

凍結及び乾燥研究会誌 [Japanese Journal of Freezing and Drying], Vol. 38, 54~57, 1992.

## 各種水溶液から成長する氷結晶

東京水産大学食品生産学科, \*味の素食品総合研究所

高井 陸雄, 松田 真吾, 小嶋 秩夫, 鈴木 徹, 加賀 千文\*

### Ice Crystal Growth in Various Solutions

Rikuo TAKAI, Shingo MATSUDA, Tsuneko T. KOZIMA,  
Tooru SUZUKI and Chifumi KAGA\*

*Tokyo University of Fisheries, Food Science and Technology 4-5-7, Koonan, Minato-ku, Tokyo 108*

*\*Ajinomoto Corporation Food Research & Development Laboratories*

*1-1, Suzuki-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki 210*

Ice crystal growing rate and morphology, which are the characteristics of ice crystal enlarging, depend on the degree of supercooling evaluated by the deviation from the freezing point in the equilibrium condition. However, the growth rate of ice in the solution has not been measured for various solutions. In this study, the rate of ice growing was determined under the optical microscope which has a cold stage cooled by liquid nitrogen.

Ice crystal growth rate in pure water which is prepared for the high pressure liquid chromatography showed similar values and an inclination to the previous studies. Growing rates in the solutions which contained NaCl, DMSO, glucose, sucrose, maltose respectively were measured at supercooling temperatures. The empirical equations of ice crystal growing rate were expressed in the power of the degree of supercooling and concentration in lower than 0.1 mol/l. Growth rate in higher concentrations than 0.1 mol/l solution changed drastically, but the reason why such drastic changes occurred was not clarified yet in this work.

### 結 言

食品あるいは生体組織を氷結点以下の低温で貯蔵する場合、食品あるいは生体内部に含まれる溶液内部では、溶質を排除しながら氷結晶が成長する。氷結晶の成長にともなって排出される溶質は、単一の結晶内部からはほとんど完全に排除されるが、氷結晶の粒界に残留する溶質は氷結後の食品の品質に影響を与える。また、残留する溶質の質量は、結晶成長速度とそれに第38回凍結及び乾燥研究会研究報告8。

[Key words: Ice crystal growth, DMSO, Solution, Dendrite; 氷結晶成長, ジメチルスルホキシド, 溶液, デンドライト]

ともなって変化する結晶の形状によって変化すると考えられる。純水から成長する氷結晶に関するカイネティクス、モルロジー<sup>1,2)</sup>は詳細に検討されているものの、溶液系における同様な研究は少ない<sup>3,4)</sup>。本研究ではNaCl, グルコース, マルトース, スクロース, DMSO (ジメチルスルホキシド) を溶質とし、氷結晶の成長がどのような様式と速度で進行するかを調べる。これにより、段階的に冷却を行い、ガラス状態の氷をつくる場合の氷結晶成長を抑制する溶質、温度、冷却様式について知見を得ようとするものである。

### 方 法

結晶成長の測定に使用した装置の概要を Fig. 1 に

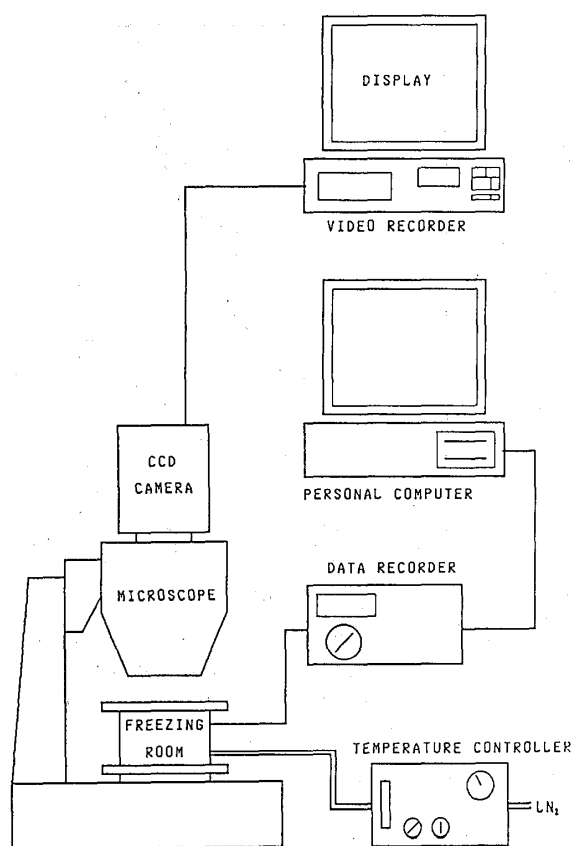


Fig. 1. Schematic diagram of apparatus.

