

## 1. 凍結技術

1.1 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Development of Three-phase Model for Simulating  
Freezing Process of Aqueous Solutions

キーワード：凍結，コーヒー水溶液，シミュレーション，数値計算，三層凍結モデル，凍結点  
Freezing, Coffee solution, Simulation, Numerical analysis, Three-phase model, Freezing point

上西 浩史\* Koji KAMINISHI

## 1. はじめに

食品の凍結問題は相変化を伴う熱および物質の同時移動問題であり，食品の凍結プロセスにおける挙動がその品質に大きな影響を及ぼすことが広く知られている．このため，食品冷凍装置の設計や凍結貯蔵の実務において，凍結プロセスにおける食品内温度および氷結率分布などの経時変化を知ることが重要になる<sup>1)</sup>．具体的には，凍結速度や材料内の温度および氷結率分布などの定量的指標が，シミュレーションにより計算可能であることが求められている．さらに，実際の食品製造現場でもこのようなシミュレーションモデルの開発・利用が熱望されている現状である．

## 2. 凍結プロセス解析法の概要

凍結プロセスを理論的に解析する方法としては，1860年代のNeumannおよびStefanの解法<sup>2)</sup>に端を発し，現在までに食品を対象とする凍結プロセス予測モデル（食品凍結モデル）が数多くの研究者により提唱されている．これらの研究結果に関して，近年公表されたレビュー文献<sup>3-6)</sup>を参照すると，食品凍結モデルの大半は熱移動モデルであり，Plankモデル<sup>7)</sup>およびその修正モデル<sup>8-10)</sup>に代表される擬定常モデルと，凍結条件を表現する初期条件および境界条件を仮定して熱伝導方程式を解析的にあるいは数値的に解く非定常モデルに大別される．特に，後者においては，熱伝導方程式の非線形性の取り扱いが凍結プロセスの予測精度に影響を及ぼすことが示唆されており<sup>11,12)</sup>，これを有限差分法や有限要素法などを用いて数値計算した研究例が報告されている<sup>13,14)</sup>．

他方，凍結現象を移動境界問題として取り扱った方法にはNeumannの解析解<sup>2)</sup>が知られているが，このモデルでは一定の凍結温度を持つ均一な半無限平板の一次元凍結に対してのみ厳密解を得ることができる．しかし実際には，凍結の進行に伴い食品の凍結温度は変化するた

め，これを考慮したモデルとして，複数の凝固温度を有する系を扱うWeinerモデル<sup>15)</sup>，凍結温度の連続的变化を仮定したTien-Geigerモデル<sup>16)</sup>および過冷却を伴う凍結現象に対して適用可能な三段階凍結モデル<sup>17)</sup>などが提唱されている．また，凍結現象を移動境界問題として扱う手法は単一かつ安定した凍結界面の進行を前提としているので，多様な材料形状および境界条件に対して適用することは困難である．このために，凍結によって放出される凝固潜熱を熱物性値の変化として取り扱うことにより凍結界面の位置またはそれが存在する領域を氷結率により，評価した「無凍結界面モデル」<sup>18-20)</sup>も報告されている．

これら大部分の食品凍結モデルでは対象食品の構造を均一な連続体と見なし，単純な水溶液系食品モデル（homogeneous food model）として取り扱っている<sup>1)</sup>．すなわち，一般的な食品の構成要素である細胞内外における凍結挙動の相違および両者間における熱・物質移動を取り扱ったモデルは数少ない．

近年，林ら<sup>21)</sup>および白樫ら<sup>22)</sup>によって生体組織内における構造および成分分布の不均一性を取り扱った「セルモデル（cell model）」と称される凍結プロセス予測モデルが提唱されている．両者のモデルは細胞膜を通じた組織細胞内外の水分輸送を記述している点で類似しており，いずれも生体組織の一次元凍結プロセス挙動を予測し，凍結防御剤を用いた凍結保存法の有効性を検討している．白樫モデルは，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を可能とした点が評価される．しかし，本モデルには測定困難なパラメータが含まれているため，そのままの形で実用的食品冷凍操作に適用することは難しく，簡略化する必要があると考えられた．

