	分 散 比	確 率
主 効 果	厚 さ	105570.1	1	105570.1	249.6
	乾燥室温度	85905.1	1	85905.1	14.25
	成 分	2888.0	1	2888.0	6.827
	濃 度	7021.1	1	7021.1	16.60
	プ ロ ッ ク	28.1	1	28.1	0.001 以下
2 因 子 交 互 作 用	厚さ—室温	11250.0	1	11250.0	26.59
	〃 —成分	0.12	1	0.12	0.001 以下
	〃 —濃度	1922.0	1	1922.0	4.544
	室温—成分	780.1	1	780.1	1.844
	〃 —濃度	1058.0	1	1058.0	2.501
	成分—濃度	820.1	1	820.1	1.939
	誤 差	8463.2	20	423.16	0.2 —0.1
計	225706.0	31

第6図 乾燥室温度、厚さ、成分、濃度の乾燥時間に及ぼす影響

第7図 厚さ（表面積）、乾燥室温度、成分、濃度の乾燥時間に及ぼす影響

厚さ)の交互作用を非常に大きくした原因と思われる。ブドウ糖についても、ほぼ同様な関係が成立し、これら8本の直線を平均した直線が、乾燥室温度の主効果を表わすものである。

第7図は、厚さに注目したもので、厚さを変えた場合、厚さと(乾燥室温度—成分—濃度)の組合わせとの相関関係を示している。第6図と同じく、成分は食塩のみをとった。傾斜はもっとも急で、要因効果のうち最大であることを示している。SARAVACOS⁴⁾は前に述べたように、直

径 15 mm のゼラチンおよび澱粉ゲルのモデル食品を、30°C、0.1 mmHg で 2% 水分まで乾燥した場合、厚さ 0.5~2.3 mm の範囲では、乾燥時間は板厚に正比例することを報告している。

第8図は、成分別にながめたもので、成分以外の組合わせを同一にしたものについて、食塩とブドウ糖の差を比較したものである。乾燥室温度 30°C の場合のみを示した。このグラフから、ブドウ糖のほうが早く乾燥することがわかるが、その差はあまり多くない。ブドウ糖は

第8図 成分、濃度、厚さ、乾燥室温度の乾燥時間に及ぼす影響

第9図 濃度、成分、厚さ、乾燥室温度の乾燥時間に及ぼす影響

第2図に示すように、間接的な蒸気圧上昇法では、終点決定に難点があり、ある程度の誤差を伴うので、成分による比較には今後問題点が残されている。SARAVACOS⁴⁾の実験結果では、糖類の添加による全乾燥時間の変化は認められなかったが、乾燥曲線の形は明らかに異なった。10分間の蒸発量からはブドウ糖添加の蒸発速度に対する影響は認められなかった。しかし終点決定時の平衡蒸気圧上昇のゆるやかなこと、および凍乾スポンジの外観、触感などから、ブドウ糖の乾燥機構の特異性が認め

られ、今後解決すべき問題のひとつと思われる。

第9図は30°Cの場合のみについて、濃度の影響を示したものである。他の要因の同一組合わせに対して、濃度のみを5から10%に変えた場合、乾燥時間は減少するが、その割合が、他の要因の影響で異なる。厚さ別に2群に分かれ、30mm厚群のほうが影響が大きい。このことは、厚さと濃度は完全には独立でなく、互に影響し合い、(濃度-厚さ)の交互作用が有意となった原因と考えられる。

3. 凍結乾燥曲線

代表的な中心部温度曲線のみを第10図に示す。5%食塩単独、厚さ30mm、乾燥室温度30°Cの場合である。室温から排気開始後1分程度で自己凍結し、平均10分で最低温度-35°Cに到達し、以後乾燥過程に移るに従って温度は徐々に上昇した。この曲線は試料ごとの変動が大きく、乾燥終点近くで急に乾燥室温度まで上昇するが、温度だけでは終点の決定ができず、曲線全体の定量的取扱いもなかなか困難であった。定性的には食塩が比較的早く立ち上がり、ブドウ糖が遅く、ゼラチンが中間であったが、同一条件の繰返しでもかなりの差がみられ、定量的解析法を目下検討中である。

