

◇◇◇◇ 解説記事 ◇◇◇◇

# 食品工業における乾燥技術：水の挙動と品質について

中 川 究 也

京都大学工学研究科化学工学専攻

## 1. はじめに

乾燥とは対象物中の水を人類にとって望ましい形に制御するために、太古の時代より人類が行ってきた1つの知恵である。とくに食品と関わる水は貯蔵時の物性変化や菌の増殖などと強く関わることから、これを積極的に制御することが文化的かつ工業的に実施されてきた。乾燥と関わる近年の国際会議の発表件数からみても、医薬食品を対象とした乾燥研究の数は非常に多く、水分の除去そのものよりも製品の品質を満たす合理的指針を得ることに注力されている。医薬品や食品が満たすべき「品質」とは実に多岐に渡る。粉末の医薬品であれば、その成分に期待される薬効の保持のみならず、成形性、溶解性なども乾燥条件が寄与する品質となる。食品であれば、貯蔵性、食味、食感、香り、栄養成分の保持、調理性（インスタント食品の復水性やクラックの有無など）、外観、色などを挙げることができる。脱水と品質とを結びつける重要な因子は、医薬や食品の主要構成成分と水とが形成するガラス相（アモルファス相）の状態変化に依るところが大きい。本稿では水と食品、脱水と食品品質という観点から、いくつかの話題を提供する。

## 2. 水分活性=保存性？

食品の保存性が水分の含有量と強く関わっているこ

とは古くから知られてきた。肉や野菜を干すことで、食品の長期貯蔵を実現してきたのは工業以前からの人類の知恵である。天日干し、燻製、塩漬け、砂糖漬け、漬け込み酒、フライ、焙煎などはすべて食品乾燥技術といえる。例えば生肉を塩漬けにすることは、細胞膜を介した浸透圧差を駆動力とする脱水操作である。塩漬けによってある程度水分含量を下げた肉を燻製することは、肉塊の表面の水分含量を大きく下げるとともに、タンパク質の変性に伴う皮膜を形成させ、ここに菌の繁殖を抑制と食味向上を期待できる燻煙の香気成分を吸着させる操作である。この肉塊を冷暗所で自然乾燥させる過程では、緩慢な水分の減少、旨味となる成分の結晶化、肉塊中のウィルスの死滅などを期待することができる。食品中の水は様々なメカニズムにしたがって制御され、貯蔵性、食味、安全性などの品質と関わっている。食品と水との密接な繋がりを知るとは食品の品質をつくりだすために重要である。

製品と水の親和性を知るためには、製品に対する水の吸着等温線を用いることが一般的である。とくに食品分野では、物理吸着 (adsorption) と成分への吸収 (absorption) の寄与それぞれを合わせて吸着等温線 (sorption isotherm) とよばれることが多い。等温線は含水率を水蒸気圧と飽和水蒸気圧の比 (水分活性: water activity) に対してプロットして得られる。食品の保存性を測る上でこの水分活性は重要な概念となる。ある含水率の食品を密閉容器の中に保存しておいたとすると、容器内部は一定の水蒸気圧に達する。これは吸着等温線と含水率から導かれる水分活性値となるはずであるが、この水分活性の値が食品の保存性を決定づける重要な因子として知られてきた。水分活性を低くすることが保存性を長くすることに繋がり、含水率よりむしろ水分活性の値が本質的であると考えられる。したがって平衡含水率が同等の食品であっても、この平衡含水率となる水分活性が低い製品の方がより安定であると予測する。この考え方は食品中で起こる種々の反応速度を活性 (active) な水分量が決定しているという考えに基づいている [1]。これは“food stability map”という図表にまとめられて有名である (図1)。

水の吸着平衡を考えるに際し、固体表面へのガス吸着理論を適用する考え方が1970年代は主流であったよ

### 著者略歴

中川 究也 (Kyuya NAKAGAWA)

