凍結濃縮における氷結晶の成長と2次核発生速度

中 西 一 弘*, 白 井 義 人**, 松 野 隆 一*
Kazuhiro NAKANISHI, Yoshihito SHIRAI, Ryuichi MATSUNO

Key Words : Freeze Concentration, Crystallization, Ice Crystal Growth, Ice Nucleation, Concentration

はじめに

濃縮操作はエネルギーの節約、晶析、乾燥操作のエネルギー負荷の低減などの目的のために適用されるが、さらに食品を取り扱う場合には、水分活性を下げ保存性を増すために欠くことのできない操作である。そのため数多くの濃縮法が開発されているが、中でも凍結濃縮法は加熱蒸発法に比較してエネルギー的に有利であるばかりでなく、低温で操作され、しかも気液界面を少なくできるので、微生物汚染、溶質の劣化、揮

発成分の散逸を極めて低レベルに抑えることができ、液状食品、医薬品などの濃縮には原理的に最も優れた方法であると言える。凍結濃縮、凍結粉碎、凍結乾燥の組み合わせは、うまく適用すれば、高品質の製品を得る最高の方法と考えられる。しかしながらこれまでに実用化された例はコーヒー抽出液、果汁の濃縮など、少数に過ぎないのが実状である。その理由として、装置コストが高いこと、操作が複雑であることの他に、氷核発生、氷結晶成長の機構の解明とデータの集積が充分になされていないことが挙げられる。本稿では凍結濃縮の原理、システムについて述べる中で、氷結晶の粒径分布把握の重要性を明らかにし、それを支配する結晶成長速度と二次核発生速度に関する研究の現状について紹介する。

昭和62年3月2日受付

* 京都大学農学部食品工学科(〒606 京都左京区白川追分町)
TEL 075-751-2111

** 京都大学工学部化学工学科(〒606 京都市左京区吉田本町)
TEL 075-751-2111

〈著者紹介〉

・中西一弘

昭和20年12月18日生
昭和43年3月京都大学工学部化学工学科卒
昭和45年3月同大学院工学研究科修士課程修了
昭和47年10月京都大学農学部助手
昭和50年9月京都大学工学博士
昭和59年7月同助教授

・白井義人

昭和31年5月25日生
昭和55年3月京都大学農学部食品工学科卒
昭和57年3月同大学院農学研究科修士課程修了
昭和59年10月京都大学工学部助手

・松野隆一

昭和14年5月24日生
昭和37年3月京都大学工学部化学機械学科卒
昭和39年3月同大学院工学研究科修士課程修了
昭和42年4月京都大学工学部助手
昭和43年3月京都大学工学博士
昭和43年4月岡山大学助教授
昭和45年10月京都大学農学部助教授
昭和59年4月同教授

1. 凍結濃縮の原理とシステム

図1は溶液の濃度と氷点の関係(氷結曲線)を示す。E点は共晶点を示す¹⁾。温度 T の状態にある濃度 C_A の溶液を冷却していくと、もし過冷却状態にならなけ

図1 氷結曲線

ればA点で示される温度 T_A で氷が析出し始める。 T_A は濃度 C_A の溶液の氷点である。析出する氷は純粋の H_2O より成るのでさらに冷却すると、氷結曲線上のA→Bで示されるように残存する溶液の濃度が増加する。ゆえに氷を含むサスペンションから、氷を除くと、溶液は濃縮されたことになる。これが凍結濃縮の原理である。系の温度をさらに低下させると遂に共晶点E(C_E, T_E)に達しすべてが固体となってしまう。理論上 C_E まで濃縮が可能である。

