

X線回折法による氷結したフルクトース 水溶液中の氷の結晶構造に関する研究

安川裕生¹, 藤井慎季², 高塚将伸³, 三澤寿之⁴, 伊藤建⁵, 新屋敷直木^{*1}

〒259-1292 神奈川県平塚市北金目 4-1-1

¹東海大学 理学部 物理学科

*E-mail: naoki-ko@keyaki.cc.u-tokai.ac.jp

²東海大学大学院 理学研究科 物理学専攻

³東海大学大学院 総合理工学研究科 総合理工学専攻

⁴東海大学大学院 理学研究科 化学専攻

⁵東海大学 理学部 化学科

(2018年9月21日受付 ; 2018年12月10日受理)

Structure of Ice in Frozen Fructose-water Mixtures Studied by X-ray Diffraction Method

by

Yuki YASUKAWA¹, Mitsuki FUJII², Masanobu TAKATSUKA³,
Toshiyuki MISAWA⁴, Takeru ITO⁵ and Naoki SHINYASHIKI^{*1}

¹*Department of Physics, School of Science, Tokai University
4-1-1 Kitakaname, Hiratsuka-shi, Kanagawa, 259-1292, Japan*

²*Course of Physics, Graduate School of Science, Tokai University*

³*Course of Science and Technology, Graduate School of Science and Technology,
Tokai University*

⁴*Course of Chemistry, Graduate School of Science, Tokai University*

⁵*Department of Chemical, School of Science, Tokai University*

*Corresponding author: E-mail: naoki-ko@keyaki.cc.u-tokai.ac.jp

(Received on Sept. 21, 2018; accepted on Dec. 10, 2018)

Abstract

To analyze the crystal structure of ice in fructose-water mixtures, X-ray diffraction measurements of quenched 10-60 wt.% fructose-water mixtures, water, and fructose were carried out at -168 °C. Ice crystal was formed in the 10 and 20 wt.% fructose-water mixtures, and the hexagonal ice (ice Ih) patterns of diffraction peaks as a function of diffraction angle were observed. In comparison with the diffraction patterns of the mixtures and those of ice Ih and cubic ice (ice Ic), the ices Ih and Ic fractions in ice in the mixtures were estimated. The fraction of Ice Ic increases and that of ice Ih decreases with fructose concentration. The water in 30-60 wt.% fructose-water mixtures did not exhibit any diffraction peak even during the X-ray diffraction measurements at temperatures between -10 and -30 °C. Small sized samples for X-ray diffraction measurement seems to be cooled too fast to crystallize water in 30-60 wt.% fructose water mixtures.

Keywords: X-ray diffraction; fructose; water mixture; ice crystal structure

1. 緒言

水は、我々のまわりに最も多く存在する液体である。生命の維持に不可欠であり、また、多くの物質が水を含み、物質の性質は含まれる水の量や状態で大きく異なる。水は 0 °C 以下で結晶化し氷となるが、結晶構造形成に水素結合を介するため液体よりも固体の氷の方が密度が低いなど、他の物質と比べ多くの珍しい性質を有する。これまで水や氷に関しては数えきれない多くの研究が行われてきたが、これらの性質が現れるメカニズムについては明らかになっていないものが多い。

氷の結晶中では水分子の酸素の位置は固定されているが水素の位置には自由度がある。この水素の位置の自由度により、氷に電場を印加すると氷は分極し氷の誘電緩和が観測される。氷の誘電緩和については以前より多くの実験的[1-7]、理論的[8-11]研究が行われてきたが、氷の緩和は多くの未知な条件によって大きく変化し、標準的な実験データと考える複数の結果の間でも、大きく異なった特徴を示す。近年、純水から得た氷(以下、純氷と記述する)の研究で結晶化するときの温度履歴を変えることにより、氷の緩和時間やその温度依存性が大きく変化することを見出した[12]。

氷はその形成過程で溶質分子の影響を受けると考えられることから 0 °C以下で氷結した水溶液で氷の誘電緩和が調べられた。これまで牛血清アルブミン(BSA)[13, 14]、およびゼラチン水溶液[14-18]の 25 °Cから-160 °Cの温度範囲における広帯域誘電分光(BDS)測定により、不凍水、水和した溶質分子、および氷の緩和が観測された。水溶液では特に-70 °C以下の温度域では複数の氷の緩和が観測された[14, 18]。純氷の緩和でさえ、氷生成時の温度履歴の影響を受けるので、0 °C以下で水溶液中の水が氷になる場合、溶質分子の影響が氷の緩和に与える影響は非常に大きい。また、水溶液では氷の結晶化の進行と共に溶液の不凍溶液相で凍結濃縮が起こる。不凍溶液相と氷の界面で氷は形成されるため、濃縮された状態での氷の形成は凍結開始直後の氷の形成に比べ溶質分子が水に与える影響がさらに強くなると考えられる。このように水溶液中では、溶質の種類、濃度、また凍結濃縮による結晶化温度の分布や、刻々と起こる濃度変化の影響が、水分子が受ける局所的な粘性として、形成される氷に大きく影響を与えると予想できる。近年、氷結したフルクトース[19]、poly(vinyl pyrrolidone) (PVP)[20]、poly(ethyleneimine) (PEI)水溶液[21]などでも氷の緩和が複数観測された。生体高分子、単糖、合成高分子の水溶液のいずれにおいても複数の氷の緩和が観測されていることから、複数の氷の緩和の存在は水溶液の水の一般的な性質であると考えられる。このような水溶液における複数の氷の緩和に関する報告は従来ほとんど存在せず、近年報告されはじめたということもあり、複数の氷の緩和と結晶構造の関係は全く調べられていない。

