

第5章 高水分農産物中の水分移動

5.1 はじめに

第4章までで糖への水分収着，糖水溶液を取扱い，溶液熱力学の有効性を示した。そこで本章では実際の青果物に対して糖水溶液のモデルがどの程度適用できるかについて検討した。

一般に青果物は水分が高く，その鮮度が商品として重要な価値を持つ農産物であるが，収穫後も旺盛な生理代謝を続けており，それゆえに変質，腐敗し易く，収穫の直後から品質，鮮度の低下が始まる。この品質低下の原因は主として，①呼吸等による成分の損耗・変質，②蒸散による水分の損失，③微生物による腐敗，の3つが挙げられる。したがって，青果物の貯蔵ではこれらの要因による劣化速度を極限まで小さくする事が究極の目的となる。

そこで，本研究では貯蔵に関して最も基本的な青果物などの高水分農産物内の水分移動を研究するために，高精度な実験装置を試作するとともに，レタスを用いて貯蔵実験を行い，レタス内部の水分状態の把握と水分移動係数の定式化を行った。また，今回の研究ではレタスの劣化の指標を完成するための検討も合わせて行った。今回レタスを用いた理由としては，レタスは水分が約95%と多く，傷み易い野菜の代表であり，従来，適切な貯蔵方法が無いなどためである。

表1 レタスの成分表

水分	95.4%
タンパク質	1.0%
脂質	0.2%
糖質	2.4%
繊維	0.5%
灰分	0.5%

5. 2 解析モデルと解析方法

(1) レタスの水分移動モデル

(a) レタスと水分活性¹⁾

生鮮食品である青果物は水分含量が高く、果実85~90%、野菜90~95%が水分である。茎や根の先端などの分裂組織の細胞以外では原形質は細胞の一部を占めるにすぎず、種々の物質の溶液からなる液胞が細胞の中に存在する。多くの成熟した細胞では液胞が細胞の大部分を占めており、原形質は細胞の内側に薄い膜状となって存在するにすぎない。ここでは、レタスを例にとりその水分について考える。液胞をもった細胞から水が消失する場合、原形質からも若干の水が失われるが、主としては液胞の水がほとんどである。表1にレタスの成分表を示した。植物からの水分の移動を考えるにあたり、植物をそのほとんどが水という成分特性と、またその水のほとんどが自由水であることから、レタスを溶媒(水)に各溶質(水以外の成分)が溶けた状態である溶液と見なす。そしてその溶液のまわりを溶液から外気への水分移動を妨げる膜が覆っているものとする。ここでの膜とは植物細胞の細胞膜や細胞壁等の植物からの水分の蒸散を抑制する領域全てを意味する。野菜をこのようなモデルで考えた場合、溶液の水分活性はその含水率と釣り合う相対湿度となる。言い換えれば含水率はその相対湿度に対する野菜の極限の平衡含水率と考えることができる。このようにして野菜からの水分の蒸散を考えると、溶液を覆う膜により蒸散速度が抑制されるが最終的には極限の平衡含水率に達するまで蒸散は行われることが予想される。ここで水分活性の式¹⁾を以下に示す。

$$a_w = \frac{p}{p_0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (5-1)$$

ただし、 n_1 : 溶質のモル数 n_2 : 溶媒のモル数

現実には野菜は生き物であるので、時間の経過と共にその生理活性からくる酵素の作用によって組織の劣化が生じ時間経過と共に膜の水分通過の抑制効果も低下し、その結果蒸散速度が変化することが予想される。

(b) 植物細胞における水分移動^{2) 3)}

今回水分移動の対象としているのは収穫後のレタスであり、細胞内の外部からの水分供給は行われぬ。また、レタスの貯蔵環境が、低温・高湿度の暗所の閉鎖系であることを考慮すると、気孔は閉じたままであると考えられる。このような状態の一枚のレタス葉断面の模式図を図1に示した。図の細胞は細胞壁を通じてつながっており、表皮で気孔が閉じている状態では原形質内部の水は細胞壁中の5nm以上あると予想される間隙の水につながり、さらに呼吸腔内部の細胞壁表面の液状水の状態で存在する水につながっていると考えられる。この呼吸腔内部の相対湿度は、細胞の浸透圧の影響を受け若干100%より下がっていると思われる。

今、細胞を構成する原形質を溶液とみなしたときの浸透圧は平均的な場合水ポテンシャルで20気圧程度と言われており、この圧力と釣り合う力を持つ水分の相対湿度は、

$$\Delta \mu = R T \ln (p / p_0) \quad (5-2)$$

より、

$$\Delta P = R T / V \cdot \ln (p / p_0) \quad (5-3)$$

$$= -10.7 T \log (100 / p) \quad (5-4)$$

ただし、R：気体定数，T：絶対温度，V：水の部分モル容量の式から計算できる。これによると，外部湿度が99%のとき-14気圧で98%のとき-28気圧となり，呼吸腔の相対湿度は98%と99%の間の値であると推定できる。

また，表皮の水分移動に対する抵抗を考えると，気孔細胞が閉じている場合でもこの細胞の抵抗が他の表皮細胞と比較して最も小さいため，気孔細胞下の呼吸腔で蒸発した水分が気孔部から外部へ移動する移動形態が大部分を占めるものと考えられる。レタス葉の水分がかなり小さくなり，細胞の原形質，細胞壁，呼吸腔という水のつながりが切れると，細胞壁中の間隙水は5nm以上の毛管に凝縮した水と同じ様なことになり，この水を動かすための水ポテンシャルは

$$\Delta P = - (2 \sigma \cdot \cos \alpha) / r \quad (5-5)$$

ただし， σ ：水の表面張力， α ：接触角， r ：毛管半径から，接触角を0，毛管半径を5nmとして計算した値の約600気圧となり，これは相対湿度では約63%を意味する。従って，細胞中の水は外部の相対湿度が約63%のときに細胞壁を除くほとんどの水がなくなることになると予想される。

(c) 水分移動モデル

前節で述べた実際の細胞中の水移動を記述する物理モデルをここでは考える。モデルは以下の5つの仮定を持つ。

- ①水はすべて，細胞質，細胞壁，呼吸腔，気孔間隙の順に移動する。
- ②液状水で存在するのは呼吸腔の細胞壁表面までで，その後は水蒸気移動とする。
- ③細胞の浸透圧は考慮しない。したがって呼吸腔の相対湿度は100%とする。
- ④細胞の水分変化にともなう収縮は考えない。
- ⑤毛管凝縮水の蒸発モデルは考えない。

これらの仮定のもとでのレタスの水分移動について考え，水分の膜透過モデルを想定し，定式化することを考える。図2に膜透過モデルを考えた。ここで，膜とは気孔細胞部，水蒸気部は呼吸腔，水部分は細胞質から細胞壁につながる水をモデル化したものである。レタス中の水分移動において膜を通り抜ける水分は図2に示すような抵抗を受けるが，このとき水が受ける総括抵抗 k_a は次のようになる。

$$k_a = \frac{1}{\frac{1}{k_i} + \frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_o}} \quad (5-6)$$

このときの水分フラックスを考えると、

$$J = k_a (p_{in} - p_{out}) \quad (5-7)$$

$$= k_a p_s (H_{in} - H_{out}) \quad (5-8)$$

$$= k_a p_s l \frac{dH}{dx} \quad (5-9)$$

したがって，水分移動速度は，水分フラックスの位置微分で与えられるから，^{4) 5)}

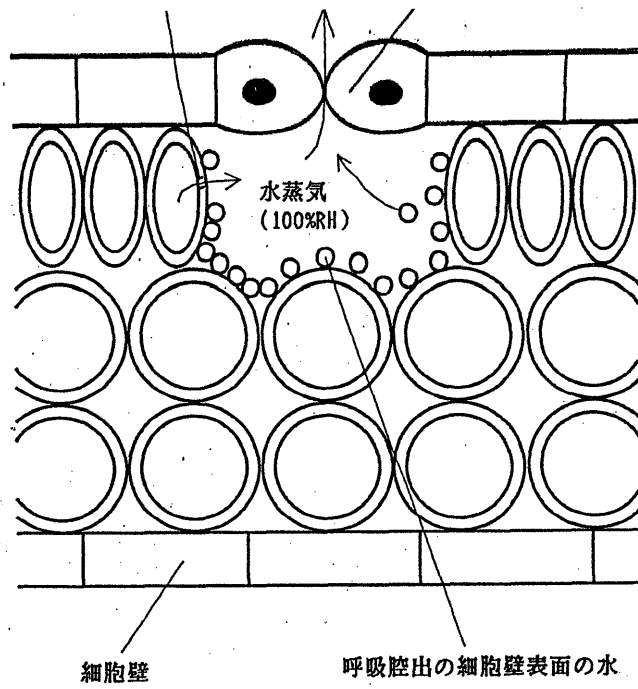


図1 植物細胞における水分移動の模式図

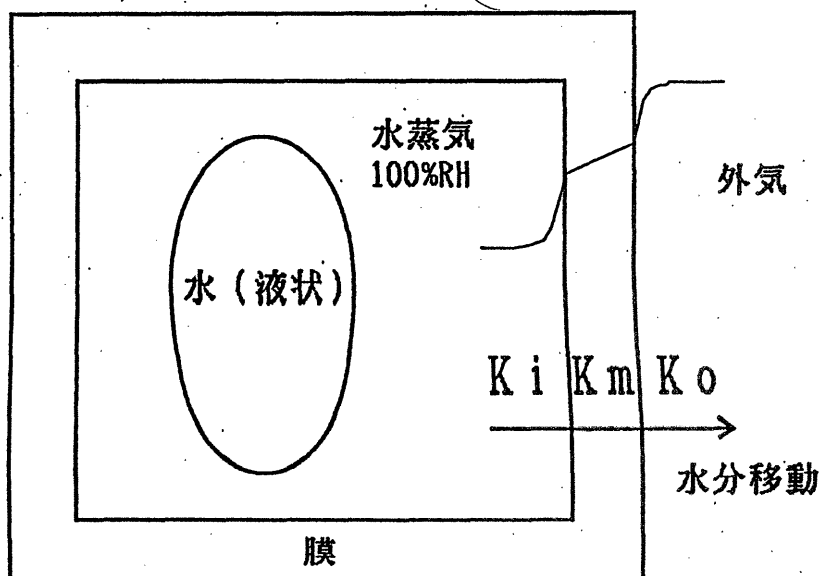


図2 レタス中の水分移動モデル

$$\rho \frac{\partial M}{\partial t} = \frac{\partial J}{\partial x} = k_a p_s l \frac{\partial^2 H}{\partial x^2} \quad (5-10)$$

