

凝固点降下法による糖水溶液の水分活量係数の測定

奥田 知晴・柴田 亨・亀岡 孝治・溝口 勝
三重大学生物資源学部

Measurement of Water Activity Coefficient in Saccharide-Water Systems by Freezing Point Depression

Tomoharu OKUDA, Tohru SHIBATA, Takaharu KAMEOKA and Masaru MIZOGUCHI
Faculty of Bioresources, Mie University

Abstract

Interactions between water and saccharide in food are very important. The water activity coefficient in saccharide-water systems was measured by freezing point depression. Glucose-water systems were used, being ideal solutions. Freezing point depression in these systems was proportional to mole fraction and the accuracy of the experimental data was confirmed. Maltose-water systems behaved as ideal solutions. For two systems, water activity coefficient decreased from 1.0 at mole fractions above 0.02 in sucrose-water systems.

Key words: saccharide · water activity · water activity coefficient · glucose · maltose · sucrose · freezing point depression

はじめに

水を含む食品や土壌などの諸性質はその水分量によって大きく異なる。またそれに付随する物質中での水の移動は、食品や土壌を研究する者にとって、極めて重要な問題である。通常コロイド化学では、ある物質と水の系の熱力学的性質は、理想的な希薄溶液の場合、その組成割合によって表現される。すなわち希薄溶液は蒸気圧降下、浸透圧、沸点上昇、凝固点降下など、いわゆる束一的性質を示すことが知られている。しかしながら溶液が濃厚になるにつれて、水と物質との相互作用が無視できなくなり、溶液の性質は単純に組成割合では表現できなくなる。活量係数はこうした実在溶液の性質を表すため

に導入された理想系からのずれの尺度である。したがって、逆に実験によって活量係数を正確に求め、組成割合に基づいて理想系からのずれを知れば水と物質との相互作用を検討することが可能となる。近年、食品中の水分収着現象の熱力学的解析に溶液熱力学が適用されたりしているのもこの一例と考えられるが、これらの溶液モデルのための基礎研究は少ない^{1,2)}。

そこで本研究では、生物資源に関連した物質と水の相互作用を解明するための研究として、試料に糖水溶液を用い、凝固点降下法によってその中の水の活量係数を測定した。

溶液熱力学の基礎

溶液熱力学は化学熱力学の中心的な課題であり、均一

系を対象にした物理化学の領域である。ここでは、溶液熱力学でも重要な束一的性質のうち凝固点降下について理想溶液と非理想溶液のそれぞれの場合について、一般的な理論展開の基礎事項をまとめる^{3,4)}。

1. 理想溶液における化学ポテンシャル

理想溶液中の i 成分の化学ポテンシャルは次式で表される。

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^\dagger(T, P) + RT \ln x_i \quad (1)$$

$\mu_i^\dagger(T, P)$ は溶液中の成分 i の標準化学ポテンシャルであり、温度 T 、圧力 P のみの関数でモル分率 x_i によらない定数である。

2. 非理想溶液における化学ポテンシャル

(1) 活量係数

実在の溶液については、全濃度範囲で理想溶液の挙動を示す場合はまれである。そこで、非理想溶液での μ_i と x_i との関係を、(1)式で示されるような理想溶液と同様の関数形で表すために

$$a_i = r_i x_i \quad (2)$$

で定義される活量 (活動度) を用いて表す。ここで r_i は活量係数である。すなわち非理想溶液に対しては次式が用いられる。

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^\dagger(T, P) + RT \ln a_i \quad (3)$$

これより、(3)式を用いることにより、理想溶液の概念を非理想溶液に適用することができる。ただし理想基準系として i の完全溶液を選んだ場合は、活量係数は溶媒の活量係数を表し、 i の理想希薄溶液を理想基準系として選んだ場合は、溶質の活量係数を表す。

(2) 浸透係数

ある濃度において、理想溶液と非理想溶液の化学ポテンシャルの間に直線関係を仮定すると、非理想溶液の化学ポテンシャルは次式のように表される。

$$\mu_i = \mu_i^\dagger + \phi_x RT \ln x_i \quad (4)$$

これは理想溶液の勾配 RT を用いて、非理想溶液の勾配 $\phi_x RT$ を補正しているのである。この補正係数 ϕ_x を浸透係数と定義する。

3. 理想溶液における凝固点降下

溶液には溶媒の性質と溶質のモル分率のみに関係する束一的性質と呼ばれる性質がある。束一的性質には、前

にも述べたように浸透圧、沸点上昇、凝固点降下、蒸気圧降下の4つの性質があるが、ここでは理想溶液の凝固点降下についてのべる。

一般に溶媒に不揮発性の溶質を溶解すると、その溶液の凝固点は溶媒の凝固点より低くなる。この現象を凝固点降下という。今、溶媒が A で、溶質が B の理想希薄溶液を考える。各相中の A のエントロピーが温度に無関係であるという近似をおけば、 T に対する μ の曲線は、直線となる。したがって、凝固点降下の理論式は

$$T_f - T_f^\circ = \frac{RT_f T_f^\circ}{\Delta h_A^\circ} \ln x_A \quad (5)$$

となる。ここで、 T_f° : 純粋な A の凝固点、 T_f : 溶液中の A の凝固点、 Δh_A° : 融解エンタルピー、 R : 気体定数、 x_A : A のモル分率。ただし、この式では融解エンタルピーの温度依存性は考慮していない。