原理から推察されるように、凍結濃縮システムは、原料などの冷却工程、氷結晶を発生・成長(熟成)させる晶析工程、氷と濃縮液の分離工程の3つの工程からなる。図2は実用化凍結濃縮システムを模式的に示したものである。原料(流量 F_1 、濃度 C_f)は濃縮循環液(F_2, T_b, C_b)とともに冷却器で過冷却状態 T_f に冷却され、晶析槽内では C_b に対する氷点 T_b^* よりわずかに低い温度 T_b となり、その差すなわち過冷却度 $\Delta T_b = T_b^* - T_b$ を推進力にして氷の成長と2次核発生が起ることになる。この過程の現象の充分な解明が凍結濃縮システムの設計と効率の向上にとって重要である。充分な滞留時間を取り、適当な大きさの粒径となった氷と濃厚液のサスペンションは水分離器で氷と濃縮液に分けられ、濃縮液は晶析槽に戻される。 F_1 に対し F_3 を変えることにより晶析槽内の氷の量を操作しやすい濃度に制御できる。晶析槽より取り出された濃縮液の一部が製品となり大部分は冷却器に循環される。これは、冷却器を1回通過させるのみでは、充分な濃縮を行なうための融解潜熱(335J/g)を除くことができないからである(但し、冷却器内で氷を生成させない場合)。水分離器において氷結晶と濃縮液の分離を容易にし、しかも比表面積を小さくし氷結晶表面への付着による溶質の損失を少なくするには、晶析槽においてできるだけ大きな氷を生成させる必要がある。分離器として、生成した氷を一部溶解し、その水で氷表面に付着した溶質を洗浄回収する洗浄方式が有効²⁾であるとされているが、氷が大粒径であるほど溶解させる氷

図2 実用化凍結濃縮システムの模式図

図3 1回通過型連続凍結濃縮システム

量 M を減らすことができ、冷却器の負荷を小さくすることができる。後に述べるように晶析槽の設計の目安は氷径を大きくしたいという要請と、晶析槽の大きさを小さくしたいという要請のバランスの上に成り立っている。この点を少し定量的に検討する。簡単のため、図3に示すような冷却器1回通過型連続晶析装置について考える。晶析槽は断熱系で氷結晶生成のための冷熱は全て過冷却された原液(温度 T_f 、濃度 C_f)によって供給されると仮定する。晶析槽の入口、出口における物質収支は式(1)で与えられる。

$$W[\text{kg-ice/h}] = F\rho_i(1 - C_f/C_b) = F\rho_i X \quad (1)$$

ここで F は原液供給速度、 C_b は晶析槽出口の濃縮液濃度、 W は単位時間に生成する氷量、 X は氷濃度、 ρ_i は氷の密度である。熱収支より式(2)が得られる。

$$\Delta T_f = (T_b - T_f) = W\Delta H / F\rho_f c_{pf} \quad (2)$$

上式において ΔH は氷の融解熱、 ρ_f 、 c_{pf} はそれぞれ溶液の密度、比熱を、 T_b は晶析槽温度を表わす。ここで、 C_b 、 W 、 X 、 T_b および T_b^* の5つが未知であるが、関係式は上記3式と平衡関係の4つのみである。そこで、氷径とか、晶析槽体積 V あるいは氷の滞留時間 $\tau = V/F$ を、ある目的値にするという制限を加えることによって全ての未知数が決まるのであるが、そのためには粒径、 V または τ に関する関係式を、粒子の個数に関する収支式であるポピュレーションバランス式を解くことによって求めなければならない。粒径分布関数を f とすると、定常状態におけるポピュレーションバランス式は式(3)で表わせる³⁾。

$$\frac{dGf(r)}{dr} = -\frac{f(r)}{\tau}$$

$$B, C, \quad Gf = J \text{ at } r = 0 \quad (3)$$

ここで G は氷結晶成長速度、 J は核発生速度、 r は半径である。 f の解が得られると式(4)より半径 r に関する n 次モーメント μ_n 、さらに r の n 乗平均が式(5)により求められる。

$$\mu_n = \int r^n f dr \quad (4)$$

$$\bar{r}^n = \mu_n / \mu_0 \quad (5)$$

μ_0 は r の0次モーメントすなわち単位体積当りの氷結晶の個数を表す。

核発生速度 J を μ_0 で割った β 値は氷結晶1個当りの核発生速度という物理的意味をもつ重要なパラメーターであるが、式(6)に示されるよう τ の逆数に等しい。

$$\beta = J / \mu_0 = J / J\tau = 1 / \tau \quad (6)$$

G および β は、 ΔT_b 、 C_b 、 X 、装置形式、攪拌速度の関数となるが、ここでは、簡単のため ΔT_b の関数としておく。

$$G = G(r, \Delta T_b) \quad (7)$$

$$\beta = \beta(\Delta T_b) \quad (8)$$

G はさらに r の関数である。

式(3)を変形すると式(9)が得られる。

$$\frac{dG(f/\mu_0)}{dr} = - \left(\frac{f}{\mu_0} \right) \beta$$

$$\text{B.C.} \quad \left(\frac{f}{\mu_0} \right) G = \beta \quad \text{at } r = 0 \quad (9)$$

