

低温における食品成分への気体の収着 —凍結・融解過程における圧力変化—

安達修二*・石堂栄一郎・峰本康正・松野隆一

京都大学大学院農学研究科

Sorption of a Gas on Food Materials at Low Temperatures : Change in Pressure during Chilling and Thawing

Shuji ADACHI, Eiichiro ISHIDO, Yasumasa MINEMOTO and Ryuichi MATSUNO

Graduate School of Agriculture, Kyoto University, Kyoto 606-01

ABSTRACT

Soybean oil and activated char absorbed or adsorbed more air at lower temperatures, while the amount of air adsorbed seemed to show no significant dependence on temperature for powdery soy protein isolate, soybean peptide and maltodextrin. Water played an important role for change in pressure during chilling and thawing. The temperature at which a vessel was sealed up also influenced the change. Wetty materials which froze up during chilling showed a rise in pressure. Differential scanning calorimetry (DSC) would be useful to predict whether or not a material causes a rise in pressure during chilling and thawing. *Rep. Soy Protein Res. Com., Jpn.* 18, 37-41, 1997.

Key words : chilling, thawing, pressure, low temperature, differential scanning calorimetry (DSC)

食品の品質を保持するため、低温下での貯蔵、流通が広く行われている。系が水を含む場合の凍結過程は、相変化を含む熱移動過程として多くの研究がなされている¹⁾。水の凍結は外側から進行するため、内部の水は閉塞状態となり内圧が発生する。これは凍結装置の破損²⁾として重要な問題であり、また食品では亀裂や隆起の原因³⁾となる。また、冷凍食品の流過程を考えると、凍結と融解が繰り返されることがある。凍結または融解による系の体積変化およびそれに起因する圧力変化は、荷姿の変形を生じ、輸送や消費者イメージの点で問題となることがある。

本研究では、各種食品素材およびそれらの水との混合物を凍結・融解した場合の圧力変化について測定した。

実験方法

実験材料

分離大豆たん白質(フジプロ-R)、大豆ペプチド(ハイニユート PM) (以上、不二製油)、マルトデキストリン(#100, 松谷化学)、活性炭および大豆油(以上、和光純薬工業)を使用した。

実験装置と圧力の測定

実験に使用した自作の圧力変化測定装置を Fig. 1

*〒606-01 京都市左京区北白川追分町

に示す。圧力容器は肉厚10 mm のステンレス製 (内容積: 約260 mL) であり, 容器内圧力は装置上部に接続したブルドン管圧力計 (ゲージ圧: ± 0.5 atm) で測定した。試料はステンレス製容器 (容量: 185 mL) に 4/5 容以上となるように入れ, それを装置内に保持して密封した。これらの操作は室温 ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) で行った。

圧力容器を低温浴槽に浸け, 冷媒としてメタノールを使用したクーラー (Cool Ace CA-101L, 東京理化器械) により浴槽の温度を所定の値に設定した。設定温度で30分から1時間保持したのち, 圧力を読み取った。この操作を適当な間隔で降温しながら繰り返した。なお, 低温浴槽は全体を発泡スチロール製の箱に入れ, 浴槽の温度はサーミスターにより測定した。また, 本測定では試料容器は内容積が約100 mL の容器を使用した場合もある。

つぎに, 試料を $25 \pm 1^\circ\text{C}$ で封入した圧力容器を $-15 \pm 1^\circ\text{C}$ に保った低温浴槽に浸け, 圧力変化を経時的に測定した。圧力変化が認められなくなった時点で圧力容器を低温浴槽から取り出し, 室温 ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) に放置し,

