

低温生物工学会誌 [Cryobiology and Cryotechnology], Vol. 52, No. 1, 7~9, 2006

[原著論文]

## 水溶液における核生成温度と融解熱量の関係

東京海洋大学

君塚 道史, O Chotika VIRIYARATTANASAK, 鈴木 徹

## Relationship between Ice Nucleation Temperature of Aqueous Solutions and enthalpy of Ice Melting

Norihito KIMIZUKA, O Chotika VIRIYARATTANASAK and Toru SUZUKI

*Department of Food Science and Technology, Tokyo University of marine Science and Technology, 4-5-7 Konan, Minato-ku, Tokyo 108-8477, Japan*

The good relationship between ice nucleation temperature and pure water volume (radius) was reported by many researchers from the droplet experiment. In this study, many different volumes of distilled water and several aqueous solutions (1 molkg<sup>-1</sup> ethylene glycol, sucrose, and polyethylene glycol Mw 200 (PEG200), and 10%wt PEG10000 solutions) were subjected for the measurement of the ice nucleation temperature and the enthalpy of ice melting by using differential scanning calorimetry (DSC). Our obtained results showed the good relationship between the ice nucleation temperature and the enthalpy of ice melting for sample solutions.

(Received Oct. 16, 2005; Accepted Jan. 29, 2006)

## 緒 言

水および水溶液の過冷却現象を制御ならびに理論上明らかにして行く事は自然科学のみならず産業上、重要な課題である。その為、物理化学・気象学・低温生物学等、様々な分野から数多くの研究が成されてきた。

これら過去の研究の中で、その特筆すべき成果をまとめると①純水における核生成温度の体積依存性確認、②エマルジョン法による水の均質核生成温度の下限特定、③同方法による溶液系における水の

均質核生成の存在と溶質依存性確認、の3点が挙げられる。Bigg<sup>1)</sup>は純水の核生成温度を液滴サイズにより整理を行い、水の核生成温度は水滴半径または水滴体積の対数と直線関係にある事を実験的に示した。

$$\text{Log}_{10}V=A-B\cdot(273-T_c)$$

ここでAおよびBは定数であり、T<sub>c</sub>は核生成温度273-T<sub>c</sub>は過冷却度である。ここでの核生成温度が均質であるか、または不均質であるかは議論の分かれる所ではあるが、この成果により水滴半径または水滴体積から純水の結晶化温度を予測する事ができる様になった。

一方、核生成理論によれば、ある温度において単位体積中に存在する臨界クラスター数は、ボルツマン分布を仮定する事により、次式で示される事が知

[Key words: Ice, Nucleation temperature, Enthalpy of ice melting, Solution; 氷, 核生成温度, 融解熱量, 水溶液]

(8)

られている<sup>2,3)</sup>。

$$N(r^*) = N_1 \exp(-\Delta G^*/kT)$$

ここで $-\Delta G^*$ は臨界核形成の自由エネルギーであり、 $N_1$ は液相における単位体積中の水分子の数である。この式から臨界クラスター数は液相における単位体積中の水分子数に比例しており、核生成温度が系全体の分子数に依存している事が分かる。したがって、実験・理論共に純水における核生成温度は液相における水分子数に依存することが明らかとなっている。そこで我々はこの考え方を溶液系に拡張する事を試みた。即ち、溶質の種類ならびに液滴体積を問わず、核生成温度が系における相転移が可能な水分子数(融解熱量)に依存するか検討を行った。本研究では、まず①液滴体積が異なる蒸留水の核生成温度と融解熱量をDSCにより求め、Biggの結果との比較を行った。次に②液滴体積が異なる各種水溶液の核生成温度と融解熱量の関係から、水溶液系における核生成温度が単純に融解熱量より予測が可能か考察を行った。

