

## 20. 食品凍結乾燥の基礎知識と実用技術への展開 (4) 実用凍結乾燥装置および周辺技術の開発動向

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

### 1. はじめに

現在、凍結乾燥法は各種薬品や生物材料、飲料などの溶液系材料、細断された食肉や青果物および卵や海藻を含む各種の即席スープ類の製造に利用されている。しかし、高濃度の糖分や塩分を含む材料や大型の細胞質材料の乾燥には採用されていない。その原因はこれらの材料を対象とした乾燥条件が不明で、技術的に克服すべき多くの課題が残され、実用的な乾燥サイクルの設計が困難となっているためである。このような問題点を解決するためには、材料の構造や物性に着目しながら乾燥プロセスにおける熱および物質移動のメカニズムを明らかにするための基礎的研究と、これらの研究に基づく実用装置の設計と最適操作に関する応用的開発研究が必要とされる。

しかしながら、1980年代前半から凍結乾燥に関する学術的報告は数少なくなり、現在では国内または国際会議で報告される学術論文の数も極めて少ない状況にある。このことは凍結乾燥技術にブレークスルーをもたらす画期的アイデアや知見を得ることが困難な状況にあることを物語っていると考えられる。

筆者らは1970年代後半から、主に食品を対象とした凍結乾燥プロセスに関する研究を開始し、現在も周辺技術も含めた研究を継続している。これまでに本講座では、これらの研究成果を含めて凍結乾燥の基礎的技術開発の動向について述べてきた。今回は主にインスタント食品、特にインスタントコーヒーの製造プロセスに用いられている実用凍結乾燥装置と工程に含まれる周辺技術・装置について概説する。また、今年(2004年8月)サンパウロで開催された第14回国際乾燥シンポジウムで発表された凍結乾燥に関する論文の内容を紹介する。

### 2. インスタント化技術の概要

インスタント食品はその調理の簡便さにより、多忙な近代人の食生活に大きな変革をもたらしている。その代表格はインスタント飲料類と即席麺類であろう。これら

の製造工程は多種類の単位操作(unit operation)で構成されるが、その中でも目的の商品を製造するためにはほかの技術で代行できない核心技術と、これを取り巻く汎用的な周辺技術に大別される。たとえば即席麺の製造を可能にした核心技術は生麺のアルファ化(糊化)技術であり、また、凍結乾燥法はインスタント飲料製造の核心技術である。その商品は「フリーズドライ」という乾燥技術の名称をマーケティングの前面に打ち出して販売されている。このうち、アルファ化技術はインドなどの熱帯地域で米を長期貯蔵するために用いられてきた方法を改善・応用した技術であり、歴史的には伝統技術の部類に属している。これに比べ凍結乾燥法は、第二次大戦中に医薬品の製造に用いられ、近年に至って多様なインスタント食品の製造に用いられている代表的核心技術と言える。また、その周辺技術にはカフェインレスコーヒーの製造を可能にし、ビールのホップエキス抽出にも用いられている「超臨界流体抽出」などの技術が用いられている。一方では省力・省エネルギーを目指した機械設備の開発や制御法、さらには環境問題に配慮した製造プラント全体の見直しなども進められている。

このように、食品加工・製造の現場では核心技術と周辺技術の両面に渡って、従来から存在する伝統技術の改善・革新と全く新しい着想から得られた先端技術の導入が進められている。これらの動向を説明するために、次節ではインスタントコーヒー製造プロセスの現状と研究・開発の課題を概観する。

### 3. コーヒー製造プロセスと研究開発の課題

#### 3.1 原料と配合

インスタントコーヒー製造プロセスの工程編成の典型例と現在進展している各工程に関連する先端技術の研究課題を図1に示す。工程は熱的単位操作と機械的単位操作に分けて示している。原料は主にブラジル、インドネ

\* 東京大学 大学院農学生命科学研究科 農学国際専攻  
Dept. of Global Agricultural Sciences, Graduate School of Life and Agricultural Sciences, The University of Tokyo  
原稿受理 2004年10月5日

