

牛肉の凍結乾燥プロセスにおける 乾燥層の移動係数測定について

東京大学農学部

相良 泰行, 細川 明

Measurements of Dried Layer Transport Properties During Freeze-Drying of Beef

Yasuyuki SAGARA, Akira HOSOKAWA

*Faculty of Agriculture, University of Tokyo,
Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo 113*

凍結及び乾燥研究会誌 第27巻 別刷

1981

凍結及び乾燥研究会

牛肉の凍結乾燥プロセスにおける 乾燥層の移動係数測定について

東京大学農学部

相良 泰行, 細川 明

Measurements of Dried Layer Transport Properties During Freeze-Drying of Beef

Yasuyuki SAGARA, Akira HOSOKAWA

*Faculty of Agriculture, University of Tokyo,
Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo 113*

Thermal conductivities as well as permeabilities of the dried layer were determined from data obtained during freeze-drying process. A total of 23 samples of frozen raw beef were freeze-dried at the sample surface temperatures ranging from 30 to 100°C and the total pressures from 0.3 to 1.5 torr.

Comparisons were made of thermal conductivity data obtained by assuming the latent heat of sublimation to be equal to the values for pure ice, bovine muscle and frozen beef juice, respectively. Effect of convective contribution to heat transfer due to vapor flowing through the dried layer on thermal conductivity increased in proportion to the dried layer temperature gradient. There was no evident effect of the dried layer temperature on thermal conductivity in the temperature range from 3.0 to 40.8°C under conditions of the dried layer partial pressure of water vapor ranging from 0.3 to 0.5 torr.

Permeabilities were calculated from both equilibrium water-vapor pressure of pure ice and raw beef. The difference between the two calculated permeabilities was 15-43% and the latter values were found to agree with the results reported in other studies for the permeabilities of completely freeze-dried samples determined under steady-state conditions.

緒 言

凍結乾燥装置の最適運転操作法を確立し、乾燥時間を短縮するためには、乾燥プロセスにおける乾燥速度、材料内の温度・圧力・水分分布および乾燥時間などを定量的に把握する必要がある。乾燥層の移動係数、すなわち熱伝導率と透過係数はこれらを計算するために重要な物性値である。

これらの移動係数を測定する試みは数多く行なわれてきた。従来の測定法は定常法と非定常法に大別される。定常法²⁻⁹⁾は凍結乾燥した試料に圧力および温度勾配を与えて、熱および物質流量を求めることにより

測定する方法であり、非定常法^{10~18)}は乾燥データを用い、材料の乾燥状態を表現したモデルの熱および物質収支から計算して求める方法である。

食品の乾燥プロセスは通常全圧 $1.0 \sim 10^{-3}$ Torr, 材料表面温度 $20 \sim 60^\circ\text{C}$ の範囲で行なわれ¹⁾, 昇華面で発生した水蒸気が乾燥層内を流動する。定常法で測定された熱伝導率には水蒸気流動の影響が、また透過係数には乾燥層の温度勾配の影響が省かれている。また定常法で測定された透過係数の値は一成分ガスの圧力勾配のみを駆動力として得られたものであり、実際の乾燥プロセスのように非凝縮性ガス分圧の存在を考慮した測定法は数少ない。また、これらの移動係数は乾燥層の温度より圧力によって影響を受けるといわれ、実際の操作圧力より大きい圧力範囲 ($1.0 \sim 10^3$ Torr) で測定されているが、乾燥速度が熱移動速度に律速される場合、乾燥層の温度との関係を実際の操作圧力の範囲で定量的に把握することが重要であると思われる。したがって、これらの影響を検討せずに実際の凍結乾燥プロセスの計算に定常法で測定されたデータを用いることは不適當であると考えられる。

筆者らは以上の問題点を改善し、実際の乾燥プロセスの計算に利用できる移動係数値を得るために、食品材料を対象とした非定常測定モデルを提唱した。これに牛肉の両面放射加熱乾燥データ¹⁹⁾を適用し、乾燥層の熱伝導率と透過係数を求めた。次に、これらの移動係数と乾燥層温度ならびに圧力との関係を明らかにし、従来の測定値と比較することによりこの測定法の得失を考察した。また、実際の乾燥プロセスにおける温度・圧力操作との関連性も合わせて検討した。

非定常測定モデル

一次乾燥期における牛肉の乾燥状態を表現した数理モデル^{12,17)}を Fig. 1 に示す。このモデルについて次に示すような仮定を設けた。1) 試料は半無限平板とし、昇華面は試料両面から等速度で均一に後退する。2) 乾燥は準定常状態で進行し、試料内各部の温度、圧力および昇華面の位置等の経時変化は小さい。3) 乾燥層の水分分布と温度分布は直線で近似でき、凍結層の温度は均一で昇華面温度に等しい。4) 乾燥層を通して供給された熱は全て昇華潜熱として消費される。

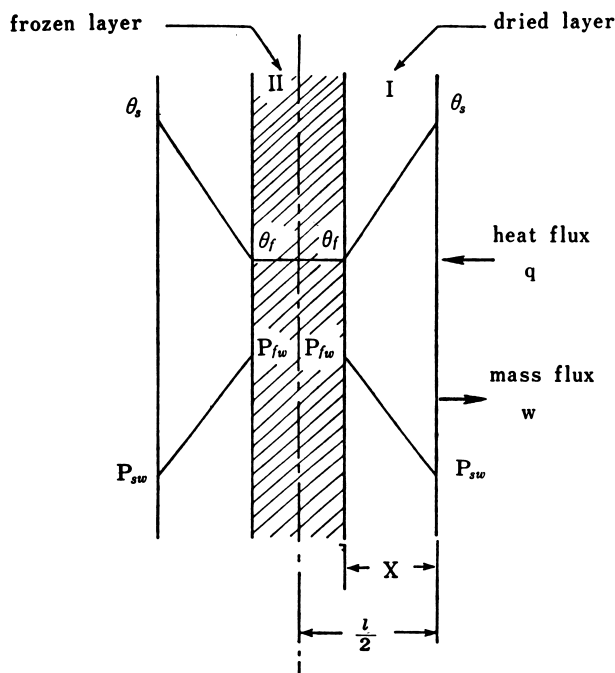


Fig. 1 Freeze-drying model for thermal conductivity and permeability analysis.

