

## 19. 食品凍結乾燥の基礎知識と実用技術への展開 (3) 凍結乾燥食品を対象とする移動物性値の測定法

上西 浩史\* Koji KAMINISHI 相良 泰行\* Yasuyuki SAGARA

### 1. はじめに

食品材料を対象とする凍結乾燥プロセスにおいて、乾燥期間中の加熱温度条件は対象材料の凍結乾燥挙動に関するデータに基づいて決定される必要がある。つまり、各操作条件と材料内温度分布、重量および乾燥速度の経時変化との相互関連性を明らかにした上で、材料の品質劣化を招かない範囲で加熱温度は検討されなければならない。しかし、実験による凍結乾燥特性データの整備には膨大な時間を要し、また十分にデータを得ていない状態で決定された操作条件は理論的に最適な条件であるとは限らない。一方、凍結乾燥プロセスにおける熱および物質の両移動現象を記述する数理モデルを構築し、乾燥速度および乾燥時間をシミュレーションすることにより最適凍結乾燥操作を検討することが試みられてきている。

凍結乾燥プロセスの予測モデルについては、Dyerら<sup>1)</sup>が昇華乾燥期間における熱および物質移動現象を記述するURIF (Uniformly Retreating Ice Front) モデルを提唱したことに端を発し、King<sup>2)</sup>の昇華乾燥後の脱湿プロセスに関する数理モデルに加えて、URIFモデルを基礎としたモデルが数多く開発されている<sup>3-6)</sup>。特に、相良<sup>7-9)</sup>はURIFモデルおよびKingのモデルを用いて、微量水分の脱湿過程を含む全乾燥プロセスをシミュレーションするための数理モデルを提唱している。相良は本モデルに牛肉の凍結乾燥プロセスにおける乾燥特性と装置の操作因子に関する実測データを適用した上で乾燥速度を理論的に予測し、同材料の最適な凍結乾燥条件を検討している。なお、相良のモデルはKingの解析法と、平衡含水率データから微量水分の有効拡散係数を推算して入力値とし、残留水分を温度の関数として表現する点で異なっている。

また、近年Wangら<sup>10)</sup>は牛肉のマイクロ波凍結乾燥プロセスをシミュレーションしているが、本解析に用いたモデルは基本的にはURIFモデルの発展型であると言える。さらに、Maら<sup>11)</sup>の研究においてもマイクロ波凍

結乾燥プロセスの理論的記述はURIFモデルと誘電加熱により材料内に熱源が生じるという仮定を組み合わせることにより成立している。

しかしながら、昇華乾燥期間の後期において昇華界面の進行状態は不安定となりURIFモデルの仮定が成立しなくなるため、本モデルの有効性は昇華界面が安定して後退する乾燥前期に限られる。

一方、Ferguson<sup>12)</sup>らはコーヒー試料の凍結乾燥プロセスを有限要素法により一次的に解析し、実測値と比較した。その後、Mascarenhas<sup>13)</sup>らはFergusonらのモデルを二次元に拡張し、さらに二次乾燥期を含めてモデリングした。しかしながら、有限要素法やランゲ・クッタ法などを用い、数値計算スキームの複雑さにより計算精度の向上が達成されたとしても、乾燥プロセスにおける乾燥層における熱伝導率および水蒸気の透過係数(以下、透過係数)が正確に測定、または推算されていなければ、計算精度の向上という利点はこれら移動物性値の不正確さという要因により相殺されてしまうことになる。すなわち、いずれのモデルを用いるにせよ、乾燥速度をシミュレーションする際に入力する移動物性値については凍結乾燥プロセスにおける操作因子との相関を把握した上で、正確かつ信頼性の高いデータを採用する必要がある。

本稿では、食品材料を対象として適用されてきた有効熱伝導率および透過係数の両移動物性値に関する計測手法およびこれまでに得られている計測結果について紹介する。

### 2. 移動物性値の測定方法

凍結乾燥プロセスにおける乾燥速度および乾燥時間の予測精度は前述のように、入力値である対象材料の乾燥層における移動物性値の精度に依存するため、この値は正確に測定される必要がある。凍結乾燥食品の移動物性

