

助成番号 0655

食品乾燥における塩の添加の乾燥速度と乾燥表面物性への影響

山本 修一, 藤井 幸江

山口大学工学部応用化学工学科

概要 乾燥は伝統的な食品加工技術であり、保存・流通に便利のように容量減とともに安定性に優れた乾燥食品が製造されている。しかしながら食品は多成分系であるので乾燥中の食品の物理的・生化学的性質の変化と熱と水分の同時移動を考慮した解析は複雑となり、依然として経験的に操作されているのが現状である。また、さまざまな物質が添加されるが乾燥速度と乾燥製品品質に与える影響も多くの場合推測の域にとどまっている。

小麦粉加工食品、特に小麦粉ドウを利用した食品は非常に重要である。小麦粉ドウを乾燥させて製造する乾燥麺は伝統的な食品としても知られているが、その製造は経験的である。塩の添加は必須であるとされているが、その乾燥挙動への効果は定量化されていない。

本研究では小麦粉ドウの乾燥挙動と塩の添加による乾燥速度と乾燥表面物性への影響を調べた。小麦粉ドウは平板上に成形した(40 mm x 40 mm 厚さ 0.5 mm)。初期含水率は約 0.5 kg-water/kg-小麦粉とした。乾燥実験は湿度・温度・風速を制御した乾燥装置内で実施し、重量を定期的に測定した。実験は主として 303 K で実施した。比較のために糖溶液の乾燥実験も行った。糖溶液では乾燥の進行とともに乾燥速度は著しく低下した。これは水分濃度が低い状態では水分と糖の相互作用が強くなり、拡散係数が急激に低下するためである。糖溶液に比較すると小麦粉ドウ試料は低温(303K)にもかかわらず比較的早く乾燥し、製品仕様である含水率 13%程度には 50 分以内に到達した。異なる厚さの試料の乾燥挙動は無次元変数 $\tau' = t/(d_s R_s)^2$ でプロットすると同一曲線となり内部拡散支配で記述されることが明らかとなった(t = 時間, d_s = 固体純密度, R_s = 絶乾厚さ)。脱着等温線のデータでは小麦粉ドウ試料は糖溶液に比較すると平衡含水率が低いことが明らかとなった。

塩を添加した小麦粉ドウは特に塩濃度が 10%を越えると乾燥速度が明らかに促進された。塩溶液の乾燥においては、乾燥の進行とともに表面に結晶あるいは固相が析出する。小麦粉ドウの乾燥においては表面の結晶あるいは固相は観察されなかった。塩による乾燥促進効果の理由としては塩とグルテンの相互作用が考えられる。塩の添加によりグルテンが強固な構造になると言われている。この構造において水とドウとの親和性が弱くなり、水分拡散速度が低下しないことにより乾燥速度が速くなったと考えられる。

1. はじめに

乾燥は伝統的な食品加工技術であり、保存・流通に便利のように容量減とともに安定性に優れた乾燥食品が製造されている。しかしながら食品は多成分系であるので乾燥中の食品の物理的・生化学的性質の変化と熱と水分の同時移動を考慮した解析は複雑となり、依然として経験的に操作されているのが現状である。また、さまざまな物質が添加されるが乾燥速度と乾燥製品品質に与える影響も多くの場合推測の域にとどまっている。

小麦粉加工食品、特に小麦粉ドウを利用した食品は非常に重要である。小麦粉ドウを乾燥させて製造する乾燥麺は伝統的な食品としても知られているが、その製造は経

験的である。塩の添加は必須であるとされているが、その乾燥挙動への効果は定量化されていない。

本研究では小麦粉ドウの乾燥挙動と塩の添加による乾燥速度と乾燥表面物性への影響を調べた。小麦粉ドウは平板上に成形した(40 mm x 40 mm 厚さ 0.5 mm)。初期含水率は約 0.5 kg-water/kg-小麦粉とした。乾燥実験は湿度・温度・風速を制御した乾燥装置内で実施し、重量を定期的に測定した。実験は主として 303 K で実施した。比較のために糖溶液の乾燥実験も行った。糖溶液では乾燥の進行とともに乾燥速度は著しく低下した。これは水分濃度が低い状態では水分と糖の相互作用が強くなり、拡散係数が急激に低下するためである。糖溶液に比較すると小

