

食品乾燥工程中の脱水機構分離と数学モデル — 魚肉ソーセージによる物理化学的キャラクタリゼーション —

小西 靖之, 小林 正義*, 田谷 嘉浩, 下野 功

Mathematical Model for the Discrimination of Moisture Transfer Mechanisms in Food Drying Processes — Physicochemical Characterization using a FishPaste Sausage —

Yasuyuki Konishi, Masayoshi Kobayashi*, Yoshihiro Taya
and Isao Shimono

要 旨

乾燥工程中の食品内水分移動メカニズムの評価のために、含水率分布の無い任意含水率 (W_0) に調整したモデル物質を用い、食品中の細孔構造変化及び水分存在状態分布について検討を行った。細孔構造変化に対しては食材断面SEM画像解析、水分存在状態に関しては昇温脱離プロファイルの解析を用いた。解析の結果、食品中の水分は異なる3つの状態で存在し領域 I では弱束縛水と強束縛水、領域 II ではガス状水であると考察した。食材内水分存在状態に対応した脱水モデルを提出し、モデルから導出した数学式を用いた脱水応答曲線の計算結果は乾燥温度50℃、 $W_0 = 235 \sim 49\%$ -d.b. の範囲の実験値を良く反映することができた。

1. 緒 言

乾燥操作は多くの食品製造工程で用いられており、特に装置の操作性や製造コストの有利性より通風乾燥が主流となっている。この乾燥の最適操作設計を検討する場合、乾燥条件の違いに対応した含水率の変化や乾燥工程に要する乾燥時間を把握することは非常に重要である¹⁾。しかし、食品の乾燥操作は乾燥温度や乾燥空気流速などの乾燥条件の他に乾燥材料の違いや材料含水率の影響を大きく受けるため、その定量的な評価や検討は非常に難しい。乾燥操作設計の最適化のために、多くの研究者が食品乾燥工程中の経時変化に対する乾燥度合いや乾燥速度の予測式の提案を行っている²⁻⁶⁾。しかし従来の報告は濃度分布及び含水率分布が常時存在する連続乾燥工程中の乾燥挙動に対する検討であった。従ってその状態方程式は非

線形性が強く、現象を適格に表現する解は得られていない。食品乾燥工程では乾燥時間の短縮及び乾燥製品の品質向上を目的としたあん蒸操作が用いられている。この操作は通風乾燥の途中で乾燥を一旦停止し、被乾燥物を冷暗所に保管することにより、表面と内部の含水率分布を均一化するものである⁷⁻⁸⁾。小西-小林は⁹⁻¹⁰⁾ あん蒸工程の最適操作設計を目的に、乾燥温度、あん蒸操作タイミング(あん蒸開始含水率: W_0) を変化させたときのその後の再乾燥時における乾燥挙動の解析を行った。 W_0 値に対する水分の有効拡散係数 (De 値) 及び拡散の活性化エネルギー (E_0 値) の動特性の解析より、あん蒸操作後の再乾燥初期の水分拡散は、領域 I ($W_0 > 100\%$ -d.b.) と II ($W_0 < 100\%$ -d.b.) とで異なる拡散機構で進行する可能性を示唆した。

* 北見工業大学, 化学システム工学科

本研究では、あん蒸操作により任意含水率に調整した魚肉ソーセージ試料を用い、含水率変化に伴う(1)乾燥試料の見かけ構造の変化の解析、(2)水の昇温脱離 (TPD) 応答曲線の形態変化の解析から水分移動モデルの提出、(3)その水分移動モデルを反映した脱水応答数学モデルを用い計算機シミュレーション、を行うことを目的としている。

2. 実験方法

2.1 通風乾燥装置

実験に使用した通風乾燥装置をFig. 1-(a)に示す。本装置は送風機、ヒータ、乾燥室により構成されている。乾燥用空気は外気を送風機により乾燥室下部に導入し、シーズヒータ (出力1130W) により設定温度まで加熱される。加熱された乾燥用空気は、整流部を經由し乾燥室内試料乾燥部にて試料を乾燥し、その後排気口より排出される。この試料乾燥部での乾燥空気流速は約0.7m/secに設定した。空気は温度 $20 \pm 3^\circ\text{C}$ 、湿度 $42 \pm 5\%$ -R.H.の外気を直接導入し、湿度調整は行わなかった。試料は約10meshのステンレス製網の試料皿 (Fig. 1-(b))に載せ、乾燥室内の底面より200mm上部に設置した。

