

食品の凍結濃縮技術に関する研究(1)

誌名	愛知県食品工業試験所年報
ISSN	03887758
著者	柴田, 正人 木村, 與司雄 原田, 昭夫
巻/号	27号
掲載ページ	p. 89-98
発行年月	1987年3月

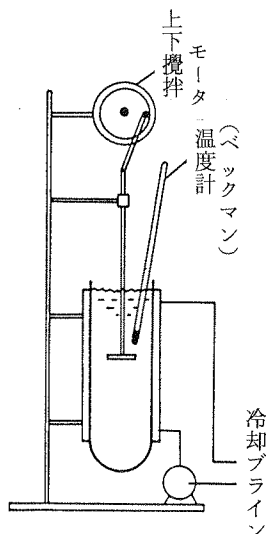
食品の凍結濃縮技術に関する研究 (第1報)

氷点測定方法の検討と標準試料およびモデル溶液の氷点測定

柴田正人・木村與司雄・原田昭夫

水溶液を凍結すると水のみ単一成分の結晶が析出し、溶質は高濃度の溶液となって残存する。この氷晶を回収して純水を得ようとする海水の淡水化の研究は多くの報告がなされている^{1~20)}。また、この濃縮液を得るのを目的とする凍結濃縮法は、温度や酸素の影響を受け易いものや、蒸発により香気成分が逸散するおそれのあるものの濃縮に適しており、果汁やコーヒー、紅茶などの濃縮^{21~23)}や、分析試料の濃縮^{24~26)}などについて報告がなされている。しかし、それらの実用規模での技術的内容は不明な点が多く、いまだ広く工業的に採用される状態に至っていない。

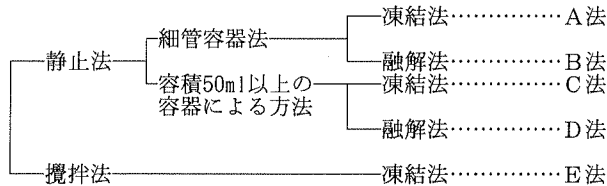
本研究は食品の凍結濃縮を行うに先立って必要な基本的物性値である水溶液の氷点の測定から着手した。氷点は従来、第1図に示す方法により測定されている²⁸⁾。この方法は試料の攪拌方法が上下動の往復運動であり、一般的に実験室に常備されている器具類で組立てるのは困難である。著者らは、簡単に装置が組立てられること、測定が容易であり正確な値が得られることを前提にいくつかの方式について検討を加え、所期の目的にかなった方式を考案した。ついで、本方式により標準溶液と果汁様モデル溶液の氷点を測定したのでこれらの結果を併せ報告する。



第1図 氷点測定法 (従来法)

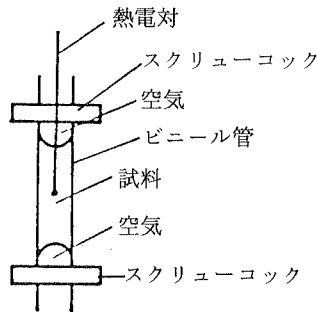
実験装置および実験方法

1. 氷点測定方法 氷点の測定方法は、第2図に示すように試料の攪拌の有無、試料容器の形状と容積、試料の冷却時または融解時の温度変化の測定等の組合せが考えられる。従ってこれらA法～E法の5方式について簡単な予備試験の後、下記の測定方式を設定して実験を行った。



第2図 検討した氷点測定法

1. 1. A法 内径5.8mm、厚さ1mm、長さ50mmの軟質透明ビニール管を用い、第3図に示すように両端をスクリューコックで閉じ、スクリューコックに接するところに空間ができるように試料を入れる。もしこの空間がない場合は、スクリューコック側からの冷却速度が急激で適切な温度測定が困難であった。熱電対は0.3mmφのエナメル被覆線を用い、ビニール管の管口より挿入し、管の中心部に置く。冷凍庫は試料氷点の約10℃低温に保ち、凍結するまでの温度経過を測定する。