ただし、 k_i : 膜内側の境界層抵抗 k_m : 膜の抵抗 k_o : 膜外側の境界層抵抗
 p_{in} : 膜内側の水蒸気分圧 p_s : 飽和水蒸気圧
 p_{out} : 膜外側の水蒸気分 H_{in} : 膜内側の相対湿度
 H_{out} : 膜外側の相対湿度 ρ : 水の密度
 x : 平板の厚み方向の距離 l : 境界層を含めた膜厚み t : 時間
 M : 時間 t における水分

となる。また、(5-10)式は湿度状態についての水分移動の式であるから水分状態についての式に置き換えるため、水分 M と相対湿度 H の間の関係を関数 f 、逆関数 g を用いて表すと、

$$M = f(H) \quad (5-11)$$

$$H = f^{-1}(M) = g(M) \quad (5-12)$$

となり、この(5-12)式の位置 x についての2階微分をとると、次の式が得られる。

$$\frac{\partial^2 H}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 g(M)}{\partial M^2} \cdot \frac{\partial M}{\partial x} + \frac{\partial g(M)}{\partial M} \cdot \frac{\partial^2 M}{\partial x^2} \quad (5-13)$$

ここで、(5-13)式の右辺第1項は明らかに小さく、無視できるので、

$$\frac{\partial^2 H}{\partial x^2} = \frac{\partial g(M)}{\partial M} \cdot \frac{\partial^2 M}{\partial x^2} \quad (5-14)$$

したがって(5-10)式は、

$$\frac{\partial M}{\partial t} = D \frac{\partial^2 M}{\partial x^2} \quad (5-15)$$

$$D = \frac{k_a p_s l}{\rho} \frac{\partial g(M)}{\partial M} \quad (5-16)$$

この(5-15)式は平板の場合の拡散方程式と同形となるため、水分変化が得られればレタス内の水分移動係数 D を算出することができる。

(2) 水分移動係数の計算方法⁶⁾

レタスの試料片を平板と仮定し、平板の厚み方向にのみ水分が移動すると仮定すると、この場合の水分移動は次の拡散式で表される。

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial M}{\partial x} \right] \quad (5-17)$$

ここでレタス内部の水分移動係数が一定であるとする、水分移動係数 D は x の関数ではないから(5-17)式は次のようになる。

$$\frac{\partial M}{\partial t} = D \frac{\partial^2 M}{\partial x^2} \quad (5-18)$$

境界条件として初期水分が平板内部で均一であり、表面水分が平衡含水率に保たれているとすれば、

$$\begin{aligned} x = l \text{ において} & \quad M = M_0 \\ t = 0, 0 \leq x \leq l \text{ において} & \quad M_0 = \text{const} \end{aligned}$$

ただし、 x : 厚み方向の距離 M_e : 平衡含水率 l : 厚さ M_0 : 初期水分
 t : 時間 M : 時間 t における水分

したがって、その解は⁷⁾

$$\frac{M_0 - M}{M_0 - M_e} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left\{-D(2n+1)^2 \frac{\pi^2 t}{l^2}\right\} \quad (5-19)$$

ここで(5-19)式において

$$MR_T = \frac{M - M_e}{M_0 - M_e} \quad (5-20)$$

とすると、任意の測定時間 t_1 , t_2 に対し、 MR_{t_1} , MR_{t_2} は次のようになる。

$$MR_{t_1} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left\{-D(2n+1)^2 \frac{\pi^2 t_1}{l^2}\right\} \quad (5-21)$$

$$MR_{t_2} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left\{-D(2n+1)^2 \frac{\pi^2 t_2}{l^2}\right\} \quad (5-22)$$

ここで時間 t を無次元化し、 T とすると

$$T = \frac{D t}{l^2} \quad (5-23)$$

この時の水分比率を MR_T とすると、拡散方程式の解は、

$$MR_T = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\{-\pi^2 (2n+1)^2 T\} \quad (5-24)$$

よって、水分比率 MR_T は T のみの関数となり、一本の特定な曲線を示す。このとき、実際の微小時間 Δt , 無次元化された微小時間 ΔT を考えると

$$T + \Delta T = \frac{D (t + \Delta t)}{l^2} \quad (5-25)$$

$$= \frac{D t}{l^2} + \frac{D \Delta t}{l^2} \quad (5-26)$$

$$\Delta T = \frac{D \Delta t}{l^2} \quad (5-27)$$

ここで、 $\Delta t = t_2 - t_1$, $\Delta T = T_2 - T_1$ とし、 D は一定とすると、水分移動係数 D は次のようになる。

$$D = \frac{T_2 - T_1}{t_2 - t_1} \times l^2 \quad (5-28)$$

このように実験によって得られた曲線と実際の時間 t_1 , t_2 から MR_{t_1} , MR_{t_2} を求め、これから(5-24)式を理論式とした曲線から無次元時間 T_1 , T_2 を求め、(5-28)式を用いて水分移動係数 D を求める。

(3) 水分活性による水分移動係数の計算方法

水分活性の(5-1)式を(5-12)式の g に適用し、水分移動係数 D を表す式を導く。野菜の水分と釣り合う相対湿度は(5-1)式より

$$H = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (5-29)$$

ここで、

$$n_2 = \frac{W_w}{1.8} = \frac{M \times W_d}{1.8} \quad (5-30)$$

$$n_1 = \frac{W_d}{m_a} \quad (5-31)$$

となるので(5-29)式は

$$H = \frac{M \times m_a}{M \times m_a + 1.8} \quad (5-32)$$

ただし、H：相対湿度 n_1 ：溶質のモル数 n_2 ：溶媒のモル数 W_w ：水の重量

M：水分 W_d ：レタスの乾量 m_a ：溶質の平均分子量

で表される。(5-11)式と(5-32)式より

$$g(M) = \frac{M \times m_a}{M \times m_a + 1.8} \quad (5-33)$$

上式を水分Mについて微分すると

$$\frac{\partial g(M)}{\partial M} = \frac{m_a(M + 1.8) + M \times m_a^2}{(M \times m_a + 1.8)^2} \quad (5-34)$$

(5-16)、(5-34)式より

$$D = \frac{k_d p_s l}{\rho} \times \frac{m_a(M + 1.8) + M \times m_a^2}{(M \times m_a + 1.8)^2} \quad (5-35)$$

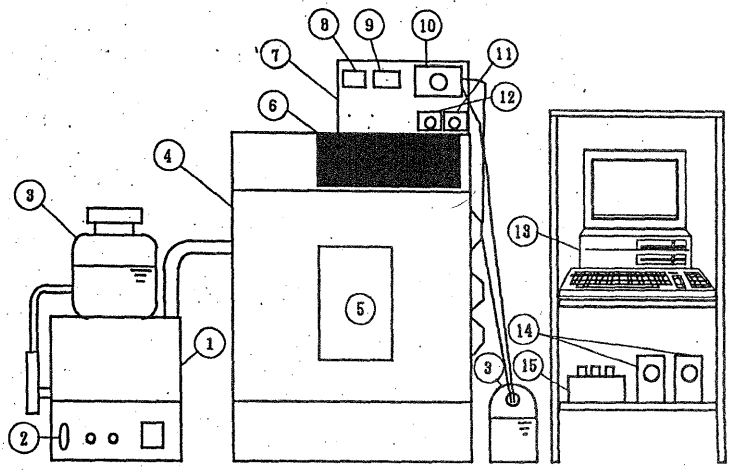
実験結果の解析には、C言語を用いてこれらの解析を行い水分移動係数を算出するプログラムを自作し用いた。プログラムは、初期設定部、回帰計算及び拡散係数算出部、画面表示及びファイル記録部から成っている。

5.3 実験装置

貯蔵中、野菜は様々な環境因子に影響され変質するが、最も大きな影響を与える因子は温度、湿度、酸素濃度である。今回は、この因子の内、温度・湿度を制御し水分計測実験を行うために、高精度で安定性の高い恒温恒湿槽に試作を行った。

実験装置の概略を図3に示す。恒温恒湿槽装置は低温インキュベータ及び温度湿度制御装置、分離した湿度発生装置から成っている。湿度発生槽では飽和湿度空気と乾燥湿度空気を用いて、一定割合に混合することで一定湿度の湿り空気を作り出す。この湿り空気は低温インキュベータに送られ、インキュベータ内は設定湿度に保持される。したがって、この恒温恒湿槽湿度の湿度設定は飽和空気と乾燥空気の混合割合をバルブによって調節することにより行われる。この湿度制御方式は原理的にはきわめて単純であるが、この大きさのインキュベータを用いる際には、従来の方式と比較して安定性、精度ともに上回っている。温度制御は、冷凍機とヒーターのon-off制御により行っている。

今回の実験では、一度に複数の湿度条件の設定が必要になったため、飽和塩を用いる湿度制御用デシケータ⁸⁾を試作し用い、恒温恒湿槽の恒温機能だけを用いた。このデシケータはポリプロピレン製の容器に小型ファンを取り付けたものであり、



- ①湿度発生槽
- ②エアポンプ流量計
- ③純粋タンク
- ④低温インキュベータ
- ⑤観察窓
- ⑥インキュベータ制御部
- ⑦制御・計測装置
- ⑧乾球温度表示板
- ⑨湿球温度表示板
- ⑩ウイック給水用ローラーポンプ
- ⑪インターバルタイマー
- ⑫ドレンタイマー
- ⑬コンピュータ
- ⑭DCアンプ
- ⑮コネクターボックス

