

氷点下における食品の水蒸気圧の測定方法の検討

¹東京海洋大学大学院海洋科学技術研究科 応用生命科学専攻

²東京海洋大学大学院海洋科学技術研究科 食機能保全科学専攻

³東京海洋大学食品生産科学部門

⁴東京海洋大学先端科学技術研究センター サラダサイエンス寄附講座

福嶋裕次¹, 李潤珠^{4†}, 深澤太一², 渡辺学³, 鈴木徹⁴

Study on the Measurement of Food Water Vapor Pressure at Sub-zero Temperature

Yuji FUKUSHIMA¹, Younju LEE^{4†}, Taichi FUKAZAWA², Manabu WATANABE³, Toru SUZUKI⁴

¹Course of Applied Marine Biosciences, The Graduate School of Marine Science and Technology, Tokyo University of Marine Science and Technology, 4-5-7 Konan, Minato-ku, Tokyo 108-8477, Japan

²Course of Food Science and Technology, The Graduate School of Marine Science and Technology, Tokyo University of Marine Science and Technology, 4-5-7 Konan, Minato-ku, Tokyo 108-8477, Japan

³Department of Food Science and Technology, Tokyo University of Marine Science and Technology, 4-5-7 Konan, Minato-ku, Tokyo 108-8477, Japan

⁴Salad Science (Endowed Laboratory), Research Center for Advanced Science and Technology, Tokyo University of Marine Science and Technology, 4-5-7 Konan, Minato-ku, Tokyo 108-8477, Japan

([†]Corresponding author, e-mail: ylee000@kaiyodai.ac.jp)

The aim of this study was to investigate the vapor pressure measurement method of foods at sub-zero temperature to understand the process of drying of foods in frozen storage. Bovine serum albumin (BSA) was used as a sample in this study. Freeze-dried (FD) BSA and heat-denatured (HD-FD) BSA were also prepared for the measurement. Further, a humidity probe that can function at sub-zero temperature was added to the prepared measurement system. The vapor pressure of the BSA samples was measured at 25°C and -18°C. The moisture adsorption isotherm of BSA obtained at -18°C was similar to the one at 25°C. Moreover, the water vapor pressure of the samples at sub-zero temperature showed the same behavior as at 25°C. The moisture adsorption isotherms of FD and HD-FD samples also exhibited the same characteristics as those of the BSA. Therefore, a basic method can be devised to explain the drying mechanism of frozen foods by combining the results of this study.

(Received Jun. 13, 2020; Accepted Aug. 18, 2020)

研究報告

[Key words: Water vapor pressure, Water adsorption equilibrium, Sub-zero temperature, Frozen food, Water activity; 水蒸気圧, 水分吸着平衡, 氷点下温度, 冷凍食品, 水分活性]

緒言

冷凍保存技術は食品の長期保存を可能とするが、未だに解決していない品質劣化現象が存在している。その一つに密閉包装された冷凍食品においても、保存期間に包装内での着霜や表面の乾燥現象が発生す

ることが知られている。この現象が引き金になり食品の表面で食品成分と酸素が接触し酸化が促進される¹⁾。

その乾燥現象は凍結されている食品から包装内間隙空間に水蒸気圧の差をドライビングフォースとして水蒸気が移動していることを意味する。

こういった現象を物理的・化学的に理解するためには食品の持つ水蒸気圧、すなわち水分吸着平衡、また水分含量が変化したときの水分吸着等温線を知る必要がある。冷凍食品の水分吸着等温線を求めるためには、マイナス温度下における食品の水蒸気圧測定、あるいは低温下においても利用できる微量拡散法などが必要となる。しかし、氷点下環境における食品の水蒸気圧測定に関しては研究例が極めて少ない。