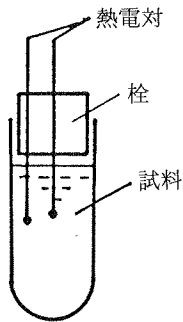


第3図 A法、B法

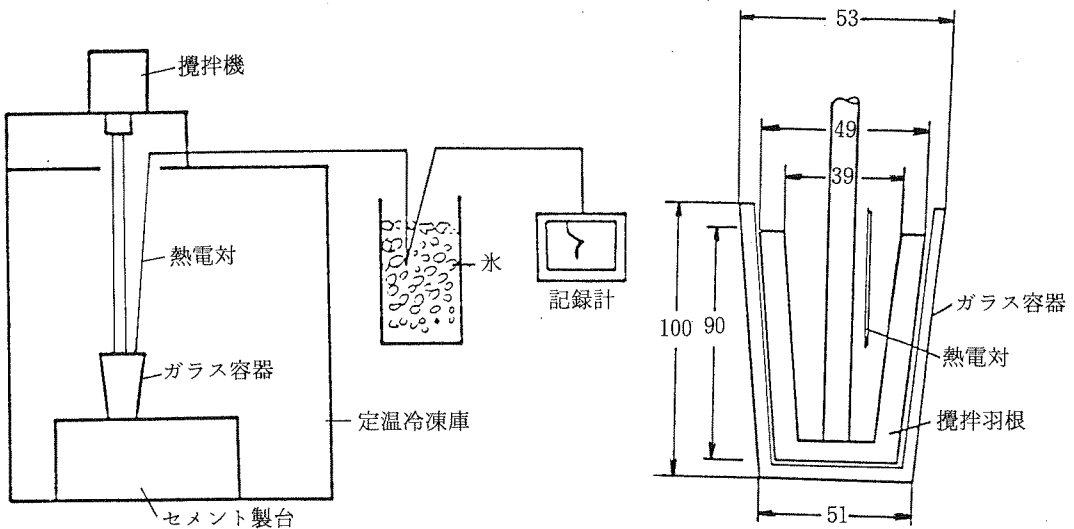
1. 2. B法 用いたビニール管および試料の入れかたはA法と同じである。予め試料を凍結させた後、庫内温度を高く設定し試料が融解するときの温度の変移点を求めた。

1. 3. C法、D法 容器は60mℓのステンレス製丸底円筒を用いた。熱電対は第4図に示すように容器の中心部と壁面から2mmの位置の2点に固定した。

1. 4. E法 第5図に装置の概略を示した。冷凍庫内に試料容器固定台を置き、その台上に内径51mm、深さ94mm、容積150mℓのガラス製平底円筒形容器を固定する。この容器に試料120mℓを入れ、容器の壁面を摺動するステンレス製攪拌羽根を備えた攪拌機により、60rpmで攪拌しつつ冷却する。熱電対



第4図 C法、D法



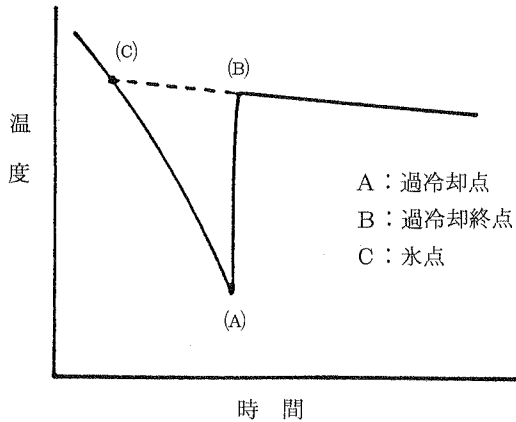
第5図 E法の装置

は外径4mm、厚さ0.5mmのステンレス製パイプに通し、攪拌羽根と攪拌機のシャフトとの中間に固定する。

2. 温度測定 記録紙幅25cm、レンジ1mV、チャートスピード2cm/hまたは2cm/minで行う。測定温度の補正は±0.00℃の精度をもつ標準温度計により行った。実験は同一試料について2回以上の測定を行い、その平均値で示した。

3. 定温冷凍庫 庫内の大きさ550×450×500mmのもの2個、総内容積250ℓ、冷凍機95W×2台、冷媒R-12、最低温度-25℃、温度調節精度±1℃の定温冷凍庫を使用し、庫内空気をファンで攪拌した。

4. 氷点の決定法 試料を冷却し凍結するまでの温度経過は、第6図に示すようにほぼ直線的に降下し、(A)点で過冷却が崩壊する。そして急激に(B)点に上昇し、以後は徐々に降下する。(B)点以降の温度線の延長線と(A)点になるまでの温度線との交点(C)を氷点とした。この決定法は従来法²⁸⁾と同様である。



