

日本冷凍協会刊行図書目録

図 書 名	定 価	会 員 価	重 量 (郵送料換算)
線 図			
アンモニアモリエル線図	¥ 20	—	50 g
フロン12モリエル線図	¥ 20	—	50 g
フロン22モリエル線図	¥ 20	—	50 g
フロン22モリエル線図 (特大版)	¥ 150	—	50 g
湿り空気線図 内田秀雄作	¥ 30	—	50 g
抜刷, その他			
合本用ファイル (冷凍・冷凍空調技術)	各¥ 350	—	250 g
冷凍すり身	¥ 50	—	50 g
冷凍品の解凍 田中武夫著	¥ 200	—	50 g
冷凍食品製造の現況と問題点 (シンポジウム)	¥ 300	—	50 g

特集号 バックナンバー

会誌は送料60円加算して下さい。

冷凍・空調設備の (前編)	(43. 9)	¥ 300	熱の有効利用と冷凍空調 (51. 10)	¥1,000
自動化と省力化 (後編)	(43. 10)	¥ 300	冷凍用止弁制御弁とその応用 (52. 2)	¥1,000
産業特殊空調	(44. 11)	¥ 300	冷媒とプラインの物性 (52. 10)	¥1,000
低温ターボ冷凍機応用	(45. 6)	¥ 300	冷凍空調における防災計画 (53. 3)	¥1,000
食品の予冷・冷却	(47. 10)	¥ 400	冷凍空調機の騒音・振動と防止技術 (53. 7)	¥2,000
最近の圧縮機の問題点と動向	(47. 12)	¥ 400		
大空間の空調	(48. 3)	¥ 400	"冷凍空調技術"	
船内冷凍 (前編)	(48. 12)	¥ 400	冷凍空調装置の設計例 (前篇) (52. 2)	¥ 600
液体ヘリウム技術と超電導	(49. 3)	¥ 400	〃 (中篇) (52. 3)	¥ 600
冷凍食品取扱基準内外の動向	(49. 6)	¥ 400	〃 (後篇) (52. 4)	¥ 600
エネルギー有効利用と冷凍空調	(49. 12)	¥ 700	ユニット型空調設備法規マニュアル (52. 9)	¥ 600
世界の冷凍空調事情	(50. 9)	¥ 700	中形冷凍機とその取扱 (前篇) (53. 6)	¥1,000
冷凍50年と今後の展望	(50. 12)	¥ 700	〃 (後篇) (53. 7)	¥1,000
冷凍食品の配送	(51. 6)	¥ 700		

冷凍, 冷凍空調技術バックナンバー取揃えてあります。詳しくはお尋ね下さい。

地 帯 別	料 金						備 考		
	1kg まで	2kg まで	3kg まで	4kg まで	5kg まで	6kg まで			
東 京 都 23 区 内	¥ 250	¥ 300	¥ 350	¥ 400	¥ 450	¥ 500	普通郵便物		
都下・神奈川・山梨・新潟・長野・富山 石川・千葉・埼玉・群馬・栃木・茨城・ 福島・宮城・山形・静岡・岐阜・三重・ 滋賀・愛知	¥ 350	¥ 420	¥ 490	¥ 560	¥ 630	¥ 700			
秋田・岩手・青森・福井・京都・大阪・ 兵庫・奈良・和歌山・鳥取・岡山・広島 島根・香川・徳島・愛媛・高知	¥ 450	¥ 520	¥ 590	¥ 660	¥ 730	¥ 800			
北海道・山口・九州・沖縄各地方	¥ 550	¥ 620	¥ 690	¥ 760	¥ 830	¥ 900			
書 籍 小 包……………全国均一									
250 g まで	120円	500 g まで	160円	1 kg まで	200円	1.5kg まで	240円	2 kg まで	280円
小包速達料金……………	2 kg まで 250円		2 kg をこえ 4 kg まで 380円						

研究論文

食品凍結における熱移動の
数学的取扱い

Mathematical Treatment of Heat Transfer
During Freezing of Food

林 勇 二 郎*
Yujiro HAYASHI
山 口 邦 彦*
Kunihiko YAMAGUCHI

Summary

The accurate prediction of heat transfer during freezing of food is greatly useful for the determination of proper handling of procedures of frozen food. On freezing of aqueous solutions, solute is rejected at the solid-liquid interface and diffuses into liquid part in cells, so the solute concentration increases. This induces many characteristic phenomena in freezing of food, such as a depression of freezing temperature, an appearance of freezing zone, ice crystallization due to a constitutional supercooling, and etc.

In this paper, freezing of cellular material including aqueous solutions is investigated experimentally and analytically, as a fundamental study on freezing of food.

By experiments of freezing of the aqueous solutions of sodium chloride, three regions—a solid, a solid-liquid and a liquid—were recognized to coexist together in the freezing process. In the solid-liquid region, when freezing proceeds, freezing fronts were found to occur stepwise within several adjacent cells. Furthermore, the mechanism of the freezing process was clarified in connection with the constitutional supercooling of the solution. The analytical solutions for the freezing problem of saline solutions were obtained by an approximation of using apparent heat capacity involving latent heat of fusion released in the solid-liquid region.

