

食品加工工程設計のための複合水分種の評価

小西靖之

Evaluation of Multifunctional Water Species for Food Processing Design

Yasuyuki Konishi

要 旨

食品加工工程の設計に必要な食材中水分種の機能評価や比較のために、新しい視点での評価手法の検討を水分拡散係数 (De , m^2s^{-1}) と水分種 molecular mobility ($1/\tau_c$, s^{-1}) を用いて検討した。この目的のために、7 種の水産物、畜産物をモデル食材として用い、(1) 食品内水分種の三次元移動機能の多様性、(2) 冷凍工程中の食品内水分種の自己組織化機能の多様性、をそれぞれ明らかにし、(3) 両機能の比較から水分種の多重性評価、を行った。

De は $\tau_c = 1 \times 10^{-8}$ s を境界とした水分種-A₁ 領域と水分種-A₂ 領域とでそれぞれ異なる一定値を示し、 De の活性化エネルギー (E_D , kJ/mol) の補償評価より、水分種三次元移動機構を食材種毎に差別化できることを明らかにした。自己組織化時の Molecular mobility ($1/\tau_c$, s^{-1}) プレ指数項と自己組織化の活性化エネルギー (E_{SO}) との補償効果は食材種によらず同一直線を与えることから、水分種自己組織化機構は均一性を示した。

1. はじめに

食品の構成成分の一つである水分は、食品品質や特性に影響を与えるため重要な因子である。特に、食品の乾燥工程設計や冷凍工程設計では、食品内の水分種の動特性把握が必要である。すなわち、乾燥食品においては脱水操作に影響を与える拡散移動特性が、冷凍食品では水分種自己組織化特性が、それぞれ食品の品質を決める重要な指標になる。

食品中の水分種は含水率の変化に伴い、その物理的、化学的特性がダイナミックに変化する。このときの物理化学的特性の一例として、食材中の水分種の束縛度合いを図 1 に示した。食材中の水分種の状態については多くの研究者が取り組んでおり、様々な名称で呼ばれている。それら水分

種は図 1 に示す様に、食材からの束縛が弱い水分種（領域 III：弱束縛水）、束縛が強い水分種（領域 II：強束縛水）、束縛が更に強い水分種（領域 I：結合水）の 3 種類に大別されていて、それらの束縛度合いは水のプロトンの NMR 相関時間 (τ_c 値) の違いで表されている¹⁾。例えば食品の通風乾燥

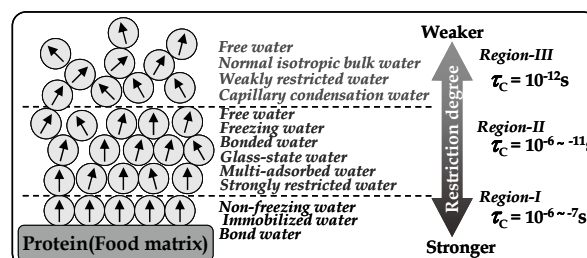


図 1 食品高分子から束縛されている水分種モデルと NMR 相関時間

で関与する水分種は、領域 III と II の弱束縛水と強束縛水で、領域 I の結合水は通常関与しない。乾燥工程中の初期には束縛度合いが弱い水分種（弱束縛水）より脱水が進行し、その後、束縛度合いが強い水分種（強束縛水）が順次脱水する。このため、乾燥工程中の食材内の水分種状態を把握することが重要で、乾燥する食品の水分種特性に応じた乾燥設計を行うことが乾燥効率や品質の向上につながる²⁻⁵⁾。

しかし、食品内の水分種特性は、それぞれの食品構造特性や構成成分特性、更に環境の影響を受けダイナミックに変化する⁶⁻¹⁰⁾ので、その評価は容易ではない。加えて近年の食品設計は市場の要求に応えるべく極めて繊細な技術が求められている。従って様々な食材の水分種の機能評価や比較には、新しい視点での評価手法の検討が必要である。

