

# 魚肉ソーセージ通気乾燥工程における 食材構造変化と水分存在状態の評価

小西靖之\*1,\*2, 堀内淳一\*3, 小林正義\*3

## Evaluation of the Structure Modification and Moisture State Change of a Fish Paste Sausage Induced in the Forced Ventilation Drying.

Yasuyuki KONISHI\*1,\*2, Jun-ichi HORIUCHI\*3 and Masayoshi KOBAYASHI\*3

### Abstract

Evaluating moisture transfer mechanism of foods during drying, pore structure of food solids and moisture states distributed in food matrix were studied in detail by using fish paste sausage which was previously prepared in uniformly distributed moisture at a given moisture content ( $W_0$ ) due to the poultice up process. The pore structure modification caused by the progress of dehydration was directly examined with scanning electron microscopy (SEM) photographs and quantitatively evaluated by a void fraction ( $V_f$ ) given as the ratio of void area against total area.  $V_f$  drastically changed at  $W_0=100\%$ -d. b. with  $V_f \approx 0.04 (\pm 0.03)$  in region I ( $W_0 > 100\%$ -d. b.) and  $V_f \approx 0.3 (\pm 0.08)$  in region II ( $W_0 < 100\%$ -d. b.). The dynamic change in moisture states was evaluated by the graphical analysis of temperature programmed desorption (TPD) profiles and the results obtained proposed three different states, namely free water, multi-layered adsorbed water and gaseous water, which consistently belonged to the region I for the former two and region II for the latter.

## 1. 緒 言

食品製造の分野では乾燥操作は多くの製造過程で用いられており、乾燥条件や乾燥材料の違いに対応した含水率の変化や乾燥工程に要する乾燥時間を把握することは、最適な乾燥操作や乾燥装置の設計上重要である。しかし、食品の乾燥や脱水操作は乾燥温度や乾燥空気流速などの乾燥条件の他に、材料形状の違いや材料の含水率により大きく影響を受けるため、定量的な評価や検討は非常に難しい。食品乾燥ではその主目的は食材からの水分の除去であり、乾燥工程中の脱水挙動の定量的な評価及び解析技術や脱水応答曲線の予測は最適操作設計に有効な情報をもたらす。

乾燥工程中の脱水応答挙動は乾燥材料中の水分の存在状態、材料中の水分濃度分布、移動水分の状態、乾燥材料の構造的な変化などに支配されており、これらの各特性に関する多くの研究がなされている。Jason<sup>1)</sup>は魚肉通風乾燥時の減率乾燥期間中の水分の有効拡散係数値の変化に着

\*1 北海道立技術センター 研究開発部 装置技術科

\*2 北見工業大学 物質工学専攻

\*3 北見工業大学 化学システム工学科

目し、乾燥の進行にともない拡散係数値の異なる2つの段階が存在することを明らかにすると共に、減率乾燥期間を異なる2つの段階に分類している。同様にDel Valleら<sup>2)</sup>も食塩水に浸漬した魚肉乾燥時の拡散係数の測定を行い、減率乾燥期間にはFickの拡散係数の特徴を示す2つの期間があること、拡散係数値と含水率の相関式の提出などを報告している。Waananenら<sup>3)</sup>はパスタの乾燥工程中の含水率の減少に対する水分拡散係数値の動特性を測定し、水分の移動機構は乾燥初期は液体または吸着相拡散であり、低含水率域では水蒸気相拡散であると考察している。著者らは<sup>4-5)</sup>通風乾燥工程の最適設計を目的に、乾燥温度、乾燥開始含水率( $W_0$ )を変化させたときの乾燥初期脱水挙動の解析を行い、 $W_0$ 値に対する水分の有効拡散係数( $De$ 値)及び拡散の活性化エネルギー( $E_0$ 値)の動特性の解析より、 $De$ 値(乾燥温度50°C時)は $W_0 > 100\%$ -d. b.(領域Ⅰ)の場合には $W_0$ の減少にともない $De = 2.7 \times 10^{-6}$ から $1.6 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{h}$ に減少するが、 $W_0 < 100\%$ -d. b.(領域Ⅱ)では $De = 1.6 \times 10^{-6} (\pm 0.2) \text{ m}^2/\text{h}$ の一定値を与え、 $W_0$ により $De$ の動特性が著しく異なる2つの領域が存在することを明らかにした。更に領域Ⅰでは $E_0 = 16.5 (\pm 1.0) \text{ kJ/mol}$ であるが、領域Ⅱでは $E_0 = 9.6 (\pm 0.6) \text{ kJ/mol}$ と二つの領域で大きく異なる結果を得た。これらの結果より領域Ⅰ及びⅡでは水分移動メカニズム及び水分の物理化学的存在形態が大きく異なると考察した。