\* 東京大学 大学院農学生命科学研究科 農学国際専攻  
Dept., of Agricultural Sciences, Graduate School of Life and Agricultural Sciences, The University of Tokyo  
原稿受理 2004年8月6日

値は今日までに数多くの研究者によって測定されており、その測定法は定常法と非定常法とに大別される。定常法では凍結乾燥後の材料に温度または圧力勾配を与えて、熱および物質流量を測定することによりそれぞれ熱伝導率と透過係数が求められる。一方、非定常法では材料の乾燥状態を表現したモデルに乾燥実験から得られたデータを適用し、乾燥層の熱および物質収支に基づいて移動物性値が推算される。

## 2.1 定常法

Harper<sup>14)</sup> は定常法により 0.1 Pa から大気圧までの圧力範囲において多孔質である凍結乾燥食品の熱伝導率を測定している。具体的には、熱伝導率の高い気体の存在下で凍結乾燥食品の熱伝導率が大きくなることに着目し、He と H<sub>2</sub> などを用いて熱伝導率とガス圧力との関係を明らかにしている。さらに、これを経験式として提唱し凍結乾燥の実用的操作圧力条件下での凍結乾燥食品(牛肉、リンゴ、モモ)の熱伝導率を推算している。表 1 に Harper の経験式を用いて推算した凍結乾燥食品の熱伝導率を示した<sup>15-20)</sup>。

一方、透過係数を定常法により計測した計測例は熱伝導率と比較して数少ない現状にある。Mellor<sup>15)</sup> は多孔質な凍結乾燥食品の材料内の空隙を毛細管束とみなし、この毛細管モデルに気体分子の衝突理論を適用して凍結乾燥食品などの多孔質材料の透過係数を予測する理論式を提唱した。図 1 に Mellor の理論式を適用して求めた凍結乾燥食品(牛肉、リンゴ、イチゴ)の透過係数の理論曲線を示す。

Harper による熱伝導率の経験式および Mellor の透過係数の理論曲線に代表されるように、定常法では同一材料を用いて広い圧力範囲のデータが得られるという利点を有する。また、一般に多孔質体の移動物性値は圧力に大きく依存することが知られており、比較的測定の容易な定常法を用いて実際の凍結乾燥操作圧力以上の範囲も含めて移動物性値の圧力依存特性が測定されている。ただし、定常法に関しては以下に述べるような問題点も指摘されている。

- (1) 凍結乾燥した材料は通常吸湿・吸着性に富む多孔質体であり、測定中の吸湿による変形・変質が生じやすい。特に、透過係数の測定中に流動ガスを吸着・吸収するために流量の測定に誤差が生じる。
- (2) この方法で測定された熱伝導率には乾燥層を通過する水蒸気流動の影響が、逆に透過係数には乾燥層の温度勾配の影響が省かれている。

表 1 凍結乾燥食品の熱伝導率 (定常法)

