

凍結魚の最適解凍条件に関する研究*

御 木 英 昌**

Studies on the Optimum Thawing Conditions for Frozen Fish*

Hidemasa MIKI**

Abstract

The thawing techniques of frozen fish have a great effect upon the quality of the thawed fish. Therefore, in order to obtain the optimum condition to thaw the frozen fish, the relation of chemical changes in frozen fish to the temperature and time were examined, *i. e.*, the changes of temperature and quality by time in frozen skipjack (*Katsuwonus pelamis*) during the thawing by heating from the outside were numerically calculated and compared with experimental results.

The first, the temperature changes by time during thawing was examined. Highly accurate values of the thermal properties (density, specific heat and heat conductivity) of unfrozen food were obtained by improved method. However, These measurements of thermal property during freezing and thawing were difficult because of accompanying phase change of water in food. Therefore, in order to obtain the thermal properties with phase change, approximations on the three major components (moisture content, lipid and protein) and the temperature were applied to calculate the heat conduction during freezing and thawing of fishery food.

By the finite element method (FEM) introduced to solve the multi-dimensional unsteady heat conduction equation, the thawing curves of a skipjack body (two dimensional) and a Kamaboko (three dimensional) were simulated. The two and three dimensional solutions were found to agree with the measured values. Therefore, it is concluded that the practical approximation adopted in the numerical calculation (FEM) can explain well the actual time change of frozen food during the freezing and thawing process.

The second, the time change of quality during thawing were examined to be predicted based on kinetic parameters of chemical change in frozen fish, and the optimum thawing conditions for keeping the desired freshness and color of skipjack muscles after thawing were discussed. Organoleptic tests showed that the chemical properties such as the K-value (nucleotide decomposition ratio) and metMb% (metmyoglobin formation percent) were good indicators of freshness and discoloration for frozen skipjack respectively. The change with time in the K value of muscles of mackerel (*Scomber japonicus*), sea bream (*Evynnis japonica*) and skipjack, and the metMb% of muscles of skipjack was examined at various storage temperatures ($-40\sim+20^{\circ}\text{C}$). These changes in quality were found to be expressible

* 九州大学審査学位論文 (Thesis submitted for the degree of Doctor of Agriculture at Kyushu University, March 1984).

** 鹿児島大学水産学部食糧保蔵学研究室 (Laboratory of Food Preservation Science, Faculty of Fisheries, Kagoshima University, 4-50-20 Shimoarata, Kagoshima, 890 Japan).

by the equation of first-order reaction, and the rate constant of freshness-lowering (k_f) and rate constant of discoloration (k_c) were obtained. Since the temperature dependence of the k_f and k_c of frozen skipjack were related by ARRHENIUS's formula, the kinetic parameters (E_a : activation energy, A : frequency factor) were obtained. Thus the rate of the change in K value and metMb% after fluctuating temperature of frozen skipjack muscles could be calculated from the temperature history. In this way, the hitherto recommended thawing conditions such as a medium temperatures (about 15~20°C) and a final thawing temperature (about -3~-5°C at center of thawed fish) were theoretically supported to be optimum for the frozen fish to be thawed by heating from the outside.

The present study made it possible to determine the optimum condition for thawing any frozen fish evenly without deterioration its quality.

目 次

第 1 章	序 論	
1.1	本研究の目的と背景	159
1.2	解凍の現状と問題点	162
第 2 章	水産食品の熱物性値の測定法と推算式の検討	
2.1	緒 言	164
2.2	実験方法	164
2.2.1	試 料	164
2.2.2	熱物性値の測定法	165
(1)	密度の測定	165
(2)	比熱の測定	165
(3)	熱伝導率の測定	168
2.2.3	成分測定	170
(1)	水 分	170
(2)	脂 質	170
(3)	固形分	170
2.3	実験結果と考察	170
2.3.1	各熱物性値の測定精度	170
2.3.2	魚肉の成分測定	171
2.3.3	魚肉の各熱物性値の測定と推算	171
2.4	要 約	174
第 3 章	水産食品の相変化を伴う熱物性値の取扱い	
3.1	緒 言	174
3.2	1次元非定常熱伝導方程式の数値解法	175
3.2.1	基礎式	175
3.2.2	1次元 FEM の定式化	175
3.3	魚肉における熱物性値の推算式	178
3.3.1	未凍結状態の場合	178
3.3.2	凍結状態の場合	178
3.3.3	凍結初期の場合	179

3.3.4	相変化を伴う熱物性値	179
3.4	実験方法	180
3.4.1	試料	180
3.4.2	食品モデル	180
3.4.3	魚肉試料	181
3.4.4	凍結および解凍実験	181
3.5	実験結果と考察	181
3.5.1	1次元非定常熱伝導方程式のFEM解と解析解の比較	181
3.5.2	既往の実験結果との比較	183
(1)	食品モデルにおける凍結・解凍過程の熱物性値の推算	183
(2)	マグロ肉における凍結過程の熱物性値の推算	184
3.5.3	食品モデルおよび魚肉における凍結・解凍過程の熱物性値の推算	185
3.5.4	凍結点以下の熱容量およびエンタルピーの実験式	187
3.6	要約	190
第4章	水産食品の相変化を伴う場合の多次元熱伝導問題の数値解法	
4.1	緒言	190
4.2	基礎理論	191
4.2.1	熱物性値の推算式と相変化中の取扱い	191
4.2.2	2次元非定常熱伝導方程式の数値解法	191
(1)	基礎式	191
(2)	2次元FEMの定式化	191
4.2.3	3次元非定常熱伝導方程式の数値解法	194
(1)	基礎式	194
(2)	3次元FEMの定式化	195
4.3	実験方法	198
4.3.1	カツオ魚体の解凍実験	198
(1)	試料	198
(2)	方法	199
4.3.2	カマボコの凍結・解凍実験	199
(1)	試料	199
(2)	方法	200
4.3.3	成分測定	200
4.3.4	計算方法	200
4.4	実験結果と考察	201
4.4.1	多次元非定常熱伝導方程式の解析解と数値解の比較	201
(1)	2次元の場合	201
(2)	3次元の場合	202
4.4.2	2次元FEMによる凍結カツオの解凍曲線のシュミレーション	204
(1)	各部位の成分を一定とした場合	204
(2)	各部位の成分を入力した場合	205
4.4.3	3次元FEMによるカマボコの凍結・解凍曲線のシュミレーション	206
(1)	凍結の場合	206
(2)	解凍の場合	209

4.5	要 約	210
第 5 章	凍結カツオの品質に対する化学的特性値の関係	
5.1	緒 言	211
5.2	実験方法	211
5.2.1	試 料	211
5.2.2	官能検査	211
5.2.3	化学分析	211
5.3	結 果	212
5.3.1	品質の官能評価	212
5.3.2	品質に対する特性値の関係	212
5.4	考 察	213
5.4.1	化学的特性値の品質指標としての適用	213
5.4.2	特性値相互の関係	215
5.5	要 約	215
第 6 章	凍結魚における品質変化の温度依存性と品温による品質変化機構	
6.1	緒 言	216
6.2	実験方法	216
6.2.1	試 料	216
6.2.2	保管試験	216
(1)	定温保管試験	216
(2)	品温変動試験	217
6.2.3	化学分析	217
6.2.4	品温履歴からの品質計算	217
6.3	実験結果と考察	220
6.3.1	各種保管温度における凍結魚の鮮度低下速度	220
6.3.2	各種保管温度における凍結カツオの色変速度	221
6.3.3	凍結魚の鮮度低下速度および色変速度における温度依存性と その動力学的特性値	222
(1)	鮮度低下速度の温度依存性	222
(2)	色変速度の温度依存性	224
(3)	鮮度低下速度と色変速度	225
6.3.4	品温履歴からの品質予測	226
(1)	鮮度予測	226
(2)	色変予測	229
6.4	要 約	229
第 7 章	解凍条件最適化のための品質予測と各種解凍法の伝熱特性	
7.1	緒 言	230
7.2	実験方法	231
7.2.1	試 料	231
(1)	円柱試料	231
(2)	矩形試料	231
(3)	ラウンド試料	232

7.2.2	解凍方法	232
(1)	空気解凍	232
(2)	水解凍（清水解凍）	233
(3)	真空解凍（減圧水蒸気解凍）	233
7.2.3	化学分析	235
7.2.4	温度および湿度測定	235
7.2.5	解凍曲線からの品質変化計算	235
7.3	実験結果と考察	236
7.3.1	静止空気解凍におけるカツオ肉（円柱試料）の品質変化	236
(1)	媒体温度と品質変化	236
(2)	解凍終温度と品質変化	236
(3)	解凍終温度における品質変化の予測	239
7.3.2	凍結カツオの解凍曲線からの品質予測と解凍条件の検討	240
7.3.3	各種解凍法における伝熱特性	243
(1)	空気解凍における解凍速度と温度分布	243
(2)	水解凍における解凍速度と温度分布	245
(3)	真空解凍における解凍速度と温度分布	246
(4)	各種解凍法における解凍速度と温度分布	247
7.3.4	各種解凍法における解凍曲線からの品質予測と解凍条件の検討	250
7.4	要 約	251
第 8 章	総 括	
8.1	本研究の成果	252
8.2	今後の展望と問題	255
8.3	要 約	256
謝 辞	257
記 号	257
文 献	260

第 1 章 序 論

1.1 本研究の目的と背景

我国の冷凍水産物の量¹⁾は、56年度で漁獲量全体（1,132万トン）の約32%に相当する量の362万トンに達しており、その数量・金額共に冷凍品中の首位を占め、ここ2～3年を除き年ごとに顕著に伸長を重ねてきた。このような冷凍水産物は製造加工や解凍魚として販売する場合でも、また家庭などで調理される場合でも、必ず解凍して復元されなければならない宿命にある。

近年、冷凍技術の進歩とコールド・チェーン（低温流通機構）の整備により、冷凍水産物も優秀な品質のものが得られるようになった。しかし、優秀な凍結魚でも、不適当な解凍操作のため、その品質が低下することは充分考えられ、従来の研究でも知られているところである。²⁻⁴⁾ 以上述べたように、解凍は凍結生鮮品の品質保持上、凍結同様に重要な操作である

が、自然放置および静止水浸漬などの簡単な方法で容易にできるところから、従来あまり重視されなかった。前述のように、最近は優秀な凍結魚が得られるようになり、生鮮魚に近い高品質の解凍法や、能率の良い解凍法への改善が要求されてきた。^{5, 6)}

従来、解凍に関する研究は、凍結の場合より比較的少ないが、その数も年々増加してきた。冷凍水産物の解凍条件については、田中²⁾をはじめ多くの実験的研究があり、作業上の指導原理は一応与えられているように思われる。しかし、試料および解凍条件が種々異なる場合に、ある特定な実験結果による操作条件を適用することは不合理と考える。

また、解凍の良し悪しを決定するのは、解凍前の品質、解凍速度および解凍終温度の3点であるといわれる。⁶⁾ しかし、この他に解凍過程の品質変化を左右するのには、温度依存性を有する各魚種特有の品質変化速度もあると思われる。換言すれば、解凍過程の品質変化機構は T.T.T. (Time-Temperature-Tolerance) : 時間・品温・品質耐性 (許容限度) の概念⁷⁾ と同様に考えることができる。

そこで、本研究では、まず相変化を伴う解凍過程の伝熱機構を明らかにするため、品温が刻々と変化する場合の解凍曲線とその温度分布を数値計算によるシュミレーション法によって理論的に求めた。次に、このようにして得られた解凍曲線、または実験で得られた解凍曲線の温度履歴から品質変化率を数値計算で求めることを試みた。最終的には、このような数値計算を凍結カツオの解凍に応用して、解凍過程における全部位の品質変化を最も少なくする解凍条件を予測し、解凍操作の最適化を計ることに目的をおいた。

試料としては、日本近海で漁獲されたカツオ (英名: skipjack, 学名: *Katsuwonus pelamis* (LINNAEUS)) を主に用いた。カツオは我国では重要食用魚種の一つであり、主にカツオ節と缶詰の原料、その他一部は「タタキ」などの生食用として利用されてきた。しかし、最近カツオの漁獲量 (56年度30.5トン) が年々増加すると共に、人件費、燃料費等が高騰したのに魚価が低迷し、カツオ節、缶詰などの原料だけでは採算がとれず、さらに付加価値の高い他の利用法が望まれている。その打開策として凍結カツオの生食利用が有望視され、その利用拡大が進められてきた。⁴⁾ カツオは、とくに肉色の変化と鮮度低下の速い魚種といわれ、⁸⁾ 生食利用するためには、品質保持が重要な問題となってくる。カツオの凍結貯蔵問題については、すでに田中、²⁾ 太田ら、⁹⁾ 尾藤ら¹⁰⁾ の研究があり、一部後述するように凍結貯蔵条件が良ければ解凍後も生鮮魚に近い解凍魚が得られることを認めている。

したがって、以上の理由で、とくにカツオを対象に解凍問題を探り上げた。

一方、解凍過程における伝熱機構についてはその熱移動方向が凍結とは逆の関係にあり、両者の熱伝導方程式は同じ式となる。凍結・解凍時間を求める解法は PLANK や NEUMANN の解法に続きその他多くの解析的研究があるが、温度変化や温度分布の計算には有効でない。¹¹⁾ しかし、そのような熱伝導方程式を解くための手法として電子計算機による種々の数値解法がある。なかでも、近年有用性が認められてきた有限要素法 (Finite Element Method, 以下 FEM と略す.) を導入し、凍結・解凍過程の熱伝導計算に応用した。FEM は、魚体やフィレー (fillet) のような 2・3 次元の不定形状の問題を論ずるのに適しており、時間または温度依存性を有する境界条件や、相変化を伴う熱物性値の変化を取扱える点で、最も実用的な数値計算法といわれる。¹²⁾ すでに、土壌や食品などの湿潤物質の凍結・解凍問題に FEM を適用した例は二・三あるが、1・2 次元問題に留まっているのが現状である。^{13, 14)} したがって、

本論では3次元までFEMを拡大し、水産食品の凍結・解凍問題における伝熱機構の解明を試みた(第2章～4章)。

まず、はじめの第2章では魚肉の熱物性値についての測定法および推算法について検討を行ない、続いて第3章では相変化を伴う場合の熱物性値の取扱いについて検討した。第4章においては、第2章～3章で検討した熱物性値の推算法を適用し、2・3次元形状の水産食品における凍結・解凍曲線のシュミレーションをFEMで試みた。

なお、境界条件である表面熱伝達率は解凍速度を左右する伝熱上重要な因子であるが、表面熱伝達率については従来多くの報告¹⁵⁻¹⁹⁾があるので、これらの文献値を参考にした。ただし、解凍速度を数値化して比較するため、第7章では解析解から算出して用いた。

ところで、一般に低い品質の凍結魚は、それが最良の条件で解凍されても、決して元以上に品質が向上することはない。ゆえに、鮮度の良い凍結魚を用いるのは当然のことと思われる。凍結貯蔵中に品質低下を起こした魚は、ドリップ(drip)が多量に流出するといわれている。²⁾ この品質低下の主な要因はタンパク質の変性であることが知られ、多くの研究がある。^{3, 20-25)}しかし、この成因については現在でも詳しくわかっていない。一方、田中²⁾は、魚体の凍結が24時間以内に完了し、その後-15～-20°Cの温度で1～3ヶ月冷蔵保管する場合には、この程度の凍結条件では凍結品の品質の良否に大きな影響を及ぼさないことをクジラ肉とカツオ魚体の実験で示した。また、西元²³⁾は、死後硬直中および解硬直後というたいへん新鮮なカツオを商業冷蔵庫(約-4, -17, -25°C)に冷蔵した結果、凍結前の新鮮な状態に復帰する貯蔵限界は、-4°C貯蔵では1～2ヶ月、-17°Cと-25°Cでは6ヶ月位であろうと推定している。

したがって、本研究では解凍中のタンパク質変性によるドリップ流出については別の問題とし、タンパク質変性の極めて少ない鮮度良好な凍結カツオを対象とした。解凍後またはその過程におけるカツオ筋肉の品質指標としては、生鮮魚の場合と同様に、“生きの良さ”の鮮度指標とされるK値(ヌクレオチド分解度)²⁶⁾を用い、肉色の色変指標としてメト化率(メトミオグロビン生成率: metMb%)²⁷⁾を用いることにした。凍結魚において、品質の客観的指標としての理化学的特性値には、前記のように有用ないくつかの指標が見出されているが、それぞれの適用性についての成果は必ずしも一致していない。そこで、第5章では凍結カツオを対象に、その官能的品質に対する数種の化学的特性値の関係を調べ、これらの結果から品質指標としての特性およびその適用上の問題について考察した。

次に、品温が刻々と時間と共に変化する場合の品質変化計算については、CHARM^{28, 135)}の成書がある。しかし、計算の基本となる品質変化に関する動力学的研究は魚類の場合は少ない。そこで、第6章では特にカツオ筋肉のK値およびメト化率の変化速度と、それらの温度依存性を表わす動力学的特性値を求めた。さらに、それらの特性値をCHARMが用いた計算式²⁸⁾へ適用し、品温変動を伴う場合の品質変化を品温履歴から計算で求めることを試みた。その結果、品温履歴からメト化率の予測が可能なが認められたので、第7章では凍結カツオの魚体および定形試料肉を用いて、各種解凍法⁵⁾(空気解凍、水解凍、真空解凍²⁹⁾)における品質変化(鮮度低下、色変)を計算で求め、品質変化の最も小さくなる最適解凍条件を見出すことを試みた。また、解凍速度の速かった真空解凍と散水解凍については、解凍時間と解凍ムラ³⁰⁾の関係を調べ、能率良く、均一に解凍するための解凍適温(最適解凍媒体温度)につ

いても検討した。

以上のとおり、本論は前半(第2章～4章)と後半(第5章～7章)の2部に分けられるが、前半は「解凍過程における品温変化のシュミレーション」を目的とし、後半は「解凍過程における品質変化のシュミレーションおよび最適解凍条件の検討」を目的に構成した。しかし、本論文では凍結魚(とくに凍結カツオ)における解凍条件の最適化を計ることを最終目標としているため、全般を通して最後の第8章に本研究の成果を集め総括した。

なお、凍結食品の解凍に関する現状と問題について、次に述べる。

1.2 解凍の現状と問題点

解凍後の品質に影響する因子として、前にも述べたように解凍前の品質、解凍速度および解凍終温度の他に、解凍方法³¹⁾(装置、媒体の種類と状態)も挙げられる。これらの影響因子に基づいて、主に凍結魚介類に関する解凍の現状について以下に述べる。

第1に、解凍前の品質は、これが良ければ解凍法のいかんにかかわらず、かなり良く復元し、凍結前に近い状態の解凍魚を得ることができるとされる。³¹⁾ 西元ら(1971)³²⁾は、活魚(アジ)の凍結・解凍において、高温急速解凍すれば、さし身になり得るレベル(K値≒20%)にあるとしている。

一方、ブライン凍結カツオでは、食塩濃度の増加と共に肉色の褐色や脂質の酸化などが著しく促進される²⁷⁾といわれるため、凍結魚の解凍に影響すると思われる。なお、解凍魚の品質に関しては、近年では内山・江平(1970)、³³⁾ 豊水(1973)、³⁴⁾ MILLS(1975)、³⁵⁾ 三輪(1979)、³⁶⁾ 田中(1979)³¹⁾らの総説の他、谷川(1970)、³⁷⁾ 太田(1973、³⁸⁾ 1980)、³⁹⁾ 田中(1976)、⁴⁰⁾ 森地(1980)⁴¹⁾らの著書などに詳述されている。

第2に、解凍速度は低温でゆっくり解凍する緩慢解凍が良いとされてきたが、⁴²⁾ 田中(1969)⁶⁾は急速解凍の良さを提唱している。その理由として、解凍速度は凍結速度ほどに物理的損傷を筋肉細胞へ与えないが、氷結晶の融解、筋肉細胞内への吸水、細胞内タンパク質の水和という一連の復元に要する時間は、10～20分間で充分であること、^{43,44)} また生化学的、および酵素的反応が-7～0℃の温度帯で特に起こり易いことと、⁴⁵⁾ 細菌汚染など食品衛生的な面を上げている。しかし、解凍硬直を起こすものや、収縮型鯨肉などの場合は、低温静止空気解凍の方が良いとされる。⁴⁶⁾ 西元ら(1974)⁴⁷⁾は、アジの普通肉円柱ブロック(100g)を用いた静止空気解凍の結果、K値の増加量は15℃解凍が最も少なかったとしている。同じく、静止空気解凍の鯨肉の場合、吉岡(1975)⁴⁸⁾は10、20℃が品質(ドリップ流出率、肉組織)の上で良かったとしている。

さらに、尾藤(1975)⁴⁾はマグロ・カツオの肉色の褐変防止には、「色変の著しい温度帯」の-5～-2℃付近に長く留まらない方が良くして、15～20℃の水解凍が適当であると報告している。また、これは国際冷凍協会の勧告(1972)どおりの20℃以下の範囲であったとしている。田中(1958)²⁾は、カツオの大型魚体(ラウンド形態)の場合は、10℃付近の流動水解凍が良いとしている。

一方、大森ら(1979)⁴⁹⁾は、凍魚ブロックの水解凍で、10～15℃解凍が速度および鮮度の点で良かったと述べている。また、タラ・ブロックの水解凍では15.5℃解凍が適当としている。

この他、BAILEY ら (1974)⁵⁰⁾ は、豚肉の空気解凍・水解凍および真空解凍において、10°C 解凍であれば微生物的な問題は生じなかったとしている。

第3に、解凍終温度は凍結終温度よりはるかにウェイトが大きく、解凍速度よりも品質に及ぼす影響も大きいといわれる。^{6, 31)} そこで、解凍終温度については完全解凍ではなく、中心部が-3~-4°Cの半解凍の段階で止めるのが良いとされている。^{5, 31)}

第4に、解凍方法は各種に分類されるが、加熱方式により外部加熱と内部加熱の二つの方式に大別されるが、他に両者の組合せ解凍法⁵¹⁾もある。これらの各種解凍装置については総説^{5, 51, 52)}や成書^{53, 54)}に詳述してあるので、解凍装置の選択に当たっての一般的な留意事項を整理すると次のとおりであった。

- ①魚の切り身やフィレのブロック凍結品は水中（浸漬）解凍は絶対さける。⁵²⁾ ②その反面、丸（ラウンド）のブロック凍結品は流動解凍法でバラバラにほぐして、半解凍で引き上げる。⁵²⁾
- ③サンマ、サバ、イカなどは真水（清水）より塩水（または海水）を用いた方が、表皮など色ツヤの良い解凍魚が得られる。⁵²⁾ ④エビの水張りブロック凍結には散水解凍が向いている。³¹⁾
- ⑤流動空気解凍では、乾燥防止のため、風速1~2 m/s以上にはいけない。⁵⁾

以上の他に、方形の冷凍すり身の解凍に誘電加熱が適しているとされる。^{31), 51)} しかし、誘電加熱といっても、加熱はやはり食品表面から先に行なわれる傾向にあり、食品表面の角や突起部分が特に加熱され易く、加熱変質の危険が多いといわれる。⁵⁵⁾ また、大量処理の装置では性能、経費の点からみて、実用面からまだ無理とされている。⁶⁾ そこで、冷凍すり身用の解凍装置として、コンタクト・フリーザーと構造的に全く同じである接触解凍装置が1978年頃から販売されている。⁵¹⁾

また、近年開発された解凍装置として真空解凍装置 (1967)^{29, 50, 56-58)} および圧搾空気解凍装置 (1968)³⁰⁾ がある。真空解凍装置は、本研究でも試作した実験装置を用いたが (第7章)、減圧下の低温蒸気で解凍を行うため急速に、しかも均一に解凍できる上、衛生的である特徴を有している。他方の圧搾空気解凍装置は、高圧下 (0~3 kg/cm²) で風速 (1~2 m/s) および温度を調整して解凍を行うため、庫内の湿度が飽和に近づき表面熱伝達率が大きくなり、急速解凍ができる特徴がある。しかし、その反面解凍ムラが生じ易いといわれる。この他、大森ら (1979)⁵⁹⁾ は「散水流の打撃による凍結ブロックの破壊」という付随的效果を利用した散水解凍装置を試作して、「打撃散水解凍法」と称している。この方法によったものは解凍時間、吸水膨潤、鮮度の点で諸解凍法中で最良であったと報告している。

ところで、緩慢解凍を有利とする立場から、0°Cに近い比較的低温の空気を約1 m/sの低風速（加湿可）で、ゆっくり解凍する低温微風解凍装置 (1969)^{42, 51)} が試作されている。

以上の他に、異種同志の組合せ解凍が用いられる傾向にあるといわれ、⁵²⁾ 水解凍と誘電加熱解凍の例⁶⁰⁾ がある。

以上、水産物の解凍に関してその現状と問題点について、既往の研究に基づいて述べた。

第2章 水産食品の熱物性値の測定法と推算式の検討

2.1 緒 言

魚類の鮮度保持管理には、冷却、凍結および解凍操作のように必ず伝熱操作が関与する場合が多い。これらの装置の設計、操作条件および操作を受ける食品の形態の決定、ならびに操作中に起こる物理的、化学的および生化学的変化の予測等、これら食品の工学的、または科学的諸問題の合理的解決には、まず操作中の魚肉の品温変化を予測する必要がある。近年では、電子計算機の導入により、数値計算法が進み、食品のように不定形で不均質な物体の凍結・解凍過程における熱伝導問題の解法にも有効な手段となりつつあり、食品の密度、比熱および熱伝導率、すなわち熱の三物性⁶¹⁾といわれるこれらの熱物性値の重要性が増大し、再検討の時期に来ていると思われる。しかし、食品の熱物性については、従来数多くの研究⁶²⁻⁶⁸⁾はなされてきたが、密度の測定を除いては簡便な測定法および推算式は少なく、正確な熱物性値を知ることは容易でない。⁶⁹⁾

そこで、魚肉の熱物性値を簡単に測定する方法を知る目的として、従来の測定法の中で比較的簡便な PFALZNER⁶⁸⁾ の比熱測定法、および BENNET⁷⁰⁾ の熱伝導率測定法をそれぞれ改変した測定装置を試作して実験に供した。これらの装置の測定精度は、熱物性値既知であるアクリル樹脂を標準物質として検討した。

なお、密度測定については常法の水中置換法^{71,72)}によった。

次に、カツオ筋肉を試料として上記の簡便法を適用して、未凍結状態の各熱物性値を測定した。これらの測定値と試料の成分量から計算した推算値との比較を行ない、各熱物性値の推算式の妥当性を検討した。

2.2 実験方法

2.2.1 試 料

標準試料として、アクリル樹脂を用いた。アクリル樹脂の熱物性値⁷³⁻⁷⁵⁾を Table 2-1 に示す。

Table 2-1. Thermal properties of the standard material (acrylic resin : PMMA).⁷²⁾

Density	1170—1200 by ASTM* (D 792)
[kg/m ³]	
Specific heat	1.464
[kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]	
Thermal Conductivity	0.167—0.251 by ASTM* (C 177)
[W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	

* American Society for Testing and Materials

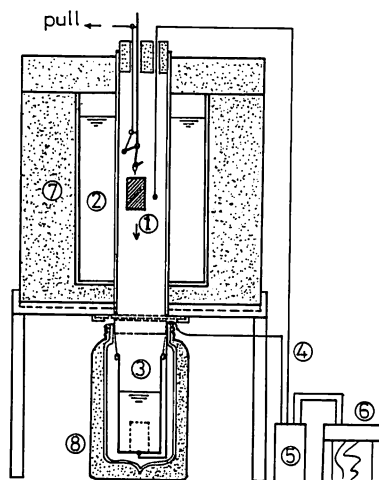
魚肉として、鹿児島中央市場より購入したカツオ (*Skipjack; Katsuwonus pelamis* (LINNAEUS)) の凍結試料を用いた。

魚体の採肉部位は、胸ビレより腹ビレまでの胴体部とし、背側普通肉を採取して試料とした。

2.2.2 熱物性値の測定法

(1) 密度の測定：固体および液体の密度測定はハンセン直示天秤 (HANSEN & Co. LTD., H200型) 附属装置の水中置換法によった。

(2) 比熱の測定：比熱測定はPFALZNER⁴⁾の混合型熱量計法を応用した。測定装置をFig. 2-1に示す。装置の上部は恒温槽で、下方に熱量計としてデュワービン (500 ml) を用いた。



- | | |
|-------------------|-------------------------------|
| 1: Sample | 5: Ice conjunction |
| 2: Thermal medium | 6: Recorder |
| 3: Copper bucket | 7: Insulation |
| 4: Thermocouples | 8: Calorimeter (Dewar vessel) |

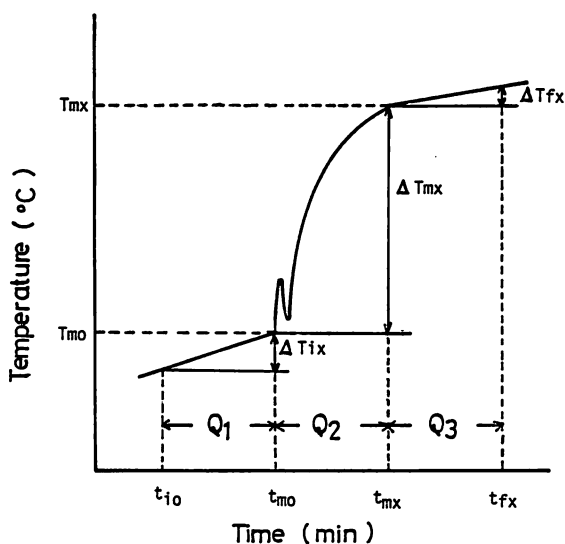
Fig. 2-1. Schematic diagram of calorimeter for specific heat determination (Method of mixtures).

熱量計の中に銅板で作製した銅カップ (47 mm ϕ × 100 mmH, 54 g) を糸で吊して、外壁から伝導による熱の侵入を防止するようにした。恒温槽内の温度調整は、外側の熱 (冷) 媒槽に温水または冷却した有機溶媒 (95% エチルアルコール) を入れて行ない、試料を恒温にした。

温度測定は線径 0.3 mm ϕ の C-C 熱電対を用い、1 ペン自動記録計 (日立 056 型) に接続して、入力起電力 1 mV/cm の感度で測定した。

試料は約 5 g とし、大きさは 20~30 分間で熱平衡に達するように 1 cm × 2 cm × 2.5 cm とした。試料をアルミ箔で包み、秤量して恒温槽 (Fig. 2-1) の中に 60 分間吊り下げ所定の温

度に達した後、下方の熱量計へ投入して測定した。試料投入後の熱量計の温度は、銅カップの底の点で測定し、その温度変化を Fig. 2-2 に模式的に示した。



- | | |
|--|---|
| Q_1 : Initial period. | ΔT_{ix} : Measured rise in temp. of Q_1 . |
| Q_2 : Main period. | ΔT_{mx} : Measured rise in temp. of Q_2 . |
| Q_3 : Final period. | ΔT_{fx} : Measured rise in temp. of Q_3 . |
| T_{m0} : First temp. of Q_2 at t_{m0} min. | |
| T_{mx} : Last temp. of Q_2 at t_{mx} min. | |

Fig. 2-2. Rise in temperature of calorimeter water.

試料投入から熱平衡に達する期間 (Q_2) において、熱量計の外側から内部への侵入熱を考慮する必要がある。そこで、PFALZNER は、その侵入熱による修正温度を式 (2・1) 表わし、式 (2・2) より比熱を求めている。

$$T_r = T_{mx} - T_{m0} - \Delta T_{mx} + p \Delta \bar{T}_i + \frac{\Delta \bar{T}_f - \Delta \bar{T}_i}{\bar{T}_f - \bar{T}_i} \left(\sum_{p=1}^{p-1} T + \frac{T_{m0} + T_{mx}}{2} - p \bar{T}_i \right) \quad (2 \cdot 1)$$

$$C = \frac{\Delta T_{mx} + T_r}{T_{sa} - T_{mx}} \cdot \frac{W_{cal}}{W_w} - \frac{W_{cap}}{W_w} \quad (2 \cdot 2)$$

ここで、

T_{mx} = 主要期間 (Q_2) の終温度 [°C]

T_{m0} = 主要期間 (Q_2) の初温度 [°C]

$$\Delta T_{mx} = T_{mx} - T_{m0} \text{ (}^{\circ}\text{C)}$$

$$T_r = \Delta T_{mx} \text{ に加えられる修正温度 (}^{\circ}\text{C)}$$

$$P = \text{主要期間 (}Q_2\text{) の時間分割数}$$

$$\Delta \bar{T}_f = \text{終期間 (}Q_3\text{) の 2 測点の平均温度差 (}^{\circ}\text{C)}$$

$$\Delta \bar{T}_i = \text{初期間 (}Q_1\text{) の 2 測点の平均温度差 (}^{\circ}\text{C)}$$

$$\bar{T}_i = \text{主要期間 (}Q_2\text{) の平均温度 (}^{\circ}\text{C)}$$

$$\bar{T}_f = \text{終期間 (}Q_3\text{) の平均温度 (}^{\circ}\text{C)}$$

$$\sum_{p=1}^{p-1} T = T_{m0} \text{ と } T_{mx} \text{ 間の } T_1 \text{ から } T_{p-1} \text{ までの総和温度 (}^{\circ}\text{C)}$$

$$C = \text{試料の比熱 (kcal/kg}^{\circ}\text{C)}$$

$$T_{sa} = \text{熱量計投入直前の試料温度 (}^{\circ}\text{C)}$$

$$W_w = \text{試料の重量 (kg)}$$

$$W_{cal} = \text{熱量計の熱容量 (kcal/}^{\circ}\text{C)}$$

$$W_{cap} = \text{試料包装材の熱容量 (kcal/}^{\circ}\text{C)}$$

しかし、PFALZNER の方法では、試料投入直後に、液体の温度変動が不規則に乱れるため、主要期間 (Q_2) での温度の総和 $\left(\sum_{p=1}^{p-1} T\right)$ を正確に読み取ることが困難である。

そこで、本実験では、試料の投入前後における各区間 ($Q_1 \sim Q_3$) の授受熱量を q_1, q_2, q_3 とすると、熱収支は式 (2・3) で表わせる。その結果、熱量計の外部侵入熱によって、 ΔT_{mx} に加えられる修正温度 T_r は式 (2・4) に改められた。

$$q_2 = q_3 - q_1 \quad (2 \cdot 3)$$

$$T_r = \frac{(W_{cal} + W_w C + W_{cap}) \Delta T_{fx} - W_{cal} \Delta T_{fx}}{W_{cal} + W_w C + W_{cap}} \quad (2 \cdot 4)$$

したがって、式 (2・4) を式 (2・2) に代入して整理すると、

$$\hat{a} (W_w C)^2 + \hat{b} (W_w C) + \hat{c} = 0 \quad (2 \cdot 5)$$

となり、式 (2・5) において正の実根があれば、このような仮定で比熱 C を求めることができる。もし、正の実根がなければこの仮定は成立しないことになる。

ここで、

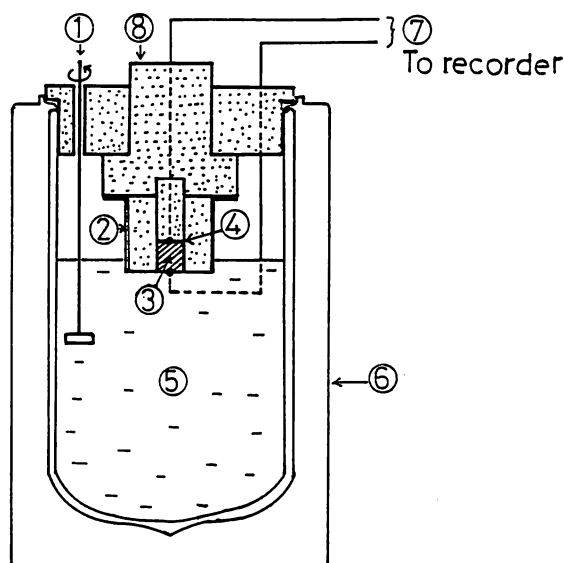
$$\hat{a} = T_{sa} - T_{mx} \quad (2 \cdot 6)$$

$$\hat{b} = W_{cal} (T_{sa} - T_{mx} - \Delta T_{mx} - \Delta T_{fx}) + 2 W_{cap} (T_{sa} - T_{mx}) \quad (2 \cdot 7)$$

$$\begin{aligned} \hat{c} = & -W_{cal}^2 (\Delta T_{mx} + \Delta T_{fx} - \Delta T_{ix}) - W_{cal} (\Delta T_{mx} W_{cap} + \Delta T_{fx} W_{cap} \\ & - T_{m0} W_{cap} + T_{mx} W_{cap}) - W_{cap}^2 (T_{sa} - T_{mx}) \end{aligned} \quad (2 \cdot 8)$$

したがって、式 (2・5) の正の実根より、比熱 C は次のとおり求められる。

$$C = \frac{-\hat{b} + \sqrt{\hat{b}^2 - 4 \hat{a} \hat{c}}}{2 \hat{a} W_w} \quad (2 \cdot 9)$$



- | | |
|--------------------|---------------------|
| 1 : Stirrer. | 5 : Thermal medium. |
| 2 : Sample holder. | 6 : Dewar vessel. |
| 3 : Sample. | 7 : Thermocouples. |
| 4 : Copper plate. | 8 : Insulation. |

Fig. 2-3. Schematic apparatus for determination of heat conductivity.

(3) 熱伝導率の測定：熱伝導率の測定には、BENNET⁷⁰⁾法を応用し、試料を小さくできて、熱流損失の少ない装置を試作して用いた。

実験装置の概要を Fig. 2-3 に示す。装置は主に、恒温槽(3.6l 容家庭用ジャー)と銅板(0.4 mm 厚)で外側を張ったサンプル・ホルダー(55 mm×55 mm×50 mmH)から構成される。

試料は、サイズを 20 mmφ×10 mm に成形してサンプル・ホルダー内に詰める。その上に、熱容量を無視できる程の銅円板(20 mmφ×0.4 mm 厚)を当て、断熱材で蓋をして試料を固定した。試料両端の銅板には、温度測定用の熱電対(C-C, 0.3 mmφ)を接着した。

測定は、予めサンプル・ホルダー内の試料を、ある温度で平衡にした後、常温の水を入れた恒温槽に移し、恒温槽を熱源側として試料の片面から一定温度で加熱を行ない、反対側の銅円板で温度を測定した。

温度測定には、自動記録温度計(日立 056 型)を用い、2 mV/cm の感度で測定した。

BENNET⁷⁰⁾は、熱伝導率を求めるため、低温側に吸熱源用の銅プラグを用いて、銅プラグの吸熱量と試料内の時間当りの通過熱量との熱平衡を示す式(2・10)から式(2・11)を導いている。式(2・11)の第2項は、試料の熱媒側と低温側の温度差を自然対数で経時的にプロットした直線の勾配となる。

$$\frac{k A_h}{l} (T_h - T_c) = W_p C_p \frac{dT}{dt} \quad (2 \cdot 10)$$

$$k = \frac{W_p C_p l}{A_h} \times \frac{\ln [(T_h - T_{c1}) / (T_h - T_{c2})]}{(t_2 - t_1)} \quad (2 \cdot 11)$$

ここで、

A_h = 試料の加熱面積 [m²],

C_p = 銅プラグの比熱 [kcal/kg°C],

dt = 時間の微小変化,

dT_c = 銅プラグ中心温度の微小変化

k = 試料の熱伝導率 [kcal/m・h・°C],

l = 試料の厚さ [m],

T_h = 熱源の温度 [°C],

T_c = 銅プラグの中心温度 (添字 1 ~ 2 は経過時間を示す)

t = 時間 [h]

W_p = 銅プラグの重さ [kg],

しかし、本装置では銅プラグの吸熱源を用いないため、試料全体の温度上昇を低温側の温度変化 (dT_l) の 1/2 と仮定して、試料の吸熱量を見積ると、式 (2・10) は式 (2・12) のように改められる。

$$\frac{k A_h}{l} (T_h - T_l) dt = \frac{A_h \rho C}{2} dT_l \quad (2 \cdot 12)$$

ここで、比熱は C [kcal/kg・°C] で表わし、 ρ [kg/m³] は密度、 T_l [°C] (添字 1 ~ 2 は経過時間を示す) は低温側の試料温度を示す (Fig. 2-4)。

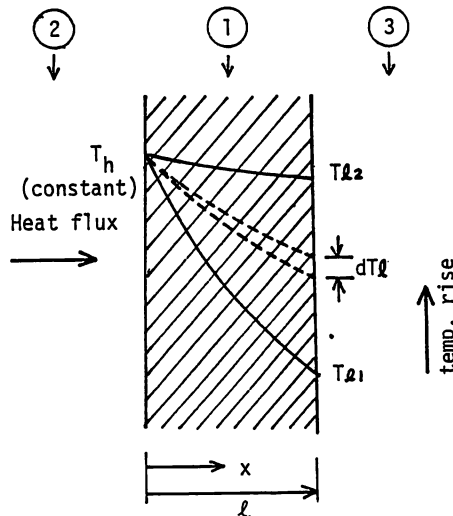


Fig. 2-4. Heat flow model for determination of heat conductivity.