\* 東京大学 大学院 農学生命科学研究科 農学国際専攻  
The University of Tokyo Graduate School of Agricultural and Life Sciences  
Dept. of Global Agricultural Sciences  
原稿受理 2003年10月30日

本稿では、著者らが白樫との共同研究において、当該モデルを簡略化した上で、これを溶液系食品材料の凍結プロセスにおける温度および氷結率分布の経時変化を予測する数理モデルとして開発した研究例について報告する。具体的には、コーヒー水溶液を供試材料に選び、その未凍結および凍結状態における熱物性値と固液平衡曲線を示す相図を入力値として、コーヒー水溶液の一次元凍結プロセスをシミュレーションし、実験値と比較した結果を報告する。

**3. 溶液系材料を対象とする実用的凍結予測モデルの開発**

**3.1 白樫モデルの簡略化**

白樫モデル<sup>22)</sup>は各コントロールボリュームが少なくとも1個以上の細胞を含み、それらが均質に分布していると仮定し、熱・物質輸送移動方程式、Kedem-Katchalsky式<sup>23)</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>24)</sup>の不均質核生成を考慮した細胞内凝固モデルから構成される。このモデルは、凍結面を定義せず、熱および物質輸送方程式の解として導かれる固相率で凍結状態を記述する点において、二成分系材料の凝固過程を記述するのに適していると言える。ただし、溶液系食品材料を対象とする場合には、膜輸送および過冷却を含む細胞内凝固モデルを省略することが可能となるので、細胞外凝固モデルおよびEq. (1)に示す熱伝導方程式のみを採用した。

$$\rho(T)C_p(T)\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda_c(T)\frac{\partial T}{\partial x}\right) + \rho(T)\frac{dF_m}{dt}\Delta H \quad (1)$$

ここで質量固相率、すなわち氷結率 $F_m$ は材料が熱平衡状態を保ちながら凝固するものと仮定すると、溶質濃度と固相率の関係は図1に示す相図により表現される。したがって、本モデルを用いるためには対象材料の固液平衡曲線、すなわち相図が必要となる。ここで、質量固相率 $F_m$ 、温度 $T$ における液相濃度を $C_m(T)$ 、溶質の初期質量分率を $C_m^*$ とすれば、 $F_m$ は以下の式で表わされる。

$$F_m \equiv \frac{C_m(T) - C_m^*}{C_m(T)} \quad (2)$$

なお、固相の体積分率と質量分率には

$$F_m = \frac{\rho_s F_o}{\rho_s F_o + \rho_l(1 - F_o)} \quad (3)$$

の関係があるものとした。

また、本モデルでは溶質および溶媒の熱物性値を材料各部の絶対温度の関数として表現し、特に有熱伝導率は氷を分散相とするMaxwell-Euckenモデルにより推算した<sup>25)</sup>。

一方、凍結界面の移動速度は熱または物質移動速度により律速されるが、よほど緩慢な冷却でないかぎり、拡

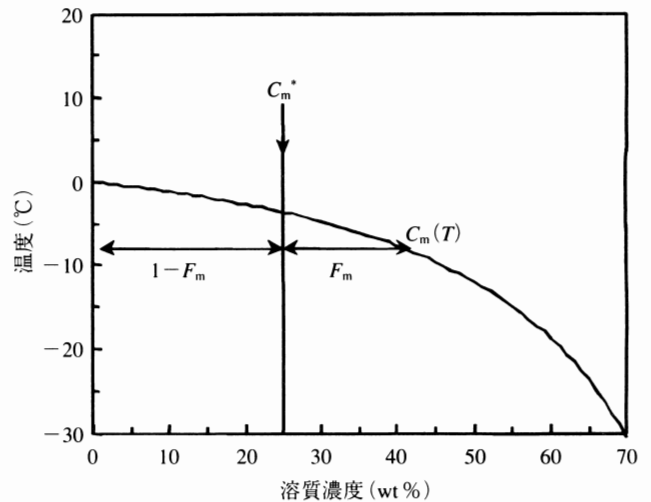


図1 相図による氷結率の決定

散現象は無視するのが妥当であると考えられるため、本モデルでは物質輸送方程式を省略する代わりに、後述するTienら<sup>16)</sup>が提唱した移動境界層モデルを導入し、凍結現象を凍結界面の進行として取り扱うものとした。