水分の存在状態は食品の保存性などに影響を与えるため、多くの研究は含水率の保存性への指標となる水分活性値( $A_w$ )を用いて研究が行われている。Rocklandら<sup>6-7)</sup>はHenderson<sup>8)</sup>が提出した吸着等温線の実験式を用い $A_w$ 値に対する水分の存在状態を分類し、高 $A_w$ 値( $A_w = 0.75 \sim 1.0$ )側では自由水が主体となり、次に食品中の共有結合基との結合水となり( $A_w = 0.2 \sim 0.8$ )、低 $A_w$ 値( $A_w = 0 \sim 0.25$ )側では食品中のイオン基に結合した水が主として存在すると述べている。Caurie<sup>9)</sup>は、高 $A_w$ 値( $A_w = 0.78 \sim 1.0$ )側では凝結水分子域、中間域( $A_w = 0.3 \sim 0.78$ )は凝結水分子とガス状分子の混在域であり、低 $A_w$ 値( $A_w = 0 \sim 0.3$ )側ではガス状水分子域であるとしている。

これらの水分の存在状態は水分移動機構や脱水応答挙動に大きく影響を与える。従って乾燥工程中の含水率と水分の存在状態との相関性を明らかにすることは乾燥操作の設計に極めて重要である。乾燥時間やランニングコストの低減を目的に乾燥途中に一旦乾燥操作を中断し、乾燥物内の含水率の不均一を解消する「あん蒸」<sup>10-11)</sup>操作を用いる場合があり、ホタテの乾貝柱やサケのトバ、カツオ節の乾燥工程では一般的な操作となっている。石川ら<sup>12)</sup>はカツオ節の焙乾工程において、あん蒸操作を用いない連続乾燥操作に関する検討を乾燥温度(60~80°C)及び湿度(48~84%-R. H.)を変化させて行い、乾燥時間は乾燥開始から含水率100%-d. b.以上まででは乾燥温度70°Cと80°Cで大きな差は無いが、100%-d. b.以下まで乾燥させる場合には70°Cと80°Cで大きな差異を生じることを明らかにしている。この結果は乾燥材料の表面硬化の影響であると考えられる。著者らは<sup>13)</sup>通風乾燥工程の最適設計を目的に、乾燥温度、乾燥開始含水率( $W_0$ )を変化させたときのその後の再乾燥時における乾燥挙動の解析をおこなった。このあん蒸操作の定量的評価パラメータとして乾燥速度比( $R$ 値)及び乾燥時間有効係数( $E_f$ 値)を新たに提案した。更にあん蒸操作後の試料は任意含水率でありながら内部水分分布が均一となり、この試料から乾燥を開始した場合の再乾燥時の脱水応答解析は、含水率を的確に反映した水分移動機構の解析が可能との知見を得た。

本研究では食品乾燥操作の最適操作情報の抽出を目的に、あん蒸操作により調整した内部含水率分布の無い乾燥試料を用い、(1)含水率に対応した乾燥材料内部の構造変化の測定、(2)乾燥試料の内部構造変化を基にした水分移動機構の検討、(3)TPDプロファイルを用いた水分存在状態

## 2. 実験方法

### 2-1. 通風乾燥装置

実験に使用した通風乾燥装置をFig. 1 (a)に示す。本装置は送風機、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）により設定温度に加熱される。加熱された乾燥用空気は、整流部を経由し乾燥室内試料乾燥部にて試料を乾燥しその後排気口より排出される。この試料乾燥部での乾燥空気流速は約0.7m/sに設定した。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。試料は約10meshのステンレス製網でできた試料皿（Fig. 1 -b）に載せ、乾燥室内の底面より200mm上部に設置した。

### 2-2. 乾燥試料

本実験では $\phi 20 \times L40\text{mm}$ の円柱状（Fig. 1-c）に整形した魚肉ソーセージを乾燥モデル物質として用いた。この魚肉ソーセージは通風乾燥速度の経時変化挙動が魚肉（ホッケ魚肉）と酷似していることから乾燥モデル物質として選定した。試料の重量は約15gで、初期含水率（ $W_D$ ）は235%-d. b.（乾量基準）であった。

