

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*

相良 泰行**・亀岡 孝治**・細川 明**

Measurements of Thermal Conductivity and Permeability of the
Dried Layer during Freeze-Drying of Beef*

Yasuyuki SAGARA**, Takaharu KAMEOKA**, Akira HOSOKAWA**

要 旨

牛肉の凍結乾燥プロセスにおける乾燥層の移動係数を測定するために、試料内の熱および物質移動速度に基づく非定常測定モデルを提唱し、これに牛肉の輻射加熱乾燥実験データを適用して熱伝導率と透過係数を求めた。このモデルに含まれる昇華潜熱と昇華面の平衡水蒸気圧に対し従来用いられてきた数種類の物性定数が移動係数値に及ぼす影響を明らかにした。次に乾燥層の温度および水蒸気圧力と移動係数の関係を実際の凍結乾燥操作と関連させて考察した。また、本研究で得られた移動係数の値と定常法で得られた測定値や理論値とを比較検討することにより、当モデルの乾燥条件に対する適用範囲および測定法の得失について検討した。

I 結 言

食品材料を対象とした凍結乾燥装置の最適な運転操作法を確立し、乾燥時間を短縮して生産コストを下げるためには、乾燥プロセスにおける乾燥速度、材料内の温度・圧力・水分の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¹⁾。乾燥速度は乾燥層の熱および物質移動速度に律速されるので¹⁾、両移動速度を正確に計算するためには乾燥層の移動係数、特に熱伝導率と透過係数が不可欠な物性値となる。

乾燥層の移動係数測定例はすでに幾つか報告されている。これらは測定法により定常法と非定常法に大別される。定常法^{2)~9)}は凍結乾燥を完了した測定用試料に温度または圧力勾配を与えて、熱および物質流量を測定することによりそれぞれ熱伝導率と透過係数を求める方法である。非定常法^{10)~18)}は試料の乾燥状態を表現したモデルに乾燥実験から得られたデータを適用し、乾燥層の熱および物質収支を採って計算する方法である。

定常法は同一試料を用いて広い圧力範囲のデータが得られるという利点を有するが、同時に以下に述べるような欠点も指摘されてきた。1)凍結乾燥した測定用試料は通常吸湿・吸着性に富む多孔質体となり、測定中の吸湿

による変形・変質が生じ易い。特に、透過係数の測定中に流動ガスを吸着・吸収するために流量の測定に誤差が生ずる⁸⁾。2)この方法で測定された熱伝導率には乾燥層を通過する水蒸気流動の影響が、逆に透過係数には乾燥層温度の影響が省かれている。3)透過係数は試料に成分ガスの圧力勾配のみを与えて測定される場合が多く、試料外部の空気分圧の影響を考慮した測定例⁹⁾は数少ない。このような理由から定常法で測定した値を使用する場合には、測定法の問題点から生ずる誤差の評価を行う必要があると考えられる。

非定常法は上述のような問題点を解消する測定法として提唱された方法である。この方法で測定した値は実際に乾燥が進行中の試料から得られたものであり、比較的安全に利用できるものと考えられる。また、定常法で得られた値を利用する場合、測定上問題となった諸要因の影響を評価するための比較検討データとして有用である。

いずれの測定法を用いる場合にも食品試料の個体差を解消するためには繰返し実験が必要である。また、一般に多孔質体の移動係数は気体の温度に比較して圧力に大きく依存することが知られており、このため比較的測定の容易な定常法を用いて実際の凍結乾燥操作圧力以上の範囲で移動係数の圧力依存特性が測定されているが²⁻³⁾、食品材料の乾燥速度は乾燥層の熱移動速度に律速される場合が多いため、乾燥層温度と移動係数の関係を操作圧

* 昭和53年7月 農機業協会(帯広)一部講演

** 東京大学農学部 Faculty of Agriculture, University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo

力の範囲で正確に測定することが加熱操作を検討するのに重要であると考えられる。筆者らが対象とした牛肉の非定常法による熱伝導率の測定例は数少く¹²⁻¹⁵⁾、透過係数の測定例は見当たらない。

筆者らは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を測定するために、Massey ら¹²⁾が熱伝導率測定に関して、Sandall ら¹⁷⁾が透過係数測定に関して提唱した非定常測定法を参考にし、試料内の熱および物質移動速度に基づく熱伝導率と透過係数の同時測定モデルを提唱した。これに前報¹⁹⁾で得られた両面輻射加熱方式による牛肉の乾燥実験データを適用してこれらの移動係数を求め、乾燥層温度および水蒸気圧との関係を明らかにし、実際の乾燥操作との関連性について考察した。また、このモデルに含まれる昇華潜熱のデータとして凍結牛肉汁、純水および牛肉筋繊維の値を、また昇華面の水蒸気圧として純水と凍結牛肉の平衡水蒸気圧の値を用いてそれぞれ熱伝導率と透過係数を計算し、これらの物性定数の差が測定結果に及ぼす影響を明らかにした。次に、本研究で得られた移動係数の値と定常法で得られた文献値や理論値とを比較検討することにより、当モデルの乾燥条件に対する使用可能範囲や測定法の得失について考察した。

II 移動係数測定モデル

両面輻射加熱方式による牛肉の乾燥状態を表現した数理モデルを 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。また、() 内には乾燥実験¹⁹⁾に基づいて検討した仮定の妥当性を示した。

1) 試料は無限平板とし、昇華面は試料両面から常に均一に等速度で後退する。(実験に用いた円板状試料の直径は厚さの約3.4倍であり、外周は断熱し、試料両面を均一に輻射加熱してそれぞれの表面温度を一定値に保った)

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。(厚さ2.25cmの試料を表面温度100°Cで加熱した場合の一次乾燥時間¹¹⁾は5~8hrであり、乾燥プロセスは遅い速度で進行した)

3) 乾燥層の温度・圧力分布は直線で近似できる。(乾燥層の厚さは最大1.12cmで、この範囲の温度分布の実測値はほぼ直線分布を示した²³⁾)

4) 凍結層の温度は均一で昇華面温度に等しい。(凍結層の熱伝導率は乾燥層に比べて2桁程大きく、凍結層の温度勾配は無視できる)

5) 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。(牛肉の乾燥速度は熱移動速度に律速さ

れるものと考えられ¹⁹⁾、供給熱が凍結層の顕熱上昇に消費されることは無いと思われた)