4. 非理想溶液の凝固点降下

(1) 活量係数

非理想溶液における凝固点降下の式は、(5)式の x_A を a_A とすることにより求まる。すなわち、

$$T_f - T_f^\circ = -\frac{RT_f T_f^\circ}{\Delta h_A^\circ} \ln a_A = \frac{RT_f T_f^\circ}{\Delta h_A^\circ} \ln r_A x_A \quad (6)$$

となる。これより溶液中の溶媒の凝固点 T_f を測定することにより、活量係数 r_A が求まる。

(2) 浸透係数

浸透係数を用いた凝固点降下式は、

$$T_f - T_f^\circ = \phi \frac{RT_f T_f^\circ}{\Delta h_A^\circ} \ln x_A \quad (7)$$

となり、同じモル分率を持つ理想溶液の凝固点降下との比で表すことができる。

実験装置および方法

1. 実験装置の概略

実験には、ベックマン分子量測定器の凝固点降下法装置 (Nakamura BM-IN 型) を用いた。Fig. 1 に実験装置の概略と外観を示す。実験装置は試料の糖水溶液を入れる内槽と、この内槽を冷却するためのエチレングリコールを入れる外槽から成り立っている。内槽には、水溶液の温度計測のためのベックマン温度計と、水溶液を攪拌する攪拌棒が附属している。外槽には、外槽攪拌棒と、

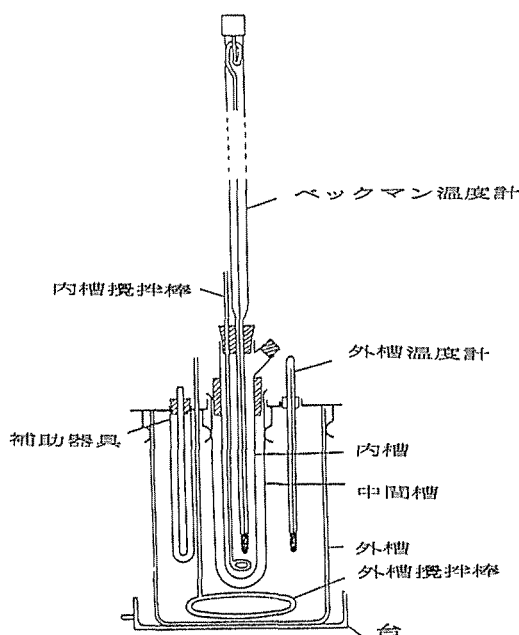


Fig. 1 Schematic diagram of experimental equipment.

外槽温度計が付属している。内槽と外槽の間には水溶液の入っている内槽を間接的に冷却するための空気層のある中間槽がある。

凝固点温度の計測には精度 0.01°C のベックマン温度計を用いた。ベックマン温度計は高精度であるため、温度表示が 6°C に限られる。そこで広範囲の温度測定に対応するために1/100温度トレーサ (TECHNOL SEVEN D641) に D641 用サーミスターセンサー (TECHNOL SEVEN SXA-33) を接続し、 0.01°C の温度制御精度を有する卓上型低温恒温水槽 (THOMAS 科学社 TRL-112) を用いてキャリブレーションを行い、ベックマン温度計の値を絶対値として読み取った。

2. 実験試料

実験試料には、単糖類としては糖類の基本要素であり、水のトリジマイト構造にもうまくおさまる溶液状態で理想溶液の挙動を示すグルコースを用いた。

グルコースの隣接した酸素原子間距離 2.86Å は、氷のトリジマイト構造の酸素原子間距離 2.90Å に極めて近く、グルコースの OH 基の結合方向の中で、環状構造の軸に対して放射状に外側に向かうエクアトリアル OH (e-OH) 基は、水の規則的構造中にうまく適合し、

β -D-グルコース (C1) では5個の e-OH がちょうど水の規則的構造と適合する。この模式図を Fig. 2 に示した。グルコース分子はトリジマイト構造にうまく納まり分子間相互作用はほとんどないため、グルコース水溶液は理想溶液と見なしてよい^{5,6)}。

