

凍結乾燥食品のコラプス防止のための電気容量変化を用いた 氷結率の設定

土肥貞夫, 羽倉義雄*[§], 鈴木寛一*

天野実業株式会社

* 広島大学大学院生物圏科学研究科

Control of ice fraction by capacitance measurement for prevention of
collapse during freeze drying of food

Sadao Tohi, Yoshio Hagura*[§] and Kanichi Suzuki*

Amano Jitsugyo CO., LTD., 4215, Satomi, Satoshicho-cho, Asakuchi-gun, Okayama 719-0393

* Graduate School of Biosphere Sciences, Hiroshima University, 1-4-4,

Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, Hiroshima 739-8528

We evaluated a non-destructive determination for preventing collapse (foaming and shrinking phenomena through evaporation to dryness) in freeze-dried food products. Three different types of miso (soy-bean paste) soup prepared with different contents on a dry solid basis were used as the food product model. Differential Scanning Calorimetry (DSC) determination was used to evaluate the freezing ratio of the miso soup. The soup was freeze-dried to evaluate the relationship between the incident of collapse and the freezing ratio. We found that collapse was completely prevented when the freezing ratio was about 95% or greater. At any solid content of the soup collapse was also prevented when the freezing ratio was 95% or greater. Freeze-dried temperature of the miso soup was changed to determine the capacitance variation, and its relationship with the incidences of collapse was evaluated. The result revealed that the incidence of collapse was about 50% at a temperature where capacitance was maximal. Additionally, capacitance of the soup was graphically differentiated, and we found that the incidence of collapse was 0% at freezing temperatures lower than the inflection point where the soup exhibited a freezing ratio of 95%. These results suggested that in preparing freeze-dried food products, collapse during freeze-drying could be prevented by continuously monitoring the capacitance of food products during freezing process, and by freezing them to a temperature at which collapse can be suppressed. (Received Nov. 18, 2002 ; Accepted May. 19, 2003)

凍結乾燥とは、食品を凍結した後、減圧下で固体の水を気体の水蒸気として昇華させて除去するプロセスである¹⁾。被乾燥物は、低温かつ減圧下で処理される。そのため凍結乾燥により製造された乾燥食品は、色・香り・栄養素などの熱的変性が少ないこと、凍結乾燥後の組織が多孔質であるため熱湯などで戻したときの復元性が非常に良いこと、低水分含有量まで乾燥されるため長期保存が可能であることなどの特徴を持つ²⁾。

良質の凍結乾燥食品を製造する場合、昇華のみによる乾燥を進める必要がある。そのためには、食品中の水分が十分に凍結している必要がある。ところが、凍結乾燥工程の前処理である凍結工程において、凍結庫の温度が適切でない場合や凍結時間が十分でない場合には、未凍結部分が残

存した食品を凍結乾燥することになる³⁾。未凍結部分が多い食品を凍結乾燥するとコラプスが起ることが知られている。コラプスとは、凍結不足が原因で蒸発乾燥が起こる発泡収縮現象である。このコラプスが凍結乾燥中に起こると、加水時の復元性が著しく低下するため、製品としての出荷ができなくなることから、凍結乾燥食品の製造ではコラプスの発生を避けることが重要である⁴⁾。

食品を凍結する場合、凍結庫内温度を測定することはできるが、被凍結物の温度を正確に測定することは難しい⁵⁾。食品の凍結は凍結コストや作業効率を考慮すると、可能な限り短時間で過不足のない凍結を行うことが望ましい。ところが実際の食品の凍結では、経験的なデータに基づいた凍結時間と庫内温度によって食品の凍結状態を管理しており、このような管理手法では、食品の凍結状態を十分に把握できないため、凍結乾燥にとって適切な条件で食品を凍結することが難しい。そのため、凍結乾燥工程において凍

