ペルティエ素子を利用した熱電対センサーによる 乳カード生成の連続モニタリング

土井豊彦*・神崎幹雄*・渋谷美雪*・松本 清**

The Continuous Monitoring of the Milk Curd Formation by the Thermocouple Sensors Equipped with the Peltier Unit as a Heat Generator

Toyohiko DOI*, Mikio KANZAKI* Miyuki SHIBUYA*
and Kiyoshi MATSUMOTO**

* *Engineering Research Center, Morinaga Milk Industry Co.,
LTD. 4-515 Tateno Higashiyamato-shi, Tokyo 207*

** *Department of Food Science and Technology, Faculty of
Agriculture, Kyushu University. 6-10-1 Hakozaki,
Higashi-ku, Fukuoka-shi 812*

The check of the milk curd formation is an essential item in a process of yoghurt- or cheese-making. The termination of yoghurt fermentation and the cutting time of cheese curd in a bat are decided with conditions of milk curd, and such decisions are mainly performed by men of experience. In order to monitor the conditions of milk curd formation continuously and to decide the cutting time of cheese automatically, an apparatus was developed. As the milk curds formed are easily broken by mechanical force, the method without mechanical force has been required for continuous monitoring. For the purpose of this requirement, the Peltier unit attached with thermocouple sensors just close to the both surfaces, was investigated. The Peltier unit can generate heat at one side of surface and absorb heat at another side of surface by the application of direct current. When the apparatus is soaked in a sample and the both surfaces are maintained at different temperature with the sample, the heat transference from the surface of the Peltier unit to the thermocouple sensors depends on the condition of the sample between the surface and the thermocouple sensor. The low viscosity of the sample causes a high tendency of convection current and results few influence upon the temperature of thermocouple sensor, on the other hand, the high viscosity makes convection current difficult and in consequence, the heat flow from the surface to the thermocouple sensor increase. Accordingly, the viscosity or the flowing tendency of sample was supposed to be known by mean of the temperature difference between the thermocouple sensors of both side of Peltier unit. When the apparatus was employed for the yoghurt and cheese processing test, it could precisely detect the increase of viscosity and the beginning of coagulation. Furthermore, the apparatus was hardly influenced by practical temperature variation.

(Received Jan. 24, 1991)

* 森永乳業(株) (〒207 東京都東大和市立野 4-515)

** 九州大学 (〒812 福岡市東区箱崎 6-10-1)

ヨーグルトやチーズの製造において、乳酸菌や凝乳酵素の働きによって生成するカード（凝乳）の性質は製品の品質を決定する基本的な要因である。カードの性質は、乳酸菌の種類、活性、酵素の力価、原料の品質、無機イオン、反応時の温度等種々の要因で決定される。これらの要因を適正に制御し、目的の物性を備えた乳カードを作るためには、カードの生成状態をモニターする手段が必要である。一般に、カードの生成過程としては、乳の主要蛋白質であるカゼインのコロイド粒子が変化し、相互に集合して、遂には流動性を失ったカードを形成すると考えられている¹⁾²⁾。カード生成の進行に伴い、液の粘度は徐々に高くなり、同時に流動性を失っていくことが容易に想像されるので、粘度やカードテンションを測定することで生成状態をモニターできると考えられる。しかし、従来行なわれていた測定の手段は、試料に物理的な力を加えその応力を測るものがほとんどであった³⁾。一方、乳カードはその生成途中においても、外力によって容易に破壊され、物性が変化するので、従来の測定方法によっては、適確な粘度測定は不可能であり、カードテンションも連続測定は不可能で、反復測定も同一の試料で行なうことはできなかった。したがって従来はカードの生成状態を調べるために、複数の試料を間歇的に採取し官能評価で行なったり、pH や酸度など代用的な特性を利用して行なわれることが多かった⁴⁾。ところで、最近、液に浸した白金線に一定電流を流し発生するジュール熱が周りの液によって奪われる割合に応じてその電気抵抗が変化することを利用して、チーズ製造時のカード生成をモニターする試みが成され、良好な結果が得られている⁵⁾。著者らは、ヨーグルトやチーズの製造過程におけるカードの生成を連続的に精度良くモニターし、かつ試料の温度変化に影響を受けにくい方法を開発するために、ペルティエ素子を使った装置を試作し試験を行なった結果、この方法が効果的であることが確認されたので報告する。