麦粉ドウ試料は低温(303K)にもかかわらず比較的早く乾燥し、製品仕様である含水率 13%程度には 50 分以内に到達した。異なる厚さの試料の乾燥挙動は無次元変数 $\tau' = t/(d_s R_s)^2$ でプロットすると同一曲線となり内部拡散支配で記述されることが明らかとなった(t = 時間, d_s = 固体純密度, R_s = 絶乾厚さ)。脱着等温線のデータでは小麦粉ドウ試料は糖溶液に比較すると平衡含水率が低いことが明らかとなった。

塩を添加した小麦粉ドウは特に塩濃度が 10%を越えると乾燥速度が明らかに促進された。塩溶液の乾燥においては、乾燥の進行とともに表面に結晶あるいは固相が析出する。小麦粉ドウの乾燥においては表面の結晶あるいは固相は観察されなかった。塩による乾燥促進効果の理由としては塩とグルテンの相互作用が考えられる。塩の添加によりグルテンが強固な構造になると言われている。この構造において水とドウとの親和性が弱くなり、水分拡散速度が低下しないことにより乾燥速度が速くなったと考えられる

2. 理論

2.1 水分収着等温線

水分活性(A_w)と平衡水分濃度の関係は溶液中の水分の存在状態に関する種々の情報を含んでおり、乾燥操作のみならず、濃縮、保存等の操作に関連して重要である。

水分活性(A_w)は、その温度での飽和蒸気圧 P_{sat} と試料の蒸気圧 P に以下の式で関係づけられる。

$$A_w = P/P_{sat} \quad (1)$$

ここで右辺のみを見ると相対湿度と同じであるが、 A_w は試料の持つ値であり、試料周りの気相の値ではないので、試料の平衡相対湿度という言葉は適当ではない。ただし実際には、一定相対湿度における平衡含水率 (u kg-water/kg-solid) を測定し、その値を水分活性 A_w に対する値としている。このような測定を種々の A_w に対して行いプロットした図を水分吸着等温線、あるいは水分収着等温線と呼ぶ。食品およびタンパク質・糖類のような食品材料の収着等温線は、Fig. 1 に示すような形状をとる。

ここで、A 領域の水は単分子層吸着しており、非常に強く固体に束縛されており、不凍水として挙動すると考えられている。B 領域では多分子層吸着が生じ、水溶性成分を含む溶液としての性質が現れると同時に固体-水間の

相互作用が重要な働きをする。さらに、高水分領域 C では、水は固体に対して束縛されず比較的自由に挙動し、その極限ではラウールの法則による沸点上昇とモル分率の関係で記述される。

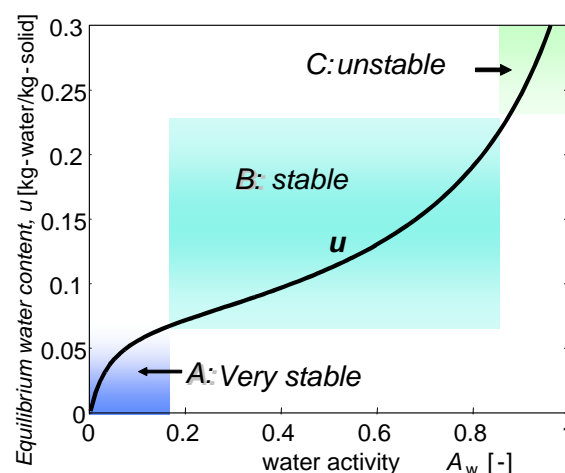


Fig. 1 食品水分収着等温線の形状

また、吸着等温線は Fig. 2 に示すような温度依存性を示し、温度の上昇とともに同じ A_w における平衡水分濃度は減少する。この関係から後述する吸着エネルギーが算出される。