1. 結 言

食品の凍結過程における温度分布, 凍結の状態等を正確に把握することは, 食品鮮度とも関連して, 最適な冷凍操作の条件を決定するうえで重要である。しかし, 食品の凍結は, たとえそれらの熱物性がどんなに正確に与えられても, これまでの相変化を伴う伝熱問題のように簡単に扱えるものではない。これは, 食品の構造やその中に含まれる成分の複雑さによることはもちろんであるが, むしろそれらの物性的処理の範囲を越えた, 複雑な凍結挙動のためと言っても過言ではない。

なかでも, 細胞の機械的損傷の大きな原因となる最大氷結晶生成帯の出現は, 共融状態にある無機塩水溶液が, 無数のセル群に閉じ込められている食品特有の現象の一つであり, 食品工学のみならず熱工学的に

も極めて興味深いものである。一方, Plankの凍結相のごとく, 凍結が結合水にまで及ぶ議論は, 膠質的損傷が問題となる食品の凍結・解凍の可逆性, さらには生物学的意味において重要となる⁽¹⁾。その他, 物理的, 生物学的にも凍結に伴う多くの問題があるが, これらはそれぞれの目的に応じた種々の観点から追究されねばならない。

本研究では, 食品凍結において最も特徴的な役割を演ずる自由水の凍結に対象を限定し, セル状物体としての狭い領域に閉じ込められた塩類水溶液の凍結を, 実験的, 理論的に追究する。即ち, 固一液共存の状態にある凍結帯の出現を, セル群に含まれる水溶液の凍結による溶質の排出・拡散, それによる凝固点降下および溶液の組成的過冷の現象と関連づけて明らかにす

* 金沢大学工学部機械工学第2学科
原稿受付 昭和54年3月16日

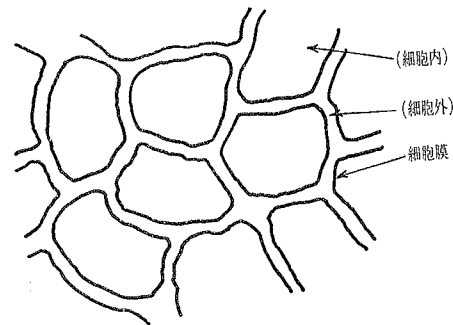


図1 セル状物体

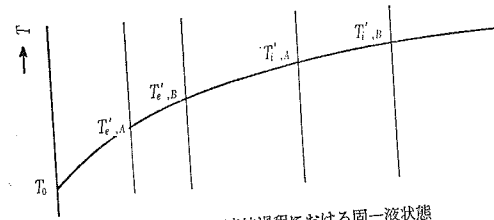
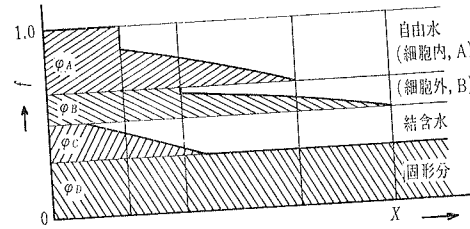


図2 食品の凍結過程における固-液状態

る。さらに、これらの凍結挙動に対して、溶質濃度と温度の熱力学的平衡の見方を導入することによって、従来の手法から一歩進んだ食品凍結の数学的取扱いを提示するものである。

2. 理論解析

2.1 食品およびその凍結

食品は一般に水分、脂肪、たん白質、炭水化物、無機質からなり、その凍結は無機塩類を溶質とした水溶液(自由水)およびたん白質等を主成分とした膠質溶液(結合水)の凍結と考えられる。即ち、食品構造は自由水、結合水および凍結とは無関係の固形分の簡単な組成からなると見なされ、図1に示されるようなセル状物体では、さらに細胞内と細胞外としての領域的区分が付加される。

図2は以上の観点で凍結進行中にある食品の凍結状態、即ち固相-液相割合の分布をある温度場に対して示したものである。ここでは、自由水に対してのみ細胞内外の区分を行っているが、これは水溶液の凍結に

おいては溶質の排出および拡散等の空間的挙動が問題になること、また凍結が細胞の外で始まるかあるいは内でも始まるかの見方が、時には重視されることを踏まえてのものである。結合水と固形分に対しては特にこの考慮は必要としない。同図において注目すべきことは、凍結の状態(固相-液相の割合およびその分布状態)が、食品の構造および溶液の性質によって異なり、それらは場の温度と関連づけられることである。水溶液の凍結が対象となる温度範囲は、氷結曲線と関係づけられる初期の溶質濃度に対する平衡温度から共晶温度までであり、溶質の種類や濃度によって異なる。一方結合水の凍結に対しては、その機構の詳細は明らかではないが、対象となる温度は一般的には水溶液のそれよりも低い範囲となる。

以上、食品の凍結を極めて簡単なモデルで示したが、食品の種類や凍結の目的によってはさらに簡略化されるものもある。例えば、セル状物体に属さないあるいは細胞内外での凍結の差異が重視されない食品においてはそれらの区別の必要はなく、また結合水の挙動に影響される細胞の生死の問題、あるいは通常の食品冷凍のように結合水にまで及ぶ温度範囲が対象とならないような場合には、問題を自由水の凍結に限定することができる。図2のモデルに示される一般論としての凍結は次の機会に譲ることとし、本報では食品凍結において極めて興味深い特徴を示す自由水の凍結に焦点を絞ることとする。

2.2 セル群に含まれる水溶液の凍結

図3にセル群に含まれる水溶液の凍結過程を示す。ここで提示したセル状物体のモデルは、熱流方向と垂直な不透過性のセル壁により等間隔に仕切られた一次元セル群であり、前に示した食品モデルにおいて固形分結合水を除外し、さらに細胞内外の構造的区分を無視したものである。この簡単なモデル化は、狭い領域に閉じ込められた水溶液凍結の挙動の追究、およびその現象を含めた理論解析の妥当性を実験的に正確に比較評価するために採られたものであり、著者が本報で目的としている範囲では十分に許されるものと考えられる。以下、図3にもとづいて凍結の過程を説明する。

セル壁での温度が、そこに含まれる水溶液の初期濃度 C_i に対する平衡温度 T'_i になった時点で、そのセルでの凍結が始まる。試料の温度低下とともに凍結はセル内部に進行し、凍結によって排出された溶質はセル内の未凍結溶液中に拡散し、排出分だけ溶質濃度を高める。この際、隣接のセルへは溶質は拡散しないため、セル後端で濃度勾配が零となり、セル壁が無い場

