連載 食品の物性そして水 Ⅱ

◇◇◇◇ 解説 ◇◇◇◇

電気物性と誘電緩和

熊 谷 仁

共立女子大学家政学部食物栄養学科

Physical Properties of Foods and the Effect of Water on Them II Electrical Properties and Dielectric Relaxation

Hitoshi KUMAGAI

Department of Food Science and Nutrition, Kyoritsu Women's University, 2-6-1 Hitotsubashi, chiyoda-ku 101-0003, Tokyo

Dielectric spectroscopy has been widely used to study molecular dynamics in dispersed systems. With an increase in frequency, the dielectric constant, ϵ' , often decreases, the electric conductivity σ' increases, and the dielectric loss, ϵ'' , shows a peak, due to the delay in dipole moments, this phenomenon being the so-called dielectric relaxation. By fitting dielectric relaxation data to semi-empirical equations, for example, the Cole-Cole equation, one can obtain a parameter reflecting the mobility of molecules, polymer chains and so forth, such as the relaxation time, τ , which corresponds to the time needed for electric dipoles to orient in the direction of an electric field. The application of the dielectric relaxation to food hydrocolloids such as BSA solution, gelatin solution, alginate solution, and so forth was reviewed. Each dielectric relaxation observed is considered to be ascribable to a different fluctuation or movement of “components” in the electric field among different hydrocolloid systems, thus giving information on the inner structure of the hydrocolloids.

Keywords: electrical properties, dielectric relaxation, relaxation time, solution, viscosity

1. 緒 言

本連載の初回である前稿においては [1], 食品工学における物性の位置づけ, 水の物性に与える影響について概説した. 食品の領域で用いられる「物性」という語句には, 本来の物性 (physical properties) の他に, 食感・テクスチャなどや, 複数の物理現象が絡んでいる材料の特性などの意味が含まれることがあること, 物性には様々な用途や研究の方向性があることを述べた.

今回は, 電気物性と誘電緩和について概説する. 電気物性は, 移動現象論を基盤とする古典的な食品工学 (食品化学プロセス工学といえる. 食品工学に関しては文献 [2] 参照) においてはメジャーな物性とは言えない.

しかし, 電気物性は, 誘電加熱などの操作においてプロセスの最適化に重要な物性であるのみでなく, 物質の“内部構造”(「構造」の意味については文献 [1] を参照) を反映するので, その挙動から食品の構造や内部の状態変化を知る手段としても興味深い. 近年, 製造中の食品の状態変化をオンラインで計測する手段として, 電気物性の研究が行われている. つまり, 電気物性は, 前稿で述べた物性の用途や研究の方向性についてのかなりの部分が含まれている物性と言えるので, 連載の第2回目にあえて取り上げることにした.

電気物性は, 試料の成分組成や構造・状態を敏感に反映するので, その変化をモニタリングするだけでも「試料に何か変化が起こった」ことはわかる. そうした電気物性の変化のみを計測することも応用上有効なことももちろん多いが, 測定周波数の増加と共に誘電率が減少する誘電緩和とよばれる現象を定量的に解析することによって試料の内部状態について詳細な情報が得られる. そこで, 本稿では電気物性に関して基本的

(受付 2008 年 8 月 19 日, 受理 2008 年 8 月 26 日)

〒101-0003 東京都千代田区一ツ橋 2-6-1 共立女子大学家政学部化学研究室
Fax: 03-3237-2787, E-mail: kumagai@s1.kyoritsu-wu.ac.jp

な説明を行ったうえで、誘電緩和およびその適用例について概説する。ただし、説明は物理的に厳密にはせず、直感的な導入法を採ることをお断りしておく。

2. 電気物性と誘電緩和 [3]

最初に、誘電率、電気伝導度、誘電損失を中心とした電気物性の基礎から説明したうえで、誘電緩和の概念について概説する。なお、誘電率や誘電緩和に関して詳しく学びたい人は、花井の著書 [3] に初歩から丁寧に解説されているので参考にしていきたい。

2.1 物質の誘電性・導電性と等価回路

物質は巨視的にみた場合に電氣的に中性でも、微視的にみると空間に各種電解質、金属イオン、電子など、正負の荷電 (charge) が分布している (中性分子でも分子内での分極が生じる)。物質に外部から電圧を印加すると、内部の荷電がさまざまな「動き」をし、回路に電流が流れる。この電流の流れ方を決定するのが電気物性 (electrical properties) である。

今、Fig. 1 の左図に示すように、極板面積 S [m^2], 極板間距離 L [m] の平行平板電極の間に試料をはさんで電圧 V [V] (以下では、主に交流について考える) をかけ、電流 I [A] が観測されたとする。通常物質は誘電性 (電気を蓄える性質) と導電性 (電流を流す性質) を合わせもっていることから、試料の電気特性を Fig. 1 の右図のようにコンデンサと抵抗の並列回路で置き換える。右図に示すように、電流 I は、試料内部を流れる電流 I_G と、試料内部は流れないが外部回路を通じて電荷を運ぶことにより電流として観測される変位電流 I_C の和となる。

