

## 第4章 溶液系材料の凍結プロセスシミュレーション

### 4.1. はじめに

第3章で述べたように、食品材料の乾燥速度は元の材料構造あるいは凍結プロセスにおいて材料内に形成される氷結晶サイズの影響を受けることが分かった。特に溶液系材料では、凍結条件および速度を変化させることにより材料構造を操作可能であることから、前処理凍結プロセスを含めた凍結乾燥プロセスの最適条件を検討するためには対象材料の凍結挙動を定量的に把握することが不可欠となる。

食品の凍結時間予測の理論モデルは、食品冷凍の分野で必要となるため数多く提唱されている。レビュー文献として Bakal ら<sup>81)</sup>、Heldman ら<sup>82)</sup>、Ramaswamy ら<sup>83)</sup>、Cleland ら<sup>84) 85)</sup>、Hung<sup>86)</sup>、ASHRAE<sup>87)</sup>、Delgado ら<sup>88)</sup> を参照されたい。

これらのモデルの大半は熱移動モデルであり、Plank モデル<sup>89)</sup>と Fourier モデルとに大きく分けられる。凍結時間予測式は Plank<sup>89)</sup>により初めて提唱され、Ede<sup>90)</sup>により食品に適用された。しかしながら Plank の式<sup>89)</sup>にはモデル自体の仮定に基づく制約が幾つか含まれるため<sup>91)</sup>、数多くの研究者が同式に基づく修正モデルを提唱した。

もう一つの方法は、熱伝導方程式により記述される Fourier モデルであり、一般に差分法などの数値解法により解かれる。本モデルは凍結界面をどう取り扱うのかにより移動界面モデルと無凍結界面モデルとに大きく分類される。

移動界面モデルは凍結温度をどう取り扱うかによってさらに Neumann モデル<sup>92-93)</sup>、Weiner モデル<sup>94)</sup>、Tien ら<sup>95)</sup>の三層凍結モデルの三つに分類される。

一方、無凍結界面モデルは見かけ比熱モデル<sup>96-99)</sup>とエンタルピモデル<sup>100-103)</sup>とに大きく分類される<sup>104)</sup>。見かけ比熱モデルは凍結に伴い放出される潜熱を見かけの比熱変化として取り扱う方法である。この方法の唯一の欠点は見かけ比熱値が凍結点前後で著しい不連続を生ずるため、解の振動が現れることである。この問題を避けるために、エンタルピ基準で熱伝導方程式を定式化したのがエンタルピモデル<sup>100-103)</sup>である。

熱・物質同時移動モデルについては、冷却時間予測の研究例が大半を占め、

凍結時間を予測した研究例は数少ない。食品凍結プロセスの熱・物質同時移動モデルを提唱した研究例として Tocci ら<sup>105-106)</sup>と Campa.one ら<sup>107)</sup>が挙げられる。

以上述べたとおり、現在までに提唱された食品の凍結モデルは全て材料が均一な連続体であると仮定<sup>108)</sup>している。これに対し、生体組織細胞の凝固過程のモデル計算は Krogh の円筒モデル<sup>109)</sup>を用いた Rubinsky<sup>110)</sup>、セルモデルを用いた林ら<sup>111)</sup>および白樫ら<sup>112-113)</sup>の研究がある。白樫ら<sup>112-113)</sup>のモデルは基本的には林ら<sup>111)</sup>のモデルと類似しており、凍害防御剤を用いた凍結保存を目的とする生体組織の凍結プロセスを一次元的に数値計算した。

本章では現在までに提唱された食品材料の凍結時間予測モデルをレビューするとともに、それぞれの得失について述べる。また、白樫ら<sup>112-113)</sup>が提唱した生体凍結モデルについて詳述した上で、食品材料への適用性を考慮した場合に無視しうる現象と無視できない現象との区別について言及する。生体凍結モデルの簡略化というアプローチで食品材料の凍結プロセスの記述を試みた理由は、本モデルが生体の一次元的な凍結プロセスを熱・物質同時移動現象および相変化の観点からの確に記述したモデルであることによる。

また、食品の凍結プロセスを正確に数値計算するためには、対象材料の相変化とそれに伴う熱物性値の変化を実測またはモデリングする必要がある。そこで本章では、溶液系材料の代表としてコーヒー水溶液を選び、各溶質濃度に調製した上で DSC により凍結点を測定し、相図を作成した。また、凍結状態にある食品の熱物性値のモデリング手法について言及するとともに、コーヒー水溶液の熱物性値を全て温度の関数として定式化した。

さらに、簡略化モデルの妥当性を検証するために、コーヒー水溶液の凍結曲線を実測し計算結果と比較した。その結果、物質移動方程式と凍結界面移動速度の取り扱いが数値計算結果に大きな影響を及ぼすことが分かったため、これらの要因について考察を加え、三層凍結モデルを提唱した。

最後に、この三層凍結モデルに基づき、各種食品材料の凍結曲線を数値計算し、基本的には入力データとして相図と熱物性値があれば、本モデルがどのような食品材料に対しても適用可能であることを示した。

## 4.2. 凍結モデル

### 4.2.1 Plank の凍結時間予測式

冷却媒体から無限平板への表面熱伝達を例にとり、図 4-1 に Plank モデルを示す。本モデルでは以下のような仮定を設けている。

1. 初期温度は一定で、かつ凍結点温度である。
2. 水は凍結点で結晶化する。
3. 熱物性値は相変化により変化するが、温度に依存して変化しない。
4. 密度は凍結プロセスを通じて一定である。
5. 潜熱は全て凍結点で除去される。
6. 冷却媒体と材料との間の熱移動は定常状態である。
7. 凍結層での定常熱移動が成立する程度に凍結は緩慢に進行する。
8. エッジ効果は全て無視できる。
9. 対象食品の熱伝達係数が既知の場合、フリーザの種類によらない。

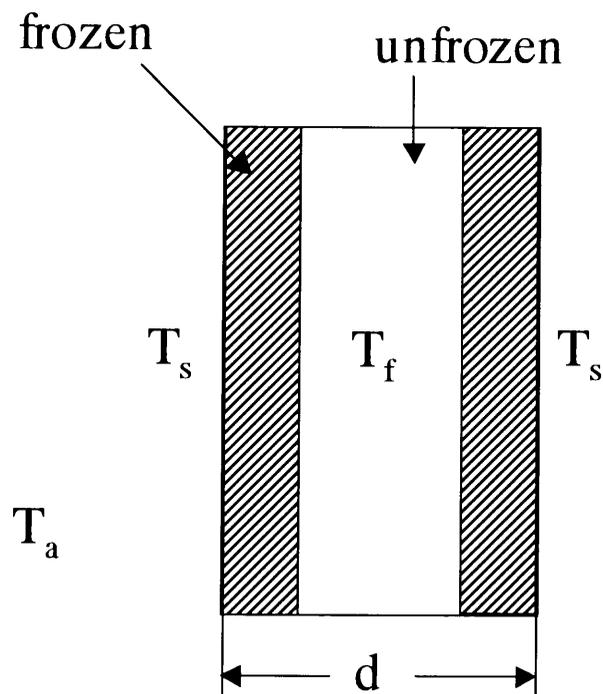


図 4-1 Plank の凍結モデル

このとき、冷却表面における熱移動速度は、次式で与えられる。

$$q = -hA(T_a - T_s) \quad (4-1)$$

ここで  $q$  は熱移動速度、 $h$  は熱伝達係数、 $A$  は表面積、 $T_a$  は冷却媒体温度、 $T_s$  は表面温度をそれぞれ示す。また、凍結点温度における潜熱の放出は以下の通り記述される。

$$q = ALp' \frac{dx}{dt} \quad (4-2)$$

ここで  $L$  は融解潜熱、 $p'$  は凍結点以下での材料密度、 $dx/dt$  は凍結面の移動速度をそれぞれ示す。凍結材料内の熱伝導方程式は

$$q = -k'A \frac{(T_s - T_f)}{x} \quad (4-3)$$

のように表される。ここで  $k'$  は熱伝導率、 $T_f$  は凍結点、 $x$  は凍結面厚さをそれぞれ示す。(4-1)式と(4-3)式から  $T_s$  を消去すると

$$q = \frac{-A(T_a - T_f)}{(1/h + x/k')} \quad (4-4)$$

(4.2)式と(4.4)式を等号でつなぎ、両辺の  $A$  を消去すると

$$Lp' \frac{dx}{dt} = \frac{(T_f - T_a)}{(1/h + x/k')} \quad (4-5)$$

(4.5)式を整理し、 $x$  について  $0$  から  $d/2$  まで積分すると、無限平板についての凍結時間を表す Plank の式の最終形が以下のように得られる。

$$t_{Plank} = \frac{p'L}{(T_f - T_a)} \left[ \frac{d}{2h} + \frac{d^2}{8k'} \right] \quad (4-6)$$

Plank の式の一般形は以下のように記述される。

$$t_{Plank} = \frac{p'L}{(T_f - T_a)} \left[ \frac{Pd}{h} + \frac{Rd^2}{k'} \right] \quad (4-7)$$

ここで  $P$  と  $R$  は凍結材料の幾何学的形状に依存する定数である。無限平板では  $P=0.5$ ,  $R=0.125$ 、無限円柱では  $P=0.25$ ,  $R=0.0625$ 、球体では  $P=0.167$ ,  $R=0.0416$  である。この式を長形状固体に拡張するためには、形態係数である  $P$  と  $R$  の値を評価する必要がある。図 4-2 に示すように Ede<sup>90)</sup> は、(4-7)式を食品材料に適用可能な形に拡張した<sup>114)</sup>。この場合(4-7)式の長さ  $d$  は長方形の最小辺長さ

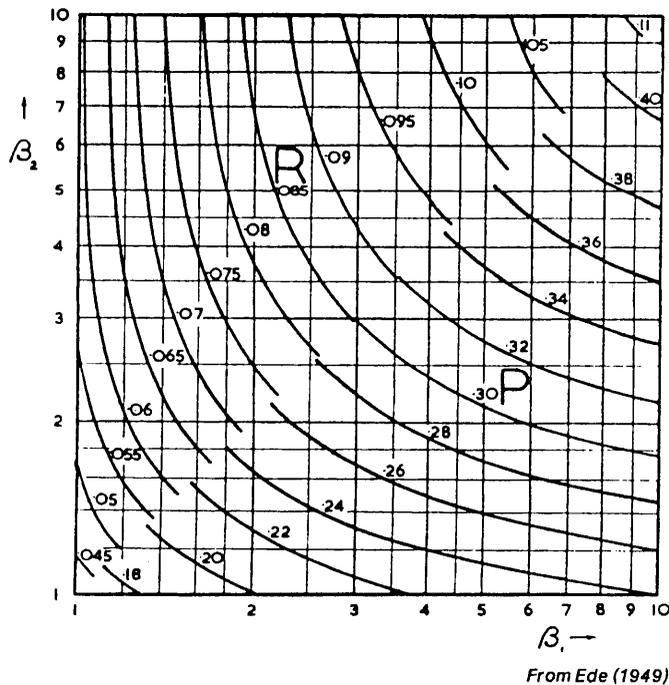


図4-2 形態係数P, Rの決定チャート (Ede, 1949)

を示す。また、図中の  $B_1$ ,  $B_2$  に  $d$  を乗じると、それぞれ長方形の二番目に長い辺の長さ、最長辺長さとなる。以上のようにして、図4-2 から  $P$  と  $R$  の値がそれぞれ得られる。

Plank のモデルは凍結時間を 10-40%過小評価する。その理由は、Heldman<sup>91)</sup> が指摘する以下の点にあるものと考えられる。

1. 融解熱の値が評価されていない。
2. 凍結点以上の温度領域での潜熱除去に要する時間を考慮していない。
3. 凍結終了温度が式に含まれていない。
4. 熱伝導率の温度依存性により、適切な値の選択が困難である。

すなわち、Plank のモデルは図4-3 に示す予備冷却期間(Pre-cooling period) および固化期間 (Tempering period) を考慮していない。この場合、潜熱項 ( $L$ ) を初期温度から最終温度の間の全エンタルピ変化に置きかえることにより、予測精度の改善がある程度可能である。

なお、凍結時間の定義は 1972 年の国際冷凍協会による定義と、実用凍結時間の二つに分類される。表4-1 にこれらの凍結時間の定義を示した。

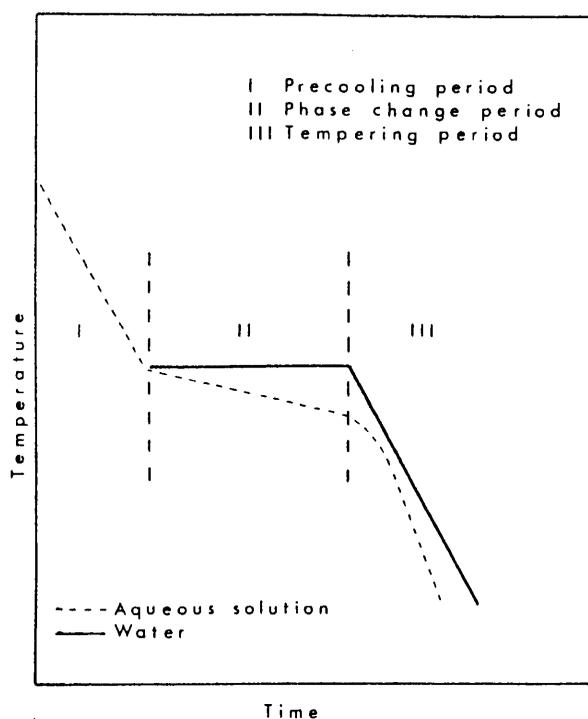


図 4-3 典型的な凍結曲線

表 4-1 凍結時間の定義

Term	Definition
nominal freezing time (I.I.R., 1972)	the time it takes for the "thermal center" to reach a temperature 10°C below the initial freezing point, when an initial temperature of a given product of specified dimensions is 0°C
effective freezing time	the total time required to lower the temperature of the product from its initial value to a given temperature at the thermal center

このように、Plank モデルには以上述べた仮定に由来する限界が存在するため、数多くの研究者が同モデルに基づく修正式を提唱した。これらの修正式については Ramaswamy ら<sup>83)</sup>が詳述している。

特に Cleland ら<sup>115-118)</sup>は(4-7)式を無次元数を用いて以下のように表現した。

$$F_o = \frac{P}{Bi \cdot Ste} + \frac{R}{Ste} \quad (4-8)$$

ここで、

$$F_o = \text{Fourier Number} = \frac{\alpha \cdot t_{Plank}}{d^2} \quad (4-9)$$

$$Bi = \text{Biot Number} = \frac{hd}{k'} \quad (4-10)$$

$$Ste = \text{Stefan Number} = \frac{c_{pi}(T_f - T_a)}{\Delta H} \quad (4-11)$$

上式の  $\alpha$  は熱拡散率、 $C_{pi}$  は凍結材料の比熱、 $\Delta H$  は凍結時のエンタルピー変化量をそれぞれ示す。さらに Cleland<sup>119)</sup>は(4-8)式から(4-11)式を次の一般形として示した。

$$t_f = t_{Plank} f_i(Pk, Ste, Bi, T_{fm}) \quad i = 1, 2, 3 \quad (4-12)$$

ここで  $f_1$ ,  $f_2$ ,  $f_3$  はそれぞれ修正関数である。また、

$$t_f = t_{Plank} + f_4(Pk, Ste, T_a, T_f) + f_5(Ste, T_{fm}, Bi) \quad (4-13)$$

上式中の  $f_4$  は初期過熱除去時間、 $f_5$  は固化時間をそれぞれ示す。

Plank 式は顕熱と緩やかに起こる相変化とを無視しているため、数多くの研究者が凍結点以上および以下の温度領域での顕熱効果を同式に導入し修正したが、全ての修正式は(4.12)式により記述可能である<sup>120)</sup>。

一次元形状の食品材料の凍結時間予測に最も有用な式の一つに Pham<sup>121-123)</sup>の式がある。Pham の式は基本的に Fleming<sup>124)</sup>が提唱した式と同様であり、以下のように表される。

$$t_f = \frac{V}{hA} \left( \frac{\Delta H_1}{\Delta T_1} + \frac{\Delta H_2}{\Delta T_2} \right) \left( 1 + \frac{Bi_s}{4} \right) \quad (4-14)$$

ここで、

$$\Delta H_1 = c_{pu} (T_i - T_{fm}) \quad (4-15a)$$

$$\Delta H_2 = L_1 + c_{ps}(T_{fm} - T_c) \quad (4-15b)$$

$$\Delta T_1 = (T_i + T_{fm})/2 - T_a \quad (4-15c)$$

$$\Delta T_2 = T_{fm} - T_a \quad (4-15d)$$

$$T_{fm} = 1.8 + 0.263 T_c + 0.105 T_a \quad (4-15e)$$

一方、不規則な幾何学的形状をした食品材料の凍結時間を予測するために、Cleland ら<sup>125)</sup>は以下の式に示す等価熱伝達次元 (EHTD; Equivalent Heat Transfer Dimensionality) という概念を導入した。

$$E = t_{slab} / t \quad (4-16)$$

このとき  $E$  の値は無限平板で 1、無限円筒で 2、球体では 3 となる。(4-16) 式を (4-8) 式に代入すると、凍結時間は以下のように表される。

$$t_f = \frac{Pd^2}{\alpha E} \left( \frac{1}{Bi \cdot Ste} \right) + \frac{Rd^2}{\alpha E} \left( \frac{1}{Ste} \right) \quad (4-17)$$

また、Cleland ら<sup>126)</sup>は厚さ  $a$ 、幅  $b$ 、奥行  $c$  の直方体の等価熱伝達次元 ( $E$ ) を以下のように書き換えた。

$$E = 1 + \frac{\left(1 + \frac{2}{Bi}\right)}{\left(\beta_1^2 + \frac{2\beta_1}{Bi}\right)} + \frac{\left(1 + \frac{2}{Bi}\right)}{\left(\beta_2^2 + \frac{2\beta_2}{Bi}\right)} \quad (4-18)$$

ただし、

$$\beta_1 = \frac{4b}{\pi a} \quad (4-19)$$

$$\beta_2 = \frac{3c}{2a} \quad (4-20)$$

Mittal ら<sup>127)</sup>は(4-14)式から(4-16)式および(4-18)式から(4-20)式を用い、人工ニューラルネットワーク (ANN) 手法を食品の一次元凍結問題に応用した。図 4-4 に ANN の構成を、図 4-5 に凍結時間の予測値と実測値の比較結果をそれぞれ示す。このように、凍結時間だけを予測する方法としては、修正 Plank モデルの実用的意義は大きいものと考えられる。いずれにせよ、 $E$  を定式化することにより、不規則・異形状をした食品材料の凍結時間が正確に予測可能となる。これら  $E$  の式については Hossain ら<sup>128-130)</sup>と Delgado ら<sup>86)</sup>が詳しい。

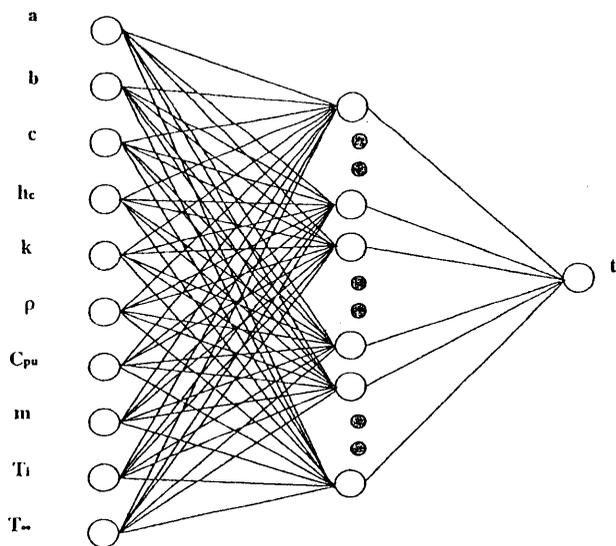


図 4-4 ANN の構成 (Mittal et al., 1998)

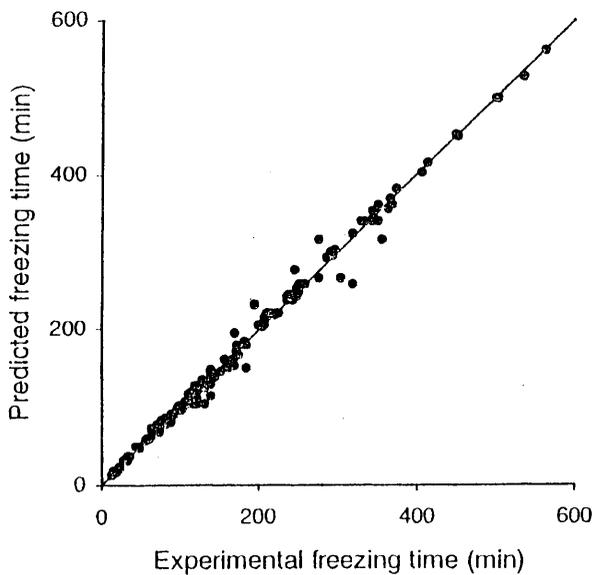


図 4-5 凍結時間の予測値と実測値の相関 (Mittal et al., 1998)

#### 4.2.2. Fourier モデル

もう一つの代表的な凍結時間予測法は、熱伝導方程式により記述される Fourier モデルであり、本モデルは凍結界面をどう取り扱うのかにより移動界面モデルと無凍結界面モデルとに大きく分類される。

移動界面モデルは凍結温度をどう取り扱うかによってさらに三つに分類される。その最も単純なモデルが図 4-6 に示す Neumann モデル<sup>92-93)</sup>である。ここで物性値は一定であり、相変化による体積膨張および未凍結領域の自然対流効果を見捨てるものと仮定すると、基礎方程式は以下のように記述される。

<未凍結層・熱伝導方程式>

$$\frac{\partial \theta_1}{\partial \tau} = a_1 \frac{\partial^2 \theta_1}{\partial x^2} \quad (4-21)$$

<凍結層・熱伝導方程式>

$$\frac{\partial \theta_2}{\partial \tau} = a_2 \frac{\partial^2 \theta_2}{\partial x^2} \quad (4-22)$$

<初期条件 (t=0) >

$$\theta_1(x,0) = \theta_{1\infty} \quad 0 \leq x \leq \infty \quad (4-23)$$

<境界条件 (x=0) >

$$\theta_1(\infty, \tau) = \theta_{1\infty} \quad (4-24)$$

<境界条件 (x=L) >

$$\theta_2(0, \tau) = \theta_{2w} \quad (4-25)$$

<凍結面での結合条件 (x=X(t)) >

$$\theta_1(X(\tau), \tau) = \theta_2(X(\tau), \tau) = 0 \quad (4-26)$$

<凍結面での結合条件 (x=X(t)) >

$$\rho \Delta H \frac{dX(\tau)}{d\tau} = k_2 \frac{\partial \theta_2(X(\tau), \tau)}{\partial x} - k_1 \frac{\partial \theta_1(X(\tau), \tau)}{\partial x} \quad (4-27)$$

(4-21)式から(4-27)式を解くことにより、単一の凍結温度を持つ純物質系に限り厳密解が得られる。しかしながら、高濃度溶液を含む系の凍結においては、水の氷結率の温度依存性や、結合水・不凍水の存在などを考慮する必要がある

<sup>131)</sup>ため、本モデルの適用性はごく限定される。

これに対し、図 4-7 に示すように、複数の凝固温度を有する合金の問題につ

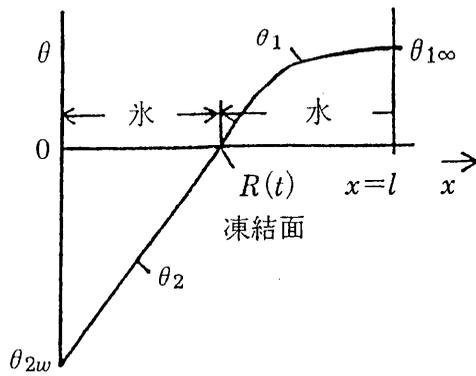


図 4-6 Neumann の凍結モデル

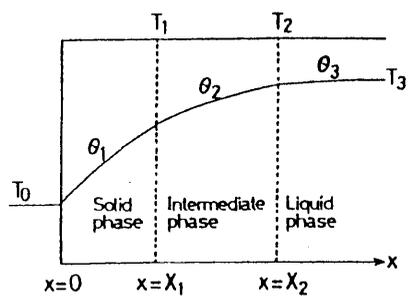


図 4-7 Weiner の凍結モデル

いて開発された Weiner モデル<sup>94)</sup>は、 $n$ 個の凍結温度を有する系の凍結問題を解くことが可能であり、 $n=2$ の場合には Neumann モデルとなる。宮脇ら<sup>131)</sup>は、この Weiner モデル<sup>94)</sup>を食品の凍結問題に適用し、さらに過冷却を伴う凍結現象に対しても適用できるようにするために三段階凍結モデル<sup>132-133)</sup>を提唱した(図 4-8)。計算例を図 4-9 に示す。宮脇らの三段階凍結モデル<sup>132-133)</sup>は冷却媒体温度が $-10^{\circ}\text{C}$ 以上の緩慢凍結条件下で起こる過冷却を伴う凍結現象を予測するのに有用な方法であるものと考えられる。

また Tien ら<sup>95)</sup>は、凍結温度が固液共存相において連続的に変化するものと仮定し、三層凍結モデルを提唱した(図 4-10)。次章で説明するが、筆者らはこの三層凍結モデルを採用し、次節で述べる白樫らの生体凍結モデル<sup>112-113)</sup>と組み合わせることにより、食品材料を対象とする簡略化凍結モデルを開発した。

一方、無凍結界面モデルは見かけ比熱モデル<sup>96-99)</sup>とエンタルピモデル<sup>100-103)</sup>とに大きく分類される<sup>104)</sup>。

$$c(T) = \text{div}[k(T)\text{grad}(T)] \quad (4-28)$$

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \text{div}[k(H)\text{grad}T(H)] \quad (4-29)$$

見かけ比熱モデルは凍結に伴い放出される潜熱を見かけの比熱変化として取り扱う方法である。服部・片山ら<sup>98)</sup>による水溶液凍結の計算例を図 4-11 に示す。この方法の唯一の欠点は見かけ比熱値が凍結点前後で著しい不連続を生ずるため、解の振動が現れることである。

この問題を避けるために、エンタルピ基準で熱伝導方程式を定式化したのがエンタルピモデル<sup>100-103)</sup>である。これらの無凍結界面モデルは界面移動速度を考慮しなくてもよい代わりに、熱物性値や凝固潜熱の取り扱いに工夫が必要とされるモデルであるといえよう。熱物性値の定式化については Mannaperuma と Singh の研究<sup>102)</sup>が詳しい。

食品の凍結プロセスを熱・物質同時移動モデルにより計算した研究例として Tocci ら<sup>105-106)</sup>と Campanone ら<sup>107)</sup>が挙げられる。これらの熱・物質同時移動モデルは凍結および凍結貯蔵時の水分損失を評価するのに有用であるものと考えられる。

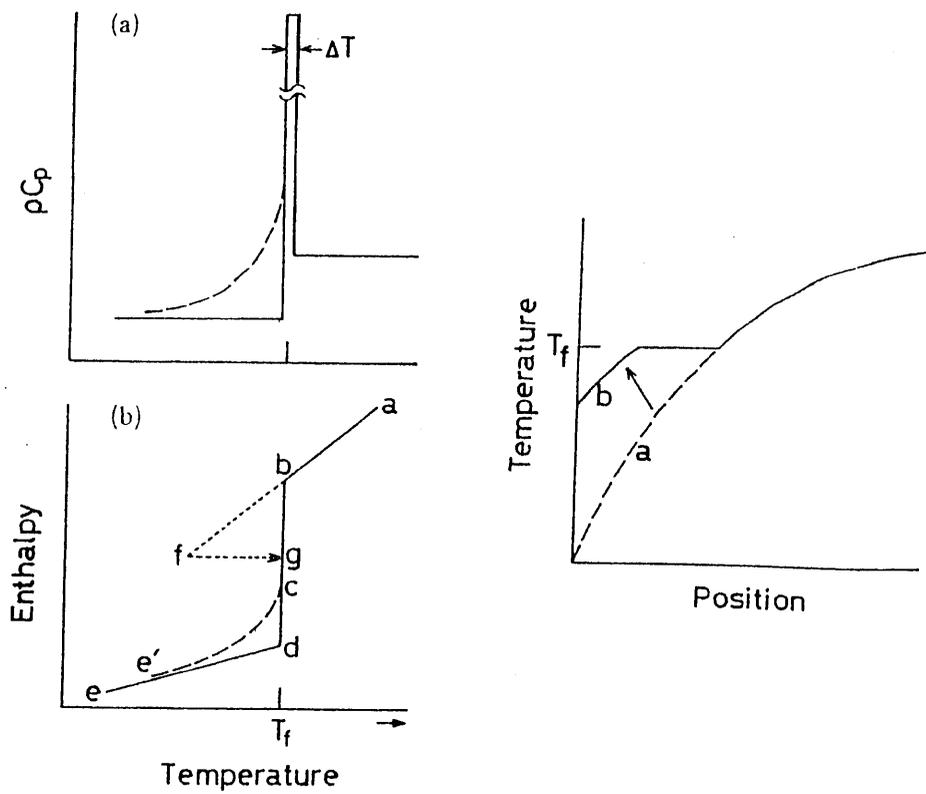


図 4-8 三段階凍結モデル

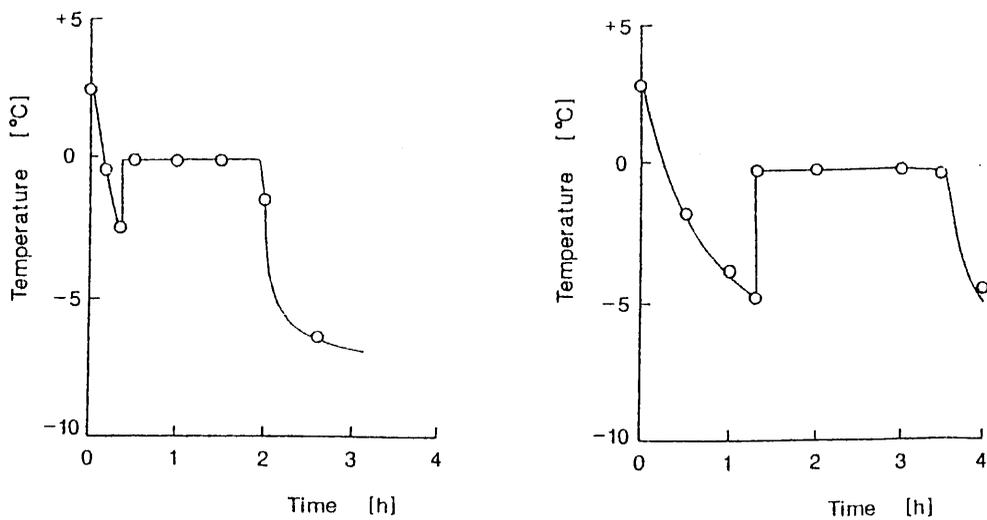


図 4-9 三段階凍結モデルによる計算例

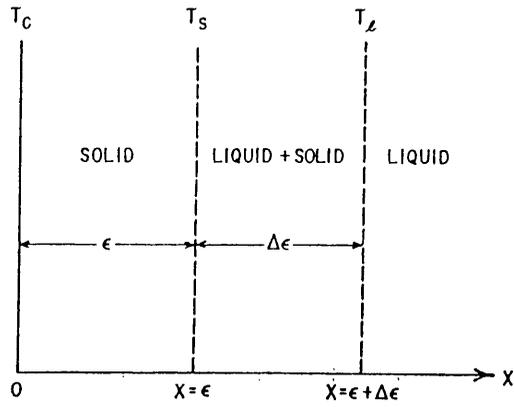


図 4-10 Tien らの三層凍結モデル

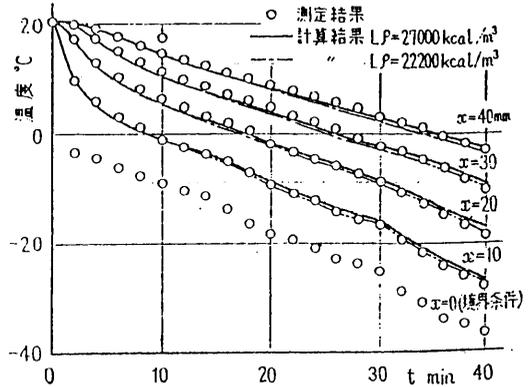
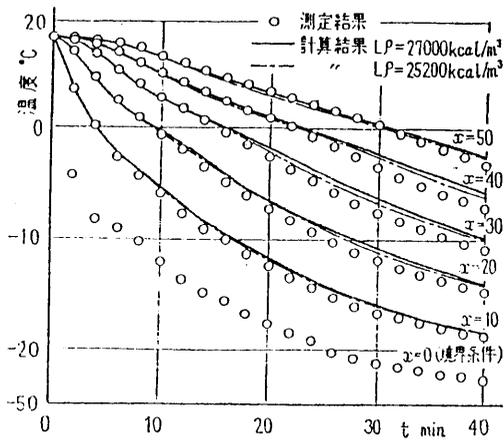
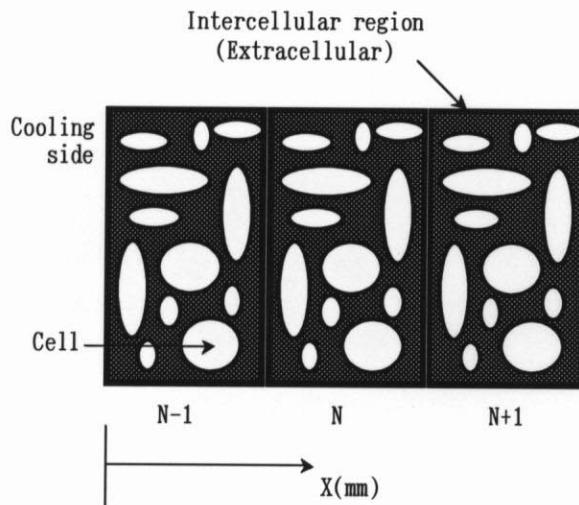