## 材料および方法

### 1. 水溶液の調製

溶質については溶解性が高く、低温であっても容易に析出し難い ethylene glycol, sucrose, PEG200, PEG10000 (和光純薬工業社製 試薬特級, 1級) を使用した。また、これらの水溶液の調製にはすべて HPLC 用蒸留水 (和光純薬工業社製) を使用した。各水溶液の濃度に関しては、ethylene glycol, sucrose, PEG200 については  $1.0[\text{molkg}^{-1}]$  , PEG10000 については 10%wt とした。

### 2. 液滴の調製

上記の調製で得られた水溶液を伊藤製作所製のマイクロシリンジにて 0.1, 0.5, 5.0 $\mu\text{L}$  (蒸留水については、0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 5.0 $\mu\text{L}$ ) 量り取り、これをあらかじめセルに入れておいたシリコンオイル TSK5421L (東芝 GE シリコン製) 中に注入し、各容量の液滴を作製した。

### 3. DSC による核生成温度・融解熱量の測定

核生成温度ならびに融解熱量の測定には SHIMADZU DSC-50 を使用した。上記の調製で得

られた試料を冷却速度-0.5 [ $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ] で-50 $^{\circ}\text{C}$ まで冷却走査により核生成温度の測定を行い、次に昇温速度+0.5 [ $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ] で+20 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温走査し、融解熱量の測定をおこなった。尚、温度の決定については結晶化における曲線の立ち上がり部分とベースラインの外挿線が交わる点(補外開始温度)を核生成温度とした。熱量については解析ソフトを用い、ピーク面積から求めた。

## 結果および考察

DSC 測定では何れの溶液も冷却過程において、液滴体積に応じてシフトする発熱ピークが測定された。本研究ではこれを核生成によるものと判断し、ピークにおける補外開始温度を核生成温度とした。一方、昇温過程では PEG10000 に限り 2 つの吸熱ピークが確認されたが、Antonsen ら<sup>4)</sup>の結果より-12 $^{\circ}\text{C}$ 付近にあるピークは共晶によるピーク、-1 $^{\circ}\text{C}$ 付近のピークを融解に伴うピークと判断した。これ以外の溶液では昇温過程において吸熱を伴うピークは一つであった為、このピーク面積から融解熱量の見積もりを行った。 1

Fig. 1 に上記 DSC 測定から得られた種々の体積における蒸留水の核生成温度と融解熱量の関係を示す。測定数は少ないものの、本研究における蒸留水の核生成温度は、融解熱量の対数と直線関係にあり、融解熱量が小さければ、(液滴の体積が小であれば)核生成温度が低く、また融解熱量が大きければ、(液滴の体積が大であれば)核生成温度も高くなる事が確認できる。既存の研究においても、核生成温度は液滴体積(液滴半径)の対数と直線関係が成立する事が多数報告されている<sup>1,5,6)</sup>。しかしながら、その関係式におけるパラメータは実験条件(冷却速度)等の影響により異なり、明らかにされていない。したがって、本研究を含めこれら液滴法(エマルジョン法を除く)による核生成温度が均質核生成であるか、または不均質核生成であるかを判断する事は困難である。本研究では参考として、液滴法の研究の中でも比較的信頼性の高い核生成温度を示していると考えられる<sup>7)</sup> Bigg の結果<sup>8)</sup>との比較を行った(Bigg の結果はすべて液滴半径である為、これを融解熱量に換算した)。その結果、本研究により得られた直線関係は Bigg の直線関係と同一の

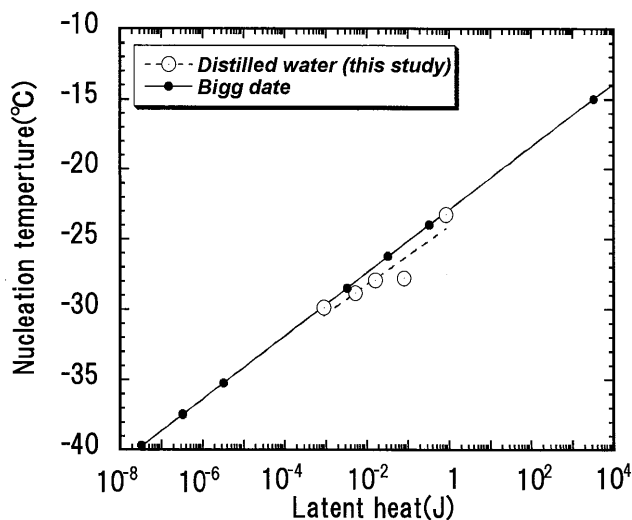


Fig.1. Ice nucleation temperature plotted as a function of the logarithm of latent heat for distilled water samples.