図3 試作した実験装置の概略

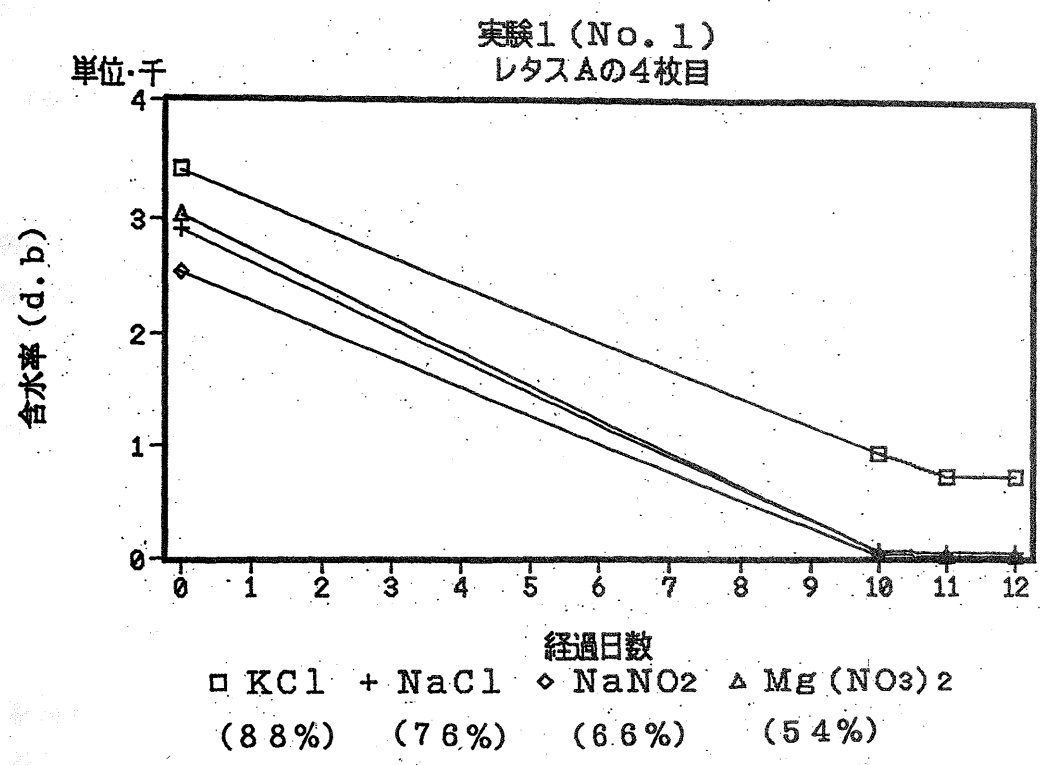


図4 実験1 (NO. 1) におけるレタスの含水率変化

実験時にはより気密性を保つため、デシケータ全体を樹脂フィルム（旭化成 サラップ）で包装した。

また、恒温槽内部の乾湿球温度をA/D変換ボードを介してコンピュータに取り込み自動記録した。また電子天秤を組み込むことによりRS-232Cインタフェースを介して重量変化の自動計測も可能である。

5. 4 実験方法

貯蔵実験は、構築した恒温恒湿槽を恒温槽として用い、内部攪拌用ファンを内蔵するデシケータを製作し、それぞれに各調湿用飽和塩を入れ、各相対湿度条件を設定した。このようにしてそれぞれの温・湿度条件で貯蔵実験を行う。今回用いたレタスの初期水分は約95%w.b.であった。

(1) 実験1

この実験ではレタスの個々の葉に着目し、その小片について水分移動を調べる。レタスの小片では切断面からの蒸散も当然考えられるが、小片は約3 cm²ほどの大きさの平板であり、葉面上の気孔数を考えれば平板モデルによる解析は妥当であると思われる。また、切断による組織の破壊により健全なレタス葉よりも組織の劣化が速く進むことが予想できるので、健全なレタス葉との水分移動の比較を行うことはレタスの鮮度保持の実験として、十分に意味があると思われる。

構築した恒温恒湿槽を恒温槽として用い、内部攪拌用ファンを内蔵するデシケータを製作し⁸⁾、7種類の調湿用飽和塩 K₂SO₄、KNO₃、NH₄H₂PO₄、KCl、NaCl、NaNO₂、Mg(NO₃)₂それぞれ別のデシケータに入れ、7つの相対湿度条件98、96、93.4、88、76、66、54%を設定した。実験は2区に分けて行い、それぞれをNo. 1、No. 2と呼ぶ事にする。No. 1としては、相対湿度条件88、76、66、54%の実験を、No. 2としては相対湿度条件98、96、93.4、88%の実験を行った。

各デシケータにサンプリングしたレタス試料を入れ、レタス水分の24時間毎の経時変化を計測する。試料は3個のレタスから4枚目、中心部それぞれ約10gずつ4点、合計24点抽出した。また同時に各レタスから1点ずつ抽出し、90℃、24時間炉乾法を用いて初期水分を調べた。

No. 1では実験開始から240時間後から24時間毎にデシケータから取り出し、その重量を測定した。また、No. 2では実験開始直後から24時間毎にデシケータから取り出し、その重量変化を調べた。

(2) 実験2

レタスの個々の葉に着目し、その水分挙動を調べる。実験1と異なりレタス葉を極力健全なままで保存しレタス葉小片との相違を考察する。実験1と同様の実験装置を用い、今度は高湿度よりの4つの相対湿度条件98、96、93.4、88%を設定した。

各デシケータに健全なレタス葉を入れ、レタス水分の24時間毎の経時変化を計測した。試料には4個のレタスから4枚目をそれぞれ抽出した。また同時に各レタスから1枚の葉を抽出し、90℃、24時間炉乾法を用いて初期水分を調べた。

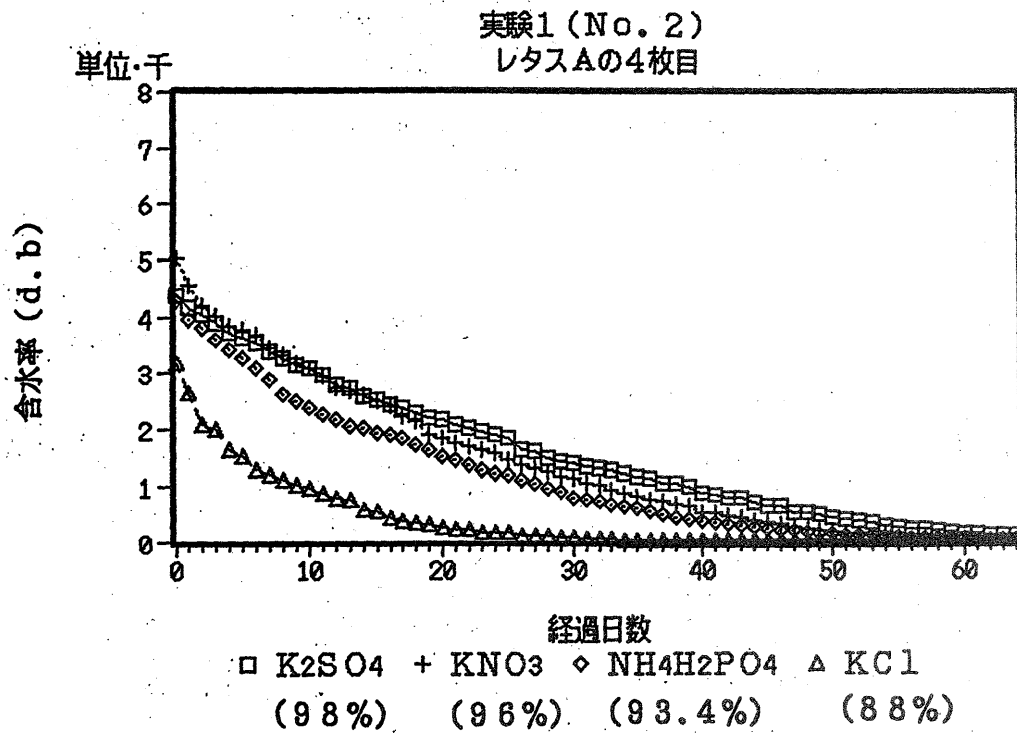


図5 実験1 (No. 2) におけるレタスの含水率変化

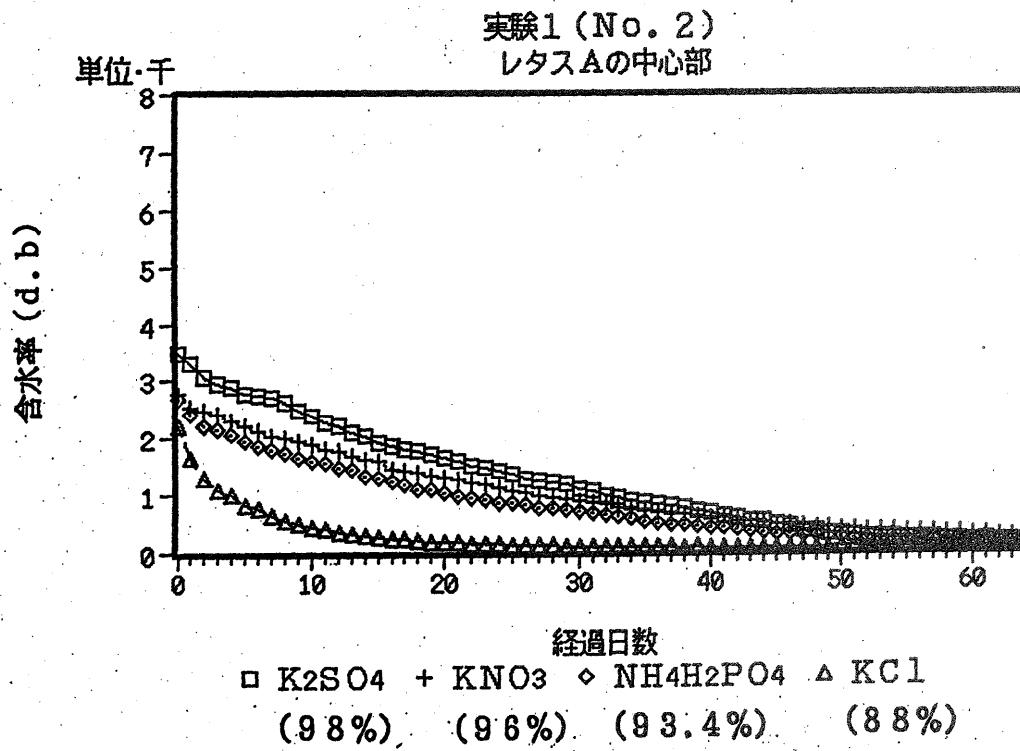


図6 実験1 (No. 2) におけるレタスの含水率変化

(3) 実験3

低温貯蔵の場合のレタスの好適貯蔵条件は温度0℃、相対湿度95%であるので、温度0℃での貯蔵実験を行った。用いた実験装置、相対湿度条件の設定、測定方法は実験2と同様である。

5.5 実験結果及び考察

(1) 実験1

NO. 1から得られたレタスAの4枚目の12日間の含水率変化を図4に、NO. 2から得られた64日間の含水率変化の代表的な結果を図5, 6に示す。各図とも縦軸は含水率(d.b), 横軸は経過日数(日)を示している。NO. 1では12日目には相対湿度88%設定以外の試料がほとんど同様の含水率に帰着していることが分かる。これは、このとき既にレタス内の水分がほとんど失われていると考えられる。細胞壁間隙5nmでは水を吸出するためには600気圧、相対湿度に直すと63%以下である事が必要であった事を考慮すると、76%でもほとんど水がなくなるという傾向は細胞壁間隙が5nm以上である事を示している。NO. 2ではNO. 1よりも高い相対湿度を設定した。そのため、すべての相対湿度においてNO. 1より蒸散速度が遅くなっている。この図から相対湿度88%設定の試料は30日前後で、また93.4%, 96%は50日から60日の間で、98%は55日以降に、ほとんどの水分が失われたと思われる。

この実験では設定相対湿度が高いほど試料レタスの蒸散速度が抑制されるということが分かった。また、設定したどの湿度に関しても貯蔵実験が長期にわたる場合、最終的にはレタスのほとんどの水分が失われるということが分かった。