図 4-11 階差法による水溶液凍結の計算例 (服部・片山ら)

#### 4.2.3. 生体凍結モデル

生体細胞の凍結保存時に起こる現象を正確に記述するためには、凍結時の生体細胞のマイクロ挙動に着目する必要がある。Mazur ら<sup>134)</sup>は単一の細胞について、細胞内外の状態を物理化学的に表現し、細胞内の自由水の凍結がもたらす細胞膜の破損と細胞内の電解質の濃縮による細胞小器官の変性が細胞の生死に関わることを示した。その後、Kedem-Katchalsky の膜透過に関するモデル<sup>135)</sup>が細胞膜の挙動を記述することが知られてから、Diller ら<sup>136)</sup>が細胞膜透過のモデルとして用いるようになり、生体凍結プロセスのよりの確な表現が可能になった。

生体組織細胞の凝固過程のモデル計算は Krogh の円筒モデル<sup>109)</sup>を用いた Rubinsky<sup>110)</sup>、セルモデルを用いた林ら<sup>111)</sup>および白樫ら<sup>112-113)</sup>の研究がある。本研究では白樫ら<sup>112-113)</sup>のモデルを簡略化することにより食品材料への適用性を検討した。白樫ら<sup>112-113)</sup>のモデルは基本的には林ら<sup>111)</sup>のモデルと類似しており、凍害防御剤を用いた凍結保存を目的とする生体組織の凍結プロセスを一次元的に数値計算した。図 4-12 に白樫ら<sup>112-113)</sup>が提唱した生体組織モデルを示す。各



Extracellular variable:

T: temperature  $F_{out}$ : extracellular solidification rate  
 $C_{out}$ : concentration of cryoprotectant mixture

Intracellular variable:

T: temperature  $F_{in}$ : intracellular solidification rate  
 $C_{in}$ : concentration of cryoprotectant mixture  
V: cell volume

図 4-12 生体凍結モデル (白樫ら、1995)

コントロールボリュームは少なくとも一個以上の細胞を含み、それらが分散的に分布しているものとした。本モデルは熱・物質同時移動方程式、Kedem-Katchalsky 式<sup>135)</sup>により表現される膜輸送、熱平衡状態を仮定した細胞外凝固モデルおよび Toner ら<sup>137)</sup>の細胞内核生成モデルに従って過冷却が起きるものとする細胞内凝固モデルから構成される。以下、順を追って説明する。

(1) 細胞外物質輸送方程式

細胞1つの大きさ  $V_{cell}$  と細胞の数密度  $n_{cell}$  を組織の幾何学的構造のパラメータとすると、細胞の体積占有率  $VFR$  はコントロールボリュームの大きさを  $\Delta X \Delta Y \Delta Z$  として

$$VFR [m^3 / m^3] \equiv V_{cell} n_{cell} \quad (4-30)$$

と表せる。細胞外の溶質濃度  $C_a^o$ 、体積固相率  $F_o$  をそれぞれ

$$C_a^o [mol / m^3] \equiv \frac{\text{細胞外液相の溶質モル数}}{\text{細胞外の液相の容積}} \quad (4-31)$$

$$F_o [m^3 / m^3] \equiv \frac{\text{細胞外の固相の容積}}{\text{細胞外容積}} \quad (4-32)$$

とすると、

$$(1 - VFR)(1 - F_o) [m^3 / m^3] \equiv \frac{\text{細胞外の液相の容積}}{\text{全容積}} \quad (4-33)$$

は見かけの空隙率に相当する。

基質に浸透する溶質の物質流束を  $J$ 、細胞と基質の交換流による物質流束を  $J_a$  とすれば、拡散による正味の物質流束、および細胞と基質の交換流による生成項は、それぞれ

$$J \{(1 - VFR)(1 - F_o)\}^{2/3} S \Delta t [mol] \quad (4-34)$$

$$- J_a S_{cell} n_{cell} S \Delta X \Delta t [mol] \quad (4-35)$$

と記述される。ただし、 $S$  はコントロールボリュームの断面積、 $S_{cell}$  は細胞の形状を仮定することにより得られた細胞膜の表面積であり、見かけの空隙率は次元を合わせるため  $2/3$  乗した。

以上より細胞外の溶質の保存を考えると、

$$\Delta \left[ C_a^o (1 - VFR)(1 - F_o) \right] S \Delta X = \left[ J \{ (1 - VFR)(1 - F_o) \}^{2/3} \right]_X S \Delta t - \left[ J \{ (1 - VFR)(1 - F_o) \}^{2/3} \right]_{X+\Delta X} S \Delta t - J_a S_{cell} n_{cell} S \Delta X \Delta t \quad (4-36)$$

となり、右辺の第一項、第二項について線形化して両辺を  $S \Delta X \Delta t$  で除し、 $\Delta X, \Delta t \rightarrow 0$  の極限をとると最終的に以下の溶質の輸送方程式が導かれる。

$$\frac{\partial \{ C_a^o (1 - VFR)(1 - F_o) \}}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} \left[ J \{ (1 - VFR)(1 - F_o) \}^{2/3} \right] - J_a S_{cell} n_{cell} \quad (4-37)$$

なお、 $J$  は Fick の法則に従うものとした。

## (2) 細胞膜透過方程式

細胞内の成分として、 $H_2O$  と C.P.A. を仮定し、C.P.A. 濃度および電解質濃度について保存式をたてると、

$$\frac{d(C_a^i V_{cell})}{dt} = S_{cell} J_a \quad (4-38)$$

$$\frac{d(C_e^i V_{cell})}{dt} = 0 \quad (4-39)$$

と表せる。ただし、物質流束は細胞内へ流入する方向を正にとり、電解質の細胞膜透過は無視できるとした。また、細胞の大きさの変化は、

$$\frac{dV_{cell}}{dt} = S_{cell} J_v \quad (4-40)$$

で表現される。ここで、 $J_v$  は体積流束である。(4-38)式と(4-39)式を展開して(4-40)式を代入すると C.P.A. および電解質濃度の保存式がそれぞれ得られる。

$$\frac{dC_a^i}{dt} = - \frac{S_{cell}}{V_{cell}} (J_a - C_a^i J_v) \quad (4-41)$$

$$\frac{dC_e^i}{dt} = - \frac{S_{cell}}{V_{cell}} (-C_e^i J_v) \quad (4-42)$$

ここで、 $J_a, J_v$  が Kedem-Katchalsky の膜透過モデル<sup>135)</sup>により表現されれば、

$$J_v \equiv -L_p \sigma_a RT (C_a^o - C_a^i) - L_p RT (C_e^o - C_e^i) \quad (4-43)$$

$$J_a \equiv (1 - \sigma_a) C_a^m J_v + \omega_a RT (C_a^o - C_a^i) \quad (4-44)$$

$$J_w \equiv -\frac{L_P}{v_w} \sigma_a RT (C_a^o - C_a^i) - \frac{L_P}{v_w} RT (C_e^o - C_e^i) - RT \frac{v_a}{v_w} \omega_a (C_a^o - C_a^i) \quad (4-45)$$

$$C_a^m \equiv (C_a^o - C_a^i) / \ln(C_a^o / C_a^i) \quad (4-46)$$

と表現できる。ここで  $R$ ,  $T$ ,  $v_a$ ,  $v_w$  はそれぞれ一般ガス定数、温度、溶質モル体積および  $H_2O$  モル体積を表す。細胞膜の透過の性質は  $H_2O$  に関しては水力学的透過係数  $L_P$ 、溶質に関しては溶質透過係数  $\omega_a$  で表せる。これらの係数は温度の関数であり、以下に示すアレニウス型の関数で表現される。

$$L_P = L_{P0} \exp\left(-\frac{\Delta E_L}{RT}\right) \quad (4-47)$$

$$\omega_a = \omega_{a0} \exp\left(-\frac{E_\omega}{RT}\right) \quad (4-48)$$

ここで  $\Delta E_L$ ,  $\Delta E_\omega$  はそれぞれ  $L_P$ ,  $\omega_a$  の活性化ポテンシャルである。

また、溶質の浸透圧効果の程度は反発係数  $\sigma_a$  で表現される。反発係数  $\sigma_a$  は通常は 0 から 1 までの値をとり、溶質が膜を全く透過しない場合は 1、溶質の膜透過の程度が  $H_2O$  と同じ場合は 0 となる。電解質はほとんど膜を透過しないので溶質透過係数は 0、反発係数は 1 とすることができる。

### (3) 熱輸送方程式

細胞内と細胞外の熱容量、熱伝導率、密度はそれぞれの固相の体積占有率により按分する。細胞外については

$$\rho \hat{C}_p^o = \rho_s C_p^s F_o + \rho_l C_p^l (1 - F_o) \quad (4-49a)$$

$$\hat{\lambda}^o = \lambda_s F_o + \lambda_l (1 - F_o) \quad (4-49b)$$

$$\rho^o = \rho_s^o F_o + \rho_l^o (1 - F_o) \quad (4-49c)$$

と記述され、細胞内についても同様に表現される。従って、正味の熱容量と熱伝導率は、

$$\overline{\rho C_p} \equiv \rho \hat{C}_p^i VFR + \rho \hat{C}_p^o (1 - VFR) \quad (4-50a)$$

$$\overline{\lambda} \equiv \hat{\lambda}^i VFR + \hat{\lambda}^o (1 - VFR) \quad (4-50b)$$

と表すことができ、凝固による潜熱の放出も含めた全体の熱伝導方程式は以下のように表される。

$$\frac{\partial(\overline{\rho C_p T})}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \overline{\lambda} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \rho^o (1 - VFR) \frac{dF_{wo}}{dt} \Delta H + \rho^i VFR \frac{dF_{wi}}{dt} \Delta H \quad (4-51)$$

#### (4) 凝固モデル

細胞外では熱平衡状態に従い凝固をすると仮定すると、凝固に伴う細胞外の溶質濃度、固相率の変化は図 4-13 に示す相図に従って変化する。質量固相率  $F_{wold}$ 、温度  $T$  における平衡状態での質量分率を  $C_w(T)$ 、液相中の溶質の質量分率を  $C_w^{old}$  とすれば、真の質量固相率  $F_w^*$  は以下のように表される。

$$C_w^* \equiv C_w^{old} (1 - F_w^{old}) \quad (4-52)$$

$$F_w^* \equiv \frac{C_w(T) - C_w^*}{C_w(T)} \quad (4-53)$$

固相の体積分率と質量分率には、

$$F_w = \frac{\rho_s F_o}{\rho_s F_o + \rho_l (1 - F_o)} \quad (4-54)$$

の関係があるとする。

一方、細胞内は過冷却を起こし、核生成により過冷却が解消されるとする。過冷却の解消過程は Toner ら<sup>137)</sup>のモデルによるものとする。このモデルは古典的核生成モデルを基本とし細胞表面および細胞内物質が凝固の核となつたものである。細胞表面で核生成が起こる場合は接触角が細胞内の溶質濃度の関

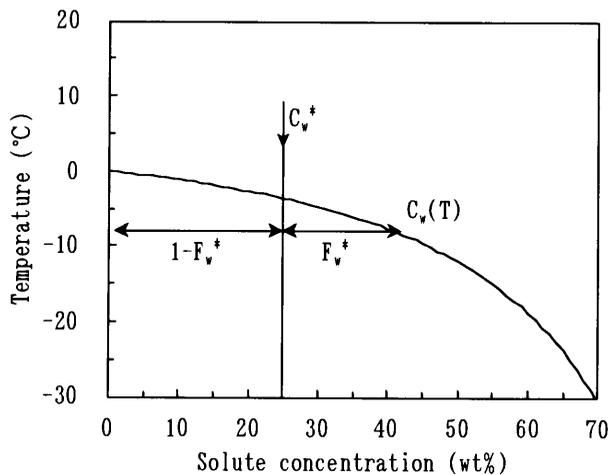


図 4-13 相図による氷結率の決定

数になると仮定し、細胞内物質が凝固の核となる場合は接触角が一定であるとして核生成確率を記述している。

$$P \equiv P^{SCN} + P^{VCN} (1 - P^{SCN}) \quad (4-55)$$

$$\ln(1 - P^{VCN}) = \frac{1}{B} \int_{T_f}^T v_w I^{VCN} dT \quad (4-56)$$

$$\ln(1 - P^{SCN}) = \frac{1}{B} \int_{T_f}^T SI^{SCN} dT \quad (4-57)$$

$$I^i = \Omega^i \exp\left\{\frac{-\kappa^i}{\Delta T^2 T^3}\right\} \quad (4-58)$$

$$\Omega^i = \Omega_o^i \left(\frac{T}{T_{f0}}\right)^{1/2} \left(\frac{\eta_o}{\eta}\right) \left(\frac{A^i}{A_o^i}\right) \left(\frac{f^i(\theta)}{f^i(\theta_o)}\right)^{1/6} \quad (4-59)$$

$$\kappa^i = \kappa_o^i \left(\frac{T_f}{T_{f0}}\right)^4 \frac{f^i(\theta)}{f^i(\theta_o)} \quad (4-60)$$

$$f^{SCN}(\theta) = (1 - \cos\theta)^2 (2 + \cos\theta) / 4 \quad (4-61)$$

$$\theta \equiv 937.27 X_s + 29.096 \quad (4-62)$$

ただし、 $(A^{SCN}/A_o^{SCN})=(S/S_o)$ 、 $(A^{VCN}/A_o^{VCN})=1$ 、 $(f^{VCN}(\theta)/f_o^{VCN}(\theta))=1$ とする。核生成確率が1になったとき過冷却が解消され、熱平衡状態に移行すると仮定した。その際、凝固した分の潜熱を熱輸送方程式の生成項として扱う。

このように、本モデルにより過冷却や細胞膜を通じての物質移動を含めた凍結プロセスの正確な記述が可能となった。しかしながら、本モデルは複雑な数式や測定不可能なパラメータをいくつか含むために、モデルの妥当性の検証した研究例は赤血球<sup>138)</sup>およびブタ頸動脈<sup>112,139)</sup>にとどまっており、また食品材料に対する適用性は未だに検証されていない。

#### 4.2.4. 生体凍結モデルの簡略化－食品材料への適用性－

白樺らの生体凍結モデルでは、物質輸送方程式および凝固モデルについてそれぞれ細胞内と細胞外を分けて取り扱い、未知変数である温度、固相率、および凍害防御剤濃度の経時変化が計算される。しかしながら、特に溶液系食品材料に対して本モデルを適用する場合には、細胞内と細胞外の区別は必要ないものと考えられるため、物質移動方程式、Kedem-Katchalskyの膜透過モデル<sup>135)</sup>

および過冷却解消過程を表す Toner らのモデル<sup>137)</sup>を省略することとした。そして、細胞外の熱輸送方程式と熱平衡状態による凝固の仮定のみを採用し、次式に示すように凍結モデルを簡略化した。

$$\rho(T)C_p(T)\frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_e(T)\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \rho_i(T)\Delta H\left(\frac{dF_w}{dt}\right) \quad (4-63)$$

ここで右辺の第1項は伝導熱を、第2項は凝固潜熱をそれぞれ示す。全ての熱物性値は絶対温度の関数として表現した。特に有効熱伝導率は4.4.1.節で述べる Maxwell-Eucken モデルを用いて推算することとした。また  $F_w$  は質量氷結率であり、相図から梃子の原理により計算されるため、(4-63)式に示した簡略化白樫モデルを用いるためには次節で述べるように食品の凝固点降下を測定し、相図を作成する必要がある。

### 4.3. 食品溶液の相図と凝固点降下測定

#### 4.3.1. 既往の研究

食品溶液の相図を作成するためには相転移温度を決定する必要がある。そのための有力な手法が熱分析であり、示差熱分析 (DTA; Differential Thermal Analysis) あるいは示差走査熱量測定 (DSC; Differential Scanning Calorimetry) が凝固点/融点の決定に広く用いられてきた。食品溶液の熱分析の一例として図 4-14 に各種濃度のオレンジジュースの DTA 曲線<sup>86)</sup>を示した。熱分析とは「物質の温度を調節されたプログラムに従って変化させながら、その物質のある物理的性質を温度の関数として測定する一連の技法」(ICTA, 1977.8) を指す用語である<sup>140)</sup>。

食品溶液の凝固平衡に関しては、Reidel<sup>141)</sup>や Heiss ら<sup>142)</sup>が組織的に測定を行っているが、いずれも理想溶液の仮定に基づく考察にとどまっている。凝固点降下測定に基づく食品溶液の相図の一例として図 4-15 に Chandrasekaran ら<sup>143)</sup>が測定した糖溶液、リンゴおよびコーヒー溶液の相図を示した。また、近年では Chen ら<sup>144)</sup>が実在溶液の仮定から食品溶液の濃度変化による凝固点降下を測定し方程式を提示しているが、特に高濃度域での適合性に問題があるように思われる。

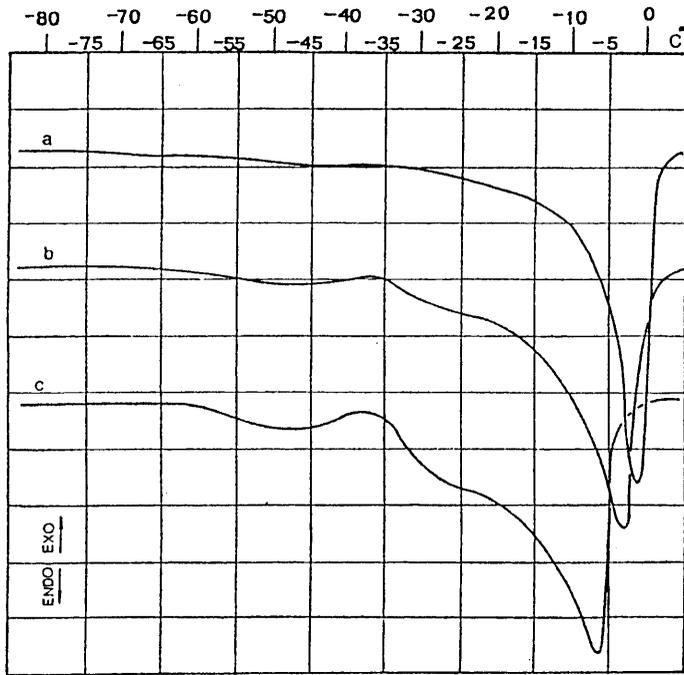


図 4-14 オレンジジュースの DTA 曲線

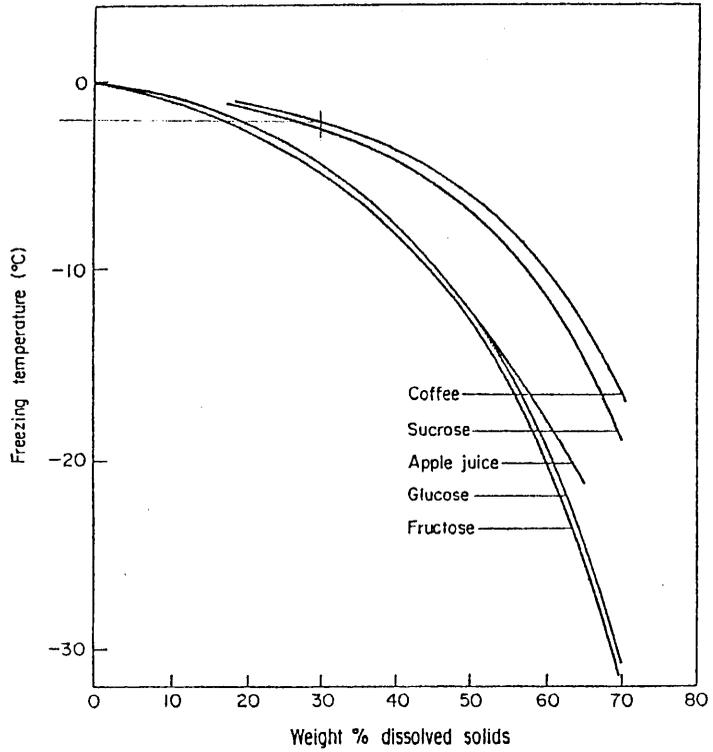


図 4-15 糖水溶液、リンゴおよびコーヒー水溶液の相図

村田ら<sup>145-147)</sup>は、各種食品材料の凝固点降下を測定し、厳密な熱力学的考察に基づく食品溶液の凝固点降下式を以下に示すように提示した。

$$\ln \left\{ \frac{(1 - X_s)}{(1 - X_s + \alpha X_s + \beta X_s^2)} \right\} = \left( \frac{6011.39}{R} - 273.15B \right) \times \left( \frac{1}{T_o} - \frac{1}{T_f} \right) - B \ln \left( \frac{T_o}{T_f} \right) \quad (4-64)$$

ここで  $X_s$  は溶質重量濃度、 $T_o$  は標準凝固点 (273.15K)、 $T_f$  は溶液の凝固点である。各種食品溶液について表 4-2 に上式のパラメータ  $\alpha$ 、 $\beta$  および  $B$  の値を示した。また、村田ら<sup>145-147)</sup> が測定した相図を図 4-16 および図 4-17 に示した。

このように、相図が作成されれば梃子の原理によりある温度における凍結率が推算可能となるため、相図は凍結プロセスをシミュレーションする上で重要な情報となる。コーヒー水溶液について相図を作成した研究例はいくつか存在するが、温度—濃度の回帰式が不明であること、高濃度領域でデータがばらつくことなどの理由により、本研究では以下に述べるようにコーヒー水溶液の凝固点降下を DSC により測定し、得られた相図を従来の文献値と比較することとした。

表 4-2 (4-64)式の計算に必要な数値

Sample	Effective molecular weight $M_s$	Parameters			Standard deviations $s.d.$ (K)	Solute Concentration $X_s$ (-)
		$B$	$\alpha$	$\beta$		
apple	180.32	25.47	0.1021	0.0012	0.14840	~0.4859
cabbage	162.73	6.70	0.1252	0.1855	0.04484	~0.3970
orange	183.39	16.72	0.0838	0.1657	0.04063	~0.4434
pear	204.18	36.32	0.0695	0.1111	0.21115	~0.4394
persimmon	191.95	30.63	0.0848	0.0544	0.09279	~0.4952
radish	115.05	51.38	0.1514	-0.0780	0.07887	~0.3587
sardine	200.87	20.90	0.1004	-0.0789	0.05110	~0.5000
tomato	157.45	29.82	0.1316	-0.0584	0.24469	~0.4445

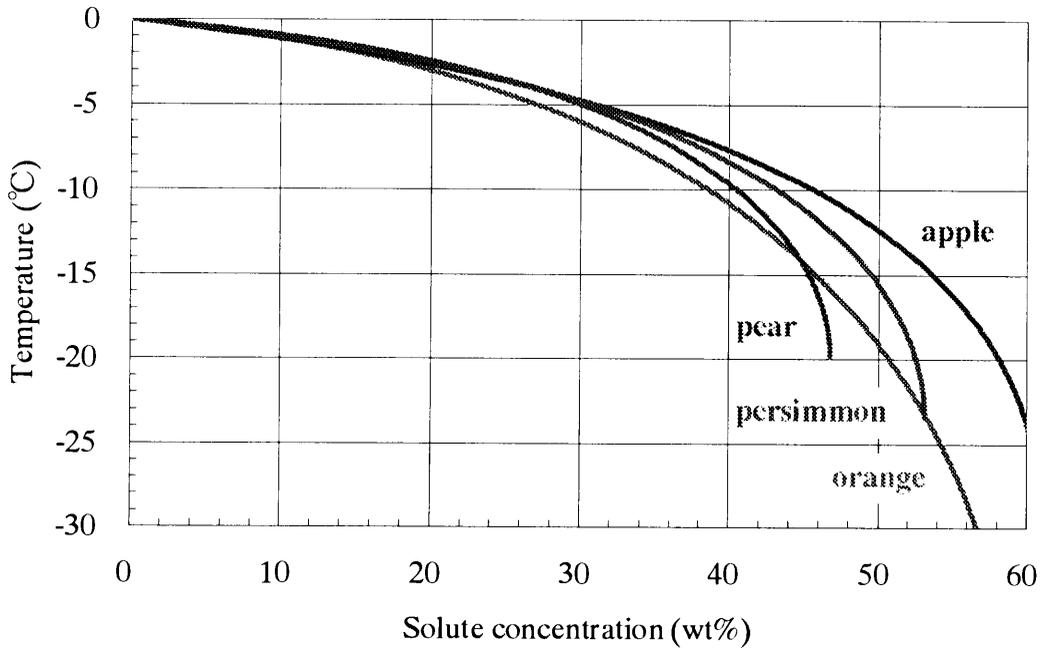


図 4-16 各種食品溶液の相図 (村田ら)

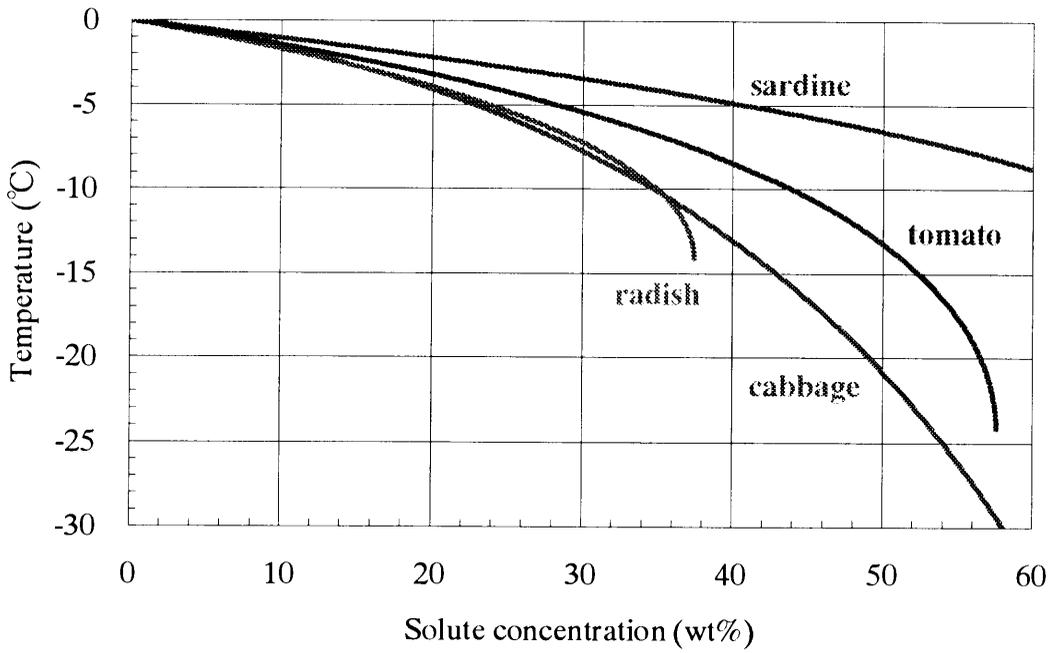


図 4-17 各種食品溶液の相図 (村田ら)

#### 4.3.2. 供試材料および実験方法

供試材料には溶質濃度を 1-55%w.b. に調製したコーヒー水溶液を選び、その凍結点を低温 DSC により測定した。図 4-18 に低温 DSC (島津製 DSC-50) の概略図を示す。本装置は DSC セル、液体窒素を冷媒とする冷却装置、制御装置およびワークステーション (島津製 TA-60WS) から構成され、液体窒素冷却装置で DSC セル内部を冷却することにより $-150^{\circ}\text{C}$ の低温域から  $400^{\circ}\text{C}$ の温度範囲での走査が可能である。また、パージガスとして窒素を用い、装置内部に冷却水を循環させることにより、低温による DSC セル内部の結露を防止した。

DSC は従来、金属材料などを対象とした高温域における融点測定のために用いられてきた装置であり、また DTA とは異なり試料の温度を直接測定しないため、食品材料の凍結点以下の低温域では表示測定値と実際の温度とが大幅に異なる。このため、融点がすでに知られている 5 種類の純物質について $-120^{\circ}\text{C}$ から  $20^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で、また昇温速度  $5\text{K}/\text{min}$  で走査し、温度校正した。校正に用いた純物質はベンゼン、水、四塩化炭素、*n*-ヘプタンおよびアセトンである。

本測定では 7-14mg の試料を秤量後、アルミニウムセルでシールした。また参

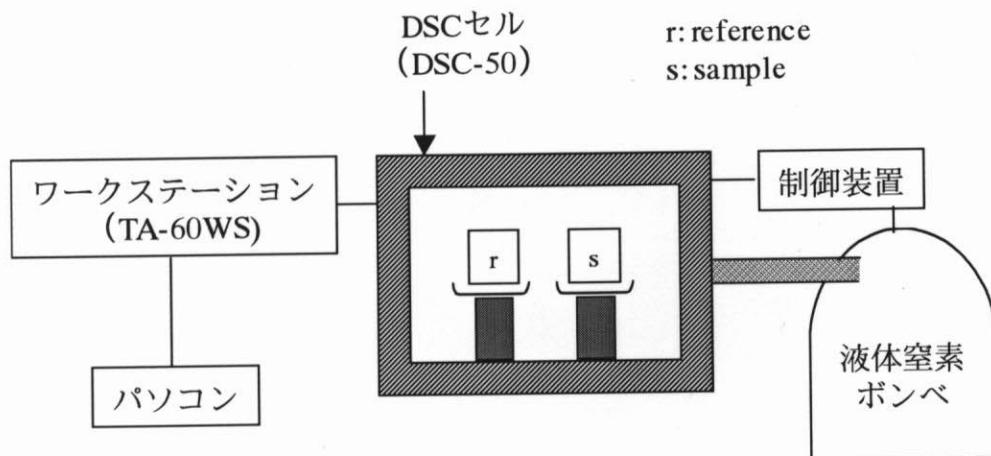


図 4-18 低温 DSC 装置の概略図

照標準物質として  $\alpha$ -アルミナを用いた。走査温度範囲は溶質濃度 1-25% 試料については  $-20 \sim 20^\circ\text{C}$ 、溶質濃度 30-55% 試料については  $-50 \sim 20^\circ\text{C}$  とした。また、走査時の降温速度は  $5\text{K}/\text{min}$ 、昇温速度は  $1\text{K}/\text{min}$  とした。そして昇温過程における DSC 曲線に見られる融解時の発熱ピークから接線交点法により凍結点を決定した。