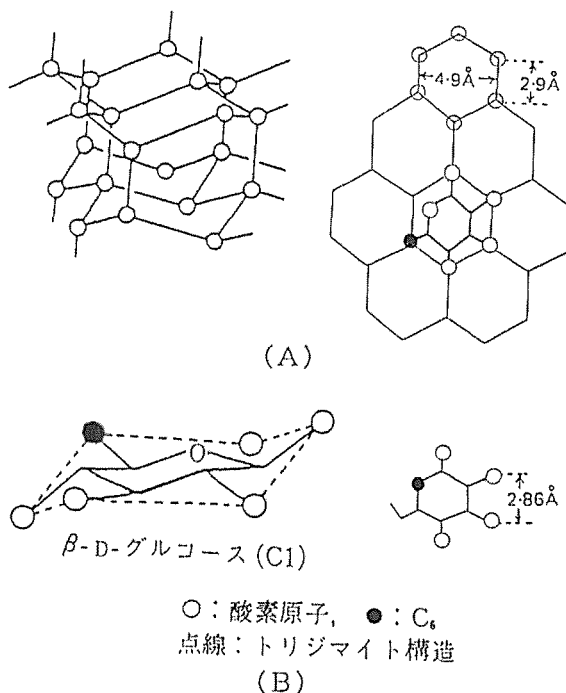


Fig. 2 The tridymite structure of water and structure of glucose.^{4,5)}

(A) The tridymite structure of water.
(B) Structure of glucose.

また二糖類として、グルコースがグリコシド結合した二糖類であるマルトースと、食品に甘味料として最もよく用いられ、糖類の基本要素の一つであるショ糖を採用した。

3. 実験方法

(1) 凝固点測定

- ①. 所定濃度の水溶液を調製し、内槽に入れベックマン温度計と攪拌棒を取り付ける。また外槽に寒剤として、約 -30.0°C に冷却したエチレングリコールを入れる。
- ②. 内槽の水溶液を攪拌棒で一定時間間隔で速やかに攪拌しながら、ベックマン温度計の目盛りを読み測定時間

を記録し、温度と時間の関係を示す冷却曲線をつくる。

③. 内槽を中間槽から取り外して、手であたためてできた結晶を溶かす。溶けると、再び中間槽に取り付け、②の操作を繰り返す。

④. 1回目は近似的な凝固点や冷却曲線の挙動を見るためと、またこの時求まる凝固点も不正確なため、破棄する。この計測を、冷却曲線において過冷却後に温度が一定になる場合は3回、温度が下降していく場合は5回計測する。

(2) ベックマン温度計検定

卓上型低温恒温水槽にエチレングリコールを入れ、検定温度範囲の最低温度まで冷却し、ベックマン温度計と標準温度計は恒温水槽の攪拌機のそばに取り付けた。攪拌は恒温水槽の攪拌機でのみ行い、自然吸熱により(1時間で約3°Cの温度上昇)、エチレングリコールの温度を上昇させ、ベックマン温度計の指示温度が0.5°C上昇するごとに、標準温度計の温度を読む。この結果から、ベックマン温度計と標準温度計の指示温度に対し直線回帰を行った結果、相関係数が0.9999となったため、ベックマン温度計の読みを絶対値として読み取ることが可能と判断した。

実験結果

1. グルコース

(1) 凝固点降下の決定法

Fig. 3 にグルコース水溶液の冷却曲線の一例を示す。一般に、液体を冷却していくと凝固点になっても凝固せず、過冷却と呼ばれ不安定な状態となる。過冷却からの凝固は急激に起こり、この時熱を発生するので温度が上昇する。また、溶媒が凝固していくとき溶質を含まないので、凝固が進むにつれて水溶液の濃度が大きくなり、凝固点が低くなっていく。したがって、今回は過冷却後の冷却曲線の直線回帰を行い、これを補外して、過冷却前の冷却曲線を直線回帰した直線との交点を求め、この点を凝固点とした。この方法を用いて、純水と各濃度におけるグルコース水溶液の凝固点を求めた。

まず純水の凝固点を求めた。純水の凝固点の平均は0.109°C すなわち 273.259 K となったので、以下この温度と水溶液の凝固点の絶対温度との差を凝固点降下と定義した。

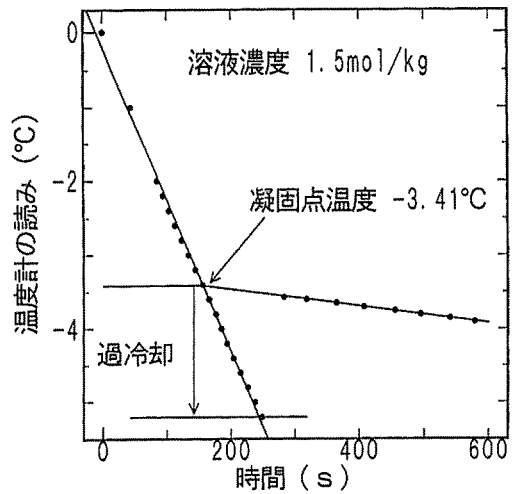


Fig. 3 Freezing curve of glucose-water systems.
(Temperature of refrigerate: -30°C)