コンデンサの容量 (capacitance) を C [F] (単位 F は“ファラド”), コンデンサの両端に蓄えられる電気量を Q [C] とすると、

$$Q = CV \quad (1)$$

の関係がある。直流の場合は、両電極板における Q はある時間経過後一定となるが、交流の場合は V が変化するので、 Q および V は変位電流 I_C と以下のような関係がある。

$$I_C = dQ/dt = C (dV/dt) \quad (2)$$

ここで、 t [s] は時間である。 C は、(1)式から物質が電気を蓄える“能力”を表していることは明らかだが、 S に比例し、 L に反比例するので物性値ではない (物性の概念については文献 [1] 参照) そこで、物質固有の値である物性値として、以下の式で誘電率 (permittivity) ϵ を定義する。

$$C = \epsilon (S/L) \quad (3)$$

ϵ を真空の誘電率 ϵ_0 ($=8.854 \times 10^{-12}$ [Fm^{-1}]) で割ったものを比誘電率 (relative permittivity) ϵ' とよぶ。20℃における比誘電率の値の例としては、乾燥空気が 1.000536, エタノールが 25.09, 水が 80.10 である。比誘電率を誘電率ということが多いので注意を要する。

抵抗に関しては、電気伝導性による電流 (Fig. 1 右図) I_G [A] に関して以下のオームの法則が成り立つ。

$$I_G = GV \quad (4)$$

ここで、比例定数 G をコンダクタンスとよぶ。 G の逆数すなわち $1/G$ が抵抗 R [Ω] である。 G は、(4)式から試料中の電流の流れやすさを表すことは明らかだが、 S

Fig. 1 Measurement of electrical properties and the concept of an equivalent circuit.

に比例し、 L に反比例しており、 C と同様に物性値ではない。そこで、物質固有の値である物性値として、以下の式で電気伝導度（導電率, electric conductivity） σ' [$\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$] を定義する。

$$G = \sigma' (S/L) \quad (5)$$

なお、 σ' の逆数 $1/\sigma'$ を比抵抗 ρ [Ωm] とよぶ。比抵抗 ρ は電気の流れにくさを表す物性値である。

以上のように、比誘電率 ϵ' と電気伝導度 σ' により、試料の誘電性、導電性を定量化できる。しかし理論的取り扱いのためには、電気伝導度 σ' の代わりに下記の(6)式のように定義される誘電損失（dielectric loss） ϵ'' を用いるのが便利ことが多い。

$$\epsilon'' = \sigma' / (2\pi f \epsilon_0) \quad (6)$$

ここで、 f [Hz] は電気物性測定時に印加する交流の周波数である。また、誘電率 ϵ' を実部、 $-\epsilon''$ を虚部として、以下のように複素誘電率 ϵ^* (complex permittivity) が定義される。

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (7)$$

ここで、 i は虚数単位である。

2.2 誘電緩和の概念

2.2.1 誘電緩和とは

試料に交流電場を印加すると、周波数 f の増加に伴って内部の電気双極子（electric dipole, 電気双極子については後述する）が電場の変化に追従できなくなるため、誘電率 ϵ' が低下し、同時に電気伝導度 σ' が増加、誘電損失 ϵ'' がピークを示すことがあるが（Fig. 2）、この現象が誘電緩和（dielectric relaxation）である。低周波数側でみられる誘電率 ϵ' の最大値 ϵ_s と高周波数側でみられる最小値 ϵ_∞ との差 $\epsilon_s - \epsilon_\infty$ を緩和強度 $\Delta\epsilon$ という。

また、 ϵ'' のピークトップを与える周波数 f_m から

$$\tau = 1 / (2\pi f_m) \quad (8)$$

の関係を用いて電気双極子の配向時間に相当する緩和時間（relaxation time） τ [s] が求められる。対象とする系、測定周波数によって、さまざまな種類の電気双極子の配向に起因する誘電緩和が観測される。

ϵ' や ϵ'' は、周波数 f の代わりに、角周波数 $\omega (=2\pi f)$ の関数として表すことも多い。

2.2.2 電気双極子および電荷とは

通常の化学で双極子という場合、水などの極性分子内で電荷に片寄りがあるために生じるもので、「分子内に $+\delta$ と $-\delta$ の電荷が距離 r 離れて置かれている」とすると、大きさが δr で、マイナス側からプラス側に向かうベクトル」を双極子モーメントということは初歩の教科書にも記載されている [4]。このことから、「電気双極子の配向」と聞くと、極性分子における分子内の分極による双極子の配向を連想する人も多いと思う。確かに、そうした分子内の分極による電気双極子もあるが、誘電緩和で考える電気双極子はもっと広い概念である。これを Fig. 1 に示すような極板間の電位が変動する交流場での電荷の動きに基づいて考えてみよう [3]。