平成 15 年 京都大学 工学研究科化学工学専攻博士後期課程修了・工学博士

平成 15 年 チュラロンコン大学 (タイ) 博士研究員

平成 16 年 リヨン第一大学 (仏) 博士研究員

平成 18 年 兵庫県立大学工学研究科 機械システム工学専攻・助教

平成 22 年 兵庫県立大学工学研究科ナノマイクロ構造科学研究センター・准教授

平成 25 年 京都大学農学研究科食品生物科学専攻 農産製造学分野・准教授

平成 31 年 京都大学工学研究科化学工学専攻 分離工学分野・准教授

〒615-8510 京都市西京区桂

Fax: 075-383-2821, E-mail: kyuya@cheme.kyoto-u.ac.jp

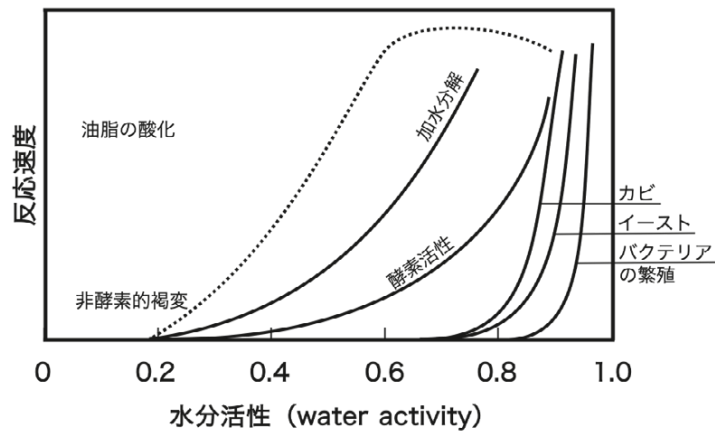


図1 Food stability map (文献2) より再描画

うだが、ガラス転移や可塑剤としての水の概念の広まりにより、水分活性のみでは水と食品の物性に関する正しい理解が得られないことが認識されてきた [2, 3]. 食品を構成する成分の多くはタンパク質、多糖などの高分子やオリゴマーである。それらの分子集合体にとって水は可塑剤として働く。水の働きによって可塑化した高分子の粘度が約  $10^{12}$  Pas を境として変化する温度をガラス転移点として定義され、このガラス相における分子運動はその粘度に依存して制限されると考えることができる。ガラス転移点以下の温度では粘度が急激に上昇し、分子運動が大きく抑制されることによって種々の反応速度も遅くなることが想定される。ガラス転移点からどのくらい離れた状態（温度および含水率）であるかを指標として、系内で進行する種々の反応速度を統一的に議論することができる。また、ガラス系では、吸着平衡という概念を厳密に適用できない。ガラス転移点付近の分子運動が極度に抑制された系においては、数ヶ月程度では真の平衡には至らないだろうし、食品という製品のライフスパンを考えると、平衡物性ではなく動的物性を支配因子として現象理解をすすめる方がより本質的であると認識されている。また、吸脱着等温線にヒステリシスがみられるメカニズムとして、インクボトルモデルによる説明が有名である。しかし、ガラス系においては、水を吸着によって固体相の構造も同時に変化するため、インクボトルのような形状モデルは適用できない。ヒステリシスの原因は等温線が平衡状態を反映していないことの証左との考えが今のところ有力なようだ [2]. 熊谷は水分吸着等温線を基に吸着前後のギブスエネルギー変化の推算を行っている [3]. ガラス相への水の吸着に際し、水のギブスエネルギー変化よりもむしろ固体側のギブスエネルギー変化の方が大きなインパクトをもつと報告している。