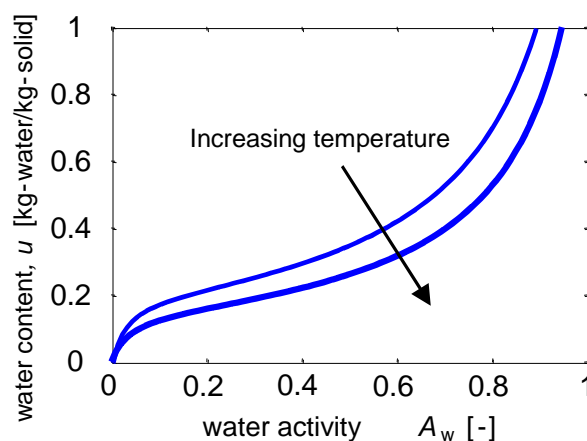


Fig. 2 食品水分収着等温線の温度依存性

2.1.1 GAB(Guggenheima – Anderson - de Boer) 吸着モデル

GAB モデルは、固体表面上への気体分子の吸着に関する最初の定量的な理論である Langmuir モデル(単分子層吸着モデル)と Langmuir モデルに 2 層以上の物理

吸着過程を加え、より一般化した Brunauer-Emmett-Teller (BET) モデル(多分子層吸着モデル)の両方の形を含んだものであり、他の等温式モデルに比べ優れた利点を持っている。GAB モデルから、以下の3パラメータ式が導かれる。

$$u = \frac{W_m C K A_w}{(1 - K A_w)(1 - K A_w + C K A_w)} \quad (1)$$

ここで

W_m = 単分子層吸着量

K = エントロピー的因子パラメーター

C = エンタルピー的因子パラメーター

GAB 式により A_w が 0-0.9 程度までの領域の食品水分収着等温線データを良好に表現することが知られている。 C あるいは K により水分収着等温線の温度依存性を考慮することも考えられるが、その物理的意味ははっきりしないこともあり、次の吸着熱(isosteric heat)を算出することが一般的である。

2. 1. 2 吸着熱(isosteric heat)

吸着熱 Q_s は一定平衡含水率における A_w 値の温度変化から次式で計算される。

$$Q_s = R_G \ln(A_w / A_{wref}) / [(1/T_{ref}) - (1/T)] \quad (2)$$

R_G は気体定数、 T は絶対温度、 A_{wref} は T_{ref} での A_w の値である。

2. 2 水分拡散挙動^[1]

液状食品あるいは半固体食品の熱風乾燥においては水分拡散が乾燥速度を支配することが知られている。乾燥直後、水分拡散係数は通常の希薄溶液における分子拡散係数に近いので、表面(界面)まで容易に移動する(以下界面は表面とほぼ同義で使用する)。この結果、界面からは自由に水分が蒸発できる。このような状態では、熱風から受け取るエネルギーはすべて水分の蒸発エネルギー(潜熱)に利用され、液滴は湿球温度と呼ばれる純粋な水滴とほぼ等しい温度を示す。この領域では単位乾燥面積あたりの乾燥速度はほぼ一定となるので恒率乾燥期間と呼ばれる。

乾燥の進行とともに固形分濃度が増加し拡散係数が低下するので、水分の界面への供給が乾燥蒸発においつかなくなる。その結果、界面濃度が減少し液滴内部に水分濃度分布が形成される。界面からの蒸発速度は界面濃度ではなく、実際には界面濃度に対応する水分活性によ

り支配される(Fig. 1 参照)。 $A_w > 0.9-0.95$ の水分濃度では、ふつうの水と同様にふるまうが、界面濃度が、この濃度以下になると A_w が急激に低下する。このような水は定性的には固形分に強く束縛された状態と解釈される。

界面の A_w が低下すると、濃度分布は非常に鋭くなり乾燥速度は急激に低下する。これは後述するように拡散係数が希薄溶液の値の数千~数万分の一までに急激に低下するためである。

界面が、ほぼ水分濃度 0 の固体状態になっていることから、この濃度勾配は界面に乾いた層(スキン、皮膜、被膜)が存在している状態とも解釈できる。ただし、このような層(あるいは相)は不連続なものではない。事実、平板状のショ糖溶液を水分%程度まで乾燥させた直後に試料を観察してみても透明で不連続な層(相)は確認できない。

乾燥の進行とともに乾燥速度はさらに低下し、熱風からのエネルギーは液滴温度の上昇に利用され、徐々に熱風温度に接近していく。これが糖溶液などの液状食品や半固体食品の典型的な乾燥挙動である。乾燥速度は水分濃度に強く依存する拡散係数に支配される。