1: Sample. 2: Heat source. 3: Insulation.

そして、式(2・12)を積分して、整理すると、熱伝導率 k は式(2・13)で表わせることになる。

$$k = \frac{l^2 \rho C}{2} \times \frac{\ln[(T_h - T_{h1}) / (T_h - T_{h2})]}{(t_1 - t_2)} \quad (2 \cdot 13)$$

式(2・13)も、式(2・11)と同様に、右辺の第2項は、試料の熱媒側と低温側の温度差を経時的に測定することによって求められる。

2.2.3 成分測定

(1) 水分：1～2 gの細碎肉を秤量ビン(25 ml)に採り、105～110°Cの乾燥法⁷¹⁾により水分量を測定した。

(2) 脂質：脂質抽出は、ソックスレーのエーテル抽出⁷⁶⁾が一般的であるが、簡便なBLIGH & DYER⁷⁷⁾法によった。試料肉は10gとした。

(3) 固形分：魚肉から水分および脂質を除いた残りを固形分として、水分、脂質の測定値から計算で求めた。

2.3 実験結果と考察

2.3.1 各熱物性値の測定精度

アクリル樹脂を標準物質として、密度、比熱および熱伝導率を前述の供試装置を用いて測定し、それらの結果をTable 2-2に示した。その結果、いずれの測定値も、文献値通りの値が得られた。とくに、比熱および熱伝導率の測定値は変動係数(C. V.)が2%内外で、精度良く測定されており、改変した測定法の妥当性が認められた。

Table 2-2. Accuracy of the modified methods used in the determination of the thermal properties of acrylic resin.

Parameters*1	Density [kg/m ³]	Specific heat [kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]	Thermal Conductivity [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]
\bar{X}	1197	1.435	0.245
σ	1	0.151	0.010
σ/\bar{X}	0.001	0.035	0.043
ϕ^{*2}	1200	1464	0.231*3
ϕ/\bar{X}	1.002	1.020	0.943
nn	2	5	7

*1 \bar{X} : Average

σ : Standard deviation

σ/\bar{X} : Coefficient of variation (C. V.)

ϕ : True value

σ/\bar{X} : Apparatus coefficient

nn : Number of determination

*2 Table 2-1

*3 k [kcal/h·m·°C] = 0.197
+ 0.00007 T (at $T = 25^\circ\text{C}$)⁷⁴⁾

ところで、MOOTE⁷⁸⁾は小麦の比熱を熱拡散率から求めて、PFALZNERの方法による値と比較している。前述したように、PFALZNERの比熱測定では、熱量計外部からの侵入熱を補正する

修正温度 T_r の求め方に問題があると思われる。また、熱伝導率の測定において、BENNET 法で問題とされた銅プラグと試料面との接触不良および試料厚さの問題⁷⁹⁾は、本実験で試作した装置では、改良されたものとする。

2.3.2 魚肉の成分測定

カツオの背側普通筋肉の3部位について、水分および脂質の成分量を分析した結果を Table 2-3 に示した。各部位の表示は、カツオの胴体断面を背側の皮下から背骨まで3等分して、表皮側からA（表層）、B（中層）およびC（内層）とした。

Table 2-3. Water and lipid content in each portions of the dorsal muscle of skipjack.

Portion* ¹	Water [%]	Lipid [%]
A	70.23±0.35* ²	4.07±0.30* ²
B	72.47±0.40	3.01±0.18
C	72.34±0.92	2.52±0.24

*¹ A Outermost 1/3 layer

B Middle 1/3 layer

C Innermost 1/3 layer

*² Average of 7 replicates

その結果、各部位における標準誤差は、水分では0.35～0.92%以内で、脂質は0.18～0.30%以内で、C部位の水分測定を除いて水分、脂質共に精度良く測定された。また、カツオの胴体断面の成分分布は、脂質ではA>B>Cの順で表皮側に多い傾向にあり、水分量は脂質と逆の順に多くなった。

Table 2-4. Comparison between the experimental and calculated thermal properties of skipjack muscle at 10 °C.

Thermal properties	Portion	Experimental value* ¹	Calculated value	
			M·M* ²	S·M* ³
Density [kg/m ³]	A	1088	1072	1058
	B	1086	1071	1056
	C	1090	1074	1059
Specific heat [kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]	A	3.389	3.402	3.347
	B	3.389	3.456	3.401
	C	3.389	3.448	3.393
Thermal conductivity [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	A	0.826	0.869	0.446
	B	0.853	0.767	0.442
	C	0.837	0.791	0.429

*¹ Average of 3 replicates,

*² Mixture model (K. TANAKA, 1954), shown in Table 2-5,

*³ Series model (T. YANO, *et al.* 1981), shown in Table 2-5.

2.3.3 魚肉の各熱物性の測定と推算

カツオの背側普通肉について、10°Cにおける密度、比熱および熱伝導率の測定値と推算値を Table 2-4 に示した。熱物性値の推算式は Table 2-5 に示す式 (2・14)～(2・21) を利用して、Table 2-3 に示した3成分の量的割合から計算した。

Table 2-5. Evaluation formula of thermal properties for heterogeneous three component systems.

Thermal properties	Mixture model (K. TANAKA, 1954) ^{81, 82)}	Series model (T. YANO <i>et al.</i> , 1981) ^{61, 80)}
Density	$= \rho_w X + \rho_l Y + \rho_d Z$ (2-14),	$= \rho_w X^v + \rho_l Y^v + \rho_d Z^v$ (2-17),
Specific heat	$C = C_w X + C_l Y + C_d Z$ (2-15),	The same to Eq. (2-15)
Thermal Conductivity	$k = \frac{k_l (k_w + k_s Z)}{(k_w X + k_s Z) Y + k_l (1 - Y)}$ (2-16).	$k = \frac{1}{X^v/k_w + Y^v/k_l + Z^v/k_s}$ (2-18).
Notes	$X + Y + Z = 1.0$ (2-19).	$X^v + Y^v + Z^v = 1.0$ (2-20), $X^v, Y^v, Z^v =$ $\frac{X/\rho_w, Y/\rho_l, Z/\rho_s}{X/\rho_w + Y/\rho_l + Z/\rho_s}$ (2-21).

なお、熱物性値の推算に使用される各成分の物理定数を Table 2-6 および 2-7 に示した。

Table 2-6. Approximate values of physical constants for evaluation of the thermal properties of food system near at 0 °C, 760 mmHg (K. TANAKA, 1954).^{81, 82)}

Constituent	Weight fraction*1 [w/w]	Density [kg/m ³]	Specific heat [kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]	Thermal Conductivity [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	Latent heat [kJ/kg]
Water	Liquid	$= 1000$ ρ_w (ρ_1)	$= 4.184$ C_w (C_1)	$= 0.581$ k_w (k_1)	$f_w = 334.7$
	Ice	$= 920$ (ρ_2)	$= 2.092$ (C_2)	$= 2.324$ (k_2)	
W Lipid	Y	$\rho_l = 920$	$C_l = 2.092$	k_l $= 0.116$ (Oil) $= 0.174^{*2}$ (Fat)	
Solid	Z	$= 130$ ρ_d (Plant) $= 1300^{*2}$ (Animal)	$C_d = 4.464$	$k_d = 2.324$	

*1 : $X + Y + Z = 1.0$,

*2 : Used in the present paper.

Table 2-7. Physical constants for evaluation of the thermal properties of three component food systems (T. YANO *et al.*, 1981)^{61, 80)}

Constituent	Weight & Volume Fraction [w/w] [v/v]		Density [g/m ³]	Specific heat [kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]	Thermal conductivity [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	Latent heat [kJ/kg]
Liquid			= 1000	= 4.184	= 0.557	
Water	X	X ^v	ρ_w (ρ_1)	C_w (C_1)	k_w (k_1)	334.7
Ice			= 918 (ρ_2)	= 2.092 (C_1)	= 2.324 (k_2)	
> 0 °C			= 900	= 1.548	= 0.139	
Lipid	Y	Y ^v	ρ_l (Oil)	C_l (Oil)	k_l (Oil)	
-10 °C			= 930 (Fat)	= 2.092 (Fat)	= 0.174 (Fat)	
Solid > 0 °C					k_d^* = 0.302	
-10 °C	Z	Z ^v	ρ_d = 1300	C_d = 1.255	= 0.488	

* "Intrinsic" thermal conductivity of wet soy protein obtained from a formula of series model.

その結果、密度については、式 (2・14) および式 (2・17) による推算値はほぼ同じ値を示したが、式 (2・14) の推算値の方がやや実測値に近い値を示した。

次に、比熱については、式 (2・15) で実測値とほとんど一致する推算値が求められた。

最後に、熱伝導率については、田中⁸¹⁾が報告している直列モデルと並列モデルを合わせたと考えられる混合モデル (以後、混合モデルと称する) による式 (2・16) の推算値が実測値と近似した。

しかし、熱伝導率の測定値はの場合、必ずしも正しい値とは思われない。なぜなら、本装置によるカツオ筋肉の熱伝導率測定は、測定初期に熱媒体と試料の温度差が約20°Cとやや大きいため、測定初期において対流による試料内の水分移動か、または熱媒と試料との接触不良によって熱の偏流が起きたのではないかと考えられるからである。これらの問題については、前述のとおり BENNET 法についても同様なことが指摘されている。⁷⁹⁾

最近、矢野^{61, 80)}らは大豆タンパク質の熱伝導率について詳細に調べ、水-タンパク質-脂質の3成分が文献に記載されている動物食品の有効熱伝導率を直列モデルの式 (2・18) から求めた結果、それらの推算値は二、三の例外を除いて文献値と良く一致したと述べている。Table 2-4 に示したように、混合モデルの式 (2・16) と直列モデルの式 (2・18) による熱伝導率の推算値が異なるのは、基本的には推算式の違いと思われるが、本来一定であるべきはずの食品成分の物理定数の中で、とくに固形分 (主にタンパク質) の熱伝導率の値が Table 2-6 と 2-7 に示すように、田中らが成書⁸²⁾に示している値と矢野ら^{61, 80)}が求めた値とが大きく異なっているためと思われる。また、田中⁸¹⁾は動物食品の固形分の熱伝導率は脂質含有量によって異なるとして、概算値しか与えていない。

したがって、魚肉の熱伝導率を推算する場合、式 (2・16) と式 (2・18) のいずれの式が正しいかは、固形分 (主にタンパク質) の熱伝導率 (k_d) の値に左右されるので判断できない。以上のように、タンパク質の熱物性値についてはまだ不明の点が多いが、推算値と文献値を比較して考えると、矢野らの推算式の方が適用性が高かった。

さらに、食品の凍結・解凍過程のように、相変化を伴う場合の熱物性値の測定は、密度の測定を除いては一般に困難とされ、本実験でも無理であった。

そこで、相変化問題のように温度変化と共に変化していく熱物性値は、実際の凍結・解凍曲線を熱伝導方程式の数値解と一致するように、シュミレーションして求められると考える。これらの問題については、第3章で述べる。

2.4 要 約

本章では、未凍結状態における魚肉の密度、比熱および熱伝導率の測定法および推算法について検討した。以下に、これらの結果について要約する。

- 1) 密度測定は、水中置換法によったが、密度既知の標準試料（アクリル樹脂）を測定した結果、測定値と実験値は変動係数（C. V.）が1.002と高い精度で測定された。
- 2) 比熱測定は、PFALZNERの混合型熱量計を応用したが、測定中の外部浸入熱の補正が複雑なため、補正式を改めて用いた結果、標準試料（アクリル樹脂）の測定値と文献値とは精度良く（C. V.=1.02）一致した。
- 3) 熱伝導率測定は、BENNETの測定法を応用したが、簡便化のため吸熱源（銅プラグ）を用いない方法に改めて、標準試料（アクリル樹脂）を測定した結果、測定値と文献値は精度良く（C. V.=1.024）一致した。
- 4) カツオ肉の水分および脂質の成分を、背側普通肉の各部位について測定した結果、水分は0.35～0.92%、脂質では0.18～0.30%の標準誤差で、水分の1部を除いて精度良く測定された。
- 5) カツオ肉の密度測定の場合、本法による測定結果は、式（2・17）より式（2・14）の推算値の方がより近似した。
- 6) カツオ肉の比熱測定の場合、本法による測定結果は、式（2・15）の推算値と良く一致した。
- 7) カツオ肉の熱伝導率測定の場合、本法による測定結果は混合モデルによる式（2・16）の推算値と良く近似したが、直列モデルによる式（2・18）の推算値の約1/2の値であった。
- 8) 上記7)の結果において、式（2・18）の推算値の信頼性が高いため、本法の熱伝導率測定において、測定誤差が生じたものと考えられた。その原因として、カツオ肉の場合には、測定初期における熱媒体と試料の温度差（約20℃）のために試料内に対流が起きたか、または熱媒側と試料の接触不良による熱偏流などが測定中に起きたものと推察された。

第3章 水産食品の相変化を伴う熱物性値の取扱い

3.1 緒 言

凍結および解凍操作における熱伝導問題は水産食品において、品質を保持する上でも大変重要である。しかし、凍結・解凍過程の相変化は潜熱の数学的取扱いが困難なために、実際問題に適用できる測定値および推算法は少ない。^{13, 83)}

そこで、本論では相変化を伴う非定常熱伝導問題の解法に有限要素法 (FEM)¹⁴⁾ による数値解法の導入を試みた。この FEM は、水分の融解潜熱を熱容量の一部として取扱える⁸⁴⁾ 他、熱伝導率も温度関数として適用できるため、熱物性値が変化する場合の固体および溶液の非定常熱伝導を考える場合にも適用される。

したがって、本章では水産食品の凍結・解凍過程における温度変化を 1 次元 FEM によってシュミレーションを行ない、相変化中の熱物性値の取扱いについて検討した。さらに、凍結・解凍操作における食品の熱負荷の算出に必要な熱容量およびエンタルピーの実験式を導き、簡略化した。

3.2 1 次元非定常熱伝導方程式の数値解法

3.2.1 基礎式

1 次元非定常熱伝導を支配する基礎方程式は、式 (3・1) で与えられる。

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} - k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0 \quad (3 \cdot 1)$$

また、境界条件は式 (3・2) で与えられる。

$$k \frac{\partial T}{\partial x} + \alpha (T - T_a) = 0 \quad (x=0 \text{ で}) \quad (3 \cdot 2)$$

3.2.2 1 次元 FEM の定式化

要素内の温度 T を連続的な 1 次多項式と定義すると、

$$\begin{aligned} T &= N_1 T_1 + N_2 T_2 \\ &= N_i T_i \quad (i=1 \sim 2) \end{aligned} \quad (3 \cdot 3)$$

である。この N_1 , N_2 はそれぞれ形状関数として、次式で与えられる。

$$N_1 = (1 - \frac{x}{L^e}) \quad (3 \cdot 4)$$

$$N_2 = \frac{x}{L^e} \quad (3 \cdot 5)$$

式 (3・1), (3・2) を支配する汎関数 $\delta \chi$ は未知節点温度 $\{T\}$ で最小化すると、次式となる。

$$\begin{aligned} \delta \chi &= \int_{\Omega} T^* \left\{ \rho C \frac{\partial T}{\partial t} - k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right\} dV \\ &= \int_{\Omega} \left\{ T^* \rho C \frac{\partial T}{\partial t} + k \frac{\partial T^*}{\partial x} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right\} dV + \int_{\Gamma} \alpha T^* (T - T_a) dS \end{aligned} \quad (3 \cdot 6)$$

ここで、重み関数として、式 (3・3) と同じ形を選ぶ GALERKIN 法^{85, 86)} を採用して、

$$T^* = N_i T_i^* \quad (i=1 \sim 2) \quad (3 \cdot 7)$$

とする。ただし、 T_i は i 番目の節点に設定し任意定数。

さらに、式 (3・6) の $\frac{\partial T}{\partial x}$ を差分近似すると次式となる。

$$\frac{\partial T}{\partial t} = N_i \frac{T_i(t) - T_i(t - \Delta t)}{\Delta t} \quad (i=1 \sim 2) \quad (3 \cdot 8)$$

式(3・6)に式(3・7)および(3・8)を代入すると,

$$\begin{aligned} \delta\chi = & C\rho \int_{\Omega} N_i T_i^* N_j \frac{T_j(t)}{\Delta t} dV - C\rho \int_{\Omega} N_i T_i^* \frac{N_j T_j(t-\Delta t)}{\Delta t} dV \\ & + k \int_{\Omega} \frac{\partial N_i}{\partial x} T_i^* \frac{\partial N_j}{\partial x} T_j(t) dV + \alpha \int_{\Gamma} N_i T_i^* (T - T_a) dS \quad (3 \cdot 9) \end{aligned}$$

となる.

式(3・9)を整理して,ベクトル表示すると,

$$\begin{aligned} \delta\chi = & T^* T \left\{ \left(\frac{C\rho}{\Delta t} \int_{\Omega} N \cdot N^T dV + k \int_{\Omega} N_x \cdot N_x^T dV \right. \right. \\ & \left. \left. + \alpha \int_{\Gamma} N \cdot N dS \right) T(t) - \left(\frac{C\rho}{\Delta t} \int_{\Gamma} N \cdot N^T dS \right) T(t-\Delta t) + \alpha T_a \int_{\Gamma} N dS \right\} \quad (3 \cdot 10) \end{aligned}$$

となる.

ここで,要素熱伝導マトリックス $[K^e]$ および要素外力ベクトル $\{f^e\}$ を定義すると次式となる.

$$[K^e] = \frac{C\rho}{\Delta t} \int_{\Omega} N \cdot N^T dV + k \int_{\Omega} N_x \cdot N_x^T dV + \alpha \int_{\Gamma} N \cdot N^T dS \quad (3 \cdot 11)$$

$$\{f^e\} = \left(\frac{C\rho}{\Delta t} \int_{\Gamma} N \cdot N^T dS \right) T(t-\Delta t) - \alpha T_a \int_{\Gamma} N dS \quad (3 \cdot 12)$$

式(3・11), (3・12)へ,式(3・4), (3・5)の形状関数を代入して,線積分および面積積分⁸⁷⁾の計算を行うと, $[K^e]$ および $\{f^e\}$ は式(3・13), 式(3・14)のようになる.ただし,境界では $N_1=0$, $N_2=1$ である.

$$[K^e] = \frac{C\rho}{\Delta t} \cdot \frac{L^e S}{6} \begin{bmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{bmatrix} + \frac{kS}{L^e} \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} + \alpha S \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (3 \cdot 13)$$

$$\{f^e\} = C\rho T (T - \Delta T) S \begin{bmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{bmatrix} + \alpha S \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (3 \cdot 14)$$

ここで, L は要素の長さで, S は境界の断面積である. 式(3・13), (3・14)の要素マトリックスを領域全体で重ね合わせると,それぞれ次式となる.

$$[K] = \sum_{e=1}^E [K^e] \quad (3 \cdot 15)$$

$$\{f\} = \sum_{e=1}^E \{f^e\} \quad (3 \cdot 16)$$

したがって,式(3・10)の全体マトリックスは,次式となる.

$$[K] \cdot \{T\} = \{f\} \quad (3 \cdot 17)$$

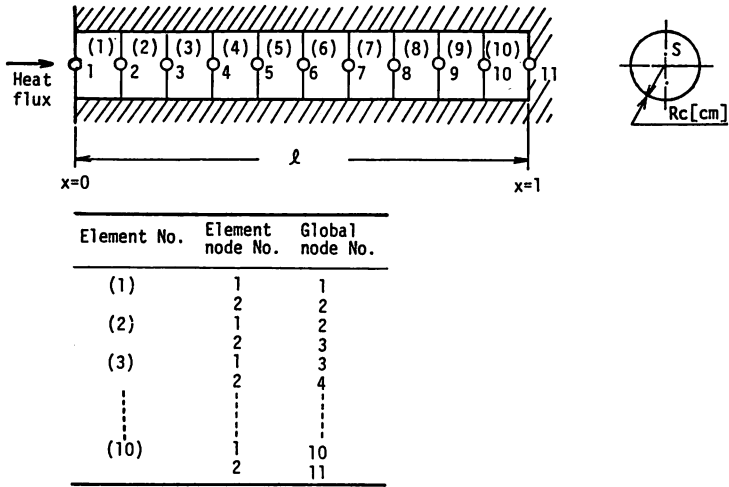


Fig. 3-1. Node number of element and global coordinate system in one-dimensional finite element method.

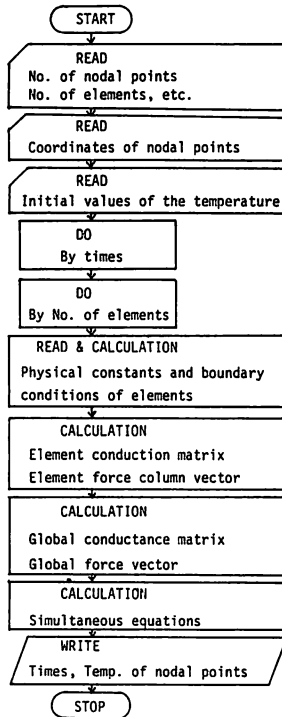


Fig. 3-2. Flow chart for finite element analysis for computing the equation of heat conduction.

式(3・17)の全体マトリックスを連立代数方程式で解いて、全節点における温度を求める。

1次元非定常熱伝導方程式のFEMによる計算は、Fig. 3-1に示すように、1次元領域を10要素11節点に等分割して行なった。計算のフロー・チャートは、Fig. 3-2に示した。これらの計算は電子計算機FACOM M-200(九州大学大型電子計算機センター)を使用した。

3.3 魚肉における熱物性値の推算式

3.3.1 未凍結状態の場合

水分、脂質および固形分(主にタンパク質)から成る3成分系食品の熱物性値は、それら成分の重量分率(X , Y および Z), または容量分率(X^v , Y^v , および Z^v)から推算することについては、第2章で検討した。そこで、本章ではYANO⁸⁸⁾らが提案している熱物性値の推算式を利用して、比熱、比重および熱伝導率を温度の関数として、それぞれ次のように表わした。

$$C(T) = C_w(T)X + C_l Y + C_d Z \quad (3 \cdot 18)$$

$$\rho(T) = \rho_w(T)X^v + \rho_l Y^v + \rho_d Z^v \quad (3 \cdot 19)$$

$$k(T) = \frac{1}{X^v/k_w(T) + Y^v/k_l + Z^v/k_d} \quad (3 \cdot 20)$$

上記の式(3・18)～(3・20)の記号、物理定数については第2章のTable 2-6およびTable 2-7に記したとおりである。

3.3.2 凍結状態の場合

食品を凍結点以下に冷却すると、水分は一部氷結晶を生成し、全水分に対する氷結晶の割合、すなわち凍結率(ξ)は凍結点(T_f)以下のある温度(T)で、近似的に次式で与えられる。

$$\xi = 1 - \frac{T_f}{T} \quad (3 \cdot 21)$$

凍結点以下では、温度の微小変化(dT)に対する単位水分量当りの熱平衡式は次式で与えられている。

$$dq = C_1(1 - \xi)dT + C_2 \xi dT - \lambda_i d\xi \quad (3 \cdot 22)$$

ここで、 C_1 , C_2 および λ_i は、それぞれ水の比熱、氷の比熱および氷の融解潜熱である。

さらに、式(3・21)を微分して式(3・22)へ代入して整理すると、

$$\frac{dq}{dT} = C_2 + (C_1 - C_2) \frac{T_f}{T} - \lambda_i \frac{T_f}{T^2} \quad (3 \cdot 23)$$

となる。⁸⁹⁾すなわち、式(3・23)は相変化中の比熱として定義することができ、温度の関数として、次式で表わせる。

$$C_w(T) = C_2 + (C_1 - C_2) \frac{T_f}{T} - \lambda_i \frac{T_f}{T^2} \quad (3 \cdot 24)$$

また、相変化を伴う水の密度 (ρ_w) および熱伝導率 (k_w) は、温度関数として式 (3・25) および (3・26) のように表わせる。 $\xi(T)$ は式 (3・21) の温度関数である。

$$\rho_w(T) = \{1 - \xi(T)\} \rho_1 + \xi(T) \rho_2 \quad (3 \cdot 25)$$

$$k_w(T) = \{1 - \xi(T)\} k_1 + \xi(T) k_2 \quad (3 \cdot 26)$$

ここで、 ρ_1 、 ρ_2 は水および氷の密度であり、 k_1 、 k_2 は水および氷の熱伝導率をそれぞれ示す。

3.3.3 凍結初期の場合

凍結点 (T_f) 付近の狭い温度範囲において、式 (3・24) の比熱の理論値は非常に大きな値となり、実際の値と大きく異なる。

そこで、本研究では Fig. 3-3 に示すように、凍結点前後に ($T_f - TA$)、($T_f + TB$) を任意に選び、それらの点に立てた垂直線と交わる各熱物性値を ($T_f - TA$) ~ ($T_f + TB$) 間において直線で結び、凍結点前後の急激な物性変化を補正した。

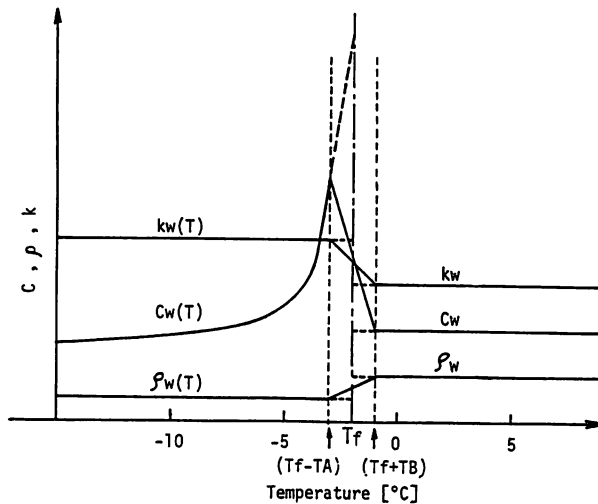


Fig. 3-3. Interpolation of thermal properties of water in the phase-change zone. (T_f =Freezing point, TA , TB =corrected temperatures below and above T_f).

3.3.4 相変化を伴う熱物性値

Table 3-1 に示す試料（食品モデルおよびカツオ肉）を Fig. 3-4 に示す 1 次元熱伝導用のサンプル・ホルダーに詰めて、凍結・解凍実験を行なった。次に、これら試料の凍結・解凍

曲線を前述の熱物性値の推算式を利用して FEM によるシュミレーションを行ない、実験値と計算値が最も近似する場合の熱物性値を決定するパラメータ (T_f , TA , TB , X , Y) をそれぞれ求めて各熱物性値を推算した。

Table 3-1. Constituents in food models and fish tissues.

Samples	Water [%]	Solid [%]	Lipid [%]
Food model			
A	75.0	20.0*	5.0**
B	75.0	15.0*	10.0**
C	73.0	25.0*	2.0**
D	70.0	25.0*	5.0**
Skipjack	74.7	24.1	1.2
Shark	87.4	11.6	1.0

* methyl-cellulose

** Corn oil

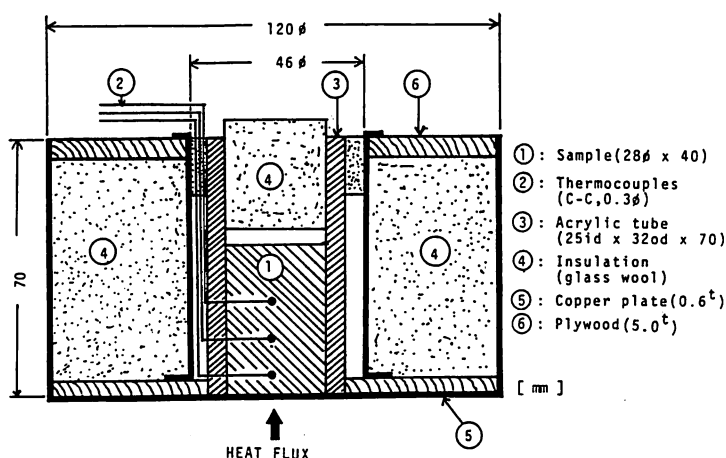


Fig. 3-4. Sample holder for the measurement of one-dimensional heat conduction.

3.4 実験方法

3.4.1 試料

以下に述べる食品モデルと魚肉試料を凍結・解凍のシュミレーション実験に供した。

3.4.2 食品モデル

READEL ら⁹⁰⁾ が提案したメチルセルローズを固形分と見なした食品モデルを参考に、水、コーン油およびメチルセルローズ (350-550 cps) から構成する 3 成分系 (水分-脂質-固形分) の食品モデルを Table 3-1 に示す成分割合で調製し、A, B, C および D の 4 試料を用い

た。

3.4.3 魚肉試料

試料魚はカツオ (skipjack, *Katsuwonus pelamis* (LINNAEUS)) およびヨシキリザメ (Blue shark *Prionace glauca* (LINNAEUS)) の凍結魚を使用した。

実験には、解凍肉をミンチ機 (5 mmφ 目プレート) に通した均質な細碎肉を用いた。

3.4.4 凍結および解凍実験

試料肉を、Fig. 3-4 に示すサンプル・ホルダー③の亚克力管 (28 mmφ×70 mm) の中に伝熱面の銅板⑤から25 mmの高さに詰め、そのサンプル・ホルダーを恒温庫 (日立 RC390702 型ショーケース) に入れ、試料の凍結・解凍実験を行なった。凍結および解凍の媒体 (空気) 温度はそれぞれ $-20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ および $+10 \pm 0.5^\circ\text{C}$ に設定した。

試料の温度測定は、伝熱面の銅板内面から 5, 17 および 22.5 mm の各点に熱電対 (C-C, 0.3 mmφ) を差し込み、自動記録温度計 (横河電機, ER-4036型) に接続して測定した。

3.5 実験結果と考察

3.5.1 1次元非定常熱伝導方程式の FEM 解と解析解の比較

1次元 FEM の計算精度を検討するため、実験試料に相当する厚さの無限平板モデルを想定して、平板の冷却および加熱曲線を解析計算と FEM による数値計算で求め、両者の計算結果を Fig. 3-5 に示した。

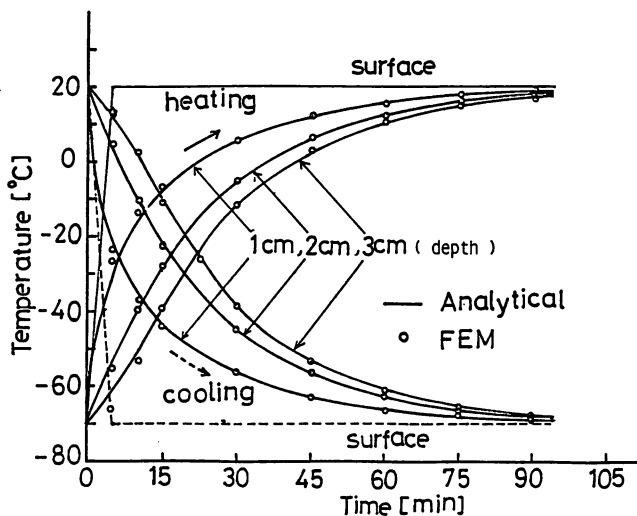


Fig. 3-5. Comparison of numerical solutions (FEM) with analytical ones of a nonlinear heat-conduction equation with no phase change in an infinite slab ($C_p = 4184 \text{ [kJ} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}]$, $k = 1.453 \text{ [W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$, $d = 7.0 \text{ [cm]}$, $\Delta t = 4 \text{ [s]}$).

解析解として、無次元の残存温度比で求められる次式を用いた⁹¹⁻⁹³⁾。

$$\frac{T - T_a}{T_0 - T_a} = \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{1 - (-1)^n}{n} \left\{ \sin \left(\frac{n\pi}{2l} x \right) \right\} \times \left\{ \exp \left(-\frac{hn^2\pi^2}{4l^2} t \right) \right\} \right] \quad (3 \cdot 27)$$

Fig. 3-5.から, FEM による数値解は解析解と良く近似することがわかる。この場合の FEM の時間ステップ (Δt) は 4 [s] 位が適当であった。

FEM は誤差評価や安定性の検討が理論的に行われていないので,⁸⁵⁾ 現在のところ時間ステップ (Δt) および分割の長さ (Δx) の決定には, あらかじめ解析解と近似させておく必要がある。なお, 1次元の場合の安定条件は, 差分法の陽解法の条件 ($2 \leq \Delta x^2 / h \cdot \Delta t^2$) に準ずると考えられた。

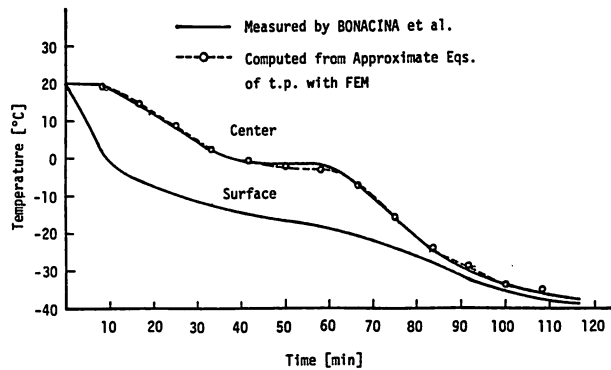


Fig. 3-6. Comparison of an experimental result measured by BONACINA *et al.*⁹⁴⁾ with a numerical one of freezing curves of a "Tylose" sample ($d = 4.25$ [cm], $\rho_{20^\circ\text{C}} = 1006$ [kg/m³]).

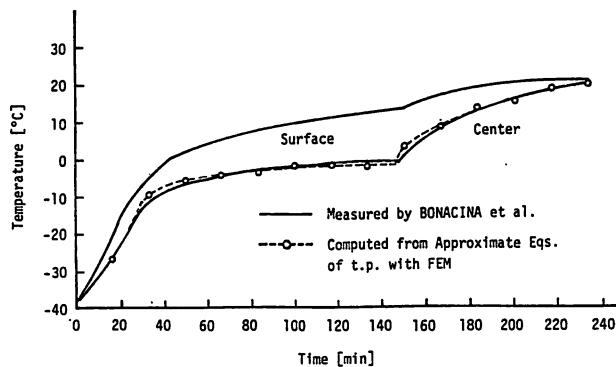


Fig. 3-7. Comparison of an experimental result measured by BONACINA *et al.*⁹⁴⁾ with a numerical one of thawing curves of a "Tylose" sample ($d = 4.25$ [cm], $\rho_{20^\circ\text{C}} = 1006$ [kg/m³]).

3.5.2 既往の実験結果との比較

(1) 食品モデルにおける凍結・解凍過程の熱物性値の推算

BONACINA ら⁹⁴⁾は LIEDEL の牛肉モデル(メチルセルローズ23%, 水分77%)を用いて, 凍結・解凍実験を行ない, 相変化中の熱物性値の推算法について検討している. 彼らの凍結および解凍の実験結果(実線)とともに FEM による数値解(---○---)を Fig. 3-6 および 3-7 にそれぞれ示した.

牛肉モデルの凍結および解凍過程における中心温度は表面温度の実験値を入力して求めたものである.

Fig.3-6, 3-7 の両図からわかるように, FEM による凍結・解凍過程の数値計算は BONACINA らの実験結果と良く近似した.

したがって, これらの近似計算に使用される熱物性値は, 凍結・解凍過程の熱物性値を表している. そこで, BONACINA らが一部補正した LIEDEL らの熱物性値と本計算で求めた熱物性値を比較して Fig. 3-8 に示した.

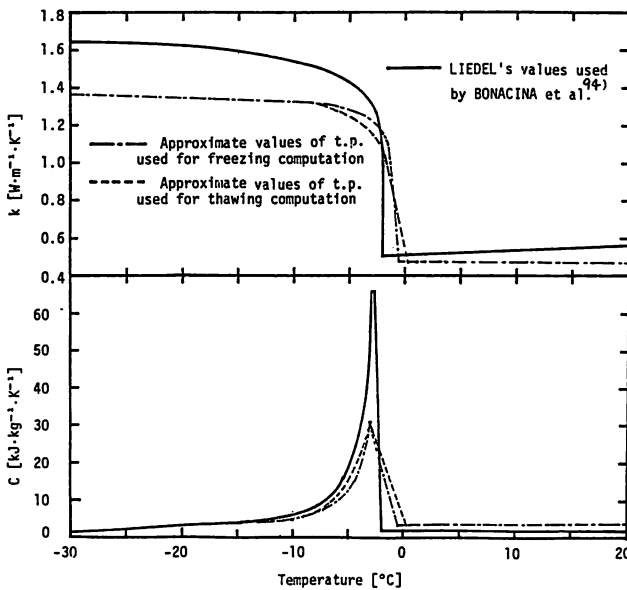


Fig. 3-8. Comparison between LIEDEL's values and approximate values of thermal properties (= t. p.) of "Tylose" during freezing and thawing process.

この結果, BONACINA らが求めた熱物性値と本計算で求めた熱物性値は大体一致したが, 凍結点付近に若干の誤差が生じた. これらの誤差は, BONACINA らの計算では, 試料の密度を一定値としていることも原因の一つと考えるが, 凍結点前後における補正值の TA および TB の取り方によっても熱容量 (Cp) が大きく変わるため, それらの補正值の違いと考えられ

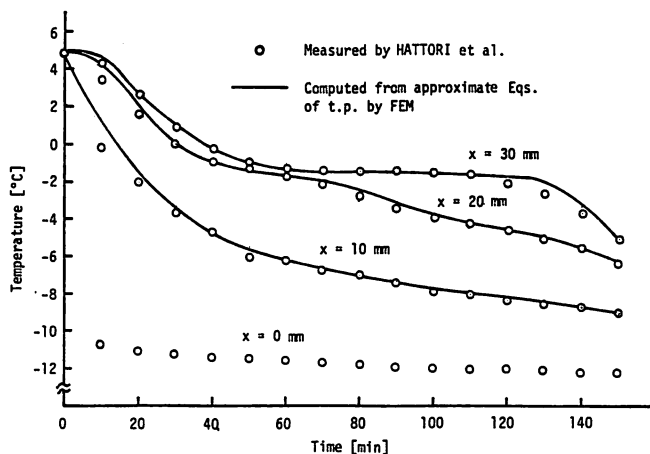


Fig. 3-9. Comparison of an experimental result measured by HATTORI *et al.*⁹⁵⁾ with computed one by author on freezing curves of a tuna muscles ($d = 6.0$ [cm]).

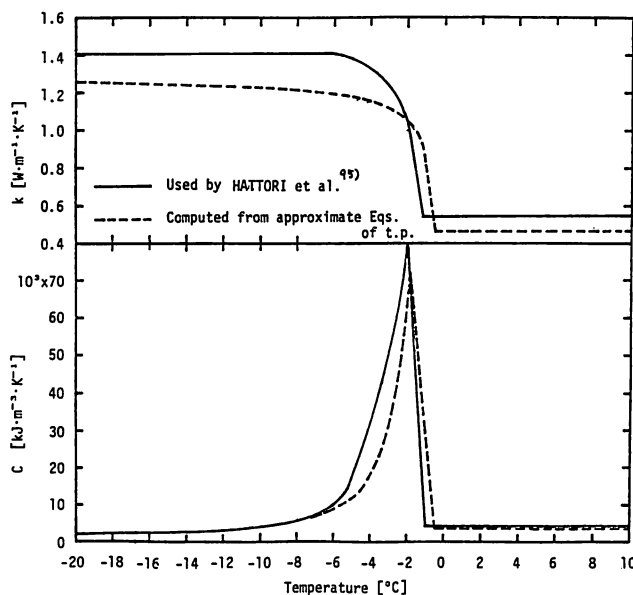


Fig. 3-10. Comparison of HATTORI's data with approximate data of thermal properties (= t.p.) of Tuna muscle during a freezing process.

