

塩添加溶液中の水和構造の把握に関する分光学的基礎研究

石川 大太郎

福島大学農学群食農学類

概要 水は食品中の最大成分であり、食品の品質維持において重要な役割を果たしている。水分子の水素結合にイオンの存在が影響を与え、水の構造化にも関与することは古くから知られているが、いまだ水の構造化に関する知見は充分ではない。本研究では、20年度助成より、塩添加食品の本質的な品質評価法確立のための基礎的研究として、塩添加溶液に対して、赤外/遠赤外分光測定を実施してきた。本年度は、昨年度までの研究を継続し、マーカースバンドのより詳細な解析を行い、水の水和構造変化がスペクトルに与える影響とともに、新たな分光領域の開拓を目的として実施してきた。

食品への応用を念頭に、NaCl を中心として、KCl, CsCl, BaCl₂ 等カチオンを変えたサンプルおよび、ナトリウムに対してアニオンを変えた塩を調製した。4000 - 10 cm⁻¹ の領域の赤外/遠赤外分光スペクトルを ATR 法で測定し、1000 - 2500 nm 領域の近赤外スペクトル測定を同時に実施した。各溶液の水分活性はスペクトル測定後にそれぞれ実施し、スペクトル変化との関係を調査した。カチオンをかえた溶液の 3200 cm⁻¹ 付近のコレクティブバンドは、水分活性が下がるに従って高波数シフトする傾向が認められた。これは、塩添加によって水分活性が低下すると、水素結合を切断して分子運動性を高めることに起因すると考えられ、アニオンを変えた場合でも供試サンプル中では、Na₂CO₃ の場合以外強度はほぼ変化せずシフトが生じた。水素結合状態のイオン依存性を評価するために、ラウールの法則より、イオン水和圏を推定し、シフト量に加えて、水分活性に対応する 2 つピークの強度比(3400/3200)およびバンドの半値幅を調べた。その結果、今回の場合だと、Li, Ca 以外のイオンのスペクトルの強度比は、水分活性とともに、値が直線的に下がる傾向があった。バンド比は、イオン種が異なっても 1 本の直線で説明できる可能性が示された。すなわち、構造化された水と弱い水素結合の総状態の比率は、これらのイオンの種類に非依存的であると考えられた。水の非理想性がラウールの法則からのずれを生じるが、濃厚溶液においてはイオンの静電ポテンシャルが重なるようになることで、水素結合状態が変化する可能性が示唆された。また本研究で提案したバンド比も本質的に水の非理想性に対応しており、すなわちバンド比によって食品中の水の構造に対するイオンの影響力評価への応用が期待できることを示唆している。

1. 研究背景および目的

水は食品中における主要成分の一つであり、その状態は、食品の品質を評価する指針であるだけでなく、加工プロセスの最適化にとって最重要である。水分子は互いに水素結合することで四面体構造を形成することがよく知られている。X 線、中性子回折の実験によって、氷中では、水分子中の各酸素原子が他の 4 つの酸素原子と四面体的に囲まれており、各水分子と隣接の水分子は水素結合によって結ばれる。全体としては六方晶系に属し、安定化

した構造を有する。室温に近づくと水の構造が崩れるが、塩添加(イオン添加)溶液中の水分子の構造変化も、過去 30 年以上にわたって検討されている¹⁻⁵。さらに、イオン添加によって水の構造が変化した場合のマクロな物性発現についても研究が進められている。

水分活性は、対象の蒸気圧と純水の蒸気圧の比として定義され、食品中の結合水と自由水の比率を表す。乾燥や保存など様々な加工プロセスでは、水分活性を制御することで微生物増殖の抑制のみならず、物理的、化学的

変化をコントロールしている⁶⁻⁸。とりわけ、食塩は食品の水分活性を低下させ、品質を維持するために食品加工現場でしばしば用いられている。したがって、食品中の水分構造に対するイオンの影響を理解することは重要であるが、食品中のイオンの存在が、水の構造に与える影響、それに伴う物性発現に関しては依然議論の対象となっている。

