

非平衡熱力学に基づく  
農産物内の輸送現象と品質同定に関する研究

(研究課題番号：04806035)

平成5年度科学研究費補助金（一般研究（C））

研究成果報告書

平成6年3月

研究代表者 亀岡 孝治

(三重大学生物資源学部 助教授)

## は し が き

本研究は「非平衡熱力学に基づく農産物内の輸送現象と品質同定に関する研究」という研究題目で、平成3～4年度の2年間に文部省科学研究費（一般研究（C）：04806035）によって行われた。

農産物は複雑で微妙な成分と機能を保ちながら収穫後も生命活動を続けている。乾燥・貯蔵・冷凍などの収穫後技術を考えるとき、農産物の生物的・化学的特性の理解は不可欠であるとともに、それぞれの処理過程での成分間の相互作用の解明とそれに続く制御が不可欠になる。本研究では、さまざまな形で農産物の生命活動と深く関わっている水に着目し、農産物内部での水分存在状態の表現方法、農産物内部での水分移動現象、およびこれらの物理化学現象と関わりの深い乾燥・貯蔵操作について実験・解析を行った。

本研究を遂行するにあたり、三重大学生物資源学部 溝口 勝助手から実験・解析にあたって多くの助言を受けた。さらに、元本学学生山田郁雄君、本学大学院生奥田知晴君の協力を得た。記して厚く謝意を表する。

### 研究組織

研究代表者： 亀岡 孝治（三重大学生物資源学部助教授）

### 研究経費

平成4年度	1,500千円
平成5年度	300千円
計	1,800千円

### 研究発表

#### (1) 学会誌等

奥田知晴, 柴田亨, 亀岡孝治, 溝口勝: 凝固点降下法による糖水溶液の水分活量係数の測定, 三重大学生物資源紀要, 第11号, pp.167-176, 1993

#### (2) 口頭発表

Takaharu Kameoka and Kazuo Horibe: The sorption of Water in the Agricultural Materials, 6th International Congress on Engineering and Food, 1993

#### (3) 出版物

Takaharu Kameoka and Kazuo Horibe: The sorption of Water in the Agricultural Materials, Developments in Food Engineering, Chapman and Hall, pp352-355, 1994

# 研究成果

## 目 次

第1章	はじめに	1
第2章	低水分農産物への水分収着	1
2.1	水分収着式の概観	1
2.2	修正Dubinin-Astakhov (D A) 式の導出	2
2.3	米への修正D A式の適用	6
第3章	糖水溶液の活量係数	8
3.1	溶液熱力学の基礎	8
3.2	実験装置および方法	9
3.3	実験結果	12
3.4	考察	14
3.5	おわりに	22
第4章	高水分農産物への水分収着	23
4.1	修正D A式と水分活性	23
4.2	実験装置および方法	24
4.3	実験結果および考察	25
4.4	おわりに	33
第5章	高水分農産物中の水分移動	34
5.1	はじめに	34
5.2	解析モデルと解析方法	35
5.3	実験装置	40
5.4	実験方法	42
5.5	実験結果および考察	44
5.6	総合考察	46
第6章	おわりに	56
6.1	低水分農産物中の水分移動	56
6.2	低水分農産物の乾燥操作	57
6.3	さいごに	58
参考文献		59

## 第1章 はじめに

農産物は複雑で微妙な成分と機能を保ちながら収穫後も生命活動を続けている。乾燥・貯蔵・冷凍などの収穫後技術を考えるとき、農産物の生物的・化学的特性の理解は不可欠であるとともに、それぞれの処理過程での成分間の相互作用の解明とそれに続く制御が不可欠になる。本研究では、さまざまな形で農産物の生命活動と深く関わっている水に着目し、農産物内部での水分存在状態の表現方法、農産物内部での水分移動現象、およびこれらの物理化学現象と関わりの深い乾燥・貯蔵操作について実験・解析を行った。

本研究では、農産物中の水を考える上で、理論的な考察の便宜上農産物を低水分農産物と高水分農産物に大別した。前者は、普通の状態で農産物中に存在する水が結合水側に向いている農産物、後者は液状水（自由水）側に向いている農産物という感覚である。今後は、これらの農産物中の水を統合的に表現できる理論式が必要だと考えるが、現時点ではこの分類は適切ではないかと考えている。

したがって、本研究は、まず低水分農産物中の水分収着と結合水側から収着水をカウントする理論的考え方を提示し、その考え方の限界を示すところから始まる。続いて、高水分農産物の自由水を考えるときに非常に有効な手法となる溶液熱力学、特に活量・活量係数概念の整理と実験的考察に移る。この結果を考慮しつつ、続いて結合水側からの高水分農産物へのアプローチの検討に入り、このアプローチの限界を明確にする事で、高水分農産物にとっての活量係数の重要性を浮かび上がらせた。これ以上の水分収着に関わる理論的考察はかなりの時間を要する大テーマであるため、この時点までに得られた知見の応用として、実際の高水分農産物中の水分移動について、次に実験・解析を行った。最後に、低水分農産物における水分移動と乾燥操作について理論的な考え方のみを提示した。

本研究では、化学熱力学とくに溶液熱力学をその基礎としたが、題目に示した非平衡の熱力学概念は高水分農産物中の水分移動に少し用いた以外、ほとんど用いる事が出来なかった。また、品質同呈に関しても多く論じるに至っていない。これは時間的制約に起因するものであるが、今後の研究で達成したいと考えている。

## 第2章 低水分農産物への水分収着

### 2.1 水分収着式の概観

#### (1) 吸着等温線

吸着現象に対する熱力学理論は、Gibbs<sup>1) 2)</sup> によって19世紀末に与えられて、20世紀初頭には、Langmuir<sup>3)</sup> によって吸着等温線が理論的に取り扱われ、単分子吸着理論が提案された。しかし、実際の系では単分子層が形成された後も、吸着物質と吸着媒体との吸着は連続して生ずる事が多い。この現象の説明として、1915年Polanyi<sup>1) 2)</sup> は吸着ポテンシャル理論と呼ばれる多分子吸着理論を提唱した。1935年から1940年にかけて、Branuer, Emmett, およびTellerによって、BET理論<sup>1) 2)</sup> として知られるガス吸着に関するLangmuir理論の一般化理論がまとめられた。一方、吸着媒体に細孔が存在する場合、毛管凝縮現象が起こる事が1911年にZigmondy<sup>1)</sup> によって発見された。この毛管凝縮現象の解析には、Kelvin式が用いられる。

上記の3種類の異なる理論、即ち

(a) Polanyiの吸着ポテンシャル理論

(b) 分子吸着理論

### (c)毛管凝縮理論

を基に多くの吸着等温式が導出されている。しかし、分子吸着理論は毛管現象が生じるような多孔性物質内での吸着現象の解析には不適當であり、逆にKelvin式は、単分子または多分子吸着現象の解析には用いられない。一方、古典的なPolanyiの吸着ポテンシャル理論は、物理的モデルに基づくのではなく熱力学的な性格をもつ事から改良が続けられ、現在では不均一表面上の多分子吸着に対しても理論的根拠をもつに至っている<sup>2)</sup>。

### (2) 吸着ポテンシャル理論<sup>1) 2)</sup>

吸着ポテンシャル理論から導かれた吸着式は数多いが、この理論の重要パラメータは次の式で表されるAという量である。蒸気圧をp、飽和蒸気圧をp<sub>0</sub>とすると、

$$A=RT\ln(p_0/p) \quad (2-1)$$

Polanyiは吸着ポテンシャルAを、気体相の分子を吸着場所に結合させるために吸着力によってなされた仕事と定義した。

たいていの化学工業物質に対しては、吸着量Mについてただ1つの関数

$$A=F(M) \quad (2-2)$$

がその環境温度に依らず存在する。Dubinin<sup>2)</sup>は吸着ポテンシャルの定義を

$$A=-\Delta G \quad (2-3)$$

と与えた。水分吸着の場合、 $\Delta G$ はバルクの水を基準とした時の微分吸着自由エネルギーとなる。この吸着ポテンシャルAを基に、Harkins-Jura式(1944)<sup>1) 2)</sup>、Halsey式(1948)<sup>1)</sup>、Frenkel-Halsey-Hill式(1949)<sup>2)</sup>、Chung-Pfost式(1967)<sup>4)</sup>、およびDubinin-Astakhov式(1971)<sup>5)</sup>等が導かれている。これらの式の中で、Chung-Pfost式は穀類中の水分の解析のために導かれた式であり、相対湿度が20%から90%の範囲で良く適合する。また、Frenkel-Halsey-Hill式は多分子吸着層ではBET式より適合具合は良いと報告されている。

このように、食品の様に自由水レベルから化学吸着水レベルにわたるあらゆる吸着エネルギーレベルを持つ水が存在する系で、あらゆるレベルの水分存在状態を1つの吸着等温式で解析するためにはこのポテンシャル理論が最適であると考えられる。しかし、食品の場合、環境温度が変化するにつれて吸着基と吸着物質との間の分子間力が変化するためエントロピー項が無視できなくなり、(2-3)式で与えられる吸着ポテンシャル関数は温度依存性を有するという結果を生ずる。従って、この吸着ポテンシャル理論を食品中の吸着現象に応用する場合、さらに厳密な定義から導かれる吸着ポテンシャルが必要であると同時に、新しい吸着ポテンシャル理論に基づいた不均一表面上の多分子吸着の理論的取り扱いが要求される。

## 2. 2 修正Dubinin-Astakhov (DA) 式の導出

食品を対象に取り上げ、吸着ポテンシャル分布関数法から平衡含水率を導き、分布関数にワイブル分布<sup>6)</sup>を仮定した場合、平衡含水率式はそれがDubinin-Astakhov式(DA式)に帰着することを示すと同時に、食品中の水分存在状態の解析に適用可能な修正DA式を導出する事を目的とした。

### (1) 分布関数に基づく不均一表面上の吸着<sup>1) 2) 6)</sup>

食品での吸着過程は細孔壁への1層ずつの分子吸着として捕らえるより、細孔を満たす吸着水分子総数の変化に基づいて解析する方が現実的であると考えられる。そこでここでは分布関数から近似的に吸着等温式を求める制御帯法(control band method)<sup>2)</sup>を用いる事にする。

今、簡単のために食品の一例として米を考え、デンプン-水系にモデル化する。デンプンを吸着剤、水分子を被吸着質と考え、水分子が温度  $T$  の吸着ポテンシャル場  $A$  でデンプンに吸着しているものとする。また、デンプン側の全吸着サイト総数を  $N_{a.s.}(T)$ 、吸着ポテンシャル  $A$  を与える吸着サイト数を  $N_s(A, T)$  とする。ここで、吸着サイト数を温度  $T$  の関数とした理由は