先に述べた food stability map は、比較的平衡に近い

製品中における反応速度をそれなりに言い当てたものである。ただし、たとえばプロセス中に水分量が比較的短時間の間に変化するようなケース（乾燥操作など）における、変化の進行を予測はしない。乾燥に伴う含水率の減少に伴って、系はガラス転移点へと近づいていく。これに伴って系内の分子運動性が変化するが、この変化速度はここに誘起する反応の進行速度へも影響を及ぼすはずである。熊谷が指摘するように水の移動に伴う固体物性の変化は現象の大きな支配要因である。そして乾燥は熱と物質が同時に移動する非等温過程でもあるため、現象の理解は非常に複雑な課題となる。

### 3. 凍結乾燥とガラス転移とコラプス

凍結乾燥は昇華を利用した乾燥法として知られているが、厳密には水分は昇華によってのみ除去されるのではない。凍結によって製品中には氷結晶が形成すると共に、水とそれ以外の成分から成る凍結濃縮相が形成する（図2）。通常、この凍結濃縮相は共晶点以上に凍結濃縮され（過飽和状態となり）、最大限凍結濃縮された点においてガラス相を形成する。この時の温度を  $T'_g$  と記す。凍結乾燥過程においては、氷結晶が昇華することによる脱水と、凍結濃縮相中の水分の蒸発による2種類のメカニズムが関与している。乾燥時間にとって支配的であるのは氷の昇華過程であるが、ガラス相からの脱水は乾燥製品の品質と強く関連していると考えられる。なお、ガラス相からの脱水は脱着と表されるが、前節で述べたようにガラス相内の水が吸着状態にないと考えるのであればあまりふさわしい表現ではない。いずれにせよ、ガラス相内の水はガラス状態においてその動きが大きく制限されているため、見かけの蒸気圧もガラス転移点に近いほど小さく観測される [2]. 図3に示すように、異なる温度にて測定した水分吸着等温線をもとに、状態図上に相対圧が等しく

