

溶液系材料の凍結プロセスシミュレーションモデルの開発

¹東京大学大学院農学生命科学研究科, ²東京大学生産技術研究所
上西 浩史¹, 荒木 徹也¹, 白樫 了², 相良 泰行¹

Development of Predictive Models to Simulate the Freezing Processes of Food Materials in the Solution System

Kouji KAMINISHI¹, Tetsuya ARAKI¹, Ryo SHIRAKASHI² and Yasuyuki SAGARA¹

¹ Dept. of Global Agricultural Sciences, Graduate School of Agricultural and Life Sciences,
The University of Tokyo, 1-1-1 Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8657

² Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, 1-6-1 Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153-8505

A simplified numerical model has been developed for predicting freezing processes of food materials. The model was comprised of the heat transfer equation and the solidification model, assuming thermal equilibrium state during freezing process as well as the existence of three layers: unfrozen, frozen and moving boundary layer. In order to investigate the applicability of the model, one-dimensional freezing processes of 10% coffee solutions have been numerically simulated based on the thermophysical properties of 1-55% coffee solutions determined with DSC-method and the theoretical model, such as the initial freezing temperatures, phase diagrams and effective thermal conductivity. Then, the results were in good agreement with experimental freezing curves.

1. 緒 言

凍結現象の数理的解析は1950年代に始まり、これまでに凍結予測に関して数多くの理論モデルが提唱されているが¹⁾, コンピュータによる数値解法の発達した現在では、熱伝導方程式 (Fourier モデル) を有限差分法 (陽解法および陰解法) で解く手法が一般的に用いられる。この Fourier モデルは凍結界面の存在を仮定するモデルと考慮しないモデルに大別される。さらに前者は相変化温度が単一で且つ一定温度であるとする Neumann モデル²⁾, 複数存在するとみなす Weiner モデル³⁾, 中間層において連続的

に変化するものとする Tien らの三層凍結モデル⁴⁾ とに分けられる。また後者は相変化における潜熱の取り扱いの違いにより見かけ比熱モデル⁵⁾ とエンタルピモデル⁶⁾ とに分類される。いずれにせよ、これらのモデルはすべて材料内を均一とみなすモデルであり、その妥当性は凍結プロセスにおける相変化中の熱物性値および氷結率の評価の制度に強く依存する。

一方、白樫ら (1995)⁷⁾ は凍害防御剤 (C. P. A.; Cryoprotective agent) を用いた生体組織の凍結保存を目的とし、その凍結プロセスを一次元的に数値計算するセルモデルを提唱した。その結果、熱・物質同時移動方程式に基づく凍結プロセスの正確な記述が可能となったが、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、その妥当性および溶液系材料に対する適用性は未だに検証されていない。

第48回低温生物工学会研究報告11.

[Key words : Numerical model, Freezing, Soluble materials, Simulation, Coffee solution ; 数値モデル, 凍結, 溶液系材料, シミュレーション, コーヒー水溶液]

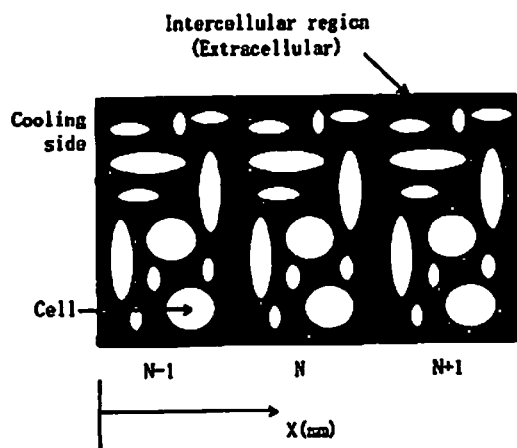
(54)

本研究の目的は、白樫ら¹¹⁾が提唱した生体凍結モデルを簡略化し、これを溶液系材料の凍結プロセスを予測する数値計算モデルとして提唱するとともに、その妥当性を検証することにある。具体的には供試材料として溶質濃度1~55%コーヒー水溶液を選び、凍結プロセスにおける試料の熱物性値および相図を測定または定式化した。さらに10%試料の凍結時の温度分布の実測値と計算値を比較した上で、最終的には溶液系材料の温度および氷結率分布を同時に予測する三層凍結モデルを新たに提唱した。