実験方法

1. 供試試料

生乳：測定当日に集乳されたものを使用した。

脱脂粉乳：新鮮な生乳から調製した抗生物質陰性のものを使用した。

スターター：*Streptococcus thermophilus* 及び *Lactobacillus bulgaricus* を、滅菌した 10% w/w 還元脱脂粉乳に接種し 37℃ で 18 時間培養し調製した。

ペプシン：和光純薬工業社製 1×10^4 IU/g を使用し

た。

アルギン酸ナトリウム溶液：和光純薬工業社製試薬アルギン酸ナトリウムとイオン交換水で調製した。

2. 装置

pH メーター：東亜電波工業社製 HM 60 S、電極は同社製 GS-5011 S を使用した。

恒温槽：ADVANTEC 社製 ET-35 D を使用した。

記録計：横河電機社製 LA 8100 を使用した。

ペルティエ素子：羽柴電気工業社製、サイズ 30×30 mm を使用した。

直流電源：高砂製作所社製 GPO 50-2 を使用した。

カードテンションメーター：中村医科理化機械社製に直径 2 cm の円形カードナイフで重量 150 g を装着し使用した。

粘度計：東京計器製造所社製 B 型粘度計 B 8 L を使用した。

モニター装置：図 1 に示した物を製作し使用した。熱電対は、特にことわらないかぎりペルティエ素子の中央で、面から 4 mm 離れた位置に設置した。

3. モニター装置の作動原理とモニターリングの可能性の予測

モニター装置はペルティエ素子を熱変化源として利用し、その近傍に測温体を配して、ペルティエ素子と測温体の間にある試料の伝熱状態によってカードの形成をモニターしようとするものである。ペルティエ素子はペル

図1 モニター装置

A: センサー部正面, B: 直流電源, C: 記録計,
D: センサー部側面

1: 熱電対, 2: ペルティエ素子, 3: 熱電対支持
用樹脂棒（両端はシリコン系接着材でペルティエ
素子の表面に接着）

ティエ効果を利用した電気素子で、一定の直流電流を印加すると、一方の面からは一定量の熱を吸収し、他の面からは一定量の熱を発生する性質を持っている。したがってその面から一定の距離に配した測温体は、間にある試料の熱伝導状態に応じて加熱または、冷却されるはずである。一般に、静止した液体の中に平板を垂直に置き、平板面を液温より高い（または低い）温度にすると面の近傍の液体は温度が変化し、温度変化を受けなかった液体との間で密度差が生じ対流が起きる。この時の温度分布は、液の物性と、平板と液の温度差によって決まることが知られている。いま、平板の下端から垂直上方に x の距離で、面に垂直方向に面から y 離れた点の温度 t を、液温を t_w 、平板の温度を t_s として次式のように仮定する。

$$t = (t_s - t_w)(1 - y/\delta)^2 + t_w \quad \dots\dots\dots(1)$$

ただし δ は平板から温度の影響を受ける層（境界層）の厚さで次式で示される。

$$\delta = 3.93 P_r^{-1/2} (P_r + 0.952)^{1/4} [g \beta (t_s - t_w) / \nu^2]^{1/4} x^{1/4} \quad \dots\dots\dots(2)$$

但し、 P_r : プラントル数 ($\mu C_p / K$)、 g : 重力加速度、 β : 熱膨張係数、 ν : 動粘性係数 (μ / ρ)、 μ : 粘性係数、 C_p : 定圧比熱、 K : 熱伝導度、 ρ : 密度である⁶⁾。