(2) 実験2

図7に実験2から得られた含水率変化曲線を示す。実験終了時84日目において、相対湿度が高いほど高い含水率を示している。実験1と比較した場合レタス葉が健全である方が蒸散速度が遅いことが分かる。つまりレタス葉が健全である方が外部への水分の流出を抑制すると推測される。

(3) 実験3

図8に実験3から得られた含水率変化曲線を示す。保存温度の影響を観察するため温度0℃において保存し、実験2との比較を行った。図7と図8を比較した場合、保存温度5℃よりも保存温度0℃の方がどの相対湿度においても早い時期にほとんどの水分が奪われている。実験3では健全なレタスを好適貯蔵温度0℃で保存する事により、温度5℃で行う場合よりも良い状態での保存が期待されたが、今回の実験では温度0℃の方が劣化が速いことが示された。この理由としては、以下の事が考えられる。

- ①実験3で用いたレタスはいずれも実験2で用いたレタスよりも初期含水率が低い。これは実験3で使用したレタスの初期状態が実験2で使用したレタスよりも悪かったことを示している。
- ②実験2と実験3はそれぞれ異なる時期に実験を開始したため使用したレタスの

実験2

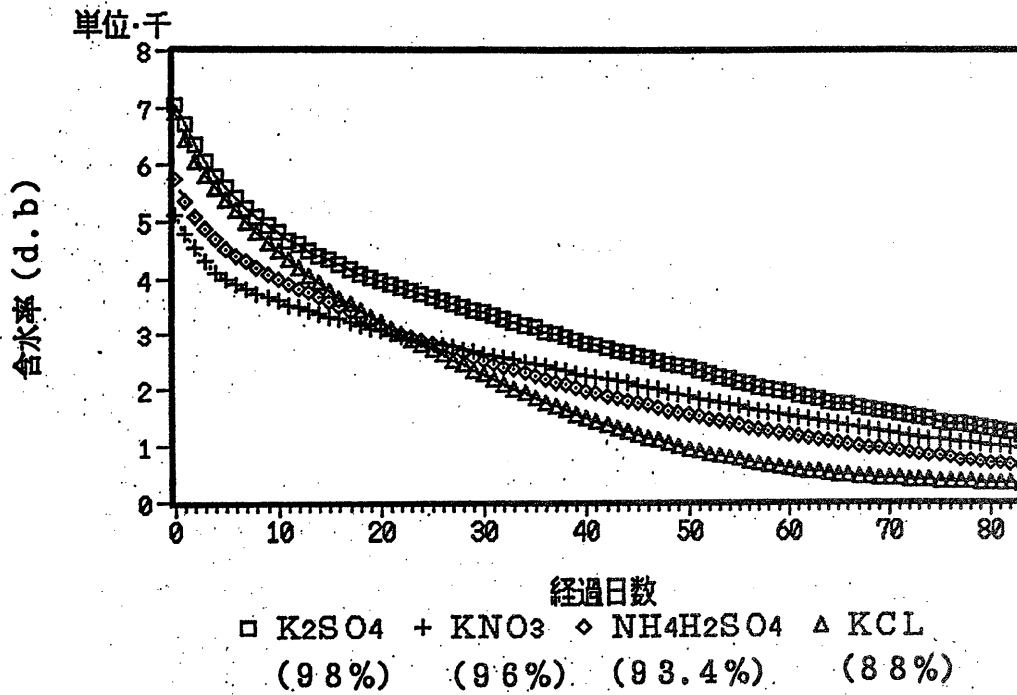


図7 実験2におけるレタスの含水率変化

実験3

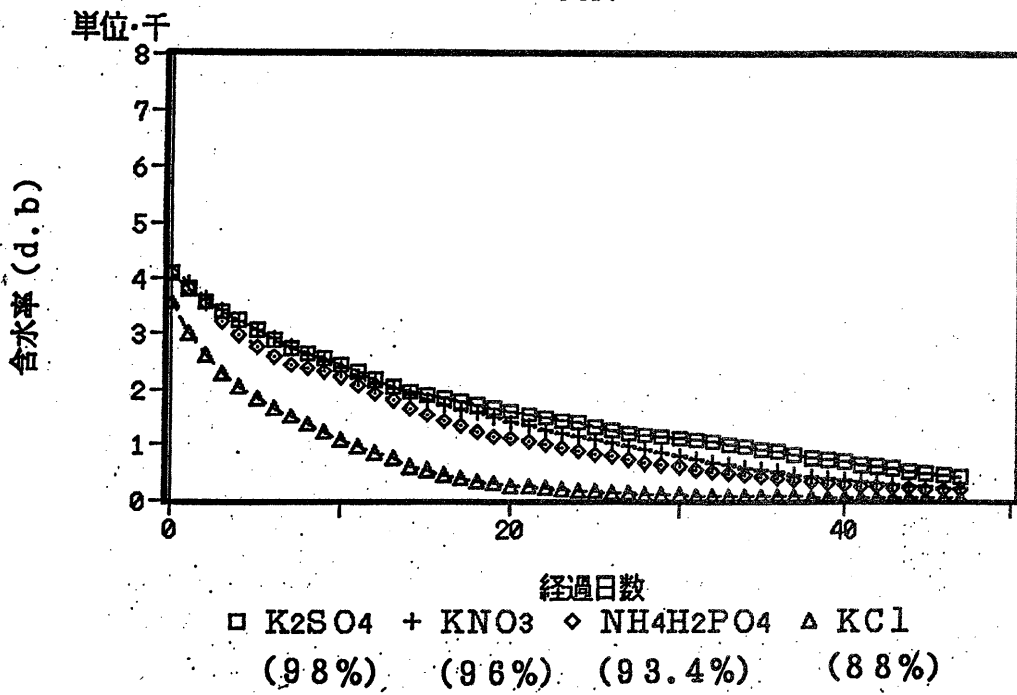


図8 実験3におけるレタスの含水率変化

品種が異なる。レタスの貯蔵性は品種により大きく異なるものがある。

③レタスは凍結温度が -0.2°C と比較的高いところにあり、温度 0°C の近くで保存実験を行う場合は注意が必要である。実験で使用した高温槽は比較的精度が高いが、設定温度を 0°C にしたので長期間の貯蔵の間に凍結・解凍の起こった可能性がある。

④初期状態以外にもレタスの個体差も影響していると思われる。個体差とはレタスの細胞膜の差、組織の差を示している。

5. 6 総合考察

(1) 平衡含水率と水分活性

レタスの水分移動係数を求めるためには、その試料の平衡含水率を得る必要がある。平衡含水率を求める場合、通常実験によって測定するのが普通である。しかし野菜のような生体において、それを行うのは困難である。何故なら実験期間が長期に渡る場合、細菌による試料の腐敗が生じ実験の意味を無くしてしまうからである。レタスの貯蔵実験を行う場合、その保存温度が高ければ平衡含水率に達するまでの期間も早くなる。しかしレタス鮮度の長期保存を目的とする以上、貯蔵好適温度である 0°C 付近で貯蔵実験を行う事は必然である。今研究による貯蔵実験においても実験期間が約2ヶ月以上に及ぶものがあり、それ以上の延長は腐敗を招き不可能である。しかし、依然として試料の水分は微量ではあるが減少を続けており、どの時点で平衡含水率に達したかが問題になる。図9に実験2の各湿度におけるレタスの10日毎の水分変化を示す。貯蔵後30日までの辺りのレタスは初期状態の影響を受け、傾向が得られないが、40日以後は保存湿度とレタス水分の関係である含水率曲線が現れてくる。このように貯蔵期間をさらに延長すれば最終的に平衡含水率曲線ともいえる湿度と水分の関係が得られると思われる。野菜のモデルとその水分活性の考え方をを用いて最終的な平衡含水率を算出する。水分活性は相対湿度と置き換えることができるので図より各相対湿度に対する水分を導き出し、その水分を各相対湿度で保存した場合の平衡含水率とする。また、この図から考えられることは相対湿度98%であってもレタス内の水分とポテンシャル的に比較すればその差は大きく、そのポテンシャル差を駆動力として多くの水分が蒸散してしまうが、相対湿度が100%に近づくにつれ、双方のポテンシャル差は急激に小さくなり、レタスの平衡含水率は飛躍的に大きくなると推測される。

(2) 水分移動係数

実験1, 実験2, 実験3の水分減少データから算出した各水分に対する水分移動係数を図10, 図11, 図12に示す。

レタス葉を刻んで保存した図10において、湿度88%の水分移動係数が貯蔵直後から大きく増加しているのに対し、他の湿度では大きな変化は無く安定している。そしていずれの湿度でも一定以上、含水率が減少すると水分移動係数は振動し発散する。これは水分が平衡含水率に近づくにつれ、水分移動係数の変化に対して移動する水分の量が著しく減少するためと思われる。