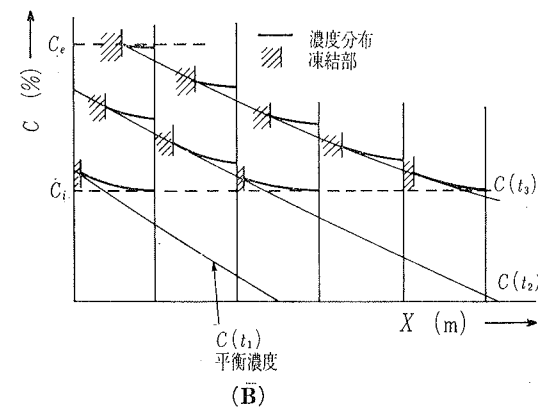
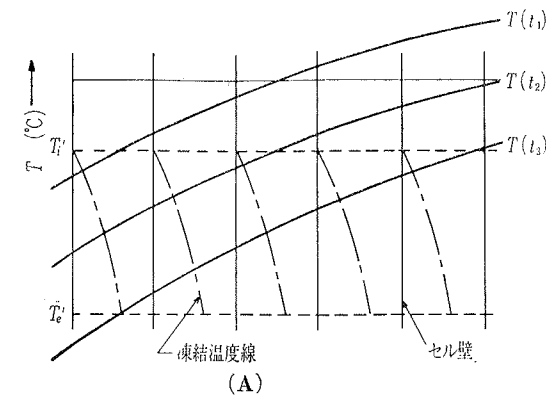


図3 セル群に含まれる水溶液の凍結過程

合と比べて組成的な過冷(実際の濃度が温度に対する平衡濃度より小さい)がより生じ難いことが予想される。一方、凍結面での温度と濃度は状態図における冷却曲線で関係づけられ、従ってセル内の凍結は図中の鎖線で示されるように凝固点の降下を伴って進行し、濃縮溶液が共晶点に達した瞬間、溶質と氷が分離した完全固体となる。従って、一つのセルが凍結し終わらなくても、隣接のセルが順次凍結し、ステップ的狀態で凍結が進行中のセル群からなる固-液共存帯が出現することが予期される。

2.2.1 固-液共存帯での固相割合および発熱分布
固-液共存帯の任意の位置での固相割合 f 、凍結による発熱(相変化潜熱の放出による) q は、セル内に含まれる初期濃度に対する溶質量のバランス、および温度と濃度の平衡の関係、 $C=g(T)$ より、温度のみの関数となりそれぞれ式(1)、(2)で与えられる。なお、この際以下の事項を仮定している。

- 1) セルの大きさは十分小さく、固-液共存帯での固相割合の分布は連続的であり、かつ濃度と温度の熱力学的平衡が局所的に成立する。
- 2) 水溶液の分配係数は零であり、また凍結面は平

面のため固相内に溶液を捕獲することはない。従って、凍結によって溶質は完全に排出する。

3) セル壁は不透過性であり、各セルは独立である。

$$f(T) = 1 - \frac{C_i}{C} = 1 - \frac{g(T'_i)}{g(T)} \dots \dots \dots (1)$$

$$q(T, t) = -\rho_s L \frac{\partial}{\partial t} (1 - f(T)) = -\rho_s L k \frac{\partial T}{\partial t} \dots \dots \dots (2)$$

$$k = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{g(T'_i)}{g(T)} \right\}$$