領域にある事が分かり、バルク水の核生成温度の測定として妥当である事が確認された。

Fig. 2 に各種液滴サイズにおける水溶液の核生成温度と融解熱量の関係を示す。結果から何れの溶液においても、核生成温度は融解熱量の対数と直線関係にある事が確認できる。また、図から分かる様に溶液の核生成温度についても今回の蒸留水の結果と同一直線上の範囲に存在し、直線関係における傾きも同一である事から、水および水溶液の核生成温度は相転移が可能である水分子数に依存する事が実験的に示唆された。

近年、水溶液の核生成温度については、その理論背景が明らかにされつつあるが、何れも液滴体積を固定したエマルジョン法での検討である<sup>8)</sup>。本結果については今後より詳細な検討が必要であると思われるが、融解熱量は種々の体積にある水溶液の核生成温度を予測する上で、有効なパラメータであると考えられる。

## 文 献

1) Bigg, E. K.: The Super cooling of H<sub>2</sub>O, Proc. Phys.

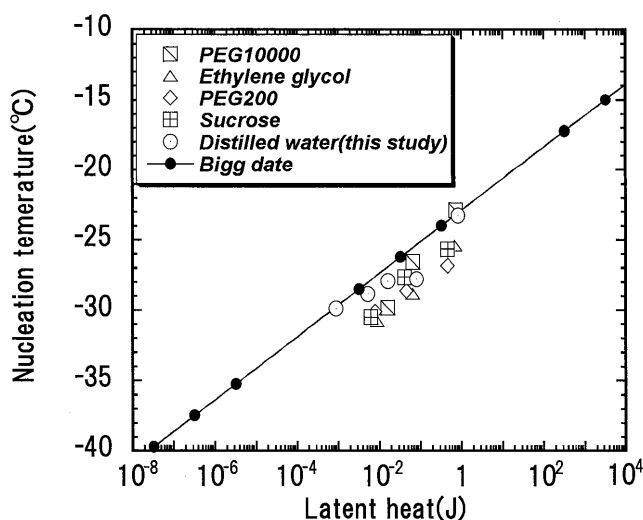


Fig.2. Ice nucleation temperature plotted as a function of the logarithm of latent heat for distilled water and aqueous solutions samples.

Soc. B, **66**, 688-694 (1953)

- 2) 西岡一水：核生成理論の基礎概念，日本結晶成長学会誌，**24**，11-29 (1997)
- 3) 松本正和：水からの氷核生成のシミュレーション，物性研究，**80-6**，769-784 (2003)
- 4) Antonsen, K. P.: Water Structure of PEG Solutions by Differential Scanning Calorimetry Measurement, In "Poly(EthyleneGlycol)Chemistry", J. Milton Harris, ed., Plenum Press, New York, p.15-28 (1992)
- 5) Langham, E. J. and Mason, B. J.: The heterogeneous and homogeneous nucleation of supercooled water, Proc. R. Soc., **A247**, 493-504 (1958)
- 6) Hoffer, T. E.: A Laboratory investing of droplet freezing, J. Meteor., **18**, 766-778 (1961)
- 7) Zachariassen, K. E.: Ice nucleation in solution and freeze-avoiding insect homo or heterogeneous? , Cryobiology, **48**, 309-321 (2004)
- 8) Koop, T.: Water activity as the determinant for homogeneous ice nucleation in aqueous solutions, Nature, **406**, 611-614 (2000)