本研究では、7 種の水産物、畜産物をモデル食材として用い、(1) 食品内水分種の三次元移動機能の多様性、(2) 冷凍工程中の食品内水分種の自己組織化機能の多様性、をそれぞれ明らかにし、(3) 両機能の比較から水分種の多重性、を動特性パラメータの補償効果など新しい評価手法を用いて明らかにすることを目的としている。

2. 実験方法

2.1 乾燥試料

水産物試料としてイカ、サケ、ホタテ、イワシを用い、イカは解凍品(初期含水率 $W_D = 300 \sim 360$ %-d.b.(乾量基準))、サケはサクトバ原料($W_D = 300 \sim 360$ %-d.b.)、ホタテ、イワシは塩水ボイル品($W_D = 210 \sim 270$ %-d.b. 及び $W_D = 180 \sim 230$ %-d.b.)を用いた。畜肉ジャーキー試料には道産豚(PH)、道産牛(BH)及びオーストラリア産牛(BA)の内モモ肉を用い、 50×50 mm に整形したものを調味液に浸漬し、乾燥テストに用いた。それぞれの初期含水率は、PH は $W_D = 230 \sim 320$ %-d.b.、BA 及び BH は $W_D = 300 \sim 360$ %-d.b.であった。

2.2 乾燥テスト

通風乾燥工程は、温度(T_D)は $40 \sim 80$ °C、相対湿度(RH)は $10 \sim 30$ %の条件で行った。乾燥工程中試料の重量変化は、乾燥試料を設置したステン

レス製乾燥網に連結した微小荷重ロードセルの出力をデータロガーにより連続的に計測した。乾燥工程中に試料内部含水率分布の均一化を目的にあん蒸工程(PUP)を用いた。PUP は、予め庫内温度を 2°C (± 0.5 °C)に制御してあるインキュベーターの中に乾燥途中の試料を保管する方法を用いた。尚、PUP は 36 h とし、これ以上の PUP はその後の再乾燥工程の初期乾燥速度に変化を与えないことを確認した。PUP 工程中は表面からの水分蒸発を押さえるために、試料をラップ(ポリエチレンフィルム)で密閉した。PUP 後の再乾燥工程は、PUP 前の乾燥工程と同条件にて行った。

2.3 含水率の測定

乾燥工程中の含水率(W)変化挙動の測定のために、乾燥試料は微小荷重ロードセル(LVS-50GA 又は LVS-500GA ((株)共和電業))に吊下げた試料皿に静置し、乾燥工程中の試料重量はロードセル出力をデータロガー(NR-1000((株)キーエンス))により連続的に測定する方法で計測した。乾燥前及び乾燥終了後の含水率は 105 °C 絶乾法により測定した。含水率は無水材料(絶乾固体)の重量を基準とし、 W (又は W_0)(%-d.b.) = (水分重量) / (絶乾固体重量) $\times 100$ として示した。

2.4 1H-NMR の測定

1H-NMR 測定は、所定の含水率に調整した試料を用いて行った。測定は JEOL A-500 と JNM-ECA 600 FT NMR (日本電子(株))装置を用い、通常のスเปクトル観測に加えて、水のプロトン横緩和時間 T_2 の測定を行った。化学シフトの基準は、分解能調整に使用した重水中の微量の軽水プロトンピークを外部基準 (0 ppm) とした。ダイナミックな温度条件下での NMR 測定は順次 $+30 \sim -30$ °C の温度範囲で行った。横緩和時間 T_2 の測定はスピンロッキング法で行い、(1)式を用い T_2 から水分子の回転運動の相関時間 τ_C を算出した⁵⁻⁸⁾。

$$\frac{1}{T_2} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{\gamma^4 \hbar^2 I(I+1)}{5r^6} \left(3\tau_C + \frac{5\tau_C}{1 + \omega_0^2 \tau_C^2} + \frac{2\tau_C}{1 + 4\omega_0^2 \tau_C^2} \right) \cdots (1)$$