第6図 氷点の決定法

凍結試料を融解するときの温度変化は過冷却が起らないと考えられるので、水の融解が終了した変移点を氷点とみなした。

5. 氷点測定用溶液の調製 使用した試薬は第1表に示した。水はイオン交換水（500万 Ω 以上）を使用した。

実験結果および考察

1. 氷点の測定試験 水、20wt%アルコール溶液および10wt%塩化ナトリウム溶液を用いてA～E法の氷点を測定し、その特性を比較した。

1. 1. A法による氷点測定 測定に要する時間は約12分であった。温度経過は第6図と同形であり、明瞭な変移点(C)を求めることができた。しかし、過冷却度が大きいためE法に比べさらに過激な低温条件を作る必要があった。一方、良い特徴としては、この方法は特別な装置がいらぬこと、通常の実験室で用いられる -25°C 程度の低温が可能なアイスクリームストッカーがあれば測定ができる点などが考えられた。

1. 2. B法による氷点測定 測定は約1分で終了するが、温度経過に明瞭な変移点がみられないため、氷点の決定が困難であった。しかし、試料が水の場合にのみ明瞭な変移点が認められた。

1. 3. C法による氷点測定 測定に要する時間は約3時間とかなりの長時間を要した。本法は凍結が容器の壁面から中心に向かって進み、氷の成長とともに濃縮された溶液が容器の中心方向に移動するため、壁に近いところの熱電対の温度と中心のそれとに温度差が生じた。したがって、初期試料濃度に対する正確な氷点を得ることは困難であった。

第1表 氷点測定試料調製用試薬

薬品名	純度	メーカー名	テストナンバー
酢酸	特級	キシダ化学(株)	L78637F
リン酸	特級	関東化学(株)	909A1087
乳酸	特級	片山化学工業(株)	690908
クエン酸	一級	片山化学工業(株)	620911
酒石酸	一級	片山化学工業(株)	630914
リンゴ酸	一級	関東化学(株)	BA103143
コハク酸	一級	片山化学工業(株)	66409
酢酸ナトリウム	特級	和光純薬工業(株)	CN2292
リン酸二水素カリウム	一級	林純薬工業(株)	30740
クエン酸ナトリウム	特級	米山薬品工業(株)	277942
亜硫酸ナトリウム	特級	関東化学(株)	905A1081
グルタミン酸ナトリウム	—	旭化成(株)	—
塩化ナトリウム	特級	富田製薬(株)	800108
塩化カリウム	特級	キシダ化学(株)	E65925
塩化カルシウム	特級	林純薬工業(株)	59693
D(+)-サッカロース	特級	半井化学薬品(株)	M5H3928
グルコース	—	岩城製薬(株)	—
尿素	特級	半井化学薬品(株)	M4H3706
グルクアミラーゼ*	—	天野製薬(株)	GSA1151
エタノール	—	日本アルコール販売(株)	—
水酸化ナトリウム	特級	キシダ化学(株)	SH-012

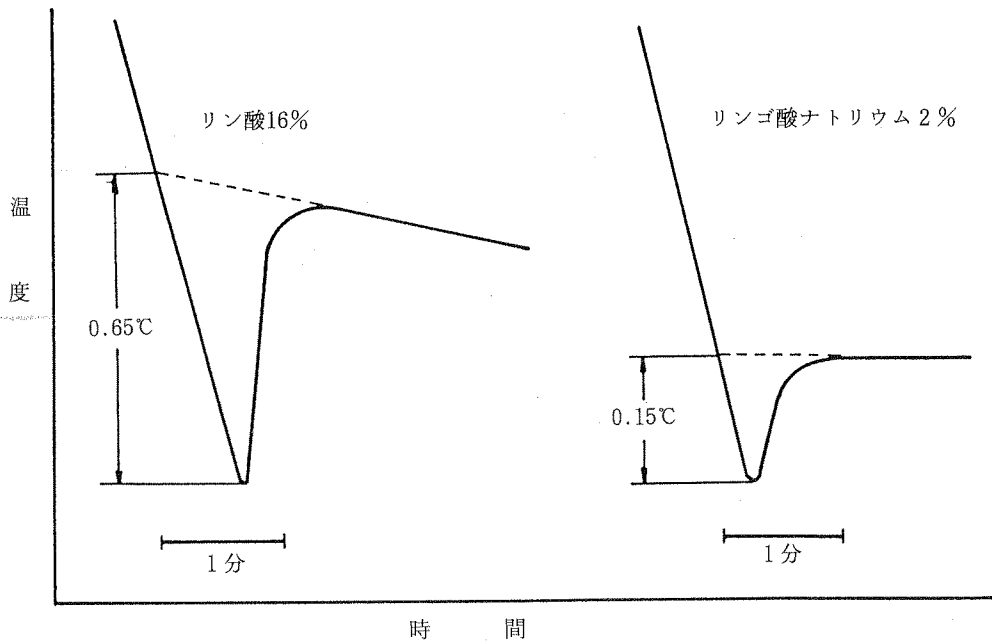
注) 酒石酸ナトリウム、コハク酸ナトリウム、リンゴ酸ナトリウムについては酒石酸、コハク酸、リンゴ酸を水酸化ナトリウムで中和して調製した。