- (a) 分子振動を考慮した吸着水分子の有効大きさが温度の関数になる。
- (b) デンプン鎖が作る最大吸着空間は変化する。

の2つの仮定からである。また  $N_{a.s.}(T)$  は、

$$N_{a.s.}(T) = \int_0^{\infty} N_s(A, T) dA \quad (2-4)$$

となる。今、

$$f(A, T) = N_s(A, T) / N_{a.s.}(T) \quad (2-5)$$

とおけば、

$$\int_0^{\infty} f(A, T) dA = 1 \quad (2-6)$$

となり、 $f(A, T) dA$  は吸着ポテンシャルが  $A$  と  $A+dA$  の間にあるような吸着サイト数の全体に対する割合を示す。

さて、吸着ポテンシャルが  $A$  である吸着サイトが  $N_w(A, T)$  の水分子で占領されているとすると、その占領割合  $\theta(A, T)$  は、

$$\theta(A, T) = N_w(A, T) / N_s(A, T) \quad (2-7)$$

となるが、全吸着分子についての次の平均値

$$\bar{\theta}(T) = \int_0^{\infty} f(A, T) \theta(A, T) dA \quad (2-8)$$

が観測されることになる。ここで、観測される  $\bar{\theta}$  に対して測定される吸着ポテンシャルを  $A_0$  とすると、 $A < A_0$  では  $\theta(A, T)$  は 0 に近く、 $A = A_0$  では 0.5、 $A > A_0$  では 1 に非常に近い関数となる。そこで、ヘビサイドの関数

$$H(t - \varepsilon) = \begin{cases} 0, & t < \varepsilon \\ 1, & \varepsilon \leq t \end{cases} \quad (2-9)$$

を用いて次の近似を行う。つまり、

$$\theta(A) \sim H(A - A_0) \quad (2-10)$$

とすると、(2-5)式は近似的に

$$\bar{\theta}(A_0, T) \sim \int_{A_0}^{\infty} f(A, T) dA \quad (2-11)$$

となる。次に、この近似式の確率的解釈を示す。任意の水分子の持つ吸着ポテンシャルを確率変数  $\phi$  であらわせば、吸着ポテンシャル  $A_0$  に対する吸着水分分率は、 $\phi > A_0$  となる確率、すなわち

$$\bar{\theta}(A_0, T) = P(\phi > A_0) \quad (2-12)$$

である。また、この確率はある吸着ポテンシャル  $A_0$  よりも高いポテンシャルで吸着される確率である。(2-11)式の左辺は  $A_0$  の代わりに変数  $A$  を用いて  $\bar{\theta}(A, T)$  で表現できるが、ここでは、この関数を吸着水分分率関数と呼ぶことにする。 $\bar{\theta}(A, T)$  は

一般に単調非増加関数となる。次に、変数  $\phi$  の確率密度関数を  $f(A)$  とすれば、明らかに

$$\bar{\theta}(A, T) = \int_A^{\infty} f(A, T) dA \quad (2-13)$$

となる。よって、

$$f(A, T) = -\partial \bar{\theta}(A, T) / \partial A \quad (2-14)$$

である。

さて、ある吸着ポテンシャル  $A$  まで吸着していた水分子がそれに続く単位ポテンシャルの変化の間に脱着する確率をポテンシャル基準脱着率と定義する。これは、確率変数  $\phi$  を用いて、次の条件付き確率  $P(A < \phi \leq A + \Delta A \mid \phi > A)$  において、 $\Delta A \rightarrow 0$  としたもので、 $\lambda(A, T)$  と書くことにする。即ち、

$$\lambda(A, T) = \lim_{\Delta A \rightarrow 0} \frac{P(A < \phi \leq A + \Delta A \mid \phi > A)}{\Delta A} \quad (2-15)$$

である。上式の右辺の分子は

$$\begin{aligned} P(A < \phi \leq A + \Delta A \mid \phi > A) &= \frac{P[(A < \phi \leq A + \Delta A) \cap (\phi > A)]}{P(\phi > A)} \\ &= \frac{P(A < \phi \leq A + \Delta A)}{P(\phi > A)} \end{aligned} \quad (2-16)$$

となり、 $f(A, T)$  を用いて、

$$P(A < \phi \leq A + \Delta A \mid \phi > A) = \frac{\int_A^{A + \Delta A} f(A, T) dA}{\int_A^{\infty} f(A, T) dA} \quad (2-17)$$

と書けるから、

$$\begin{aligned} \lambda(A, T) &= \lim_{\Delta A \rightarrow 0} \frac{\frac{1}{\Delta A} \int_A^{A + \Delta A} f(A, T) dA}{\int_A^{\infty} f(A, T) dA} \\ &= f(A, T) / \int_A^{\infty} f(A, T) dA \\ &= f(A, T) / \bar{\theta}(A, T) \end{aligned} \quad (2-18)$$

となる。(2-14)式を用いて(2-18)式は

$$\begin{aligned} \lambda(A, T) &= \frac{-\partial \bar{\theta}(A, T) / \partial A}{\bar{\theta}(A, T)} \\ &= -\frac{\partial \ln \bar{\theta}(A, T)}{\partial A} \end{aligned} \quad (2-19)$$

とも表わされる。この(2-19)式を積分し、 $A=0$  で  $\bar{\theta}(A, T)=1$  とおくと、吸着率は、

$$\bar{\theta}(A, T) = \exp\left\{-\int_0^A \lambda(A, T) dA\right\} \quad (2-20)$$

で計算できる事になる。したがって、脱着率関数が定まれば吸着式が定まる事にな

る。

また、吸着ポテンシャルがA温度Tのときに吸着している全吸着分子数を $N_A(A, T)$ とし、これを用いると

$$\bar{\theta}(A, T) = N_A(A, T) / N_{a,s}(T) \quad (2-21)$$

となる。(2-13)(2-17)(2-19)式より

$$\begin{aligned} \lambda(A, T) &= \frac{-\partial N_A(A, T) / \partial A}{N_A(A, T)} \\ &= - \frac{\partial \ln N_A(A, T)}{\partial A} \end{aligned} \quad (2-22)$$

となる。吸着空間の体積を $V(A, T)$ とし比例定数をaとすると、

$$V(A, T) = a \cdot N_A(A, T) \quad (2-23)$$

より、

$$\lambda(A, T) = - \left[ \frac{\partial \ln V(A, T)}{\partial A} \right]_{T, p} \quad (2-24)$$

一方、飽和水基準の微分吸着エントロピー $\Delta S_{a,1}$ <sup>2) 5)</sup>は、

$$\Delta S_{a,1} = \beta(T) \cdot \left[ \frac{\partial A}{\partial \ln V(A, T)} \right]_{T, p} \quad (2-25)$$

となる。ここに、 $\beta(T)$ は体膨張率であり、液体の場合近似的に定数とおけるが、水の場合には0°Cから100°Cの範囲では大きく変化する。(2-24)(2-25)式を用いて

$$\Delta S_{a,1} = -\beta(T) / \lambda(A, T) \quad (2-26)$$

が導かれる。また、微分吸着熱 $\Delta H_{a,1}$ <sup>2) 5)</sup>は、

$$\Delta H_{a,1} = A - T \cdot \Delta S_{a,1} \quad (2-27)$$

となる。

## (2) Dubinin-Astakhov式の導出

確率密度関数 $f(A)$ として最適な関数が定めれば、(2-20)式により吸着式が得られる。ここで、確率密度関数としてパラメータの調整でその形状を操作できる関数を用いる事を考える。代表的な関数としてガンマ分布関数とワイブル分布関数が考えられ、どちらもよく似た傾向を持つが、その物理的意味には大きな違いがある。故障物理学的に考えた場合、前者が並列モデルでローブなどが切れるときのイメージから導かれた式に対し、後者は直列モデルで鎖が切れるときのイメージから導かれた式である<sup>6)</sup>。

食品での水分子の吸脱着の場合、最弱リンクモデル (weakest link model)<sup>6)</sup>と相似性が認められることから、ワイブル分布関数の適用がより効果的であると考え、この関数を用いた吸着式を導出した。ここに、

$$\lambda(A) = (1/A_0) \cdot n \cdot (A/A_0)^{n-1} \quad (2-28)$$

となる。(2-20)式の関係を用いて、

$$\begin{aligned} \bar{\theta}(A) &= \exp\left\{ - \int_0^A \lambda(A) dA \right\} \\ &= \exp\left\{ -(A/A_0)^n \right\} \end{aligned} \quad (2-29)$$

となる。ここで、温度変化につれて化学ポテンシャル分布関数が増加する事を考えると $A_0$ は温度Tの関数になることが示される。よって、

$$A_0 = A_0(T) \quad (2-30)$$



ところで、(2-29)式はDubinin-Astakhov式と等しくなることがわかる。また、ワイブル分布が自己再生性を持つことから、(2-29)式が単分子層から多分子層にいたる範囲で適用可能な吸着式であることが確認される。また、これに対応するワイブル確率密度関数 $f(A)$ は

$A \geq 0$ のとき

$$f(A) = \frac{n}{A_0} (A/A_0)^{n-1} \exp\{-(A/A_0)^n\} \quad (2-31)$$

$A < 0$ のとき

$$f(A) = 0 \quad (2-32)$$

である。従って、この分布の期待値、すなわち平均化学ポテンシャルは、

$$E[A] = A_0 \cdot \Gamma(1+1/n) \quad (2-33)$$

となる。ただし、 $\Gamma(x)$ はガンマ関数である。

### 2. 3 米への修正DA式の適用

Dubinin-Astakhov式が粉に対してよくあてはまることはすでに報告した<sup>7)</sup>。また、本来は活性炭やゼオライトへの吸着式として経験的に導かれた式であるため、粉よりもさらに細かな細孔構造を有する食品にも適用可能な事は容易に推定される。

ここでは、多孔性食品への水分吸着に適用可能な形にDA式を修正する事を考え、すでに報告した粉の吸着データ<sup>8)</sup>を用いて、修正DA式を用いた粉の平衡含水率式を求める事にする。

まず、DA式中の変数  $n$  について考える。本来のDA式では分布関数の形状ファクター  $n$  は6以下の正の整数となっている。これは、活性炭やゼオライトなどのかかなりミクロな細孔を考えており、細孔にとらえられた被吸着物質は外部からエネルギー的に遮蔽されていることが前提にあるためであると推測される。多孔性食品の場合、通常外部の吸着ポテンシャル場と解放的につながっている場合がほとんどで、この場合吸着ポテンシャル確率密度関数は吸着ポテンシャルが0から大きくなるにつれて漸減する。これは、ワイブル分布では形状パラメータ  $n$  が1以下の正の実数であることと対応している。従って食品の場合、 $n$  は1以下の正の実数と定義する。

他の2つのパラメータ  $M_{a_0}(T)$  と  $A_0(T)$  は、本来のDA式では温度依存性を考慮していないが、食品の場合、導出過程で述べたように明らかに温度の関数となる。

次に、DA式が水分活性<sup>8)</sup>のどの領域で適用できるかという問題について考える。水分活性が1になると、多孔性、非多孔性に関わらず吸着水分は不定となるため、DA式のように最大吸着水分を想定している式では適用は不可能である。しかし、水分活性がわずかに1より小さくなると多孔性食品では食品表面への薄膜状の水分吸着が存在しなくなるため、内部細孔が完全に水で埋められる最大吸着量が意味を持つようになる。一方、水分活性が0の場合DA式は定義できないが、極限值として0という値をもつため、0よりわずかに大きな水分活性値からは適用可能であると考えられる。これらを総合すると、DA式の適用範囲は水分活性 $a_w$ に対して、

$$0 < a_w < 1 \quad (2-34)$$

の極めて広い領域であると言える。

そこで、食品に適する修正DA式は以下のようにまとめられる。

$$M_a = M_0(T) \cdot \exp[-\{A/A_0(T)\}^n] \quad (2-35)$$

$$A = RT \ln(p_0/p) \quad (2-36)$$

ここに、

A :吸着ポテンシャル

$A_0(T)$ :平均吸着ポテンシャルに関連する定数

n :ワイブル分布関数の形状パラメータ

(1以下の値で吸着空間の解放度が高いほど0に近い)