ここで、 T_2 : 水のプロトンのスピンスピン緩和

時間(s)、 μ_0 : 真空中の透磁率($=4\pi \times 10^{-7}$ H/m)、 γ : プロトンの磁気回転比($=2.675 \times 10^8$ rad/T·s)、 $\hbar$: モディファイドプランク定数($=1.055 \times 10^{-34}$ J·s/rad)、 I : プロトンの核スピン量子数($=1/2$)、 r : 水分子内のプロトン間距離($=0.16$ nm)、 τ_c : 水分子の相関時間(s)、 ω_0 : 共鳴周波数 500MHz ($=3.14 \times 10^9$ s $^{-1}$)、600MHz ($=3.77 \times 10^9$ s $^{-1}$)

3. 実験結果と考察

3.1 水分種三次元移動機能の多様性

本研究で用いた7種食材の通風乾燥工程は減率乾燥期間から開始し、この場合の食材内水分種の食材内部から表面への拡散移動は、食材内三次元移動機構に強く影響を受ける。この食材内水分種の三次元移動機構を反映する水分の有効拡散係数(De)は、以下に示す拡散方程式を用いて算出できる¹¹⁻¹²⁾。

$$\frac{W - We}{W_D - We} = \left(\frac{8}{\pi^2} \right)^3 \exp \left(\frac{-\pi^2 \cdot De \cdot t}{4} \cdot (La^{-2} + Lb^{-2} + Lc^{-2}) \right) \quad \dots(2)$$

ここで、 W : 含水率(%-d.b.)、 We : 平衡含水率(%-d.b.)、 W_D : 連続乾燥初期の含水率(%-d.b.)、 De : 有効拡散係数(m 2 /s)、 t : 乾燥時間(h)、 La 、 Lb 、 Lc : 乾燥試料の各辺の1/2(m)である。

De は食材内部の三次元的水分移動性を反映し、食材の含水率(W_0)及びNMR-相関時間(τ_c , s)の影響を強く受ける。BA、BH、PH、イカ、サケ、ホタテ、イワシの De を算出し、 τ_c に対してプロットした結果が図2(A)である。図2の横軸の τ_c は水分子回転運動時間を表しており、乾燥の進行にともない τ_c は大きな値になり、水分種の回転運動が遅い(束縛度合いが大きい)ことを示している。これら6種の食材の De は $\tau_c = 1 \times 10^{-8}$ sを境界として極めて特徴的な挙動を示す。 $\tau_c = 1 \times 10^{-8}$ sを境界とした水分種-A $_1$ 領域と水分種-A $_2$ 領域とでそれぞれ異なる一定値を示し、両者明らかに異なる値を与える。本研究では、水分種-A $_1$ と-A $_2$ を分離できる特徴的な τ_c を臨界 τ_c ($C\tau_c$)と定義した。 $C\tau_c$ を境界とした De の変化は食材の構造の物理的な変化にも関係する。

周知のように、(2)式で求めた食材内水分種の

有効拡散係数 De は見かけの有効拡散係数であり、その中身は多様な因子を含んでいる。食材内構造に注目すると、三次元移動機構を反映する De は活性化エネルギー(E_D)と構造的なパラメータを用いて以下の式で表すことが出来る¹³⁻¹⁴⁾。

$$De = \delta D_{A0} \exp(E_D/RT) \dots(3)$$

ここで、 $\delta = \varepsilon/\chi$ 、 ε : 空隙率(-)、 χ : 迷路度(-)、 D_{A0} : 真の頻度因子(m 2 /s)、 E_D : 見かけの拡散活性化エネルギー(kJ/mol)、 R : 気体定数(mol/kJ·K)である。