(1) 式に (2) 式を代入して、 $\Delta t = t_s - t_w$ として整理すると次の式が得られる。

$$t = \Delta t \{ [1 - 0.254 y [C_p \beta \rho^2 g \Delta t / \times K (0.952 K + \mu C_p)]^{1/4}]^2 + t_w \} \quad \dots\dots\dots(3)$$

この式から、液の粘度、熱伝導度の増加によって t は高くなり、比熱、密度、熱膨張係数が増加すると t は低下することが予想された。ヨーグルトやチーズの凝集過程において、もし、比熱、密度、熱膨張係数の変動が無視でき、粘度は増加するならば、この装置によって凝集過程のモニターが可能である。牛乳について、ペルティエ素子板下端から 1.5 cm 上方の位置で、牛乳と装置面の温度差を 5°C とした時の境界層の厚さを (2) 式を使って計算すると 3.3 mm となり熱電対をその付近に設置すると、わずかの粘度の変化をとらえられと予想された。但し、素子のサイズが異なると、特に小さくなった場合、境界層の厚さが計算値からずれることも予想されるので、実測によって確認しておく方がよい。この装置において熱源としてペルティエ素子を使用したのは、この熱伝導の度合を両面に配した 2 個の測温体の温度差として見る事ができるので、素子面と試料の温度差は比較的小さくでき、かつ発吸熱体であることから試料の温度への影響が少なくなりさらに、試料温度変動の影響

を避けられると考えたためである。

結果及び考察

1. モニター装置の印加電圧の決定と、試料粘度と温度差の関係

モニター装置のペルティエ素子に印加する電圧の違いによる両熱電対の温度差の変化並びに、試料の粘度の違いによる温度差の変化を調べる目的で、印加電圧を 0.5 V から 3 V まで 0.5 V 間隔で変化させ、濃度の異なるアルギン酸ナトリウム水溶液を測定した。試料の粘度は同時に B 型粘度計で測定した。測定は全て 37°C で行った。モニター装置による測定は試料に浸漬後両熱電対の温度差が一定値になるのを待って行った。測定結果を図 2 に示した。印加電圧を増すと温度差が大きくなる傾向が見られた。また測定したいずれの電圧においても粘度の上昇に伴って温度差も大きくなった。以後の実験では試料に対する温度の影響をできるだけ少なくして、かつ安定した測定を行うために、電圧は 1.5 V で行うことにした。本実験では定電圧を印加しながら測定を行ったが、電流値は、粘度の増加に伴って、わずかながら低下する傾向が見られた。最も変化の大きいとき、つまり 3 V 印加で 30 cp と 17350 cp の試料のときそれぞれ 1.46 A と 1.34 A で 0.1 A の低下が見られた。これは粘度上昇に伴って素子の表面付近の熱移動の抵抗が大きくなるためと考えられ、これを利用した粘度の推定も可

図 2 熱電対の温度差に及ぼすペルティエ素子の印加電圧及び試料粘度の影響

試料: アルギン酸ナトリウム溶液 (0.5~4.0%, 30~17350 Cp)

印加電圧(V): $\triangle$ -0.5, $\blacktriangle$ -1.0, $\square$ -1.5, $\blacksquare$ -2.0, $\circ$ -2.5, $\bullet$ -3.0

能と考えられたが、今回は検討しなかった。

2. 試料温度変化に対するモニター装置の安定性確認試験

モニター装置の低温側と高温側の熱電対の指示温度の差が、試料温度が変動した場合にも安定していることを確認するために、100℃で殺菌した生乳95容量部に対しスターター5容量部を接種し、モニター装置を浸漬し42℃で4時間培養し完全に凝固させた。その後、恒温槽温度を41℃から43℃と上下1℃の幅で変化させ装置の温度指示を読んだ。ペルティエ素子への印加電圧は1.5Vとした。結果は表1に示した通り、温度指示自体は試料温度に伴って変化したが、温度差はほとんど不変であり、この方法が温度変動に対してかなり安定していることが確認された。