食品名	圧力 (Pa)	温度 (°C)	熱伝導率 (W/m·K)	文献	
10%スクロース	3.6	—	0.0092	Mellor <sup>15)</sup>	
	24.0	—	0.0147		
	57.3	—	0.0189		
	132.0	—	0.0248		
20%スクロース	101325.0	—	0.037		
	3.3	—	0.0155		
	24.0	—	0.0193		
	70.0	—	0.0252		
10%ゼラチン	110.6	—	0.0281		
	101325.0	—	0.0428		
	3.1	—	0.026		
	26.7	—	0.0298		
ナシ	66.7	—	0.0315		
	122.6	—	0.0357		
	101325.0	—	0.0576		
	12.0	35	0.0224		Harper & El Sahrigi <sup>16)</sup>
101325.0	35	0.0483			
リンゴ	15.0	35	0.023		
101325.0	35	0.040			
牛肉	112.0	35	0.0481		
ジャガイモ澱粉	4.0	41	0.009	Saravacos & Pilsworth <sup>17)</sup>	
	101325.0	41	0.039		
	ゼラチン	4.0	41		0.015
	101325.0	41	0.039		
セルロースガム	4.0	41	0.020		
卵アルブミン	101325.0	41	0.056		
	4.0	41	0.013		
	101325.0	41	0.039		
	4.0	41	0.017		
ペクチン10%	101325.0	41	0.044		
ペクチン5%	4.0	41	0.012		
	101325.0	41	0.038		
	ペクチン5%~	4.0	41		0.018
	グルコース5%	101325.0	41		0.048
七面鳥	1.0	32.2~49.0	0.033		Tribes & King <sup>18)</sup>
	101325.0	32.2~49.0	0.092		
マッシュルーム	40.0	—	0.011	Keppeler & Cowart <sup>19)</sup>	
	133.0	—	0.020		
	101325.0	—	0.034		
スキムミルク	9.2	-18.6	0.023	Gentzler & Schmidt <sup>21)</sup>	
	37.6	-20.2	0.029		
	64.3	-21.2	0.031		
	86.0	-20.9	0.033		
	8.7	13.7	0.026		
	28.9	12.9	0.030		
	58.9	12.1	0.033		
	88.0	11.6	0.035		

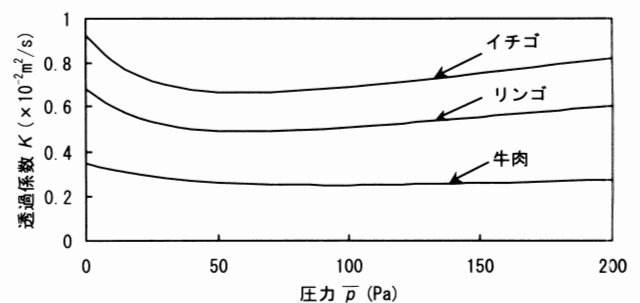


図 1 水蒸気の透過係数に関する理論曲線 (Mellor<sup>15)</sup>)

(3) 透過係数は材料に一成分ガスの圧力勾配のみを与えて測定される場合が多く、材料外部の空気分圧の影響を考慮した測定例は数少ない。

このような理由から、定常法で測定した値を使用する場合には、測定法の問題点から生ずる誤差を考慮する必要がある。また、いずれの測定法を用いる場合にも、食品材料の個体差を解消するためには繰り返し実験が必要である。これに加えて、食品材料の乾燥速度は材料内の熱流束に律速される場合が多いため、熱流束と移動物性値の関係を操作圧力の範囲で正確に計測することが最適な加熱操作を検討する際に重要になると考えられる。

### 2.2 非定常法

相良ら<sup>8,9,21,22)</sup>は凍結乾燥特性データから対象材料の乾燥層の熱伝導率および透過係数を推算するための非定常モデルを提唱している。図2に相良の移動物性値推算モデルの概念図を示す。本モデルでは材料形状を半無限平板と仮定し、一次元的な熱および物質移動が生じているものとする。また、材料の両面から熱が供給される場合には、断熱底面を試料の中心とみなすことによりモ

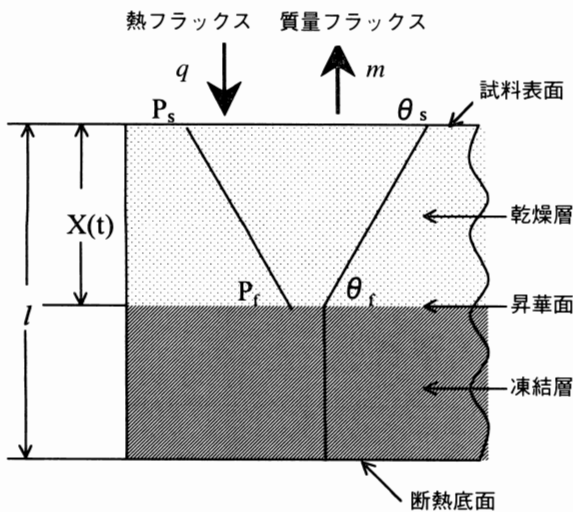


図2 食品材料の凍結乾燥プロセスにおける熱・物質移動モデル (相良<sup>8,9,21,22)</sup>)