平均半径 $\bar{r}$ は式(10)で示されるように f/μ_0 から求められるが、 (f/μ_0) が式(9)より G 、 β の関数、さらに式(7)、(8)より ΔT_b の関数となるので $\bar{r}$ は ΔT_b の関数となる。

$$\bar{r} = \mu_1 / \mu_0 = \int r (f/\mu_0) dr = \bar{r}(\Delta T_b) \quad (10)$$

以上より次のような設計手順が考えられる。すなわち ΔT_b を仮定し式(8)、(10)より $\bar{r}$ と τ を求める。もしそれらが妥当であれば式(1)、(2)より W 、 C_b 、 X が定まる(実際には G 、 β が C_b 、 X の関数となるので試行錯誤をしなければならない)。図4に W 、 C_b 、 X 、 $\bar{r}$ 、 ΔT_b と τ との概略の関係を示した。 r は τ の増加とともに増加する。 W 、 C_b 、 X は τ の小さい範囲を除いてほぼ一定であり、実際の操作はその範囲で行われる。すなわち操作は $\Delta T_b \ll \Delta T_f$ となる τ で行なわれる。ゆえに、式(1)、(2)において $T_b \approx T_b^*$ とおくと、式(8)(10)とは独立に未知数が定まる。従ってその C_b 、 X に対して成立する式(8)、(10)を用い、凍結濃縮装置全体の効率、装置コストから考えた最適の $\bar{r}$ あるいは τ を定めればよい。

図4 τ と W 、 X 、 $\bar{r}$ 、 ΔT_b の関係

2. 二次核発生速度と氷結晶成長速度

晶析槽内の過冷却度は低く保たれているので、自然核発生は起らず、成長中の氷と壁面との衝突や、攪拌による剪断応力などにより氷結晶の一部あるいは近傍の構造水が剥ぎ取られ、それが新たな核となる二次核発生が起る。核発生速度 J は式(11)に示されるよう ΔT_b の j 乗と n 次モーメントに比例すると考えられている。

$$J = a_n \mu_n, \quad a_n = a_n' \Delta T_b^j \quad (11)$$

j の値は条件によって異なるが1よりは大きく⁴⁻⁶⁾、 n の値は2~3と言われている。

図5は氷結晶成長中の表面近傍および境界内の温度、溶質濃度変化を示す。成長速度 G は、境界の物質移動、熱移動および氷結晶表面での結晶配列の3つの過程で表わされる。また、その上に、表面の曲率半径(氷の半径) r の減小に伴う界面張力の効果による氷点降下が重畳する。定常において3つの過程の速度は式(12)~(15)で示される。

物質移動

図5 氷結晶表面近傍の温度、濃度分布

$$G = k\rho_f(C_i - C_s)/(C_i\rho_i) = \phi k(T_b^* - T_i^*) \quad (12)$$

$$\phi = \frac{\rho_f}{\rho_i C_i} \frac{dC^*}{dT^*} \quad (13)$$

熱移動

$$G = \frac{h}{\Delta H \rho_i} (T_i - T_b) \quad (14)$$

結晶配列

$$G = k_r(T_s - T_i)^n \quad (15)$$

さらに、界面張力 σ による氷点降下は式(16)で表わされる。

$$T_i^* - T_s = \frac{2\sigma T_i^*}{r\rho_i \Delta H} \quad (16)$$

式(15)中の n が 1 の時、式(17)が導かれる⁹⁾。

$$G = \frac{T_b^* - T_b - \frac{2\sigma T_i^*}{r\rho_i \Delta H}}{\frac{1}{\phi k} + \frac{\rho_i \Delta H}{h} + \frac{1}{k_r}} \quad (17)$$

