

平成 30 年 5 月 24 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K07453

研究課題名(和文) ガラス転移温度に基づく粘弾性食品の物性評価および予測の確立

研究課題名(英文) Estimation and prediction of the physical properties for viscoelastic foods based on their glass transition temperature

研究代表者

川井 清司 (Kawai, Kiyoshi)

広島大学・生物圏科学研究科・准教授

研究者番号：00454140

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究目的は、これまで主にガラス状食品の物性制御に利用されてきたガラス転移温度を、ラバー状食品および液状食品の物性評価および予測に利用することであった。試料には糖質、果物、焼成食品を用いた。乾燥試料のガラス転移温度は示差走査熱量計および昇温レオロジー測定によって調べた。ガラス転移温度は水分含量の増加と共に低下した。この関係より、ラバー状態および水溶液でのガラス転移温度を算出した。水溶液の粘性率は温度および水分含量の低下と共に増加した。ニュートン流体の粘性率はガラス転移温度から予測可能なことが示された。また、ラバー状食品の固着およびテクスチャーはガラス転移温度によって特徴付けることができた。

研究成果の概要(英文)：Glass transition temperature has been mainly used for the physical property control for glassy foods. The purpose of this study was to understand the relationship between glass transition temperature and physical properties of rubbery and liquid foods. Carbohydrate materials, fruits, and bakery products were employed for the samples. Glass transition temperature of dry samples investigated using differential scanning calorimetry and thermal rheological analysis. The glass transition temperature increased with decrease in water content. From the results, glass transition temperature for each sample in rubbery state and aqueous solution was calculated. Viscosity of aqueous solution samples increased with decrease in water content and temperature. The viscosity change for Newtonian fluid could be predicted based on the glass transition temperature. In addition, caking and texture properties for rubbery samples were characterized by the glass transition temperature.

研究分野：食品工学

キーワード：ガラス転移 食感 レオロジー

1. 研究開始当初の背景

近年、多くの固体食品が非晶質にあり、温度や水分含量の変化によってガラス-ラバー転移（ガラス転移）することが明らかとなった。ガラス転移とは、分子運動性が見かけ上凍結したガラス状態とそれが回復したラバー状態との間で起こる状態変化であり、そのときの温度をガラス転移温度と呼ぶ（図1）。ガラス状態にある食品は硬くて脆いのに対し、ラバー状態では柔らかい性質（粘弾性）を示すため、ガラス転移温度を指標とした品質制御が可能と考えられる。このような見解の下、これまでに食品のガラス転移温度を明らかにする取り組みが進められてきた。一方、ラバー状態や流動状態の食品の物性は動的粘弾性や粘性特性などによって特徴付けられる。しかし、動的粘弾性の場合は貯蔵弾性率と損失弾性率、粘性特性の場合は粘性係数、流動性指数、降伏応力など、扱うパラメータが多くなるため、成分や温度を変化させたときの物性変化を予測することは困難であった。ガラス状態は本質的にはラバー状態や流動状態と同じ液体であり、ラバー状態や流動状態の延長にガラス状態がある。これらの状態変化が温度や水分含量変化に対して連続的であるということは、ガラス転移温度という単一パラメータによって、ラバー状態や流動状態の物性も理解することが可能と考えられる。

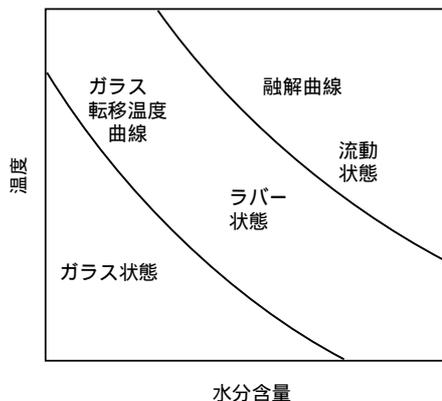


図1. 食品のガラス転移温度と水分含量

2. 研究の目的

本研究の目的は、これまでガラス状食品の物性制御に利用されてきたガラス転移温度を、ラバー状食品（粘弾性食品）や液状食品（粘性食品）の物性評価および予測に利用することであった。モデル食品として糖質を、実在する食品としてマンゴーペースト、マンゴー溶質、それらにマルトデキストリンを加えた混合系、クッキーを用い、それらのガラス転移温度とラバー状態および流動状態での物性との関係について調べた。