本実験で用いた乾燥試料及び乾燥温度 $T_D$ などの条件では、減率乾燥期間中の特徴的項目、(1)経過時間に対し乾燥速度が一定値を示す過程は認められないこと、(2)温度測定センサーによる外表面近傍の温度測定において、恒率乾燥期間から減率乾燥期間に移行する温度上昇の挙動が検出されないこと、などを満足することより本実験における乾燥工程、再乾燥工程は減率乾燥期間にあると結論した。

### 2-3. 乾燥及びあん蒸操作条件

乾燥温度 $T_D$ は冷風乾燥温度域から温風乾燥温度域の代表的温度として $T_D = 50^{\circ}\text{C}$ を選定した。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あん蒸工程は、あらかじめ庫内温度を $2^{\circ}\text{C}$ （ $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ ）に制御してあるインキュベーターの中に保管する方法を用いた。尚、あん蒸時間は36時間とし、これ以上のあん蒸操作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かめた。あん蒸工程開始含水率（ $W_0$ ）範囲は $W_0 = 49 \sim 127\% \text{-d. b.}$ とした。あん蒸工程は、表面からの水分蒸発を押さえるためにラップ（ポリエチレンフィルム）に密閉した。あん蒸工程後の再乾燥工程は、あん蒸工程前の乾燥工程と同条件にて行った。

### 2-4. 含水率の測定

乾燥試料の重量変化は、乾燥工程中に電子天秤（最小感度10mg）により連続的に測定した。含水率は無水材料（絶乾個体）の重量を基準とし、 $W$ （又は $W_0$ ）（%-d. b.）=（水分重量）/（絶乾固体重量） $\times 100$ として示した。

尚、用いた乾燥試料は含水率の低下にともない体積も減少し、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。

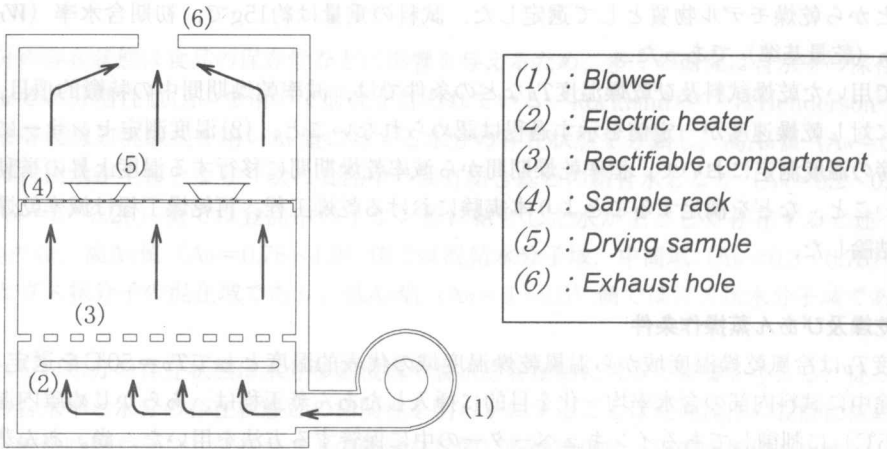
### 2-5. TPD測定

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の昇温脱離（TPD）テストを行った。 $T_D = 50^{\circ}\text{C}$ にて所定の含水率に脱水した試料をあん蒸操作

により内部含水率が均一な任意含水率の試料として調整し、TPD測定に用いた。TPD条件は昇温開始温度30℃、昇温速度0.5℃/min、昇温終了温度210℃とし、任意含水率に調整した試料を微小荷重用ロードセルに連結した試料皿に設置しテストを行った。このとき、試料の重量変化は微小荷重用ロードセルの出力変化を連続的に測定した。

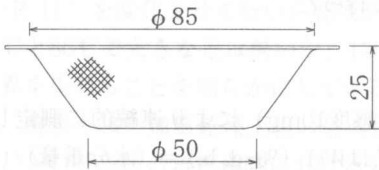
**2-6. SEM測定**

あん蒸操作により任意含水率に調整した試料内部構造の観察のために、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope) を用いて試料切断部表面の反射電子像 (Backscattered Electron Image) の測定を行った。測定試料はあん蒸操作後の魚肉ソーセージの中央部分を 5 mm × 5 mm × 1 mm の小片として切り出し、真鍮製測定ステージに静置した状態で液体窒素で凍結し、その後速やかに試料室に導入し測定を行った。測定には日本電子データム(株)製JSM-5310LVを用い、試料室真空度30Pa、加速電圧15kVの測定条件にて観察した。

