

イカの乾燥に影響を与える複合水分種の分離評価と 脱水ダイナミクス

小西靖之, 三浦宏一*, 小林正義**

Discrimination of Multiple Water Species and Dehydration Dynamics influenced upon the Squid-drying Operation

Yasuyuki Konishi, Kou-ichi Miura* and
Masayoshi Kobayashi*

要 旨

イカ乾燥工程中の含水率変化に伴う、水分移動機構、移動水分種の解析を脱水応答挙動解析, TPD法, $^1\text{H-NMR}$ 法, 脱水応答式のパラメータ解析により行った。解析の結果, 乾量基準含水率($\%$)=120%-d. b. を境界として, 含水率の高い領域I($\%$ >120%-d. b.)と低い領域II($\%$ <120%-d. b.)では, 水分移動機構や乾燥に関与する水分種が異なることを明らかにした。乾燥工程中の領域Iでは, 水分の移動性や移動に要するエネルギーはほぼ一定であり, 乾燥物からの束縛の弱い液状水が乾燥に大きく関与する。しかし, 領域IIでは, $\%$ の低下に伴い, 水分の移動性は低下し, 移動に要するエネルギーは増加し, 徐々に乾燥しにくい状況となる。また乾燥に関与する水分種も領域Iとは異なり, 乾燥物からの束縛の強い水分種に変化する。乾燥が進行しにくい領域IIでは, あん蒸操作等が効率的な乾燥操作に有効である。

1. 緒 言

北海道の主要産業の一つである水産物加工業では, 乾燥操作が多く食品加工工程で用いられている。道南地域においては, イカの漁獲量が多く, スルメ等の製造が盛んであり, その乾燥工程の最適操作設計が求められている。乾燥工程の主たる目的は, 乾燥原料からの水分の除去であり, 乾燥挙動は乾燥原料である食品中の水分の状態や水分移動機構に強く影響を受ける。さらに, 食品中の水分の状態は, 食品の味, 色, 堅さや保存性などの品質にも強く影響を与え, 乾燥工程中の食品中の水分の状態を制御できれば, 新たな品質の乾燥製品の開発も可能となる。このため, 多くの研究者が, 乾燥工程中の食品中の水分の状態に関して研究を行っている。

Cuarie¹⁾やRocklandら²⁾は, 多くの食品中の水分状態と含水率の相関性を吸着等温線より分類を行い, 異なる3つの水分状態領域が存在すると報告している。Lichfieldら³⁾は, パスタ乾燥工程中の水分移動機構の研究で, 水分の有効拡散係数(D_e)の違いより, 水分の移動形態を分類し, パスタ中の移動水分は, 含水率の高い領域では液状で, 含水率の低い領域ではガス状で移動していると報告している。これらの従来の報告は, 食品あるいは乾燥工程中の食品には, 複数の水分種が存在していることを示しているが, 吸着等温線, D_e などの脱水応答解析などを指標としており, 水分種の間接的な評価である。

近年では, 食品中の水分種の状態評価のために, 水の水素プロトンの運動性を直接的に測定する $^1\text{H-NMR}$

*北見工業大学化学システム工学科 助教授

**寒地資源高度利用研究所 所長

NMR法が用いられている。この方法により、生体や食品中の水の状態を、直接的に評価検討することができる。Rarraら⁴⁾は、リンゴの乾燥工程中の水分の状態解析に、¹H-NMRを適用し、自由水の量的な変化を明らかにした。Miedziejkoら⁵⁾は、¹H-NMR法を用いてトリティカーレ(ライ麦の一種)の種子の水分を自由水と結合水に識別した。これらの報告は、¹H-NMR法が食品中の水分状態の評価に有効であることを示している。

