

《解 説》

食品の真空凍結乾燥における 天然ゼオライトの利用

山形大学工学部物理化学研究室 高 坂 彬 夫

1. はじめに

真空凍結乾燥は、水分を比較的多く含有し、熱的にも不安定な材料を凍結させ、これを操作圧力1 Torr以下の真空度および氷点以下の温度で水分を昇華乾燥し、多孔質の製品を得る乾燥法である。

本法は、主に医薬方面において発展したものであり、1900年に入って Shackell が氷面から水蒸気が昇華する原理を血清の乾燥に初めて利用した。その後、Harris と Shackell が補体、免疫血清ウィルスについて(1911)、Swift が連鎖状菌について(1921)、さらに Sawyer は黄熱病原菌について(1929)、Elser は淋菌、肺炎双球菌、酵母、ウィルス、血清などについて(1935)、それぞれ実験的に保存性のすぐれた乾燥物を得ることに成功している。

真空凍結乾燥装置は、初期には、ガラス製のものが使用されていた。吸湿剤としては、硫酸、石膏などが主に使われたが、Elser は、コールドトラップによる低温凝結を利用した。その後装置は時代とともに大きくなり、急速乾燥がなされるように工夫されたが、工業段階の進歩は1935年 Flosdorf と Mudd によってなされた。

彼らは第2次世界大戦の間赤十字の仕事として、乾燥血漿の製造に成功し、その後ペニシリン、ストレプトマイシンなど一連の抗生物質の乾燥に大きく貢献した^{1,2)}。

装置も最終製品容器となる小型容器を多数取付けで行う多岐管型から、さらに量産的な箱型乾燥器が使用されるようになって完全に工業的段階に入った。

我が国においては、多くの論文が発表されているが、ほとんど生物学、医学の立場からなされたもので、実際に工業製品がつくられたのは戦後1950年代に入ってからである。

現在、生物、医薬学方面においては、細菌、ウィルス、血漿、血清、ワクチンなど水分の多い間はきわめて不安定なものを、常温の長期保存、再溶性の

よい乾燥製品として社会に送り出している。

また、食品関係においては、海老、肉などのかぎられたものに使用され復元性、風味のよい保存食品として広く使われている。

本法の特徴は、1) 原料の水分が多く不安定な間その温度は氷点以下に保たれるため、成分は変化を受けず揮発性成分も少ないこと。2) 泡立ち、分離が起こらないこと。3) 真空下であるから酸化を受けず揮発性成分も少ないことなどの長所がある反面、4) 真空装置、ポンプなど大型連続化がむずかしいこと。5) 設備費および乾燥経費が他に比較して数倍かかるなどの問題があり、また乾燥時間も多く費やさねばならないことも見逃せない³⁾。

筆者はこの乾燥時間に着目し、従来使われている真空ポンプとコールドトラップを結びつけた真空凍結乾燥のプロセスに吸湿剤として合成ゼオライトもしくは天然ゼオライト^{4,5)}を用いたならば、乾燥時間の短縮や保存性のよい乾燥食品の製造が可能であろうと考え、工業化を念頭において表題の基礎および応用研究を試みた⁶⁾。

なお、合成ゼオライトは、モレキュラシーブと称されアメリカのLinde社が最初に開発した吸着剤であり、分子直径の特定の気体だけを吸着する性質がある。現在工業吸着剤として広く使われている。

また、天然ゼオライトは、東北地方に豊富な鉱物であり、特に山形県米沢市板谷においては、我が国最大の規模で採掘されている(月産約1000トン)。しかし、この利用法はジークライト化学礦業KK(現ジークライト)が開発した葉書、電話帳などの中質紙の充填剤としたものであり、合成ゼオライトのように吸着剤、触媒またはその担体としては、ほとんど用いられていない^{4,5,8,9)}。

したがって、筆者らは真空凍結乾燥プロセスの研究と並行して天然ゼオライトの吸着剤としての新しい用途を対象としての研究も行った。

2. 試料およびゼオライト

2.1 試料

真空凍結乾燥の原料としては、形状の加工が容易なにんじんを、また、実用原料としては、冷凍小海老を使用した。にんじんの含水率は、湿量基準で約89%、小海老は85%であった。

2.2 ゼオライト

使用した合成ゼオライトは、商品名ゼオラム3A(東洋ソーダ製)、モレキュライト4P-30S(栗田工業製)、モレキュラシーブ5A(ユニオン・カーバイド製)などのA型を、天然ゼオライトは板谷産(主成分 clinoptilolite, 3.5 mm に造粒)を使用した。