振動分光法は、水分子の挙動や分子間相互作用の理解に有効な手法である⁹⁻¹¹。水および水溶液の赤外スペクトルには、4000~3000 cm⁻¹領域の-OH伸縮振動モード、1800~1400 cm⁻¹領域のHOH変角振動、1000~100 cm⁻¹領域の束縛振動に由来するバンドが観測される。そのうち3200 cm⁻¹のバンドは、構造化された水に対応したコレクティブバンドであることから知られている¹²。また、3600 cm⁻¹付近はダングリングバンドと言われ、この領域のスペクトル挙動は、末端のOH基に対応していると考えられている¹³。イオンが水構造に及ぼす影響についても検討がなされており、イオン水和モデルが提案されているが、赤外スペクトルによる食品中での水構造の評価はまだ確立されていない。そこで我々の研究グループでは20年度助成により、4000-100 cm⁻¹の赤外スペクトルを用いて、カチオンの異なる種々の塩溶液の測定を実施し、コレクティブバンドの挙動解析を実施し、二状態モデルを仮定した場合の水構造変化の基礎的な知見を取得してきた。その過程で、1000-100 cm⁻¹の遠赤外領域は、水の束縛回転振動に由来する広域のスペクトルが現れることは示されているが、食品中においてこの領域を用いた事例が少ないことが明らかとなり、さらにアニオンが構造に与える影響をも総括的に評価する必要があると考えられた。したがって、本助成では、昨年度の研究を継続し、水分活性の異なる塩水溶液の近赤外から遠赤外(12500-100 cm⁻¹)領域のスペクトル挙動を解析し、室温下での水の構造に対するイオンの影響を評価可能であるかを見極めることを目的として実施した。

2. 研究方法

2.1 試料調製と水分活性

塩化物溶液試料はLiCl, NaCl, KCl, CsCl, BaCl₂とCaCl₂を用いた。また、ナトリウムを共通として、アニオンを変えた溶液を調製した。試料は、食品への応用を念頭にして、2-22%程度に各塩濃度を変えて調製した。試料の

水分活性は、水分活性計(ノバジーナ Labmaster)を用いて測定した。食品または純水の蒸気圧は、食品と純水をそれぞれの密閉容器においた時の気相中の蒸気圧として求められるので、食品の水蒸気圧をP、同一の温度、湿度における、純水の蒸気圧をP₀とすると、水分活性Awは

$$Aw = \frac{P}{P_0}$$

P : 水蒸気圧

P₀ : 純水の蒸気圧

で表される。平衡状態では、食品中の水分活性は空気中の水分活性と等しく、ほとんどのガスは非常に理想的であるため、空気中の水分の活性は空気中の水蒸気の割合と等しくなる。測定条件は、25°Cとして、3連で測定し、その平均を結果として用いた。水分活性に関しては、20年度報告書にも概要を記載している。

2.2 スペクトル測定および前処理

塩水溶液試料の赤外分光スペクトルは、ATRユニット(ATR-ProOne, ダイヤモンドプリズム, 一回反射)を装着したFT/IR6300 (Jasco. Co)を用いて測定した。JASSO FTソフト:スペクトルマネージャーを用い、測定範囲0~8000 cm⁻¹, 波数分解能は4 cm⁻¹, 積算回数は256回とした。FT/IR6300の干渉計は常に真空中に保持し、サンプル測定、バックグラウンド測定とも試料室内を窒素ガスでパージしながら行った。また、各塩水溶液試料から得られた赤外スペクトルには前処理としてATR補正を行い、屈折率の影響を取り除いた。また、近赤外スペクトルは、AOTFアナライザーLuminor5030(Brimrose社製)を用いて、1000-2300 nmの領域を1 nm間隔で取得した。赤外スペクトル、近赤外スペクトル測定ともそれぞれ3反復ずつ実施した。