既往の研究より、0℃以下の環境にて冷凍魚肉や肉類を用いた平衡水蒸気圧の測定結果が報告されている。しかし、これらは数点の温度における平衡水蒸気圧の値を示すのみであり²⁻⁵⁾、水分含量が変化した際の水分吸着平衡、すなわちマイナス温度における水分吸着等温線に関する情報は示されていない。既往の研究では、食品の乾燥が進行し水分が減少した際の平衡水蒸気圧が不明であり低温下、特にマイナス温度下での乾燥現象を予測することが出来ない。本研究では、モデル食品素材の一つとして牛血清アルブミン (BSA) を用いて種々の水分含量に調整した試料のマイナス温度域での平衡水蒸気圧を測定し、マイナス温度域での水分吸着等温線を得ることを目的とした。なお、マイナス温度域での平衡水蒸気圧を測定する手法は本研究で始めて提案する手法である。

材料および方法

1. 試料

食品中に多く含まれる成分であるタンパク質のモデルとして和光純薬株式会社の粉末牛血清アルブミン (Bovine serum albumin, BSA) を試料として用いた。試料は未処理 BSA (Control) 試薬そのまま、および魚肉など、タンパク質水溶液の凍結が変性を引き起こし保水性の低下をまねく⁶⁾ことを考慮し、一旦 BSA 粉末を数パーセント水溶液としてから凍結乾燥処理を施した BSA (FD) 試料を調製した。さらに、

より変性を促すために加熱変性処理した凍結乾燥 BSA (HD-FD) の3つを用いた (Table 1)。熱変性処理は、BSA を純水に溶かし、90℃の沸騰水にて攪拌しながら30分間加熱した⁷⁾。加熱変性後、凍結乾燥によって試料を作製した。

Table 1. The prepared samples of bovine serum albumin (BSA) reagent.

Sample	Treatment
Control	No treatment
FD	Freeze drying
HD-FD	Freeze drying after denatured in boiled water at 90 °C for 30 min

上記3種のBSA試料の含水率の調整は常温下にて飽和塩法⁸⁾を用いて相対湿度を広範囲に振って行った。BSA試料を各種飽和塩溶液が入ったコンウェイユニットに入れ、25℃の恒温槽内で重量が平衡に達するまで静置した。使用した飽和塩類の25℃における相対湿度をTable 2に示す。

Table 2. Relative humidity of saturated salt solutions at 25°C⁸⁾.

Reagent	Relative humidity (%)
NaOH	8.2
LiCl	11.3
CH ₃ COOK	22.5
MgCl ₂ · 6H ₂ O	32.8
Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	52.9
NaCl ₂	75.3
KCl	84.3
KNO ₃	94.6
K ₂ SO ₄	97.3

2. 水蒸気圧測定

計測概要をFig. 1に示す。ガラス製の規格ビンに試料となる前述の水分含量に調整したBSA試料を入れ、ハンディタイプの湿度計 (HM70, VAISALA, Tokyo, Japan) に繋げたプローブ (HMP77B, VAISALA, Tokyo, Japan) を挿入して隙間を、中心に穴あけ処理を施したシリコンプラグなどで埋め、閉じた系とした。このセンサーは-40~100℃の温度範囲での相対湿度を測定可能であり、その精度は $\pm 1.0 + 0.008 \times$ 表示値%RHとされる。また、VAISALAの湿度計の相対湿度の表示はマイナス温度帯では過冷却水の飽和水蒸気圧をもって100%としている。その周りを断熱材 (発泡スチロール) で囲み、一定温度下 (25℃ ± 2 と -18℃ ± 2) に静置した。ガラス瓶内部の試料と雰囲気の間はそれぞれの温度で平衡になり、湿度も平衡

となり一定になるよう 60 分以上置いた. このときの相対湿度と調製した含水率との相関が吸着平衡として得られる.