示す。結晶の成長状態は実体顕微鏡を使用して観察した。成長の過程をビデオレコーダで記録し、解析に供した。凍結は実体顕微鏡の下に凍結室を設け、内部に凍結ブロックを液体窒素で冷却しながら氷結晶を成長させた。

凍結室の内部の詳細を Fig. 2 に示した。直径約10cmの真鍮ブロックの内部に液体窒素の流路を設け、ブロックの冷却を行うとともに、冷却室内部の冷却も同時に実現した。冷却速度の設定は液体窒素の流量を調節することにより行う。真鍮ブロックの上にスライドガラスを置き、中心部に直径0.025mmの極細銅—コンスタンタン熱電対を載せた後、試料液を約20 $\mu$ l 滴下し、カバーガラスをした後、冷却を開始した。冷却にともなう温度の変化をモニターしながら、所定の過冷却度に達した段階でカバーガラスから滲出している試料液に氷結晶を植氷し、スライドガラスとカバーガラスとの間に成長する氷結晶の成長速度を観測した。凍結が進行するカバーガラス上では植氷地点より結晶成長の方向へ温度は約1 $^{\circ}$ C低くなっており、この温度勾配をドライビングフォースとして結晶は成長してゆく。

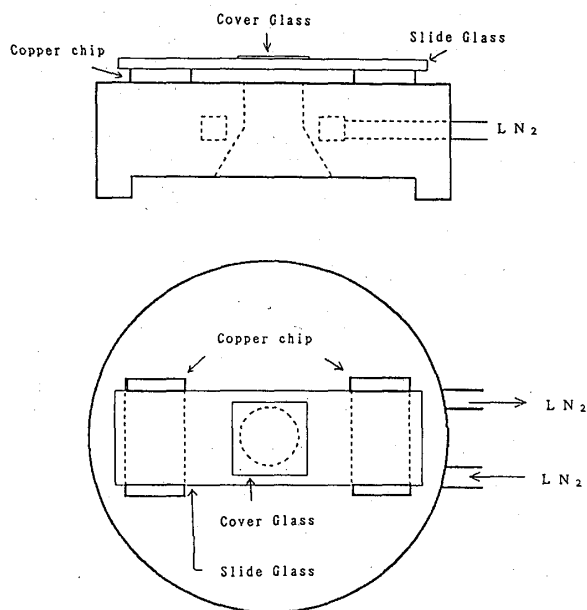


Fig. 2. Arrangement of the ice crystal growing stage in the cooling chamber.

### 結果及び考察

#### 純水からの結晶成長

試料として高速液体クロマトグラフ用の水を脱気してから実験に供した。

過冷却度を1, 2, 3, 4, 5, 6 $^{\circ}$ Cとし、植氷直後に成長してゆくデンドライトの成長速度を Fig. 3 に示した。この結果を Fletcher がまとめたグラフ上 Fig. 4 に示すとともに、これらのグラフに対する速度式を Table 1<sup>1)</sup> に示した。本研究で求めた結晶成長速度は Fig. 4, Table 1 から分かるように、他の研究者が求めた結果と良く一致することが分かった。そこで本方法による結晶成長の測定方法は、ほぼ妥当な実験結果を与えるものと考え、この方法で溶液から成長する氷結晶の速度を求めた。

#### 溶液からの結晶成長

溶質として、グルコース(単糖)、スクロース、マルトース(二糖類)、NaCl, DMSO を選び、10<sup>-4</sup>, 10<sup>-3</sup>, 10<sup>-2</sup>, 10<sup>-1</sup>, 1 モル/l の溶液を調製し、前述の方法で結晶の成長速度を求めた。