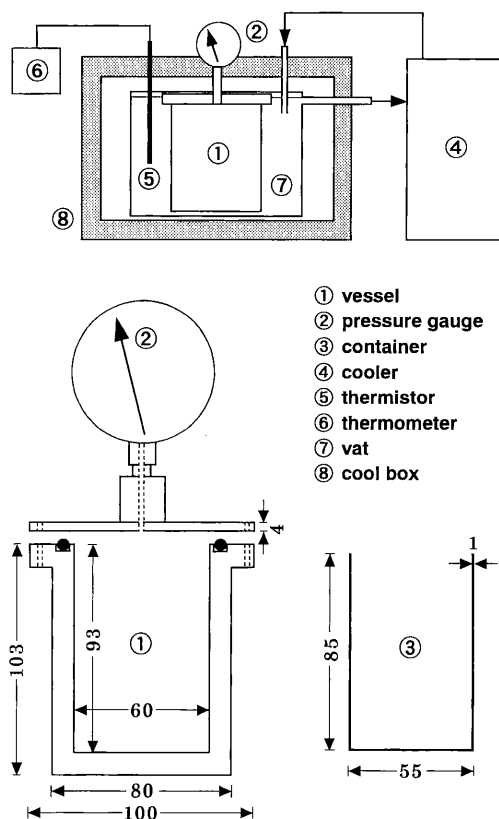


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

圧力変化の測定を継続した。このとき, 容器に微風をあて容器外温度境膜の影響を少なくするようにした。

示差走査熱量分析

上記の実験に使用した試料とほぼ同様の割合で水を含む試料について示差走査熱量分析 (DSC) (DSC-50, 島津製作所) を行った。アルミニウム製セルを使用し, 試料重量は約15 mg とした。試料を液体窒素で約 -80°C としたのち, $1.0^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で窒素を流通 (20 mL/min) させながら測定した。なお, 対照側には空のセルを使用し, 試料セルはクランプせずに測定した。

結果と考察

空気 の 収着

乾燥粉末, 液状脂質および水を試料として徐々に降温したときの温度と圧力の関係を Fig. 2 に示す。なお, 圧力 p と温度 T はそれぞれ初期圧力 p_0 と初期温度 T_0 で規格化して表示した。後述の実験結果および試料の熱伝導度を考慮すると, 粉体試料については各温度でほぼ平衡状態に達していると考えられるが, 液状試料については平衡には達していないと思われる。図中の直線は空気を理想気体と見なし, 収着などが起こら

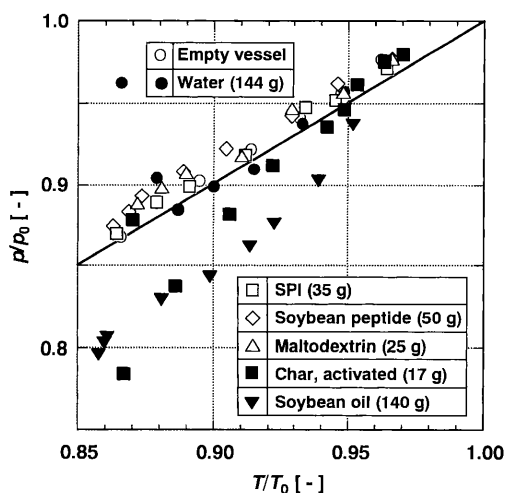


Fig. 2. Relationships between pressure p and temperature T for some powdery or liquid materials. p_0 and T_0 are the pressure and temperature at which a material was closed up into a vessel and was about 1.04 atm and 298 K, they being measured precisely in each measurement. The solid line represents the relationship for an ideal gas.

ないとしたときの両者の関係を示している。活性炭を除く粉体試料では温度と圧力の関係がほぼ直線上にあることから、低温においてもこれらの試料に対する顕著な空気の収着または脱着はないものと思われる。一方、各種気体の吸着剤として使用される活性炭では、温度が低いほど圧力が著しく低下している。これは吸着が発熱現象であることから妥当な結果である。空気は窒素と酸素の混合気体であるが、いずれが圧力低下の主要因であるかを本実験のみから結論することはできない。また、大豆油も、低温において空気の溶解または収着によると思われる圧力の低下が認められた。さらに、水を用いた場合には氷点下において圧力の増加が認められた。これは、凍結により水の体積が増加

したためと考えられる。

凍結・融解過程における圧力変化

室温で密封した圧力容器を $-15\pm1^{\circ}\text{C}$ に保った低温浴槽に浸けたときの圧力の経時変化を Figs. 3~6 に示す。図中の矢印は容器を低温浴槽から取り出した時間を示す。また、少量の試料を小試験管（外径約16 mm、肉厚約1 mm）に取り、 $-15\pm1^{\circ}\text{C}$ に20分保持したときの試料の状態の観察結果を Table 1 に示す。

