

溶液系食品材料の三層凍結プロセス シミュレーションモデルの開発

Development of Three-Layer Simulation Model for Freezing Process of Food Solution Systems

上 西 浩 史* 荒 木 徹 也* 白 樫 了**
 Koji KAMINISHI Tetsuya ARAKI Ryo SHIRAKASHI

上 野 茂 昭* 相 良 泰 行*
 Shigeaki UENO Yasuyuki SAGARA

* 東京大学大学院農学生命科学研究科農学国際専攻 (113-8657 東京都文京区弥生1-1-1)

Department of Global Agricultural Sciences, Graduate School of Agricultural and Life Sciences, The University of Tokyo
 (1-1-1 Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8657)

** 東京大学生産技術研究所 (153-8505 東京都目黒区駒場4-6-1)

Institute of Industrial Science, The University of Tokyo
 (4-6-1 Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153-8505)

Summary

A numerical model has been developed for simulating freezing phenomena of food solution systems. The cell model was simplified to apply to food solution systems, incorporating with the existence of 3 parts such as unfrozen, frozen and moving boundary layers. Moreover, the moving rate of freezing front model was also introduced and calculated by using the variable space network method proposed by Murray and Landis (1957).

To demonstrate the validity of the model, it was applied to the freezing processes of coffee solutions. Since the model required the phase diagram of the material to be frozen, the initial freezing temperatures of 1-55 % coffee solutions were measured by the DSC method. The effective thermal conductivity for coffee solutions was determined as a function of temperature and solute concentration by using the Maxwell - Eucken model.

One-dimensional freezing process of 10 % coffee solution was simulated based on its phase diagram and thermo-physical properties. The results were good agreement with the experimental data and then showed that the model could accurately describe the change in the location of the freezing front and the distributions of temperature as well as ice fraction during a freezing process.

Key words : Freezing, Coffee solution, Simulation, Freezing front, Numerical model, Three-layer model

1. 緒言

食品材料の最適凍結条件を決定するためには、対象とする食品の凍結挙動を正確に予

測することが必要となる。このため、食品の凍結プロセス予測モデルは数多くの研究者により提唱されてきた。これらの数理モデルの大半は熱移動モデルであり、Plank¹⁾によ

り提唱された凍結時間予測モデルと数値解法により熱伝導方程式を解く Fourier モデルに大別される。また、これら大部分の食品凍結モデルは材料構造を均一な連続体と見なしている²⁾。他方、近年、林ら³⁾および白樫ら⁴⁾によって生体組織および食品材料内における構造・成分分布の不均一性を取り扱ったセルモデルが提唱されている。両者のモデルはいずれも細胞膜を通じた組織細胞内外の水分輸送を記述している点で類似しており、特に白樫らは生体組織の一次元凍結プロセス挙動を予測し、凍結防御剤を用いた凍結保存法の有効性を検討している。このモデルは、熱・物質同時移動方程式に基づく凍結プロセスの正確な記述を可能とした点が評価される。食品分野における凍結モデルには、凍結速度や材料内の温度・氷結率分布など、凍結プロセスの定量的指標がシミュレーションにより計算可能であることが求められる。また、実用現場でもこのようなシミュレーションモデルの開発が熱望されている現状にある。

本研究の目的は、生体の凍結挙動を解明するために開発されたセルモデルを簡略化し、これを溶液系食品材料の凍結プロセスにおける温度・氷結率分布の経時変化を予測する数理モデルとして提唱することにある。具体的には、先ず、溶液系食品材料の典型的試料として溶質濃度 1~55% コーヒー水溶液を選び、その未凍結及び凍結状態における物性値を温度の関数として定式化すると共に、凍結点を測定して相図を作成した。この様にして得られた熱物性値と相図を入力データとする三層凍結モデルを提唱し、溶質濃度 10% 試料の凍結プロセスをシミュレーションすることにより実用凍結操作の境界条件下において本モデルの妥当性を検証した。

NOMENCLATURE

C_m	: Concentration, wt%
C_p	: Specific heat, J/(kg·K)
F_m	: Massive ice fraction, -
F_o	: Volumetric ice fraction, -
l	: Material thickness, m
M	: Moisture content, %wt
R	: Location of freezing front, m

S	: constant defined in Eq.(12), -
T	: Temperature, K
t	: Time, s
X	: Fraction, -
x	: Location, m

(Greek Letters)

ΔH	: Latent heat of fusion, J/kg
λ	: Thermal conductivity, W/(m·K)
λ_e	: Effective thermal conductivity, W/(m·K)
ρ	: Density, kg/m ³