乾燥挙動の推定には水分拡散係数の濃度依存性を幅広い水分濃度範囲で決定しなければならないが容易ではない。拡散係数に強い濃度依存性がある場合、等温乾燥速度から初期条件に依存せず平均含水率のみの関数となる曲線[Regular regime (RR)曲線]を求めることができ、RR 曲線から水分拡散係数の濃度依存性を決定する方法を確立している。

収縮を暗黙に考慮する座標系における拡散方程式は、次のように表される。

$$\frac{\partial u}{\partial \tau'} = \frac{\partial}{\partial \phi} \left(D \rho_s^2 \frac{\partial u}{\partial \phi} \right) \quad (3)$$

初期条件

$$\tau' = 0, \quad 0 \leq \phi \leq 1, \quad u = u_0 \quad (4)$$

境界条件

$$\tau' > 0, \quad \phi = 0, \quad \partial u / \partial \phi = 0 \quad (5)$$

$$\tau' > 0, \quad \phi = 1, \quad u = u_i = 0 \quad (6)$$

D : 拡散係数 [m^2/s], ρ_s : 固体濃度 [$kg\text{-solid}/m^3$]

$$\tau' = t / (d_s R_s)^2 = t / (W_s A)^2 \quad [m^4 s kg^{-2}] \quad (7)$$

ここで d_s = 固形分純密度、 R_s = 絶乾厚さ、 W_s = 固体絶乾重量、 A = 乾燥面積である。

$$\text{無次元距離座標 } \phi = z/Z \quad (8)$$

$$z = \int_0^r \rho_s dr \quad (9)$$

$$Z = \int_0^R \rho_s dr = d_s R_s \quad (10)$$

これらの式から解析解は得られないので拡散係数の濃度依存性 $D = D(u)$ を定式化して数値計算により含水率分布を求め、それを平均化して平均含水率と時間の関係を求める。

乾燥速度からの拡散係数の決定方法

Regular regime の F' からみかけの拡散係数 D_a を(12)式で計算して求め、平均含水率 \bar{u} に対してプロットする。 D_a - \bar{u} 曲線から2点 (D_{a1}, \bar{u}_1) (D_{a2}, \bar{u}_2) を読み取る ($u_1 < \bar{u}_2$)。次に、(11)式で a を求め(13)、(14)式で $u = \bar{u}_1$ の拡散係数 D を決定する。また、 F' を算出する数値微分の誤差を減らすために(16)式の3パラメーター式で乾燥実験データを fitting することを提案した。ほとんどのデータは良好に fitting され、(17)式で Da が計算できる。

$$a = \ln(D_{a1} / D_{a2}) / \ln(\bar{u}_1 / \bar{u}_2) \quad (11)$$

$$D_a = (4 / \pi^2) (F' / \bar{u}) = (4 / \pi^2) (-du/d\tau) / \bar{u} \quad (12)$$

$$D|_{u=\bar{u}} = (a+1)\pi^2 D_{a1} / (2Sh\rho_s^2) \quad (13)$$

$$\rho_s = 1 / (1/d_s + u/d_w) \quad (14)$$

$$Sh = 4.935 + 2.456a / (a+2) \quad (15)$$

$$\bar{u} = \exp\left(\frac{b_1 + a_1 c_1 \tau'}{1 + a_1 \tau'}\right) \quad (16)$$

$$D_a = \frac{4}{\pi^2} \frac{F'}{\bar{u}} = \frac{4}{\pi^2} \frac{(-d\bar{u}/d\tau')}{\bar{u}} = \frac{4}{\pi^2} \left[\frac{a_1 c_1}{1 + a_1 \tau'} - \frac{a_1 (b_1 + a_1 c_1 \tau')}{(1 + a_1 \tau')^2} \right] \quad (17)$$

3. 実験

3.1 材料

ショ糖、マルトデキストリン (松谷化学 Pinedex #2, dextrose equivalent (DE) =11)、市販小麦粉 (中力粉) を使

用した。

3.2 手製ドウの作製方法^[2]