ここで k の値は $g(T'_i)/g(T)$ の温度勾配で決ま

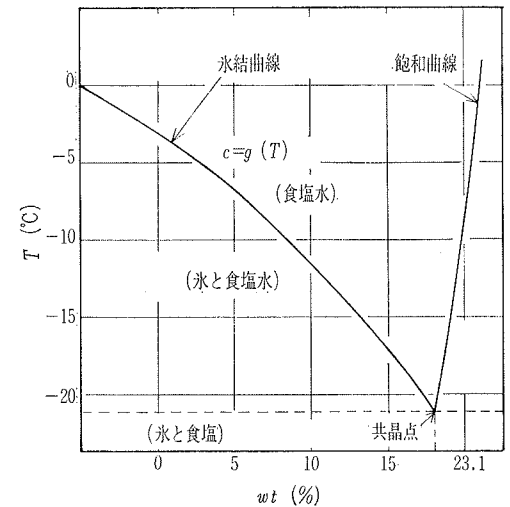


図4 食塩水溶液の状態図

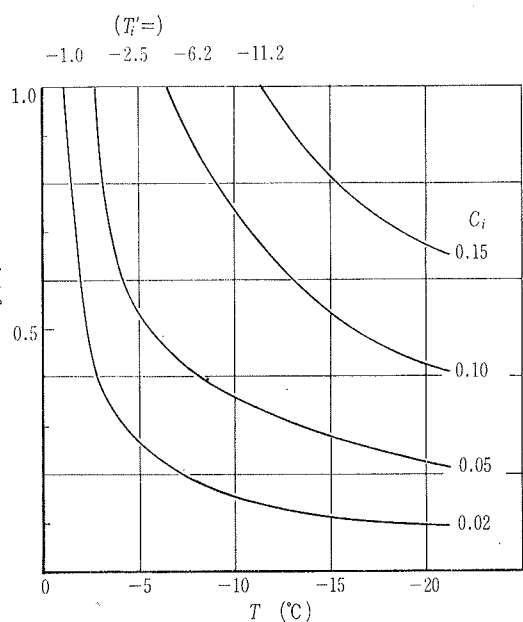


図5 $\frac{g(T'_i)}{g(T)} - T$

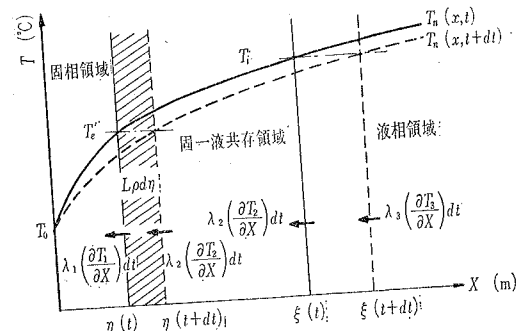


図6 座標系

るものであり、対象となる水溶液の状態図で関係づけられる。本実験で試料として用いた食塩水溶液(図4)を例に採れば、それに対するk値は図5の実線の勾配で与えられ、各初期濃度の平衡温度から共晶点温度の範囲で変化する。初期濃度が比較的高い場合にはk≠一定とみなすことができるが、ここでは固-液共存帯の温度域での平均値として扱うことにする。即ち式(2)より共存帯での発熱が温度の時間変化と関係づけられることになる。このことは共存帯での温度変化が、場の熱容量に凍結による発熱を含めた見掛けの熱容量と関係づけた、エネルギーバランスで凍結過程が処理されることを意味する(後出の式(5)参照)。

2.2.2 解析

溶液を含んだセル群の凍結を、固相、固-液共存相、液相の三領域にわたる熱伝導問題として扱い、その座標系を図6に示す。解析にあたり、前節の仮定に加えて下記のを設ける。

$$T_1 = \frac{(T_e' - T_0) \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{\kappa_1 t}} + T_0 \operatorname{erfc} \frac{n_1}{2\sqrt{\kappa_1}} - T_e'}{\operatorname{erfc} \frac{n_1}{2\sqrt{\kappa_1}} - 1} \dots\dots\dots (14)$$

$$T_2 = \frac{T_e' \operatorname{erfc} \frac{n_1}{2\sqrt{\kappa_2}} - T_e' \operatorname{erfc} \frac{n_2}{2\sqrt{\kappa_2}} - (T_i' - T_e') \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{\kappa_2 t}}}{\operatorname{erfc} \frac{n_1}{2\sqrt{\kappa_2}} - \operatorname{erfc} \frac{n_2}{2\sqrt{\kappa_2}}} \dots\dots\dots (15)$$

$$T_3 = T_i - (T_i - T_i') \frac{\operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{\kappa_3 t}}}{\operatorname{erfc} \frac{n_2}{2\sqrt{\kappa_3}}} \dots\dots\dots (16)$$

式(12)、(13)の係数n₁、n₂は、式(10)、(11)の関係より次の連立方程式の解で与えられる。

$$\frac{\lambda_1(T_e' - T_0)e^{-\left(\frac{n_1}{2\sqrt{\kappa_1}}\right)^2}}{\sqrt{\kappa_1} \operatorname{erfc} \frac{n_1}{2\sqrt{\kappa_1}}} + \frac{\lambda_2(T_e' - T_i)e^{-\left(\frac{n_2}{2\sqrt{\kappa_2}}\right)^2}}{\left(\operatorname{erfc} \frac{n_1}{2\sqrt{\kappa_2}} - \operatorname{erfc} \frac{n_2}{2\sqrt{\kappa_2}}\right)\sqrt{\kappa_2}} = \frac{\sqrt{\pi} n_1 \rho_3 L \{1 - f(T_e')\}}{2} \dots\dots\dots (17)$$

$$\frac{\lambda_2(T_e' - T_e')e^{-\left(\frac{n_2}{2\sqrt{\kappa_2}}\right)^2}}{\left(\operatorname{erfc} \frac{n_1}{2\sqrt{\kappa_2}} - \operatorname{erfc} \frac{n_2}{2\sqrt{\kappa_2}}\right)\sqrt{\kappa_2}} + \frac{\lambda_3(T_i' - T_i)e^{-\left(\frac{n_2}{2\sqrt{\kappa_3}}\right)^2}}{\sqrt{\kappa_3} \operatorname{erfc} \frac{n_2}{2\sqrt{\kappa_3}}} = 0 \dots\dots\dots (18)$$

- 4) 初期の温度および水溶液濃度は一定であり、冷却面はステップ的に一定温度に維持される。
- 5) 試料は半無限体であり、一次元的とする。
- 6) 凍結による体積変化および浮力による対流の影響はない。
- 7) 熱物性は各領域で一定とし、凍結帯については固-液割合の分布を考慮した平均値とする。

[基礎方程式]

$$\frac{\partial T_n}{\partial t} = \kappa_n \frac{\partial^2 T_n}{\partial x^2} \quad (n=1,2,3) \dots\dots (3), (4), (5)$$

$$\kappa_2 = \lambda_2 / (C_2 \rho_2 + k \rho_3 L)$$

[初期・境界条件]

$$T_1(0, t) = T_0 \dots\dots\dots (6)$$

$$T_1(\eta, t) = T_2(\eta, t) = T_e' \dots\dots\dots (7)$$

$$T_2(\xi, t) = T_3(\xi, t) = T_i' \dots\dots\dots (8)$$

$$T_3(x, 0) = T_i \dots\dots\dots (9)$$

$$\lambda_1 \left(\frac{\partial T_1}{\partial x} \right)_\eta - \lambda_2 \left(\frac{\partial T_2}{\partial x} \right)_\eta = \rho_3 L \{1 - f(T_e')\} \frac{d\eta}{dt} \dots\dots\dots (10)$$

$$\lambda_2 \left(\frac{\partial T_2}{\partial x} \right)_\xi - \lambda_3 \left(\frac{\partial T_3}{\partial x} \right)_\xi = \rho_3 L f(T_i') \frac{d\xi}{dt} \dots\dots\dots (11)$$