以上の仮定を基に試料の片側について熱および物質移動速度式を導入した。熱移動速度は次式²²⁾で与えられる。

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

ここで、上式の右辺第2項は乾燥層を通過する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仮定5)より

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

乾燥層を通る水蒸気の移動速度は

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

さらに、物質移動速度と乾燥速度 $(-dm/dt)$ の関係は次式で与えられる。

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

乾燥プロセスにおける試料内水分の存在状態を分類して Fig. 2 に示した。(4)式の残留水分率 m は次式で与えられる。

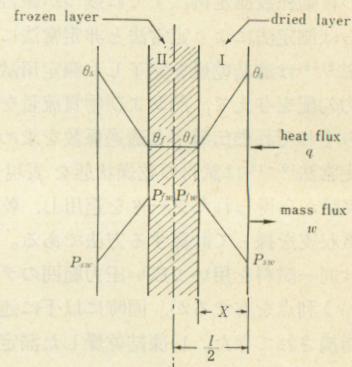
$$m = \frac{W_F + W_{II} - W_{Iw}}{W_t} \quad (5)$$

当モデルでは、乾燥層の水蒸気重量を無視し、乾燥層に残留している二次水分¹¹⁾が乾燥後の試料水分と等しく、一次乾燥期を通じて一定値に維持されるものとみなし、 m を近似的に次式より計算した。

$$m \approx \frac{W_{II}}{W_t - W_F} \quad (6)$$

すなわち、Fig. 2 に示すように乾燥プロセスで除去可能な水分の総量を $m = 1$ とし、昇華面の位置決定に関与しない水分量 W_F を除いた。乾燥試料の水分測定の結果、 W_F に相当する水分は1~8% w. b.であった¹⁹⁾。

乾燥層の厚さ X は次式で与えられる。すなわち、



第1図 熱伝導率と透過係数を計算するための凍結乾燥モデル

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

$$X = (1 - m) \frac{l}{2} \quad (7)$$

(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。

$$q = \rho_i \frac{l}{2} \Delta H \left(-\frac{dm}{dt} \right) \quad (8)$$

(1)式と(3)式のXに(7)式のXを代入すると除去された水分の割合、すなわち乾燥水分率(1-m)が得られる。熱移動に関する(1)式と(8)式より

$$(1 - m) = \frac{4k_e(\theta_s - \theta_f)}{\rho_i l^2 \left(\Delta H + \int_{\theta_f}^{\theta_s} c_{pw} d\theta \right) \left(-\frac{dm}{dt} \right)} \quad (9)$$

物質移動に関する(3)式と(4)式より

$$(1 - m) = \frac{4KM_w(P_{fw} - P_{sw})}{\rho_i l^2 R T_f \left(-\frac{dm}{dt} \right)} \quad (10)$$

熱伝導率と透過係数はそれぞれ(9)式と(10)式を変形して次式で与えられる。

$$k_e = \alpha \rho_i l^2 \left(\Delta H + \int_{\theta_f}^{\theta_s} c_{pw} d\theta \right) / 4 \quad (11)$$

$$K = \beta \rho_i l^2 R T_f / 4M_w \quad (12)$$

ただし、

$$\alpha = \frac{(1 - m)}{(\theta_s - \theta_f) \left(-\frac{dm}{dt} \right)} \quad (13)$$

$$\beta = \frac{(1 - m)}{(P_{fw} - P_{sw}) \left(-\frac{dm}{dt} \right)} \quad (14)$$

すなわち、 α 、 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。

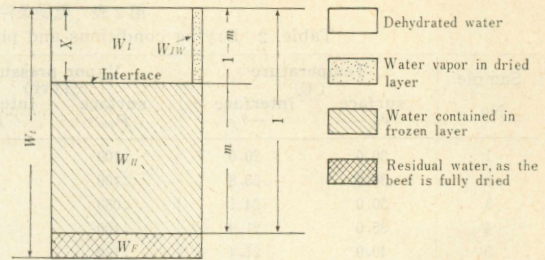
III 物性値および乾燥データ

1. 物性値 全ての試料に対して共通に用いた物性定数の値を Table. 1 に示した。従来、昇華潜熱として純氷^{13,14,17)}と牛肉筋繊維¹²⁾の値が用いられた例があるが、当モデルでは牛肉内部の水分が溶質を含む液汁の状態にあると考えて、Hill²⁴⁾らが測定した牛肉液汁の値を用いた。また、純氷と牛肉筋繊維の値を用いた場合の熱伝導率の値に生ずる差を求めた。水蒸気の比熱は温度によって変化せず、含有揮発性成分の量を無視できるものと仮定して、0℃における純粋な水蒸気の値²⁵⁾を用いた。

昇華面の水蒸気圧は I. C. T.²⁰⁾より純水の平衡水蒸気圧を与える次式

$$\log P_{fw} = -2445.5646 / T_f + 8.2312 \log T_f - 0.01677006 T_f + 1.20514 \times 10^{-5} T_f^2 - 6.757169 \quad (15)$$

および凍結牛肉に対する Cox²¹⁾らの実験式



第2図 昇華乾燥過程の牛肉試料内水分の分類
Fig. 2 Grouping of water in the beef sample during sublimation dehydration

$$P_{fw}^* = \exp \left(27.7 - \frac{12900}{1.8\theta_f + 491.7} \right) \quad (16)$$

を用いて計算し、得られた透過係数をそれぞれ K, K^* として両者の比較を行った。

2. 乾燥データ

1) 温度・圧力の経時変化と準定常期間 乾燥条件および実験より得られた試料の物性値を Table. 2 に示した。また、乾燥プロセスにおける温度と圧力の典型的变化の例を試料番号15について Fig. 3 に示した。試料表面温度は加熱開始後約 1hr で設定温度 ($\theta_s = 60^\circ\text{C}$) に達した。昇華面温度は乾燥時間 $t = 1.5 \sim 5\text{hr}$ で一定値 $\theta_f = -20^\circ\text{C}$ を示し、全圧と水蒸気圧は徐々に降下する傾向を示したが、その程度は図に示されるように微小であった。Table. 2 に示した P_{sw} はこの期間の平均値である。この温度・圧力の全てのデータがほぼ一定値を示す期間は乾燥層の熱および物質移動速度の比が一定となっている期間と考えられ、この期間を準定常状態とみなした。