**3.2 三層凍結プロセスシミュレーションモデル**

Tienら<sup>16)</sup>は、凍結温度が固液共存層において連続的に変化すると仮定して、移動境界層モデルを提唱した。著者は、この概念を簡略化した白樫モデルに適用し、新たに図2に示すような「三層凍結プロセスシミュレーションモデル」を提唱した。このモデルで対象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三層からなり、未凍結層と移動境界層および移動境界層と凍結層の各々の境界温度は相図上の凍結点および共晶点温度で一定であり、氷結率 $F_m$ は移動境界層においてのみ変化するものとした。さらに本モデルには以下の仮定を設けた。

- 1) 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て凍結層が形成される。
- 2) 材料表面における熱流入はない。
- 3) 熱流方向は一定で、各層間で熱交換は無く、顕熱および潜熱は全て冷却面から除去される。

さらに、凍結界面を氷晶が析出し始める点、すなわち移動境界層の最先端と定義し、界面位置の経時変化は溶質拡散の影響を無視し、熱バランス式により評価することとした。その計算手法として、Murray-Landisの可変領域法(Valuable Space Network Method)<sup>26)</sup>を簡略化し、次式により界面位置の経時変化を推算した。

$$\frac{R_j - R_{j-1}}{\Delta t} = S \left[ \frac{T_{fp} - T_{cs}}{R_{j-1}} \right] \quad S = \frac{\lambda_e^{cu}}{\rho_l F_o^{cu} \Delta H} \quad (4)$$

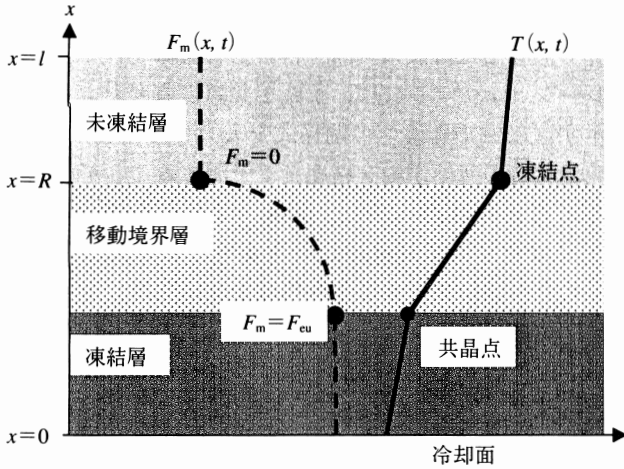


図2 溶液系材料の三層凍結モデル

#### 4. 凍結プロセス予測シミュレーション

##### 4.1 凍結実験およびシミュレーション条件

溶質濃度を10, 20, 40%に調整したコーヒー水溶液を供試材料とし、円筒形サンプルホルダ（64 mmφ×25 mmH）に注入後、側面およびサンプルホルダ上部をスタイロフォームで断熱し、プログラムフリーザに設置した冷却銅板により材料底部から一次元的に試料を凍結させた。凍結中は材料底部から5 mm 間隔の位置における材料内温度の経時変化をT型熱電対にて測定した。なお、初期材料温度は実用現場で採用されている予冷工程を想定して4～15℃とし、プログラムフリーザを制御することにより、冷却銅板表面温度の降温速度を1℃/min、最終到達温度を-40℃に設定した。