Fig. 3 は水を異なる温度で空気と平衡化したのち、密封して $-15\pm1^{\circ}\text{C}$ の低温浴槽に浸けたときの圧力変化を示す。いずれの初期温度の場合も、試料温度の低下とともに圧力が低下したのち、水の凍結に起因すると考えられる圧力の増加が認められ、その後一定圧と

Table 1. Observation of samples before and after chilling

Sample (ratios in weight)	Before	After
Soy protein isolate/water (1/4)	Paste	Frozen
Soybean peptide/water (2/1)	Suspension	Hard paste
Maltodextrin/water (2/1)	Sticky	Very sticky
Char/water (1/3.2)	Wetty	Frozen
Soybean oil	Liquid	Jellylike
Soybean oil/water (2/3) (Emulsified)	Emulsion	Frozen

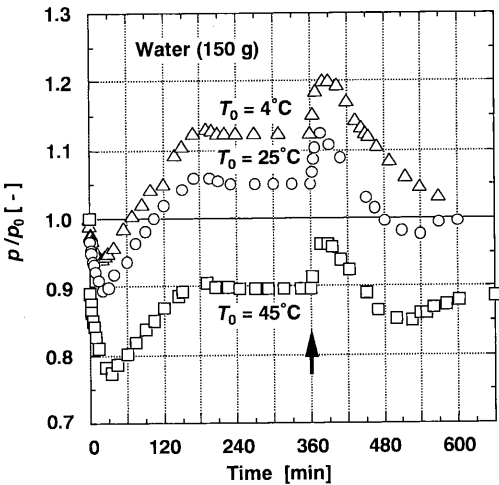


Fig. 3. Change in pressure during chilling and thawing for water closed up into the vessel at different temperatures. The vessel was sealed up at room temperature and kept at ca. -15.0°C until no change in pressure was observed. Then, the vessel was taken out from the cooling vat at the time indicated by an arrow, and was kept at room temperature.

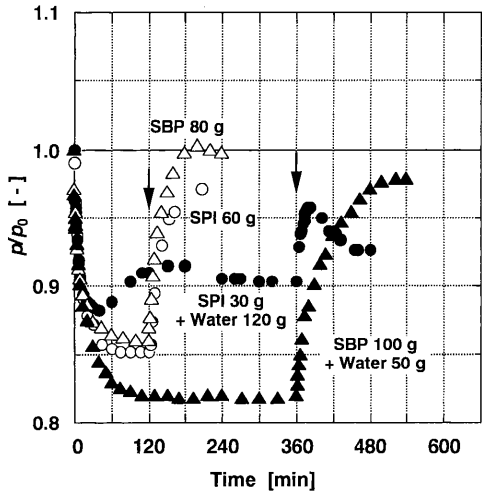


Fig. 4. Change in pressure during chilling and thawing for soy protein isolate (SPI), soybean peptide (SBP) and their mixtures with water.

なる。このレベルは、水が氷に相変化した場合の体積変化と隙間の空気の収縮を考慮して計算されるレベルとほぼ一致するかまたはやや高い。一方、压力容器を室温に取り出すと、初期に著しい圧力の増加が認められる。これは、融解過程では外部から熱が供給されるが、このときまず隙間部分の空気が暖められるため、一時的に圧力が増加し、その後水の融解が進むにつれて圧力が減少すると考えられる。これらの測定から分かるように、水を主成分とする系では試料を封入するときの温度が凍結・融解過程での圧力変化に大きな影

響を及ぼし、容器の膨張を抑制するには、高温で封入することが好ましい。

Figs. 4~6 の条件では、気体成分の収着または溶解度の増加がないと仮定すると、冷却後の p/p_0 は約 0.86 となる。粉末状の大豆たん白質、大豆ペプチドおよびマルトデキストリンを用いた場合には、ほぼその値で一定となっている。このことは、これらはほとんど空気を吸着しないと考えられ、Fig. 2 の結果とも一致する。一方、活性炭および大豆油では、0.86 より低い値で一定となった。これは、空気が低温で活性炭や大豆油に吸着または溶解し易いことを示している。

水と混合した試料について、Table 1 および Figs.