*: 増量剤としてデンプンを含む。

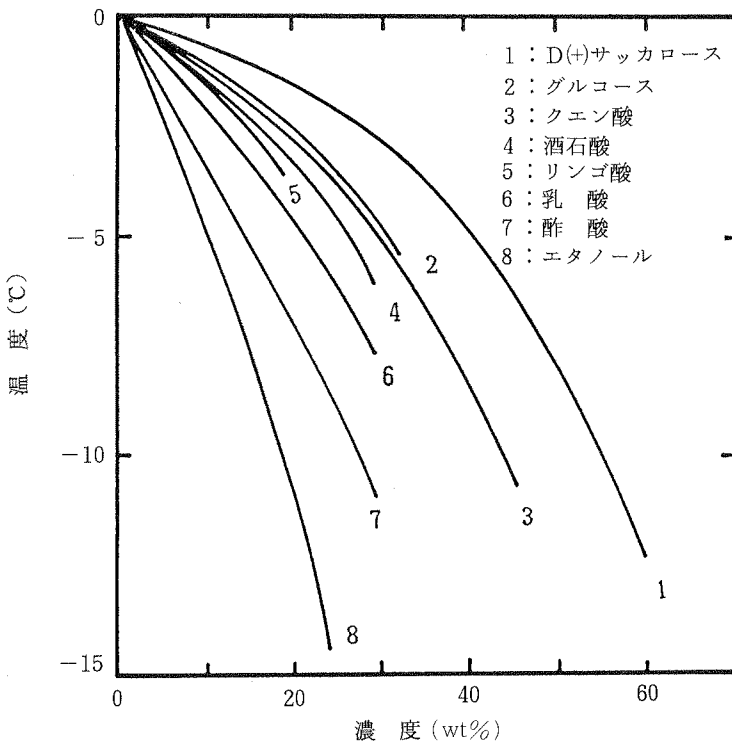
1. 4. D法による氷点測定 測定に要する時間は約1時間であった。温度経過は小さな山が連続したような不規則な線となり、明瞭な変移点を求めることは困難であった。

1. 5. E法による氷点測定 測定に要する時間は約15分であった。温度経過は第6図と同じ経過を示し、明瞭な変移点を求めることができた。測定試料のうち比較的過冷却度の大きかったリン酸の例と過冷却度の小さいリンゴ酸ナトリウムの例を第7図に示す。本法はいずれの試料についても繰返し実験において正確かつ同じ値が得られた。さらに確認のため、塩化ナトリウムなど5種類の氷点を測定した結果を第2表に示したが、いずれも文献値²⁷⁾とよく一致した。

2. 標準溶液および果汁様モデル溶液の氷点 E法により以下の実験を行った。単一成分水溶液の濃度別氷点をE法により測定した結果を第3表に示した。これらのうち食品成分と特に関連の深い成分の濃度と氷点の関係を第8図に示した。図から分かるように、10wt%以下の低濃度域では、氷点と濃度の関係はほぼ直線関係にあり、ラウールの法則に従うが、高濃度域ではいずれも試料濃度の上昇に比べて