過冷却度が6 $^{\circ}$ Cの状態における結晶の成長速度を各溶質についてまとめたものを Fig. 5 に示した。希薄な溶質濃度の領域では、結晶成長速度はそれぞれ濃度の-0.3~-0.7乗に比例した。しかし、溶質の濃度が高くなるとともに、成長速度は急激に低くなった。過冷却度を1から6 $^{\circ}$ Cの範囲で変え、成長速度の温度依

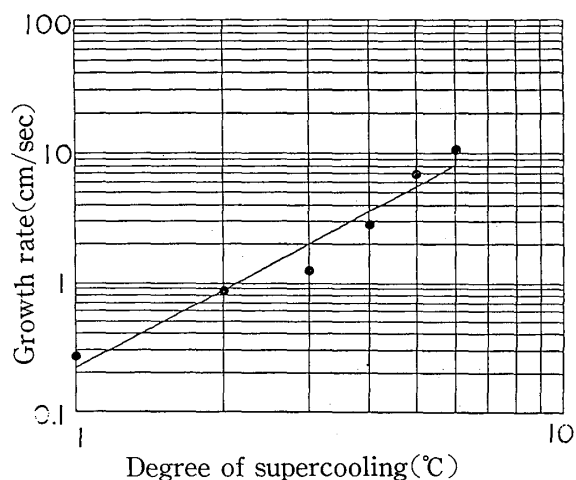


Fig. 3. Ice crystal growth rate in pure water at different supercooling temperature.

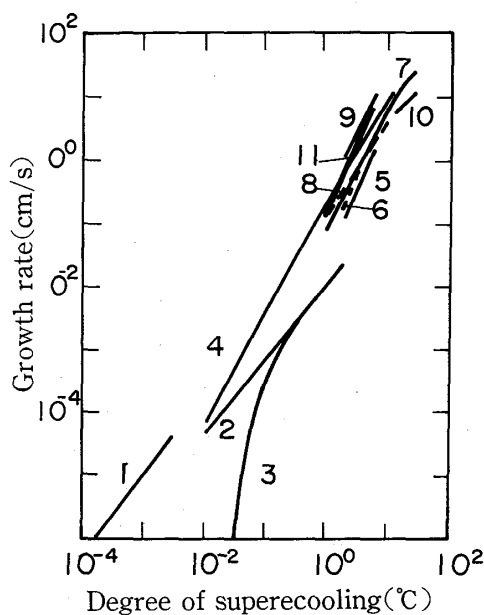


Fig. 4. Experimental results for the growth rate determined by several researchers. Numbers in the graph refer to Table 1.

Table 1<sup>1)</sup>. Growth rate of ice crystals: experimental results in cm/s for total supercooling  $\Delta T$ .  
Curve numbers refer to in Fig.4.

Curve	Reference	Method	Growth rate
1	James (1967)	Thermal wave	$0.1 \Delta T^{1.3}$
2	Hillig (1958)	Imperfect crystal in glass tube	$0.01 \Delta T^{1.2}$
3	Hillig (1958)	Perfect crystal in glass tube	$0.003 \exp(-0.25/\Delta T)$
4	Hillig & Turnbull (1956)	In glass tube	$0.16 \Delta T^{1.7}$
5	Lindenmeyer et al. (1957)	Free growth of dendrite	$0.02 \Delta T^{2.2}$
6	Pruppacher (1967)	In polyethylene tube	$0.05 \Delta T^{2.1}$
7	Hallett (1964)	Free growth of dendrite	$0.08 \Delta T^{1.9}$
8	Yang & Good (1966)	In glass tube	$0.08 \Delta T^{1.8}$
9	Yang & Good (1966)	In copper tube	$0.2 \Delta T^{2.1}$
10	Pruppacher (1967)	Free growth of dendrite	$0.035 \Delta T^{2.22}$
11	Matsuda (1991)	Free growth of dendrite	$0.17 \Delta T^{2.33}$