得られた赤外スペクトルおよび近赤外スペクトルは、平滑化及び二次微分処理を行うことで解析に供した。各試料から得られたスペクトルファイルは、テキスト形式のフォーマットに変換し、Unscrambler(CAMO. Co)に転送した。平滑化及び微分処理は、サビツキー-ゴーレイ(Savitzky Golay)を用いて実行した。サビツキー-ゴーレイ法は、平滑化や数値微分を適用したいデータ点(x₀, f₀)とその前後数点に対して、最小二乗法による高次式近似を行い、得られた高次式u(x)のx₀における値および微分値を採用す

るものである。本研究においては、スムージング波数(および波長)範囲は、任意に決定し、スムージングの次数は2次とした。

2.3 ラウールの法則

希薄溶液および理想溶液中ではラウールの法則が成り立つ。この法則が成り立つ場合、水のモル分率と水分活性値は比例関係を示す。

$$P_i = P_i^* \chi_i$$

P_i^* : 純液体の蒸気圧

χ_i : モル分率

しかし実際の水溶液では、イオン濃度の上昇にともない、イオンは水分子と水和し、水分子を束縛したり運動を激しくさせたりすることで比例関係に変化を生じる。20年度助成によってラウールの法則からずれ始める濃度は塩の種類によって異なる可能性を示してきた。

3. 結果および考察

3.1 中赤外域でのイオン添加によるスペクトル挙動

20年度助成において、 3200 cm^{-1} および 3400 cm^{-1} のOH伸縮振動由来のバンドのイオン種毎の挙動を調査したが、さらに強度、波数位置などを解析することで、各イオン種による水構造の変化を考察可能か検討した。これまでの研究から、 3200 cm^{-1} のバンドは、構造化した水に由来するコレクティブバンドであり、このバンドは、分子間の水素結合が大きい、あるいは強い状態に対応している。一方、高波数側の 3400 cm^{-1} のバンドは、分子間のネットワークが小さいか、水素結合が弱い水分子に由来する。

$3200, 3400\text{ cm}^{-1}$ の波数位置について、二次微分スペクトルを用いて水分活性に対応するシフト量の検討を行った。NaClでは、 3200 cm^{-1} 付近のピーク波数は、水分活性の低下に伴い、高波数側にシフトすることが確かめられた。すなわち、塩添加によって水分活性が低下すると、水素結合を切断して分子運動性を高めるため、ピーク波数が高波数側にシフトすると考えられた。一方、 3400 cm^{-1} のバンドは、Li, Caを除く全ての塩で波数シフトが見られなかった。 3400 cm^{-1} のバンドは 3200 cm^{-1} 同様にイオン添加の影響を受けるが、非構造に由来していることから、溶液内での自由度が高く、影響が小さくなったものと考えられる。その結果 3200 cm^{-1} 付近のピークはシフトし、 3400 cm^{-1} 付

近のピーク波数位置はほぼ変わらなかった可能性がある。シフトの挙動としては、Kなどの場合、中水分活性域から直線的に変化する傾向が認められた。水素結合状態のイオン依存性を評価するために、水分活性に対応するこの2つピークの強度比($3400/3200$)を調べた。その結果、今回の場合だと、Li, Ca以外のイオンのスペクトルの強度比は、水分活性とともに、値が直線的に下がる傾向があった(**Fig.1**)。興味深いことに、それらのバンド比は、イオン種が異なっても1本の直線で説明できる可能性が示された。すなわち、構造化された水と弱い水素結合の総状態の比率は、これらのイオンの種類に非依存的であると考えられた。さらに、LiとCaは直線を外れているが、どちらもイオン半径の小さいイオン種であった。希薄溶液では、水にイオンが添加され濃厚溶液に近づくと水の非理想性が増し、ラウールの法則からのずれを生じる。ラウールの法則は、これらのイオンの水素結合を切断する能力が同様である可能性を提示している。この結果は、水の構造に対するイオンの相対的な影響力を赤外スペクトルによって評価できることを示唆した。