2.2 乾燥試料

本実験では、 $\phi 20 \times L 40\text{mm}$ の円柱状 (Fig. 1-(c))に整形した魚肉ソーセージを乾燥モデル物質、として用いた。この魚肉ソーセージは通風乾燥速度

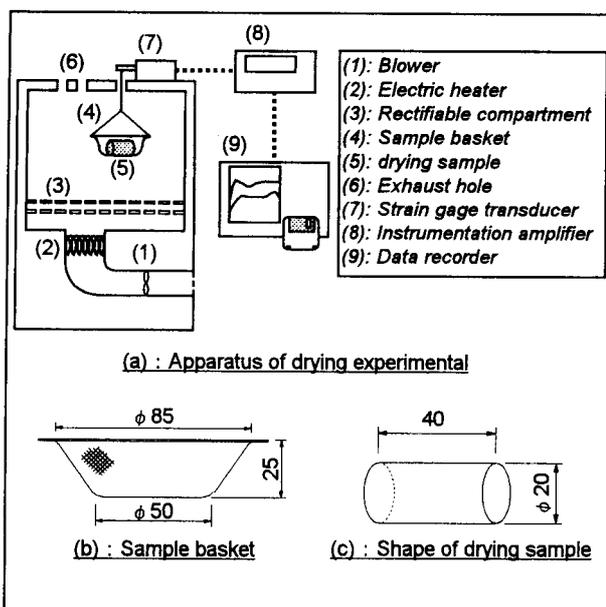


Fig. 1 Schematic drawing of the apparatus used for the drying test.

の経時変化挙動が魚肉(ホッケ魚肉)と酷似していることから乾燥モデル物質として選定した。試料の重量は約15gで、初期含水率 (W_0) は235% -d.b. (乾量基準)であった。

尚、本試料の乾燥工程は脱水速度、試料温度変化の測定結果より、減率乾燥期間より開始することを予め確認した。

2.3 乾燥及びあん蒸操作条件

乾燥温度 T_d は冷風乾燥から温風乾燥の代表的温度として $T_d = 50^\circ\text{C}$ を選定した。乾燥工程途中に試料内部の含水率均一化を目的に挿入したあん蒸工程はあらかじめ庫内温度を 2°C ($\pm 0.5^\circ\text{C}$) に制御してあるインキュベーターの中に保管する方法を用いた。尚、あん蒸時間は36hとしこれ以上のあん蒸操作はその後の再乾燥工程の初期乾燥速度に変化を与えないことを確認した。あん蒸工程開始含水率 (W_0) 範囲は $W_0 = 49 \sim 127\%$ -d.b. とした。あん蒸工程は、表面からの水分蒸発を押さえるために乾燥試料をラップ (ポリエチレンフィルム) に密閉した。あん蒸工程後の再乾燥操作は、あん蒸工程前の乾燥工程と同条件に設定した。

2.4 含水率の測定

乾燥試料の重量変化は、乾燥工程中に電子天秤 (最小感度10mg) を用いて連続的に測定した。含水率は無水材料 (絶乾個体) の重量を基準とし、 W (又は W_0) (% -d.b.) = (水分重量) / (絶乾固体重量) $\times 100$ として示した。

尚、用いた乾燥試料は含水率の低下にともない体積も減少し、この体積減少は水分移動速度に影響を与えるが、本研究では第一次近似として影響は無いものとして解析を行った。

2.5 SEM測定

あん蒸操作により任意含水率に調整した試料内部構造の観察のために、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope) を用いて試料切断部表面の反射電子像 (Backscattered Electron Image) の観察を行った。測定試料はあん蒸操作後の魚肉ソーセージの中央部分を $5\text{mm} \times 5\text{mm} \times 1\text{mm}$ の小片として切り出し、真鍮製測定ステージに静置した状態で液体窒素で凍結し、その後速やかに試料室に導入し測定を行った。測定