我々は、これまでの食品乾燥工程中の水分移動機構の研究において、 De や拡散の活性化エネルギー(E_0)などの脱水応答挙動の解析は、水分移動機構の評価に有効であること、移動水分種や水分移動機構を反映した脱水応答式を用いることにより、様々な乾燥条件の脱水挙動を予測でき、最適操作設計に非常に有効であることを明らかにした⁶⁻⁷⁾。また、連続乾燥工程中に、乾燥物の含水率分布を均一化する手法である「あん蒸操作(PUP)」を用いることにより、含水率分布を均一に調整した試料の脱水応答挙動や水分状態のダイナミクス解析は、通風乾燥工程中に生成する乾燥物内部の含水率勾配の影響を受けない脱水応答や水分状態の解析が可能であることを明らかにした⁸⁻⁹⁾。

そこで本報告では、イカ乾燥工程中にダイナミックに変化する水分状態に注目し、(1)水分種の状態変化、(2)乾燥物構造体による水分種の束縛状態、(3)脱水に寄与する水分種の分類、等の物理化学的定量評価を、脱水応答挙動解析、TPD法、¹H-NMR法を用いて評価及び検討を行った。

2. 実験方法

2.1 通風乾燥装置

イカ乾燥工程の実験には、通風乾燥装置を用いた。本装置の乾燥室は、300×300×300mmであり、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)により所定温度に加熱する。加熱調整した乾燥用空気は、整流部を經由し乾燥室に導入し乾燥試料部を通過後排気口より排出する。試料乾燥部での乾燥空気流速は、約0.7m/secに設定した。乾燥用空気は、温度 $20 \pm 3^\circ\text{C}$ 、湿度 $42 \pm 5\%-\text{R.H.}$ の外気を直接導入し、湿度調整は行わなかった。乾燥試料を、約10meshのステンレス網製の試料皿に静置し、乾燥室内の

底面より150mm上部に設置した。

2.2 乾燥試料

本研究で用いたイカ試料は、北海道産真イカの冷凍品を解凍後、外套膜部(厚み6~8mm)を50~50mmに整形して用いた。この試料の初期含水率(\mathcal{W}_0)は300~340%-d.b.であった。なお、本試料の乾燥は、脱水速度の測定結果より、恒率乾燥期間は存在せず、減率乾燥状態より開始することを予め確認した。

2.3 乾燥及びあん蒸(PUP)操作条件

乾燥工程は、乾燥温度(T_0) 40, 50, 60°Cで行った。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PUPは、予め庫内温度を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イカ試料を保管する方法を用いた。なお、PUP時間は36hとし、これ以上のPUP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。PUPの開始含水率(\mathcal{W}_0)範囲は、 $\mathcal{W}_0 = 7 \sim 280\%-\text{d.b.}$ とした。PUP工程中は、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)で密閉した。PUP後の再乾燥工程は、PUP前の乾燥工程と同条件で行った。

2.4 含水率の測定

乾燥工程中の含水率(W)変化の測定のために、乾燥試料をロードセルに吊下げた試料皿に静置し、乾燥工程中の試料重量変化を、微少ロードセルの出力変化により連続的に測定した。乾燥前及び乾燥終了後の含水率は、105°C絶乾法により測定した。含水率は、無水材料(絶乾固体)の重量を基準とし、 $W(\text{又は } \mathcal{W}_0)(\%-\text{d.b.}) = (\text{水分重量}) / (\text{絶乾固体重量}) \times 100$ として示した。

なお、用いた乾燥試料は、含水率の低下に伴い、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 昇温脱離測定

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中の水分の昇温脱離(TPD)テストを行った。 $T_0 = 40^\circ\text{C}$ にて所定の含水率に脱水した試料を、PUPによ

り内部含水率が均一な試料に調整し、その後TPD測定を行った。TPD条件は、昇温開始温度30℃、昇温速度1.0℃/min、昇温終了温度210℃に設定した。

2.6 ¹H-NMR測定

予め任意含水率試料として調整したイカ試料を2×2×10mmに切り出し、内径4mm×長さ180mmの試料管に挿入し、¹H-NMR測定を行った。¹H-NMR測定には、FT-NMRスペクトロメーター(JEOL A-500)を用い、測定条件は、観測周波数500MHz、観測幅20kHz、90パルス幅12.5μm、積算回数8回、試料温度は室温(23.5±0.5℃)とした。分解能調整に使用した重水素中の微量の軽水プロトンのピークを、化学シフトの基準(0ppm)とした。