20年度助成によって、ラウールの法則から外れる濃度が塩の種類によって異なっている可能性を確認したが、本研究では、イオンの水構造への影響を理解するために、イオン間での相互作用が起き始める最小距離すなわち、イオン間の水和可能範囲が重なりあう距離:水和距離の算出を試みた。水和距離はラウールの法則よりずれ始めた濃度を用いて、イオン当たりの粒子間距離として算出した。この試行により、カチオンを変えた塩に関しては、静電ポテンシャルによって水和した水は、水和圏外の水と比べて、水素結合した水分子は減少し、運動性が高まっていることが示唆された。希薄溶液では、イオン間の間隔が広いので、それぞれのイオンが持つ静電ポテンシャルに重なりが生じないが、濃厚溶液ではイオン同士が接近することで静電ポテンシャルが重なり合い、イオン間に存在する水分子が受ける静電ポテンシャルの影響が大きくなることが示唆された。

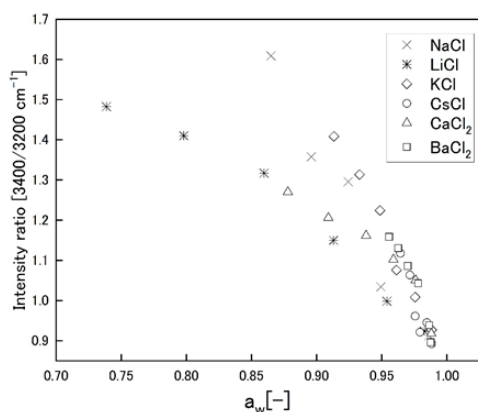


Figure 1. Changes in the intensity ratio of two bands at around 3400 and 3200 cm^{-1} versus a_w for LiCl, KCl, NaCl, CsCl, BaCl₂ and CaCl₂ solutions.

3. 2 1100 cm^{-1} 以下のバンドによる水の状態評価の可能性

20 年度助成より、1100 cm^{-1} 以下の水分子の束縛回転振動モードに由来するバンドの塩添加溶液系食品への利用のための基礎的知見の蓄積を行っている。本年度は、Li, K, Na, Cs, Ba および Ca に加えて、ナトリウムを共通としてアニオンを変えた溶液に対して 1100 - 100 cm^{-1} 領域の IR スペクトル取得を行った。本報告では、塩化物イオンに対するスペクトル挙動について主に記載する。NaCl では、低濃度側では高波数域に 600 cm^{-1} 付近に最大強度を持っていたが、濃度が増加するにしたがって徐々に最大強度をもつ波数位置が低波数側にうつり、醤油程度の濃度では、370 cm^{-1} 付近に最大強度が生じた。また、濃度変化に対応して、1100 - 100 cm^{-1} の領域において NaCl 溶液では 570 cm^{-1} に等吸光度点が存在した。KCl 水溶液のスペクトル挙動は NaCl 水溶液と同様の傾向を示したが、800 - 500 cm^{-1} のスペクトルの増加は NaCl 水溶液と比較して僅かであった。一方、Li 水溶液の 600 - 200 cm^{-1} のスペクトルは水分活性の減少にともない強度が増加し、CsCl 水溶液では、800 - 500 cm^{-1} 領域の強度変化は、わずかな減少であった。これまで温度の上昇により水素結合が切断され、それぞれ局所的な分子運動性があることは 3200 cm^{-1} の構造化由来のバンドの高波数シフトにより認められている。一方、現在着目している 1100 cm^{-1} 以下の領域では結合全体を巨視的なばねとしてとらえた場合、温度変化が加わることによって、ばね定数が小さくなり、結果として低エネルギー側にシフトする可能性が示唆さ

