

## 塩などの結晶性物質を含む食品アモルファスマトリクスの乾燥

山本 修一<sup>1</sup>, 吉本 則子<sup>2</sup>, 藤井 幸江<sup>2</sup>

<sup>1</sup>山口大学工学部応用化学科/医学系研究科, <sup>2</sup>山口大学工学部

**概要** 食品は複雑な多成分系であり、結晶性物質と非晶質物質が共存する。結晶性物質の乾燥速度や乾燥後の吸湿特性への影響は製造および保存に関連して重要であるが、よく理解されていない。

本研究では、食品の重要な結晶性物質である塩を含む糖溶液の乾燥挙動について、主として乾燥速度の観点から検討した。

任意の割合で混合させた糖 (Sucrose, Maltodextrin (MD) DE=11) と塩 (NaCl, KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) の 40 wt% 水溶液に 1 wt% の寒天を加え、加熱溶解後ゲル化させたものを用い熱風乾燥実験を行った。

脱着等温線は試料と飽和塩溶液を密閉容器に入れ平衡重量を測定することにより作成した。脱着平衡実験において単独の NaCl では NaCl の水分活性  $a_w < 0.75$  で結晶が析出し含水率は 0 となった。単独の Sucrose では飽和濃度以上でも過飽和となり結晶は析出しなかった。Sucrose-NaCl 混合系では  $a_w < 0.75$  でも NaCl の結晶の析出は見られなかった。Sucrose-KCl 混合系も同様であった。塩の析出は Sucrose との混合により抑制されると考えられる。脱着等温線は既存の Ross 法を拡張することにより記述することができた。

30°C における Sucrose と NaCl, KCl 混合系の熱風乾燥において脱着実験と同様塩の析出は見られなかった。塩を糖に混合させることで分子量が低下し、拡散係数が大きくなるため乾燥は速くなると予想された。しかし、Sucrose-NaCl 混合系では乾燥速度の増加がほとんど見られなかった。一方 Sucrose-KCl 混合系では大きく乾燥速度が増加した。また、Sucrose-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合系では乾燥速度が遅くなるという結果になった。同様の熱風乾燥実験を MD でも行ったところ Sucrose に比べ塩の添加による乾燥速度の変化が顕著に見られた。

混合する塩による乾燥速度の違いは定性的には混合溶液の粘度の測定結果で説明された。KCl の添加により糖溶液の粘度は減少し、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の添加により糖溶液の粘度は増加した。

### 1. 研究目的

伝統的な食品加工技術である乾燥は保存・流通のための容量減とともに安定化を目的として実施される。乾燥は熱と物質の同時移動を伴う複雑な現象である。乾燥中の食品の物理的・生化学的性質の変化を考慮すると工学的解析は、さらに複雑となる。しかしながら現実の乾燥プロセスは、経験的に実施されているのが現状である。

乾燥は平衡操作ではなく、乾燥終了後の製品の乾燥表面と内部の性質は異なる。また乾燥開始直後から乾燥表面の物性は乾燥速度を制御するのみならず、品質にも大きく影響する。食品は糖質などのアモルファス(ガラス)

マトリクスを形成する材料と、塩のような結晶性物質により構成されている。このような食品材料を乾燥した場合、糖単独でも乾燥直後に表面で結晶を析出するものと、過飽和溶液[アモルファス(ガラス)マトリクス]を形成するものがある。また、乾燥条件や組成により形成過程や乾燥速度も変化する。一方、塩単独では、乾燥により結晶析出することが知られている。塩を含む糖溶液の、乾燥挙動および平衡含水率がどのように変化するかはよくわかっていない。

アモルファスマトリクスを形成した乾燥食品の保存中に、塩が結晶化すると局所的に水部が放出され、ケーキング

と呼ばれる固化現象が生じる。ケーキング防止は粉体食品において非常に重要な問題であるが、十分に理解されていない。また、タンパク質や細胞はガラスアモルファスマトリクス中では安定であるが、結晶が存在すると急激に不安定になることが知られている。このようにアモルファスマトリクス中の結晶の状態を知ることは重要である。