には日本電子データム(株)製JSM-5310LVを用い、試料室真空度30Pa, 加速電圧15kVの測定条件にて観察した。

2.6 TPD測定

乾燥試料中の水分の存在状態の違いをより明確に評価するために、任意含水率に調整した試料の昇温脱離 (TPD) テストを行った。 $T_b = 50^\circ\text{C}$ にて所定の含水率に脱水した試料をあん蒸操作により内部含水率が均一な任意含水率の試料として調整し、TPD測定に用いた。TPD条件は昇温開始温度 30°C , 昇温速度 $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$, 昇温終了温度 210°C とし、任意含水率に調整した試料を微小荷重用ロードセルに連結した試料皿に設置し重量変化を連続的に測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 乾燥工程中の食材みかけ構造と水分存在状態モデル

乾燥操作の最適設計には、含水率に対応した水分の存在状態や水分移動機構を考慮した数学モデルが必要である。これらの違いは乾燥下にある材料の構造変化と密接な相関がある。Fig. 2は $T_b = 50^\circ\text{C}$ 時の乾燥工程中にあん蒸操作を導入し、材料内の含水率分布を均一化した試料断面のSEM画像である。試料断面の状態は含水率の低下により特徴的な構造変化を示す。乾燥前試料である $W_o = 235\% \text{-d.b.}$ (Fig. 2-(a))では試料断面は空隙の無い平坦な状態であるが、 $W_o = 122\% \text{-d.b.}$ (Fig. 2-(b))では試料内にSEM検出器方向 (Fig. 2 SEM画像中, 左上) に陰のある陥没部分の生成が認められる。これは試料内部に生成した空隙 (void) の切断面を示している。この空隙は乾燥工程中に試料内水分が減少し、その局所的体積減少及び水蒸気による体積膨張により形成したと考えられる。この時、水分は空隙内では飽和水蒸気として存在している。 $W_o = 100\% \text{-d.b.}$ (Fig. 2-(c))では空隙の数及び面積は増加する。更に含水率が低下し $W_o = 59\% \text{-d.b.}$ (Fig. 2-(d))では空隙の面積は拡大すると共に大きな空隙内に更に小さな空隙が形成されている。

SEM画像測定により得られた空隙生成の挙動を定量的に評価するために、以下の式に示す新たなパラメータ、空隙割合 (V_f) を定義した。

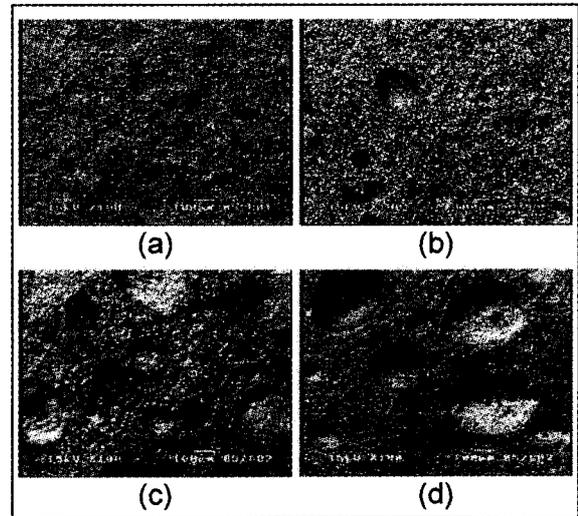


Fig. 2 SEM photographs of the dried samples for different moisture content. ($W_o =$ (a) : 235% -d.b., (b) : 122% -d.b., (c) : 100% -d.b. and (d) : 59% -d.b.)

$$V_f = S_v / S_a \cdots (1)$$

S_v : SEM画像中のvoid面積 (m^2), S_a : SEM画像中の試料全面積 (m^2) であり、 V_f はSEM画像中のvoid面積の割合を示す。ここで V_f 値は画像倍率 ($\times 100$) を一定として $\phi 25 \mu\text{m}$ 以上のものとした。