#### 4.3.3. 実験結果および考察

図 4-19 に本研究で用いた DSC の温度較正曲線を示す。水の凍結点  $0^\circ\text{C}$  に対し、DSC の表示測定値は  $-2.6^\circ\text{C}$  であり、低い表示値を示す傾向があることが分かった。

図 4-20(a) から図 4-20(1) に 1-55% コーヒー水溶液の DSC 曲線を示す。30% 以上の高濃度試料ではいずれも  $-25^\circ\text{C}$  付近で共晶点と考えられるベースラインシフトが観察された。この温度は文献にみられる共晶点温度、すなわち固相と液相が共に固化する温度とほぼ一致しており、妥当なものであると判断された。

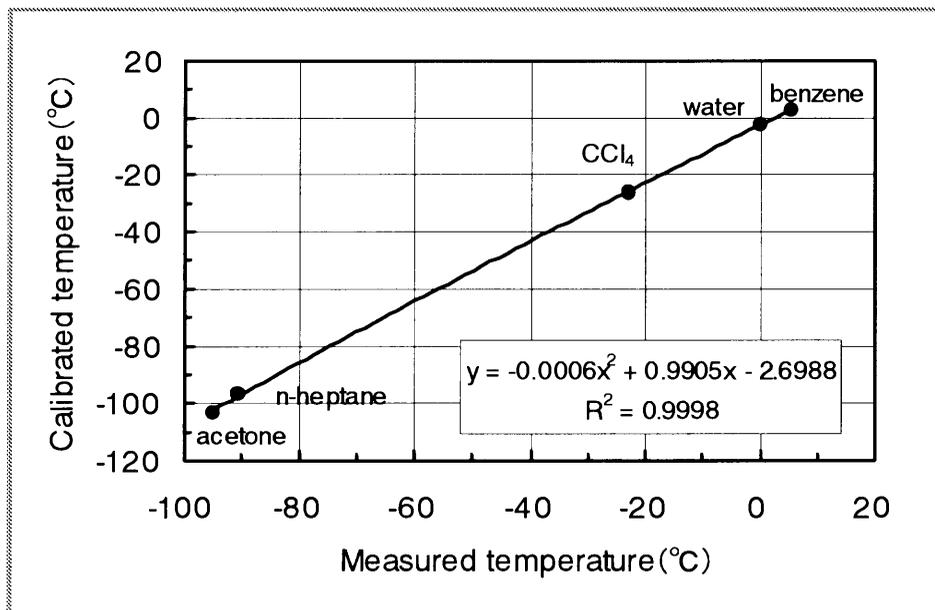


図 4-19 DSC の温度較正曲線

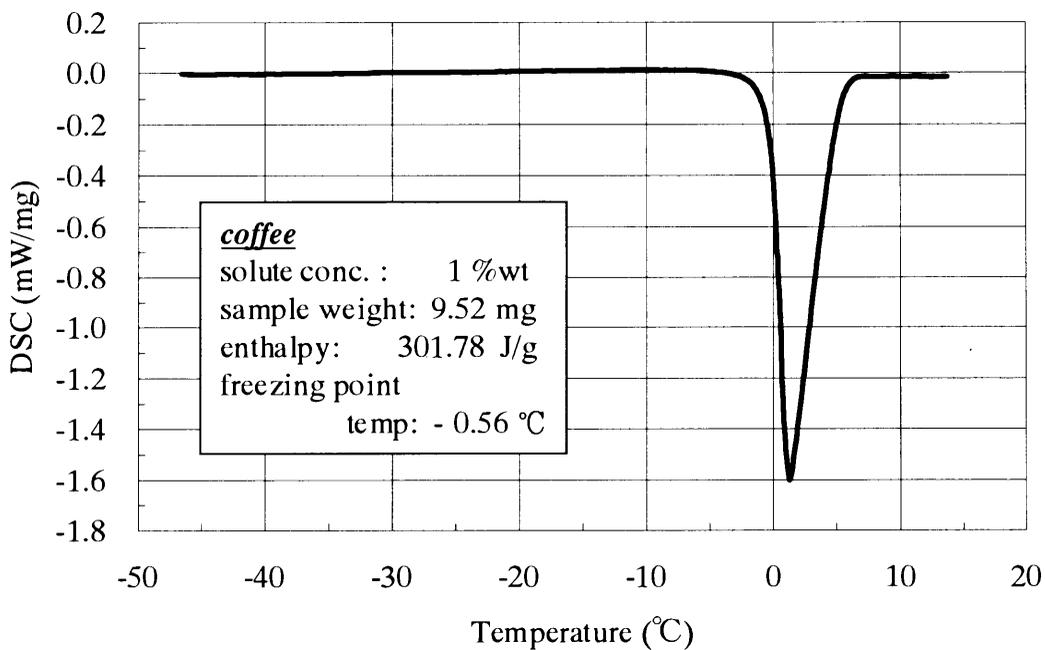


図 4-20(a) 溶質濃度 1%コーヒー水溶液の DSC 曲線

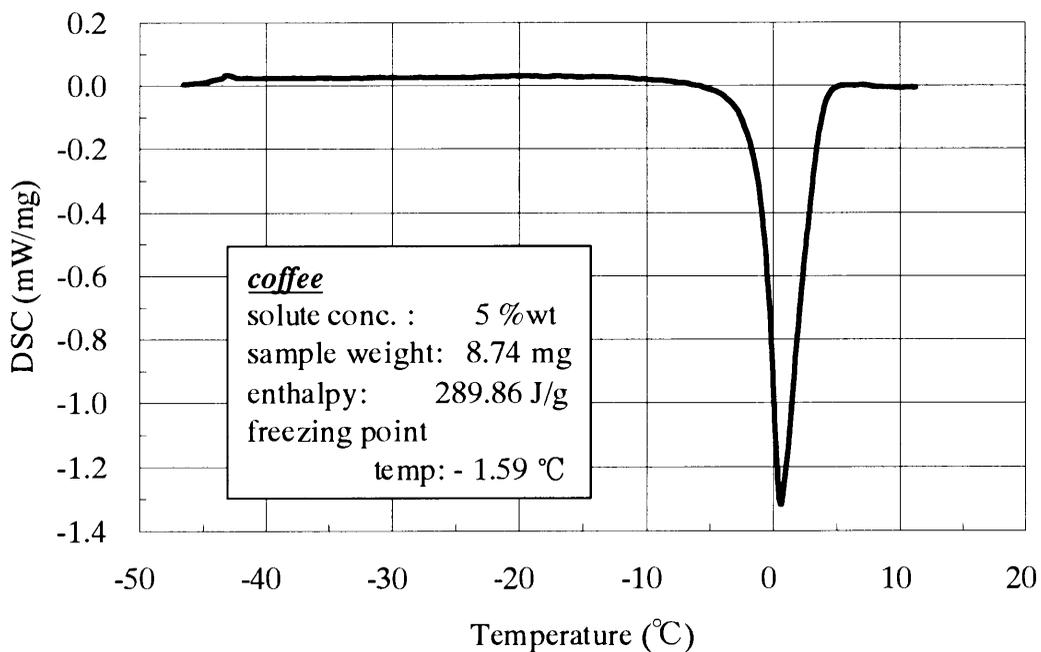


図 4-20(b) 溶質濃度 5%コーヒー水溶液の DSC 曲線

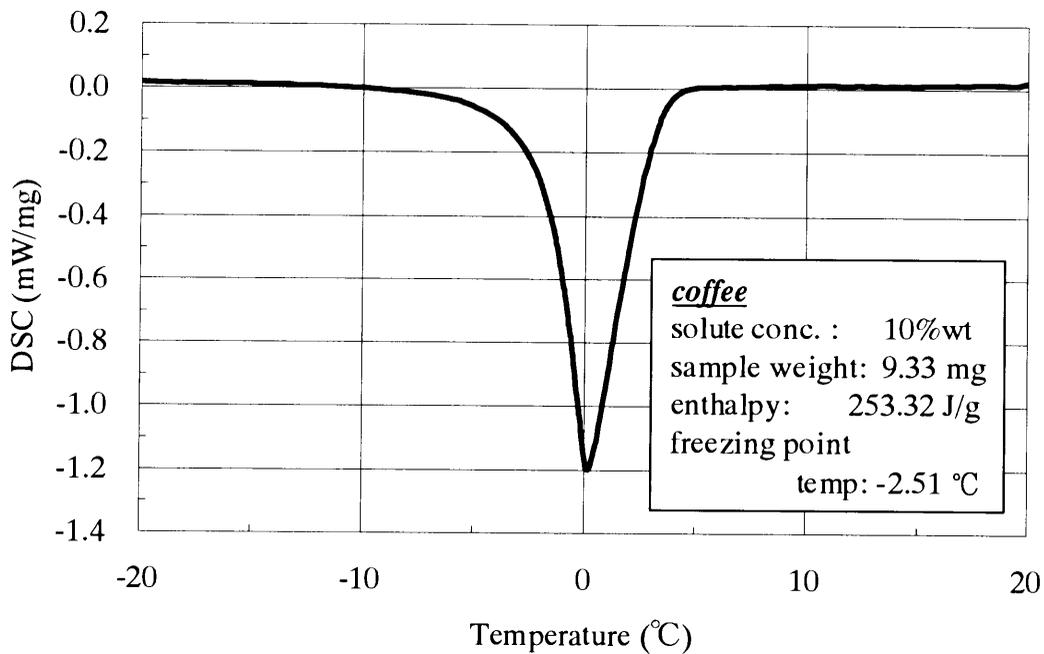


図 4-20(c) 溶質濃度 10%コーヒー水溶液の DSC 曲線

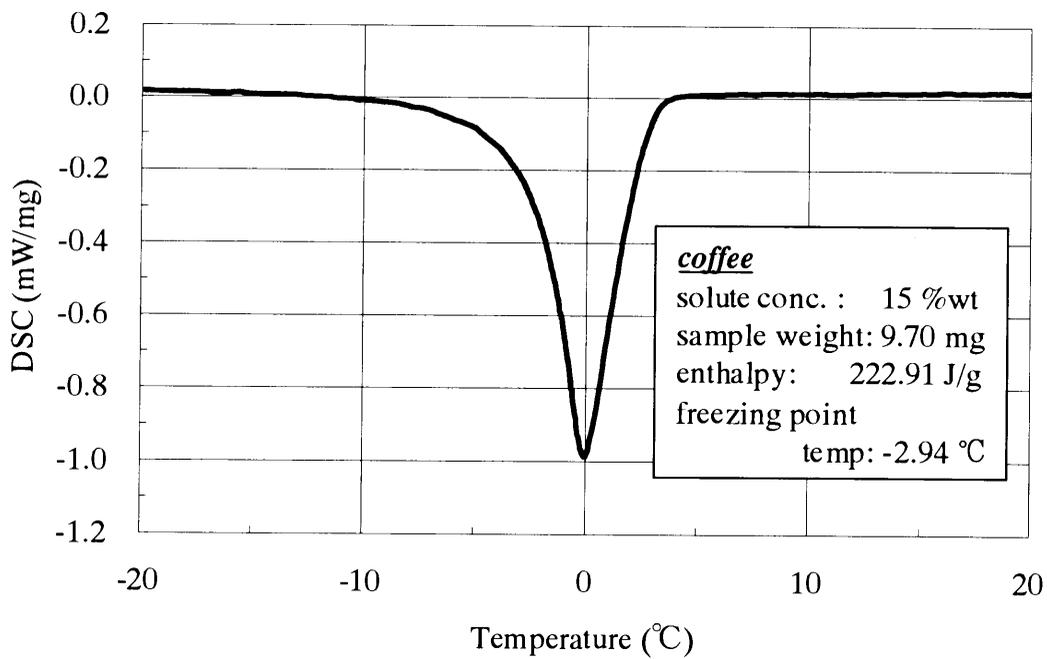


図 4-20(d) 溶質濃度 15%コーヒー水溶液の DSC 曲線

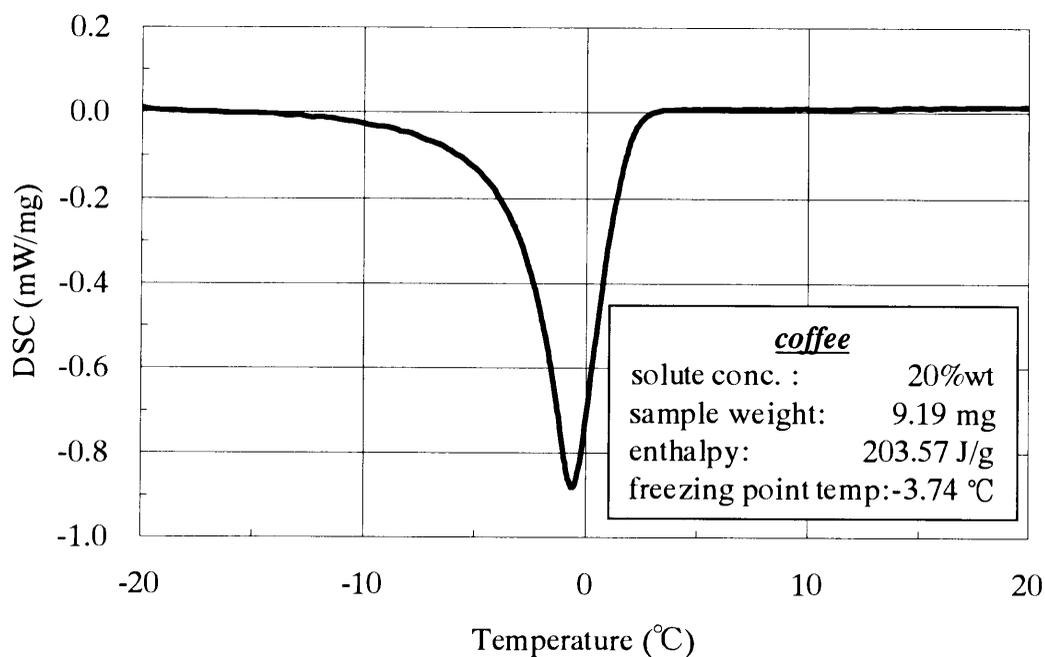


図 4-20(e) 溶質濃度 20%コーヒー水溶液の DSC 曲線

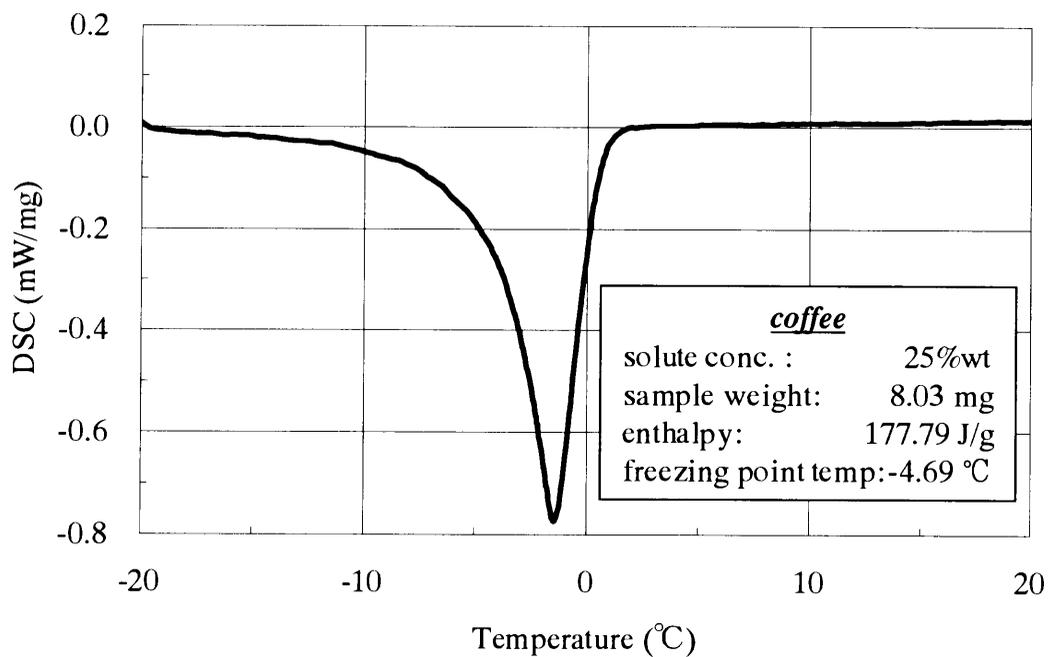


図 4-20(f) 溶質濃度 25%コーヒー水溶液の DSC 曲線

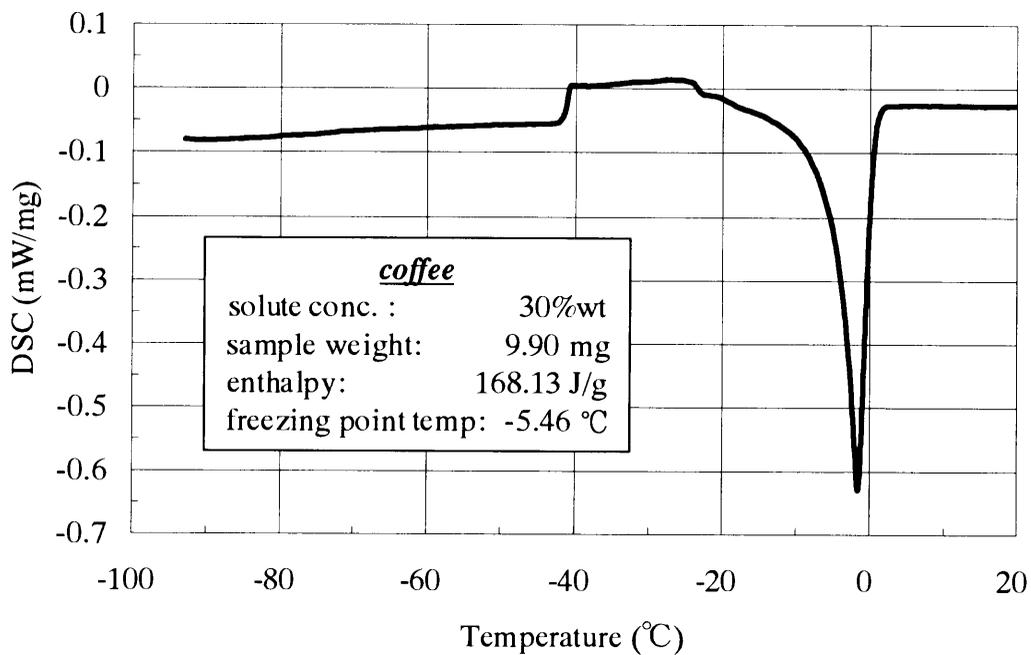


図 4-20(g) 溶質濃度 30%コーヒー水溶液の DSC 曲線

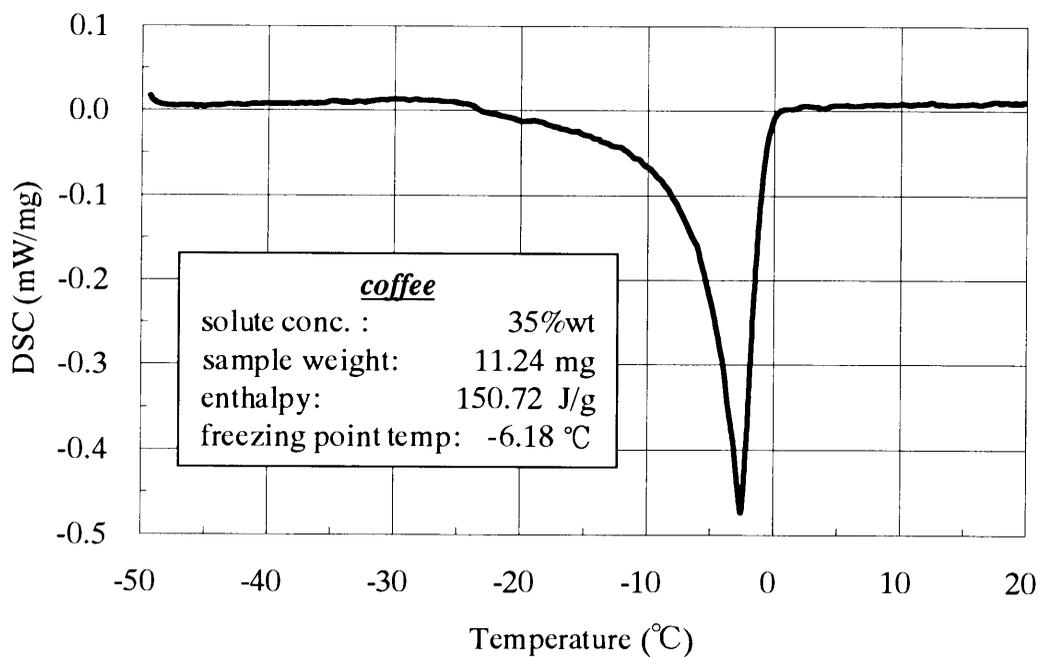


図 4-20(h) 溶質濃度 35%コーヒー水溶液の DSC 曲線

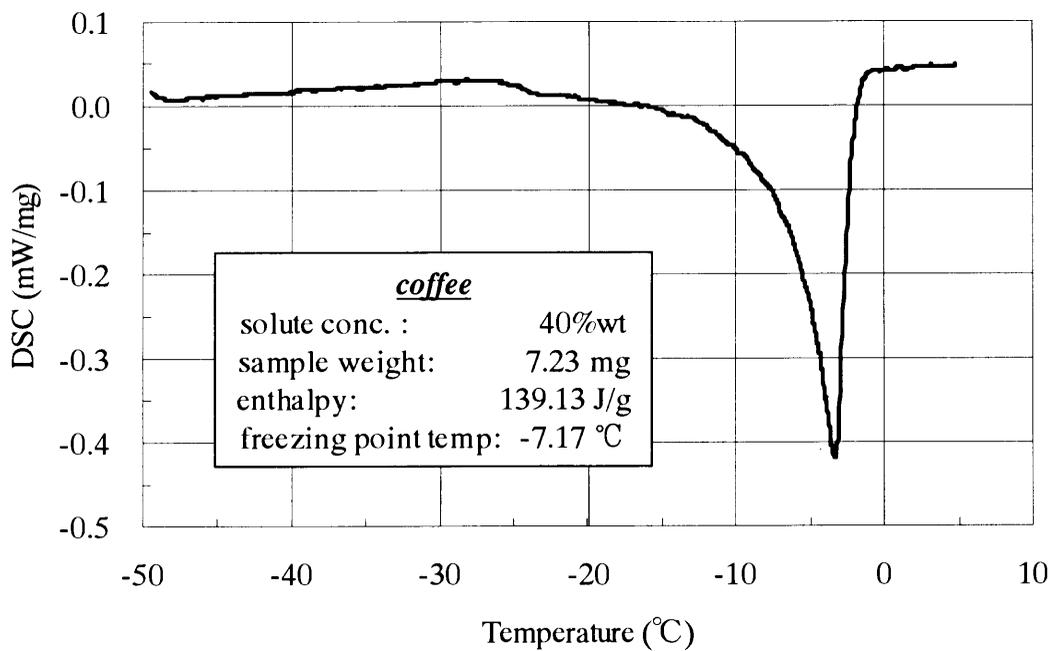


図 4-20(i) 溶質濃度 40%コーヒー水溶液の DSC 曲線

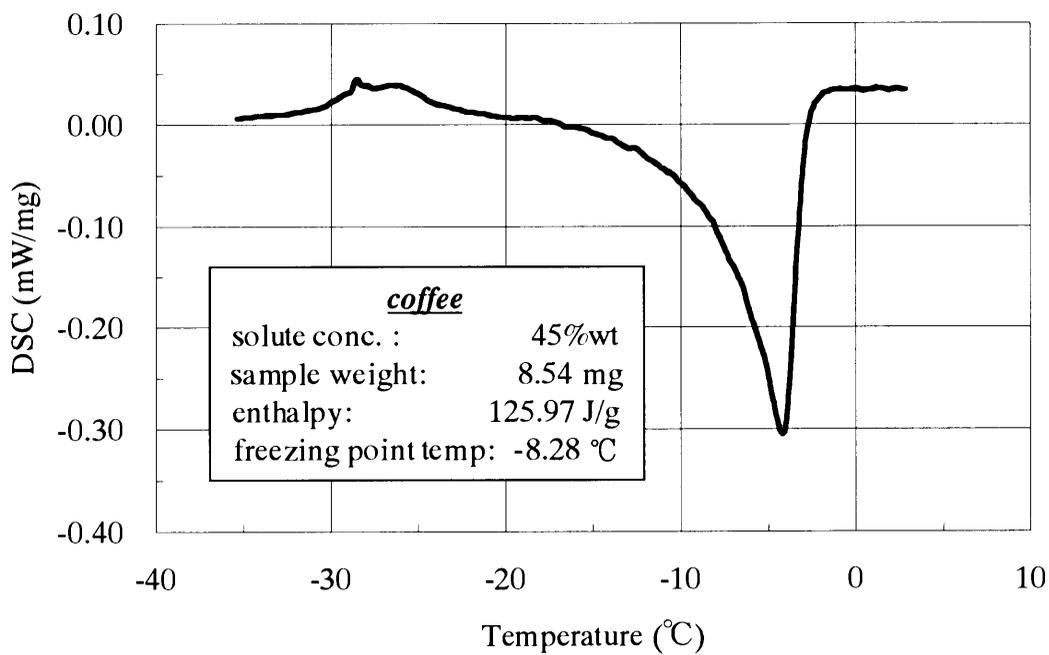


図 4-20(j) 溶質濃度 45%コーヒー水溶液の DSC 曲線

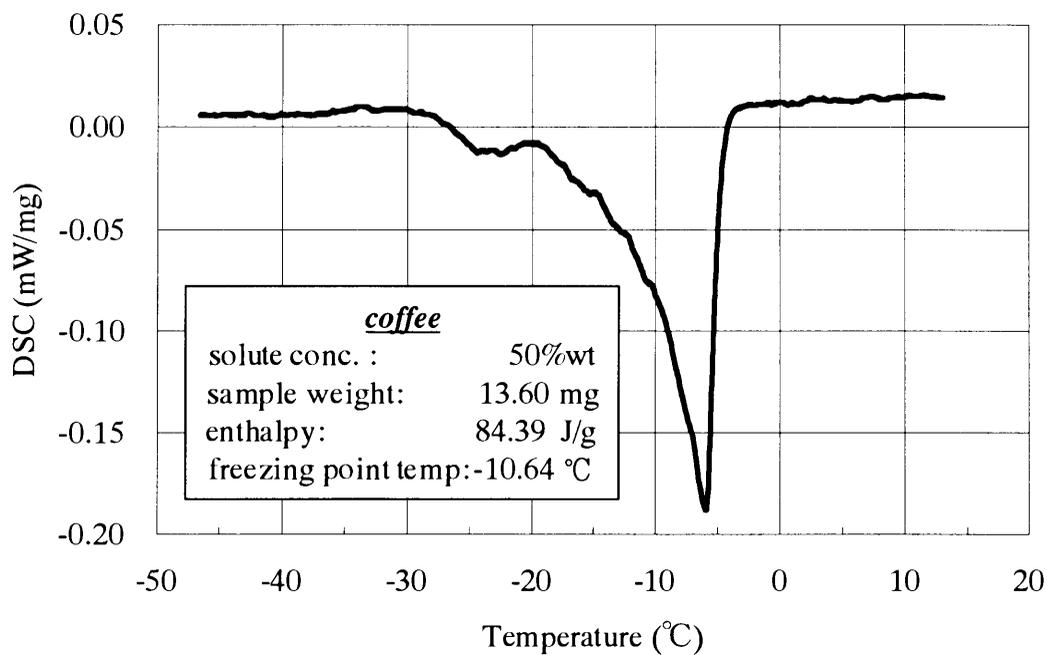


図 4-20(k) 溶質濃度 50%コーヒー水溶液の DSC 曲線

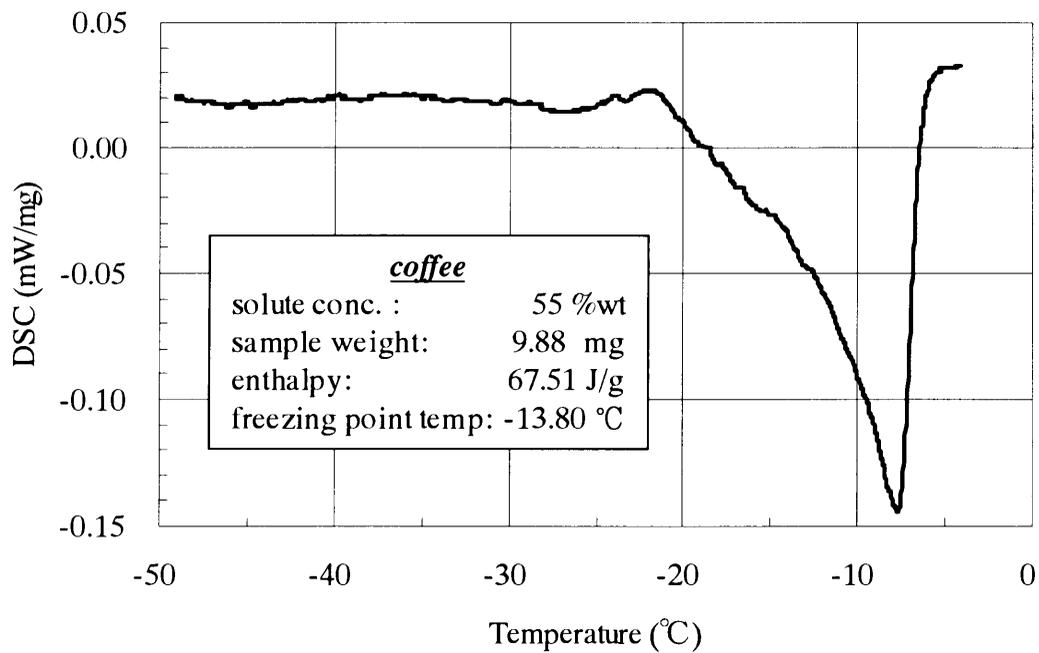


図 4-20(l) 溶質濃度 55%コーヒー水溶液の DSC 曲線

また、各溶質濃度試料の重量パーセントおよび DSC 曲線から計算した融解エンタルピを図 4-21 に示した。DSC 曲線から計算した融解エンタルピの値は重量パーセントから計算した値と比較して低い値を示す傾向があることが分かる。

図 4-22 にコーヒー水溶液の相図および文献から得られたコーヒー水溶液<sup>148)</sup>とグルコースの相図<sup>149)</sup>を示す。縦軸に温度を、横軸に溶質濃度を取り、本研究で得られた試料の凍結点を黒丸でプロットした。また実線はグルコース水溶液の相図を、白抜き記号は従来の文献値をそれぞれ示す。ここで特に溶質濃度 50% 以上の高濃度領域において従来の相図データが相対的に小さい凝固点降下を示す理由は、分子量の大きな二糖類や多糖類が溶液中に存在していたことによるものと推察された。一方、本研究で得られた相図における試料の凍結点はグルコースのそれとほぼ同じ値を示す。以上の結果から、基本的には本研究で用いたコーヒー溶液の凍結挙動はグルコース水溶液のそれと同様であり、凝固点降下の予測には、通常用いられる擬二成分系モデルの適用が可能であると考えられた。