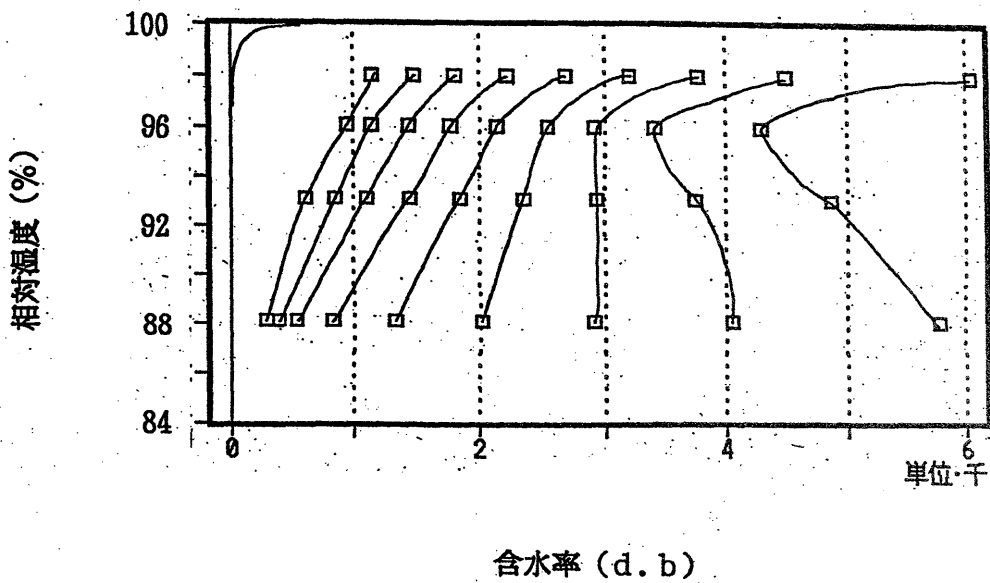


図 9 貯蔵過程における各相対湿度下での含水率変化

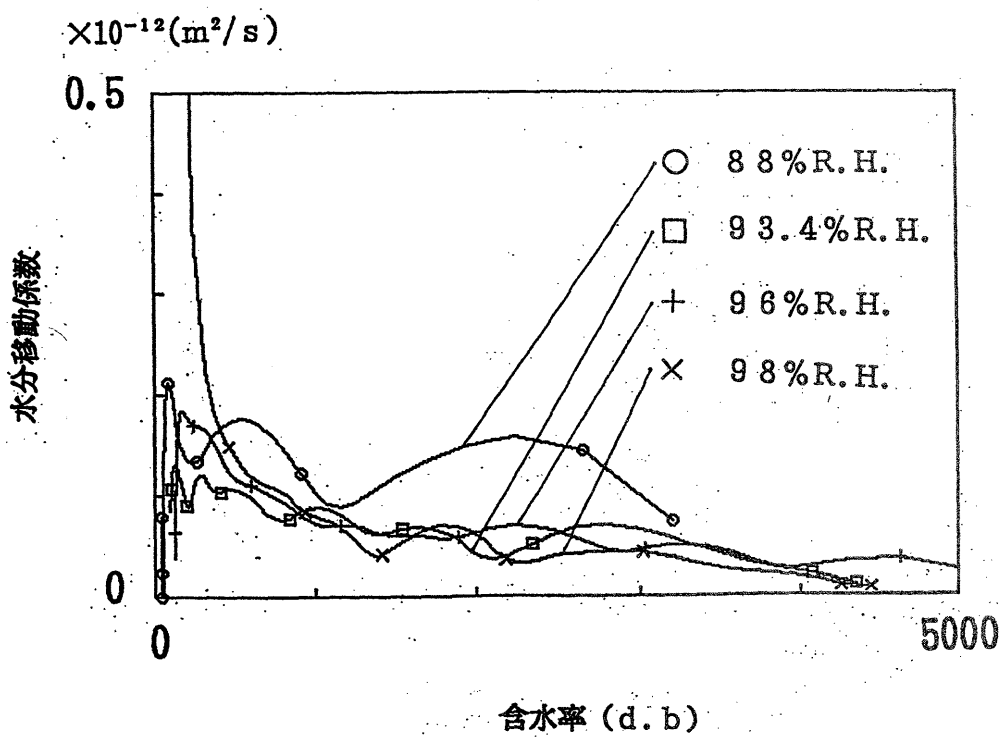


図 10 実験 1 における各相対湿度下での水分移動係数

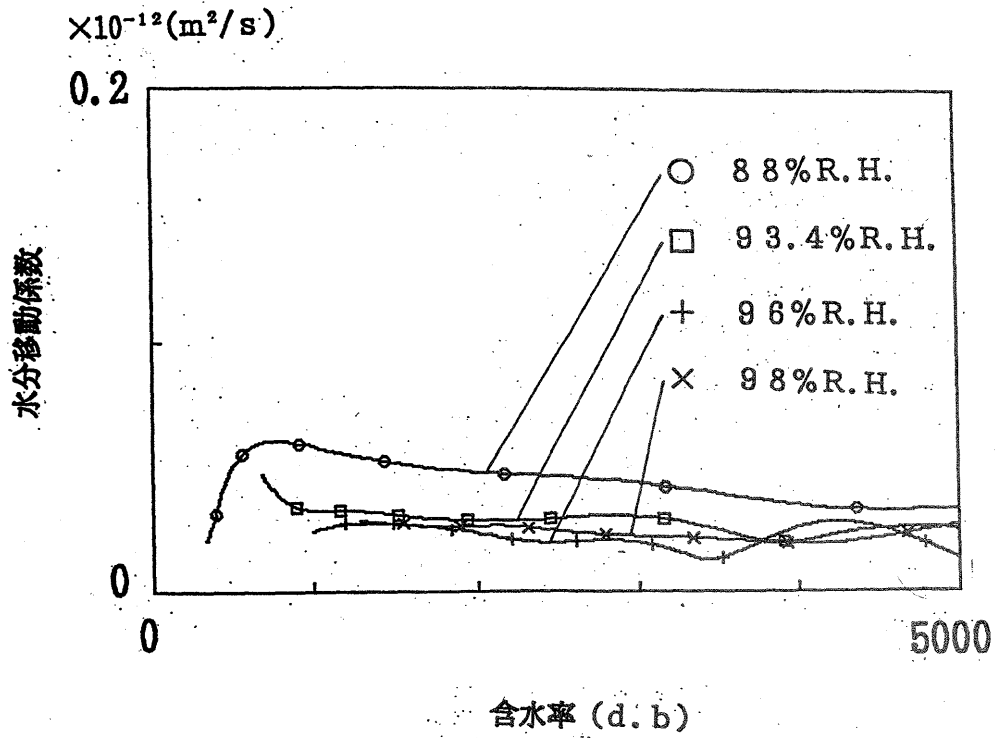


図 1 1 実験 2 における各相対湿度下での水分移動係数

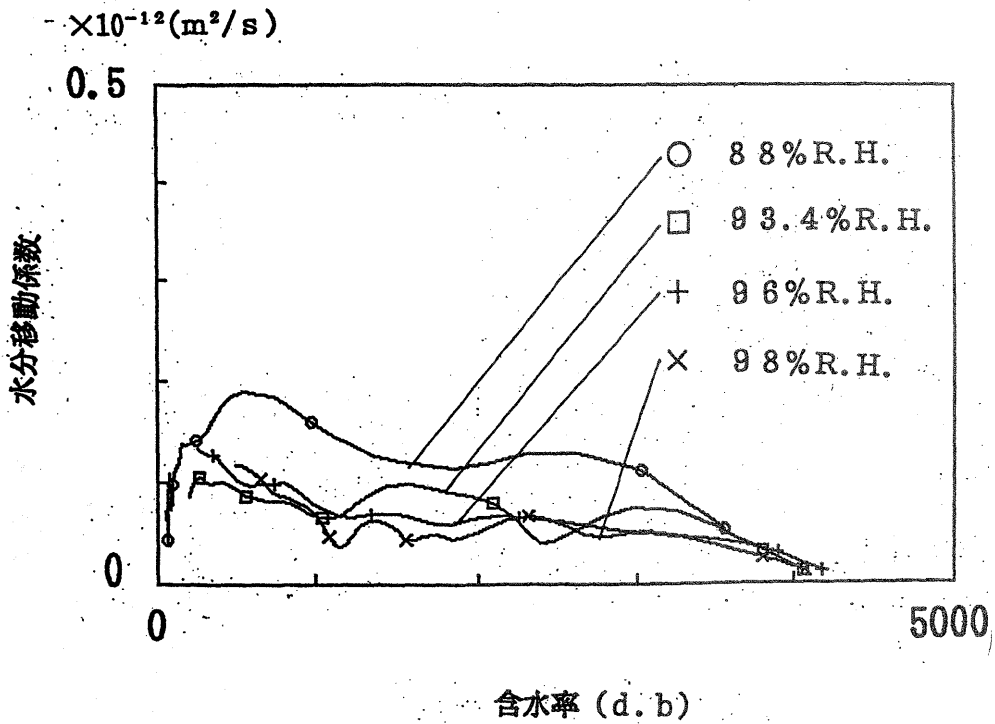


図 1 2 実験 3 における各相対湿度下での水分移動係数

健全なレタス葉を保存した図11の場合水分移動係数変化率は相対湿度88%が最も大きく、それ以外の相対湿度においては湿度の低いほど大きい傾向を示すが、その差はわずかである。またどの湿度の水分移動係数も振動や発散の傾向もみられず安定している。これはレタス葉からの蒸散が抑制されている事を示す。

健全なレタスを好適貯蔵環境温度0℃で保存した図12において、湿度88%の水分移動係数が他の相対湿度に対し貯蔵直後から最も大きく増加しているが他の相対湿度においても大きく増加している。これはレタス葉からの蒸散が多い事を示す。

図12を図11と比較した場合、いずれの相対湿度においても実験2の拡散係数は小さく、振動や発散の傾向も見られず安定している。これは小片に刻んだレタスの方が、健全なレタスよりも水分の蒸散が大きい事を示す。水分が減少するのに対して水分移動係数が増加することや、これらの曲線からレタスの水分減少量によって水分移動係数は変化しないことから、水分移動係数の変化が大きく依存しているのは、含水率の変化よりも、水分を移動しにくくしている因子すなわち細胞の膜抵抗の変化であると推測される。健全なレタスよりも、小片に刻まれたレタスの方が水が蒸散しやすいのは小片の断面からの蒸散の影響、つまり膜が貯蔵初期の段階から劣化していたと推測される。また初期含水率と平衡含水率の差から考えると、実際のレタス内部の水分移動の駆動力は相対湿度差ではなく化学ポテンシャル勾配であると考えられる。

図11と図12を比較した場合、図11より図12の方がどの相対湿度においても拡散係数変化率は大きく不安定である。実験3では健全なレタスを好適貯蔵環境温度0℃で保存する事により、環境温度5℃で行う場合よりも良い状態での保存が期待されたが、今回の実験では温度0℃の方が劣化が速いことが示された。これはレタスの個体差による影響が大きいと思われる。この場合、個体差とはレタスの細胞膜の差、組織の差を示している。また実験3の図12はレタス葉を刻んだ状態で保存した実験1の図10と似ており、これからも実験3で使用したレタスは膜の初期状態が悪かった事が予想される。

3つの図に共通することとして、どのレタスも水分が減少するのに対して水分移動係数は増加しており、また保存相対湿度が高いレタスほど水分移動係数の変化率は低く、水分移動係数の変化率は湿度依存性があることがわかる。

(3) 水分移動に影響を与える諸要因

レタスの水分移動について、本研究ではレタス葉の小片を平板と考え、平板モデルによって解析した。

レタス中の水分移動で、最大の要因はレタス内と外気の水分のポテンシャル勾配であり、続いて組織の劣化による膜抵抗の変化が考えられる。この膜抵抗の変化は、レタスの水分移動係数を支配しており、その劣化の進行によって水分移動係数は増加すると予想される。

これらの事から化学ポテンシャル勾配を駆動力としたレタス内部の水分移動を定式化し、これに基づいて膜抵抗との関連について考察する。液体の膜透過の問題は、膜内で生じる拡散現象の駆動力が化学ポテンシャル勾配に基づいて生じる。化学ポ