電気的に中性の物質を静電場（極板間の電圧一定）におくと、電極の符号と反対符号の電荷が電極面に現れるが、これを感応電荷という。この感応電荷は、物質に拘束されていれば、極板上の充電電荷と結合すなわち放電することはない、静止状態にある。その結果、感応電荷は Fig. 1 右図におけるコンデンサ容量 C に寄与することになる。一方、交流場においては電位が変化するので、感応電荷の C や G への寄与は周波数 f によって異なる。感応電荷には移動速度が小さいものもあるが、電場変化が遅い低周波数では、 $+$ と $-$ の感応電

Fig. 2 Dielectric relaxation phenomena.

荷が移動を終えて、十分に静止状態に達している。その結果、感應電荷の変動に伴う電流は0であり、電気伝導度 σ' には導電電荷のみが寄与する。高周波では、電場変動の1周期 $1/f$ [s]の時間内では電荷は大きい距離を移動できず、極板面に到達できる電荷は少なくなる。分子双極子も配向する時間的余裕がなくなる。そして、瞬間的に生じる感應電荷は少量の代わりに電流は大きくなり、電気伝導度 σ' に感應電荷が寄与することになる。

こうしてみると、静電感應によって現れる+と-の電荷がつくる“もの”は、初歩の化学で習う分子双極子でなくても、電気双極子とみなせること、“感應電荷”としても、様々なものが考えられることが想像できる。分子双極子として様々なものがあることは2.4.において実例によって説明する。

2.3 緩和現象の記述モデルと Cole-Cole プロット

誘電緩和の研究においては、理論式や半経験式を用いて緩和時間、緩和強度等の算出が行われている。本項では誘電解析によく用いられる理論式および半経験式について紹介する。さらに、誘電緩和データを視覚的に理解するのに有効な Cole-Cole プロットの概念について述べる。なお、緩和式の表現法にはいくつかあるが、ここでは、Debye 式、Cole-Cole 式などの対比

がしやすい形を記すことにする。

2.3.1 代表的な理論式・半経験式とその Cole-Cole プロット

(1) Debye の理論式とその Cole-Cole プロット

緩和時間に分布の無い系（単一緩和）の誘電緩和に関しては、以下の Debye 型の緩和式が用いられる [3]。

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{1 + i\omega\tau} = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{1 + i\omega\tau} \quad (9)$$

(9) 式の実部、虚部と (7) 式とから、 ϵ' と ϵ'' はそれぞれ

$$\epsilon' - \epsilon_\infty = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (10-a)$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (10-b)$$

と表される。(10-a), (10-b) 式を図示すると, Fig. 3 (a) の $\alpha=0$ の曲線のようになる。

誘電緩和のデータは第一義的には、 ϵ' および ϵ'' を周波数 f (または角周波数 ω) の関数として整理されるが、誘電率 ϵ' を実部、 ϵ'' を虚部として複素平面に図示する、いわゆる Cole-Cole プロットが誘電緩和挙動の理解にしばしば有効となる。Debye 型の緩和の場合、(10-a), (10-b) 式から $\omega\tau$ を消去すると以下の式が得られる。

$$\left\{ \epsilon' - \frac{1}{2}(\epsilon_s + \epsilon_\infty) \right\}^2 + (\epsilon'')^2 = \left\{ \frac{1}{2}(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \right\}^2 \quad (11)$$

Fig. 3 Examples of fitting equations and fitted curves for dielectric relaxation.

(a) Cole-Cole (Debye at $\alpha=0$) (b) Cole-Davidson

(11) 式は, Fig.4(a) に示すような横軸 (ϵ' 軸) に中心をもつ半円となる.

(2) Cole-Cole の式

Cole-Cole プロットして得られる図形は円弧となるが, 円の中心が横軸にない誘電緩和データを記述する半経験式が, 誘電解析で最もポピュラーな Cole-Cole の式である [5]. 複素誘電率 ϵ^* は

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (12)$$

となり, その実部と虚部から, ϵ' および ϵ'' は以下のように表される (式には双曲線関数を用いた他の形もある).

$$\epsilon' - \epsilon_\infty = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) [1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\alpha\pi/2)]}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\alpha\pi/2) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}} \quad (13-a)$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) [(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos(\alpha\pi/2)]}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\alpha\pi/2) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}} \quad (13-b)$$

(13-a), (13-b) 式を図示すると Fig. 3(a), その Cole-Cole プロットは Fig. 4(b) のような円弧になる (Cole-Cole 円弧という). ここで, α ($0 \leq \alpha < 1$) は緩和時間の分布を示すパラメータで Cole-Cole 円弧の中心と円弧と実軸の交点とを結ぶ直線が実軸となす角を θ とすると $\theta = \alpha\pi/2$ となる. Cole-Cole 式で表現可能な誘電

緩和を示す系には, ある緩和時間 τ_0 の前後に他の緩和時間が分布しており, α がその分布の程度を表していると解釈されている. $\alpha=0$ のときは, (12) 式は Debye の緩和式 (9) 式と等しくなり系の緩和時間は単一となるが, α が大きくなるにつれて緩和時間の分布は広がるとされる.