2. 数 理 モ デ ル

図1に白樫ら(1995)¹¹⁾が提唱した生体組織モデルを示す。本モデルは熱・物質同時移動方程式、Kedem-Katchalsky式¹²⁾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Toner¹³⁾の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。しかしながら、これらの記述の一部は溶液系材料については不要であると考えられたため、本研究では膜輸送と過冷却を無視し、細胞外凝固モデルおよび以下に示す熱伝導方程式を溶液系材料に対して適用した。

$$\rho(T)C_p(T)\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_e(T) \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \rho_l(T) \frac{dF_w}{dt} \Delta H \quad \dots\dots\dots(1)$$



Extracellular variable :
 T : temperature F_w : extracellular solidification rate
 C_w : concentration of cryoprotectant mixture
 Intracellular variable :
 T : temperature F_a : intracellular solidification rate
 C_w : concentration of cryoprotectant mixture
 V : cell volume

図1 生体組織モデル概念図¹¹⁾

ここで F_w は真の質量固相率（氷結率）であり、材料が熱平衡状態に従い凝固をすると仮定すると、凝固に伴う溶質濃度、固相率の変化は図2に示す相図に従って変化する。質量固相率 F_w 、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^* とすれば、 F_w は以下の式で表される。

$$C_w \equiv C_w^{old} (1 - F_w^{old}) \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$F_w \equiv \frac{C_w(T) - C_w}{C_w(T)} \quad \dots\dots\dots(3)$$

固相の体積分率と質量分率には

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

の関係があるものとする。

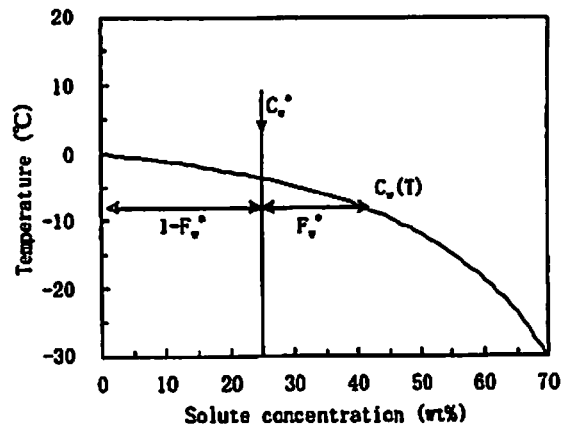


図2 相図による質量固相率（氷結率）の決定

また相転移を経て凍結する場合、材料の熱物性値は温度に強く依存するため、全ての熱物性値は材料の絶対温度の関数として表現した¹⁴⁾¹⁵⁾。特に有効熱伝導率は水を分散相とする Maxwell-Eucken モデルを用いて記述した (Miyawaki et al. (1994))¹⁴⁾。

$$\lambda_e(T) = \lambda_s(T) \left(\frac{\lambda_d(T) + 2\lambda_c(T) - 2X_c^v(T)(\lambda_s(T) - \lambda_d(T))}{\lambda_s(T) + 2\lambda_c(T) + X_c^v(T)(\lambda_s(T) - \lambda_d(T))} \right) \quad \dots\dots\dots(5)$$

$$X_c^v(T) = \frac{X_c^w(T) / \rho_j(T)}{\sum X_j^w(T) / \rho_j(T)} \quad \dots\dots\dots(6)$$

ここで添字 c は連続相、d は分散相である。

3. 材料および方法

〈DSC 測定〉

典型的な溶液系材料であるインスタントコーヒーを供試材料として選び、溶質濃度 1～55% に調製した溶液を試料とした。

凍結点の測定には液体窒素型の低温ユニットのついた示差走査熱量測定装置（島津製 DSC-50）を用いた。走査温度範囲は -50℃～20℃ とし、全ての試料を昇温速度 1 K/min で走査した。そして得られた試料の凍結点データを溶質濃度に対してプロットし、相図を作成した。

〈凍結実験〉

図 3 に示すプログラムフリーザを用いてコーヒー溶液の凍結曲線を測定した。試料は内径 31mm のアクリル製サンプルホルダに注入後、側面をスタイロフォームで断熱し、プログラムフリーザの冷却銅板上に設置することにより一次元凍結し、材料底部から 0, 5, 10, 15, 20mm の位置における試料内温度の経時変化を測定した。なお、本実験では冷却銅板の表面温度を -40℃ とした。