れる。Millo らは、溶液中の IR スペクトルの温度系列により、1000 - 100 cm^{-1} の OH 束縛回転スペクトルに低波数のシフトがあることを報告している¹⁴。彼らは、液体状態の回転の自由度が、束縛回転スペクトルを減少させると説明している。また、Maréchal が指摘するように、この回転の自由度は、水素結合が切れた分子種が回転する能力に起因している可能性がある¹⁵。したがって、今回得られたバンド全体が水分活性の減少にともない低波数シフトするという結果も、塩の添加により塩溶液内の水素結合が切断され、巨視的にはばね定数が小さくなったことで生じたものと考えられた。1100 cm^{-1} 付近のスペクトルに関しては、二次微分での解析が難しかったことから、カーブフィッティングによりバンド分離を行った。フィッティングは Fig.2 に示した通り、構造・非構造に由来するバンドと 150 cm^{-1} 付近のバンドの 3 つのバンドに対して行い、700 付近および 400 付近のバンドについての検討を行った。バンドの強度比と水分活性の関係を中赤外域と同様に調査した結果、1100 cm^{-1} 以下の領域のバンド比を用いても水の非理想性に対応した強度比の変化が認められた。この領域のバンドでは高波数側が塩濃度増加にともなって減少する傾向となり、構造に対応するバンドと考えられた。二状態モデルにおける本バンドのより詳細な検討が必要であると考えられる。

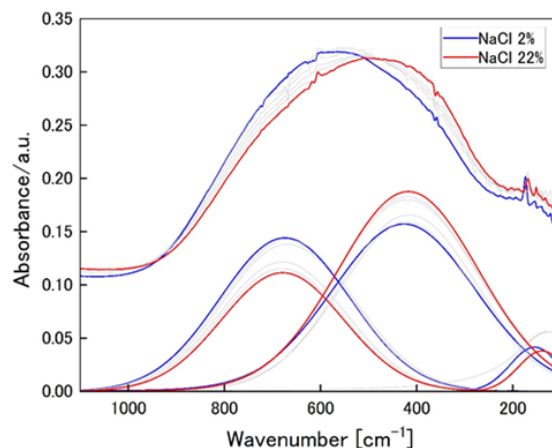


Figure 2. Results of curve fitting of the IR spectra in the 1100 - 100 cm^{-1} region of NaCl solutions with the concentrations of 2 and 22%.

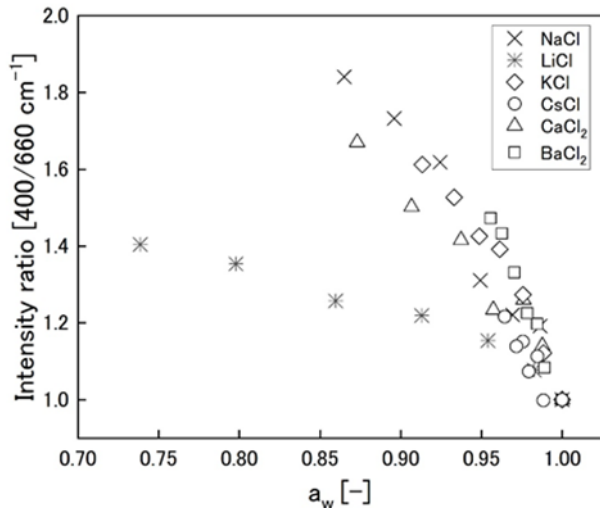


Figure 3. Changes in the intensity ratio of two bands at around 660 and 400 cm^{-1} versus a_w .

3. 3 ピークバンドの半値幅の検討

水素結合状態のイオン依存性を評価するために、水分活性に対応する赤外バンドの2つピークの相対半値幅比(3400/3200)を調べた。相対半値幅は、純粋のバンドに対する半値幅の変化である。相対半値幅は、NaとKは塩濃度が上昇しても、コレクティブバンド(3200 cm^{-1})と弱い水素結合由来成分(3400)の比が基準である純水の値1.0の一定のままである。一方で、Ca, Ba, Cs, Liは3400/3200の相対半値幅の比が減っていくので、相対的に構造化した水分子由来の3200 cm^{-1} の半値幅の割合は増えていると考えられる。半値幅が上昇するということはつまり、構造化した水分子の局所的不均一性が強まっていることを示す。もう一方の弱い水素結合由来の3400 cm^{-1} の半値幅の割合は増えていると考えられる。したがってNaClなどでは、3500–3100 cm^{-1} の間に明確な等吸収点が存在するが、3200 cm^{-1} と3400 cm^{-1} のバンド挙動は、水分子の不均一性の違いに対応して異なっている可能性あると考えられる。