塩と糖の混合溶液の水分活性あるいは吸着・脱着等温線については、多くの研究が報告されているが<sup>[1-7]</sup>、その乾燥挙動についての体系的な研究はほとんどなされていない<sup>[8]</sup>。

本研究ではショ糖、マルトデキストリンのような糖類溶液の乾燥および平衡含水率に塩がどのような影響を与えるかを実験的に検討した。

## 2. 研究方法

### 2.1 試薬

塩として NaCl ( $M_w=58.4$ )、KCl ( $M_w=74.6$ )、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $M_w=142.0$ ) の三種類を使用した。糖は主として sucrose ( $M_w=342$ ) とマルトデキストリン (DE=11,  $M_w=6,000$ , 松谷化学工業パインデックス#2) を用いた。以下 MD と省略する。

### 2.2 熱風乾燥実験

任意の割合で混合させた糖と塩の 40 wt% 水溶液に 1 wt% の寒天を加え、加熱・溶解後ゲル化させた平板状試料を用い等温乾燥実験を行った。一定温度・湿度に保たれたアクリルボックス内で、対流伝熱により熱風乾燥を行い、一定時間ごとに試料重量を測定した。規格化した時間  $t'$  は絶乾重量  $W_s$  と乾燥面積  $A$  を用いて次式より乾燥時間  $t$  から計算した<sup>[9,10]</sup>。

$$t' = t / (d_s R_s)^2 = t / (W_s / A)^2 \quad (1)$$

ここで、 $d_s$  は固形分純密度、 $R_s$  は絶乾厚さ(完全収縮を仮定)である。実験温度は主として 30°C とした。

### 2.3 脱着平衡実験

糖と塩の濃度 20 wt% の水溶液をそれぞれ作成し、任意の割合で混合させた試料と飽和塩溶液を密閉容器に入れ、恒温槽に静置し、試料の平衡重量を測定した。測定温度は主として 30°C で実施した。

### 2.4 粘度測定実験

任意の割合で混合させた糖と塩の 40 wt% 水溶液を作

成し E 型粘度計を用いて試料の粘度を測定した。測定温度は 30°C で実施した。

### 2.5 乾燥速度の算出

乾燥速度 ( $-dX/d\tau'$ ) を求めるためには数値微分を行う。そこで  $X$  と  $\tau'$  について(2)式で fitting を行った。

$$X = \exp\{(b + ac\tau') / (1 + a\tau')\} \quad (2)$$

$$(b = \ln X_0, c = \ln X_1)$$

$a$ 、 $b$ 、 $c$  3つのパラメータが決定すると、(3)式より乾燥速度  $F' = (-dX/d\tau')$  [ $\text{kg}^2\text{m}^{-4}\text{s}^{-1}$ ] を算出した。

$$F' = (-dX/d\tau') = -X \left\{ \frac{ac}{1 + a\tau'} - \frac{a(b + ac\tau')}{(1 + a\tau')^2} \right\} \quad (3)$$

また、重量  $W$  と乾燥時間  $t$  の測定値から乾燥速度  $J$  [ $\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ] を(4)式より計算できる。

$$J = (1/A)(-dW/dt) = (A/W_s)(-dX/d\tau') \quad (4)$$

### 2.6 拡散係数の算出

乾燥速度 ( $-dX/d\tau'$ ) から、見かけの拡散係数  $D_a$  は次式のように表される。

$$D_a = \frac{4}{\pi^2} \frac{-dX/d\tau'}{X} \quad (5)$$

多くの食品一水系の濃度依存性拡散係数  $D(X)$  は、ごく限定された範囲では(6)式のように平均含水率  $X$  のべき乗で近似することができる。

$$D = \frac{D_0 \rho_{s0}^2}{\rho_s^2} \left( \frac{X}{X_0} \right)^a \quad (6)$$

