

MEMS温湿度センサを用いた多連式水分活性測定装置の開発

< (一財) 内藤泰春科学技術振興財団「令和2年度(2020年度)調査・研究開発助成」 >

飯塚真也* 牧戸聡** 大澤似仁** 榎本孝紀**

Development of a water activity meter for simultaneous measurement using a MEMS temperature and relative humidity sensor

IIZUKA Shinya*, MAKITO Satoshi**, OSAWA Yukihiro**, ENOMOTO Takanori**

抄録

複数試料の同時測定に対応した水分活性測定装置を開発した。この装置は計測装置本体と複数の封止型測定セルからなり、測定セルの蓋部に通信コネクタとMEMS温湿度センサが搭載されている。計測装置の側面に複数の測定セルを固定して、測定セル内に封入した試料の水分活性を測定する。MEMS温湿度センサは飽和塩水溶液の水分活性が精度良く計測できたため、本装置は食品の水分活性をスクリーニング評価する用途に利用できる。

キーワード：水分活性，食品，HACCP，ISO 18787，静電容量式

1 はじめに

令和3年6月1日より、原則としてすべての食品等事業者はHACCP（ハサップ、Hazard Analysis and Critical Control Point）の衛生管理手法に沿った取り組みを実施することとなった¹⁾。この実施の1つに「衛生管理の実施状況の記録と保存」があり、重要管理点に対して連続的又は相当な頻度の確認（モニタリング）をするための方法を設定する必要がある。

食品の衛生管理にあたり、「水分活性」は食品の物理的、化学的、生物学的品質変化と水分との関わりを非常に合理的に説明できることから²⁾、HACCPの管理手段として水分活性測定が採用できる³⁾。例えば、厚生労働省の告知⁴⁾では乾燥食肉製品の水分活性は0.87未満であることを定めており、非加熱食肉製品および魚肉ねり製品につい

ては水分活性に応じた保存温度を定めている。また、ジャム、果実シラップ漬、野菜水煮、佃煮などの容器詰加熱殺菌食品を製造する場合には水分活性を0.94以下とする管理の例が示されている⁵⁾。さらに、落雁、どらやき、チョコレートにおいて、水分活性を根拠とした包装設計が提案されており⁶⁾、製造時においてもこれらの水分活性管理が重要と考えられる。

水分活性の測定方法は、厚生労働省の通知⁷⁾またはISO 18787⁸⁾等に規定されている。ISOに沿った鏡面冷却式⁹⁾、電気抵抗式¹⁰⁾、静電容量式¹¹⁾の水分活性測定装置は各社から市販されており、また、2021年時点では規格外ではあるが利点があるものとして近赤外線式の装置が市販されている¹²⁾。しかし、これらの装置は本体価格が200万円程度と高価であり、また一部の商品を除き同時測定点数が1点に限られる。他方、本体価格が10～50万円程度の安価な装置も市販されているが、これらの装置には温度調節機能が搭載されておらず、ISO 18787に規定された

* 食品プロジェクト担当

** 柴田科学株式会社 海外・新規事業本部

25℃での測定結果を得ることが困難である。そこで本研究では、温度調節機能と多点同時測定を搭載しながら安価となる水分活性測定装置を開発し、その性能を検証した。

2 水分活性について

2.1 概要

水分活性とは、食品中で微生物が生育するために利用できる水分割合を示すものである¹³⁾。乾燥・吸湿または微生物の生育などによる食品の変質は、食品の水分含量ではなく水分活性に強く関係する。

図1のとおり、食品を一定温度の密閉容器に封入すると、食品中の水分が蒸発、または食品が水分を吸収して、食品と容器内空気との水分移動が平衡に達する。このときの相対湿度(0~100%)を100で割った値が水分活性(0~1 a_w)である。 a_w は Water activity の頭文字を取ったものであり、ISO 18787に従えば小文字の“a”に小文字下付きの“w”で表す。

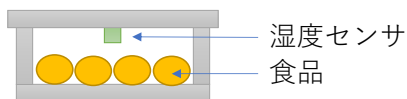


図1 水分活性測定の概略図

微生物は水分活性が低下すると生育しにくくなり、ある水分活性以下になると生育できなくなる。微生物の生育に必要な最低限の水分活性は微生物の種類によって異なり、一般的に細菌では0.90 a_w 、酵母では0.88 a_w 、カビでは0.80 a_w 以下では生育できない¹⁴⁾。そのため、乾燥または食塩・砂糖等の添加によって食品の水分活性を下げ、食品の保存性を向上させることができる。一方、食品の水分活性を下げ過ぎると、食品の味や食感を損なうことや、商品重量を必要以上に低下させて損失を被ることに繋がる。この他にも、酵素反応、脂質酸化、食品テクスチャー、色素、栄養素など、水分活性との関連は多岐にわたる。そのため、食品の水分活性を一定に保つことは、食品製造時の品質管理につながる。