た。

(2) マグロ肉における凍結過程の熱物性値の推算

服部ら⁹⁵⁾は、肉厚 6 cm の平板状マグロ肉片を両面から凍結した場合の凍結曲線を差分法によりシュミレーションを行なっている。そこで、本計算でも同様な計算を FEM を用いて行

ない、彼らの実験結果と比較して Fig. 3-9 に示した。この図において (○) 印が服部らの実験値で、実線 (—) が本計算の結果であるが、計算値は彼らの測定値と良く一致した。

そこで、上記の計算に用いられた熱物性値について、服部らの値と本計算のものを Fig. 3-10 に示した。その結果、両者の熱物性値の曲線は大体同じ値を示したが、比熱および熱伝導率の値にわずかな誤差が生じた。その原因は、凍結点付近で比熱 (C) または熱容量 ($C\rho$) を補正する TA および TB の値に多少の誤差が存在したものである。とくに、比熱は凍結初期において潜熱集中による温度依存性が極めて大きいので、補正值 TA, TB の微妙な違いが、熱物性値の全体にも影響する。また、凍結においては過冷却の影響も無視できないと考える。

したがって、凍結点または凍結初期におけるこれらの問題点については、服部ら⁹⁵⁾および斉藤ら⁹⁶⁾も指摘しているように、氷結晶の生成・融解機構についての詳しい研究が必要と考える。

3.5.3 食品モデルおよび魚肉における凍結・解凍過程の熱物性値の推算

食品モデル A (Table 3-1) の凍結・解凍過程のシュミレーション結果を一例として Fig. 3-11 に示した。本実験では、伝熱面での温度測定が困難であったため、凍結・解凍曲線のシュミレーションは表面熱伝達率 (α) を入力して計算した。そのため、BONACINA らおよび服部らの計算結果のように実験値と近似しないが、部分的には良く近似した。

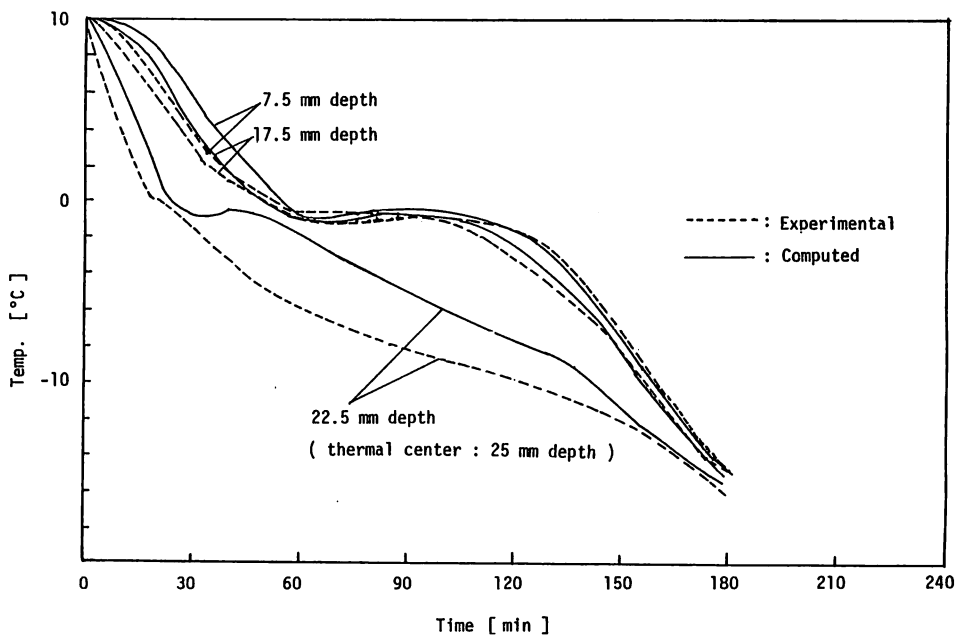


Fig. 3-11. Experimental and computed results of freezing curves of food-model A (20% methyl-cellulose, 5% corn oil, 75% water).

凍結・解凍曲線が実験値と最も良く近似した場合における熱物性値の凍結点 (T_f) および補正值 TA および TB を Table 3-2 に示した。

各試料の凍結・解凍過程のシュミレーションの結果、相変化を伴う場合の密度、比熱および熱伝導率の値が Fig. 3-12, 3-13 および 3-14 のように、それぞれ温度に関する曲線で求められた。これらの結果より、水分が同じ場合の密度は、油（脂質）が多い方が小さく、また固形分が同じ場合も同様に、油（脂質）が多い方が密度は小さくなった。

Table 3-2. Temperature corrections around the freezing point and heat transfer coefficient obtained from the simulation of the freezing and thawing curves of food samples.

samples	T_f [°C]	Correction temp. [°C]		α [W·m ⁻² ·K ⁻¹]
		TA	TB	
Food Model				
A	−0.8	0.8	1.3	72.0
B	−0.8	1.0	1.3	〃
C	−1.0	1.2	1.1	〃
D	−0.8	0.9	1.3	〃
Fish tissue				
Skipjack	−1.8	1.6	1.7	72.0
Shark	−2.0	1.1	1.1	〃

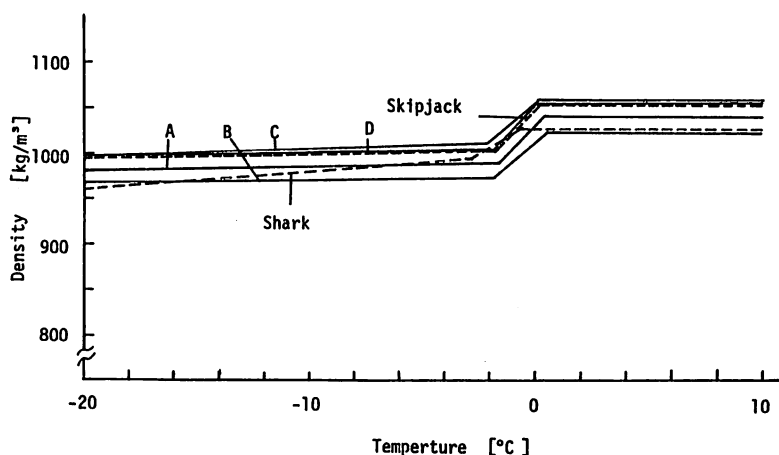


Fig. 3-12. Calculated results of density used for the simulations of freezing curves in food models and fish muscles.

食品の熱伝導率は、水のそれより氷の方が約4倍大きいので、未凍結部より凍結部での熱伝導が大きくなると思われる。Fig. 3-13 に示した熱伝導率の推算値の場合も、各試料とも凍結部が未凍結部より高くなっている。第2章の Table 2-7 に示したように、3成分の中で水分の熱伝導率が最も大きいので、水分の容量分率の高いものほど熱伝導率が大きくなると考

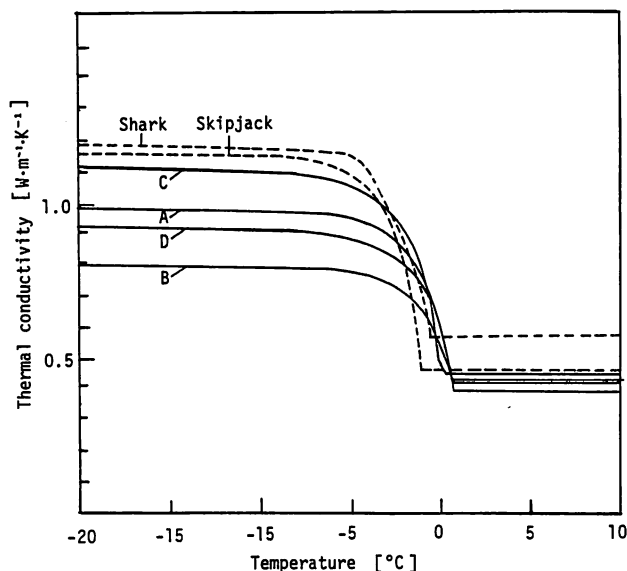


Fig. 3-13. Calculated results of thermal conductivity used for the simulations of freezing curves in food models and fish muscles.

えられ、サメ肉の熱伝導率が最も大きくなっている。しかし、カツオ肉の場合は、Table 3-1で示したように食品モデル A, B とほとんど同じ水分量であるが、熱伝導率の推算値が最も大きくなっている。これは、脂質の熱伝導が固形分のそれに比べ、約1/3と小さいため、固形分と脂質の両者が占める容積分率が全体の熱伝導率の大きさを左右するものと考えられる。また、水分と固形分の重量分率の和の大きい試料の順に、熱伝導率は大きくなっていることが Fig. 3-13 の結果からわかる。

比熱の推算結果について、Fig. 3-14 に示した。各試料の未凍結部の比熱はほとんど同じ値になったが、凍結点以下で相変化を伴う場合は各試料とも異なった。食品モデルの場合、凍結点における比熱のピークの高さは水分と固形分の占める割合の順に大きかった。これは油（脂質）の比熱が三成分の中で最も小さいこともあるが、凍結点では水の融解潜熱を必要とするため、水分量の影響がとくに大きくなるものと考えられる。しかし、食品モデル C では、油の量が他のモデル試料より最も少なく、水分と固形分の占める割合が最も大きいため、凍結点は他のモデル試料より0.2°Cほど低下しており、凍結点の比熱のピークが最低になっている。この相反する結果は、凍結過程の温度曲線を測定する場合の測定位置のズレによる誤差と思われる。カツオ肉の場合、相変化中の比熱はモデル試料 A と C の中間にあり、凍結点 (T_f) における補正温度の巾 ($TA + TB$) は、モデル試料より約1.5倍大きくなった。サメ肉の場合、水分量はカツオ肉より多かったが、凍結点における比熱のピークが低く、熱容量が小さく計算された。これは、前述のモデル試料 C の場合と同様に、温度測定の位置がズレていたための誤差と推察された。

3.5.4 凍結点以下の熱容量およびエンタルピーの実験式

熱容量は比熱と密度との積で求められる。凍結点以上の未凍結部分の食品の熱容量は、一

般に一定と見なされるが、凍結点以下の相変化中では温度依存性が大きい。そこで、凍結点以下の比熱および密度は温度の関数として、式(3・24)および(3・25)に与えてあるので、熱容量は両式の積で表わせる。すなわち、

$$C(T)\rho(T) = \left[\left\{ C_2 + (C_1 - C_2) \frac{T_f}{T} - \lambda_i \frac{T_f}{T^2} \right\} X + C_l Y + C_d(1 - X - Y) \right] \cdot \left[\left\{ (\rho_1 - \rho_2) \frac{T_f}{T} + \rho_2 \right\} X + \rho_l Y + \rho_d(1 - X - Y) \right] \quad (3 \cdot 28)$$

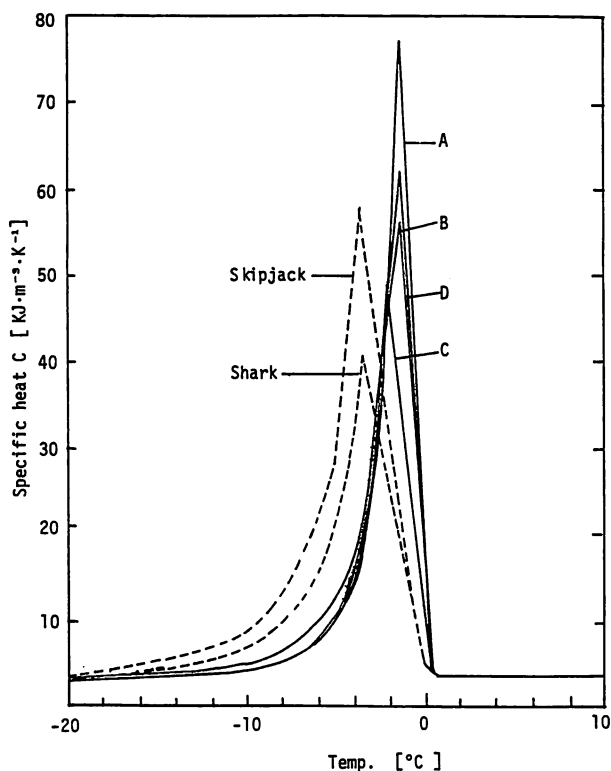


Fig. 3-14. Calculated results of specific heat used for the simulations of freezing curves in food models and fish muscles.

式(3・28)の右辺を計算して整理すると、次式のような簡単な式となる。

$$C(T)\rho(T) = \frac{a_1}{T^3} + \frac{a_2}{T^2} + \frac{a_3}{T} + a_4 \quad (3 \cdot 29)$$

ただし、式(3・29)の a_1 , a_2 , a_3 および a_4 は計算上および理論上は、式(3・30)～(3・33)のとおりである。

$$a_1 = -\lambda_i X^2 + T_f^2 (\rho_1 - \rho_2) \quad (3 \cdot 30)$$

$$a_2 = X^2 T_f^2 (C_1 - C_2) (\rho_1 - \rho_2) - \lambda_i T_f \{ \rho_2 X^2 + \rho_l XY + \rho_d X (1 - X - Y) \} \quad (3 \cdot 31)$$

$$a_3 = T_f \{ C_2 X^2 (\rho_1 - \rho_2) + \rho_2 X^2 (C_1 - C_2) + C_l XY (\rho_1 - \rho_2) + C_d X (\rho_1 - \rho_2) \\ \cdot (1 - X - Y) + \rho_l XY (C_1 - C_2) + \rho_d X (C_1 - C_2) (1 - X - Y) \} \quad (3 \cdot 32)$$

$$a_4 = C_2 \rho_2 X^2 + \rho_2 C_l XY + \rho_2 C_d X (1 - X - Y) + \rho_l C_2 XY + \rho_l C_l Y^2 \\ + \rho_l C_d Y (1 - X - Y) + \rho_d C_2 X (1 - X - Y) + \rho_d C_l Y (1 - X - Y) \\ + \rho_d C_d (1 - X - Y)^2 \quad (3 \cdot 33)$$

SCHWARTZBERG⁹⁷⁾らは水の凝固点降下(氷点降下)の式を利用して有効熱容量として、式(3・29)の右辺の第一項および第3項を除いた形の式を導いている。式(3・29)の熱容量の式はRAULTの法則から導いた凍結率を適用したので、SCHWARTZBERGらの式と基本的に類似するものと思われる。いずれにしても、RAULTの法則は希薄溶液に適用されるもの⁹⁸⁾で、濃厚溶液と見なされる食品へ式(3・29)を適用する場合、それらの理論係数を直接用いるのは必ずしも適当でないと考える。事実、前に述べたように食品の凍結・解凍の伝熱計算へ熱物性値の理論式を適用した場合に、熱物性値の補正の必要性を指摘した。本論では、とくに凍結初期における熱物性値を補正することによって、問題の解決を計ってきた。凍結初期または凍結(融解)点付近の熱物性値は急激な変化を伴うので非常に重要な問題であるが、それ以後の相変化中の熱物性値の変化も重要であると考え。そこで、正確な熱物性値を得るためには実験式が必要となる。実験式の係数決定には、非線形の場合でも最小二乗法^{99, 100)}が適用され、多項式の方が近似性が高くなる場合が多い。その意味で、式(3・29)は3次式であり理論的に導かれているので、相変化中の熱容量を合理的に説明できると思われる。

一方、食品を凍結・解凍する際の所要熱量は、エンタルピーから求められる。エンタルピーの式は、熱容量から求まる。すなわち、

$$\Delta H = \int_{T_0}^T C(T) \rho(T) dT \quad (3 \cdot 34)$$

$$= \int_{T_0}^T \frac{a_1}{T^3} + \frac{a_2}{T^2} + \frac{a_3}{T} + a_4 dT \quad (3 \cdot 35)$$

$$= -\frac{a_1}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_0^2} \right) - a_2 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + a_3 \ln(T/T_0) + a_4 (T - T_0) \quad (3 \cdot 36)$$

ところで、LEAVYも¹⁰¹⁾二、三の食肉と魚肉について、凍結点から -40°C までのエンタルピーを求めるための簡略式を提案している。しかし、二つの温度域に分けた式であり、理論的に導かれていない。その点、式(3・36)は理論的に導かれており、凍結点以下のエンタルピーを1つの式で表わせる。なお、式(3・36)の係数($a_1 \sim a_4$)は、各試料の実験値を最小二乗法で近似することによって求められる。

3.6 要 約

相変化を伴う場合の水産食品の熱物性値の取扱い、および推算法について検討した。さらに、相変化中における水産食品の熱容量、およびエンタルピーを求める簡単な実験式を提案したので、以下に要約する。

- 1) 1次元モデル試料の凍結・解凍曲線を FEM を用いて数値計算でシュミレーションを行ない、実験値と数値解が近似した場合の熱物性値を求め推算値とした。
- 2) 未凍結食品の各熱物性値（密度、比熱および熱伝導率）は三成分系（水分-脂質-固形分）として、それらの成分割合から式(3・18)～(3・20)を適用して推算した。
- 3) 相変化を伴う場合の食品の熱物性値は、水の分を考慮する必要から上記3成分の他に凍結率を求める温度因子を加えて推算した。すなわち、式(3・18)～(3・20)に式(3・24)～(3・26)を適用して求めた。
- 4) 食品の熱物性値は、凍結点(T_f)付近で急激に変化するので、 T_f 前後に TA , TB の補正温度を狭い範囲で設定し、($T_f - TA$)～($T_f + TB$)間の各熱物性値を直線近似した。
- 5) 試料は、3成分系（水分-脂質-固形分）として水、コーン油およびメチルセルロースを用いて成分割合を変えて調製した食品モデルの4種(A～D)と、カツオおよびサメの細碎魚肉を用いた。これらの成分含量は、Table 3-1に示した。
- 6) 1次元非定常熱伝導問題のシュミレーションに FEM を適用するため、あらかじめ相変化のない加熱・冷却曲線の解析解に対して FEM 解の近似値と比較した結果、差分法(陽解法)の安定条件($2 \leq \Delta x^2 / h \cdot \Delta t$)を用いることによって両者は良く一致した (Fig. 3-5)。
- 7) 食品の凍結または解凍曲線の既往の実験例を対象に、本章の熱物性値推算法により FEM でシュミレーションした結果、BONACINA らの食品モデルの凍結・解凍曲線 (Fig. 3-6, 3-7) および服部らのマグロの凍結曲線 (Fig. 3-9) の実験結果と良く一致する数値解が得られた。
- 8) 食品モデルおよび魚肉試料の平板モデル（温度中心：25 mm）の凍結・解凍曲線を本法の FEM でシュミレーションを行ない、凍結・解凍過程の各熱物性値を $-20 \sim +10^\circ\text{C}$ の温度範囲で求めた (Fig. 3-12, 3-13, 3-14)。また、相変化を伴う熱物性値の推算に用いた凍結点(T_f)およびその前後の補正值 TA および TB 、ならびに表面熱伝達率(α)の値を各試料についても求めた (Table 3-2)。
- 9) 相変化を伴う凍結点以下の三成分系食品の熱容量 [$\text{kcal}/\text{m}^3 \cdot ^\circ\text{C}$] を求める簡略化した実験式を導いた。さらにその式を積分してエンタルピー [kcal/kg] を求める実験式を提案した。

第4章 水産食品の相変化を伴う場合の 多次元熱伝導問題の数値解法

4.1 緒 言

凍結食品の解凍過程において、品質変化をできるだけ小さくして効率的な操作条件を事前

に決定するには、解凍中の経時的温度変化を全部位について計算で求めることが必要である。

解凍の熱移動は凍結と逆の関係にあり、熱伝導方程式からいずれの温度変化も計算される。本章では、解凍過程の熱移動計算が主な目的であるが、凍結と解凍は相変化問題として同じに扱う。

凍結・解凍のように相変化を伴う熱伝導問題は、古くから STEFAN 問題として解析が試みられてきた。しかし、厳密解は限られており、基本的には PLANK の式および NEUMANN の解法とそれらの修正式があるにすぎない。^{13, 14, 83, 102, 103)} また、これらの基本式または修正式は凍結・解凍の所要時間を算出するのには役立つが、凍結・解凍過程の経時的な温度分布や温度変化を計算するには適当でない。しかし、この方面の熱伝導計算は、近年電子計算機の導入による数値解法の利用が進んでいる。数値解法として、差分法、緩和法、モンテカルロ法、および有限要素法などがある^{13, 14)}が、差分法が一般的に多く使われてきた。しかし、差分法は、不定形状や物性が複雑に変化する物体の工学的解析には不向きとされる。^{12, 104)}そこで、このような問題を含む食品の凍結・解凍過程の熱伝導方程式の解法などには、3章で述べた FEM による数値解法が最も実用的な方法であると COMINI ら⁸⁾は示唆している。しかしながら、凍結・解凍問題への FEM の応用は、現在 1 次元問題の解法に留まっている。^{13, 14)}そこで、今後は 2・3 次元問題への拡張と広範囲な現象の解析が望まれる。¹⁰⁵⁾

したがって、本章では相変化を伴う 2・3 次元非定常熱伝導問題の解法に FEM の適用を拡大して、水産食品のような多次元・不定形状物体における凍結・解凍過程のシュミレーションを行うことを目的とした。

4.2 基礎理論

4.2.1 熱物性値の推算式と相変化中の取扱い

成分および相変化によって変化する熱物性値の推算および取扱いについては、第 3 章 (3.2.3 項) で述べた通りである。

4.2.2 2 次元非定常熱伝導方程式の数値解法

(1) 基礎式

2 次元非定常熱伝導を支配する基礎方程式は、式 (4・1) で与えられる。¹⁰⁶⁾

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} - k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) = 0 \quad (4 \cdot 1)$$

ここで、 T は温度、 ρ は物質の密度、 C は比熱、 k は熱伝導率である。

境界条件としては、境界 Γ の線で式 (4・2) が成立するものとする。

$$k \left(\frac{\partial T}{\partial x} n_x + \frac{\partial T}{\partial y} n_y \right) + \alpha (T - T_a) = 0 \quad (4 \cdot 2)$$

ここで、 n_x 、 n_y は境界に垂直な外向きの法線ベクトル (方向余弦) であり、 α は対流による表面熱伝達率である。この場合、 T_a は周囲の媒体温度である。

なお、境界温度が与えられているようなものも考えることができる。

(2) 2 次元 FEM の定式化

式 (4・1) の基礎方程式を重みつき残差法¹⁰⁷⁾で解くことにする。重み関数を $T^*(x, y)$ と

して、次のような汎関数を作る。

$$\begin{aligned}
 \delta\chi &= \int_{\Omega} T^* \left\{ \rho C \frac{\partial T}{\partial t} - k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) \right\} dS \\
 &= \int_{\Omega} \left\{ T^* \rho C \frac{\partial T}{\partial t} + k \left(\frac{\partial T^*}{\partial x} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial T^*}{\partial y} \cdot \frac{\partial T}{\partial y} \right) \right\} dS - \int_{\Gamma} k T^* \left(\frac{\partial T}{\partial x} n_x + \frac{\partial T}{\partial y} n_y \right) dL \\
 &= \int_{\Omega} \left\{ T^* \rho C \frac{\partial T}{\partial t} + k \left(\frac{\partial T^*}{\partial x} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial T^*}{\partial y} \cdot \frac{\partial T}{\partial y} \right) \right\} dS + \int_{\Gamma} T^* \alpha (T - T_a) dL
 \end{aligned} \quad (4 \cdot 3)$$

$$(4 \cdot 4)$$

ここで、 $dS(=dx \cdot dy)$ は 2 次元積分を表わし、 dL は 1 次元線積分を表わす。この場合、 Ω は考えている 2 次元領域、 Γ は Ω をおおっている 1 次元境界である。式 (4・3) の変形には、GAUSS の定理を用いた。¹⁰⁸⁾

そこで、後に示す Fig. 4-4 のように領域 Ω を幾つかの 2 次元シンプレックス (三角形要素) に分割すると式 (4・3) は、全領域では次式となる。

$$\delta\chi = \sum_e \chi^e \quad (e \text{ は要素を表わす}) \quad (4 \cdot 5)$$

さて、Fig. 4-1 のような一つの三角形要素を考え、その要素内で、温度 $T(x, y, t)$ を次のように線形近似をする。

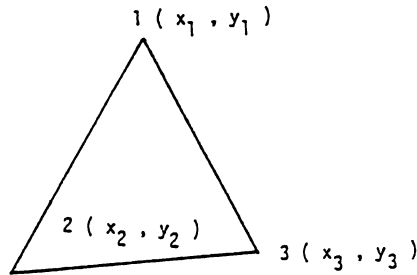


Fig. 4-1. Two-dimensional simplex (triangular) element.

$$T(x, y, t) = a + bx + cy \quad (4 \cdot 6)$$

Fig. 4-1 において、各頂点の温度 $T_1(t)$, $T_2(t)$, および $T_3(t)$ とすると、

$$T_1(t) = a + bx_1 + cy_1,$$

$$T_2(t) = a + bx_2 + cy_2,$$

$$T_3(t) = a + bx_3 + cy_3$$

が成り立つ。これらの a , b および c について解き、それらの値を式 (4・5) に代入して、 $T_1(t)$, $T_2(t)$ および $T_3(t)$ についてまとめなおすと、

$$\begin{aligned} T(x, y, t) &= L_1(x, y) T_1(t) + L_2(x, y) T_2(t) + L_3(x, y) T_3(t) \\ &= L_i T_i \end{aligned} \quad (4 \cdot 7)$$

となる。ここで、 $L_i (i = 1 \sim 3)$ は面積座標と呼ばれるもので、

$$L_i = \frac{1}{2S} (a_i + b_i x + c_i y) \quad (4 \cdot 8)$$

ここで、

$$a_i = x_j y_k - x_k y_j$$

$$b_i = y_j - y_k$$

$$c_i = x_k - x_j \quad (i, j, k = \text{cyclic})$$

で与えられ、 S は考えている 3 角形要素の面積である。

次に、重み関数として式 (4・7) と同じ形を選ぶ GALERKIN 法^{108, 109)}を採用すると、

$$\begin{aligned} T^*(x, y) &= L_1(x, y) T_1^* + L_2(x, y) T_2^* + L_3(x, y) T_3^* \\ &= L_i T_i \end{aligned} \quad (4 \cdot 9)$$

となる。ここで、 $T_i^* (i = 1 \sim 3)$ は任意の定数である。

式 (4・7)、(4・8) より

$$\begin{aligned} \delta \chi^e &= \int_{\Omega^e} T_i^* \left\{ \rho C L_i L_j \frac{\partial T_j}{\partial t} + k T_j \left(\frac{\partial L_i}{\partial x} \cdot \frac{\partial L_j}{\partial x} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{\partial L_i}{\partial y} \cdot \frac{\partial L_j}{\partial y} \right) \right\} dS + \int_{\Gamma^e} \alpha T^* L_i (L_j T_j - T_a) dL \\ &= T_i^* \left\{ \left[k(M_x + M_y) + \frac{\rho C}{\Delta t} M + \alpha B \right]_{ij} T_j(t) \right. \\ &\quad \left. - \frac{\rho C}{\Delta t} (M)_{ij} T_j(t - \Delta t) + \alpha T_a (B_a)_i \right\} \end{aligned} \quad (4 \cdot 10)$$

ここで、

$$(M_x)_{ij} = \int_{\Omega^e} \frac{\partial L_i}{\partial x} \cdot \frac{\partial L_j}{\partial x} dS,$$

$$(M_y)_{ij} = \int_{\Omega^e} \frac{\partial L_i}{\partial y} \cdot \frac{\partial L_j}{\partial y} dS,$$

$$(M)_{ij} = \int_{\Omega^e} L_i L_j dS,$$

$$(B)_{ij} = \int_{\Gamma^e} L_i L_j dL,$$

$$(B_a)_i = \int_{\Gamma^e} L_i T_a dL. \quad (4 \cdot 11)$$

である。

ただし、式 (4・10) における T_i の時間微分は、

$$\frac{\partial T_i}{\partial T} = \frac{T_i(t) - T_i(t - \Delta t)}{\Delta t} \quad (4 \cdot 12)$$

と近似した。

式 (4・11) の積分は次の公式⁸⁷⁾によって計算できる。

$$\begin{aligned} \int_{\Omega^e} L_1^a L_2^b L_3^c dS &= \frac{a!b!c!}{(a+b+c+2)!} 2S \\ \int_{\Gamma^e} L_1^a L_2^b dL &= \frac{a!b!}{(a+b+1)!} \Gamma_l \end{aligned} \quad (4 \cdot 13)$$

ここで、 S は三角形要素の面積で Γ_l は境界の長さを表わす。

式 (4・10) をすべての要素について計算し、全体で番号付けをした $T_i^* (i=1 \sim N, N$ は全節点数) について δx が 0 であることを要求すると、 $T_i (i=1 \sim N)$ についての N 個の連立方程式が得られる。それを電子計算機で解くことによって、 $T_i(t - \Delta t) (i=1 \sim N)$ の温度より Δt だけ時間が進んだときの $T_i(t) (i=1 \sim N)$ を N 個の各節点について求めることができる。

すなわち、要素熱伝導マトリックス $[K^e]$ および要素外力ベクトル $\{f^e\}$ を定義すると式 (4・10) は、

$$[K^e] = k(M_x + M_y) + \frac{\rho C}{\Delta t} M + \alpha B \quad (4 \cdot 14)$$

$$\{f^e\}_i = \frac{\rho C}{\Delta t} M_{ij} T_j(t - \Delta t) - \alpha T_a (B_a)_i \quad (4 \cdot 15)$$

したがって、領域全体について、式 (4・14)、(4・15) をそれぞれ重ね合わせると、

$$[K] = \sum_{e=1}^E [K^e] \quad (4 \cdot 16)$$

$$\{f\} = \sum_{e=1}^E \{f^e\} \quad (4 \cdot 17)$$

となる。したがって、領域全体について式 (4・10) の全体マトリックスは、式 (4・18) となる。

$$[K] \cdot \{T\} = \{f\} \quad (4 \cdot 18)$$

式 (4・18) の全体マトリックスを連立方程式で解いて、前述のように N 個の全節点における温度を求めることになる。

なお、計算順序は第3章で述べた1次元FEMのフロー・チャート (Fig. 3-2) に準ずる。

4.2.3 3次元非定常熱伝導方程式の数値解法

(1) 基礎式

3次元非定常熱伝導の基礎方程式は一般に次式で与えられる。¹¹⁰⁻¹¹³⁾

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} - k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) = 0 \quad (4 \cdot 19)$$

ここで、 T は温度、 ρ は物質の密度、 C は比熱、 k は熱伝導率である。

境界条件としては、境界 S の面上で、

$$k\left(\frac{\partial T}{\partial x} n_x + \frac{\partial T}{\partial y} n_y + \frac{\partial T}{\partial z} n_z\right) + \alpha(T - T_a) = 0 \quad (4 \cdot 20)$$

が成立つとする、ここで、 n_x 、 n_y および n_z は境界の単位長さの外向きの法線ベクトル（方向余弦）であり、 α は対流による表面熱伝達率、 T_a は周囲の媒体温度である。

なお、1・2次元の場合と同様に境界温度が与えられているようなものも考えることができる。

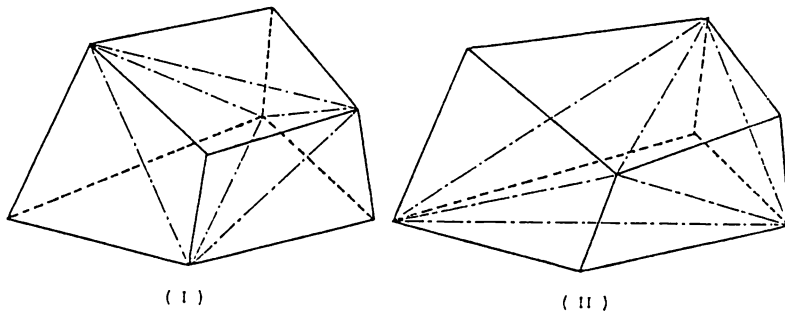


Fig. 4-2. A hexahedral element is divided by five tetrahedral subelement in two ways.

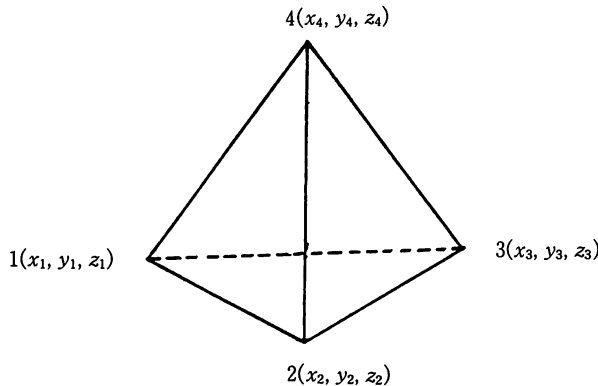


Fig. 4-3. Three-dimensional simplex (tetrahedron) element.

(2) 3次元 FEM の定式化

3次元 FEM の定式化も 1・2次元の場合と同様である。3次元の場合、領域 Ω の分割方法として、6面体分割する。1つの6面体要素の領域を Ω^e で表わし、その6面体要素が3次元の全領域 Ω の境界と接している2次元表面を Γ^e とすると、式 (4・19) の汎関数は、式 (4・3) の2次元の場合に対応して、

$$\delta\chi^e = \int_{\Omega^e} \left\{ T^* \rho C \frac{\partial T}{\partial t} + k \left(\frac{\partial T^*}{\partial x} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial T^*}{\partial y} \cdot \frac{\partial T}{\partial y} + \frac{\partial T^*}{\partial z} \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right) \right\} dV \\ + \int_{\Gamma^e} \alpha T^* (T - T_a) dS \quad (4 \cdot 21)$$

となる。ここで、 dV は3次元の積分を表わす。

さて、式(4・21)の積分を行うため6面体要素をFig. 4-2の2つの方法で4面体のサブ(sub)要素に分割して積分する。¹¹²⁾このように、6面体要素 Ω^e をいくつかの4面体要素に分割すると式(4・21)は、

$$\delta\chi^e = \sum_{SUB} \delta\chi_{SUB}^e \quad (4 \cdot 22)$$

となる。

次に、Fig. 4-3に示す1つの4面体サブ要素内で、温度 $T(x, y, z, t)$ を次のように線形近似すると、

$$T = a + bx + cy + dz \quad (4 \cdot 23)$$

となり、Fig. 4-3から、

$$T_i = a + bx_i + cy_i + dz_i \quad (i=1 \sim 4) \quad (4 \cdot 24)$$

が得られる。ここで、 $L_i (i=1 \sim 4)$ は体積座標と呼ばれるもので、

$$L_i = \frac{1}{6} (a_i + b_i x + c_i y + d_i z) \quad (4 \cdot 25)$$

となる。ここで、 $a_i \equiv A_{1i}$, $b_i \equiv A_{2i}$, $c_i \equiv A_{3i}$ および $d_i \equiv A_{4i} (i=1 \sim 4)$ で与えられる。ただし、 V は4面体サブ要素の体積であり、 A_{ij} は式(4・26)に示すマトリックスの余因子である。

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ x_1 & x_2 & x_3 & x_4 \\ y_1 & y_2 & y_3 & y_4 \\ z_1 & z_2 & z_3 & z_4 \end{vmatrix} \quad (4 \cdot 26)$$

2次元の場合と同様に GALERKIN 法を適用して、重み関数 T^* を、

$$T^* = L_i T_i^* \quad (i=1 \sim 4) \quad (4 \cdot 27)$$

とおき、

$$\frac{\partial T_j(t)}{\partial t} = \frac{T_j(t) - T_j(t - \Delta t)}{\Delta t} \quad (4 \cdot 28)$$

と近似すると、

$$\delta\chi_{SUB}^e = T_i^* \left\{ [k(M_x + M_y + M_z) + \frac{\rho C}{\Delta t} M + \alpha B]_{ij} T_j(t) \right\}$$

$$-\frac{\rho C}{\Delta t} \{ M_{ij} T_j(t-\Delta t) + \alpha T_a (B_a)_i \} \quad (4 \cdot 29)$$

が得られる。

ただし、

$$\begin{aligned} (M)_{ij} &= \int_{\Omega^e_{SUB}} L_i L_j dV, \\ (M_x)_{ij} &= \int_{\Omega^e_{SUB}} \frac{\partial L_i}{\partial x} \cdot \frac{\partial L_j}{\partial x} dV, \\ (M_y)_{ij} &= \int_{\Omega^e_{SUB}} \frac{\partial L_i}{\partial y} \cdot \frac{\partial L_j}{\partial y} dV, \\ (M_z)_{ij} &= \int_{\Omega^e_{SUB}} \frac{\partial L_i}{\partial z} \cdot \frac{\partial L_j}{\partial z} dV, \\ (B)_{ij} &= \int_{\Gamma^e_{SUB}} L_i L_j dS, \\ (B_a)_i &= \int_{\Gamma^e_{SUB}} L_i dS. \end{aligned} \quad (4 \cdot 30)$$

である。式(4・30)に示す全ての式の積分は、次の公式(4・31)の計算式⁸⁷⁾から計算できる。

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} L_1^a L_2^b L_3^c L_4^d dV &= \frac{a!b!c!d!}{(a+b+c+d+3)!} 6V, \\ \int_S L_1^a L_2^b L_3^c dS &= \frac{a!b!c!}{(a+b+c+2)!} 2\Gamma_s \end{aligned} \quad (4 \cdot 31)$$

6面体要素の汎関数 $\delta \chi^e$ は、

$$\delta \chi^e = \frac{1}{2} \left\{ \sum_{SUB(1)} \delta \chi^e_{SUB(1)} + \sum_{SUB(2)} \delta \chi^e_{SUB(2)} \right\} \quad (4 \cdot 32)$$

で得られ、全領域の汎関数は、

$$\delta \chi = \sum_e \delta \chi^e \quad (4 \cdot 33)$$

で得られる。 $\delta \chi$ を $T_i^* (i=1 \sim N)$ についてまとめ、任意の T_i^* について、 $\delta \chi$ が0であることを要求すると $T_i (i=1 \sim N)$ についてのN個の連立方程式が得られ、それを電子計算機で解くことによって、 $T_i = (t-\Delta t) (i=1 \sim N)$ の温度より Δt だけ時間が進んだときの $T_i(t) (i=1 \sim N)$ をN個の各節点について求められる。

すなわち、要素熱伝導マトリックス $[K^e]$ および要素外力ベクトル $\{f^e\}$ を定義すると、式(4・29)は次のように書ける。

$$[K_e] = k(M_x + M_y + M_z) + \frac{\rho C}{\Delta t} M + \alpha B \quad (4 \cdot 34)$$

$$\{f^e\}_i = \frac{\rho C}{\Delta t} (M)_{ij} T_j(t-\Delta t) - \alpha T_a (B_a)_i \quad (4 \cdot 35)$$

領域全体について、式 (4・34), (4・35) をそれぞれ重ね合わせる場合に、式 (4・32), (4・33) に従うと次式となる。

$$[K] = \sum_{e=1}^E [K^e] = \frac{1}{2} \left(\sum_{SUB(1)} K_{SUB(1)}^e + \sum_{SUB(2)} K_{SUB(2)}^e \right) \quad (4 \cdot 36)$$

$$[f] = \sum_{e=1}^E \{f^e\} = \frac{1}{2} \left(\sum_{SUB(1)} f_{SUB(1)} + \sum_{SUB(2)} f_{SUB(2)} \right) \quad (4 \cdot 37)$$

したがって、式 (4・29) の全体マトリックスは、1・2次元の場合と同様に式 (4・38) となる。

$$[K] \cdot \{T\} = \{f\} \quad (4 \cdot 38)$$

式 (4・38) の全体マトリックスを連立方程式で解くと、前述のように N 個の全節点における温度が求まる。

なお、計算順序は第3章で述べた1次元 FEM のフロー・チャート (Fig. 3-2) に準ずる。

4.3 実験方法

4.3.1 カツオ魚体の解凍実験

(1) 試料

カツオ (skipjack, *Katsuwonus pelamis* (LINNAEUS)) の凍結魚2尾 (A, B) を用いた。A は体重2.56 kg, 体長48.0 cmのもので、その胴体断面図を Fig. 4-4 に示した。また、B は体重2.30 kg, 体長47.0 cmのもので、その胴体断面図を Fig. 4-5 に示した。

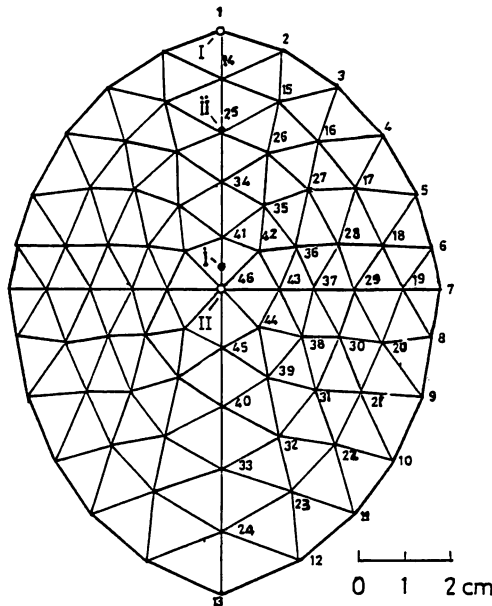


Fig. 4-4. Finite element mesh of the cross section in skipjack body.