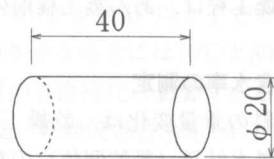


- (1) : Blower
- (2) : Electric heater
- (3) : Rectifiable compartment
- (4) : Sample rack
- (5) : Drying sample
- (6) : Exhaust hole

**(a) : Apparatus of drying experimental**



**(b) : Sample basket**



**(c) : Shape of drying sample**

**Fig. 1.** Schematic drawing of the apparatus used for the drying test.

### 3. 結果及び考察

#### 3-1. ソーセージ見かけ断面構造と水分移動機構

乾燥操作の最適設計には含水率に対応した水分の存在状態や移動状態を明確にし、分離して取り扱うことが必要である。これらの違いは乾燥材料の構造と密接な相関がある。Fig-2は $T_D=50^\circ\text{C}$ 時の乾燥工程中にあん蒸操作を導入し、材料内の含水率分布を均一化した試料断面のSEM画像である。試料断面の状態は含水率の低下により特徴的な状態を示す。乾燥前試料である $W_0=235\%-\text{d. b.}$  (Fig-2 (a)) では試料断面は平坦な状態であるが、 $W_0=122\%-\text{d. b.}$  (Fig-2 (b)) では試料内にSEM検出器方向に陰のある陥没部分の生成が認められる。これは試料内部に生成した空隙 (void) の切断面を示している。この空隙は乾燥工程過程に試料内水分が減少し、試料体積が減少したことにより生成したと考えられる。この様な状態では試料中の水分は固体内では液状で、空隙内ではガス状で存在しているものと推察できる。領域 I と II の境界である $W_0=100\%-\text{d. b.}$  (Fig-2 (c)) では空隙の数及び面積は増加し、ガス状で存在する水分量割合の増加が起きていることが分かる。更に含水率が低下し $W_0=59\%-\text{d. b.}$  (Fig-2 (d)) では空隙の面積は拡大すると共に空隙内に小さな空隙が再形成されている。この状態では試料内の水分の大部分はガス状水分となっていることが推察できる。

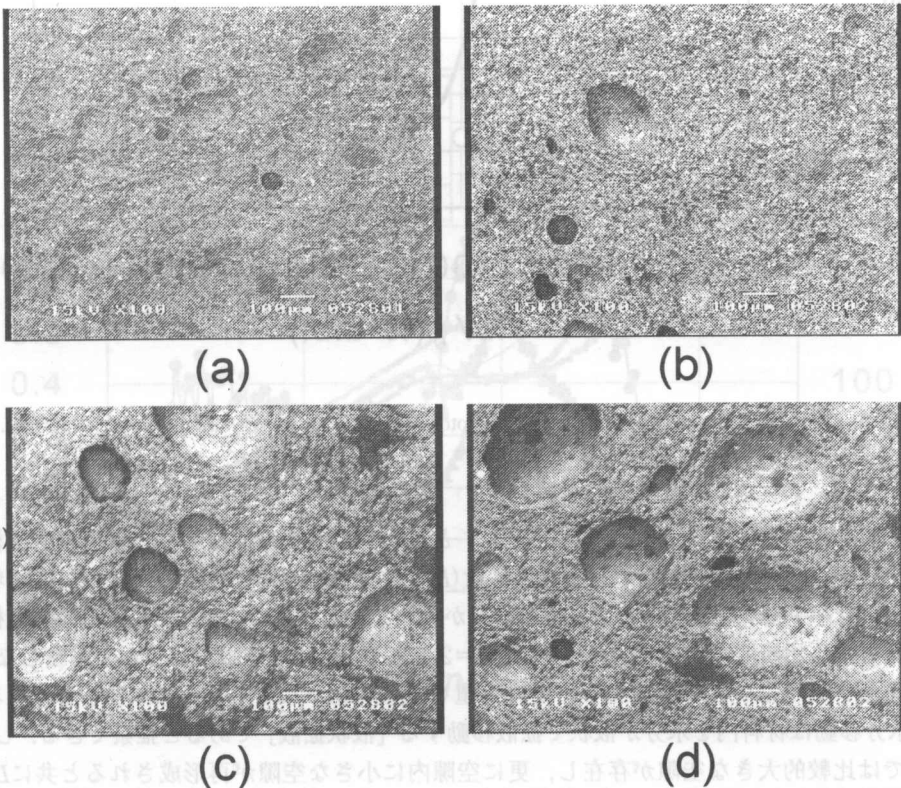


Fig. 2. SEM photographs of the dried samples for different moisture content.