2) 乾燥曲線 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 の経時変化を Fig. 4 に示した。準定常期間は $m = 0.670 \sim 0.285$ および $X = 0.385 \sim 0.834\text{cm}$ ($l/2$ の 33~71%) の範囲に相当した。試料厚さは凍結・乾燥プロセスで変化して厚くなる傾向にあった¹⁹⁾ため、 X の計算に当って l は生牛肉と乾燥牛肉の平均値とした。

3) α と β のプロット (13)式と(14)式で定義された α と β の値を求めるために、準定常期間における $\Delta t = 0.5\text{hr}$ ごとの実験データをプロットしてそれぞれ Fig. 5, Fig. 6

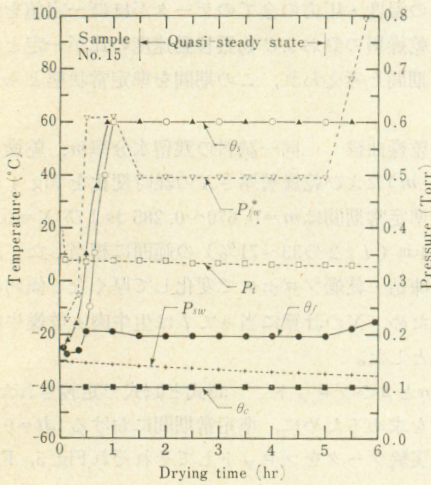
第1表 計算に用いた物性定数の値
Table. 1 Numerical values of the constants used in the calculation

Constant	Numerical value used	Literature
ΔH	734.18 (for frozen beef juice)	(24)
	677.03 (for pure ice)	(12)
	826.67 (for beef, bovine muscle)	(24)
c_{pw}	0.44 (for water vapor)	(25)
R	62362	(25)
M_w	18.02	(25)

第2表 乾燥条件と牛肉試料の物性値
Table. 2 Drying conditions and physical properties of the beef samples

Sample No.	Temperature (°C)		Vapor pressure (Torr)		Weight of water ²⁾ (g)		Density (g/cm ³) ρ_t	Thickness (cm ²) l^2
	surface θ_s	interface $-\theta_f$	surface P_{sw}	interface ¹⁾ P_{fw}	total W_{II}	residual W_F		
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

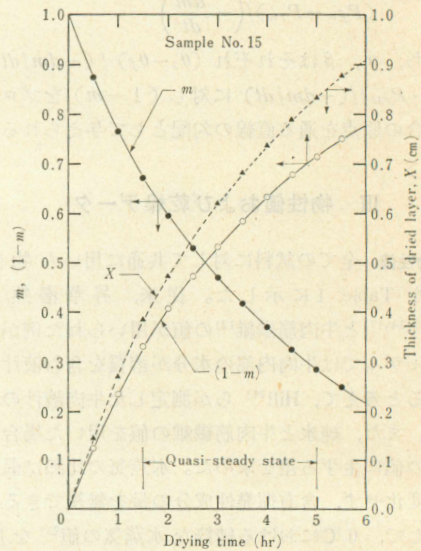
- 1) Calculated from the interface temperature
- 2) Grouping of water in the sample was shown in Fig. 2



第3図 凍結乾燥プロセスにおける温度と圧力の変化 (試料番号15)

Fig. 3 Temperature and pressure changes during a freeze-drying process for the sample No. 15

に示した。これらのプロットは乾燥時間の経過に伴って原点近傍に近づき、1つのプロットと原点を結ぶ直線の勾配がその時刻の α と β を与える。当モデルでは準定常

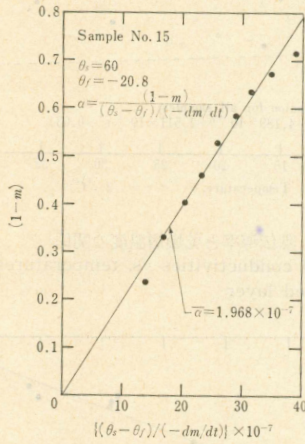


第4図 乾燥曲線 m , $(1-m)$ および X の経時変化
Fig. 4 Drying curve m , $(1-m)$ and X for the sample No.15 ($W_R=117.9g$, $M_R=72.7\%w.b.$, $W_D=33.8g$, $M_D=1.5\%w.b.$)

期間における移動係数の平均値を求めることとし、全ての勾配の平均値 $\bar{\alpha}$ と $\bar{\beta}$ を求めて図中にそれぞれ直線で示した。

IV 結果および考察

全ての試料の熱伝導率と透過係数の値を乾燥層温度および水蒸気圧と共に Table. 3 に示した。乾燥層温度と水蒸気圧はそれぞれ試料表面と昇華面間の平均値 $\bar{\theta} = (\theta_s + \theta_f)/2$, $\bar{P}_w = (P_{sw} + P_{fw})/2$ である。熱伝導率 k_e^* は



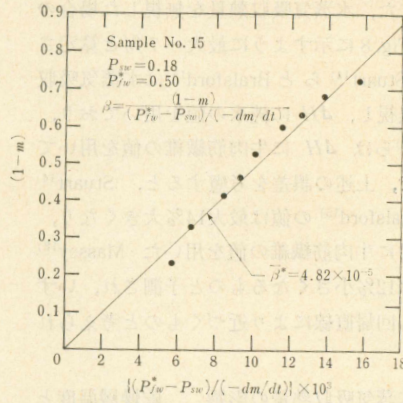
第5図 熱伝導率を求めるためのプロットと $\bar{\alpha}$ (試料番号15)

Fig. 5 Plots to determine thermal conductivity or $\bar{\alpha}$ (Sample No. 15)

水蒸気吸収熱量, すなわち(1)式の右辺第2項を省略して計算した値であり, Δk_e は k_e と k_e^* の差である。透過係数の欄に示した ΔK は K と K^* の差である。

1. 熱伝導率

1) 乾燥層温度との関係 全ての試料の乾燥層温度に対する熱伝導率をプロットし, その回帰直線と95%信頼限界を求めて Fig. 7 に示した。また, 非定常モデルを用いた測定例のうち, 当実験の全圧範囲で乾燥層温度が



第6図 透過係数を求めるためのプロットと $\bar{\beta}$ (試料番号15)

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

第3表 凍結乾燥プロセスにおける生牛肉乾燥層の熱伝導率と透過係数

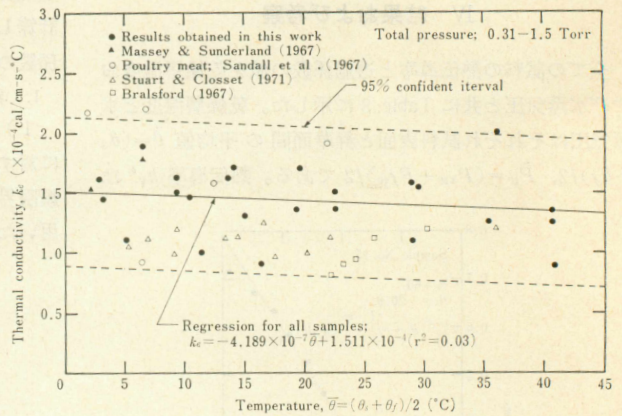
Table. 3 Thermal conductivity and permeability data for raw beef during freeze-drying processes.

