

水分活性の理論 Water Activity Theory

水は、食品、医薬品および化粧品の主要な構成成分である。水はこれらの製品のきめ、見た目、味、および腐敗性に影響を及ぼす。水に関する分析には、基本的に、含水量分析と水分活性分析の2種類がある。

含水量

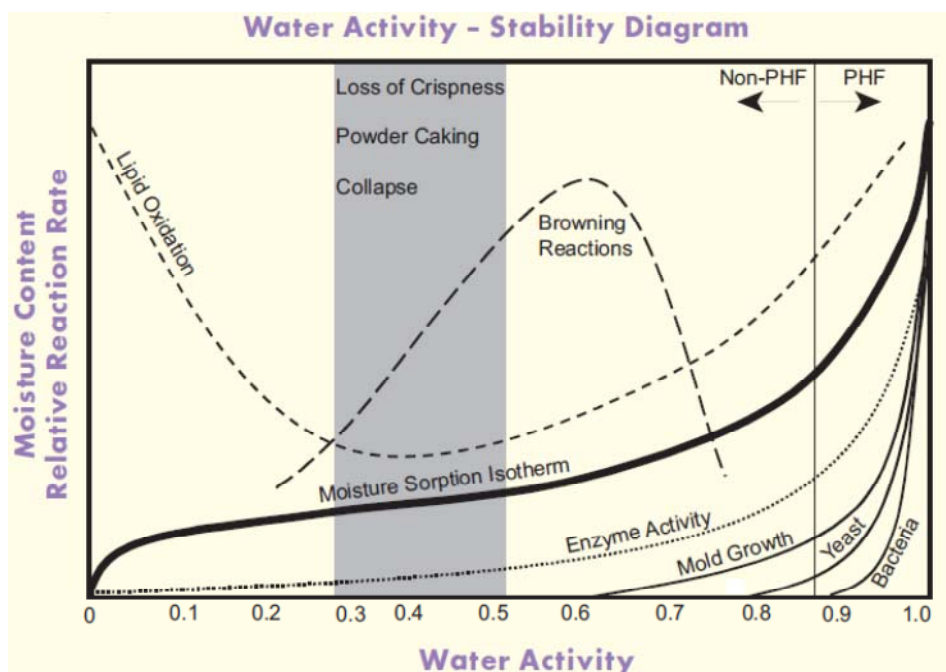
含水量という語の意味は、ほとんどの人が知っている。試料中に存在する水の全量を測定する定量的分析を含意している。含水量を測定する一次的な方法は、乾燥による減少やカールフィッシャー滴定であるが、赤外線や核磁気共鳴（NMR）などの二次的な方法もまた用いられる。含水量の測定は、製品の栄養表示規制を満たし、製法を特定し、製造過程をモニタリングするのに必要不可欠である。しか

し、含水量だけでは、物質中の微生物の反応や化学反応を予測するための信頼できる指標にはならない。含水量測定の限界は、水が他の成分と結合する強度の違いのために生じる。

水分活性

水分活性は、システム中の水のエネルギー状態の尺度であり、含水量よりもずっと良い、傷みやすさの指標である。図1は、微生物、脂質、酵素の相対的な活性が水分活性とどのように関連しているかを表している。栄養素の有効性や温度などの他の要因は、その関係に影響し得るが、水分活性はこれらの反応にどのように影響を及ぼすのかを表す、最も良いひとつの評価基準である。

水分活性と安定性の関係に関するダイアグラム



Water Activity Diagram—adapted from Labuza

X軸：水分活性、Y軸：含水量、相対的反應速度、Lipid Oxidation(点線中)：脂質の酸化、Browning Reactions(点線長)：褐変反応、Moisture Sorption Isotherm(太線)：吸湿等温線、Enzyme Activity(点線短)：酵素活性、Mold Growth(標準線左)：カビの増殖、Yeast(標準線中)：酵母、Bacteria(標準線右)：細菌、Loss of Crispness：サクサク感の消失、Powder Caking：粉末の固化、Collapse：崩壊