ここで h , k はそれぞれ伝熱係数、物質移動係数である。 r が大きく界面張力の効果が無視できる時は、 G は ΔT_b に 1 次比例することになる。 h および k はそれぞれ無次元数 N_u , S_h として式(18)のような Ranz-Marshall 型の式で整理されている。したがって $h(k)$ は式(19)で表わされる。

$$N_u = \frac{2hr}{\lambda} = a + b\left(\frac{\epsilon r^4}{\nu^3}\right)^c P_r^d \quad (18)$$

$$h = a'/r + b'r^{c'} \quad (19)$$

k に対しては N_u , P_r に対し S_h , Sc を用いる。

Huige⁹⁾ の相関式を用いると式(19)の c' は $-0.028 \sim -0.32$ となり、絶対値が小さいので第 2 項は近似的に r に無関係に一定と見なすことができる。そこで筆者ら^{4,9,10)} は G が伝熱律速、あるいは物質移動律速の場合には式(20)のように r に反比例する項と r に依存しない項の和により表わすことができるのではないかと考えた。

$$G(r) = g_{-1}/r + g_0$$

$$g_{-1} = g'_{-1} \Delta T_b, \quad g_0 = g'_0 \Delta T_b \quad (20)$$

3. ポピュレーションバランスの解

成長速度が式(20)すなわち伝熱または物質移動律速で表わされる場合、ポピュレーションバランス式(9)を解析的に解いた¹⁰⁾。

$$\frac{f}{\mu_0} = \frac{\beta}{\alpha^a g_0} y \exp(-y)(y + \alpha)^{a-1} \quad (21)$$

$$\alpha = \beta g_{-1}/g_0^2 \quad (22)$$

$$y = \beta r/g_0 \quad (23)$$

式(21)を用いると平均半径 $\bar{r}$ は式(24)で与えられる。

$$\bar{y} = \frac{\beta \bar{r}}{g_0} = 1 + \frac{e^a}{\alpha^{a-1}} \left\{ \Gamma(\alpha) - r(\alpha, \alpha) \right\} \quad (24)$$

ここで $\Gamma(\alpha)$ はガンマ関数、 $r(\alpha, \alpha)$ は次式で示される。

$$r(\alpha, \alpha) = \int_0^\alpha e^{-\xi} \xi^{a-1} d\xi$$

さらに β と速度パラメーター a_n , g_0 , g_{-1} との関係を式(21)より導くことができる。核発生速度が二次モーメントに比例する場合、その関係は式(25)で表わされる。

$$\int_0^\infty \frac{(\beta_2/\beta)^3 y^3/2}{\beta \beta_1^2/\beta_2^3 + y} \exp(-y) dy = 1 \quad (25)$$

$$\psi = y - \frac{\beta \beta_1^2}{\beta_2^3} \ln \frac{y + \beta \beta_1^2/\beta_2^3}{\beta \beta_1^2/\beta_2^3} \quad (26)$$

$$\beta_1 = \sqrt{2a_2 g_{-1}} \quad (27)$$

$$\beta_2 = \sqrt[3]{2a_2 g_0^2} \quad (28)$$

a_2 , g_0 , g_{-1} は ΔT_b の関数である。それゆえ式(25)より β は ΔT_b の関数であることがわかる。また、式(24)より $\bar{r}$ が ΔT_b の関数となる。すなわち、1 節で述べた式(8), (10)の具体的な相関関係が与えられたこととなる。

4. 結晶成長速度、核発生速度の測定

前節までに述べたように、一般的であるというわけではないが、結晶成長速度、二次核発生速度に関する情報が得られさえすれば、曲りなりにも晶析槽の設計が可能という段階に達したことになる。本節では速度パラメーターを実験的に求める方法について述べる。なお、二次核発生速度に関連したパラメーターについては、 J が粒径の何次モーメントに比例するかを知り、さらに a_n と ΔT_b の関係を明らかにするのが核発生のメカニズムを知るという観点からしても正攻法であるが、実用的観点からは β と ΔT_b の関係を知るだけで事足りる。測定法として、非定常法と定常法という際立った特徴を持つ方法がある。

4.1 非定常法

回分式完全混合型晶析装置内での氷結晶生成に基づく温度変化を断熱条件下で測定する。一定の過冷却度に保たれている晶析槽に数 μl の種晶を 1 個投入すると図 6 に示す様に、温度が緩やかに上昇する誘導期間(I)を経た後、温度は急激に上昇し(II)、最後に氷点に達する。期間 I では種晶のみから核が発生する。生成