1. 小麦粉約 10 g、所定 NaCl (0-2 g)、蒸留水 5 g を混ぜ、よく練った後にラップに包み室温で2時間ねかせた。
2. ねかせて置いた材料を薄くのばし、さらにパスタメーカーでシート状にした。
3. さらに材料を薄くのばし、厚さ 0.5 mm 前後にした。
4. 40 mm × 40 mm (表面積約 1,600 mm²) にカットした。

3.3 水分収着等温線の測定^[1,2]

水分活性が既知の飽和塩溶液と試料を共存させた密閉容器を恒温槽内で一定温度に維持した。試料重量変化が 12 時間で 2-3% 以内になったところで平衡重量とした。

固体絶乾重量は 90-100°C の恒温槽中で 2 時間から 4 時間乾燥した後の重量とした。

3.4 等温乾燥実験

Fig. 3 に実験装置を示す。湿度・温度・風速を制御した乾燥箱に試料を天秤から吊るし、定期的に重量を測定した。湿度は飽和塩溶液あるいはシリカゲルで除湿することにより制御した。実験は主として 303K で実施した。

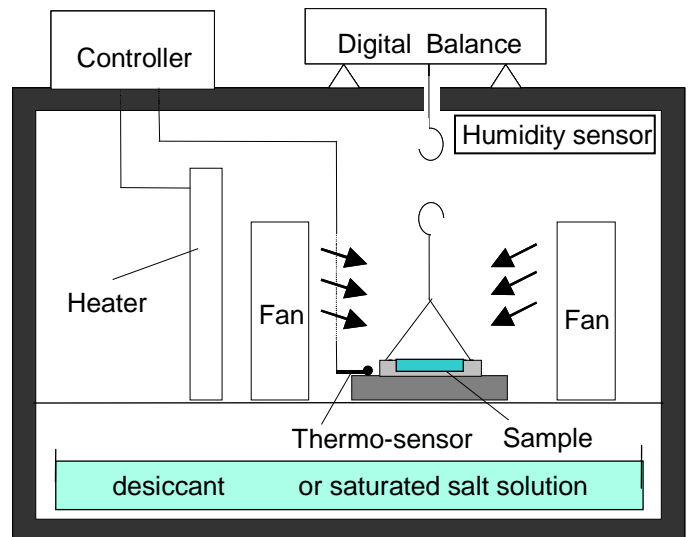


Fig. 3 等温乾燥実験装置

4. 結果と考察

4.1 水分収着等温線^[2]

Fig. 4 にマルトデキストリンとショ糖の水分収着等温線実験データと GAB 式による fitting を示す。GAB 式はショ糖の低温のデータ以外については良好に表現している。低

温のショ糖では不可逆吸着のように立ち上がり非常に急な曲線となっており、このような水分が非常に強く固体に束縛されている、言い換えると乾燥しにくいことを示している^[1]。

小麦粉および小麦粉ドウの水分収着等温線は類似している (Fig. 5)。また糖にくらべると温度依存性は弱いことと平衡含水率が低いことが特徴である。すなわち水分は糖