( $W_0$  : (a) : 235%-d. b., (b) : 122%-d. b., (c) : 100%-d. b. and (d) : 59%-d. b.)



SEM画像測定により得られた空隙生成の挙動を定量的に評価するために以下の式に示す新たなパラメータ、空隙割合 ( $V_f$ ) を定義した。

$$V_f = S_v / S_a \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $S_v$  : SEM画像中のvoid面積 ( $m^2$ )、 $S_a$  : SEM画像中の試料全面積 ( $m^2$ ) であり、 $V_f$  は SEM画像中のvoid面積の割合を示す。  $V_f$  値を  $W_0$  値に対して整理した結果を Fig. 3 に示した。  $V_f$  値は拡散係数値の解析から得られた領域 I では比較的小さな値を示すが、 $W_0 = 100\% - d. b.$  近傍で急激に増加し、領域 II では領域 I の 6 倍以上の大きな値となる。

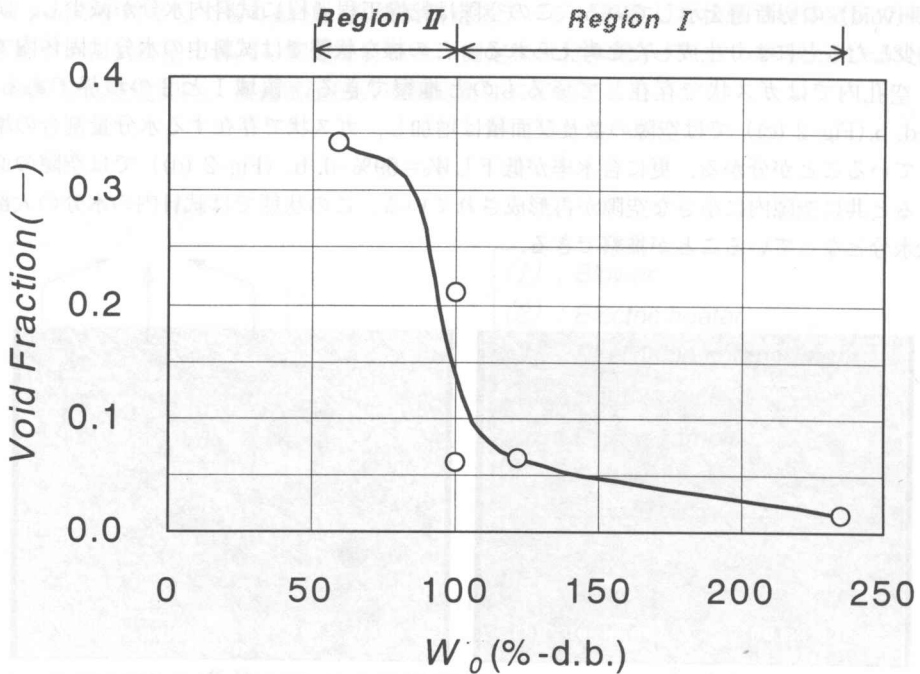


Fig. 3. Void fraction evaluated from the SEM photographs as a function of various moisture contents.

これらの結果より領域 I ( $W_0 > 100\% - d. b.$ ) と II ( $W_0 < 100\% - d. b.$ ) では水分移動機構や水分の存在状態などを強く反映する水分拡散係数 ( $De$ ) の挙動が大きく異なり、更に乾燥材料内の構造的変化を示すSEM画像及び  $V_f$  値解析の結果から、2つの領域では明らかに水分移動機構が異なることを強く示唆している。領域 I では  $W_0 = 235\% - d. b.$  の時は空隙がほとんど存在しないが、 $W_0$  値の低下にともない空隙が増加し、更に  $De$  値も  $W_0$  値の低下にともない徐々に小さくなることより、水分移動は材料内を水分が液状で拡散移動する [液状拡散] であると推察できる。しかし、領域 II では比較的大きな空隙が存在し、更に空隙内に小さな空隙が再形成されると共に  $De$  値も  $W_0$  値の変化に対しほぼ一定値を示すことより、材料内で水分が気化しガス状となって拡散移動する [ガス拡散] が主体となって進行すると考えられる。