デルの適用が可能である。さらに、このモデルには次に示すような仮定を設けている。

- (1) 昇華面は材料表面から均一に後退する。また、乾燥プロセスの後期においてこの仮定が成立しない場合には、乾燥前期の乾燥特性データを使用する。
- (2) 乾燥は準定常状態で進行し、材料内各部の温度・圧力および昇華面の位置などの経時変化は小さい。
- (3) 乾燥層の温度および圧力分布は直線で近似でき、凍結層の温度は均一でこれを昇華面の温度とみなすことができる。
- (4) 乾燥層を通じて供給された熱はすべて昇華潜熱として消費される。

以上の仮定に基づき、試料における熱および物質移動方程式を導入すると、試料の乾燥層の熱伝導率および透過係数を求めることが可能となる。相良らは本モデルにより牛肉やコーヒー溶液などの凍結乾燥食品の移動物性値を推算している<sup>8,9,21,22)</sup>。表2に本モデルに基づいて推算された凍結乾燥中における乾燥層の熱伝導率と透過係数を示す<sup>22-27)</sup>。また、図3に牛肉の熱伝導率と材料乾燥

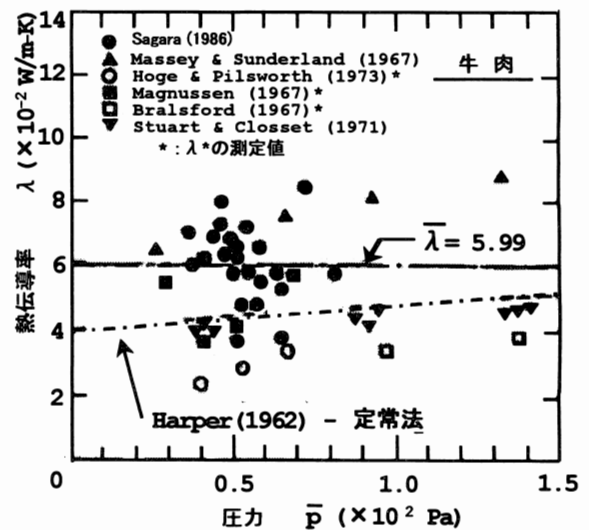


図3 牛肉の熱伝導率 (Y. Sagara<sup>9)</sup>)

表2 凍結乾燥食品の熱伝導率と透過係数 (非定常法)

材料	表面温度	温度*	圧力*	熱伝導率	透過係数	文献
	°C	°C	Pa		$\times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$	
	$\theta_s$	$\bar{\theta}$	$\bar{p}$	$\lambda$	$K$	
牛肉	30 ~ 100	3.0 ~ 40.8	38.2 ~ 78.5	0.036 ~ 0.084	0.090 ~ 0.405	相良・亀岡・細川 <sup>23)</sup>
ミンチ牛肉	40	7.3 ~ 10.3	—	0.050 ~ 0.069	0.13 ~ 0.24	Y. Sagara & J. Ichiba <sup>22)</sup>
コーヒー溶液 (6 ~ 30%)**	20 ~ 53	-5.3 ~ 14.8	—	0.062 ~ 0.172	0.340 ~ 1.220	Widodo & Tambunan <sup>24)</sup>
コーヒー溶液 (29 ~ 45%)**	-7 ~ 71	-14.1 ~ 26.1	47.1 ~ 66.8	0.153 ~ 0.277	0.213 ~ 0.649	Y. Sagara <sup>25)</sup>
コーヒー溶液 (10 ~ 36%)**	60	12.9 ~ 20.2	24.9 ~ 64.9	0.063 ~ 0.144	0.508 ~ 4.235	Y. Sagara <sup>26)</sup>
エビ	30 ~ 50	4.2 ~ 21.2	53.6 ~ 263	0.038 ~ 0.086	0.038 ~ 0.086	Wenur <sup>27)</sup>