図6 非定常法の原理

した核が、伝熱、または拡散律速でしかも N_s 数 (S_s 数) = 2.0 で成長すると仮定することによって、核発生速度の ΔT_0 依存性を知ることができる。Kingら^{4,5)}は本方法(Induction time method)によりシュクロースなどの糖溶液中での核発生速度は ΔT_0 が大きい時 ($\Delta T_0 = 0.25 \sim 1^\circ\text{C}$) は ΔT_0 の約 1.25 乗(式(11)の j)に、小さい時 ($\Delta T_0 < 0.1^\circ\text{C}$) は約 2 乗に比例することを示した。筆者らも ΔT_0 の小さい範囲で実験を行ない、同様の結果を得た⁶⁾。

一方、期間IIではIで生じた核が成長して種晶となり、その種晶から新たに核が発生し、成長するというプロセスが繰り返される。Kaneら¹¹⁾は G が r に依存しない場合に対して、断熱晶析槽内でのポピュレーションバランス式(式(29))と熱収支式(式(30))を連立して解くことにより図6における温度変化曲線の最大勾配 $(dT/dt)_{max}$ と β との関係の導いた¹¹⁾。一方、筆者らは G が式(20)のように r に依存する場合に拡張した⁶⁾。その結果を式(31)に示す。

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r} (Gf) = J \delta(r-0) \quad (29)$$

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} = \Delta H \rho_i \int_0^\infty \frac{dV_c}{dt} f dr \quad (30)$$

$$\beta^0 \Delta T^0 = 5.93 (\mu_2^0)^{0.027} \left(\frac{dT}{dt} \right)_{max} \quad (31)$$

ここで V_c は氷の体積、 ΔT^0 、 β^0 、 μ_2^0 はそれぞれ種晶添加直前の過冷却度、それに相当する β 、種晶(1個)の二次モーメントである。

実験により $(dT/dt)_{max}$ を求め、式(31)より β を求めることができる。図7の黒丸は本方法(Super saturation time curve method)を用いて測定した β^0 と ΔT^0 の関係を示したものである¹⁰⁾。 β^0 は ΔT^0 の上昇に伴って増加する。低分子糖類、各種高分子溶液について測定した結果 β^0 は濃度の増加とともに減少した。高分子物質の場合は、伝熱律速と考えられ、結晶成長速度は濃度とともに減少することはないと考えられるので、 β の減少は高分子添加による核発生速度の抑制

図7 非定常法と定常法で求めた β 値の比較(5%デキストランT-500溶液)

を示唆しているものと言える。このように本方法は短時間にしかも簡単な操作により β におよぼす種々の因子、例えば添加物の影響、攪拌速度などの実験条件、あるいは装置の材質などの効果を明らかにできる点が長所である。一方、結晶成長速度と核発生速度を個別に測定できないこと、氷結晶濃度が低い条件でしか適用できないことなどが短所である。

4.2 定常状態法

定常状態法は装置が複雑でしかも実験時間が長くなる短所があるが、実際に行なわれる連続晶析に近い状態をシミュレートできる。また粒径分布を測定することにより、直接的に成長速度を知ることができる。式(3)のポピュレーションバランス式を解くと、粒径分布関数 f から成長速度を求める式(32)が得られる¹²⁾。

$$G(r) = -\frac{1}{f_r} \left(\int_0^r f dr - \int_0^{r_0} f dr \right) + \frac{G_0 f_0}{f} \quad (32)$$

ここで G_0 、 f_0 、 r_0 はそれぞれ積分開始点における G 、 f 、 r の値であり、 G_0 は全ての r に対して G が物理的に妥当な値となるように定める。この方法によれば、あらかじめ何ら仮定することなく G が求められることになるが、方法としてはやや面倒である。一方、 G に対して式(20)を仮定した場合にはその解、式(21)を用いてパラメーター g_{-1} 、 g_0 を定めることができる¹⁰⁾。例えば粒径分布曲線 f において最大の頻度を与える半径 r_{max} と変曲点に相当する半径 r_{inf} から次式のように求めることができる。

$$g_{-1} = \beta r_{max}^2 \quad (33)$$

$$g_0 = \frac{\beta r_{inf} (\beta r_{inf}^2 - 3g_{-1})}{2g_{-1}} \quad (34)$$

また式(33)と平均半径に関する式(24)によっても g_{-1} 、 g_0 を定めることができる。図8は5%デキストランT

図8 定常状態における水分分布
(5%デキストランT-500溶液)