3. ペルティエ素子面と熱電対との距離による温度差の時間変化

乳のカード形成をモニタリングするのに最適な熱電対の位置を検討するために、ペルティエ素子の中央で面から3通りの距離に3対の熱電対を設置し、温度差を測定した。

12%還元脱脂乳300容量部にスターター6容量部、20IU/mlペプシン溶液1容量部を混合し直ちにモニター装置を浸し測定した。同時に50ml容ビーカーに同じ混合液を分注したもの複数個を作り、随時カードテンションを測定した。反応は37℃で行った。結果を図3に示した。面から1mmと4mmは、温度差増大の程度は異なるものの、温度差増大の開始は、ほんのわずか4mmが遅れているだけである。一方10mm位置でははっきりと遅れがありこのことから、1mm及び、4mmはともに仕込時の境界層の内側又は極く近傍に位置し、10mmはその外側で、凝固開始後の熱移動を待つて温度の影響を受けはじめていると推測される。このことから、凝乳過程でわずかな粘度変化が始まる時点の的確にとらえる目的には、素子面からの距離を4mmより小さくしたほうが良く、明確な凝集により流動性が落ちはじめる時点をとらえるためには10mm程度離れたほうが良いと考えられる。

4. モニター装置によるヨーグルト発酵過程のモニタリング

ヨーグルト製造時の凝乳生成を連続的にモニターする方法としての評価を行うために実験を行った。12%w/w還元脱脂乳95重量部に5重量部のスターターを混合し500ml容ビーカーに300ml採り、これにモニター装置とpH電極を浸漬し、連続して測定した。別に同一調製液を50ml容ビーカーに50mlずつ分注したものを複数個作り、先の試料と一緒に42℃の恒温槽に浸漬し培養した。50mlビーカー試料は随時取り出してカードテンションを測定した。カードテンションは試料台の上昇速度60mm/minで測定した。他に、B型粘度計で粘度の測定を行った。カード形成後はB型粘度計のローターでカードが破壊され徐々に低下するので、最高値を読んだ。結果を図4に示した。培養開始から5時間付近まではpHの低下以外測定値の変化は見られなかった。5時間目付近からモニター装置の温度差及び粘度が増加しはじめた。特に温度差は急激に大きくなりほぼ20分で一定値に到達した。粘度の上昇と、温度差の上昇がほぼ同時にはじまっているため、熱電対の設置位置が、当初予想したとおり、境界層のすぐ近く又はそ

図3 ペルティエ素子面と熱電対の距離による温度差の時間変化

●：カードテンション、実線：1mm、
鎖線：4mm、破線：10mm

表1 試料温度変動の温度差への影響

高温側温度(℃)	42.04	42.51	41.72	40.55	41.56	42.44
低温側温度(℃)	38.15	38.63	37.83	36.67	37.68	38.57
温度差(℃)	3.89	3.88	3.89	3.88	3.88	3.87

図 4 還元脱脂乳を原料としたヨーグルトのモニター結果

実線：温度差，鎖線：pH，■：粘度，
●：カードテンション

の内側であったと推定できる。カードテンションはやや遅れて上昇をはじめた。これによって、このモニター装置が、凝乳の開始時点を的確に捕捉し得ることがわかった。モニター装置の示す温度差が一定値に達した時点はカードテンションが上昇を始めた時点と一致しており、外観的にもカードの形成が認められはじめる時点だった。温度差が一定値に達した点が、試料が流動性を失った時点に相当するものと推定される。しかし、カード自体は、粘度やカードテンションの変化に見られる通り、硬度を増し続けている。次に全脂生乳を原料にして同様の実験を実施した。生乳を 100℃ で殺菌し、前述と同一の条件で測定した。但しスターターは同一調製品ではなかった。結果を図 5 に示した。凝固開始までの時間と、開始時の pH は、先の還元脱脂乳を試料とした例と異なるが、モニター装置の温度差の変化と粘度（図には省略）の上昇、及びカードテンションの上昇の状況はよく類似しており、同様に凝乳の開始を的確に捕捉できることが確認された。以上の結果から、この装置はヨーグルトの発酵中におけるカードの形成状態を的確に検知し、適正時期に発酵を終了させ、最適状態のカードを生成させるために利用できることがわかった。