3. 実験結果及び考察

3.1 イカ乾燥工程中の脱水応答挙動

$T_D=50^\circ\text{C}$ でのイカ連続乾燥工程中の脱水応答挙動をFig.1に示した。Fig.1(A)の連続乾燥時の含水率(W)の変化は、乾燥時間の経過に伴い徐々に低下するとともに、この W の低下に伴い、Fig.1(B)-aに示した脱水速度も乾燥初期より徐々に減少する。このことは、イカの乾燥工程は乾燥初期より、含水率の低下に伴い乾燥速度も低下する、減率乾燥期間であることを示している。この連続乾燥工程中の任意の時点($b\sim i$)でPUPを導入した場合の再乾燥時の脱水速度の経時変化を、Fig.1(B)の **$b\sim i$** に示した。乾燥時間は、PUP工程の時間を含まない実乾燥操作時間で示してある。

PUP後の再乾燥初期の脱水速度(Fig.1(B)- $b\sim i$)は、連続乾燥時の脱水速度(Fig.1(B)- a)に比べ、明らかに増加する。このPUP導入による乾燥速度の増加度合いは、PUPを導入するタイミング(含水率)により異なる。PUPによる乾燥速度の増加効果を定量的に評価するために、乾燥速度比(R)を新たな評価パラメータとして用いた。この R 値は、同一含水率(W_x)を基準にして、PUP後の再乾燥時の初期乾燥速度(R_{PUP})に対するPUPを行わない場合の連続乾燥速度(R_{CON})との比として、次式のように定義する。

$$\text{乾燥速度比}(R) = \frac{\left[\begin{array}{l} W_x \text{ 時点でのあん蒸工程(PUP)} \\ \text{導入後の再乾燥初期速度}(R_{PUP}) \end{array} \right]}{\left[\begin{array}{l} \text{連続乾燥時における} \\ W_x \text{ 時点での乾燥速度}(R_{CON}) \end{array} \right]} \quad \dots(1)$$

R 値は、大きいもの程、PUPによる脱水速度の増加効果が大きいことを示す。この R 値は、比較的含水率の高い領域($W_0 > 120\%-\text{d.b.}$)では、 W_0 の低下に伴い $R = 1.0$ から $R = 2.4$ へと徐々に大きくなるが、 $W_0 < 120\%-\text{d.b.}$ でPUPを導入した場合は、 W_0 に依存せず、一定の R 値(約2.5倍)を与える。このことは、 $W_0 = 120\%-\text{d.b.}$ を境界とした高含水率領域と低含水率領域とでは、PUPの効果が異なることを示している。

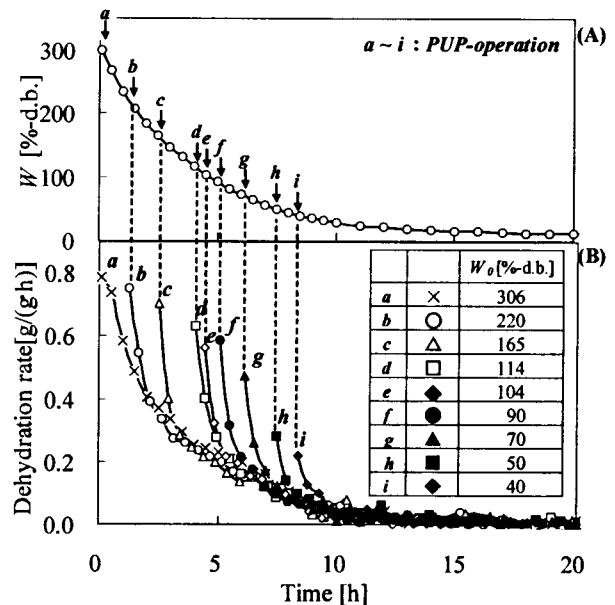


Fig.1 Acceleration behavior of drying rate derived from PUP-operation for the squid ($T_D=50^\circ\text{C}$).

