凍結濃縮系における溶液と冷媒の温度差制御による大粒径氷晶の調製

下山田真*・柴田正人**・石川敬一**

浅沼幸治*・渡邊乾二*

Preparation of Large Ice Crystals by Controlling the Difference between Solution and Coolant Temperatures and Its Application to Freeze Concentration

Makoto SHIMOYAMADA*, Masato SHIBATA**,
Kei-ichi ISHIKAWA**, Koji ASANUMA*
and Kenji WATANABE*

* Department of Food Science, Gifu University,
1-1, Yanagido, Gifu 501-11

** Food Research Institute, Aichi Prefectural Government,
2-1-1 Shinpukuji-cho, Nishi-ku, Nagoya 451

Freeze concentration is considered to be useful to maintain volatile and/or heat labile constituents and applied to concentration of coffee and fruit juice. It is important for freeze concentration to form bigger ice crystals. So we have tried to form bigger ice crystals by controlling the temperature difference between a sample solution and a coolant by using 13% aqueous ethanol. Smaller temperature differences between the sample and the coolant resulted in bigger ice crystals in crystallization process. Loss of samples decreased with an decrease in temperature differences, however, processing time for ice formation was increased. It was found to be the most suitable that the temperature difference between the sample and the coolant was kept about 0.4°C.

(Received Jul. 11, 1996, Accepted Oct. 2, 1996)

現在、食品の濃縮法には、蒸発濃縮法、膜濃縮法、凍結濃縮法などが主に用いられている。このうち凍結濃縮法は加熱過程を含まないために揮発性成分や熱不安定成分の保持に有効であると考えられ、コーヒー、果汁等に用いられている¹⁾²⁾。これまでに著者らはアミノ酸の凍結

濃縮におけるエタノール添加効果について検討し、アミノ酸を沈殿とすることで回収率が向上することを報告した³⁾。

一方、試料を濃縮溶液として回収する際には濃縮液からの分離に適した氷晶の生成と効率的な氷晶の分離についての検討が重要であり、一般的には大粒径の氷晶を生成させることが溶液の回収率の点から好ましいとも示されている⁴⁾。しかしながら、水溶液を冷却していった場合、氷晶の生成前には過冷却と呼ばれる現象が生じ、この不安定な平衡が破れる際に多くの氷結晶が生じ、結果として小粒径の氷晶が数多く生成することになる。川崎⁵⁾は過冷却度を小さく保ち、十分攪拌することで粒状の氷晶が得られる事を示し、渡辺ら⁶⁾は氷核活性細菌あるいは氷核活性タンパク質を用いて過冷却状態を抑え、大きな氷晶を生成させる方法について報告している。しかしながら、凍結濃縮を広く食品へ応用するためには添加物を用いずに過冷却度を小さく保つほうが好ましいと考えられた。そこで、溶液を冷却する際に冷媒温度を溶液温度に合わせて制御し、氷晶核の急激な生成を阻害することで、大粒径氷晶の生成を目指した。

1. 実験方法

(1) 試験装置

氷晶生成装置として攪拌翼式横型ドラム氷晶製造装置(STY-200; トクヨー工業株式会社)を用いた。晶析槽は30 rpmで回転する4枚羽根の攪拌翼を有した内径500 mm、長さ1 000 mmの水平円筒容器とした(Fig. 1)。温度記録計はMODEL3088 HYBRID RECORDER(YOKOGAWA ELECTRIC WORKS)を用いた。氷晶生成装置内の温度制御は自作ソフトにより、PC-9801 VM(NEC)を用いて行なった。エタノール濃度は浮秤式酒精計(緒方計器製作所)で測定した。

(2) 凍結濃縮実験

13 vol%に調製したエタノール溶液(70 l)を晶析槽に入れ、密封後試料の氷点である-4.5°Cから-9°Cまで冷却した。この間、冷媒および試料溶液の温度を測定し、両者の温度差が一定になるようにコンピュータを用いて冷却温度を制御した。

氷晶の生成後、スラリーから氷晶の一部を採取し、実体顕微鏡(PM-10; オリパス光学)で観察した。さらに氷晶スラリーを遠心濾過機(バスケット型遠心分離機; 溝口食品機工株式会社)で、濃縮液と氷晶に分離し、濃縮液および融解後の氷晶各々のエタノール濃度を測定

* 岐阜大学農学部(〒501-11 岐阜市柳戸1-1)

** 愛知県食品工業技術センター(〒451 名古屋市西区新福寺町2-1-1)

した。

2. 実験結果と考察

冷却条件と氷晶形状の関係について検討するため、試料溶液として13% エタノール溶液を用い、コンピュータを用いて冷媒と試料溶液の温度差が一定になるように制御しながら氷晶を生成させた。コントロールとして一定温度(−9℃)の冷媒で試料溶液を冷却した場合についても氷晶を生成させ、実体顕微鏡で観察した。