凍結プロセスシミュレーションの入力データとして必要となる、相図の濃度-温度回帰式をコーヒー水溶液とグルコースについてそれぞれ次式に示した。

$$\begin{aligned}
 C_w(T)_{coffee} = & 5.8949343 \times 10^{-6} T^4 \\
 & - 6.2579990 \times 10^{-2} T^3 \\
 & + 24.907390 \times T^2 \\
 & - 4405.0143 \times T + 292086.22
 \end{aligned} \tag{4-65}$$

$$\begin{aligned}
 C_w(T)_{glucose} = & -2.161178 \times 10^{-6} T^4 \\
 & + 2.191957 \times 10^{-3} T^3 \\
 & - 8.338015 \times 10^{-1} T^2 \\
 & + 140.9716 \times T - 8936.89
 \end{aligned} \tag{4-66}$$

ここで T は試料溶液の絶対温度である。

なお、文献値<sup>148)</sup>によるとコーヒー水溶液の共晶点温度は -25°C であり、また本研究のコーヒー水溶液の相図はグルコースとほぼ同じであると考えられたため、4.5. 節以降で述べるシミュレーション用の式としては(4-66)式を用い、コーヒーの共晶点である -25°C ( $C_w(T)=66.17\text{wt}$ ) より低温度に冷却された段階で試料の水結は完全に終了するものと見なした。

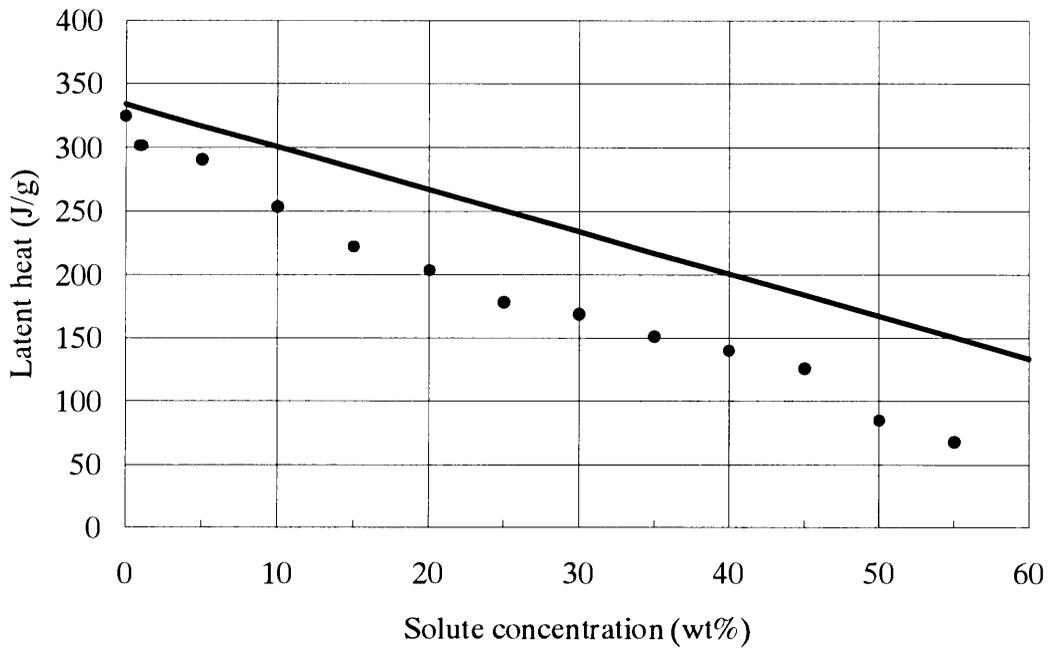


図 4-21 コーヒー水溶液の融解エンタルピ

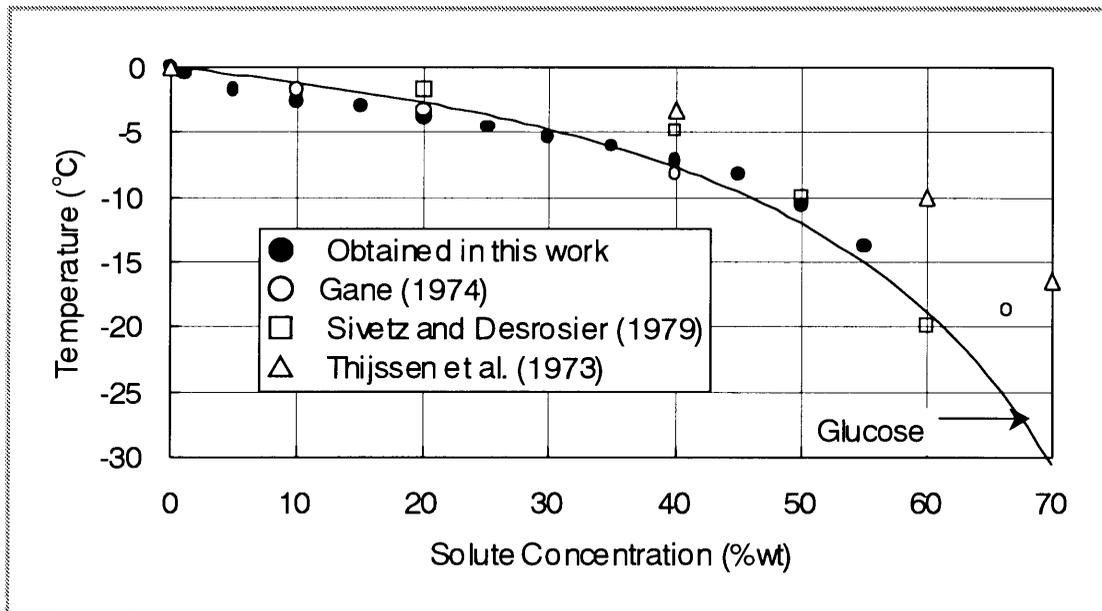


図 4-22 コーヒー水溶液およびグルコースの相図

#### 4.4. 凍結状態にある食品の熱物性値の定式化<sup>150)</sup>

##### 4.4.1. 熱伝導率

凍結プロセスにおける熱伝導率を推算するためには伝熱形態をモデリングする必要がある。Pham ら<sup>151)</sup>は以下に説明する熱伝導率推算モデルを取り上げ、食品材料への適用性を検討した。

- (1) 並列モデル
- (2) 直列モデル、
- (3) 分散系を取り扱うことが可能な Maxwell-Eucken モデル<sup>152-156)</sup>、
- (4) (3)を修正した Levy モデル<sup>157)</sup>、
- (5) 垂直モデルで表現される Kopelman モデル<sup>158-159)</sup>
- (6) および直列と並列が同時に存在する Hill らのモデル<sup>160)</sup>

以上 6 種類の熱伝導率推算モデルを選び、-40°Cから 30°Cの温度範囲で羊肉各部の熱伝導率を測定し、各モデルの計算値と比較した。その結果は、Levy モデル<sup>157)</sup>が最も正確であり、Maxwell-Eucken モデル<sup>152-156)</sup>、Kopelman モデル<sup>158-159)</sup>がそれに続いた。

また、宮脇らの研究<sup>156)</sup>によれば氷を分散相と見なす Maxwell-Eucken モデル<sup>152-156)</sup>により相変化中および凍結状態にある糖溶液の有効熱伝導率を±10%以内の精度で予測可能である。4.3.節ですでに述べたように、本研究で得られたコーヒー水溶液の相図はグルコースのそれとほぼ同様であったため、4.2.4.節で述べた簡略化モデルでのコーヒー溶液の有効熱伝導率の推算には Maxwell-Eucken モデルを用いた。

$$\lambda_e(T) = \lambda_c(T) \frac{\lambda_d(T) + 2\lambda_c(T) - 2X^v_d(T)(\lambda_c(T) - \lambda_d(T))}{\lambda_d(T) + 2\lambda_c(T) + X^v_d(T)(\lambda_c(T) - \lambda_d(T))} \quad (4-67)$$

$$X^v_j(T) = \{X^w_j(T) / \rho_j(T)\} / \{\sum X^w_j(T) / \rho_j(T)\} \quad (4-68)$$

ここで添字 *c* は連続相、*d* は分散相である。また、(4-68)式は体積氷結率を溶液中の連続相と分散相の密度および質量氷結率から計算した式である。

##### 4.4.2. 比熱容量、エンタルピおよび見かけ比熱<sup>161)</sup>

相変化がない場合の食品の比熱は一般に以下の形で記述される。

$$c_p = C_1 + C_2 W \quad (4-69)$$

ここで  $C_1, C_2$  は定数、 $W$  は含水率である。特に Siebel<sup>162)</sup> は、凍結点以上の温度領域だけではなく、凍結点以下の温度領域についても次式に示す通り定式化した。

$$c_p = 837 + 3349 \times W \quad (\text{Above freezing temp.}) \quad (4-70)$$

$$c_p = 837 + 1256 \times W \quad (\text{Below freezing temp.}) \quad (4-71)$$

凍結状態にある食品のエンタルピは、理想溶液を仮定した凝固点降下法により定式化され、その代表的な研究例として Schwartzberg<sup>163)</sup>、Heldman<sup>164)</sup>、Chen<sup>165)</sup>、Mannapperuma ら<sup>166)</sup>などが挙げられる。特に Heldman<sup>164)</sup> は、凍結食品のエンタルピを次式のように表現した。

$$H = H_S + H_U + H_I + H_L \quad (4-72)$$

ここで添字  $S$  は固相、 $U$  は未凍結水、 $I$  は凍結水、 $L$  は潜熱をそれぞれ示す。図 4-23 に(4-72)式を用いて得られたチェリーのエンタルピを $-40 \sim 0^\circ\text{C}$ の温度範囲で示した。さらに Mannapperuma ら<sup>166)</sup>は Heldman<sup>164)</sup>のモデルを改良した結

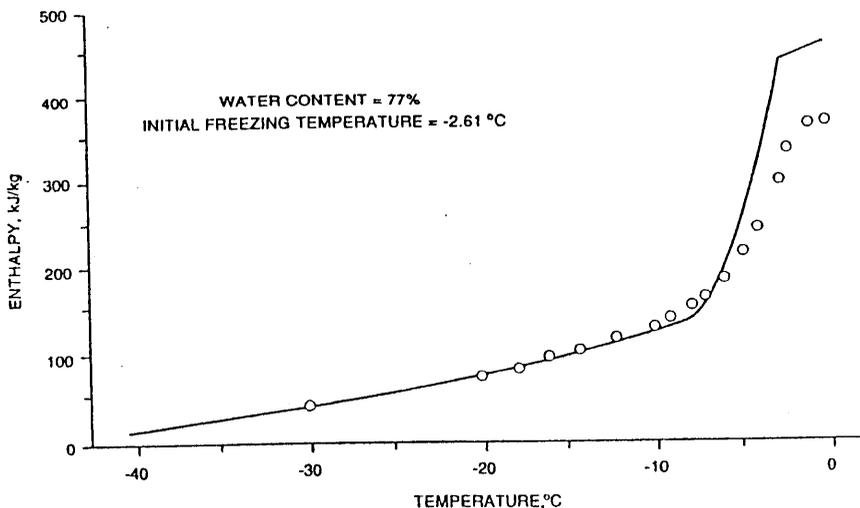


図 4-23 (4-72)式から計算したチェリーのエンタルピ

果、図 4-24 に示すように Riedel<sup>167)</sup>が測定したタラの実測値と良好な一致が得られるようになった。

一方、見かけ比熱はエンタルピの温度微分値として与えられる。図 4-25 に Heldman<sup>164)</sup>のモデルを用いて計算したチェリーの見かけ比熱値を示した。また、Wang ら<sup>168)</sup>は DSC による見かけ比熱値の推定法を提唱している。

#### 4.4.3. その他の物性値

密度については、以下に示す Hsieh ら<sup>169)</sup>の式が有用である。

$$\frac{1}{\rho} = M_v \left( \frac{1}{\rho_v} \right) + M_s \left( \frac{1}{\rho_s} \right) + M_l \left( \frac{1}{\rho_l} \right) \quad (4-73)$$

また、Mannapperuma ら<sup>166)</sup>は空隙率を考慮した密度の式を提唱している。

拡散係数は粘度データを Einstein-Stokes 式や WLB 近似式などに代入して推算することが可能であるが、得られる値はあくまでも目安程度である。

氷結率は、(4-68)式により求められる。

#### 4.4.4. コーヒー水溶液の熱物性値と濃度および温度依存性

表 4-3 にコーヒー溶液の熱物性値を示した。ここで添字の *W* は水、*I* は氷、*s* は溶質をそれぞれ示す。また *t* はセルシウス温度である。コーヒー溶質の熱伝導率は Kostaropoulos ら<sup>170)</sup>が測定した熱拡散率、成分組成から推定した比熱値およびメスシリンダで実測した密度値から計算により求めた。また、この表に示す式を 4.4.1. 節で述べた Maxwell-Eucken モデル (4-67 式) に代入することによりコーヒー水溶液の有効熱伝導率を推算した。ここで比熱は氷結率の関数として表現した。ここで氷結率は相図により決まる温度の関数であるため、結果として全ての熱物性値は温度の関数として表現される。

図 4-26 に 25°C でのコーヒー溶液の拡散係数値<sup>171)</sup>を示す。しかしながら、次節以降で述べる数値計算ではこの図に示す値は用いられていない。

図 4-27 から図 4-30 にコーヒー水溶液の熱伝導率、比熱、密度および氷結率の濃度および温度依存性を示した。それぞれ濃度範囲は 10-50%、温度範囲は -25 ~ 0°C として図示した。

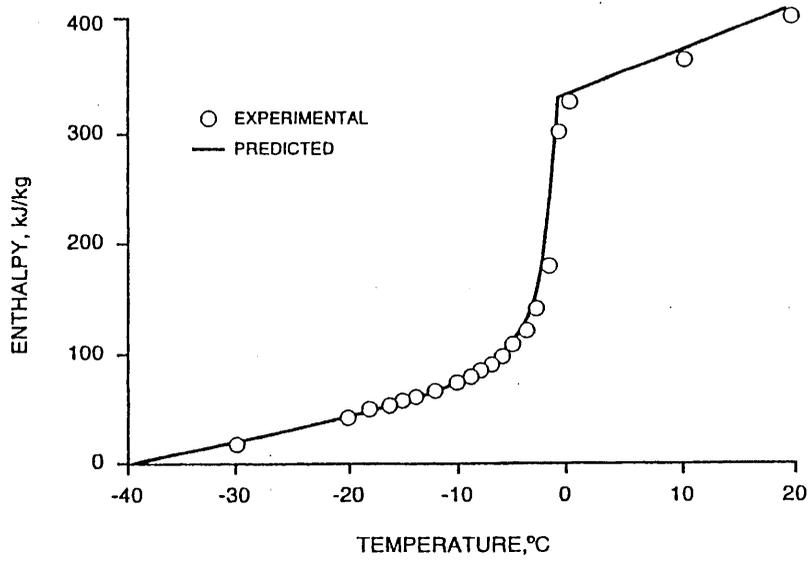


図 4-24 タラのエンタルピ

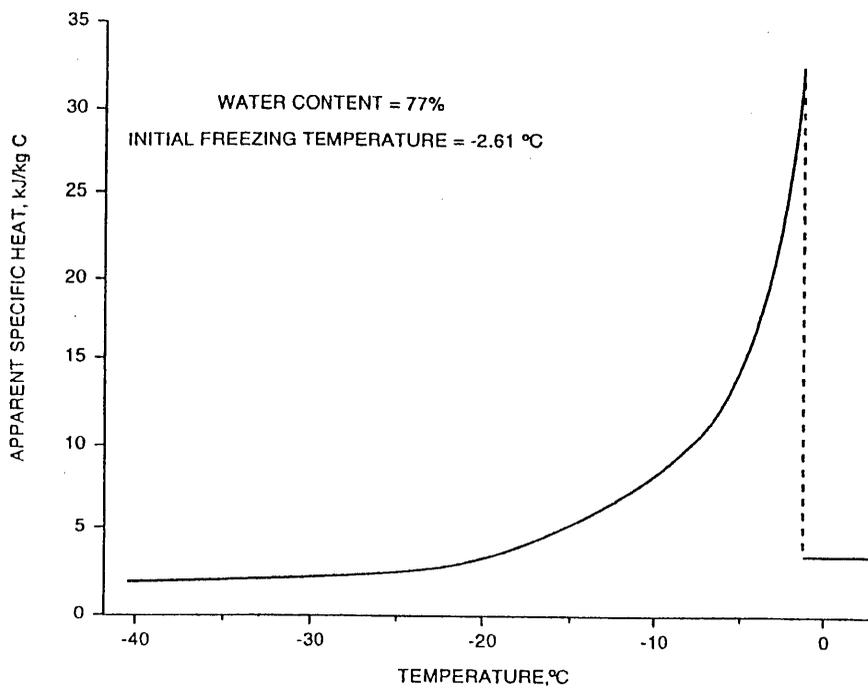


図 4-25 チェリーの見かけ比熱値 (Heldman, 1982)

表 4-3 コーヒー水溶液の熱物性値

Thermal conductivity (W/m·K)		
$\lambda_w$	Water	$0.5711+1.763 \times 10^{-3}t-6.704 \times 10^{-6}t^2$
$\lambda_i$	Ice	$2.220-6.249 \times 10^{-3}t+1.015 \times 10^{-4}t^2$
$\lambda_s$	Solute (Coffee)	0.353
Density (kg/m <sup>3</sup> )		
$\rho_w$	Water	$997.2+3.144 \times 10^{-3}t$
$\rho_i$	Ice	$916.9-0.1307t$
$\rho_s$	Solute (Coffee)	1400
Specific Heat (J/kg·K)		
Siebel's equation		$33.49M+837.2$ (Unfrozen state) $12.56M+837.2$ (Frozen State)
	Solute (Coffee)	1680
	Coffee Solution	$4200 \times (1-C)+1680 \times C$ (Unfrozen State) $4200 \times (1-C-F_w)+1680 \times C+2110 \times F_w$ (Frozen State)

t: temperature [°C], M: moisture content {%wt},  
C: solute concentration [%wt], F<sub>w</sub>: massive ice fraction [-]

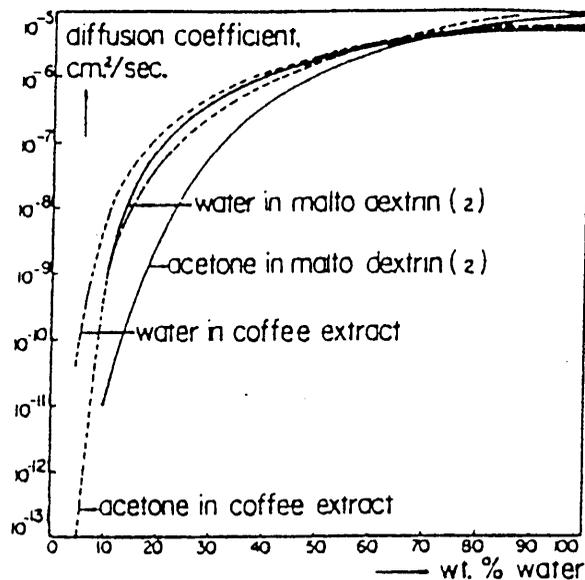


図 4-26 コーヒー水溶液の拡散係数値

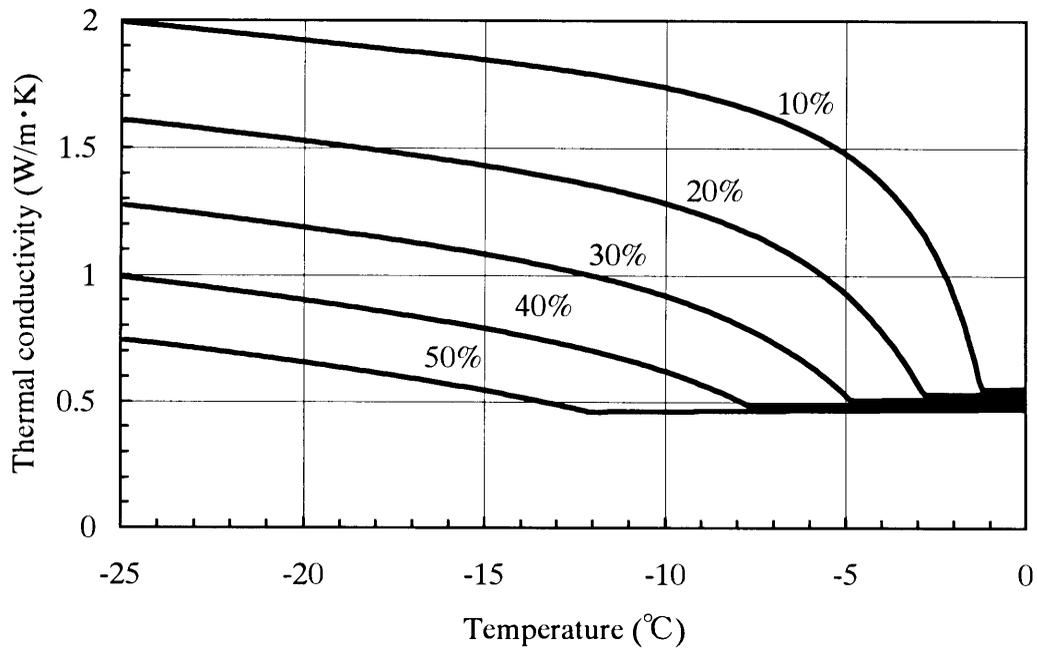


図 4-27 コーヒー水溶液の熱伝導率の濃度および温度依存性

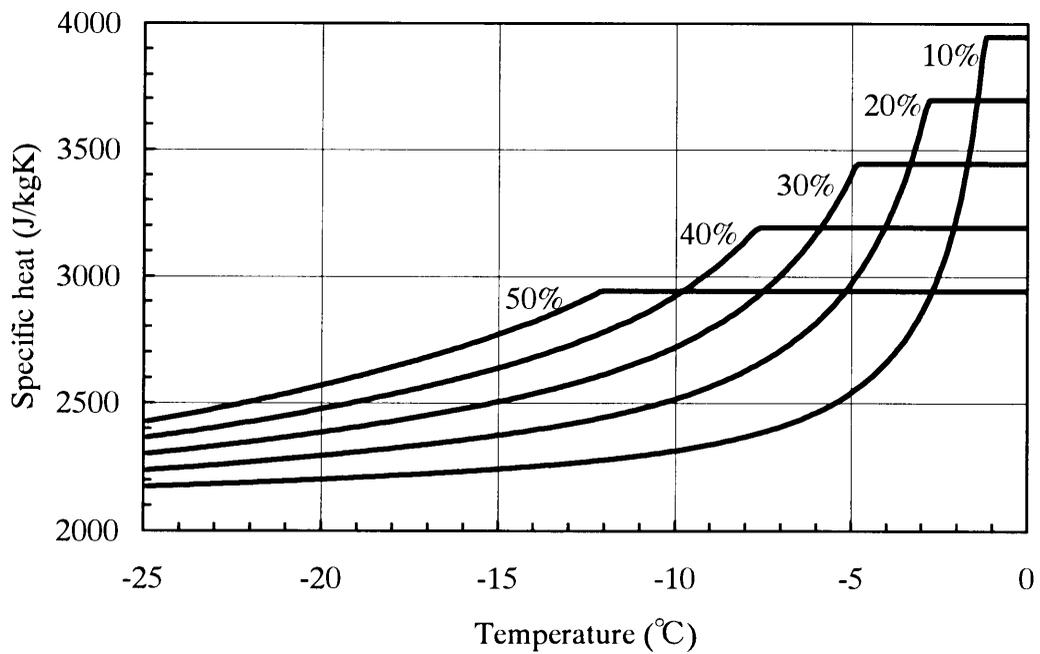


図 4-28 コーヒー水溶液の比熱の濃度および温度依存性

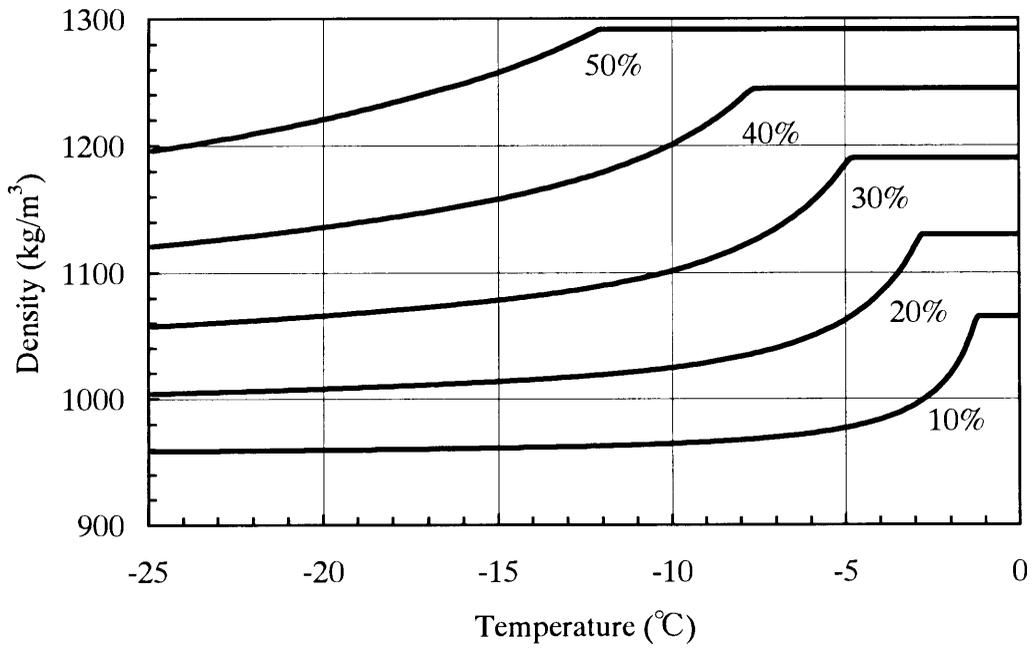


図 4-29 コーヒー水溶液の密度の濃度および温度依存性

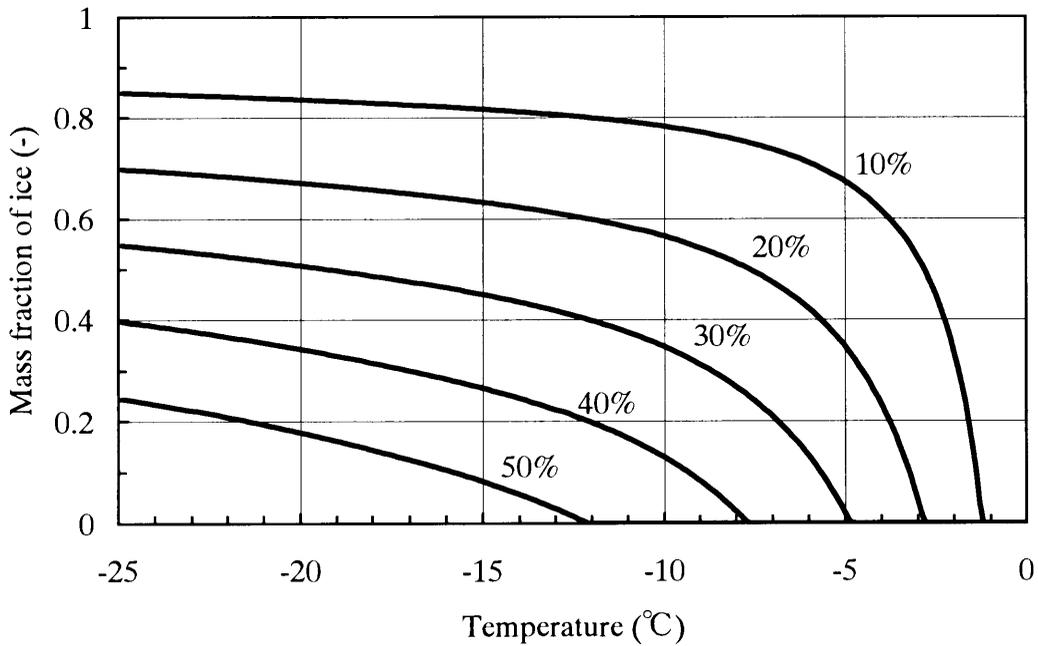


図 4-30 コーヒー水溶液の質量氷結率の濃度および温度依存性

## 4.5. 簡略化凍結モデルの妥当性の検証

### 4.5.1. 供試材料と実験方法

図 4-31 に凍結実験に用いたプログラムフリーザの、図 4-32 にサンプルホルダの概略図をそれぞれ示す。プログラムフリーザは制御部と電熱ヒータおよび液体窒素タンクから構成され、冷却銅板の表面温度を $-120^{\circ}\text{C}$ まで一定値に制御することが可能である。また、サンプルホルダは内径 31mm、高さ 25mm の円柱状容器であり、底面に厚さ 5mm の円形銅板を埋め込むことにより熱流量の測定を可能とした。また、熱電対を用いて 5mm 間隔で 5 点の温度分布を測定した。コーヒー水溶液の凍結実験では、試料をサンプルホルダに注入後、その周囲を断熱し、これを表面温度 $-40^{\circ}\text{C}$ の冷却銅板に設置することにより、一次元的に凍結した。

### 4.5.2. 数値計算法

簡略化モデルの熱伝導方程式は氷結率の時間微分項を含むため、ここに示す方法で式変形することにより氷結率を温度の関数に変換した。

$$\frac{dF_w}{dt} = \frac{dF_w}{dT} \frac{dT}{dt} \quad (4-74)$$

$$\left( \rho(T)C_p(T) - \rho_i(T) \frac{dF_w}{dT} \Delta H \right) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda_e(T) \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (4-75)$$

$$\frac{dF_w}{dT} = \frac{d\{(C_w(T) - C_w)/C_w(T)\}}{dT} = \frac{C_w}{(C_w(T))^2} \frac{dC_w(T)}{dT} \quad (4-76)$$

差分式は次式で表される。

$$\left[ \rho(T)C_p(T) - \rho_i(T) \frac{dF_w}{dT} \Delta H \right]_i^t \frac{T_i^{t+\Delta t} - T_i^t}{\Delta t} = \frac{1}{\Delta x} \left( \lambda_e(T)_{i+\frac{1}{2}}^t \frac{T_{i+1}^{t+\Delta t} - T_i^{t+\Delta t}}{\Delta x} - \lambda_e(T)_{i-\frac{1}{2}}^t \frac{T_i^{t+\Delta t} - T_{i-1}^{t+\Delta t}}{\Delta x} \right) \quad (4-77)$$

この差分式は完全陰解法の式であり、これを TDMA 法<sup>172)</sup>で解くことにより凍結曲線を数値計算した。計算条件は厚さ 20mm、溶質濃度 10%コーヒー水溶液の