Sample No.	Average temperature (°C) $\bar{\theta}$	Average pressure (Torr) \bar{P}_w	Thermal conductivity (cal/cm-s-°C) $\times 10^{-4}$			Permeability (cm ² /s)		
			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	1.56	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

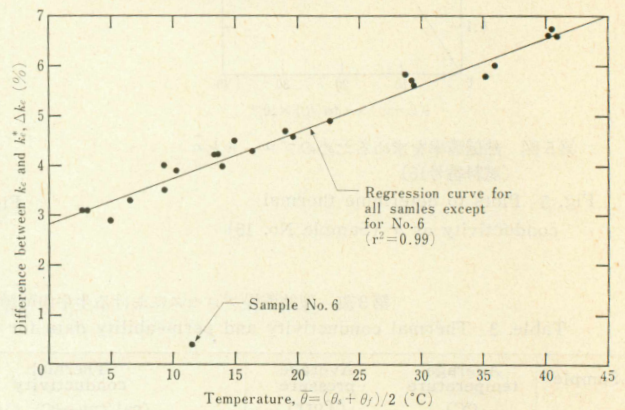
明示されている文献値を選んで図中に示した。ただし、Sandall¹⁷⁾らの値は鳥肉の測定値である。この鳥肉の一部のデータを除き、文献値は回帰直線の95%信頼限界内にあり、 $\bar{\theta}$ が高くなると k_e は小さくなる傾向を示した。当モデルでは ΔH に牛肉液汁の値を用いたが、この代わりに純水と牛肉筋繊維の値を用いた場合、 k_e に生ずる誤差はそれぞれ -7%, +12%であった。また、水蒸気吸収熱量を無視した場合の誤差は Fig. 8 に示すように最大 -7% と算定された。Stuart¹⁴⁾らと Bralsford¹⁵⁾は水蒸気吸収熱量を無視し、 ΔH に純水の値を用いており、Massey¹²⁾らは ΔH に牛肉筋繊維の値を用いているので、上述の誤差を考慮すると、Stuart¹⁴⁾らと Bralsford¹⁵⁾の値は最大14%大きくなり、逆に ΔH に牛肉筋繊維の値を用いた Massey¹²⁾らの値は12%小さくなるものと予測され、いずれの値も回帰直線により近づくものと考えられた。

2) 水蒸気吸収熱量の影響 乾燥層温度と Δk_e の関係を Fig. 8 に示した。ただし、試料番号6の Δk_e は例外的に小さい値となったので、これを相関係数の計算から除外した。 $\bar{\theta}$ と Δk_e の相関は高く ($r=0.99$)、 $\bar{\theta}=0\sim 45^\circ\text{C}$ の変化にほぼ比例して $\Delta k_e=3\sim 7\%$ と変化することが分った。水蒸気吸収熱量は(1)式に示されるように $\Delta\theta(=\theta_s-\theta_f)$ に支配されるが、Table. 2 に示したように θ_s の設定幅 70°C に比べて θ_f の変化幅は 7.6°C と小さく、 $\Delta\theta$ は θ_s に支配されることが分った。すなわち、試料表面の設定温度が高くなると水蒸気吸収熱量も大きくなるものと考えられた。

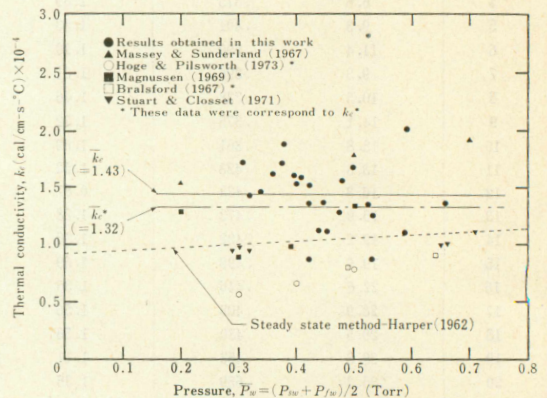
3) 乾燥層水蒸気圧との関係 乾燥層水蒸気圧に対する熱伝導率 k_e と k_e^* の値をプロットし、それぞれの平均値を求めて Fig. 9 に示した。また、同図中に Harper²⁾の定常法による実験式の曲線および非定常法による文献値を示した。筆者らのデータはこれらの文献値とほぼ一致することが確かめられた。Harper²⁾は $\bar{P}_t=10^{-2}\sim 10^3$ Torr ($1.33\sim 1.33\times 10^5\text{Pa}$)の範囲で k_e^* を測定し、 $\bar{P}_t < 0.05$ における下限値 $k_e^*=0.89\times 10^{-4}$ から $\bar{P}_t > 100$ における上限値 $k_e^*=1.55\times 10^{-4}$ へと変化することを示した。この下限値は気体の熱伝導率への寄与が無い場合、すなわち牛肉個体の熱伝導率を示し、上限値は逆に寄与最大の場合を示すものと考えた。筆者らのデータは Harper²⁾の測定範囲の低圧部分に相当し、その圧力依存性は明確に認められなかったが、本質的には Harper²⁾の曲線に示さ



第7図 熱伝導率と乾燥層温度の関係
Fig. 7 Thermal conductivities vs. temperatures of the dried layer



第8図 Δk_e と乾燥層温度の関係
Fig. 8 Difference between k_e and k_e^* , Δk_e vs. temperatures of the dried layer



第9図 熱伝導率と乾燥層水蒸気圧の関係
Fig. 9 Thermal conductivities vs. water-vapor pressures of the dried layer