\*乾燥層の平均値 \*\*コーヒー溶質濃度

層における平均圧力との関係を示す<sup>9)</sup>。図中の $\lambda^*$ は乾燥層を通過する水蒸気により吸収される熱量を無視して測定された熱伝導率であることを示す。すべての測定データの平均値は $5.99 \times 10^{-2}$  (W/m·K)であり、これをHarperの経験式により得られた値と比較すると、両値とも基本的に圧力が增大するにつれて熱伝導率の値は増大するが、その絶対値は非正常法により得られたデータの方が相対的に大きい傾向を示す。これは、非正常法が凍結乾燥プロセスにおける材料乾燥層に水蒸気流動が存在している条件下で有効熱伝導率を測定しているためであると考えられる。

また、図4に牛肉の透過係数と乾燥層平均圧力との関係を示す<sup>9)</sup>。相良のデータとMellorの理論値はほぼ一致しており、本モデルの妥当性が確認された。また、試料表面温度を30～80℃の範囲で一定に制御しながら乾燥した場合、透過係数は乾燥層平均温度が増加するにつれて増大し、試料表面温度80～100℃の範囲では減少する傾向をそれぞれ示した<sup>8)</sup>。これは試料表面温度が80℃以上になると乾燥層を通じて供給された熱が昇華潜熱だけではなく、凍結層の温度を上昇させる顕熱としても消費されたことを反映していると考えられる。これらの結果から、牛肉の透過係数に関する非正常モデルの適用範囲は試料表面温度80℃以下であることがわかった。

一方、図5にコーヒー溶液の熱伝導率を空隙率に対してプロットしたデータを示す<sup>9)</sup>。ここで空隙率は商業用インスタントコーヒーの比容積0.625 (g/cm<sup>3</sup>)を用いて推算した値である。図に示すように熱伝導率と空隙率との間には高い相関が示され、溶液系での熱伝導率は溶質濃度により決まる材料乾燥層の空隙率に依存することが明らかとなった。

図6にコーヒー溶液の透過係数と空隙率との関係を示

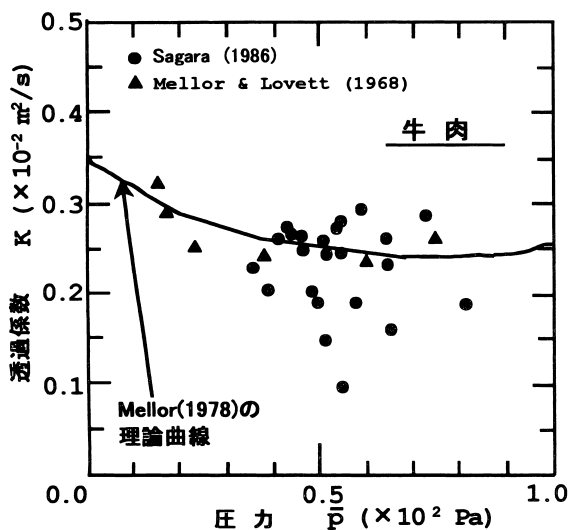


図4 牛肉の透過係数 (Y. Sagara<sup>9)</sup>)

す<sup>9)</sup>。図中の温度および圧力は乾燥層の平均温度および平均圧力を示す。透過係数は溶質濃度、すなわち乾燥層の空隙率に依存し、さらに乾燥層温度および圧力にも依存することがわかった。また、図中の $K_{max}$ および $K_{min}$ はそれぞれ25 Pa、65 Paの圧力条件下で空隙率を変数として得られたMellorの理論曲線を示す。図に示すようにコーヒー溶液の透過係数値とMellorの理論曲線との間に良好な一致がみられた。

コーヒーのような溶液系食品材料では同じ濃度でも凍結速度が速いほど細孔のサイズが小さくなるとともに、その数は増加することが確認されている<sup>28)</sup>。さらに、