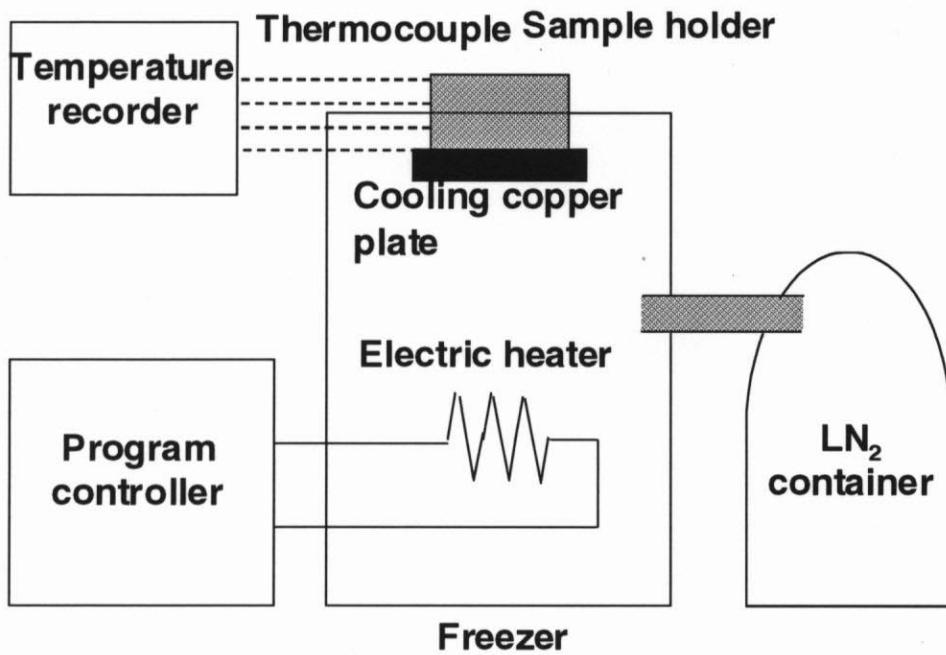


図 4-31 プログラムフリーザの概略図

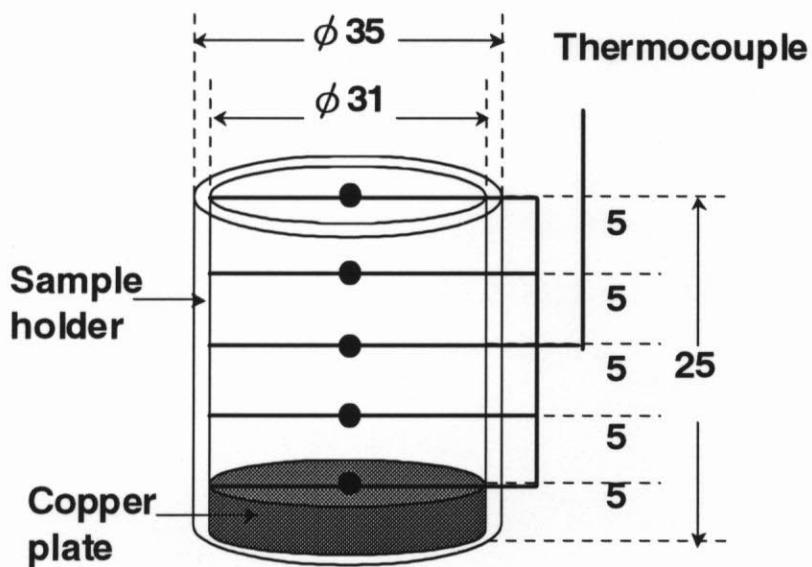


図 4-32 サンプルホルダの概略図

一次元凍結、入力データは相図、熱物性値および次式で表される冷却面での試料温度とした。

また、出力データは冷却面から 5mm, 10mm, 15mm, 20mm の試料内温度分布の経時変化とした。そしてこれらの出力データを次節に示すように実測値と比較した。

#### 4.5.3. 実測値と計算結果の比較

図 4-33 に 10%コーヒー水溶液の凍結曲線の実測値を、図 4-34 に計算結果をそれぞれ示す。これらの図を比較すると、実測値では冷却面から 20mm の温度が凍結点を通るまでに 30 分以上を要しているのに対し、計算値は 10 分以内に凍結点を通っており、顕著な違いが見られた。その理由は、計算に用いた簡略化凍結モデルでは物質移動方程式を省略したため、凍結界面の移動速度が考慮されず、結果として凍結点前後での相変化に要する時間を過小評価する傾向が見られた。一方、凍結開始から 40 分経過後の凍結曲線は実測値の計算値がよく一致した。これは試料の有効熱伝導率が Maxwell-Eucken モデルで正確に見積もられていたことによるものと考えられた。

また、図 4-33 の冷却面温度①と冷却面から 20mm⑤の温度変化に着目すると、凍結開始から 25 分経過後に⑤が徐々に凍結点以下の温度に下がりはじめ、30 分経過後には急速に温度が降下し、引き続いて①の温度も急速な温度降下を示す。これは凍結界面が冷却面から 20mm の位置に到達すると同時に未凍結相が消滅し、その後固液混合相のうち冷却面に近い部位から順に凍結相に変化する、という現象を示すものと考えられる。

従って、未凍結相の消滅後は直ちに急速な温度降下を示すはずであるが、実測データでは凍結界面が 20mm の位置に到達後も⑤の温度が緩やかに降下する期間が出現した。その理由は、試料の密度減少と凍結濃縮により表面近傍での試料の膨張が起こり、冷却面から 20mm 以上の部位にも未凍結相が存在していたことによるものと推察された。

簡略化モデルにおける、熱平衡状態による凝固という仮定が妥当なものであるかを検証するために、実測された凍結曲線から求めた凍結界面の移動速度として  $4.5 \times 10^{-4}$  (m/s) を代入し、10%コーヒー溶液、厚さ 40mm の材料を両面から冷却という計算条件で、仮想凍結プロセスを計算した。そして、凍結が進行し

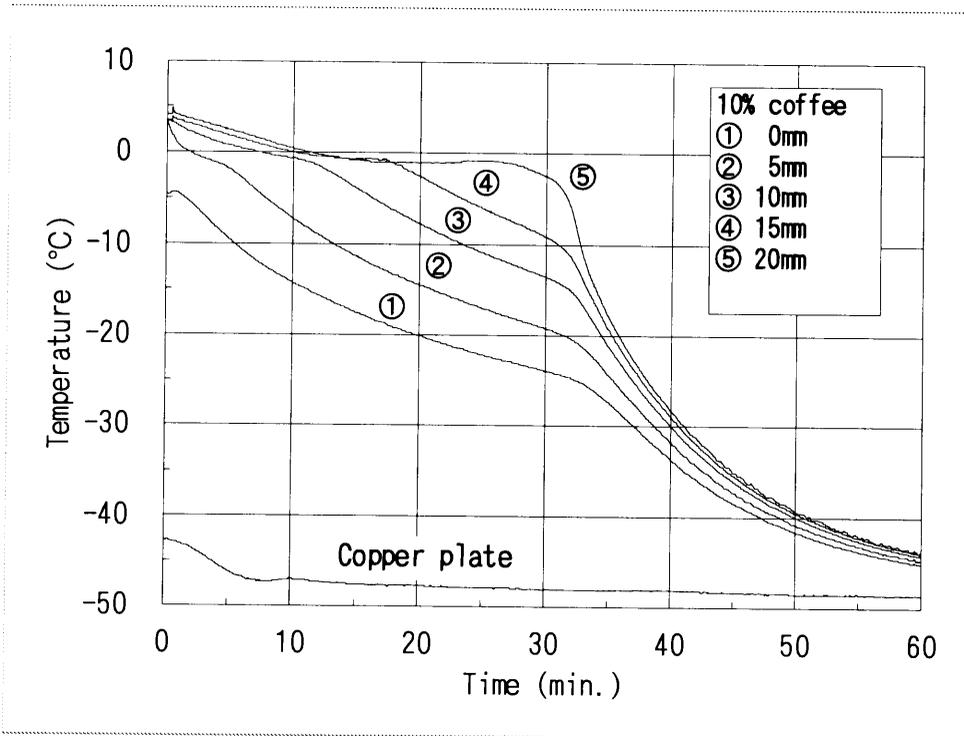


図 4-33 溶質濃度 10%コーヒー水溶液の凍結曲線 (実測値)

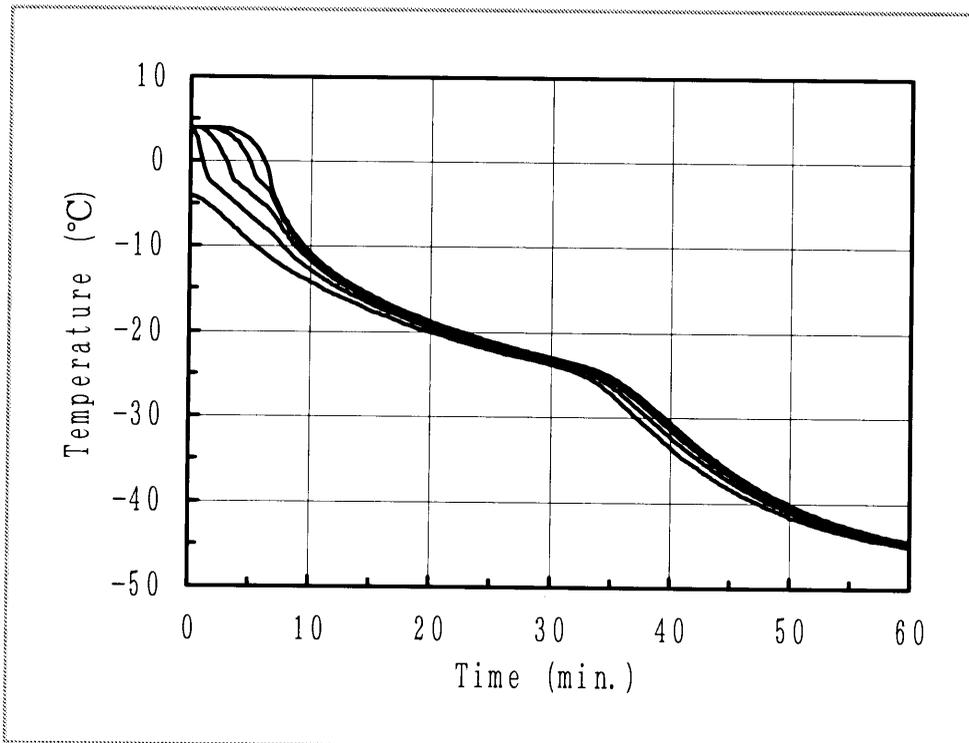


図 4-34 溶質濃度 10%コーヒー水溶液の凍結曲線 (計算結果)

ている期間中の熱物性値は並列モデルにより推算し、氷結率を 0.8 と仮定した。

図 4-35 に実測値と計算結果を比較して示した。実線は実測値を、プロットは 2 分ごとの計算値をそれぞれ示す。図に示すように、氷結率の温度依存性によるものとみられる誤差が若干認められるものの、両者は良好に一致した。

以上の結果から、簡略化モデルにおける熱平衡状態による凝固という仮定は基本的に妥当である一方、物質移動方程式を省略した代わりに界面移動速度をモデル計算する必要があることが分かった。

#### 4.6. 凍結界面移動速度の評価

##### 4.6.1. 界面移動速度の律速因子

二成分系溶液の凍結プロセスでは、冷却の初期段階でしばしば組織過冷却を起こすが、過冷却解消後は、熱平衡状態で固液界面が移動する。この時に、固液界面が不安定となり、針状結晶やデンドライト等の平滑でない界面が形成される。その後も固液界面は熱平衡状態を維持する様に形状が複雑に変化する。

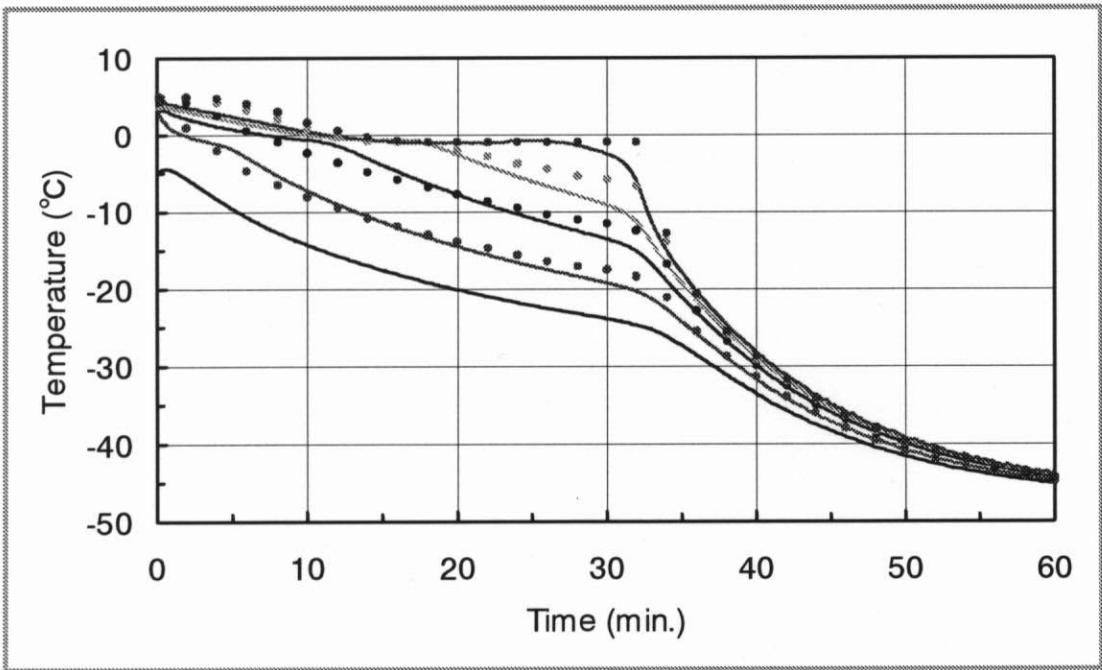


図 4-35 溶質濃度 10% コーヒー水溶液の凍結曲線 (実測値と計算結果)

一般に、熱平衡状態にある凍結界面の移動速度は熱移動バランスもしくは物質移動バランスを満たす式のいずれかにより記述される。

$$\frac{dX(t)}{dt} = \frac{1}{\rho\Delta H} \left( \lambda_s \frac{\partial T}{\partial x} - \lambda_l \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (4-78)$$

$$\frac{dX(t)}{dt} = -\frac{D}{C_w(T)} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4-79)$$

上式のうちいずれか遅い方が律速因子となる。また、通常は溶質を排除しつつ凍結が進行するが、熱流が一方向の場合は、物質の拡散が追いつかないため、氷と氷の隙間に溶質が取り残される様な状況が生ずる。一般に、一次元のモデルでは、直接この不安定を記述することは不可能であるが、白樫モデルでは上記の式で直接凍結界面移動速度を計算する代わりに、固相率を用いて物質移動現象を記述しているため、例えばデンドライトの隙間に残った液相の状態等の二、三次元的な状況は、ちょうど熱流方向に直交した断面の平均値（液相と固相の比率と液相の濃度）として記述されていることになる。また、熱・物質同時移動方程式を用いて固相率で現象を記述すると、凍結の律速段階の仮定がいらなくなるため、二成分系の凝固記述には適しているといえる。

しかしながら、実際にはよほど緩慢な冷却速度でない限り、拡散現象を無視するのが妥当なのではないかと考えられる。凍結乾燥の前処理凍結プロセスにおいては、厚さ 15mm 程度の材料を約-40℃の冷却板により一次元的に凍結するのが一般的であるため、この凍結条件下での拡散現象は無視しうるものとみなした。また白樫の報告によると、実際の数値よりかなり大きめの拡散係数を代入して計算しても、凍結曲線の出力結果は殆ど変化がなかった、としている。さらに、見かけの拡散係数値は粘度と近似式から推定されるが、4.4.節で述べた熱物性値のような正確な推定は困難である。以上の理由に基づき、4.2.4.節では拡散係数値が0であるとみなし物質移動方程式を省略したが、4.5.節ですでに述べたように、凍結界面の移動速度が考慮されていなかったために実測値と大きく異なる出力結果となった。

すでに述べたように、二成分系では氷の界面が不安定なので、界面の定義は、それが真の氷晶と液相の界面なのか（計算では記述不可能）、それとも熱流方向に対する氷晶の最先端を示すのかにより大きく異なる。次節では凍結界面位置

が氷晶の最先端の位置を示すものとみなし、その移動速度を記述する式を簡略化した。

#### 4.6.2. 界面移動速度の簡略化数値計算モデル

凍結問題のような移動境界問題の有力な数値解法の一つとして、差分法を用いた Murray-Landis 法<sup>173)</sup>が挙げられ、図 4-36 に示す第一の方法（移動温度点法）と第二の方法（固定温度点法）とがある。特に第一の方法は、界面位置を高精度で計算するのに優れた方法として多用されている<sup>174)</sup>。そこで本モデルでは未凍結層と凍結層との界面移動速度は Murray-Landis<sup>172)</sup>の移動温度点法により計算されるものとし、さらにこの方法の簡略化を試みた。図に示した  $x_1, x_2$  は、時間  $t$  とともに変化する。  $N$  番目の格子点の時間微分は

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_n = \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_n \frac{\partial x}{\partial t} + \frac{\partial T}{\partial t} \quad (4-80)$$

と表され、また格子点位置  $x$  と凍結界面位置  $R$  との関係

$$\frac{dx/dt}{x} = \frac{dR/dt}{R} \quad (4-81)$$

を用いれば、熱伝導の基礎方程式

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a_1 \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (4-82)$$

は次式で書き換えられる。

$$\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_n = \frac{x}{R} \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_n \frac{dR}{dt} + a_1 \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}\right) \quad (4-83)$$

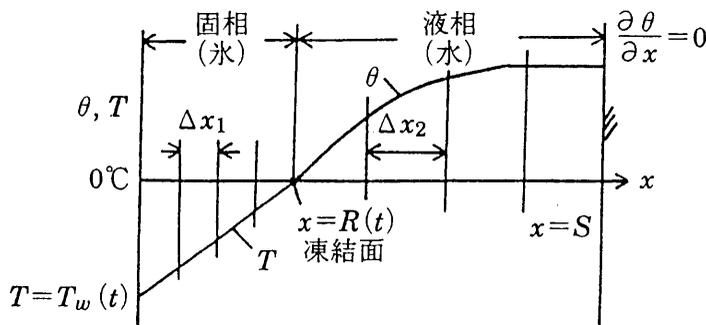


図 4-36 Murray-Landis の移動温度点法（第一の方法）

同様  $\theta$  についても、

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial t}\right)_n = \frac{S-x}{S-R} \left(\frac{\partial \theta}{\partial t}\right) \frac{dR}{dt} + a_2 \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2}\right)_n \quad (4-84)$$

となる。したがって、界面位置  $R_j$  の差分表示は

$$\frac{R_j - R_{j-1}}{\Delta t} = Ste \left\{ \frac{T_{i+1,j} - T_{i-1,j}}{2\Delta x_1} - \frac{k_1}{k_2} \frac{\theta_{i+1,j} - \theta_{i-1,j}}{2\Delta x_2} \right\} \quad (4-85)$$

により与えられる。

ここで、凍結層の温度勾配は未凍結層と比較して十分大きく、かつ直線で近似できるものと仮定すると、(4-85)式は次式の通り簡略化される。

$$\frac{R_j - R_{j-1}}{\Delta t} = Ste \left\{ \frac{T_{fp} - T_c}{R_{j-1}} \right\} \quad (4-86)$$

ここで  $T_{fp}$  は凍結点温度、 $T_c$  は冷却面温度である。すなわち、(4-86)式では未凍結層の顕熱を無視することにより、未凍結層表面の断熱条件が成立しているかどうかにかかわらず、界面移動速度が計算可能となる。

#### 4.6.3. 計算条件

(4-86)式を用いて界面移動速度を計算するためには、凍結層の熱物性値が必要となる。表 4-4 に共晶点温度 (-25°C) におけるコーヒー水溶液の熱物性値および凍結点温度を示した。また、(4-86)式は無次元化された式であり、温度を無次元化するための基準温度が必要となる。ここでは初期温度条件を基準温度として採用し、これを 4°C とした。なお、Murray-Landis の移動温度点法<sup>173)</sup>の精度は、初期界面位置を小さくとればとるほど向上する。片山らの研究<sup>96)</sup>を参考とし、初期界面位置は  $1.0 \times 10^{-6}$  (m) と仮定した。

以上の条件のもと、厚さ 20mm、溶質濃度 10-50% コーヒー水溶液を冷却速度 0.1 K/min (下限温度 -18°C)、1 K/min (-40°C)、10 K/min (-80°C)、100 K/min (-120°C) で冷却した時の界面移動速度を計算した。冷却開始時の冷却面温度は 10°C、0°C および -10°C の 3 通りとした。

#### 4.6.4. 計算結果および考察

表 4-5 に冷却速度と凍結界面が冷却面から 20mm の位置に到達するのに要する

表 4-4 共晶点温度におけるコーヒー水溶液の熱物性値

溶質濃度 (%w. b.)	熱伝導率 (W/mK)	比熱 (J/kgK)	密度 (kg/m <sup>3</sup> )	空隙率 -	凍結点 (°C)
10	2.166	2174	958.5	0.925	-1.175
20	1.904	2237	1004.0	0.850	-2.714
30	1.656	2301	1057.6	0.775	-4.794
40	1.423	2365	1120.9	0.700	-7.716
50	1.204	2429	1196.1	0.625	-12.029

表 4-5 冷却速度と凍結界面の到達時間 (冷却面から 20mm)

溶質濃度 (%w. b.)	冷却面の 初期温度 (°C)	冷却速度 (K/min)			
		0.1	1	10	100
凍結界面の移動に要する時間 (s)					
10	10	14040	2289	419	83
	0	8040	1689	359	77
	-10	2930	1110	300	71

時間との関係を示した。基本的には同一の冷却速度であれば、凍結時間に及ぼす溶質濃度の影響はほとんどみられず、また凍結時間は冷却面の初期温度に依存して決まることが分かった。次節で述べる三層凍結モデルに代入する界面移動速度は、時間を従属変数とする四次の回帰式で近似した。

## 4.7. 溶液系材料の凍結プロセスシミュレーション

### 4.7.1. 三層凍結モデル

白樺らの生体凍結モデルは基本的に無凍結界面モデルであり、固相率を用いて物質移動現象を記述している。これにより凍結の律速段階、すなわち凍結界面の移動速度について熱移動律速あるいは物質移動律速の仮定を設ける必要がなくなるため、二成分系の凝固記述に適している。

しかしながらコーヒー水溶液などの溶液系材料についてはよほど緩慢な凍結条件でない限り溶質拡散の影響は無視できるものと考えられた。そのため、本モデルでは物質移動方程式を省略する一方、Tien ら<sup>95)</sup>の移動界面モデルを導入し、凍結界面の移動速度を熱バランス式により評価することとした。また、膜輸送と過冷却を無視し、細胞外凝固モデルおよび熱伝導方程式を食品材料に対して適用した。

図 4-37 に食品材料の三層凍結モデルを示す。凍結材料は冷却面に近い層から凍結層、移動境界層および未凍結層の 3 層からなり、未凍結層と移動境界層との界面が材料表面に到達すると同時に未凍結層は消滅し、凍結層が形成されるものと仮定した。したがって、三層が同時に存在することはなく、特定の時間においては二層凍結モデルとして表現される点が従来のモデルとは異なる。また各層の界面温度はそれぞれ相図上の凍結点および共晶点温度で一定とした。

図 4-38 に三層凍結モデルによる食品凍結プロセスの計算流れ図を示す。すなわち第一段階では界面移動速度を Murray-Landis<sup>173)</sup>の第一の方法により計算し、凍結時間の関数として表現する。そして界面移動速度の時間回帰式を入力データとし、第二段階の数値計算で三層凍結モデルを用いることにより、固定点温度の経時変化を求めることが可能となる。以上の方法により、特に溶液系材料の凍結挙動を正確に再現することが可能となるものと考えられた。

### 4.7.2. 計算条件

計算条件は 4.6.3. 節と同様とした。また試料の初期温度を 30°C と 10°C の 2 通りについて計算した。

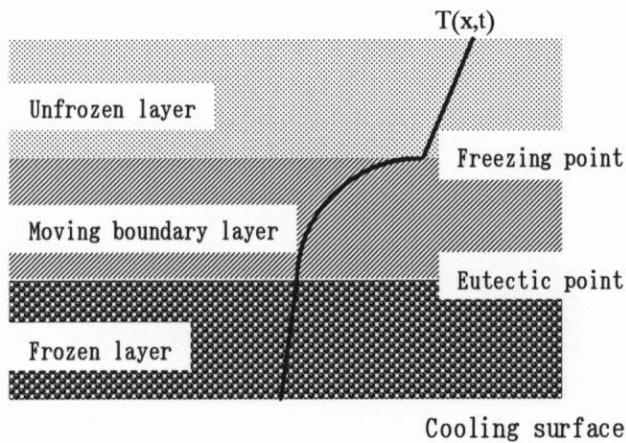


図 4-37 三層凍結モデル

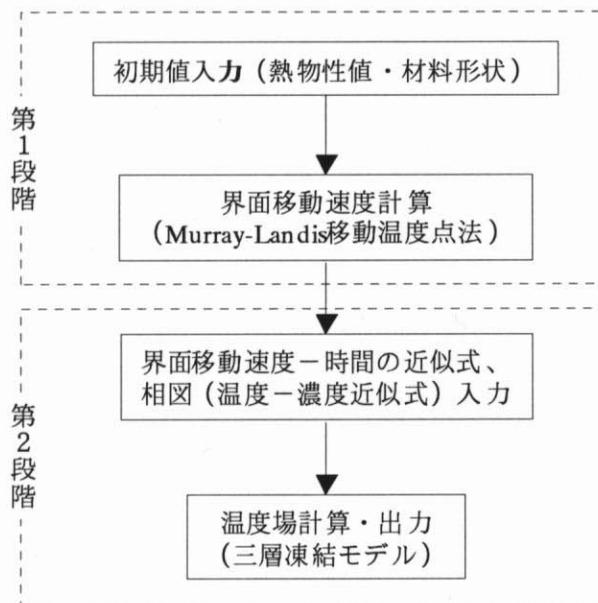


図 4-38 三層凍結モデルによる食品凍結プロセスの計算流れ図

#### 4.7.3. 計算結果および考察

図 4-39 と図 4-40 に凍結時の試料内温度分布および氷の質量分率分布の経時変化を一例として示した。実線は冷却面から 0mm, 5mm, 10mm, 15mm および 20mm の位置における計算値をそれぞれ示す。試料温度が凍結点に達した後は、凍結が進行するにつれて氷の分率が増加し、凍結界面が 20mm の位置に到達するとともに氷結が完了し、温度が急速に低下することが分かる。

本研究では試料の共晶点温度を文献値から  $-25^{\circ}\text{C}$  と仮定したため、試料温度が  $-25^{\circ}\text{C}$  以下に到達すると材料内部の水分が全て氷結する、という挙動を示す。しかしながら、特に高濃度試料では  $-25^{\circ}\text{C}$  で完全に氷結することではなく、材料内部に未凍結水や不凍水が存在しているものと考えられる。

また、冷却速度を  $100\text{K}/\text{min}$  として計算を試みたが、実際には試料厚さが  $20\text{mm}$  という条件下でこのような急速凍結は進行しないためか、計算途中でプログラムが停止してしまい、凍結曲線の計算が不可能であった。一般に、均一な冷却速度を達成するための条件は、次式により決定される<sup>112)</sup>。

$$l \leq \left( \frac{\alpha \Delta T}{\left| \frac{\partial T}{\partial t} \right|_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4-87)$$

ここで  $l$  は均一冷却が可能な材料厚さ、 $\alpha$  は熱拡散率、 $\Delta T$  は材料の中心部と表面の許容温度差である。例えば、冷却速度  $100\text{K}/\text{min}$ 、 $\alpha = 1.5 \times 10^{-7} (\text{m}^2/\text{s})$ 、 $\Delta T = 30\text{K}$  として(4-87)式に代入すると  $l$  は  $1.643\text{mm}$  以下でなければならない。

以上、本章で提唱した三層凍結モデルを用いて、溶液系材料の凍結プロセスにおける試料内温度分布および氷の分率分布の経時変化をシミュレーションすることが可能となった。さらに、対象材料ごとに冷却速度の最大限界値、すなわち最大冷却速度を検討することが可能となった。

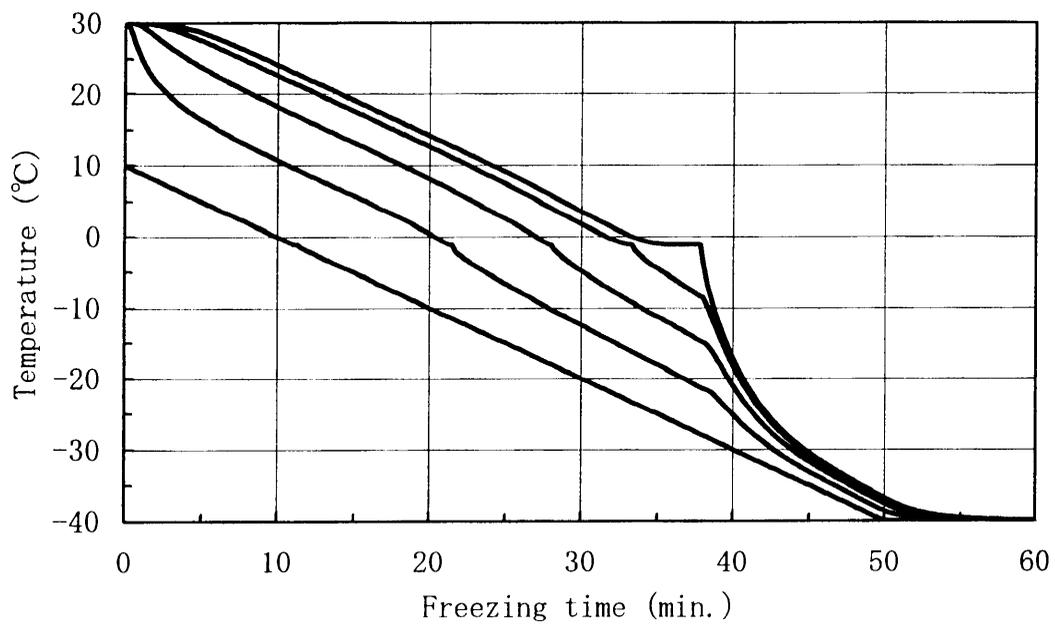


図 4-39 コーヒー水溶液の凍結時温度分布  
(試料初期温度 30°C)

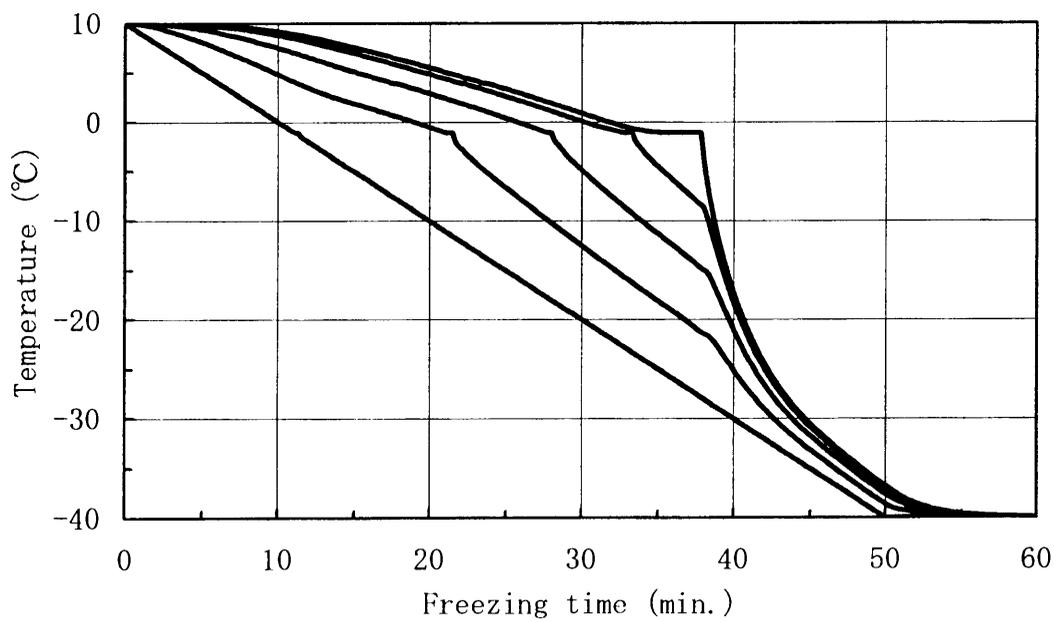


図 4-39 コーヒー水溶液の凍結時温度分布 (計算結果)  
(試料初期温度 10°C)