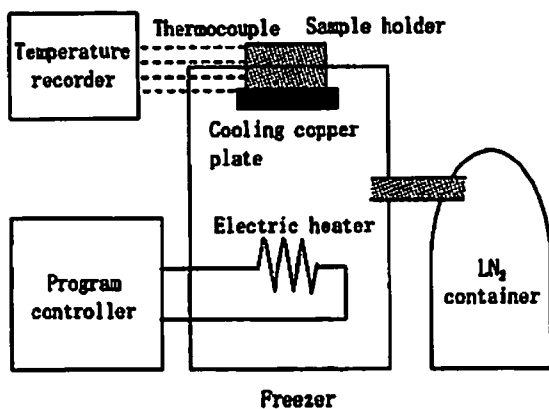


図 3 プログラムフリーザの概略図

4. 結果と考察

〈相図〉

図 4 にコーヒー水溶液¹³⁾ およびグルコース水溶液¹⁴⁾ の相図を示す。コーヒー水溶液の凍結点降下は本実験で用いたグルコース水溶液と同様であった。以上の結果から、コーヒー溶液の擬固点降下の予測には、

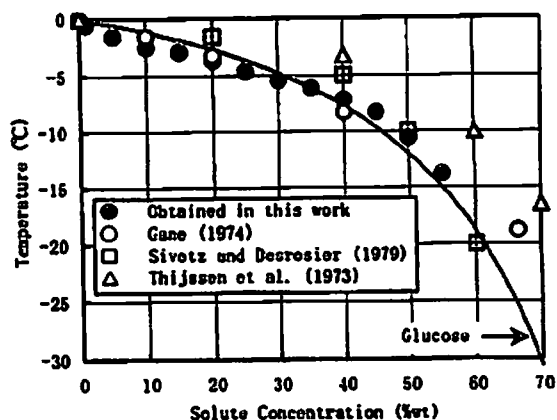


図 4 コーヒー溶液とグルコース水溶液の相図

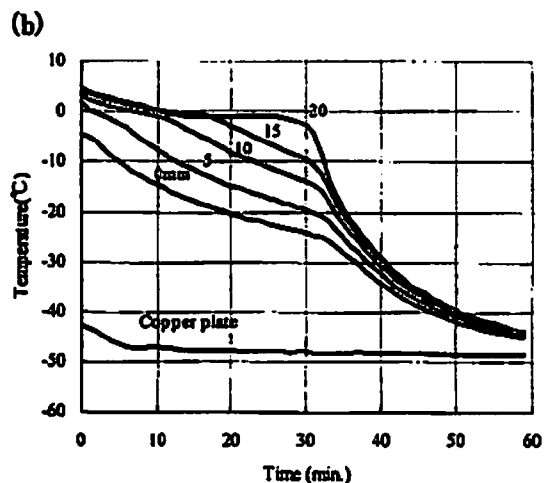
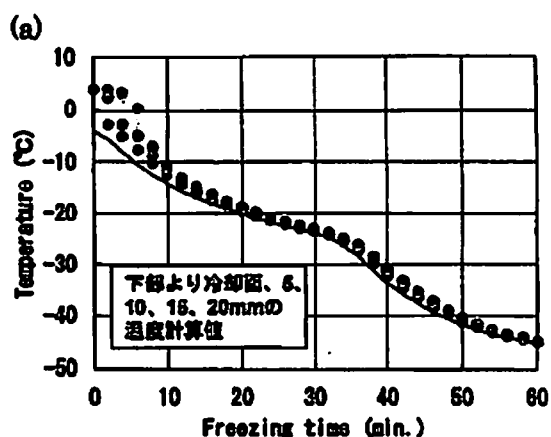


図 4 溶質濃度10%コーヒー溶液の計算値 (a) 及び実測値 (b)

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。

〈実測値と数値計算結果の比較〉

図 4 に10%コーヒー水溶液の凍結プロセスのシミュ

(56)

レーション結果及び凍結曲線の実測値を示す。両者を比較すると、実測値では冷却面から20mmの温度が凍結点を通過するまでに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過しており、顕著な違いが見られた。また、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。

そこで、実測された凍結曲線から求めた凍結界面位置を表す関数として $4.5 \times 10^{-4} \times t^2$ (m) を代入して、仮想凍結プロセスを計算したところ、図5に示すように、氷結率の温度依存性によるものと見られる誤差が若干認められるものの、実測値と良好に一致した。以上の結果から、物質移動方程式を省略した場合には凍結界面移動速度をモデル計算する必要が確認された。