5. モニター装置によるチーズカード生成時のモニタリング

チーズの製造において、スターター及び凝乳酵素添加後、カード生成を経てカードの細断を行うが、その後の工程を順調に進め、品質のそろったチーズを製造するためにはカードの状態を見て細断の時期を適確に決める必

要がある。現在、主として官能評価で行なわれているこの細断時期の判断を自動的に行うことを目的にしてモニター装置で実験を行った。100℃ で殺菌した生乳 100 容量部にスターター 2 容量部を加え完全に混合後、混合液 1000 容量部に対して 50 IU/ml ペプシン溶液を 2 容量部と 7 容量部の 2 通りの濃度添加して実験した。それぞれ 500 ml ビーカーに混合液 300 ml を採りモニター装置を浸漬し、別に 50 ml ビーカーに複数個 50 ml ずつ分注したものを同時に 37℃ の恒温槽に保持しカードテンションを測定した。それらの測定方法等は全て『3』で述べた通りである。結果を図 6 に示した。

図 5 生乳を原料としたヨーグルトのモニター結果

実線：温度差，鎖線：pH，
●：カードテンション

図 6 凝乳酵素によるカード生成のモニター結果

実線及び●：ペプシン濃度 0.35 IU/ml 時の温度差とカードテンション，鎖線及び■：ペプシン濃度 0.1 IU/ml 時の温度差とカードテンション

酵素の添加量の違いによって凝集の開始時期が異なり、さらに凝集の速度、凝集後のカードの硬さにも差が見られた。モニター装置の出力（両側の温度差）は、凝集時期に対応して増加が見られ、増加の程度もカードの硬度に対応していた。この結果から、モニター装置を使うことによりカード細断の最適時期を知ることが可能で、さらに酵素の活性の判定も行うことができることがわかった。

要 約

ペルティエ素子の両面に、面から一定距離に熱電対を配した装置で、乳カード生成のモニタリングを試みた。この装置は液中におかれた垂直面からの自然対流熱伝導システムと考えることができ、理論的な熱伝導式を使った考察によって、液の粘度あるいは流動性の変動をとらえることが可能であると考えられた。これを確認するために実験を行った。その結果、素子にかかる電圧を高めると両側に配した熱電対の出力差（温度差に相当）は大きくなった。また装置をアルギン酸ナトリウム溶液に浸して測定すると、その濃度に対応して出力差も大きくなった。一方この装置は試料液の温度を 2℃ の幅で変化させても出力差は変動せず、試料の温度変化（外的要因）に影響され難いことがわかった。素子面と熱電対の距離

はその出力に重要な影響を与え、開始時の境界層の内側又は極く近傍（乳カード生成実験では 4 mm 内）に設置すると微妙な粘度変化を捉え得ることがわかった。逆にある程度（同 10 mm 程度）離して設置するとカードの生成など、流動性の減少等のモニターに適していると推定された。この装置を使って、ヨーグルトやチーズのカード生成過程を連続的にモニタリングしたところ、カードテンションや粘度の変化時点を的確に捉えることができることが確認された。

文 献

- 1) 乳業技術講座，第 9 版，第 2 巻，乳業技術講座編集委員会編（朝倉書店，東京），p. 336（1970）。
- 2) 裕川金次郎：乳タンパク質，第 2 版（酪農技術普及学会，東京），p. 245（1973）。
- 3) 乳業技術講座，第 9 版，第 5 巻，乳業技術講座編集委員会編（朝倉書店，東京），p. 15（1970）。
- 4) 乳業技術講座，第 9 版，第 2 巻，乳業技術講座編集委員会編（朝倉書店，東京），p. 181（1970）。
- 5) 堀 友繁：日食工誌，35，52（1988）。
- 6) 内田秀雄・一色尚次・森 康夫・植田辰洋，甲藤好郎：熱伝達特論，第 2 版（裳華房，東京），p. 63（1966）。

（平成 3 年 1 月 24 日受理）