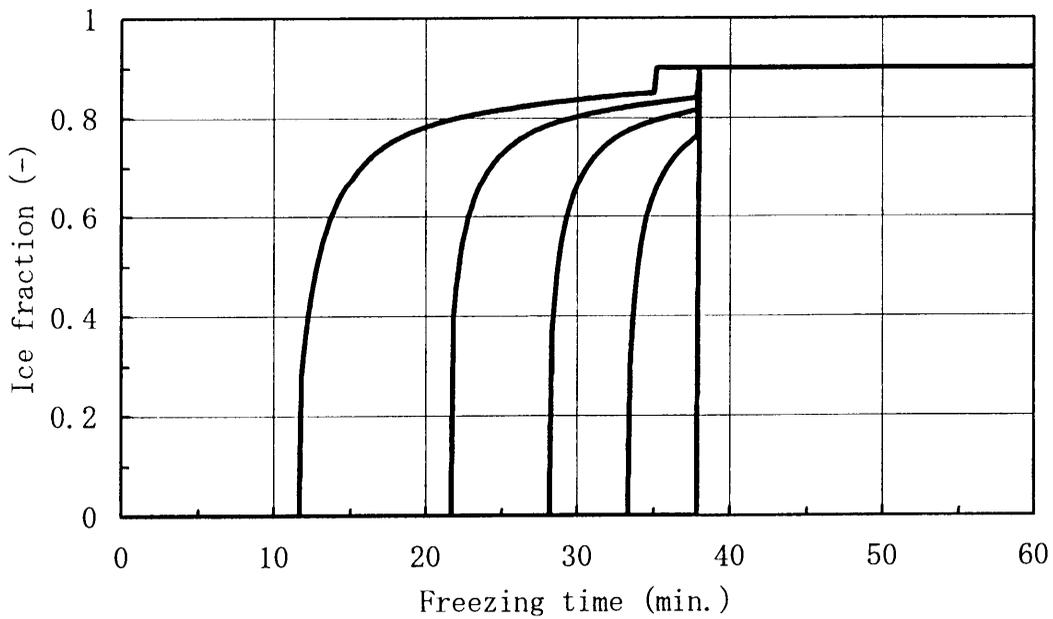


図 4-40 コーヒー水溶液凍結時の氷の分率分布  
(試料初期温度 30°C)

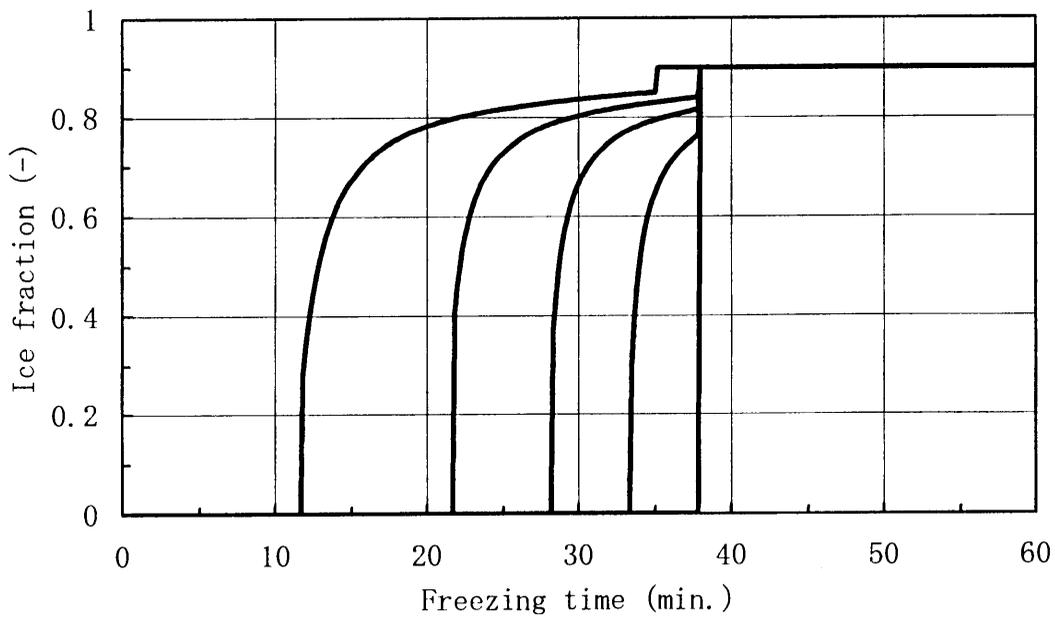


図 4-40 コーヒー水溶液凍結時の氷の分率分布 (計算結果)  
(試料初期温度 10°C)

#### 4.8. まとめ

1. 生体凍結モデルを簡略化し、溶液系材料の一次元凍結モデルを提唱した。具体的には、細胞外と細胞内の区別をなくし、生体凍結モデルに含まれる物質移動方程式、膜透過モデルおよび過冷却モデルを省略した上で、熱伝導方程式と熱平衡状態を仮定する凝固モデルのみを採用した。
2. 溶質濃度 1-55% コーヒー水溶液を試料に選び、DSC により凍結点を測定し相図を作成した。その結果、コーヒー水溶液の凍結挙動はグルコースと同様であり、凝固点降下の予測には擬二成分系モデルの適用が可能であると考えられた。
3. 凍結状態にあるコーヒー水溶液の熱物性値を温度および濃度の関数として定式化した。特に凍結状態での有効熱伝導率は Maxwell-Eucken モデルにより正確に推算可能であることがシミュレーション結果から確認された。
4. 簡略化凍結モデルの妥当性を、10% コーヒー水溶液の凍結曲線の実測値と計算結果から比較検討した。その結果、物質移動方程式を省略した場合には凍結界面の移動速度を評価する必要があることが分かった。
5. 溶液系材料の凍結挙動を予測する三層凍結モデルを提唱した。本モデルは凍結時の温度分布、氷結率分布および界面移動速度を同時に計算可能であり、また生体凍結モデルは氷結率分布の推算に有用であることが確認された。

第4章で用いた記号

$A$	表面積	$m^2$
	凍結に関与する分子数(4-59 式)	-
$a$	直方体の厚さ	$m$
	熱拡散率	$m^2/s$
$b$	直方体の幅	$m$
$B$	冷却速度(4-56 式; 4-57 式)	$K/s$
	4-64 式のパラメータ	-
$Bi$	ビオ数	-
$C_1$	(4-69)式の定数	-
$C_2$	(4-69)式の定数	-
$c$	直方体の奥行	$m$
	比熱	$J/kgK$
$C_a$	溶質濃度	$mol/m^3$
$C_e$	電解質濃度	$mol/m^3$
$C_p$	定圧比熱	$J/kgK$
$C_{pi}$	凍結材料の比熱	$J/kgK$
$C_{ps}$	凍結部の比熱 (4-15b 式)	$J/kgK$
$C_{pu}$	未凍結部の比熱 (4-15a 式)	$J/kgK$
$D$	拡散係数	$m^2/s$
$d$	材料の厚さまたは直径	$m$
$E$	等価熱伝達次元	-
$F$	固相率	-
$F_o$	フーリエ数	-
$H$	エンタルピ	$J/kg$
$h$	熱伝達係数	$W/m^2K$
$I$	核生成頻度	-
$J$	物質流束	$mol/m^2s$
$k$	熱伝導率	$W/mK$

$k'$	熱伝導率	W/mK
$L$	融解潜熱	J/kg
	材料厚さ	m
$L_p$	水力学的透過係数	m <sup>3</sup> /N/s
$l$	均一冷却が可能な材料厚さ (4-87 式)	m
$M$	質量	kg
$n$	数密度	個/m <sup>3</sup>
	格子点	-
$P$	幾何学的形状定数 (4-8 式)	-
	核生成の確率分布関数	-
$p'$	凍結点以下での材料密度	kg/m <sup>3</sup>
$Pk$	プラंक数	-
$q$	熱移動速度	J/s
$R$	幾何学的形状定数 (4-8 式)	-
	気体定数	J/(mol · K)
	凍結界面の位置	-
$S$	面積	m <sup>2</sup>
	試料厚さ(4-84 式)	-
$Ste$	ステファン数	-
$t_{plank}$	Plank の式から求められる凍結時間	s
$t_{slab}$	無限平板の凍結時間	s
$t$	時間または凍結時間	s
$T$	絶対温度	K
$T_a$	冷却媒体温度	K
$T_f$	凍結点	K
$T_o$	標準凝固点 (273.15 K; 4-64 式)	K
$T_s$	表面温度	K
$v_a$	溶質モル体積	
$v_w$	H <sub>2</sub> O モル体積	
$V$	体積	m <sup>3</sup>

$v_v$	細胞体積 (4-56 式)	-
$VFR$	細胞の体積占有率	-
$W$	含水率	-
$X$	分率	-
$X(t)$	界面位置	m
$x$	凍結面厚さ	m
$X_s$	細胞内溶質モル分率	-
	溶質重量濃度 (4-64 式)	-

### Greek letters

$\alpha$	熱拡散率	m <sup>2</sup> /s
	(4-64)式のパラメータ	-
$\beta$	(4-64)式のパラメータ	-
$\beta_1$	(4-19)式により決まる定数	-
$\beta_2$	(4-20)式により決まる定数	-
$\eta$	粘性係数	
$\theta$	温度	°C
	細胞膜表面と氷核の接触角	-
$\Delta E_L$	$L_p$ の活性化ポテンシャル	
$\Delta E_{\omega_a}$	$\omega_a$ の活性化ポテンシャル	
$\Delta H$	凍結時のエンタルピー変化量	J/kg
	凝固潜熱	J/kg
$\Delta T$	過冷度(4-58 式)	K
	材料中心部と表面との許容温度差 (4-87 式)	K
$\lambda$	熱伝導率	W/mK
$\rho$	密度	kg/m <sup>3</sup>
$\sigma_a$	反発係数	-
$\tau$	時間	s
$\omega_a$	溶質透過係数	mol/(N · s)
$\Omega$	界面張力	

添字

1	未凍結層
2	凍結層
c	連続相
cell	細胞
d	分散相
e	有効
i	氷、細胞内、格子点
j	時間刻み
l	液相、潜熱
o	細胞外
s	固相
SCN	表面核生成 (surface catalyzed nucleation)
u	未凍結
v	体積
VCN	細胞内核生成 (volume catalyzed nucleation)
w	質量、水

## 第5章 食品凍結乾燥プロセスの最適化シミュレーション

### 5.1. はじめに

食品を対象とした凍結乾燥プロセスの最適化手法は、乾燥速度の律速因子が熱移動であるか物質移動であるかに大きく依存する。例えば、乾燥層の空隙率が大きく、また開口空隙を有する牛肉やコーヒー溶液では乾燥層の熱移動速度により律速されることが知られている。従って、これらの材料を対象とした実用規模における凍結乾燥プラントの最適運転サイクルを決定するためには、材料の品質、特に過剰加熱による材料表面の SCORCH による変色防止を考慮した加熱温度条件の設定が必要とされる。すなわち、乾燥サイクルの決定とは、この設定条件を満足する乾燥棚の加熱プログラム制御法を確立することを意味する。一方、細胞質材料のように、乾燥層の水蒸気移動速度が律速因子となるような食品材料の場合、乾燥サイクルの決定に当たっては品質保持条件の他に、凍結層の融解を引き起こさない加熱温度プログラムの確立が必要となる。

通常、溶液状またはペースト状材料を対象とする実用規模の凍結乾燥操作は材料の品質劣化を招かない加熱温度条件を経験的に決定し、その温度を採用して加熱棚温度一定の条件下で行われる。この現行方式では主工程である乾燥プロセスに 20hr 以上を必要とし、これに乾燥前後の処理工程に要する時間を加えると 24hr 以上を必要としている場合が多い。このため作業員の就労時間帯がシフトすることとなって、雇用のための費用が割高となるとともに、凍結乾燥工程のエネルギーコストも高くなっている現状にある。これらの問題に対処するためには、対象材料ごとに材料表面の最適加熱温度プログラムを設定し、乾燥時間の短縮を図る必要がある。

以上述べたような問題点を解決するために、本章では食品の凍結乾燥プロセスにおける最適加熱温度プログラムを決定するための方法について述べる。具体的には、細胞質材料および成形加工食品を対象とし、その乾燥プロセス、特に昇華面の移動速度を表現した数理モデルに実測データを適用することにより放射加熱および伝導加熱ヒータの最適加熱温度プログラムをシミュレートした。

## 5.2. 実用プラントでの乾燥プロセス

### 5.2.1. 加熱方式

相良は牛肉の凍結乾燥実験において図 5-1 に示す 4 種類の加熱方式 (A-D) を検討した。A 方式は試料表面温度と底面温度を一定に保つために、それぞれの温度を検出してヒータと棚の表面温度を制御する方式である。B 方式はヒータと棚の表面温度を、C 方式は試料表面と棚表面の温度をそれぞれ一定に保つ方式である。D 方式は試料の両面を一定温度に保つ点で A 方式と同様であるが、試料底面も空間に露出させて輻射加熱する方式、すなわち両面輻射加熱方式である。現在、実用規模の凍結乾燥装置では材料の運搬やコントロールの簡便性から B 方式を用いているものが多いが、今後は乾燥速度の向上を図るために A 方式と D 方式が用いられるようになるものと思われる。5.2.2. 節では A 方式を想定し、最適乾燥プロセスを実現するためのヒータ加熱温度条件のシミュレーションに用いた数理モデルについて述べる。

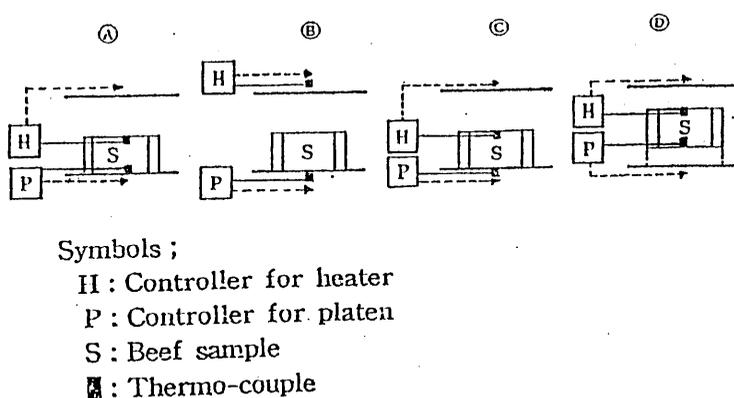


図 5-1 凍結乾燥製品の加熱方式

### 5.2.2. 乾燥プロセスの数理モデル

図5-2に乾燥プロセスの数理モデルを示す。表面から輻射、底面から伝導によりそれぞれ加熱され、乾燥が進行するにつれて試料の両側から徐々に乾燥層が形成されるものとする。

輻射加熱ヒータ温度を  $T_r$ 、材料表面温度を  $T_s$  とすると、熱バランス式は次式で表される。

$$\dot{q} = \varepsilon\sigma(T_r^4 - T_s^4) \quad (5-1)$$

ただし、 $\varepsilon$ は射出率、 $\sigma$ は Stefan-Boltzmann 定数である。

また、材料乾燥層を通過する水蒸気の移動フラックスは次式で表される。

$$\dot{m} = \frac{KM_w}{RT_f X_r(t)} (P_f - P_s) \quad (5-2)$$

ここで、乾燥層を通じて供給された熱量はすべて昇華面で昇華潜熱として消費されるものとする、このときのヒータ温度  $T_r$  は次式で表される。

$$T_r = \sqrt[4]{T_s^4 + \frac{KM_w \Delta H (P_f - P_s)}{\varepsilon\sigma RT_f X_r(t)}} \quad (5-3)$$

輻射加熱条件により決まる昇華面の位置  $X_r(t)$  の経時変化は昇華面での熱バランス式より以下のように記述される。

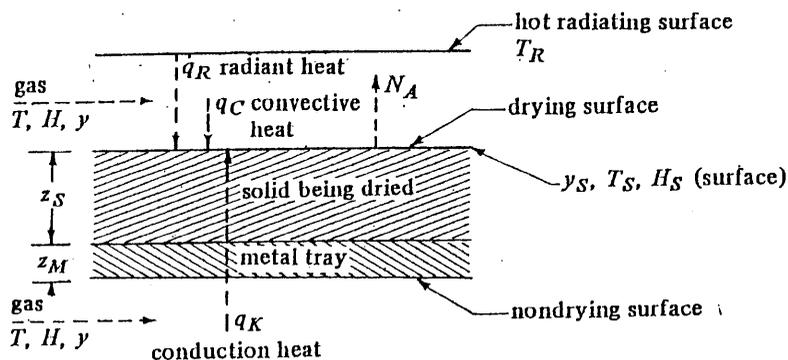


図5-2 乾燥プロセスの数理モデル (A方式)

$$\frac{dX_r(t)}{dt} = \frac{1}{\rho\Delta H} \left( \lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} - \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} \right) \quad (5-4)$$

さらに第2章で述べた数理モデルの仮定「乾燥層の温度分布は直線で近似できる」および「凍結層の温度は一定で昇華面の温度に等しい」を適用すると、上式は以下に示すように簡略化される。

$$\frac{dX_r(t)}{dt} = \frac{\lambda_1(T_s - T_f)}{\rho\Delta H X_r(t)^{old}} \quad (5-5)$$

初期条件を  $X_r(t)^{old}=0$  とし、(5-5)式により時間ステップごとに  $X_r(t)$  を計算し、これを(5-3)式に逐次代入することにより、輻射加熱ヒータ温度の経時変化が求められる。

一方、Farid (2001)は熱・物質同時移動現象を含む移動境界問題であると考えられる全ての食品加工プロセスに汎用的に適用可能な数理モデルを提唱し、特に伝導加熱乾燥について、以下に示す簡略化モデルを提唱した。本モデルは第4章で述べた Murray-Landis の移動温度点法 (VSN; Variable Space Network) をさらに発展させたモデルであるといえる。材料は無限平板であり、準定常状態にあるものと仮定すると、昇華面の移動速度は次式で表される。

$$\rho\Delta H \varepsilon_0 \frac{dY}{dt} = \frac{T_c - T_f}{(1/h + Y/\lambda_1)} \quad (5-6)$$

ここで  $\varepsilon_0$  は初期自由水分率であり、実際の水分率よりも少し小さい値を示す。上式を積分し、 $Y$  について整理すると

$$Y^2 + \frac{2\lambda_1}{h} Y - 2\beta\lambda_1 t = 0 \quad (5-7)$$

ここで

$$\beta = \frac{T_c - T_f}{\rho\Delta H \varepsilon_0} \quad (5-8)$$

昇華面の位置  $Y$  について解くと

$$Y = -\frac{\lambda_1}{h} \pm \sqrt{\left(\frac{\lambda_1}{h}\right)^2 + 2\beta\lambda_1 t} \quad (5-9)$$

接触熱伝達プロセスの場合は、熱伝達係数は無限大の値をとるとみなすことができるので、伝導加熱により決まる昇華面の位置  $Y$  は次式に示すように時間の

関数として表現される。

$$Y = \sqrt{2\beta\lambda_1 t} \quad (5-10)$$

本研究では、移動物性値の推算に相良が提唱した移動物性値推算モデルを用いており、本モデルは基本的に King らが提唱した URIF モデルと同様である。図 5-3 に King らが数値計算に用いた URIF モデルを示す。

厚さ  $L$  の材料が両面から乾燥され、厚さ  $\Delta L/2$  の乾燥層が材料内に形成される。また、凍結層の温度は昇華面温度  $T_f$  で一定であり、乾燥層の温度・圧力分布は直線で近似される。

熱移動方程式は、次式で表される。

$$q = h(T_e - T_s) = \frac{\lambda}{\Delta L}(T_s - T_f) \quad (5-11)$$

ここで  $h$  は測定された熱伝達係数であり、材料表面温度  $T_s$  とは異なる値を示す。(5-11) 式の  $T_s$  を消去すると、

$$q = \frac{\lambda}{\frac{\lambda}{h} + \Delta L}(T_e - T_f) \quad (5-12)$$

以下、2.2. 節で述べた方法と同様の方法で式を変形すると、最終的に次式が導

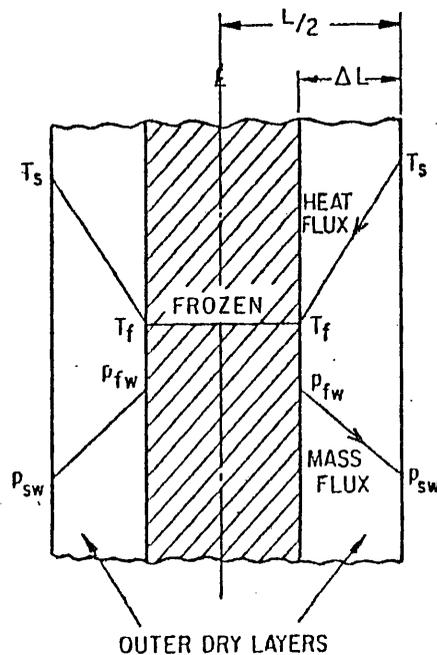


図 5-3 乾燥プロセスの数理モデル (D 方式)

かれる。

$$(1-m) = \alpha \frac{(T_e - T_f)}{\left(-\frac{dm}{dt}\right)} - \frac{2\lambda}{Lh} \quad (5-13)$$

ここで  $m$  は残存水分率、 $\alpha$  は(2-14)式から決定されるパラメータである。第2章で述べたモデルとの相違点は、熱伝達係数  $h$  が乾燥速度を支配するパラメータとしての役割を果たす点にある。

### 5.3. 計算条件

まず、第3章で述べた細胞質材料の最適加熱温度について検討した。試料厚さは10mm、15mm、20mm および 30mm、輻射加熱ヒータの射出率は0.1、0.3、0.5、0.7 および 0.9 とした。また、加熱開始後のヒータ温度は直線的に上昇するものと仮定し、輻射加熱ヒータは2時間で、伝導加熱ヒータは30分で最高温度に到達するものとした。

### 5.4. 計算結果および考察

図5-4に定常状態に達したあとの加熱板温度と昇華面の位置との関係を示した。基本的には、加熱板の射出率が既知であり、温度変化がプログラムされれば、一次乾燥期の終了点が予測可能であることが分かる。

図5-5と図5-6に試料厚さが7.5mm および 15mmの時の加熱板温度と射出率および昇華面の位置との関係を示した。7.5mmの試料は10時間以内に一次乾燥期が終了するのに対し、15mmの試料では40時間近く要することが分かる。

このように、凍結乾燥時間は試料の厚さの2乗に比例して増大するため、実用プラントでは最大でも厚さ15mm程度の材料を両面から加熱する方式が採用されている。

図5-7と図5-8に表面から輻射、底面から伝導により加熱した場合の加熱板温度の経時変化を示した。なお、試料の条件は図5-6および図5-7と同様である。また、輻射加熱板の射出率は0.9と仮定した。

細胞質材料の最適表面温度は8.5°Cであるという制約のため、伝導加熱板の

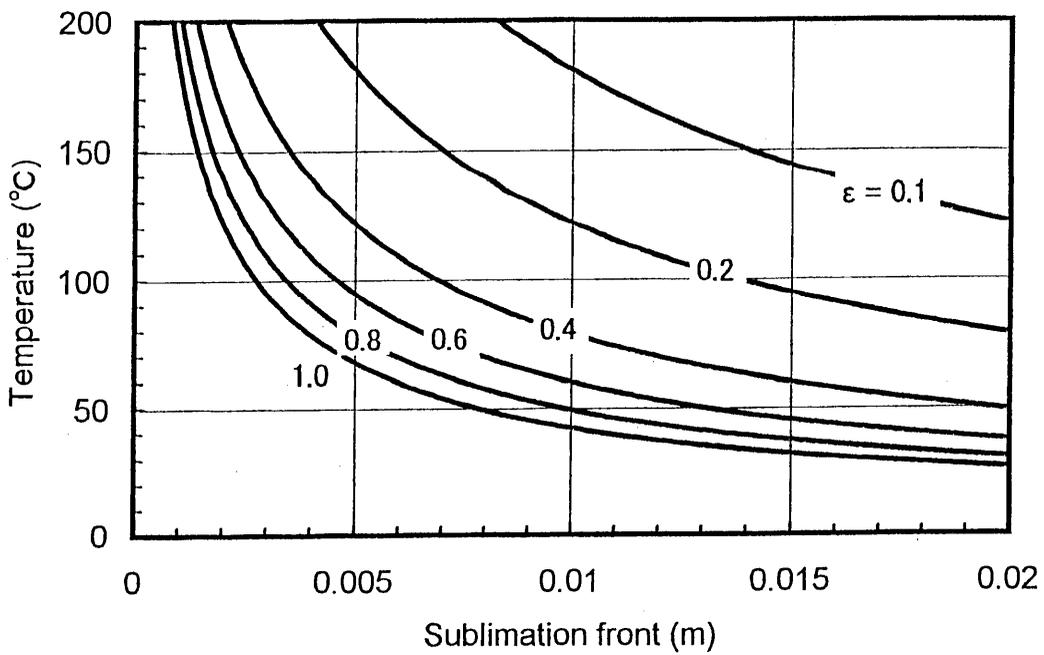


図 5-4 細胞質材料の輻射加熱温度と昇華面の位置

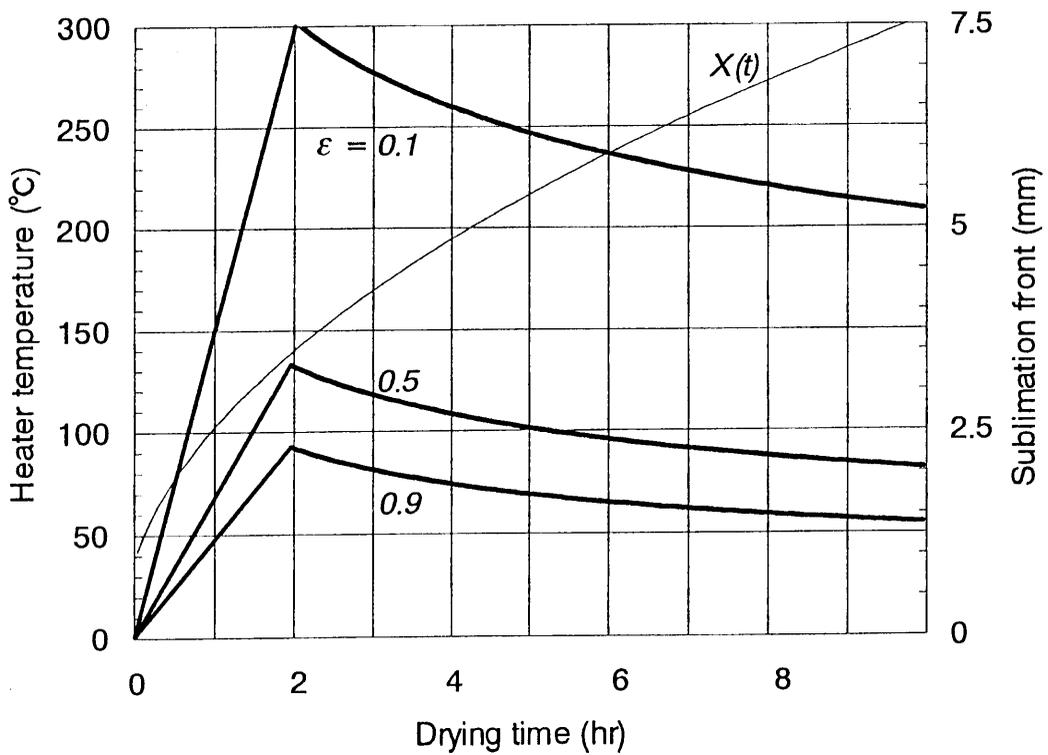


図 5-5 細胞質材料の加熱板温度と射出率および昇華面の位置

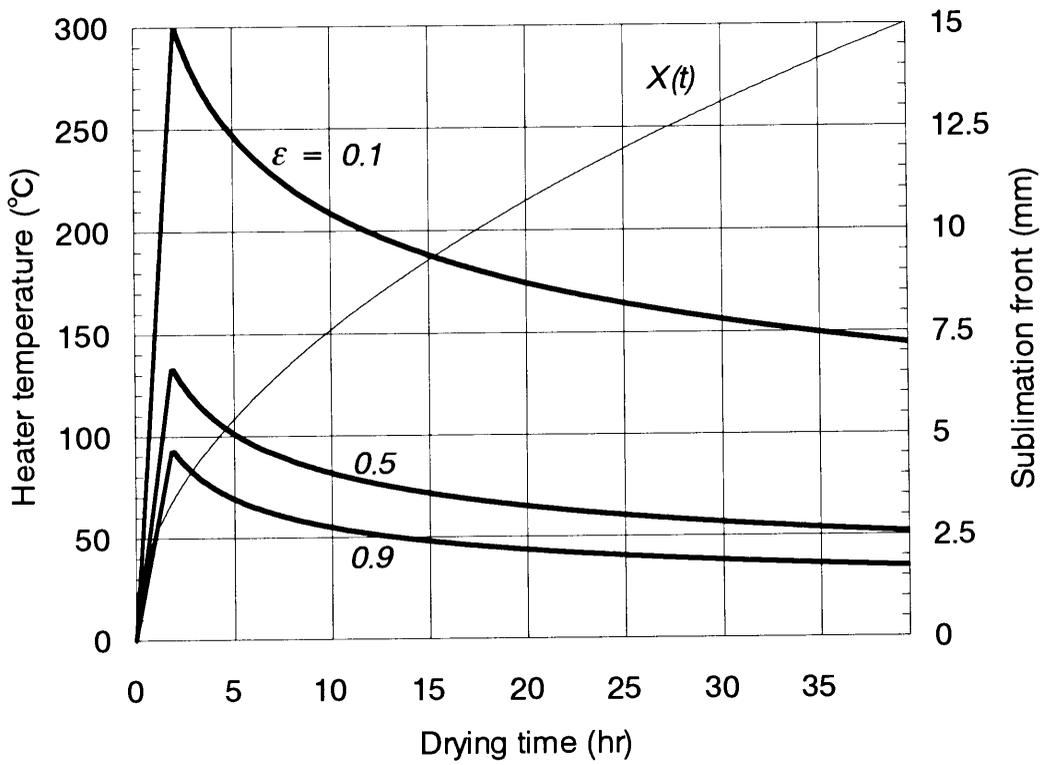


図 5-6 細胞質材料の加熱板温度と射出率および昇華面の位置

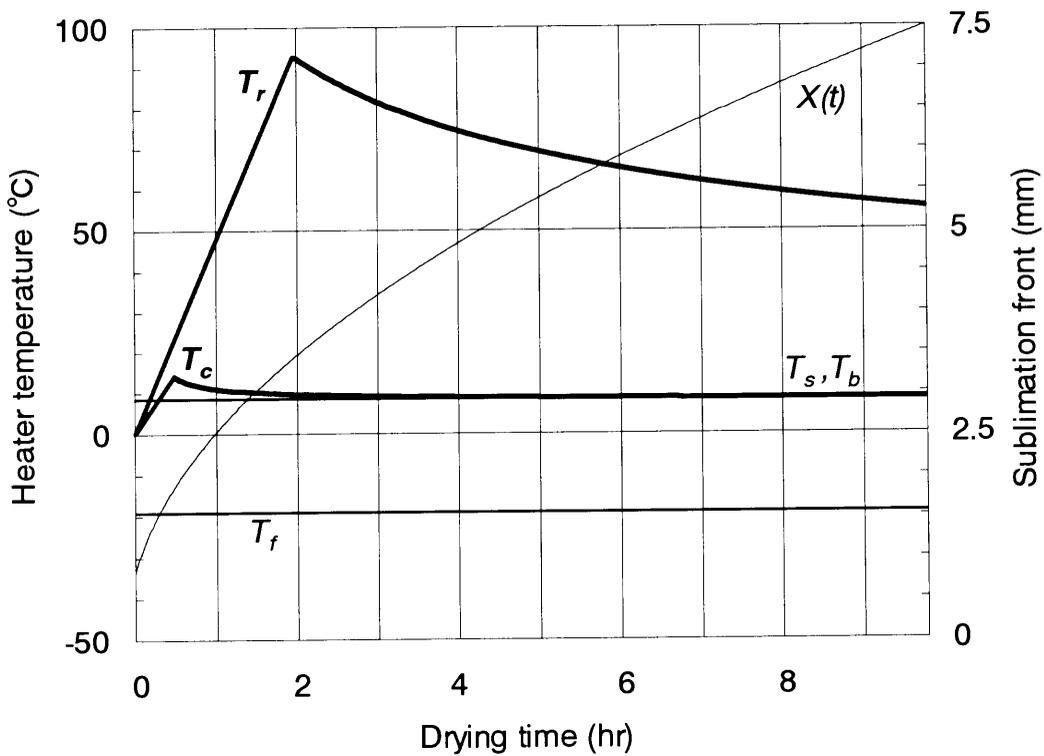


図 5-7 細胞質材料の加熱板温度の経時変化

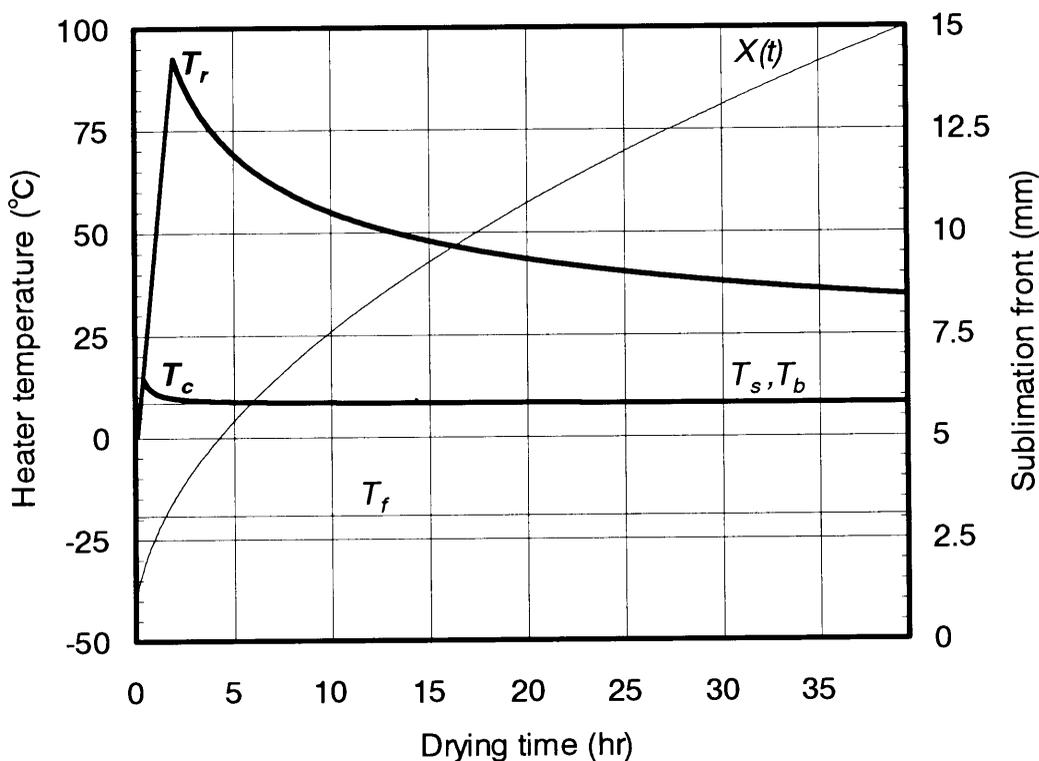


図 5-8 細胞質材料の加熱板温度の経時変化

温度  $T_c$  を高く設定することは困難であることが分かる。一方、同一の材料表面温度であっても、輻射加熱方式であれば加熱板温度を最大で  $90^{\circ}\text{C}$  以上に設定することが可能である。