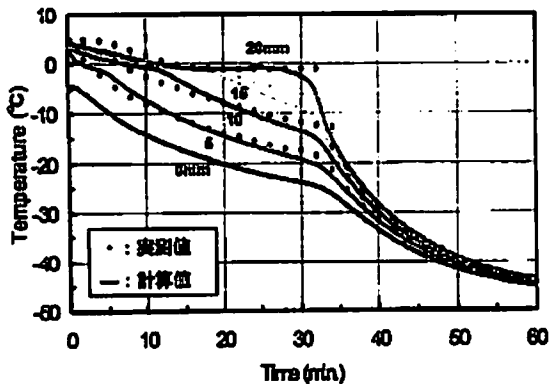


図5 溶質濃度10%コーヒー溶液の凍結曲線

〈三層凍結モデルの提唱〉

以上の結果から、溶液系材料の凍結プロセス予測モデルでは物質移動方程式を省略する代わりに、Tien らの移動界面モデルを導入し、凍結界面における熱収支から移動速度を評価することとした。図6に溶液系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、移動境界層及び未凍結層の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。従って、三層が同時に存在することは無く、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。

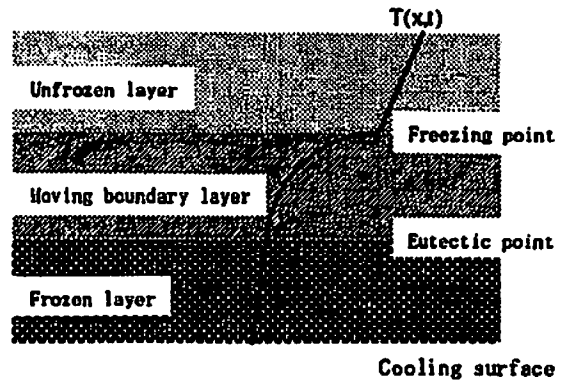


図6 三層凍結モデル

図7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-Landis¹⁴⁾ が提唱した移動温度点法により計算し、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。

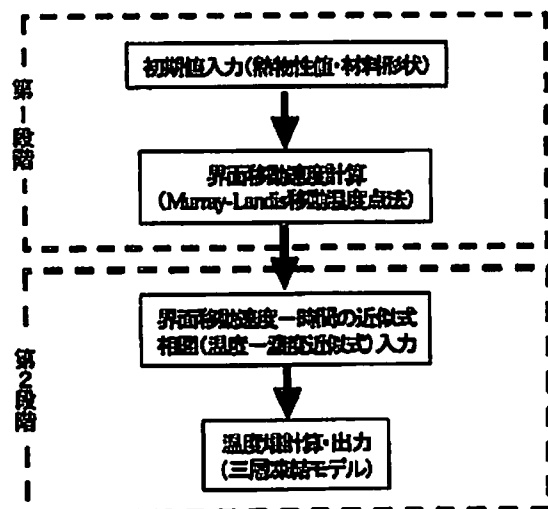


図7 三層凍結モデルによる食品凍結プロセスの計算流れ図

図8と図9に本モデルにより計算した凍結時の試料内温度分布及び氷の質量分率分布の経時変化を一例として示した。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°C と仮定したため、試料温度が -25°C と仮定したため、試料温度が -25°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°C で完全に氷結することはなく、材料内部に未凍結水や不凍結水が存在しているものと考えられる。

以上の結果より、試料の共晶点を正確に測定すれば、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。

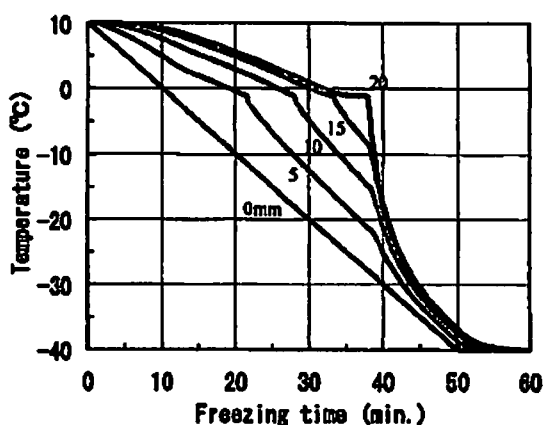


図8 コーヒー溶液の凍結時温度分布
(冷却速度 $1\text{K}/\text{min}$)