〒719-0393 岡山県浅口郡里庄町里見 4215

* 〒739-8528 広島県東広島市鏡山 1-4-4

[§] 連絡先 (Corresponding author), hagura@hiroshima-u.ac.jp

結不足に起因するコラプスがしばしば発生するが、確実にコラプスを防止することができる凍結工程の管理手法は確立されていない。

本研究では、水の電気容量変化に注目し、コラプス防止のための凍結工程の管理手法に電気容量変化を利用することを考えた。水は、物理状態の変化によって固有の電気容量を持ち、凍結（水⇒氷）において電気容量は大きく変化することが知られている⁶⁾。食品の凍結工程に関しては、成宮ら⁷⁾が、比較的水分含有量の低いハンバーグ・パン生地凍結において電気容量を測定し、凍結・解凍の開始、完了点を測定する方法を提案している。また、食品の乾燥工程に関しては、土肥ら⁸⁾⁹⁾が、通風乾燥および凍結乾燥機内で食品の電気容量を測定することにより、食品の乾燥状態（水分量の変化）を連続的に測定する方法を提案している。しかし、食品の凍結の程度と凍結乾燥後の品質（コラプスの発生の有無）との関係については、十分に明らかにされていない¹⁰⁾。

一般に凍結乾燥する食品は、味噌汁やスープ等の水分含有量の高い（75～80%）液状食品が多く、食塩・糖類を含んでいるため凍結濃縮を起こしやすい²⁾¹¹⁾¹²⁾。また、直方体状の凹み（以後セルと呼ぶ）を複数個持つ食品トレー（Fig. 1）に液状食品を充填するため、セル間で凍結の状態が不均一になるなど、凍結状態の把握や管理が困難である。ところで、電気容量の測定では、測定に使用する電極板間で起こる変化を包括的に測定することができ、食品の凍結に伴う固液変化の計測も可能である⁷⁾。そこで、凍結過程における電気容量変化から液状食品の水結率を予測し、さらに水結率とコラプス発生率との関係が明らかになれば、コラプスが発生しない凍結状態の新たな管理手法として電気容量変化が利用できる可能性がある。

本研究では、まず、味噌汁の凍結温度を変えて凍結した時の水結率と、凍結温度を変えて凍結乾燥した時のコラプス発生率を調べ、凍結温度とコラプス発生率との関係を検討した。次に、味噌汁の凍結温度に対する電気容量を調べ、電気容量が凍結の程度を表わす指標になるか検討し、さらにコラプス発生の有無を事前に電気容量の変化から予測できるかを検討した。すなわち、凍結時の電気容量測定を基にコラプスが起らない凍結温度を設定し、凍結乾燥工程においてコラプスの発生を防止する方法について検討を行った。

材料及び実験方法

1. 試料

実験試料として、実際の即席味噌汁食品に使用する味噌汁を用いた。水分調整により固形分含有量の異なる3種類の味噌汁（固形分含有量15%、22.5%、30%）を使用した。味噌汁の固形分としては、味噌・粉末調味料が含まれ、固形分含有量は、手持屈折形（ATAGO製）を用いて固形分

含有相当量として測定した（以後、固形分含有量として記述する）。通常、凍結乾燥に用いられる味噌汁の固形分含有量は、22.5%前後である。凍結乾燥試験は、味噌汁650gをポリプロピレン製の食品トレー（Fig. 1）に充填して行った。食品トレーは、直方体状の凹み（セル：34mm×35mm×20mm）が40個（5個×8個）配置された形状である。また、凍結試験には、それぞれの味噌汁2kgをポリ袋に充填し、直方体状（280mm×480mm×15mm）にしたものを使用した。

2. 味噌汁の水結率の測定

味噌汁の水結率は、DSC（示差走査熱量測定）により測定した。DSCはセイコー電子製、DSC120s型（SSC5200s）を使用した。味噌汁約6mgをDSC用アルミパン（アロジン処理）内に入れ、シールドした。また、標準試料として酸化アルミニウム約6mgも同様にDSC用アルミパン（アロジン処理）に入れ、シールドした。これらをDSCの所定の場所に置き、液体窒素で-100℃まで冷却した後、2.0℃/min.の昇温速度で50℃まで昇温し、DSC測定を行った。