ゼオラム3Aは常温で20wt%、板谷ゼオライトは12wt%の水蒸気を吸着する性質がある⁴⁾。示差熱分析によると、これら吸着した水蒸気は約500℃まで加熱するとほとんど脱着し、ゼオライトは繰返し再利用することができる。なお、A型ゼオライトは800℃⁷⁾、天然ゼオライト(板谷産)は600℃⁴⁾までX線的に構造は安定であるが、脱着温度は500℃までが適当と思われる。

簡易熱量計を試作し、吸着熱に関係のある水に対する湿潤熱を15℃で測定した。

ゼオラム3A: 434 cal/g, モレキュライト4P-30S: 47.3 cal/g, 天然ゼオライト(板谷産): 30.3 cal/gであった。

3. 実験装置および実験方法

3.1 実験装置

実験装置は試作したもので、1回に約100gの原料を乾燥処理することができる。その概略をFig.1に示す。

装置は乾燥室、排気系、気流循環系、オイルミストトラップ、熱交換器、計測部(温度、圧力、流量)などから構成されている。

乾燥室はパイレックス製、円筒系(内径120mm, 高さ370mm)で、原料およびゼオライトの保持用の金網製のバスケットまたは乾燥の進行に伴う原料の重量変化を測定するためのスプリングバランスを取付けることができる。真空ポンプは60 l/minの排気容量、循環ポンプは180 l/minの容量がある。

なお、乾燥室の真空度は、可変リークバルブを調節することにより加減することができる。乾燥室内には4対のクロメル・アルメル熱電対を挿入することができ、原料およびゼオライト層の乾燥に伴う温度変化を記録することが可能である。

また、乾燥室内圧力は、ピラニ真空計など、気流の循環量は、あらかじめ検定したオリフィス流量計で測定する。

3.2 実験方法

基礎実験として、ゼオライト層の上部のスプリングバランスに試料を取付け、各種条件下で乾燥の進行に伴う重量変化を測定した(Fig.2)。

本実験の場合は、Fig.3に示すように乾燥室内のバスケットの中にゼオライトと試料を交互に充填す

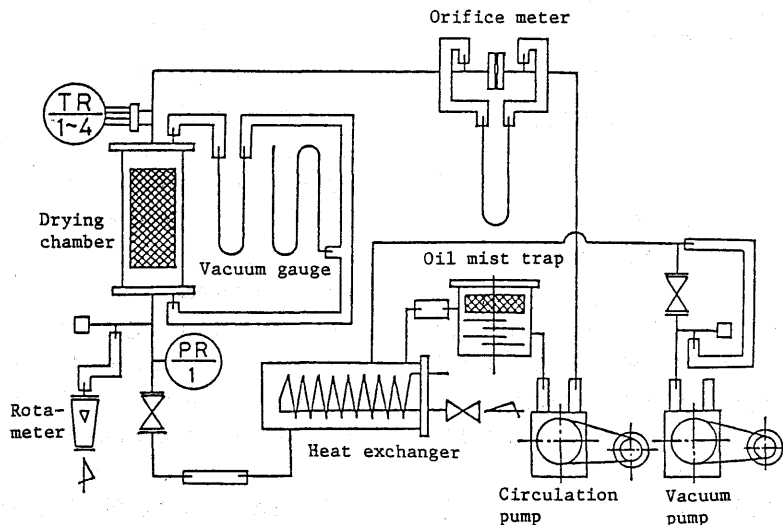


Fig. 1. Experimental apparatus.

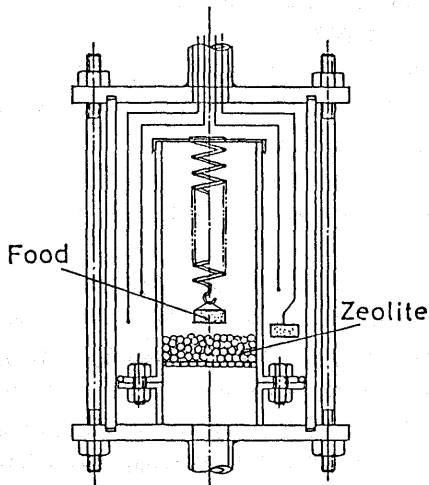


Fig. 2. Freeze drying chamber which makes use of zeolite.

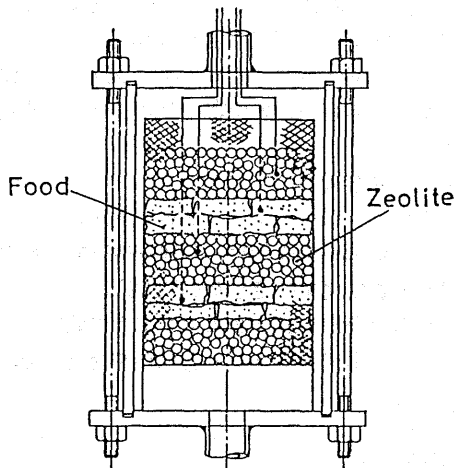


Fig. 3. Layered beds of food and natural zeolite in drying chamber.