吸着等温線の解析には食品においてよく利用される Guggenheim, Anderson, de Boer (GAB) 式 (式 1) を用いた^{9,10)}.

$$v = \frac{v_m C_G k A_w}{(1 - k A_w)(1 + (C_G - 1)k A_w)} \quad (\text{式 1})$$

v (g/g) は含水率などの吸着量指標であり, v_m (g/g) は単分子層吸着量, C_G は Guggenheim 定数であり単分子層と上層の規模 (Magnitude) 差を示す. k は吸着物化学ポテンシャル係数に相当する. A_w は平衡状態における試料の水蒸気圧とその温度における飽和水蒸気圧との比, すなわち水分活性である. 解析には JMP Pro 14.2 (SAS Institute Japan, Tokyo) を用いた.

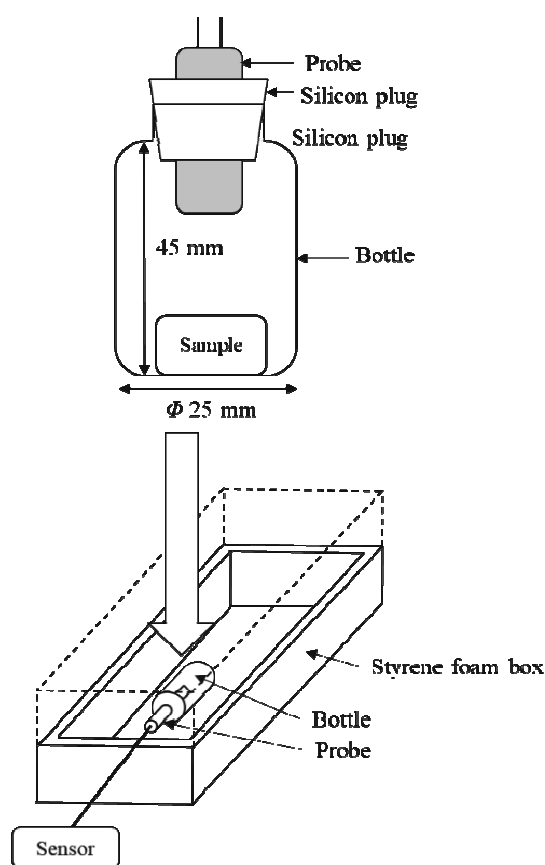


Fig. 1. Schematic apparatus of measurement for water adsorption equilibria at sub-zero temperature.

結果および考察

25°C および -18°C における未処理 BSA 試料の水分吸着平衡の結果を Fig. 2 に示す. 未処理 BSA 試料は試薬瓶から水分調整を行うまでの温度, 湿度履歴が不明なためか, バラツキが大きく参考程度に実測値プロットのみを留めた. ただし, -18°C における未処理 BSA 試料の吸着平衡は, 25°C の結果とは異なり, およそ水分含量が増え, 高水分領域となっても A_w は 0.8 以上にはならなかった. これは氷点下では, 氷の水蒸気圧が同じ温度の過冷却水の 0.8 程度であることから水分活性 A_w は最大 0.8 程度となる¹¹⁾ ためであり, -18°C では BSA 試料内の氷の存在によって水分活性度は 0.8 以上に増加しないと考えられる.

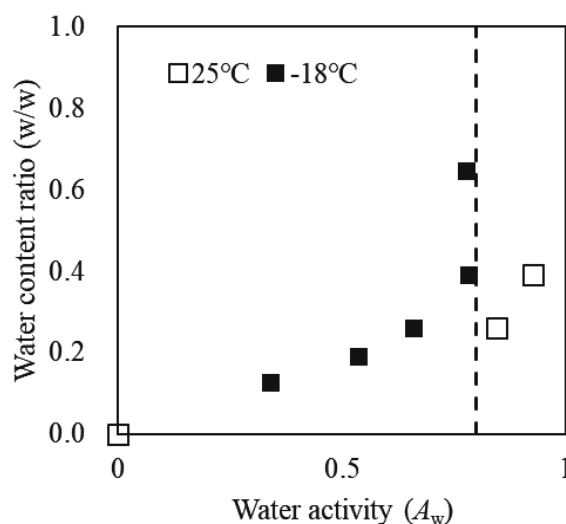


Fig. 2. Moisture adsorption isotherms of bovine serum albumin (BSA) at 25°C and -18°C.