DSC測定の結果、-80℃から0℃の範囲でDSCの熱量変化が見られ、これは味噌汁中の氷の解凍に伴う吸熱変化であると判断した。そこで本研究では、-80℃を味噌汁が完全に凍結した状態（水結率100%）、0℃を味噌汁が完全に解凍した状態（水結率0%）と定義した。そこで、-80℃から0℃までの昇温に伴うDSCの吸熱ピーク面積から各凍結温度における水結率を求めた。

3. 味噌汁のコラプス発生率の測定

食品トレーに味噌汁を充填し、凍結が最も遅れる食品トレーの中央部のセル内に温度センサーを挿し、品温を測定しながら一定の温度で凍結した。品温が凍結設定温度に到達した後、凍結乾燥を行った。凍結乾燥条件は、真空度66.6Pa以下、棚加熱温度80℃、最高品温40℃とした。凍

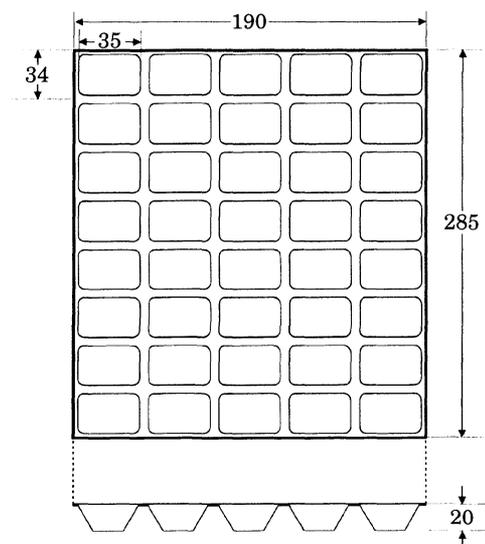


Fig. 1 A tray of freeze-drying

結乾燥後、食品トレーのセル毎にコラプスの発生状況調べ、凍結温度とコラプス発生との関係を検討した。

4. 味噌汁凍結時の電気容量の測定

凍結実験装置の概略図を Fig. 2 に示した。凍結庫内に二枚の並行平板（ステンレススチール製：350 mm×490 mm×2 mm）を設置し、電気容量測定用の電極板とした。それぞれの電極板をアクリル製のスペーサーを用いて電氣的に絶縁し（電極間距離：20 mm）、キャパシタンスメーター（HIOKI, LCR3522）に接続した。さらに、安定した測定値を得るために、電極板の周囲をステンレスメッシュ製の箱で囲い、この箱をアースに接地した。電極板間にポリ袋入りの味噌汁（2000 g）を静置して一定の温度で凍結した。味噌汁全体が、設定温度に達した時点で電気容量を測定し（周波数 100 kHz）、凍結温度と電気容量の関係を検討した。