これらの物質の中でも、糖は生体の中で多くの役割を担い、また食品としても非常に重要な物質である。例えば極地の生物は、低温における凍結から身を守るために体内に糖の一種の物質を保持している。また、糖は甘味料としての役割は勿論であるが、それ以外にも食品の保存や凍結を制御する物質として広く用いられている[22]。糖の中でも特にフルクトースは食品の添加物として多用されていることに加え、広い濃度・温度範囲で水に溶解した状態を保つことができること、さらに糖分子の最小構成単位である単糖であることから糖水溶液の様々な物理・化学的性質のメカニズムを調べるのに適している。さらに、フルクトースは糖水溶液中の分子運動が最も研究されている物質の一つである[23-28]。

本研究では氷結したフルクトース水溶液の X 線回折測定を行い、氷の結晶構造を調べた。氷の結晶構造は大気圧下で 2 種類存在することが分かっている[29]。一つは、六方晶(Hexagonal Ice)(以下 Ih)であり、この構造は最安定状態である。もう一つは、立方晶(Cubic Ice)(以下 Ic)であり、この構造は準安定状態である。Fig. 1 に、氷 Ih と Ic の単位格子の模式図を示す。フルクトース水溶液中の X 線回折像に氷 Ih と Ic の両者の特

徴が現れたことから、Ih と Ic の両方の構造が存在することが分かり、これらの構造の含有率を議論した。

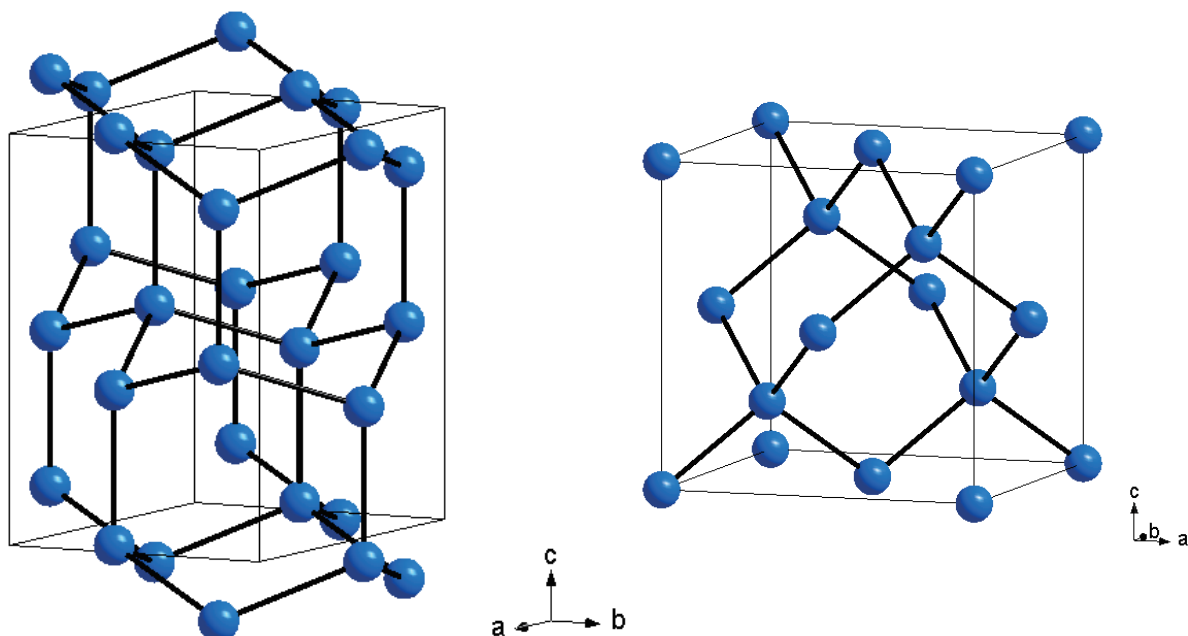


Fig. 1. 氷 Ih (左) と Ic(右)の単位格子の模式図。青丸を酸素原子の位置に示した。

2. 実験方法

試料はメルク株式会社製の Simplicity UV で滅菌・脱塩処理を施した比抵抗 18.2 M $\Omega \cdot \text{cm}$ の純水、和光純薬工業社製のフルクトース (分子量 180.16 g/mol)、およびこれらを混合した 10.0～60.0 wt.%フルクトース水溶液を用いた。

X線回折測定には単結晶 X線回折装置である XtaLAB PRO P200(株式会社リガク製)を用い、線源は $\text{CuK}\alpha$ (1.54187 Å)、線源から X線検出器までの距離は 50 mm、分解能は 1 Å(回折角 $2\theta = 100 \text{ deg}$)、露光時間は 300 s である。純水とフルクトース水溶液の液体状の試料を直径 0.3 mm のナイロンループに付着させたものを X線を照射するステージにセットした。純粋なフルクトースは粉末状のため、X線回折測定ではナイロンループに非晶質であるパラトン液の膜を張り、その膜にフルクトースを付着させた。液体窒素を試料に吹き付けて試料の温度を調整した。試料温度は、X線測定とは別にゴニオヘッドに温度センサーを装着して測定した。本研究では二つの目的で X線回折測定を行った。一つ目は水、10～60 wt.%フルクトース水溶液、およびフルクトースを用い、フルクトース水溶液で観測される X線回折像から得られる回折ピークの帰属を行い、