テンシャルは、温度、圧力、濃度、電位などの関数であり、このいずれの勾配も膜透過の駆動力となりうる³⁾。水分が細胞膜を通過するときのときの水分フラックス J は、移動度 v (単位力あたりの粒子速度)、細胞内の水蒸気量の指標 c を用いて、(5-36)、(5-37)式のように表せる。

$$J = c \times \left(-v \frac{d\mu}{dx} \right) \quad (5-36)$$

$$= -c v \frac{d\mu}{dx} \quad (5-37)$$

また $c = \rho_{air} \chi_s$ であるから、

$$J = -\chi_s \frac{\rho_{air} \chi_s}{\chi_s} \cdot v \cdot \frac{d\mu}{dx} \quad (5-38)$$

ただし、 χ : 絶対湿度、 χ_s : 絶対飽和湿度

この場合の関係湿度は近似的に相対湿度で置き換えられるから、

$$J \doteq -\rho_{air} \chi_s H v \frac{d\mu}{dx} \quad (5-39)$$

のように表わせる。ここで、水蒸気の化学ポテンシャルは、

$$\mu = R T \ln H \quad (5-40)$$

であるから、(5-39)式は、

$$J \doteq -\rho_{air} \chi_s H v \frac{d(R T \ln H)}{dx} \quad (5-41)$$

$$= -\rho_{air} \chi_s H v R T \frac{d \ln H}{dx} \quad (5-42)$$

$$= -\rho_{air} \chi_s H v R T \frac{1}{H} \frac{dH}{dx} \quad (5-43)$$

$$= -\rho_{air} \chi_s v R T \frac{dH}{dx} \quad (5-44)$$

ここで(5-9)式より、

$$J = k_d p_s l \frac{dH}{dx} \quad (5-45)$$

(5-44)、(5-45)式より、

$$v = \frac{-k_d p_s l}{\rho_{air} \chi_s R T} \quad (5-46)$$

よって、水分移動係数 D は(5-16)式より、

$$D = \frac{k_d p_s l}{\rho} \left(\frac{\partial g(M)}{\partial M} \right) \quad (5-47)$$

よって、(5-46)、(5-47)式より、

$$D = - \frac{\rho_{air} \chi_s R T}{\rho} \cdot v \cdot \frac{\partial g(M)}{\partial M} \quad (5-48)$$

また水が膜内において受ける摩擦抵抗の摩擦係数を f_r とすると、摩擦係数は移

動度の逆数で表せるから⁹⁾,

$$v = \frac{1}{f_r} \quad (5-49)$$

したがって、(5-48)式は、

$$D = -RT \chi_s \cdot \frac{\rho_{air}}{\rho} \cdot \frac{1}{f_r} \cdot \frac{\partial g(M)}{\partial M} \quad (5-50)$$

(5-34)、(5-50)式より、

$$D = -RT \chi_s \frac{\rho_{air}}{\rho} \cdot \frac{1}{f_r} \cdot \frac{m_a(M+18) + M \times m_a^2}{(M \times m_a + 18)^2} \quad (5-51)$$

(5-51)式より膜抵抗 f_r を算出する。(5-51)式について考察すると ρ_{air}/ρ はレタス内の水分量を考えたとき、米などの場合にはその内部の細孔に水分が吸着されており、水分密度が問題となるが、レタスの場合、ほとんど解放系同様に水を保持しており、自由水が存在している間は水の密度はほとんど問題にならない。したがって、自由水が存在する間即ち平衡含水率に達するまではレタスの水の密度は一定であると考えてよい。ここで、 $\partial g(M)/\partial M$ について(5-34)式を計算した結果を図13に示す。この図から $\partial g(M)/\partial M$ は含水率が5000から3000までの間はほぼ一定である。また、水分移動係数のグラフから、水分移動係数 D は水分が減少すると増加する。したがって、(5-51)式の $1/f_r$ が増大即ち f_r が小さくなっていることが推測される。また、図13で含水率が1000より小さくなると $\partial g(M)/\partial M$ は急激に大きくなる。これはレタスの水分が平衡に近づき、移動する水分量が激減するためと思われる。この現象より、図10においての含水率1000未満の水分移動係数の発散、振動傾向が説明できる。このとき、 $\partial g(M)/\partial M$ の変化が大きすぎるため、 f_r の変化は無視される。

以上のことから $\partial g(M)/\partial M$ が一定の区間では、水分移動係数 D はレタスの水分量よりも膜抵抗に大きく依存していると推測できる。

ここで、(5-51)式より算出した実験1、実験2、実験3の膜抵抗のグラフをそれぞれ図14、図15、図16に示す。これらの図においては、 f_r は含水率3000付近までは減少しているが、それ以下の含水率では増加する。これは、前述したように含水率の低い部分では $\partial g(M)/\partial M$ の変化が大きすぎるため、 f_r の変化が無視されることによる。これにより、レタスのモデルが適用できるのはレタスの含水率が高い状態(含水率3000以上)のみであることが分かる。

また水分移動係数のグラフをみると設定相対湿度が低いものほど組織の劣化が早く、水分移動係数の増加が大きいことが分かる。特に相対湿度88%のときは実験開始から数日のうちに急激に水分移動係数が増大し、その後安定することから、レタスの組織は始めの数日間で劣化しきってしまい、その後は状態が余り変化しないと考えられる。その他の相対湿度については緩やかに、直線的に劣化が起こっていると推測される。ここで、異なる湿度に対する水分移動係数の比をとることにより、摩擦係数 f_r の変化を調べ、湿度と摩擦係数の関係について考察する。