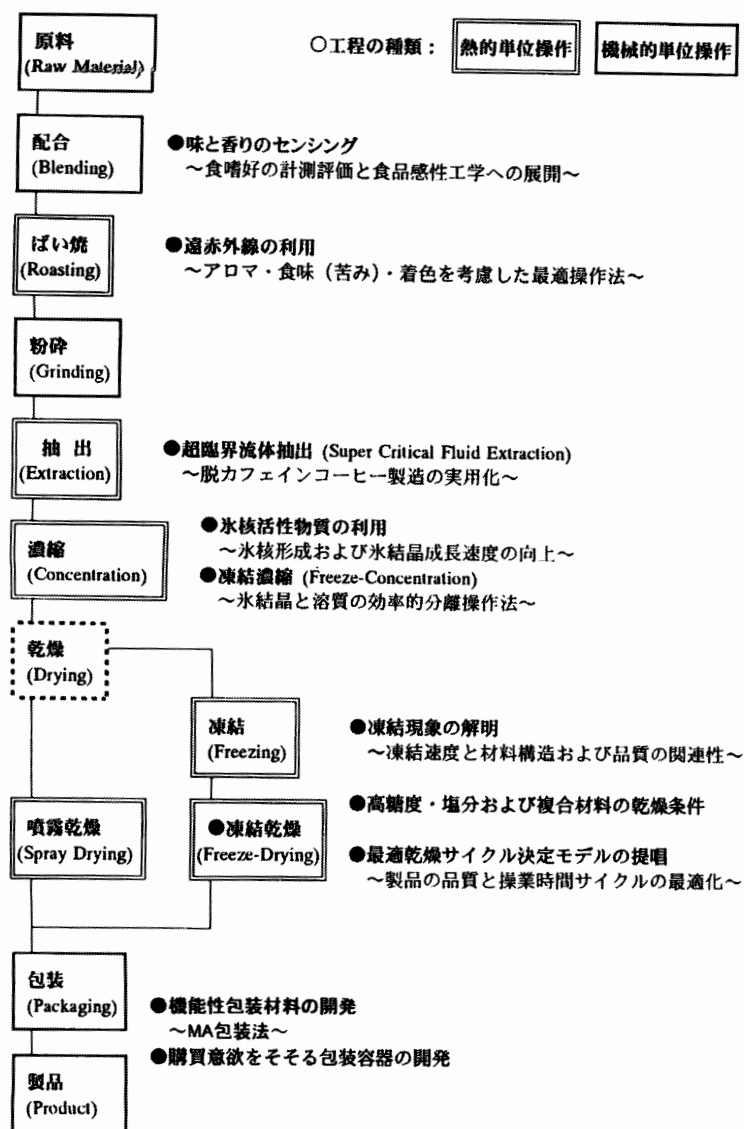


図1 インスタントコーヒーの製造プロセスと技術開発の課題

シアおよびコロンビアなどの国々から輸入されている。日本に輸入される豆は現地にて果肉を除去した後に乾燥・選別した生豆で、その表面色は淡いレモン色を呈している。これらの生豆は製品別に製造会社独自の配合割合で配合される。配合は乾燥製品の特色を創出してその品質を一定に維持し、さらに、その品質を消費者の嗜好と合致させることが販売戦略上の重要課題である。この操作は従来から訓練されたブレンダーの主観によってなされてきた。

このような品質設計やプロダクトマネジメントに関わる操作は、客観的かつ数量化された情報に基づいて行うことが要望され、本講座の「感性センシングシステム(その2)<sup>1)</sup>」で述べた米の食味計に相当する「コーヒー食味計」の開発が望まれている。しかし、嗜好度の低い米を対象とする場合と異なり、嗜好度・加工度ともに高い材料を対象として、近赤外法による生豆の成分分析結果

から最終製品の「香味」に関する評価指数を予測することは困難であり、現在のところ、生豆配合の段階でこの方法を導入することは困難と見なされている。そこで、製造プロセス各段階の品質評価が可能なる多機能食味計の開発が望まれ、その開発の方向は商品に対する消費者の嗜好度合いを把握しやすく、また、加工度のもっとも高い最終製品から原料へ向かうものと考えられる。

### 3.2 ばい焼・抽出

ばい焼はコーヒー豆に褐色の色彩と芳醇なアロマを発生させる加熱操作であり、ばい焼の程度により「浅炒り」「深炒り」などが行われている。この操作には通常加熱テーブル上に堆積した豆を攪拌しながら加熱する方法が採られている。このような加熱操作の伝熱効率を向上させて省エネルギーを達成するためには、熱源に遠赤外線を利用するなどの方法が有効と考えられる。ばい焼を終えた材料は機械的に粉碎される。粉碎後の材料粒子のサイズは次の抽出工程の抽出効率・成分、すなわち歩留まりと香味を決定する重要なファクターである。通常、インスタントコーヒーの抽出には、その抽出歩留まりを高めるために、粉碎したレギュラーコーヒーの粒子より小さいサイズのものが用いられている。

抽出工程では、抽出タンク内に堆積した粒子状材料の上面に熱湯と水蒸気を吹き込むことにより、固形分濃度で約10%の抽出液が得られる。ここでも、熱湯や加熱蒸気の温度が抽出液の品質を制御する主要因となる。この工程に超臨界状態にある炭酸ガスを用いてカフェイン成分のみを選択的に抽出する方法、すなわち、超臨界流体抽出法が導入され、カフェインレスコーヒー製造の核心技術となっている。