既存の方法では、べき数  $a$  が定数であると仮定するために広範囲にわたる  $X$  での  $D$  の値は、大きな誤差を生むことがある。そこでべき数  $a$  が  $X$  の関数であると仮定して  $D$  を算出した。

まず、Regular Regime 曲線の隣接した 2 点 ( $X_1, D_{a1}$ ) と ( $X_2, D_{a2}$ ) より、(7)、(8)式を用いて  $a$  を求めた。

$$\frac{D_{a2}}{D_{a1}} = \left( \frac{X_2}{X_1} \right)^a \quad (7)$$

$$a = \frac{\log\left(\frac{D_{a2}}{D_{a1}}\right)}{\log\left(\frac{X_2}{X_1}\right)} \quad (8)$$

ここで  $X_1 > X_2$  である。

見かけの拡散係数  $D_a$  は  $a$  を用いて次式で表される。

$$D_a = \frac{2}{\pi^2} \frac{D_0 \rho_{s0}^2}{a+1} \left( \frac{X}{X_0} \right)^{a+1} \quad (9)$$

ここで  $D_0$  は  $X_1$  における  $D$  の値、すなわち  $D_0 = D|_{X=X_1}$  として扱う。したがって(9) 式に  $(X_1, D_{a1})$  を代入すると次式が得られる。

$$D|_{X=X_1} = \frac{(a+1)\pi^2 D_{a1}}{2Sh\rho_{s1}^2} \quad (10)$$

(10) 式を仮定した場合の Sherwood 数は、幾人かの研究者によりさまざまな形で定義されているが、ここではその中でも比較的簡単な形で定義されている Coumans による式を用いた。

$$Sh = 4.935 + 2.456 \frac{a}{a+2} \quad (11)$$

ここで、上記の方法をまとめると、拡散係数は Regular Regime 曲線より以下の手順で決定できる。

1. 平滑化した  $D_a$ - $X$  曲線の任意の隣接した2点  $(X_1, D_{a1})$  と  $(X_2, D_{a2})$  より  $X_2$  の関数としてべき数を得る。

$$a = \frac{\log\left(\frac{D_{a2}}{D_{a1}}\right)}{\log\left(\frac{X_2}{X_1}\right)}$$

2.  $Sh$  を決定する。

$$Sh = 4.935 + 2.456 \frac{a}{a+2}$$

3.  $D_1 \rho_{s1}^2$  を次式で求める。

$$D_1 \rho_{s1}^2 = (a+1)\pi^2 D_{a1} / (2Sh)$$

4.  $D$  を決定する。

$$D_2 = \frac{D_1 \rho_{s1}^2}{\rho_{s2}^2} \left( \frac{X_2}{X_1} \right)^a$$

$$D = D_2$$

### 3. 研究考察

#### 3.1 脱着等温線モデル

2成分等温線に以下2つのモデルを用いた<sup>[5-7]</sup>。

[Model 1] 加性性を仮定し、ある  $a_w$  におけるそれぞれの平衡含水率データを用いて計算する方法。

$$X_{\text{sugar+salt}} = X_{\text{sugar}} \times w_{\text{sugar}} + X_{\text{salt}} \times w_{\text{salt}} \quad \text{at a given } a_w \quad (12)$$

[Model 2] ある含水率におけるそれぞれの  $a_w$  データを用いて計算する方法(拡張 Ross 法)。

$$a_w^{\text{sugar+salt}} = a_w^{\text{sugar}} \times a_w^{\text{salt}} \quad \text{at a given } X \quad (13)$$

どちらのモデルにおいても単独(単一成分)の脱着等温線が必要となる。単独の sucrose、maltodextrin の脱着等温線は食品の等温線によく使用される GAB 式で fitting した。