様々な濃度のフルクトース水溶液中で形成する氷の結晶構造を調べた。この観測では、設定温度を $-173\text{ }^{\circ}\text{C}$ とした窒素ガスを試料に吹き付けることで試料は室温（約 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）から $-167\text{ }^{\circ}\text{C}$ に急冷しX線回折像を得た。二つ目は $30\text{ wt.}\%$ フルクトース水溶液を用いた。上述の観測ではフルクトース濃度 $30\text{ wt.}\%$ 以上の水溶液では氷の回折ピークが観測されなかったため、 $-10\sim-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ で $30\text{ wt.}\%$ フルクトースのX線回折測定を行い、融点より少し低い温度における氷の有無を調べた。いずれのX線回折測定もデバイシェラー光学系に対応する測定系を使用してX線を照射し、CrysAlisPro（リガク）を用いて回折像から回折パターンを得た。

3. 結果と考察

設定温度を $-173\text{ }^{\circ}\text{C}$ とした窒素ガスを試料に吹き付け、室温（約 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）から $-167\text{ }^{\circ}\text{C}$ に急冷した、純氷、 $10\sim60\text{ wt.}\%$ フルクトース水溶液、およびフルクトースで得られた回折像と、この回折像から得られたX線回折強度の回折角依存性をFig. 2に示す。Fig. 2に示すように、純氷で観測された回折ピークを低角度側からA~Jとした。X線回折測定の高角度側は $2\theta = 100\text{ deg}$ まで測定したが、 60 deg より広角度側はA~Jの回折パターンを繰り返しているためFig. 2には 60 deg までを示した。純氷は、Fig. 2に示すように明確なピークが10本ある回折パターンであり、従来観測され、また理論的に計算された氷Ihの回折パターン[30]とよく一致する。また、Fig. 2に示す純氷の回折像と回折パターンは数回測定したデータの中の一例である。純氷で観測されたピークA~Jの回折強度およびピークAの強度で規格化した強度の平均値と標準偏差[31]から、同じ純氷の試料でもピーク強度の絶対値および強度比に誤差が確認された。例として9回の測定を行った純氷のピークAの強度の平均値は131.4であり、標準偏差は118.4である。このようなピーク強度の絶対値の違いは、ナイロンループに試料を付着させる際の試料の量を各測定で統一することができないため、本測定方法ではピーク強度の絶対値の再現性はない。また、ピーク強度比のばらつきは試料の量や温度調節用の窒素ガスの当たり方の違いによる冷却・氷生成過程のばらつきが原因であると推測している。一方、ピークの現れる回折角は常に同じである。純氷で観測された、回折角 2θ 、回折強度 P 、ピークAで規格化した強度比、ブラッグの条件より算出した格子面間隔 d をTable 1に示す。純氷および $10\text{ wt.}\%$ フルクトース水溶液で得られた回折パターンに解析ソフトDASH(化学情報協会)を用いてフィッティングを行い、格子定数の決定し、純氷はIhであることを確認した。決定した格子定数をTable 2に示す。

Fig. 2 に示すように、10, 20 wt.%フルクトース水溶液で観測されたピークは純氷でピークが見られた回折角と同じ角度で現れた。一方、フルクトースで観測されたピークと同じ回折角には純氷や 10, 20 wt.%フルクトース水溶液ではピークは観測されない。これより、10, 20 wt.%フルクトース水溶液で観測されたピークはフルクトースの結晶によるピークではなく、氷の結晶によるピークである。フルクトース濃度 30 wt.%以上の水溶液で観測された回折像と回折強度の回折角依存性は、純氷や 10, 20 wt.%フルクトース水溶液のものとは大きく異なり、明確なピークが観測されない。これは、30 wt.%以上のフルクトース濃度の水溶液中の水が氷結しない為である。以上の結果について各濃度のフルクトース水溶液について議論する。

10 および 20 wt.%フルクトース水溶液の回折角 2θ 、回折強度 P 、ピーク A で規格化した強度比、ブラッグの条件より算出した格子面間隔 d を純氷のものと共に Table 1 に示す。Fig. 2 より、10 wt.%フルクトース水溶液の氷は、純氷の氷と同じ回折角に明確なピークが 10 本あるが、20 wt.%フルクトース水溶液では明確なピークは 5 本である。また、これらの水溶液で観測されたピークの強度比は純氷のものと異なる。これより、氷の結晶構造にフルクトースが影響を与えていることは明らかである。10 wt.%フルクトース水溶液の氷のピーク A, B, C の強度を比べると、純氷と比べ B の強度が大きい。20 wt.%フルクトース水溶液の氷の回折パターンは 10 wt.%フルクトース水溶液の氷と比べ強度比が大きく異なり、ピーク B, E, H の強度と比べ、他のピークが著しく小さい。A, C, F はピークとして観測できるが、D や J はバックグラウンドに埋もれ観測できない。また、G と I は H のピークの広がりに含まれて見えない。