### 3.3 濃縮

抽出工程後に得られるコーヒー溶液をそのまま乾燥させるためには膨大な熱エネルギーを必要とする。そこで、乾燥工程の前に抽出液を濃縮し、エネルギーコストを削減する操作が行われている。ここでは、低コストエネルギーで材料の品質的変性を極力抑制する低温度の操作が必要とされる。このため、フレッシュジュースなどの濃縮には減圧濃縮法が採られてきた。この方法は蒸発タンク内の溶液上部空間を減圧することにより水の沸点を降下させ、溶液を低温度に保ちながら水分蒸発を促進させて残留溶液濃度を高める方法である。しかし、この方法により残留溶液の熱的変性を完全に抑制する温度低減効果を得ることは困難であり、また、減圧と蒸発水分の補足に要するエネルギーコストも比較的高いことが問題視

されてきた。特に、アロマの保持が最優先されるべきコーヒー溶液の濃縮では、水分蒸発に伴うアロマ成分の消失が50%以上にもなることが指摘され<sup>2)</sup>、この方法に代わる新技術の開発が切実な課題となっていた。

これらの問題点を改善する方法として「凍結濃縮法」が実用化され、コーヒー製造工程に導入されている。この方法は図2、3に示すような晶析装置と洗浄塔を用いて、コーヒー抽出液を-3~-7℃の低温度に保ち、攪拌しながら溶液中に氷の結晶を析出させ、この氷結晶を洗浄塔で分離することにより溶液の濃縮を達成する方法

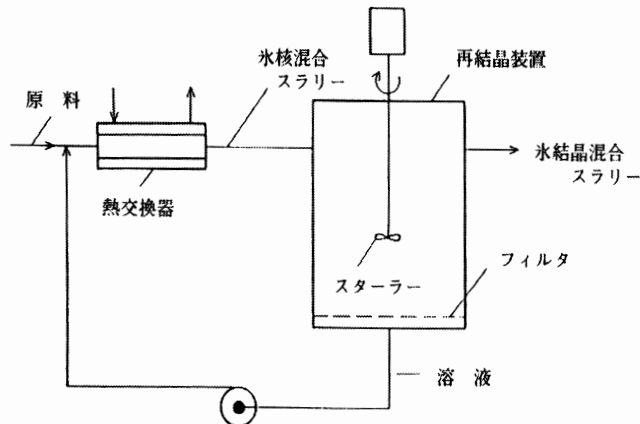


図2 液状材料濃縮用晶析装置

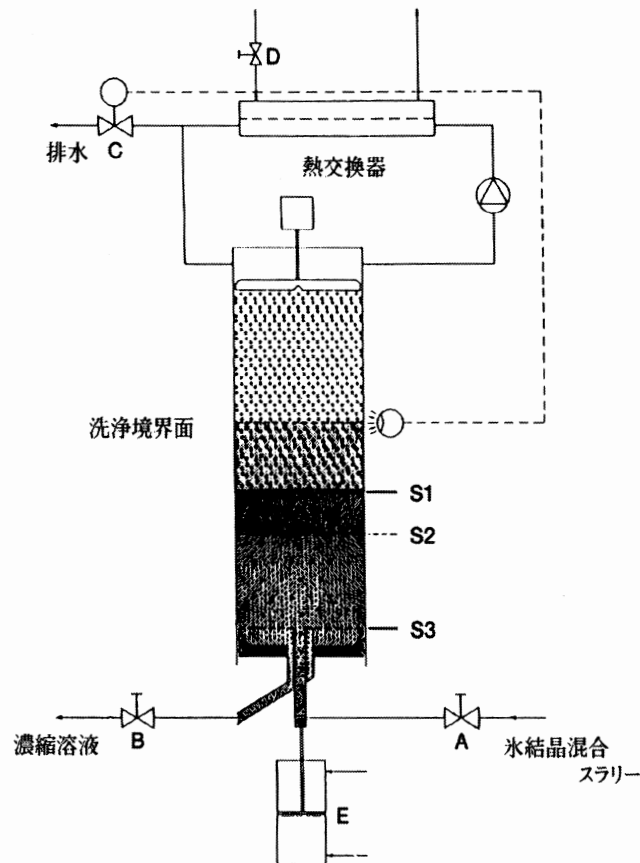


図3 液状材料濃縮用洗浄塔

である。この装置と方法については次節で詳述する。凍結濃縮により溶液の40%前後まで濃縮され、この溶液が乾燥・粉末化される。

### 3.4 乾燥・包装

コーヒー濃縮液の乾燥には噴霧乾燥法 (spray drying) と凍結乾燥法 (freeze-drying) が用いられている。図4に示す噴霧乾燥装置はスキムミルクの粉末化など、多方面で利用されており、この方法により得られるコーヒー粉末は球殻状微粒子となる。第二次大戦後に、国内で最初に販売されたインスタントコーヒーは噴霧乾燥法により製造された。しかし、この方法では乾燥塔に吹き込まれる100℃前後の熱風と噴霧液滴との熱交換により、アロマの散逸と香味の熱的変性を防止することが困難であった。このような問題点を克服する理想的乾燥法として凍結乾燥法が導入された。凍結乾燥プロセスは凍結工程と乾燥工程に分けられ、凍結工程ではスラリー状に予備凍結した濃縮液をトンネルフリーザー入口の金属製平板状コンベア上に供給し (図5)、フリーザー内部温度-40℃