第7図 氷点測定時の温度経過



第8図 標準試料の氷点

第2表 標準水溶液の水点実測値と文献値²⁷⁾の比較

塩化ナトリウム水溶液

濃度wt%	文献値℃	測定値℃
0.68	-0.4	-0.45
1.35	-0.8	-0.85
4.67	-2.86	-2.77
5.53	-3.42	-3.35
9.91	-6.60	-6.51
13.04	-9.25	-9.22
16.67	-12.7	-12.75
20.00	-16.66	-17.03

リン酸水溶液

濃度wt%	文献値℃	測定値℃
17.5	-5	-4.99
27.0	-10	-9.96

塩化カリウム水溶液

濃度wt%	文献値℃	測定値℃
4.95	-2.24	-2.25
9.48	-4.60	-4.44
13.70	-6.88	-7.01
19.02	-10.31	-10.52
19.93	-10.72	-11.15

クエン酸水溶液

濃度wt%	文献値℃	測定値℃
7.95	-0.9	-0.98
12.59	-1.67	-1.56
13.81	-1.80	-1.72
18.53	-2.40	-2.45
21.37	-3.00	-3.00
25.46	-3.78	-3.92
29.26	-4.87	-4.75

酢酸ナトリウム水溶液

濃度wt%	文献値℃	測定値℃
0.82	-0.36	-0.37
2.05	-0.91	-0.92
4.10	-1.85	-1.90
6.11	-2.96	-3.23
11.27	-6.42	-6.81
16.62	-11.12	-11.57

第3表 標準溶液の水点(℃)

測定試料	濃度 wt%															
	1	2	3	4	5	6	8	10	12	14	15	16	18	20	25	30
酢酸	-0.34	-0.65	-1.00	-1.31	-1.70	-2.00	-2.68	-3.44	-4.05	-4.81	-5.18	-5.52	-6.26	-7.00	-8.94	-11.08
リン酸	-0.36	-0.62	-0.83	-1.06	-1.21	-1.47	-1.99	-2.54	-3.10	-3.75	-4.10	-4.44	-5.18	-5.98	-8.72	-11.83
乳酸	-0.23	-0.44	-0.68	-0.88	-1.70	-1.26	-1.65	-2.03	-2.49	-3.00	-3.29	-3.52	-4.08	-4.65	-6.16	-7.91
クエン酸	-0.18	-0.39	-0.46	-0.54	-0.55	-0.75	-0.98	-1.21	-1.44	-1.70	-1.81	-1.96	-2.23	-2.64	-3.82	-4.91
酒石酸	-0.18	-0.31	-0.44	-0.60	-0.75	-0.88	-1.18	-1.52	-1.75	-2.05	-2.25	-2.44	-2.78	-3.47	-4.55	-6.18
リンゴ酸	-0.13	-0.29	-0.44	-0.60	-0.73	-0.91	-1.23	-1.60	-1.91	-2.26	-2.49	-2.70	-3.10	-3.55		
酢酸ナトリウム	-0.45	-0.90	-1.42	-1.82	-2.64	-3.16	-4.49	-5.86	-7.36	-9.02	-10.05	-10.94	-13.00	-14.89		
リン酸二水素カリウム	-0.34	-0.55	-0.78	-1.03	-1.24	-1.44	-1.91	-2.31	-2.83	-3.29	-3.52					
クエン酸ナトリウム	-0.18	-0.39	-0.62	-0.83	-1.00	-1.21	-1.62	-2.00	-2.42	-2.81	-3.00	-3.23	-3.62	-4.03		
酒石酸ナトリウム	-0.31	-0.52	-0.75	-0.96	-1.18	-1.42	-1.91	-2.39	-2.88	-3.39	-3.65					
リンゴ酸ナトリウム	-0.29	-0.55	-0.83	-1.16	-1.42	-1.65	-2.18	-2.81	-3.26	-3.81	-4.00	-4.39	-5.00	-5.65		
コハク酸ナトリウム	-0.26	-0.52	-0.78	-1.13	-1.44	-1.73	-2.29	-2.86	-3.44	-4.05	-4.31	-4.70	-5.52	-6.73		
亜硫酸ナトリウム	-0.36	-0.70	-1.05	-1.36	-1.78	-2.03	-2.75	-3.29								
グルタミン酸ナトリウム	-0.26	-0.47	-0.65	-0.88	-1.05	-1.26	-1.68	-2.03	-2.47	-2.88	-3.08	-3.29	-3.73	-4.18		
D(+)サッカロース	-0.10	-0.16	-0.21	-0.26	-0.31	-0.36	-0.49	-0.78	-0.81	-0.96	-1.05	-1.16	-1.34	-1.52	-2.08	-2.75
グルコース	-0.10	-0.23	-0.36	-0.47	-0.60	-0.73	-0.96	-1.21	-1.49	-1.78	-1.91	-2.05	-2.36	-2.96	-3.86	
尿素	-0.34	-0.62	-0.96	-1.31	-1.68	-1.96	-2.62	-3.30	-3.94	-4.62	-4.88	-5.31	-6.36	-6.73	-8.81	-10.84
グルクアミラーゼ	-0.08	-0.13	-0.21	-0.26	-0.34	-0.36	-0.52	-0.65	-0.78	-0.88	-0.96	-1.01	-1.18	-1.31		
エタノール	-0.45	-0.86	-1.31	-1.70	-2.13	-2.55	-3.52	-4.57	-5.68	-6.88	-7.47	-8.13	-9.81	-10.95	-15.35	-20.22
塩化ナトリウム	-0.66	-1.19	-1.66	-2.31	-2.99	-3.66	-5.01	-6.58	-8.27	-10.09	-11.02	-11.94	-14.36	-17.03		
塩化カリウム	-0.45	-0.88	-1.34	-1.78	-2.27	-3.05	-3.93	-4.68	-6.02	-7.19	-7.88	-8.55	-9.82	-11.20		
塩化カルシウム	-0.43	-0.83	-1.24	-1.62	-2.03	-2.45	-3.25	-4.21	-5.31	-6.42	-7.00	-7.75	-9.55	-11.39		