乾燥層の片側について熱および物質移動速度式を導入する。熱移動速度は

$$q = \frac{k_e}{X}(\theta_s - \theta_f) - w \int_{\theta_f}^{\theta_s} c_{pw} d\theta \quad (1)$$

ここで、上式の右辺第2項は昇華面で発生した水蒸気に吸収される熱流束を示す。熱移動速度と物質移動速度の関係は

$$q = w\Delta H \quad (2)$$

乾燥層を通る水蒸気の移動速度は

$$w = \frac{KM_w}{RT_f X} (P_{fw} - P_{sw}) \quad (3)$$

物質移動速度と乾燥速度 ($-dm/dt$) の関係は

$$w = \rho_l \frac{l}{2} \left(-\frac{dm}{dt} \right) \quad (4)$$

ここで、乾燥プロセスで除去可能な水分の総量を Fig. 2 に示す様に、 $m=1$ とした。乾燥層の厚さはこの m より次式で与えられる。

$$X = (1-m) \frac{l}{2} \quad (5)$$

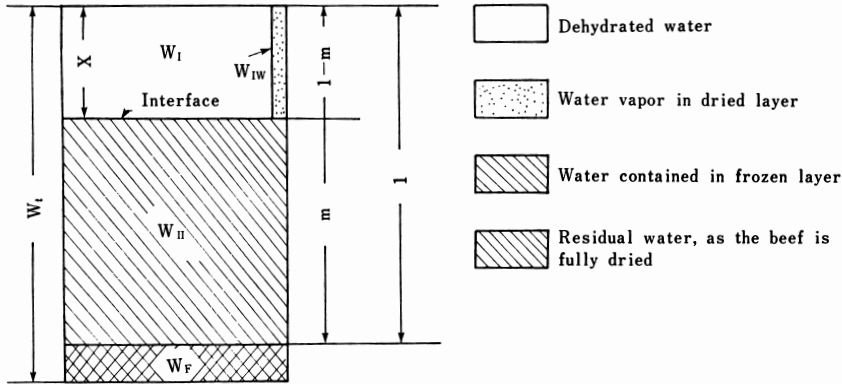


Fig. 2 Grouping of water in beef sample during sublimation dehydration.

(2)式と(4)式より熱移動速度と乾燥速度の関係が次式で与えられる。

$$q = \rho_l \frac{l}{2} \Delta H \left(-\frac{dm}{dt} \right) \quad (6)$$

(1)式と(3)式の X に(5)式で得られた X を代入すると乾燥水分率 $(1-m)$ が得られる。熱移動に関する(1)式と(6)式より

$$(1-m) = \frac{4k_e(\theta_s - \theta_f)}{\rho_l l^2 \left(\Delta H + \int_{\theta_f}^{\theta_s} c_{pw} d\theta \right) \left(-\frac{dm}{dt} \right)} \quad (7)$$

物質移動に関する(3)式と(4)式より

$$(1-m) = \frac{4KM_w(P_{fw} - P_{sw})}{\rho_l l^2 RT_f \left(-\frac{dm}{dt} \right)} \quad (8)$$

熱伝導率と透過係数はそれぞれ(7)式と(8)式を変形して次式で与えられる。

$$k_e = \alpha \rho_l^2 (\Delta H + \int_{\theta_f}^{\theta_s} c_{pw} d\theta) / 4 \quad (9)$$

$$K = \beta \rho_l^2 R T_f / 4 M_w \quad (10)$$

ここに,

$$\alpha = \frac{(1-m)}{(\theta_s - \theta_f) / \left(-\frac{dm}{dt}\right)} \quad (11)$$

$$\beta = \frac{(1-m)}{(P_{fw} - P_{sw}) / \left(-\frac{dm}{dt}\right)} \quad (12)$$

すなわち, α と β はそれぞれ $(\theta_s - \theta_f) / (-dm/dt)$ と $(P_{fw} - P_{sw}) / (-dm/dt)$ に対し $(1-m)$ をプロットした場合の原点を通る直線の勾配として与えられる.

昇華面の水蒸気圧は純水の平衡水蒸気圧を与える次式より計算した.

$$\begin{aligned} \log P_{fw} = & -2445.5646/T_f + 8.2312 \log T_f \\ & -0.01677006T_f + 1.20514 \times 10^{-5} T_f^2 \\ & -6.757169 \end{aligned} \quad (13)$$

さらに, 凍結牛肉の温度に対する平衡水蒸気圧を与える Cox ら²⁰⁾の実験式

$$P_{fw}^* = \exp\left(27.7 - \frac{12900}{1.8\theta_f + 491.7}\right) \quad (14)$$

を用い, 得られた透過係数 K^* を(13)式から計算した K と比較して示した. 計算に用いた物性定数の値を Table 1 に示した.