各領域を、それぞれの初期・境界条件が一定である半無限体で近似することにより、解は Neumann 問題の拡張として与えられる。まず、各領域の境界での温度一定の条件、式(7)、(8)より、境界面位置η、ξは時間の平方根に比例する次式で表わされ、式(14)~(16)の温度分布の解を得る。

$$\eta = n_1 \sqrt{t}, \quad \xi = n_2 \sqrt{t} \dots\dots\dots (12), (13)$$

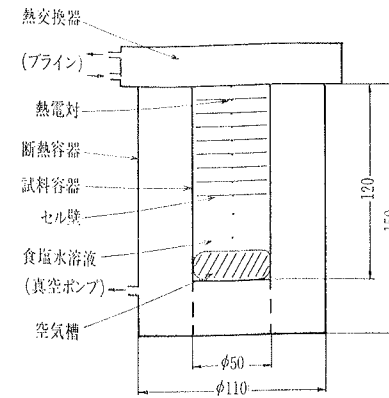


図7 実験装置の主要部

以上は、半無限体の一次元熱伝導を対象とした、特殊な条件のもとでの解析を示したにすぎない。しかしこの特殊性によってここで扱っている問題の本質が失われるのではなく、他の条件あるいは有限体を対象としたものでもかまわない。即ち、著者らの意図は飽くまでも固-液共存帯の挙動、およびそれを含めた凍結過程の伝熱的取扱にある。

この種の潜熱分散型の相変化問題については、これまでも種々報告されているが(2),(3),(4)、いずれも潜熱発散の挙動を現象的に関係づけたものではない。その点固-液共存帯での発熱分布を、場の温度と水溶液濃度との熱力学的平衡の関係づけにより表示した著者らの手法は、物理的意味を有するものと言え、水溶液の凍結を扱っている従来の報告(5),(6),(7)とも大いに異なるものである。

3. 実験装置と方法

実験装置の主要部は、試料容器、断熱容器および熱交換器よりなり、その概要は図7に示される。試料容器は、その内部が0.2mm厚の銅板で等間隔に仕切られたアクリル製の円筒であり、その上部は黄銅製の冷却板を介して熱交換器に装着されている。セル壁となる銅板と試料容器の間には若干のすき間が設けられており、それにより凍結の際に生ずるセル内の膨張圧を回避した。また、試料容器内に水溶液が充満されるよう、その底部に空気槽が装入されている。この槽は同時に凍結による容器内の圧力上昇の防止および試料の半無限体としての近似の役目を果たす。断熱容器内は真空ポンプにより2×10⁻³mmHgまで減圧され、これにより熱流の一次元性を近似した。熱交換器へは低温恒温槽で冷却されたクーラント(エチレン・グリコール水溶液)が循環され、その温度調節により冷却面温度一定の条件がステップ的に設定された。

実験は、セル幅2, 4, 6, 8mm, 食塩水溶液の濃度2, 5, 10%と変化させ、共晶点温度(-21.2°C)以下に維持された冷却面温度のもとで行われた。測定は、試料内の温度分布、凍結面位置の時間変化に対して行われ、同時に凍結の状態が写真により観察された。温度はセル壁中央に取付けられた0.1mmφ-c熱電対を用いて測定された。また、セル壁の凍結に及ぼす影響を明らかにするために、セルがない場合の実験も合わせて行った。この際、試料容器の上部に設けられた熱交換器による下方への冷却は、容器内での自然対流の影響を除外するうえで有効となる。

4. 実験結果と考察

4.1 凍結状態の観察

図8に濃度10%の場合を一例として、凍結状態の観察結果を示す。図より、試料全体が固相、固-液共存相、液相の3つの領域よりなっていることが判る。固-液共存域における個々のセルでは、固相と液相が予期したほど明確に区別できず、僅かに一部のセルでステップ的な凍結が確認されるにすぎない。しかしながら、食塩と氷が完全に分離する固相は、白濁した状態としてはっきりと識別できるものであり、セル内で固相、液相が領域的に分離して現われていなくても、完全に凍結しているものではない。これについては、溶質拡散に対するセル壁の効果が必要でも十分でなく、組成的過冷による不安定界面の出現、それによる溶液を捕獲した状態での凍結が行われているためと考えられる。図9は、凍結がステップ的に現われている共存帯の一部を示したものであり、各セル内の固相割合が凍結方向に減少しているのが判る。また、セル幅が2mmの場合には固-液界面が比較的安全であるのに対して、セル幅が大きくなるほど針状結晶からなる粗面

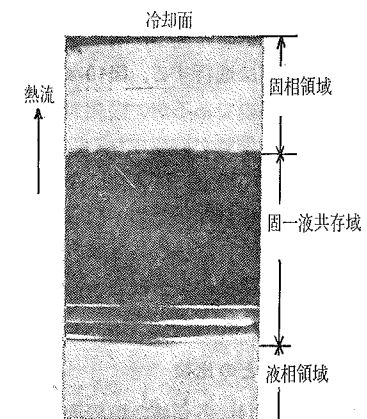


図8 凍結状態(食塩水溶液濃度10wt%, セル幅2mm)

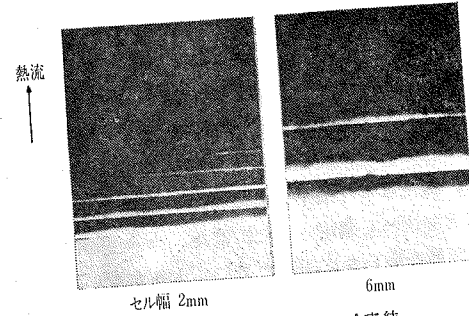


図9 セル群でのステップ凍結

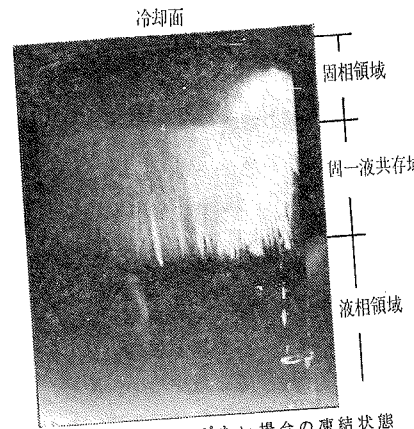


図10 セルがない場合の凍結状態

となり、組成的過冷による不安定性が強くなる傾向にあることが判る。

図10は、セル壁がない場合の凍結状態の観察結果を参考までに示したものである。実験条件は図8に示した場合と全く同じである。以下、その凍結の過程を簡単に述べる。冷却面温度をステップ的に降下させると同時に、非常に薄い平坦な水の層が冷却面上に形成される。この過程はごく短時間のものであり、やがて小さな針状の水結晶が伝熱面に垂直な方向に発生し、凍結面は粗雑な状態となる。時間の経過とともにこれらの結晶は成長し、水結晶の間に溶液を捕獲した固一液共存の状態凍結は進行する。図10は、約1.5時間後の状態を示したものであるが、固相領域と液相領域の間に固一液共存の領域が確認される。