3. 研究の方法

(1) 試料調製

トレハロース、マルトデキストリン、マル

トピオン酸カルシウム、凍結乾燥マンゴーペースト、凍結乾燥マンゴー溶質（マンゴーペーストからパルプを除いた水溶液成分の凍結乾燥物）、クッキーを用意した。

トレハロース、マルトピオン酸カルシウム、マンゴーペースト-マルトデキストリン混合系、マンゴー溶質-マルトデキストリン混合系から水溶液を調製し、凍結乾燥によってガラス状粉末を得た。クッキーは市販のものをそのまま用いた。各試料を減圧乾燥することで十分に脱水した後、様々な飽和塩を共存させたデシケータ内に置き、平衡水分含量を調節した。本研究で用いた飽和塩は塩化リチウム（水分活性 $a_w = 0.113$ ）、酢酸カリウム（ $a_w = 0.225$ ）、塩化マグネシウム（ $a_w = 0.328$ ）、炭酸カリウム（ $a_w = 0.432$ ）、硝酸マグネシウム（ $a_w = 0.53$ ）、臭化ナトリウム（ $a_w = 0.58$ ）、塩化ナトリウム（ $a_w = 0.75$ ）であった。

(2) 示差走査熱量測定

各試料のガラス転移温度を示差走査熱量計（DSC120; セイコーインスツル株式会社）によって調べた。装置の温度および熱量は蒸留水およびインジウムを用いて校正した。各試料をアルミニウム製の耐圧パンに封入し、 $-80 \sim 180$ の温度範囲を 3 および 5 /min で昇温走査した。無水試料のガラス転移温度を決定するため、減圧乾燥した試料を耐圧パンに採り、蓋をしない状態で 105 の恒温器で乾燥した。耐圧パンにカバーを被せた状態で恒温器から取り出し、直ちにシーラーにて封入した。試料調製時の熱履歴をリセットするため、一旦ガラス転移温度以上に昇温した後冷却し、再度昇温（セカンドスキャン）した際に得られる吸熱シフトのオンセットをガラス転移温度として読み取った。

(3) 昇温レオロジー測定

固体試料の力学的ガラス転移温度を昇温レオロジー測定によって調べた。本測定にはテクスチャーメーター（CR-150; サン科学株式会社）にヒーターと温度制御装置を取り付けた自作の測定システムを使用した。試料に一定荷重（最大 80N ）に値する変位を与えた状態で昇温し（ 3 /min）、ガラス転移に伴う応力低下の開始点を力学的ガラス転移として読み取った。

(4) 粘性測定

各試料に蒸留水を加えて $10 \sim 60\%$ (w/w) 水溶液試料を調製した。水溶液の粘性率は動的粘弾性測定装置（Haake Mars 3 system; Thermo Fisher Scientific Inc.）を用いて調べた。測定にはコーンプレート（直径 60mm , 1° ）を用い、 $-5 \sim 45$ の温度範囲で応力（Pa）とずり速度（ $1/\text{s}$ ）との関係を調べた。

(5) 固着率測定

予め十分に乾燥した粉末試料を一定条件

で篩（目開き 0.5 mm）にかけた後，一定量（ W_i ）を様々な湿度（温度は 25 °C）で 1 週間以上保持した．その後，試料を 25 °C で減圧乾燥し，再度同じ条件で篩にかけた．篩に残った粉末量（ W_r ）から式 1 により固着率を算出した．

$$\text{固着率}(\%) = 100 \times W_r / W_i \quad (\text{式 1})$$

(6) テクチャー試験

試料の圧縮破断特性をテクチャーアナライザー（CR-150; サン科学株式会社）によって調べた．円柱状プランジャー（直径 30mm）を用いて試料を 1 mm/s で圧縮した際の破断荷重（N），破断変位（mm），破断エネルギー（mJ）を調べた．

4. 研究成果

(1) 食品モデル

食品モデルとしてマルトビオン酸カルシウムを用いた．示差走査熱量測定によって得られたマルトビオン酸カルシウムのガラス転移温度の水分含量依存性を図 2 に示す．マルトビオン酸カルシウムのガラス転移温度は水分含量の増加と共に低下した．これは水の可塑効果によるものである．ここに示す実線は Gordon-Taylor 式（式 2）を用いたフィッティング解析によって得られたものである．

$$T_g = (W_1 T_{g1} + k W_2 T_{g2}) / (W_1 + k W_2) \quad (\text{式 2})$$

ここで T_g は含水試料のガラス転移温度（K）を， W_1 および W_2 は溶質および水の質量分率を， T_{g1} および T_{g2} は溶質および水の T_g （K）を， k は定数を，それぞれ示す． T_{g2} は文献値^{1,2)}として 136K が与えられるため，残りの未知数である T_{g1} と k とが分かれば，ガラス転移温度の水分含量依存性を予測することが可能となる．本研究では T_{g1} に実測値を用い， k をフィッティングパラメーターとして決定した．水溶液系のガラス転移温度は，冷却過程で氷結晶が生成するため実測できないが，式 2 を用いることで，外挿値としてガラス転移温度を決定することができる．