Table 1. Numerical values of the constants used in the calculation

Constant	Numerical value used	Literature
ΔH	734.18 (for frozen beef juice)	(23)
	677.03 (for pure ice)	(12)
	826.67 (for beef, bovine muscle)	(23)
c_{pw}	0.44 (for water vapor)	(24)
R	62362	(24)
M_w	18.02	(24)

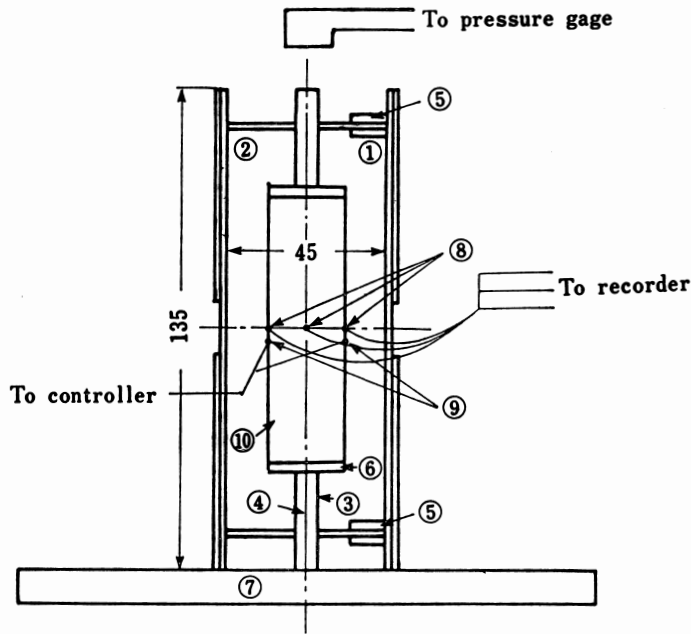
実験装置および方法

1. 輻射加熱用ヒータ 試作した輻射加熱用ヒータと試料容器の概略図を Fig. 3 に示した. 試料容器⑥には塩化ビニール管を厚さ22.5mmに切断して使用し, これをガラスウール④を金網③で補強した断熱板で支持し, この板とヒータ①, ②を連結した. 連結棒のネジ⑤により試料容器の出し入れと試料-ヒータ間の距離が調節可能である. この装置を凍結乾燥機の真空チャンバ内に組込んだ秤量装置²¹⁾上に設置し乾燥プロセスにおける試料重量の変化を連続記録した.

2. 温度計測とコントロール 試料両面と中心温度を測定するために, 銅-コンスタンタン熱電対 (0.2 mm ϕ) を挿入した. また乾燥中の試料表面温度は温度コントローラで30~100°Cの範囲で一定値に設定した.

3. 試料の準備 牛肉の試料は市販されているモモ肉から切出して脂肪分を取り除き, 筋繊維の方向が熱・物質移動の方向と一致するように整形して試料容器に収めた.

4. 試料の凍結法 ピーカに寒剤 (ドライアイス-エチルアルコール) を入れ, その底面を試料の片側表面に密着させて凍結した.



①Right heater ②Left heater ③Wire gauze ④Glass wool
 ⑤Screw ⑥Sampler ⑦Platen ⑧Thermo-couple
 for temperature measurement ⑨Thermo-couple for
 control ⑩Sample

Fig. 3 Schematic diagram of sample holder, heater and measuring points of temperatures.

5. 水分測定 乾燥試料から10個の試片を採集してカールフィッシャ法で測定し、その平均値を乾燥試料の含水率とした。この値と乾燥前後の試料重量から固形分重量、水分重量および生牛肉の含水率を推算²²した。

実験結果および考察

1. 乾燥プロセスの概略 Table 2に乾燥条件と試料の物性値を示した。乾燥プロセスにおける温度と圧力の典型的変化の1例を、Sample No. 15 について Fig. 4 に示した。 θ_f が一定値を示す期間では他の

Table 2. Drying conditions and physical properties of beef samples.

Sample No.	Temperature (°C)		Vapor pressure (Torr)		Weight of water ²⁾ (g)		Density (g/cm ³)	Thickness (cm ²)
	surface θ_s	interface $-\theta_f$	surface P_{sw}	interface ¹⁾ P_{fw}	total W_I	residual W_F	ρ_t	l^2
1	30.0	20.0	.100	.780	80.5	1.1	.769	5.34
2	30.0	23.8	.100	.539	82.6	0.6	.789	5.27
3	30.0	24.1	.050	.523	79.7	1.4	.839	5.31
4	35.0	21.9	.100	.649	81.1	1.1	.806	5.45
5	40.0	21.4	.120	.681	75.1	0.7	.784	5.22
6	40.0	17.3	.170	1.007	84.6	0.8	.816	5.27
7	40.0	21.4	.110	.681	78.8	0.9	.824	5.31

8	44.5	23.5	.120	.555	82.9	1.6	.829	5.29
9	50.0	21.9	.100	.649	80.7	0.8	.842	5.36
10	50.0	22.5	.110	.612	85.7	0.6	.824	5.36
11	50.0	21.4	.160	.681	80.4	0.8	.839	5.27
12	54.1	21.4	.165	.681	82.1	0.9	.814	5.13
13	60.0	20.0	.165	.780	81.0	0.5	.842	5.22
14	60.0	21.6	.175	.668	79.6	0.6	.830	5.18
15	60.0	20.8	.175	.722	84.6	0.5	.813	5.50
16	66.0	20.8	.170	.722	80.4	1.3	.790	5.29
17	80.0	22.2	.185	.650	85.5	0.4	.821	5.48
18	80.0	20.0	.180	.779	80.7	0.5	.840	5.45
19	80.0	21.4	.225	.681	86.9	0.5	.835	5.48
20	87.0	16.5	.233	1.085	80.1	0.5	.790	5.34
21	89.0	17.0	.110	1.036	83.3	0.7	.823	5.57
22	100.0	18.6	.175	.891	82.1	0.4	.788	5.41
23	100.0	18.5	.160	.900	87.1	0.4	.836	5.48
24	100.0	18.9	.180	.866	79.8	0.5	.806	5.36

- 1) Calculated from the interface temperature
- 2) Grouping of water in the sample was shown in Fig. 2.