システムの水分活性は、試料の液相の水を上部空間の気相の水と平衡化させ、上部空間の相対湿度を測定することにより求められる。AquaLab では、試料は試料容器の中で密封された試料カップに入れられる。試料容器の中には、ファン、露点センサー、温度センサーおよび赤外線放射温度計がある。露点センサーは容器中の気体の露点温度を測定し、赤外線放射温度計は試料温度を測定する。これらの測定値から、上部空間の相対湿度が試料温度での飽和蒸気圧に対する露点温度の飽和蒸気圧の比として計算される。試料の水分活性と気体の相対湿度が平衡に達すると、上部空間の湿度の測定値により、試料の水分活性が求められる。ファンの目的は、平衡を速め、露点センサーの境界層コンダクタンスを調節することである。

試料中の液相の水と気相の水との平衡状態に加え、試料中の内部平衡も重要である。システムが内部平衡に達していないと、システムの真の水分活性ではない、一定の蒸気圧（測定の間）を計ってしまうかもしれない。この例としては、焼かれた商品、または多成分食品がある。オープンから出てすぐは、焼かれた商品は内部平衡に達しておらず、商品の中心よりも外側表面の方が水分活性は低い。測定者は、水が移動して、システムが内部平衡に達するまで待たなくてはならない。水分活性の定義は、平衡状態の有無に制限されるということ覚えておくことは重要である。

温度効果

温度は、水分活性の測定に重要な役割を果たす。最も決定的なのは、試料温度と露点温度の違いを測定することである。もしこの温度差の誤差が 1°C である場合、最大で $0.06 a_w$ の誤差という結果になり得る。水分活性測定値が 0.001 の正確度で得られるようにするためには、温度差の測定値は、 0.017°C の正確度でなくてはならない。AquaLab の赤外線放射温度計は、試料とブロックの温度差を測定する。赤外放射温度計は、温度の誤差を最小限にするため、細心の注意で較正されるが、温度差が大きいときは、 0.017°C の正確度を達成することは難しい。したがって、正確度は、試料

が容器温度に近いときに最高になる。温度が水分活性に及ぼすもう一つの効果は、試料が飽和状態に近いときに起こる。 $1.0 a_w$ に近く、センサーブロックよりもほんの少しだけ温度が高い試料は、ブロック内の水を凝縮させる。これにより、測定に誤差が生じ、誤差は凝縮がなくなるまで、その後の測定にまで続く。 $0.75 a_w$ の試料は、凝結を起こすためには、容器の温度よりもおよそ 4°C 高い必要がある。AquaLab では、試料が容器の温度を 4°C 以上上回ると警告が出るが、水分活性の高い試料では、測定者はブロックよりも温度の高い試料を AquaLab に入れる場合、凝結が起こる可能性があるということに注意しておく必要がある。

水ポテンシャル

水分活性とは何か？水分活性は製品中の水分の状態を表すのに、なぜそんなに有益な尺度なのかを理解するのに、いくつかの追加情報が役に立つかもしれない。水分活性は、水分濃度が変わるとき、ギブス自由エネルギー (ΔG) の変化量である、水ポテンシャル、または水の化学ポテンシャル (μ) と呼ばれる熱力学的特性と密接に関連している。システム中どこでも (μ) が等しくなったとき、システムは平衡に達する。液相と気相の平衡状態は、(μ) が両方の相で同じであることを示唆している。この事実により、気相の水ポテンシャルを測定し、それを液相の水ポテンシャルを求めるために用いることが可能になる。(μ) の勾配は、水分移動の駆動力である。したがって、等温のシステムでは、水は高い水ポテンシャル(高 a_w) の領域から、低い水ポテンシャル(低 a_w) の領域へと移動する傾向がある。含水量は、水分移動の駆動力ではないため、同種の物質を除いては、水分移動の方向を予測するのに用いることはできない。