先に述べたように、本研究で用いたイカ試料の乾燥は、恒率乾燥期間が存在せず、減率乾燥期間より開始する。この期間における水分の移動は、内部水分の表面層への拡散に支配されている。その移動は、以下の拡散方程式で表される。

$$\frac{W - W_e}{W_0 - W_e} = \left(\frac{\delta}{\pi^2} \right)^3 \exp \left(\frac{-\pi^2 \cdot De \cdot t}{4} \cdot (L_a^{-2} + L_b^{-2} + L_c^{-2}) \right) \dots(2)$$

ここで、 De : 水分有効拡散係数(m^2/h)、 W : 任意の乾燥時間 t における含水率(%-d. b.), W_e : 試料の平衡含水率(%-d. b.), W_0 : 乾燥初期含水率(%-d. b.), t : 時間(h), L_a, L_b, L_c : 立方体試料の各辺の長さの1/2(m)である。

(2)式を用いて、Fig.1(B)- $a\sim i$ の初期乾燥速度より水分の有効拡散係数(De)を算出し、 W_0 値に対してプロットしたのがFig.2である。 De の W_0 依存性は、 $W_0=120\%-\text{d. b.}$ を境界とする2つの領域で

異なる。すなわち領域I ($W_0 > 120\%$ -d.b.)では、 W_0 の低下に伴い、 $De = 1.9 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{h}$ から $1.7 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{h}$ へと徐々に減少するが、領域II ($W_0 < 120\%$ -d.b.)では、 $6.0 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{h}$ へと急激に減少する。この結果は、領域IとIIでは、内部水分の水分移動機構が異なることを示している。また、2つの領域での水分移動機構の違いは、両領域で水分移動に關与する水分種が異なることを示唆している。

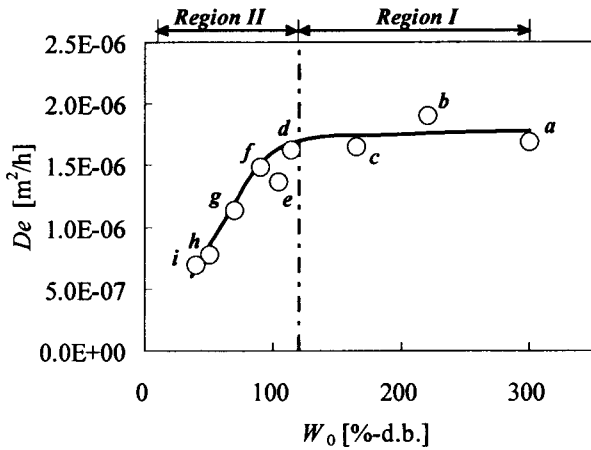


Fig.2 De as a function of W_0 for the squid ($T_D = 50^\circ\text{C}$).

3.2 TPDプロファイルによる水分種の分離

乾燥試料内の水分種の違いを評価するために、任意の含水率に調整した試料のTPDテストを行った。所定の含水率試料を、PUP操作により、内部含水率が均一な試料に調整し、この試料のTPD時の脱水挙動を測定した。TPD時間に対する脱水速度の変化を示すTPDプロファイルは、低温域(80°C近傍)のピーク(Peak- α)と高温域(120°C近傍)のピーク(Peak- β)の2つの脱水ピークを持ち、それらのピーク温度は、 W_0 により変化する。最大脱水速度を示すPeak- β のピーク温度(T_p)を、 De 値のArrhenius Plotより求めた拡散の活性化エネルギー(E_D)と比較して、Fig. 3に示した。 T_p 値は、乾燥試料中に存在する水分の食材からの束縛の強さを反映し、大きな T_p 値ほど束縛度合いが強いことを示す。また、 E_D 値は、乾燥試料中の水分の拡散移動に必要なエネルギー量の指標であり、大きな E_D 値ほど移動に要するエネルギーが大きい(移動しにくい)ことを示している。 T_p 及び E_D の W_0 に対する動特性も、領域IとIIとで著しく異なる。領域Iでは、 T_p 値も E_D 値も W_0 に依存せずほぼ一定値を示し、 T_p 値は水の沸点に比較的近い約110°Cを、 E_D は自