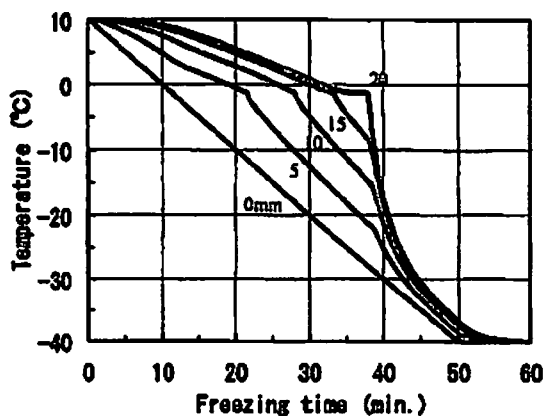


図9 コーヒー溶液凍結時の氷の分率分布

5. 結 論

溶液系材料を対象とする凍結プロセスシミュレーションモデルを開発するために、白櫻ら¹⁾が提唱した生体凍結モデルを簡略化し、新たに溶液系材料の三層凍結モデルを提唱した。また、このモデルの適用性を検証するための供試材料としてコーヒー水溶液を選び、DSC等により試料の凍結点、相関及び熱伝導率を求めたところ、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。さらに、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確認された。これらのデータをモデルに入力して、その一次元凍結プロセスをシミュレーションした。その結果、材料内温度および氷結率の経時変化を正確に再現することが可能となり、本研究で提唱した三層凍結モデルの有用性が確認された。

表 記

C: Concentration (wt%) C_p : Specific heat ($\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$)

F: Fraction in Eq. (1) (-)

T: Absolute temperature (K), t : Time (s)

X: Fraction (-), x : thickness (m)

(Greek Letters)

ΔH : Latent heat of fusion (J/g)

λ : Thermal conductivity ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)

ρ : Density (kg/m^3)

(Subscripts and superscripts)

c: continuous phase, d: disperse phase

e: effective, i: ice, v: volumetric, w: weight

文 献

- 1) Ramaswamy, H.S. and Tung, M.A., J. Process Eng., 7, 169 (1984).
- 2) Cleland, D. J., Cleland, A. C. and Earle, International J. Refrigeration, 9, 162 (1986).
- 3) Cleland, A.C., "Food Refrigeration Processes", Elsevier Applied Science (1990).
- 4) Hung, Y-C., Food Technol., 44, 137 (1990).
- 5) Delgado, A. E. and Sun, Da-Wen., J. Food Eng., 47, 157 (2001).

- 6) Carslaw, H. S. and Jaeger, J. C., *Conduction of Heat in Solid*, 2nd ed, 282, Oxford Univ Press, Oxford (1959).
- 7) Weiner, J.H., *British J. Applied Phys.*, 6, 361 (1955).
- 8) Tien, R. H. and Geiger, G. E., *J. Heat Transfer*, C-9, 230 (1967).
- 9) 片岡, 服部: *機論*, 40 (33), 1404 (1974).
- 10) Mannapperuma, J. D. and Singh, R. P., *J. Food Sci.* 53, 626 (1998).
- 11) 白樫, 棚澤: *機論*, B-61, 2642 (1995).
- 12) Kedem, O. and Katchalsky, A., *Biochem-Biophys.*, 27, 229 (1958).
- 13) Toner, M. and Cravalho, E. G., *J. Applied Physics*, 67-3, 1582 (1990).
- 14) Miyawaki, O. and Pongsawatmanit, R. *Biotech. Biochem.*, 58, 1222 (1994).
- 15) Kostaropoulos, A. E. and Saravacos, G. D. *J. Food Eng.*, 33, 101 (1997).
- 16) Sivertz, M. (ed.), *Coffee Processing Technology: Volume 2 Aromatization-Properties-Brewing-Decaffeination-Plant Design*, 147, AVI-Westport, (1963).
- 17) Clarke, R. J. and Macrae, R. (ed.), *Coffee: Volume 1 Chemistry*, Elsevier Applied Science, 70 (1985).
- 18) Young, F. E., *J. Phys and Chem.*, 61 (1957).
- 19) Murray, W. D. and Landis, F., *Trans. ASME*, C-81, 106 (1959).