(Subscripts and superscripts)

c	: continuous phase
cs	: cooling surface
d	: disperse phase
eu	: eutectic
fp	: freezing point
i	: ice
l	: liquid
s	: solute
w	: water

2. 数理モデル

2.1 セルモデルの簡略化

Fig.1 に白樫らが提唱した生体組織を対象とするセルモデル⁴⁾を簡略化する概念図を示す。図中に示すように、白樫らのモデルは各コントロールボリュームが少なくとも 1 個以上の細胞を含み、それらが均質に分布していると仮定し、熱・物質輸送移動方程式、Kedem-Katchalsky 式⁵⁾により表現される膜輸送、熱平衡状態を仮定した細胞外凝固モデルおよび Toner ら⁶⁾の不均質核生成を考慮した細胞内凝固モデルから構成される。このモデルは、凍結面を定義せず、熱・物質輸送方程式の解として導かれる固相率で凍結状態を記述する点において二成分系の凝固過程を記述するのに適していると言える。但し、溶液系食品材料を対象とするモデルでは膜輸送および過冷却を含む細胞内凝固モデルを省略することが可能である。そこで、細胞外凝固モデルおよび Eq.(1)に示す熱伝導方程式を本研究のモデルとして採用した。

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

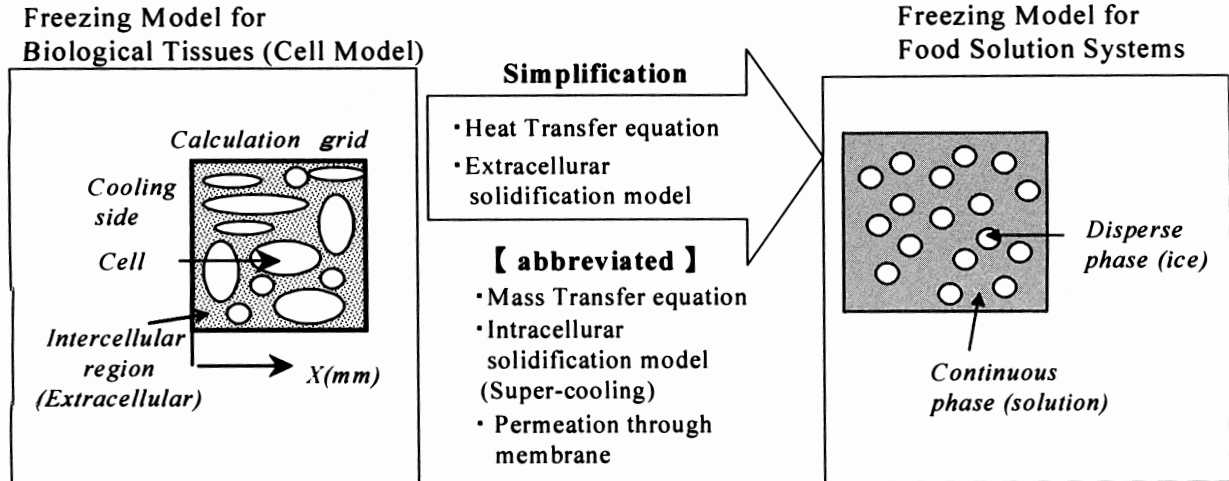


Fig.1 Simplification of cell model for soluble materials

ここで質量固相率, すなわち氷結率 F_m は材料が熱平衡状態を保ちながら凝固するものと仮定すると, 溶質濃度と固相率の関係が Fig.2 に示す相図により表現される. 質量固相率 F_m , 温度 T における液相濃度を $C_m(T)$, 固相も含めた計算格子内での溶質の質量分率を C_m^* とすれば, F_m は以下の式で表される.

$$C_m^* \equiv C_m(T) \cdot (1 - F_m) \quad (2)$$

$$F_m \equiv \frac{C_m(T) - C_m^*}{C_m(T)} \quad (3)$$

なお, 固相の体積分率と質量分率には

$$F_m = \frac{\rho_s F_o}{\rho_s F_o + \rho_l (1 - F_o)} \quad (4)$$

の関係がある.