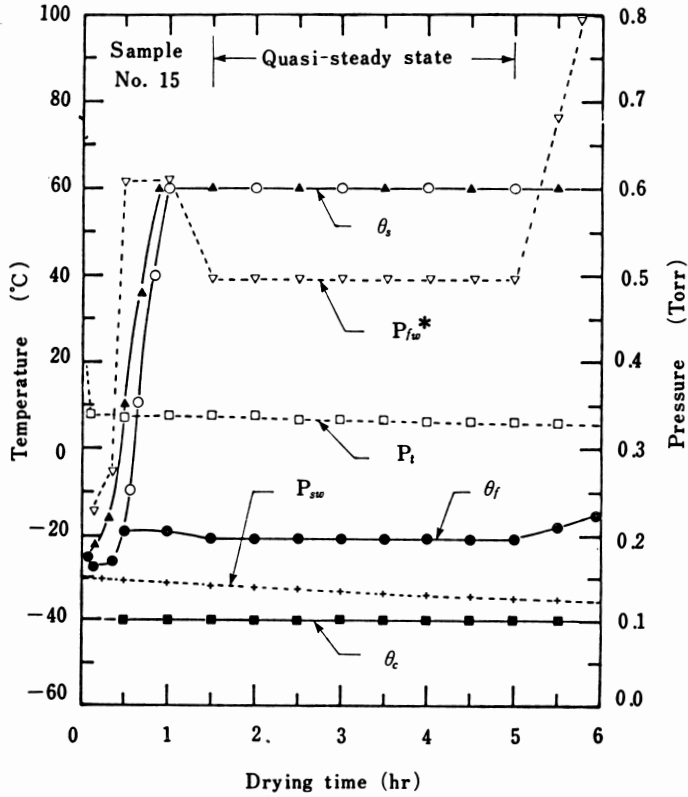


Fig. 4 Temperature and pressure changes during a freeze-drying process for sample No. 15.

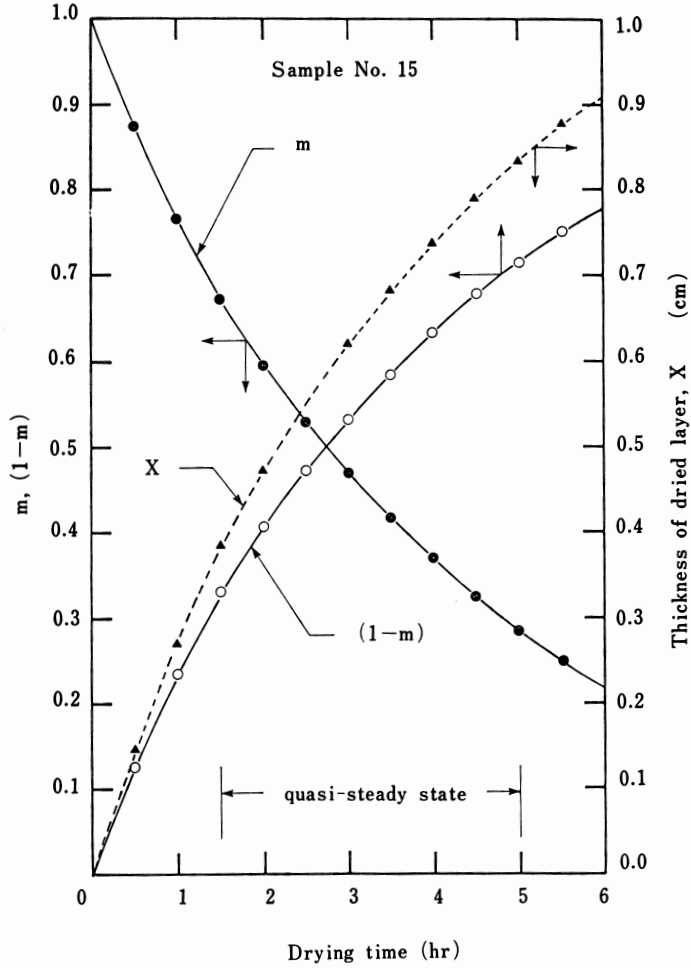


Fig. 5 Drying curve m , $(1-m)$ and X for sample No. 15.

Table 3. Effective values of Thermal conductivity and permeability of the dried layer of raw beef during freeze-drying.

Sample No.	Average temperature (°C)	Average pressure (Torr)	Thermal conductivity (cal/cm-s-°C) × 10 ⁻⁴			Permeability (cm ² /s)		
	$\bar{\theta}$	\bar{P}_w	K_e	K_e^*	$\Delta K_e(\%)$	K	K^*	$\Delta K(\%)$
1	5.0	.440	1.12	1.08	2.9	9.5	14.6	35
2	3.1	.320	1.43	1.38	3.1	20.4	35.2	42
3	3.0	.287	1.62	1.57	3.1	22.8	36.9	38
4	6.6	.375	1.89	1.83	3.3	25.0	40.4	38
5	9.3	.401	1.53	1.47	4.0	19.3	31.4	38
6	11.4	.590	1.10	1.09	0.4	9.0	13.4	33
7	9.3	.396	1.61	1.55	3.5	19.8	31.8	38
8	10.3	.338	1.46	1.40	3.9	25.8	45.7	43