れるように圧力上昇と共に高くなるものと考えられた。非定常法の文献値のうち、Massey¹²⁾ら以外の値は全て筆者らの k_e^* に相当し、 ΔH に純水の値を用いたために \bar{k}_e^* より低い値を示したのと考えられた。さらに、Hoge¹³⁾らのデータは Harper²⁾と与えられた乾燥牛肉固体の熱伝導率より低い。これは球の昇華面均一後退モデル¹³⁾に、球形試料の表面を円筒形ヒータで放射加熱して得られた乾燥データを適用して計算された値であるが、この方法では試料表面の不均一加熱と筋繊維の方向と熱・物質移動方向の不一致による昇華面の不均一後退が生じ易く、測定法に難点があったのと考えられた。

以上の考察の結果より、当実験の圧力範囲において熱伝導率はその圧力依存性が認められないので、乾燥層温度を関数とした Fig. 7 の回帰直線の式で計算し得るものと考えられる。牛肉の乾燥速度は乾燥層の熱移動速度に律速されていることが予測されるために、ここで得られた乾燥層温度と熱伝導率との関係は加熱操作を検討する場合に有用と思われる。

2. 透過係数

1) 乾燥層水蒸気圧との関係 牛肉の透過係数は定常法により圧力との関係を求めたものが報告されている。そこで、まず当実験で用いたモデルや測定法の適否を判定するために、この関係を用いて定常法の測定結果との比較を行った。 \bar{P}_w と \bar{P}_w^* に対してそれぞれ K と K^* をプロットし、それらの回帰直線を求めて Fig. 10 に示した。ただし、試料番号 20~24 のデータ ($\theta_s > 80$ に相当する) は次項に述べるように他の文献値との比較は不適当と考えられたため、これらを除外した。定常法による Harper²⁾ や Mellor⁸⁾ の測定結果は Mellor⁸⁾ が提唱した(17)式で整理されている。この式を用いて Mellor⁸⁾ が凍結乾燥牛肉に対して与えた理論曲線と彼等の実測値を同図中に示した。図中には示されていないが、この曲線は 0.6 Torr (80Pa) で極小値 $K=24$ を示し、これ以上の圧力範囲では圧力に比例して増加する特性を有し、10 Torr (1.3kPa) では $K=42$ を示す。

Mellor⁸⁾らの理論曲線は K の回帰直線の95%信頼限界内にあり筆者らの測定結果と良好な一致を示した。このことから、透過係数測定に対する筆者らのモデルおよび測定法は基本的に妥当であることが確認された。他方、 K^* は Table. 3 の ΔK および Fig. 10 に示されるように K より15~45%大きく、理論曲線との差が大きくなったことから、昇華面水蒸気圧として Cox²¹⁾らの凍結牛肉に対する(16)式を用いることは不適当であり、 K より大きい K^* の値を乾燥速度の計

算等に使用することは危険であると考えられた。このため、次項以後では K のデータのみについて述べた。

2) 乾燥層温度との関係 全ての試料の透過係数をその乾燥層温度に対してプロットし、Fig. 11 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、 $\theta_s \leq 80$ ($\bar{\theta} \leq 29.5$) では乾燥層温度の上昇に伴って透過係数も大きくなるが、 $\theta_s > 80$ では逆に下降する傾向を示した。この原因は Table. 2 の θ_f に観られるように両領域間の昇華面温度差にあった。すなわち、 $\theta_s > 80$ の昇華面温度の平均値は $\theta_s \leq 80$ のそれに比べ約4°C高い値を示し、この温度差が両領域間の平衡水蒸気圧に約30%の差を与え、(14)式の $(P_{fw} - P_{sw})$ の項が大きくなったためである。この昇華面温度の上昇に対する主な原因は供給熱量が昇華潜熱と共に凍結層の顕熱上昇のために消費されたことにありと考慮された。したがって、 $\theta_s > 80$ ではモデルに設けた仮定(5)が成立しなくなるために、透過係数測定に対するモデルの適用限界は $\theta_s \leq 80$ にあり、 $\theta_s > 80$ のデータを他の文献値と比較することは不適当であることが分った。

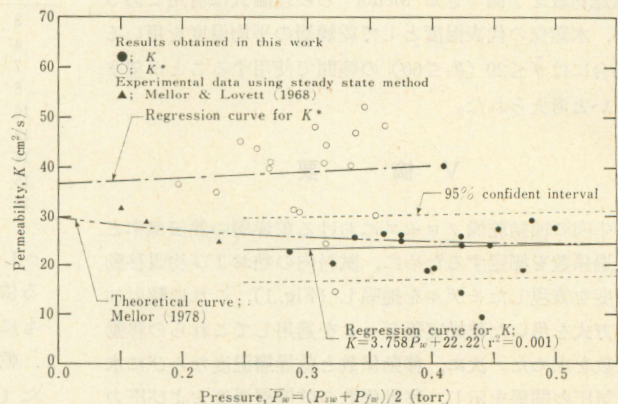
3) 透過係数の計算式 Mellor と Lovett²⁷⁾ は多孔質固体の透過係数を予測するために、Pollard と Present の collision theory²⁶⁾ に基づく多孔質固体モデルを提唱し、気体分子の平均自由行程 λ を関数とする次式を得た。すなわち、

$$K = \frac{D_K \phi}{(l_e/l)^2} \left[\left(\frac{3a}{16k' \lambda} + \delta \right) (1 - e^{-2a/l}) + e^{-2a/l} \right] \quad (17)$$

ここに、

$$D_K = \frac{2}{3} a \bar{v}_m \quad (18)$$

$$\bar{v}_m = (8RT/\pi M_w)^{1/2} \quad (19)$$



第10図 透過係数と乾燥層水蒸気の関係
Fig. 10 Permeabilities vs. water-vapor pressures of the dried layer

$$\lambda = 2.331 \times 10^{-20} \frac{T}{P_w \sigma^2} \quad (20)$$

次に, Harper²⁾ と Mellor^{8,27)} らは幾つかの凍結乾燥食品に対してこのモデルを適用し, 食品の構造を表すパラメータの数値を決定した。このうち, 凍結乾燥牛肉に対する値を Table. 4 に示した。前項で述べたように, 透過係数と圧力の関係は(17)式を用いることにより圧力の全範囲について精度良く計算されることが確かめられている⁸⁾。しかし, 乾燥層温度の変化に対する(17)式の適用性が明らかにされていないため, 筆者らの測定データに対する回帰式との比較を行い, (17)式の乾燥層温度の変化に対する特性および適用限界について検討した。 \bar{P}_w と $\bar{\theta}$ を関数とした K の回帰式は次式で与えられる。

$$K = 0.8156 \bar{\theta} - 77.31 \bar{P}_w + 43.02 \quad (21)$$

($r^2 = 0.66$)