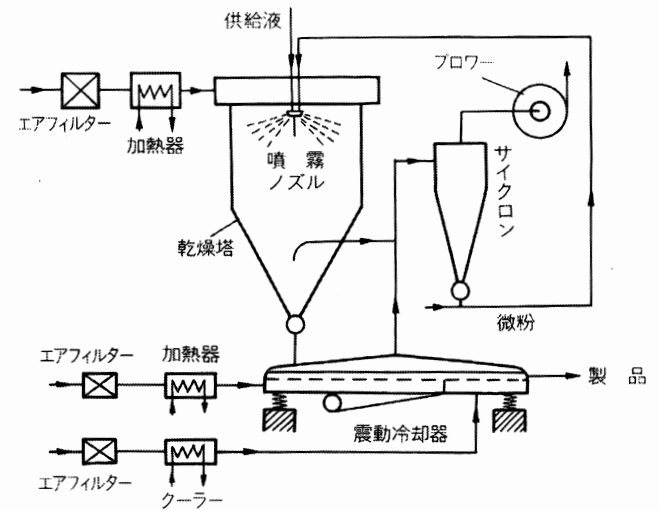


図4 噴霧乾燥装置の構成



図5 予備冷却したコーヒー濃縮液のトンネルフリーザーへの供給 (冷却空気温度: -40℃)

(GEA/Atlas 社提供)

の条件下で厚さ約 15 mm のコーヒー溶液を凍結する (図 6)。フリーザー出口端では凍結材料を機械的に荒破砕し、さらに微粉碎・分級して顆粒状となった粒子のサイズを揃えている。乾燥工程では、凍結粒子を平板トレー上に厚さ約 15 mm の堆積層とし (図 7)、これを凍結乾燥装置内のラック式過熱棚上 (図 8) に搬入して乾燥する。したがって、乾燥後に得られる顆粒状粒子の形状

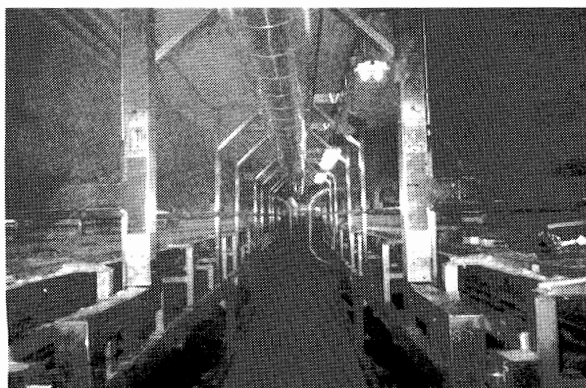


図 6 トネルフリーザー内部 (2系列コンベア内蔵型)  
(GEA/Atlas 社提供)

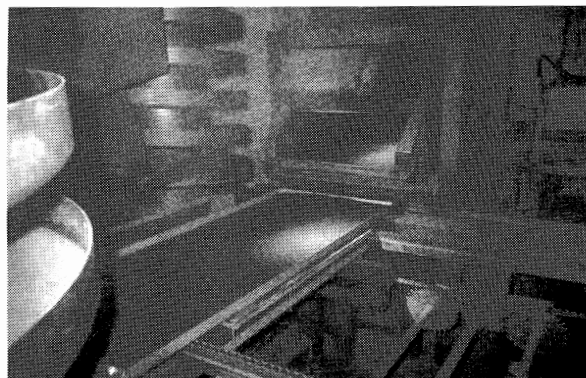


図 7 凍結顆粒状コーヒーのトレイ充填  
(GEA/Atlas 社提供)



図 8 連続式凍結乾燥機チャンバー内のラック式乾燥棚

は凍結粉碎後に形成されたものとなる。

凍結乾燥製品は一般に多孔質となり、水分を吸収しやすい性質を持っている。この性質は水を短時間に吸収して元の状態に復元するインスタント食品が基本的に具備すべき重要な特性である。しかし、他方では貯蔵中に吸湿・酸化して腐敗や変性を引き起こしやすく、衝撃に対しても弱い性質を持っていることになる。このために、乾燥製品の包装にはアルミフォイルやガラス容器が多用され、さらに機械的衝撃に強い外装材が必要となる。また、酸化防止のために包装袋内部に窒素ガスを封入するなど、いわゆる MA (Modified Atmosphere) 包装法などが採用されている。また、消費者の購買意欲をそそる各種包装容器のデザインも重要な検討課題となっている。