氷 Ic の回折パターンはピーク B, E, H の 3 本からなることが知られており [30]、氷 Ih で観測される他のピークはない。純氷と 10 および 20 wt.%フルクトース水溶液を比較すると、フルクトース濃度の増加とともに B, E, H のピークの強度比が増加する。これは純氷は氷 Ih のみを含むが 10 wt.%フルクトース水溶液の氷は主に Ih であるが Ic も含み、フルクトース濃度がより高い 20 wt.%になるとさらに Ih の割合が減少し Ic の割合が増加すると考えられる。10, 20 wt.%フルクトース水溶液は、このように氷 Ih と Ic の両方を含むと考えられるため、観測されたピークの強度比を利用して Ih と Ic の 2 種類の氷が含まれる割合を求める。純氷と 10 および 20 wt.%フルクトース水溶液で観測されたピークの相対的な強度を見ると、ピーク E, H は Ih と Ic 両方の構造で見られ、濃度に対しほとんど変化がない。また、理論的に予測される氷 Ih と Ic のピーク E と H の相対強度 P_E/P_H は、氷 Ih では 2.17、Ic では 2.67 である [30]。これらの特徴から、水溶液中に含まれる氷 Ih と Ic の割合が変化してもピーク E と H の強度比の変化は、本 X

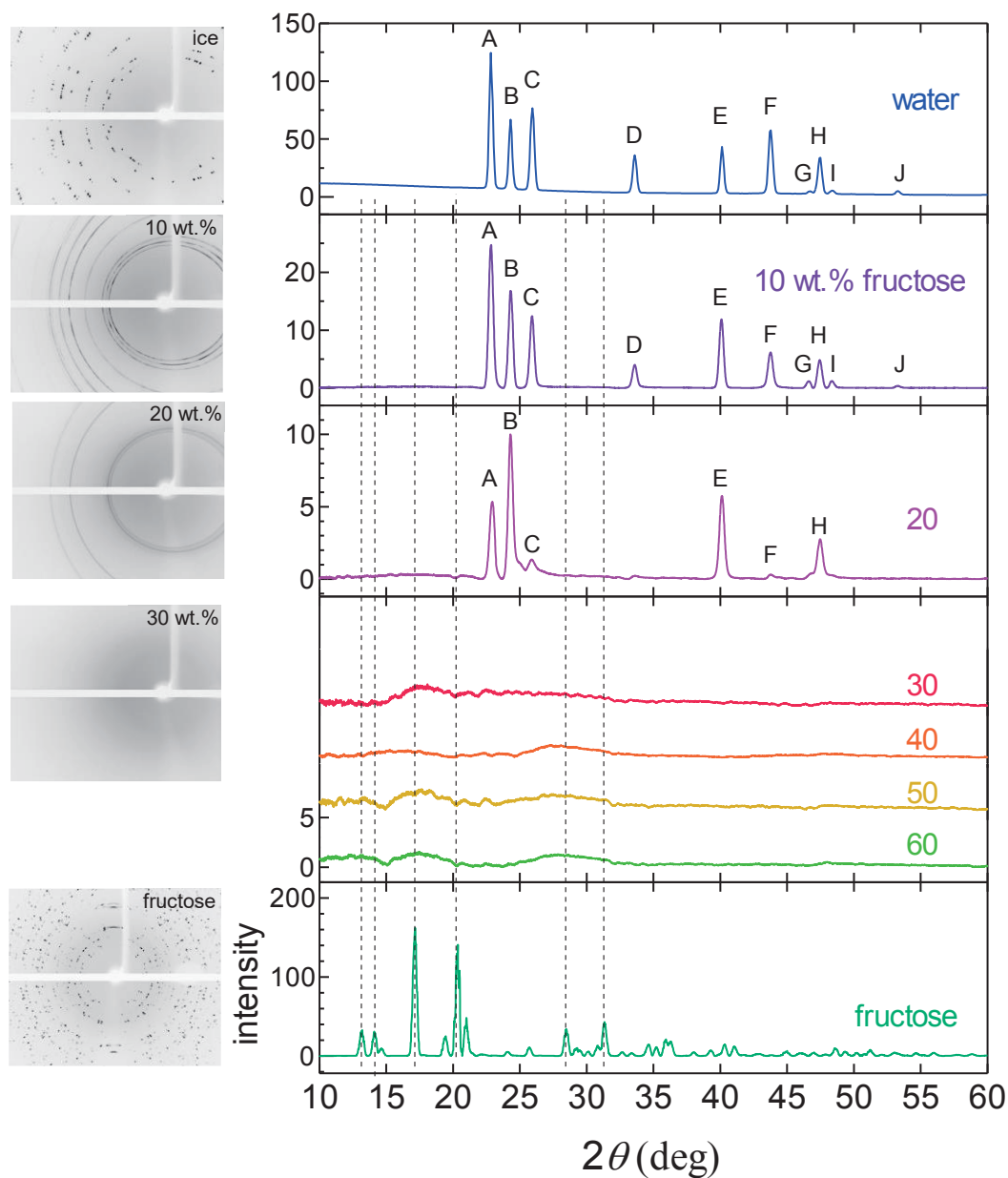


Fig. 2. 純氷、フルクトース、および 10～60 wt.%フルクトース水溶液の X 線回折像（左側、上から純氷、10, 20, 30 wt.%フルクトース水溶液、フルクトース）と X 線回折強度の回折角依存性（右）。図中に示した数字はフルクトース濃度である。縦に引いた点線はフルクトースで観測された主なピーク位置を示す。縦軸は試料ごとに異なる。30～60 wt.%フルクトース水溶液の回折強度のスケールは同じであるが見易くするため縦にシフトした。試料は室温から-173 °Cの窒素ガスを吹き付け、-167 °Cまで急冷した後、X 線回折像を観測した。