V_f 値を W_o 値に対して整理した結果をFig. 3に示した。 V_f 値は $W_o = 100\% \text{-d.b.}$ を境界として大きく変化し、領域I ($W_o > 100\% \text{-d.b.}$)では $V_f = 0.05$ 以下の値を示すが、 $W_o = 100\% \text{-d.b.}$ 近傍で急激に増加し、領域II ($W_o < 100\% \text{-d.b.}$)では領域Iの6倍以上の大きな値となる。これらの結果から水分存在状態の一つのモデルとして、領域Iでは液状水、領域IIでは空隙内の水蒸気飽和の状態を提出できる。

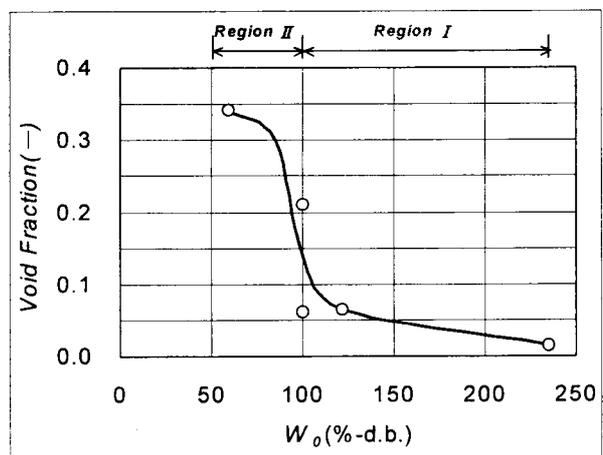


Fig. 3 Void fraction evaluated from the SEM photographs as a function of various moisture contents.

3.2 TPD応答曲線の形態と水の存在状態

乾燥試料中の水分存在状態の違いをより明確に評価するために、任意含水率に調整した試料の昇温脱離 (TPD) テストを行った。\$T_b = 50^\circ\text{C}\$にて所定の含水率に脱水した試料をあん蒸操作により内部含水率が均一な任意含水率の試料として調整し、この試料を昇温開始温度\$30^\circ\text{C}\$から昇温速度\$\beta = 0.5^\circ\text{C}/\text{min}\$にて\$210^\circ\text{C}\$まで昇温した時の脱水挙動の解析を行った。Fig. 4は脱水量の変化を脱水速度 (\$r_w = \text{g-water}/(\text{g}\cdot\text{h})\$)として表現したTPDプロファイルである。得られたTPD応答形態は試料含水率により大きく異なる。\$W_o = 235\%\$-d.b.の試料の場合、\$40\sim 60^\circ\text{C}\$と\$100^\circ\text{C}\$以降の領域に2つの脱水速度ピークを持つ。\$W_o = 119\%\$-d.b.及び\$W_o = 63\%\$-d.b.の試料では\$100^\circ\text{C}\$以下においてそれぞれ一定値\$r_w \approx 0.12\$及び\$r_w \approx 0.04\text{g}/(\text{g}\cdot\text{h})\$を与えた。一方試料内温度の挙動は初期含水率の違いに応じて\$100^\circ\text{C}\$近傍で極めて特異的形態を示す。これは水の蒸発潜熱に起因するものである。従って初期含水率の大きい試料ほど温度上昇の停止時間が長く(蒸発量が多い)、その停止温度が低い。

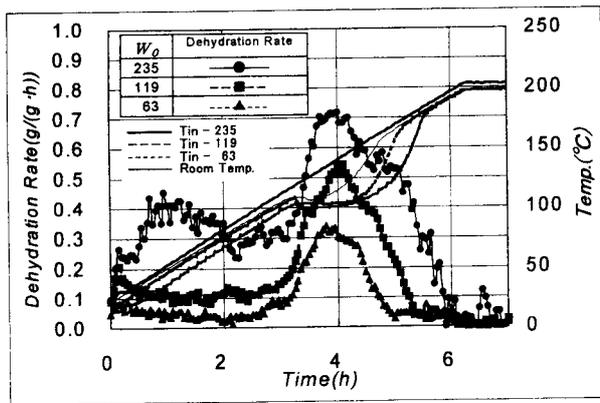


Fig. 4 TPD profiles of the dehydration rates accompanied with the change in the sausage matrix temperatures as a function of \$W_o\$. (\$\beta = 0.5^\circ\text{C}/\text{min}\$)