由水の E_D 値(18kJ/mol¹⁰)と非常に近い19kJ/molを与える。一方、領域IIでは、 W_0 の低下に伴い、 T_p は117から145°Cへ、 E_D は20から35kJ/molへと増加する。この結果は、領域IとIIとで T_p 及び E_D 値の W_0 依存性が異なることを示している。これらの結果は、イカの乾燥工程では、食材中に存在する水分種と移動に關与する水分種が同じであること、移動水分種は、領域Iでは比較的束縛度合いの小さい液状水分が主体であり、領域IIではより束縛の強い水分種へと変化していることを強く示唆している。

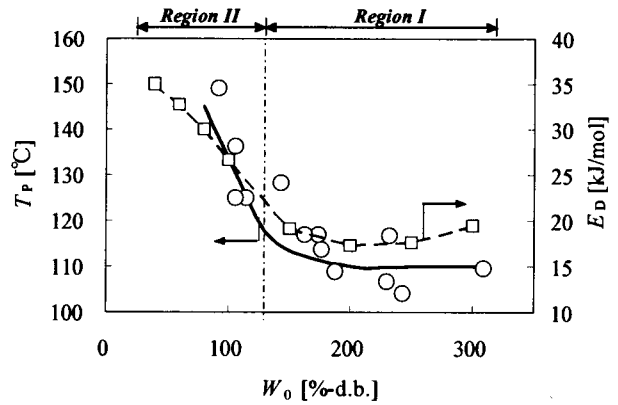


Fig.3 T_p and E_D as a function of W_0 for the squid.

3.3 複合水分の¹H-NMRによる分離

イカ試料内の水分種の違いをより明確に評価するために、異なる含水率試料の¹H-NMR測定を行った。Fig. 4は、イカ試料の¹H-NMRスペクトルの典型的な結果として、 $W_0 = 41\%$ -d.b.の場合の測定結果を示したものである。イカの¹H-NMRスペクトルは、Chemical Shift値の異なる3つのピークを示

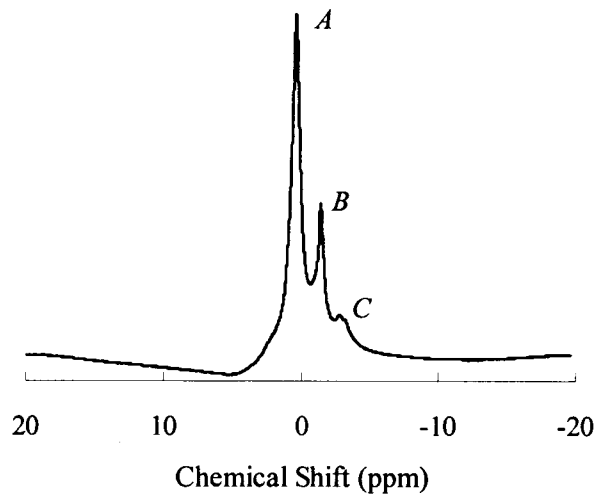


Fig.4 NMR spectrum for the squid ($W_0 = 41\%$ -d.b.).

し、本研究ではそれぞれpeak-A、-B及び-Cと定義した。含水率の増加に伴いpeak-B及びCは減少し、領域Iではpeak-Aのみとなることより、それぞれのピークはイカ中に存在する水分に起因するピークであること、各ピークの割合は、 W_0 に強く依存することが明らかである。本研究では、peak-A～Cの水分をそれぞれspecies-A～Cと定義した。