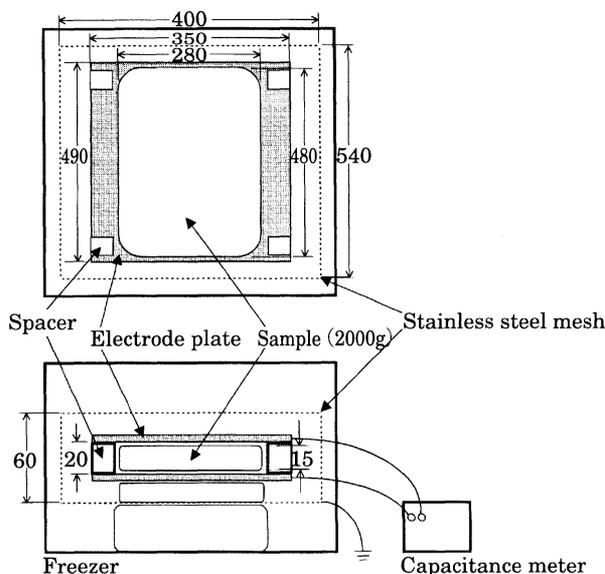


Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus

実験結果及び考察

1. 味噌汁の凍結工程における氷結率の温度依存性

3 種類の味噌汁（固形分含有量：15%，22.5%，30%）の水結率の温度依存性を Fig. 3 に示した。水結率の温度依存性は、味噌汁の固形分含有量によって異なっていた。通常、味噌汁（固形分含有量：22.5%）を凍結乾燥する場合、凍結温度は-35~-30℃であり Fig. 3 から氷結率 95% 以上の凍結条件で凍結乾燥を行っていることがわかる。

2. 味噌汁の凍結乾燥工程におけるコラプス発生状況

固形分含有量が異なる 3 種類の味噌汁を凍結乾燥したときのコラプス発生率を Fig. 4 に示した。固形分含有量 15% の味噌汁は、凍結温度が-15℃以上になると急速にコラプス発生率が上昇した。同様に、固形分含有量 22.5% の場合は-35℃以上、固形分含有量 30% の場合は-45℃以上でコラプス発生率が上昇した。コラプス発生率が上昇する温度は、味噌汁の固形分含有量に依存しており、非常に狭い凍結温度範囲で急激にコラプス発生率が上昇するため、味噌汁の品温を、その温度以下に管理することによりコラプスの発生を防止することが可能となる。

3. 氷結率とコラプス発生率との関係

固形分含有量 22.5% の味噌汁の水結率とコラプス発生率との関係を Fig. 5 (a) に示した。味噌汁の水結率が約 95% 以下になるとコラプスの発生が認められた。固形分含有量 15% と 30% の味噌汁について水結率とコラプス発生率の関係を Fig. 5 (b) に示した。味噌汁の固形分含有量とは無関係に、水結率が約 95% 以下になるとコラプスが発生することがわかる。以上の結果より、凍結工程において、味噌汁を 95% 以上の水結率になるまで凍結し、凍結乾燥を行うことによりコラプスの発生が防止できると考えられる。

4. 味噌汁の凍結工程における電気容量の温度依存性

固形分含有量が異なる 3 種類の味噌汁の電気容量変化を

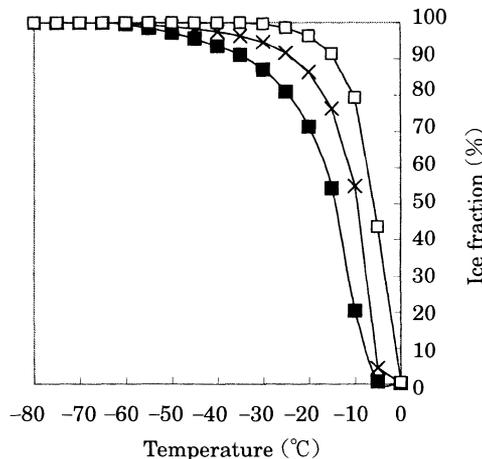


Fig. 3 Change in ice fraction for Miso soup
□, 15 wt% ; ×, 22.5 wt% ; ■, 30 wt%

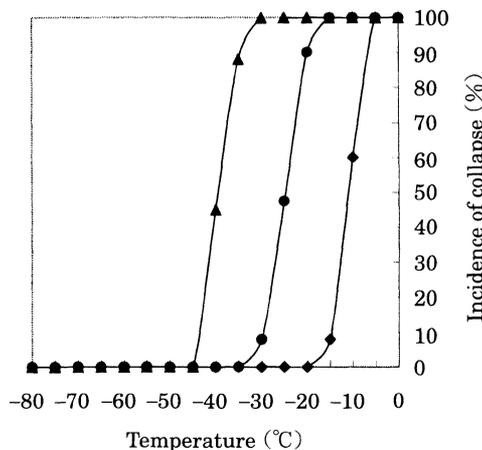


Fig. 4 Change in incidence of collapse for Miso soup
◆, 15 wt% ; ●, 22.5 wt% ; ▲, 30 wt%