(3) Cole-Davidson の式その他

Cole-Cole プロットがゆがんだ円弧になる場合がある. このときの解析式としてよく知られているのが, 以下の Cole-Davidson の式である [6].

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{(1 + i\omega\tau_{CD})^\beta} \quad (14)$$

$$\epsilon' - \epsilon_\infty = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) (\cos \theta)^\beta \cos(\beta\theta) \quad (15-a)$$

$$\epsilon'' = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) (\cos \theta)^\beta \sin(\beta\theta) \quad (15-b)$$

ここで $\theta = \arctan(\omega\tau)$ である. β は $0 \leq \beta < 1$ のパラメータで, $\beta=0$ のとき, (14) 式は Debye の緩和式 (9) 式と等しくなる. (15-a), (15-b) 式を図示すると, Fig. 3(b) のようになり, その Cole-Cole プロットは Fig. 4(c) のようになる.

その他の緩和式として, ガラス転移などの解析に用いられる以下の Havriliak と Negami の式 [7] があるが,

Fig. 4 Complex plane plots of $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$.

詳細は省略する。

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{\{1 + (i\omega\tau_{HN})^{1-\alpha}\}^\beta} \quad (16)$$

ここで α および β は定数である。

2.3.2 誘電緩和の型と緩和時間 τ

Debye 型および Cole-Cole 型の緩和に関しては、誘電損失の極大値を与える周波数に対してグラフは対称となる。一方、Cole-Davidson および Havriliak-Negami 型 ((16) 式) の緩和については、極大値を与える周波数に対してグラフは対称とならない。また、Debye 型および Cole-Cole 型の緩和については、緩和時間 τ が、 ϵ' の変極点ないしは ϵ'' のピークを与える周波数 f_m から、(8) 式を用いて算出されるが、Cole-Davidson および Havriliak-Negami 型については、 f_m を用いて求めた緩和時間 τ_{CD} あるいは τ_{HN} は、厳密には τ と一致しない。

2.4 電極分極と誘電解析

塩などの電解質を含む試料の電気物性を測定する場合、クーロン引力により電極と溶液との界面に電荷が蓄積され、見掛け上、誘電率が上昇するが、この現象を電極分極とよぶ。電極分極は低周波数領域で顕著で、電極分極と誘電緩和が併発すると試料内部に関しての定量的な情報を得ることが困難になる。したがって塩を含む試料の電気物性測定の際には電極分極について注意する必要がある。電極分極の確認には、Cole-Cole プロットをして、低周波数側 (ϵ' が大きく、 ϵ'' が 0 に近い領域) で Cole-Cole 円弧の形が崩れていないかを見るのが有効である。また、液状の試料の場合、測定試料と同程度の電気伝導度 σ' の NaCl 溶液 ($10^3 \sim 10^7$ Hz の範囲では本来、誘電緩和を起こさない) に関して使用する装置で誘電率 ϵ' の測定を行い、 ϵ' が一定となる周波数範囲なら電極分極の心配はほとんどない。

3. 誘電緩和法の適用例

本節では、著者らが行った食品ハイドロコロイドに関する実験を中心として、誘電解析の例について述べる。対象とする系によって、誘電緩和として観測される電気双極子やその緩和時間が異なることを理解していただきたい。

3.1 球状タンパク質溶液の誘電緩和 [8]

最初に、データの解釈が比較的容易な系として、分子量が均一な球状タンパク質溶液の誘電緩和について述べる。

筆者らは、分子の長半径が 7.5 nm、短半径が 2.0 nm であるウシ血清アルブミン (BSA) の脱塩した溶液に

ついて $f=10^3 \sim 10^7$ Hz の周波数範囲で誘電率 ϵ' の測定を行った。その結果、観測された誘電緩和のデータは以下の形の Cole-Cole 式で良好に回帰された ((13-a) 式でも回帰可能だが、文献 [8] では、(17) 式を用いて解析を行った)。

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{1}{2} \Delta\epsilon \left[1 - \frac{\sinh(\beta'x)}{\cosh(\beta'x) + \cos\left(\frac{\beta'}{2}\pi\right)} \right] \quad (17)$$