### 3-2. 初期含水率とTPD応答曲線

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の昇温脱離 (TPD) テストを行った。  $T_D=50^\circ\text{C}$ にて所定の含水率に脱水した試料をあん蒸操作により内部含水率が均一な任意含水率の試料として調整し、この試料を昇温開始温度 $30^\circ\text{C}$ から昇温速度 $\beta=0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ にて $210^\circ\text{C}$ まで昇温した時の脱水挙動の測定を行った。 Fig. 4は脱水量の変化を脱水速度 ( $r_w=\text{g-water}/(\text{g}\cdot\text{h})$ )とTPD時間に対してプロットしたTPDプロファイルである。得られたTPD応答形態は試料含水率により大きく異なる。  $W_0=235\%$ -d. b. の試料の場合、 $40\sim 60^\circ\text{C}$ と $100^\circ\text{C}$ 以降の領域に2つの脱水速度ピークを持つ。  $W_0=119\%$ -d. b. 及び $W_0=63\%$ -d. b. の試料では $100^\circ\text{C}$ 以下においてそれぞれ一定値 $r_w\approx 0.12$ 及び $r_w\approx 0.04 \text{ g}/(\text{g}\cdot\text{h})$ を与えた。一方、試料内温度 ( $T_{in}$ )の挙動は初期含水率の違いに応じて $100^\circ\text{C}$ 近傍で極めて特異的形態を示す。これは水の蒸発潜熱に起因するものである。従って初期含水率の大きい試料程温度上昇の停止時間が長く (蒸発量が多い)、その停止温度が低い。このことを更に明確に知るために $r_w$ を試料内温度に對しプロットしたのがFig. 5である。最大脱水速度 $r_w(\text{max})$ を与える温度 $T_{in}(\text{max})$ は $W_0=235\%$ -d. b. 試料の場合、 $T_{in}(\text{max})=101^\circ\text{C}$ 、 $W_0=119\%$ -d. b. では $T_{in}(\text{max})=104^\circ\text{C}$ 、 $W_0=63\%$ -d. b. では $T_{in}(\text{max})=110^\circ\text{C}$ となる。この、領域Iの $T_{in}(\text{max})$ 値の違いより比較的高含水率側 ( $W_0=235\%$ -d. b.) では水分の多くが液状水であり、領域Iの比較的低含水率側 ( $W_0=118\%$ -d. b.) 試料では液状水の量が減少し、領域IIの $W_0=63\%$ -d. b. では水分の多くはガス状水であると推察出来る。