R :ガス定数

p :水蒸気圧

$p_0$  :飽和水蒸気圧

また、上式の適用範囲は水分活性 $a_w$ の範囲で、

$$0 < a_w = p/p_0 < 1 \quad (2-37)$$

となる。

この食品に適用可能な修正DA式を用いて、すでに報告した<sup>7)</sup> 粉の結果についてまとめると以下ようになる。20°C, 30°C, および40°Cでの粉の平衡含水率データから決定された3つのDA式表現を用いて、修正DA式に必要な3つのパラメータを決定した。n値は3つの式で0.65であり、等しいため、残りの2つのパラメータ $M_0(T)$ ,  $A_0(T)$ を決定した。その結果、 $M_0(T)$ ,  $A_0(T)$ は、それぞれTの1次関数, 2次関数で表現できた。この時の決定係数は0.99であった。これより、粉に対する修正DA式は、温度T (°C) が、20 < T < 40の範囲で

$$M_e = M_0(T) \cdot \exp[-\{A/A_0(T)\}^{0.65}] \quad (2-38)$$

$$M_0(T) = -0.211T + 31.54 \quad (2-39)$$

$$A_0(T) = 0.115T^2 + 4.413T + 2770 \quad (2-40)$$

と定まった。今回は、この式の適用温度範囲は、実験データ範囲に限定したが、修正DA式が半理論的に導出されている事を考慮すると、適用温度 T に対する補外はかなり許容されると推定される。また、(2-26)(2-27)式を用いれば、微分吸着エントロピーおよび微分吸着熱が計算できる。

### 第3章 糖水溶液の活量係数

水を含む食品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<sup>1) 2)</sup>。

そこで本研究では、食品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。

#### 3.1 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<sup>3) 4)</sup>。

##### (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。

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^\dagger(T, P) + RT \ln x_i \quad (3-1)$$

$\mu_i^\dagger(T, P)$  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<sub>i</sub>*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

###### (a) 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 $\mu_i$ と $x_i$ との関係を、(3-1)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

$$a_i = r_i x_i \quad (3-2)$$

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。

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

これより、(3-3)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。

### (b) 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。

$$\mu_i = \mu_i^0 + \phi_x RT \ln x_i \quad (3-4)$$

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  $\phi_x$  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 $\mu$ の曲線は，直線となる。したがって，凝固点降下の理論式は

$$T_f - T_f^0 = \frac{RT_f T_f^0}{\Delta_f h_A^0} \ln x_A \quad (3-5)$$

となる。ここで， $T_f^0$ ：純粋なAの凝固点， $T_f$ ：溶液中のAの凝固点， $\Delta_f h_A^0$ ：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

#### (a) 活量係数

非理想溶液における凝固点降下の式は，(3-5)式の $x_A$ を $a_A$ とすることにより求まる。すなわち，

$$T_f - T_f^0 = \frac{RT_f T_f^0}{\Delta_f h_A^0} \ln a_A = \frac{RT_f T_f^0}{\Delta_f h_A^0} \ln r_A x_A \quad (3-6)$$

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。

#### (b) 浸透係数

浸透係数を用いた凝固点降下式は，

$$T_f - T_f^0 = \phi \frac{RT_f T_f^0}{\Delta_f h_A^0} \ln x_A \quad (3-7)$$

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。

## 3. 2 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-I N型）を用いた。図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

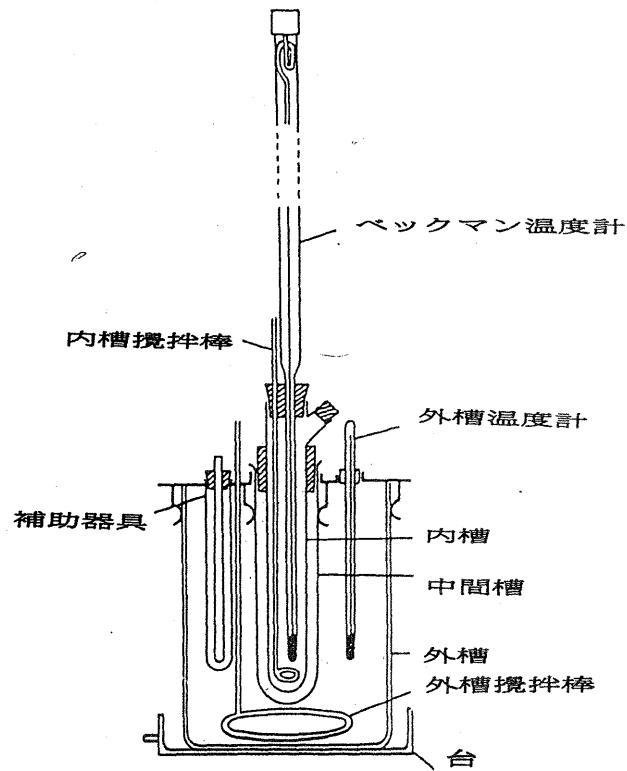


図1 実験装置の概略図

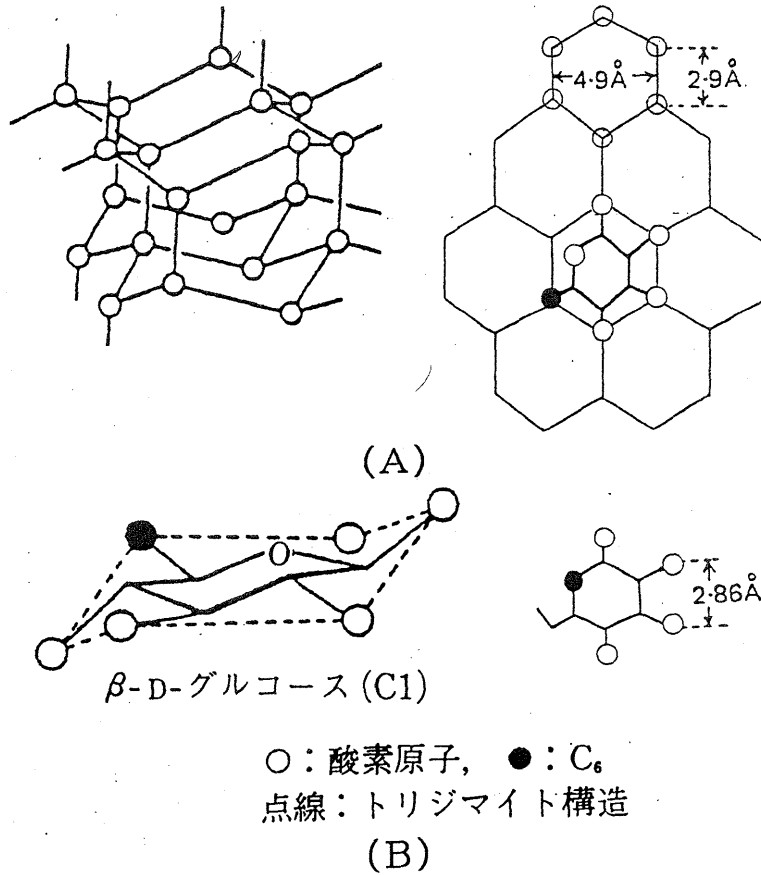


図2 水のトリジマイト構造(A)とグルコースの構造(B)<sup>4) 5)</sup>

を攪拌する攪拌棒が附属している。外層には、外槽攪拌棒と、外槽温度計が附属している。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 $0.01^{\circ}\text{C}$ 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 $6^{\circ}\text{C}$ 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 SEVEND 6 4 1) にD 6 4 1用サーミスターセンサー (TECHNOL SEVEN S X A - 3 3) を接続し、 $0.01^{\circ}\text{C}$ の温度制御精度を有する卓上型低温恒温水槽 (THOMAS 科学社 T R L - 1 1 2) 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 $2.86\text{\AA}$ は、水のトリジマイト構造の酸素原子間距離 $2.90\text{\AA}$ 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、 $\beta$ -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。この模式図を図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<sup>5) 6)</sup>。

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

### (a) 凝固点測定

- ①. 所定濃度の水溶液を調整し、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 $-30.0^{\circ}\text{C}$ 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、再び中間層に取り付け、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。

### (b) 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 $3^{\circ}\text{C}$ 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 $0.5^{\circ}\text{C}$ 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。

### 3. 3 実験結果

#### (1) グルコース

##### (a) 凝固点降下の決定法

図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  $0.109^{\circ}\text{C}$  すなわち  $273.259\text{K}$  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。

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<sup>7)</sup>からもとめた。 $-5.3^{\circ}\text{C} \sim 15.0^{\circ}\text{C}$ の3分点を使って直線回帰を行い、 $-5.3^{\circ}\text{C}$ 以下での溶解度を推定した。限界モル濃度は約  $2.5\text{mol/kg}$  (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 $2.5\text{mol/Kg}$ 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  $2.0\text{mol/kg}$  (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、異常値は無いことが判明した<sup>8)</sup>。

図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(3-5)式で表される。融解エンタルピーは温度によらないとき(3-5)式を変形すると、

$$T_f - T_f^{\circ} = \frac{R (T_f^{\circ})^2}{\Delta_f h_A^{\circ}} \cdot \frac{1}{1 - \frac{RT_f^{\circ} \ln x_A}{\Delta_f h_A^{\circ}}} \cdot \ln x_A \quad (3-8)$$

となる。ただし、 $T_f^{\circ} = 273.259\text{K}$ ,  $\Delta_f h_A^{\circ} = 6008\text{J/mol}$ <sup>9)</sup>,  $R = 8.314\text{J/mol}\cdot\text{K}$ 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(3-8)式において与えられる。

##### (b) 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

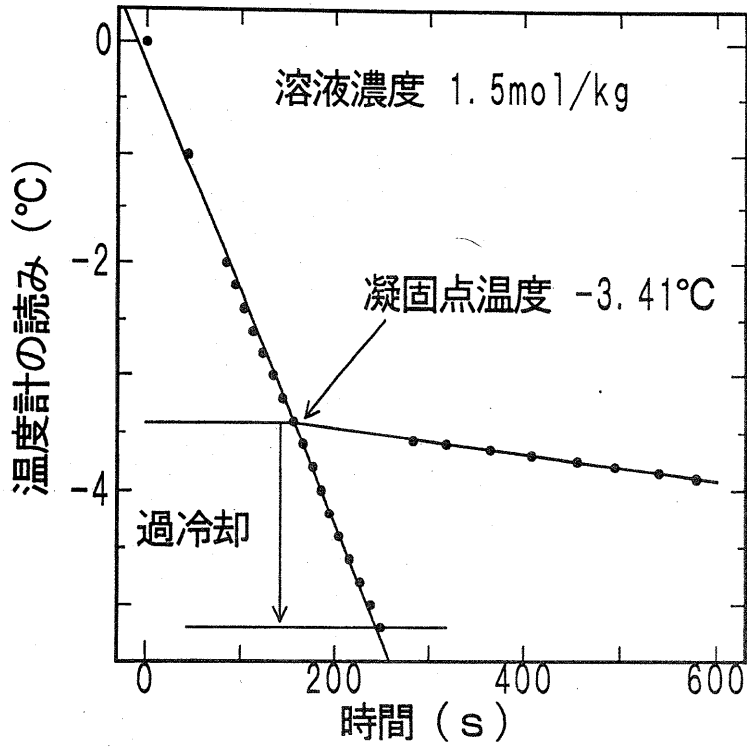


図3 グルコース水溶液の凍結曲線 (冷媒温度:  $-30^{\circ}\text{C}$ )