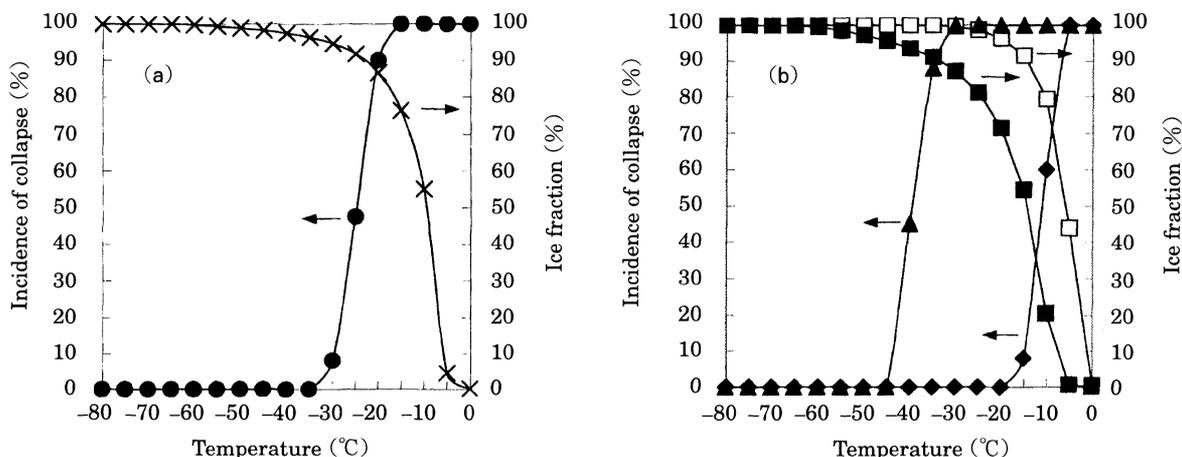


Fig. 5 Relationship between ice fraction and incidence of collapse for 22.5 wt% Miso soup (a), 15 wt% and 30 wt% Miso soup (b)

×, ice fraction ; ●, incidence of collapse (22.5 wt%) ;
 □, ice fraction ; ◆, incidence of collapse (15 wt%) ;
 ■, ice fraction ; ▲, incidence of collapse (30 wt%).

Fig. 6 に示した. 固形分含有量 15% の味噌汁では, 凍結温度 -10°C で電気容量が極大値を示した. また, 固形分含有量 22.5% と 30% の味噌汁では, それぞれ -30°C と -40°C において電気容量が極大値を示した.

5. 電気容量とコラプス発生率との関係

固形分含有量 22.5% の味噌汁のコラプス発生率と電気容量変化を Fig. 7 (a) に示した. 電気容量が極大値を示す温度範囲でコラプス発生率が大きく変化している. 同様に, 固形分含有量 15%, 30% の味噌汁についてコラプス発生率と電気容量変化を Fig. 7 (b) に示した. 試料の固形分含有量が変わっても, 電気容量が極大値を示す付近でコラプス発生率が大きく変化した. さらに, 電気容量が極大値