また相変化をする場合, 溶質・溶媒の熱物性値は温度に依存するため, 全ての熱物性値を材料の絶対温度の関数として表現した. さらに有効熱伝導率は氷を分散相とする Maxwell-Eucken モデルにより次式のように記述した⁷⁾.

$$\lambda_c(T) = \lambda_c(T) \left(\frac{\lambda_d(T) + 2\lambda_c(T) - 2X^v_d(T)(\lambda_c(T) - \lambda_d(T))}{\lambda_d(T) + 2\lambda_c(T) + X^v_d(T)(\lambda_c(T) - \lambda_d(T))} \right) \quad (5)$$

ここで $X^v_j(T)$ は

$$X^v_j(T) = \frac{X^w_j(T) / \rho_j(T)}{\sum X^w_j(T) / \rho_j(T)} \quad (6)$$

一方, 凍結界面の移動速度は熱あるいは物質移動速度により律速されるが, よほど緩慢な冷却でない限り, 拡散現象は無視するのが妥当であ

ると考えられるため, 本モデルは物質輸送方程式を省略する代わりに, 後述する Tien ら⁸⁾が提唱した移動境界層モデルを導入して, 凍結界面の移動速度を熱バランス式より評価することとした.

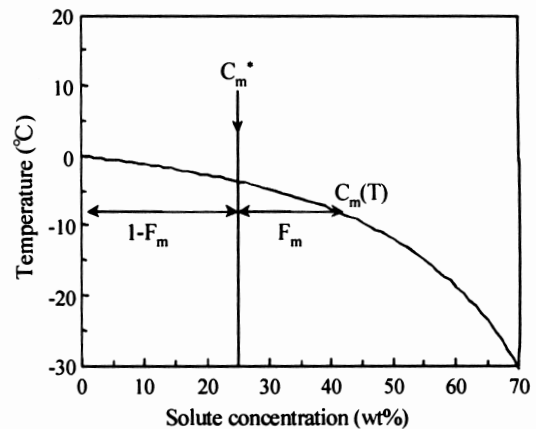


Fig.2 Phase diagram to determine ice fraction

2.2 三層凍結モデル

Tien ら⁸⁾は, 凍結温度が固液共存層において連続的に変化すると仮定して, 三層凍結モデルを提唱した. この概念を簡略化したセルモデルを導入し, 新たな「三層凍結プロセスシミュレーションモデル」を提唱した. Fig.3 に本モデルの概念図を示す. すなわち, 対象材料は冷却面に近い層から凍結層, 移動境界層及び未凍結層の三層からなり, 未凍結層と移動境界層および移動境界層と凍結層のそれぞれの境界温度は相

図上の凍結点および共晶点温度で一定であり、氷結率 F_m は移動境界層のみにおいて連続的に変化するものとした。さらに本モデルには次に示すような仮定を設けた。

- ① 未凍結層と移動境界層との界面が材料表面に達すると同時に未凍結層は消滅して凍結層が形成される。
- ② 材料表面における熱流入はない。
- ③ 熱流方向は一定であり、各層間で熱交換は無く、顕熱および潜熱は全て冷却面から除去される。

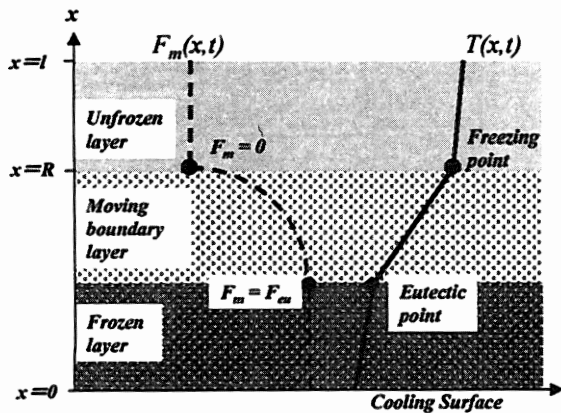


Fig.3 Three-layer model during freezing process of food solutions

2.3 数値計算法

2.3.1 モデルの差分式

本モデルにおける熱伝導方程式は氷結率の時間微分項を含むため、次式により氷結率を温度の関数に変換した。

$$\frac{dF_m}{dt} = \frac{dF_m}{dT} \frac{dT}{dt} \quad (7)$$

上式を用いて Eq.(1)を変形すると、

$$\left(\rho(T)C_p(T) - \rho_i(T) \frac{dF_m}{dT} \Delta H \right) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_c(T) \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (8)$$

また、Eq.(3)に示す関係より、

$$\frac{dF_m}{dT} = \frac{d\{(C_m(T) - C_m^*) / C_m(T)\}}{dT} = \frac{C_m^*}{(C_m(T))^2} \frac{dC_m(T)}{dT} \quad (9)$$