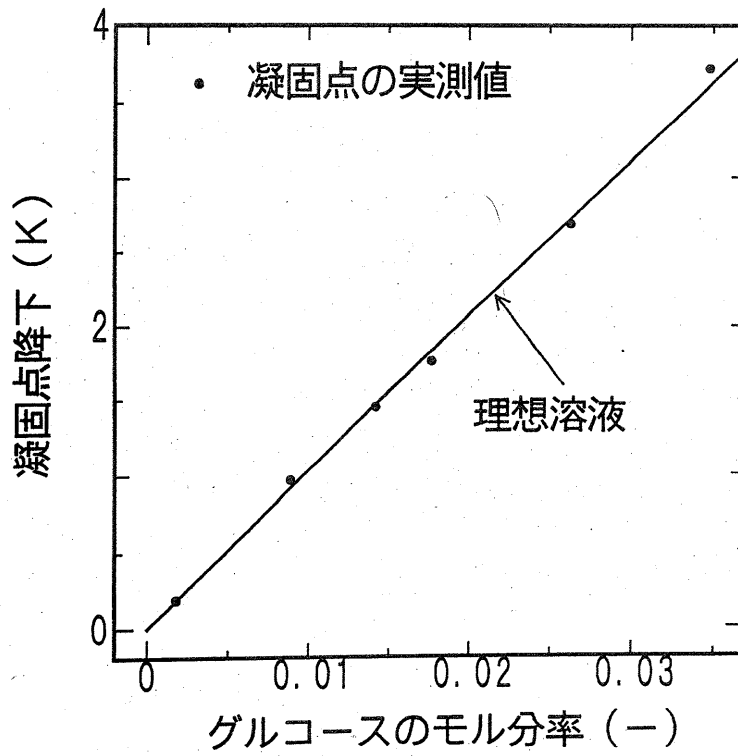


図4 グルコース水溶液の凝固点降下



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104K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、 $0.0^{\circ}\text{C} \sim 15.0^{\circ}\text{C}$ の3分点を使って直線回帰を行い、この回帰式より $0^{\circ}\text{C}$ 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 $-18^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、限界重量モル濃度を $4.5\text{mol/kg}$  (モル分率 0.075) と定めた。

重量モル濃度  $4.5\text{mol/kg}$ 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樣にはならず、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  $4.0\text{mol/kg}$  (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。

図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、 $1.0\text{mol/kg}$  (モル分率 0.18) と定めた。マルトースのモル分率と、凝固点降下の関係は図6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。ただし図4～図6における理想溶液曲線での溶媒Aは水であるので、(3-8)式で算出した同じ曲線である。

## 3. 4 考察

### (1) 融解エンタルピーの温度依存性

#### (a) 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(3-8)式であたえられる。

#### (b) 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、

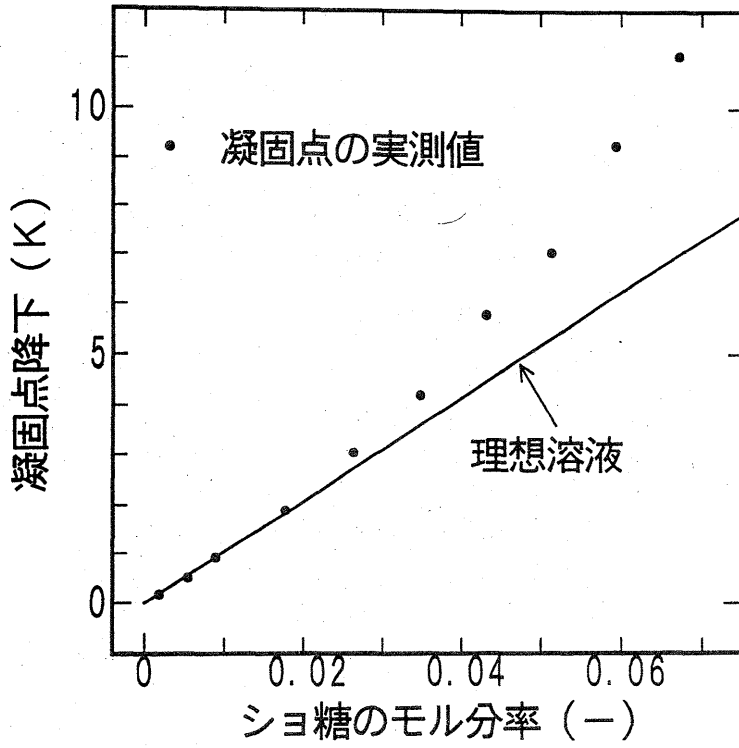


図5 ショ糖水溶液の凝固点降下

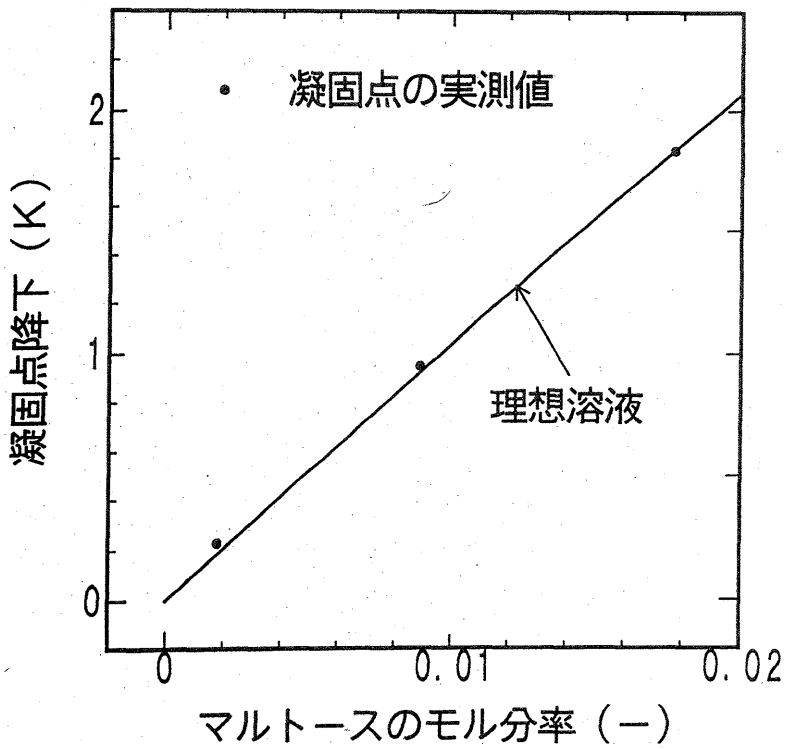


図6 マルトース水溶液の凝固点降下

$$\Delta_f h(T_f) = \Delta_f h(T_f^\ddagger) + \int_{T_f^\ddagger}^{T_f} \Delta_f C_p(T) dT \quad (3-9)$$

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

$$C_p^l(T) = 75.48 \quad (3-10)$$

氷の定圧モル比熱<sup>10)</sup>は、

$$C_p^s(T) = 38.15 + 0.141(T - 273.15) \quad (3-11)$$

$T_f^\ddagger$ における融解エンタルピー<sup>9)</sup>は、

$$\Delta_f h(T_f^\ddagger) = 6008 \quad (3-12)$$

以上より  $\Delta_f h(T_f)$ は、

$$\Delta_f h(T_f) = -9448 + 75.84 T_f - 0.0705 T_f^2 \quad (3-13)$$

となる。

## ②凝固点 $T_f$ の計算

$\mu_A^l$  : 水溶液中の水の化学ポテンシャル

$\mu_A^{o,s}$  : 純粋な氷の化学ポテンシャル

とおくと、凝固点では

$$\mu_A^{o,s} = \mu_A^l \quad (3-14)$$

が成り立つ。よって

$$\mu_A^{o,s} = \mu_A^{o,l} + RT \ln x_A \quad (3-15)$$

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、

$$d \ln x_A = \frac{\Delta_f h(T)}{RT^2} dT \quad (3-16)$$

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、(3-5)式を代入整理すると、

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

となる。これをニュートン・ラプソン法により  $T_f$  について解き、純水の凝固点との差 ( $T_f - T_f^\ddagger$ ) 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。図7にシヨ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。

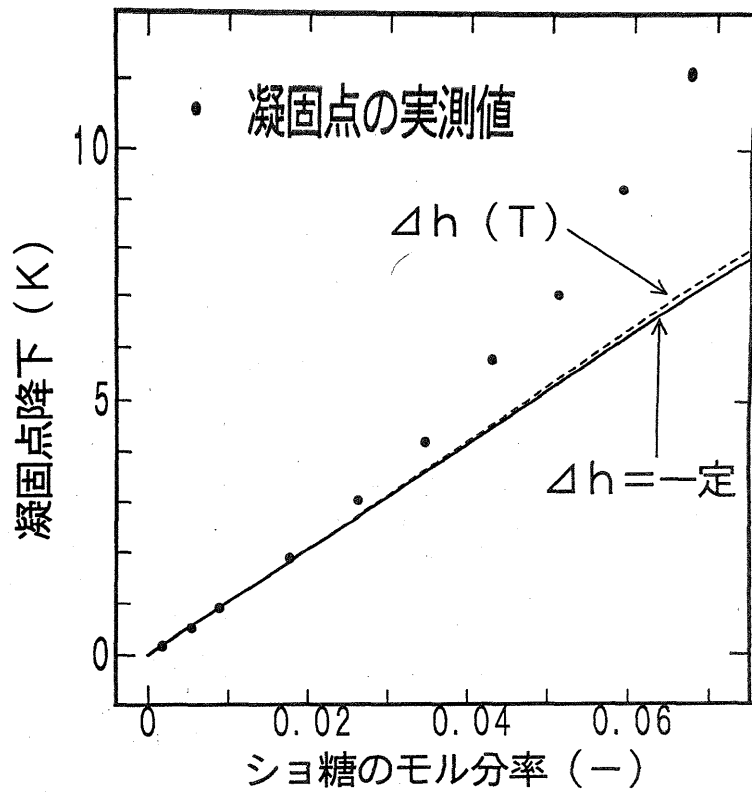


図7 シヨ糖水溶液と理想溶液の凝固点降下

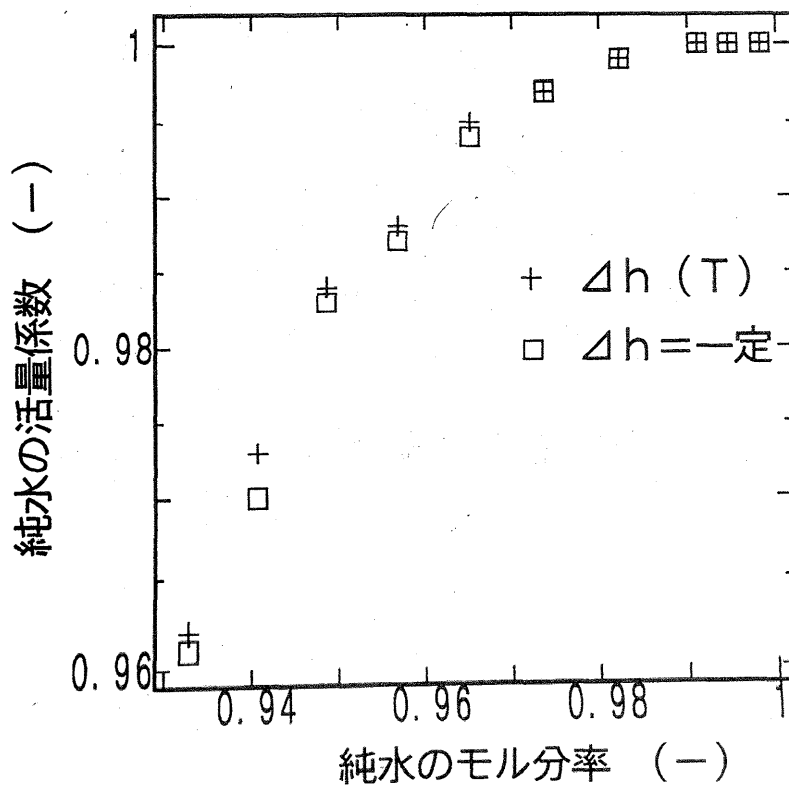


図8 シヨ糖水溶液の水分活量係数

## (2) 活量係数

### (a) 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(3-6)式で与えられる。図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。