3. 4 近赤外領域のスペクトル解析

近赤外領域(1000–2300 nm)における水のスペクトル解析はすでに多くの事例があるが、水の構造変化とスペクトルの解釈はまだまだ発展途上の部分が多い¹⁶。図に近赤外領域のスペクトルの二次微分を示す。1400 nm付近に水の対称伸縮振動と逆対称伸縮振動の結合音が、1920 nm付近に変角振動と逆対称伸縮振動に由来するバンドが観測された。本研究では、1000 nm付近にも、対称伸縮振動と逆対称伸縮振動の結合音、対称伸縮振動と逆対称伸縮振動および変角振動の結合音に由来する小さなバンドが確認された。1100 nm付近のバンドは、わずかな変化であったことから本研究では、主に1400–1500 nm付近のバンド強度およびバンドシフトを対象として検討を行った。これまでの水の構造に関する近赤外領域の研究によりこのバンドは、これまで赤外領域で仮定してきたものと同様ほぼ2成分で表すことが可能であると知られている。1400–1500 nm付近のバンドの2次微分では、水分活性が高い場合で1420 nmおよび1460 nm付近にそれぞれバンドが確認された。今回供試したサンプル全てにおいて、1450 nm付近に等吸光度点を生じた。ラウールの法則からのずれを生じていなかったCs⁺の場合では、長波長側のバンドは強度、波数位置ともにほとんど変化がなかった。また水分活性が下がるにつれて、1412 nm付近のバンドは強度をかえずに8 nm程度長波長シフトし、等吸光度点をもつスペクトルとなった。一方Na⁺溶液の場合では、1420 nm付近のバンドが強度の増加をともなった長波長シフトを示した。さらに、Li⁺の場合では、1420 nm付近の等吸光度点がより明確なバンド挙動を示した。等吸光度点は、Cs⁺溶液で1420 nmであったが、イオン種によって異なる波長位置に存在する可能性が示唆された。すなわち、1420 nm付近にイオンに影響を受け水素結合状態に変化が生じている可能性が考えられ、このバンドが濃厚系食品サンプルの水の状態からの品質評価に有効である可能性が示された。