De のArrheniusプロットより(3)式を用い E_D を求め、 τ_c 依存性を比較して図2(B)に示した。 E_D - τ_c 関数は、食材種により特徴的な動特性を示し、水分種-A $_1$ 領域から水分種-A $_2$ 領域への移行に伴い、PH、BA、BHは小さな値に、イカ、サケ、イワシでは大きな値を与える。この特異的結果は、水分種-A $_2$ 領域において、水分の拡散移動のためのエネルギーバリアの動特性が食材種により大きく異なり多様性を示している。

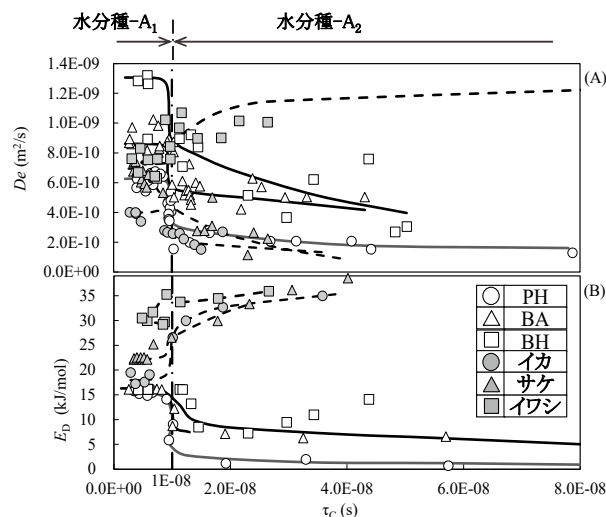


図2 水分有効拡散係数(De)と拡散の活性化エネルギー(E_D)の τ_c 依存性

De は活性化エネルギー(E_D)と構造的なパラメータを用いて(4)式でも表すことが出来る。

$$De = \left(\frac{\varepsilon}{\chi} \right) \cdot D = \delta \cdot D_{A0} \cdot \exp \left[\frac{-E_D}{R \cdot (T_D + 273)} \right] \dots(4)$$

ここで、 D_0 ：真の頻度因子 (m^2/s)、 $\delta \cdot D_{A0}$ ：プレ指数項である。

(4)式で求めたプレ指数項 $\delta \cdot D_{A0}$ の τ_c 依存性を図 3 に示した。 $\delta \cdot D_{A0}$ も食材種により水分種-A₁ 領域と水分種-A₂ 領域とで異なる特性を示し、イカ、サケ、イワシでは水分種-A₁ 領域ではほぼ同じ値を示すが、 $C\tau_c$ を境界として水分種-A₂ 領域では急激に大きな値となる。一方、PH、BA、BH の水分種-A₁ 領域ではそれぞれ異なる値を示すが、水分種-A₂ 領域では急激に小さな値となる。こうして構造因子 $\delta \cdot D_{A0}$ の τ_c 依存性の評価より、両領域では食材の構造的な変化に伴い水分の三次元移動機構が多様に変化することを可視化できた。特に PH、BA、BH グループとイカ、サケ、イワシのグループでは大きな違いがあることがわかる。即ち蓄肉と魚肉では構成蛋白質の構造が大きく違うことに起因して、それらの脱水プロセスで形成される細孔構造に違いがあることを示している。この違いは、これら食材の硬さの τ_c 依存性にも明確に出現することが分かっている。

構造因子 $\delta \cdot D_{A0}$ は (3) 式で示した様に空隙率 ε と迷宮度 χ の関数で表すことができ、乾燥工程中に食材構造体中に生成する水分移動通路である細孔の三次元構造と密接に関係する。