その結果、一定の冷媒温度で冷却した場合には Fig. 2 a に示したように粒状の氷晶は見られず、長さが1 mm

Fig. 1 Ice forming apparatus

未満の微小な棒状の氷晶が生成しており、その一部は凝集体を形成しているのが観察された。

冷媒と試料溶液の温度差を1℃に設定して冷却した場合 (Fig. 2 b), 棒状の氷晶のほかに粒状の氷晶も観察できたが、その粒径は1 mm 以下で、やはり凝集体を形成していた。さらに温度差を0.4℃にすると (Fig. 2 c), 直径2 mm 程度の円盤状ないしは粒状の氷晶の生成が観察された。しかしながら、温度差を0.2℃とさらに小さく設定しても顕微鏡下において氷晶の大きさや形状に大きな差異は見られなかった (Fig. 2 d)。

次に、冷媒と13% エタノール水溶液の温度差を一定に保ちながら冷却した際の凍結濃縮の効率について検討した。濃縮後のアルコール濃度について検討した結果 (Table 1), 一定の冷媒温度で冷却した場合、氷晶を除去した後のエタノール濃度は16%であったのに対し、温度差を一定に設定して冷却した場合、17%で若干高い傾向を示した。これは温度差を設定していない場合、生成する氷晶の大きさが小さくなるため、一部が遠心濾過機の穴を通過し、濃縮液に混合したためと考えられた。

一方、氷晶へと除去されたエタノールの比率を損失率として計算した結果、一定温度の冷媒で冷却した場合、

Fig. 2 Ice crystals formed in various temperature differences

A, frozen at −9℃; B, the temperature difference between sample and coolant was kept in 1℃; C, in 0.4℃; D, in 0.2℃.

Table 1 Effect of temperature differences between solution and coolant on concentration and loss of ethanol and processing time

Difference ^a (°C)	Concentration ^b (% ; w/w)	Solute loss ^c (%)	Processing time ^d (h)
No control ^e	16.3	4.4	14.0
1.0	16.6	4.0	9.6
0.4	16.9	3.1	17.6
0.3	16.7	3.0	21.0
0.2	16.8	2.7	27.5

^a Temperature difference between solution and coolant.^b Ethanol concentration of freeze concentrated solution. (Initial, 13% ; w/w)^c Ethanol removed from solution.^d Time for freeze concentration process.^e Constantly cooled at -9°C.

4.38%であったのに対し、温度差を設定して冷却した場合には設定した温度差を小さくするに連れて損失率も小さくなることが分かった。しかしながら、氷晶を生成させるために要する時間を比較したところ、温度差を小さく設定する程、増大していくことが分かり、温度差を小さく設定するほど良いとも言えないことも示された。濃縮物の濃度、氷晶の形状、損失率、所要時間のそれぞれを考慮すると温度差を0.4°C程度にすることが好ましいものと考えられた。

3. 要 約

試料溶液として13% エタノール溶液を用いて冷却時の氷晶の生成について検討した。冷媒の温度と試料溶液の温度の温度差を一定に制御しながら冷却することで大粒径氷晶の生成することが分かった。さらにこの試料溶液を実際に凍結濃縮を行った結果、冷媒と溶液の温度差を0.4°Cに保つことが濃縮効率と所要時間の両面から見て好ましいと考えられた。

文 献

- 1) SCHWARTZBERG, H.G. : *Biotechnology and Food Process Engineering*, (Marcel Dekker, Inc., New York), p. 127 (1990).
- 2) DESHPANDE, S.S., CHERYAN, M., SATHE, S.K. and SALUNKHE, D.K. : *CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **20**, 173 (1984).
- 3) SHIMOYAMADA, M., SHIBATA, M., ISHIKAWA, K., FUKUTA, Y., ISHIKAWA, S. and WATANABE, K. : *Biosci. Biotech. Biochem.*, **58**, 836 (1994).
- 4) SHIRAI, Y., SUGIMOTO, T., HASHIMOTO, M., NAKANISHI, K. and MATSUNO, R. : *Agric. Biol. Chem.*, **51**, 2359 (1987).
- 5) 山崎成武 : 東工試報, **57**, 485 (1962).
- 6) WATANABE, M., WATANABE, J., KUMENO, K., NAKAHAMA, N. and ARAI, S. : *Agric. Biol. Chem.*, **53**, 2731 (1989).

(平成8年7月11日受付, 平成8年10月2日受理)