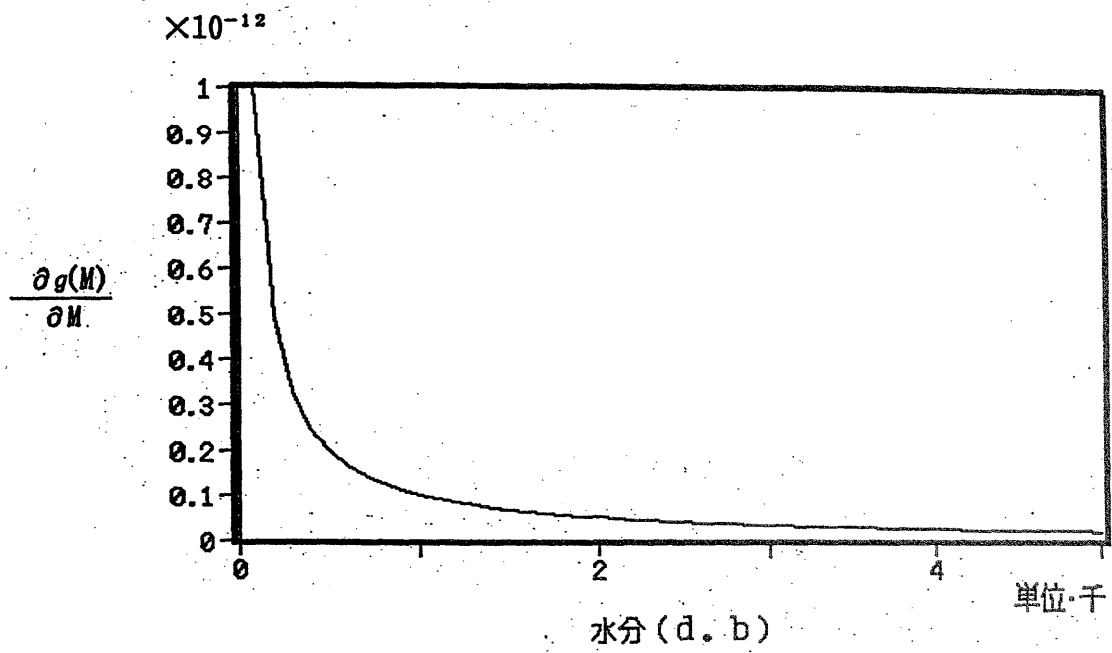


図 1 3 $\partial g (M) / \partial M$ の計算結果

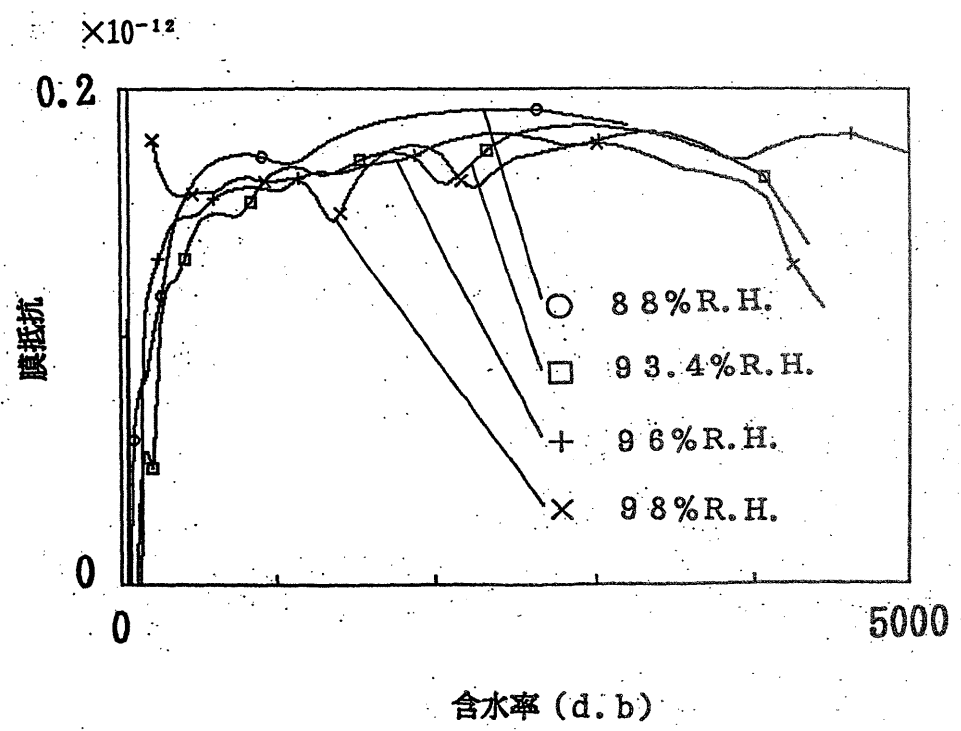


図 1 4 実験 1 の各相対湿度における膜抵抗

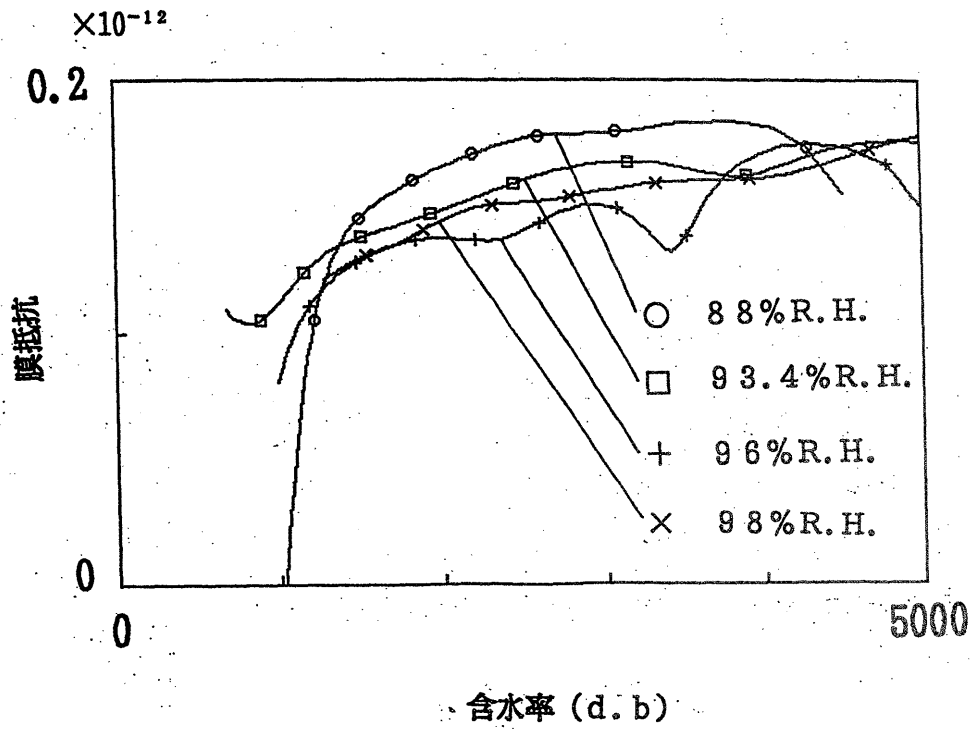


図 15 実験 2 の各相対湿度における膜抵抗

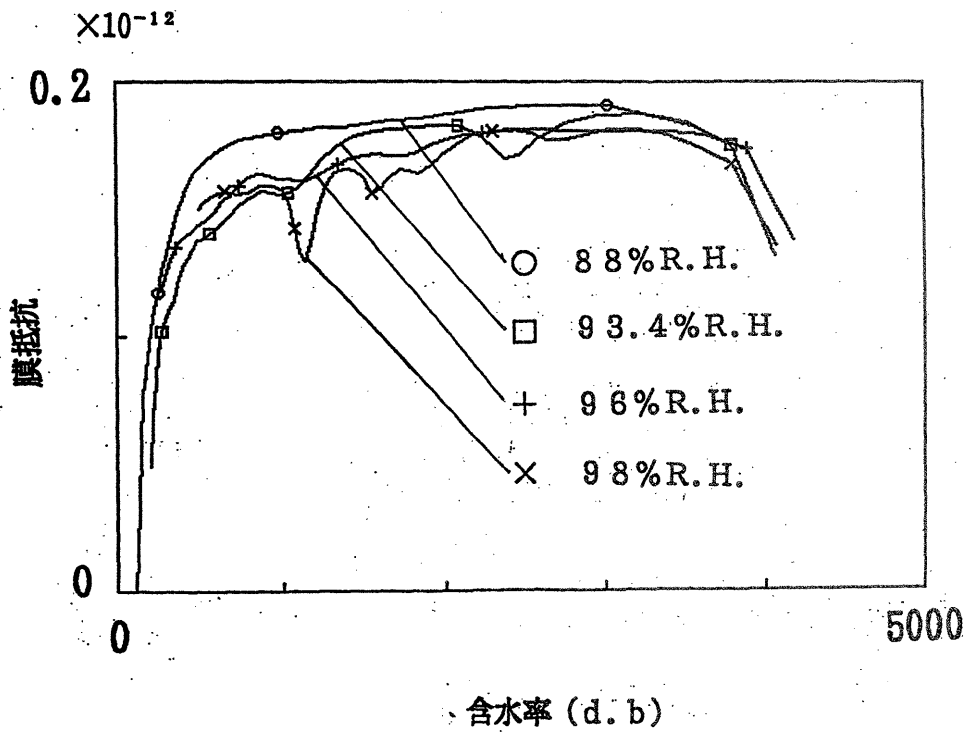


図 16 実験 3 の各相対湿度における膜抵抗

$$D_a = -RT \cdot \frac{\rho_{air}}{\rho_a} \cdot \chi_s \cdot \frac{1}{f_{ra}} \cdot \frac{\partial g(M)}{\partial M} \quad (5-52)$$

$$D_b = -RT \cdot \frac{\rho_{air}}{\rho_b} \cdot \chi_s \cdot \frac{1}{f_{rb}} \cdot \frac{\partial g(M)}{\partial M} \quad (5-53)$$

ここで、a : 相対湿度 H = 98% , b : 相対湿度 H = 88% である。

$$\frac{D_a}{D_b} = \frac{\rho_a}{\rho_b} \cdot \frac{f_{ra}}{f_{rb}} \quad (5-54)$$

ここで、水の密度はほとんど一定であると考えてよいから、

$$\frac{D_a}{D_b} \doteq \frac{f_{ra}}{f_{rb}} \quad (5-55)$$

となる。ここで算出した水分移動係数から、

$$D_a < D_b \quad (5-56)$$

となることは明らかであるから、(5-55)式は、

$$\frac{f_{ra}}{f_{rb}} > 1 \quad (5-57)$$

(5-57)式は湿度が高いレタスの方が摩擦係数は大きく、これは劣化が小さいことを示している。

このようにレタスの細胞レベルでの水分移動は組織の劣化による細胞膜の抵抗係数の変化によって大きく左右されることが明らかになった。だが逆に、水分移動係数を知ることができればそのレタスの組織の変化度即ち劣化度が判断できる。これは水分移動係数をもってレタスの劣化度を表す指標と成しうるということを示している。今までは定性的であったレタスの劣化の指標を定量的に表すことが可能となったのである。ただし現段階ではデータが少ないためこの指標を完成することは不可能である。今後、データの充実が不可欠である。

もう一つの水分移動の要因は温度である。温度の影響については温度が高いほど劣化が激しいことが分かっている。また 0℃より低い温度では組織内の水分が凍結してしまい、組織を破壊する。したがって温度が適正でない場合は膜抵抗が著しく増加し、水分移動量は増加するであろう。加えて、温度が高いと次に述べる呼吸量も増加し、直接的な水分減少だけでなく、その生理により成分の変化などを引き起こし、劣化を早める。

また呼吸による水分の損失も問題となる。この損失は呼吸量によって左右され、呼吸量は温度、湿度、O₂濃度、CO₂濃度、光環境などに影響される。レタスに関しては収穫後、呼吸量は安定する傾向にあり、温度がある程度低ければその影響はかなり軽減できると思われる。

しかし、組織の劣化に関しては温度、湿度、時間、含水率、などいろいろな要素が影響しており、現段階ではその尺度となる明白な指標が存在していない。今後はこのような水分移動に関する高精度なデータの充実を図ると共に、1細胞に注目するなどの視点を変えた研究、解析が必要である。

以上のようなことからあらゆる温度湿度の関して水分移動係数を調べ、データを

充実することにより、レタスの劣化度を定量的に示すことが可能になる。しかしこれはレタスを平板として扱った場合であり、1個体についての適用が問題となる。次にこの適用について考察する。

実験3より、設定相対湿度が高い場合のレタスの水分減少のほとんどは表面からの蒸散である。貯蔵初期において、表面ではレタス葉内と外気の水のポテンシャル勾配によって蒸散が起こる。この現象は表面のしわなどを考慮にいれば平板の集まりとして近似でき、上述の平板モデルが適用できる。貯蔵期間が長くなると表面の葉は著しく乾燥し、つや、張りをなくし、萎縮する。しかしこの乾燥した葉がプラスチックフィルムによる包装貯蔵と同様の効果をもたらし、内部の乾燥を妨げると考えられる。しかし推定初期水分と貯蔵後の測定水分を比較すると内部の水分も僅かながら減少しているため、内側の葉から外側の葉へ空気の層を介して水分の授受が存在すると推定できる。これは得られた水分移動係数から各部位の時間に対する水分を計算することで確認できる。このことに関しては今回の実験だけでは不十分であり、今後、レタス葉と空気の多層モデルとして解析が必要である。

本研究では水分移動係数を中心に解析、検討を行ってきたが、実験の結果から平衡含水率曲線、水分移動係数について定量化することに成功した。また、水分移動係数を用いて劣化の指標と成しうることが分かった。

第6章 おわりに

農産物中の水の収着・移動に関連して、低水分農産物、高水分農産物に大別して議論を行った。第5章まででは、水分移動に関して低水分農産物での水分移動がしめされていないので、低水分農産物について水分移動の考え方とこれに関連する乾燥過程に関わる新しい考え方を以下に示した。

6.1 低水分農産物中の水分移動

穀物などの低水分農産物中の水分移動係数は、通常温度のみの関数として示されることが多いため、ここでは水分移動係数を半理論的に温度・水分の関数として定式化する試みについて述べる。すでに、水分収着については述べたが、穀物などの内部水分の状態の検討から、水分が減少するにつれて、水分移動形態は液状拡散、液状・水蒸気共存型、水蒸気拡散に遷移していくものと推定される¹⁾。この現象を表現するには、液状移動方程式と水蒸気移動方程式を足し合わせた形が最良である。しかし、ここでは近似的には水分移動方程式は1つの形で、水分移動係数(拡散係数)中の活性化エネルギーの連続関数の形で近似的に表現する方法を導いた。

いま、水分移動の駆動力が水分勾配であるとの拡散方程式を考え、水分移動係数を D_0 とする。

$$\partial M / \partial t = D_0 \cdot (\partial^2 M / \partial x^2) \quad (6-1)$$

農産物中の間隙内の水移動では、水分移動係数 D_0 は活性化エネルギーを持つアレニウス型となり²⁾,

$$D_0 = a \cdot \exp(-\Delta H / RT) \quad (6-2)$$

となる。今、すべての水分範囲で水分移動に関してエントロピー項 a が等しいと仮定すると、活性化エンタルピー ΔH のみが温度・水分の関数として表現されれば良い。このとき、 ΔH が満たすべき条件は水分子の蒸発エンタルピーを L_w とすると、

$$(1) \quad M \rightarrow M_{\max} \text{ のとき } \Delta H \rightarrow b \cdot L_w \quad (b > 1)$$

$$(2) \quad M \rightarrow 0 \text{ のとき } \Delta H \rightarrow L_w (c - d \cdot M)$$