次にグルコース水溶液の凝固点について説明する。初めに、実験に用いる水溶液濃度の限界を溶解度曲線⁷⁾から求めた。 $-5.3^{\circ}\text{C} \sim 15.0^{\circ}\text{C}$ の3分点を使って直線回帰を行い、 -5.3°C 以下での溶解度を推定した。限界モル濃度は約2.5 mol/kg (モル分率 約0.043)と推定されたが、過冷却状態の温度降下を考慮すると2.5 mol/kgの水溶液では溶質が析出する可能性が考えられたため、限界モル濃度を2.0 mol/kg (モル分率 0.035)と定めた。また、ディクソンのQと有意水準 $P=0.05$ を用いて異常値の検出を行ったが今回のグルコース水溶液の凝固点の実測値の中には、異常値が無いことが判明した⁸⁾。

Fig. 4 にグルコース水溶液のモル分率と、凝固点降下の関係を示した。ここで、理想溶液における凝固点降下の理論式は(5)式で表される。融解エンタルピーは温度によらないとき(5)式を変形すると、

$$T_f - T_f^{\circ} = \frac{R(T_f^{\circ})^2}{\Delta_f h_A^{\circ}} \cdot \frac{1}{1 - \frac{RT_f^{\circ} \ln x_A}{\Delta_f h_A^{\circ}}} \cdot \ln x_A \quad (8)$$

となる。ただし、 $T_f^{\circ} = 273.259 \text{ K}$ 、 $\Delta_f h_A^{\circ} = 6008 \text{ J/mol}^{(9)}$ 、 $R = 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ である。これが融解エンタルピーが温度によらず一定とする場合の、理想溶液の凝固点降下曲線の理論式である。図中における理想溶液曲線は(8)式において与えられる。

(2) 実験装置及び実験方法の評価

グルコース水溶液が理想溶液であることを用いて実験方法および実験装置の有効性を調べるために、グルコース水溶液の凝固点降下を測定し、グルコース水溶液の凝固点降下曲線と理想溶液の凝固点降下曲線との適合具合を調べた。

グルコースの実測データを、切片が0を通る直線回帰を行った結果、相関係数は0.997で直線とみなして良い事がわかった。またこの傾きは104 K となり、理想溶液の曲線の傾きと一致した。この結果からグルコース水溶液が理想溶液であることが本実験でも確かめられ、この実験装置及び実験方法が有効である事が確認できた。

2. ショ糖

この実験装置及び実験方法の有効性が証明できたので、実験試料にショ糖を用いて同様の実験を行った。ショ糖水溶液の凝固点降下法における水溶液濃度の限界を求めるために溶解度表を用いて、0.0℃～15.0℃の3分点を使って直線回帰を行い、この回帰式より0℃以下での実験の限界重量モル濃度と最大凝固点降下を推定した。この結果、過冷却状態の温度降下も考慮し、凝固点降下は $-18\text{℃} \pm 2\text{℃}$ 、限界重量モル濃度を4.5 mol/kg (モル分率 0.075) と定めた。

重量モル濃度 4.5 mol/kg の凝固点は、ショ糖水溶液がゲル化したため、攪拌しても内槽内の水溶液は一様にはならず、冷却途中の温度のぶれ幅が大きくなり凝固点の測定が不可能であった。このため 4.0 mol/kg (モル分率 0.067) までの凝固点を測定した。またショ糖水溶液での実測値の中にも異常値は見いだせなかった。

Fig. 5 に示したショ糖のモル分率と、凝固点降下の関係はグルコースと同様の傾向を示した。濃度が小さいときには理想溶液の挙動を示したが、モル分率が0.02を超える付近から理想溶液を示す直線からはずれ始め、濃度が大きくなるに連れこの直線から大きくはずれた。このことより、ショ糖水溶液は非理想溶液であるといえる。

3. マルトース

マルトースを用いて同様の実験を行った。グルコース、ショ糖と同様にして水溶液濃度の限界を、溶解度曲線からもとめ、1.0 mol/kg (モル分率 0.018) と定めた。マルトースのモル分率と、凝固点降下の関係は Fig. 6

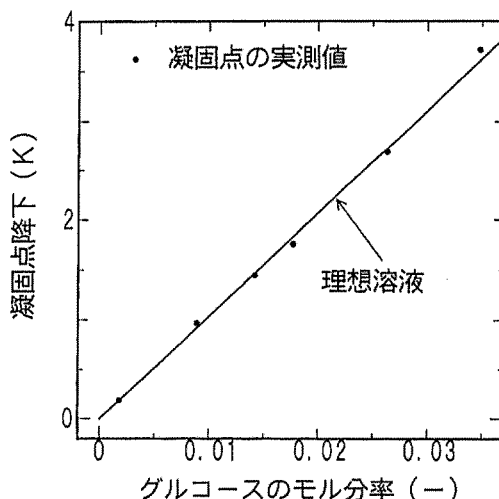


Fig. 4 Freezing point depression in glucose-water systems.