以上、セル壁がない場合には凍結による排出溶質の拡散がセル壁が抑えられないため、組成的過冷による界面の不安定性が強くなり、固一液共存域の状態がセル群に含まれる水溶液の凍結の場合と大いに異なることが判る。

4.2 解析結果との比較

図11, 12および13, 14に各領域の境界面位置および試料内の温度分布に対する実験および解析結果を示す。

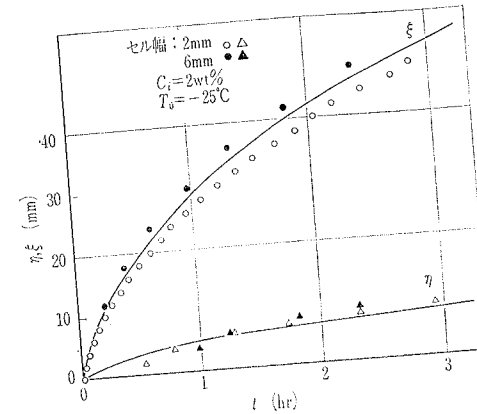


図11 界面位置の時間的変化

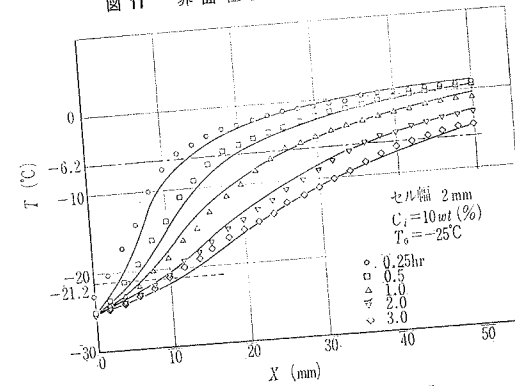


図12 温度分布の時間的変化

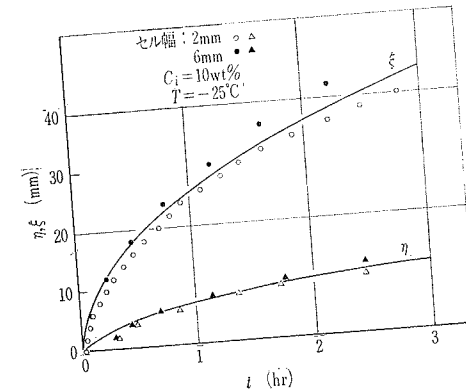


図13 界面位置の時間的変化

図11は、固相領域と固一液共存域の境界ηおよび固一液共存域と液相領域の境界ξの時間変化を、食塩水溶液濃度10%の場合について示したものである。ηは共晶温度となった位置として温度測定からも得られるが、完全に凍結した固相が白濁した状態で識別されるため、肉眼で観察された境界面位置を実験値とした。また、凍最先端の位置となるξは、セル内で凍結が開始した点をプロットしたものである。実際には、ξは時間的に不連続に変化するものであり、従ってここで

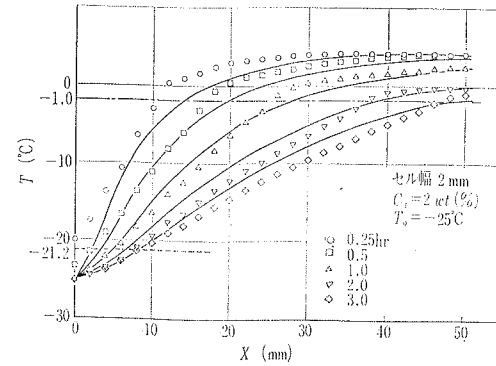


図14 温度分布の時間的変化

のξはセル幅の精度で連続性を有することになる。これらの実験結果は、図中実線で示される解析結果と良く一致しており、巨視的に捉えた境界面の移動は、ほぼ時間の平方根に比例すると言える。なお、初期における理論と実験のずれは、冷却面温度のステップ的一定の条件が十分設定されていないことによると考えられる。

同一の条件に対して示された試料内温度分布の時間変化についても、理論と実験がかなり良く一致していると言える。以上の結果は、水溶液濃度10%、冷却面温度-25°Cの場合を一例として示したものであるがその他の条件(図13, 14は水溶液濃度2%の場合の結果を示す)に対しても、実験と解析結果は定性的、定量的に満足されるものである。ただ、セル幅の大小によるξの差異が、図11, 13に現われている。これはセルの大きさによる組成的過冷の強さが、固一液共存域の組成構造(溶液捕獲の度合)に関係し、従ってそこでの熱伝導率に影響するためと考えられる。即ち、同じ固相割合にあるセルの熱伝導率は、固相、液相がステップ的な状態にあるよりも、溶液を内部に捕獲した固一液懸濁の状態にある方がより高いためと言える。表1に計算に用いた各領域の熱物性を示すが、共存域に対しては固相、液相の並列モデルのもとで推算した値としている。