通常, 冷凍食品のマイナス温度での水蒸気圧や水分活性を議論する際は食品内に氷結晶が存在するため氷の水蒸気圧と同等と扱われることが多い. これは上記の理由からであり, 本研究結果も水分含量およそ 0.4 以上では A_w は 0.8 以上にならない妥当な結果を示していた.

FD および HD-FD 試料の水分吸着平衡測定結果を 25°C の場合は Fig. 3, および -18°C のそれは Fig. 4 に示す. Fig. 3 ではいずれの試料も様々な食品に見られる典型的なシグモイド型を示した. すなわち自由

水の割合が結合水よりも大きくなるにつれて、見かけ上溶液と同様の挙動を示し水分活性が1に漸近した。この傾向は既知の報告されているデータ⁷⁾とおよそ一致し、これらの水分吸着平衡のデータには妥当性があると判断される⁹⁾。

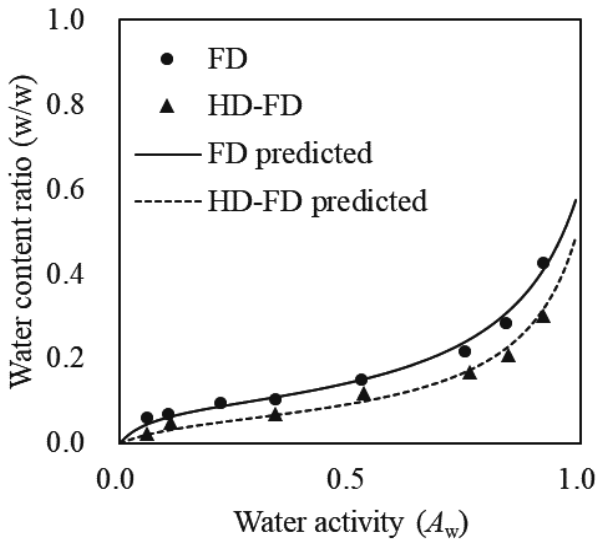


Fig. 3. Experimental and predicted moisture adsorption isotherms with GAB model at 25°C. (FD: Freeze dried BSA, HD-FD: Freeze dried after heating BSA)

また、FD および HD-FD 試料の吸着平衡には明らかな差が生じた。同じ含水率で比較すると、HD-FD 試料の方が FD 試料より高い水分活性を示している。すなわち HD-FD 試料の方がより自由な水分が多い事を意味する。よって熱変性処理によって、より水分吸着能が低下したことが示唆された。

一方 Fig. 4 に示す FD および HD-FD 試料の -18°C における水分吸着平衡は 25°C (Fig. 3) と同様に A_w がおよそ 0.8 まではシグモイド型であるが、0.9 A_w 以上のデータは得られなかった。0.8 A_w より高いところでは含水率が変化しても食品の水蒸気圧は大きく変化しないことが理論的に予想される¹²⁾。Fig. 2 に示した未処理 BSA 試料の -18°C のデータでは明確にその傾向が見られたが、Fig. 4 の結果では明確な結果は得られなかった。Fig. 4 には破線で水分活性 0.8 A_w を示した。これよりもより水分の多い領域での平衡蒸気圧の再測定も今後必要と考える。

GAB 式により各温度、各試料における定数を Table 3 に示す。いずれも、決定係数 R^2 値が 0.95 以上であり、GAB 式が適合していた。 v_m は試料の表面