各ピークのピーク面積割合は、水分のプロトンの割合に対応し、それぞれの水分種割合に対応すると考えることができる。 $T_D=40^\circ\text{C}$ で調整した試料のspecies-A～Cのピーク面積割合を W_0 に対し整理し、Fig.5に示した。ピーク面積割合は、領域Iではほぼspecies-Aのみであるが、領域IIでは W_0 の低下に伴いspecies-Aの面積割合は減少し、species-Bの面積割合は徐々に増加する。species-Cは、領域IIにおいても非常に少量の面積割合を示した。この結果より脱水に関与する水分種は、領域Iではspecies-Aが主体であり、領域IIではspecies-AとBの両水分種であり、species-Cは脱水に関与しない結合水の様な水分種であると考察した。

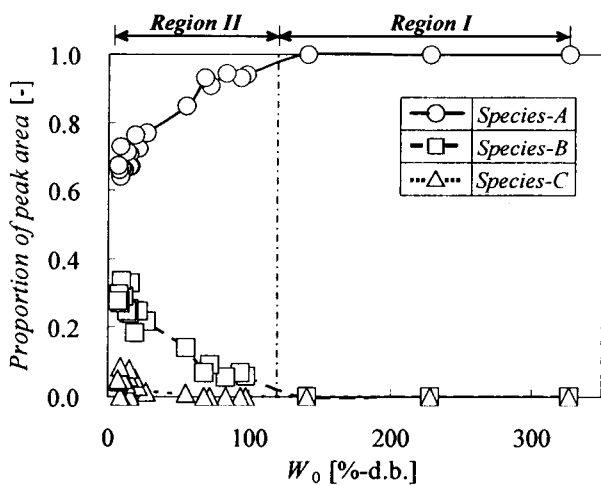


Fig.5 Proportion of NMR-peak area as a function of W_0 for the squid.

3.3 脱水応答式パラメータを用いた脱水水分種の分離

脱水応答式のパラメータ値の解析からは、脱水に関与する水分種の割合や各水分種の脱水挙動など多くの情報を得ることができる。食品乾燥工程中の脱水挙動を反映できる水槽モデルより導出した脱水応答式⁷⁾ ((3)式)を、異なる W_0 値のイカ乾燥時の脱水応答に適用した。

ここで、 A_1 , A_2 , β_1 , β_2 は定数(-), R はガ

$$W_x = \frac{W_0 - W_e}{W_D - W_e} = A_1 \cdot \exp\left\{-\beta_1 \cdot \exp\left[\frac{-E_D}{R \cdot (T_D + 273)}\right] \cdot t\right\} + A_2 \cdot \exp\left\{-\beta_2 \cdot \exp\left[\frac{-E_D}{R \cdot (T_D + 273)}\right] \cdot t\right\} \dots (3)$$

ス定数(mol/J·k)である。

水槽モデル法により求めた脱水応答式(3)式を用い、species-A及び-Bに対応した2つの指数項中の未知パラメータ A_1 , A_2 , β_1 , β_2 を異なる再乾燥条件(W_0)の脱水応答に対しパラメータの最適化手法で求めた。求められたパラメータ A_1 及び A_2 は再乾燥初期のspecies-A及び-Bの水分量に対応する。

$T_D=40^\circ\text{C}$ の脱水応答より得られた A_1 , A_2 を W_0 に対しプロットし、Fig.6に示した。領域Iの A_1 , A_2 の割合は、その大部分が A_1 値(85%以上)であり、 A_2 値の脱水への寄与割合は著しく小さい。この結果は、NMRのpeak面積割合の解析で得られた結果と良く一致する。

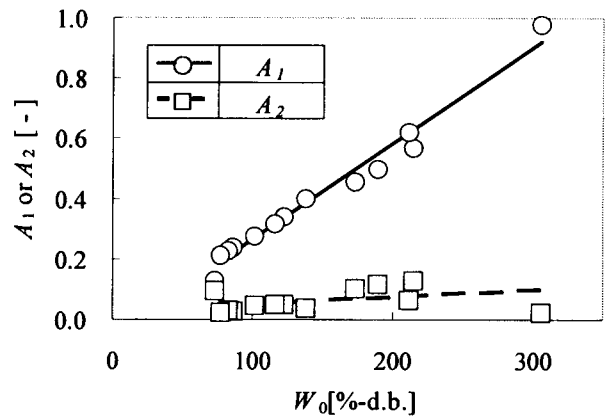


Fig.6 Parameter values of A_1 or A_2 as a function of W_0 for the squid.