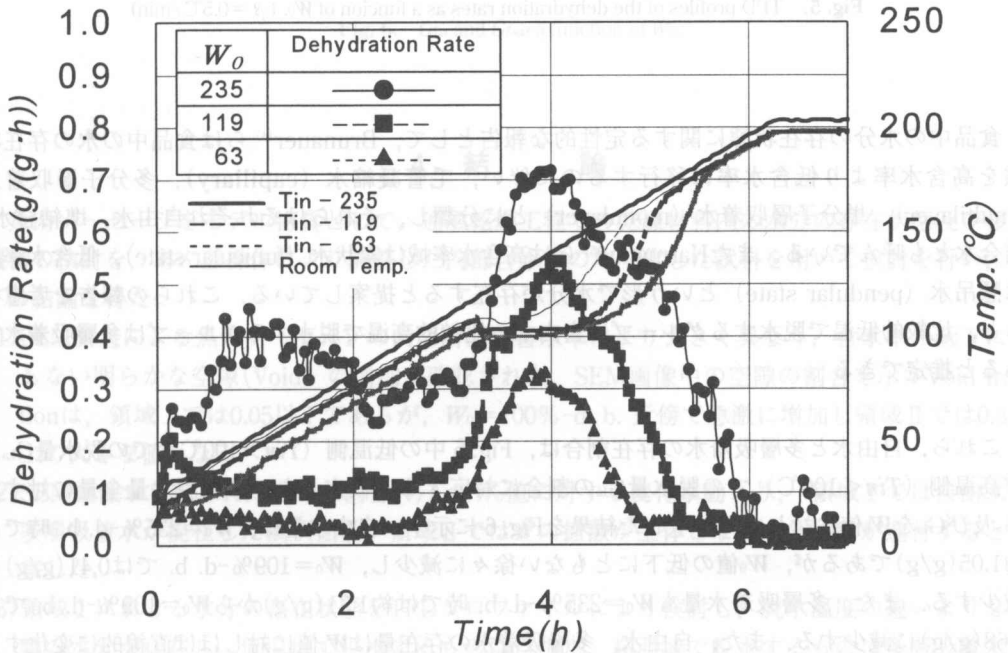


Fig. 4. TPD profiles of the dehydration rates accompanied with the change in the sausage matrix temperatures as a function of  $W_0$ . ( $\beta=0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ )

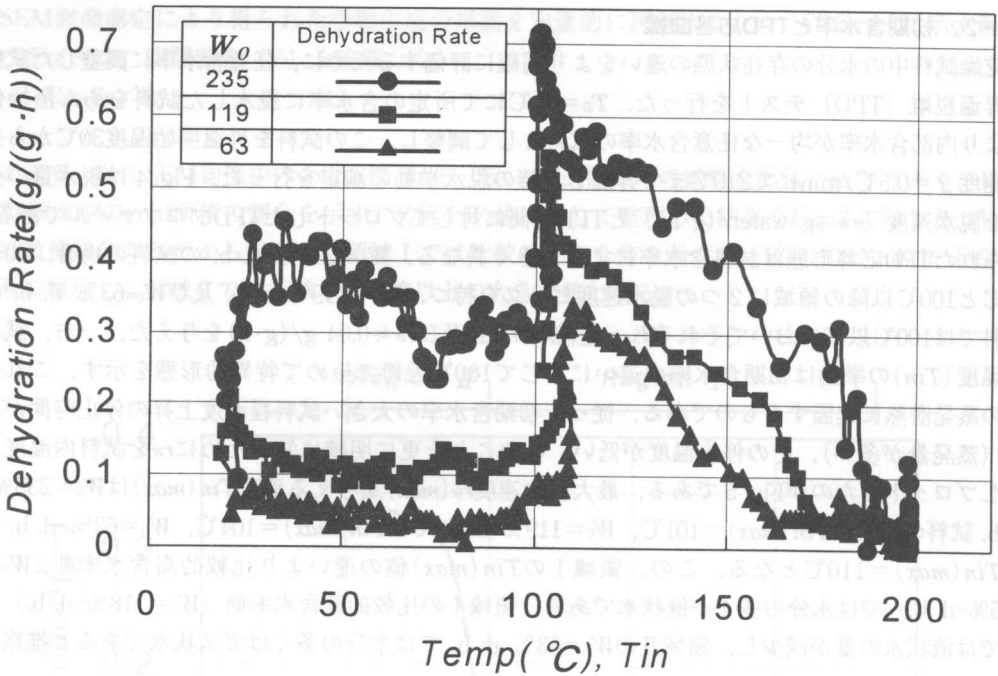


Fig. 5. TPD profiles of the dehydration rates as a function of  $W_0$ . ( $\beta=0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ )

食品中の水分の存在状態に関する定性的な報告として、Brunauer<sup>14)</sup>らは食品中の水の存在状態を高含水率より低含水率に移行するのに伴い、毛管凝縮水 (capillary), 多分子層吸着水 (multilayer), 単分子層吸着水 (monolayer) とに分類し, それらはそれぞれ自由水, 準結合水, 結合水とも呼んでいる. またHarmathy<sup>15)</sup>らは高含水率域は索状水 (funicular state), 低含水率域は懸吊水 (pendular state) という形で水分が存在すると提案している. これらの報告を考慮すると, 比較的低温で脱水するグループは自由水, 比較的高温で脱水するグループは多層吸着水であると推定できる.

これら, 自由水と多層吸着水の存在割合は, Fig. 5中の低温側 ( $T_{in} > 100^\circ\text{C}$ )での脱水量 $G_{La}$ 及び高温側 ( $T_{in} < 100^\circ\text{C}$ )での脱水量 $G_{Lb}$ の割合に対応すると仮定した. この脱水量全量に対する $G_{La}$ 及び $G_{Lb}$ を $W_0$ 値に対しプロットした結果をFig. 6に示す. 自由水量は,  $W_0=235\%$ -d. b. 時では約 $1.05(\text{g}/\text{g})$ であるが,  $W_0$ 値の低下にともない徐々に減少し,  $W_0=109\%$ -d. b. では $0.41(\text{g}/\text{g})$ に減少する. また, 多層吸着水量も $W_0=235\%$ -d. b. 時では約 $1.31(\text{g}/\text{g})$ から $W_0=109\%$ -d. b. では $0.68(\text{g}/\text{g})$ に減少する. また, 自由水, 多層吸着水の存在量は $W_0$ 値に対しほぼ直線的に変化することより, 自由水の存在割合は $W_0$ 値の一次関数として示すことができる.