さらに、Eq.(8)を離散化すると、

$$\left[\rho(T)C_p(T) - \rho(T) \frac{dF_m}{dT} \Delta H \right]_i \frac{T_i^{i+\nu} - T_i^{i-\nu}}{\Delta t} = \frac{1}{\Delta x} \left(\lambda_c(T) \Big|_{i+\frac{1}{2}} \frac{T_{i+1}^{i+\nu} - T_i^{i+\nu}}{\Delta x} - \lambda_c(T) \Big|_{i-\frac{1}{2}} \frac{T_i^{i+\nu} - T_{i-1}^{i+\nu}}{\Delta x} \right) \quad (10)$$

以上の差分式を完全陰解法である TDMA⁹⁾ 法で解くことにより凍結時の材料内温度分布の経時変化が計算可能となる。

2.3.2 凍結界面移動速度

凍結界面を氷晶が析出し始める最先端、すなわち凍結点と定義し、その移動速度は溶質拡散の影響を無視し、熱バランスにより計算することとした。また、計算手法には Murray-Landis の移動温度点法¹⁰⁾を採用し、さらにこの方法の簡略化を試みた。

なお、凍結界面は氷結晶の析出が始まる位置にあり、他方、移動境界層下面は氷結率が F_m^{eu} 、すなわち共晶点と見做せる位置にある。両界面の相変換に必要な潜熱はいずれも水の凝固潜熱の値に等しい。したがって、移動境界層両面における顕熱と潜熱とのバランスはいずれの界面においても、次式で記述される。

$$\frac{dR}{dt} (\rho_i^{eu} F_o^{eu} \Delta H) = \lambda_c^{eu} \frac{dT}{dx} \quad (11)$$

以上の結果から、凍結界面位置 R_j の差分式は

$$\frac{R_j - R_{j-1}}{\Delta t} = S \left\{ \frac{T_{i+1,j} - T_{i-1,j}}{2\Delta x_i} \right\}, \quad S = \frac{\lambda_c^{eu}}{\rho_i^{eu} F_o^{eu} \Delta H} \quad (12)$$

さらに、移動境界層における温度勾配は冷却面温度 T_{cs} と凍結界面温度、すなわち凍結点温度 T_{fp} との間における温度分布に直線性が成立すると仮定し、これに近似できるものとみなすことにより、Eq.(12)は次式のように簡略化される。

$$\frac{R_j - R_{j-1}}{\Delta t} = S \left\{ \frac{T_{fp} - T_{cs}}{R_{j-1}} \right\} \quad (13)$$

なお、凍結界面温度は前述のように、凍結温度 T_{fp} で一定であり、材料の凍結温度及び物性値は初期溶質濃度 C_m^* によって決定される共晶点温度における値を採用し、凍結期間中は一定であるものとする。

2.3.3 計算手順

Fig.4 に溶液系食品材料を対象とした三層凍結モデルによる凍結プロセスの計算スキームを示す。まず、冷却面が凍結温度 T_{fp} に到達するまでは Eq.(9)および(10)を用いて計算する。次に、凍結が開始する時点より凍結界面移動速度を前

節で述べた Eq.(13)により計算した後、凍結界面位置を時間の関数として表す。さらに、界面位置と材料内温度により材料を三層に区分し、未凍結層および凍結層には Eq.(9)を、移動境界層には直線的温度分布を適用する。材料内温度・氷結率分布の経時変化は、各層の熱物性値および相図上の温度-平衡濃度の近似式を用いてシミュレーションすることにより求めることが可能となる。凍結界面が材料表面に達した後は再び Eq.(9)および(10)を用いて計算する。