Table1. $-173\text{ }^{\circ}\text{C}$ の窒素ガスを噴射した純氷および 10, 20 wt.%フルクトース水溶液で観測されたピークの回折角 2θ 、回折強度 P 、ピーク A の X 線回折強度で規格化した強度比、および格子面間隔 d 。

concentration of fructose [wt. %]	peak	2θ [deg]	P	P to P_A ratio	d [Å]
0(pure ice)	A	22.82	124.56	1.00	3.89
	B	24.31	66.75	0.54	3.66
	C	25.94	76.71	0.62	3.43
	D	33.60	36.09	0.29	2.66
	E	40.14	43.44	0.35	2.24
	F	43.78	57.66	0.46	2.07
	G	46.75	4.99	0.04	1.94
	H	47.50	33.90	0.27	1.91
	I	48.38	5.58	0.045	1.88
	J	53.29	5.10	0.041	1.72
10.00	A	22.86	24.71	1.00	3.89
	B	24.29	16.80	0.68	3.66
	C	25.89	12.40	0.50	3.44
	D	33.61	4.04	0.16	2.66
	E	40.10	11.89	0.48	2.25
	F	43.77	6.16	0.25	2.07
	G	46.65	1.20	0.049	1.94
	H	47.46	4.83	0.20	1.91
	I	48.35	1.21	0.049	1.88
	J	53.30	0.38	0.016	1.72
20.00	A	22.93	5.34	1.00	3.87
	B	24.29	10.00	1.87	3.66
	C	25.88	1.36	0.25	3.44
	E	40.13	5.74	1.08	2.24
	F	43.79	0.33	0.061	2.06
	H	47.48	2.76	0.52	1.91

Table 2. 純氷および 10 wt. %フルクトース水溶液の格子定数。

C_{fructose} [wt. %]	0 (pure ice)	10
crystal system	Hexagonal	Hexagonal
a [Å]	4.488(1)	4.4931(4)
b [Å]	4.488(1)	4.4931(4)
c [Å]	7.324(3)	7.314(1)
α [deg]	90	90
β [deg]	90	90
γ [deg]	120	120

線回折測定で得られるピークの強度比のばらつきの範囲程度であり、ほぼ一定であると仮定することができる。ピーク E と H の強度が Ih と Ic を合わせた全ての氷の結晶の量によって決まり、かつ、これらの強度比が一定とみなせる。また、純氷が Ih であることと、ピーク A は Ih にはあるが Ic にはないことから、純氷の E および H に対する A の強度から Ih の割合を算出できる。以下に、ピーク A と E の強度から氷 Ih および Ic の存在割合を算出する式を示す。

$$\text{ratio of ice Ih} = \frac{P_A/P_E}{P_{A,\text{ice}}/P_{E,\text{ice}}} \times 100 [\%] \quad (1)$$

$$\text{ratio of ice Ic} = 100 - \text{ratio of ice Ih} [\%] \quad (2)$$

ここで、 P_A と P_E はフルクトース水溶液で観測されたピーク A と E の強度、 $P_{A,\text{ice}}$ と $P_{E,\text{ice}}$ は純氷(氷 Ih)のピーク A と E の強度である。つまり、 $P_{A,\text{ice}}/P_{E,\text{ice}}$ は純氷(氷 Ih が 100 %)におけるピーク E で規格化したピーク A の強度である。ピーク H で規格化する場合は、 P_E を P_H および $P_{E,\text{ice}}$ を $P_{H,\text{ice}}$ と置き換える。ピーク A の強度の値は測定した純氷の全データのうちピーク E と H の強度比が文献値[30]に近い値を示した 3 つのデータを用い、ピーク E, H で規格化した A の強度を算出し、これらの平均値を用いた。式(1)、(2)で使用した値と算出した値を Table 3 に示す。

このようにピーク A の E と H に対する強度から得た氷 Ih と Ic の存在割合を濃度に対してプロットしたものを Fig. 3 に示す。図中の丸と四角のプロットはそれぞれピーク E と H を基準に得たものである。E と H の 2 つの基準で氷の構造の割合を求めたのは、

Table 3. ピーク E, H で規格化した純水および 10, 20 wt. % フルクトース水溶液のピーク A, E, H の強度および氷 Ih, 氷 Ic の割合。

concentration of fructose [wt. %]	P to P_E ratio			ratio of ice [%]	
	A	E	H	Ih	Ic
0	2.63	1.00	0.45	100	0
10	2.08	1.00	0.41	79	21
20	0.93	1.00	0.48	35	65
	P to P_H ratio			ratio of ice [%]	
	A	E	H	Ih	Ic
0	5.72	2.22	1.00	100	0
10	5.11	2.46	1.00	89	11
20	1.93	2.08	1.00	34	66