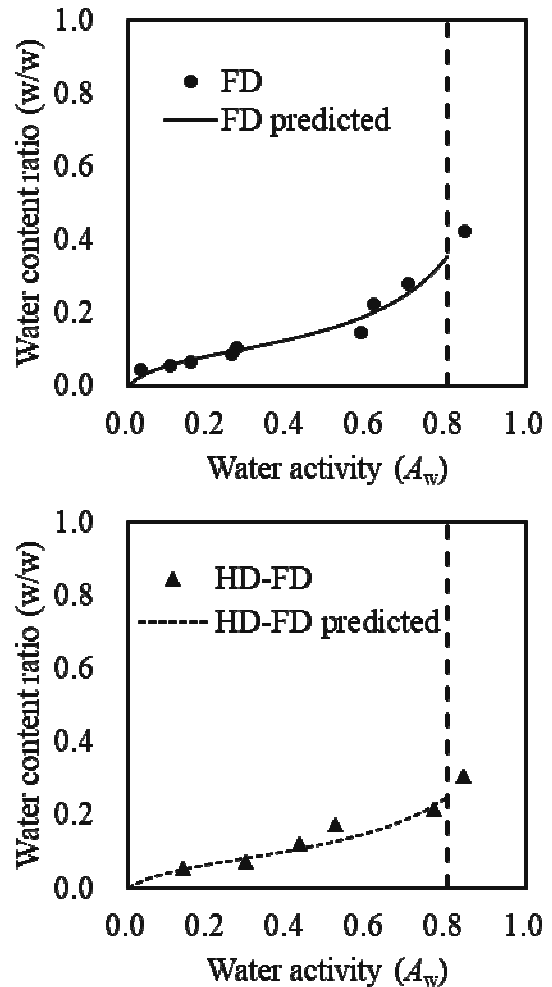


Fig. 4. Experimental and predicted moisture adsorption isotherms with GAB model at -18°C. (FD: Freeze dried BSA, HD-FD: Freeze dried after heating BSA)

積の算出などに使用され、水分子の吸着(吸収を除く)サイト数に比例するものと考えられる。このことから、単分子層吸着量 v_m が大きいほど、非凍結水(吸着している水分)の量が多いことが分かる。いずれの温度でも、HD-FD 試料の方が FD 試料よりも単分子層吸着量が小さく、HD-FD 試料では水分吸着能が顕著に低下していることが分かった。これらは、熱によるタンパク質の変性が水分吸着能を低下させることに関する研究報告と同様な結果である^{13,14)}。また、

Table 3. GAB constants for water sorption in bovine serum albumin (BSA).

Temperature (°C)	Sample	v_m (g/g)	C_G	k	R^2
25	FD	0.089	17.61	0.86	0.95
	HD-FD	0.059	8.87	0.89	0.98
-18	FD	0.082	12.90	0.94	0.98
	HD-FD	0.079	10.24	0.87	0.98

k 値に関しては、タンパク質系の食品において 0.8 ~ 0.9 程度であると報告されているため¹⁵⁾、本研究での測定結果は妥当であると考えられる。

ま と め

本研究では、 -18°C 下においても氷の飽和水蒸気圧以下の領域において常温と同様な傾向の水分吸着平衡が得られた。また、HD-FD 試料の吸着能の低下なども常温と同様に検知され、その計測結果の妥当性が確認できた。さらに、 -18°C においても氷の水蒸気圧以下の水分活性領域において、その食品内部の食品成分と相互に作用した水分の水分活性が検知されることが分かった。低温・密閉環境における冷凍食品の乾燥が食品表面と雰囲気における水蒸気圧の勾配を駆動力とするならば、マイナス温度下での食品の水分活性は極めて重要な要素である。本研究の成果は、冷凍食品の乾燥メカニズムを解明するための基礎的手法となると考えられる。

また Table 2 に示された常温 25°C と -18°C における各パラメータには大きな相違は見出されなかった。すなわち、マイナス温度域でも低水分から中間水分領域までは本研究で用いた試料では水分吸着挙動は大きく変わらないと考えられる。