### (b) ショ糖水溶液中のショ糖の活量係数

ギブス-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。

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln a_A \quad (3-18)$$

$$\mu_B = \mu_B^\dagger + RT \ln a_B \quad (3-19)$$

温度、圧力は一定とし、ギブス-デュエムの関係式を用いて整理すると

$$d \ln a_B = - \frac{x_A}{x_B} d \ln a_A \quad (3-20)$$

となる。今考えている水溶液は、2成分系なので、

$$x_A + x_B = 1 \quad (3-21)$$

である。したがって両式より

$$d \ln r_B = - \frac{x_A}{x_B} d \ln r_A \quad (3-22)$$

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図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。

## (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。

### (a) 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(3-7)式で与えられる。すなわち(3-7)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 $\phi$ が計算できる。

### (b) 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(3-3)式および(3-4)式で表される。両式より浸透係数 $\phi$ は

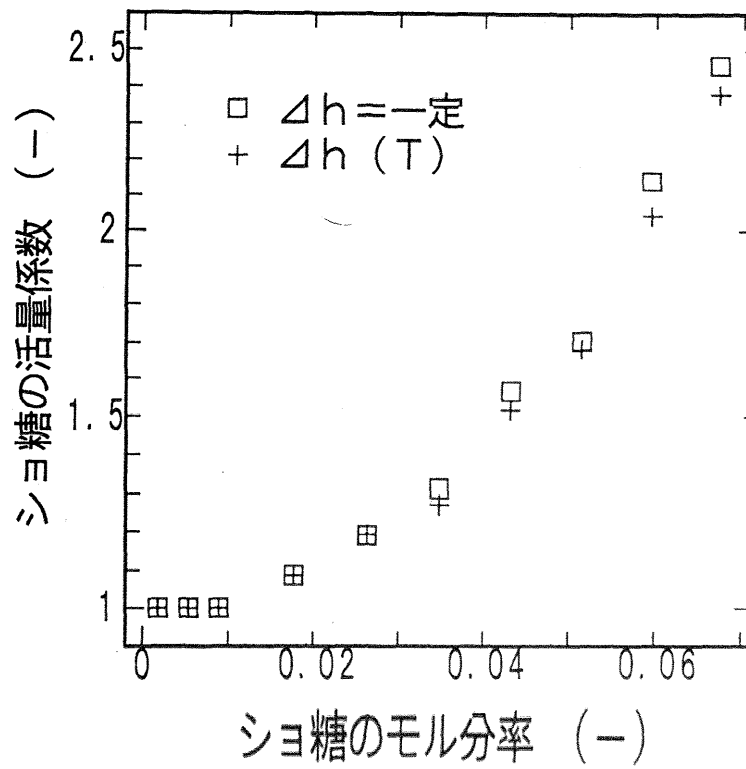


図9 シヨ糖の活量係数

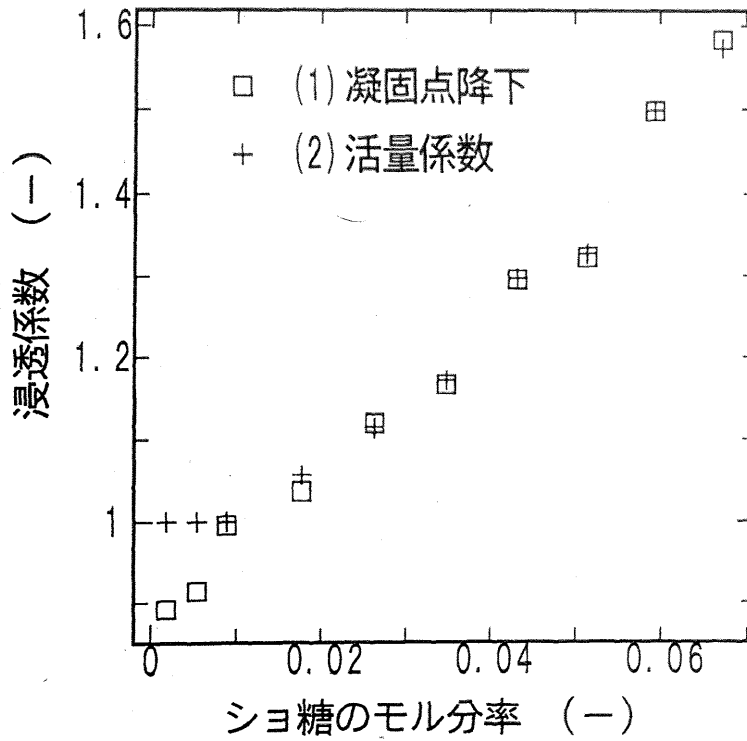


図10 2種類の解析方法による浸透係数

$$\phi = 1 + \frac{\ln r_A}{\ln x_A} \quad (3-23)$$

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(3-6)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。

#### (c) 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図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(3-7)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。

#### (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 37.40gにシヨ糖を110.00g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-9801vm)をRS-232Cケーブルで接続して、この重量変化を60s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図11である。実験終了時には、水溶液の上部に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

$$M=171.537\exp\{-(-9.4532699 \times \ln H)^{0.5}\} \quad (3-24)$$

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  $x$  g とおくと

$$0.1326x + (110 - x) \times 32.11 / 67.89 = 34.78 \quad (3-25)$$

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 50.67g、純水は6.72g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様に張

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なが示唆された。

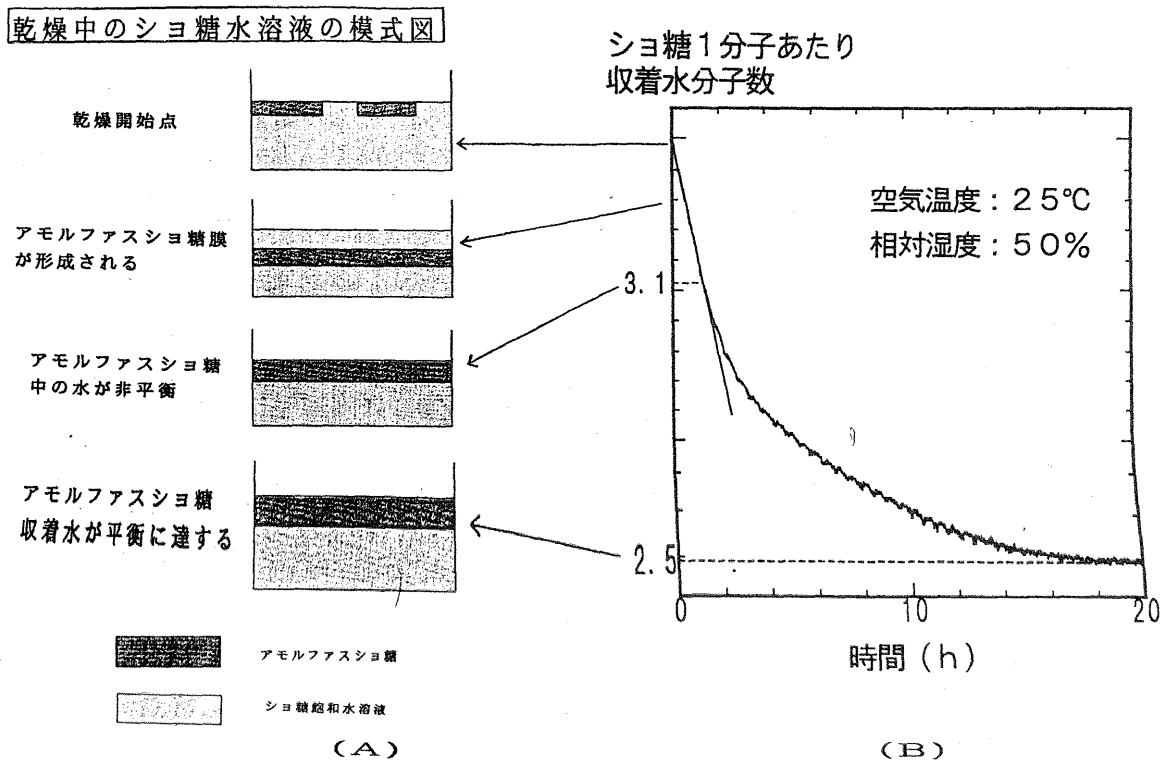


図 1 1 シヨ糖－水系での水分蒸発モデル(A)と水分蒸発曲線(B)



### 3. 5 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。

## 第4章 高水分農産物への水分吸着

第2章では、修正DA式を導出し、多孔性食品への適用について考えた<sup>1)</sup>。そこで、この章では非多孔性食品への水分吸着とDA式の適用について考えることにする。非多孔性食品としては食品の成分としても非常に重要であり、デンプンの構成要素でもある糖を取りあげた。

糖への水分吸着に関する実験はいくつか行われており<sup>2) 3)</sup>、結晶糖とアモルファス糖で吸着挙動が異なることが示されている。本研究では、結晶糖を用いて吸着実験を行い、これらの研究の追実験を行うとともに、文献(2)(3)のアモルファス糖への水分吸着結果を用いて、DA式を用いた整理を試みた。

### 4.1 修正DA式と水分活性

糖への水分吸着を考える時、相対湿度が100%に近づくと糖-水系は溶液の状態を呈するようになる。従って、糖への水分吸着に関する理論は通常の吸着理論と溶液に対して成立する理論の2本立てが要求される。そこで、本研究では吸着理論としては吸着ポテンシャル理論、溶液側としては水分活性を考える事とした。