と近似表現が可能である。農産物中で液状水状態で存在する水分子が蒸発して系の周囲に位置を変えるためには、液状水中で分子位置を変えるのに必要なエンタルピーが必要なため、近似表現(1)中の b は1より大きくなる。また、近似表現の(2)は農産物中の収着水の蒸発潜熱は、水分の減少にともなって、直線的に増大するとの仮定に基づいている。ここでさらに、

$$L_w (c - d \cdot M) = T \cdot (L_w / T) (c - d \cdot M) \quad (6-3)$$

とし、通常の状態を考え T が 0°C から 100°C の間の値であるとして、 L_w / T の平均値の定数であるとする、

$$L_w (c - d \cdot M) = T \cdot (c' - d' \cdot M) \quad (6-4)$$

と書ける。(a)(b)の条件が満足されるエンタルピー表現は、

$$\Delta H = b \cdot L_w + T \cdot \ln\{1 + \exp(c' - d' \cdot M)\} \quad (6-5)$$

となるので、ボルツマン因子 B_f は、

$$B_f = \exp(-a \cdot L_w / RT) / \{1 + \exp(c' - d' \cdot M)\}^{1/R}$$

$$\sim \exp(-a \cdot Lw/RT) / [1 + \exp\{(c' - d' \cdot M)/R\}] \quad (6-6)$$

となる。したがって、水分移動係数は以下のロジスティック関数

$$D_e = a \cdot \exp(-b/RT) / \{1 + \exp(e-f \cdot M)\} \quad (6-7)$$

で近似表現できることが分かる。ただし、 a, b, c, d, c', d', e, f は実験で定まる定数である。

6. 2 低水分農産物の乾燥操作

乾燥過程の解析は、近似的には乾燥に用いる空気温度と農産物の温度の平衡性が仮定できるときは、水分移動方程式だけを解くことで得られるが、高温空気での乾燥などの場合には、熱移動方程式との連立が必要になる。この場合、熱移動と水分移動の方程式の橋渡しに収着平衡式も必要になり最も単純な堆積層での1次元モデル解析でも解はかなり複雑になる。そこで、乾燥の基本式として拡散式ではなく指数モデルなどを用いることで簡略化を行い、この乾燥式に基づく数値計算がよく用いられる。これらの現状を踏まえ、ここでは薄層等の呼び方で与えられる乾燥単位（ユニット）における水分減少過程すなわち乾燥過程を確率過程としてとらえる乾燥解析³⁾を紹介する。

今、水分勾配・温度勾配が存在しない事が仮定でき、時間のみの関数で水分減少が生じるある程度の大きさを有するユニットを乾燥ユニットと定義する。このとき、この乾燥ユニットは従来の穀物乾燥理論のなかでしばしば登場する薄層を具体化したユニットを意味する事になる。そこで、乾燥ユニットの厚みをユニットへの入力乾燥空気ベクトルと等しい方向の厚みと定義すると、第*i*番目のユニット厚み L_i は薄層厚みの定義式⁴⁾と等しく、

$$L_i = \alpha (\rho_f / \rho_b) (u_0 / k) \{x_i / (M_i - M_e)\} \quad (6-8)$$

ここに、

ρ_f : 空気密度, ρ_b : 穀物のかさ密度,

u_0 : 入口空気流速, k : 乾燥定数,

x_i : i ユニット入口での絶対湿度,

M_i : i ユニット入口の穀物水分, M_e : 平衡含水率

として与えられる。ただし、 α は経験的に定められる1よりはるかに小さい定数である。ユニット厚みは水分と乾燥空気条件の関数であり、時間と共に変化する事がわかる。

一旦ユニットの定義が上記の様に定まると、ユニットについての水分減少過程を確率過程として表現できる。今、水分の各ユニットでの滞留時間分布を確率密度関数 $p(t)$ とすると、

$$p(t) = 1 / (M_0 - M_e) \cdot (-dM/dt) \quad (6-9)$$

で与えられ、このとき $p(t)$ の時間 0 から時間 ∞ までの積分は1となる。今、厚層が n 個の連続する乾燥ユニットから成立していると考え。ただし、各ユニットは(30)式から計算される代表厚みを持ち、必ずしも値は等しくない事がわかる。

水分のそれぞれのユニットでの滞留時間分布がすべて等しく、連続な密度関数

$p(t)$ ($1 \leq i \leq n$)で表されるとし、その場合の厚層全体を通しての滞留時間分布を考える。

次に、水分が第1ユニットから入って第*i*ユニットを通過するのに要する時間を t_i 、その分布を表す密度関数を $g_i(t)$ とすると、たたみこみ積分を用いて $g_i(t)$ は、

$$g_i(t) = p^{i*}(t) \quad (1 \leq i \leq n) \quad (6-10)$$

となる。ここで、指数モデル

$$dM/dt = -k(M-M_0) \quad (6-11)$$

を用いると、確率密度関数 $p(t)$ は、

$$p(t) = k \exp(-kt) \quad (6-12)$$

となり、 $g_i(t)$ は

$$g_i(t) = \{k/\Gamma(i)\} \cdot (kt)^{i-1} \cdot \exp(-kt) \quad (6-13)$$

また、第*i*ユニットでの乾燥速度 dM_i/dt は、

$$dM_i/dt = -(M_0 - M_0) \cdot g_i(t) \quad (6-14)$$

で表現され、 Γ 分布関数に基づく結果を与える。

6. 3 さいごに

本研究では収着実験と貯蔵実験から得られたデータをもとにして、いくつかの解析をおこなった。確率密度関数からの水分収着式の導出、高水分農産物への溶液熱力学の応用、反応速度論の水分移動係数への応用、不可逆過程の熱力学の水分移動への応用、確率過程の乾燥への応用といったさらに本格的な応用のほんの入口をここではしめしたにすぎないが、それでもいくつかの有用な結果が得られている。

実際の農産物の貯蔵・乾燥過程の解析ではさらに複雑な現象が生じる。特に、青果物の貯蔵などでは、水分移動の問題よりも呼吸に関わる生理学的な問題の方が重要となる。呼吸は温度、湿度、 O_2 濃度、 CO_2 濃度、光環境などに影響される非常に複雑な問題であり、これらの問題に関してどのような物理化学的アプローチが可能で、どの程度の定量化ができるのかが現在の筆者の興味を中心である。今回の研究成果が何かの参考となれば幸いである。

参 考 文 献

[第2章]

- (1) 慶伊富長:吸着,共立出版,26-47,132-140,1965
- (2) Young,D.M. & Crowell,A.D.:Physical Adsorption of Gases,Butterworth & Co. Publishers Ltd.,137-146,247-275,1962
- (3) 日本化学会編:化学の原典7界面化学,学会出版センター,51-54,1975
- (4) Chung,D.S., Pfost,H.B.:Adsorption and Desorption of Water Vapor by Cereal Grains and Their Products, Trans. of the ASAE,vol.10,549-555, 1967
- (5) Dubinin,M.M. & Astakhov,V.A.:Description of Adsorption Equilibrium of Vapors on Zeolites over Wide Ranges of Temperature and Pressure, Adv. Chem. Ser.,102,69-85, 1971
- (6) 塩見弘:故障物理入門,日科技連,75-105,1970
- (7) 亀岡孝治:粉,玄米,粉がらの脱着平衡含水率について,農機誌,50(2), 37-45,1988
- (8) Troller,J.A., Christian,J.H.B.:Water Activity and Food, Academic Press,1978

[第3章]

- (1) 矢野俊正:食品工学の基礎,光琳,41-80,1992
- (2) 岩瀬みさき:溶液熱力学を適用した食品の水分収着特性の解析,東京大学学位論文,1990
- (3) Everett,D.H.:An Introduction to the Study of Chemical Thermodynamics 2nd Edition, Longman Group Ltd., 72-101, 1971
- (4) Prigogine,I. and R.Defay:Chemical Thermodynamics, Longmans, 1967
- (5) 野口駿:食品と水の科学,幸書房,236-237,1992
- (6) Suggett, A.:Polysaccharides,Water(ed. by F.Franks)vol.4,Chap.6, 535-543, 1975
- (7) 兵神装備株式会社編:The Engineer's Book,兵神装備株式会社,132-133 1992
- (8) Miller,J.C. and J.N.Miller:Statistics For Analytical Chemistry 2nd Edition, Ellis Horwod Limited, 57-60, 1988
- (9) Atkins,P.W.:Physical Chemistry 2nd Edition, Oxford University Press, 124-131, 1982

[第4章]

- (1) 亀岡孝治,堀部和雄:食品に適した平衡含水率式(第1報),農機誌,投稿中
- (2) Chinachoti,P & Steinberg, M.P.:Interaction of Sucrose with Starch during Dehydration as Shown by Water Sorption, Journal of Food Science,Vol.49 1604-1608, 1984
- (3) Makower,B & Dye,W.B.:Equilibrium Moisture Content and Crystallization of Amorphous Sucrose and Glucose, Agricultural and Food Chemistry,Vol.4, No.1,72-77,1956
- (4) Young,D.M. & Crowell,A.D.:Physical Adsorption of Gases,Butterworth & Co. Publishers Ltd.,137-146,247-275,1962
- (5) Dubinin,M.M. & Astakhov,V.A.:Description of Adsorption Equilibrium of Vapors on Zeolites over Wide Ranges of Temperature and Pressure, Adv. Chem. Ser.,102,69-85, 1971
- (6) Troller,J.A. & Christian,J.H.B.:Water Activity and Food, Academic Press,1978
- (7) Winston,P.W. & Bates, D.H.:Saturated Solutions for the Control of Humidity in Biological Research, Ecology, Vol.41 (1) 232-237,1960

[第5章]

- (1) Troller,J.A. & Christian,J.H.B.:Water Activity and Food, Academic Press,1978
- (2) 小谷雅樹,宮地重遠,玖村敦彦:物質の交換と輸送,朝倉書店,1-16,1972
- (3) 桜井直樹,山本良一,加藤陽治:植物細胞壁と多糖類,培風館,25-32,1991
- (4) P. ギラルダンク:技術者の拡散入門,共立出版,2-3,1984
- (5) 深井有:散現象の物理,朝倉書店,3-11,1988
- (6) 亀岡孝治:粉の乾燥に関する基礎的研究,東京大学博士論文東京大学,1983
- (7) J.Crank:The Mathematics of Diffusion -Second Edition, Oxford, 1973
- (8) トランジスタ技術増刊,温度湿度センサ活用ハンドブック,CQ出版,
- (9) A.Katchalsky and P. F. Curran:Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics, Harvard University Press, 1965

[第6章]

- (1) T.Kameoka, A.Hosokawa, H.Morishima,S.Sokhansanj:The Diffusivity of Rice, Physical Properties of Agricultural Materials and Products, Hemisphere Publishing Corporation, 503-508, 1988
- (2) P.G.Shewmon:Diffusion in solids,McGraw-Hill Book Company, 1963
- (3) 山口賢治:化学工学における確率・統計の応用,工業調査会,1972
- (4) 亀岡孝治:粉の薄層乾燥特性(第2報),農機誌,50(4),57-65, 1988