ただし, 上式の適用範囲は

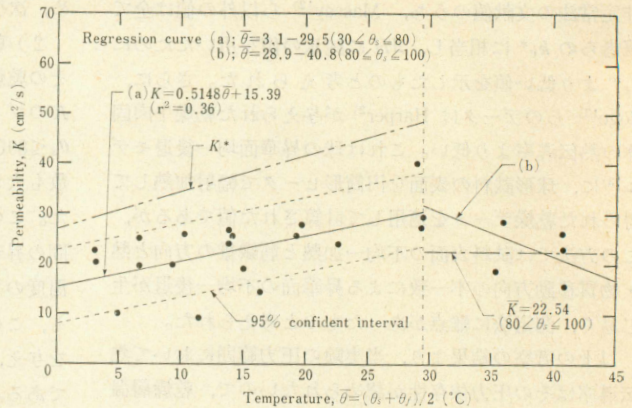
$$3 \leq \bar{\theta} \leq 30, 0.3 \leq \bar{P}_w \leq 0.5, P_t \leq 1.5$$

Table. 5 に(17)式と(21)式から計算した透過係数の値を示した。両者は乾燥層温度20°C以下 ($\theta_s \leq 60$ に相当) の範囲では数%の誤差範囲で一致し, また(17)式は当実験の結果に比べ乾燥層温度の影響が小さく見積られる傾向にあることが示された。この傾向は Mellor らの理論式においては, 透過係数に対する水蒸気温度の影響が(18), (19)式に示されるように $D_K \propto T^{0.5}$ の関係によって主に評価されることと, この T に水蒸気の代表温度の値として乾燥層平均温度を用いたためであると考えられた。すなわち, 筆者らの実験結果は乾燥層を通過する水蒸気の代表温度が乾燥層平均温度より高く, $\bar{\theta} > 20$ ではこの傾向が顕著なることを示している。全ての圧力範囲について透過係数を予測できる Mellor らの理論式は有用であるが, 水蒸気の代表温度として乾燥層の平均温度を用いる場合には $\bar{\theta} \leq 20$ ($\theta_s \leq 60$) の範囲で使用することが望ましいと考えられた。

V 摘 要

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を測定するために, 試料内の熱および物質移動速度を表現したモデルを提唱し (Fig. 1), これに輻射加熱方式を用いた乾燥実験データを適用してこれらの移動係数を求めた。次に, 移動係数と乾燥層温度ならびに水蒸気圧の関係を示し, 移動係数の乾燥層温度および圧力依存性について実際の乾燥操作と関連づけて考察した。以下にその結果を要約する。

1. 当実験の圧力範囲 $\bar{P}_w = 0.29 \sim 0.66$ Torr ($P_t = 0.3$



第11図 透過係数と乾燥層温度の関係
Fig. 11 Permeabilities vs. temperatures of the dried layer

第4表 Mellor と Lovett の(17)式より透過係数を計算するために用いた定数

Table. 4 Numerical values of the constant used to calculate permeability by Mellor and Lovett's equation(17)

Constants	Numerical value used	Origin
α	$58 \times 10^{-4}, \text{cm}$	Mellor (1978) ⁸⁾
k'	2.5,-	Mellor & Lovett (1968) ²⁷⁾
$(l_e/l)^2$	4.2,-	Mellor (1978) ⁸⁾
δ	$3\pi/16,-$	Mellor & Lovett (1968) ²⁷⁾
σ	$4.6 \times 10^{-8}, \text{cm}$	Kennard (1938) ²⁸⁾
ϕ	0.64,-	Harper (1962) ²⁾

第5表 牛肉乾燥層の透過係数計算値
Table. 5 Calculated values for permeability of the dried layer using drying conditions.

Sample No.	$\bar{\theta}$	\bar{P}_w	Equation 21	Equation 17 (Mellor and Lovett, 1964)
3	3.0	.287	23.3	25.3
4	6.6	.375	19.4	24.6
7	9.3	.396	20.0	24.6
8	10.3	.338	25.3	25.1
10	13.8	.361	26.4	25.1
12	16.3	.423	23.6	24.8
14	19.2	.422	26.1	25.0
16	22.6	.446	27.0	25.0
18	29.5	.480	30.0	25.6

~1.5Torr) では, 熱伝導率の乾燥層水蒸気圧に対する依存性は小さいが (Fig. 9), 乾燥層温度の上昇とともに小さくなる傾向を示した (Fig. 7)。

2. 乾燥層温度を関数とした熱伝導率の回帰式が得られた (Fig. 7)。すなわち,

$$k_e = -4.189 \times 10^{-7} \bar{\theta} + 1.511 \times 10^{-4}$$

ただし, $3.0 \leq \bar{\theta} \leq 40.8, 30 \leq \theta_s \leq 100$

3. 当モデルでは昇華潜熱が凍結牛肉汁の値に等しいも

のとみなして熱伝導率を計算した。この結果は純水の値を用いた場合より7%大きく、牛肉筋繊維の値を用いた場合より12%小さい値であることが示された。

- 乾燥層内を通過する水蒸気の吸収熱量を無視することによって熱伝導率に生ずる誤差は乾燥層温度の上昇に比例して大きくなった。すなわち、 $\bar{\theta} = 0 \sim 45^\circ\text{C}$ の変化に対し3~7%と変化することが分った(Fig. 8)。
- 昇華面の水蒸気圧として純水および凍結牛肉の平衡水蒸気圧を用いて透過係数 K 、 K^* をそれぞれ計算した。両者の差 ΔK は15~43%であった(Table. 3)。
- 透過係数と乾燥層水蒸気圧の関係を Fig. 10 に示した。 K の値は Pollard と Present の collision theory²⁶⁾に基づく Mellor らの理論曲線²⁷⁾や定常法による測定値と良好な一致を示したが、 K^* はこれらとの差が大きかった。
- 透過係数と乾燥層温度の関係が得られた(Fig. 11)。透過係数は試料表面温度の上昇に伴って $\theta_s = 30 \sim 80^\circ\text{C}$ の範囲では増加し、 $\theta_s = 80 \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲では逆に減少する傾向を示した。この透過係数の減少傾向は Table. 2 に示されるように昇華面温度の上昇に起因し、この表面温度の範囲では供給熱量が昇華潜熱と共に凍結層の温度上昇、すなわち顕熱として消費されたためと考えられた。このように、この温度範囲ではモデルに設けた仮定が満足されないため、当モデルの透過係数測定に対する適用範囲は試料表面温度 80°C 以下であるといえる。
- Mellor と Lovett の理論式(1)と回帰式(2)より計算した透過係数の値は乾燥層温度 20°C 以下の範囲ではほぼ一致した(Table. 5)。また、筆者らの測定結果は乾燥層温度の透過係数に及ぼす影響が(1)式で評価されるより大きい傾向にあることを示した。