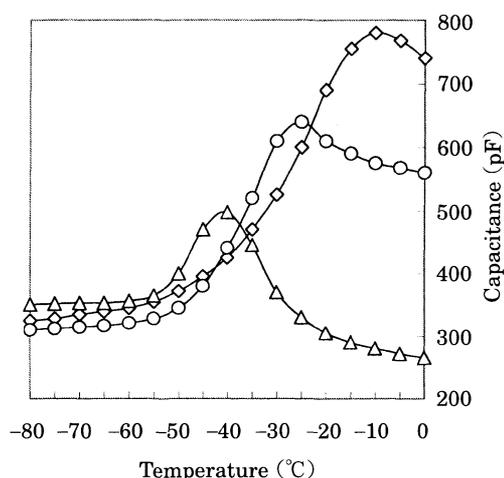


Fig. 6 Change in capacitance for Miso soup
◇, 15 wt% ; ○, 22.5 wt% ; △, 30 wt%

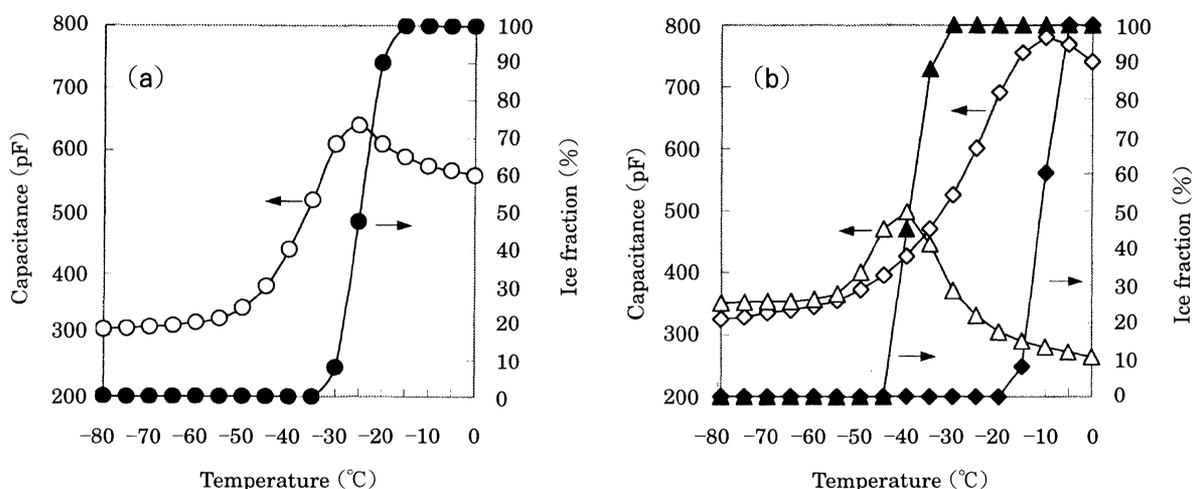


Fig. 7 Relationship between capacitance and incidence of collapse for 22.5 wt% Miso soup (a), 15 wt% and 30 wt% Miso soup (b)

○, capacitance ; ●, incidence of collapse (22.5 wt%) ;
 ◇, capacitance ; ◆, incidence of collapse (15 wt%) ;
 △, capacitance ; ▲, incidence of collapse (30 wt%).

を示す温度でのコラプス発生率は、いずれの場合も約 50% であった。これらのことは、味噌汁の凍結乾燥過程において、凍結過程の電気容量を測定することにより、凍結乾燥した際のコラプス発生指標となる可能性を示唆している。味噌汁の電気容量変化のグラフを微分すると、固形分含有量 22.5% の味噌汁では、凍結温度 -35°C に変曲点があり、変曲点以下の凍結温度範囲ではコラプス発生率は 0% であった。同様に、固形分含有量 15%, 30% の味噌汁の変曲点はそれぞれ -25°C , -48°C となり、いずれも変曲点以下の凍結温度範囲ではコラプス発生率は 0% であった。つまり、氷結率が 95% 以上に達していることになる。以上の結果より、味噌汁の凍結乾燥過程において、凍結過程の電気容量を連続で測定し、変曲点を確認して凍結終点とすることにより、乾燥乾燥後のコラプスの発生を防止できる可能性が示唆された。