第4表 塩化ナトリウムとグルコースおよびD(+)-サッカロースの混合水溶液の氷点(°C)

(A)

塩化ナトリウム wt%		0	1.72	3.39	6.56	9.52	12.31	14.93
グルコース 5wt%	測定値	-0.58	-1.58	-2.61	-4.70	-7.10	-9.25	-11.64
	計算値	-0.60	-1.64	-2.51	-4.64	-6.80	-9.15	-11.55
グルコース 10wt%	測定値	-1.22	-2.22	-3.32	-5.50	-7.93	-10.04	-12.90
	計算値	-1.21	-2.25	-3.12	-5.25	-7.41	-9.76	-12.17
グルコース 15wt%	測定値	-1.87	-2.98	-4.11	-6.67	-9.03	-11.58	—
	計算値	-1.91	-2.95	-3.82	-5.95	-8.11	-10.46	—
D(+)-サッカロース 5wt%	測定値	-0.30	-1.30	-2.40	-4.44	-6.83	-9.06	-11.50
	計算値	-0.31	-1.35	-2.22	-4.35	-6.51	-8.86	-11.27

(B)

D(+)-サッカロース wt%		1.72	5.00	7.52	14.93	20.83
塩化ナトリウム 5wt%	測定値	-3.03	-3.30	-3.63	-4.12	-4.59
	計算値	-3.13	-3.30	-3.45	-4.03	-4.60

注) 計算値は単一成分水溶液のそれぞれの濃度における氷点の単純合計値で示した。

第5表 モデル果汁の氷点

みかん果汁モデル溶液

クエン酸(wt%)	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	1.0	3.0	5.0	7.0	8.0
グルコース(wt%)	10	15	20	25	30	3	9	15	21	24
氷点(°C)	-1.25	-2.05	-3.00	-4.07	-5.34	-0.38	-1.32	-2.57	-4.12	-5.03

リンゴ果汁モデル溶液 (品種: 国光)

リンゴ酸(wt%)	0.42	0.63	0.84	1.05	0.42	0.84	1.26	1.68
グルコース(wt%)	11.70	17.55	23.40	29.25	8.0	16.0	24.0	32.0
氷点(°C)	-1.46	-2.40	-3.50	-4.83	-0.98	-2.18	-3.72	-5.80

イチゴ果汁モデル溶液

酒石酸(wt%)	0.6	1.8	3.0	3.6	4.2	0.6	3.0	6.0	9.0	12.0
グルコース(wt%)	4.3	12.9	21.5	25.8	29.1	0.6	3.0	6.0	9.0	12.0
氷点(°C)	-0.56	-1.88	-3.60	-4.71	-5.82	-0.22	-0.88	-1.87	-2.98	-4.35