(2) 方 法

試料の胴体にドリルで 3 mm ϕ の穴を開けて、熱電対 (C-C, 0.3 mm ϕ) を所定の場所に差込んでから -25°C の冷蔵庫に 1 夜 (約 15 時間) 入れ、品温が平衡に達した後それぞれ解凍実験に供した。試料 A は、室内 ($26\sim 30^{\circ}\text{C}$) で自然解凍を行なった。この場合の温度測定点は、胴体断面 (Fig. 4-4) に示す i, ii の点 (●印) とした。試料 B は、恒温槽内 ($15\pm 0.5^{\circ}\text{C}$) で静止空気解凍を行なった。この場合の温度測定点は、胴体断面 (Fig. 4-5) の 19, 37 および 41 の各節点 (○印) とした。

4.3.2 カマボコの凍結・解凍実験

(1) 試 料

水産食品のモデルとして、材料が均質で入手が容易であるという理由から、カマボコを試料とした。

試料のカマボコは、市販品 (中新蒲鉾本店 K.K. 製, Net 重量: 290 g) を使用し、その主な原材料はスケソウダラ (Alaska pollack, *Theragra chalcogramma* (PALLAS)) とマエソ (Lizard fish, *Saurida undosquamis* (RICHARDSON)) の魚肉と、その他食塩、澱粉、砂糖および重合リン酸塩などの添加物 (含有量不明) を含む表示のものであった。

なお、カマボコ試料の形状は Fig. 4-6 に示した。

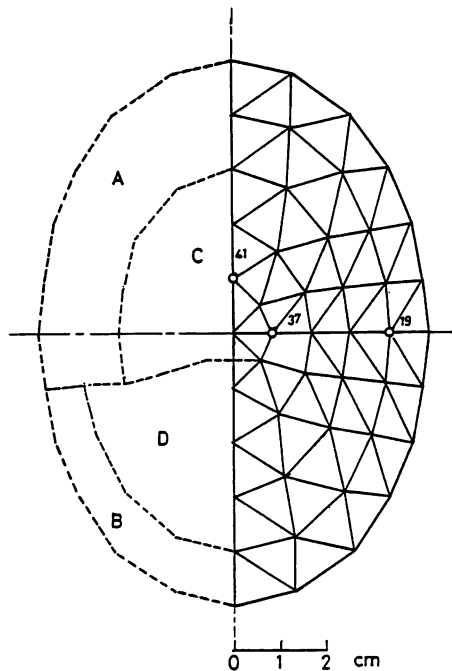


Fig. 4-5. Measurement points (○ 19, 37, 41) and portions (A, B, C, D) for temperature and constituents on the symmetric cross-section of skipjack body.

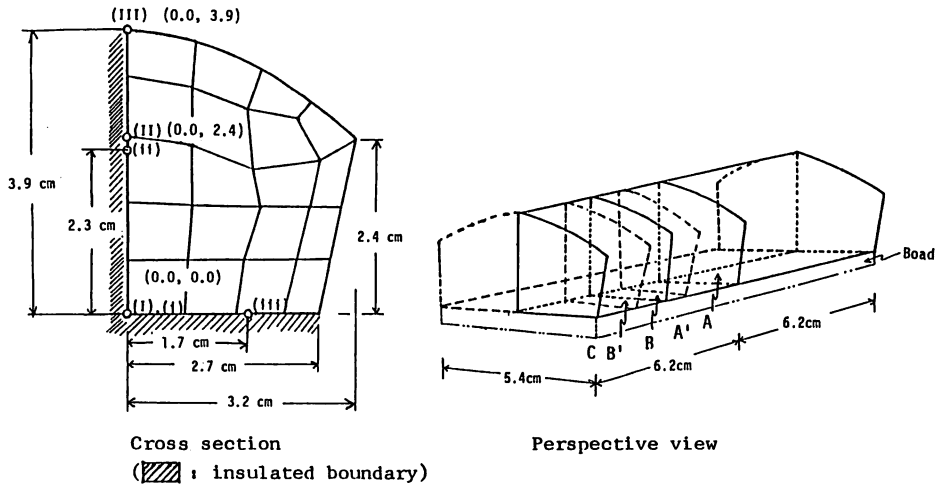


Fig. 4-6. The division of Kamaboko into hexahedral elements.

The numerical results are obtained at the points of I, II and III on the cross sections of A and B'. The number of the hexahedral elements is 57 ($=19 \times 3$). While experiments are performed at the point i, ii and iii on the sections of A and B.

(2) 方法

試料の所定位置に熱電対(C-C, 0.3mm ϕ)を差込み, 室温(19°C)で品温を平衡にした後, -18°Cおよび-72°Cの冷蔵庫に入れて凍結実験を行なった. この場合の温度測定点は, Fig. 4-6に示す断面 A および B の(i), (ii)および(iii)の各点(○印)とした.

一方の解凍実験は, 凍結実験後の試料を凍結温度で品温を平衡にした後, それぞれ取出してから19°Cの室温中で行なった.

4.3.3 成分測定

魚肉の成分測定は解凍後の試料から採肉して行なった.

水分および脂質量の測定は第1章(2.3.3)に述べたとおりである.

4.3.4 計算方法

FEMによる凍結・解凍過程の2・3次元非定常熱伝導方程式の計算手順は, 第3章のFig. 3-2に示した1次元の場合のフロー・チャートに準じた. 形状が対称である場合には, その中心を断熱境界として, その半分の部分について計算した.

3次元FEMの全体マトリックスの連立1次方程式の解法には, ユニット消去法¹¹³⁾を導入して, ブロックに分けて順次計算した.

なお, 連立1次方程式の解法にはガウスの消去法によるサブルーチン¹¹⁴⁾を利用した.

実際の計算には, 電子計算機FACOM M-200(九州大学大型計算機センター)を使用した.

4.4 実験結果と考察

4.4.1 多次元非定常熱伝導方程式の解析解と数値解の比較

相変化を伴う多次元（2・3次元）非定常熱伝導問題へFEMを適用するに当り，相変化のない場合の従来の解析解とFEM解を近似させ，FEMの安定条件（要素サイズ，時間ステップなど）を予め検討した。

(1) 2次元の場合

Fig. 4-7に示す無限円柱を想定し，加熱曲線を計算した。2次元非定常熱伝導方程式の解析解として，残存温度比で求められる式（4・39）¹¹⁵⁾を適用した。

$$\frac{T - T_a}{T_0 - T_a} = J_0\left(\frac{\mu r}{R_c}\right) \exp\left(-\frac{\mu^2 h}{R_c^2} t\right) \quad (4 \cdot 39)$$

ここで， R_c は円柱の半径で r は断面の円座標， J_0 は0次ベッセル関数で， μ は式（4・1）の基礎式を式（4・39）が満足するための式（4・40）から求められる。

$$\frac{\alpha R_c}{h} = \frac{\mu J_1(\mu)}{J_0(\mu)} \quad (4 \cdot 40)$$

ここで， J_1 は1次のベッセル関数である。

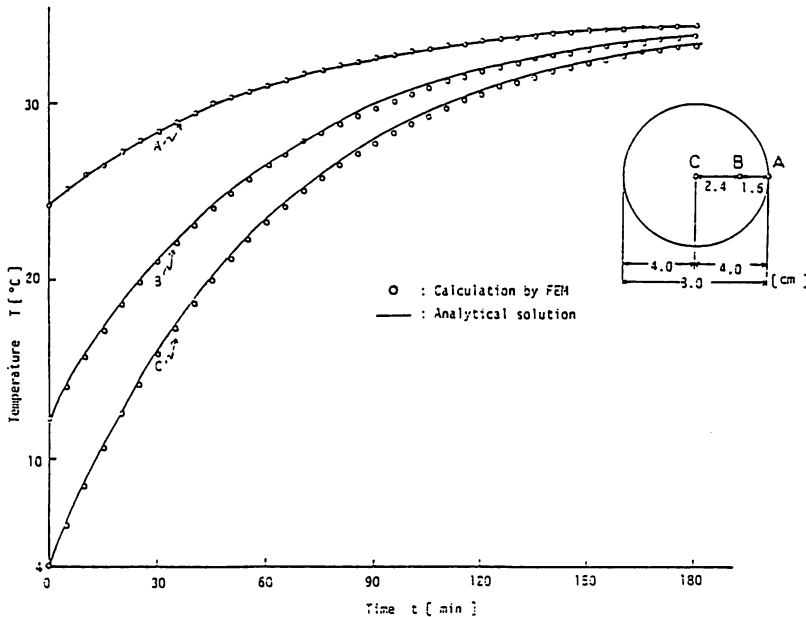


Fig. 4-7. Comparison of numerical (FEM) solution with analytical one for computing the heating curves of an infinite cylinder.

計算例として，初期品温（ T_0 ）4℃で半径（ R_c ）4 cmの無限円柱を，周囲温度（ T_a ）35℃で熱伝達率（ α ）37.5 kcal/m²・h・℃の境界条件で加熱曲線を計算した。なお，熱容量（ C_p ）

1000 kcal/m²°C, 熱伝導率(k) 0.25 kcal/m·h·°Cと仮定したので, 熱拡散率(h) 0.25 m²/h となり, μ は式(4・40) から $\mu = \sqrt{3.19}$ の値を用いた。

以上の結果, 式(4・39)の解析解は Fig. 4-7 に示す実線のとおりととなった。

次に, これらの初期品温を入力して FEM で上記と同様の計算を行なった結果, Fig. 4-7 に示す FEM 解(○印)と解析解(実線)の計算結果は良く一致した。

この場合, FEM 解の時間ステップ(Δt)は4秒が適当であったが, FEM を実験問題へ適用するときは, 対象物の相当径に同じ無限円柱を想定してこのように解析解と比較して, FEM 解の安定条件(要素サイズ, 時間ステップ)をあらかじめ決定する必要がある。

(2) 3次元の場合

Fig. 4-8 に示す有限円柱を想定し, 冷却曲線を計算した。3次元非定常熱伝導方程式の解析解として, 残存温度比で求められる式(4・41)⁽¹⁵⁾を利用した。

$$\frac{T - T_a}{T_0 - T_a} = J_0\left(\frac{\mu r}{R_c}\right) \cos\left(\frac{\nu Z}{H}\right) \exp\left\{-\frac{h t}{R_c^2 \rho C}\left[\mu^2 + \left(\frac{R_c}{H}\right)^2 \nu^2\right]\right\} \quad (4 \cdot 41)$$

ここで, R_c は円柱の半径で, H はその高さである。 J_0 は0次のベッセル関数で, μ と ν は式(4・19)および式(4・20)の基礎式を式(4・41)が満足するための式(4・42)および式(4・43)から求められる。

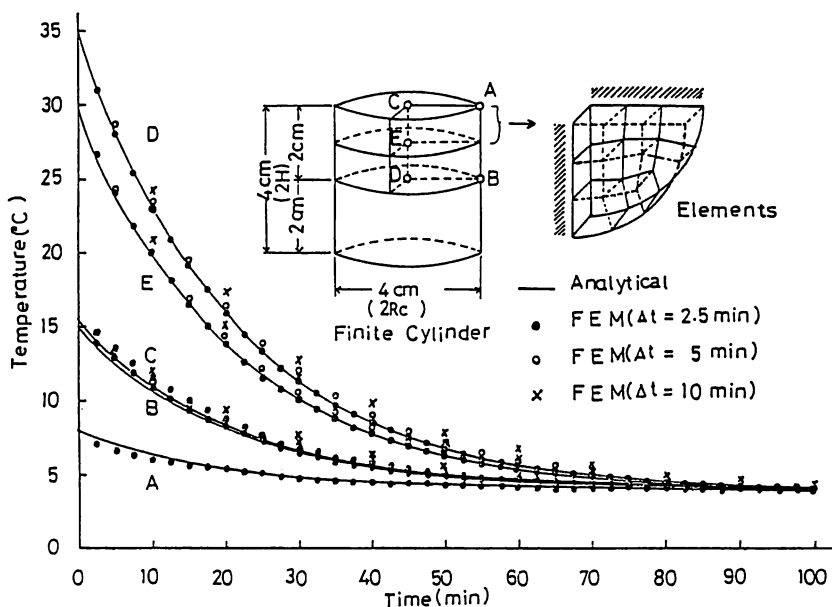


Fig. 4-8. Comparison of numerical (FEM) solution with analytical one for computing the heating curves of a finite cylinder.

$$\frac{\alpha R_c}{h} = \frac{\mu J_1(\mu)}{J_0(\mu)} \quad (4.42)$$

$$\frac{\alpha H}{h} = \frac{\nu \sin(\nu)}{\cos(\nu)} \quad (4.43)$$

ここで、 J_1 は1次のベッセル関数である。

計算例として、初期品温 (T_0) 35°Cで半径 (R_c) 2.0 cm×高さ (2H) 4.0 cmの有限円柱を、周囲温度 (T_a) 4°Cで熱伝達率 (α) 37.5 kcal/m²・h・°Cの境界条件で冷却曲線を計算した。なお、熱容量 (C_p) 1000 kcal/m³・°C, 熱伝導率 (k) 0.25 kcal/m²・h・°Cと仮定すると、熱拡散率 (h) は0.25 m²/hとなる。 μ および ν は式(4.42)と式(4.43)から $\mu = \sqrt{3.19}$, $\nu = 1.193$ の値を用いた。

次にこれらの初期品温 (T_0)を入力して3次元FEMで上記と同様の計算を行なった結果、Fig. 4-8に示すように、時間ステップ (Δt) 2.5 minのときのFEM解 (●印)と解析解 (実線)の計算結果は良く一致した。しかし、FEMの Δt を大きくするとFEM解は解析解と近似しなくなることがわかる。

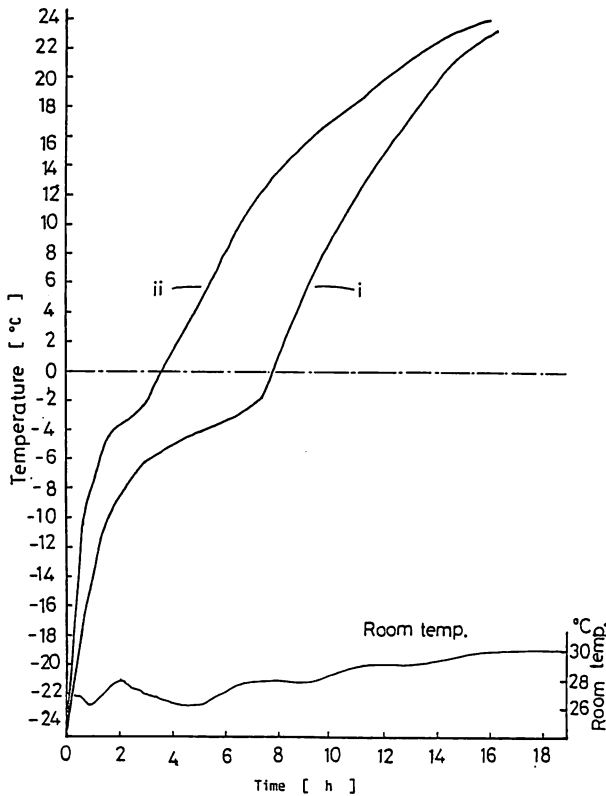


Fig. 4-9. Experimental time-temperature curves during still-air thawing of a skipjack at representative points i and ii shown in Fig. 4-4.

したがって、今後 FEM を適用する場合には、実験試料に相当する直径と熱物性値をもつ無限または有限の円柱に対する解析解と比較して、FEM 解の安定条件(要素サイズ, Δt)を事前に決定することにした。

4.4.2 2次元 FEM による凍結カツオの解凍曲線のシュミレーション

(1) 各部位の成分を一定とした場合

前述の通り(4.3.1), 試料Aの凍結カツオの解凍実験を行ない、実験結果の解凍曲線を Fig. 4-9 に示した。

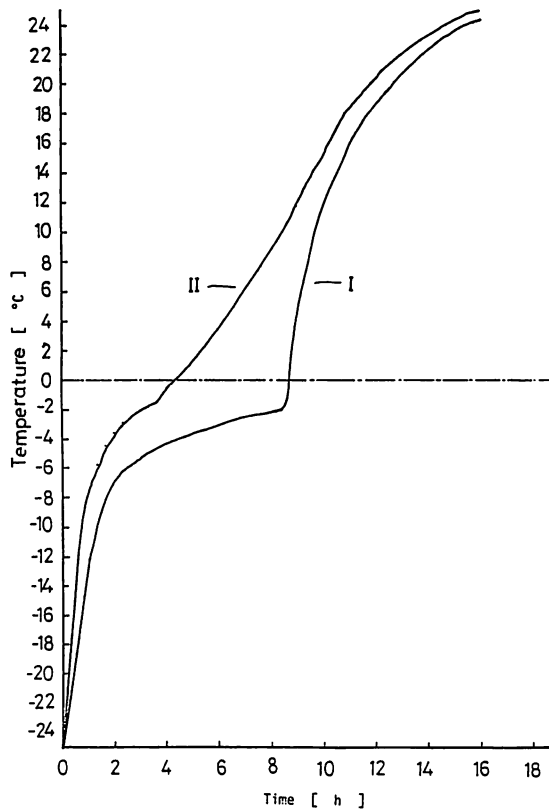


Fig. 4-10. Computed time-temperature curves during still-air thawing of a skipjack at the representative points I and II shown in Fig. 4-4.

($T_a = 27^\circ\text{C}$, $\alpha = 8 \text{ kcal/m}^2\cdot\text{h}\cdot^\circ\text{C}$)

次に、Fig. 4-9 に示した解凍曲線を前述の2次元 FEM を応用してシュミレーションを行い、その結果を Fig. 4-10 に示した。胴体断面における成分は全面について均質として背側普通肉の値を用いた。すなわち、この場合の成分は重量分率で水分(X)=0.74, 脂質(Y)=0.01 および固形分 $Z(=1-X-Y)=0.25$ の値であった。これらの成分値は熱物性値の推算に必要

である。また、凍結点(T_f) $=-2.0^{\circ}\text{C}$ 、 T_f 前後の補正值 TA および TB は、それぞれ同じ 0.5°C とした。なお、要素分割は Fig. 4-4 に示したように、全体で136要素、81節点にしたが、時間ステップについては前述のように解析解と FEM 解とが近似する場合の $\Delta t=300$ 秒を選んだ。

その結果、実験値 (Fig. 4-9) と計算値 (Fig. 4-10) の両者の結果は大体近似しているように思われる。しかしながら、計算上で熱物性値を一定としている他、実験上においても温度測定点と計算点 (節点) がズレているので、本実験でのシュミレーションの適合性を厳密に論ずることはできない。

そこで、次に測定点と計算点をできるだけ一致させて、成分も各部位の測定値を用いた場合について述べる。

なお、Fig. 4-11 に本計算で求めた解凍後8時間目における胴体断面における温度分布を参考までに示した。このように、FEM 計算では経時的な温度分布が求められる。

(2) 各部位の成分を入力した場合

前述の通り(4.3.1)、試料Bの凍結カツオの解凍実験を行ない、実験結果の解凍曲線を Fig. 4-12 (b) に示した。

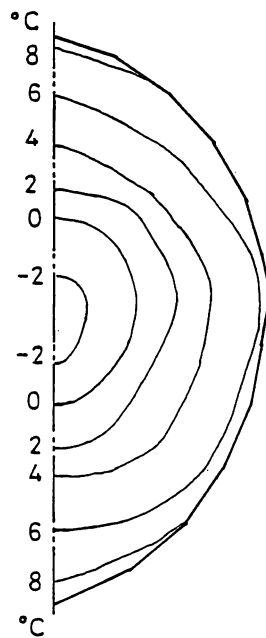


Fig. 4-11. An isotherm field of a skipjack body after 8 hours during still-air thawing on the calculated curves shown in Fig. 4-10.

次に、これらの解凍曲線を前述の2次元 FEM を応用してシュミレーションを行ない、その結果を Fig. 4-12 (a) に示した。この場合、胴体断面を左右対称と考えて、Fig. 4-5 に温度測定点 (節点 No: 19, 37, 41) および成分測定部位 (A, B, C, D) をそれぞれ示した。

このように、背肉内層部 (C) および腹腔部 (D) に分けて測定した成分の実測値 (Table 4-1) を用いたため、解凍曲線 (Fig. 4-12) の計算値 (a) と実験値 (b) は前記 (1) の場合よりは近似性が高くなったと思われる。しかし、表層部では計算値と実験値との間に多少の誤差が生じた。これは、測定部位のズレなどによる実験誤差も考えられるが、計算上でのこのような問題は 2 次元 FEM の入力条件をさらに厳密に入力することによって解決されると考える。

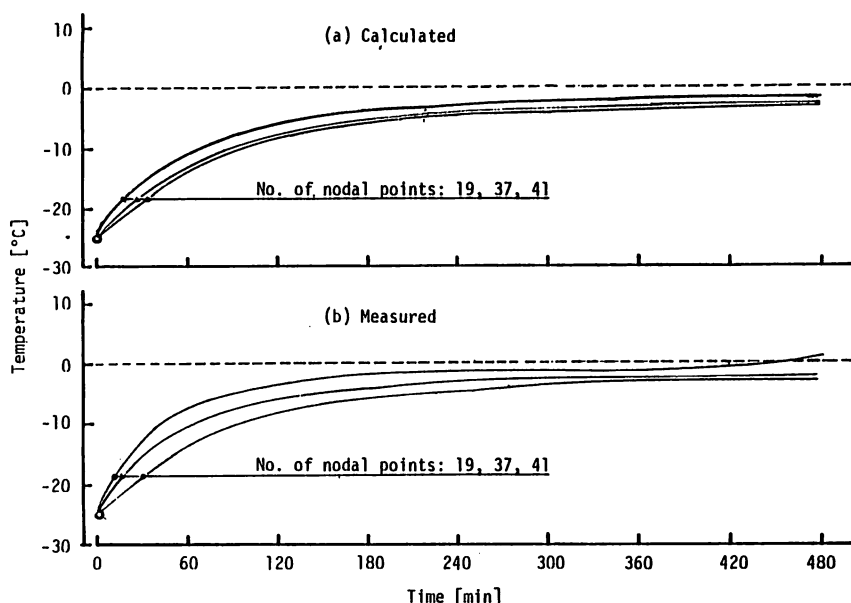


Fig. 4-12. Calculated and experimental results of still-air thawing curves of a skipjack for the representative points shown in Fig. 4-5.

Table 4-1. Water and lipid contents in the various portions of cross section of a skipjack body (Fig. 4-8).

Portion	Water (X) [w/w]	Lipid (Y) [w/w]
A	0.724	0.008
B	0.726	0.008
C	0.721	0.007
D	0.764	0.030

$$\text{Solid content (Z)} = (1 - X - Y) \text{ [w/w]}$$

4.4.3 3次元FEMによるカマボコの凍結・解凍曲線のシュミレーション

(1) 凍結の場合

カマボコの凍結過程における温度変化を全部位について計算するため 3 次元 FEM を適用

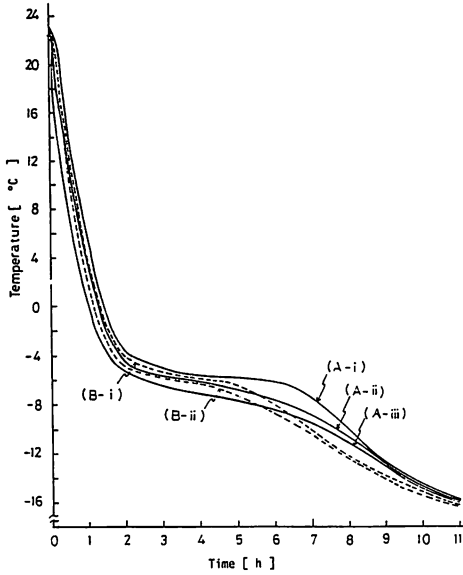


Fig. 4-13. Experimental results at the surface A and B of Kamaboko (Fig. 4-6) during freezing from 22 °C to -18 °C.

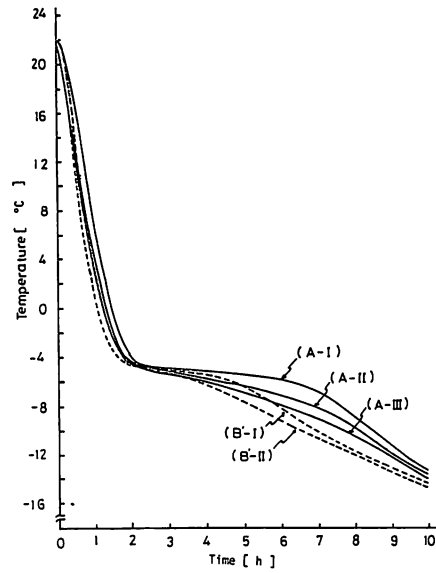


Fig. 4-14. Numerical solutions at the surface A and B' of Kamaboko (Fig. 4-6) during freezing from 22 °C to -18 °C.

$$\alpha = 11 + 0.11(T_s + 18), \quad T_f = -5.0^\circ\text{C}$$

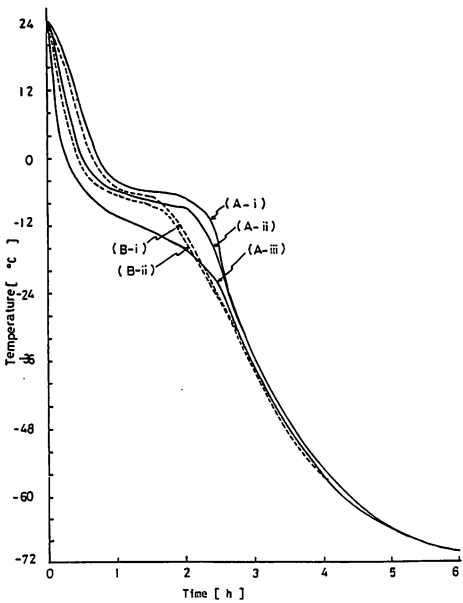


Fig. 4-15. Experimental results at the surface A and B of Kamaboko (Fig. 4-6) during freezing from 24 °C to -72 °C.

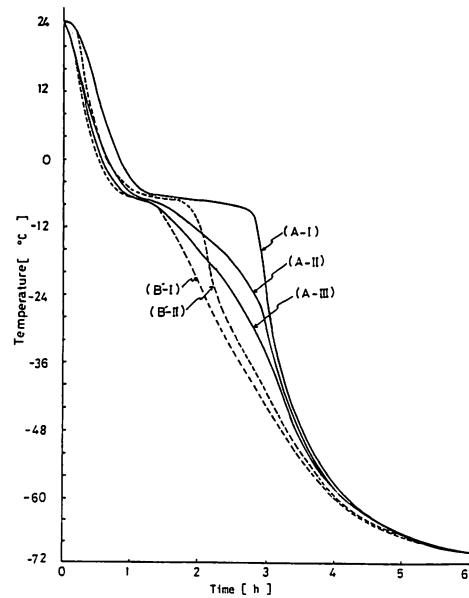


Fig. 4-16. Numerical solutions at the surface A and B' of Kamaboko (Fig. 4-6) during freezing from 24 °C to -72 °C.

$$\alpha = 8 + 0.11(T_s + 72), \quad T_f = -7.0^\circ\text{C}$$

することを試みた。まず, Fig. 4-6 に示すように, A 断面を対称中心としてカマボコの半分を3ブロック (A-A', A'-B', B'-C) に分けて要素分割を行なった。要素分割に当っては, 前にも述べたように, カマボコに相当する大きさの有限円柱モデルの解析解と FEM 解を近似させて, 要素サイズならびに時間ステップ (Δt) を決めた。その結果, Δt は2.5分と求められた。熱物性値の取扱いについては, 第3章に述べたとおりであるが, 熱物性値の推算には成分割合が必要である。そこで, 水分量は測定値の $X=0.778$ (重量分率) を用い, 脂質の Y の値は僅少で無視した。

そこで, カマボコの凍結実験を前述 (4.3.2項) のとおりの方法で行ない, それらの凍結曲線を Fig. 4-13 および 4-15 に -18°C と -72°C 媒体温度の場合について求め, これらの凍結曲線を3次元 FEM を用いて上記の条件でシミュレーションした。それらの結果を Fig. 4-14 および Fig. 4-16 に, -18°C と -72°C の凍結温度の場合についてそれぞれ示した。その結果, 凍結点 (T_f) を -72°C 凍結の場合に -18°C 凍結より約 2.0°C 低くすることによって近似解が得られた。この見掛け上の凍結点降下は, 媒体温度が極低温であるため生じたものと考えられるが, さらに検討する必要がある。

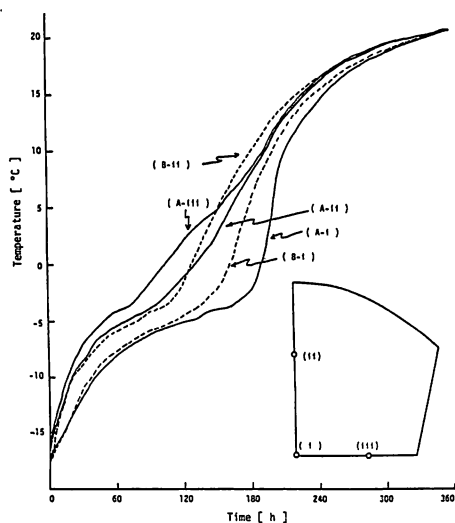


Fig. 4-17. Experimental results at the surface A and B of Kamaboko (Fig. 4-6) during thawing from -18°C to 21°C .

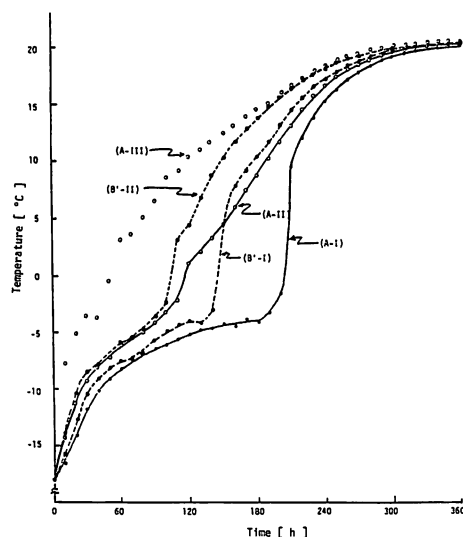


Fig. 4-18. Numerical solutions at the surface A and B' of Kamaboko (Fig. 4-6) during thawing from -18°C to 21°C .

$$\alpha = 24 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^{\circ}\text{C}, \quad T_f = -2.0^{\circ}\text{C}$$

一方, 表面熱伝達率は凍結初期に表面温度 (T_s) と媒体温度 (T_a) の温度差のために自然対流が発生するため, α の静止空気中の値 (α_0) を修正して, $\alpha = \alpha_0 + 0.11(|T_s - T_a|)$ とした。

さらに, Fig. 4-14 および Fig. 4-16 の計算結果からわかるように, カマボコ断面 (Fig. 4-6) において A より外側にある B' 断面の測定位置 (I, II) の温度変化の方が先に進む結果

が得られ、3次元の効果を3次元FEMで計算できることが認められた。

(2) 解凍の場合

上記の凍結実験後、同じカマボコ試料を用いて19°Cの室温中で解凍を行ない、それらの解凍曲線を Fig. 4-17 および 4-19 に示した。また、これらの解凍曲線を凍結の場合と同様に3次元FEMでシュミレーションを行ない、それらの結果を Fig. 4-19 および 4-20 にそれぞれ示した。3次元FEMの計算法は、凍結の場合と全く同様であった。しかし、表面熱伝達率(α)についてはシュミレーションの結果、一定値が得られた。そのため、 α の値は室内の自然解凍としてはやや大きな値となっているが、凍結の場合と同様に解凍初期の自然対流の発生によるものと考えられる。

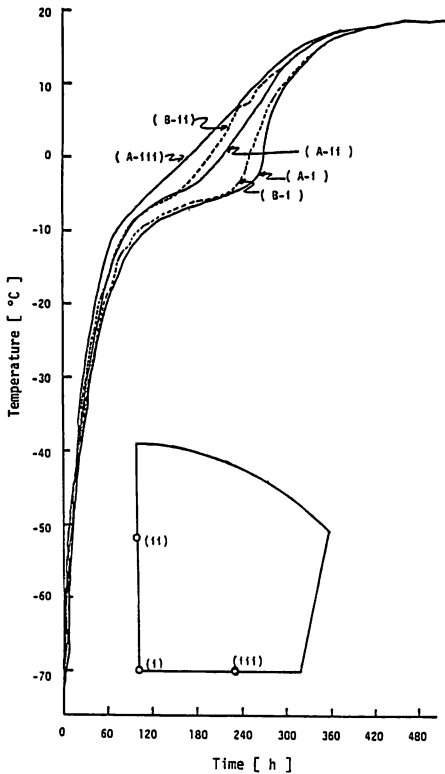


Fig. 4-19. Experimental results at the surface A and B of Kamaboko (Fig. 4-6) during thawing from -72°C to 19°C

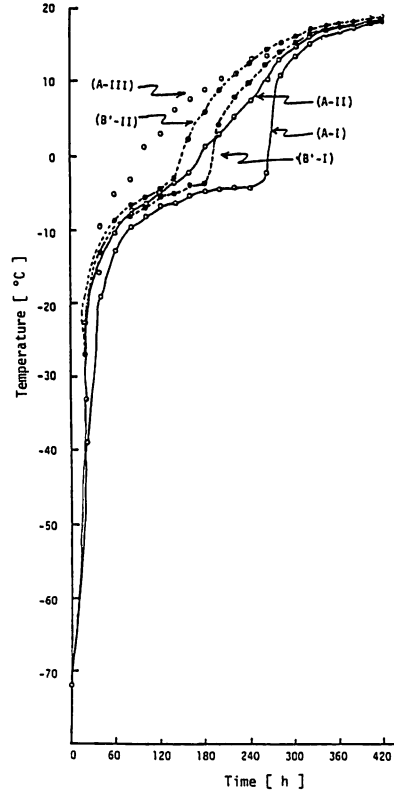


Fig. 4-20. Numerical solutions at the surface A and B of Kamaboko (Fig. 4-6) during thawing from -72°C to 19°C .

$$\alpha = 20 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^{\circ}\text{C}, \quad T_f = -2.0^{\circ}\text{C}$$

解凍曲線のシュミレーション結果は、凍結の場合のように実験値と近似しなかった。これは、解凍の場合は最大氷結晶生成帯（最大氷結晶融解帯）の通過時間が凍結の場合より長いので、凍結点付近における熱物性値の微妙な温度補正が相変化中の解凍曲線（計算値）に

大きく影響したものと考える。また、 α の値も正しく見積る必要があると思われる。いずれにしても、3次元 FEM による解凍曲線のシュミレーションにおいても、各座標(節点)についてそれぞれの解凍曲線が得られ、3次元効果を正しく表わすことができた。

以上より、カツオ魚体およびフィレーのように不定形・不均質の多次元物体で、さらに相変化を伴う場合における凍結・解凍問題の熱伝導解析が、FEM の導入により可能となった。このことより、今後凍結過程の膨圧および解凍過程の圧出ドリップなどの熱応力問題の解明にも多次元 FEM は有効手段になると考える。さらに、水産食品の乾燥、燻煙、塩漬などの拡散問題にも応用可能と思われる。

以上のように、FEM は水産食品の加工・保蔵プロセスにおける熱伝導および拡散問題のシュミレーションにおおいに役立つと考えられるので、今後は伝熱に関する特性値の整備や誤差評価の導入などにより計算精度をさらに向上させる必要がある。

4.5 要 約

水産食品の凍結・解凍過程における温度変化のシュミレーションを行なうため、2～3次元の非定常熱伝導問題を解くことを試みた。以下に、これらの結果の要約をする。

- 1) 2次元非定常熱伝導問題のシュミレーションへ2次元 FEM を適用するため、相変化のない無限円柱の加熱曲線について従来の解析計算と2次元 FEM による数値計算を行なった。その結果、2次元 FEM の数値解は与えられた要素サイズに対して適当な時間ステップを導入することによって解析解と良く一致した。
- 2) 2次元 FEM を適用して、凍結カツオの解凍曲線をシュミレーションした結果、胴体断面において熱物性値を一定とした場合とその断面を4部位(背側の表層、内層; 腹側の表層、内層)についてそれぞれの物性値を用いた場合では、後者の方が実験値により近似した計算値が得られた。
- 3) 3次元非定常熱伝導問題のシュミレーションへ3次元 FEM を適用するため、相変化のない有限円柱の冷却曲線について従来の解析計算と2次元 FEM による数値計算を行なった。その結果、2次元 FEM の数値解は与えられた要素サイズに対して適当な時間ステップを選ぶことによって解析解と良く一致した。
- 4) カマボコの凍結・解凍曲線を3次元 FEM を適用してシュミレーションを試みたところ、実験値と解析解は凍結・解凍のいずれの場合も良く一致した。
- 5) カマボコを静止空气中で凍結および解凍する場合の表面熱伝達率(α)は、凍結または解凍過程の初期において表面温度(T_s)と媒体温度(T_a)との温度差によって自然対流が発生するため、凍結の場合に静止空気中の文献値(α_0)を修正して $\alpha = \alpha_0 + 0.11(|T_s - T_a|)$ とする必要があった。
- 6) カマボコの凍結点(T_f)は、媒体温度が -72°C と低温の場合、 -18°C の場合より T_f を 2°C 低くして計算する必要があった。この見掛け上の凍結点降下は、媒体温度が極低温であるため生じたものと考えられたが、さらに検討を要する。

以上より、水産食品における凍結・解凍における品温の予測またはシュミレーションが可能となった。

第5章 凍結カツオの品質に対する化学的特性値の関係

5.1 緒 言

凍結魚の品質の客観的指標としての理化学的特性については、すでに多くの研究があり、有用ないくつかの特性が見出されている。しかし、それぞれの適用性についての成果は必ずしも一致していない。例えば、ANDERSON ら¹¹⁶⁾は古くから有用とされる脂質酸敗度(TBA 値)が herring の品質に密接に関連することを認めているが、BOTTA ら¹¹⁷⁾は halibut では相関がないとし、また近年 DYER ら¹¹⁸⁾によって凍結魚品質変化の主要因子として指摘されているタンパク質(塩溶性)溶出性にしても、LAUDER ら¹¹⁹⁾の red fish についての結果で必ずしも品質に関連しなかったとしている。これらの不一致の原因は、種々あるが、なかでも魚種による肉質性状の相異が主要な一因であると思われる。¹²⁰⁾すなわち、肉質性状の違いは当然品質変化における特性値の表われ方に影響するからである。したがって上記特性値における不一致は必ずしも指標としての不適を意味するものでなく、むしろ魚種別ないしは、近縁の魚種群別への選択的適用をはかることの必要性を示唆していると思われる。

このような観点から、この実験では凍結カツオを対象にその官能的品質に対する数種の化学的特性値の関係をしらべ、これらの結果から品質指標としての特性および適用上の問題、ならびに特性値相互の関係を考察した。

5.2 実験方法

5.2.1 試 料

鹿児島および枕崎魚市場に昭和49年10月～12月に陸揚げされた永蔵カツオを数尾ずつ4回合計25尾を入手し、その都度 -25°C または -40°C 中で空気凍結後、約 -10°C の冷蔵庫に保管した。そして、その中から適宜1～2尾ずつ取出して実験に供した。試料カツオの各漁場における平均の体長および体重は鹿児島沖産(A)41.6 cm, 1.2 kg; 宮崎沖産(B)50.2 cm, 3.0 kg; 臥蛇島沖産(C)58.9 cm, 3.3 kg; 久米島沖産(D)55.3 cm, 3.7 kgであった。

5.2.2 官能検査

検査は、凍結魚(とくに、カツオ)の生産業者および鮮魚取扱業者の各3～5名をパネルとし、各試料個体毎に前者が凍結魚について、後者が解凍後のフィレーの一つについて行なった。解凍はビニール・フィルムで二重に包み、 15°C 水中で行ない、魚体表層が 5°C に達した時に三枚に卸した。検査は、5段階評点法(5:良い, 4:やや良い, 3:普通, 2:やや劣る, 1:劣る)により、外観、肉質および総合について評価した。

5.2.3 化学分析

官能検査されたフィレーと対になるフィレーより背肉の一定部位を採り、次の各項目についてそれぞれの方法で分析した。すなわち、メトミオグロビン(Metmyoglobin)生成率=metMb (%)は尾藤らの方法,^{27, 121)}ヌクレオチド分解度(K値)=KV (%)はJONES ら¹²²⁾およびEHIRA ら¹²³⁾の方法を簡略化した小林ら¹²⁴⁾の方法、アクトミオシンの溶出性(PS)および酵素活性(AA)はDYER¹²⁵⁾および川島らの方法,¹²⁶⁾脂質酸敗度(TBA 値)はWITTE ら¹²⁷⁾の

方法に準じた。さらに、脂質の過酸化物価 (POV) および酸化 (AV) は常法¹²⁸⁾によった。なお、各測定は分析試料毎に2個ずつについて行なった。

5.3 結 果

5.3.1 品質の官能評価

官能検査における各パネルの評点は、凍結魚および解凍魚 (フィレー) についてのそれぞれの中では有意差は認められなかった ($P < 0.05$) が、両者の比較では明らかに差があり、Fig. 5-1に見られるようにフィレーについての評点が凍結魚についてのものより低く、フィレーについての評価がきびしかったといえる。このような違いは、評価される時点における試料魚の状態、パネルの経験内容から考え、むしろ当然と思われる。したがって、この実験における化学的特性値を対比させるための品質としての評点には、凍結魚についてのもの、またはフィレーについてのものに限定して以下適用しないわけにはいかなかった。

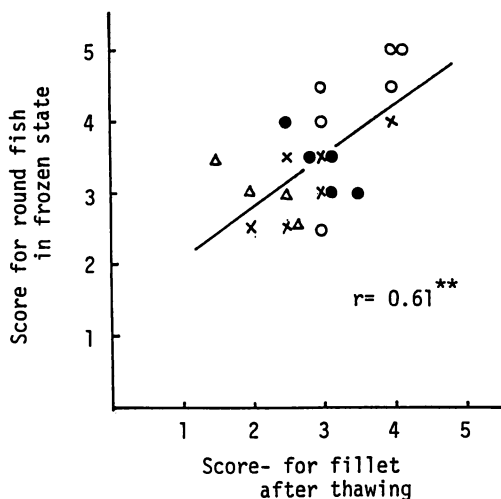


Fig. 5-1. Comparison of organoleptic scores for frozen skipjack and their fillets. (○, ●, △ and ×: Lots A, B, C and D. **: $P < .01$)

5.3.2 品質に対する特性値の関係

前述の理由から品質の評点に凍結魚についての結果をあて、これに対する各化学的特性値である metMb 生成率, KV, PS, TBA 値, POV および AV の関係を Fig. 5-2 に示した。

すなわち、概観的にはどの特性値も品質に関連しているが、関連の程度は特性の種類によってかなり相違していることがわかる。この相違を図に記載した相関係数 r とその他からみると一層明瞭で、metMb 生成率および KV は共に品質に対しほぼ同程度に高い相関があり、回帰直線における標準誤差も、官能評点 1 ユニット以内で小さく、品質に対する関連性は試験

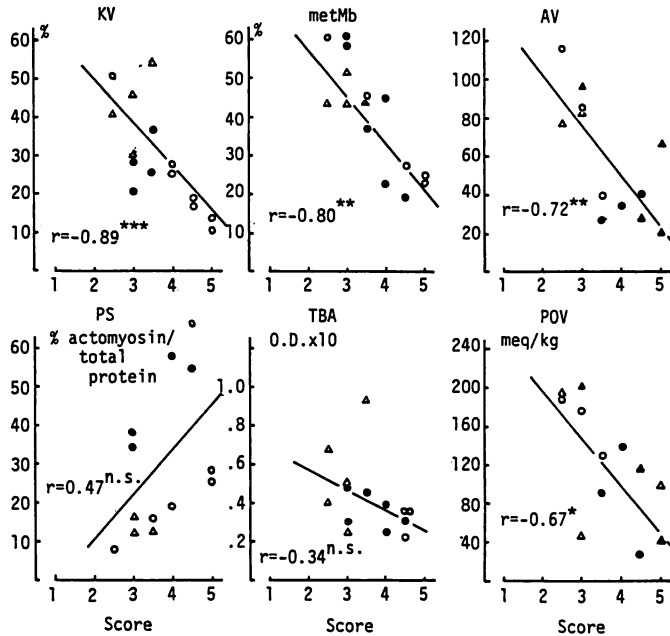


Fig. 5-2. Relations of chemical characteristics walled in frozen-stored skipjack to the sensory quality. (○, ● and △ : Lots A, B and C. *, ** and *** : significant at 5, 1 and 0.1 % levels, respectively. n. s. : not significant.)