一方、凍結実験と同様の初期材料温度および試料底面における温度の時間回帰式を境界条件として用い、各溶質濃度のコーヒー水溶液の一次元凍結プロセスにおける

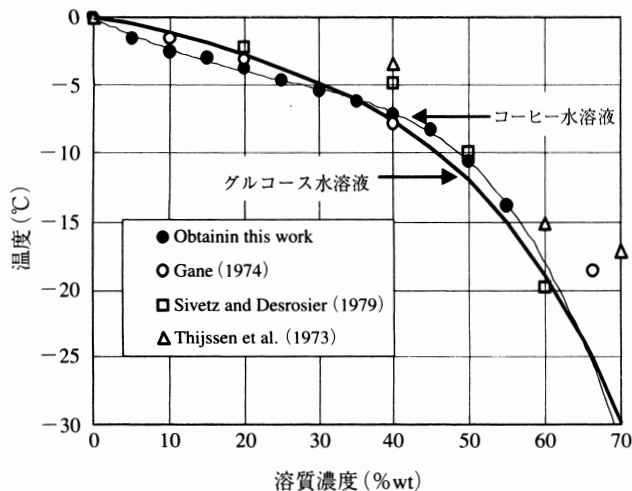


図3 コーヒーおよびグルコース水溶液の相図

材料内各部の温度・氷結率分布の経時変化を数値計算し、実測データと比較した。本モデルによるシミュレーションには入力値として材料厚さおよび熱物性値以外に、前述した相図が示す温度-平衡濃度の関係が必要となるため、DSCにより1～55%のコーヒー水溶液の初期凍結温度を測定して相図を作成した。その結果、図3に示すように、コーヒーおよびグルコース水溶液の凝固点降下<sup>27,28)</sup>はほぼ同様であったため、グルコース水溶液の温度-平衡濃度の関係式をシミュレーションの入力値として用いることとした。なお、コーヒー水溶液の共晶点温度は文献値<sup>27)</sup>より-25℃として入力した。

##### 4.2 シミュレーション結果

図4に本モデルにより計算した溶質濃度10%のコーヒー水溶液の凍結プロセスにおける材料内温度分布の計算値および実測値を、図5に氷結率分布の計算値をそれぞれ示した。計算結果では図4中の点Aの凍結時間で凍結界面が材料表面に到達するのにに対し、実測値のそれは点Bであった。この時間差が生じる原因は凍結前後で試料の比体積の増加に起因すると推察されたため、試料厚