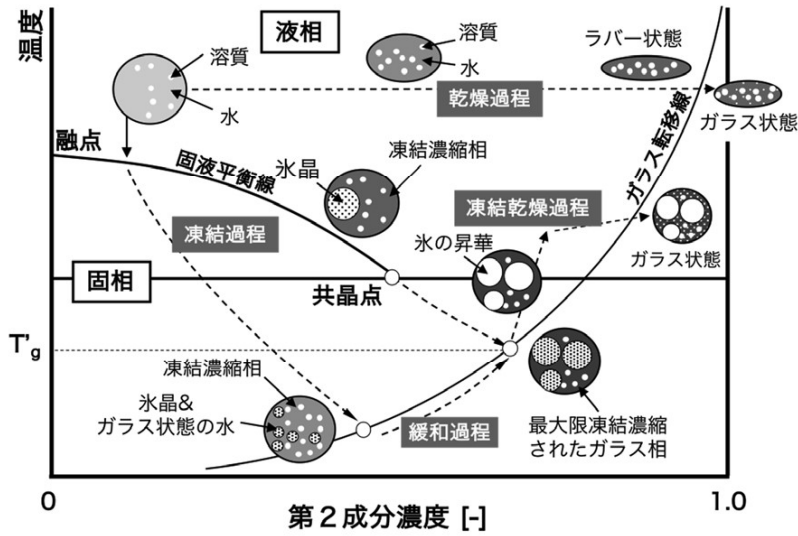


図2 二成分系の状態図：固液平衡とガラス転移

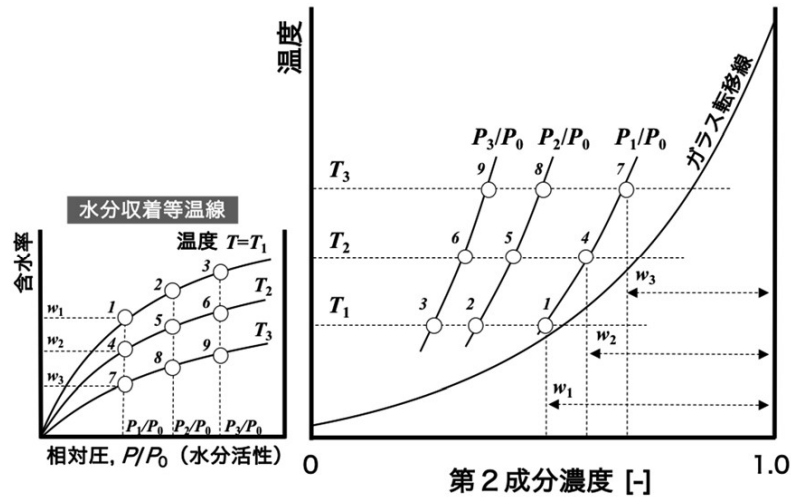


図3 水分収着等温線から得られる見かけ水蒸気圧の等圧線

なる点を結ぶことにより等圧線を得ることができる(図3)。ガラス転移線から離れるほど、水蒸気の相対圧はバルク水と同等となり、ガラス転移線付近では著しく低く観察される。ただし収着等温線が平衡物性を反映していないと考えるのであれば、この等圧線は時間スケールによって変わるはずである。乾燥によって製品中の含水率が減少していく場合、図2、3中に示すようにこの等圧線を横切ることになる。乾燥後期にガラス転移点に近づくと、見かけの蒸気圧の減少によって乾燥速度が遅くなることが予測される。凍結乾燥過程においては、氷の昇華と凍結濃縮相からの脱水とに過程が分かれるが、原理的には同じことが進行する。製品の温度がガラス転移点を上回る温度となった時に、この領域からの脱水が急速に進行する。製品の温度がガ

ラス転移点を上回るということは、同時に粘性の低下を意味している。粘性が低く、流動性をもった領域からの脱水が十分な速度で進行しなかった場合、この流動速度に依存して製品はその形状を変えることとなる。溶液の凍結乾燥過程でこの形状変化が顕著に進みすぎるとはコラプスとよばれる乾燥ケーキの崩壊へと繋がる。果実や肉のような細胞組織の構造が形状保持に寄与しているような場合は、製品の収縮へと繋がる。これらはすべてガラス転移点からの温度差、乾燥速度、流動速度が相互に影響して進行する現象である。

ここで凍結乾燥を例としてガラス状態の変化に関するモデル的な事例を紹介する。ガラス転移点( $T_g$ )の異なるデキストリン溶液を、乾燥条件を変化させて凍結乾燥させた。この溶液に香気成分のモデルとなる物

質を混合し、それらの乾燥後の残存量を比較してみる。また、乾燥物の外観観察、乾燥物を破碎して得られる粉末の密度変化を比較する。試料作製に用いた凍結乾燥機は、内部に設置したオリフィスの径を変えることにより乾燥性能を変化させられるようになっている。オリフィス径をあるサイズより小さくすることで乾燥速度が一定値以上に増加しなくなり、性能を落とした状態を設定できる。乾燥速度の変化は乾燥過程における製品の品温へも影響する。