要 約

凍結乾燥食品のコラプス（蒸発乾燥による発泡・収縮現象）発生を防止するための非破壊測定法を検討した。コラプスの発生は、凍結乾燥前工程（凍結工程）での凍結不足が主な要因である。食品のモデルとして固形分含有量が異なる 3 種類の味噌汁を用いた。まず、味噌汁の氷結率を DSC 測定により調べ、さらに味噌汁を凍結乾燥し、コラプス発生率と氷結率との関係を検討した。その結果、氷結率が約 95% 以上でコラプスの発生が抑えられることが明らかとなった。味噌汁の固形分含有量を変えた場合も同様に氷結率が 95% 以上でコラプスの発生が抑えられた。次に、味噌汁の凍結温度を変えて電気容量を測定し、コラプス発生率との関係を検討した。その結果、電気容量が極大値を示す温度でコラプス発生率が約 50% となった。電気容量変化とコラプス発生率との間には何らかの関係があることから、電気容量変化からコラプス発生を予測できる可能性が示唆された。さらに、味噌汁の電気容量変化のグラフを微分すると、低温側の変曲点以下の凍結温度範囲ではコラプス発生率が 0% になることがわかり、このとき、味噌

汁の氷結率が 95% に達していることが明らかとなった。以上の結果から、凍結乾燥食品の製造において、凍結過程の食品の電気容量を連続で測定し、コラプスの発生を抑制できる温度まで冷却することにより、凍結乾燥過程のコラプス発生を防止できる可能性が示唆された。

引 用 文 献

- 1) 太田勇夫, 「真空技術講座 8 (真空乾燥)」, (日刊工業新聞社, 東京), p. 26 (1967).
- 2) 高薄一弘, 「凍結乾燥技術」, (技術情報協会, 東京), p. 5 (2001).
- 3) Bomben, J.L., King, C.J. and Hayes, T.L., Cold-stage scanning electron microscope measurement of ice morphology in apple tissue as a function of freezing rate. *Cryobiology*, **20** (5), 574-586 (1983).
- 4) 村瀬則郎, 佐藤清隆, 「食品とガラス化結晶化技術」, (サイエンスフォーラム, 東京), p. 21 (2000).
- 5) 加藤舜郎, 「凍結食品の製造と取扱いについての報告」(日本冷凍協会, 東京), pp. 82-83 (2000).
- 6) 花井哲也, 「不均質構造と誘電率」(吉田書店, 京都), p. 58 (2000).
- 7) 成宮正興, 羽倉義雄, 非接触式静電容量センサーによる食品の品質評価 (第 1 報: 凍結解凍における静電容量と温度の関係), 日本冷凍空調学会論文集, **16**, 23-35 (1999).
- 8) Tohi, S., Hagura, Y. and Suzuki, K., Relationship between Weight and Capacitance changes during Freeze-drying process of food, *Food Sci. Technol. Res.*, **8**, 257-260 (2002).
- 9) 土肥貞夫, 羽倉義雄, 鈴木寛一, 食品の凍結乾燥過程における重量と電気容量の変化, 食科工, **49**, 726-730 (2002).
- 10) Ollivon, M.R., Calorimetric and thermodielectrical measurements of water interactions with some food materials. *Adv. Exp. Med. Biol.*, **302**, 175-189 (1991).
- 11) Deshpands, S.S., Cheryan, M., Sathe, S.K. and Salunkhe, D.K., Freeze concentration of juices. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **20** (3), 173-248 (1984).
- 12) Lueckel, B., Bodmer, D., Helk, B. and Leuenberger, H., Formulations of sugar with amino acids or mannitol-influence of concentration ratio on the properties of the freeze-concentrate and the lyophilizate. *Pharm. Dev. Technol.*, **3** (3), 325-336 (1998).

(平成 14 年 11 月 18 日受付, 平成 15 年 5 月 19 日受理)