#### 4. 実用凍結濃縮システム

##### 4.1 晶析装置

液状食品の凍結濃縮に実用的に用いられているシステムは、晶析装置と洗浄塔で構成されている。図 2 に示すように、晶析装置は氷核を発生させる熱交換器と氷核サイズの成長を促して結晶化させる再結晶装置から構成されている。熱交換器には伝熱表面に付着する氷核を掻き出し・分離する回転ブレードが内蔵されている。氷核を含むスラリー状の溶液は再結晶装置に送られ、そこで氷結晶と溶液が膜分離される。スラリーは次のステップの分離装置、すなわち洗浄塔に送られ、一方、膜分離された溶液は熱交換器へ還流される。再結晶装置内で形成される球状氷結晶の直径は、氷核を含むスラリーの滞留時間と温度に依存するが、40%濃度のサッカロース溶液を 2 時間で処理した場合の氷結晶サイズは約 1 mm となる。

##### 4.2 洗浄塔による濃縮

晶析装置により得られたスラリー溶液から氷結晶を分離し、溶質濃度を高めるための方法には機械的プレス、遠心分離機および洗浄塔 (wash column) を用いる方法があるが、コーヒー溶液の濃縮には分離効率の面で優れている洗浄塔が用いられている。この装置はオランダのグレンコ社が開発したもので、図 3 に示すように垂直シリンダー、シリンダー底部のピストンおよび上部の氷層掻き出し用回転ブレードにより構成されている。

ピストンはその中心部にスラリー導入孔と氷結晶と溶液を分離する多孔表面を有している。ピストンは図の S1 と S2 間を往復する。ピストンが S1 にあるとき、バルブ B と C を閉じてバルブ A を開けると、バルブ A の手前にある再結晶装置からのスラリー輸送による洗浄塔内圧力上昇により、ピストンは下部方向へ移動し、これにより形成されるスペースは徐々にスラリーで満たされる。ピストンが S3 の位置に到達した時点で、バルブ A を閉じ、バルブ B を開ける。ここで水力シリンダー E を動作させ

てピストンを上昇させると、氷結晶はピストン上部に運ばれ、溶液は下部に移動して分離・濃縮され、洗浄塔外へ輸送される。ピストンがS2の位置に達すると、氷結晶が堆積して氷柱を形成する。このようにして、氷柱上端は回転ブレードに押し付けられ、掻き出されてフレーク状となった氷は熱交換器から導入される水により融解して再度熱交換器に送られる。熱交換器から氷柱上部に導入される水の温度は、バルブDの開閉により熱交換器に導入される蒸気量を制御することにより、コントロール可能である。また、融解水の一部分は氷層下部へと流下して氷層中の残留溶液を洗い流すために利用される。洗浄は単にバルブCを閉じて融解水の排出を止め、これを還流させることにより可能である。氷柱中心部に設置された光電管はバルブCの開閉動作を制御しながら、洗浄境界面を定位置に保つ。

このような洗浄塔の水分離能力は単位時間、単位氷柱断面積当たりで換算して3000～10000 kg-ice/(hr.m<sup>2</sup>)の範囲にある。また、洗浄塔から排出される水の中に含まれる溶質濃度は10 ppm以下であり、きわめて高性能の分離効率が達成されている。この装置の開発により、コーヒー溶液のアロマ散逸と熱的変性がほぼ完全に防止され、凍結乾燥製品の品質を格段に向上させた革新的技術として評価されている。

### 5. 乾燥時間短縮法の開発

#### 5.1 加熱サイクルによる方法

通常、実用規模の凍結乾燥操作は、材料の品質劣化を招かない加熱温度条件を経験的に決定し、その温度を採用して加熱棚温度一定の条件下で行われることが多い。また、凍結乾燥プラントを保有していない食品メーカーは、レシピや包装形態などを決めて、乾燥機を保有している加工メーカーに製造を委託している。したがって、加工メーカーは多くの食品会社から多様な食品材料の製造を請け負うことになり、きめ細かなプラントの制御が困難となり、多種類の食品材料に適用可能で最も安全な制御法を採用せざるを得ない状況となっている。

図9は卵スープの乾燥サイクルを改善し、乾燥時間の短縮に成功した例を示す。加工メーカーでは棚温度一定の条件下で乾燥を行っていたが、この方式では乾燥工程に20hr時間以上を必要とし、これに乾燥前後の処理工程に要する時間を加えると24hr以上を必要としていた。このため、作業員の就労時間帯がシフ