に比較してそれほど固体に強く束縛されていないので糖よりも乾燥速度が高いことが予想される。

Fig. 6 から糖に比較して小麦粉ドウの吸着熱が低く、水との相互作用が弱いことがわかる。

平衡含水率と温度との関係からも糖は低温では乾燥することが困難であることがわかる。小麦粉ドウに比較して糖は強い温度依存性を示している。

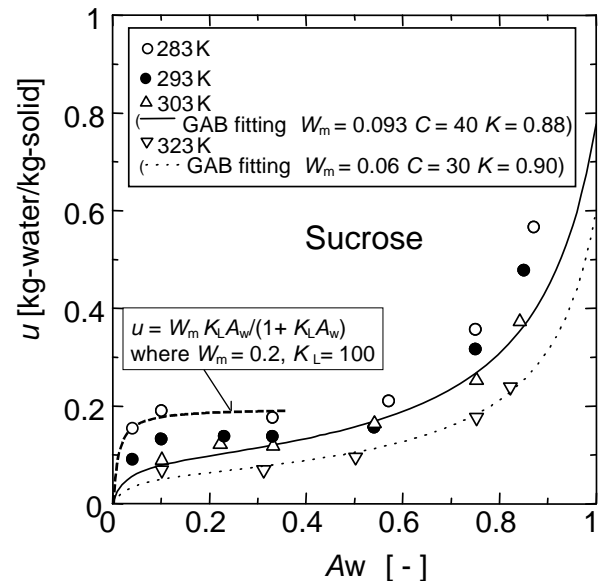
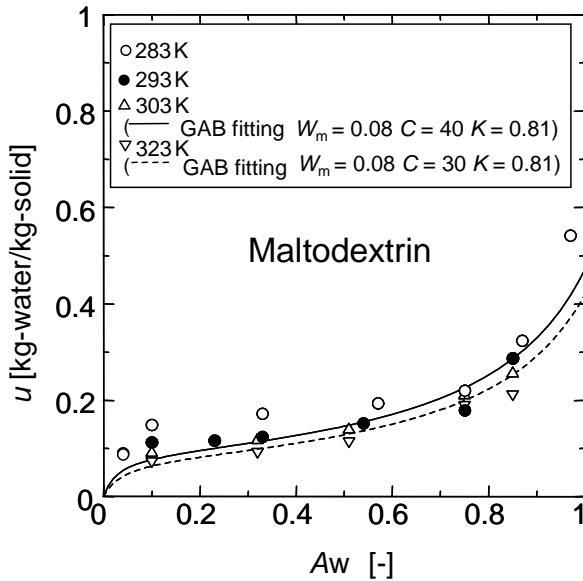