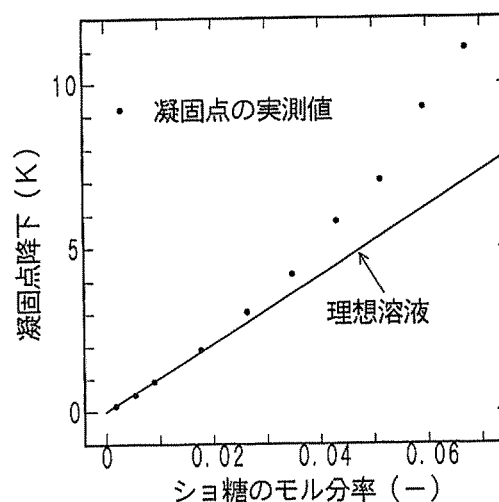


Fig. 5 Freezing point depression in sucrose-water systems.

のようになり、マルトース水溶液は理想溶液の挙動を示した。これはマルトースの溶解度が小さいため、理想溶液になる濃度範囲の測定しかできなかったためと考えられる。

ただし Fig. 4～Fig. 6 における理想溶液曲線での溶媒 A は水であるので、(8)式で算出した同じ曲線である。

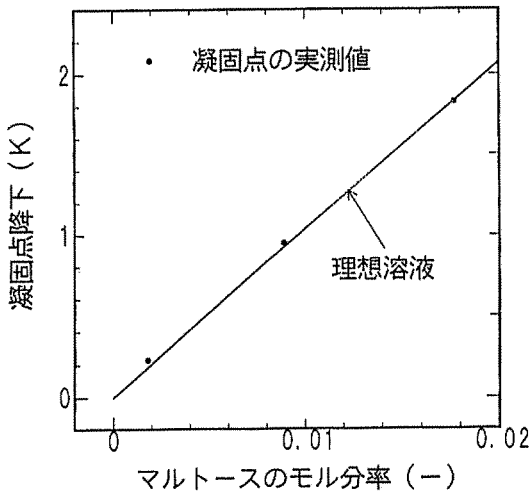


Fig. 6 Freezing point depression in maltose-water systems.

考 察

1. 融解エンタルピーの温度依存性

(1) 融解エンタルピーが温度によらず一定の場合

融解エンタルピーが温度によらず一定とする場合の理想溶液の凝固点降下曲線の理論式は(8)式であたえられる。

(2) 融解エンタルピーが温度に依存する場合

融解エンタルピーが温度に依存する場合の理想溶液の凝固点降下曲線の理論式を導く。

①融解エンタルピーの計算

融解エンタルピーのエネルギー保存則は、

$$\Delta_f h(T_f) = \Delta_f h(T_f^+) + \int_{T_f^+}^{T_f} \Delta_f C_p(T) dT \tag{9}$$

である。ただし $T_f^+ = 273.15 \text{ K}$ とおく。ここで水の定圧モル比熱⁹⁾は、

$$C_p^l(T) = 75.48 \tag{10}$$

水の定圧モル比熱¹⁰⁾は、

$$C_p^s(T) = 38.15 + 0.141(T - 273.15) \tag{11}$$

T_f^+ における融解エンタルピー⁹⁾は、

$$\Delta_f h(T_f^+) = 6008 \tag{12}$$

以上より $\Delta_f h(T_f)$ は、

$$\Delta_f h(T_f) = -9448 + 75.84 T_f - 0.0705 T_f^2 \tag{13}$$

となる。

②凝固点 T_f の計算

μ_A^l : 水溶液中の水の化学ポテンシャル

$\mu_A^{o,s}$: 純粋な水の化学ポテンシャル

とおくと、凝固点では

$$\mu_A^{o,s} = \mu_A^l \tag{14}$$

が成り立つ。よって

$$\mu_A^{o,s} = \mu_A^{o,l} + RT \ln x_A \tag{15}$$

となる。ここでギブス-ヘルムホルツの式を用いると上式は、

$$d \ln x_A = -\frac{\Delta_f(T)}{RT^2} dT \tag{16}$$

となる。ここでこの式において、水のモル分率 x_A を 0 から 1 の範囲で積分し、(5)式を代入整理すると、

$$\ln x_A = 1136 \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_f^o} \right) + 9.121 (\ln T_f - \ln T_f^o) - 8.479 \times 10^{-3} (T_f - T_f^o) \tag{17}$$

となる。これをニュートン・ラプソン法により T_B について解き、純水の凝固点との差 ($T_f - T_f^o$) を溶質のモル分率 x_B に対してプロットする事で、融解エンタルピーの温度依存性を考慮した凝固点降下曲線を求めることができる。Fig. 7 にショ糖水溶液の凝固点降下曲線と、それぞれの場合の理想溶液の凝固点降下曲線を示す。この2本の理想溶液を示す直線のうち、実線が融解のエンタルピーが一定であるとした結果で、点線が融解のエンタルピーが温度に依存するとして解析した結果である。モル分率が大きくなった場合にも、両直線の傾きはほぼ一致する。これより融解のエンタルピーは溶液濃度範囲

