方向性凝固観察法による溶液の過冷却凝固と融解挙動の研究

Study on supercooling solidification and melting behavior of the solution by directional solidification method

○学 梶 昭宏 (九工大院)

正 奥 祐一郎 (九工大院)

正 鶴田 隆治 (九工大)

Akihiro Kabashima, Yuichiro Oku and Takaharu Tsuruta

Kyushu Institute of Technology, 1-1 Sensui-cho, Tobata-ku, Kitakyushu, 804-8550

This study was carried out to study the mechanisms of freezing-point depression and re-crystallization in the freezing and thawing of living tissues. We used a capillary tube and micro-channel chip as the tissue models, and the experiments were conducted by directional solidification method. The experiments of the freezing process showed the relationship between the partition coefficient and the initial concentration of NaCl solution. From the observation of the melting process, there is a possibility that re-crystallization occurs depending on the solute concentration and the injected volume of water.

Key Words: Solidification, Melting, Directional solidification, Freezing-point depression, Re-crystallization

1. はじめに

近年, 食品や生体などの長期保存を高品位化するために, 凍結保存技術が多岐にわたる分野で研究されている. しかし既存の技術においては, 凍結組織内に発生する氷晶の成長による組織の損傷を効果的に抑制することが困難な状況にある. 昨今では, 食品中水分を比較的低温で核生成させて, 氷晶微細化を図る技術が冷蔵庫製品に応用されている⁽¹⁾. また, 凍結前予備乾燥された試料について, 乾燥量の増加とともに凝固点降下が大きくなり, 最大氷晶生成帯の通過時間短縮につながるといった報告がなされており⁽²⁾, 水の凝固特性の把握は, 食品・生体内水分の凍結・融解挙動の理解に寄与する. 本研究では, 生体を模擬した微細空間内において溶液の凍結, 解凍それぞれを観察し評価することによって, 生体内部における水分の挙動を再現する要素実験を行った. まず, 溶液凍結時の固液界面における溶質掃き出しに着目し, 方向性凝固させた NaCl 水溶液の凝固特性について考察した. 次に, 溶液融解時の水分再結晶化に着目し, NaCl 溶液濃度と再結晶化現象との関連性を調べた.

2. 実験装置及び実験方法

2.1 NaCl 水溶液の方向性凝固観察実験

実験は方向性凝固観察法⁽³⁾を用いて行った. 観察に使用したテストセクションの概要を Fig. 1 に示す. スライドガラスを Fig. 1 のように 2 つの銅ブロック上に設置し, 低温側銅ブロックを液体窒素とヒーター加熱により -20°C に調節する. もう一方の銅ブロックはヒーター加熱によって 20°C に調節され, スライドガラス上に温度勾配一定の分布が形成される. 観察時に高温側から低温側へガラスを移動させるが, 直線温度勾配を維持するために移動速度を 0.01mm/s とした. この時のサンプルの冷却速度は 4.85°C/min であることを確認している. ガラス上には供試試料として, NaCl 水溶液 (1~5 wt.%) を注入したキャピラリー

Fig. 1. Directional solidification system

チューブ (VitroCom, 5005-050, 断面: $0.5\text{mm} \times 0.05\text{mm}$, 長さ: 50mm) とともに, リファレンスとして蒸留水を注入した試料を設置する. また, 顕微鏡を介した CCD カメラを用いて凍結の様相を観察・記録する. この観察画像を基に水と水溶液の凍結界面の距離を測定し, 凝固点降下度の計測を行った. さらに, 測定した凝固点降下度と相図, あるいは化学ポテンシャルのつりあいから導出される式

$$T - T_0 = -\frac{xRT_0^2}{Q_{i \rightarrow w}} \quad (1)$$

を用いて固液界面近傍の液相濃度を評価した. ここで, T はモル分率 x での凝固点, T_0 は純溶媒の凝固点, R は一般気体定数, $Q_{i \rightarrow w}$ は融解潜熱である.