Nomenclature

- a = equivalent pore radius, cm
 c_p = specific heat at constant pressure, cal/g- $^\circ\text{C}$
 D_K = Knudsen diffusion coefficient, cm^2/s
 ΔH = latent heat of sublimation, cal/g
 k = thermal conductivity, cal/s- cm°C
 k' = structural constant, -
 K = permeability, cm^2/s
 $(l_e/l)^2$ = tortuosity factor, -
 l = thickness of slab, cm
 m = fraction of initial water still present in sample, -
 M = moisture content, % w. b.
 M_w = molecular weight of water vapor, g/g-mol
 P = pressure, torr
 q = heat flux, cal/ $\text{cm}^2\text{-s}$

R = gas constant, torr- $\text{cm}^3/\text{mol-}^\circ\text{C}$

T = absolute temperature, K

\bar{v}_m = mean molecular velocity, cm/s

w = mass flux, g/ $\text{cm}^2\text{-s}$

W = weight, g

X = interface position, cm

Greek Letters

α = defined by equation (13)

β = defined by equation (14)

δ = roughness factor of pore, -

Δ = difference

θ = temperature, $^\circ\text{C}$

λ = mean free path of the gas molecules, cm

ρ = density, g/ cm^3

σ = molecular diameter of water vapor, cm

ϕ = porosity, -

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

(原稿受理昭和57年3月16日・質問期限昭和58年2月28日)

参考文献

- 細川 明・相良泰行；食品の凍結乾燥と問題点，農機誌，第37巻1号，pp.102~106 (1975)
- Harper, J. C. ; Transport properties of gases in porous media at reduced pressures with reference to freeze-drying, AIChE J., vol. 8 no. 3 pp. 298-302 (1962)
- Harper, J. C., El Sahrighi, A. F. ; Thermal conductivities of gasfilled porous solids, I & EC fundamentals, vol. 3 no. 4 pp. 318-319 (1964)
- Saravacos, G. D., Pilsworth, M. N. ; Thermal conductivity of freeze-dried model food gels, J. of food science, vol. 30 no. 5 pp. 773-778 (1965)
- Triebes, T. A., King, C. J. ; Factors influencing the rate of heat conduction in freeze-drying, I & EC process design and development, vol. 5 no. 4 pp. 430-435 (1966)
- Keppeler, R. A., Cowart, D. G. ; Thermal properties of freeze-dried mushrooms, J. of food science, vol. 37 pp. 205-208 (1972)

- 7) Gentzler, G. L., Schmidt, F. W. ; Determination of thermal conductivity values of freeze-dried evaporated skim milk, *J. of food science*, vol.37 no.4 pp. 554-557 (1972)
- 8) Mellor, J. D. ; Fundamentals of freeze-drying, Academic press, pp.94-128 (1978)
- 9) Dyer, D.F., Sunderland, J.E. ; Bulk and diffusional transport in the region between molecular and viscous flow, *Int. J. Heat Mass Transfer*, vol.9 pp. 519-526 (1966)
- 10) Rolfe, E. ; Freeze-drying of fish and meat, *Freeze-drying of foodstuffs*, Columbine Press, p.119 (1963)
- 11) Lusk, D., Karel, M., Goldblith, S. A. ; Thermal conductivity of some freeze-dried fish, *Food technology*, vol.18 no.10 pp.1625-1628 (1964)
- 12) Massey, W. M., Sunderland, J.E. ; Measurement of thermal conductivity during freeze-drying of beef, *Food technology*, vol.21 no.3A pp.90A-94A (1967)
- 13) Hoge, H.J., Pilsworth, M. N. ; Freeze-drying of beef, *J. of food science*, vol.38 pp.841-848 (1973)
- 14) Stuart, E. B., Closset, G. ; Pore size effect in the freeze-drying process, *J. of food science*, vol.36 pp. 388-391 (1971)
- 15) Bralsford, R. ; Freeze-drying of beef. 1. Theoretical freeze-drying of beef. 2. A calorimetric method for comparing theoretical and actual drying rate, *J. of food technology*, vol.2 pp.339-363 (1967)
- 16) Gaffney, J.J., Stephenson, K. Q. ; Apparent thermal conductivity during freeze-drying of a food model, *Trans. of ASAE*, vol.11 no.6 pp.874-880 (1968)
- 17) Sandall, O. C., King, C. J., Wilke, C. R. ; The relationship between transport properties and rates of freeze-drying of poultry meat, *AIChE J.*, vol.13 no. 3 pp.428-438 (1967)
- 18) Quast, D.G., Karel, M. ; Dry layer permeability and freeze-drying rates in concentrated fluid systems, *J. of food science*, vol.33, pp.170-175 (1968)
- 19) 相良泰行・亀岡孝治・細川明 ; 輻射加熱による牛肉の凍結乾燥特性について, *農機誌*, 第40巻4号, pp.547-554 (1979)
- 20) National Research Council of U.S.A. ; International critical table vol.III, p.210 McGraw-Hill, (1928)
- 21) Cox, C.C., Dyer, D.F. ; Freeze-drying of spheres and cylinders, *Trans. of ASME, J. of heat transfer*, vol.94, pp.57-63 (1972)
- 22) 相良泰行・細川明 ; 試作した凍結乾燥装置の特性と牛肉乾燥の一事例, *農機誌*, 第38巻2号, pp.225-231 (1979)
- 23) 相良泰行・細川明 ; 牛肉の凍結乾燥特性について, *農機誌*, 第38巻3号, pp.395-403 (1976)
- 24) Hill, J. E., Sunderland, J.E. ; Equilibrium vapor pressure and latent heat of sublimation for frozen meat, *Food technology*, vol.21 no.9 pp.112-114 (1967)
- 25) 富永五郎他 ; 真空技術常用諸表, 日刊工業社 (1969)
- 26) Pollard, W. G., Present, R. D. ; On gaseous self-diffusion in a long capillary tubes, *Physical Review*, vol.73 no.7 pp.762-774 (1948)
- 27) Mellor, J. D., Lovett, D. A. ; Flow of gases through channels with reference to porous material, *Vacuum*, vol.18 no.12 pp.625-627 (1964)
- 28) Kennard, E.H. ; Kinetic theory of gases, McGraw-Hill, p.149 (1938)
- 29) 相良泰行・細川明 ; 凍結乾燥過程における牛肉表面の "SCORCH" と色の变化, *農機誌*, 第39巻3号, pp.329-333 (1977)