この差異程度の誤差があることを確認するためである。図中の直線は Ih と Ic それぞれで全てのプロットに対して最小二乗法で得たものである。Ih の氷の中の割合は、10 wt.% フルクトース水溶液で 70 %、20 wt.% フルクトース水溶液で 41 % となった。誤差は純水と 10, 20 wt.% フルクトース水溶液におけるピーク E, H の強度比の偏差から、± 12 % 程度であると推定した。また、Ih の割合を示す直線を高濃度側に外挿すると 35 wt.% 付近で 0 になる。30 wt.% フルクトース水溶液の回折強度では結晶を示す鋭いピークが現れていないため、この付近の濃度で氷 Ih がなくなると、氷結が起こらなくなるとも考えられる。以上より、純氷は Ih であったが、フルクトース水溶液中には氷 Ic も存在し、フルクトース濃度の増加とともに Ic の割合が増加することが分かった。

以前行ったフルクトース水溶液の誘電分光測定でフルクトース濃度 70 wt.% 未満の水溶液は氷結したが、本研究の X 線回折測定では 30 wt.% 以上という低い濃度から氷結が起こっていない。フルクトース水溶液の誘電分光測定において氷結しない濃度が 70 wt.% 以上である。これから推測すると、30 wt.% フルクトース水溶液が氷結したと仮定すると氷の量は 20 wt.% フルクトース水溶液の 8 割程度であり、氷結が起これば十分大きなピークが観測されると考えられる。誘電分光測定では 25 °C から -155 °C の範囲で 5 °C 毎に誘電測定を行っており、温度を 5 °C 変化させるのに 20 分か、その後一定に温度を保った状態で 30 分間誘電測定を行った[19]。一方、上で説明した X 線回折測定の結果は、室温で -173 °C の窒素ガスを吹き付け、-167 °C に急冷して得たものである。こ

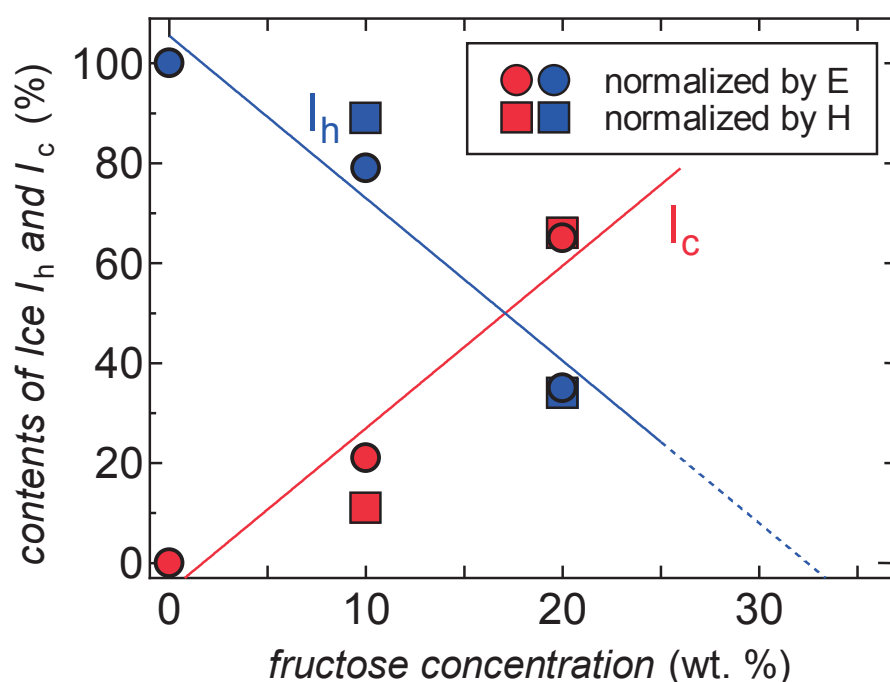


Fig. 3. 純氷および 10, 20 wt.%フルクトース水溶液の氷 Ih および Ic の氷の中の含有率。ピーク強度比がフルクトース濃度で変化しないピーク E と H の強度で規格化したピーク A の強度から求めた。

のような -167°C という低温への急冷が低濃度からの氷の結晶構造形成を妨げた為、X線回折測定では 30 wt.% フルクトース水溶液で氷結が起こらなかったと考えた。そこで、 $-30\sim-10^{\circ}\text{C}$ の温度で 30 wt.%フルクトース水溶液の X 線回折測定を行った。得られた X 線回折強度の回折角依存性を Fig. 4 に示す。この測定では、試料に -20°C の窒素ガスを 15 分間噴射して冷却した後、 -10°C 、 -20°C 、 -30°C と温度を変えた。各温度での X 線回折測定は窒素ガスの温度の安定後、5 分間経過後に行った。はじめに観測した設定温度 -20°C (試料温度は -19.5°C)では -167°C における回折パターンとほぼ変わらず、鋭い回折ピークは観測されなかった。次に温度を上げて観測した設定温度 -10°C (試料温度と同じ)の回折パターンは、回折角 $15\sim20^{\circ}$ 付近の強度が、 -20°C に比べ少し大きくなった。その後温度を下げ、再び -20°C で観測した結果、回折パターンは -10°C のときと変化が見られなかった。さらに、 -30°C まで温度を下げると、回折角 $15\sim20^{\circ}$ 付近の強度が少し増加した。このような $-30\sim-10^{\circ}\text{C}$ という融点より少し低い温度においても 30 wt.%フルクトース水溶液は氷の結晶構造を形成しないことが確認された。20 wt.%フルクトース水溶液が -20°C への急冷でも結晶化しないので、 -20°C への急冷でも誘電分光測定に比べ、冷却速度が非常に大きいと考えられる。今後、誘電