GAB 式

$$X = \frac{W_m c k a_w}{(1 - k a_w)(1 - k a_w + c k a_w)} \quad (14)$$

ここで、 $W_m$  は単分子層吸着に対応する含水率であり、 $k$ 、 $c$  とあわせて3パラメータ式となる。

#### 3.2 脱着等温線に対する塩の効果

単独の NaCl の脱着実験では NaCl の水分活性  $a_w < 0.75$  で結晶が析出し含水率  $X$  は、ほぼ0となった。同様に KCl は  $a_w < 0.84$  で結晶析出し  $X \cong 0$  となった。単独の Sucrose では飽和濃度以上でも過飽和となり結晶は析出しなかった。Sucrose-NaCl 混合系では  $a_w < 0.75$  でも NaCl の結晶の析出は見られなかった。Sucrose-KCl 混合系も同様であった。塩の析出は Sucrose との混合により抑制されると考えられる。

塩があることにより、特に飽和塩溶液の水分活性以上で平衡含水率は著しく高くなった。また、全固形分に対する塩の割合が20%程度までは、結晶あるいは固相の析出は観察されなかった。脱着等温線を Model 1 と2により記述したところ飽和塩溶液の水分活性以上については、どちらのモデルでも良好に記述されたが飽和塩溶液の水分活性以下では、結晶析出を前提とした Model 1 で描くことはできなかった(Figs. 1, 2)。マルトデキストリン-NaCl 系、およびマルトデキストリン-KCl 系も同様な結果となった。

#### 3.3 乾燥挙動

Fig. 3 に 30°C における Sucrose と NaCl、KCl 混合系の熱風乾燥挙動を示した。乾燥後の試料では脱着実験と同様、塩の析出はみられなかった。塩を糖に混合させることで分子量が低下し、拡散係数が大きくなるため乾燥は速くなると予想された。しかし、Sucrose-NaCl 混合系では乾燥速度の増加がほとんど見られなかった。一方 Sucrose-KCl 混合系では大きく乾燥速度が増加した。

また、Sucrose-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合系では乾燥速度が遅くなるという結果になった(Fig. 4)。同様の熱風乾燥実験を MD でも行ったところ Sucrose に比べ塩の添加による乾燥速度の変化が顕著にみられた(Fig. 5)。