4. 結 論

イカ乾燥工程中の含水率変化に伴う水分移動機構、移動水分種の解析を脱水応答挙動解析、TPD法、²H-NMR法、脱水応答式のパラメータ解析により行い、以下のことを明らかにした。

- (1) イカ乾燥工程中にあん蒸操作(PUP)を導入した場合、再乾燥時の脱水速度増加効果は、PUP導入含水率(W_0)により異なり、領域I($W_0 > 120\%$ -d.b.)では、 W_0 の低下に伴い脱水速度の増加割合は徐々に増加するが、領域II($W_0 < 120\%$ -d.b.)では、一定値を与える。再乾燥初期の

- 水分の有効拡散係数(D_e)は、領域Iでは、 M_0 の低下に伴い $D_e=1.9 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{h}$ から $1.7 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{h}$ へと徐々に減少するが、領域II($M_0 < 120\% \text{-d. b.}$)では、 $6.0 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{h}$ へと急激に減少し、両領域で著しく異なる。領域IとIIでは、水分移動機構が異なることを明らかにした。
- (2) 水分の昇温脱離(TPD)プロファイルは、異なる脱水温度に複数の脱水ピークを与え、その脱水ピーク温度(T_p)は、領域Iでは、ほぼ一定値($T_p=110^\circ\text{C}$)を与えるが、領域IIでは、 M_0 の低下に伴い、 T_p は117から145 $^\circ\text{C}$ へと急激に増加する。この傾向は、拡散の活性化エネルギー(E_0)と類似の M_0 依存性を示した。移動水分種は、領域Iでは、液状水分が主体であり、領域IIでは、より束縛の強い水分種へと変化していることを明らかにした。
- (3) $^1\text{H-NMR}$ スペクトルは、3本のピークを与え、イカ試料中には、3種類の水分が存在する。各Peak面積の面積割合は、領域Iではspecies-Aのみであり、領域IIでは M_0 の低下に伴いspecies-Aは減少し、species-Bは増加するが、species-Cは M_0 に依存せず微少割合を与えた。イカ乾燥工程中では、領域Iではspecies-Aが脱水の主体であり、領域IIではspecies-Aと-Bの2種類の水分が脱水に関与すると考察した。
- (4) 脱水応答式を用いたパラメータ解析でも、領域Iでもspecies-Aが脱水の主体であり、 $^1\text{H-NMR}$ の解析から得られた脱水に関与する水分種の考察結果と一致した。
- 6) Y. Konishi, Y. Horiuchi and M. Kobayashi : Drying Technol., Vol.19, No.7, (2001), P1253-1270
- 7) Y. Konishi, Y. Horiuchi and M. Kobayashi : Drying Technol., Vol.19, No.7, (2001), P1271-1285
- 8) 小西 靖之, 小林 正義 : 日本食品科学工学会誌, Vo.45, No.5, (1998), P296-301
- 9) Y. Konishi and M. Kobayashi : J. Food Engin., Vol.59, (2003), P277-283
- 10) R. Mills : J. Phys. Chem., Vol.77, No.5, (1973), P685-688

参考文献

- 1) M. Caurie : J. Food Technol. 6, (1971), P193-201
- 2) L. B. Rockland and L.B. Nishi : Food Technol. Vo.34, No.4, (1980), P42-59
- 3) J. B. Litchfield and M.R. Okos : J. Food Engng. Vol.17, (1992), P117-142
- 4) G. Barra, P. Di Matteo, R. Lamanna, G. Limone, L. Sesti Osseo and V. Vittoria : Macromol Symp. Vol.138, (1999), P237-243
- 5) E. M. Miedziejko, G. B. Plenzler, D. M. Napierala and A. T. Narozna : Plant Cell Environ, Vol.19, No.12, (1996), P1443-1448