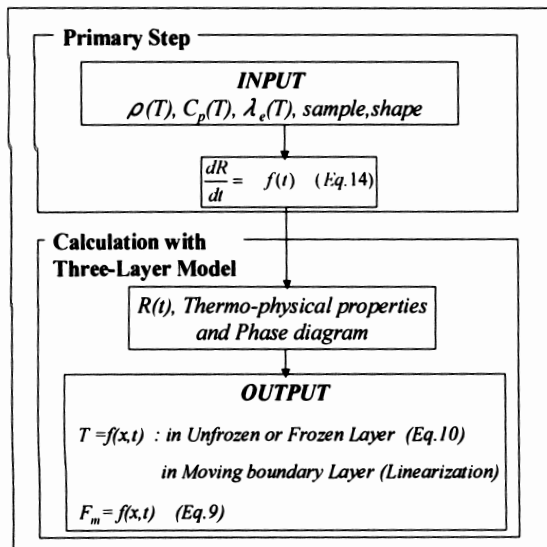


Fig.4 Two-step scheme for the calculation of freezing process

3. 材料および方法

3.1 DSCによる凍結点測定

市販の顆粒状インスタントコーヒーを用い、溶質濃度 1~55%に調製した水溶液を供試材料とした。凍結点の測定には液体窒素を冷媒として用いる低温ユニットを装備した走査型示差熱量測定装置を用いた。走査温度範囲は-50~20℃とし、全ての試料を-50℃より昇温速度 1K/minで走査した。その結果得られた試料の初期凍結点データを溶質濃度に対してプロットすることにより、相図を作成した。

3.2 コーヒー水溶液の熱物性値

Table.1 に本モデルで採用したコーヒー水溶液の熱物性値を示した^{7), 11-12)}。また、比熱を氷

結率の関数として並列モデルで表現し、氷結率も相図により定まる温度の関数で表現されることから、全ての熱物性値は温度の関数として表現された。なお、本研究ではコーヒー水溶液の共晶点温度を文献値¹³⁾より-25℃とした。

Thermal Conductivity (W/m·K)	
λ_w	$0.5711+1.763 \times 10^{-3} \theta-6.704 \times 10^{-6} \theta^2$
λ_i	$2.220-6.249 \times 10^{-3} \theta+1.015 \times 10^{-4} \theta^2$
λ_s	0.353
Density (kg/m ³)	
ρ_w	$997.2+3.144 \times 10^{-3} \theta$
ρ_i	$916.9-0.1307 \theta$
ρ_s	1400
Specific Heat (J/kg·K)	
C_{ps}	1680
C_p	$4200 \times (1-C) + 1680 \times C$ (Unfrozen state) $4200 \times (1-C-F_m) + 1680 \times C + 2110 \times F_m$ (Frozen state)
Thermo-physical Properties in Eutectic Point of 10% Coffee	
λ_e^{eu}	2.166 (W/m·k)
C_p^{eu}	2174 (J/kg·K)
ρ^{eu}	958.5 (kg/m ³)
F_o^{eu}	0.925
T_{fp}	-1.175 (°C)

Table.1 Thermo-physical properties of coffee solution

3.3 凍結実験及び数値計算

Fig.5 に示すプログラムフリーザを用いてコーヒー水溶液の一次元凍結曲線を測定した。試料は銅底板付きの亚克力製サンプルホルダ (64mmφ×25mmH) に注入後、側面及びサンプルホルダ上部をスタイロフォームで断熱した。凍結中はプログラムフリーザを冷却銅板上に設置し、材料底部から 5mm 間隔の位置における材料内温度の経時変化を T 型熱電対にて測定した。なお、凍結実験では初期材料温度を 4℃とし、プログラムフリーザを制御することにより、冷却銅板表面温度の降温速度を 1℃/min、最終到達温度を-40℃に設定した。また、測定した相図のデータと算出した熱物性値を入力値として、凍結実験と同様の初期条件および試料底面における温度の時間回帰式を境界条件として用いて溶質濃度 10%のコーヒー水溶液の一次元凍結プロセスにおける材料内各部の温度・氷結率分布の経時変化を数値計算し、実測データと比較した。

なお、計算格子点数は250に設定し、冷却面における温度の経時変化は下記の時間回帰式により表現し、モデルに入力した。

$$\begin{aligned}
 T(t) &= 1.1187 \times 10^{-10} t^4 - 1.4862 \times 10^{-7} t^3 + 2.1645 \times 10^{-5} t^2 \\
 &\quad - 2.9099 \times 10^{-3} t + 276.10 \quad (0 \leq t < 500) \\
 &= -0.0179 t + 277.28 \quad (500 \leq t < 2600) \\
 &= 233.15 \quad (2600 \leq t)
 \end{aligned}
 \tag{14}$$