図9 氷結晶成長速度の半径依存性

500溶液中で測定した粒径分布をヒストグラムに示したものである¹⁰⁾。 β 値は滞留時間 τ の逆数として求めている。式(32)で求めた G と式(33)と式(24)で求めた g_{-1} 、 g_0 を用い式(20)に代入して計算した G を図9に比較した¹⁰⁾。両者の一致は良好である。この結果は G が式(20)により充分精度良く近似できることを示すものである。図8の実線はその g_0 、 g_{-1} を用い式(21)により求めた粒径分布を示す。また種々検討した結果、伝熱律速の場合は g_{-1} 、 g_0 がRanz-Marshall型の伝熱係数に対する相関式(式(18))を用いて概ねの値が推算できることが判明した。図8の点線は式(21)により求めた粒径分布を示す¹⁰⁾。

定常状態法においては平均滞留時間 τ の逆数が β である。定常状態に達した後、原液の供給を停止すると槽温度が上昇し平衡値に達する。この温度上昇分が、過冷度 ΔT_b を示す。それと β の関係を示したのが図7の白丸である。図より明らかなごとく、非定常法で求めた β と ΔT_b の関係は同一の直線上にのっている¹⁰⁾。すなわち、簡単な装置、簡便な操作で得られる非定常法のデータが連続晶析においても適用できることが確

認されたことになる。

5. おわりに

以上述べたように、氷濃度の低い限られた実験条件下のデータに基づいてではあるが、比較的簡単に氷結晶の粒径分布を推定することが可能となった。すなわち、連続晶析槽設計の筋道がたてられた。しかしながら結晶成長に対する結晶配列の速度過程や界面張力の効果に関しては充分解明されているとはいえない。特に溶質濃度の高い場合の影響に関して検討する必要がある。種々の条件下で、 β と ΔT_b の関係を知らなければならないが、高氷濃度下でのデータは得にくい。なぜならば、 β のデータを得易い回分熱晶析槽による非定常実験では、高氷濃度条件は達成されないからである。高氷濃度下の簡便な β の測定法の開発が望まれるところである。外部冷却器付回分型晶析槽を使用し、氷濃度を高めて成長の挙動を観察したところ、条件によってこれまでと全く異なった機構、すなわち、氷がまず凝集し、その後融合して1つの大きな氷となるという成長機構が存在することがわかった¹³⁾。その原因は不明で今後明らかにしなければならない問題である。

引用文献

- 1) 中西一弘, 白井義人, 松野隆一: 凍結及び乾燥研究会誌, **32**, 1 (1986)
- 2) Thijssen, H. A. C.: "Advances in Preconcentration and Dehydration of Foods (Spicer, A., Ed.)", p. 115, Applied Science Publishers Ltd (1974)
- 3) Randolph, A. D. and M. A. Larson: *AIChE Journal*, **8**, 639 (1962).
- 4) Omran, A. M. and C. J. King: *ibid.*, **20**, 795 (1974)
- 5) Stocking, J. H. and C. J. King: *ibid.*, **22**, 131 (1976)
- 6) Shirai, Y., K. Nakanishi, R. Matsuno and T. Kamikubo: *ibid.*, **31**, 676 (1985)
- 7) Evans, T. W., G. Margolis and A. F. Sarofim: *ibid.*, **20**, 950 (1974)
- 8) Huige, N. J. J. and H. A. C. Thijssen: *J. Crystal Growth*, **13/14**, 483 (1972)
- 9) Shirai, Y., K. Nakanishi, R. Matsuno and T. Kamikubo: *J. Food Sci.*, **50**, 401 (1985)
- 10) Shirai, Y., K. Sakai, K. Nakanishi and R. Matsuno: *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 2241 (1986)
- 11) Kane, S. G., T. W. Evans, P. L. T. Brian and A. F. Sarofim: *AIChE Journal*, **20**, 855 (1974)
- 12) Margolis, G., T. K. Sherwood, P. L. Brian, and A. F. Sarofim: *Ind. Engng. Chem. Fundam.*, **10**, 439 (1971)
- 13) Shirai, Y., T. Sugimoto, M. Hashimoto, K. Nakanishi and R. Matsuno: *Agric. Biol. Chem.* 投稿中