Summary

Thermal conductivities and permeabilities for the dried layer of beef samples were determined by applying data obtained during freeze-drying to a model based on the rates of heat and mass transfer in the sample. The drying data and physical properties needed for the proposed model were obtained either from the literature or from the experiments using a radiant heating upon the sample surfaces. The relationships between these transport properties and temperatures as well as water-vapor pressures of the dried layer were determined and the temperature and pressure dependances of transport properties were discussed with reference to practical freeze-drying operations.

The results obtained were as follows ;

(1) Thermal conductivity had a tendency to decrease as the dried layer temperature increased as shown in Fig. 7 and there was no definite effect of water-vapor pressure in the dried layer on thermal

conductivity in its pressure range from 0.29 to 0.66 torr under conditions of the total pressure in the chamber ranging from 0.3-1.5 torr as shown in Fig. 9.

(2) The regression equation determined for predicting thermal conductivity as a function of the dried layer temperature in the range of 3 to 41°C, was presented by ;

$$k_e = -4.189 \times 10^{-7} \bar{\theta} + 1.511 \times 10^{-4}$$

(3) In the model thermal conductivities were calculated by assuming the latent heat of sublimation to be equal to the value for frozen beef juice. The results obtained were about 7% higher than the values using the heat of sublimation of pure ice and about 12% lower than those using bovine muscle.

(4) Effect of error involved in neglecting the heat absorbed by water vapor flowing through the dried layer on thermal conductivity increased in proportion to the dried layer temperature ; namely, in-

creasing the temperature from 3 to 45°C led to an increase in error ranging from 3 to 7% as shown in Fig. 8.

(5) Permeability K and K^* were calculated from both equilibrium water-vapor pressure of pure ice and frozen beef, respectively. The difference between the two values, ΔK was 15–43% as presented in Table 3.

(6) Permeabilities vs. the dried layer pressures of water-vapor relationships were shown in Fig. 10. The values for K were in good agreement with Mellor and Lovett's theoretical curve based on the collision theory developed by Pollard and Present and also with their experimental results using completely freeze-dried samples under steady-state conditions. On the other hand, the discrepancy between K^* and their theoretical curve was apparent, as could be seen from Fig. 10.

(7) The relation between permeability and the dried layer temperature was obtained as shown in Fig. 11. As the dried layer temperature was

increased, permeability had a tendency to increase at the surface temperature ranging from 30 to 80°C and to decrease from 80 to 100°C. This decrease was attributed to temperature rise at the sublimation front as shown in Table 2. It was considered that in this surface temperature range the heat supplied across the dried layer was dissipated as both sensible heat to raise the temperature of the frozen layer and latent heat of sublimation. Thus the model applied over this temperature range was found to provide invalid values because the drying conditions did not satisfy the assumption used in the model, as expressed by equation (2).

(8) Agreement between calculated values by the regression equation (21) and from Mellor and Lovett's theoretical equation (17) for permeability was generally good at the dried layer temperature up to 20°C as indicated in Table 5, and it was suggested that the effect of the dried layer temperature on permeability was greater than that assessed by equation (17).

コ メ ン ト

〔閲読者〕筆者は牛肉の凍結乾燥における乾燥層の移動係数を求める方法について、非定常法が定常法より優れていることを提唱しています。本文中に一部示されていますが、参考文献12～15)の凍結乾燥の研究者の研究結果より、更に解明された点について説明して下さい。

〔著者の見解〕Table 2の昇華面温度 θ_f に示されるように、試料表面温度 $\theta_s \leq 80$ の範囲では、 θ_f が θ_s によ

りほとんど影響を受けない。このことは乾燥速度が熱移動速度に律速されていることを示していると考えられる。したがって、実際の乾燥操作や乾燥速度の計算には乾燥層の熱伝導率と温度の関係を定量的に示したデータが必要であり、本稿ではこの関係を明らかにし、同時に同温度条件下の透過係数も測定した。文献12～15)の研究は熱伝導率と圧力の関係を検討したものであり、温度との関連性は不明である。また、同温度条件下の透過係数の測定例は見当たらない。

出版物の案内

水田利用再編にともなう機械化

— 麦作・大豆作を中心として —

編集・発行 農業機械学会技術研修委員会

昭和54年6月刊

B5判・総頁80頁・¥2,000円(送料込み)

内 容 :

- | | | | |
|--------------------|---------|----|----|
| I 転作圃場の条件整備 | 農業土木試験場 | 千葉 | 豪 |
| II 麦作・耕耘育成管理の機械化 | 中国農業試験場 | 入江 | 道男 |
| III 大豆作・耕耘育成管理の機械化 | 四国農業試験場 | 川崎 | 健 |
| IV 麦作・収穫乾燥調製の機械化 | 九州農業試験場 | 中江 | 克己 |
| V 大豆作・収穫乾燥調製の機械化 | 農業試験場 | 中 | 精一 |

●昭和54年度(第4回)農業機械化技術研修会用資料として作成

(兵庫県農業会館にて)

出版物の案内

水田利用再編にともなう農業機械化

編集・発行 農業機械学会技術研修委員会

昭和55年6月刊

B5判・総102頁・¥2,500(送料込み)

内 容 :

- | | | | |
|------------------------|----------|------|----|
| I 転換畑の営農排水技術の特徴と今後の問題点 | 全農 | 佐藤清美 | 1 |
| II 高水分麦の乾燥技術 | 農業機械化研究所 | 伴 敏三 | 15 |
| III 大豆の収穫作業の機械化 | 農業機械化研究所 | 市川友彦 | 33 |
| IV 転換畑における飼料作物の収穫調製 | 草地試験場 | 増田治策 | 53 |
| V 参考資料 | | | 75 |

転作状況 (No 1), 麦生産の動向 (No 2), 畑作可能水田 (No 3)

●昭和55年度(第5回)農業機械化技術研修会用資料として作成

(昭和55年6月26日・新潟県民会館にて講演)