5. 最大氷結晶生成帯についての熱的考察

最大氷結晶生成帯 (Zone of Maximum Ice Crystal

Formation) は、凍結によって最も数多く氷結晶が生ずるとされる、0~-15°Cの温度範囲にある領域をさし、氷結晶の析出による機械的損傷や種々の凍結変性によって品質に著しい影響を及ぼすものとして、重要な意味を有する(1), (8)。即ち、この温度域の速やかな通過が本来望まれるわけであるが、この領域は相変化潜熱の分散帯に相当するため、この取扱いは伝熱的にも難しいものとなる。

しかしながら、食品冷凍の分野で頻りに用いられているこの用語は、なかなか正確に理解できないようである。ここでは、前節までに得られた結果をもとに、最大氷結晶生成帯に対する若干の考察を試みてみる。

5.1 熱的平坦部としての最大氷結晶生成帯

食品に含まれる水溶液のため、食品の凍結はある温度域で生じ、沈る固一液共存状態の凍結帯として進行することは前に述べた通りである。最大氷結晶生成帯を、そこでの氷結晶出現の在り方は別にして、相変化潜熱の放散のために現われる熱的平坦部(thermal arrest)としての見方をするならば、凍結帯そのものに相当することになり、その温度範囲は食品に含まれる水溶液の濃度に対する平衡温度から共晶点温度までとなる。

図15は、食塩水溶液を含む半無限セル状物体の数点の場所における温度の時間変化を、図2のモデルにもとづく細胞内外の領域的差異を含めて解析し、その結果を示したものである。これより熱的平坦部として、最大氷結晶生成帯を0~-15°Cの温度域で位置づけ

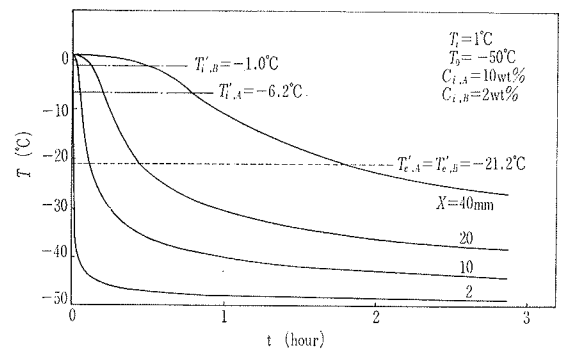


図15 凍結温度曲線

表1 物性値

$f(T_c) = 1 - \frac{g(T_c)}{g(T_c)}$	$k = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{g(T_c)}{g(T)} \right\}$	λ_1 $c\rho_1$ κ_1	λ_2 $c\rho_2$ κ_2	λ_3 (w/mk) $c\rho_3$ (J/m ³ k) κ_3 (m ² /s)
0.567	0.038	2.210 2.064.10 ⁶ 1.072.10 ⁻⁶	1.023 3.872.10 ⁶ 6.556.10 ⁻⁸	0.554 4.642.10 ⁶ 1.192.10 ⁻⁷

ること、特に下限値の決め方が絶対的意味を持っていないものでないことが判る。ただ、ここで示した例は水溶液のみを対象とした冷凍曲線であり、固形分その他を含む実際の食品では、それを含めた熱物性のもとの温度変化となるため、温度平坦部とみなされる範囲はさらに限定されるかもしれない。即ち、熱的にみた最大氷結晶生成帯は、食品に含まれる水溶液の性質のみならず、固一液共存相の組成変化が熱物性に及ぼす影響をも含めて、決定するのが妥当と言える。

5.2 氷結晶の発生機構

最大氷結晶生成帯に生ずる氷結晶は種々の形状を有し、その大きさや数は凍結速度に関係する。これまで、凍結帯における固一液相の割合が場の温度と関係づけられること、およびセル状物体では、時には、固相一液相がステップ的に生ずることを述べた。ここでは、凍結帯の凍結挙動を、溶質排出に伴う溶液の組成的過冷の考慮をも含めて、少し微視的に検討してみる。

(1) 組成的過冷と凍結の安定性

細胞膜の透過性を無視すれば、セル状物体としての食品の凍結は、個々の細胞内に含まれる静止水溶液の凍結となる。図16は1個の細胞を対象としたものであり、凍結によって固相内に含まれていた分の溶質が、未凍結部へ排出・拡散し、凍結界面前方に濃度境界層(実線)が現われることを示している。凍結の進行とともに、それらは(i)、(ロ)、(ハ)の過程をとり、そのときの温度場は図中に示されるそれぞれの分布に対応する。また図中の点線は、各時点での温度場に対応する溶質の平衡濃度分布を示したものである。凍結界面においては温度と濃度は平衡状態にあり、従って、