分光の氷の緩和と結晶構造の関係を明らかにするためには X 線回折測定 of 冷却速度を任意にコントロール可能にし、現在よりもゆっくりとした冷却速度で温度調整を行う必要がある。

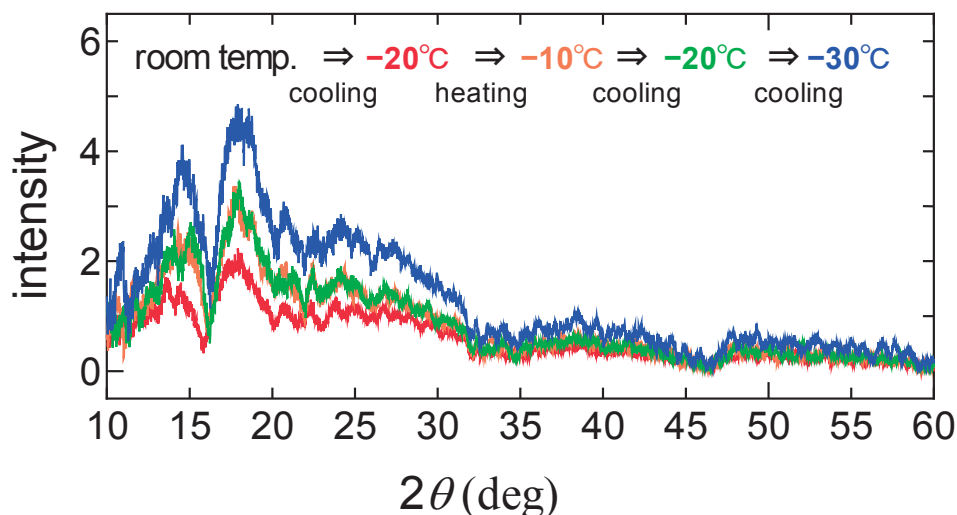


Fig. 4. 30 wt.%フルクトース水溶液の $-10\sim-30^{\circ}\text{C}$ の範囲で温度を変化させて測定した X 線回折強度の回折角依存性。図の上部に示すように室温から $-20^{\circ}\text{C} \Rightarrow -10^{\circ}\text{C} \Rightarrow -20^{\circ}\text{C} \Rightarrow -30^{\circ}\text{C}$ と温度を変化させた。

4. まとめ

X 線回折法により、純氷、10～60 wt.%フルクトース水溶液、フルクトースの X 線回折測定を行った。フルクトースの回折パターンから、10 および 20 wt.%フルクトース水溶液で観測された回折ピークはフルクトース由来のものではなく、全て氷のものであることが分かった。10, 20 wt.%フルクトース水溶液中の氷の結晶構造は、回折パターンのピーク A, B, C の間の強度比が純氷のピーク A, B, C のものと異なることから、Ih と Ic の両方の構造を有していることが分かった。純氷から 20 wt.%フルクトース水溶液とフルクトース濃度が増加すると氷 Ih の結晶構造の割合が減少し、Ic の結晶構造の割合が増加することが分かった。また、30 wt.%以上の濃度のフルクトース水溶液は氷結していないことが分かった。これらの結果から、フルクトース水溶液において溶質濃度が高くなると、水溶液中を占めるフルクトース分子により、氷の結晶成長に影響が及ぼされ、Ih の構造の氷が減少し、Ic の構造の氷が増加する事が分かった。

謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費 16K05522 の助成を受けて遂行された。関係各位に感謝する。

参考文献

- [1] O. Wörz and R. H. Cole, *Dielectric Properties of Ice I*, J. Chem. Phys., **51** (1969), 1546–1551.
- [2] R. P. Auty and R. H. Cole, *Dielectric Properties of Ice and Solid D₂O*, J. Chem. Phys., **20** (1952), 1309–1314.
- [3] S. R. Gough and D. W. Davidson, *Dielectric Behavior of Cubic and Hexagonal Ices at Low Temperatures*, J. Chem. Phys. **52**, (1970), 5442–5449.
- [4] S. Kawada, *Dielectric Anisotropy in Ice Ih*, J. Phys. Soc. Jpn. **44** (1978), 1881–1886.
- [5] G. P. Johari, and S. J. Jones, *The Orientation Polarization in Hexagonal Ice Parallel and Perpendicular to the c-axis*, J. Glaciol., **21** (1978), 259–276.
- [6] S. S. N. Murthy, *Slow Relaxation in Ice and Ice Clathrates and its Connection to the Low-Temperature Phase Transition Induced by Dopants*, Phase Transitions, **75** (2002), 487–506.
- [7] G. P. Johari and E. Whalley, *The dielectric properties of ice Ih in the range 272–133 K*, J. Chem. Phys., **75** (1981), 1333–1340.
- [8] G. P. Johari and E. Whalley, *The dielectric relaxation time of ice V, its partial anti-ferroelectric ordering and the role of Bjerrum defects*, J. Chem. Phys. **115** (2001), 3274–3280.
- [9] N. Bjerrum, *Structure and Properties of Ice*, Science **115** (1952), 385–390.
- [10] I. Popov, A. Puzenko, A. Khamzin, and Y. Feldman, *The dynamic crossover in dielectric relaxation behavior of ice Ih*, Phys. Chem. Chem. Phys. **17** (2015), 1489–1497.
- [11] J. H. Bilgram and H. Granicher, *Defect equilibria and conduction mechanisms in ice*, Phys. cond. Matter **18** (1974), 275–291.
- [12] K. Sasaki, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, *Dielectric Relaxation Time of Ice-Ih with Different Preparation*, J. Phys. Chem. B, **120** (2016) 3950–3953.
- [13] N. Shinyashiki, W. Yamamoto, A. Yokoyama, T. Yoshinari, S. Yagihara, R. Kita, K.