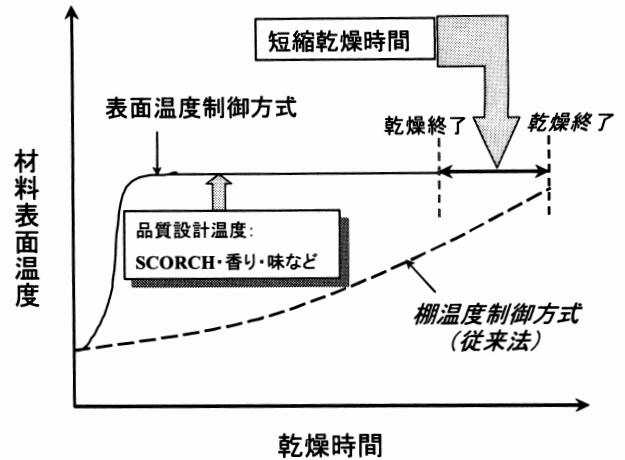


図9 表面温度制御方式による乾燥時間の短縮

トする事態となって、雇用のためのコストが割高となり、また、エネルギーコストが高くなる原因となっていた。

筆者らはK社の依頼により、最適加熱条件を探り、乾燥開始直後のできるだけ早期に材料表面温度を「品質設計温度」まで上昇させ、その後、その温度を維持する方式を提案した。その結果、17hr以内の乾燥サイクルが達成され、全工程の所要時間も24hr以内となった。品質設計温度は「最終製品の品質許容範囲における材料表面最高温度条件」に相当し、卵スープの場合には、乾燥過程で表面に生ずるSCORCH色（焦げ色）が最大の要因となった。また、この加熱プログラムを実用機で達成するために、乾燥機メーカーと乾燥機設計に関する検討を行い、乾燥サイクルのスケールアップを実現した。

#### 5.2 加熱棚の形状改善による方法

上述した乾燥サイクルの短縮法に加え、さらなる乾燥時間の短縮を図るために、図10に示すような凸状加熱棚とこれに密着する材料用トレーを開発した。平板加熱棚上に設置したトレーを介する加熱方式では、昇華乾燥の後期に図(a)に示されるような凍結部が残留し、この

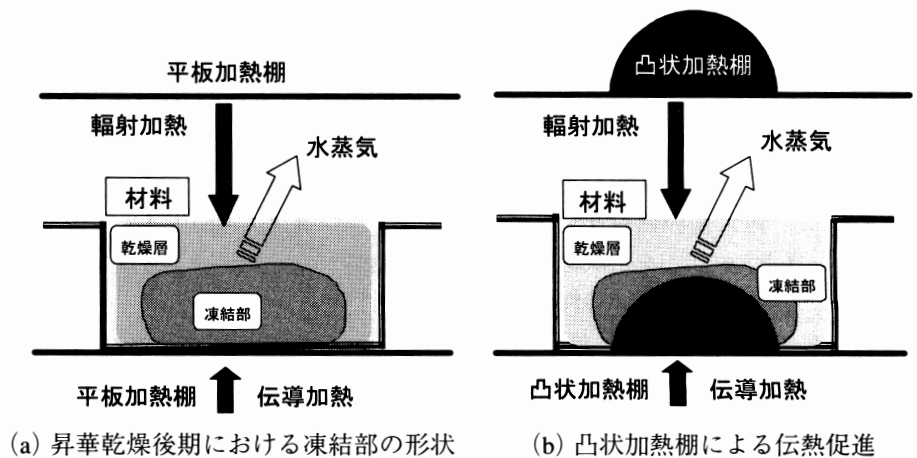


図10 凸状加熱棚による昇華乾燥後期凍結部への伝熱促進

凍結部を取り巻くように形成される多孔質乾燥層が伝熱抵抗となって、乾燥速度、すなわち昇昇面の移動速度が次第に遅くなる。そこで、図(b)に示すように、あらかじめ乾燥後期に形成される凍結部の形状に合わせた形状を有する凸状加熱棚を用いることにより伝熱促進を図り、乾燥時間の短縮を達成した。これらの成果は大学・食品企業・乾燥機メーカー3者の共同特許として、現在公開されている。

## 6. 凍結乾燥技術に関する研究動向

著者らは今年8月ブラジル、サンパウロで開催された国際乾燥シンポジウム (IDS2004) に出席し、主に食品材料を対象とする乾燥技術に関する研究動向を知る機会を得た。本シンポジウムは2年ごとに開催される、乾燥分野において最大規模の国際会議であり、乾燥機構および乾燥装置に関する基礎研究をはじめ、製紙、木材、ポリマーなどの化学物質、医薬品および食品の乾燥に関する応用研究の分野で、最新の研究成果および実用的技術に関する情報が提供される場として知られている。

本シンポジウムには基調講演およびポスター発表を含め、約300件の発表が登録されていたが、凍結乾燥に関する発表件数は15件であり、このうち食品を対象としたものは8件であった。これらの内容は主に、青果物に対する凍結乾燥法の適用可能性に関する検討、乾燥中の材料挙動を予測する数理モデルの開発とその検証、常圧下における凍結乾燥法の開発に関する研究であった。そこで、本節では、本シンポジウムにおいて発表された食品材料の凍結乾燥に関連した論文を上記の研究内容ごとにレビューする。なお、本シンポジウムで発表された講演要旨はIDS2004のホームページ (<http://www.feq.unicamp.br/ids2004/>) に掲載されている。