水分活性を決定する要因

システム中の水の水分活性は、水の結合に効果を与える要因によって影響される。要因には、浸透圧、基質、および圧力効果がある。典型的に、水分活性は大気圧で測定されるため、浸透圧と基質の効果だけが重要となる。

浸透圧効果

浸透圧効果は、生物学および物理化学ではよく知られている。水は、溶質が加えられると希釈される。もしこの希釈された水が、半透膜で純水と分離されると、水は純水側から溶質の添加された側へと膜を通して移動する傾向がある。この流動を止めるために、溶質と水の混合物にちょうど十分な圧力が加えられた際、この圧力は溶液の浸透ポテンシャルとして測定される。理論上の溶質を1キログラムの水当たり1モルだけ追加すると、22.4 atmの浸透圧になる。これにより、溶質の水分活性は1.0から0.98 a_w に減少する。特定の量の溶質に関して、システムの含水量を増加させると、溶質が希釈され、浸透圧が下がり、水分活性が増加する。微生物細胞は半透膜で囲まれた高濃度の溶質からなるので、水の自由エネルギーに与える浸透圧の効果は、微生物と水の関係、そして活性を測定するのに重要である。

基質効果

試料の基質は、その構造内で、水を細孔や毛細管中および粒子表面に保つ付着性、また粘着性の力により、物理的に水と結合することで水分活性に影響を与える。もしセルロースやタンパク質が水に加えられると、水のエネルギー状態は減少する。この基質から水を抽出するためには、何らかの力が必要となるであろう。セルロースやタンパク質の濃度はあまりに低く、水を顕著に希釈するわけではないため、この水のエネルギー状態の減少は、浸透圧ではない。このエネルギーの減少は、セルロースやタンパク質の基質に、水素結合やファンデルワース力によって、直接水が物理的結合することによる。より高レベルの水分活性では、毛細管の力や表面張力もまた、その役割を果たす。

吸湿等温線

水分活性を含水量に関連付ける

含水量の変化は、製品中の浸透圧と基質によって結合した水分の両方に影響を及ぼす。したがって、製品の水分活性と含水量の間にはある関係が成立する。この

関係は、吸湿等温線と呼ばれ、各製品に特異的なものである。各製品に特異的である他にも、等温線は試料を乾燥または湿潤させることで得られることによっても変化する。これらの要素は、含水量から製品の安定性または安全性について推測しようとするときに、覚えておく必要がある。典型的に、これらの不確かさを考慮するため、含水量の規格には広い安全域が設定される。吸湿等温線はよく、含水量から水分活性を推測するときに利用されるが、その逆も容易で、含水量を推測するために水分活性を用いることも可能である。水分活性は含水量よりもずっと速く測定されるため、このことは特に魅力的である。この方法により、等温線の中心に、正確な予測を行うことができる。水分活性から含水量を推測するためには、特定の製品に関する等温線が必要である。デカゴン社は、AquaLab VSAという等温線作成する水分吸脱着測定装置を販売しているほか、デカゴン社、またはアイネクス社で等温線を作成を依頼することもできる。例えば、AquaLabを乾燥ポテトフレークの含水量をモニタリングするために用いる場合は、これらのフレークにとって標準的な乾燥工程を使って、様々な程度に乾燥したポテトフレークの水分活性と含水量を測定する。これらのデータを用いて等温線を作成し、測定された試料の水分活性とその等温線を使用して、含水量を推測できるであろう。Series4TEの使用者には、含水量と水分活性を同時に測定できるアップデートも可能である。この装置は、Series4TE DUOと呼ばれている。食品、医薬品および化粧品的水分活性の概念の重要性は、いくら強調しても強調し過ぎることはない。水分活性は、システム中のエネルギー状態の尺度である。さらに重要なことに、微生物の増殖、化学反応および安定性に関しては、含水量ではなく、水分活性の有用性が示されている。

©2011 Decagon Devices, Inc. All rights reserved