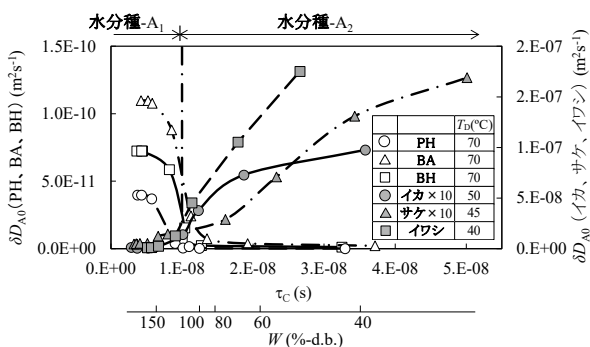


図 3 様々な食材の構造因子 $\delta \cdot D_{A0}$ の τ_c 依存性

不均一系触媒反応における速度定数の活性化エネルギーとプレ指数項との間には、経験的に補償効果が認められており、異なる反応機構には異なる補償効果 (=異なる勾配) を与える¹³⁾。この補償効果を水分種有効拡散係数に当てはめると、 $\ln(\delta \cdot D_{A0})$ を E_D の関数として整理することにより食材種ごとに特徴のある脱水機構の差別化が出来る。

$\ln(\delta \cdot D_{A0})$ vs E_D プロットの結果を図 4 に示した。図 4(A)は畜肉 (PH、BH、BA)、図 4(B)は水産物 (イカ、サケ、イワシ) の結果を比較して示した。得られた直線は食材種により著しく異なるプロット領域と勾配を与える。 $\ln(\delta \cdot D_{A0})$ 値は畜肉では 0 ~ 19 kJ/mol の範囲に分布するが、水産物では 16 ~ 38 kJ/mol の範囲に分布し、両者でプロット領域が異なる。更に乾燥素材ごとに勾配が異なることにより、それぞれの脱水機構が異なることを示している。この様に補償効果の評価により、食材種毎の水分種三次元移動機構を差別化できることが分かった。ここで得られた結果は、図 3 から得られた結論をサポートするものである。こうして水分種拡散機能は食材種で著しく異なる多様性を示すことが分かった。

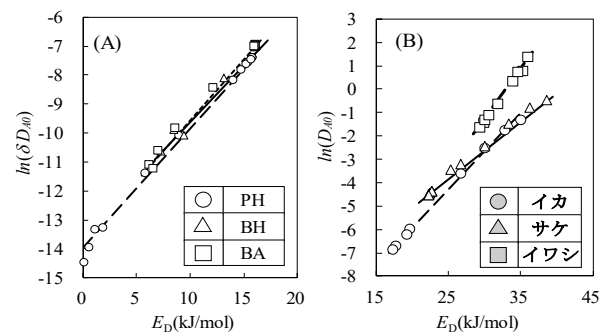


図 4 水分種拡散機構の補償効果評価

3.2 水分種自己組織化機能の均一性

食材種により、あるいは含水率違いにより水分種の束縛度合いがどのように変化しているかを知るには NMR の相関時間 τ_c (s) を用いる方法が有効である¹⁴⁻¹⁶⁾。Molecular mobility ($1/\tau_c$, s^{-1}) は水分子の回転運動速度を表しており、大きな値ほど速い (束縛度合いが小さい) ことを示している。この $1/\tau_c$ を、食材温度を変化させて測定すると特定の温度で急激な変化が観測でき、食材内水分種の自己組織化挙動を評価することが出来る。

例として図 5 に異なる含水率 (W_0) に調整したホタテの $\ln(1/\tau_c)$ vs $1/(T+273)$ の結果を示した。所定の W に調整したホタテ試料をあん蒸操作後、30 °C ~ -30 °C の所定の温度で T_2 を測定し、得られた T_2 より (1) 式を用いて τ_c を算出した。この時 W_0 は τ_c の関数なので初期 τ_c に置き換えることが

できる。30℃から温度を低下させた場合、異なる W_0 (初期 τ_c) 値試料毎に特定の温度で $1/\tau_c$ 値の急激な低下が起こる。例えば $W_0 = 197$ %d.b. の試料では、温度降下時には-10℃までほぼ一定の $1/\tau_c$ 値を与え、-13℃で急激な $1/\tau_c$ 値の低下が起きる。この温度降下時の急激な $1/\tau_c$ 値の低下は、ホタテ中水分種に相変化(凍結)が起きていることに起因している。この時の温度を、ここでは自己組織化温度 (T_{so}) と呼ぶことにする。