#### (1) 吸着ポテンシャル理論と修正DA式

吸着を考える場合、吸着分子(水分子)と界面との親和性、表面の構造、ファンデルワールス力、水素結合、他成分の存在など個体と水分子間には多くの要因の影響を受ける。固体表面のそれぞれの吸着サイトに水分子が吸着していくモデルを考えたと時、水分子の吸着確率は固体表面と水分子とに働く分子間力の大きさに大きく関係し、分子間力が大きいものから吸着する。この分子間力を考慮に入れた吸着を考えるには、Polanyiによる吸着ポテンシャル理論<sup>4)</sup>が有効である。吸着ポテンシャル理論は、分子モデルに基づくのではなく熱力学的な性格をもち、この吸着ポテンシャル理論の数量的表現の代表は、Dubinin, Astakhovによって提出されたDubinin-Astakhov式(DA式)である<sup>5)</sup>。その意味については第2章で詳しく示したが、食品で使用可能な修正DA式は、第2章で示したように<sup>1)</sup>

$$M_0 = M_0(T) \cdot \exp[-\{A/A_0(T)\}^n] \quad (4-1)$$

$$A = RT \ln(p_0/p) \quad (4-2)$$

ここに、

$M_0$  : 平衡含水率

$M_0(T)$ : 最大吸着水分を与える定数

$T$  : 温度

$A$  : 吸着ポテンシャル

$A_0(T)$ : 平均吸着ポテンシャルに関連する定数

$n$  : ワイブル分布関数の形状パラメータ

(1以下の値で吸着空間の解放度が  
高いほど0に近い)

$R$  : ガス定数

$p$  : 水蒸気圧

p. :飽和水蒸気圧

と表現される。食品のように自由水レベルから化学吸着水レベルにわたるあらゆる吸着エネルギーレベルを持つ水が存在する系で、あらゆるレベルの水分存在状態を1つの吸着等温式で解析するためには、このポテンシャル理論に基づく修正DA式が有効であると考えられる。

## (2) 水分活性<sup>6)</sup>

水分活性とは、水に溶質を溶かした水溶液が大気と平衡状態にあるときの大気側の平衡相対湿度であり、 $a_w$ で表される。従って、水分活性は一般溶液の活量と同概念である。活量については後で詳述する。水分活性は、以下のように定義される。

$$a_w = r_w \cdot x_w \quad (4-3)$$

$$x_w = n_2 / (n_1 + n_2) \quad (4-4)$$

ここに、 $r_w$ :水の活量係数、 $x_w$ :水のモル分率

$n_1$ :溶質のモル数、 $n_2$ :水のモル数

水の活量係数は、理想溶液では1となるため、水分活性が1に近い領域では近似的に1として良いが、1から大きくはずれるにつれ活量係数は温度とモル分率の関数となる。(4-4)式を吸着の考えかたで使うために、 $W_w$ を水の質量、 $W_g$ を溶質の質量、 $M$ を溶質の分子量として変形すると

$$n_1 = W_g / M, \quad n_2 = W_w / 18 \quad (4-5)$$

である。また、乾量水分を $m_d$ (%, d.b.)とすると、

$$m_d = 100 \times W_w / W_g \quad (4-6)$$

より水分活性 $a_w$ 、水分 $m_d$ を表す式はそれぞれ、

$$a_w = r_w \cdot M \cdot m_d / (1800 + M \cdot m_d) \quad (4-7)$$

$$m_d = 1800 a_w / M (r_w - a_w) \quad (4-8)$$

のようになる。これらの式を用いて糖などへの水分吸着を考える際には、糖周囲の湿度を高くした際に水溶液が生じて飽和溶液となるときの平衡相対湿度(飽和点ともよぶ)を考慮する必要がある。直接的には水分活性の概念はこの飽和点以上の相対湿度領域で意味を持つ事に注意する必要がある。今回得られたグルコース、マルトース、シヨ糖試料の飽和点以上の吸着については、この水分活性の式を用いて検討した。

## 4. 2 実験装置および方法

### (1) 実験装置の概略

実験には、すでに構築済みの高性能恒温恒湿槽の温度制御機能だけを用い、湿度制御は飽和塩<sup>7)</sup>を用いて恒温槽内に設置するデシケータ毎におこなった。相対湿度条件設定に用いた塩と相対湿度の関係を表1に示した。この恒温槽には最大5個のデシケータが収納可能であり、異なる5湿度条件が一度に設定可能である。また、水分計測のための試料重量計測には $10^{-5}$ gの秤量性能を有する電子天秤を用いた。また、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を試作して用いた。

## (2) 実験方法

グルコース 1 水和物，マルトース 1 水和物，シヨ糖，トウモロコシデンプン（初期水分 15.5%，d.b.）を用い，設定した各相対湿度条件毎に，それぞれの試料が平衡状態に達するまでの 24 時間毎の重量変化を調べる実験を行った．実験は，表 1 に示した飽和塩をいれた皿を底部に設置したファン付きデシケータを用いて湿度条件を作りだし，この中に約 10 g の試料入りの秤量カンを 3 個ずつ設置した．続いて，これらのデシケータを温度 10°C に保った恒温恒湿槽に貯蔵して，実験を開始した．また，実験開始より 24 時間毎にデシケータから秤量カンを取り出し電子天秤でその重量変化を調べた．

## 4. 3 実験結果および考察

### (1) 水分吸着速度について

グルコース，マルトース，シヨ糖などの単糖類，二糖類の場合，それぞれの糖の飽和点を与える水分活性以上の環境下では，単なる吸収着ではなく飽和水溶液を呈することとなる．実験で用いた相対湿度条件下でもグルコースの相対湿度 96%，98% やシヨ糖の 96%，98% のように飽和点を越える湿度条件のものがあつた，今回の実験でも飽和水溶液を呈した．

#### (a) グルコース

グルコースへの水分吸着において，吸着速度は相対湿度条件に対して異なる挙動を示した．同様の吸着挙動を示した湿度条件を分類すると，相対湿度 11%，23%，33%，43%，57%，67% のグループ，相対湿度 76%，86% のグループ，相対湿度 93%，

表 1 飽和塩と相対湿度 (10°C)

塩の種類	相対湿度
LiCl	11%
CH <sub>3</sub> COOK	23%
MgCl <sub>2</sub>	33%
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	43%
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	57%
NaNO <sub>2</sub>	67%
NaCl	76%
KCl	86%
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	93%
KNO <sub>3</sub>	96%
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98%

および相対湿度96, 98%のグループの5つのグループに分類できた。

相対湿度11%, 23%, 33%, 43%, 57%, 67%下ではほとんど吸着が生じず, 吸着水分は約0.1%であった。吸着が生じた相対湿度条件での吸着量変化曲線を, 図1から図3に示した。図1の相対湿度76%, 86%においては若干の吸着が生じ, 吸着水分は湿度76%で0.35%, 湿度86%で0.45%であった。図2の相対湿度93%条件では, 吸着量は15日までは振動しながら増加し, それ以降減少傾向をたどり25日間で平衡に達した。飽和点を示す相対湿度条件の0.933に近いこともあって吸着水分は3%となった。

図3に相対湿度96%の46日を境にして2本の直線で回帰したもの, および相対湿度98%の実験開始より25日間で2次関数回帰, それ以降を直線回帰したものを示した。相対湿度96%の結果では, 46日以降の実験値では多少ばらつきはあったが2本の直線に対し, 相関係数はそれぞれ0.99と0.98であった。実験開始より46日間で表面がべとつき, 日数がたつにつれ上部に飽和水溶液が現れた。グルコース1分子あたり約6分子の水分子が吸着した時点のことである。そして100日間ほどで試料10gは完全な飽和水溶液になった。

相対湿度98%では, 2次関数回帰, 直線回帰ともに相関係数は0.99以上で良い適合具合であった。相対湿度96%の時よりも湿度が高い分短い日数25日間で表面がべとつき, 日数がたつにつれ上部に飽和水溶液が現れた。そして約95日間ほどで試料10gは完全な飽和水溶液になった。

#### (b) マルトース

マルトースの吸着挙動も飽和点を示す水分活性が異なるだけでグルコースと同様の傾向を示した。マルトースでは, 飽和点を示す水分活性が0.981であるため, 吸着挙動は相対湿度11%, 33%, 57%のグループ, 相対湿度76%, 86%のグループ, 相対湿度93%, 96%, 98%のグループに分類された。

相対湿度11%, 33%, 57%では, 吸着水分は-0.05%から0.05%の中にあり湿度間で多少差はあるものの結晶構造が安定しているので吸着はほとんど生じない。相対湿度76%, 86%では, 吸着水分量は0.3%から0.5%の範囲であった。また, 相対湿度93%, 96%, 98%においては, 吸着水分は順に0.6%, 0.8%, 1%であった。飽和点を与える水分活性の値が0.981であるためこの値に近い相対湿度93%, 96%, 98%で若干吸着が生じたが溶液状態にはならなかった。

#### (c) ショ糖

水分吸着挙動はグルコース, マルトースと同様である。挙動は相対湿度11%, 33%, 57%, 76%, 86%のグループ, および相対湿度96%, 98%のグループに大別できた。相対湿度11%, 33%, 57%, 76%, 86%においては, グルコース, マルトース試料と比べるとかなり多く吸着し, その値は2.2%から2.5%であった。また, 飽和点以下の相対湿度11%から86%の範囲では, ほとんど等しい吸着量であった。一方, 相対湿度96%, 98%においては, 実験開始より5日間で表面がべとつき, 日数がたつにつれ飽和水溶液を呈した。図4に相対湿度96%での吸着量変化を4日を境にして2本の直線で回帰したものを示した。それぞれの直線回帰の相関係数は0.