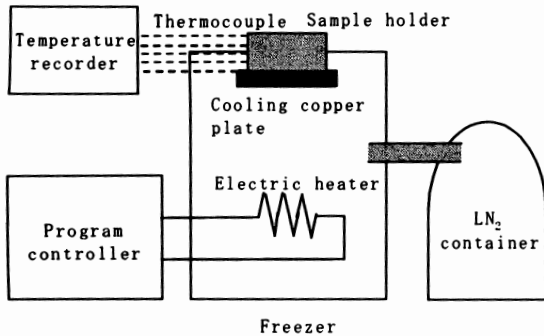


Fig.5 Program-controlled freezer

4. 結果と考察

4.1 コーヒー水溶液の相図

Fig.6 にコーヒー水溶液およびグルコース水溶液の相図に関する実測値と文献値¹³⁾⁻¹⁴⁾を示した。この図に示されるように、コーヒー水溶液の凍結点降下はグルコース水溶液とほぼ同様であった。以上の結果から、コーヒー水溶液の凍結点降下の予測には、通常用いられる擬二成分系モデルの適用が可能であると考えられた。したがって、凍結シミュレーションの入力値として次式に示す温度-平衡濃度の関係式を用いることとした。

$$\begin{aligned}
 C_m(T) &= -2.161178 \times 10^{-6} T^4 + 2.191957 \times 10^{-3} T^3 \\
 &\quad - 8.338015 \times 10^{-1} T^2 + 140.9716 T \\
 &\quad - 8936.89
 \end{aligned}
 \tag{15}$$

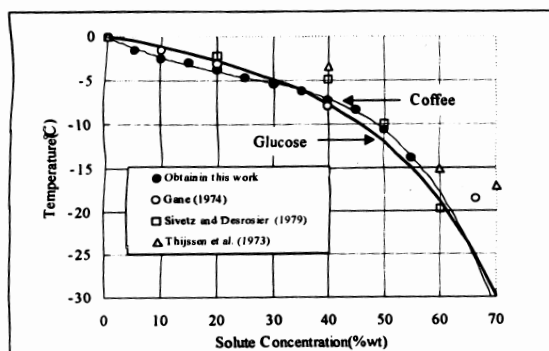


Fig.6 Phase diagrams of coffee and glucose solutions

4.2 凍結時における温度分布

Fig.7 に凍結時における温度分布の実測値を示した。この図に示すように、凍結点温度 T_{fp} と共晶点 T_{eu} 間の温度勾配は試料表面温度が T_{fp} に到達するまでほぼ一定であり、本モデルの移動境界層における直線的温度分布の仮定に関して、その妥当性が確認された。

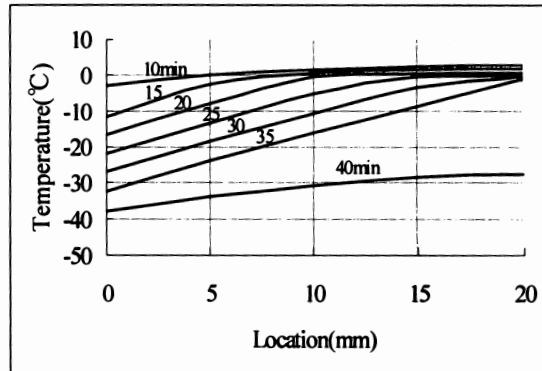


Fig.7 Experimental temperature distribution in freezing process of 10% coffee-solution

4.3 数値計算結果

4.3.1 凍結界面移動速度

Eq.(13)は無次元化された式であるため、温度を無次元化するための基準温度を初期温度の4°Cに設定した。このようにして得られた凍結界面の位置を Fig.8 に示した。図に示されるように、計算結果は凍結界面の実測値と良好に一致した。ここで、凍結界面の実測値とは Fig.7 に示した温度分布において凍結点温度 T_{fp} に達した点の位置とした。ゆえに、以下に示す凍結界面位置の時間回帰式を凍結シミュレーションの入力値として用いることとした。

$$\begin{aligned}
 R(t) &= -3.3586 \times 10^{-10} t^6 + 3.5896 \times 10^{-8} t^5 \\
 &\quad - 1.4846 \times 10^{-6} t^4 + 2.9346 \times 10^{-5} t^3 \\
 &\quad - 2.5423 \times 10^{-4} t^2 + 9.7975 \times 10^{-4} t \\
 &\quad + 1.0 \times 10^{-6} \quad (t \leq 1924 \text{ sec})
 \end{aligned}
 \tag{16}$$