このことを更に明確に解析するために\$r_w\$を試料内温度に対しプロットしたのがFig. 5である。最大脱水速度\$r_{w(max)}\$を与える温度\$T_{in(max)}\$は\$W_o = 235\%\$-d.b.試料の場合、\$T_{in(max)} = 101^\circ\text{C}\$、\$W_o = 119\%\$-d.b.では\$T_{in(max)} = 104^\circ\text{C}\$、\$W_o = 63\%\$-d.b.では\$T_{in(max)} = 110^\circ\text{C}\$となる。これらの結果は、低含水率域では結合水が主体となる報告¹¹⁻¹²⁾を考慮すると、食品中の含水率の低下にともなう水分

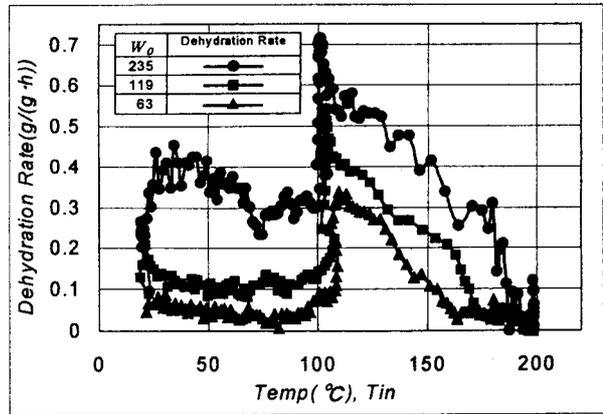


Fig. 5 TPD profiles of the dehydration rates as a function of \$W_o\$. (\$\beta = 0.5^\circ\text{C}/\text{min}\$)

の存在状態の変化に起因すると考えられる。即ち、領域Iの高含水率側(\$W_o = 235\%\$-d.b.)試料では食材と比較的弱く束縛された液状水が主であり、\$W_o = 118\%\$-d.b.試料では食材と弱く束縛された液状水と強く束縛された液状水の混在状態であり、領域IIの\$W_o = 63\%\$-d.b.では水分の多くはガス状水であると考えられる。水分移動は\$W_o > 100\%\$-d.b.では液状水移動(弱束縛水と強束縛水)が、\$W_o < 100\%\$-d.b.では結合水と吸脱着平衡にあるガス状水の移動がそれぞれ主であるとするFig. 6に示すモデルを提出できる。

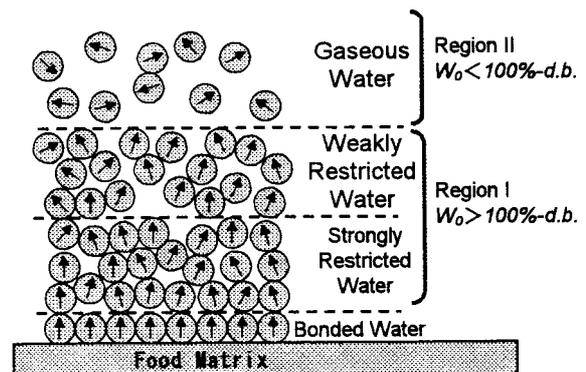


Fig. 6 Schematic explanation for the state of water molecules in solid food matrix.