ここで、 $x \equiv \ln(2\pi f\tau)$ 、 β' は Cole-Cole パラメータと呼ばれる $0 < \beta' \leq 1$ の定数で $\beta'=1$ の場合は Debye の緩和式 (9) 式と等しく単一緩和、 β' が 0 に近いほど緩和時間の分布は広くなるとされる。著者らの実験結果では、BSA 溶液の β' の値はほとんどが 0.7~0.8 で、緩和時間の分布はかなり狭い (Debye 型に近い) と考えられた。

また、(17) 式を用いて求められた緩和時間 τ を、溶液粘度 η に対してプロットしたところ、Fig. 5(a) のように原点を通る直線になった。球状タンパク質溶液において、100MHz 以下で観測される誘電緩和は、分子の回転による電場への配向分極により引き起こされるとされている。また、半径 R の球状分子の粘度 η の物質中での回転に伴う緩和時間は、Debye 型の誘電緩和

Fig. 5 (a) τ vs. η plot of BSA (a globular protein) solution and (b) the Debye theory on dielectric relaxation.

と、ストークス型の流体-粒子間の摩擦を仮定すると、

$$\tau = \frac{4\pi R^3}{k_B T} \eta \quad (18)$$

と表される (Fig. 5(b)). ここで k_B はボルツマン定数 ($= 1.380 \times 10^{-23}$ J/K), T , は絶対温度である. ただし, 理論的には η は球状粒子の周りの溶媒の粘度 η だが, 濃度が高くなると BSA 分子間の分子間力等が無視できなくなり, 溶液粘度とした方がよいようだ [8]. Fig. 5(a) のグラフの傾きを (18) 式の η の係数に等しいと仮定し R を計算すると, 測定温度 $T=298.15$ K (25°C), 313.15 K (40°C) では, それぞれ $R=4.7$ nm, $R=4.5$ nm となった. これらの値は, BSA 分子を回転楕円体として考えた時の BSA 分子の長半径および短半径である 7.5 nm および 2.0 nm の平均値に近く, この結果は, 球状タンパク質で観測される緩和は, 分子の双極子の回転に起因することを意味している.

3.2 ゼラチン溶液の誘電緩和 [8]

ゼラチンは代表的な熱可逆性ゲルであり, 高温でランダムコイル状態にあった分子が, ゲル化の際にはコラーゲンと同じトリプルヘリックスを形成するといわれている. 著者らは, ゼラチン分子がコイル状態にあると考えられる 40°C と, 分子の一部がヘリックスを形成していると考えられる 25°C において, $10^3 \sim 10^7$ Hz の周波数範囲で脱塩ゼラチンに関して誘電率 ϵ' の測定を行った. その結果, 観測された誘電緩和のデータは,

Cole-Cole 式 ((17) 式) で良好に回帰された. ただし, (17) 式中の Cole-Cole パラメータ β の値は 40°C で約 0.5 (ほとんど変化しない), 25°C では 0.4 以下で濃度増加と共に低下した. このことは, ゼラチン溶液では上述の BSA 溶液よりも緩和時間の分布が広く, また, ヘリックスを形成すると緩和時間の分布が広くなることを意味している.

BSA 溶液の場合と同様に緩和時間 τ を溶液粘度 η に対してプロットすると Fig. 6 のようになる. 40°C において緩和時間 τ は溶液粘度 η に比例した. 一般に高分子鎖の末端間距離の揺らぎなどにより引き起こされる誘電緩和においては, 緩和時間は系の粘度に比例することが知られている. このことから, ゼラチン分子がランダムコイル状態であると考えられる 40°C において観測された誘電緩和は, ランダムコイル状態におけるゼラチン分子鎖の運動などによる配向分極により引き起こされると考えられる. 一方, 25°C の試料においては緩和時間 τ の値が η の値 $1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上で急激に増大し, τ の値は 40°C における値よりかなり大きかった. 25°C での緩和時間 τ_a は, ゼラチンの重なり閾値濃度 C^* (文献 [1] および以下の 3.3. 参照) と推測される濃度近辺から急激に増大すると考えられた. ゼラチンは, C^* 以上で, 濃度の増加と共にヘリックスが増加しゼラチン分子間の junction zone (架橋点) を形成し, 3 次元のネットワーク構造を形成する. したがってこれらの結果より, ゼラチン分子のヘリックスの変形やゼラチンの重

Fig. 6 Dependence of the relaxation time, τ on the viscosity, η for a gelatin solution.