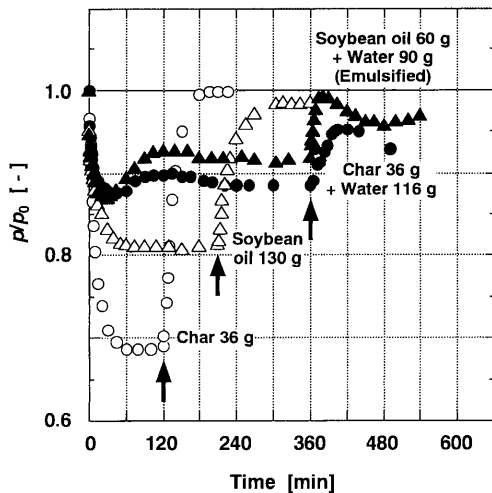


Fig. 5. Change in pressure during chilling and thawing for char, soybean oil and their mixtures with water.

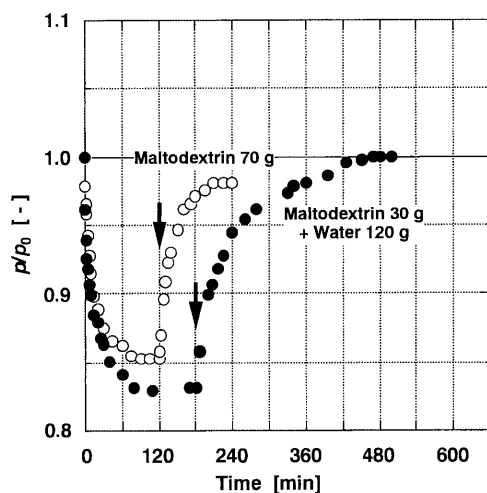


Fig. 6. Change in pressure during chilling and thawing for maltodextrin and its mixture with water.

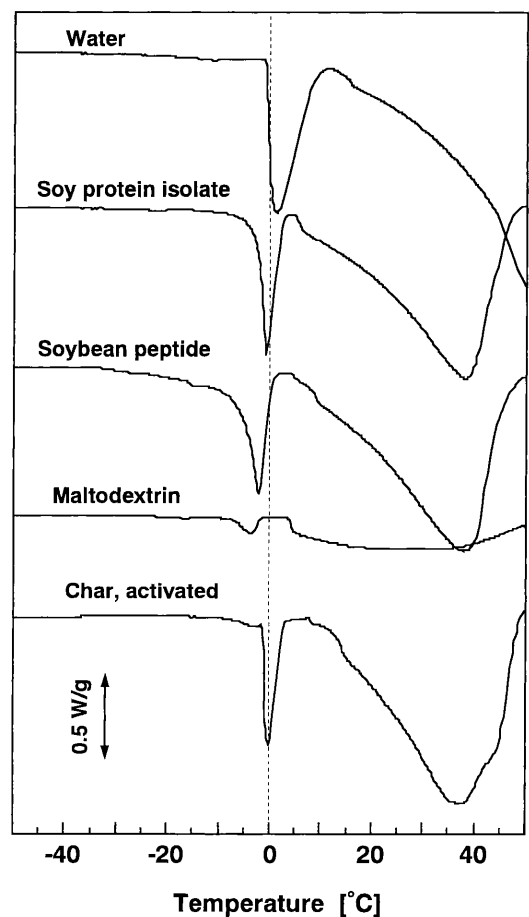


Fig. 7. Differential scanning calorimetric measurement of the mixtures of soy protein isolate, soybean peptide, maltodextrin and activated char with water. The temperature was increased at 1.0°C/min under nitrogen atmosphere (20 mL/min). The heat flux was normalized by the amount of each sample.