これらの結果より, 領域Iでは水分は液状で存在し, それら液状水は乾燥材料との結合が比較的弱い自由水と比較的束縛が強い多層吸着水であり, それらの水分が液状移動により脱水するとモデルを推定できる.



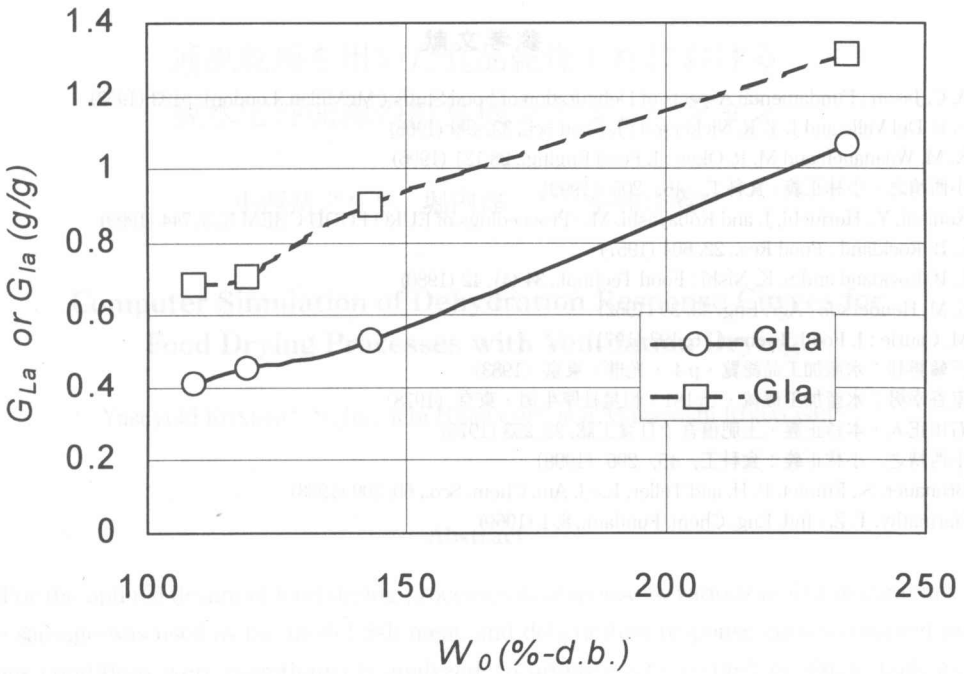


Fig. 6.  $G_{La}$  and  $G_{La3}$  a function of  $W_0$ .

#### 4. 結 論

魚肉ソーセージをモデル物質として、通風乾燥工程での乾燥材料内の水分の存在状態及び移動機構の検討を、あん蒸操作により調整した内部含水率の均一化した試料を用いて検討を行い、以下の結論を得た。

- (1) SEM測定による魚肉ソーセージの内部断面は含水率により大きく異なり、含水率の低下にともない明らかな空隙(Void)の増加が確認された。SEM画像中の空隙の割合を示すVoid fractionは、領域Ⅰでは0.05以下であるが、 $W_0=100\%$ -d. b. 近傍で急激に増加し領域Ⅱでは0.3以上の大きな値となる。
- (2) SEM画像から得られた空隙の割合( $V_f$ )の $W_0$ 値に対する変化挙動より、領域Ⅰでは自由水と多層吸着水が混在した液状拡散、領域Ⅱではガス拡散が主体となり水分移動が進行すると推察した。
- (3) 領域Ⅰにおける水分の存在状態をTPDプロファイルにより検討し、脱水温度の違いより2種類の水分が存在し、低温域で脱水するものは自由水、高温域で脱水するものは多層吸着水であると考察した。自由水と多層吸着水の存在量は $W_0$ 値の減少に伴い直線的に減少することより、 $W_0$ 値の一次関数として算出可能であるとの知見を得た。