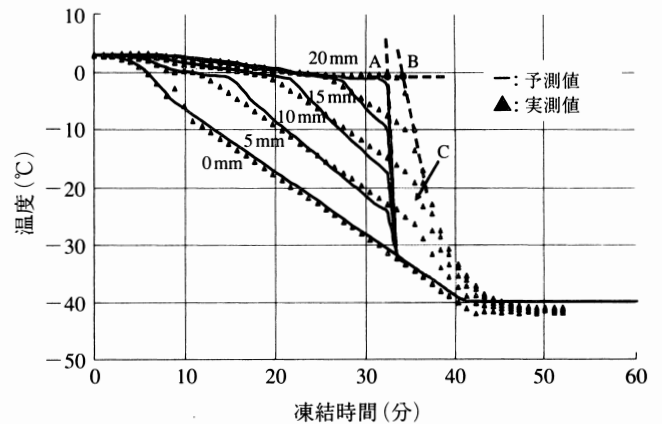


図4 凍結速度1K/min下の10%コーヒー水溶液の凍結曲線（予測および実測値）

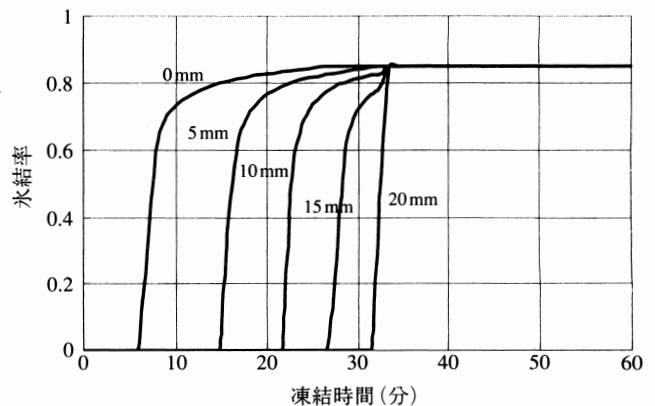


図5 凍結速度1K/min下の10%コーヒー水溶液の氷結率分布（予測値）

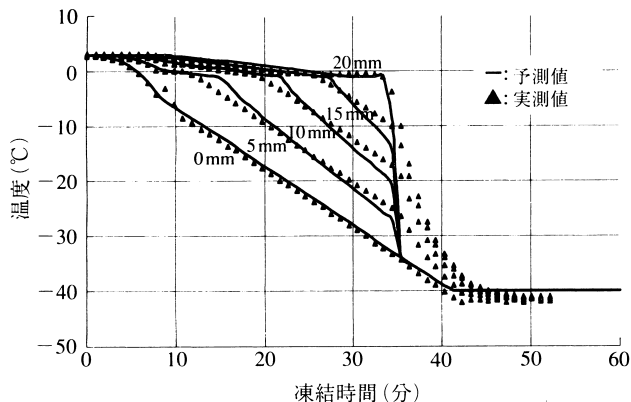


図6 凍結進行に伴う体積膨張を考慮して計算した10% コーヒー水溶液の凍結曲線 (予測および実測値)

さに水の体積膨張による増加分を見込んで入力値としたところ、図6に示すように凍結界面到達の時間差は解消された。このことから、相変化に伴う体積膨張により格子点の相対的位置が凍結初期と終了の時点で変化するので、凍結界面の移動を取り扱う場合には相変化に伴う体積膨張が無視できないことがわかった。

一方、図4の領域Cに示すように、凍結界面が材料表面に到達した後の計算値と実測値の温度降下速度の相違は、凍結試料の有効熱伝導率を過大評価していることに起因するものと考えられた。すなわち、モデルの入力値としてグルコース水溶液における温度-平衡濃度の関係に基づき計算された材料内氷結率分布の予測精度が影響していると推察された。そこで、DSCにより実測したコーヒー水溶液の凝固点降下を示す回帰式を入力して再計算した結果、図7に示すように、全凍結期間に渡って計算結果と実測値が良好に一致した。なお、本研究ではコーヒー水溶液の共晶点温度を $-25^{\circ}\text{C}$ としたが、凍結材料の最終氷結率は共晶点温度によって決定されるため、相図と同様に共晶点温度の正確さが本モデルの予測

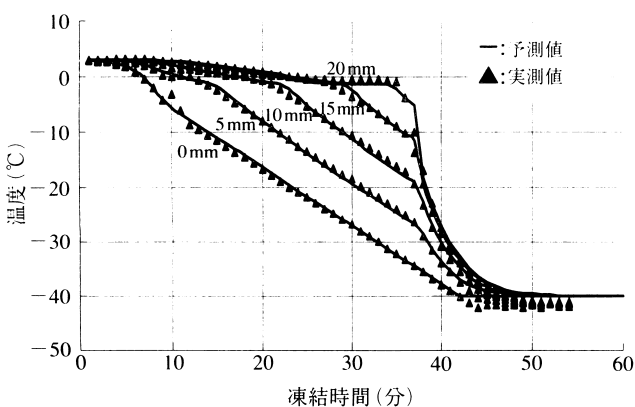


図7 コーヒー水溶液の相図を入力して計算した10% コーヒー水溶液の凍結曲線 (予測および実測値)