以上の理由により、実用凍結乾燥プラントではそのほとんどが両面輻射加熱方式を採用している。

### 5.5. 卵スープでの実用化

第2章で述べた卵スープの乾燥条件および移動物性値を用い、A方式で加熱した場合のヒータ加熱温度条件について検討した。試料厚さは  $15\text{mm}$ 、材料表面温度は  $55^{\circ}\text{C}$  とした。昇華面の位置の経時変化を図 5-9 に示した。

図に示すように、輻射加熱ヒータを2時間で  $240^{\circ}\text{C}$  に、伝導加熱ヒータを30分で  $55^{\circ}\text{C}$  にそれぞれ到達させた場合、試料は3時間以内に一次乾燥期を終了し、二次乾燥期に移行することが分かる。また、一次乾燥期が終了した時点で伝導

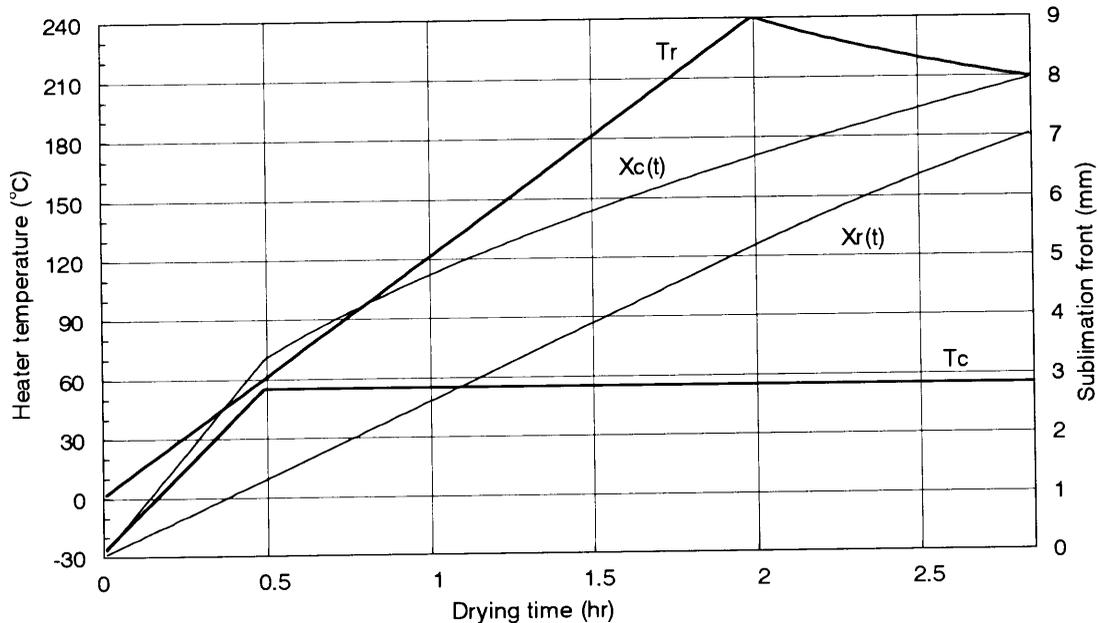


図 5-9 卵スープの輻射／伝導加熱温度と昇華面の位置

熱による昇華面の後退が輻射熱によるそれと比較して 1mm 程度大きいことが分かる。この結果、二次乾燥期として 12 時間を要すると見積もったとしても、全乾燥時間は 15 時間となり、乾燥後の包装工程および前処理凍結工程を含めても 24 時間以内の凍結乾燥サイクルが実現可能となることが分かった。

図 5-10 に本研究で提唱した加熱温度プログラムを従来の乾燥サイクルと比較して示した。凍結乾燥法は当初主に医薬品や生体材料に応用されていた技術であるため、一般に材料温度を共晶点以下の温度に維持しながら緩やかに加熱する方式が採用されており、この加熱方式がこれまで食品材料の実用プラントでも用いられてきた。また、制御が簡便であるという理由から、ヒータ温度を一定値に制御するのが従来法の特徴であった。しかし食品材料では、品質面で生体材料のような低温度条件が要求されるわけではないため、図に示すように乾燥サイクルのごく初期段階で材料表面温度を高温度で一定に保ち、その後ヒータ加熱温度を指数関数的に減少させることにより、乾燥時間の短縮に成功した。このように材料表面温度を一定値に制御する輻射加熱方式が採用されてこ

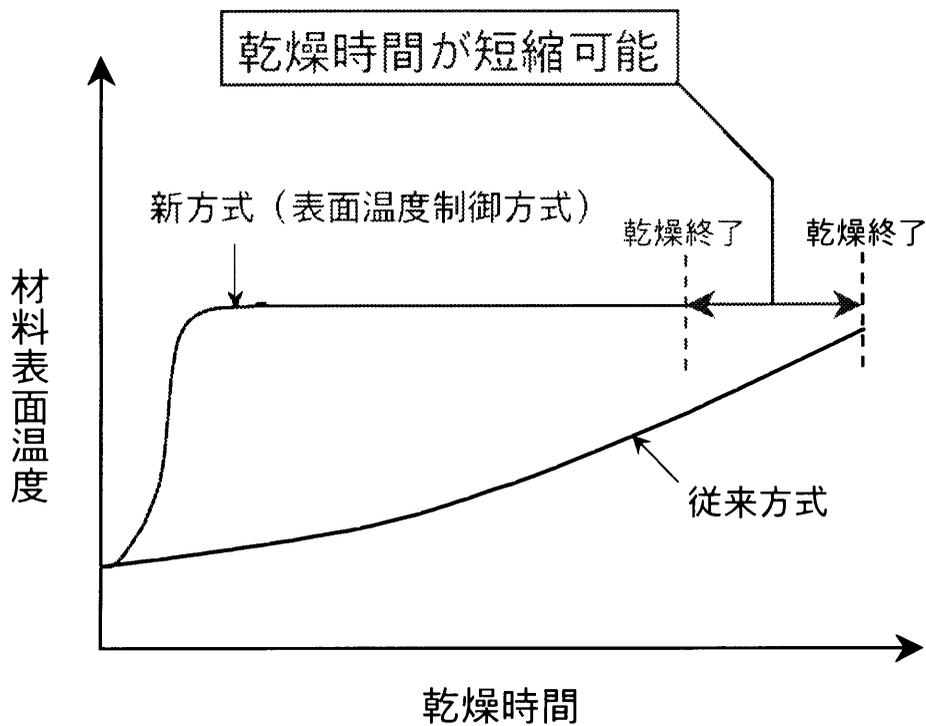


図 5-10 卵スープの乾燥時間短縮

なかったのは、乾燥特性や移動物性値などの基礎データの欠如が主な理由である。

また、本章で得られた最適加熱プログラムを実用機で達成するために、乾燥機メーカーと乾燥機設計に関する検討を行い、乾燥サイクルのスケールアップを実現した。具体的には、ヒータ最大温度を約 120°C と低く設定し、さらに全圧を高く設定することにより、設備投資費および乾燥プロセスに要するエネルギーコストを削減した。これらの成果は大学・食品企業・乾燥機メーカー 3 者の共同特許として、現在公開されている (特開 2000-139427)。

## 5.6. まとめ

1. 食品材料の最適加熱温度条件を決定するための数理モデルを提唱し、細胞質材料の乾燥プロセスにおけるヒータ加熱温度条件を数値計算した。
2. 成形加工食品である卵スープの加熱温度条件をシミュレーションにより検討した結果、24hr 以内の乾燥サイクルが実現可能であることが分かった。

なお、卵スープの最適加熱プログラムについては大学・食品企業・乾燥機メーカー3者の共同特許として、現在公開されている（特開 2000-139427）。

第5章で用いた記号

$\Delta H$	氷の昇華潜熱	J/kg
$h$	熱伝達係数	W/m <sup>2</sup> K
$\dot{j}$	物質移動速度 (水蒸気フラックス)	kg/(m <sup>2</sup> s)
$K$	水蒸気透過係数	m <sup>2</sup> /s
$M_w$	水蒸気の分子量	kg/mol
$m$	残存水分率	-
$\dot{m}$	質量フラックス	kg/(m <sup>2</sup> s)
$p_f$	昇華面の水蒸気分圧	Pa
$p_s$	表面の水蒸気圧 (真空チャンバ内圧力)	Pa
$\dot{q}$	熱フラックス	J/(m <sup>2</sup> s)
$R$	気体定数	J/(mol · K)
$T_b$	材料底面温度	K
$T_f$	伝導加熱板温度	K
$T_f$	昇華面の絶対温度	K
$T_r$	輻射加熱板温度	K
$T_s$	材料表面温度	K
$t$	時間	s
$X(t)$	昇華面の位置	m
$Y$	昇華面の位置	m

*Greek letters*

$\alpha$	(2-14)式のパラメータ	-
$\varepsilon$	射出率	-
$\lambda$	熱伝導率	W/m · K
$\lambda_1$	乾燥層の熱伝導率	W/m · K
$\lambda_2$	凍結層の熱伝導率	W/m · K
$\sigma$	Stefan-Boltzmann 定数	

## 第6章 結論と今後の展望

本研究ではまず、高濃度塩分材料の代表としてミソペーストを、複合食品材料の代表として卵スープを、細胞質材料の代表としてリンゴをそれぞれ試料に選び、その凍結乾燥特性と乾燥層の熱伝導率と透過係数を測定した。また、生体凍結モデルを簡略化し、溶液系材料の一次元凍結モデルを提唱した上でその妥当性を検証した。さらに、細胞質材料と成形加工食品の最適加熱温度条件をシミュレーションから検討した。その結果、以下のような知見が得られた。

- 1) 高濃度塩分材料、複合食品材料およびすりおろし試料の乾燥速度は熱移動律速であるのに対し、細胞質材料であるスライス試料の乾燥速度は乾燥層の水蒸気移動抵抗により律速されることが確認された。
- 2) 細胞膜の膜抵抗値を推算する材料構造モデルを提唱し、このモデルが野菜や果物などの細胞質材料の透過係数を予測し、乾燥プロセスにおける材料表面の加熱温度条件を決定するのに有用であることを示した。
- 3) 溶液系材料の透過係数は、凍結速度により決まる材料内部の氷結晶性状に依存することが分かった。
- 4) 生体凍結モデルを簡略化し、溶液系材料の凍結曲線と氷結率分布を予測する三層凍結モデルを新たに提唱した。また、相図から得られる凍結点と熱物性値が分かれば、本モデルにこれらのデータを適用することにより溶液系材料の凍結挙動が予測可能となった。
- 5) 細胞質材料および複合食品材料の加熱温度条件をシミュレーションから検討した結果、熱移動律速である材料については24時間以内の乾燥サイクルが実現可能であることが分かった。

なお、卵スープの最適加熱プログラムについては大学・食品企業・乾燥機メーカー 3 者の共同特許として、現在公開されている（特開 2000-139427）。

今後の展望として、特に溶液系材料について、凍結速度・方法と材料構造の定量的関係から凍結乾燥速度が予測可能になるものと期待される。具体的には、Murray-Landis 法を簡略化した計算モデルから求められる界面移動速度と白樫モデルにより計算される凍結プロセスにおける材料内氷結率分布から、マイクロライサ画像処理システムにより 3 次元的に計測された材料内氷結晶の性状、特に氷柱の等価円半径と屈曲率の大まかな推定が可能となるものと考えられる。

このようにして凍結材料の構造パラメータである平均細孔半径と屈曲率の定量的予測が可能となれば、一般に多孔質体である凍結乾燥食品の毛細管構造モデル (capillary model) を用いることにより、材料乾燥層の水蒸気透過係数が予測可能となる。

以上述べた方法により、最終的には溶質濃度と凍結条件をパラメータとする溶液系材料の乾燥速度予測モデルを提唱する。本モデルにより、溶液系材料の最適乾燥プロセスを、前処理工程である凍結プロセスを含めた全工程のシミュレーションから検討することが可能となり、凍結乾燥食品のさらなる実用化に大きく貢献するものと期待される。

参考文献

- 1) Flosdorf, E. W.: *Freeze-drying*, Reinhold, New York (1949)
- 2) 相良泰行: 牛肉の凍結乾燥プロセスにおける熱および物質移動に関する研究, 東京大学博士論文 (1982)
- 3) 相良泰行・細川明: 食品の凍結乾燥と問題点, 農業機械学会誌第37巻1号, 102-108 (1975)
- 4) Harper, J. C.: Transport Properties of Gases in Porous Media at Reduced Pressures with Reference to Freeze-drying, *AIChE Journal*, 8(3) 298-302 (1962)
- 5) Dyer, D. F. and Sunderland, J. E.: Heat and Mass Transfer Mechanisms in Sublimation Dehydration, *Transactions of the ASME, Journal of Heat Transfer*, 379-384 (1968)
- 6) Dyer, D. F. and Sunderland, J. E.: The Transient Temperature Distribution during Sublimation Dehydration, *Transactions of the ASME, Journal of Heat Transfer*, 89(2), 109-110 (1968)
- 7) King, C. J.: *Freeze-drying of Foods*, pp.1-54, CRC Press, 1971
- 8) Goldblith, S. A., Rey, L. and Rothmayr, W. W. (eds.): *Freeze Drying and Advanced Food Technology*, Academic Press (1975)
  - a) King, C. J.: Applications of Freeze Drying to Food Products, 333-349
  - b) Thijssen, H. A.: Current Developments in the Freeze Concentration of Liquid Foods, p.484 (pp.481-501)
  - c) Van Pelt, W. H. J. M.: Freeze Concentration of Vegetable Juices, p.549 (pp.549-564)
  - d) Flink, J.: The Influence of Freezing Conditions on the Properties of Freeze Dried Coffee, p.158 (pp.143-160)
  - e) Enrico Martini: Thermal Phenomena and Structural Behaviour of Fruit Juices in the Pre-freezing Stage of the Freeze Drying Process, p.125 (pp.121-139)
- 9) Mellor, J. D.: *Fundamentals of Freeze-drying*, Academic Press, 94-128 (1978)
- 10) 相良泰行・亀岡孝治・細川明: 牛肉の凍結乾燥プロセスにおける乾燥層の熱伝導率と透過係数の測定, 農業機械学会誌第44巻3号, 477-487 (1982)
- 11) Sagara, Y. and Hosokawa, A.: Dry Layer Transport Properties and Freeze-drying Characteristics of Coffee Solutions, *Proceedings of the 3rd International Drying Symposium (IDS '82)*, Birmingham, 2, 487-496 (1982)
- 12) Sagara, Y.: Freeze Drying Characteristics and Transport Properties in Concentrated Coffee Solution System, *Proceedings of the 4th International Drying Symposium (IDS '84)*, Kyoto, 2, 443-450 (1984)
- 13) Sagara, Y.: Transport Properties Measurement of Food Sample Undergoing

- Sublimation Dehydration, Proceedings of the 5th International Drying Symposium (IDS ' 86), MIT, Cambridge, 1, 413-421 (1986)
- 14) Sagara, Y.: Automatic Measurement System for Transport Properties of Food Samples Undergoing Sublimation Dehydration, In *Advances in Food Engineering*, 111-124, CRC Press (1992)
  - 15) Sagara, Y. and Ichiba, J.: Measurement of Transport Properties for the Dried Layer of Coffee Solution Undergoing Freeze Drying, *Drying Technology*, 12(5), 1081-1103 (1994)
  - 16) Sagara, Y.: Structural Models Related to Transport Properties for the Dried Layer of Food Materials Undergoing Freeze-drying, *Drying Technology*, 19(2), 281-296 (2001)
  - 17) Sagara, Y.: Advances in Transport Phenomena during Freeze-drying of Food Materials: Fundamentals and Applications (Review), *Food Sci. Technol. Res.*, 7(3), 183-190 (2001)
  - 18) 友田五郎:「序説 珈琲学」, 131p, 光琳 (1987)
  - 19) 砂間良二: 食品用凍結乾燥機の現状と技術動向, *New Food Industry*, 40(1), 17-26 (1998)
  - 20) 相良泰行編:「食の科学ライブラリー 1 食の先端科学」,朝倉書店, 167p (1999)
    - a) 第4章 インスタント化技術—凍結乾燥法— (相良泰行・荒木徹也) pp.44-65
    - b) 第6章 食に関する超臨界流体の応用技術 (長浜邦雄) pp.88-104
    - c) 第7章 凍結促進物質と新技術 (渡辺道子・荒井綜一) pp.105-118
  - 21) Ratti, C.: Hot Air and Freeze-drying of High-value Foods: A Review, *Journal of Food Engineering*, 49, 311-319 (2001)
  - 22) Eggers, R: Supercritical Fluid Technology in Oil and Lipid Chemistry, edited by King, J. W. and List, G. R., p.49, p.59, AOCs Press (1996)
  - 23) 相良泰行編:「食の科学ライブラリー 2 食品感性工学」,朝倉書店, (1999)
  - 24) Flink, J. M., Hawkes, J., Chen, H. and Wong, E.: Properties of the Freeze-drying “Scorch” Temperature, *Journal of Food Science*, 39, 1244-1246 (1974)
  - 25) Nagashima, N and Suzuki, E.; Studies of Hydration by Broad-Line Pulsed NMR, *Applied Spectroscopy Reviews*, 20(1), 1-53 (1984)
  - 26) Chevalier, D., Le Bail, A. and Ghouil, M. : Freezing and Ice Crystals Formed in a Cylindrical Food Model : Part 1. Freezing at Atmospheric Pressure, *Journal of Food Engineering*, 46, 277-285 (2000)
  - 27) Tiller, W. A. and Rutter, J. W.: The Effect of Growth Conditions upon the Solidification of Ice from Aqueous Solutions, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 239, 1729-1736 (1956)

- 28) Bevilacqua, A., Zaritzky, N. E. and Calvelo, A.: Histological Measurements of Ice in Frozen Beef, *Journal of Food Technology*, 14, 237-251 (1979)
- 29) Reid, D. S.: Cryomicroscope Studies of the Freezing Process in Tissue and in Model Systems, *International Journal of Refrigeration*, 3(4), 226-228 (1980)
- 30) Bomben, J. L. and King, J.: Heat and Mass Transport in the Freezing of Apple Tissue, *Journal of Food Technology*, 17, 615-632 (1982)
- 31) Miyawaki, O., Abe, T. and Yano, T.: Freezing and Ice Structure Formed in Protein Gels, *Bioscience Biotechnology and Biochemistry*, 56(6), 953-957 (1992)
- 32) Woinet, B., Andrieu, J., Laurent, M. and Min, S. G. : Experimental and Theoretical Study of Model Food Freezing. Part 2 Characterization and Modelling of Ice Crystal Size, *Journal of Food Engineering*, 35, 395-407 (1998)
- 33) 横田秀夫: マイクロスライサを用いた 3 次元内部構造顕微鏡システムの開発, 東京大学博士論文 (1998)
- 34) Gab-Soo, Do, Sagara, Y., Tabata, M., Kudoh, K. and Higuchi, T.: Three-dimensional Measurement of Ice Crystals in Frozen Materials with a Micro-slicer Image Processing System, *Proceedings of 1st Nordic Drying Conference, Trondheim, Norway* (2001)
- 35) 上野茂昭: 溶液系材料内氷結晶性状の 3 次元計測法に関する研究, 東京大学修士論文 (2002)
- 36) Harper, J. C. and El Sahrigi, A. F.: Thermal Conductivities of Gas-filled Porous Solids, *I&EC Fundamentals*, 3(4), 318-324 (1964)
- 37) Saravacos, G. D. and Pilsworth, M. N.: Thermal Conductivity of Freeze-dried Model Food Gels, *Journal of Food Science*, 30(5), 773-778 (1965)
- 38) Tribes, T. A. and King, C. J.: Factors Influencing the Rate of Heat Conduction in Freeze-drying, *I&EC Process Design and Development*, 5(4), 430-435 (1966)
- 39) Keppeler, R. A. and Cowart, D. G.: Thermal Properties of Freeze-dried Mushrooms, *Journal of Food Science*, 37, 205-208 (1972)
- 40) Gentzler, G. L. and Schmidt, F. W.: Determination of Thermal Conductivity Values of Freeze-dried Evaporated Skim Milk, *Journal of Food Science*, 37(4), 554-557 (1972)
- 41) Dyer, D. F. and Sunderland, J. E.: Bulk and Diffusional Transport in the Region between Molecular and Viscous Flow, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 9, 519-526 (1966)
- 42) Rofle, E.: Freeze-drying of Fish and Meat, In *Freeze-drying of Foodstuffs*, Columbine Press, p.119 (1963)

- 43) Lusk, D., Karel, M. and Goldblith, S. A.: Thermal Conductivity of Some Freeze-dried Fish, *Food Technology*, **8**(10), 1625-1628 (1964)
- 44) Massey, W. M. and Sunderland, J. E.: Measurement of Thermal Conductivity during Freeze-drying of Beef, *Food Technology*, **21**(3A), 90A-94A (1967)
- 45) Hoge, H. J. and Pilsworth, M. N.: Freeze-drying of Beef: Theory and Experiment, *Journal of Food Science*, **38**, 841-848 (1973)
- 46) Stuart, E. B. and Closset, G.: Pore Size Effect in the Freeze-drying Process, *Journal of Food Science*, **36**, 388-391 (1971)
- 47) Bralsford, R.: Freeze-drying of Beef II. A Calorimetric Method for Comparing Theoretical with Actual Drying Rates (Measurement of Freeze-drying Rates of Beef), *Journal of Food Technology*, **2**, 353-363 (1967)
- 48) Gaffney, J. J. and Stephenson, K. Q.: Apparent Thermal Conductivity during Freeze-drying of a Food Model, *Transactions of the ASAE*, **11**(6), 874-880 (1968)
- 49) Sandall, O. C., King, C. J. and Wilke, C. R.: The Relationship between Transport Properties and Rates of Freeze-drying of Poultry Meat, *AIChE Journal*, **13**(3), 428-438 (1967)
- 50) Quast, D. G. and Karel, M.: Dry Layer Permeability and Freeze-Drying Rates in Concentrated Fluid Systems, *Journal of Food Science*, **33**, 170-175 (1968)
- 51) 日本熱物性学会編:「熱物性ハンドブック」, 養賢堂, p.450 (1990)
- 52) 市場潤一: 液状材料の凍結乾燥特性に及ぼす凍結速度の影響～構造と移動物性値の変化, 東京大学修士論文 (1994)
- 53) Widodo, M. and Tambunan, A. H.: Penelitian Nilai Konduktivitas Panas dan Permeabilitas Uap Air pada Lapisan Kering Daging Sapi Giling selama Proses Pengeringan Beku, *Bul. Keteknikan Pertanian*, **10**(2), 52-60 (1996) (In Indonesian)
- 54) Wenur, F.: Model Silindris Untuk Pengkajian Proses Pengeringan-Beku Udang, Ph. D. Thesis, Institut Pertanian Bogor, Indonesia, p.58 (1997) (In Indonesian)
- 55) Mellor, J. D. and Lovett, D. A.: Flow of Gases through Channels with Reference to Porous Material, *Vacuum*, **18**, 625 (1964)
- 56) Dyer, D. F. and Sunderland, J. E.: Freeze-drying of Bodies subject to Radiation Boundary Conditions, *Transactions of the ASME, Journal of Heat Transfer*, 427-431 (1971)
- 57) Cho, S. H. and Sunderland, J. E.: Approximate Solution for Rate of Sublimation Dehydration of Food, *Transactions of the ASAE*, **13**, 559-561
- 58) Toei, R., Okazaki, M. and Asaeda, M.: The Stability of Plane Sublimation and a Model of Zone Sublimation in Freeze-drying of Porous Bodies, *Journal of*

- Chemical Engineering, Japan, 8(4), 282-288 (1975)
- 59) Hatcher, J. D. and Sunderland, J. E.: Spiked-plate Freeze Drying, Journal of Food Science, 36, 899-905 (1971)
- 60) Zarkarian, J. A. and King, C. J.: Asymmetry in Freeze-drying, Journal of Food Science, 43, 992-997 (1978)
- 61) 小林正和: 液材料の凍結乾燥の理論的実験的分析と最適サイクルの研究, 冷凍, 46(524), 15-42 (1971)
- 62) Cox, C. C. and Dyer, D. F.: Freeze-drying of Spheres and Cylinders, Transactions of the ASME, Journal of Heat Transfer, 94, 57-63 (1972)
- 63) 片山功蔵・林勇二郎: 真空凍結乾燥に関する研究, 日本機械学会論文集第二部, 37(299), 1387-1395 (1971)
- 64) Ma, Y. H. and Peltre, P. R.: Freeze-dehydration by Microwave Energy Part 1 Theoretical Investigation, Part 2 Experimental Study, AIChE Journal, 21(2), 335-350 (1975)
- 65) Fox, E. C. and Thompson, W. J.: Coupled Heat and Mass Transport in Unsteady Sublimation Drying, AIChE Journal, 18(4), 792-797 (1972)
- 66) Ferguson, W. J., Lewis, R. W. and T.m.sy, L.: A Finite Element Analysis of Freeze-drying of a Coffee Sample, Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 108, 341-352 (1993)
- 67) Mascarenhas, W. J., Akay, H. U. And Pikal, M. J.: A Computational Model for Finite Element Analysis of the Freeze-drying Process, Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 148, 105-124 (1997)
- 68) Wang, Z. H. and Shi, M. H.: Numerical Study of Sublimation-condensation Phenomena during Microwave Freeze Drying, Chemical Engineering Science, 53(18), 3189-3197 (1998)
- 69) Whitaker, S.: Simultaneous Heat, Mass, and Momentum Transfer in Porous Media: A Theory of Drying, In Advances in Heat Transfer, 13, 119-203, Academic Press, New York (1977)
- 70) Luikov, A. V.: Systems of Differential Equations of Heat and Mass Transfer in Capillary-porous Bodies (Review), International Journal of Heat and Mass Transfer, 18, 1-14 (1975)
- 71) Lin, T. M., Durance, T. D. and Scaman, C. H. : Characterization of Vacuum Microwave, Air and Freeze Dried Carrot Slices, Food Research International, 31(2), 111-117 (1998)
- 72) Chen, W., Gast, K. L. B. and Smithey, S.: The Effects of Different Freeze-drying Processes on the Moisture Content, Color, and Physical Strength of Roses and Carnations, Scientia Horticulturae, 84, 321-332 (2000)