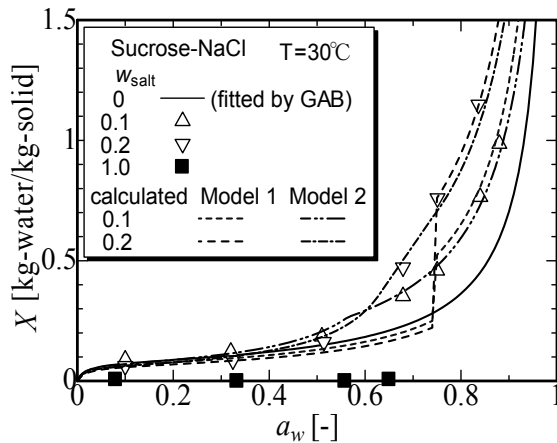


Fig. 1. Sucrose-NaCl 混合系脱着等温線  $w_{\text{salt}}$  は全固形分に対する塩の質量分率である。

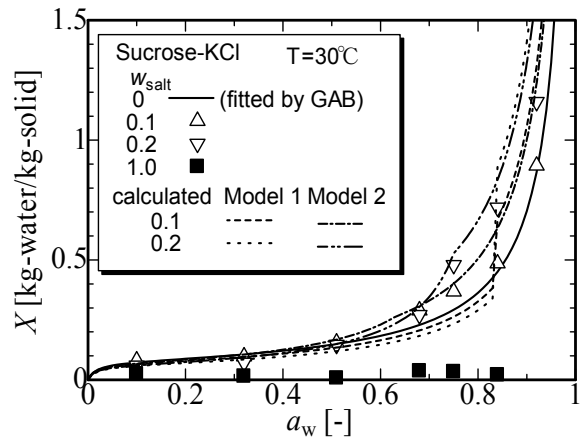


Fig. 2. Sucrose-KCl 混合系脱着等温線

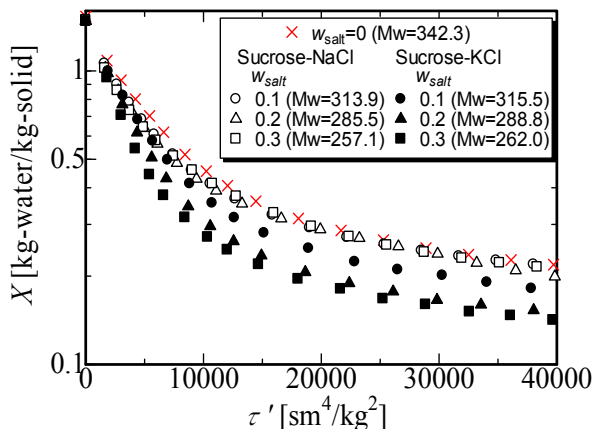


Fig. 3. Sucrose-NaCl, KCl 混合系乾燥挙動 (30°C, 0%)

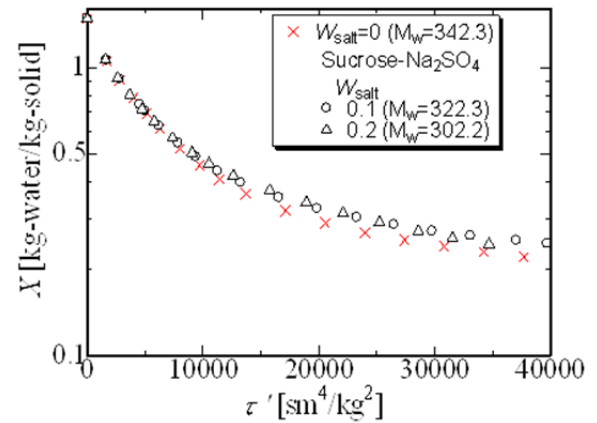


Fig. 4. Sucrose-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合系乾燥挙動 (30°C, 0%)

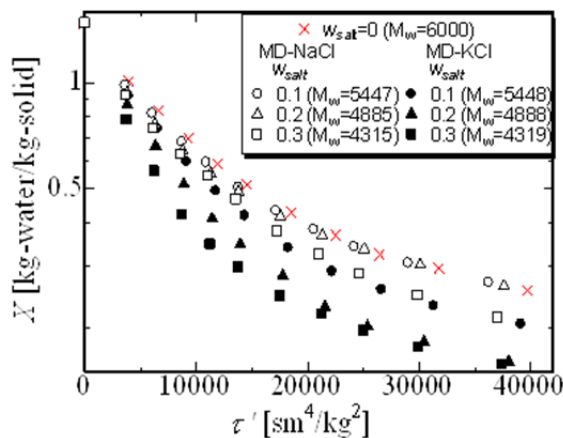


Fig. 5. MD-NaCl, KCl 混合系乾燥挙動 (30°C, 0%)

Sucrose-塩混合系について乾燥速度から計算した拡散係数を Fig. 6 に示した。KCl の添加により低含水率における拡散係数が大きくなっている。また Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の添加は拡

散係数を低下させている。拡散係数と含水率の関係は前述した乾燥速度と対応している。

ここでの乾燥速度は拡散係数により支配されている。一般に溶液の拡散係数は溶液の流体力学的粘度に反比例する。糖と塩の混合溶液の粘度と、その塩濃度との関係を Fig. 7 に示す。KCl では塩の増加とともに粘度が単調に減少している。NaCl でも、わずかではあるが粘度が減少している。一方、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> では濃度とともに粘度が増加している。

これらの結果は、塩による乾燥速度の違いを定性的に反映している。溶液中でのイオンの拡散係数については以下のように考えられている。Na<sup>+</sup>イオン、K<sup>+</sup>イオンを比較するとイオン半径が小さいのは Na<sup>+</sup>イオンであるが、配向している水分子の抵抗は K<sup>+</sup>イオンのほうが小さいため KCl のほうが拡散係数は大きいことが知られている。また、