された特性値の中で最も大きかった。その点、AVは r の有意性、POVは標準誤差の点で多少劣ったが、metMbおよびKVの場合の関連性に近く高かった。しかし、TBA値およびPSは共に相関は有意でなく、標準誤差も官能評点1ユニットのほぼ2倍あり、品質に対する関連性は著しく低かった。なお、図示しなかったが、AAの品質に対する関連性もPSの場合に類似して低かった。以上の品質に対する関連性の傾向は、官能的品質に解凍後のフィレーについての評点をあてた場合も同様であった。したがって、凍結カツオの品質指標としての適性はすでに一部評点をあてた場合も同様であった。したがって、凍結カツオの品質指標としての適性はすでに一部は一般に知られているように、この実験での特性中では、metMb、KV、POVおよびAVにおいて高いといえる。しかも、TBA値がPOVと同様に脂質酸化度を示しているにもかかわらず相関が低かったのは、この測定値に示されるTBA反応物質が従来の方法と一部異なり、試料肉の三塩化酢酸可溶物質のみを対象としている¹²⁷⁾ことに原因しているかもしれない。

5.4 考 察

5.4.1 化学的特性値の品質指標としての適用

metMb、KV、POVおよびAVが品質指標として適用されるためには、その適用性がどの

程度であり、また適用上どのような条件が必要かなどが明らかにされる必要があろう。しかし、これらの考察のためにはこの実験における試料、データ数は必ずしも十分でなく、むしろ過少と思われるので、前述の実験結果を基礎にしても一応の推定に止めるしかなかった。このことを前提にして、前記の品質指標の適用性に関し若干の考察を以下に試みた。まず、相関係数 r から求められる寄与率は、metMb 生成率、KV、POV および AV と共に約50%でありあまり高くない。そこで、これを高めるため重相関¹²⁹⁾ 回帰分析を試みてみた。すなわち、Fig. 5-2 の結果から得られる品質に対する metMb および KV の重相関係数は0.79、したがって寄与率は約63%と上昇し重回帰における平均誤差も各単回帰における0.6ユニットに対し、0.5ユニットで小さくなった。そこで、さらに metMb、KV、POV および AV の各2種を組合せた場合の品質に対する関係を総合的に求めた。すなわち、Fig. 5-2 における4種の特性に共通する試料データについてそれぞれにおける単相関係数、重相関係数および偏相関係数を算出した。その結果が Table 1 に示されているが、いずれの組合せの場合も重相関により寄与率は高まり、metMb および KV の単相関係数が Fig. 5-2 の場合よりかなり高いためもあって総合的にみても寄与率は約65%以上、とくに KV が組合せに入った場合には約80%以上であった。このことは、品質指標としての適用における特性複合利用の有用性を示すといえる。

そこで問題は、特性値の定量方法上の問題は別としてどのような特性の組合せが適当かということになる。しかし、この点は Table 5-1 の各組合せにおける偏相関係数からある程度推定できるように思われる。すなわち、品質に対するそれぞれの組合せにおける偏相関係数からある程度推定できようである。そこで、さらに品質に対するそれぞれの組合せにおける各特性値の影響度をみると、POV-metMb、AV-KV の各場合はそれぞれ metMb または KV のみが単独に影響しているのに対し、これら以外の組合せでは、一方が主に影響しているが他方の特性もかなりの程度複合的に影響していることが推定されるからである。このこ

Table 5-1. Correlations between acid value (AV), peroxide value (POV), metmyoglobin (metMb) ratio, nucleotides-degradation degree (KV) and sensory quality (y) in frozen-stored skipjack.

	Simple correlation coefficient r	Partial correlation coefficient					
AV- y	-0.72**	-0.92***	-0.49 ^{x2}	-0.20	—	—	—
POV- y	-0.67*	-0.50 ^{x2}	—	—	-0.16	-0.57 ^{x2}	—
metMb- y	-0.80**	—	-0.66*	—	-0.60*	—	-0.37
KV- y	-0.89***	—	—	-0.77**	—	-0.86***	-0.71*
AV-POV	0.52 ^{x1}	0.07	—	—	—	—	—
AV-metMb	0.61*	—	0.08	—	—	—	—
AV-KV	0.74**	—	—	0.31	—	—	—
POV-metMb	0.76**	—	—	—	0.50 ^{x2}	—	—
POV-KV	0.50 ^{x1}	—	—	—	—	-0.29	—
metMb-KV	0.78**	—	—	—	—	—	0.25
Multiple correlation coefficient		$r_{AV-POV-y}$	$r_{AV-metMb-y}$	$r_{AV-KV-y}$	$r_{POV-metMb-y}$	$r_{POV-KV-y}$	$r_{metMb-KV-y}$
		0.80*	0.85**	0.90**	0.81**	0.93***	0.91***

***, **, *, x_1 and x_2 : significant at 0.1, 1, 5, 10 and 20% levels, respectively.

とは前者の場合には当然複合利用としての意義はないことを意味し、事実重相関による寄与率は単相関の場合に比べてほとんど増加がみられない。しかも、これらの場合に共通して興味あることは、組合せの2種の特性値の変化がそれぞれ同様の食品化学的作用に基づいていることである。すなわち、POV-metMbにおける両特性値の変化は共に非酵素的酸化作用によるものであり、またAV-KVの場合は共に酵素的分解作用によることは周知の事である。したがって、品質の複合指標としての特性には、それぞれの変化をもたらす作用の異なったものが組合わされるべきものと指摘される。そして、この事を前記の寄与率と合わせて考慮すれば、この実験の結果から見る限り、POV-KV、またはmetMb-KVが複合指標として適当といえる。もちろん、このような特性の複合的適用は、応用上煩雑さを増すことになるが、もともと凍結保管魚の品質変化の内容は鮮魚の場合とは必ずしも同じでないから、¹²⁰⁾ 上述したような作用原因の異なる特性値の複合利用は当然考慮されてよいと思われる。事実、すでにCONNELら^{130,131)}は凍結cod、およびhalibutの品質指標として、タンパク質溶出性とヒポキサンチンまたはトリメチルアミンの複合が適当な事を報告している。

そこで、さらにこれら特性値を複合して適用した場合の品質への回帰を求めてみると、Fig. 5-2のmetMb-KVの結果からは $y = 5.49 - 0.026KV - 0.029\text{metMb}$ が得られ、これらによると両特性値の15~20%の変動が品質の1ユニットに響くことになり、一方これから推定される品質上の限界は、官能評点2.5相当値をとると両特性値とも55%となる。またこの場合品質評点に解凍後のフィレーについての結果を採ると、 $y = 4.61 - 0.0297KV - 0.0197\text{metMb}$ が得られ、上記同様の限界値は約42%となりきびしいものとなる。しかし、これらの値は既に一般的に知られている値の^{26,27)} 範囲に大体一致した。

5.4.2 特性値相互の関係

各特性値の変化が相互にどのように影響し合っているかは、品質指標の問題とは離れるが品質変化の基本的問題として重要である。この事をこの実験結果から考察するのは本来無理と思われるが、前述の相関分析(Table 5-1)から考察したように、品質に対する特性値複合における影響度が、ある組合せの場合には1つの特性値のみに帰せられた事からすると、各組合せにおける特性値の偏相関係数からの考察は、特性値相互の関係に対し多少とも意味をもつように思われる。その点、Table 5-1の結果からみると、ほとんどが有意性がないかあっても確率的に低く、相互関係は認め難い。ただ、POV-metMbのみは20%水準で有意であり、これを前提とする限り、これらの間には相互関係があるものと推測される。そして、この事はヘム化合物が脂質酸化に対し触媒として影響するという事実¹³²⁻¹³⁴⁾からみても納得される。この事を発展させると確率的には極めて低いAVまたはPOVとKVとの変化の間にも何らかの影響関係があるといえるだろう。

5.5 要 約

凍結カツオの官能的品質に対する数種の化学的的特性値(metMb生成率、KV、PS、PA、TBA値、POV、およびAV)の関係を調べ、これら特性の品質指標としての適用性および適用上の条件について以下に要約した。

1) 品質に対する官能評価は、凍結魚についての冷凍魚取扱業者の場合よりも解凍フィ

レーについての鮮魚取扱い者の場合に低かった。

2) 官能的品質に対する特性値の関連性は、metMb 生成率、KV 値が同程度に高く POV、AV がこれに近く高かったが、TBA 値、PS、PA ではいずれも低く品質との相関が認められなかった。

3) KV、metMb または POV との複合が、品質指標としてより有効なことが推定された。

4) metMb 生成率と POV の変化の間には何らかの影響関係のあることが示唆された。

第6章 凍結魚における品質変化の温度 依存性と品温による品質変化機構

6.1 緒 言

魚獲物の最終品質を支配するものは、即殺後からの品温履歴とそれらの品温に対応する品質変化速度が主な要因と考える。また、食品の品質変化速度に及ぼす影響因子として温度、pH、酸素分圧および水分活性などが上げられるが、これらの因子と品質変化との関係が明らかになれば品温履歴から品質の変化度合が予測できることになる。¹³⁵⁻¹³⁷⁾ しかしながら、魚類筋肉は品質判定の複雑さのために、品質変化の反応速度論的研究が少なく、品温変化に伴う品質変化機構の解明もこれからの課題と思われる。

そこで、第5章で検討したように凍結魚の品質指標として有用性の高かった K 値(ヌクレオチド分解度¹³⁸⁾)および metMb 生成率(メトミオグロビン生成率²⁷⁾)をそれぞれカツオ筋肉の鮮度および色変指標として用い、各種保管温度におけるそれらの品質変化速度を調べた。次に、これらの品質変化速度の温度依存性を動力学的特性値 (E_a : 見掛けの活性化エネルギー, A : 頻度因子) で表わすことを試みた。

最後に、このようにして得られた品質変化の動力学的特性値 (E_a , A) を適用して、解凍操作のように凍結魚(とくにカツオ)の品温が刻々と変動する場合の品質変化を品温履歴から予測することを検討した。

6.2 実験方法

6.2.1 試 料

マサバ (Pacific mackerel, *Scomber japonicus* (HOUTTUYN)), チダイ (Sea bream, *Euvynnus japonica* TANAKA), およびカツオ (Skipjack, *Katsuwonus pelamis* (LINNAEUS)) の鮮度良好な市販魚を用いた。これらの試料魚は購入後直ちに三枚に卸して、一時凍結保管(約 -70°C)した。これらのフィレー試料を試験毎に随時取出して定温保管および品温変動試験に供した。

6.2.2 保管試験

(1) 定温保管試験

フィレー試料を一枚ずつポリ塩化ビニリデン・フィルムに包み、 -40 、 -10 、 -5 、 -3 、

0, +10°Cおよび+20°Cの各温度に設定制御(±0.7~1.0°C)された恒温器に入れて、定温保管試験を行なった。ただし、マサバおよびチダイについては-40°Cの保管試験は行なわなかった。

一方、試料温度が所定の保管温度に平衡してから経時的に採肉を行ない、鮮度および色変を判定する化学分析を行なった。

(2) 品温変動試験

最初に、各フィレ試料の品質(K値, metMb 生成率)の初期値を測定後、熱電対(C-C, 0.3 mmφ)を差込んでポリ塩化ビニリデン・フィルムに軽く包み品温変動試験を行なった。フィレ試料の品温変動試験は、試料を低温恒温器から適当な時間間隔で出し入れして、-10°C~+20°Cの温度巾で品温変動を起こして行なった。また、品温変動の時間は、約30~50時間の範囲で行なった。

温度測定には自動記録温度計(横河電機製, ER-4036型)を使用した。

6.2.3 化学分析

K値およびmetMb生成率の測定は第5章(5.2.3項)に述べた通りである。

なお、K値測定のイオン交換クロマトグラフィー法では、イオン交換樹脂(Dowex 1×4, Cl⁻型)は、粒度の粗い50-100メッシュのものを内径0.6 cmφのガラスカラムに充填して用いた。

化学分析に必要な試料肉の採肉は、Fig. 6-1に示すようにフィレの中央部分の背側普通肉を1 cm 間隔に経時的に切取って行なった。

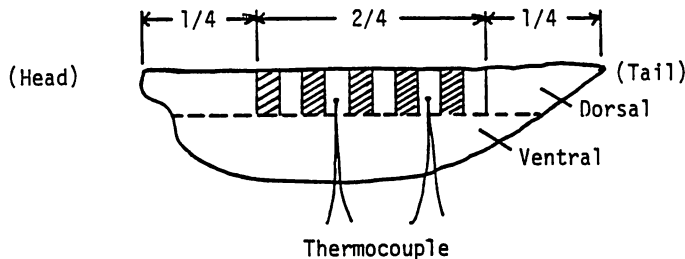


Fig. 6-1. Sampling of dorsal muscles from a skipjack fillet.

6.2.4 品温履歴からの品質計算

品温が変動する場合、1次反応の変化を1次反応式とARRHENIUSの式より次式で表わされている。^{28, 135)}

$$2.303 \log \left(\frac{a}{a-x_t} \right) = A \int_0^t e^{E_a/RT} dt \quad (6 \cdot 1)$$

ここで、

a = 初期値

$x_t = t[h]$ 後の変化量

$a - x_t = t[h]$ 後の値

A = 頻度因子 (定数)

E_a = 活性化エネルギー, [cal/mol]

R = ガス定数, 1.987 [cal/K·mol]

T = 絶対温度, [K]

である。

そこで, K 値および metMb% (メトミオグロビン生成率) の変化が 1 次反応式に従うものとして, 式 (6・1) の適用を考えると, t 時間後の変化率は $a/(a-x_t)$ で表わせるので K 値および metMb% の場合の変化率は次のようにして求めることができる。すなわち, K 値の場合は初期値を K_0 , t 時間後の値を K_t とすると,

$$a = 100 - K_0 \quad (6 \cdot 2)$$

$$a - x_t = 100 - K_t \quad (6 \cdot 3)$$

となり, t 時間後の K 値の変化率は,

$$a/(a-x_t) = (100 - K_0)/(100 - K_t) \quad (6 \cdot 4)$$

で表わせる。

一方, metMb% の場合も同様に, 初期値を metMb₀, t 時間後の値を metMb_t とすると,

$$a = 100 - \text{metMb}_0 \quad (6 \cdot 5)$$

$$a - X_t = 100 - \text{metMb}_t \quad (6 \cdot 6)$$

となり, t 時間後の metMb% の変化率は,

$$a/(a-x_t) = (100 - \text{metMb}_0)/(100 - \text{metMb}_t) \quad (6 \cdot 7)$$

で表わせる。

しかし, このような場合における式 (6・1) の E_a および A は K 値および metMb% の変化速度 (1 次反応速度) から求められるもので, これらの品質変化速度の温度依存性を表わす見掛け上の動力学特性値となる。

一方, 式 (6・1) の右辺の積分項の値は Fig. 6-2 に示すように, $A \cdot \exp(-E_a/RT)$ と t の関係を表わして, その曲線下の面積から数値積分によって求められる。¹³⁵⁾ すなわち, 時間間隔 (Δt) を等分割すれば, 式 (6・8) の右辺に示す台形公式¹³⁹⁾ により積分される。

$$A \int_0^t e^{-E_a/RT} dt = \left\{ \frac{1}{2}(y_0 + y_n) + \sum_{n=1}^{n-1} y_n \right\} \Delta t \quad (6 \cdot 8)$$

ここで, Δt は時間分割を表わし, $y_0, y_1, y_2, \dots, y_{n-1}, y_n$ は $n \cdot \Delta t$ ($n = 0 \sim n$) 時間における $y (= A \cdot e^{-E_a/RT})$ の値をそれぞれ表わす。

したがって, 本実験の場合は $\Delta t = 1/6$ [h] として式 (6・8) を利用して, 品温変動を起こす場合の K 値 (鮮度) および metMb% (色変) の経時的変化を電子計算機で計算して求めた。

なお、電子計算機は FACOM230（鹿児島大学電子計算機室）を使用した。

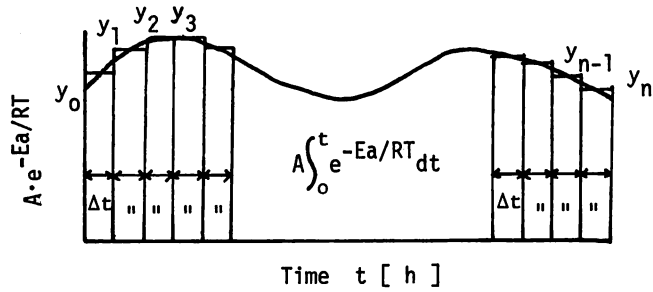


Fig. 6-2. Numerical integration of determination for

$$A \int_0^t e^{-Ea/RT} dt.$$

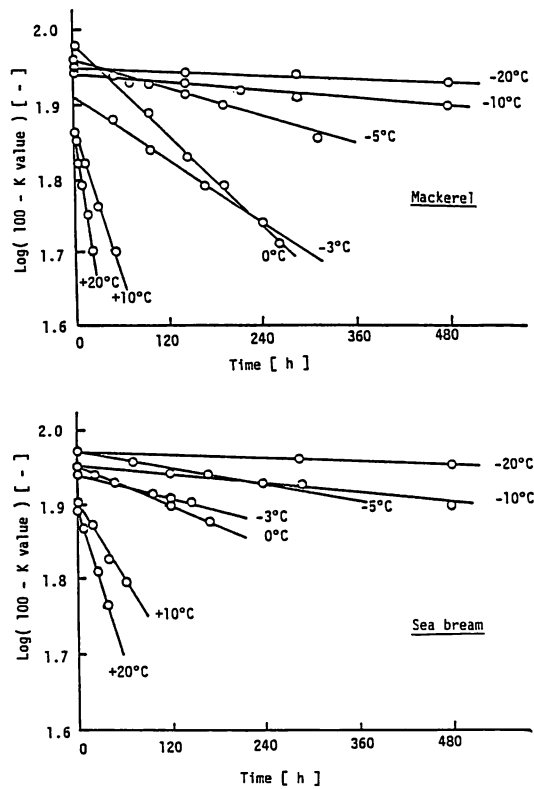


Fig. 6-3. Decrease of (100 - K value) in the muscles of mackerel and sea bream at different storage temperatures.

6.3 実験結果と考察

6.3.1 各種保管温度における凍結魚の鮮度低下速度

一般に魚類筋肉の鮮度指標として K 値が用いられている¹⁴⁰⁾が、ここでは K 値を (100-K 値) に換算して扱うことにする。何故なら、ある一定温度における K 値変化を (100-K 値) の対数値で表わし、経時的に X-Y 座標にプロットするとこれらの関係は直線となり 1 次反応式で表わせるからである。¹⁴¹⁾そこで、マサバ、チダイおよびカツオについて前述(6.2.2項)の各種保管温度における K 値変化を調べ、log (100-K 値) 対時間 [h] の関係でプロットして Fig. 6-3 および 6-4 に示した。この結果、各魚種ともいずれの保管温度においてもこれらの関係は直線となり 1 次反応式に従った。また、これらの直線の傾きを実験値から最小二乗法によって求め、鮮度低下速度定数 (k_f) とした。その結果、各供試魚の各種保管温度について求められた k_f の値を Table 6-1 および 6-2 に示した。これらの結果より、供試魚の凍結筋肉の k_f は温度が低いほど、 k_f 値は小さくなり鮮度低下が抑制されることがわかる。

著者らが定義した (100-K 値) の値は、ATP 関連物質総量^{注)}に対する (ATP+ADP+

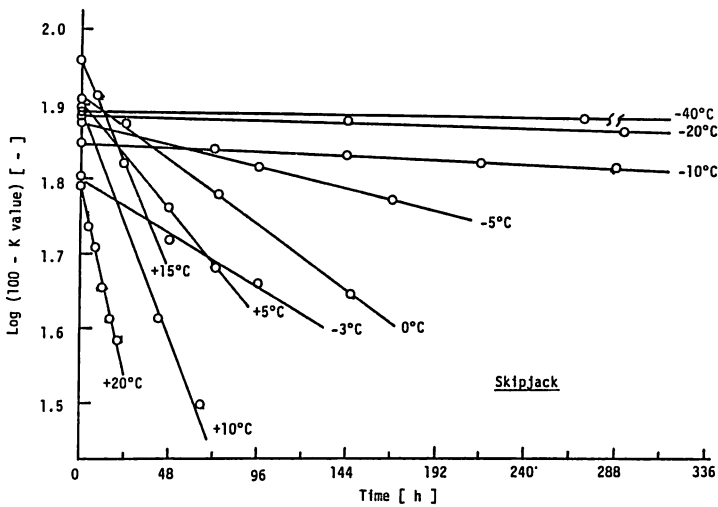


Fig. 6-4. Decrease of (100-K value) in the muscles of skipjack at different storage temperatures.

Table 6-1. Rate constants of freshness-lowering in the muscles of mackerel and sea bream.

Species	Rate constant $k_f \times 10^3 [h^{-1}]$						
	-20 °C	-10 °C	-5 °C	-3 °C	0 °C	10 °C	20 °C
Mackerel	0.09	0.19	0.70	1.63	2.35	7.59	17.27
sea bream	0.05	0.11	0.40	0.59	0.96	3.92	6.96

注) ATP 関連物質総量^{138, 140)} = ATP(アデノシン 3 磷酸) + ADP(アデノシン 2 磷酸) + AMP(アデニル酸) + IMP(イノシン酸) + H_xR(イノシン) + H_x(ヒポキサンチン)。

Table 6-2. Rate constants of freshness-lowering (k_f) and discoloration (k_c) in the muscles of skipjack at different temperatures.

Rate constants	Storage temperatures										
	-40 °C	-30 °C	-20 °C	-10 °C	-5 °C	-3 °C	0 °C	5 °C	10 °C	15 °C	20 °C
$k_f \times 10^3$ [h ⁻¹]	0.05	0.10	0.15	0.27	1.44	3.41	4.17	6.60	13.70	14.00	24.10
$k_c \times 10^3$ [h ⁻¹]	0.03	0.13	0.29	1.17	2.21	5.18	16.30	35.90	96.70	230.00	270.00

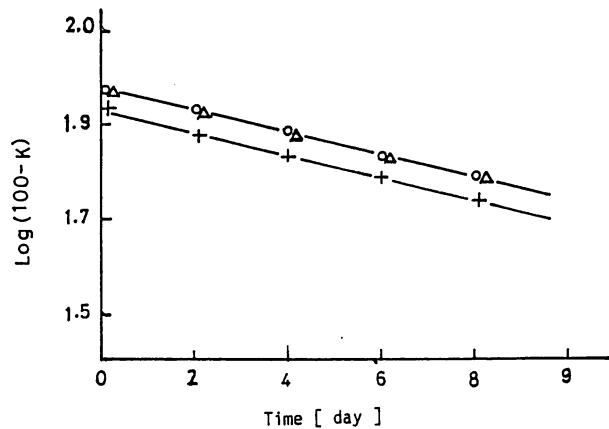


Fig. 6-5. The difference in changes of K value in whole fish samples among the same species of mackerel at 0 °C of storage temperature.
(○, △, + : Individual difference of samples.)

AMP+IMP)総量の比を表わしたもので、時間とともに減少するので鮮度低下を表わすには便利と思われた。しかし、K 値の方は周知の通り時間とともに増加する値である上、一定温度における log (K 値) の経時的変化は必ずしも直線的な変化を示さないため、K 値をそのまま用いるのは適当でなかった。

一方、 k_f の値に個体差の影響がないかを、予備的に調べた結果を Fig. 6-5 に示した。

この実験に使用した試料（マサバ）は1か月毎に購入した別々の個体である。また、初期の部位差はフィレー試料の両端¼を除いた中央部の5点（Fig. 6-1の斜線部）についてK 値測定を行なって調べた。その結果、(100-K 値)の値は相対比で表わされるため、ATP 関連物質総量の個体差または部位差による初期濃度が k_f に及ぼす影響はとくにないものと判断された。また、初期 K 値の測定値は示していないが、5 点の平均値から±0.6%範囲内でありバラツキは小さかった。

6.3.2 各種保管温度における凍結カツオの色変速度

一般に、赤身魚筋肉の色変指標として metMb%が使われる²⁷⁾が、本論ではこの metMb%を(100-metMb%)に変換して用いた。その理由として、その対数値を経時的にプロットす

ると直線関係となり、1次反応式に従うからである。¹⁴²⁾ また、松浦¹⁴³⁾らはマグロ筋肉から分離したMbを利用して自動酸化速度を調べた研究で、MbO₂残存率の経時的变化は1次反応になることを報告している。

そこで、前述(6.2.2項)の各種保管温度についてmetMb%を経時的に測定して、 $\log(100 - \text{metMb}\%)$ 対時間の関係でプロットしたのがFig. 6-6である。これらのプロットはK値の場合と同様に、すべての保管温度についても直線関係となり、1次反応であると考えられた。また、これらのプロットの回帰式を最小二乗法^{99,100)}で計算し、それらの勾配から色変速度定数(k_c)を求めTable 6-2に k_f と一緒に示した。これらの結果より、カツオ筋肉の k_c は k_f の場合と同様に温度が低い程、 k_c の値は小さくなり、色変が抑制されることがわかる。

なお、松浦らの報告¹⁴³⁾で魚類Mbの自動酸化速度はMbO₂の濃度に依存しないことを明らかにしているので、個体差および部位差による初期値のMb濃度についてはとくに考慮しなかった。

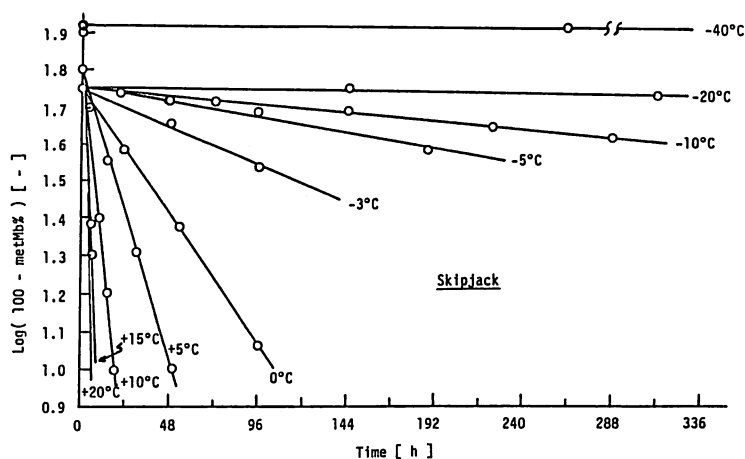


Fig. 6-6. Decrease of (100-metMb%) in the muscles of skipjack at different storage-temperatures.

6.3.3 凍結魚の鮮度低下速度および色変速度における温度依存性とその動力学的特性値

(1) 鮮度低下速度の温度依存性

Table 6-1 および Table 6-2 に示した各供試魚の k_f の値を保管温度(絶対温度)の逆数($1/T$)に対して、片対数にプロットしたアレニウス・プロットとしてFig. 6-7に示した。この図は、各魚種の k_f における温度依存性を表わすもので、大体同じパターンの曲線を示しており、凍結魚(-2.0°C)付近と-10°C付近に変曲点を有している。すなわち、凍結点を境に魚筋肉が未凍結状態から凍結状態になると、いずれの k_f 曲線も勾配が急になり、-10°C付近を過ぎるとゆるやかな勾配となっている。これは、凍結点以下で氷結晶生成によって魚肉体液の濃縮とともに水分活性(a_w)の低下が起こり、温度効果が相乗的に働き酵素反応が急に抑えられたものと思われる。また、-10°C付近を過ぎると k_f 曲線はゆるやかな勾配となっている。これは、-10°C以下では水分のほとんどが氷結するため、自由水分の量が少なくなり酵素

反応の速度が低下したと思われる。したがって、 -10°C 以下の温度では、 k_f に対する温度効果が小さくなり、温度低下とともにある一定値に近づくと思われる。換言すれば、低温になると H_xR および H_x の増加が完全に停止するものでなく、微小な反応が継続すると思われる。しかし、これは、 K 値を測定する際に凍結試料を融かして分析するため、測定時の温度上昇によりヌクレオチドの分解が多少進んだものとも考えられる。また、これらのことに関して、JONES ら¹⁴⁴⁾ はタラを凍結貯蔵した場合に IMP の減少と H_xR 、 H_x の増加は -20°C では認められ、 -30°C では認められなかったと報告している。この他にも、 -30°C 、 -26°C 、¹⁴⁶⁾ および $-16\sim-18^{\circ}\text{C}$ ¹⁴⁷⁾ の凍結貯蔵などでも数か月間ヌクレオチドの著しい減少はなかったという報告がある。¹⁴⁸⁾ いずれにしても、 K 値を測定する際の融解操作の温度上昇の影響は少ないと思われた。

さらに、Fig. 6-7 に示したアレニウス・プロットの k_f 曲線から各供試魚の鮮度低下速度を比較することができる。すなわち、赤身魚のカツオおよびサバの k_f 曲線は $-20^{\circ}\text{C}\sim 20^{\circ}\text{C}$ の温度範囲において白身魚のチダイの曲線より上にあり、一般にいわれるように赤身魚が白身魚より鮮度低下が速いことが明らかにわかる。また、赤身魚ではカツオの方が比較的鮮度落ちが速いといわれるサバより k_f 値が 0°C で約 2 倍ほど大きく、カツオの温度管理にはとくに注意する必要があると思われた。

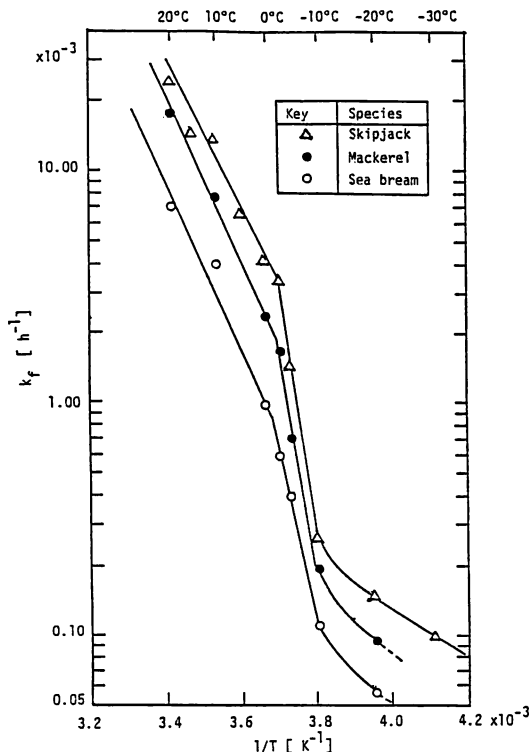


Fig. 6-7. Effect of temperature on the rate constant of freshness-lowering in the muscles of skipjack, mackerel and sea bream.

ところで、 k_f の温度依存性を表わす動力学的特性値 (E_a , A) は Fig. 6-7 のアレニウス・プロットの k_f 曲線より変曲点間の直線部分の勾配からアレニウスの式を用いて計算される。

$$k_x = A \cdot \exp(E_a/RT) \quad (6 \cdot 9)$$

ここで、

k_x = 1 次反応速度定数, [h^{-1}]

A = 頻度因子 (定数)

E_a = 活性化エネルギー, [cal/mol]

R = ガス定数, 1.987 [$\text{cal/K} \cdot \text{mol}$]

T = 絶対温度, [K]

そこで、マサバ、チダイおよびカツオの鮮度低下速度の温度依存性を表わす動力学的特性値 (E_a , A) を上述のようにして求め、それらの結果を Table 6-3 および Table 6-4 に分けて示した。

Table 6-3. Apparent activation energy (E_a) and frequency factor (A) in the muscles of mackerel and sea bream.

Species	Temp. range	E_a [kcal/mol]	A [h^{-1}]
Mackerel	Above -2°C	16.231	2.269×10^{10}
	-2 to -10°C	41.455	4.886×10^{30}
Sea bream	Above -2°C	15.819	4.852×10^9
	-2 to -10°C	33.615	7.178×10^{11}

Table 6-4. Apparent activation energy (E_a) and frequency factor (A) of the rate of freshness-lowering and discoloration in the muscles of skipjack.

Rate constant	Temp. range	E_a [cal/mol]	A [h^{-1}]
Freshness-lowering (k_f)	Above -2.0°C	1.399×10^4	7.294×10^8
	-2.0 to -10.0°C	5.092×10^4	5.272×10^{38}
	Below -10.0°C	5.478×10^4	8.024×10
Discoloration (k_c)	Above -2.0°C	2.521×10^4	2.239×10^{18}
	-2.0 to -5.0°C	9.054×10^4	1.321×10^{71}
	Below -5.0°C	1.829×10^4	1.836×10^{12}

(2) 色変速度の温度依存性

各種保管温度におけるカツオの凍結筋肉の k_c 値 (Table 6-2) を k_f の場合と同様に、アレニウス・プロットして Fig. 6-8 に k_f 曲線と一緒に示した。さらに、アレニウス・プロットの k_c 曲線から k_f の場合と同様にして、 k_c の温度依存性を表わす動力学的特性値 (E_a , A) を求め、Table 6-4 に示した。

なお、アレニウス・プロットにおける k_c 曲線の変曲点は、凍結点 (-2.0°C) 以外は k_f の場合と異なり、この他 -5°C 付近に一つ存在した。ところで、凍結点から -5°C 付近までの

k_f 曲線の勾配は、未凍結の温度域の勾配に比べて急降下している。これは、 K 値の場合も同様であったが、Mb の酸化反応にも温度と凍結濃縮の効果が相乗的に働くことを示した。さらに、 -5°C 以下における k_c 曲線は直線的に降下して、 -30°C 以下でも温度効果が認められた。

(3) 鮮度低下速度と色変速度

カツオの凍結筋肉における k_f と k_c のアレニウス・プロット (Fig. 6-8) を比較すると、 -25°C 付近から $+20^{\circ}\text{C}$ までの温度範囲では k_c 曲線は k_f 曲線より上の方にあり、鮮度低下より色変の進み方が速くなると考える。とくに、凍結点以上の温度では Table 6-2 からわかるように、 k_c は k_f の約 4～11 倍の値となり鮮度低下より色変の進み方がかなり大きくなると考えられる。しかし、 -25°C 付近以下では前にも述べたように k_c への温度効果が存続して、 k_c の方が k_f より小さくなる。

以上に述べたように、 k_f と k_c 曲線を比較することは反応系が異なるため必ずしも適当でなかったが、酵素反応と酸化反応における温度効果の違いを示すことができたと考える。

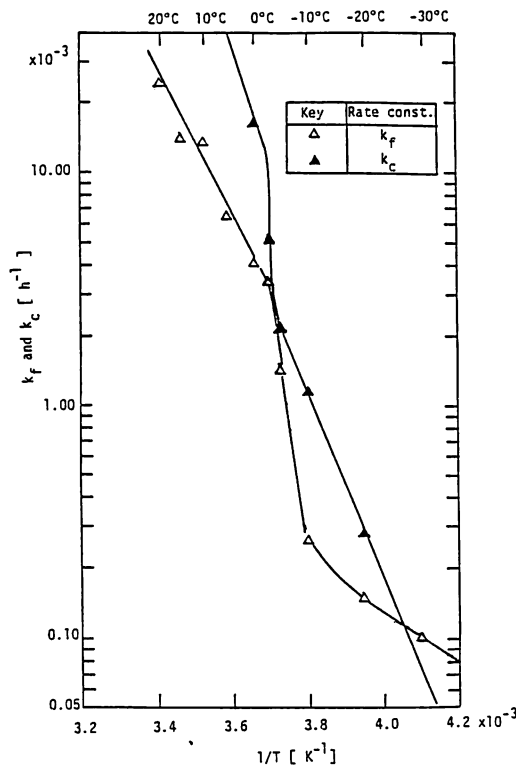


Fig. 6-8. Effect of temperature on the rate constant of freshness-lowering and discoloration in skipjack muscles.