3.3 脱水応答モデル

Fig. 6に示した水分存在状態モデルより模式的に乾燥材料内の水分種に対応した水槽を想定した水槽モデルを提案した。Fig. 7に示す様に領域Iでは弱束縛水及び強束縛水の二つの水槽が存在し、両水槽より弱束縛水と強束縛水が並列で脱水すると共に、領域IIではガス状水の一つ水槽を想定する。各水槽からの水分の流出速度はそれぞれ\$k_w\$、

k_w, k_s, k_g に示す総括物質移動係数により制御される。

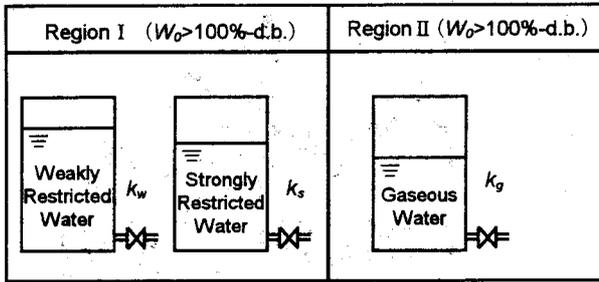


Fig. 7 Schematic explanation of the tank model.

Fig. 7 のモデルに従うと、各領域での物質収支式は以下のようなになる。

$$\left[-\frac{dW_{R1}}{dt} \right] = \left[-\frac{dW_{Rw}}{dt} \right] = \left[-\frac{dW_{Rs}}{dt} \right] \dots (2)$$

$$-\frac{dW_{Rw}}{dt} = k_w \cdot W_{Rw} \dots (3)$$

$$-\frac{dW_{Rs}}{dt} = k_s \cdot W_{Rs} \dots (4)$$

$$-\frac{dW_{R2}}{dt} = k_g \cdot W_{Rg} \dots (5)$$

ここで W_{R1} : 領域 I の水分比 [-], W_{R2} : 領域 II の水分比 [-], W_{Rw}, W_{Rs}, W_{Rg} はそれぞれ、弱束縛水、強束縛水、ガス状水の水分比 [-], k_w, k_s, k_g はそれぞれ弱束縛水、強束縛水及びガス状水の総括物質移動係数、 t : 乾燥時間 [h] である。

以下の境界条件を用いると、(2)~(5)式の解は以下の様になる。

$$W_{Rw} = A_1, W_{Rs} = A_2, W_{Rg} = A_3, \text{ when } t = 0$$

$$W_{Rw} = 0, W_{Rs} = 0, W_{Rg} = 0, \text{ when } t = \infty$$

領域 I : $W_{R1} = A_1 \exp(-k_w \cdot t) + A_2 \exp(-k_s \cdot t) \dots (6)$

領域 II : $W_{R2} = A_3 \exp(-k_g \cdot t) \dots (7)$

ここで、 $A_1, A_2,$ 及び A_3 : 定数 [-] である。

(6)及び(7)式を用いてあん蒸操作後の再乾燥時の脱水応答について、実験値と一致するように各パ

ラメータを試行錯誤法により求めた。得られたパラメータを用い、任意含水率から乾燥を開始した場合の脱水経時変化の計算値を実験値と比較した。一例として $T_d = 50^\circ\text{C}$, $W_0 = 125\% \text{ -d.b.}$ と $81\% \text{ -d.b.}$ について計算値と実験値を比較した結果を Fig. 8 に示す。計算値は(6), (7)式及び最適なパラメータを用いることにより実験値を良く説明できる。更に得られた最適なパラメータは、 W_0 値及び T_d 値の関数として近似できる。これらの結果を用いると任意な T_d 値及び W_0 値での脱水応答曲線の予測が可能となる。(6), (7)式及び W_0 値及び T_d 値の関数として得られたパラメータを用いて $W_0 = 182, 142, 61\% \text{ -d.b.}$ から乾燥を開始した場合の脱水応答の計算値を実験値と比較して Fig. 9 に示す。計算結果は実験値をよく反映することができた。

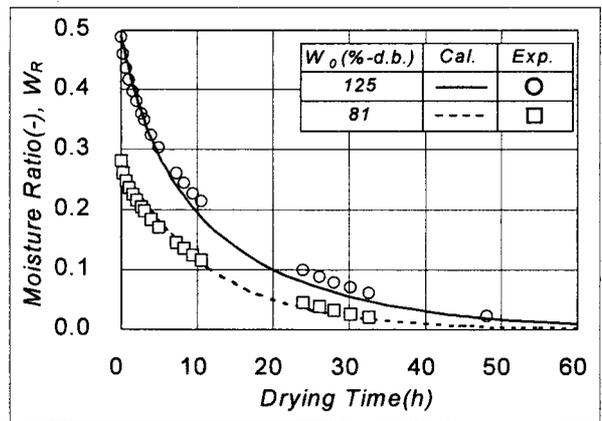


Fig. 8 Comparison of the calculated W_R using the optimal parameter values and experimental ones.