精度に影響を及ぼすと考えられた。以上の結果から、本研究で提唱した溶液系食品材料の三層凍結プロセスシミュレーションモデルには、正確な共晶点温度および相図が示す温度-平衡濃度の関係式を入力することにより、被凍結材料の凍結挙動を精度良く予測することが可能であると考えられた。また、図8、9に溶質濃度を20、40%に変化させて同様の比較を実施した結果をそれぞれ示した。両結果ともに予測値は全凍結期間に渡って実測値とほぼ一致したが、40%の場合には、凍結界面が試料表面に到達した後、実測値と予測値の温度分布に相違が確認された。この結果より、高濃度の溶液系材料を対象とする場合には、凍結進行に伴う溶質の濃縮による影響を考慮する必要があることが示唆された。

### 5. おわりに

これまで述べたように、溶液系食品材料を対象とした凍結現象予測モデルとして「三層凍結プロセスシミュレーションモデル」の概要とその有用性について検討した

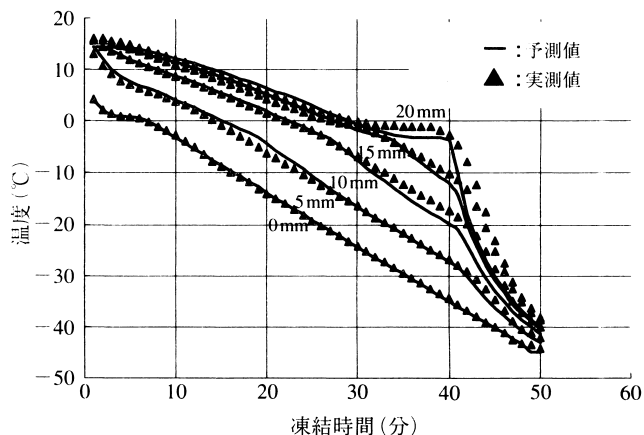


図8 凍結速度1K/min下の20%コーヒー水溶液の凍結曲線 (予測および実測値)

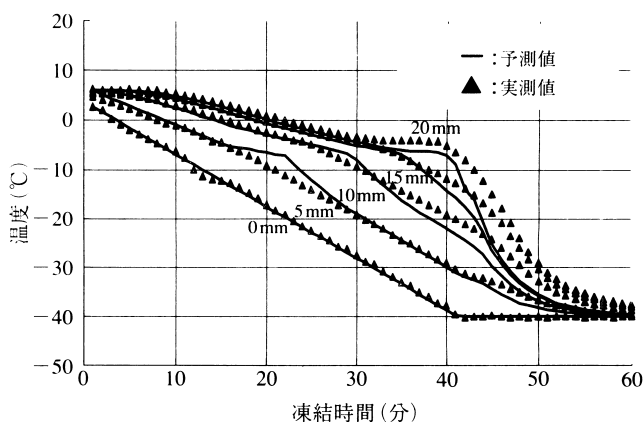


図9 凍結速度1K/min下の40%コーヒー水溶液の凍結曲線 (予測および実測値)

結果を紹介した。今後の課題として、本モデルに物質移動や氷結晶成長などに関するモデルを組み込むとともに、多様な境界条件に対応可能とし、より汎用的かつ実用的なモデルへ再構築することが挙げられる。また、最終的には、本モデルを基本ツールとしてシミュレーションにより最適凍結操作法を検討する手法を開発することを目指している。

## 記 号

$C_m$	: 濃度, wt %
$C_p$	: 比熱, J/(kg·K)
$F_m$	: 質量固相分率, -
$F_o$	: 体積固相分率, -
$l$	: 材料厚さ, m
$M$	: 含水率, % wt
$R$	: 凍結界面到達位置, m
$S$	: (12)式中の定数, -
$T$	: 絶対温度, K
$t$	: 時間, s
$X$	: 分率, -
$x$	: 位置, m
$\Delta H$	: 凝固潜熱, J/kg
$\lambda$	: 熱伝導度, W/(m·K)
$\lambda_e$	: 有効熱伝導度, W/(m·K)
$\rho$	: 密度, kg/m <sup>3</sup>
(添字)	
$c$	: 連続相
$cs$	: 冷却面
$d$	: 分散相
$eu$	: 共晶点
$fp$	: 凍結点
$i$	: 氷
$l$	: 溶液
$s$	: 溶質
$w$	: 水