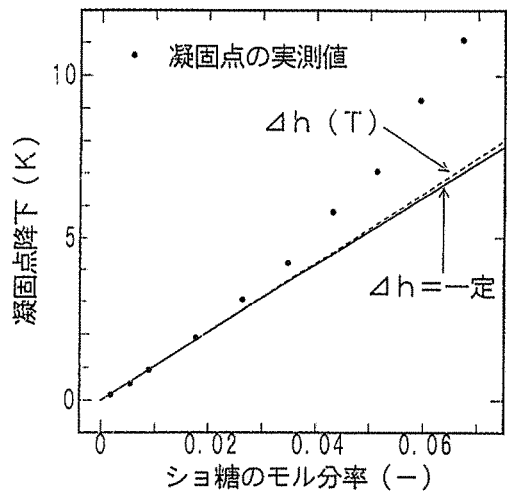


Fig. 7 Freezing point depression in sucrose-water systems.

では温度によらず一定であると仮定しても影響がない事が判明した。

2. 活量係数

(1) ショ糖水溶液中の純水の活量係数

非理想溶液中の溶媒の活量係数は(6)式で与えられる。Fig. 8 に純水の活量係数と純水のモル分率との関係を示す。水のモル分率が0.98付近までは活量係数は1となり理想溶液の挙動を示した。これを過ぎると活量係数は漸減し非理想溶液の挙動を示した。またこれより融解エンタルピーの温度依存性を無視できることがわかる。

(2) ショ糖水溶液中のショ糖の活量係数

ギブスーデュエムの関係を使う事で、溶液中の溶質、溶媒の関係を逆の立場からながめることが可能となり、ショ糖水溶液中の純水の活量係数からショ糖水溶液中のショ糖の活量係数を求める事が出来る。ショ糖水溶液中の純水およびショ糖の化学ポテンシャルはそれぞれ次のように表される。

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln a_A \quad (18)$$

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln a_B \quad (19)$$

温度、圧力は一定とし、ギブスーデュエムの関係式を用いて整理すると

$$d \ln a_B = - \frac{\chi_A}{\chi_B} d \ln a_A \quad (20)$$

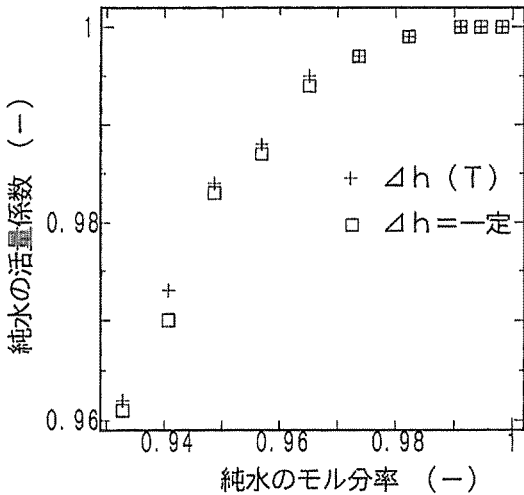


Fig. 8 Water activity coefficient in sucrose-water systems.

となる。今考えている水溶液は、2成分系なので、

$$\chi_A + \chi_B = 1 \quad (21)$$

である。したがって両式より

$$d \ln a_B = - \frac{\chi_A}{\chi_B} d \ln a_A \quad (22)$$

の関係式が成立し、両辺を積分することにより、右辺の積分値はショ糖の活量係数の差をあたえる。ショ糖水溶液の実験結果をもとに、ショ糖の活量係数の計算を行い、モル分率とショ糖の活量係数の関係を Fig. 9 に示した。ショ糖のモル分率が0.02付近から活量係数は1より漸増し非理想溶液の挙動を示した。またこの場合にも融解エンタルピーの温度依存性は大きくないことがわかる。

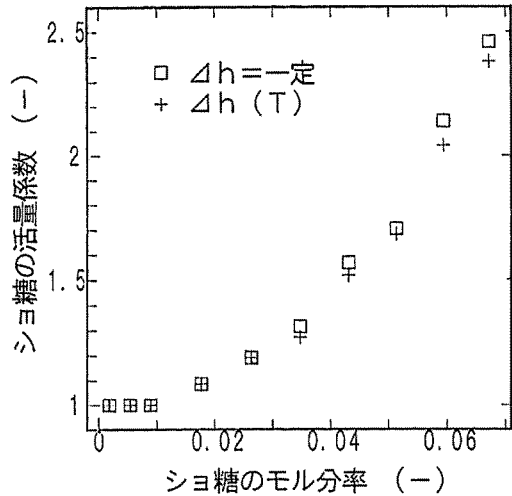


Fig. 9 Mole fraction vs sucrose activity coefficient.