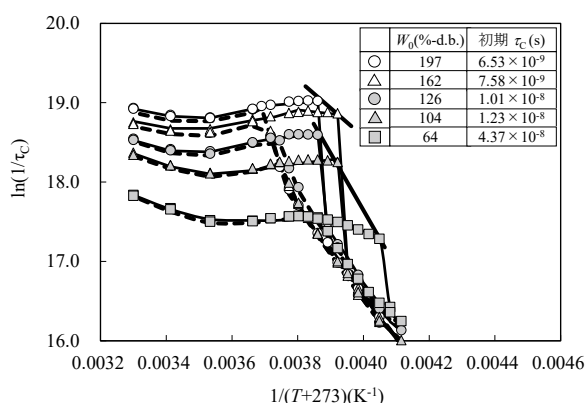


図5 異なる W に調整したホタテの温度変化時自己組織化挙動の評価

自己組織化温度 (T_{so}) に注目すると、含水率低下試料ほど低温側にシフトしているのがわかる。これは W_0 が小さい試料の水分種ほど自己組織化を起こしにくいこと、即ち自己組織化には食材種特有の自己組織化活性化エネルギーを必要としていると理解できる。この考えの妥当性はこの自己組織化温度における $1/\tau_c$ 値の Arrhenius プロットが良い直線を与えることから支持される。こうして求めた自己組織化活性化エネルギーを E_{so} と定義した。その値は、 $\tau_c < 10^{-8}$ s の水分種-A₁ と τ_c

表1 水分種領域で異なる自己組織化活性化エネルギー (E_{so})

	E_{so} (kJ/mol)	
	水分種-A ₁	水分種-A ₂
BA	31	42
PH	49	98
イカ	65	67
サケ	160	63
イワシ	183	116
ホタテ	30	58

$>10^{-8}$ s の水分種-A₂ とで異なる値を与える。これらの結果まとめたのが表1である。 E_{so} 値は食材ごとに異なる値を与えるとともに、 $C\tau_c$ を境界とした水分種-A₁ 領域と水分種-A₂ 領域とでも異なる。このことは水分種-A₁ と水分種-A₂ は E_{so} 値からも分離出来ること、食材中水分種の自己組織化特性は、水分種を取り囲む食材構造の脱水にともなう変化に影響を受けることが考えられる。

E_{so} は頻度因子 A_{so} 値を用い、以下の式で表すことが出来る。

$$\ln(\tau_c) = A_{so} \cdot \exp\left[\frac{-E_{so}}{R \cdot (T_{so} + 273)}\right] \quad \dots (5)$$

ここで、 A_{so} : 自己組織化の頻度因子(-)である。

(5)式より E_{so} についても De と同様な補償効果評価を期待できる。この評価により食材ごとの自己組織化機構の違いを差別化できる。

(5)式を用いた $\ln(A_{so})$ vs. E_{so} プロットの結果を図6に示した。 E_{so} の場合は前出の E_D の結果とは異なり、畜肉・水産物で補償効果 ($\ln(A_{so})$ vs. E_{so} の勾配) に違いが見られない。このことは乾燥材料の温度低下に伴う自己組織化機構は食材種が異なっても同じであることを示している。従って、食品の水分種は食材種が異なると、例えば水分種-A₁、-A₂ などそれぞれの食材構造内三次元移動機構は著しい違いを示すが、同じ水分種でありながら、自己組織化は食材種に依存せず同じ機構で進行するいわゆる多重機能を示すことが分かった。