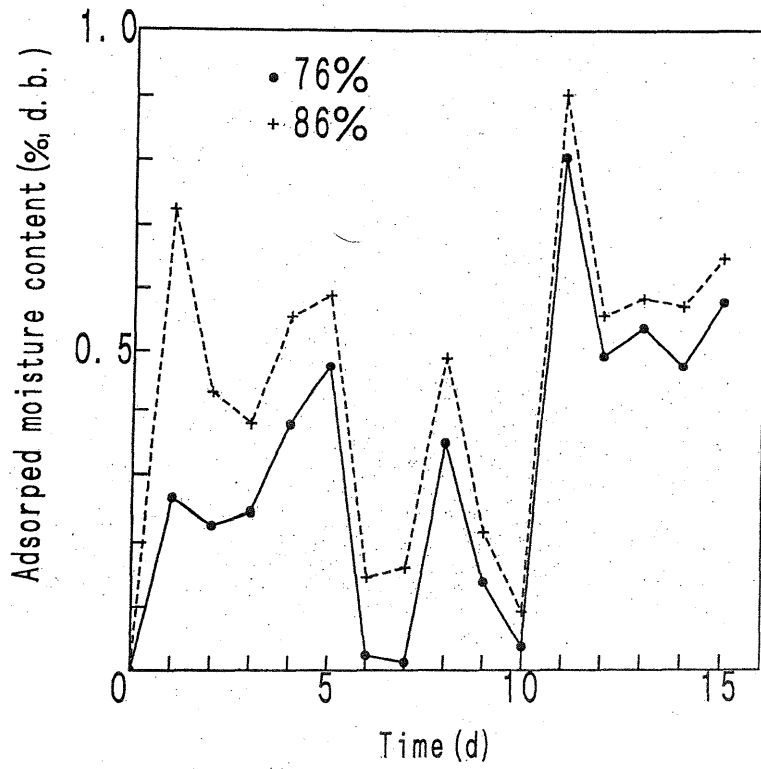


図1 相対湿度76%，86%における結晶グルコースへの水分吸着量変化

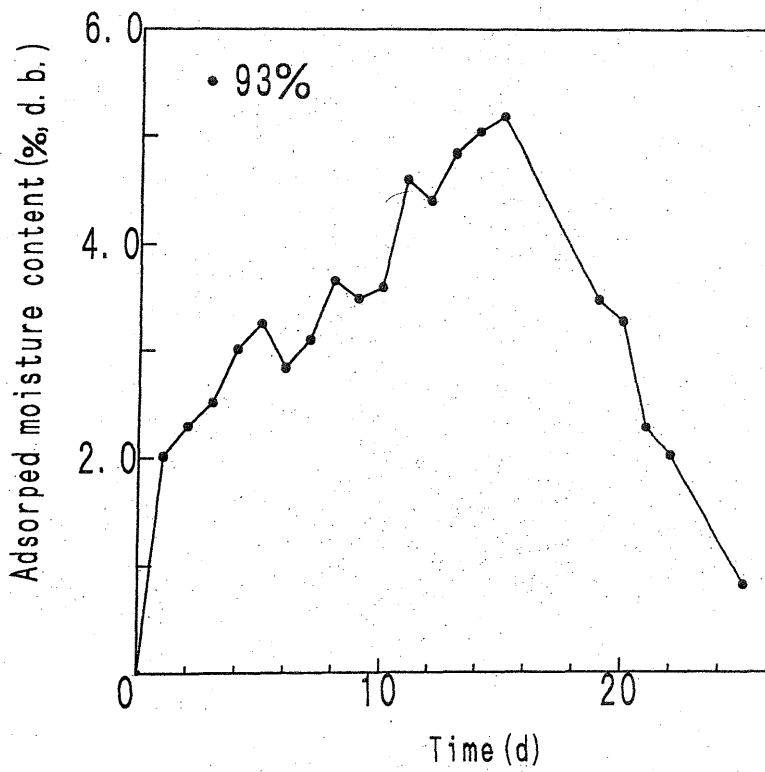


図2 相対湿度93%における結晶グルコースへの水分吸着量変化

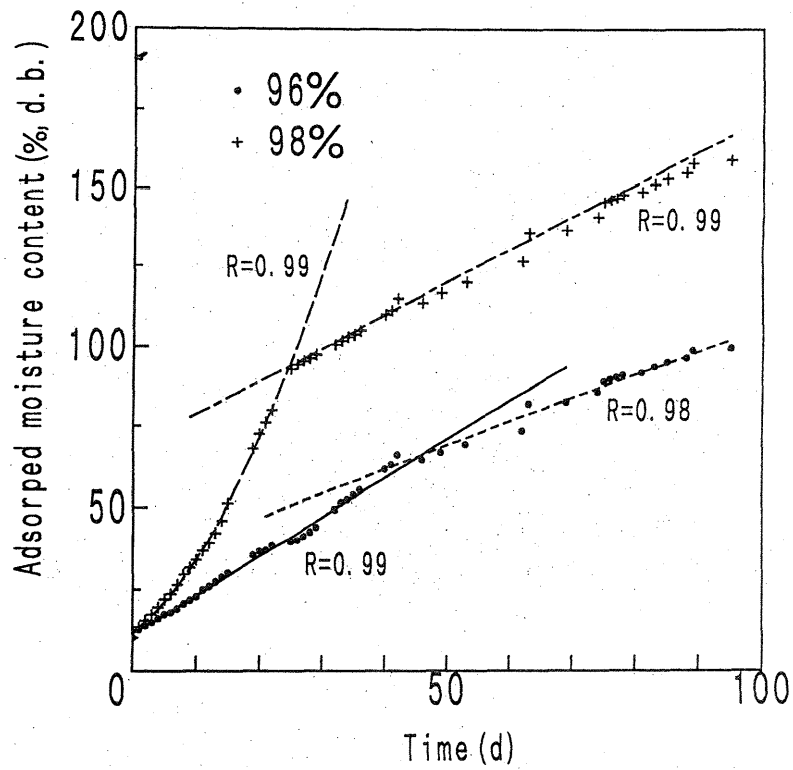


図3 相対湿度96%、98%における結晶グルコースへの水分吸着量変化

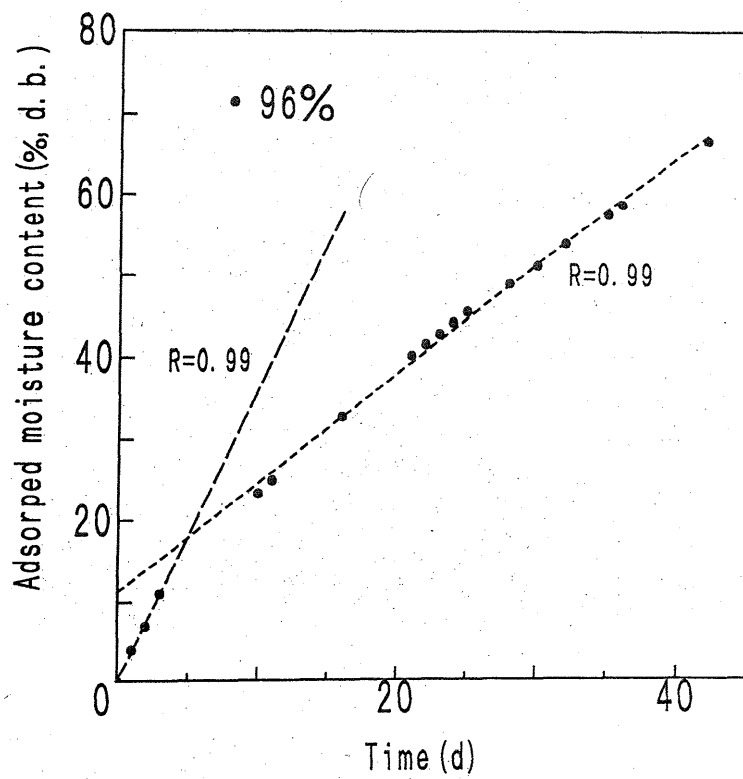


図4 相対湿度96%における結晶ショ糖への水分吸着量変化

99と0.99である。相対湿度98%でも同様のプロットが得られ、このときの2本の直線回帰での相関係数は0.99と0.99であった。

同一湿度条件で、グルコースよりシヨ糖の方が早く飽和水溶液になるのは飽和点を与える水分活性がグルコースの0.93に対し0.87とシヨ糖の方が低く、シヨ糖の方が親水性が高いためであると考えられる。

#### (d) デンプン

図5に温度10℃、相対湿度11%、33%、57%、86%、93%におけるトウモロコシデンプンの吸着量変化曲線を示した。吸着水分は相対湿度が高くなるにつれ高くなり、10日間ですべての条件下で平衡状態になった。実験開始から1、2、3日間で大きな吸脱着があったことがわかる。

#### (2) 吸着量

図6に10℃でのグルコース、マルトースおよびシヨ糖の吸着量を示した。飽和点を示す水分活性0.933以下ではグルコースは結晶状態で構造が安定しているためほとんど吸着は起こらないが、この飽和点を越える相対湿度96%、98%ではグルコース-水系は溶液として存在する。また、あとで詳しく触れるがグルコース水溶液は理想溶液となるため、水分活性の式で計算される水分量まで水分吸着が生じることになる。

マルトースの場合、結晶状態では構造が安定しており、飽和点となる水分活性の値は、0.981であるため相対湿度96%、98%で若干吸着したのみでほとんど吸着は生じていない。

シヨ糖の場合もマルトースと同様に、結晶状態では構造が安定しているため、温度によらず飽和点に達するまで吸着は生じない。

図7に温度10℃下でのトウモロコシデンプンの吸着量を示した。この実験結果からデンプンの構造は、水分子を納める空間構造をもつアモルファス状態に近いことが分かる。図中に示したDA式での回帰結果についてはあとで述べる。

#### (3) アモルファス状態での吸着特性

今回実験では、結晶状態のグルコース、マルトース、シヨ糖を用いた。しかし、糖水溶液を凍結乾燥すると、結晶構造とは異なるアモルファスな糖が形成される。そこで、文献(2)(3)のアモルファス糖への水分吸着データを用いて考察を行う事とした。

図8にアモルファス状態と結晶状態でのシヨ糖の水分吸着等温線を示す。+で示した値が今回実験で得られた10℃の結晶糖の吸着データである。□で示した値が25℃のアモルファス状態、◇が結晶状態である。これらは文献(2)(3)から得たものである。結晶状態では構造が安定しているため、今実験でも得られたように温度によらず飽和点に達するまで吸着は生じない。一方、アモルファス状態では自由に水分子が吸脱着できる空間構造をもつため、この図のような吸着特性を表す。また、飽和点を越えるとアモルファス状態と結晶状態の吸着量は等しくなることが分かる。