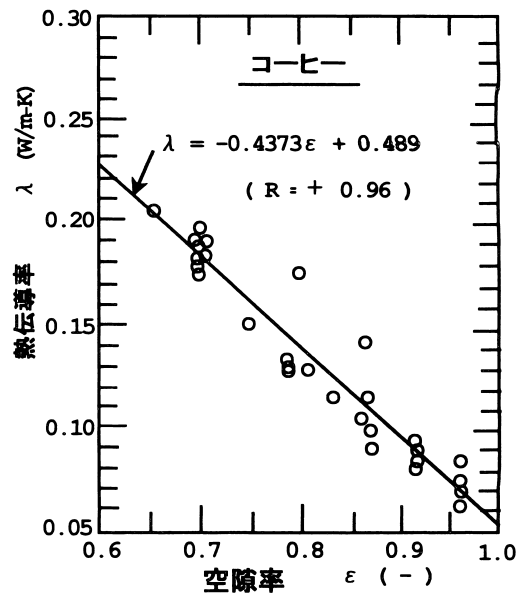


図5 コーヒー水溶液の熱伝導率と空隙率の関係 (Y. Sagara<sup>9)</sup>)

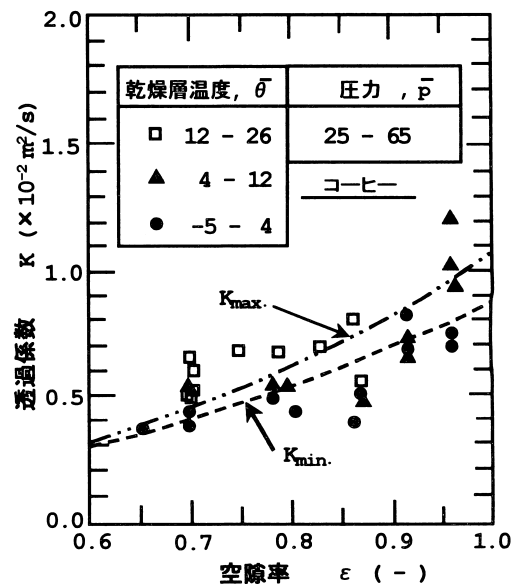


図6 コーヒー水溶液の透過係数と空隙率の関係 (Y. Sagara<sup>9)</sup>)

材料内氷結晶の構造変化は主に乾燥層の透過係数に影響を及ぼすことが知られている。これに基づいて相良は、乾燥材料を均一な半径を持つ毛細管束とみなした乾燥層モデルに幾何学的構造パラメータを導入して透過係数を予測するための数理モデルを提唱している<sup>9)</sup>。一般に、材料の乾燥層の構造から乾燥層を通過する水蒸気の透過係数値を予測するためには、乾燥層空隙率 $\epsilon$ 、平均細孔半径 $r$ および屈曲率 $\tau$ といった幾何学的構造パラメータを算出することが不可欠である。Mellorら<sup>29)</sup>は材料内の多孔質な空隙を毛細管束とみなしたモデルに気体分子の衝突理論を適用し、これとガス流量計により測定した透過係数値から上述の構造パラメータを算出した。具体的には、透過係数をガス流量計により、空隙率をU字型水銀マンオメータによりそれぞれ測定し、平均細孔半径と拡散比( $\epsilon/\tau$ )を粘性流の圧力範囲で測定した透過係数値に基づいて決定している。しかしながら、凍結乾燥の実用的操作圧力範囲は粘性流領域の圧力よりも低い遷移流領域の圧力に相当するため、非定常法により凍結乾燥の実用的操作圧力下で測定した透過係数値をMellorらの構造パラメータ決定法に適用することは不可能である。

一方、構造パラメータである平均細孔半径 $r$ と屈曲率 $\tau$ の測定手法として、近年開発された「マイクロスライサ画像処理システム」を適用し、幾何学的パラメータの実測値から対象食品の透過係数値を予測することが可能となっている<sup>30-32)</sup>。さらに、得られた透過係数値を用いることにより乾燥速度を精度良く予測することが可能となり、最適加熱乾燥プログラムの開発にも有効であると予想される。