K_f = Rate constant of freshness-lowering.

K_c = Rate constant of discoloration.

T = Absolute temp.

ところで、FENNEMA¹⁴⁹⁾は細胞系およびそうでない系における酵素反応および非酵素反応は凍結点初期において加速的に増加または減少することがあり、これらの現象は凍結濃縮が原因であろうと述べている。Fig. 6-7, 6-8においても、K 値変化(酵素反応)および Mb の酸化反応(非酵素反応)は FENNEMA が示唆した上記のとおり現象を示した。

以上のことから、凍結された魚類筋肉の鮮度低下速度および色変速度の温度依存性を定量化または数値化することを試みた。しかし、凍結系における化学反応¹⁵⁰⁾および酵素活性¹⁵¹⁾の変化は複雑多岐であるため、今後さらに基礎的研究の集積が必要であろう。

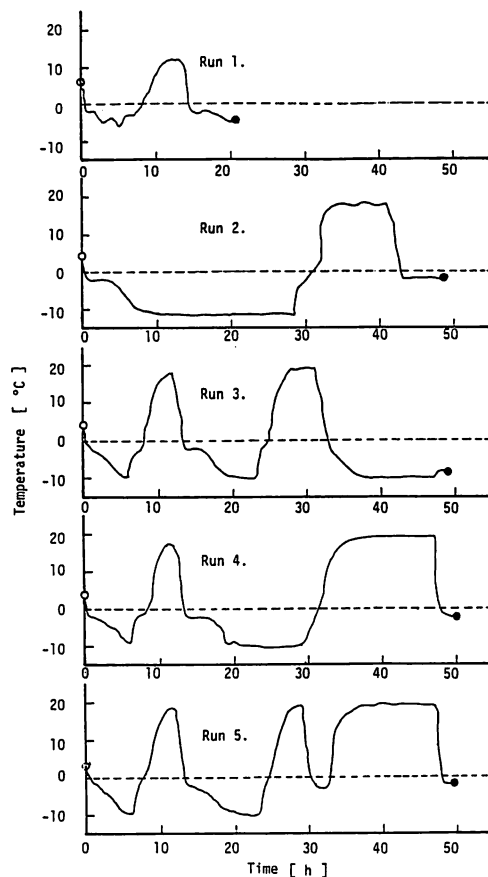


Fig. 6-9. Temperature histories for predicting changes of K value in mackerel fillet during fluctuating temperature storage.

○: The initial measured point of K value,
●: The final measured point of K value.

6.3.4 品温履歴からの品質予測

(1) 鮮度予測

サバのフィレー試料を用いて、品温変動試験を行なった温度履歴曲線を Fig. 6-9 に示した。この試験は、前述の方法 (6.2.2項) に従って 5 回行なった。Fig. 6-9 の中で (○) および (●) 印はそれぞれ K 値の初期値および最終値を測定した時点を示す。これらの温度履歴曲線と各フィレー試料の初期 K 値 (K_0) から前述 (6.2.4項) のとおり式 (6・1) を用いて、品温変動後の最終 K 値 (K_i) を求めて実測値とともに Table 6-5 に示した。その結果、品温変動後の最終 K 値の計算値と実験値は、それらの差 (ΔK) が 0.4~1.1% で実験誤差の範囲内にあり、両者は良く一致した。

Table 6-5. Comparison of the experimental results with the calculated results for predicting the K value after fluctuating temperature storage on mackerel muscles.

Run No.	Experimental		Calculated	ΔK	Run time [h]
	(1) Initial [%]	(2) Final [%]	(3) Final [%]	(3)-(2) [%]	
1	14.9	18.3	19.4	+1.1	20.7
2	5.7	20.3	21.1	+0.8	47.8
3	16.0	29.8	29.4	-0.4	48.8
4	16.4	37.0	37.8	+0.8	48.8
5	16.6	40.9	41.3	+0.4	48.8

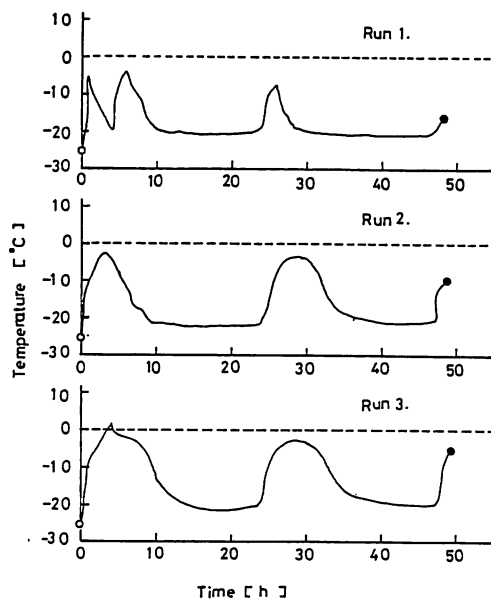


Fig. 6-10. Temperature histories for predicting the K value of skipjack muscles during fluctuating temperature storage.

- : The initial measured point of K value.
- : The final measured point of K value.

次に、カツオのフィレー試料について品温変動試験を3回行なって得られた品温履歴曲線を Fig. 6-10 に示した。これらの品温履歴から品温変動後の K 値変化を計算で予測した結果を Table 6-6 に示した。この結果、品温が 0℃以下の低温側で変動しているため、K 値変化が小さく現れており、とくに1回目の実験 (Run 1) では小さかった。しかし、変動後の最終 K 値の実験値と計算値の差 (ΔK) は非常に小さく ($-0.54 \sim +1.1\%$)、両者は良く一致した。

Table 6-6. Comparison of the experimental results with the calculated results for K value after fluctuating temperature storage on skipjack muscle.

Run No.	Experimental		Calculated	ΔK	Run time [h]
	(1) Initial [%]	(2) Final [%]	(3) Final [%]	(3)-(2) [%]	
1	5.89	6.58	6.91	-0.33	47.8
2	5.89	8.62	9.16	-0.54	48.7
3	5.89	10.80	10.54	+0.26	49.3

以上の結果から、本実験で求められた k_f の温度依存性を表わす動力学的特性値 (E_a , A) は、マサバおよびカツオの凍結筋肉において品質変動後の品質変化を予測する場合に実用性の高いものと考えられた。また、凍結魚において品温変動を伴う場合の鮮度変化の機構も解明された。したがって、K 値の初期値と品温履歴または刻々と変動する品温を入力すれば、経時的な K 値変化が理論的に電子計算機で求められることがわかった。

(2) 色変予測

カツオのフィレー試料を用いて前述 (6.2.2項) のとおり品温変動試験を行ない、それらの品温変化の温度履歴から鮮度予測の場合と同様に色変予測を試みた。フィレー試料の品温変動試験を3回行ない、それらの品温履歴曲線を Fig. 6-11 に示した。それらフィレー試料の品温履歴と Table 6-4 に示す k_c の動力学的特性値 (E_a , A) を用いて、式 (6・1)~(6・8) から品温変動後の metMb% を求め、それら測定値と計算値を Table 6-7 に示した。この結果、Fig. 6-11 に示したように品温履歴曲線が 0℃以下の低温側の試験結果であるため、品温変動後の metMb% の変化が小さく現れた。しかし、最終値の測定値と計算値の差 ($\Delta \text{metMb}\%$) は Run 2 を除いては -0.4% 以内で、両者は良く一致した。また、Run 2 の場合も $\Delta \text{metMb}\%$ は -1.8% という値で実験または計算誤差の範囲内であった、したがって、凍結カツオの色変 (metMb%) の場合も前述の鮮度 (K 値) 予測の計算と同様に、品温履歴から品温変動後の変化度合が計算で正確に予測できることがわかった。

本研究を応用することによって魚類筋肉の品温履歴から鮮度および色変の変化を計算するモニター・システムの開発が可能となり、鮮度保持のための温度管理が合理的に行なえると考ええる。

すでに、豊島¹⁵²⁾ら (1977) は凍結食品の温度履歴装置を試作してハード的問題を解決しているが、具体的な食品の品質変化特性を考慮した品質変化のモニター機器の開発までには至っていない。さらに、近年アメリカの Food Marketing Institute¹⁵³⁾ は Marine Fisheries

Service と協同で、小売段階における生鮮魚の品質を時間と温度を測定する器具を利用したモニター・システムによって改善するプログラムを提案している。

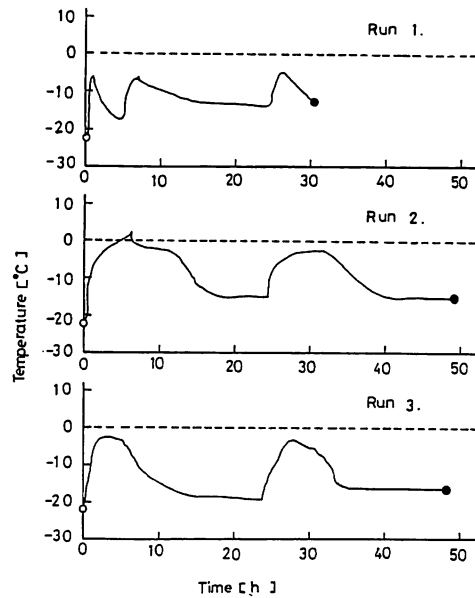


Fig. 6-11. Temperature histories for predicting the metMb% of skipjack muscles during fluctuating temperature storage.

- : The initial measured point of metMb%,
 ● : The final measured point of metMb%.

Table 6-7. Comparison of the experimental results with the calculated results for metMb% after fluctuating temperature storage on skipjack muscles.

Run No.	Experimental		Canceled	$\Delta\text{metMb}\%$	Run time [h]
	(1) Initial [%]	(2) Final [%]	(3) Final [%]	(3)-(2) [%]	
1	40.7	45.3	44.9	-0.4	30.8
2	35.7	42.3	40.5	-1.8	49.3
3	33.0	46.0	45.7	-0.3	49.2

6.4 要 約

魚類筋肉における鮮度 (K 値) および色変 (metMb%) の変化速度を各種保管温度について調べ、鮮度低下速度および色変速度の定数 k_f および k_c を求めた。次に、これらの k_f および k_c の温度依存性を表わす見掛け上の動力学的特性値 (E_a , A) を求めた。

最後に、これらの動力学的特性値を式(6・1)へ適用し、品温が任意に変動した場合の凍結魚の品温履歴から品質(鮮度、色変)の変化度合を計算で予測することを試み、品温による品質変化機構を明らかにした。

以下に、これらの結果を要約する。

- 1) マサバ、チダイおよびカツオ筋肉の各種保管温度における鮮度(K値)の経時変化を、 $\log(100-K \text{ 値})$ 対時間 $[h^{-1}]$ の関係でプロットして調べた結果、これらの関係はすべて直線となり1次反応式に従った。これらの直線の勾配から各供試魚の $k_f[h^{-1}]$ が求められ、それらの結果を Table 6-1 (マサバ、チダイ: $-20 \sim +40^\circ\text{C}$) および Table 6-2 (カツオ: $-40 \sim +20^\circ\text{C}$) にそれぞれ示した。
- 2) 各供試魚の k_f をアレニウス・プロットした結果、各供試魚の k_f 曲線上に凍結点(-2.0°C)と -10°C 付近に変曲点が存在した。そこで、これらの変曲点で分けられる k_f 曲線の直線部の勾配から k_f の温度依存性を表わす見掛け上の動力学的特性値(E_a , A)を各温度域について求め、Table 6-3 (マサバ、チダイの k_f) および Table 6-4 (カツオの k_f , k_c) にそれぞれ示した。
- 3) カツオの凍結筋肉を各種保管温度($-40 \sim +20^\circ\text{C}$)における色変(metMb%)の経時的変化を $\log(100-\text{metMb}\%)$ 対時間 $[h]$ の関係でプロットして調べた結果、これらの関係はK値の場合と同様にすべて直線となり1次反応式に従った。これらの直線の勾配からカツオ筋肉の k_c を求め、Table 6-2 に k_f の値と一緒に示した。
- 4) カツオ筋肉の k_c をアレニウス・プロットした結果、各供試魚の k_c 曲線上に凍結点(約 -2°C)と -5°C 付近に変曲点がそれぞれ存在した。さらに、これらの変曲点で分けられた各温度域について、 k_f の場合と同様に k_c の温度依存性を表わす動力学的特性値(E_a , A)を求め、Table 6-4 に k_f の値と一緒に示した。
- 5) マサバおよびカツオ筋肉の品温変動試験(6.2.2項)後の品温履歴(Fig. 6-9, 6-10)と k_f の動力学的特性値(Table 6-3, 6-4)を式(6・1)へ適用して品温変動後のK値変化を計算した結果、最終の測定値と計算値の差(ΔK)はいずれの試料でも1.1%以内の値で正確に計算された。
- 6) カツオ筋肉の品温変動試験後の品温履歴(Fig. 6-11)と k_c の動力学的特性値(Table 6-4)を式(6・1)へ適用して品温変動後のmetMb%を計算した結果、最終の測定値と計算値の差($\Delta \text{metMb}\%$)は -1.8% 以内の値で正確に計算された。

以上の結果より、品温が刻々と変動する場合の魚類筋肉(凍結試料)のK値およびmetMb%の変化が計算可能となり、品温変化を伴う場合の品質変化機構を明らかにすることができた。

第7章 解凍条件最適化のための品質予測と 各種解凍法の伝熱特性

7.1 緒 言

凍結魚の解凍に関しては第1章で述べたとおりの多くの研究があり、解凍操作における最

適解凍条件の指針が一応提案されている。^{39,40,53)} しかしながら、これらの指針は試料の大きさや品質変化速度が種々異なる場合には適用できないと考える。したがって、どのような凍結魚に対しても解凍前の品質を損なわない解凍法を合理的に決定する必要があると考え、以下の検討を行なった。

第6章で凍結カツオが品温変動を伴う場合の鮮度および色変の変化機構を明らかにしたので、本章では凍結カツオ(ラウンド, 2.3 kg)を用いて静止水および静止空気解凍を行ない、これらの解凍曲線からK値(鮮度)およびmetMb%(色変)の変化を全過程について計算で求め、これらの品質変化が表面部でも低下しない最適な解凍終温度³⁰⁾を見出すことを試みた。

また一方、解凍の良し悪しを左右するものとして、解凍終温度の他に、加熱媒体の種類やそれらの状態において解凍速度および解凍ムラなどの伝熱上の問題が考えられる。そこで定形に成形したカツオ筋肉の円柱および矩形試料を用いて各種の解凍実験を行ない、解凍速度と解凍ムラ³⁰⁾の関係についても調べ、速く均一に解凍される最適解凍条件の検討を行なった。

7.2 実験方法

7.2.1 試料

供試魚は近海産のカツオ(*Skipjack, Katsuwonus pelamis* (LINNAEUS))を用いた。なお、解凍試料の形状は、次に述べる円柱および矩形の成形肉とラウンド(丸魚)の3種類とした。

(1) 円柱試料

Fig. 7-1に示すように背肉フィレーから円柱状に切り取った成形肉(28 mm ϕ ×40 mm)を、Fig. 7-2に示す円筒状のサンプル・ホルダーに詰めたものを円柱試料とした。この円柱試料への熱伝達⑤の銅板面からの片面加熱として、他の全面を断熱状態とした。試料内の伝熱は筋繊維へ垂直方向とした。

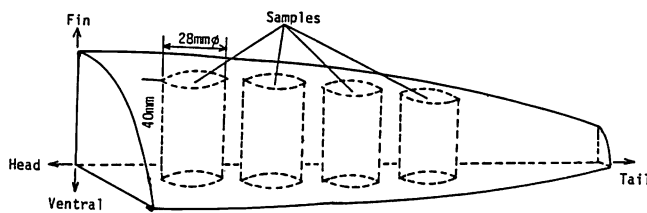


Fig. 7-1. Sampling of cylindrical muscles from a dorsal fillet of skipjack.

(2) 矩形試料

円柱試料と同様に背肉フィレーを矩形に切り取った成形肉(50 mm×50 mm×70 mm厚)を、Fig. 7-3に示す矩形状のサンプル・ホルダーに詰めて矩形試料¹⁵⁴⁾とした。この矩形試料への伝熱は表面からの片面加熱として、他の全面を断熱状態とした。試料への伝熱は筋繊維へ垂直方向とした。

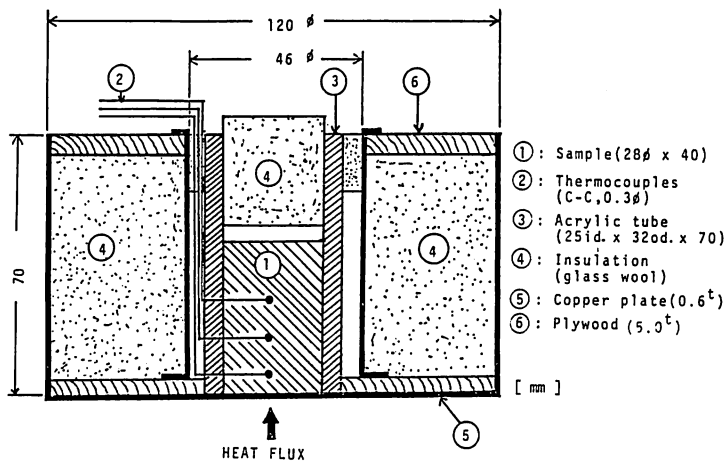


Fig. 7-2. The cylindrical holder for a sample.

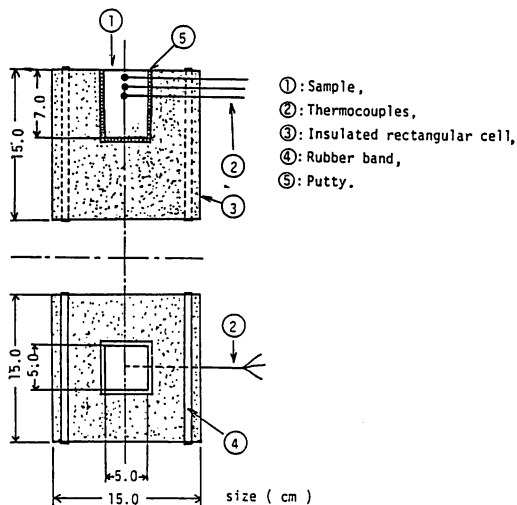


Fig. 7-3. The rectangular holder for a sample.

(3) ラウンド試料

凍結カツオ2尾を供試した。両魚体とも同じサイズのものとし、47 cm (体長) × 9 cm (体幅) × 2.3 kg (体重) のものを用意した。

7.2.2 解凍方法

(1) 空気解凍

「静止および流動空気解凍」⁶⁾：-20°Cから常温まで一定温度に設定制御できる低温恒温器 (K. K. 日本医化器機製作所, NK 式, 130W) を使用した。流動空気解凍は空気循環ファン (5 m³/min) の風速を調整して行なった。

「流動加湿空気解凍」：流動空気解凍の一種で、「湿り空気吹きつけ解凍」⁶⁾と称される解凍法である。Fig. 7-4 に示すような装置を作製して使用した。試料①は Fig. 7-3 に示した矩形試料を用いた。構造はベンチュリー管②に圧縮空気を送り、水槽③から水を吸い上げて試料①の表面へ平行に噴霧して流動加湿空気解凍を行う。試料表面での風速はコンプレッサー（日立 Super Bebicon-F 型）の圧力を調節して1.0 m/s とした。なお、ダクト内に加湿空気の防滴および整流用としてスクリーン網を設けた。

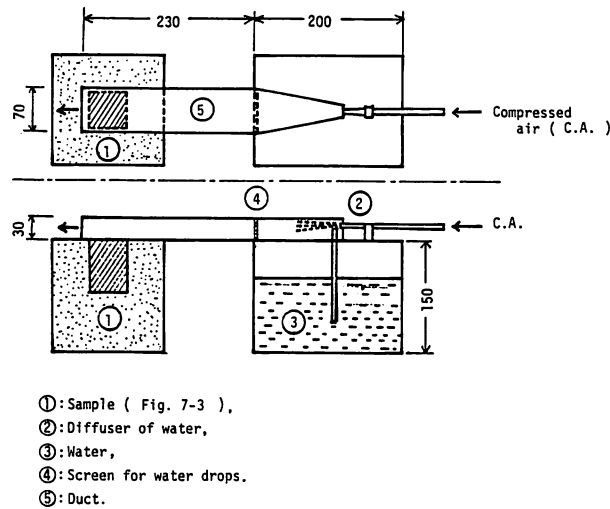


Fig. 7-4. Schematic diagram of experimental apparatus for air thawing with flowing saturated air.

(2) 水解凍（清水解凍）

「静止水および流動水解凍」⁵⁴⁾：Fig. 7-5 に示すような水槽（内法540×900×290 mm）を作製して静止水および流動水解凍に兼用できるようにした。試料⑦は矩形試料（Fig. 7-3）を使用して、試料表面が水面下0.5 cm になるように設置して解凍した。

流水解凍の場合には軸流ポンプ④を運転して、水槽①内の水を矢印方向へ流動させた。流水速度の調節は電圧調整器③（スライダック）でポンプ駆動用のモータを制御して行なった。水槽の水温調節は、磁力設定式水銀温度計⑥（SHINNIHON, MS-09型）で設定水温を感知してリレー式制御器⑨でヒーターを“on-off”して行なった。なお、常温より以下の水温はクーリング・ユニット⑩（オリオン機械 K. K., RK-250型）の冷却装置を併用した。

「散水解凍」⁵⁴⁾：Fig. 7-4 に示した水槽を転用し、水槽の上に散水塔（250×300×500 mmH）を設置したものを散水解凍装置として Fig. 7-6 に示した。散水解凍は散水用のシャワー⑦（孔径 2 mmφ×孔数217個/散水面36.1 cm²）へポンプで水を送り、散水面から13 cm 下にした矩形試料⑧の表面へ散水して解凍した。水温・水量調節は上記の流動水解凍の場合と同様である。

(3) 真空解凍（減圧水蒸解凍）⁵⁴⁾

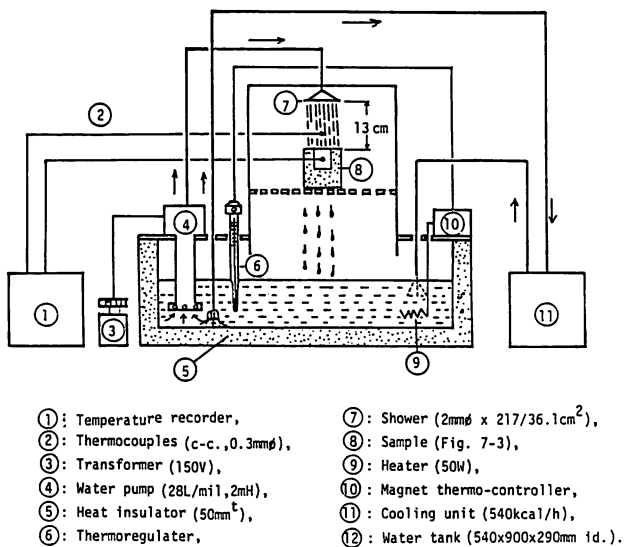


Fig. 7-5. Schematic diagram of experimental apparatus for the water thawing with flowing water.

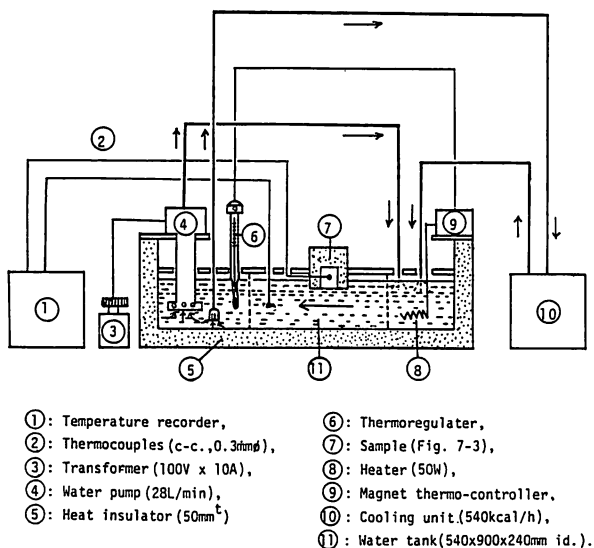


Fig. 7-6. Schematic diagram of experimental apparatus with thawer of spraying water.

近年開発された方法^{29,56)}であるが、その開発初期につくられた実験室規模の小型真空解凍装置⁵⁷⁾を参考に実験装置を試作して、Fig. 7-7 に示した。本装置の構造は、減圧装置(日立 5 VP-C₂型、油回転真空ポンプ)、真空槽(40 cm ϕ ×45 cmH)とその中に内蔵する解凍容器①から構成される。その他に圧力および温度の調整や余剰水蒸気の除去機能を有している。

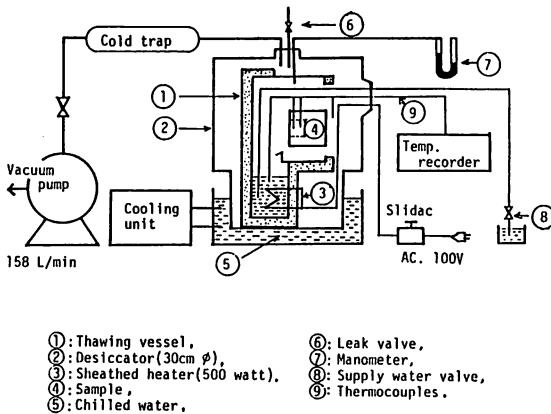


Fig. 7-7. Schematic diagram of experimental apparatus for vacuum thawing.

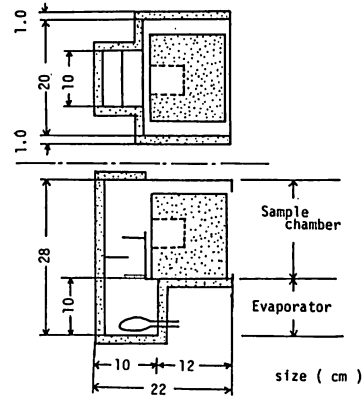


Fig. 7-8. Detail of a thawing vessel for vacuum thawing.

解凍容器①は Fig. 7-8 の詳細図に示すように、上部を試料の解凍室とし、下部を蒸気発生室とした。蒸気発生にはヒーター③を用いた。その他、余剰の水蒸気をデシケータ底部を冷却して捕集するため、冷水(5)を造るためのユニット・クーラー (オリオン機械 K. K., 250型) を必要とした。

操作方法は、真空槽②内の圧力を真空ポンプで所定圧力 (9~25 mmHg) まで減圧してからヒータ③の加熱により低温蒸気 (10~25°C) を発生させ、試料④の解凍を行なった。なお、蒸気発生器への給水はコック⑧を開き圧力差で給水した。

7.2.3 化学分析

K 値 (ヌクレオチド分解度) および metMb% (メトミオグロビン生成率) は第 5 章 (5.2.3項) の通りとした。

7.2.4 温度および温度測定

各試料の温度測定は、熱電対 (C-C, 0.3 mm ϕ) を解凍前に所定部へ差し込み自動記録温度計 (横河電機 K. K., ER-4036型) で測定した。

加湿した空気媒体の湿度は乾球と湿球の温度差から相対湿度 (RH) として求めた。

7.2.5 解凍曲線からの品質変化計算

解凍曲線から品質変化を求める計算方法は第 6 章の 6.2.4 項のとおりとした。

また、凍結カツオの品質指標として、K 値 (鮮度) および metMb% (色変) を用いた。これらの鮮度低下速度定数 (k_f) および色変速度定数 (k_c) の温度依存性を表わす動力学的特性値 (E_a : 見掛けのエネルギー, A : 頻度因子) は、Table 6-4 の値を用いた。

7.3 実験結果と考察

7.3.1 静止空気解凍におけるカツオ肉（円柱試料）の品質変化

(1) 媒体温度と品質変化

初期品温は -70°C としカツオ肉の円柱試料を用いて、媒体温度 5°C 、 10°C 、 15°C 、および 20°C の静止空气中でそれぞれ解凍を行なった解凍曲線を Fig. 7-9 に示した。測定部位は、試料表面から 5 mm 、 15 mm および 25 mm 点とした。解凍終温度は試料の表面から 25 mm 点の温度としたが、この実験では 0°C とした。

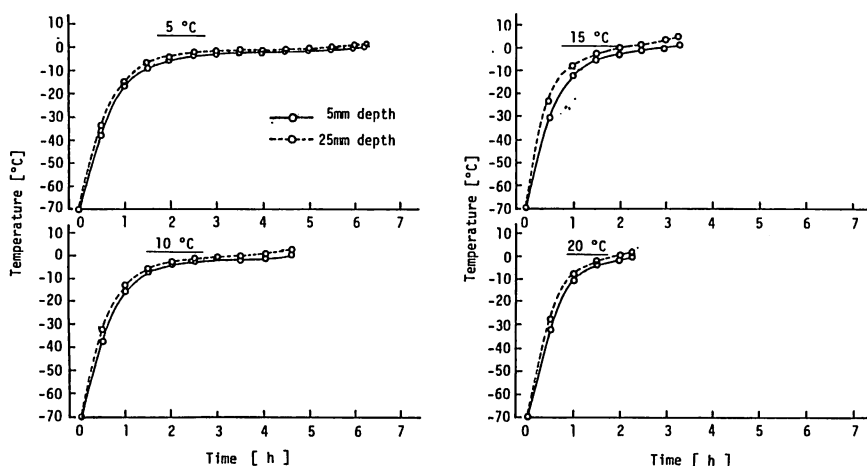


Fig. 7-9. Time-temperature curves of skipjack muscles in the cylindrical holder (Fig. 7-2) during still-air thawing at different temperatures.

これらの結果、媒体温度が高くなるにしたがって、最大氷結晶生成（融解）帯を通過する時間が短縮され解凍速度が速くなる傾向が見られた。次に、これらの解凍実験における K 値および $\text{metMb}\%$ の変化を解凍終温度（ 0°C ）の点で測定し、結果を Fig. 7-10 に示した。図では上図が K 値変化で下図が $\text{metMb}\%$ の変化を示す。その結果、媒体温度が低いほど解凍時間は長くなるので（Fig. 7-9）、媒体温度が $5\sim 10^{\circ}\text{C}$ と低い順に K 値および $\text{metMb}\%$ の変化が大きくなる傾向にあった。また、 K 値変化より $\text{metMb}\%$ の方が変化の度合がやや大きく現われている。このことは第6章で述べたように、約 -25°C 以上では色変速度が鮮度低下速度より速い結果になっていることから理解できる。さらに、解凍終温度における品質変化の度合は表面に近い部位（ 5 mm 点）が深い部位（ 25 mm 点）より大きくなり、その度合は K 値より $\text{metMb}\%$ の方が大きく現われた。

(2) 解凍終温度と品質変化

解凍終温度 0°C の場合の結果（Fig. 7-10）では、解凍後の品質変化は媒体温度 15°C 付近が最も小さいようであった。従来の研究^{47, 140, 154)}でもこの結果と同様に、 15°C 付近の媒体温度が品質変化の少ない解凍温度として一応の目安にされている。そこで、解凍媒体温度を 15°C に

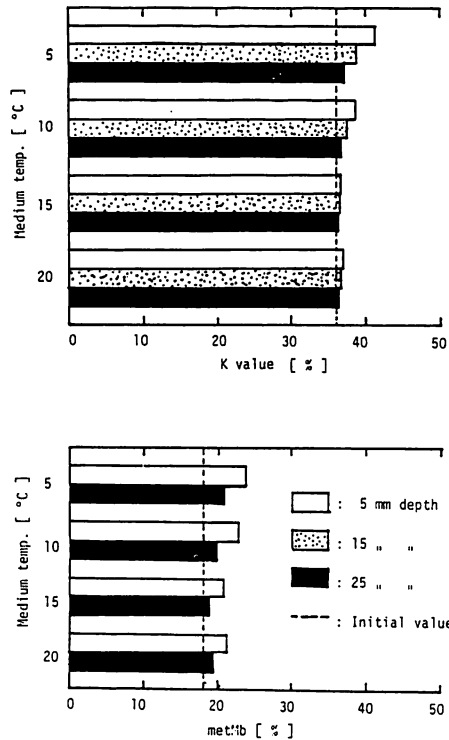


Fig. 7-10. Effect of medium temperature on the changes of K value and metMb% in skipjack muscles of the cylindrical model after thawing the depth of 25 mm from -70°C to 0°C by still-air thawing.

選び、試料表面から25 mm 点の解凍終温度を 0, 10および15°Cと変化させて K 値および metMb%の変化に及ぼす解凍終温度の影響を調べた。媒体温度15°Cでの静止空気解凍の解凍曲線を Fig. 7-11 に示す。これらの解凍実験における解凍後の K 値および metMb%の変化を Fig. 7-12 に示した。これらの結果から、K 値変化は解凍終温度が高くなるに従って大きくなる傾向にあったが、K 値の品質変化率を式(6・4)で表わすと、解凍終温度が 0, 10, 15°Cでの表面部(5 mm 点)はそれぞれ1.02, 1.06, 1.12程度であり、各部位ともそれほど大きな変化はなかった。しかし、一方の metMb%は解凍終温度が高くなる程、その変化率(式(6・7))も大きくなり、解凍終温度 0, 10, 15°Cの表面部(5 mm 点)での変化率はそれぞれ 1.17, 1.55, 2.22であり、K 値の場合よりかなり大きく解凍終温度の影響を受けることがわかる。また、解凍終了後の表面部(5 mm 点)と内部(25 mm 点)における metMb%の部位差は、後で示す Table 7-2 からわかるように、表面部が1~3%高くなっている。これと同様な傾向を示す結果を尾藤⁴⁾も報告している。この理由については、酸素分圧の影響よりは温度の方の影響が大きいものと第6章(6・3・4項の(2))の結果から推察される。

以上のことより、静止空気解凍において品質変化を最小にするには、媒体温度による解凍

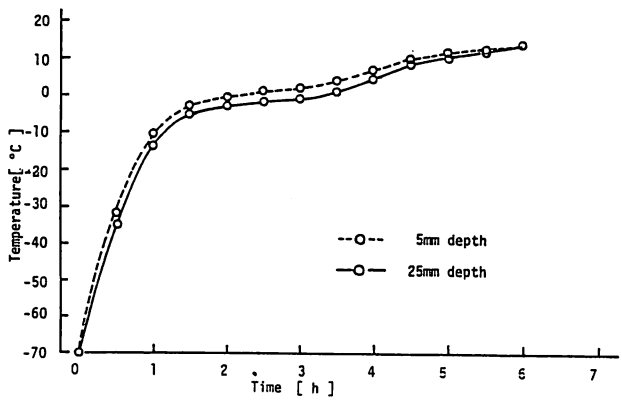


Fig. 7-11. Time-temperature curves of a skipjack muscle in the cylindrical holder (Fig. 7-2) during still-air thawing at 15 °C.

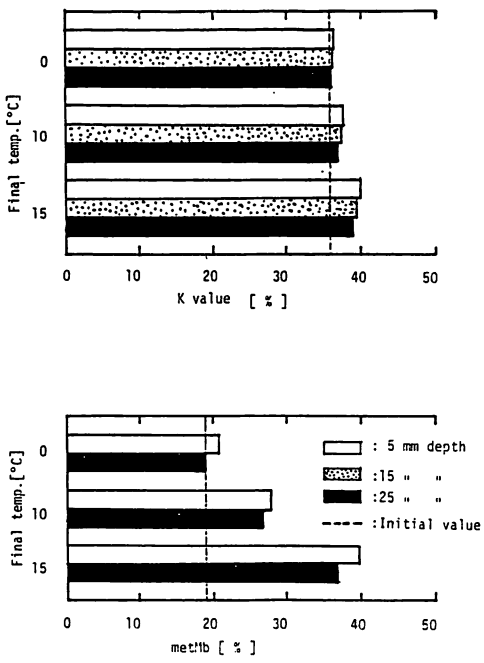


Fig. 7-12. Effect of final temperature on the changes of K value and metMb% at the 25 mm depth of skipjack muscles in the cylindrical holder after thawing with still air.

速度の調節より解凍終温度をできるだけ低温に設定する方が得策と考える。田中⁶⁾も、従来の実験例を参考に上記と同様のことを指摘している。

(3) 解凍終温度における品質変化の予測

前に示した円柱試料（カツオ筋肉）の解凍曲線（Fig. 7-9, Fig. 7-10）を用いて、解凍終温度における K 値および metMb% の変化度を計算で求め、Table 7-1 および 7-2 に実測値と共に示した。解凍曲線からの品質予測は前述（7.2.4項）の通りである。

Table 7-1. Calculated and experimental results of K value after thawing at different medium and final temperatures in the one-dimensional model of skipjack muscle.

Final temp.	Measured point	Initial K value [%]	Medium temperature							
			5°C		10°C		15°C		20°C	
			Exper. [%]	Calcu. [%]([-])	Exper. [%]	Calcu. [%]([-])	Exper. [%]	Calcu. [%]([-])	Exper. [%]	Calcu. [%]([-])
0°C	5 mm	36.0	41.8	37.4(1.02)	38.9	36.7(1.01)	36.7	36.6(1.01)	37.2	36.6(1.01)
	15 "	36.0	39.0	37.3(1.02)	37.8	36.6(1.01)	36.6	36.5(1.01)	37.1	36.5(1.01)
	25 "	36.0	37.3	37.3(1.02)	37.2	36.6(1.01)	36.6	36.5(1.01)	36.2	36.4(1.01)
10°C	5 mm	36.0	—	(-)	38.8	38.4(1.04)	38.2	37.3(1.02)	38.2	37.1(1.02)
	15 "	36.0	—	(-)	37.6	38.2(1.04)	37.9	37.1(1.02)	36.7	36.9(1.01)
	25 "	36.0	—	(-)	38.6	38.1(1.03)	37.3	37.1(1.02)	36.2	36.9(1.01)
15°C	5 mm	36.0	—	(-)	—	(-)	40.2	38.6(1.04)	—	(-)
	15 "	36.0	—	(-)	—	(-)	39.9	38.4(1.04)	—	(-)
	25 "	36.0	—	(-)	—	(-)	39.4	38.3(1.04)	—	(-)

(-): Values of $(100-K_o)/(100-K_t)$; K_o = initial K value, K_t = final K value after thawing.

Table 7-2. Calculated and experimental results of metMb% after thawing at different medium and final temperatures in the one-dimensional model of skipjack muscle.

Final temp.	Measured point	Initial metMb% [%]	Medium temperature							
			5°C		10°C		15°C		20°C	
			Exper. [%]	Calcu. [%]([-])	Exper. [%]	Calcu. [%]([-])	Exper. [%]	Calcu. [%]([-])	Exper. [%]	Calcu. [%]([-])
0°C	5 mm	18.1	24.0	22.3(1.06)	23.0	21.2(1.04)	21.0	20.7(1.03)	21.5	19.0(1.01)
	25 "	18.1	21.0	21.5(1.05)	20.0	20.4(1.03)	19.0	19.5(1.02)	19.5	18.7(1.01)
10°C	5 mm	18.1	—	(-)	36.0	32.6(1.22)	28.1	25.1(1.10)	27.0	24.9(1.09)
	25 "	18.1	—	(-)	33.0	30.7(1.18)	27.0	23.4(1.07)	21.0	22.9(1.06)
15°C	5 mm	18.1	—	(-)	—	(-)	40.0	40.2(1.37)	—	(-)
	25 "	18.1	—	(-)	—	(-)	37.0	37.2(1.31)	—	(-)

(-): Values of $(100-\text{metMb}_o)/(100-\text{metMb}_t)$; metMb_o = initial metMb%, metMb_t = final metMb% after thawing.

Table 7-1 は解凍媒体温度および解凍終温度を種々変化させた場合の各部位における K 値変化の実測値と計算値を示したものである。これらの結果から一部を除いて、K 値の実測値

と計算値は良く近似したと思われる。また、一方の Table 7-2 は metMb% についての実測値と計算値について、K 値の場合と同様にして示した。この結果も、一部を除いてほとんど実測値と計算値は近似した。したがって、完全包装しない大気圧下のカツオ筋肉における色変にも酸素分圧の影響は考えられるが、本実験の結果、温度と時間の因子でカツオ肉の色変機構を充分説明できると思われた。

以上の結果、凍結カツオの解凍過程で刻々と変動する場合の品温変化から、K 値および metMb% が経時的に計算で求められることがわかった。

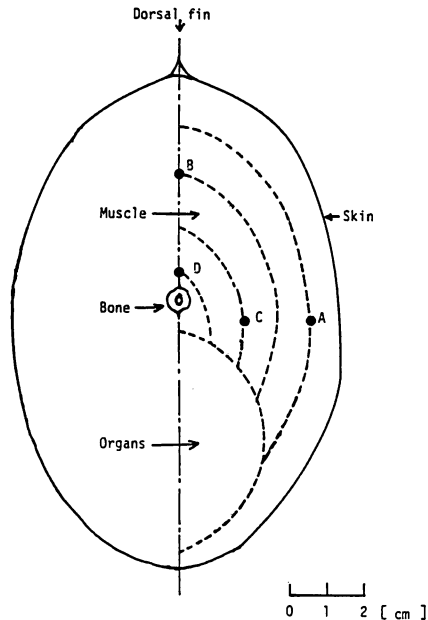


Fig. 7-13. Measured points of temperature in the cross-section of skipjack body.