4~6 より次のことが分かる。冷却により凍結する試料（大豆たん白質、大豆油および活性炭）では水の凍結に伴って冷却過程の途中で圧力が上昇し、さらに圧力容器を室温に戻したとき、一時的な圧力の増加が認められる。なお、大豆油と水の混合物は Tween 20 (0.6 g)を加えてポリトロン (PT20SK, Kinematica) で O/W 型エマルジョン化して実験に供した。実験終了後、油相の大部分は分離していた。一方、 -15°C に冷却しても凍結しない試料（大豆ペプチドおよびマルトデキストリン）では冷却過程での圧力上昇および室温に戻したときの一時的な圧力増加は認められない。これらの試料が凍結しないのは、これらが比較的低分子（マルトデキストリンの DE (dextrose equivalent) は 2~5）であり、凝固点降下によると考えられる。また、冷却後一定圧力になったときのレベルは 0.86 より低い。これは水に対する空気の溶解度が増加したためと考えられる。

さらに、粉末試料と水を混合した系では、冷却および融解のいずれの過程でも、封入時の圧力 P_0 を越えることがない。これは、凍結する場合であっても、系に存在する水の量が相対的に少ないことに起因すると考えられる。

示差走査熱量分析

冷却・融解に用いた試料と同様の重量比で水を含む試料（大豆ペプチドの場合は上記の実験より多くの水

を含み、大豆ペプチド：水の重量比は 1：4）の DSC 曲線を Fig. 7 に示す。各試料重量が異なるため、縦軸は試料 1g 当たりの値に規格化して表示した。図において $+10^{\circ}\text{C}$ 以上の大きな吸熱ピークは、セルをクランプしていないことおよび低湿度の窒素を流通しながら測定したことによる水の蒸発潜熱に起因する。

-15°C に冷却したとき凍結した大豆たん白質および活性炭と水の混合物では水の融解温度は 0°C 付近であり、通常の水のそれと変わらない。一方、冷却過程で凍結しなかった大豆ペプチドおよびマルトデキストリンでは、融解温度が 0°C より低温側にシフトしている。また、マルトデキストリンと水との混合物では、水の融解潜熱の値が著しく小さい。これは、系に存在する水がほとんど凍結していないことを示す。さらに、 $-20\sim-10^{\circ}\text{C}$ の間に小さいながらも吸熱ピークが認められた。水の蒸発潜熱に起因すると考えられる吸熱ピークの形状が他の試料と大きく異なった。これはマルトデキストリンが乾燥過程で緻密な皮膜を形成する⁴⁾ためと考えられる。また、大豆ペプチドの DSC は低温側に裾を引いており、 -12°C 付近に小さい吸熱ピークがみられた。

このように、DSC 測定は水の存在状態を知ることができるので、冷却・融解過程で圧力上昇が起こるか否かを予測する手段となり得ると思われる。

要 約

低温において大豆油および活性炭は空気をよく吸収または吸着したが、粉状の分離大豆たん白質、大豆ペプチドおよびマルトデキストリンに対する空気の吸着量は温度に依存しなかった。湿潤試料の冷却・融解過程における容器内圧力変化に対して水が重要な役割を担っていた。また、容器を密封する際の温度も容器内圧力変化に影響を及ぼした。さらに、示差走査熱量分析は湿潤試料の冷却・融解過程における圧力上昇を予測する手段となり得ることが示唆された。

文 献

- 1) 福迫尚一郎 (1990)：水の凍結・水の融解に関する工学的諸問題。日本冷凍協会誌，7，1-32。
- 2) 斎藤彬夫，大河誠司，斎藤聖治 (1988)：閉塞を伴う水の凝固過程に関する研究—閉塞に伴う水の凝固過程および容器の応力におよぼす影響についての基礎的検討—。日本冷凍協会誌，5，41-49。
- 3) 小川 豊 (1987)：凍結中の内圧発生に基づく食品の亀裂と隆起に関する研究—塩化カルシウムブラインによるマグロの凍結—。日本冷凍協会誌，4，81-92。
- 4) Imagi J, Yamanouchi T, Okada K, Tanimoto M and Matsuno R (1992)：Properties of agents that entrap liquid lipids. *Biosci Biotech Biochem*, 56, 477-480。