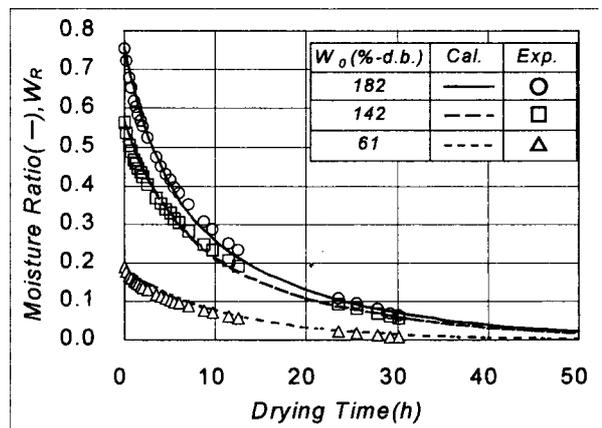


Fig. 9 Computer simulation of W_R at $W_0 = 182, 142$ and 61 by using the generalized equations (2) and (3) and their fitting to the experimental curves.

4. ま と め

乾燥工程下にある魚肉ソーセージのみかけ構造の変化及び水の昇温脱離応答曲線の解析を行い水分移動モデルを提出すると共に、その水分移動モデルを反映した脱水応答数学モデルを構築し、それを用いて任意の脱水応答曲線のシミュレーションを行い以下のことを明らかにした。

- (1) SEM測定によるソーセージ断面のみかけ構造は、領域Ⅰでは $\phi 25 \mu\text{m}$ 以上の空隙は5%程度発生し、領域Ⅱでは30%以上と急増する。
- (2) 水のTPDプロファイルの解析より、最大脱水速度を与える温度はソーセージの初期含水率低下により $W_0 = 235, 119, 63\% \text{-d.b.}$ でそれぞれ101, 104, 110°Cと上昇した。
- (3) 上記(1), (2)の結果を基に含水率の違いにより異なる水の存在状態を考慮して、領域Ⅰでは弱束縛水と強束縛水が混在し、領域Ⅱではガス拡散が主体となり水分移動が進行するモデルを提出した。更にそれぞれの拡散係数を反映した水分移動係数を持つ脱水応答式は実験値をよく説明できた。

参 考 文 献

- 1) 久保田清：工場操作シリーズNo.2－乾燥，新増補三版，(化学工業社・東京)，p362 (1995)
- 2) M. S. Chinnan: Trans. ASAE, 27 (2), 610 (1984)
- 3) A. Noomhorm and L. R. Verma: Trans. ASAE., 29 (2), 587-91 (1986)
- 4) Y. I. Sharaf-Eldeen, J. L. Blaisdell and M. Y. Hamdy: Trans. ASAE., 23 (5), 1261-5, 1271 (1980)
- 5) H. Shepherd and R. K. Bhardwaj: J. Food Sci, 53 (6), 1813 (1988)
- 6) D. G. Overhults, G. M. White, H. E. Hamilton and I. J. Ross: Trans. ASAE, 16 (1), 112 (1973)
- 7) 室谷幸男：水産加工機械・p181・恒星社厚生閣・東京・(1987)
- 8) 小西靖之，小林正義：食科工, 45, 296 (1998)
- 9) 小西靖之，小林正義：食科工, 46, 205 (1999)
- 10) Konishi, Y., Horiuchi, J. and Kobayashi, M.: Proceedings of EURO FOOD CHEM X, 3, 744 (1999)
- 11) Caurie, M.: J. Food. Technol., 6, 193 (1971)
- 12) 秋葉 稔・元広輝重：水産加工技術，改訂2版，太田冬雄編，(恒星社厚生閣・東京)，p85 (1986)