図4に示すように、製品のガラス転移点、乾燥条件

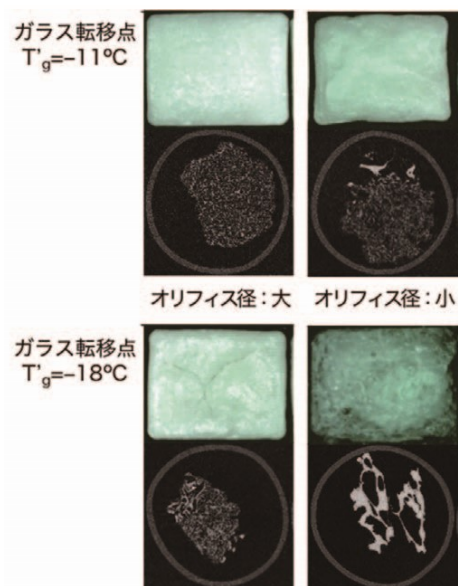


図4 異なる条件で作製した凍結乾燥デキストリン溶液の外観とX線CT画像

に依存して製品の外観が大きく変化した。X線CT像からもわかるように、ガラス転移点や乾燥条件に依存して、コラプスの発生の程度が変化していることが確認できた。これらの変化は粉末にした場合の圧縮度や、復水時間にも影響を及ぼしていることがわかった(表1)。また表2に示す香気成分の残存率にとっても、乾燥の条件の違いは無視できない因子であることがわかる。一見するときれいに乾燥されている製品であっても、脱水の履歴は乾燥後の物性に少なからぬ影響を及ぼす。ガラス相における動的な現象を適切に追跡することは、様々な品質をメカニスティックに予測するために重要である。

#### 4. ガラス相内における水の状態

工業的な凍結乾燥において、アニーリングという操作が行われることがある。これは、氷点以下、ガラス転移点 ( $T'_g$ ) 以上の温度にてエージングさせることにより、氷晶の粗大化やガラス相を強固にする、結晶製品の結晶性を向上させるなどといったことをねらった操作である。氷晶の粗大化は乾燥時間の短縮に繋がる。ガラス相を強固にするとは経験的にいわれていることでもあるが、ガラス相の緩和現象と結びつけて考えられる[2]。アニーリング過程における凍結濃縮相内では、ガラス転移点以下の温度と比べて分子運動の抑制がゆるいため、様々な現象が進行し得る。ここで糊化させた濃粉溶液を凍結乾燥させた試料の比較を紹介する。-40°Cにて凍結させた後に-5°Cにて48時間のアニーリングを適用した後、もう一度-40°Cまで冷却させた後

表1 異なる条件で作製した凍結乾燥デキストリン溶液の圧縮性と腹水性

ガラス転移点	オリフィス径	かさ密度 (粗充填)	かさ密度 (圧縮)	圧縮度	復水時間
-11°C	大	64 kg/m <sup>3</sup>	96 kg/m <sup>3</sup>	33.9 [-]	265±45 [s]
-11°C	小	134	174	22.8	143±31
-18°C	大	130	178	27.2	50±11
-18°C	小	207	241	13.9	134±18

表2 凍結乾燥デキストリン溶液中の香気成分の残存率

成分	凍結乾燥後の残存率 [%]	
	$T'_g = -11^\circ\text{C}$ , オリフィス径大	$T'_g = -11^\circ\text{C}$ , オリフィス径小
アセトン	53.1	18.0
酢酸エチル	55.4	24.8
エタノール	39.6	21.3
酪酸エチル	70.4	44.6
1-ブタノール	90.2	56.6
1-ヘキサノール	100.0	84.8

に凍結させた。これを同条件で2時間のアニーリングを適用した試料と比較する。乾燥させた試料のX線CT像を比較すると、より緻密なマイクロ構造となっているように見受けられる(図5)。これらの試料のX線回折を測定すると、48時間のアニーリングの適用により、澱粉の結晶化に由来するピーク形状の変化が確認できた(図5中破線)。これは一般に澱粉の老化として知られる現象であり、澱粉製品の品質と強い結びつきがある。さて、これらの試料を一定湿度のデシケーター中で水分を収着させ、収着水分量の異なる試料を作製し、DSCを用いてガラス転移点を測定した。図2に示すようにガラス転移点は含水率の増加に伴い減少するはずである。しかし実際に測定をしてみると、アニーリングを経た試料は含水率の増加に対応した顕著なガラス転移点の減少が観測されなかった。ガラス転移点の変化は、水が可塑剤として機能していることが前提である。したがって、ここで作製した凍結乾燥試料内部では、可塑剤として機能していない収着水が存在することを示唆している。そしてこの存在比はアニーリングの条件によっても変化することを示唆している。このガラス相における水の状態について詳細な報告をしている今村は、糖類アモルファスマトリクスに収着する水に