桃果汁モデル溶液 (品種: 伝十郎)

リンゴ酸(wt%)	1.6	3.2	4.8	6.4
D(+)-サッカロース(wt%)	4.5	9.0	13.5	18.0
氷点(°C)	-0.61	-1.12	-1.84	-2.70

注) 果汁モデル溶液の組成は文献²⁹⁾によった。

氷点降下が著しく、かつ成分によってその変化の程度は一定ではなく、氷点と濃度の関係を簡単な式で示すことは困難であった。また、二成分系の氷点が単一成分の氷点の合計値で求められるかどうかを検討するために、グルコースまたはD(+)-サッカロースと塩化ナトリウムの各種濃度の組合せについて測定したところ、第4表に示すように、複合成分系の氷点は単一成分の各氷点の合計値とは同一値にならないことが分った。したがって、食品のように複雑な多成分系物質では、それらの示す氷点は実測により求めなければならないことを確認した。

文献値を参考にして、糖と有機酸の二成分で調製したモデル果汁溶液の氷点の測定結果を第5表に示した。

要 約

食品の凍結濃縮法研究の基礎資料として、各種食品成分の氷点を得るために、氷点の測定法を設定するとともに食品に関連した成分の標準試料の氷点を測定した。

1. 一般的な装置の組み合わせにより、容易に正確な氷点が求められる測定法を次のように設定した。容積150m ℓ のガラス容器に試料120m ℓ を入れ、-25 $^{\circ}$ Cの冷凍庫内で攪拌速度60rpmにおける温度変化を測定し、温度曲線の変移点より氷点を求める。この方式による測定値は標準試料による文献値とよく一致した。

2. 10wt%以下の低濃度水溶液の氷点はラウールの法則に従うが、高濃度域ではいずれの試料も濃度と氷点降下が比例関係になく、またその変化は試料により異なるため、普遍的な実験式により氷点を求めることは困難である。

3. 二成分系の氷点は、単一成分各々の氷点の総和で求められないことを確認し、食品のような複雑な多成分系物質の氷点は実測により求める必要があることを認めた。

文 献

- 1) 川崎, 馬野: 東京工業試験所報告, 57, 485 (1962)
- 2) 内田: 東京工業試験所報告, 61, 33 (1966)
- 3) 川崎, 小水: 日本海水学会誌, 20, 219 (1967)
- 4) 川崎, 大輪: 日本海水学会誌, 27, 137 (1973)
- 5) 川崎, 大輪: 日本海水学会誌, 27, 145 (1973)
- 6) 内田, 原田: 工業用水, 45, 49 (1962)
- 7) 内田: 工業用水, 46, 2 (1962)
- 8) 内田ら: 同上, 54, 42 (1963)
- 9) 川崎: 化学工業, 18, 203 (1974)

- 10) 内田：東工試ニュース， 2， 92 (1967)
- 11) 川崎：環境創造， 3， 56 (1973)
- 12) 内田：真空化学， 16， 84 (1969)
- 13) ルイス・ハウエル：特許公告， No.6122
- 14) 中野：特許公告， No.6138
- 15) 田中， 宮崎：特許公告， No.3750
- 16) 川崎ら：特許公告， No.34905
- 17) 高橋， 中山：特許公告， No.1860
- 18) デビッド・アロソン：特許公告， No.21853
- 19) 芝：特許公告， No.6137
- 20) 川崎， 大輪：特許公報， JA PAT48830
- 21) 岡本：食品工業， 11， 73 (1968)
- 22) 松井：食品工業， 12， 22 (1969)
- 23) J. H Stocking and C J King：AIChE J., 22, 131 (1976)
- 24) R. A. Baker：Warner Research, 1, 61 (1967)
- 25) R. A. Baker：Warner Research, 1, 97 (1967)
- 26) 水池， 加納：分析化学， 17， 354 (1968)
- 27) D. I. Dykstra：Chm. Progr. Symp. Ser., 64, 166 (1968)
- 28) 馬野， 川崎：東京工業試験所報告， 53， 365 (1958)
- 29) 尾崎準一：果汁ハンドブック， 高陽書院， 50～120 (1955)