- L. Ngai and S. Capaccioli, *Glass transitions in aqueous solutions of protein (bovine serum albumin)*, J. Phys. Chem. B, **113** (2009), 14448 – 14456.
- [14] 佐々木海渡, 新屋敷直木, “ 純水および部分的に氷結した水溶液中の氷の誘電緩和 ”, 熱測定, **45** (2018), 124-128.
- [15] 佐々木海渡, 宮本陽介, 宮良政彦, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “ 誘電分光法による部分的に氷結したゼラチン水溶液の水のダイナミクス ”, Proc. Sch. Sci. TOKAI UNIV., **48** (2013), 119–131.
- [16] K. Sasaki, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, *Glass transition of partially crystallized gelatin-water mixtures studied by broadband dielectric spectroscopy*, J. Chem. Phys. **140** (2014), 124506-1–7.
- [17] K. Sasaki, A. Panagopoulou, R. Kita, N. Shinyashiki, S. Yagihara, A. Kyritsis, and P. Pissis, *Glass transition of partially crystallized gelatin-water mixtures studied by broadband dielectric spectroscopy*, J. Phys. Chem. B **121** (2017), 265–272.
- [18] T. Yasuda, K. Sasaki, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, *Dielectric relaxation of ice in gelatin – water mixtures*, J. Phys. Chem. B **121** (2017), 2896-2901.
- [19] 木村紗英, “ 誘電分光法による氷結したフルクトース水溶液における氷のダイナミクス ”, 平成 28 年度東海大学理学部物理学科卒業論文(2017).
- [20] 松井ゆりか, “ 誘電分光法による氷結した Poly(vinyl pyrrolidone)水溶液の分子運動 ”, 平成 29 年度東海大学大学院理学研究科物理学専攻修士論文(2017).
- [21] 井上紫央里, “ 液体からガラス及び氷結状態の Poly(ethylene imine)水溶液の高分子と水と氷の誘電緩和に関する研究 ”, 平成 29 年度東海大学大学院理学研究科物理学専攻修士論文(2017).
- [22] 村井則郎, 佐藤清隆, “食品とガラス化・結晶化技術”, 株式会社サイエンスフォーラム(2000).
- [23] W. Yamamoto, K. Sasaki, R. Kita, S. Yagihara and N. Shinyashiki, *Dielectric study on temperature–concentration superposition of liquid to glass in fructose–water mixtures*, Journal of Molecular Liquids **206** (2015), 39–46.
- [24] N. Shinyashiki, M. Shinohara, Y. Iwata, T. Goto, M. Oyama, S. Suzuki, W. Yamamoto, S. Yagihara, T. Inoue, S. Oyaizu, S. Yamamoto, K.L. Ngai and S. Capaccioli, J. Phys. Chem. B **112** (2008), 15470.
- [25] M. Tyagi and S.S. Murthy, Carbohydr. Res. **341** (2006), 650-662.
- [26] H. Jansson, R. Bergman and J. Swenson, J. Non-Cryst. Solids **351** (2005),

2858-2863.

[27] K. Fuchs and U. Kaatz, J. Chem. Phys. 116 (2002) 7137.

[28] K. Kaminski, E. Kaminska, M. Paluch, J. Ziolo, and K. L. Ngai, *The True Johari-Goldstein α -Relaxation of Monosaccharides*, J. Phys. Chem. B **110** (2006), 25045-25049.

[29] Andrea Thorn, James Parkhurst, Paul Emsley, Robert A. Nicholls, Melanie Vollmar, Gwyndaf Evans and Garib N. Murshudov, *AUSPEX: a graphical tool for X-ray diffraction data analysis*, Acta Cryst. **D73** (2017), 729-737.

[30] L. G. Dowell, S. W. Moline and A. P. Rinfret. *A low-temperature X-ray diffraction study of ice structures formed in aqueous gelatin gels*, Biochim. Biophys. Acta, **59** (1962), 160.

[31] 藤井慎季, 安川裕生, 高塚将伸, 三澤寿之, 伊藤建, 新屋敷直木, “X線回折法による氷結した Poly (vinyl pyrrolidone)水溶液中の氷の構造に関する研究”, 平成30年度東海大学理学部紀要(2018)投稿中.