冷凍食品の保管中の包装容器内部における温度変動、温度勾配による食品からの水分散逸を考える上で、食品表面の水分の気化蒸発が主要なものとなることが考えられる。なぜなら冷凍食品内の水分は氷結しており食品内部を容易に拡散できないため、表面の水分が先に大きく減少し表面の極近傍のみが乾燥状態となると考えられる。この現象を予測する上で本研究で得られたような低温域での水分吸着等温線は重要な役割を果たす。

また従来、凍結乾燥の分野で知られている「凍結食品の水蒸気圧は氷の蒸気圧に等しい」^{16,17)} という仮定は、含水率の高いこの領域を示していると推測される。すなわち一次乾燥の領域では正しいが氷が昇華した後の二次乾燥の領域では、本研究で示した吸着等温を考慮しなければならないと考える。実際、凍結乾燥における二次乾燥過程でも、コラプスを防ぐためにガラス転移温度を超えない昇温操作が必要になることが多数見かけられる。その際のデータとしても本研究は重要な情報となると考えられる。

以上、本研究ではモデル食品を用いてマイナス温度域の水分吸着平衡を取得することの可能性と重要性を示した。今後、食材を変えて同様の情報の蓄積を行い、さらには低温域における乾燥速度の予測が可能となることを期待する。

文 献

- 1) 野中順三九, 小泉千秋: 食品保蔵学, 恒星社厚生閣, 東京, p201-205(1982)
- 2) Riedel L: Zum problem des gebundenen wassers in fleisch. Kältetechnik, **13**, 122(1961)
- 3) Dyer DF, Carpenter DK, Sunderland JE: Equilibrium vapor pressure of frozen bovine muscle. J Food Sci, **31**, 196-201(1966)
- 4) Fennema O, Berny LA: Equilibrium vapor pressure and water activity of food at subfreezing temperatures. In Proc IV Int Congress of Food Sci Tech, **2**, 27-35(1974)
- 5) Storey RM, Stainsby G: The equilibrium water vapour pressure of frozen cod. Int J Food Sci Tech, **5**, 157-163(1970)
- 6) Cano MP, Jeremiah LE: Freezing Effects on Food Quality, Marcel Dekker, New York, p247-298(1996)
- 7) Murayama K, Tomida M: Heat-induced secondary structure and conformation change of bovine serum albumin investigated by Fourier transform infrared spectroscopy, Biochem, **43**, 11526-11532(2004)
- 8) 日本工業標準調査会, JIS B7920 湿度計-試験方法, (2000)
- 9) 高分子学会 高分子と吸湿委員会: 材料と水分ハンドブック-吸湿・防湿・調湿・乾燥-, 共立出版, 東京, p546-584(1968)
- 10) Timmermann EO, Chirife J, Iglesias HA: Water sorption isotherms of foods and foodstuffs: BET or GAB parameters? J Food Eng, **48**, 19-31(2001)
- 11) Troller J: Water activity and food, Academic Press, New York, p5-9(1978)
- 12) Sun DW: Handbook of frozen food processing and packaging, CRC press, New York, p748-749(2016)
- 13) Altman RL, Benson SW: The sorption of water vapor by native and denatured egg albumin1, The J Phys Chem, **64**, 851-855(1960)

- 14) Riganakos KA, Kontominas MG: Study of water sorption of flours (wheat and soy) using a hygrometric method: effect of relative humidity during heat treatment. *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und-Forschung A*, **204**, 369-373 (1997)
- 15) Chirife J, Timmermann EO, Iglesias HA, Boquet R: Some features of the parameter k of the GAB equation as applied to sorption isotherms of selected food materials. *J Food Eng*, **15**, 75-82(1992)
- 16) 慶伊富長：吸着，共立出版，東京，p31-37(1965)
- 17) 矢野俊正：食品工学基礎講座 ①食品工学の基礎，光琳，東京，p41-55(1992)