る〔一例として、下部から、ゼオライト(200g)、試料(50g)、ゼオライト(500g)、試料(50g)、ゼオライト(500g)〕。

真空ポンプを運転し、乾燥室内を排気し10Torr以下になったら循環ポンプを作動させ、気流を乾燥室の下部から上部へ、さらに下部へと循環する。乾燥の進行に伴う試料、ゼオライト層内の温度および圧力変化を測定し、いずれもレコーダで記録する。

実験終了後、乾燥室内を常圧に戻し、試料およびゼオライトを取出し、それぞれの重量変化を迅速に測定する。

乾燥試料は、ガラス製密閉容器中で保存し、10年間にわたり、変質の有無を観察した。

なお、2.2で述べたように、合成ゼオライトは約20wt%、天然ゼオライトは、約12wt%以上は水蒸気を吸着しないので、実験の1サイクルごとに新しいものと取りかえるか、加熱再生して利用した。

4. 実験結果および考察

4.1 にんじんの乾燥

冷凍したにんじんを20mm×20mm×10mmの大きさに切り、Fig.2に示したスプリングバランスに取りつけて乾燥室内を排気する。乾燥室内は約5min後に約2Torr程度になり、乾燥の進行に伴って0.4Torr位に達する(この後、真空度を任意に調節する)。Fig.4は真空度(約2~0.4Torr)、この真空度でゼオライト使用、さらに気流(空気)を循環した場合、乾燥の経過時間と脱水率(湿量基準)の関係を測定して両対数紙上で比較した結果である。

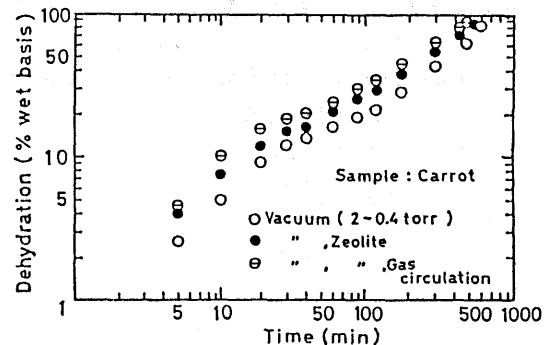


Fig. 4. Drying of carrot.

ゼオライトを用い、さらに気流を循環させることにより、乾燥が促進されることがわかる。これは、気流を循環させることにより低温での熱および物質移動が促進され、乾燥の初期および中期では、原料から昇華した水蒸気がゼオライトに強力に吸着するためと考えられる。

4.2 海老の乾燥

Fig.5は、冷凍小海老について約2~0.4Torrで気流を循環しながら真空凍結乾燥を行い昇華した水蒸気をゼオラム3Aに吸着させ乾燥を促進した結果である。海老の湿量基準が約85%であることから約500minでは乾燥が終了することがわかる。

4.3 ゼオライトと試料の混合層を用いた乾燥

単一試料を用いた4.1、4.2の実験結果から水蒸気の吸着剤としてゼオライトを用い、気流を循環さ

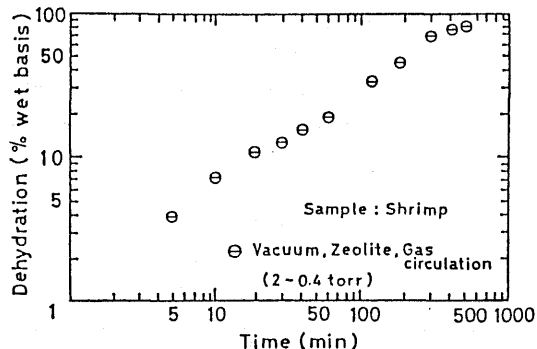


Fig. 5. Drying of shrimp.

Table 1. Example of experimental data.