は、5種類の異なる水の状態があるとIRを用いた緻密な分析に基づいて報告している[4]。小西らもやはり、食品中に異なる水分種があることを、古典的な乾燥試験と<sup>1</sup>H-NMRによる解析結果を基に主張しており、食品中の水分種の制御を積極的に行うことを通じて食品品質を創出する取り組みが報告されている[5]。これらの研究は医薬や食品の水の制御を通じた、新しいプロセス指針を与えるものと期待できる。

## 5. 今後の展望

医薬食品工業における乾燥技術は、ただ単純に含水率を下げることにあるのではなく、水の挙動を巧みに操りながら製品品質の最大化を実現することに本質がある。本稿ではガラス相とそれに関わる品質のいくつかを紹介させていただいた。食品と水に関する学術的な議論は1950年代に始まり、1971年に発表されたLabuzaのfood stability mapによって、食品の貯蔵性を水分活性で統一的に議論できるとの期待が広まった。その後、この考え方の問題点が多く指摘され、水の動特性という考え方への議論が高まる。1985年にケンブリッジで行われたFaraday Discussion Conferenceにおいて、水分活性という平衡論的扱いの限界、結合水・不凍水などの古い考え方の誤謬、水の可塑剤としての性質などの考え方に議論の決着を見たい。水の動的な振る舞いに関する学問は、比較的新しい物理化学であり、未知な領域も少なくない。これを明らかにし、工学的な応用へと発展させていくことが今後の新しい乾燥技術の方向性の1つと考える。

## References

- 1) T. P. Labuza; Properties of water as related to the keeping quality of foods. Third International Congress of Food Science and Technology. Proceedings. pp. 618-635. 1971.
- 2) L. Slade, H. Levine; Beyond water activity: Recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety, Crit. Rev. Food Sci. Nutr., **30**, 115-360 (1991).
- 3) 熊谷 仁, 水の関わる食品物性の解析とその応用, 日本食品工学会誌, **18**, 2-18 (2017).
- 4) 今村 維克, 糖類アモルファスマトリクスに収着した水の状態および機能の非単一性, 日本食品工学会誌, **12**, 1-9 (2011).
- 5) 小西 靖之ら, 北海道立工業技術センター研究報告, **8**, 35-40 (2004).

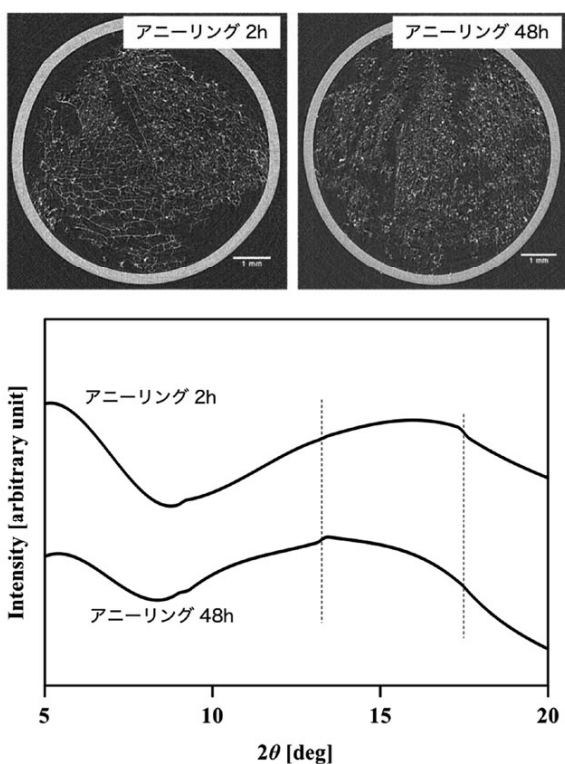


図5 アニーリングを適用して作製した凍結乾燥澱粉溶液のX線CT画像とX線回折ピーク

「化学工学会誌 Vol.82 pp.299-302 を改訂して転載」