## 文 献

- 1) 渡辺尚彦:「食品工学基礎講座」, 5巻(矢野俊正, 桐栄良三編), pp.111-180, 光琳, 東京(1988).
- 2) 齋藤武雄:「移動境界伝熱学」, pp.18-46, 養賢堂, 東京(1994).
- 3) A. E. Delgado, Da-Wen Sun : J. Food Eng., 47, 157 (2001).
- 4) H. S. Ramaswamy, M. A. Tung : J. Food Process Eng, 7, 169 (1984).
- 5) A. C. Cleland, R. L. Earle : J. of Food Sci., 42 (5), 1395 (1977).
- 6) 荒木徹也, 白樫了: 冷凍, 78 (891), 59 (2002).
- 7) Plank, R. : Zeitschrift für die gesamte. Kalte-Industrie, 20,

- 109 (1913).
- 8) Cleland, A. C., Earle, R. L. : Bulletin of IIR, Annexe-1, 369 (1976).
- 9) Cleland, A. C., Earle, R. L. : J. of Food Sci., 44, 958 (1979).
- 10) Pham, Q. T. : Int. J. Refr, 7 (6), 377 (1984).
- 11) T. Mihori, H. Watanabe : Nippon Suisan Gakkaishi, 58 (1), 29 (1992).
- 12) 宮脇長人: 冷凍, 78 (908), 459 (2003).
- 13) Cleland, D. J. et al. : Int. J. Refr, 10, 234 (1987).
- 14) 村田敏, 田中史彦, 羽原一宏: 農機学会誌, 57 (1), 25 (1995).
- 15) Weiner, J. H. : Brit. J. Appl. Phys., 6, 361 (1955).
- 16) R. H. Tien, G. E. Geiger : Trans. ASME. Sec C, J. Heat Transfer, C-9, 230 (1967).
- 17) O. Miyawaki, T. Abe, T. Yano : Agri. Biol. Chem., 52 (12), 2995 (1988).
- 18) A. Cleland : "Food Refrigeration Products : Analysis, Design and Simulation", Elsevier, Amsterdam (1990).
- 19) Jatal D. Mannapperuma, R. Paul Singh : J. Food Sci., 53 (2), 626 (1988).
- 20) Zoubeir Saad, Elaine P. Scott : J. Food Eng., 31, 95 (1997).
- 21) Y. Hayashi, N. Momose, Y. Tada : Thermal Science and Engineering, 2 (1), 85 (1994).
- 22) Ryo Shirakashi : Heat Transfer-Japanese Research, 24 (4), 342 (1995).
- 23) Kedem O, Katchalsky A : Biochem-Biophys., Acta 27, 229 (1958).
- 24) Toner M, Cravalho E G : J. Appl. Phys., 67 (3), 1582 (1990).
- 25) O. Miyawaki, R. Pongsawatmanit : Biosci. Biotech. Biochem. 58 (7), 1222 (1994).
- 26) Murray W D, Landis F : Trans. ASME, C-81, 106 (1959).
- 27) Clarke, R. J., Macrae, R. (ed.) : "Coffee," Vol. 1 Chemistry, pp.70, Elsevier Applied Science, New York (1985).
- 28) Frank E. Young : J. Phys. and Chem., 61, 616 (1957).

## Summary

A numerical model has been developed for simulating freezing behaviors of aqueous solutions by simplifying "Cell Model" and considering the existence of 3 phases, that is, unfrozen and moving boundary phases within the material during freezing. Moreover, the variable space network method was also introduced to estimate the position of freezing front. Based on the thermo-physical properties of coffee solutions as well as their phase diagram measured by DSC method, the model. According to the results, good agreement between the calculated and experimental freezing curves proved the model to be applicable in the concentration range 0-40%