9	14.1	.375	1.72	1.65	4.0	25.6	41.4	38
10	13.8	.361	1.62	1.55	4.2	26.5	44.3	40
11	13.8	.423	1.52	1.46	4.2	24.3	41.2	41
12	16.3	.423	0.87	0.84	4.3	14.5	24.9	42
13	15.0	.473	1.28	1.22	4.5	19.0	30.8	38
14	19.2	.422	1.36	1.30	4.7	25.6	44.9	43
15	19.6	.499	1.69	1.62	4.6	27.8	47.1	41
16	22.6	.446	1.36	1.30	4.9	24.2	40.8	41
17	28.9	.408	1.59	1.50	5.8	40.5	48.3	16
18	29.5	.480	1.56	1.47	5.6	29.4	48.5	39
19	29.3	.453	1.11	1.04	5.7	27.5	52.4	43
20	35.3	.659	1.36	1.28	5.8	18.9	28.3	38
21	36.0	.573	2.01	1.89	6.0	28.7	37.4	23
22	40.7	.533	1.25	1.17	6.6	23.2	36.1	36
23	40.8	.530	0.88	0.82	6.6	15.8	24.2	35
24	40.6	.523	1.35	1.26	6.7	26.1	41.1	37

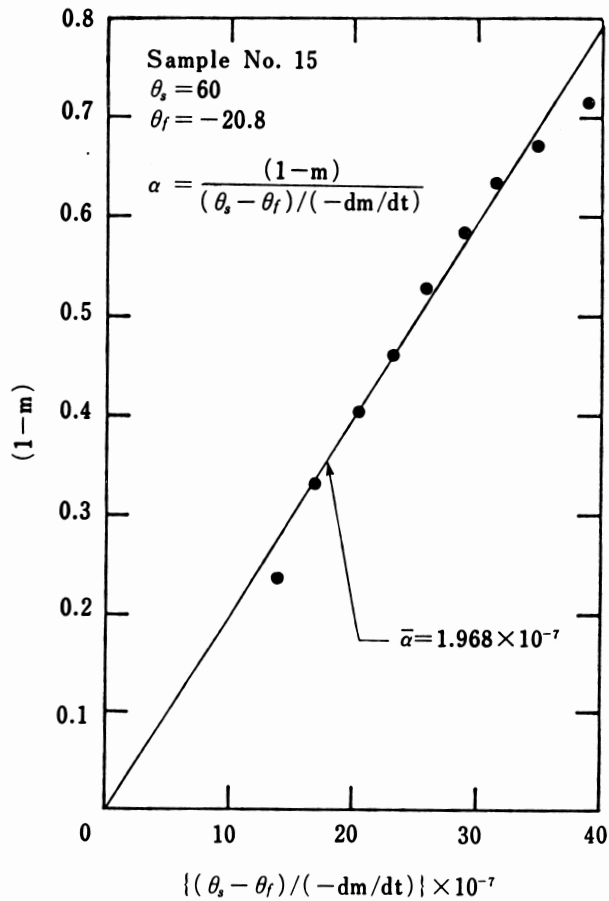


Fig. 6 Plots to determine $\bar{\alpha}$ (Sample No. 15)

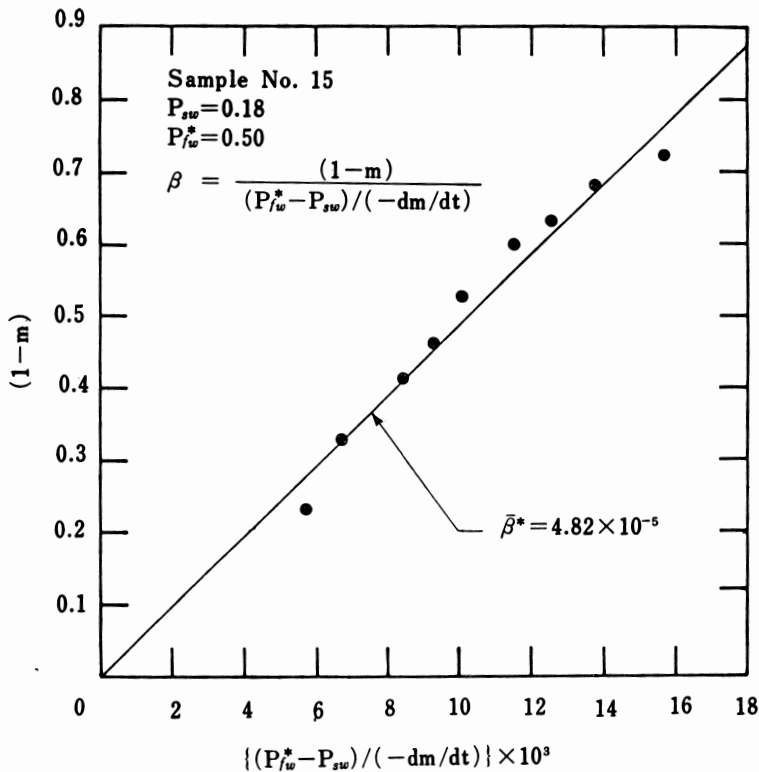


Fig. 7 Plots to determine $\bar{\beta}$ (Sample No. 15)

度、圧力もほぼ一定となり、この期間を準定常期間とみなした。移動係数はこの期間のデータから算出した。同一試料の残留水分率 m 、乾燥水分率 $1-m$ および乾燥層厚さ X の経時間変化を Fig. 5 に示した。準定常期間の α と β を求めるために乾燥時間 0.5 hr ごとのデータをプロットしたものがそれぞれ Fig. 6, Fig. 7 である。図中に示された直線の勾配はこれらの平均値 $\bar{\alpha}$ 、 $\bar{\beta}$ であり、この値を用いて移動係数を求めた。

2. 熱伝導率 全ての試料の熱伝導率と透過係数の値を Table 3 に示した。熱伝導率は k_e と乾燥層の水蒸気流動の影響を無視した k_e^* を計算し、両者間の差 Δk_e を示した。Fig. 8 は全ての試料の乾燥層温度に導する熱伝導率をプロットし、その回帰直線を求めたものである。文献値は回帰直線の95%信頼限界内にあった。King と Trieb⁵⁾が予測したように熱伝導率の温度依存性は小さかった。また、 ΔH に純水と牛肉筋繊維の値を用いた場合、 k_e に生ずる誤差はそれぞれ-7%と+12%であった。