青果物などの細胞質材料では、細胞質が乾燥層を通過する水蒸気的主要な移動抵抗となるため、乾燥速度は物質移動速度により律速される。このため、荒木らは図7に示す膜抵抗値推算モデルを構築し、スライスリングの膜抵抗値 $R_s$ を推算した<sup>33)</sup>。本モデルでは直径 $l_c$ 、高さ $d_c$ の

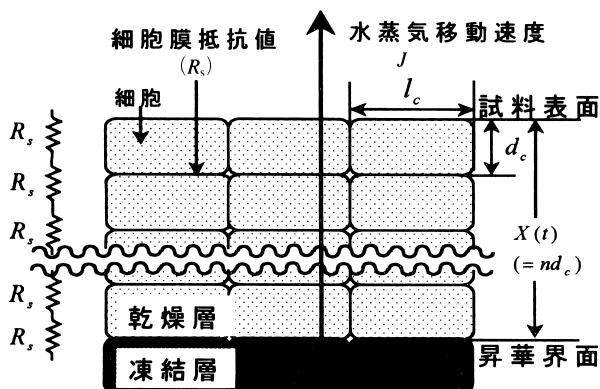


図7 細胞膜の膜抵抗値推算モデル (荒木・相良<sup>33)</sup>)

表3 スライスリングの膜抵抗係数と膜抵抗値

表面温度 (°C) $\theta_s$	昇華面 の位置* (mm)	透過係数 ( $\times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ ) $K$	膜抵抗 係数 $R_n$	膜の 枚数 ( $n+1$ )	膜抵抗値 $R_s$
-10	3.0	0.066	80.8	11	7.3
-10	4.3	0.072	76.4	15	5.1
-10	5.0	0.105	48.5	17	2.9
0	5.5	0.058	92.1	19	4.8
0	5.6	0.089	59.2	19	3.1
0	3.9	0.120	42.5	14	3.0
5	5.6	0.076	75.3	19	4.0
5	4.7	0.087	64.9	16	4.1
5	5.3	0.063	97.9	18	5.4
10	5.5	0.098	57.6	19	3.0
10	4.6	0.064	96.2	16	6.0
10	4.6	0.088	65.6	16	4.1

\*全計算区間の平均値

円柱形をした細胞が材料表面から昇華面までの区間 $X(t)$ に $n$ 個、水蒸気の移動方向に平行に直列配置されているものと仮定している。表3に試料表面温度 $-10 \sim 10^\circ\text{C}$ の範囲で凍結乾燥したスライスリングの透過係数と膜抵抗値を示す。それぞれの細胞膜は等しい膜抵抗値 $R_s$ を有し、区間 $X(t)$ における細胞 $n$ 個の膜抵抗値の総和は膜抵抗係数 $R_n$ で表わされる。本モデルに顕微鏡観察から求めた細胞サイズと乾燥実験より得られた透過係数の値から推算した水蒸気に対する細胞膜抵抗値をそれぞれ入力することにより、材料固有の透過係数が推算可能になる。

### 3. おわりに

以上、凍結乾燥食品の移動物性値として熱伝導率と透過係数値の測定手法と各々の測定法に関する特徴について紹介した。既に述べたように、移動物性値は装置の操作因子に依存し、さらに操作因子は乾燥の初期段階では乾燥時間とともに変化する。また、ほぼ定常状態にあると見える場合にも、操作因子の一つを変化させると他の操作因子も影響を受けて複雑に変化し、これに伴って食品材料内の熱と物質移動のバランスが崩れてしまうことがある。すなわち、一見して定常状態に見える乾燥プロセスも元来材料を含む装置内の熱と物質移動のダイナミック・バランスの上に成り立っているものと考えられる。このため、操作因子の変化に伴う移動物性値の変化をシミュレーションし、これを考慮した凍結乾燥予測モデルの開発が期待される。