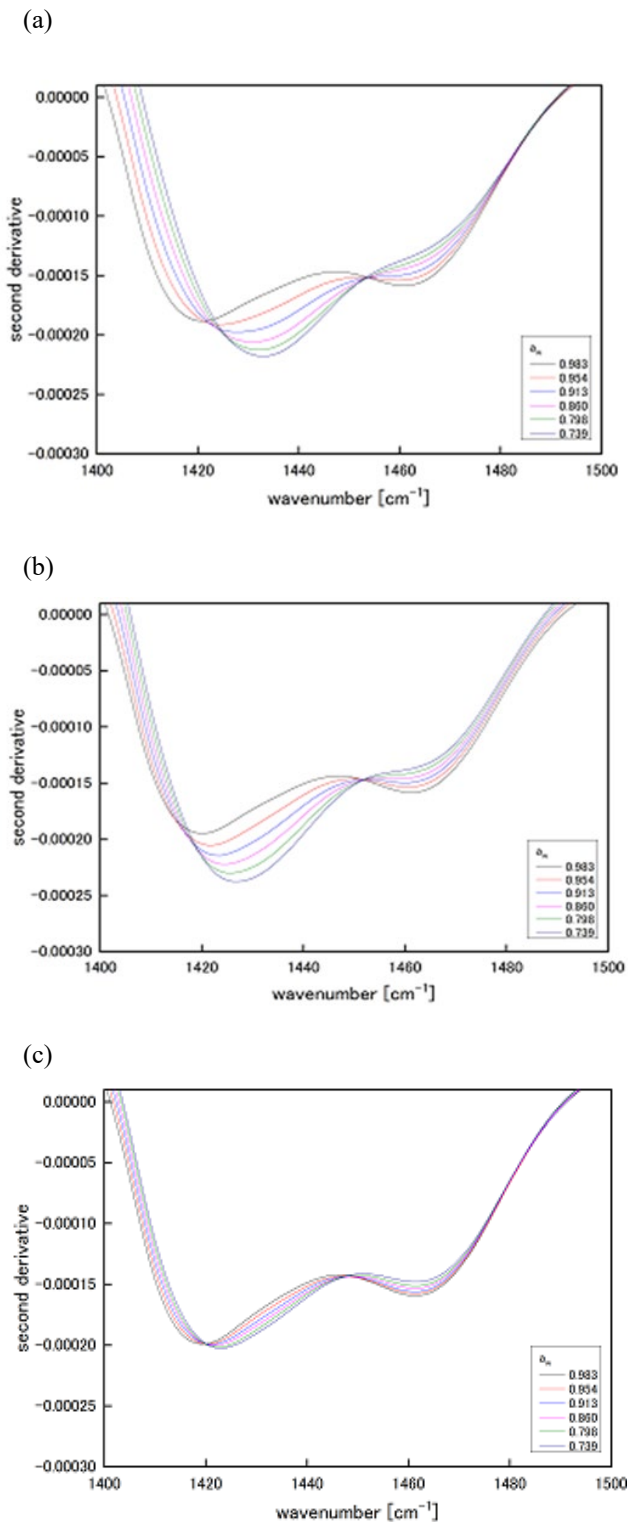


Figure 4. NIR spectra in the 1400 - 1500 nm region of (a) LiCl, (b) NaCl and (c) CsCl solutions.

4. まとめと今後の展望

20年度の助成を継続し、本研究では、塩添加が水の構造に及ぼす影響の分光学的に評価する検討を実施した。赤外スペクトルでは、リチウム等のイオン半径が小さいものを除いて非構造由来、構造由来(コレクティブバンド)のバンドの比が1つの直線で説明されたことから、構造化された水と弱い水素結合の総状態の比率は、これらのイオンの種類に非依存的であると考えられた。20年度より継続して実施している本研究であるが、透過光による赤外測定法の確立は最重要の残課題である。1100 cm^{-1} 以下の赤外領域(本研究において遠赤外と定義している)は、食品の水の分析評価にとって、吸光度の飽和を抑えることができ、また局所的な総合作用の変化にも鋭敏であることが予想されることからかなり有効であることが本研究によって確かめられた。今後の展望としてより複雑な組成の食品等に対して遠赤外領域のスペクトルデータの蓄積を行い、有効性を検証していく必要があると考えられる。

5. 文献

1. Kauzman WJ. and Eisenberg D (Seki S. and Matsuo T., Trans.), 2019, Mizuno Kozo to Bussei., Misuzu Shobo Tokyo (in Japanese).
2. Marcus Y. Effect of ions on the structure of water: Structure making and breaking, Chem. Rev., 109, 1346-1370, 2009
3. Do H. and Besley N.A. Structure and bonding in ionized water cluster, J. Phys. Chem. A., 117, 5385-5391, 2013.
4. Stillinger F.H. Theory and molecular model for water In Advances in Chemical Physics, (Ed., Prigogine I., and Stuart A.), John Wiley and Sons, Inc., 1975.
5. Hribar B., Southall N.T., Vlachy V., and Dill K.A., How ions affect the structure of water, J. Am. Chem. Soc., 124, 12302-12311, 2002.
6. Cazier J., and Gekas V., Water activity and its prediction: A review, Int. J. Food. Propert., 4(1), 35-43, 1999.
7. Miyawaki O., Saito A., Mastuo T., and Nakamura K., Activity and activity coefficient of water in aqueous Solutions and their relationships with solution structure parameters, Biosci. Biotech. Biochem., 63(3), 466-469, 1997.