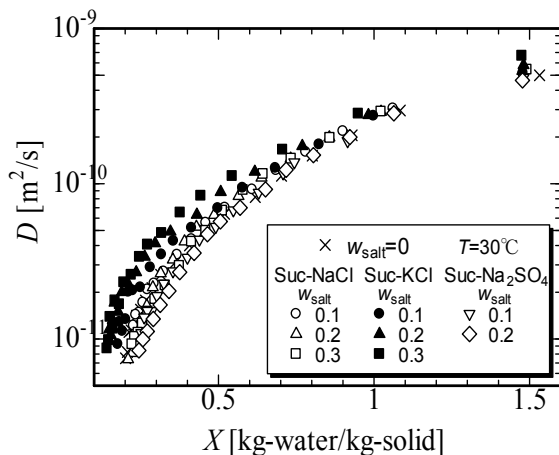


Fig. 6. 含水率と拡散係数の関係

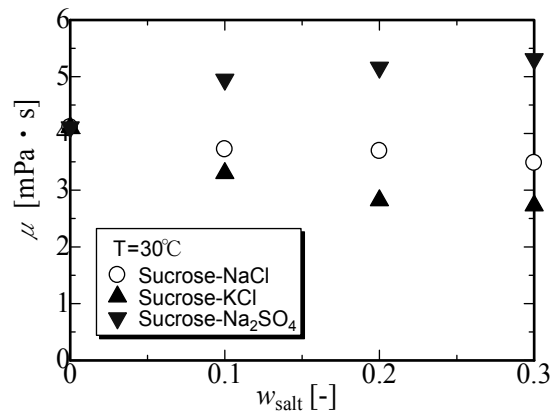


Fig. 7. Sucrose-塩混合系の粘度(30°C)

$\text{SO}_4^{2-}$  と  $\text{Cl}^-$  で比較すると  $\text{SO}_4^{2-}$  のほうがコスモトロピックであるため水を構造化させやすい。そのため乾燥が遅くなったのではないかと考えられる。

#### 4. 考察

乾燥により製造されるアモルファス糖溶液は、安定な過飽和溶液であり、短時間では結晶析出をしない<sup>[11]</sup>。また、その乾燥速度は含水率の低下とともに著しく遅くなる<sup>[9-10]</sup>。その理由は、水分拡散係数が低下するからである。水分子が糖分子に強く束縛され、その結果、拡散係数が低下すると解釈される。本研究では、 $\text{KCl}$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の3種類の塩を糖溶液に混合したが、全固形分に対して30%添加しても結晶析出は観察されなかった。乾燥速度は、塩により異なり塩の水和が影響していることが示唆された。

#### 5. 今後の課題

本研究では、塩による糖の乾燥速度の促進あるいは遅延効果が明らかとなった。今後は広い温度範囲における測定が望まれる。また、物質移動機構あるいは相互作用機構についての解析も必要である。

#### 使用記号

- $A$ : 乾燥面積 [ $\text{m}^2$ ]
- $a_w$ : 水分活性 [-]
- $D$ : 拡散係数 [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
- $d_s$ : 試料密度 [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]
- $M_w$ : 重量平均分子量 [ $\text{g}/\text{mol}$ ]

$R_s$ : 絶乾厚さ [m]

$W_s$ : 絶乾重量 [kg]

$w_{\text{salt}}$ : 絶乾重量における塩の質量分率  
[ $\text{kg-salt}/(\text{kg-salt}+\text{kg-sugar})$ ]

$X$ : 含水率 [ $\text{kg-water}/\text{kg-solid}$ ]

$\mu$ : 粘度 [ $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ]

$\tau'$ : 規格化した時間 [ $\text{sm}^4/\text{kg}^2$ ]