### 6.1 青果物に対する凍結乾燥の適用可能性に関する検討

従来より青果物を対象とした凍結乾燥の研究事例は報告されてきており、実験によって得られる青果物の乾燥特性曲線は凍結乾燥プロセスの予測および最適化を検討する上で重要なデータとなることが指摘されている。Marques and Freireの研究<sup>3)</sup>は、南米産の熱帯果物のうち、パイナップルとグアバを供試材料として凍結乾燥実験を行い、乾燥特性曲線を得た。また、その理論的予測法としてPage<sup>4)</sup>モデルを用いたところ、実測結果と良好に一致する計算結果を得ることができた。

### 6.2 凍結乾燥挙動予測モデルの開発とその検証

凍結乾燥プロセスを予測する数理モデルは今日までに数多く開発されており、その予測精度によってモデルの信頼性が評価される。Edinaraら<sup>5)</sup>は新たに、凍結乾燥プロセスの予測モデルを開発し、インスタントコーヒーおよびスキムミルクを供試材料とした凍結乾燥実験の実測値と比較することにより、数理モデルの妥当性を検証した。本モデルはLiapis-Sadikogluモデル<sup>6)</sup>を修正したものである。さらに、本モデルにPlackett-Burmanの手法<sup>7)</sup>を導入することによって乾燥時間に影響を及ぼす主要な操作因子を抽出し、これらの影響因子の値を変化させながら、シミュレーションを実施した。

### 6.3 常圧下凍結乾燥法の開発動向

近年、凍結乾燥の省コスト化を図るため、大気圧、すなわち常圧下における凍結乾燥法（以下、常圧凍結乾燥）が注目され始めている。本乾燥法を用いることにより排気システムの装置や設備を削減することができ、設備費や運転コストの低減が期待される。しかしながら、本乾燥法は乾燥時間の増大が懸念されるとともに、適用範囲に関する基礎データが不足している現状にある。このため、常圧凍結乾燥は産業分野で実用化される段階には至っておらず、開発途上の技術となっている。このため、本乾燥法および装置に関する研究報告は増加傾向にあり、本シンポジウムにおいても本乾燥法に関する研究発表は食品の凍結乾燥に関連する発表数のうち半数を占めていた。その内容は以下に概説するように、基礎設計や乾燥条件が対象食材に及ぼす影響の評価に関する報告であった。

### 6.4 常圧閉鎖系流動層凍結乾燥システム

Stawczykら<sup>8)</sup>は常圧凍結乾燥の原理にヒートポンプを組み込んだ閉鎖系凍結乾燥システムを開発した。本シス

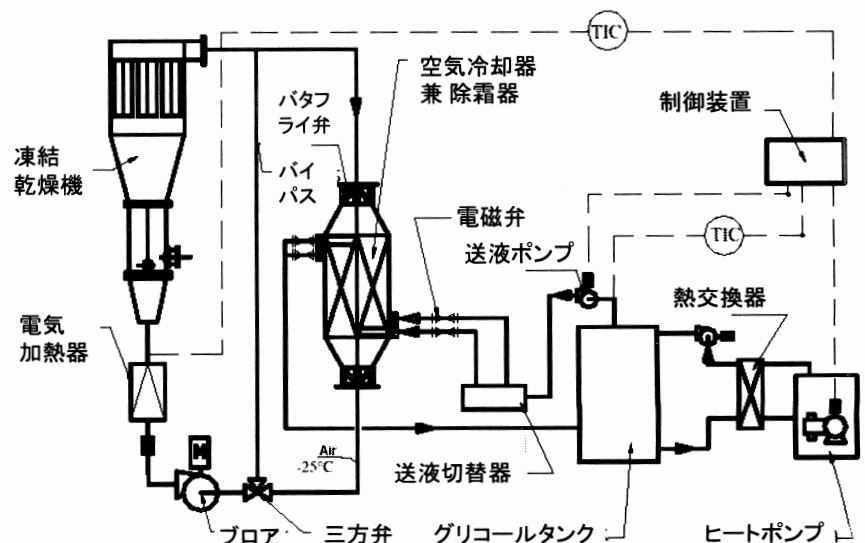


図11 常圧密閉式凍結乾燥装置

テムの概念図を図11に示す。本システムは凍結乾燥部、除湿用凝縮器、空気加熱用電気ヒータ、熱交換器および送風機で構成され、乾燥部へは乾燥媒体として加熱された除湿空気が供給される。また、除湿用冷媒としてはグリコール溶液を使用している。なお、本システムは閉鎖系であるため、系外への粉塵や臭気の放出を抑えることが可能である。