4. 最低試料中心温度

前報で、スポンジの形を一定として、成分および濃度を変化した場合、凍結点は成分、濃度に特有な値を示したが、15分後の中心温度は成分、濃度のいずれにも影響されず、乾燥室真空度に相当する氷の飽和蒸気圧より求めた値とほぼ等しくなることをのべた。本報では、スポンジの形、および乾燥室温度の変化を加えた第6表の組合わせについて実験を行ない、ほぼ同様な結果が得られた。さらに最低中心温度に注目し、第6表の()内にその値を示した。最低温度に到達する時間は、最小7分から最大95分にわたってバラッキ、対応する真空度

第10図 凍結乾燥曲線（自己凍結）

第8表 厚さ、乾燥室温、成分、濃度の最低品温に及ぼす影響
分散分析表

要 因	平方和	自由 度	分 散	分 散 比	確 率
主 効 果					
厚 さ	1.0878	1	1.0878		
乾 燥 室 温	80.3278	1	80.3278	12.96	0.01—0.001
成 分	11.1316	1	11.1628	1.796	0.1
濃 度	2.1528	1	2.1528		
ブ ロ ッ ク	1.6653	1	1.6653		
2 因 子 交 互 作 用					
厚さ—室温	2.8203	1	2.8203		
〃 —成分	1.1628	1	1.1625		
〃 —濃度	1.1628	1	1.1625		
室温—成分	1.2403	1	1.2403		
〃 —濃度	8.7153	1	8.7153	1.403	0.3
成分—濃度	0.0703	1	0.0703		
誤 差	123.9500	20	6.1960		
計	235.4872	31			

も 0.25~0.07 mmHg にわたってバラツいた。真空度以外の影響を調べるために、第6表の最低中心温データを分散分析すると、第8表の結果が得られる。乾燥室温度以外はいずれも有意でなく、ほとんど誤差以下であった。すなわち、最低中心温度は、真空度以外については、乾燥室温度のみが影響し、厚さ、成分、濃度には影響されない。

前述の厚さおよび乾燥室温度を一定とした 10 分間の蒸発量が、成分、濃度により影響されなかった結果から、さらに厚さ、乾燥室温度の変化が加わった場合も、蒸発量にはほとんど影響せず、この蒸発潜熱を利用した自己凍結の最低温度は、ほぼ一定となることが予測される。

第 2, 4 表の組合わせについて、最低中心温度の分散分析を行なった結果も同様で、自己凍結点は成分、濃度により決定されるが、最低中心温度はこれらに影響されず、乾燥室温度、真空度のみに支配される。

要 約

合成スポンジにモデル食品成分を含ませたモデル食品を用いて、自己凍結法による凍結乾燥速度、いかにえれば時間を支配する各種要因のうち、厚さ、表面積、加熱温度、成分および濃度について、自己凍結完了までの最初の 10 分間の蒸発量、および蒸気圧上昇法を用いた乾燥終点決定による全乾燥時間の測定を行なった結果、

つぎのことがわかった。

(1) 10 分間の蒸発量は成分、濃度には影響されなかった。

(2) 成分、濃度を一定とし、厚さを 10, 15, 20, 30 mm とした場合、厚さの影響は有意であったが、40 と 50°C の加熱温度の差は有意でなかった。

(3) 厚さ 15, 30 mm, 乾燥室温度 30, 50°C, 食塩、ブドウ糖単独、濃度 5, 10% の場合、厚さ、濃度、乾燥室温度および成分の順に、乾燥時間に影響した。要因相互間の作用については(厚さ—室温)はとくに大きく、(厚さ—濃度)も認められた。

(4) 食塩、ブドウ糖の乾燥挙動の相違が認められた。

文 献

- 1) 柴崎一雄・大谷史郎・平井輝夫・鈴木元吉：食品工誌, **11**, (12), 521 (1964).
- 2) KAN, B.: Freez-Drying of Foods, (National Academy of Science-National Research Council), p. 163 (1962).
- 3) OETJEN, G.W., EHLERS, H., HACKENBERG, U., MOLL, J. and NEUMANN, K.H.: Freez-Drying of Foods, (National Academy of Science-National Research Council), p. 178 (1962).
- 4) SARAVACOS, G.D.: Food Technol., **19**, (4), 625 (1965).

(1966 年 1 月 5 日受理)