乾燥層温度と Δk_e の関係を Fig. 9 に示した。図中の回帰直線で示されるように、両者の相関は高く、 $\theta=0\sim 45$ の変化に対しほぼ比例して Δk_e は3~7%と変化することが分った。熱伝導率と乾燥層水蒸気分圧の関係を Fig. 10に示した。当実験の圧力範囲では k_e の圧力依存性は現れなかった。したがって、全ての試料の k_e と k_e^* の平均値を示した。これは Meller ら⁶⁾も指摘するように、 $\bar{P}_w < 0.5$ の条件下では水蒸気の流動状態がクヌッセン流となり、 k_e^* への気体の熱伝導率の寄与率が低下し、牛肉固体の熱伝導率が支配的になるものと考えられた。Harper らに代表される定常法による測定データは非定常法に比べ再現性は高いものの、試料温度や水蒸気流動の影響が考慮されていないため、当実験のデータに比べ低い値を示すものと考えられた。

3. 透過係数 牛肉の透過係数測定例は定常法により圧力との関係を求めたものがあるだけである。比較のために、 \bar{P}_w と \bar{P}_w^* に対してそれぞれ K と K^* をプロットし、これらの回帰直線を求めて Fig. 11

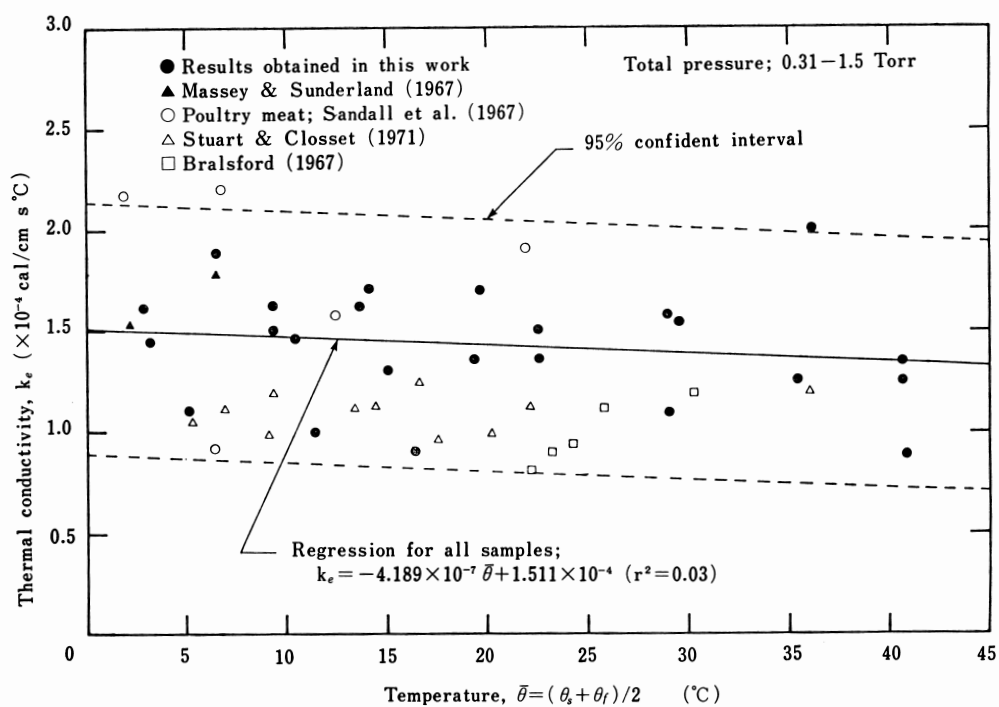


Fig. 8 Thermal conductivities vs. temperatures of dried layer.

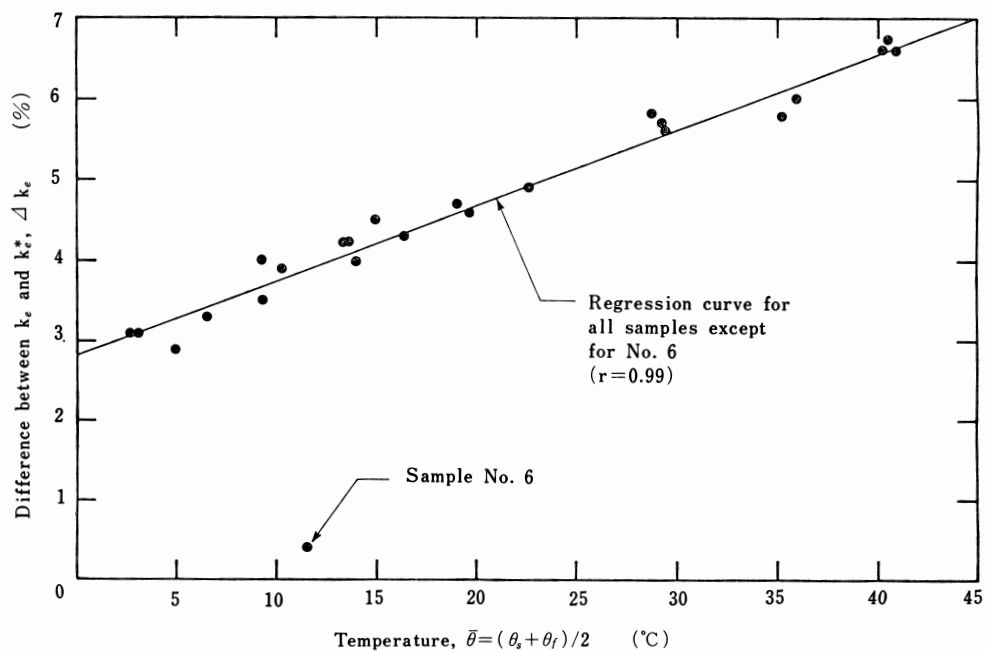


Fig. 9 Differences between k_e and k_e^* , Δk vs. temperatures of dried layer.