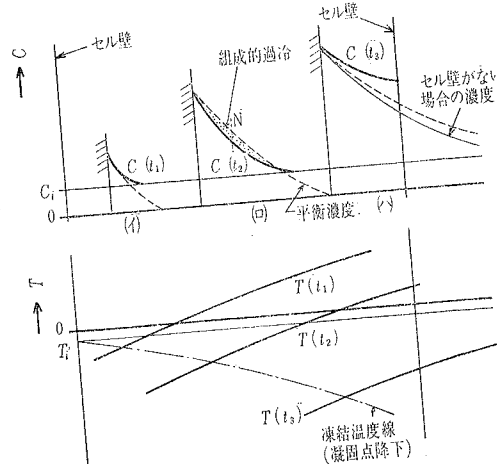


図16 凍結の進行に伴う、セル内濃度分布の変化

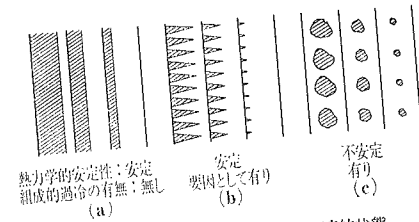


図17 セル群に含まれる水溶液の凍結状態

凍結は一点鎖線で示される凝固点降下を伴って進行することになる。

ここで、未凍結状態にあるセル内水溶液の熱力学的安定性について検討する。まず、(イ)の状態での水溶液濃度は、セル内のすべての場所で平衡濃度より高く熱力学的に安定である。従って、凍結は平坦な界面のまま進行することになる。しかし、(ロ)では両者は逆転しており、況る組成的過冷の状態として熱力学的に不安定になっていることを示している。この組成的過冷は氷結晶の発生、成長をもたらす、粗雑な凍結面を誘起する原因となる。即ち、組成的過冷にもとづく熱力学的不安定性は、凍結面形状の不安定化にとって代るものであり、実際には起らないのが普通である。また、このとき発生する氷結晶の形状は、不安定強さと関連するため針状、樹枝状、角板状など種々雑多なものとなることが予想される。(ハ)は壁面の存在が溶質の拡散を抑え、その結果、組成的過冷が現われにくいことを、セル効果の一例として示したものである。なお、ここで示した安定性についての(イ)、(ロ)、(ハ)の例は、単に説明上の都合上のものであり、この順序で現われることを意味するものではない。

図17は、一次元セル群のもので、以上の現象をスケッチ風に示したものである。ここで、(a)は組成的過冷が生ぜず熱力学的に安定なものであり、図16の(i)に相当する。(b)、(c)は組成的過冷と関係するものであるが、(b)の場合は前図(ロ)に相当し、結果として熱力学的に安定なものである。(c)は、(b)では実際には現れなかった過冷の状態が何らかの理由で存続し、ある過冷度に到達した時点で突然不安定化が生じた場合である。この途中まで続いた擬平衡状態の崩壊は、過冷度の最も強い場所(図16のN点)で起るものであり、臨界過冷度のもとの氷核の生成は、自己核生成(Self nucleation, homogenous nucleation)に近いものとなることが予想される。本研究の実験で現われた固一液共存帯の挙動は、(b)もしくは(a)に相当するものであり、食品冷凍の最大氷結晶生成帯として特徴づけられている(c)の現

象は確認されていない。しかし、本実験で扱っているセルモデルは実際の食品とは大いに異なるものであり、この差異は当然起り得るものと言える。

結論的には、食品に含まれている水溶液の組成的過冷が生じ得ること、その過冷は細胞内における自由水が結合水である膠質溶液と混在している食品の複雑な性状に関係していると考えられる。

(2) 凍結速度と氷結晶の成長

最大氷結晶生成帯における氷結晶の数や大きさについては、氷核が発生するための過冷度が臨界値となった以降の現象として議論される。即ち、擬平衡の状態が崩れた後の場の安定化への移行は、氷結晶の成長で補われる。従って、氷結晶の成長過程は、その際放出される潜熱を除去し得る能力としての凍結速度(正確には、そこでの温度勾配)との関連づけのもとで追究されねばならない。これについての詳細は、次の機会に譲る。

以上、本章では最大氷結晶生成帯について若干の考察を試みた。これより、本研究の実験における凍結帯の挙動が、実際の食品のもの大いに異なることが推察される。しかし、これは飽くまでも微視的な観点にもとづいてのものである。実際に生じると考えられる、擬平衡状態から安定への移行は、個々の細胞内で順次繰返されて行くものであり、これらの局所的かつ瞬時的な過渡現象は試料全体での非定常過程に優先するものではない。結論として、セル群に含まれる水溶液濃度と場の温度とを熱力学的平衡と関連づけた、4章までの数学的取扱いは、食品凍結に対して極めて意味を持つものと言える。

6. 結 論

食品凍結の基礎研究として、食塩水溶液を含むセル状物体の凍結を、実験的理論的に追究し以下の成果を得た。

- (1) 凍結によって溶質が排出されるため、個々のセル内では凝固点降下および組成的過冷による凍結面の不安定化が生じ、後者は粗雑な氷結晶の成長をもたらす。
- (2) セル壁は組成的過冷を抑制し、ステップ的な凍結を誘起する。この抑制の度合はセル幅が小さいほど大きい。
- (3) 水溶液を含むセル状物体の凍結は、固相、固一液共存相、液相の3領域問題として扱われ、セル内に含まれる水溶液の濃度と場の温度とを熱力学的に関係づけることにより、潜熱分散型の相変

化を伴う熱伝導問題として解析された。

- (4) 食品凍結における最大氷結晶生成帯について、若干の考察がなされた。

(記 号)

- C: 溶質濃度 (wt%)
 - c: 比 熱
 - f: 固相割合
 - L: 潜 熱
 - n_1, n_2 : 係 数
 - q: 発 熱 量
 - T: 温 度
 - T_i' : 初期濃度に対する平衡温度
 - T_e' : 共晶点温度
 - t: 時 間
 - x: 空間座標
 - η : 固相領域と固一液共存領域の境界位置
 - κ : 温度伝導度
 - λ : 熱伝導率
 - ρ : 密 度
 - ξ : 固一液共存領域と液相領域の境界位置
- 添 字
- 1: 固相領域
 - 2: 固一液共存領域
 - 3: 液相領域
 - 0: 冷却面位置 ($x=0$)
 - i: 初 期 値

参 考 文 献

- (1) 加藤舜郎, "食品冷凍の理論と応用", 光琳書院(昭和47)
- (2) 源生一太郎, 冷凍 47-533 (昭和47) p. 181.
- (3) S. H. Cho and J. E. Sunderland, ASME Journal of Heat Transfer, Vol. 91, Aug., 1969, p. 421.
- (4) R. H. Tien and G. E. Geiger, ASME Journal of Heat Transfer, Vol. 89, 1967, p. 421.
- (5) K. Stephan et al., Proceedings of the Fifth International Heat Transfer Conference, Vol. 1, 1974, p. 235.
- (6) B. W. Grange et al., Int. J. Heat and Mass Transfer, Vol. 19, 1976, p. 373.
- (7) J. P. Terwilliger et al., Chemical Engineering Science, Vol. 25, 1970, p. 1331.
- (8) 林弘通, 日本機械学会誌, 80~709 (1977) p. 1284.