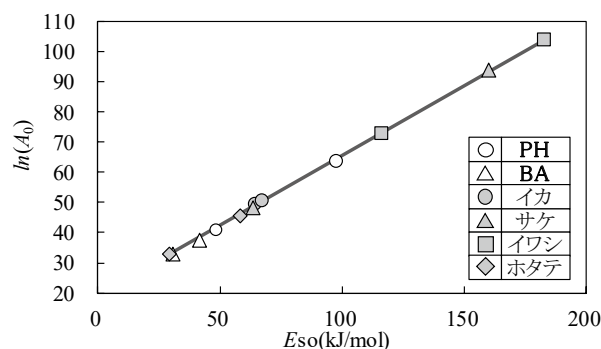


図6 自己組織化活性化エネルギー (E_{so}) の補償効果評価

4. 結論

多様に変化する食品水分種の食材構造体内の

三次元移動機能及び自己組織化機能について、7種の異なる食材(水産物、畜産物)の乾燥工程中の変化に注目し、水分の有効拡散係数(De)及びNMR-相関時間(τ_c)を用いて可視化を行い、以下の結果を得た。

(1)水分拡散係数(De)方程式のプレ指数項(構造因子)及び補償効果により評価し、水分種三次元移動機構は食材種で著しく異なることを示した。

(2)自己組織化時の Molecular mobility ($1/\tau_c, s^{-1}$)プレ指数項と活性化エネルギー(E_{so})との補償効果は食材種によらず同一直線を与えることから水分種自己組織化機構は均一性を示した。

(3)食品中水分種はその食材構造体内の三次元移動機能は食材種により異なる機構を与え、自己組織化機能は食材種によらず同じ機構すなわち均一性を与えることから、同じ水分種がその環境に依存して性質を変える多重性を示すことが分かった。

記号一覧

A_{so}	自己組織化速度論における頻度因子 (s^{-1})
BA	オーストラリア産牛モモ肉
BH	北海道産牛モモ肉
$C\tau_c$	臨界 τ_c 値 ($=10^{-8} s$)
D	水分種の拡散係数 (m^2/h)
D_{A0}	真の頻度因子 (m^2/s)
De	水分種の有効拡散係数 (m^2/s)
E_D	拡散活性化エネルギー (kJ/mol)
E_{so}	自己組織化活性化エネルギー (kJ/mol)
I	プロトンの核スピン量子数 ($=1/2$)
La	乾燥試料の x 軸方向の辺の長さの 1/2 (m)
Lb	乾燥試料の y 軸方向の辺の長さの 1/2 (m)
Lc	乾燥試料の z 軸方向の辺の長さの 1/2 (m)
PH	北海道産豚モモ肉
PUP	あん蒸操作工程
R	気体定数 ($=8.31447$) ($mol / kJ \cdot K$)
RH	乾燥空気の相対湿度 (%)
r	水分子内のプロトン間距離 ($=0.16 nm$)
T	温度 ($=T_D+273.15$) (K)
T_2	水のプロトンのスピン-スピン緩和時間 (s)

T_D	乾燥温度 ($^{\circ}C$)
T_{so}	自己組織化温度 ($^{\circ}C$)
t	乾燥時間 (h)
W	含水率 (%-d.b.)
We	平衡含水率 (%-d.b.)
W_D	連続乾燥初期の含水率 (%-d.b.)

ギリシャ文字

τ_c	水分子の相関時間 (s)
ε	食材の空隙率 (—)
μ_0	真空中の透磁率 ($=4\pi \times 10^{-7} H/m$)
γ	プロトンの磁気回転比 ($=2.675 \times 10^8 rad/T \cdot s$)
$\hbar$	モディファイドプランク定数 ($=1.055 \times 10^{-34} J \cdot s/rad$)
ω_0	共鳴周波数: 500MHz ($=3.14 \times 10^9 s^{-1}$) 600MHz ($=3.77 \times 10^9 s^{-1}$)
δ	拡散性 ($=\varepsilon/\chi$) (—)
χ	食材の迷路度 (—)