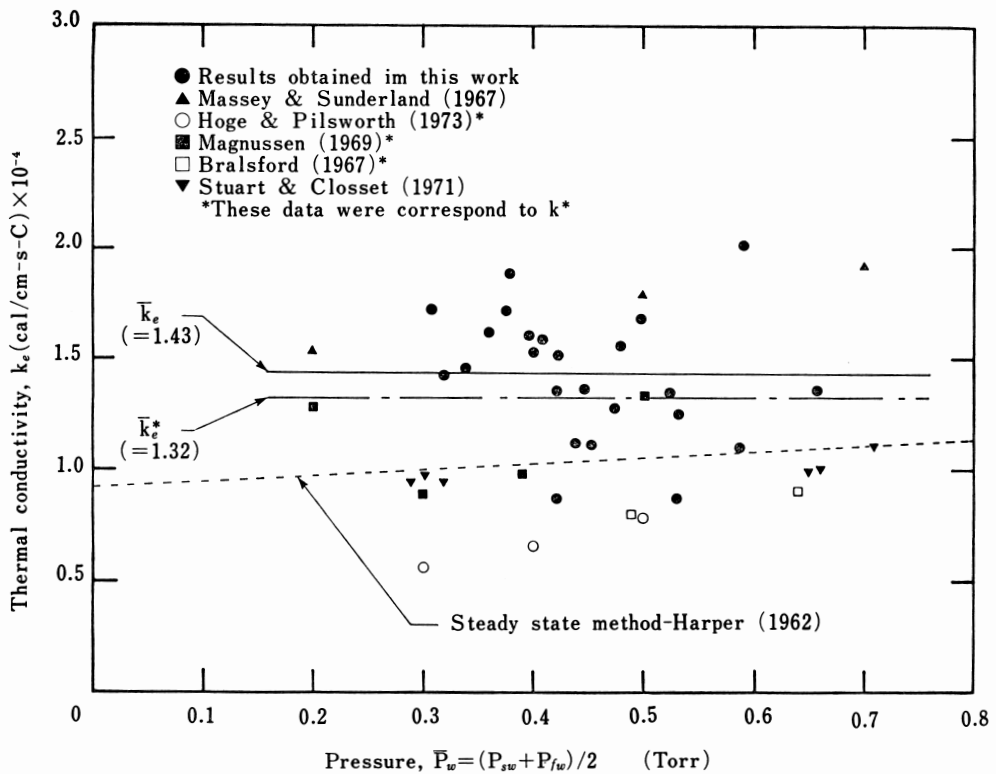


Fig. 10 Thermal conductivities vs. partial water-vapor pressures of dried layer.

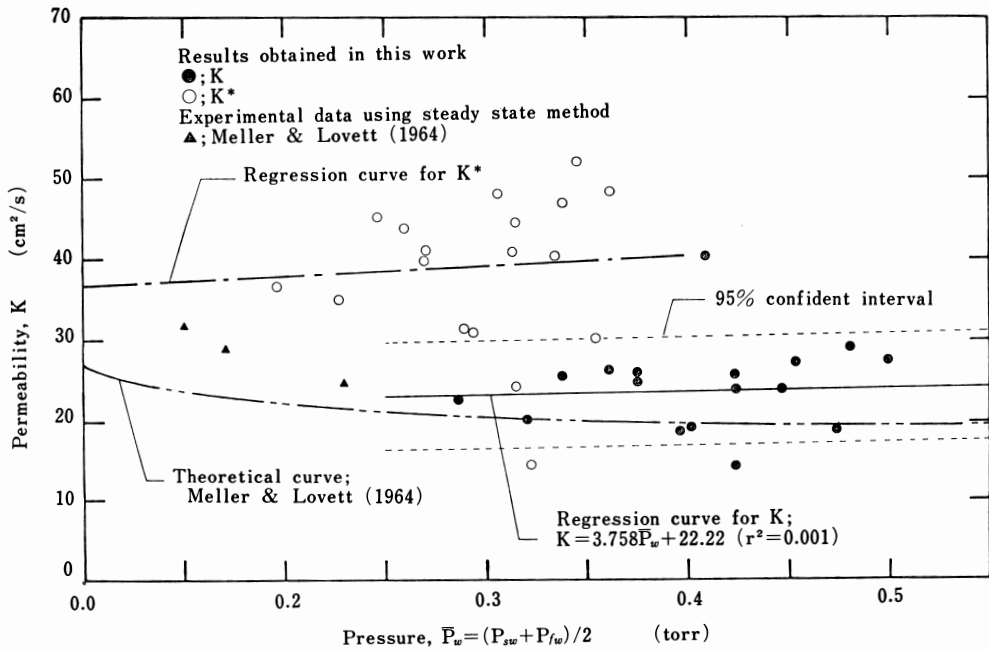


Fig. 11 Permeabilities vs. partial water-vapor pressures of dried layer.