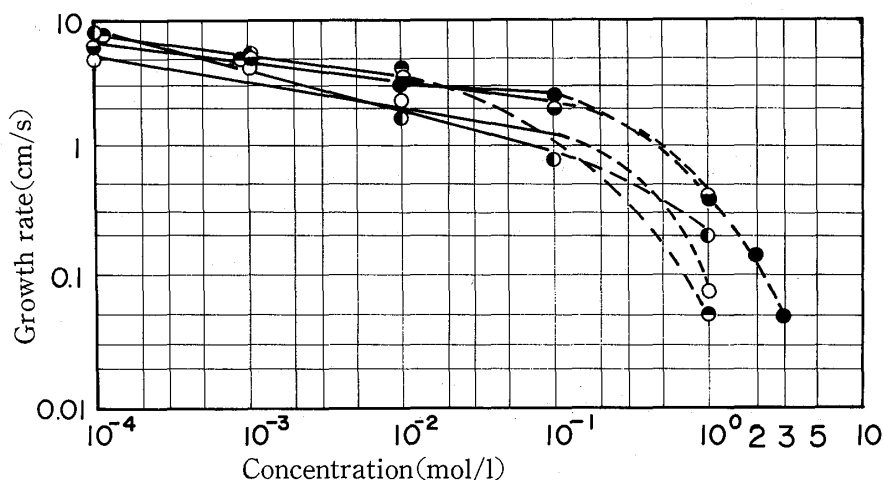


Fig. 5. Ice crystal growth rate in various concentrations and solutions at 6°C supercooling.

○ : NaCl, ● : DMSO, ◐ : Glucose, ◑ : Maltose, ○ : Sucrose

Table 2. Empirical formulas of ice crystal growth rate in various solutions.

Glucose	$(4.6 * 10^{-3} C^{-0.45}) \Delta T^{2.09}$
Sucrose	$(5.2 * 10^{-3} C^{-0.66}) \Delta T^{1.82}$
Maltose	$(8.9 * 10^{-2} C^{-0.60}) \Delta T^{1.76}$
NaCl	$(5.5 * 10^{-2} C^{-0.33}) \Delta T^{2.17}$

( $10^{-4} < C < 10^{-1}$  (mol/l))

存性と濃度依存性とを含む一つの式として表し、Table 2のような実験式を得た。この表にはDMSOの実験式を示さなかったが、NaCl溶液からの結晶成長と同じような濃度と過冷却度に対する依存性を示した。

溶質濃度がおおよそ0.1モル/1以上になると氷結晶の成長速度が遅くなる理由の一つとして、溶液の粘度の増加が考えられる。糖溶液では溶質の濃度が0.1モル/1よりも高くなると粘度は急速に大きくなることが知られており、NaCl等の電解質溶液の粘度の変化とは異なっていることが知られている。しかし、結晶成長にともなう結晶成長点近傍での溶質と潜熱の排出は、結晶の近傍に温度と濃度の勾配に大きな擾乱を引き起こすことになる。したがって、溶質濃度が高くなるとこれらの影響が相互に作用し、氷結晶の成長が遅

くなるものと考えられる。

#### 要 旨

コールドステージ上で、植氷操作により1~6°Cの過冷却度における氷結晶成長速度を調べた。この結果、純水から成長する氷結晶のデンドライトの成長速度は従来の結果とほぼ一致するものであった。グルコース、マルトース、スクロースの糖類を溶質とした場合、溶質濃度が低い場合には、氷結晶の成長速度は溶質濃度に依存するものの、0.1モル/1以上の濃度では急速に小さな成長速度を示した。しかし、NaCl, DMSOではその変化は糖類ほど大きくはない。

#### 文 献

- 1) Fletcher N. H.: In "The chemical physics of ice", Cambridge University Press, Cambridge, p. 104, (1979).
- 2) Hobbs, P. V.: In "Ice physics", Clarendon Press p. 558 (1974).
- 3) Körber C. et al.: In "The biophysics of organ cryopreservation", D. E. Pegg and A. M. Karow, eds., Plenum Press, p. 173 (1987).
- 4) MacFarlane, D. R. et al.: J. Chem. Phys., 79, 3921 (1983).