Fig. 4 糖の水分収着等温線

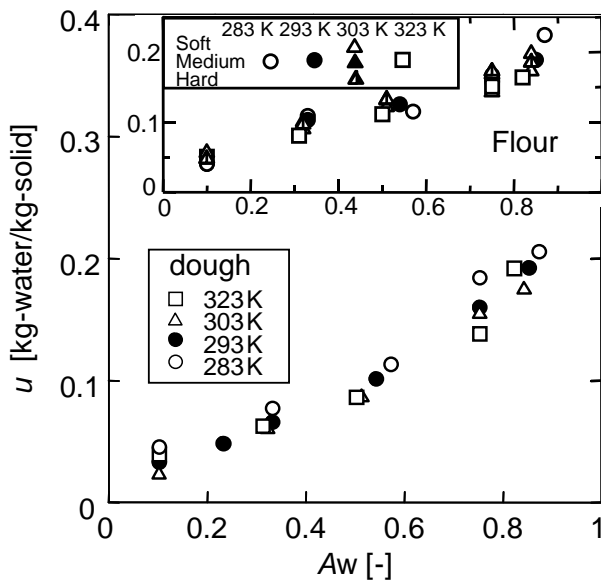


Fig. 5 小麦粉および小麦粉ドウの水分収着等温線

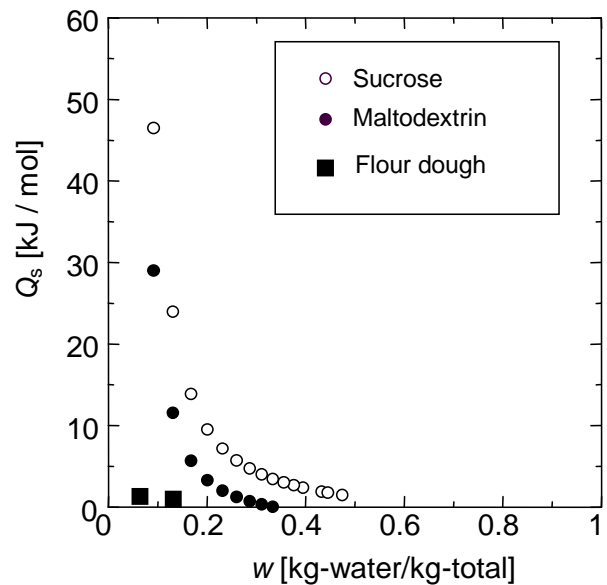


Fig. 6 吸着熱と水分濃度の関係

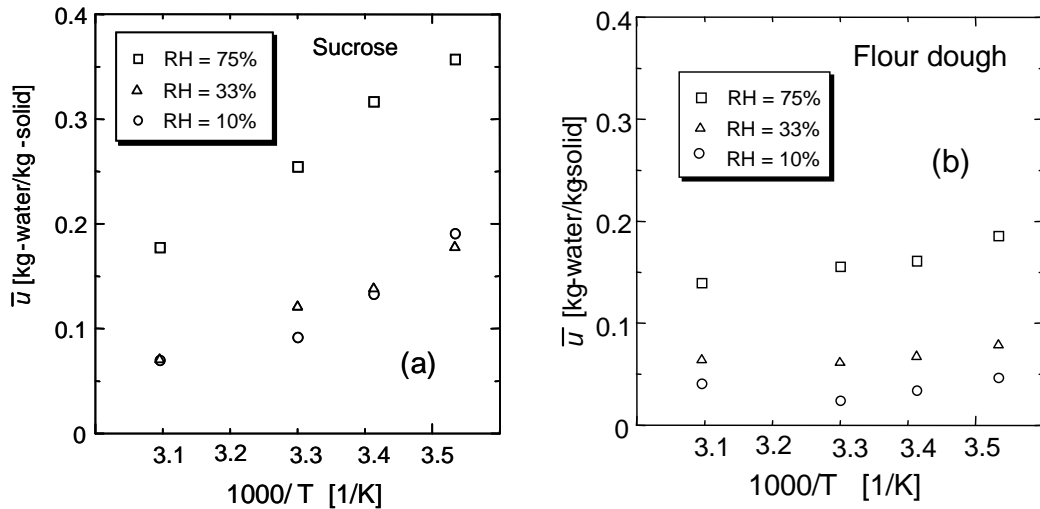


Fig. 7 平衡含水率と温度との関係

4.2 乾燥挙動^[2]

Fig. 8 にはシヨ糖の乾燥挙動を示す。303K において含水率が 0.25 近辺で一定になりつつあるが、これは平衡値ではなく拡散係数が著しく小さくなり乾燥速度も非常に低くなるのが原因である。

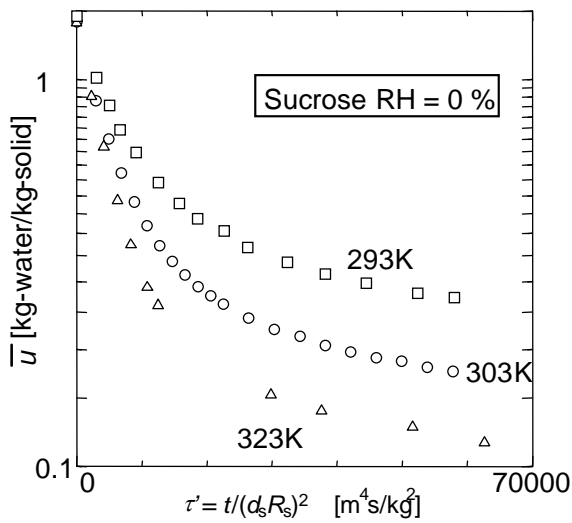


Fig. 8 シヨ糖の乾燥挙動

一方、小麦粉ドウの乾燥挙動は Fig. 9 に示すように異なる厚さの試料のデータが規格化乾燥時間でプロットすると重なるので拡散支配であることがわかる。

また 293K という低温でも含水率が 0.1 を切るので水分収着等温線データから予想されたように乾燥速度が高いことがわかる。

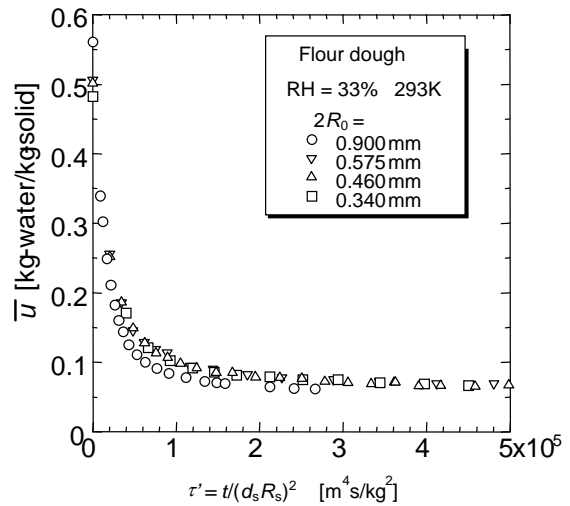


Fig. 9 小麦粉ドウの乾燥挙動 ($2R_0$ = 厚さ, RH = relative humidity)