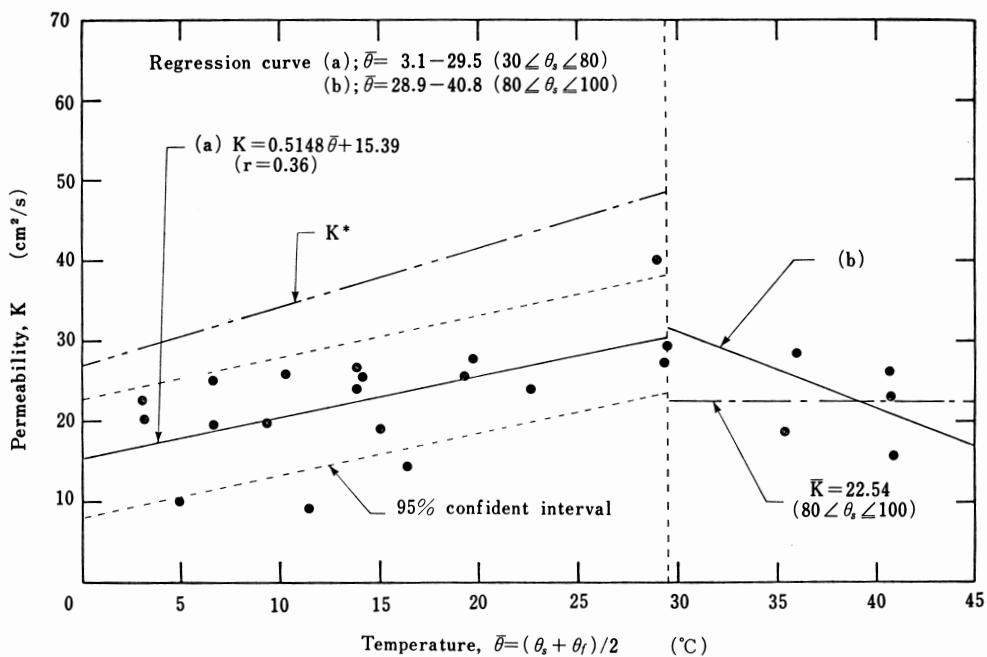


Fig. 12 Permeabilities vs. temperatures of dried layer.

Nomenclature

- c_p = specific heat at constant pressure, cal/g-°C
 ΔH = latent heat of sublimation, cal/g
 k = thermal conductivity, cal/s-cm-°C
 K = permeability, cm²/s
 l = thickness of slab, cm
 m = fraction of initial water still present in sample
 M = moisture content, %
 M_w = molecular weight of water vapor, g/g-mol
 P = pressure, torr
 q = heat flux, cal/cm²-s
 R = gas constant, torr-cm³/mol-°C
 T = absolute temperature, °K
 w = mass flux, g/cm²-s
 W = weight, g
 X = interface position, cm

Greek Letters

- θ = temperature, °C
 ρ = density, g/cm³
 Δ = difference

Subscripts

- I = dried layer
 II = frozen layer
 c = condenser surface

- e = effective
- f = sublimation front or interface
- i = ice or frozen liquid
- s = exposed surface
- t = total
- w = water vapor
- R = raw beef
- D = dried beef
- F = final value, as the material is fully dried

に示した。 K は K^* よりも小さく、その差 ΔK は Table 2 に示されるごとく 15~43% であった。 図中の Meller らの理論曲線は K の回帰直線の 95% 信頼防界内にあり、両者がほぼ一致したことから、非定常測定モデルおよび測定法は基本的に妥当であったと判断された。

全ての試料の透過係数と乾燥層温度の関係を Fig. 12 に示した。 K のプロットに対する回帰直線 (a), (b) で示されるように、 $\theta_s \leq 80$ の範囲では θ の上昇に伴って K も大きくなるが、 $\theta_s > 80$ の範囲では逆に低下する傾向を示した。 これの原因は $\theta_s > 80$ では供給熱量が凍結層の温度を高めるために消費されたためと考えられた。 このため、提唱したモデルの透過係数測定に対する適用範囲は $\theta_s \leq 80$ であることが分った。

参 考 文 献

- 1) 細川 明, 相良泰行: 農機誌, **37**, 102 (1975).
- 2) Harper, J. C.: AIChE J., **8**, 298 (1962).
- 3) Harper, J. C., El Sahrigi, A. F.: I & EC Fundamentals, **3**, 318 (1964).
- 4) Saravacos, G. D., Pilsworth, M. N.: J. Food Science, **30**, 773 (1965).
- 5) Triebes, T. A., King, C. J.: I & EC Process Design and Development, **5**, 430 (1966).
- 6) Keppeler, R. A., Cowart, D. G.: J. Food Science, **37**, 205 (1972).
- 7) Gentzler, G. L., Schmidt, F. W.: J. Food Science, **37**, 554 (1972).
- 8) Mellor, J. D.: Fundamentals of Freeze-Drying, p. 94 (1978).
- 9) Dyer, D. F., Sunderland, J. E.: Int. J. Heat Mass Transfer, **9**, 519 (1966).
- 10) Rolfe, E.: Freeze-Drying of Foodstuffs, Columbine Press, p. 119 (1963).
- 11) Lusk, G., Karel, M., Goldblith, S. A.: Food Tech., 1625 (1964).
- 12) Massay, W. M., Sunderland, J. E.: Food Tech., **21**, 90A (1967).
- 13) Hoge, H. J., Pilsworth, M. N.: J. Food Science, **38**, 841 (1973).
- 14) Stuart, E. B., Closset, G.: J. Food Science, **36**, 338 (1971).
- 15) Bralsford, R.: J. Food Tech., **2**, 353 (1967).
- 16) Gaffney, J. J., Stephenson, K. Q.: Trans. ASAE, 874 (1968).
- 17) Sandall, O. C., King, C. J., Wilke, C. R.: AIChE J., **13**, 428 (1967).
- 18) Quast, D. G., Karel, M.: J. Food Science, **33**, 170 (1968).
- 19) 相良泰行, 細川 明: 農機誌, **40**, 547 (1979).
- 20) Cox, C. C., Dyer, D. F.: Trans. ASME, J. Heat Transfer, **94**, 57 (1972).
- 21) 相良泰行, 細川 明: 農機誌, **38**, 225 (1976).
- 22) 相良泰行, 細川 明: 農機誌, **38**, 295 (1976).
- 23) Hill, J. E., Sunderland, J. E.: Food Tech., **21**, 112 (1967).
- 24) 真空技術常用諸表, 日刊工業社 (1969).