7.3.2 凍結カツオの解凍曲線からの品質予測と解凍条件の検討

試料は前述 (7.2.1項(3)) に記した通りの大きさの凍結カツオ (ラウンド) を2尾用いた。

魚体の解凍方法は15°Cの静止水および静止空气中でそれぞれ試料1尾ずつを用いて、-25°C (初期品温) から+10°C (中心部の解凍終温度) まで解凍を行なった。

魚体内の温度測定位置は Fig. 7-13 に示すように、両魚体ともに胴体断面において表皮面から背骨に向かって1/4, 2/4, 3/4および4/4の深さをそれぞれ A, B, C および D 点とした。

次に、静止水および静止空気解凍の解凍曲線とそれらの解凍曲線から品質変化率を計算し、品質変化を最小にする解凍条件を検討したので以下に述べる。

静止水および静止空気解凍の解凍曲線を、Fig. 7-14 および 7-15 に示す。なお、カツオ胴体の断面 C は血合肉に当たるため、その点の解凍曲線は両図から除いている。しかし、品質変化の計算には実験で得られたすべての解凍曲線を用いて前述 (7.2.5項) の計算法に従って求

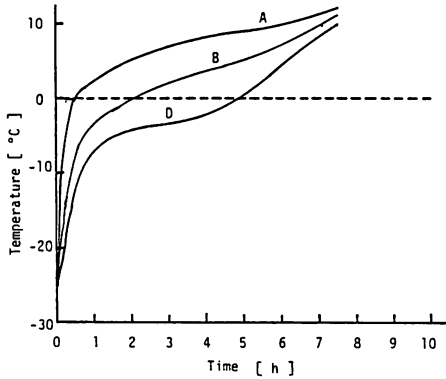


Fig. 7-14. Time-temperature curves in the round body of skipjack during still-water thawing at 15 °C.

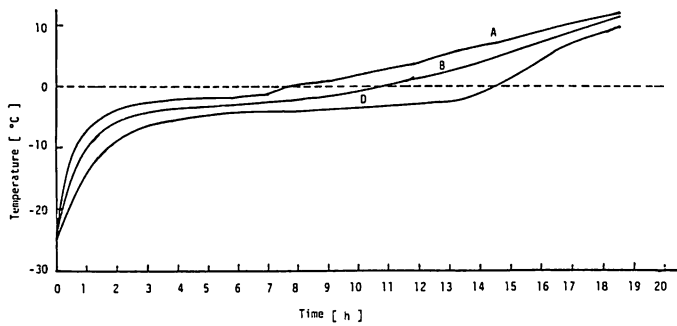


Fig. 7-15. Time-temperature curves in the round body of skipjack during still-air thawing at 15 °C.

め、K 値および metMb% の計算値を各部位ごとに Fig. 7-16 および 7-17 にそれぞれプロットした。これらの図の縦軸は、K 値および metMb% の品質変化率 (式(6・4), 式(6・7)) を示し、横軸は解凍終温度とした。ラウンド試料の場合の解凍終温度は、D 点の品温を中心品温として用いた。

静止水解凍と静止空気解凍の所要時間を解凍終温度 0 °C の完全解凍の場合について比較すると、静止空気解凍の方が静止水解凍の解凍所要時間より約 2.8 倍長く要していることがわかる。しかし、これらの解凍曲線の温度分布を見ると、解凍速度が速い静止水解凍の方が表面部と中心部の温度差(“解凍ムラ”)が大きく現れている。したがって、解凍速度の観点からだけでは、解凍条件の良し悪しを決定するのは難しいと考える。

そこで、解凍曲線から品質変化を各部位について計算した前述の Fig. 7-16 および 7-17 における K 値および metMb% の変化率曲線から、品質変化が最も小さくなる解凍条件を見出すことを試みた。その結果、metMb% が K 値より速く進むことがこれらの図からわかる。これらの理由については、第 6 章でカツオ筋肉(凍結試料)の鮮度低下速度および色変速度につ

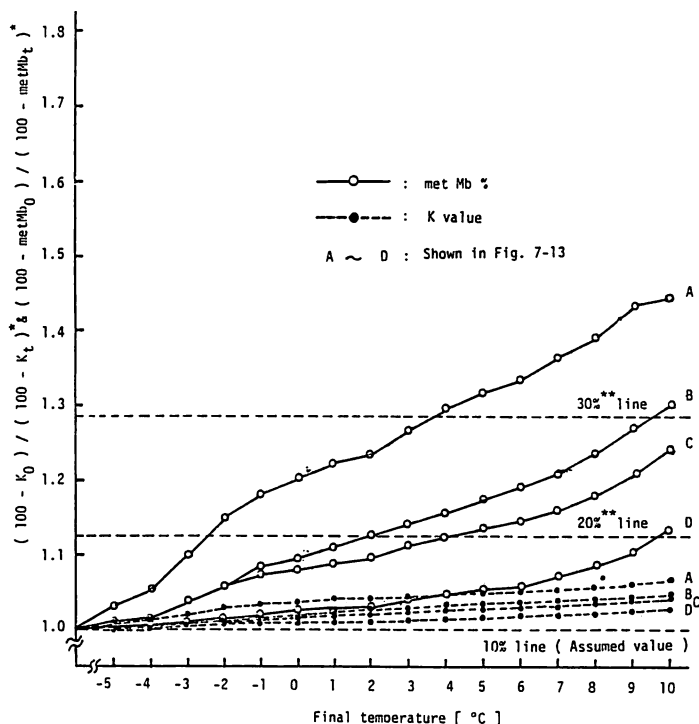


Fig. 7-16. Calculated ratios of quality changes (K value & metMb%) at different final temperatures of still-water thawing in the round body of skipjack.

* : Subscript; 0 = initial value, t = value at passed t hours.

** : Values of K_t and metMb_t in case of 10 % at initial time.

いて述べた測定結果 (Table 6-2) から明らかなように、約 -25°C 以上の保管温度において k_f より k_c の値が大きいため、K 値の場合は初期値を10%と仮定すると、さし身およびすし種の限界とされる20%^{26, 155, 156)}の線を越えることは、Fig. 7-16 および 7-17 に示すとおり表面部 (A) でも起こらないことが予測された。しかし、一方の $\text{metMb}\%$ の場合も初期値を10%と仮定すると、色調変化が認められるのはマグロで30%¹²¹⁾とされるので、カツオの場合この線を越えるのは表面部 (A) では解凍開始後の早い時期に起こる。それは、静止水解凍では解凍終温度が約 4°C 以上のときで、静止空気解凍の場合には約 1°C 以上で起こることが予測された。これらのことから、解凍速度は静止水解凍が静止空気解凍より速いが、品質変化は逆に静止水解凍が起こり易いことがわかる。そこで、前述のように解凍速度の観点だけから解凍条件を検討することは適当でないと考えられる。いずれにしても、ラウンド試料の中心部 (D) の温度が -3°C 以下から -5°C の間になるような半解凍の状態に解凍終温度を選べば、 $\text{metMb}\%$ は20%以下にすることができ、色変を顕在化させずに解凍することができる。

このような半解凍の有用性については従来から経験的に推奨されてきたが、^{6, 30)} 以上のことから半解凍の有用性が理論的に裏付けられた。また、凍結カツオの解凍曲線から計算され

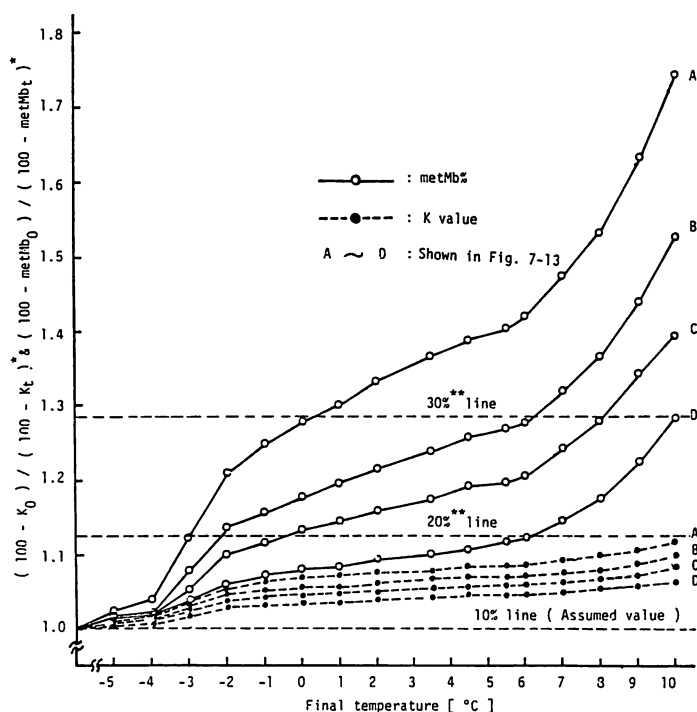


Fig. 7-17. Calculated ratios of quality changes (K values & metMb%) at different final temperatures of still-air thawing in the round body of skipjack.

* : Subscripts; 0 = initial value, t = value at passed t hours.

** : Values of K_t and metMb $_t$ in case of 10 % at initial time.

た K 値および metMb% の予測結果 (Table 7-1, 7-2) は精度の高いものと考えられる。したがって、凍結カツオの解凍過程の品温変化を計算でシュミレーションすることを第 4 章で検討したので、凍結カツオのどのような形状の試料に対しても解凍過程の K 値および metMb% の変化を計算でシュミレーションすることが可能となり、凍結カツオの品質変化を最小にする最適解凍条件を合理的に決定する道が開けた。

7.3.3 各種解凍法における伝熱特性

(1) 空気解凍における解凍速度と温度分布

静止空気、流動空気および流動加湿空気解凍は、前述 (7.2.2 項(1)) の方法に従ってカツオ肉の矩形試料 (Fig. 7-3) を用いて行なった。この結果、Fig. 7-18 に示すように空気解凍法の各解凍曲線が得られた。これらの解凍曲線において、点線は試料表面から 1 cm 点、実線は試料表面から 5 cm 点の各部位のものであることを示す。本実験では、この 5 cm 点と見なし解凍終温度を -2.0°C と設定した。

これらの結果より、流動加湿空気解凍 (100% RH, 1.0 m/s) の解凍時間が最も短く、次いで流動空気解凍 (65% RH, 1.0 m/s) および静止空気解凍の順に解凍時間を長く要する傾向にあった。また、解凍終了時における表面部 (点線) と中心部 (実線) の間には温度差が生じ

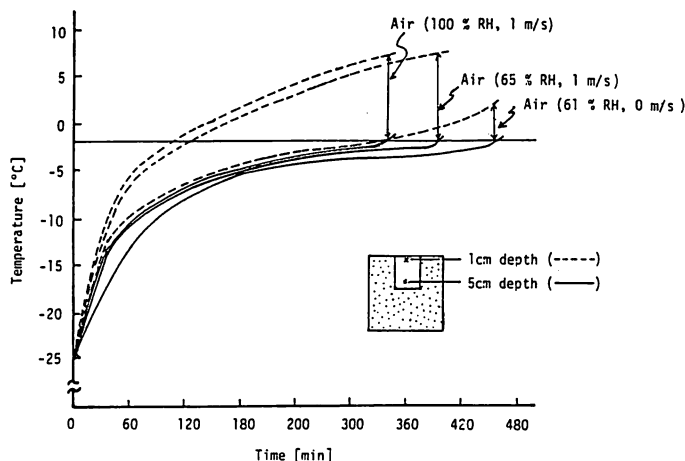


Fig. 7-18. Time-temperature curves of skipjack muscles in the rectangular holder during thawing on various conditions of air medium.

ているが、これらの温度差は解凍時間が短い(解凍速度の速い)順に大きく現れており、解凍ムラを起こし易い傾向にあった。

ところでこれらの解凍速度の違いについては一般に次のことが考えられる。静止空気解凍と流動空気解凍においては、周知の通り流動空気の表面熱伝達率の方が大きくなることからわかる。また、流動空気解凍と流動加湿空気解凍では、流動加湿空気の方が飽和空気に近いためエンタルピーが増大して飽和水蒸気の潜熱により表面熱伝達が大きくなるため、流動加湿空気解凍の方が解凍速度が速くなった。

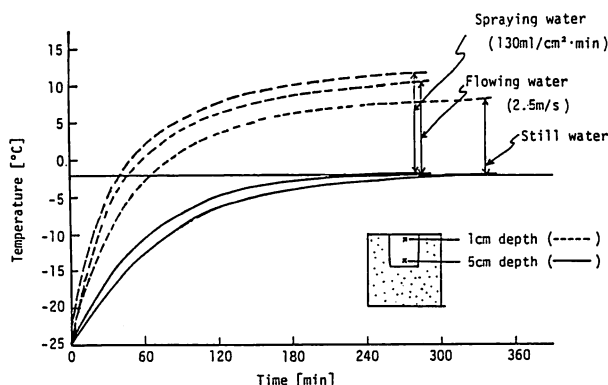


Fig. 7-19. Time-temperature curves of skipjack muscles in the rectangular holder during thawing on various conditions of water medium.

(2) 水解凍における解凍速度と温度分布

静止水および流動水解凍は前述(7.2.1項(2))の方法に従って、カツオ肉の矩形試料を用いて行なった。この実験では媒体温度15°Cとして、解凍終温度は空気解凍の場合と同じく-2.0°Cとした。これらの結果より、解凍速度は散水解凍、流動水解凍および静止水解凍の順に速かった。散水解凍と流動水解凍は大体同じ速さであるが、散水解凍の方が伝熱面を強く打つため伝熱効果はやや良かった。

また、解凍終温時の解凍ムラは同じ媒体温度でも解凍速度が速い解凍法が大きくなることわかる。さらに、媒体温度による解凍速度(時間)と解凍ムラの関係を知るため、解凍速度の速かった散水解凍を選び各種の媒体温度について解凍実験を行なった。これらの解凍曲線を Fig. 7-20 に示した。これらの結果より、媒体温度が高くなる程解凍速度は大きくなるが、解凍終温時の解凍ムラも大きくなる傾向にある。これらの解凍ムラを数値化して解凍速度(時間)との関係を Fig. 7-21 に示した。

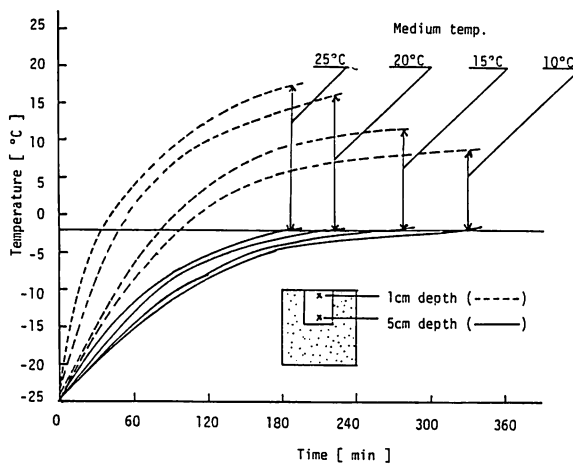


Fig. 7-20. Time-temperature curves of skipjack muscles in the rectangular holder during thawing by spraying water at different temperatures.

この図の右側縦軸において、外側は表面部と中心部の温度差を示し、内側はその質量平均温度¹⁵⁷⁾(T_m =Mass average temperature)を示した。

なお、質量平均温度(T_m)は次式で定義されている。

$$T_m = \int_0^{V_T} \frac{T dV}{V_T} \quad (7 \cdot 1)$$

ここで、

T = 温度 [°C]

V_T = 総体積 [m³]

$V = \text{体積} [\text{m}^3]$

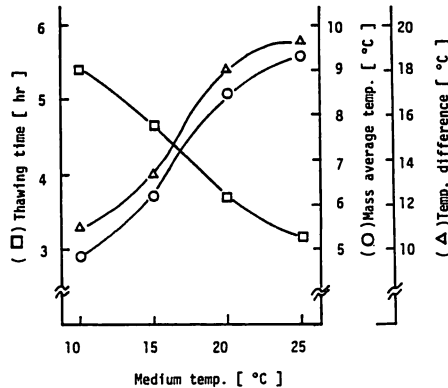


Fig. 7-21. Effect of medium temperatures on the thawing time, the mass average temperature and the temperature difference between surface and center portion after thawing by spraying water.

本実験で使用した矩形試料 (Fig. 7-3) は平板状と見なせるので, 単位面積当り $dV = dx$, $V_T = l$ と表わせる。

$$T_m = \int_0^l \frac{T dx}{l} \quad (7 \cdot 2)$$

ここで,

$l = \text{表面から中心部までの長さ} [\text{m}]$

そこで, 式(7・2)は解凍終了時の表面から中心部までの温度分布曲線を表面 ($x = 0$) から中心部 ($x = l$) の範囲まで数値積分した面積を, さらに l で除した値となる。このようにして求めた T_m を低くすると解凍速度も遅くなるので解凍速度と解凍ムラの両者を満足する解凍条件を見出す必要がある。そこで, これらのことについて Fig. 7-21 を用いて検討した結果, 解凍時間の曲線 (□印) と T_m の曲線 (○印) の交点 (16.5°C) 付近が両者を満足する最適解凍媒体温度と考えた。

また, 解凍ムラを表わすため用いた表面部と中心部の単なる平均温度を示す曲線 (△印) も T_m 曲線 (○印) と大体同じ役目を果たしている。

以上のようにして, 速く均一に解凍する解凍適温 (最適解凍媒体温度) を見出すことができる。しかし, 実験では限られた試料となるので, 第4章で述べた解凍過程の伝熱計算 (シミュレーション) により, どのような凍結品に対しても解凍適温が事前に計算で決定できると考える。

(3) 真空解凍における解凍速度と温度分布

真空解凍は前述 (7.2.2項(3)) の方法に従い, カツオ肉の矩形試料 (Fig. 7-3) を用いて行なった。これら真空解凍の実験結果を Fig. 7-22 に示した。これらの結果より, 真空解凍の場合も媒体温度が高くなると解凍時間は短くなるが, 解凍ムラが生じる傾向にあった。これらの解凍速度と解凍ムラの関係を散水解凍の場合 (Fig. 7-21) と同様に, 質量平均温度 (T_m)

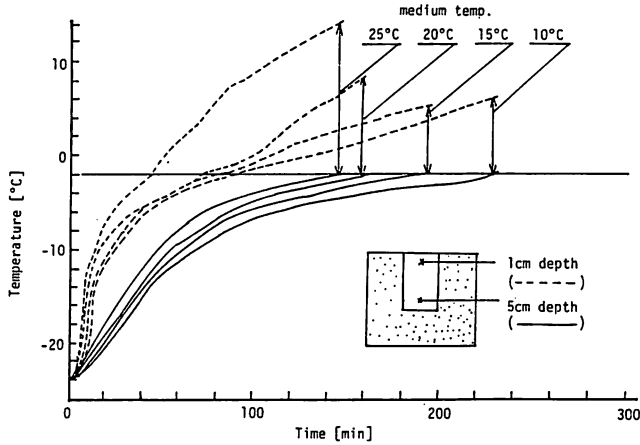


Fig. 7-22. Time-temperature curves of skipjack muscles in the rectangular holder during vacuum thawing at different temperatures.

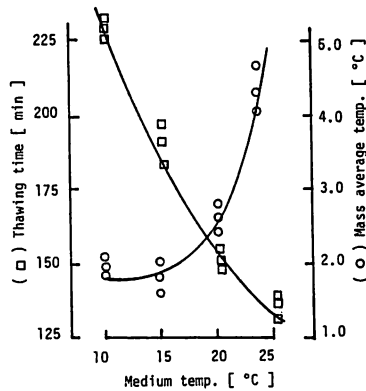


Fig. 7-23. Effect of medium temperatures on the thawing time, and the mass average temperature between surface and center portion after vacuum thawing at different temperatures.

で表わして Fig. 7-23 に示した。この図より、均一に速く解凍する解凍適温は前述の通り解凍時間 (□印) と T_m (○印) の両曲線の交点から20°C付近と推定された。

ところで、真空解凍の解凍適温が散水解凍の場合に比べて20°C側に移動し、解凍法の違いによる伝熱特性の差が見られた。

以上のように、各解凍法の解凍適温を伝熱特性から見出すことを試みたが、品質上からも同様なことがいえるかどうかは7.3.4項で検討した。

(4) 各種解凍法における解凍速度と温度分布

解凍終了時の温度分布(解凍ムラ)は式(7・2)で求めた質量平均温度(T_m)で表わした。また、解凍速度は表面熱伝達率(α)を求めて表わした。

解凍過程の α については、解凍所要時間を求める源生の解析解¹⁵⁸⁾の式(7・3)を用いて算出した。

$$t_z = \frac{\rho m}{10.7k} d \left(d + \frac{5.3k}{\alpha} \right) F(T_a, T_o) \quad (7 \cdot 3)$$

$$F(T_a, T_o) = C_2 \cdot \log \frac{T_a - T_o}{T_a - T_f} + \frac{T_f}{T_a} (C_1 - C_2 - \frac{\lambda_i}{T_a}) \cdot \log \frac{(T_a - T_o) T_f}{(T_a - T_f) T_o} + \lambda_i \frac{T_f}{T_a} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_a} \right) \quad (7 \cdot 4)$$

ここで、

d = 平板の厚さ ($=2l$), [m]

C_1 = 水の比熱, [kcal/kg°C]

C_2 = 氷の比熱, [kcal/kg°C]

λ_i = 氷の融解潜熱, [kcal/kg]

l = 平板の温度中心, [m]

T_a = 解凍媒体温度, [°C]

T_f = 凍結点, [°C]

T_o = 解凍初期温度, [°C]

m = 含水率 (W.B.), [-]

x = 試料表面から温度中心までの距離, [m]

t_z = 解凍所要時間, [h]

α = 表面熱伝達率, [kcal/m²・h・°C]

ρ = 凍結試料の密度, [kg/m³]

k = 凍結試料の熱伝導率, [kcal/m²・h・°C]

計算に当っては、矩形試料 (Fig. 7-3) を平板モデルとして扱い、温度中心の位置を表面から 5 cm とみなして、 $d (=2l) = 0.1$ [m] とした。凍結カツオの熱物性値は、 $m = 0.75$, $\rho = 1000$ [kg/m³] および $k = 1.0$ [kcal/m・h・°C] と見積った。その他、 $C_1 = 1.0$ [kcal/kg・°C], $C_2 = 0.49$ [kcal/kg・°C], $\lambda_i = 80.0$ [kcal/kg] とした。

以上に述べたようにして算出した T_m および α を空気解凍、水解除凍および真空解凍について、Table 7-3, 7-4 および 7-5 にそれぞれ示した。そこで、一般に解凍適温とされる 15°C の媒体温度について各種解凍法の α の値を比較した。その結果、 α の大きさ順位は①真空解凍 (13 mmHg), ②散水解凍 (130 ml/cm²・min), ③流動水解凍 (2.5 m/s), ④静止水解凍, ⑤流動加湿空気解凍 (1.0 m/s, 100% RH), ⑥流動空気解凍 (1.0 m/s, 65% RH), ⑦静止空気解凍 (61% RH) の順となり、解凍速度もこのとおりとなった。

また、以上の各解凍法について T_m の値を比較した。その結果、 T_m 値の大きさは①散水解凍, ②流動水解凍, ③静止水解凍, ④流動加湿空気解凍, ⑤流動空気解凍, ⑥真空解凍, ⑦静止水解凍の順となり、解凍ムラはこの順位に従って小さくなる。

Table 7-3. Results of air thawing in several conditions of flow rate and relative humidity at 15°C medium temperature.

Medium conditions		Thawing time	Mass average temp.	Heat transfer coefficient
v[m/s]	RH[%]	[min]	[°C]	[W・m ⁻² ・K ⁻¹]
0	61	458	1.03	45.3
1	65	388	3.45	65.1
1	100	340	3.90	81.3

Table 7-4. Results of still-, flowing- and spraying- water thawing at different medium temperatures.

Medium conditions		Thawing time	Mass average temp.	Heat transfer coefficient
method	Temp. [°C]	[min]	[°C]	[W・m ⁻² ・K ⁻¹]
Still-water	10	360	3.3	213
	15	336	4.0	84
	20	258	6.4	85
	25	210	8.6	85
Flowing-water [2.5 m/s]	10	335	2.3	307
	15	285	5.3	132
	20	248	8.2	94
	25	193	7.4	106
Spraying-water [130 ml/cm ² ・min]	10	329	4.1	349
	15	280	6.2	163
	20	222	8.5	125
	25	188	9.3	114

Table 7-5. Results of vacuum thawing at different medium temperatures.

Medium temp.	Thawing time	Mass average temp.	Heat transfer*
[°C]	[min]	[°C]	[W・m ⁻² ・K ⁻¹]
10(+2.0)	228±11.5	2.05	3919~ ∞
15(±1.5)	192±10	1.57	1382~ ∞
20(±1.5)	156±10.5	2.83	442~ ∞
25(±1.5)	132±12	4.40	306~4098

* Calculated with GENSHO's formula (Eq.(7・3)) of thawing.

以上の結果より、真空解凍は解凍速度が最も速く、解凍ムラも比較的小さいため、伝熱面からは最も優れた解凍法といえよう。また、静止空気解凍は解凍速度が最も遅いが、解凍ムラが最も小さいため均一に解凍できる方法と考える。一方、散水解凍では解凍速度は速いが

解凍ムラは最も大きくなっている。

7.3.4 各種解凍法における解凍曲線からの品質予測と解凍条件の検討

解凍速度(解凍時間)および温度分布(解凍ムラ)に関して伝熱面から十分な解凍条件について前項で検討したが、品質面からの検討は行っていない。

そこで、カツオの場合は前にも述べたようにマグロより肉色変化の速い魚種といわれるので、解凍過程における色変の変化率を各解凍曲線から計算し、Table 7-6 に示した。なお、この計算に用いた解凍曲線はカツオ肉の矩形試料 (Fig. 7-3) の表面 1 cm 点のものを使用した。解凍実験で得られた各解凍曲線については Fig. 7-24 にまとめて示した。これらの解凍曲線からの metMb% 変化率の計算は、第 6 章 (6.2.4 項) のとおりとした。

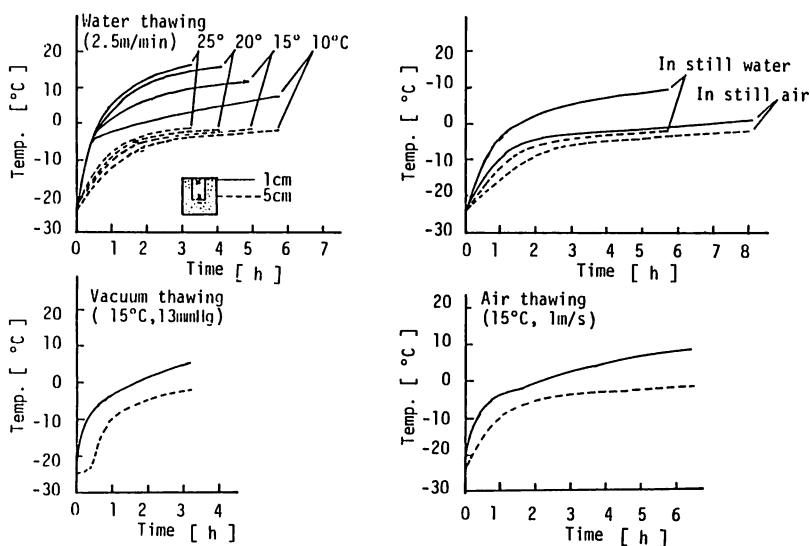


Fig. 7-24. Time-temperature curves of water-thawing, air-thawing, and vacuum-thawing on various medium conditions.

その結果、媒体温度15°Cの場合について各解凍法における色変の変化率を比較すると、①真空解凍、②静止水解凍、流動水解凍 (2.5 m/s)、③静止空気解凍、④流動空気解凍 (1.0 m/s) の順に品質変化率が小さく、真空解凍が最も小さかった。この結果から、品質変化の度合も解凍速度の速い順に小さくなる傾向である。しかし、静止空気解凍は熱伝達上から解凍速度は最も遅いが、解凍ムラが小さかったことから、色変の変化率は流動水解凍より優れていることがわかる。したがって、解凍ムラの小さい解凍法は、解凍過程の品質変化も小さくなり良い解凍法といえそうである。

流動水解凍および真空解凍について各種媒体温度における解凍後の metMb% の変化率の計算結果は Table 7-6 に示すとおり、色変の少ない解凍適温は流動水解凍で10°C付近で、真空解凍は20°C付近であることがわかる。この結果は、前項で述べたように解凍速度と解凍ムラの関係から求めた伝熱上の解凍適温とほぼ一致することがわかった。

Table 7-6. The calculated ratio of remaining MbO₂(%) after thawing to initial one on the various thawing methods.

Thawing methods		(100-metMb ₀)/(100-metMb _t)			
		10°C	15°C	20°C	25°C
water-	0 m/min	—	1.104	—	—
thawing	2.5 m/min	1.082	1.104	1.117	1.091
Air-	0 m/s	—	1.072	—	—
thawing	1.0 m/s	—	1.112	—	—
Vacuum-	13.0 mmHg	1.046	1.036	1.032	1.034
thawing					

* Remaining MbO₂(%) = (100-metMb₀), or (100-metMb_t),
metMb₀ = initial metMb%, metMb_t = final metMb% after thawing.

7.4 要 約

凍結カツオの解凍過程における鮮度(K 値)および色変(metMb%)の変化を計算で予測することを試み、これらの品質変化を最小にする最適解凍条件を合理的に決定する方法を検討した。

また、一次元熱伝導モデルの定形(円柱, 矩形)試料を用いて、空気解凍、水解凍および真空解凍法における媒体温度およびその他の条件(風速, 湿度, 流速, 散水量等)を変えて、解凍速度(解凍時間)および温度分布(解凍ムラ)の関係についても調べた。

これらの結果について、以下に要約する。

1) カツオ肉の円柱試料(27 mmφ×40 mm 厚)を用いて静止空気解凍を行なった結果、次の事柄がわかった。(a)解凍後における鮮度(K 値)および色変(metMb%)の変化度合は、色変の方が大きかった(Fig. 7-10)。(b)色変に及ぼす影響は媒体温度より解凍終温度の方が大きかった(Fig. 7-12)。(c)解凍曲線から K 値および metMb%の温度依存性を示す動力学的特性値を用いて解凍後の品質変化を計算で求めた予測値は、実測値と 1～2%以内の差で良く一致した。

2) 凍結カツオのラウンド試料(2.3 kg)を用いて媒体温度15°Cにおいて静止水および静止空気解凍を行ない、これらの解凍曲線(Fig. 7-14, 7-15)から上記と同様に鮮度および色変の品質変化率を全過程について算出し、これらの品質変化曲線を求めた(Fig. 7-16, 7-17)。

この結果、K値およびmetMb%の初期値を両者とも10%と仮定した場合に、解凍終温度を-3.0°C以下にするとK値およびmetMb%を20%以下に抑えられることが推定され、半解凍の有用性が裏付けられた。

3) カツオ肉の矩形試料(50×50×70 mm 厚)を用いて各種の解凍実験を行ない、解凍速度および解凍ムラをそれぞれ表面熱伝達率(α)および質量平均温度(T_m)で表わして比較した(Table 7-3, 7-4, 7-5)。その結果、解凍速度の速さは次の順位であった。①真空解凍(13 mmHg)、②散水解凍(130 ml/cm²・min)、③流動水解凍(2.5 m/s)、④静止水解凍、⑤流動加湿空気解凍(1.0 m/s, 100% RH)、⑥流動空気解凍(1.0 m/s, 65% RH)、⑦静止空気解凍

(61% RH)。また、解凍ムラは次の順位で大きかった。①散水解凍、②流動水解凍、③静止水解凍、④流動加湿空気解凍、⑤流動空気解凍、⑥真空解凍、⑦静止空気解凍。

4) 上記3)の結果より、真空解凍は解凍速度が最も速く、解凍ムラも小さいため、伝熱上から優れた解凍法と考えられた。また、静止空気解凍は解凍速度が最も遅いが、解凍ムラは最も小さく均一になる解凍法であった。しかし、散水解凍は解凍速度は速いが解凍ムラが最も大きかった。

5) 解凍速度が速かった真空解凍および散水解凍について解凍速度と解凍ムラの関係を調べた結果、速く、しかも均一に解凍する解凍適温(最適解凍媒体温度)は、真空解凍法では20°C付近、散水解凍法では16.5°C付近であった(Fig. 7-21, 7-23)。

6) カツオ肉の矩形試料を用いた各種解凍実験で得られた解凍曲線(Fig. 7-24)から色変(metMb%)の変化率を計算した結果(Table 7-6)、その値は真空解凍が最も小さく、その順位は小さい順に次の通りであった。①真空解凍、②静止水解凍、流動水解凍(2.5 m/s)、③静止空気解凍、④流動空気解凍(1.0 m/s)。

7) 上記6)の流動水解凍および真空解凍について各種媒体温度における metMb%の変化率を計算した結果、その値が小さく色変の少ない解凍適温は流動水解凍では10°C付近、真空解凍では20°C付近であった。

8) 上記4)と6)から、解凍過程において解凍ムラが小さく均一に解凍される方法は、真空解凍および静止空気解凍などのように品質変化も小さくなると考えられる。また、上記5)と6)より、解凍速度と解凍ムラの関係から求めた伝熱上の解凍適温は、品質上からも品質低下の少ない解凍適温になることが品質変化のシュミレーション計算で確かめられた。

第8章 総 括

8.1 本研究の成果

本研究の目標は、水産食品の解凍過程における品温変化を予測することにより、同時に品質変化を求めて、品質変化が最小となる最適解凍条件を事前に見出す方法を確立することにあった。

そこで、本研究では、凍結魚の解凍過程における伝熱機構を解明し、品温変化を予測すること、さらに品温変化に伴う品質変化機構を解明し、解凍曲線から品質変化を予測することを主な目的とした。

これらの目的達成には、まず相変化を伴う場合の非定常熱伝導問題の実用的解法の必要性を痛感した。しかし、食品の凍結・解凍過程における熱伝導問題の解法は、相変化を伴う熱物性値の取扱いが困難であること、また食品は不均質で、複雑な不定形状の物体であるため、実用的な方法はなかった。しかし、有限要素法(FEM)の出現により、上記のことが可能となった。

そこで、本研究では最初に、固体食品の熱物性値(密度、比熱、熱伝導率)の各測定法について、従来法を改良した簡便法を提案し、これらの測定法を適用して、標準試料(アクリ

ル樹脂)の密度、比熱および熱伝導率を測定し、各測定法の精度を検討した。次に、魚の熱物性値を推算するために、カツオ肉を用いて従来の推算式の適用性を検討した(第2章)。この結果、固体食品の比熱および熱伝導率の測定法が従来法より簡便化され、未凍結魚肉(カツオ)の熱物性値は食品の主要3成分(水分、脂質、タンパク質)から矢野らの推算式によって精度良く算出されることがわかった。次に、凍結点(融点)以下における相変化中の食品の熱物性値の取扱いを検討するため、凍結・解凍過程の1次元非定常熱伝導方程式の解法にFEMを適用して、平板モデルの試料を用いて凍結・解凍曲線のシュミレーションを行ない、実測値と近似するように、熱物性値の取扱いを検討した(第3章)。その結果、相変化の起こる凍結初期、または凍結点(融点)付近の狭い温度範囲で温度補正の必要が生じたが、相変化を伴う場合の食品の熱物性値は、上記主要3成分と温度の関数として表わせることがわかった。そのことより、凍結・解凍過程の熱負荷計算に必要な熱容量およびエンタルピーの式を理論的に導き、それらの理論式を簡略化して実験式を提案した。

次に、相変化を伴う多次元(2・3次元)非定常熱伝導問題の解法へ有限要素法(FEM)の適用を拡大し、水産食品の凍結・解凍過程の熱伝導問題へ実際に応用した(第4章)。その結果、凍結カツオの胴体断面(2次元座標)における外周境界線および内部の成分分布が複雑であっても、要素サイズ、時間ステップ、境界条件および領域内座標の各節点成分(水分、脂質量)などを入力することによって、カツオ胴体における凍結・解凍曲線とその温度分布が数値計算でシュミレーションできることがわかった。

次に、均一成分のカマボコを3次元形状の食品モデルとして選び、凍結・解凍のシュミレーション実験を行なった結果、3次元の凍結・解凍問題も2次元の場合と同様に、実験値と良く近似する解が得られ、とくに3次元効果が良く計算された。

以上(第2～4章)の結果より、従来困難とされていた水産食品のように2,3次元形状でその上相変化を伴う伝熱機構を明らかにした。

一方、水産食品の品質予測に関連して、品温変化を伴う場合の品質変化機構の解明を試み(第5～6章)、凍結カツオの解凍過程における品質変化(解凍曲線)からカツオ筋肉における品質変化度合を予測して、品質変化が最小となる解凍条件を見出すことを検討した。また、同時に解凍過程における伝熱の観点から、カツオ筋肉(凍結試料)の定形試料を用いて、解凍速度と解凍ムラの関係を調べ、できるだけ能率良く均一に解凍する解凍条件を各種解凍法について検討した(第7章)。

そこで、まず凍結カツオを対象に品質の客観的指標の適用性について調べた結果(第5章)、鮮度指標としてはK値(ヌクレオチド分解度)、色変指標としてはmetMb%(メトミオグロビン生成率)が有用であることが示唆された。

そのため、二・三魚種(マサバ、チダイ、カツオ)の鮮度低下速度および色変速度を調べ、これらの品質変化速度定数 k_f 、 k_c を1次反応式から求め、これらの品質変化速度の温度依存性を表わす動力学的特性値(E_a :見掛けの活性化エネルギー、 A :頻度因子)をアレニウスの式から算出した(第5章)。このことより、品温変動を伴う場合の品温履歴から魚類筋肉の鮮度および色変の変化度合が数値計算でほぼ正確に求められることがわかり、品温変動を伴う場合の品質変化を明らかにできた(第6章)。一方では、魚類筋肉 k_f および k_c のアレニウスプロットから魚種間における品質変化速度の生物化学的な比較が可能となり、さらにこ

これらの反応速度に及ぼす温度の影響の他に、凍結点以下での凍結濃縮の影響を見ることができた。

以上のことなどから、魚類筋肉の k_f および k_c を定量化できたことの意義は大きいと思われる。

最後に、品温変化を伴う場合の品温履歴から品質変化が予測できることより、定形のカツオ筋肉(凍結試料)の解凍曲線から解凍の品質変化を予測することを試みた結果、一部を除いて実験誤差の範囲内で実測値と計算値は良く一致した(第7章)。このことから、ラウンドの凍結カツオ(2.3 kg)の静止水および静止空気解凍の解凍曲線から鮮度(K 値)および色変(metMb%)の変化率を計算で求めた結果、metMb%の変化がK 値変化よりかなり速く進むことがわかり、解凍終温度が高く終了する程、色変は表皮に近い表層部分で速く進む傾向にあった。その結果、静止空気解凍の場合でも中心部の解凍終温度が約 $-3.0 \sim -5.0^\circ\text{C}$ の半解凍状態で解凍を終了すれば、表層部でもK 値はもとよりmetMb%の変化も僅少に解凍できることが示唆された。この結果、従来から推奨されてきた半解凍の有用性が理論的に裏付けられたと考える。

また、定形(27 mm ϕ \times 40 mm 厚)のカツオ筋肉(凍結円柱試料)を用いた1次元加熱による静止空気解凍のモデル実験においても、色変に及ぼす影響は、解凍速度よりはむしろ解凍終温度の方が大きいと示唆された(第7章)。