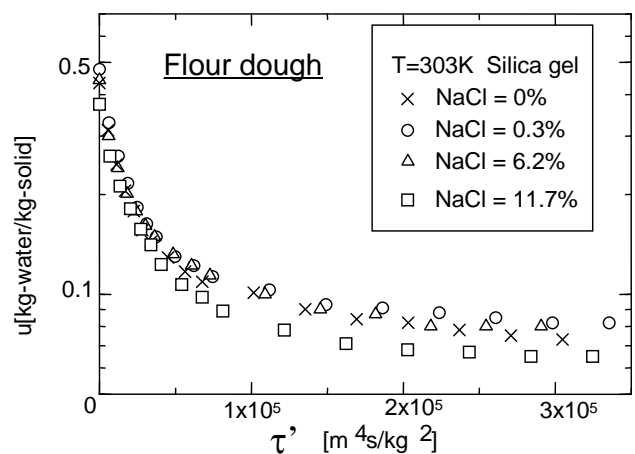


Fig. 10 塩の乾燥速度への影響 (厚さ $2R_0 = 0.5-0.55$ mm)

Fig. 10 から塩を添加することにより乾燥速度が高くなることがわかる。特に塩濃度が10%を越えると乾燥速度が明らかに促進された。塩溶液の乾燥においては、乾燥の進行とともに表面に結晶あるいは固相が析出する。小麦粉ドウの乾燥においては表面の結晶あるいは固相は観察されなかった。

塩による乾燥促進効果の理由としては塩とグルテンの相互作用が考えられる。塩の添加によりグルテンが強固な構造になると言われている。実際、今回作製したドウも塩濃度が高いときは練るさいにドウが固くなることが観察された。このような固いドウ構造において水とドウとの親和性が

弱くなり、水分拡散速度が低下しないことにより乾燥速度が速くなったと考えられる

文 献

- [1] 山本修一: 液状食品乾燥における水分拡散機構と酵素失活機構の解析, 日本食品工学会誌, vol.7, No.4, pp.215-224 (2006)
- [2] Turkan Aktas, Sachie Fujii and Shuichi Yamamoto, Water diffusion and desorption behavior during low-temperature drying of foods, *J. Chem.Eng.Jpn.*, Vol. 40, No. 2, 168-172 (2007)

No. 0655

Effects of Addition of Salts on Drying Rates and Surface Properties of Dried Products in Food Drying

Shuichi Yamamoto, Sachie Fujii

Laboratory of Bioprocess Engineering
Yamaguchi University

Summary

Drying is one of the most important food processing unit operations. When foods are dried properly, they are suited for storage and distribution as dried foods are highly stable as well as light and compact. However, as food is a complicated multi-component system, it is still not clear how a certain food is dried and what type of additives is suitable for the drying.

Although salts are common components in foods, their properties and functions during drying are still not well understood. For example, the amount of salt is adjusted empirically to control the drying rate of Japanese traditional noodle, Somen. The purpose of this study is to examine the effect of salt on drying rates and surface properties of flour-based dough food (model food for noodle). Slab-shaped model dough samples (40 mm x 40 mm, thickness 0.5 mm, initial water content is ca. 0.5 kg-water/kg-flour) were dried in a drying chamber, which is maintained at constant air temperature, air humidity and air flow velocity. Most experiments were carried out at 303 K.

The drying rates of flour dough samples were higher than those of sugar solutions. Water sorption isotherm data showed equilibrium water contents of flour dough samples are lower than those of sugar solutions. Because of these two factors the flour dough was dried to ca 13% water content (product specification) even at low temperatures (303 K). Addition of salt (sodium chloride) increased the drying rate remarkably especially when the initial salt concentration is above 10%. When salt solutions are dried, solid phase or crystals appear on the surface with the progress of drying. However, during drying of the flour dough sample such crystals were not observed. One of the reasons of higher drying rates may be salt-gluten interaction, which might create a rather rigid structure allowing high water diffusion.