なりの閾値濃度 C^* 以上でのゼラチン分子の junction zone の運動などが、ゼラチン溶液の誘電緩和に影響を与えていると考えられる。

以上のように、ゼラチン溶液の誘電緩和は、分子鎖の配向に起因すること、つまり対象となる“電気双極子”は分子鎖の全体あるいは一部分と考えられる。また、Fig. 6 から、緩和時間 τ の挙動を解析することによって高分子鎖の構造や“束縛”状態についての情報が得られることがわかる（データは省略したが、Cole-Cole パラメータ β も有力な情報を与える）。

3.3 高分子電解質溶液の誘電緩和とスケーリング則 [9-12]

3.3.1 高分子電解質溶液の誘電緩和

多糖類などの高分子電解質溶液に関して、MHz 近辺で観測される誘電緩和は、高分子上の固定電荷の形成するポテンシャル場に束縛される対イオン (counter ion) の揺らぎ、言いかえると固定イオンと対イオンから成る電気双極子の電場での配向に起因すると考えられる [9-12]。筆者らは、アルギン酸や κ -カラギーナンなどの高分子電解質溶液、高分子電解質ゲルに関して、 $f=10^3 \sim 10^7$ Hz の周波数範囲で誘電率 ϵ' の測定を行った。得られた誘電緩和のデータに関して、電極分極の影響がほとんどない周波数領域のデータについては、Cole-Cole 式 ((17) 式) でよく回帰できた。

3.3.2 高分子電解質溶液に関するスケーリング則

高分子電解質溶液の誘電緩和データの解析には、前稿においても簡単に紹介したスケーリング則 (scaling law) [1] が有効である。高分子電解質の希薄溶液 (高分子鎖がバラバラで存在する溶液)、準希薄溶液 (高分子鎖が重なり合っている溶液) のスケーリング則の概要を Fig. 7 に示す。この理論においては、系の巨視的な物性挙動を、系の代表長である相関長 ξ を介して考えようとする。Fig. 7 に示すように、溶液中の自由体積 (高分子の間の空間) が、希薄溶液では球、準希薄溶液では円筒と見なせるので、その結果、相関長 ξ は、希薄溶液では高分子濃度 C の $-1/3$ 乗、準希薄溶液では C の $-1/2$ 乗に比例する。以下、詳細は文献 [9] および [10] に譲るが、誘電緩和が対イオンの揺らぎであることと、相関長 ξ の濃度依存性から、緩和強度 $\Delta\epsilon$ および緩和時間 τ に関するスケーリング則が導かれる。比粘度 η_s ($\equiv (\eta - \eta_0)/\eta_0$: 溶液粘度; η_0 : 溶媒粘度)、相対粘度 η_{rel} ($\equiv \eta/\eta_0$)、 $\Delta\epsilon$ 、 τ に関するスケーリング則をまとめると、希薄溶では、

$$\eta_s \equiv \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \propto C \quad (19-a)$$

$$\Delta\epsilon \propto C^{1/3} \quad (19-b)$$

$$\tau \propto C^{-2/3} \quad (19-c)$$

となり、準希薄溶液では、

$$\eta_{rel} \equiv \frac{\eta}{\eta_0} \propto C^{1/2} \quad (20-a)$$

Fig. 7 The scaling law of viscosity and dielectric parameters in the dilute and semi-dilute region of a polyelectrolyte solution.

$$\Delta\epsilon \propto C^0 \quad (20-b)$$

$$\tau \propto C^{-1} \quad (20-c)$$

となる。つまり、高分子鎖の分散構造の変化に伴って、溶液粘度、誘電パラメータが同時に変化しており、これは前稿 [1] でも述べた「物性が内部の構造の反映」の典型例とも言える。(19-a) ~ (20-c) の6式から、重なり合いの閾値濃度 C^* を求めることもできる。

3.3.3 アルギン酸塩溶液の粘度および誘電挙動

ここでは、筆者らが行ったアルギン酸塩溶液に関する検討結果について述べる [9-11]。Figs. 8(a), (b) は、アルギン酸ナトリウム溶液の粘度の解析結果だが、ス

ケーリング則の指数の値(両対数プロットでは傾き)は、希薄溶液では(19-a)式の値1に、準希薄溶液では、(20-a)式の値1/2に一致している。また、アルギン酸ナトリウム溶液の重なり合いの閾値濃度 C^* は、Figs. 8(a), (b) から、約0.2 mMとみなせる。

Figs. 8(c), (d) には、アルギン酸ナトリウムとアルギン酸カルシウムに関する誘電解析の結果を示す。緩和強度 $\Delta\epsilon$ 、緩和時間 τ 共に、スケーリング則の指数の値は、(19-b), (19-c), (20-b), (20-c) 式の予測通りになっている。このことから、アルギン酸塩溶液が、希薄溶液、準希薄溶液となる濃度領域、重なり合いの閾値濃度 C^* が推定できる。アルギン酸ナトリウム溶液については、 $\Delta\epsilon$ 、 τ の挙動から推定される C^* は約0.2

Viscosity of sodium alginate solution

Dielectric parameters of sodium and calcium alginate solutions

Fig. 8 Analysis of viscosity and dielectric parameters by using the scaling concept. (a), η_s of sodium alginate solution; (b), η_{rel} of sodium alginate solution; (c), $\Delta\epsilon$ of sodium and calcium alginate solutions; (d), τ of sodium and calcium alginate solutions

mM で, Figs. 8(a), (b) の粘度から推定される C^* の値とほぼ一致している. このことから, 粘度あるいは誘電緩和データの解析から, 高分子電解質溶液の内部構造が推定できることがわかる.