	Run 1	Run 2	Run 3
Total pressure (Torr)	0.4~3	0.4~7	0.4~7
Gas	Air	Air	Air
Gas circulation (l/min)	No	130	130
Natural zeolite (g)	No	No	1200
Drying time (hr)	5	5	5
Carrot : Start (g)	100	100	100
Carrot : Final (g)	80	75	16

せることにより乾燥が促進されることが予想されたので、Fig. 3 に示すように天然ゼオライトとあらかじめ凍結した試料を交互に仕込んだ充填層をつくった。

Table 1 は外気温度 26℃ のとき、試料を単に一定の真空度にした場合、気流を循環した場合さらに水蒸気の吸着剤としてゼオライトを用いた実験結果の一例である。

気流を循環し、水蒸気の吸着剤としてゼオライトを使用することにより 3 倍以上も乾燥が促進され、水蒸気のはほぼ全量がゼオライトに吸着される。

なお、合成ゼオライトに比べて水蒸気の吸着量が 60% 程度の天然ゼオライトを使用しても充分効果があることは注目に値する。

Fig. 6 は約 2~0.4 Torr でにんじんの乾燥させた場合の経過時間と試料およびゼオライト層の温度変化の一例である。乾燥の初期においては試料の温度は急激に低下し、乾燥の中期では氷点以下を保ち、末期になると温度が上昇して室温に近づく。

一方、ゼオライト層は昇華した水蒸気を吸着し、

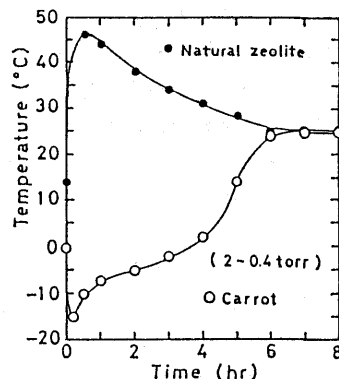


Fig. 6. Temperature change during freeze drying which makes use of natural zeolite.

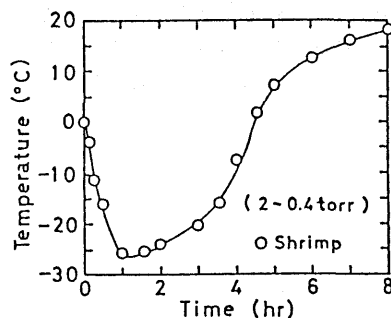


Fig. 7. Temperature change during freeze drying which makes use of zeolite 4A.

その吸着熱のために温度は上昇するが、乾燥の進行に伴って次第に低下し末期には室温に近づく。

Fig. 7 はモレキュライト 4P-30S を用い約 2~0.4 Torr で海老の乾燥に伴う温度変化を示したもので、にんじんの場合と同様乾燥の進行状態を示すことが推定される。

4.4 乾燥製品の性状

本法で製造した製品は多孔質ではほぼ原形を保っており、従来の真空凍結乾燥で製造した製品と比較して品質的に見劣りがなく、また、10年間の長期保存に対しても変質しなかった。

5. おわりに

水蒸気の吸着剤としてゼオライトを用い、真空凍結乾燥を行った結果、つぎのことが明らかになった。

(1) 乾燥室内に気流を循環し、昇華水蒸気をゼオライトに吸着させることにより、真空凍結乾燥に要

する時間を大幅に短縮することができる。

(2) 水蒸気を吸着したゼオライトは真空凍結乾燥の操作条件下ではほとんど脱着しないが、約 500℃まで加熱することにより容易に脱着し、繰返し再利用することができる。

(3) 天然ゼオライト(板谷産, 主成分 clinoptilolite) を用いても合成ゼオライト同様の性能を有することが判明した。天然ゼオライトは合成ゼオライトに比べて非常に安価であるため、その利用は有望である。

(4) 製品は多孔質ではば原形を保っており、10 年間以上の保存にもかかわらず、ほとんど変質しなかった。

本研究においては、ゼオライトと試料の混合層を用いた。ゼオライトは無害であるが、工業的規模の装置については試料層とゼオライト層を直接接触しないように配置した方が衛生的であり、原料の仕込取出し、ゼオライトの再生などにも便利なものと考

えられる。

本研究を遂行するにあたり、試験装置の試作に協力された日本真空技術株式会社、天然ゼオライトの試料を提供されたジークライト株式会社に厚くお礼申し上げる。

参考文献

- 1) 河村祐治, 最近の化学工学, 39 (1957).
- 2) 品川秀夫, 河村祐治, 化学装置, **17**, 89 (1975).
- 3) Clark, J. P., and C. J. King, Chem. Eng. Symposium series, **67**, 102 (1971).
- 4) 高坂彬夫, 菊地正志, 長谷川二男, 材料, **23**, 515 (1975).
- 5) 高坂彬夫, 粉碎, [20], 127 (1975).
- 6) 高坂彬夫, 松田良弘, 鈴木正良, 化学系学協会, 東北大会, 化学工学要旨集, 1 (1975).
- 7) Breck, D. W., "Zeolite Molecular Sieves", 496 (1974).
- 8) 高坂彬夫, 粉碎, [24], 120 (1979).
- 9) 高坂彬夫, 松田良弘, 第 1 回ゼオライト研究発表会講演予稿集, 134 (1985).