### 文 献

- 1) Dyer, D. F. and Sunderland, J. E. : Transactions of the ASME, J. Heat Transfer, 89 (2), 109 (1968).
- 2) King, C. J. : "Freeze-drying of Food", pp.1-54, CRC

- Press, Cleveland (1971).
- 3) D.G. Quast and M. Karel : J. Food Sci., 33, 170 (1968).
  - 4) R. Toei, M. Okazaki and T. Asaeda : J. Chem. Eng. Japan, 8, 282 (1975).
  - 5) H. Kumagai, K. Nakamura and J. Fujihara : Agric. Biol. Chem., 49, 3097 (1985).
  - 6) H. Kumagai, K. Nakamura and T. Yano : Agric. Biol. Chem., 55 (3), 731 (1991).
  - 7) 相良泰行 : 牛肉の凍結乾燥プロセスにおける熱および物質移動に関する研究, 東京大学博士論文 (1982) .
  - 8) 相良泰行, 細川明 : 凍結及び乾燥研究会誌, 27, 35 (1981).
  - 9) Y. Sagara : Proceedings of the 5th International Drying Symposium (IDS'86), 1, 413, Cambridge (1986) .
  - 10) Wang, Z. H. and Shi, M. H. : Chem. Eng. Sci., 53 (18), 3189 (1998).
  - 11) Ma, Y. H. and Peltre, P. R. : AIChE Journal, 21 (2), 335 (1975).
  - 12) Ferguson, W. J., Lewis, R. W. and T.m.sy, L. : Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 108, 341 (1993).
  - 13) Mascarenhas, W. J., Akay, H. U. and Pikal, M. J. : Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 148, 105 (1997).
  - 14) Harper, J. C. : AIChE Journal, 8 (3), 298 (1962).
  - 15) Mellor, J. D. : Fundamentals of Freeze-drying, pp.94-128, Academic Press, London (1978).
  - 16) Harper, J. C. and El Sahrighi, A. F. : I & EC Fundamentals, 3 (4), 318 (1964).
  - 17) Saravacos, G. D. and Pilsworth, M. N. : J. Food Sci., 30 (5), 773 (1965).
  - 18) Tribes, T. A. and King, C. J. : I&EC Process Design and Development, 5 (4), 430 (1966).
  - 19) Keppeler, R. A. and Cowart, D. G. : J. Food Sci., 37, 205 (1972).
  - 20) Gentzler, G. L. and Schmidt, F. W. : J. Food Sci., 37 (4), 554 (1972).
  - 21) 相良泰行, 都島美行, 細川明 : 凍結及び乾燥研究会誌, 28, 30 (1982).
  - 22) Y. Sagara, J. Ichiba : Drying Tech., 12 (5), 1081 (1994).
  - 23) 相良泰行, 亀岡孝治, 細川明 : 農機学会誌, 44 (3), 477 (1982).
  - 24) Y. Sagara, A. Hosokawa : Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Drying Symposium (IDS'82), 2, 487, Birmingham (1982).
  - 25) Y. Sagara, A. Hosokawa : Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Drying Symposium (IDS'84), 2, 443, Kyoto (1984).
  - 26) Widodo, M. Tambunan, A. H. : Bul. Keteknikan Pertanian, 10 (2), 52 (1996) (In Indonesian).
  - 27) Wenur, F. : Ph. D. Thesis, Institut Pertanian Bogor, Indonesia, p.58 (1997) (In Indonesian).
  - 28) Y. Sagara : Drying Tech., 19 (2), 281 (2001).
  - 29) Mellor, J. D. and Lovett, D. A. : Vacuum, 18, 625 (1964).
  - 30) 相良泰行 : 「凍結乾燥技術」, pp.223-240, 技術情報協会, 東京 (2001).
  - 31) 都甲洙, 相良泰行, 田畑みずほ, 工藤謙一, 樋口俊郎 : 冷空論, 19 (4), 375 (2002).
  - 32) 上野茂昭 : 冷凍, 79 (915), 14 (2004).
  - 33) 荒木徹也, 相良泰行 : 低温生物工学会誌, 43 (2), 112 (1997).