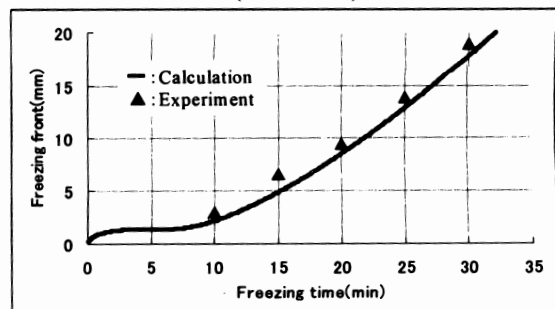


Fig.8 Relationship between freezing time and position of freezing front

4.3.2 凍結プロセスのシミュレーション

Fig.9 に当モデルにより計算した凍結プロセスにおける材料内温度分布の計算値および実測値を、Fig.10 に氷結率分布の計算値をそれぞれ示した。なお、氷結率は Eq.(3)の関係から材料各部の温度に対する平衡状態での質量分率を 1 とした。両図に示すように、材料内各部が凍結点に達した後は、凍結の進行に伴い氷結率の値が増加し、凍結界面が試料表面の位置に到達するとともに氷結が完了し、温度も急速に低下することが分かった。計算結果では Fig.9 中の点 A の凍結時間で凍結界面が材料表面に到達するのにに対し、実測値のそれは点 B であった。この時間差が生じる原因は凍結進行に伴い比体積が 0.918g/cm^3 から 0.998g/cm^3 まで増加したことに起因すると推察された。すなわち、材料内水分の氷結に起因する比体積の増加分により、試料厚さは 21.78mm まで膨張した。そこで、試料厚さを 20mm から 21.78mm に修正し、格子点間隔を再分割してシミュレーションを行ったところ、Fig.11 に示すように凍結界面到達の時間差は解消された。Fig.11 中の 20mm とは、実際には 21.78mm の格子点を示す。このことから、相変化に伴う体積膨張により格子点の相対的位置が凍結初期と終了の時点で変化するので、凍結問題を取り扱った従来の研究において用いられてきた仮定とは異なり、凍結挙動を予測するためには相変化による体積膨張が無視できないことが分かった。一方、Fig.9 の領域 C に示すように、凍結界面が材料表面に到達した後の計算値と実測値の温度低下速度の相違は、凍結試料の有効熱伝導率を過大評価していることに因るものである。すなわち、グルコース水溶液の相図に基づき計算された材料内氷結率分布の予測精度が影響していると推察された。そこで、本研究で実測したコーヒー水溶液の相図より求めた温度-平衡濃度の関係式を入力して再計算した結果、Fig.12 に示すように、全凍結期間に渡って計算結果と実測値が良好に一致した。なお、本研究ではコーヒー水溶液の共晶点温度を文献値¹³⁾より -25°C としたが、凍結材料の最終氷結率は共晶点温度によって決定されるため、相図と同様に共晶点温度の正確さが本モデルの予測精度に影響を及ぼすと考えられた。以上の結果

から、本研究で提唱した溶液系食品材料の三層凍結プロセスシミュレーションモデルは溶質濃度、初期温度、冷却面温度、共晶点温度及び正確な相図を入力することにより被凍結材料の凍結挙動を正確に記述可能であるものと考えられた。

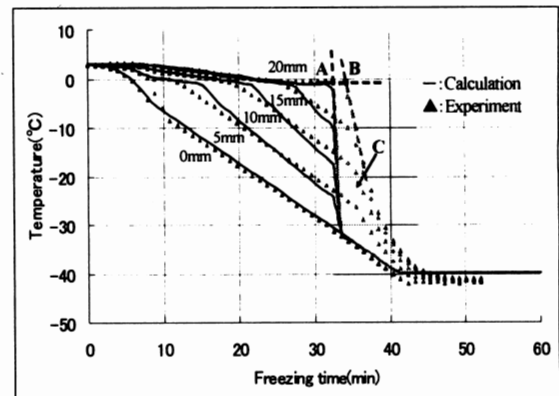


Fig.9 Simulated and experimental freezing curves of 10% coffee solution (freezing rate: 1K/min)

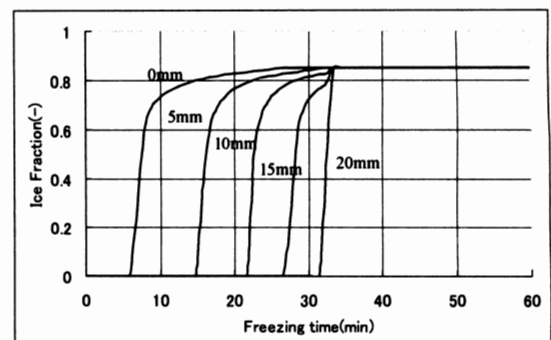


Fig.10 Simulated distribution of ice fractions for 10% coffee solution (freezing rate: 1K/min)