Figs. 8(c), (d) において, アルギン酸カルシウム溶液の C^* の値は, アルギン酸ナトリウム溶液の値より約 1 桁高い. これは, アルギン酸の高分子鎖がカルシウムの存在下でキレート結合によって会合し, 有効な高分子濃度が低下したためと考えられる [11]. アルギン酸がカルシウムイオンによってゲル化することは, アルギン酸が人工イクラの原料として使われることからよく知られている. その機構は, アルギン酸の構成糖であるグルロン酸にカルシウムイオンが結合し, 棒状の架橋をつくる, いわゆる“エッグボックスモデル”によって定性的に説明されることが多い. しかし, 誘電解析によって, このように別の定量的な見方も可能となる.

以上のように, 高分子電解質溶液の誘電緩和は対イオンの揺らぎに起因し, そのデータをスケーリング則を用いて解析することにより, 高分子鎖の分散構造の推定が可能となる. ここでは紹介しなかったが, いくつかの高分子電解質ゲルに関しても, 対イオンの揺らぎに起因すると推測される誘電緩和が観測され, そのデータから対イオンの束縛長さなどの情報が得られる (スケーリング則は用いない) [9, 12].

3.4 W/O エマルションおよび細胞性食品の誘電緩和 [3]

エマルションに関しては, 油中水滴エマルション (water in oil emulsion; W/O emulsion) で, 誘電緩和が観測される. その機構は, Fig. 9(a) に模式的に示すが, 以下の通りである. W/O エマルションに交流電場をかけると, 絶縁体である油中に存在する水滴内では, 極板の電荷の変動に合わせて, 水-油界面に電荷が蓄積する. この水滴内部でのイオンの界面停留に伴う分極が, 低周波数では大きく, 高周波数では小さいので, 誘電緩和が観測される. つまり, この場合, 対象となる“電気双極子”は, 水滴内部で水-油界面に蓄積された $+$ と $-$ の電荷によるもので, 誘電緩和は, その電気双極子の配向の結果とみることができる.

一方, 水中油滴エマルション (oil in water emulsion; O/W emulsion) の場合, 誘電緩和は観測されない. この理由は, Fig. 9(b) にも示すが, 以下の通りである. O/W エマルションの場合, 低誘電率の油粒子の外側の連続相である水中に可動イオンがあるため, 可動イオンは油粒子を避け両極板に到達する. 極板に到達したイオンは放電するので電流として観察される. 可動イオンは, 水-油界面に留まることがなく, 高周波数でも低周波数でも同じ程度の高い電導度となるため, 誘電緩和は観測されない.

上述の W/O エマルションに関する誘電緩和の機構を

Fig. 9 Electrical properties of W/O and O/W emulsions.

考えれば当然だが、生物の細胞を含む系に関しても誘電緩和が観測される。Ohnishi ら [13] は、凍結前後の野菜や果物など細胞性食品の誘電解析を行った。その結果、凍結前に見られた Cole-Cole 円弧（ただし、誘電率でなく Impedance を用いて解析している）が、凍結解凍後には消失しており、彼らは細胞構造が破壊されたためとしている。このように、細胞構造の確認にも誘電解析は有効である。

3.5 その他の誘電緩和

これまで、主に食品ハイドロコロイドの誘電緩和について述べてきた。一般に、測定周波数や試料を変えると異なる誘電緩和が観測される。要は、用いる機器の測定周波数領域で、周波数上昇と共に配向時間が遅れてくる電気双極子を観測していると考えればよい。例えば、水分子の配向に起因する誘電緩和は GHz の周波数領域で観測される。よって高分子水溶液について、この周波数域における誘電緩和スペクトルを解析すれば試料内の水の束縛状態に関しての情報が得られる。また、高分子溶液の低周波数域におけるスペクトルからは高分子の揺らぎに関する情報が得られる。ガラス状物質中の高分子鎖の揺らぎの解析など多くの応用例があげられる。