2.2 基礎的な概念

溶質を水に溶解すると、溶質分子表面に水分子が規則的に配向して安定化(水和)するためエントロピーが減少する。この水分子は液相から蒸気相への移動が制限されており、結果として水溶液の蒸気圧は降下する。理想溶液の濃度と蒸気圧との関係はラウールの法則により表され、溶媒の蒸気圧降下の割合は溶質のモル分率と等しくなる²⁾。 p を溶液の蒸気圧、 p_0 を溶媒の蒸気圧、 n_1 を溶質のモル数、 n_2 を溶媒のモル数とすると、ラウールの法則は次のように表すことができる。

$$\frac{p}{p_0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

$n_1 = 1 \text{ mol}$ の理想溶質を1 kgの水($n_2 = 55.51 \text{ mol}$)に溶解すると、純水の蒸気圧に対して溶液の蒸気圧は $55.51 / (1 + 55.51) = 0.9823$ になる。水溶液の蒸気圧と純水の蒸気圧との比を水分活性 a_w とよぶ。

$$a_w = \frac{p}{p_0}$$

上記溶液の水分活性は0.9823である。また、この水溶液と平衡状態にある雰囲気中の相対湿度は98.23%である。このように、平衡状態では相対湿度と $a_w \times 100$ の値は等しくなる。食品の水分活性、すなわち平衡相対湿度(Equilibrium relative humidity)を測定する方法は、ほとんどの場合、食品試料と平衡状態になっている密閉された雰囲気中の相対湿度を測定することで達成される。

3 装置機構

3.1 概要

一般的な水分活性測定装置は、開放系の試料入り小皿を測定装置本体の内部に1点設置し、本体の蓋を締めて密閉空間を形成し、温度を25℃で一定にしてから、本体搭載の湿度センサで試料の水分活性を測定するものである(図2)。これに対して開発した装置は、試料入り小皿に湿度センサ付き蓋を組み付けて密閉系の小型セルを形成し、このセルをインキュベータ内に設置された測定装置本体に複数接続することで多点同時測定を実現した(図3)。

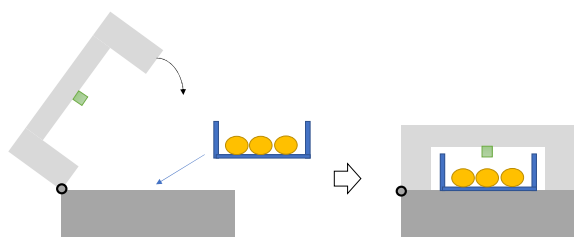


図2 一般的な水分活性測定装置

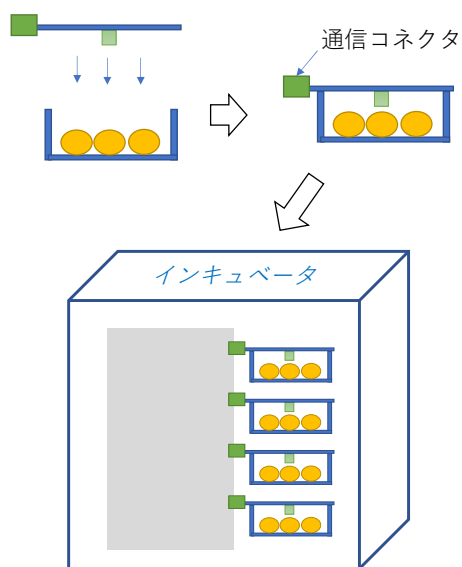


図3 開発した水分活性測定装置

3.2 測定セル

測定セルは試料容器と蓋とからなり、蓋部に通信コネクタとMEMS温湿度センサを搭載している。一般的な温湿度センサは、温度計測素子、感湿素子、信号増幅回路、およびアナログ/デジタルコンバーター等からなるため、計測器のサイズが大きくなるが、これを小型のMEMS温湿度センサで代替することによって、測定セル蓋部への搭載が容易となった。

3.3 温度調節機構

温度調節機構は専用装置を新規設計せず市販のインキュベータを使用した。インキュベータの内寸は30cm角程度であるため、この中に測定装置本体と複数の測定セルが収まるような装置構造とした。

3.4 測定装置本体

市販されている多連式の装置¹⁵⁾は、測定装置本体に4点のコネクタを有し、ここにケーブルを介して計測部を接続するものである。ここで、この装置を上述のインキュベータ内に収めることを想定した場合、特にケーブルの取り回しが難しく、乱雑となり、庫内での作業性が低下する。そこで、開発した装置では接続ケーブルを排除し、測定装置本体の側面に測定セルを直接組み付ける機構を採用した（図3）。これによって、測定セルはインキュベータの内壁及び天地面から隔離された状態で装置本体に支持されることとなり、庫内での作業性が向上した。