2.2 NaCl 水溶液融解時の再結晶化現象観察実験

実験は 2.1 と同様に方向性凝固観察装置を用いて行った. 観察には専用に製作した PDMS チップを用いた. 概要を Fig. 2 に示す. チップの大きさは実験環境を考慮してスライドガラスと同サイズとした. また 3 本ある主流路のうち中心の 1 本はリファレンスのための蒸留水を挿入する流路とした. 残りの 2 本の流路には NaCl 水溶液 (1~5 wt.%) を挿入し, 側面の副流路から蒸留水を送液することで濃度を変化させ, 水分挙動を観察することとした. 送液にはマイクロシリンジポンプを用いた. 送液量は $5, 10, 15 \mu\text{l/min}$ とした.

Fig. 2. Microchannel chip

Fig.3. Photomicrograph of solid/liquid interfaces during directional solidification

Fig.4. Freezing point

Fig.5. Concentration change at solid/liquid interface

Fig.6. Partition coefficient vs. initial concentration

3. 結果及び考察

3.1 固液界面における溶質掃き出し

NaCl 水溶液の凝固過程における固液界面の様相を Fig.3 に示す. 観察画像の左側が液相, 右側が固相であり, 上からリファレンスである水, 初期溶液濃度 1, 2, 3 wt.% の供試試料である. 水や 1, 2 wt.% の試料については平滑な界面の形成が観察される一方で, 3 wt.% の試料ではデンドライト形成を確認できる. 観察画像から計測した凝固点降下度と試料の初期濃度との関係を Fig.4 に示す. 図中には相図の液相線と Eq. (1) を示しており, 実験値との比較も行っている. 図に示している実験値は, チューブを 10 等分した位置で得られた凝固点の平均値となっており, エラーバーは最大・最小を意味している. 実験値は相図および Eq.(1) とよく一致しており, 今回の実験方法によって凝固点降下度を評価できていると考えられる.

計測した凝固点降下度に対する濃度を相図から求め, 各位置での固液界面濃度を評価した結果を Fig.5 に示す. 図は縦軸に濃度, 横軸に冷却側チューブ端面からの距離をとっている. いずれの試料でも始端から終端にかけての濃度増加を確認できる. これは, 固液界面において液相に吐き出された溶質が蓄積したことに起因している. この濃度変化を数値的に計算し, それぞれの濃度における分配係数を変化させてプロットにフィッティングさせたものを Fig.5 内の曲線で示す. 実験結果は曲線とよく一致しており, 溶質掃き出し効果の評価できていると考えられる. Fig.5 の結果をもとに, 溶液の分配係数を決定し初期濃度に対して整理したものが Fig.6 である. Fig.6 から, 初期濃度が高くなるにつれて分配係数も増加する傾向を確認できる. またこれに近似式を適用し

$$K = 2.23 \times 10^{-8} C_0^{10} \quad (2)$$

を得た. ここで C_0 は初期濃度 [wt.%], K は分配係数である.

Fig.7. Photomicrographs of recrystallization process (Water injection: 10 μ l/min)

3.2 解凍時の再結晶化の観察

本実験における NaCl 水溶液の固液界面の様相を Fig.7(a)~(d) に示す. (a)~(d) にかけて 10 秒ごとの観察画像である. 各画像の左側が液相, 右側が固相であり, 上段にリファレンスである水, 下段に初期濃度 2 wt.% の供試試料を挿入している. 画像下部の副流路から蒸留水を 10 μ l/min で送液している. 溶液の濃度が低下することで凝固点に変化し, 固液界面の様相が変化しているのが確認された. 凍結組織における解凍時の水分流入による凝固点の変化と, それに伴う水分再結晶化を再現できたと考えられる.

4. 結論

- ・凍結時の溶質掃き出し効果による濃度上昇を評価し, 溶液の初期濃度と分配係数の関係式を得た.
- ・解凍時の水分再結晶化を模擬的に再現し, 溶液濃度と外部液流入量の制御によって水分再結晶化のプロセスを確認した.

参考文献

- [1] http://www.mitsubishielectric.co.jp/home/reizouko/series/hikari_reito.html : (2012).
- [2] Hamidi, N. and Tsuruta, T., J. Therm. Sci. Tech., 3 (1), pp. 86-93(2008).
- [3] 鶴田・川水・野中・増岡, 機論(B), 62(598), pp.2446-2451 (1996)