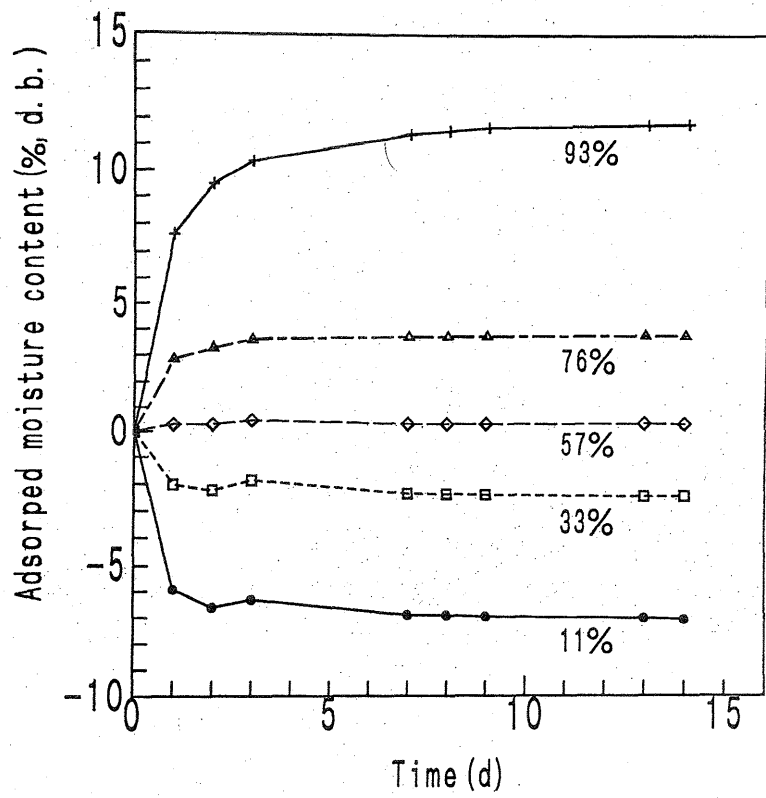


図5 トウモロコシデンプンへの水分吸着量変化

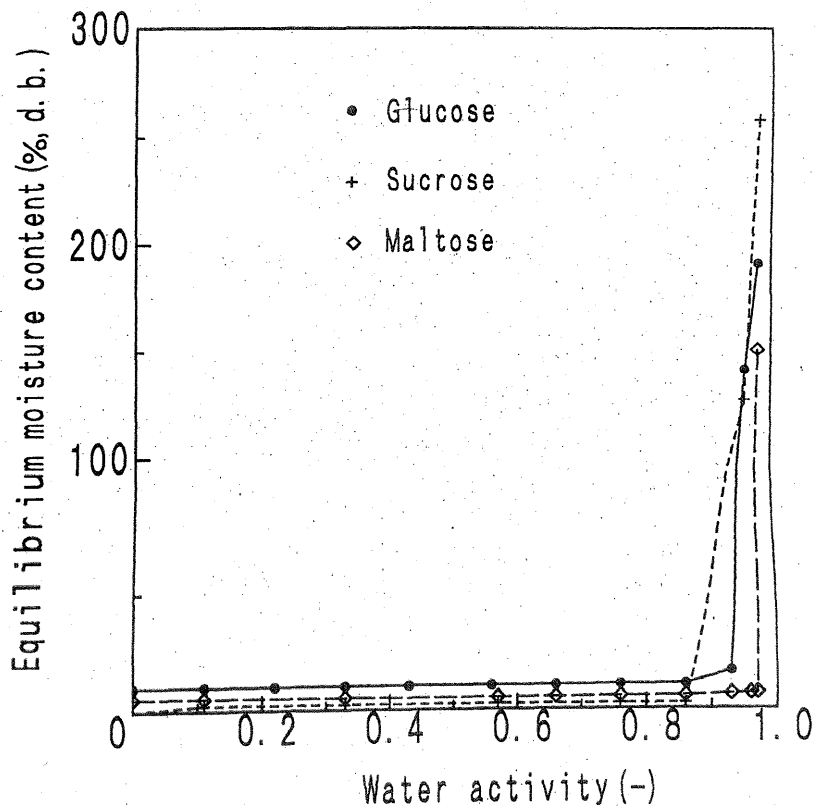


図6 結晶グルコース、マルトース、ショ糖の平衡含水率

#### (4) DA式による吸着等温線

Dubinini-Astakhov式が珪に対してよくあてはまることはすでに報告した。また、本来は活性炭へのゼオライトの吸着式として経験的に導かれた式であるため、珪よりもさらに細かな細孔構造を有する生物体にも適用可能な事は容易に推定される。

そこで、ここでは解放系の吸着剤への水分吸着に対して、DA式が有効かどうかについて考察した。

考察に用いたデータは、食品の成分としては非常に一般的であるショ糖とデンプンの水分吸着データである。

結晶状態のグルコース、マルトース、ショ糖の吸着等温線は、飽和点に至るまで吸着は生じず、飽和点を越えると飽和水溶液として存在するため図6のようになる。ところで、アモルファス状態では結晶状態では内側に閉じこめられていた親水基が外に出ることで吸着ポテンシャル場が存在し、水分子が自由に吸脱着できるようになるため、吸着等温線を前に述べた吸着ポテンシャル理論式で求めることができると考えられる。そこで、前述のアモルファスショ糖での水分吸着量の文献値を用いて解析を行った。この際の問題点は、ショ糖も飽和点を越えると水溶液として存在するため、飽和点以下のいわゆる吸着側のみデータと溶液状態も含む全領域でのデータを用いたDA式であてはめをおこなって、n値などの比較を行いその有効性について検討する必要がある。図8中に示した温度25℃下でアモルファス状態のショ糖における飽和点は水分活性が0.87の点である。これはショ糖-水系は相対湿度87%までは吸着、87%をこえる相対湿度では水溶液の状態で存在することを意味する。そこで文献値のうち飽和点以下だけの16個のデータと飽和点以上も含めた19個のデータを使ってそれぞれ吸着ポテンシャル理論式で回帰を行った。図8中の破線は16個の実験値を理論式であてはめた時の吸着ポテンシャル曲線である。この時の吸着等温式は

$$M=171.5\exp\{-(-9.45\ln(a_w))^{0.5}\} \quad (4-9)$$

となり、相関係数は0.997であった。一方、実線は、19個の実験値を理論式であてはめた時の吸着ポテンシャル曲線であり、回帰式は

$$M=948.0\exp\{-(-201.3\ln(a_w))^{0.5}\} \quad (4-10)$$

と表される。このときの相関係数は0.991となり、適合具合は(4-9)式の結果より悪くなり、相対湿度85%あたりでのずれが大きくなっている。

これは、DA式が水分活性が1の時の吸着水を有限と定めているため、(4-9)式での回帰結果の方がこの条件に近い仮定が成立するためと考えられる。しかし、どちらの回帰結果においても相関係数は十分高く、吸着ポテンシャル場の存在が仮定できれば、非多孔性物質に対してもDA式は効果的であることが示された。さらに厳密に溶液状態と吸着状態をなめらかにつなぐためには、吸着ポテンシャル理論と活量係数を考慮にいれた溶液熱力学を具現化した新しい定式化が必要となる。図7に示したトウモロコシデンプンの場合、溶液状態が予想されるのが水分活性が極めて1に近い部分であり、高分子構造による吸着ポテンシャル場が形成されていると考えられるため全領域にわたって適合具合がよく、図7に示した吸着等温式は

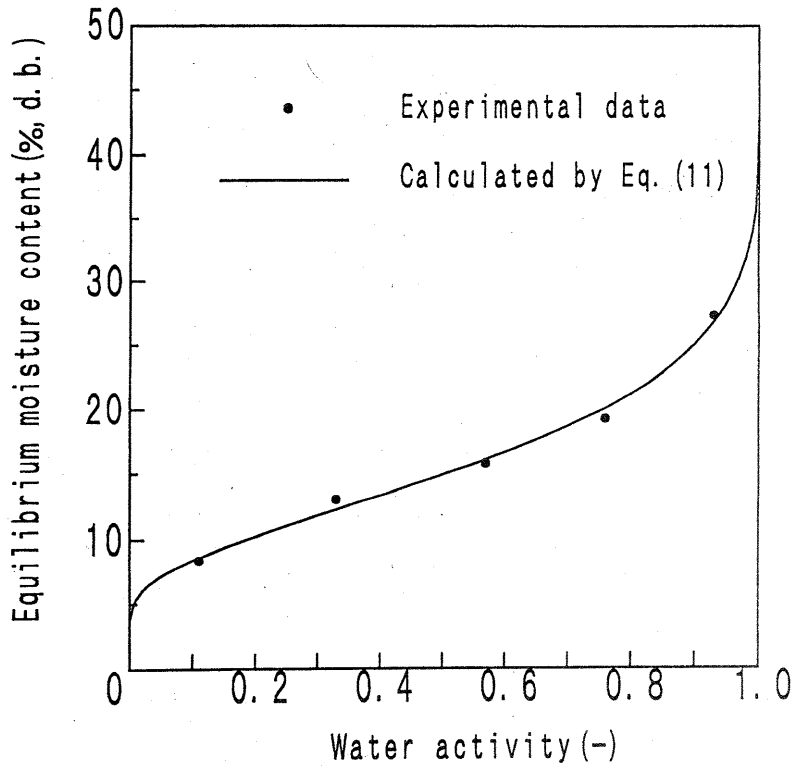


図7 トウモロコシデンプンの平衡含水率

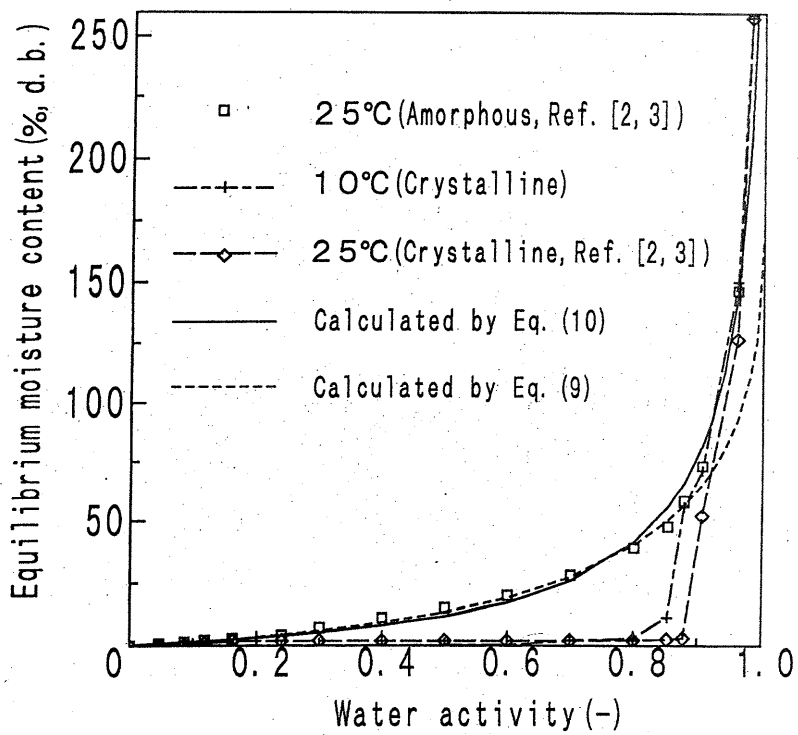


図8 ショ糖の水分吸着等温線

$$M=42.7\exp\{-(-1.67\ln(a_w))^{0.36}\} \quad (4-11)$$

となった。この時の相関係数は 0.991であった。この結果は吸着側の16点を解析した図9の理論式の相関係数 0.997と比較すると、若干適合が悪くなっているが、これはデータ数が異なることと、デンプンが結晶構造を持っているため結晶部では吸着は行われず、空間構造を持つ部分で水分の吸脱着が行われることの影響であると考えられる。

すでに報告した粉ではDA式の n値は0.65、アモルファス蔗糖では0.3~0.5、トウモロコシデンプンでは0.36となり、本来DA式で定義されたn値（1以上）と異なり、食品では1以下となることが示された。このn値はワイブル分布関数の形状パラメータであり、吸着ポテンシャルが0から大きくなるに連れて吸着水分子が極大値を与える形状と指数関数的に減少する形状の臨界点が1であり、1以下では極大値を持たず漸減することになる。また、nが0に近づくほどそういうn値で特徴づけられる吸着空間は解放的であると考えられる。

#### 4.4 おわりに

第2章で多孔性食品への水分吸着にまでDA式を拡張し、n値などのパラメータを食品用に再定義した。しかし、食品（農産物）などでは吸着サイトが外部環境に対して解放的で多孔性を仮定できないようなものも数多く、このような食品を用いたDA式の検証が必要であるため、ここでは、単糖および2糖類を用いて吸着実験を行い、DA式の適用限界を明らかにしようと試みた。

吸着サイトが解放的な野菜などでは、その水分は90%以上であり、このような食品では水分吸着挙動の解析は困難である。本実験の結果から、結晶糖とアモルファス糖の吸着挙動の違い、および飽和点以上での吸着挙動がその溶液性のために同一性を呈することなどが示され、アモルファス系に対してDA式が適用できることが今回明らかになった。これは、吸着サイトがほぼ解放系でその成分が多糖類からなる葉菜類等にも、DA式が適用できることを意味しており、再定義されたDA式は非常に有意義であると考えられる。また、DA式のn値は、水との相互作用という意味での食品固有の構造を表す指標としても使える可能性があり、データの蓄積が待たれる。