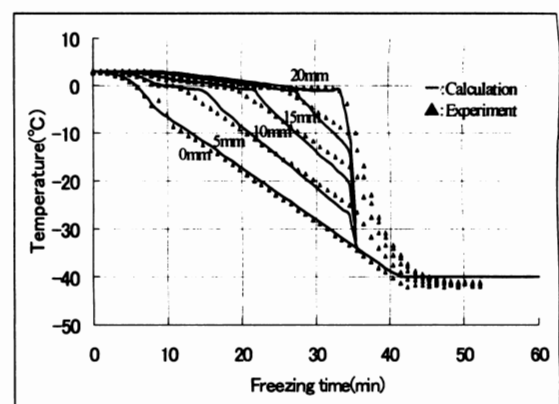


Fig.11 Simulated and experimental freezing curves of 10% coffee solution considering volume expansion

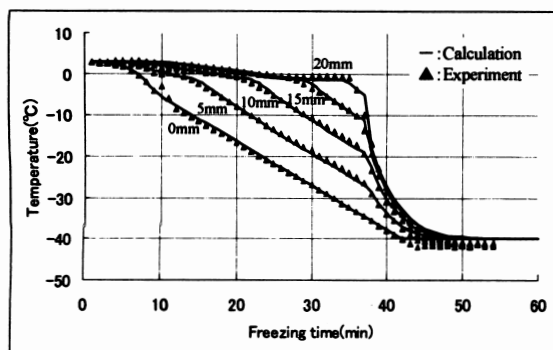


Fig.12 Simulated and experimental freezing curves of 10% coffee solution based on coffee-solution phase diagram

5. 結論

本研究では、白樫らが提唱したセルモデルを簡略化し、これを溶液系食品材料に適用可能な凍結プロセスシミュレーションモデルとして三層凍結モデルを提唱するとともに、その妥当性を検証した。その結果を以下に述べる。

- 1) 溶質濃度 1~55% コーヒー水溶液を試料に選び、DSC 法により相図を作成すると共に、凍結状態にあるコーヒー水溶液の熱物性値を定式化した。また得られた値を入力値として 10% コーヒー水溶液の一次元凍結プロセスをシミュレーションしたところ、全凍結期間に渡って計算値と実測値は良好に一致した。
- 2) 移動境界層における温度分布は直線的に近似できると仮定し、その妥当性を確認した。
- 3) 凍結界面が材料表面に到達する時間、すなわち凍結時間を計算する上で凍結に伴う体積膨張の効果が無視できないことが分かった。
- 4) 本モデルにより計算される凍結温度曲線の予測精度は入力値である温度-平衡濃度の関係式および共晶点温度の精度に依存することが分かった。

文献

- 1) Plank, D.: Zeitschrift Fur Die Gesmte, Kalte-Industrie, **20**, 119 (1913).

- 2) 荒木徹也, 白樫了: 冷凍, **77** (891), 59 (2002).
- 3) Hayashi, Y., Momose, N. and Tada, Y.: Thermal Science and Engineering, **2-1,85** (1994).
- 4) 白樫了, 棚澤一郎: 機論, **B-61** (587), 2642 (1995).
- 5) Kedem, O. and Katchalsky, A.: Biochem. - Biophys., **27**, 229 (1958).
- 6) Toner, M. and Cravalho, E. G.: J. Appl. Phys. **67**(3), 1582 (1990).
- 7) Miyawaki, O. and Pongsawatmanit, R.: Biotech. Biochem. and Biophys., **58**(7), 1222 (1994).
- 8) Tien, R. H. and Geiger, G. E.: J. Heat Transfer, **C-9**, 230 (1967).
- 9) スハス・V・パタンカー (水谷幸夫, 香月正司 訳): 「コンピュータによる熱移動と流れの数値解析」 pp.42-81, 森北出版 (1985).
- 10) Murray, W. D. and Landis, F.: Trans. ASME, **C-81**, 106 (1959).
- 11) Kostaropoulos, A. E. and Saravacos, G. D.: J. Food Eng, **33**, 101 (1997).
- 12) Sivertz, M. (ed.): "Coffee Processing, Technology, Volume 2 Aromatization - Properties-Brewing - Decaffeination- Plant Design," p. 147, AVI - Westport (1963).
- 13) Clarke, R. J. and Macrae, R. (ed.): "Coffee," Vol. 1 Chemistry, p. 70, Elsevier Applied Science (1985).
- 14) Young, F. E.: J. Phys. and Chem. **61**, 616 (1957).