### 6.5 流動層凍結乾燥システム

Odilio<sup>9)</sup> およびTomova<sup>10)</sup> はともに、食品材料を対象として流動層による常圧凍結乾燥実験を実施している。具体的に、前者はエンドウ豆を供試材料として乾燥温度条件の変化が及ぼす乾燥製品の品質への影響を評価することを目的として、各温度条件下で得られた乾燥材料の色、水分活性、浮遊度、かさ密度および復水性を測定した。その結果、エンドウ豆の凍結点以下の温度条件下で乾燥した場合、上記の測定項目は乾燥前後で良好に維持されることが明らかとなった。また、後者は乾燥速度と乾燥空気流入温度とその流速、被乾燥食材の重量とその直径との相互関連性を評価した。また、同食材の等温吸着曲線を実測し、BETモデルおよびGABモデルにより求められる予測値と比較した。これらの結果は常圧凍結乾燥プロセスを記述する数理モデルを構築する際に、有用なデータとなることが示された。

一方、Menshutina<sup>11)</sup> は流体力学モデルを用いて、流動層による常圧凍結乾燥プロセスを解析した。本モデルを用いることにより、一次乾燥期間における含水率の経時変化を予測することが可能となり、予測値は実測結果と良好に一致することが明らかとなった。さらに、常圧凍結乾燥装置のエネルギー効率を評価したところ、従来式の凍結乾燥装置では最大0.2であるのに対し、本研究で採用した乾燥装置は最大0.35であることがわかった。

### 6.6 今後の展望

本シンポジウムの発表に観られる総括的傾向として、乾燥分野全般にわたって熱・物質移動機構をマクロおよびミクロな視点で解明する基礎的研究の報告は減少する一方で、たとえばナノサイズの材料などの新素材に対する乾燥法の検討や数理モデルによるシミュレーション解析を題材とする応用研究の隆盛が観られた。凍結乾燥も例外でなく、国内外ともに凍結プロセス中の諸現象の解明や実用生産で抱えられている課題の解決を目的とする研究報告は数少ない現状である。今後、常圧凍結乾燥の

ような改良型技術への関心が凍結乾燥機構に関する基礎研究への回帰に発展することが期待される。

## 7. おわりに

凍結乾燥法の最大の課題である乾燥サイクルの最適化を図るためには、乾燥プラントの設計・運転に関する改善とともに、被乾燥材料の凍結法-乾燥層構造-移動物性値の相互関連性に関する基礎的情報が必要である。特に、乾燥層の構造を人為的にコントロールすることが可能である溶液系材料を対象とする場合には、これらの情報が重要となる。これらの情報が得られれば、乾燥サイクルのシミュレーションモデルにより、最適サイクルの検討を精度よく行うことが可能となる。乾燥サイクルの改善例に示したように、本講義が民間企業と大学の共同開発研究の端緒となれば幸いである。

## 文 献

- 1) 相良泰行：冷凍，71 (913)，37-44 (2003)。
- 2) 相良泰行：「食の先端科学」，p.48，朝倉書店，東京 (1999)。
- 3) L. G. Marques, J. T. Freire : Proc. 14<sup>th</sup> IDS2004 (Sao Paulo, Brazil, Aug.2004), Vol.C, pp.1628-1635, IDS, Brazil (2004)。
- 4) Page, C. : "Factors Influencing the Maximum Rate of Drying Shelled Corn in Layers", M.S. Thesis, Purdue University (1949)。
- 5) Edinara, A. B., Eduardo, C. V. T., Rubens, M. F. : Proc. 14<sup>th</sup> IDS2004 (Sao Paulo, Brazil, Aug.2004), Vol.A, pp.477-484, IDS, Brazil (2004)。
- 6) Liapis, A. I., Sadikoglu, H. : Drying Tech. 15 (3-4), 791 (1997)。
- 7) Plackett, R. L., Burman, J. P. : Biometrika, 33, 305 (1946)。
- 8) J. Stawczyk, S. Li, R. Zylla : Proc. 14<sup>th</sup> IDS2004 (Sao Paulo, Brazil, Aug.2004), Vol.B, pp.949-953, IDS, Brazil (2004)。
- 9) Odilio, A. F., Pablo, G. P., Trygve, M. E., I. Strommen : Proc. 14<sup>th</sup> IDS2004 (Sao Paulo, Brazil, Aug.2004), Vol.C, pp.1521-1528, IDS, Brazil (2004)。
- 10) N. Menshutina, A.E. Korneeva, S. Goncharova, H. Leuenberger : Proc. 14<sup>th</sup> IDS2004 (Sao Paulo, Brazil, Aug.2004), Vol.A, pp.680-686, IDS, Brazil (2004)。
- 11) P. Tomova, W. Behns, H. Haida, M. Ihlow, L. Morl : Proc. 14<sup>th</sup> IDS2004 (Sao Paulo, Brazil, Aug.2004), Vol.A, pp.526-532, IDS, Brazil (2004)。