参考文献

- 1) Konishi, Y. and Kobayashi, M.: Challenging Evaluation of the Hybrid Technique of Chemical Engineering - Proton NMR Technique for Food Engineering, *Advances in Chemical Engineering*, Ed. Z. Nawaz and S. Naveed., (2012), pp69-92, published by InTech, Croatia.
- 2) Konishi, Y. and Kobayashi, M.: Optimal design of the water species contributing to the Maillard reaction mechanism in leak and cabbage dryings., *Noble International Journal of Agriculture and Food Technology*, Vol.02, No.04, (2020), 25-32.
- 3) 小西靖之, 塩原愛理, 小林正義: 食品水分種の設計-1. 非酵素系 Maillard 反応を支配する機能性水分種の設計, ケミカルエンジニアリング, Vol.65, No.6, (2020), 378-386.
- 4) Konishi, Y. and Kobayashi, M.: The New Evidences Driver from a Consecutive Reaction Model for The Maillard Reaction, *Chem. Eng.*

- Trans.*, 27, (2012), 307-312.
- 5) Konishi, Y., Kobayashi, M. and Kawai, Y.: Bacterial growth trend of a dried Japanese common squid (*Todarodes Pacificus* Steenstrup) characterized by dehydration, *International Journal of Food Sci. Technol.*, 46, (2011), 2035-2041.
- 6) Konishi, Y. and Kobayashi, M. and Miura, K.: Characterization of water species revealed in the drying operation of *Todarodes pacificus* Steenstrup by using water proton NMR Analysis, *International Journal of Food Sci. Technol.*, 45, (2010), 1889-1894.
- 7) Konishi, Y. and Kobayashi, M.: Challenge to the Food Engineering Due to a Hybrid Method of Chemical Engineering-Proton NMR Technique -Meat Jerky Design by the Scientific Parameters-, *Chem. Eng. Trans.*, 20, (2010), 217-222.
- 8) Konishi, Y., Miura, K. and Kobayashi, M.: Drying efficiency design using multifunctional dynamics of water molecules in foods-H-NMR analysis of a fish paste sausage and squid, *AIDIC Conference series*, vol.6, (2003), 183-190.
- 9) Konishi, Y. and Kobayashi, M.: Dualism of the hydration water visualized in drying processes of foods, *Drying Technology*, Volume 34, Issue 8, (2016), 883-891.
- 10) 小西靖之, 塩原愛理, 小林正義: 食品水分種の設計-2. 多重性機能の設計, *ケミカルエンジニアリング*, Vol.65, No.7, (2020), 439-446.
- 11) Konishi, Y. and Kobayashi, M.: Quantitative Evaluation of the Design-Parameters Requested in a Drying Operation of Beef and Pork, *AIDIC Conference Series*, Vol. 9, (2009), pp177-186, (published by AIDIC & Reed Business Information S.p.A.)
- 12) Konishi, Y. & Kobayashi, M.: Dynamism of the water species as a probe molecule in food, *Chemical Engineering Transactions*, Ed. Sauro Pierucci, 24, (2011), 475-480.
- 13) Sosnovsky, H. M. C.: The catalytic activity of silver crystals of various orientations after bombardment with positive ions, *J. Phys. Chem. Solids*, Pergan press, 10, (1959), 304-310.
- 14) 小西靖之, 小林正義, 三浦宏一, 松田弘喜: 化学工学・プロトン NMR ハイブリッド法による食品工学への挑戦ー畜肉ジャーキー機能性評価と設計ー, *化学工業*, Vol.61, No.4, (2010), 315-323.
- 15) Konishi, Y., & Kobayashi, M.: Visualized Characterization of Molecular Mobility for Water Species in Foods, *World Academy of Science Engineering and Technology*, 64, (2012), 1169-1174.
- 16) Schmidt, J.: Water and Solids Mobility in Foods, *Advances in food and nutrition research*, volume 48, (2004), Edited by S.L. Taylor, Elsevier.