- 73) Lane, H. W., Nillen, J. L. and Kloeris, V. L.: Folic Acid Content in Thermostabilized and Freeze-dried Space Shuttle Foods, *Journal of Food Science*, **60**(3), 538-540 (1995)
- 74) 上西浩史・荒木徹也・相良泰行:ミソペーストの凍結乾燥条件と移動物性値に関する研究,日本冷凍空調学会誌論文集第16巻3号, 273-281 (1999)
- 75) 上西浩史:高濃度塩分溶液の最適凍結乾燥条件と移動物性値に関する研究,東京大学卒業論文 (1999)
- 76) 技術情報協会編:「凍結乾燥技術」, p.180, 244p., 技術情報協会 (2001)
- 77) Nat. Res. Council of U.S.A.; International Critical Table, **3**, McGraw-Hill, New York, p.210 (1928)
- 78) 荒木徹也・相良泰行・瀬尾康久・大下誠一・川越義則、細胞質材料の凍結乾燥特性と移動物性値の計測、低温生物工学会誌第43巻2号、112-117 (1997)
- 79) Araki, T., Sagara, Y., Tambunan, A.H., Kamaruddin, A.: Measurement of Transport Properties for the Dried Layer of Several Food Materials Undergoing Freeze Drying, *Buletin Keteknikan Pertanian*, **12**(2), 18-31 (1998)
- 80) Araki, T., Sagara, Y., Kamaruddin, A. and Armansyah, T.: Transport Properties of Cellular Food Materials Undergoing Freeze-drying, *Drying Technology*, **19**(2), 297-312 (2001)
- 81) Bakal, A. and Hayakawa, K.: Heat Transfer during Freezing and Thawing of Foods, *Advances in Food Research*, **20**, 217-256 (1973)
- 82) Heldman, D. R. and Singh, R. P.: "Food Process Engineering", 2nd ed., AVI-Westport (1981)
- 83) Ramaswamy, H. S. and Tung, M. A.: A Review on Predicting Freezing Times of Foods, *Journal of Food Process Engineering*, **7**, 169-203 (1984)
- 84) Cleland, D. J., Cleland, A. C. and Earle, R. L.: Prediction of Freezing and Thawing Times for Foods . a Review, *International Journal of Refrigeration*, **9**, 182 (1986)
- 85) Cleland, A. C.: "Food Refrigeration Processes", Elsevier Applied Science (1990)
- 86) Hung, Y-C.: Prediction of Cooling and Freezing Times, *Food Technology*, **44**(5), 137-153 (1990)
- 87) ASHRAE: "ASHRAE Handbook: Fundamentals", Atlanta, GA, ASHRAE (1993)
- 88) Delgado, A. E. and Sun, Da-Wen. : Heat and Mass Transfer Models for Predicting Freezing Process . a Review, *Journal of Food Engineering*, **47**, 157-174 (2001)
- 89) Plank, R. : Die Gefrierdauer Von Eisblocken, *Zeitschrift Fur Die Gesmte, Kalte-Industrie*, **20**, 119-124 (1913)
- 90) Ede, A. J.: The Calculation of Freezing and Thawing of Foodstuffs, *Modern*

- Refrigeration, 52, 52 (1949)
- 91) Heldman, D. R.: Factors Influencing Food Freezing Rates, Food Technology, 37, 103-109 (1983)
  - 92) Carslaw, H. S. and Jaeger, J. C.: "Conduction of Heat in Solid", 2nd ed, p.282, Oxford Univ. Press, Oxford (1959)
  - 93) Muehlbauer, J. C., & Sunderland, J. E.: Heat Conduction with Freezing or Melting, Applied Mechanics Reviews, 18, 951 (1965)
  - 94) Weiner, J. H.: Transient Heat Conduction in Multiple Media, British Journal of Applied Physics, 6, 361-363 (1955)
  - 95) Tien, R. H. and Geiger, G. E.: A Heat Transfer Analysis of the Solidification of a Binary Eutectic System, Transactions of the ASME, Sec C: Journal of Heat Transfer, 9, 230-234 (1967)
  - 96) 片山功蔵・服部賢: 凍結を伴う熱伝導の研究 (第 1 報, ステファンの問題の数値解法), 日本機械学会論文集, 40(333), 1404-1409 (1974)
  - 97) 片山功蔵: 「伝熱工学の進展」, Vol.3, 養賢堂, p.189 (1974)
  - 98) 服部賢・片山功蔵・荒木実・高久田和夫・山野耕一郎: 凍結を伴う熱伝導の研究 (第 2 報, 水溶液を含む系の凍結), 日本機械学会論文集, 44(378), 617-623 (1978)
  - 99) Hayakawa, K., Nonino, C. and Succar, Jr.: Two Dimensional Heat Conduction in Food Undergoing Freezing: Predicting Freezing Time of Rectangular or Finitely Cylindrical Food, Journal of Food Science, 48, 1841-1848 (1983)
  - 100) Sastry, S. K.: Freezing Time Prediction: An Enthalpy-Based Approach, Journal of Food Science, 49, 1121-1127 (1984)
  - 101) Mannapperuma, J. D. and Singh, R. P.: Prediction of Freezing and Thawing Times of foods Using a Numerical method Based on Enthalpy Formulation, Journal of Food Science, 53(2), 626-630 (1988)
  - 102) Mannapperuma, J. D. and Singh, R. P.: A Computer-aided Method for the Prediction of Properties and Freezing/Thawing of Foods, Journal of Food Engineering, 9, 275-304 (1989)
  - 103) Evans, K. E., Mannapperuma, J. D. and Singh, R. P.: Freezing of Foods under Surface Boiling Boundary Conditions, International Journal of Refrigeration, 14(4), 240-245 (1991)
  - 104) Pham, Q. T.: A Fast, Unconditionally Stable Finite- Difference Scheme of Heat Conduction with Phase Change, International Journal of Heat and Mass Transfer, 28(11), 2079-2084 (1985a)
  - 105) Tocci, A. M., and Mascheroni, R. H.: Numerical Models for the Simulation of the Simultaneous Heat and Mass Transfer during Food Freezing and Storage, International Communications in Heat and Mass Transfer, 22, 251-260 (1995a)

- 106) Tocci, A. M., & Mascheroni, R. H.: Heat and Mass Transfer Coefficients during the Refrigeration, Freezing and Storage of Meats, Meat Products and Analogues, *Journal of Food Engineering*, **26**, 147-160 (1995b)
- 107) Campañone, L. A., Salvadori, V. O. and Mascheroni, R. H.: Weight Loss during Freezing and Storage of Unpackaged Foods, *Journal of Food Engineering*, **47**, 69 (2001)
- 108) 渡辺尚彦: 「食品工学基礎講座 5 加熱と冷却」(矢野俊正, 桐栄良三編), 光琳, pp.111-180 (1991)
- 109) Krogh, A.: The Number and Distribution of Capillaries in Muscles with Calculation of Oxygen Pressure Head Necessary for Supplying the Tissue, *Journal of Physiology*, **52**, 409 (1919)
- 110) Rubinsky, B.: The Energy Equation for Freezing of Biological Tissue, *Transactions of the ASME*, **111**, 988-997 (1989)
- 111) Hayashi, Y., Momose, N. and Tada, Y.: Micro-freezing of Biological Material, *Thermal Science and Engineering*, **2-1**, 85-89 (1994)
- 112) 白樫了: 生体組織細胞の凍結保存プロセスの決定法に関する基礎的研究, 東京大学博士論文 (1996)
- 113) 白樫了・棚澤一郎: 生体組織の凍結過程の数値シミュレーション, 日本機械学会論文集, B-61(587), 2642-2647 (1995)
- 114) Singh, R. P. and Heldman, D. R.: "Introduction to Food Engineering", Academic Press (1984)
- 115) Cleland, A. C. and Earle, R. L.: A Comparison of Freezing Calculations Including Modifications to Take into Account the Initial Superheat, *Bulletin IIR, Annexe-1, Melbourne*, p.369 (1976)
- 116) Cleland, A. C. and Earle, R. L.: A Comparison of Analytical and Numerical Methods of Predicting the Freezing Times of Foods, *Journal of Food Science*, **42**, 1390-1395 (1977)
- 117) Cleland, A. C. and Earle, R. L.: A Comparison of Methods for Predicting the Freezing of Cylindrical and Spherical Foodstuffs, *Journal of Food Science*, **44**, 958-963 (1979a)
- 118) Cleland, A. C. and Earle, R. L.: Prediction of Freezing Times for Foods in Rectangular Packages. *Journal of Food Science*, **44**, 964-970 (1979b)
- 119) Cleland, A. C.: A Review of Methods for Predicting the Duration of Freezing Processes, In M. le Maguer, & P. Jelen, *Food Engineering and Process Applications*, **2**, Unit Operations, pp.41-53, Amsterdam, Elsevier (1986)
- 120) Cleland, D. J.: Prediction of Freezing and Thawing Times for Foods, Ph.D.Thesis, Massey University, Palmerston North, New Zealand (1985)

- 121) Pham, Q. T.: An Extension to Plank' s Equation for Predicting Freezing Times for Foodstuffs of Simple Shapes, *International Journal of Refrigeration*, 7, 377-383 (1984)
- 122) Pham, Q. T.: Analytical Method for Predicting Freezing Times of Rectangular Blocks of Food Stuffs, *International Journal of Refrigeration*, 8, 43-47 (1985b)
- 123) Pham, Q. T.: Simplified Equation for Predicting the Freezing Time of Foodstuffs, *Journal of Food Technology*, 21, 209-219 (1986)
- 124) Fleming, A. K.: Immersion Freezing of Small Meat Products, In *Proceeding of 12th International Congress of Refrigeration*, 2, 683-694, Madrid (1967)
- 125) Cleland, A. C. and Earle, R. L.: Freezing Time Prediction for Foods . A Simplified Procedure. *International Journal of Refrigeration*, 5, 134-140 (1982)
- 126) Cleland, D. J., Cleland, A. C. and Earle, R. L.: Prediction of Freezing and Thawing Times for Multi-dimensional Shapes by Simple Formulae, Part 1. Regular Shapes, *International Journal of Refrigeration*, 10, 156-164 (1987)
- 127) Mittal, G. S. and Zhang, J.: Prediction of Freezing Time for Food Products Using a Neural Network, *Food Research International*, 33, 557-562 (2000)
- 128) Hossain, Md. M., Cleland, D. J., and Cleland, A. C.: Prediction of Freezing and Thawing Times for Foods of Regular Multidimensional Shape by Using an Analytically Derived Geometric Factor, *International Journal of Refrigeration*, 15(4), 227-234 (1992a)
- 129) Hossain, Md. M., Cleland, D. J., and Cleland, A. C.: Prediction of Freezing and Thawing Times of Foods of Two-dimensional Irregular Shape by Using a Semi-analytical Geometric Factor, *International Journal of Refrigeration*, 15(4), 235-240 (1992b)
- 130) Hossain, Md. M., Cleland, D. J., and Cleland, A. C.: Prediction of Freezing and Thawing Times of Foods of Three-dimensional Irregular Shape by Using a Semi-analytical Geometric Factor, *International Journal of Refrigeration*, 15(4), 241-246 (1992c)
- 131) 宮脇長人・矢野俊正: 凍結による溶媒の分散と物性, *New Food Industry*, 32(6), 42-50 (1990)
- 132) Miyawaki, O., Abe, T. and Yano, T.: Theoretical Model For Freezing of Food Gels with Temperature-depending Fraction of Frozen Water, *Agric. Biol. Chem.*, 52(12), 2995-3000 (1988)
- 133) Miyawaki, O., Abe, T. and Yano, T.: A Numerical Model to Describe Freezing

- of Foods when Supercooling Occurs, *Journal of Food Engineering*, **9**, 143-151 (1989)
- 134) Mazur, P.: Kinetics of Water Loss from Cells at Subzero Temperatures and the Likelihood of Intracellular Freezing, *Journal of General Physiology*, **47**, 347-369 (1963)
- 135) Kedem, O. and Katchalsky, A.: Thermodynamic Analysis of the Permeability of Biological Membranes to Non-electrolytes, *Biochem.- Biophys., Acta* **27**, 229-246 (1958)
- 136) Diller, K. R. and Lynch, M.E.: *Cryo-Letters*, **4**, 295 (1983)
- 137) Toner, M. and Cravalho, E. G.: Thermodynamics and Kinetics of Intracellular Ice Formation during Freezing of Biological Cells, *Journal of Applied Physics*, **67-3**, 1582-1592 (1990)
- 138) 白樫了・棚澤一郎:凍結前処理プロセスの設計法に関する提案, *低温生物工学会誌*, **42(2)**, 143-145 (1996)
- 139) 白樫了・棚澤一郎:凍結前処理プロセスの設計法に関する提案(第2報), *低温生物工学会誌*, **43(2)**, 95-98 (1997)
- 140) 齋藤安俊:「物質科学のための熱分析の基礎」, 共立出版 (1990)
- 141) Riedel, L.: *Karte-technik*, **2**, 195 (1950) (In German)
- 142) Heiss, R. and Schachinger, L.: *Food Technology*, **5(6)**, 211-218 (1951)
- 143) Chandrasekaran, S. K. and King, C. J.: Solid-liquid Phase Equilibria in Multicomponent Aqueous Solutions, *Journal of Food Science*, **36**, 699-704 (1971)
- 144) Chen, C. S. and Nagy, S.: Prediction and Correlation of Freezing Point Depression of Aqueous Solutions, *Transactions of the ASAE*, **30(4)**, 1176-1180 (1987)
- 145) 村田敏・田中史彦・松岡孝尚・羽原一宏:食品溶液の固液平衡, *農業機械学会誌*第56巻2号, 59-66 (1994)
- 146) 村田敏・田中史彦・羽原一宏:食品の凍結理論, *農業機械学会誌*第57巻1号, 25-32 (1995)
- 147) 村田敏・田中史彦・松岡孝尚:食品溶液の凝固点降下の測定, *日本冷凍協会論文集*第10巻2号, 265-272 (1994)
- 148) Clarke, J. and Macrae, R.: *Coffee Vol.1 Chemistry*, p.71, Elsevier (1985)
- 149) Young, F. E.: *J. Phys. Chem.*, **61**, 616-619 (1957)
- 150) Singh, R. P.: Thermal Properties of Frozen Foods, In *Engineering Properties of Foods*, Ed. by Rao, M. A. and Rizvi, S. S. H., pp.139-167, Marcel Dekker, New York (1995)
- 151) Pham, Q. T. and Willix, J.: Thermal Conductivity of Fresh Lamb Meat, Offals and Fat in the Range -40 to +30°C: Measurements and Correlations, *Journal of*

- Food Science, 54(3), 508-515 (1989)
- 152) Jason, A. C. and Long, R. A. K.: 11th Int. Congr. Refrig., 2, 160 (1955)
- 153) Lentz, C. P.: Thermal Conductivity of Meats, Fats, Gelatin Gels, and Ice, Food Technology, 15(5), 243-247 (1961)
- 154) Barrera, M. and Zaritzky, N. E.: Thermal Conductivity of Frozen Beef Liver, Journal of Food Science, 48, 1779-1782 (1983)
- 155) Renaud, T., Briery, P., Andrieu, J. and Laurent, M: Thermal Properties of Model Foods in the Frozen State, Journal of Food Engineering, 15, 83-97 (1992)
- 156) Miyawaki, O. and Pongsawatmanit, R.: Mathematical Analysis of the Effective Thermal Conductivity of Food Materials in the Frozen State, Biosci. Biotech. Biochem., 58(7), 1222-1225 (1994)
- 157) Levy, F. L.: A Modified Maxwell-Eucken Equation for Calculating the Thermal Conductivity of Two-component Solutions or Mixtures, International Journal of Refrigeration, 4, 223-225 (1981)
- 158) Kopelman, I. J.: Transient Heat Transfer and Thermal Properties in Food Systems, Ph.D. Thesis, Food Science Dept., Michigan State Univ. (1966)
- 159) Heldman, D. R. and Gorby, D. P.: Prediction of Thermal Conductivity in Frozen Food, Transactions of the ASAE, 18, 740-744 (1975)
- 160) Hill, J. E., Leitman, J. D. and Sunderland, J. E.: Thermal Conductivity of Various Meats Food Technology, 21, 1143 (1967)
- 161) Sweat, V. E.: Thermal Properties of Foods, In *Engineering Properties of Foods*, Edited by Rao, M. A. and Rizvi, S. S. H., pp.99-138, Marcel Dekker (1995)
- 162) Siebel, J. E.: Specific Heat of Various Products, Ice Refrigeration, 2, 256-257 (1982)
- 163) Schwartzberg, H. G.: Effective Heat Capacities for the Freezing and Thawing of Food, Journal of Food Science, 41, 152-156 (1976)
- 164) Heldman, D. R.: Food Properties during Freezing, Food Technology, 36(2), 92-96 (1982)
- 165) Chen, C. S.: Thermodynamic Analysis of the Freezing and Thawing of Foods: Enthalpy and Apparent Specific Heat, Journal of Food Science, 50, 1158-1162 (1985)
- 166) Mannapperuma, J. D. and Singh, R. P.: Developments in Food Freezing, In *Biotechnology and Food Process Engineering*, H. Schwartzberg and A. Rao (Eds.), Marcel Dekker, New York (1990)
- 167) Riedel, L.: Calorimetric Investigations of the Freezing of Fish Meat, Kaltetechnik, 8(12), 374-377 (1956) (In German)
- 168) Wang, D. Q. And Kolbe, E.: Thermal Properties of Surimi Analyzed using DSC,

- Journal of Food Science, 56(2), 302-308 (1991)
- 169) Hsieh, R. C., Lerew, L. E. and Heldman, D. R.: Prediction of Freezing Times for Foods as Influenced by Product Properties, Journal of Food Process Engineering, 1, 183 (1977)
- 170) Kostaropoulos, A. E. and Saravacos, G. D.: Thermal Diffusivity of Granular and Porous Foods at Low Moisture Content, Journal of Food Engineering, 33, 101-109 (1997)
- 171) Menting, L. C.: Retention of Volatiles during the Air Drying of Aqueous Carbohydrate Solutions, Ph. D. Thesis, Eindhoven University of Technology (1969), Cited by Coumans, W. J., Kerkhof, P. J. A. M. and Bruin, S.: Theoretical and Practical Aspects of Aroma Retention in Spray Drying and Freeze Drying, Drying Technology, 12(1&2), 99-149 (1994)
- 172) スハス・V・パタンカー著, 水谷幸夫・香月正司訳: コンピュータによる熱移動と流れの数値解析, 森北出版, 42-81 (1985)
- 173) Murray, W.D. and Landis, F.: Numerical and Machine Solutions of Transient Heat-Conduction Problems Involving Melting or Freezing, Transactions of the ASME, 81-C, 106-112 (1959)
- 174) 齋藤武雄: 「移動境界伝熱学」, 養賢堂, pp.12-13 (1994)
- 175) Farid, M: A Unified Approach to the Heat and Mass Transfer in Melting, Solidification, Frying and Different Drying Processes, Chemical Engineering Science, 56, 5419-5427 (2001)

## 論文および研究発表

### <発表論文>

#### (国内)

1. 荒木徹也・相良泰行・瀬尾康久・大下誠一・川越義則：細胞質材料の凍結乾燥特性と移動物性値の計測，低温生物工学会誌第43巻2号，pp.112～117（1997）
2. 上西浩史・荒木徹也・相良泰行：ミソペーストの凍結乾燥条件と移動物性値に関する研究，日本冷凍空調学会誌論文集第16巻3号，pp.273～281（1999）

#### (海外)

3. Tetsuya Araki, Yasuyuki Sagara, Armansyah H. Tambunan and Kamaruddin Abdullah: Measurement of Transport Properties for the Dried Layer of Several Food Materials Undergoing Freeze Drying, Buletin Keteknikan Pertanian, Vol.12 (2), pp.18-31 (1998)
4. Tetsuya Araki, Yasuyuki Sagara, Kamaruddin Abdullah and Armansyah H. Tambunan: Transport Properties of Cellular Food Materials Undergoing Freeze-drying, Drying Technology, Vol.19 (2), pp.297-312 (2001)

### <著書・解説記事など>

1. 相良泰行編：「食の科学ライブラリー1 食の先端科学」第4章 インスタント化技術—凍結乾燥法—（分担執筆、相良泰行・荒木徹也），朝倉書店，pp.44-65（1999）
2. 荒木徹也・白樫了：生体・食品の凍結プロセスシミュレーションモデルの開発，冷凍，2002年1月号掲載予定

### <国際会議・学会発表>

1. Araki, T., Sagara, Y., Tambunan, A. H. and Kamaruddin, A.: Measurement of Transport Properties for the Dried Layer of Several Food Materials Undergoing Freeze Drying, Indonesian Society of Agricultural Engineering (PERTETA ' 98), UGM-Yogyakarta, Indonesia, July 1998
2. Araki, T., Sagara, Y. and Kamaruddin, A.: Measurement of Drying Characteristics and Transport Properties for the Dried Layer of Cellular Food Materials Undergoing Freeze-drying, 11th International Drying Symposium (IDS ' 98), Halkidiki, Greece, August 1998
3. Araki, T. and Sagara, Y.: Transport Properties and Structure of Cellular Food Materials, 36th World Congress of Cryobiology, Marseille, France, July 13, 1999

4. Araki, T., Sagara, Y., Kamaruddin, A. and Tambunan, A. H. : Transport Properties of Cellular Food Materials Undergoing Freeze-drying, 1st Asian-Australian Drying Conference, Bali, Indonesia, October 26, 1999
5. Kaminishi, K., Araki, T. and Sagara, Y.: Freeze-drying Condition and Transport Properties of Miso Paste, 8th International Congress on Engineering and Food, Puebla, Mexico, April 12, 2000
6. Araki, T. and Sagara, Y.: Optimum Heating Temperature of Cellular Food Materials Undergoing Freeze-drying, 1st Nordic Drying Conference, Trondheim, Norway, July 2001
7. Araki, T., Shirakashi, R. and Sagara, Y.: Numerical Simulation of Freezing Process of Coffee Solutions Related to Freeze-drying, 2nd Asia-Oceania Drying Conference, Penang, Malaysia, August 2001
8. Araki, T., Shirakashi, R. and Sagara, Y.: A Numerical Model For Freezing of Coffee Solutions as Preliminary Operation of Freeze-drying Process, 7th Conference of Food Engineering, AIChE Annual Meeting, Reno, Nevada, November 2001 (Cancelled)

<国内学会発表>

1. 荒木徹也・相良泰行・瀬尾康久・大下誠一・川越義則: 細胞質材料の凍結乾燥特性と移動物性値の計測, 低温生物工学会, 東京, 1997年5月
2. 荒木徹也・相良泰行・瀬尾康久・大下誠一・川越義則: 細胞質材料の凍結乾燥特性と移動物性値の計測, 農業機械学会第58回年次大会, 佐賀大学, 1999年4月
3. 荒木徹也・相良泰行: 食品材料の凍結乾燥プロセスにおける移動物性値の計測, 第20回日本熱物性シンポジウム, 東京, 1999年10月
4. 上西浩史・荒木徹也・相良泰行: ミソペーストの凍結乾燥条件と移動物性値に関する研究, 日本食品科学工学会第47回大会, 東京, 2000年3月
5. 荒木徹也・相良泰行: 細胞質材料の凍結乾燥プロセスにおける移動物性値の計測, 日本食品工学会第1回年次大会, 東京水産大学, 2000年8月
6. 荒木徹也・白樫了・相良泰行: DSCによるコーヒー水溶液の状態図および熱物性値の測定, 農業機械学会第60回年次大会, 鳥取大学, 2001年4月
7. 荒木徹也・白樫了・相良泰行: 溶液系材料の凍結プロセスシミュレーション, 平成13年度日本冷凍空調学会学術講演会, 東京商船大学, 2001年10月

## 謝 辞

相良 泰行 助教授（東京大学大学院農学生命科学研究科農学国際専攻）

私と相良先生との出会いは、学部在学中の 1995 年当時、「青年海外協力隊に応募する」ことの是非をめくり相談させて頂いたことに始まります。この相談の結果、私は何らかの専門性を身につけた後に、ライフワークとして国際協力分野の仕事に取り組むという明確な目的意識を持つに至りました。これは相良先生自身が 1988 年から 90 年までの 2 年間、インドネシアのボゴール農科大学に JICA 長期専門家として赴任され、国際協力の現場を経験しておられたからこそ、当時の私も相良先生のアドバイスを信じ、受け入れることができたのだと思います。そして私はこの計画を実現するために、相良先生の直接指導のもと大学院博士課程を終了すること、さらに大学院在学中に国際協力の現場での経験を積み重ねる機会を与えて頂くことで合意しました。

このような合意のもと、「食品の凍結乾燥」という研究課題を通して食品工学分野の専門性を修得する機会を与えて頂き、また凍結乾燥という現象そのものが食品工学だけではなく、移動現象論、化学／乾燥／伝熱／機械／真空工学など数多くの学問分野と密接に関連した実に奥の深い現象であるのだということ、を、逐一ご教示頂きました。それと同時に、1997 年 9 月から 1998 年 8 月までの約 1 年間、インドネシアのボゴール農科大学に留学し、国際協力の現場とはどのようなものなのかを肌で感じる、またとないチャンスを与えて頂きました。

本論文は冒頭で述べた相良先生と私との間の合意の証として執筆しました。個人の自由を重んずる大学にあっては、教官と学生との間にはいかなる上下関係も存在してはならず、対等な人間同士であるべきなのだという強い信念を相良先生との間で共有していたからこそ、私も無事こうして本論文を書き上げ、博士課程を終了することができました。

最後になりましたが、1995 年 4 月から 2001 年 12 月の博士論文提出に至るまで約 7 年間、常に熱意のある指導を賜り、かつ人生の指針を示し導いて頂いたことに対して、心より感謝いたします。そして、今後とも私を見守ってくださいますよう、改めて宜しくお願い申し上げます。

白樫 了 助教授（東京大学生産技術研究所）

白樫先生には、私が博士課程に進学した当初から三年間にわたり、懇切丁寧なご指導を賜りました。本論文の第4章は、白樫先生のご指導なくしては完成に導くことさえ困難であった部分であり、凍結モデル簡略化の指針から熱分析手法、そしてプログラミングに至るまで逐一ご教示頂いたことを大変有り難く思っております。

また、東京大学生産技術研究所において実験装置使用の便宜を図っていただいたこと、さらに最後の一年間は白樫先生ご自身が在外研究のためご多忙な日々を送っておられたにも関わらず、電子メールを通してたびたび貴重なご助言を頂いたことも、浅学な私にとって非常に大きな支えとなりました。

ここに改めて、三年間お世話になりましたことを御礼申し上げます。

西尾 茂文 教授（東京大学生産技術研究所）

西尾先生には、特に最後の一年間、直接ご指導を頂いていた白樫先生が在外研究のため日本におられない間も、引き続き東京大学生産技術研究所に出入りさせて頂くばかりか、実験装置の使用から院生室での席の確保に至るまで様々な便宜を図って頂きました。また、西尾先生の研究室の方々との交流の機会を数多く与えて頂いたことも、忘れられない思い出となりました。他学部からたまたまお邪魔するだけの私にこのような格別なご配慮を頂き、また本論文提出にあたり快く審査員をお引き受け頂いたことに対して、厚く御礼申し上げます。

高野 清 助手（東京大学生産技術研究所）

高野先生には特に実験で必要となる液体冷媒の補給や消耗品の購入など、研究を円滑に進めるために欠かせない部分を、本当にきめ細かにアレンジして頂きました。ここに御礼申し上げます。

あわせて、東京大学生産技術研究所西尾・白樫研究室の皆様方には多方面でお世話になり、また親しくして頂きました。ここに感謝申し上げます。

Kamaruddin Abdullah 教授（ボゴール農科大学大学院農業工学部）

Kamaruddin 先生には、私が 1997 年 9 月から 1998 年 8 月まで約 1 年間ボゴール農科大学に留学した時から今に至るまで、公私にわたり様々なご指導ならびにご配慮を頂いております。また、本論文提出に当たり、快く論文引用の同意承諾書に署名して頂きました。ここに改めて厚く御礼申し上げますとともに、来年度よりインドネシアで NGO 活動に従事するにあたり、なにとぞ宜しくお取りはからい下さいますよう、ここにお願い申し上げます。

Armansyah Halomoan Tambunan 講師（ボゴール農科大学大学院農業工学部）

Armansyah 先生にはボゴール農科大学留学当時より非常にお世話になることが多く、また現在は教育支援 NGO の代表として、私が今後 NGO 活動に取り組むことができるように、ご多忙にもかかわらず周到な準備をして頂いております。また、本論文提出に当たり、快く論文引用の同意承諾書に署名して頂きました。ここに感謝申し上げますとともに、今後とも変わらぬご協力・ご支援を頂けますよう、改めてよろしくお願い申し上げます。

瀬尾 康久 教授（東京大学大学院農学生命科学研究科）

瀬尾先生には私が生物プロセス工学研究室の修士課程院生として所属していた当時の研究室指導教授として御指導頂きました。また、本論文提出に当たり、快く論文引用の同意承諾書に署名して頂きました。ここに御礼申し上げます。

大下 誠一 助教授（東京大学大学院農学生命科学研究科）

大下先生には私が生物プロセス工学研究室の修士課程院生として所属していた当時より機会あるごとに御助言を頂きました。また、本論文提出に当たり、快く論文引用の同意承諾書に署名して頂きました。ここに御礼申し上げます。

川越 義則 助手（東京大学大学院農学生命科学研究科）

川越先生には私が農学国際専攻博士課程に進学後も、実験装置の使用等の便宜を図って頂きました。また、本論文提出に当たり、快く論文引用の同意承諾書に署名して頂きました。ここに御礼申し上げます。

宮脇 長人 助教授（東京大学大学院農学生命科学研究科）

宮脇先生には直接ご助言を頂く機会が何度かあり、また本論文第4章の食品凍結の問題について数多くの質の高い先行研究成果を公表しておられ、本論文中で提唱した凍結モデルにおいても宮脇先生の研究成果を取り入れた形となっております。先行研究により道筋を与えて頂いたこと、および本論文提出に当たり快く審査員をお引き受け頂いたことに対して、厚く御礼申し上げます。

太田 猛彦 教授（東京大学大学院農学生命科学研究科）

太田先生には私の本業である食品凍結乾燥というよりはむしろ国際協力の分野でお話を伺うことがたびたびであったにもかかわらず、本論文提出に当たり快く審査員をお引き受け頂いたことに対して、厚く御礼申し上げます。

野口 明德 教授（独立行政法人 国際農林水産業研究センター）

野口先生にはご多忙を極める中、本論文提出に当たり快く審査員をお引き受け頂いたことに対して、厚く御礼申し上げます。

上西 浩史 氏（味の素株式会社）

上西氏には1998年度の卒業論文研究で第2章の貴重なデータを取得して頂きました。また、本論文提出に当たり、快く論文引用の同意承諾書に署名して頂きました。ここに改めて御礼申し上げます。また、来年度より相良研究室所属

の修士課程院生として本論文の成果を引き継いで頂くこととなりますが、実務経験を踏まえた上で、より実用的な見地から研究に取り組んで頂けるものと大いに期待しております。優秀な後輩に恵まれたことを幸せに思っております。

まだまだお礼を申し上げたい方々は数多くおられますが、紙幅の都合上、特にお世話になった方々および相良研究室の皆様のお名前のみ、以下に列挙させていただきます。

<特許発明者（相良先生除く）>

吉沢正一氏、中山春巳氏、奥谷佳史氏（以上、クノール食品株式会社）

辻本進氏、永島賢一氏、西ノ宮武氏（以上、味の素株式会社食品総合研究所）

<文献データ提供>

稲木幹也氏（味の素ゼネラルフーズ株式会社）

<相良研究室の皆様>

都甲洙氏、江原正規君、森田智君、蔦瑞樹君、池田岳郎君、上野茂昭君、古山龍哉君、山田員弘君、市来敏和君、山崎理恵さん、澤田圭司君、富澤晶子さん、橋本理帆さん、日置真由美さん、矢嶋みつほさん

そして、私が今日こうして博士論文を提出し、また今後はインドネシアでのNGO活動という新しい世界にチャレンジすることが出来るのも、ひとえに私自身の生き方に対する両親の理解と暖かい愛情があつてこそで、この場をお借りして両親に感謝したいと思います。

最後に、学術論文と直接的には無関係なことではありますが、私自身は神を信じる力と、それを教えてくれたある友人の存在なくしては、これから国際協力の仕事に一生を捧げるために必要な、真の人間性と呼べるものを獲得できなかったことを告白しなければなりません。

神に感謝の祈りを捧げます。

2001年12月20日 筆者記す

荒木 徹也