4 結果及び考察

本装置を用いて飽和塩水溶液を試料とする測定セルの性能評価を実施した¹⁶⁾。ここでは概要を示す。飽和塩化ナトリウム水溶液を試料として、25℃で測定セル内の相対湿度を測定した。JIS B 7920¹⁷⁾によれば飽和塩化ナトリウム水溶液の置かれた密閉空間は相対湿度が75%となるが、本装置による計測値は75%で一定値を示し、正しい相対湿度が計測できることが確認された。測定装置本体に搭載された水分活性計測プログラムによれば、測定開始から15.3分で相対湿度が一定になったものと見なし、このときの水分活性が0.752 a_w （相対湿度75.2%）であった。同様に、飽和臭化ナトリウム水溶液（58%@25℃）を試料とした場合、プログラムは測定開始から15.0分で相対湿度が一定になったものと見なし、このときの水分活性が0.582 a_w （相対湿度58.2%）であった。

塩化マグネシウム（0.33 a_w ）、臭化ナトリウム（0.58 a_w ）、塩化ナトリウム（0.75 a_w ）および硫酸カリウム（0.97 a_w ）の飽和水溶液をそれぞれ試料として、25℃の条件で低湿度から高湿度となる順に測定を行ったところ、本装置の測定値はJIS B 7920に従う基準値に対して±0.02 a_w の範囲に収まっており、さらに同一条件における3点の測定結果がいずれもほぼ一致したことから、正しい水分活性測定が実現できたと考えられる。

5 まとめ

インキュベータ内での作業が容易な多連式水分活性測定装置を開発し、飽和塩水溶液の水分活性が精度良く計測できることを確認した。測定時間は 15 分程度と一般的であるが、複数同時測定の実現によってトータルの測定時間を短縮できるため、本装置は食品の水分活性をスクリーニング評価する用途に利用できると考えられる。

謝 辞

本研究は、一般財団法人 内藤泰春科学技術振興財団 (<http://www.naito-zaidan.or.jp/>) の「令和 2 年度 (2020 年度) 調査・研究開発助成」を受けて実施したものです。

参考文献

- 1) HACCP (ハサップ) | 厚生労働省
https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/kenkou_iryuu/shokuhin/haccp/index.html
- 2) John A. Troller, J.H.B. Christian 著、平田孝 林徹訳 “食品と水分活性” 学会出版センター (1981)
- 3) 子林勝義, “危害予防措置と重要管理点の決定の考え方” 月間食品工場長 2018. 2. p.70
<https://www.haccp.gr.jp/23.pdf>
- 4) 「食品、添加物等の規格基準」 (昭和34年厚生省告示第370号)
https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/kenkou_iryuu/shokuhin/zanryu/591228-1.html
- 5) 公益社団法人 日本缶詰びん詰レトルト食品協会 容器詰加熱殺菌食品 HACCP マニュアル「HACCP の考え方を取り入れた衛生管理」
https://www.mhlw.go.jp/content/11121000/00034189_8.pdf
- 6) 全日本菓子協会 等 HACCP の考え方を取り入れた菓子製造業における衛生管理計画作成の手引書 (平成 31 年 2 月 8 日)
<https://www.mhlw.go.jp/content/11130500/000478404.pdf>
- 7) 食品、添加物等の規格基準に定めるサルモネ

ラ属菌及び黄色ブドウ球菌の試験法の改正について (食安発 0 7 2 9 第 4 号)

<https://www.mhlw.go.jp/file/06-Seisakujouhou-11130500-Shokuhinanzenshu/sikenhou.pdf>

- 8) ISO 18787:2017 - Foodstuffs — Determination of water activity
<https://www.iso.org/standard/63379.html>
- 9) METER 社 AquaLab Series4TE
<https://www.metergroup.com/food/products/aqualab-4te-water-activity-meter/>
- 10) Novasina 社 LabMaster-aw neo
<https://www.novasina.ch/labmaster-aw-neo/>
- 11) Rotronic 社 AwTherm
<https://www.rotronic.com/en/humidity-measurement-feuchtemessung-temperaturmessung/water-activity-wasseraktivitaet/awtherm.html>
- 12) METER 社 AquaLab TDL 2
<https://www.metergroup.com/food/products/aqualab-tdl-water-activity/>
- 13) 一般財団法人食品産業センター 水分活性 HACCP 手法に関する用語説明 水分活性
<https://haccp.shokusan.or.jp/glossary/suibun/>
- 14) 愛知県産業技術総合研究所 食品工業技術センターニュース 2011 年 12 月号
http://www.aichi-inst.jp/shokuhin/other/up_docs/news1112-3.pdf
- 15) Rotronic 社 HygroLab
<https://www.rotronic.com/ja-jp/humidity-measurement-feuchtemessung-temperaturmessung/water-activity-wasseraktivitaet/hygrolab.html>
- 16) 特願2021-68634 水分活性測定装置および水分活性測定方法
- 17) JISB7920:2000 湿度計—試験方法