3. 浸透係数

浸透係数を代表的な2通りの解析方法を用いて求め、比較検討を行った。ただし融解エンタルピーの温度依存性は無視する。

(1) 凝固点降下法の理論式による方法

非理想溶液における、浸透係数を用いた理論式は(7)式で与えられる。すなわち(7)式の左辺は凝固点降下の実験値であり、右辺は凝固点降下の理論値と浸透係数の積の形で表されており、浸透係数φが計算できる。

(2) 純水の活量係数を用いる方法

非理想溶液の化学ポテンシャルを表す時は、活量係数

あるいは浸透係数が用いられる。それぞれの関係式は(3)式および(4)式で表される。両式より浸透係数 ϕ は

$$\phi = 1 + \frac{\ln r_A}{\ln x_A} \quad (23)$$

となる。この式は浸透係数と活量係数の関係を示しており、活量係数を用いた非理想溶液の凝固点降下の理論式(6)式より純水の活量係数 r_A を求め、これを上式に代入して浸透係数を求めることができる。

(3) 2通りの解析方法の評価考察

(1)と(2)のそれぞれの解析方法でシヨ糖のモル分率と、浸透係数の関係をまとめたものを Fig. 10 に示した。図中の□印が(1)の方法、+印が(2)の方法で求めたものである。溶液が非理想性を示す濃度範囲では、(1)と(2)のどちらの解析方法でも計算結果は同じであったが、浸透係数が1の理想性を示す濃度範囲で、(1)の解析方法では1以下の値を示した。この結果は(1)の解析方法では凝固点降下データの平滑化が必要なことを意味する。

以上の結果から、浸透係数を求めるには(2)の解析方法を採用すべきであることが判明した。しかし(1)の場合、浸透係数が理想溶液の凝固点降下と、非理想溶液の凝固点降下との比を表すため、(2)の方法で得られた浸透係数を(7)式にあてはめ非理想溶液の示す挙動をイメージするのが好ましいと考えられる。

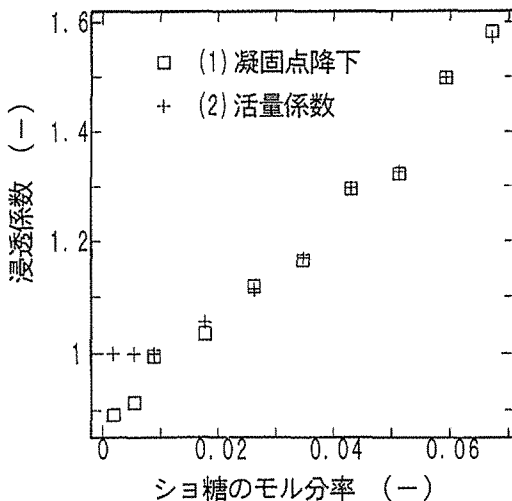


Fig. 10 The comparison of osmotic coefficient by two analytic ways.

4. 水溶液状態から収着状態への遷移

溶解度曲線から考えられる水溶液の水の限界モル分率は、例えば 25 °C では 0.8998 であり、水のモル分率をさらに小さくすると、シヨ糖は結晶となって析出するかアモルファス状態になるかのどちらかになる。アモルファス状態の場合、時間がたつにつれより安定な結晶状態へ移る場合もある。アモルファス状態では水分収着が生じるが、この収着現象の解析には水の活量係数の概念の拡張が期待できる。

そこで、アモルファス状態での水分収着と水溶液状態の連続性を調べるために、シヨ糖の飽和水溶液を作り恒温恒湿室において乾燥実験を行った。純水 37.40 g にシヨ糖を 110.00 g 溶解させ、飽和水溶液を作り、これをシャーレに入れ、恒温恒湿室の温度 25 °C、湿度 50% に保って、電子天秤 (A&D FX-3000) を用いて重量変化を測定した。そして、電子天秤とコンピューター (NEC PC-9801 vm) を RS-232 C ケーブルで接続して、この重量変化を 60 s ごとに自動的に計測した。

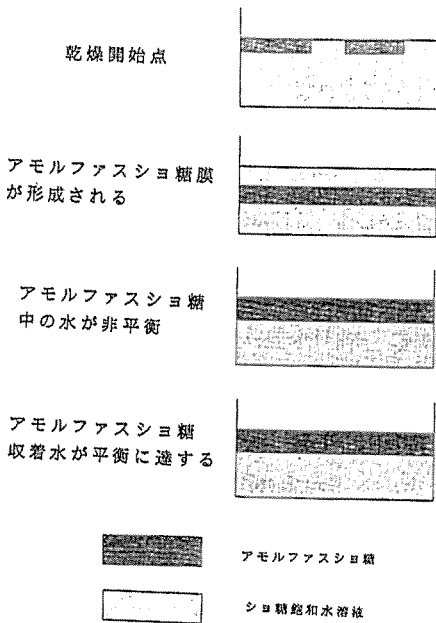
この乾燥していく過程での水溶液の模式図を示したのが Fig. 11 である。実験終了時には、水溶液の上部にはアモルファスなシヨ糖膜が生じた。このとき膜の下部は飽和水溶液であると仮定してこの現象の解析を試みた。25 °C の平衡状態における、シヨ糖の平衡含水率 M は $M = 171.537 \exp \{-(-9.4532699 \times 1 \text{ nH})^{0.5}\}$ (24) で表される。これよりアモルファスなシヨ糖中におけるシヨ糖の重量を xg とおくと