4. ま と め

以上、電気物性の初歩および誘電緩和の概念について説明し、著者らが行った食品ハイドロコロイドに関する実験を中心として、誘電解析の例について述べてきた。誘電緩和と一口に言っても、その緩和の機構、対象となる“電気双極子”には様々なことはご理解できたと思う。また、電気物性の変化を見るだけでも試料内部の構造や状態の変化を知ることが可能だが、誘電緩和とデータの解析法を工夫することによって、内部構造に関する、より詳細な情報を得ることができることもおわかりになったと思う。誘電解析に関しては多くの研究例があり、本稿で紹介した以外にも食品工学、食品物性論の観点から応用上も多くの可能性がある。

次回は、本稿の内容を踏まえ、ガラス転移に伴う、試料内部の分子やイオンの動的挙動の変化につて、電気物性を用いた解析を中心として述べる予定である。

引 用 文 献

- [1] 熊谷仁, 熊谷日登美, 萩原知明; 食品の物性そして水 I 食品工学における物性そして水, 日本食品工学会誌, **9**, 79-89 (2008).
- [2] 熊谷仁, 熊谷日登美, 高田昌子; “食品工学入門-食品製造・保存の考え方”, アイ・ケイコーポレーション, 2005.

- [3] 花井哲也; “不均質構造と誘電率”, 吉岡書店, 2000.
- [4] 長島弘三, 富田功; “一般化学”, 裳華房, 2007, pp. 54-56.
- [5] K. S. Cole, R. H. Cole; Dispersion and Absorption in Aielectrics, I. Alternating Current Characteristics, J. Chem. Phys., **9**, 341-351 (1941),
- [6] D. W. Davidson, R. H. Cole; Dielectric Relaxation in Glycerol, Propylene Glycol, and *n*-Propanol, J. Chem. Phys., **19**, 1484-1490 (1951).
- [7] S. Havriliak, S. Negami; A Complex Plane Analysis of α -Dispersions in Some Polymer Systems, J. Polymer. Sci. Part C, **14**, 99-117 (1996).
- [8] S. Iwamoto, H. Kumagai; Analysis of Dielectric Relaxation of a Gelatin Solution, Biosci. Biotech. Biochem., **62**, 1381-1387 (1998).
- [9] H. Kumagai, S. Ikeda; Dielectric Analysis of the Inner Structure of Food Polyelectrolyte Solutions and Gels, Recent Res. Dev. in Agric. & Biol. Chem., **2**, 133-141 (1998).
- [10] S. Ikeda, H. Kumagai; Scaling Behavior of Physical Properties of Food Polysaccharide Solutions: Dielectric Properties and Viscosity of Sodium Alginate Aqueous Solutions, J. Agric. Food Chem., **45**, 3452-3458 (1997).
- [11] S. Ikeda, H. Kumagai, K. Nakamura; Dielectric Analysis of Food Polysaccharides in Aqueous Solution, Carbohydrate Research, **301**, 51-59 (1997).
- [12] S. Ikeda, H. Kumagai, K. Nakamura; Dielectric Analysis of Interaction between Polyelectrolytes and Metal Ions within Food Gels, Food Hydrocolloids, **11**, 303-310 (1997).
- [13] S. Ohnishi, Y. Shimiya, H. Kumagai, O. Miyawaki; Effect of Freezing on Electrical and Rheological Properties of Food Materials, Food Sci. Technol. Res., **10**, 453-459 (2004).

要 旨

食品の内部の構造や状態を反映する電気物性および誘電緩和について概説した。物体の電気的な特性としては、大きく分けて電気（電荷）を蓄える性質と電気を流す性質があるが、電気を蓄える“能力”を表すのが誘電率 ϵ' 、電気の通り易さを表すのが電気伝導度 σ' である。また、解析の便のために誘電損失 $\epsilon'' (= \sigma' / (2\pi f \epsilon_0))$: ϵ_0 , 真空の誘電率; f , 周波数) を用いることも多い。

電気物性の測定において、試料に交流電場を印加すると、周波数 f の増加に伴って内部の電気双極子が電場の変化に追従できなくなるため、誘電率 ϵ' が低下し、同時に電気伝導度 σ' が増加、誘電損失 ϵ'' がピークを示すことがあるが、この現象が誘電緩和である。誘電緩和のデータを Cole-Cole 式や Cole-Davidson 式などの半経験式を用いて解析することにより、電気双極子の配向時間に相当する緩和時間 τ をはじめとする重要なパラ

メータが求められる。

対象とする系，測定周波数によって，さまざまな種類の電気双極子の配向に起因する誘電緩和が観測され，系の内部構造や状態に関する様々な情報が得られる。例えば $10^3 \sim 10^7$ Hz 近辺で観測される緩和は，球状タンパク質である BSA 溶液では分子回転による配向分極に，

ゼラチン溶液では分子鎖の揺らぎに，高分子電解質溶液では対イオンの揺らぎに，W/O エマルションでは水-油界面での界面分極に起因する。誘電緩和データから，系の構造についての詳細な情報を得るには，スケーリング則などの理論を併用することが有効である。