さらに、定形(50 \times 50 \times 70 mm 厚)のカツオ筋肉(凍結矩形試料)を用いた1次元加熱による各種解凍法(空気解凍、水解凍、真空解凍)のモデル実験において、解凍速度が速かった真空解凍と散水解凍について、解凍速度と解凍後の解凍ムラの関係を調べた結果、両者の関係を満足する解凍媒体の適温は真空解凍では 20°C 付近、散水解凍では 16°C 付近にそれぞれ見出された。そこで、品質の観点から、前述の真空解凍の解凍曲線(表面より1 cm 点)の色変の変化率を計算で求め、その値が最小となる解凍媒体温度を調べたところ、上記の場合と同様に解凍媒体の適温は 20°C 付近に見出された。したがって、解凍速度をできるだけ速くして、解凍ムラをできるだけ小さくするような両者の交点を求めれば、品質変化も小さくなる解凍適温になりそうである。しかし、これらの実験は限られた条件下で行なわれたもので、すべての解凍法に適用できる媒体の解凍適温となると、当面する実用モデルについて、前述の通り解凍曲線から品質変化をシュミレーションする必要がある。

したがって、本研究で得られた成果から、上記のことは可能であり、凍結魚の最適解凍条件は従来のように実験で試行錯誤的に適当な解凍条件を模索する方法に代わって、電子計算機を利用するシュミレーション法により事前に予測されることになる。その結果、解凍条件の最適化が合理的に行えると思われる。

以上述べたように、当初の目的は達成されたと考えるが、すべての問題が解決されたわけではなく、凍結魚または凍結品の解凍は、第1章で述べたように、従来の実験的経験が重要なことは当然である。

なお、本論文で触れていない点を含め、今後の展望と問題点について、次の8.2項に述べる。

8.2 今後の展望と問題

本研究では、主に凍結カツオを対象としたが、マグロや他魚種についても鮮度や色変などの品質変化速度の動力学的特性値 (E_a , A) が得られれば、カツオの場合と同様に品温履歴から品質変化が計算される。さらに、カツオ以外の生鮮魚類についても、魚獲時からの予冷・凍結・貯蔵・解凍などの処理工程、あるいは消費者までの流通過程における一連の保管温度を測定または設定しておくことにより、品質変化をモニターまたは予測することが可能となり、品質を規準内に抑える温度管理に役立つと考える。

一方、どのような魚体または魚肉形態に対しても、主要成分（水分、脂質）量および境界条件を電子計算機へ入力することにより、魚類筋肉の凍結・解凍過程の品質および品温変化が同時に計算できる汎用プログラムの作成が可能となり、凍結・解凍過程における品質保持は勿論のこと、工程時間の短縮化が事前に行えるようになる。ひいては、解凍装置の設計における労力・時間・費用の節減につながり、装置のスケール・アップおよび効率化にも役立つと考える。

この他、凍結魚の解凍に関する諸問題を整理して以下に述べる。

1) 伝熱上の問題

内部加熱解凍法については、本研究で採り上げていないが、誘電加熱解凍では第1章（1.2項）で述べたように部分加熱の問題が残されている。誘電加熱における部分加熱の問題は、解凍の途中で高周波の照射を中止して、自然解凍によって調温する“Tempering”⁵⁷⁾ 処理が必要とされる。この tempering 過程における品質変化の計算にも、凍結・解凍過程の FEM による熱伝導計算法が利用できるため、tempering 処理の最適化に役立つと考える。

なお、解凍ドリップについて、本研究では触れていないが、解凍過程におけるドリップの流出（圧出）機構^{159, 160)} についても、熱応力の問題として FEM の多次元解析で可能になるものと思われる。

以上のように、水産食品における凍結・解凍問題の熱伝導解析は今後ますます重要となると思われるので、相変化を伴う熱物性値および境界条件の表面熱伝達率については、さらにデータの蓄積とそれらの取扱いの検討が必要である。

2) 品質上の問題

カツオを対象とする場合、カツオ筋肉の色変速度（ミオグロビンの自動酸化速度）に及ぼす酸素分圧の影響^{4, 143)} についても、反応速度論的立場からの検討が必要である。

また、凍結カツオの“さし身”または“タタキ”としての品質は、肉色ばかりでなく、筋肉組織と関連して、脂質の量と質、タンパク質変性および解凍硬直などが関係するので、これらの問題についても考慮する必要があると考える。

さらに、凍結魚の解凍に伴う衛生管理については、装置上の問題とも関連するが、解凍過程および解凍後における微生物の挙動とその繁殖を防御する解凍法については今後も検討を重ねる必要がある。

3) 装置上の問題

解凍を能率的に行うには、被解凍体の形状およびサイズにもよるが、加熱媒体の表面熱伝達率を改善する工夫が必要である。現在は、加湿空気、散水、低温蒸気（真空解凍）などの

他に、浸漬水を発泡する⁵¹⁾方法がある。

また、解凍装置の省エネルギー運転の立場から、加熱媒体の熱量補給を工場の廃熱利用にするか、または凍結魚の融解潜熱を冷熱源に利用するヒート・ポンプ機器⁵¹⁾と組み合わせる方法が考えられている。

一方、水解凍の解凍用水側としては、汚染されがちであるから⁵²⁾その対策として、経済的な濾過・浄化法の開発が望まれる。この問題は水解凍に限らず、漁船のブライン凍結槽や予冷槽にも共通した問題とされている。

終りに当り、以上に述べた本研究の成果と問題点を基本にして、今後遠洋で漁獲されるカツオをはじめ多くの魚類を消費者の食卓まで高鮮度で保持する凍結、および解凍技術確立して、カツオの付加価値向上と魚価の安定化への奉仕を念願する。

8.3 要 約

凍結魚の解凍の巧拙は解凍後の品質に重大な影響を与える。よって、解凍条件の最適化をはかるため、食品学的品質変化を温度一時間との関連でとらえ、解凍カツオを対象に外部加熱による解凍過程の品温および品質変化を数値計算でシミュレーションした。

はじめに、食品の熱物性値について検討し、未凍結の場合は従来法を改良した方法により精度の高い測定値を得た。しかし、水分の相変化を伴った凍結・解凍の場合は測定が困難なため、主要三成分（水分、脂質、タンパク質）および温度の関数で求まる推算式を導き、熱物性値を得、熱伝導の数値計算に適用した。次に、相変化を伴う多次元非定常熱伝導問題の解法へ有限要素法（FEM）を導入し、カツオ魚体（2次元）およびカマボコ（3次元）における解凍曲線をシミュレーションした。その結果、実測値と良く近似した2・3次元の解が得られ、水産食品の凍結・解凍過程における熱伝導問題の解法がFEMによってより実用的なものとなった。

一方、凍結カツオ筋肉のK値（ヌクレオチド分解度）およびmetMb%（メトミオグロビン生成率）の化学的特性値が鮮度および色変の指標として有用なことが官能検査から知られたので、マサバ、チダイおよびカツオのK値ならびにカツオのmetMb%の経時的变化を各種保管温度（ -40°C ～ 20°C ）について調べた。その結果、これらの品質変化を1次反応式で表わせることを見出し、各温度における鮮度低下速度定数（ k_f ）および色変速度定数（ k_c ）をそれぞれ求めた。そのために凍結カツオの k_f および k_c の温度依存性がアレニウスの式によって関係づけられるので、動力学的特性値（ E_a ：活性化エネルギー、 A ：頻度因子）を求めた。その結果、凍結カツオ筋肉において品温変動後のK値およびmetMb%の変化率が品温履歴から計算可能となり、従来経験的に推奨されてきた外部加熱解凍法における凍結魚の解凍媒体温度（約 $15\sim 20^{\circ}\text{C}$ ）および解凍終温度（約 $-3\sim -5^{\circ}\text{C}$ ）の妥当性が理論的に裏付けられた。

したがって、本研究の成果から凍結魚を均一に、しかも高品質に解凍する最適解凍条件を魚体の形状に応じて事前に設定可能となった。

謝 辞

本論文の作成にあたり、終始御懇篤な御指導と御助言を賜った九州大学農学部教授野村男次博士に謹んで感謝の意を表す。また、本研究を進める上で、魚の品質に関しては鹿児島大学名誉教授太田冬雄博士(当時、同大学水産学部教授)、伝熱に関しては九州大学農学部教授石橋貞人博士(当時、鹿児島大学農学部教授)にそれぞれ有益な御助言を賜った。

さらに、本研究の実験およびデータ解析に当って、適切な御助言と御協力をいただきました鹿児島大学水産学部教授西元諄一博士(食糧保蔵学講座)および同大水産学部助教授菊川浩行博士(海洋環境計測学講座)、ならびに実験の遂行に多大の御援助をいただいた鹿児島大学水産学部食糧科学実習工場および食糧保蔵学研究室の皆様へ深謝する。

最後に、本論文の主な構成は文部省内地研究員として九州大学農学部に在籍した期間(昭和56年5月1日～57年2月28日)になされたもので、研究を進める上でいろいろと御便宜をはかっていただいた九州大学農学部の皆様はじめ、食糧化学工学科食品製造工学研究室の皆様へ厚く御礼申し上げる。

記 号

a	=	Initial amount
A	=	Frequency factor, [h^{-1}]
A_h	=	Heating area of sample, [m^2]
A_{ij}	=	Cofactor matrix
C	=	Specific heat, [$\text{kcal/kg}\cdot^\circ\text{C}$] or [$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
C_p	=	Specific heat of copper plug, [$\text{kcal/kg}\cdot^\circ\text{C}$]
d	=	Thickness of slab (=2 x 1), [m]
dL	=	Differential of one-dimensional integration
dS	=	Differential of two-dimensional integration
dV	=	Differential of three-dimensional integration
E	=	Numbers of element, [$-$]
E_a	=	Activation energy, [cal/mol]
$\{f\}$	=	Vector of global force
h	=	Thermal diffusivity, [m^2/h]
H	=	Height, [m]
ΔH	=	Enthalpy, [kcal/kg]
J_0	=	0th order Bessel function
J_1	=	1st order Bessel function
k	=	Thermal conductivity, [$\text{kcal/h}\cdot\text{m}\cdot^\circ\text{C}$] or [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
k_x	=	Rate constant of first-order reaction, [h^{-1}]
k_f	=	Rate constant of freshness-lowering, [h^{-1}]
k_c	=	Rate constant of discoloration, [h^{-1}]

K	=	K value, [%]
K_0	=	Initial value of K, [%]
K_t	=	K value at passed time t , [%]
l	=	Half thickness of slab, [m]
L^e	=	Length of a element, [m]
L_i	=	Area or volume coordinates ($i=1\sim 2$, or 3)
m	=	Moisture content (W. B.), [-]
metMb	=	Metmyoglobin formation [%]
n	=	Dummy summation index
n_x, n_y, n_z	=	Direction cosines
N	=	Number of nodal points
N_i	=	Shape function
\mathbf{N}	=	Vector of N_i
\mathbf{N}_x	=	Vector of differential N
p	=	Number of time intervals in main period (Fig. 2-2), [-]
q_1, q_2, q_3	=	Heat capacity in initial, main and final period (Fig. 2-2), [kcal/°C]
R	=	Gass constant, 1.987 [cal/K·mol]
R_c	=	Radius of a column, [m]
S	=	Area, [m ²]
t	=	Time, [s] or [min] or [h]
t_z	=	Required time for thawing, [h]
Δt	=	Time step, or time interval, [s]
T	=	Temperature, [°C] or [K]
\mathbf{T}	=	Vector of temperature T
T_a	=	Ambient temperature, [°C]
T_c	=	Center temperature of copper plug, [°C]
T_f	=	Freezing point, [°C]
\bar{T}_f	=	Mean temperature of final period (Fig. 2-2), [°C]
T_h	=	Temperature of heat source, (Fig. 2-2), [°C]
\bar{T}_i	=	Mean temperature in initial period (Fig. 2-2), [°C]
T_m	=	Mass average temperature, [°C]
T_p	=	Temperature of specimen, [°C]
T_r	=	Correction factor to be added to T_{mx} (Fig. 2-2), [°C]
T_s	=	Surface temperature of the sample, [°C]
T_{mx}	=	Last temperature of main period (Fig. 2-2), [°C]
T_{sa}	=	Fist temperature of specimen, [°C]
T_{m0}	=	First temperature of main period, [°C]
ΔT_{mx}	=	Measured rise in temperature of main period (Fig. 2-2), [°C]
T_0	=	Isitial temperature of sample, [°C]

ΔT_{ix}	=	Measured rise in temperature of initial period (Fig. 2-2) , [°C]
$\Delta \dot{T}_{fx}$	=	Measured rise in temperature of initial period (Fig. 2-2) , [°C]
V	=	Volume, [m ³]
V_t	=	Total volume, [m ³]
W_{cal}	=	Water equivalent of calorimeter, [kcal/°C]
W_{cap}	=	Water equivalent of capsule, [kcal/°C]
W_p	=	Weight of copper plug, [kg]
W_w	=	Sample weight, [kg]
x	=	Distance, [m]
Δx	=	Distance intervals, [m]
X	=	Weight fraction of water, [—]
X^v	=	Volume fraction of water, [—]
Y	=	Weight fraction of lipid, [—]
Y^v	=	Volume fraction of lipid, [—]
Z	=	Weight fraction of dry solid, [—]
Z^v	=	Volume fraction of dry solid, [—]

Greek letters

α	=	Heat transfer coefficient, [kcal/m ² •h•°C] or [W•m ⁻² •K ⁻¹]
Γ	=	Boundary of domain
Γ_l	=	Boundary of length, [m]
Γ_s	=	Boundary of area, [m ²]
δx	=	Functional
λ_i	=	Latent heat of ice, [kcal/kg]
ξ	=	Ratio of ice to total water in food, [—]
ρ	=	Density, [kg/m ³]
Ω	=	Domain of area or volume coordinate
μ	=	Constant in Eqs. (4.38) and (4.40)
ν	=	Constant in Eq. (4.41)

Subscripts

d	=	Dry solid in thermal properties
i	=	Nodal points in a element ($i=1\sim 2$, or 3, or 4)
l	=	Lipid or oil in thermal properties
w	=	water in thermal properties
l	=	Liquid in thermal properties
2	=	Ice in thermal properties

Superscripts

e = Element
 T = Transfer of matrix

文 献

- 1) 農林統計協会 (1983): “漁業白書 (57年度)”, pp. 146—160(農林統計協会, 東京).
- 2) 田中和夫 (1958): 水産食品の凍結貯蔵に関する基本的諸問題とその実験的研究 (博士論文), 京都大学, pp. 55—89.
- 3) 太田冬雄・石神次男・上田忠雄・是枝 登・武田健二・平山義武 (1967): 凍結カツオの解凍と加工試験. 冷凍, 42, 91—101.
- 4) 尾藤方通 (1975): 解凍中のカツオ肉の色変とその防止. 日水誌, 41, 1031—1037.
- 5) 田中和夫 (1970): 冷凍品および冷凍食品の解凍一般. 冷凍, 45, 99—105.
- 6) 田中武夫 (1970): 冷凍魚の解凍について. *New Food Industry*, 11(6), 2—9.
- 7) 金子昇平 (1975): “冷凍食品事典”(日本冷凍食品協会監修), pp. 523—534(朝倉書店, 東京).
- 8) 鈴木信興・橋本周久・松浦文雄 (1973): カツオの肉色に関する研究. 日水誌, 39, 35—41.
- 9) 太田冬雄・西元淳一・大城善太郎・鮫島宗雄・石神次男・是枝 登・上田忠雄 (1967): 加工原料としてのカツオの凍結貯蔵試験. 冷凍, 42, 14—33.
- 10) 尾藤方通・桐山宏子 (1973): カツオの肉色保持と凍結貯蔵温度との関係. 東海水研報, No75, 87—94.
- 11) 保坂秀明・久保田 清 (1980): 食品化学工学 (化学工学協会編), pp. 44—70(棋書店, 東京).
- 12) REBELLATO, L., S. DELGIUDICE and G. COMINI (1979): Finite Element Analysis of Freezing Process in Foodstuffs. *J. Food Sci.*, 43, 239-243, 250.
- 13) 斉藤武雄 (1980): 凍結問題解法の近年の進展(I). 冷凍, 55, 875—883.
- 14) 斉藤武雄 (1980): 凍結問題解法の近年の進展(II). 冷凍, 55, 1005—1015.
- 15) 亀井三郎 (1959): “化学機械の理論と計算”, pp.97(産業図書, 東京).
- 16) GRÖBER, ERK and GRIGULL(1963): “熱伝達の基礎”(坪内為雄・加藤清雄訳), pp. 142—394(朝倉書店, 東京).
- 17) 日本機械学会編 (1966): “伝熱工学資料”, pp. 14—85(日本機械学会, 東京).
- 18) HENDERSON, S. M. and R. L. PERRY (1972): “農業プロセス工学”(高倉 直・石橋貞人・吉崎 繁・山中 勇訳), p. 194(東京大学出版会, 東京).
- 19) 田中俊一郎・石橋貞人・中原拓郎 (1981): 冷水式冷却装置の水槽設計に関する基礎的研究. 日本食品工業学会誌, 28, 253—259.
- 20) SNOW, J. M. (1950): Proteins in Fish Muscle (III. Denaturation of Myosin by Freezing). *J. Fish. Res. Bd. Canada*, 7, 599-607.
- 21) 谷川英一・三浦庸夫・秋場 稔 (1953): 魚肉冷凍中に於けるドリップの生成について. 冷凍, 28, 294—304.
- 22) 田中武夫・田中和夫 (1957): 凍結鯨肉の品質に対する凍結前の鮮度並びに冷蔵保管条件の影響. 冷凍, 32, 6—23.
- 23) 西元淳一 (1961): “魚類凍結貯蔵中における肉質に関する研究”(博士論文), 京都大学, pp. 92—115.
- 24) 尾藤方通 (1978): 凍結カツオ肉の保水性と pH との関係. 日水誌, 44, 163—169.
- 25) 尾藤方通 (1978): カツオ肉の凍結貯蔵中におけるNAD, ATP両レベルおよびpH変化のドリップ量への影響. 日水誌, 44, 897—902.
- 26) 内山 均・小林 宏・江平重男・清水 亘 (1970): 揮発性塩基, トリメチルアミン, ATP 関連化合物の魚類鮮度判定法としての測定意義. 日水誌, 36, 177—181.

- 27) 尾藤方通・桐山宏子 (1973)：ブライン凍結カツオの食塩侵入と肉色。東海水研報, No75, 75—86.
- 28) チャーム, S. E. (1973)：“食品工学の基礎”(細川 明監訳), pp. 521—535(光琳書院, 東京)。
- 29) 小林正和 (1979)：真空解凍と真空冷却。 *New Food Industry*, 20(2), 38—43.
- 30) 熊谷義光 (1970)：圧搾空気解凍装置。冷凍, 45, 122—130.
- 31) 田中武夫 (1980)：加工原料の凍結・貯蔵・解凍一般。冷凍空調技術, 31(367), 71—77.
- 32) 西元諄一・青木伸實 (1971)：凍結前の鮮度が解凍魚鮮度に及ぼす影響。鹿児島大学水産学部紀要, 20, 169—172.
- 33) 内山 均・江平重男 (1970)：核酸関連化合物からみた魚類鮮度化学研究の現状。日水誌, 36, 977—992.
- 34) 豊水正道 (1973)：冷凍魚の変色。冷凍, 48, 357—366.
- 35) MILL, A (1977)：魚の凍結貯蔵中における品質変化の測定 (総説)(尾藤方通訳)。冷凍, 52, 1101—1109.
- 36) 三輪勝利 (1980)：加工原料としての冷凍水産物の取扱い—加工原料としての品質の評価方法。冷凍空調技術, 31(370), 71—76.
- 37) 谷川英一編 (1970)：“水産物の鮮度保持・管理”, pp. 1—67(恒星社厚生閣, 東京)。
- 38) 太田冬雄 (1974)：“魚の品質”(日本水産学会編), pp. 145—164(恒星社厚生閣, 東京)。
- 39) 太田冬雄 (1980)：“水産加工技術”(太田冬雄編), pp. 27—51(恒星社厚生閣, 東京)。
- 40) 田中和夫・小嶋秩夫 (1976)：“食品冷凍工学”, pp. 189—271(恒星社厚生閣, 東京)。
- 41) 森地敏樹 (1980)：“食糧保蔵学”(藤巻正生編), pp. 249—255(朝倉書店, 東京)。
- 42) 中出政司 (1970)：低温微風解凍装置。冷凍, 45, 114—121.
- 43) 田中武夫 (1976)：冷凍品の解凍について (その4。冷凍魚の解凍)。コールド・チェーン研究, 2, 109—116.
- 44) 田中武夫 (1978)：工場規模における解凍の諸問題。冷凍, 53, 91—97.
- 45) LOVE, R. M. and M. K. ELERIAN (1964)：Protein Denaturation in Frozen Fish (VIII. -The Temperature of Maximum Denaturation in Cod). *J. Sci. Fd Agric.*, 15, 805-809.
- 46) 田中和夫・田中武夫 (1960)：凍結鯨肉の品質に及ぼす凍結と静止空気解凍における条件。冷凍, 35, 79—91.
- 47) 西元諄一・青木伸實 (1974)：凍結魚肉の静止空気解凍条件について。鹿児島大学水産学部紀要, 23, 149—153.
- 48) 吉岡慶子 (1975)：各種解凍条件が凍結鯨肉の品質に及ぼす影響について。日本食品工業学会誌, 22, 193—198.
- 49) 大森秀聡・中村一幸・山村雅雄・堀知 寛 (1979)：ブロック凍結魚の水解凍—II。冷凍, 54, 105—111.
- 50) BAILEY, C., S. J. JAMES, A. G. KITCHELL and W. R. HADSON (1974)：Air-, Water- and Vacuum-Thawing of Frozen Pork Legs. *J. Sci. Fd Agric.*, 25, 81-97.
- 51) 田中武夫 (1981)：加工場における解凍装置。冷凍空調技術, 32, 71—78.
- 52) 田中武夫 (1970)：水解凍装置。冷凍, 45, 131—140.
- 53) 長岡順吉・田中和夫 (1966)：“冷凍冷蔵学”, pp. 381—387(恒星社厚生閣, 東京)。
- 54) 日本冷蔵研究所 (1980)：“冷凍食品”(山田耕二監修), pp. 209—221(建帛社, 東京)。
- 55) 深田修三 (1970)：電子解凍装置。冷凍, 45, 141—149.
- 56) エヴァリントン, D. W. (1972)：凍結食品の解凍について (APV 株式会社訳, 抜刷)。食品機械装置, 8, 1—9.
- 57) JASON, A. C. (1974)：Rapid Thawing of Foodstuffs. IFST Proceedings (Reprinted), 7, 146-157.
- 58) CHRISTTIE, R. H. and A. C. JASON (1975)：Vacuum Thawing of Foodstuffs. Proceedings of the European Cambride, Society of Chemical Industry, London, pp. 153-174.

- 59) 大森秀聡・中村一幸・山村雅雄・堀知 寛 (1979): ブロック凍結魚の水解凍—III. 冷凍, 54, 303—310.
- 60) JASON, A. C. and H. R. SANDERS (1962): Dielectric Thawing of Fish (I. Experimental with Frozen Herrings). *Food Technology*, 16, 101-106.
- 61) 矢野俊正 (1979): 食品の伝熱物性. *New Food Industry*, 20(8), 55—73.
- 62) MOLINE, S. W., J. A. SAWDY, A. J. SHORT and A. P. RINFRET (1961): Thermal Properties of Foods at Low Temperatures (I. Specific Heat). *Food Technology*, May, 228-231.
- 63) MORLEY, M. J. (1966): Thermal Conductivity of Muscles, Fats, and Bones. *J. Food Tech.*, 1, 303-311.
- 64) CASIMIR, D. J., R. C. MITCHEL and J. C. MOYER (1967): A Simple Method for Determining the Specific Gravity of Foods. *Food Technology*, 21, 104.
- 65) LENTZ, C. P. (1961): Thermal Conductivity of Meats, Fats, Gelation Gels and Ice. *Food Technology*, 15, 243-247.
- 66) 細川 明・坂井直樹 (1977): 食品の凍結・融解過程におけるエンタルピー変化 (第1報) —試作した伝熱型熱量計とその性能. 農機試, 39, 35—42.
- 67) MICHALP, P. H. and K. HAYAKAWA (1979): A Specific Heat Calorimeter for Foods. *J. Food Sci.*, 44, 435-448.
- 68) PFALZNER, P. M. (1951): The Specific Heat of Wheat. *Can. J. Food Tech.*, 29, 261-268.
- 69) 村田 敏・松岡孝尚 (1979): “農産物の物性および測定法に関する総合的研究” (京都大学農産物研究グループ編), pp. 140—153 (農業機会学会, 東京).
- 70) BENNET, A. H., W. G. CHACE and R. H. CUBBEDGE (1962): Estimating Thermal Conductivity of Fruit and Vegetable Component (The FITCH Method). *ASHRAE J.*, 4(9), 80-85.
- 71) 京都大学農学部食品工学教室編 (1970): “食品工学実験書”(上巻), pp. 534—535 (養賢堂, 東京).
- 72) プラスチック標準試験方法研究会編 (1972): “プラスチック試験ハンドブック”, pp. 506—508 (日刊工業新聞社, 東京).
- 73) 伊藤公正編 (1980): “プラスチック データハンドブック”, p. 9 (工業調査会, 東京).
- 74) 山田悦郎・高橋カネ子・太田照和 (1979): 分散系混合物の有効熱伝導率に関する実験. 冷凍, 54, 973—982.
- 75) サンコープラスチック(株)編 (1978): “総合カタログ” (No.53), p. 142.
- 76) 日本食品工業学会食品分析法編集委員会 (1982): “食品分析法”, p. 123 (光琳, 東京).
- 77) BLIGH E. G. and W. J. DYER (1959): A Rapid Method of Total Lipid Extraction and Purification. *Can. J. Biochem. Physiol.*, 37, 911-917.
- 78) MOOTE, I. (1953): The Effect of Moisture on the Thermal Properties of Wheat. *Can. J. Tech.*, 31, 57-69.
- 79) MOHSENIN, N. N. (1978): Thermal Properties of Foods and Agricultural Materials (Part II), pp. 89-90 (Dept. of Agric. Engng., The Pennsylvania State Univ., Pennsylvania).
- 80) KONG, J. Y., O. MIYAWAKI and T. YANO (1980): Effective Thermal Diffusivities of Some Protein Gels. *Agric. Biol. Chem.* 44, 1905-1910.
- 81) 田中和夫 (1954): 鯨肉の凍結について (直方形・円筒形・球面形等をなせる食品の冷却凍結に要する時間を求める方法). 冷凍, 29, 86—102.
- 82) 田中和夫・小嶋秩夫 (1976): “食品冷凍工学”, pp. 142—143 (恒星社厚生閣, 東京).
- 83) 片山功蔵・服部 賢 (1974): 凍結を伴う熱伝導の研究 (第1報, ステファンの問題の数値解法. 機論 (第2部), 40, 1404—1409.
- 84) COMINI, G., S. GIUDICE DEL, R. W. LEWIS and O. C. ZIENKIEWICZ (1974): Finite Element Solution of Nonlinear Heat Conduction Problems with Special Reference to Phase Change. *Int. J. num.*

Meth. Engng., 8, 613-624.

- 85) 川原睦人 (1975) : 有限要素法による流体力学へのアプローチ. 数理科学, No144(June), 35—41.
- 86) SEGERLIND, L. J. (1978) : “応用有限要素解析”(川井忠彦監訳), pp. 135—142(丸善, 東京).
- 87) EISENBELG, A. M. and L. E. MALVERN (1973) : On Finite Element Integration in Natural Coordinates. *Int. J. Num. Meth. Engng.*, 7, 574-575.
- 88) YANO, T., J. Y. KONG, O. MIYAWAKI and K. NAKAMURA (1981) : The “Intrinsic” Thermal Conductivity of Wet Soy Protein and its Use in Predicting the Effective Thermal Conductivity of Soybean Curd. *J. Food Sci.*, 46, 1357-1361.
- 89) 源生一太郎 (1937) : 冷凍曲線に就て. 冷凍, 12, 12—19.
- 90) 中出政司 (1962) : “食品工業の冷凍”, pp. 180—182(光琳書院, 東京).
- 91) 平田光穂 (1958) : “化学技術者のための数学”, pp. 116—122(科学技術社, 東京).
- 92) バッネル, エリ. エム., エム. イエ. ポジン (1967) : 化学工学の数学的方法 (山崎三郎監訳), pp. 336—340(東京図書, 東京).
- 93) 久保田 清 (1979) : 食品工業関係者のための電子計算機入門 part II (その4. 非定常熱伝導方程式の設定について). 食品工業 7下, 59—68.
- 94) BONACINA, C., G. COMINI, A. FASANO and M. PRIMICERO (1974) : On the Estimation of Thermophysical Properties in Nonlinear Heat-Conduction Problems. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 17, 861-867.
- 95) 服部 賢・片山功蔵・荒木 実・高久田和夫・山野耕一郎 (1978) : 凍結を伴う熱伝導の研究 (第2報. 水溶液を含む系の凍結). 機論 (第2部), 44, 617—623.
- 96) 斉藤彬夫・下村龍助・栗山文夫・片山功蔵 (1981) : 過冷却凝固を伴う熱伝導の研究. 機論 (B編), 47, 1586—1593.
- 97) SCHWARTZBERG, H. G. (1976) : Effective Heat Capacities for the Freezing and Thawing of Food. *J. Food Sci.*, 41, 152-156.
- 98) 千原秀昭 (1968) : “物理化学実験法”, pp. 88—91(東京化学同人, 東京).
- 99) 本間 仁・春日屋伸昌 (1970) : “次元解析・最小2乗法と実験式”, pp. 95—100(コロナ社, 東京).
- 100) 久保田 清・鈴木寛一・保坂秀明 (1977) : 食品工業関係者のための電子計算機入門 (IV. 応用的な FORTRAN プログラムの作成). 食品工業, 8下, 60—73.
- 101) LEAVY, F. L. (1976) : Enthalpy and Specific Heat of Meat and Fish in the Freezing Range. *J. Food. Tech.*, 14, 549-560.
- 102) 保坂秀明・久保田 清 (1980) : “食品化学工学” (化学工学協会編), pp. 62—66(槇書店, 東京).
- 103) CARSLow, H. C. and J. C. JAEGER (1958) : “Conduction of Heat in Solids”, 2nd ed., pp.282 (Oxford Univ. Press, London).
- 104) MISRA, R. W. and J. H. YOUNG (1979) : The Finite Element Approach for Solution of Transient Heat Transfer in a Sphere. *Transactions of the ASAE.*, 944-946.
- 105) 谷口 博 (1979) : 有限要素法による熱伝導問題の解析. 冷凍, 54, 767—771.
- 106) MIKI, H., H. KIKUKAWA and J. NISHIMOTO (1978) : Fundamental Studies on the Thawing of Frozen Fish-III (Numerical Analysis for Thawing Process). *Mem. Fac. Fish., Kagoshima Univ.*, 27, 107-115.
- 107) 藤谷義信 (1975) : 有限要素法による拡散問題の解法. 数理科学, JUNE, 30—34.
- 108) SEGERLIND, L. J. (1978) : “応用有限要素解析”(川井忠彦監訳), pp. 329—346(丸善, 東京).
- 109) コーチン, H. C.・G. F. ケイリー (1979) : “有限要素法の基礎と応用”(鷺津久一郎監訳), pp. 205—238(培風館, 東京).
- 110) MIKI, H., H. KIKUKAWA and J. NISHIMOTO (1980) : An Application of Three-Dimensional Finite Element Method to Thawing Processes in Foodstuffs. *Mem. Fac. Fish., Kagoshima Univ.*, 29,

- 11-22.
- 111) MIKI, H., H. KIKUKAWA and J. NISHIMOTO (1982): Numerical Calculation of Three-Dimensional Heat Conduction on Freezing Process of Marine Foodstuff. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 48, 775-779.
- 112) ZIENKIEWICZ, O. C. (1976): "The Finite Element Method", 3rd ed., pp.141-143 (McGraw-Hill, London).
- 113) 戸川隼人 (1977): "有限要素法入門", pp.164-180(サイエンス社, 東京).
- 114) 富士通(株)編 (1972): "FORTRAN 解説編(Ⅰ)", 第6版, p.152.
- 115) 中出政司 (1962): "食品工業の冷凍", 第1版, pp.43-45(光琳書院, 東京).
- 116) ANDERSON, K. and C. E. DANIELSON (1961): Storage Changes in Frozen Fish. *Food Technology*, 15, 55-77.
- 117) BOTTA, J. R. and J. F. RICHARD (1973): TBA Value, Total Long Chain Free Fatty Acids and Flavor of Pacific Halibut and Chinook Salmon. *J. Fish. Res. Bd. Can.*, 30, 63-69.
- 118) DYER, W. J. (1951): Protein Denaturation in Frozen and Stored Fish. *Food Res.*, 16, 522-527.
- 119) LAUDER, J. T. and W. A. MACALLUM (1971): Keeping Time of Frozen Redfish Fillets in Relation to Handling the Raw Material. *J. Fish. Res. Bd. Can.*, 27, 1589-1606.
- 120) 太田冬雄 (1974): "魚の品質" (日本水産学会編), pp.157-161(恒星社厚生閣, 東京).
- 121) 尾藤方通 (1965): 冷凍マグロ肉の肉色保持に関する研究II(凍結貯蔵温度の影響). 日水誌, 31, 534-539.
- 122) JONES, N. R. and J. MURRAY (1964): Rapid Measures of Nucleotide Dephosphorylation in Iced Fish Muscle (Their values as Indices of Freshness and of Inosine 5'-Monophosphate Concentration). *J. Sci. Fd. Agric.*, 15, 684-690.
- 123) EHIRA, S., H. UCHIYAMA, F. UDA and H. MATSUMIYA (1970): A Rapid Method for Determination of the Acid-Soluble Nucleotides in Fish Muscles by Concave Gradient Elution. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 36, 491-496.
- 124) 小林 宏・内山 均 (1970): 魚類鮮度の簡易判定法. 東海区水研報, No61, 21-26.
- 125) DYER, W. J., H. V. FRENCH and J. M. SNOW (1950): Protein in Fish Muscle I (Extraction of Protein Fractions in French Fish). *J. Fish. Res. Bd. Canada*, 7, 585-593.
- 126) 川島孝省・新井健一・斉藤恒行 (1973): 魚類筋肉構成たんぱく質に関する研究-IX (スケトウタラ冷凍すり身中のアクトミオシン定量条件の検討). 日水誌, 39, 207-214.
- 127) WITTE, V. C., G. F. KRAUSE and M. E. BAILEY (1973): A New Extraction Method for Determining 2-Thiobarbituric Acid Values of Pork and Beef during Storage. *J. Food Sci.*, 35, 582-585.
- 128) 日本油化学協会編 (1972): "基準油脂分析試験法", pp.(2, 4, 1-12項) (日本油化学協会, 東京).
- 129) スネデガー, G. W.・W. G.コ克蘭 (1972): "統計的方法" (畑村又好・奥野忠一・津村善郎共訳), 第6版, pp.361-393(岩波書店, 東京).
- 130) CONNELL, J. J. and P. E. HOWGATE (1968): Sensory and Objective Measurements of the Quality of Frozen Stored Cod of Different Initial Freshness. *J. Sci. Fd. Agric.*, 19, 342-353.
- 131) CONNELL, J. J. and P. E. HOWBATE (1969): Sensory and Objective Measurements of the Quality of Frozen Stored Haddock of Different Initial Freshness. *J. Sci. Fd. Agric.*, 20, 469-476.
- 132) TAPPEL, A. L. (1955): Unsaturated Lipid Oxidation Catalyzed by Hematin Compounds. *J. Biol. Chem.*, 217, 721-733.
- 133) LEWIS, S. E. and E. D. WILLS (1963): Inhibition of the Autoxidation of Unsaturated Fatty Acid by Hematin Protein. *Biochem. et Biophys. Acta.*, 70, 336-338.
- 134) HIRANO, Y. and H. S. OLGOTT (1971): Effect of Heme Compounds of Lipid Oxidation. *J. Am. Oil. Chem.*, 48, 523-524.

- 135) CHARM, S. E. (1973) : "Fundamentals of Food Engineering", pp. 510-522 (AVI Publishing Co. Inc., Westport, Conn.).
- 136) 桐柴良三・松野隆一 (1980) : "食品化学工学" (化学工学協会編), pp. 101-102 (棋書店, 東京).
- 137) LABUZA, T. P. (1979) : A Theoretical Comparison of Losses in Foods under Fluctuating Temperature Sequences. *J. Food Sci.*, 44, 1162-1168.
- 138) SAITO, T., K. AKAI and M. MATSUYOSHI (1950) : A New Method for Estimating the Freshness of Fish. *Bull. Japan. Sci. Fish.*, 24, 749-750.
- 139) ワイリー, C. R. (1970) : "微分積分学" (富久泰明訳), pp. 29-30 (ブレイン図書, 東京).
- 140) 内山 均・江平重男 (1978) : 魚の生鮮度測定 (カラムクロマトグラフィーと酵素法). モダンメディア, 24(2), 32-46.
- 141) NISHIMOTO, J. and H. MIKI (1979) : Biochemical Studies on the Keeping Quality of Muscle (Lowering of Freshness and Thermo-stability of Actomyosin ATPase Activity in the Dorsal Muscle of Various Fish From Ryuku Fishing Ground at Different Temperatures). *Mem. Fac. Fish., Kagoshima Univ.*, 28, 65-72.
- 142) MIKI, H. and T. HAMADA (1977) : Fundamental Study on the Thawing of Frozen Fish-II (Kinetics and Prediction on Skipjack-meat Discolouration). *Mem. Fac. Fish., Kagoshima Univ.*, 26, 129-135.
- 143) 松浦文雄・橋本周久・黄川田 楨・山口勝己 (1962) : 魚類ミオグロビンの自動酸化速度について. 日水誌, 28, 210-216.
- 144) JONES, N. R. and J. MURRAY (1961) : Nucleotide Degradation in Frozen Cod Muscle, *Biochem. J.*, 80, 26-27.
- 145) TOMLINSON, N., R. E. JONES and S. E. GEIGER (1963) : Glycolysis in Lingcod Muscle during Frozen Storage. *J. Fish. Res. Bd. Canada*, 20, 1145-1152.
- 146) DYER, W. J. and D. I. HILTZ (1969) : Nucleotide Degradation in Frozen Sword fish Muscle. *J. Fish. Res. Bd. Canada*, 26, 1597-1603.
- 147) 竹田正彦・示野貞夫 (1969) : 水産食品のイノシン酸とその関連物質に関する研究—III (冷凍ミナミマグロ肉中のイノシン酸とその関連物質について). 高知大学学術研究報告 (自然科学II), 14, 115-135.
- 148) 江平重男 (1977) : "魚類の生鮮度に関する生化学的研究" (博士論文). 京都大学, p.19.
- 149) FENNEMA, O. (1974) : "Water Relations of Food" (ed. by R. B. DUCKORRTH), pp. 539-555 (Academic press, New York).
- 150) 山崎信行 (1981) : 凍結系における化学反応の特異性. 冷凍, 56, 962-968.
- 151) 波多野昌二 (1968) : 凍結による酵素活性の変化について. 冷凍, 43, 14-19.
- 152) 豊島 健・戸川達男・神谷 瞭・早川 昭・小林登史夫 (1977) : 冷凍食品の流通過程における温度履歴測定装置の開発. 冷凍, 52, 1069-1078.
- 153) FARQUHAR, J. W. (1982) : Monitoring Food Handling Using Time and Temperature Devices. *Int. J. Refrigeration*, 5(1), 50-54.
- 154) 御木英昌・西元諄一 (1975) : 凍結魚の解凍に関する基礎的研究—I (真空解凍における解凍速度). 鹿児島大学水産学部紀要, 24, 161-171.
- 155) 江平重男・加藤 登・内山均 (1972) : 稚内, 新潟など10漁港の魚類水揚げ時における生鮮度調査. 東海水研報告, 69号. 107-123.
- 156) 内山 均・小林 宏 (1974) : "水産生物化学・食品実験法" (斉藤恒行・内山 均・梅本 滋・河端俊治編), p. 278 (恒星社厚生閣, 東京).
- 157) チャーム, S. E. (1968) : "食品工学の基礎" (細川 明監訳), p.164 (光琳書院, 東京).
- 158) 源生一太郎 (1970) : 解凍所要時間の算定. 冷凍, 45, 8-15.

-
- 159) 田中和夫 (1955) : 凍結食品を融解するときのドリップ流出について. 冷凍, 30, 446—479.
- 160) 田中和夫 (1956) : 凍結食品を融解する時のドリップ流出について(3). 冷凍, 31, 121—130.