8. Mathlouthi M., Water content, water activity, water structure and the stability of food stuffs, *Food Control* 12, 409-417, 2001.
9. Seki T., Chiang K.Y. Yu C.C., Yu X, Okuno M., Hunger J., Nagata Y., and Bonn M., The Bending Mode of Water: A Powerful Probe for Hydrogen Bond Structure of Aqueous Systems, *J. Phys. Chem. Lett.* 11, 8459-8469, 2020.
10. Green JL., Lacey AR., and Sceats MG., Spectroscopic evidence for spatial correlations of hydrogen bonds in liquid water, *J. Phys. Chem.* 90, 17, 3958–3964, 1986.
11. Kitano H., Tanaka K., Gemmeide M., Raman spectroscopic study of the structure of water in aqueous solutions of amphoteric polymers, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8, 1178-1185, 2006.
12. Kitadai N., Sawai T., Tonoue R., Nakashima S., Katsura M. and Fukushi K., Effects of Ions on the OH Stretching Band of Water as Revealed by ATR-IR Spectroscopy, *J Solution Chem.* 43, 1055–1077, 2014.
13. Maté B, Satorre MÁ, Escribano R. On the spectral features of dangling bonds in CH₄/H₂O amorphous ice mixtures. *Phys Chem Chem Phys.* 2021;23(15):9532–9538.
14. Millo A, Raichlin Y, Katzir A. Mid-infrared fiber-optic attenuated total reflection spectroscopy of the solid–liquid phase transition of water. *Appl Spectrosc.* 2005;59(4):460–6
15. Maréchal Y. IR spectroscopy of an exceptional H-bonded liquid: Water. *J Mol Struct.* 1994;322:105–11
16. 尾崎幸洋:近赤外分光法, 講談社サイエンティフィック, p132-135, 2015

Fundamental Study on the Evaluation of Hydration Structure in Salt Solution by Using Spectroscopy

Daitaro Ishikawa

Faculty of Agricultural Sciences, Fukushima University

Summary

Water is the main component in food and plays an important role for food quality. It has been known that the ions affect the hydrogen bonding of water molecules and is also involved in the structuring of water, but there is still insufficient knowledge on the structuring of water. Since the 2020 grant, the spectroscopic analysis by infrared/far-infrared region of salt solutions were conducted to establish an essential quality evaluation method for salt-added foods. In 2021, marker bands in infrared region were investigated to suggest new spectroscopic regions that can be used in the food industry as well as the effects of changes in the hydration structure of water on the spectra.

Solutions with different cations such as NaCl, KCl, CsCl, BaCl₂, etc., and salts with different anions relative to sodium were prepared. Infrared/far infrared spectra in the region of 4000-10 cm⁻¹ were measured using the ATR method, and near infrared spectra in the region of 1000-2500 nm were also measured. Water activity of each solution was quantified after spectral measurement to investigate the relationship with the spectral behavior. The position of the collective band around 3200 cm⁻¹ for the chloride solution with different cation shifted to higher wavenumbers as the water activity decreased. This may be attributed that the decrease in water activity due to the addition of salt leads to the cleavage of hydrogen bonds, which increases molecular mobility. The wavenumber shift occurred even when the anion was changed, with almost no change in intensity in the test samples except for Na₂CO₃. To evaluate the ion dependence of the hydrogen bonding state, the ion hydration area was estimated from Raoult's law, and in addition to the amount of shift, the intensity ratio of the two peaks corresponding to water activity (3400/3200) and the band width at half maximum were investigated. The intensity ratios of the spectra of ions other than Li and Ca tended to decrease linearly with water activity. It was shown that the band ratios could be explained by a single straight line even for different ion species. In other words, the ratio of the total state of structured water and weak hydrogen bonds was considered to be independent of the type of these ions. Although the non-ideality of water causes deviations from Raoult's law, the electrostatic potentials of the ions become overlapped, suggesting that the state of hydrogen bonding in the solution may change. The band ratios proposed in this study also essentially correspond to the non-ideality of water, namely, the band ratios suggest that they can be applied to the evaluation of the influence of ions on the structure of water in foods.