#### 文献

- [1] Blahovec, J., 2004. Sorption isotherms in materials of biological origin mathematical and physical approach. *Journal of Food Engineering* 65, 489-495.
- [2] Caurie, M., 2005. Water activity of multicomponent mixture of solutes and non-solutes. *International Journal of Food Science and Technology* 40, 295-303.
- [3] Chinachoti, P., Steinberg, M.P., 1986. Interaction of solutes with raw starch during desorption as shown by water retention. *Journal of Food Science* 51, 450-452.
- [4] Comesana, J.F., Correa, A., Sereno, A.M., 2001. Water activity at 35°C in sugar+water and sugar+sodium chloride+water systems. *International Journal of Food Science and Technology* 36, 655-661.
- [5] Ross, K.D., 1975. Estimation of water activity in intermediate moisture foods. *Food Technology* 29, 26-30.
- [6] Lang, K.W., Steinberg, M.P., 1980. Calculation of moisture content of a formulated food system to any given water activity. *Journal of Food Science* 48, 1228-1230.

- [7] Rahman, S., 1995. Food Properties Handbook. CRC press, Boca Raton.
- [8] Gianfrancesco, A., Mesnier, X., Forny, L., Palzer, S., 2010. Determination of drying kinetics and water diffusion coefficients in amorphous-crystalline matrices. Proceedings of 17th International Drying Symposium, Magdeburg, Germany, October 22-25, 2010, pp. 1498-1503.
- [9] Yamamoto, S., 2004. Drying of gelled sugar solutions: water diffusion behavior. In: Mujumdar, A.S., (Ed.), Dehydration of Products of Biological Origin. Science Publisher, Enfield, USA pp.165-201.
- [10] Yamamoto, S., Saeki, T., Inoshita, T., 2002. Drying of gelled sugar solutions-water diffusion behavior, Chemical Engineering Journal 86,179-184.
- [11] Karel, M., 1974. Fundamentals of dehydration processes, In : Spicer, A.(Ed.), Advances in preconcentration and dehydration of foods. Applied Science Publishers, London, pp. 45-94.

## Drying of Food Amorphous Matrices Containing Crystalline Materials such as Salts

Shuichi Yamamoto

Yamaguchi University

### Summary

Foods contain both amorphous materials like sugars and crystalline materials like salts. When sugar solutions such as sucrose and maltodextrin are dried, they form an amorphous supersaturated solution. On the other hand, during drying salt solutions such as sodium chloride (NaCl) become a crystalline state when the concentration exceeds the saturated concentration. However, drying behavior of sugar solutions containing salts has not yet been examined thoroughly.

In this study, we have investigated the drying behavior and desorption isotherms of sugar solutions containing salts. For most experiments sucrose and maltodextrin were used as a sugar. KCl and NaCl were mainly employed as a salt.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  was also tested as a comparison.

During drying of a sucrose solution containing NaCl or KCl, the crystallization of the salt was inhibited and the solution was dried as a supersaturated amorphous product.

The drying rate increased with increasing salt concentration. The drying rate was also different from salt to salt. For example, the drying rate of sucrose solution containing KCl was higher than that containing NaCl. The solution viscosity also became lower with increasing salt concentration. The viscosity of sucrose solution containing KCl was lower than that containing NaCl. This lowering of the viscosity corresponds to the increase in the drying rate of sucrose solutions containing KC.

The equilibrium water contents of NaCl in the desorption isotherms at 303K were close to zero below the water activity ( $a_w$ ) = ca. 0.75, which corresponds to the saturated concentration. The desorption isotherm of sucrose showed a typical S-shaped isotherm, which can be described well by the Guggenheim-Anderson de Boer (GAB) equation. Like the drying experimental results, sugar-salt mixtures did not show crystals or solid phases until the end of the experiment (two to four days). When NaCl is added to a sucrose solution, the equilibrium water contents increased especially in the range of  $a_w > 0.6$ . Other systems (KCl-sucrose, NaCl-MD, KCl-MD) also showed similar trends.

The isotherms of the mixtures were well described by the Ross model, which was originally developed for intermediate moisture foods.