$$0.1326x + (110 - x) \times 32.11 / 67.89 = 34.78 \quad (25)$$

が成り立つ。よって、アモルファスなシヨ糖膜中のシヨ糖は 50.67 g、純水は 6.72 g が得られる。シヨ糖の分子量を 342.3、純水の分子量を 18.02 とすると、平衡状態ではシヨ糖 1 分子あたり 2.5 分子の水が、またアモルファスなシヨ糖膜が一樣に張ったときには 3.1 分子の水が収着していることになる。すなわち、恒率乾燥期間では飽和水溶液部分が減少し、中程にアモルファスなシヨ糖膜ができてくる。また、減率乾燥期間に移行すると、アモルファスなシヨ糖中に含まれている水が順に脱着し、最後に平衡状態となる。

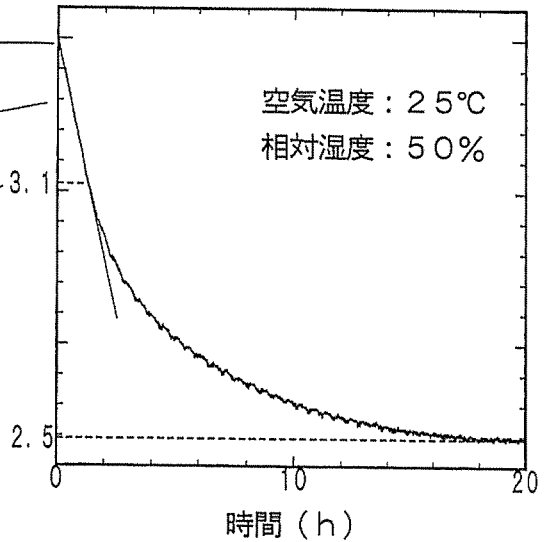
この実験結果から水溶液から水が蒸発して最終的にアモルファスな糖が生成される場合、現象は連続的に生じる事が確認された。この事実は、水溶液中の水の活量係数を相対湿度の関数として求め、これを飽和点を与える

乾燥中のシヨ糖水溶液の模式図



(A)

シヨ糖1分子あたり
収着水分子数



(B)

Fig. 11 Water evaporation model in sucrose-water systems.
(A) Water evaporation model in sucrose-water systems.
(B) Drying curve in sucrose-water systems.

相対湿度以下まで補外する事により、アモルファスな状態での水分収着を理論的に考察する事が可能になることを示唆している。すなわちアモルファス糖への水の吸脱着現象と併せて考察することにより、0～1のすべての水分活性で使用可能な理論の構築が可能になることが示唆された。

おわりに

糖水溶液の凝固点降下の測定結果から、グルコース水溶液が理想溶液であることが確認でき、実験装置および実験方法の有効性を評価した。これを用いてマルトース水溶液が理想溶液であること、シヨ糖水溶液のモル分率が0.02以上になると非理想溶液になるということが示され、活量係数の計算を行い、融解エンタルピーの温度依存性における影響もあわせて考察した。

浸透係数を2通りの解析方法で求め、それぞれの解析

法における利点と問題点を示した。

乾燥実験結果より、水溶液から飽和点をこえアモルファスな糖が生成されるとき連続であることが確認された。これより活量係数を飽和点以下まで拡張する事により、アモルファスな糖の状態での水分収着現象を理論的に考察することが可能であることが解った。

溶液モデルの構築のためには更に活量係数の温度依存性の考察が可能な浸透圧法と蒸気圧法を用いたデータの充実が望まれる。また、アモルファス糖への水の吸脱着データへの活量係数の応用に関する解析が課題となる。

要約

凝固点降下法を用いて糖水溶液の活量係数を測定した。グルコース水溶液は理想溶液と考えられるので用い、実験結果より凝固点降下はモル分率と比例し、この実験精度が確かめられた。マルトース水溶液も理想溶液の挙動

を示した。これら2種類の系に対し、シヨ糖水溶液ではモル分率が0.02以上になると、活量係数は1から漸減した。また活量係数を用いて水分収着現象を理論的に考察することが可能であることがわかった。

引用文献

- 1) 矢野俊正. 食品工学の基礎. 光琳, p 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., p 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, p 236-237 (1992).
- 6) SUGGETT, A. Polysaccharides, Water (ed. by F. Franks) vol. 4, Chap. 6, p 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, p 132-133 (1992).
- 8) MILLER, J. C. and J. N. MILLER. Statistics for Analytical Chemistry 2nd Edition, Ellis Horwood Limited, p 57-60 (1988).
- 9) ATKINS, P. W. Physical Chemistry 2nd Edition, Oxford University Press, p 124-131 (1982).
- 10) 前野紀一, 福田正己. 雪氷の構造と物性. 古今書院, p 121 (1986).