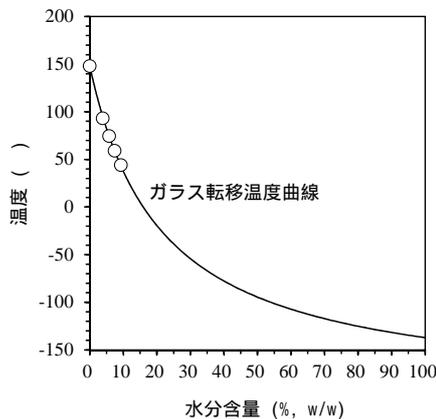


図 2. マルトビオン酸カルシウムのガラス転移温度の水分含量依存性

結果の一例として，マルトビオン酸カルシウム水溶液の粘性率の温度依存性を図 3 に

示す．いずれにおいてもマルトビオン酸カルシウム水溶液はニュートン流動を示し，その流動曲線から粘性率を決定することができた．各試料の粘性率は温度および水分含量の低下と共に高くなった．また，水分含量が低いほど，温度低下に伴う粘性率の上昇の割合は高くなった．ここに示す実線は Vogel-Fulcher-Tammann 式（式 3）を用いたフィッティング解析によって得られたものである．

$$\eta = \eta_0 \exp\{D(T_0)/(T-T_0)\} \quad (\text{式 3})$$

ここで η は水溶液試料の粘性率（Pa·s）， T は環境温度（K）， η_0 （Pa·s）， D （無次元）， T_0 （K）はそれぞれ定数である． η_0 は無限温度での粘性率であり，物質によらずおおよそ 10^{-5} Pa·s になることが知られている³⁾．一方，ガラス転移温度での粘性率は物質によらずおおよそ 10^{12} Pa·s になることが知られている³⁾．したがって，ガラス転移温度が既知であれば未知数である D は T_0 の従属変数として扱うことが可能となり，残された未知数 T_0 が分かれば，様々な温度での粘性率を予測することができる．本研究では各水溶液試料のガラス転移温度を式 2（図 2）から算出し， T_0 をフィッティングパラメーターとして決定した．

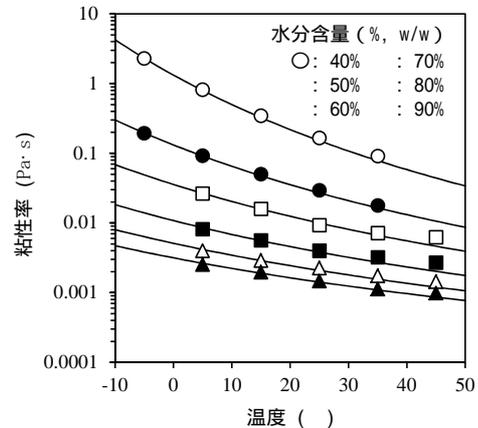


図 3. マルトビオン酸カルシウムの粘性率の温度依存性

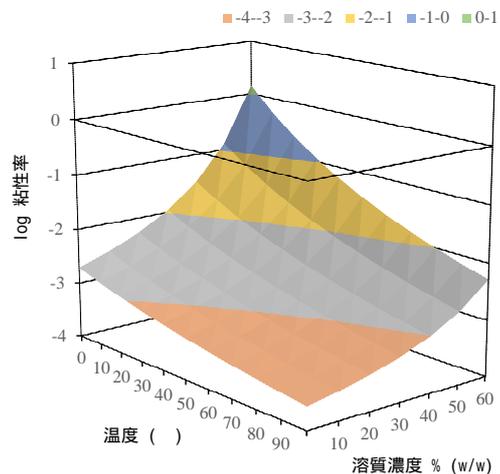


図 4. ガラス転移温度に基づく粘性率の温度および水分含量依存性の予測

以上の結果より得られた T_g (式 2) と T_0 (式 3) との関係性を調べた結果、両者には良好な正の相関関係が認められ、 T_0 は T_g によって特徴付けられることが明らかとなった。この関係式により式 2 と式 3 とを組み合わせたことが可能となり、ガラス転移温度に基づき、溶液状態での物性（様々な温度および水分含量での粘性率）が予測可能なことが分かった（図 4）。

(2) マンゴーペーストおよびマンゴー溶質
 実在する食品試料としてマンゴーペースト、マンゴー溶質、マルトデキストリンとの混合系を用いた。

結果の一例として、示差走査熱量測定によって得られたマンゴーペースト-マルトデキストリン系のガラス転移温度の水分含量依存性を図 5 に示す。マンゴーペーストのガラス転移温度は水分含量の低下およびマルトデキストリン含量の増加と共に、上昇した。ここに示す実線は式 2 のフィッティング解析によって得られた結果であり、先述と同様に各試料の k を決定した。

マンゴーペースト試料は非ビンガム流動を示したため、粘性率を決定することはできなかった。そこで、Herschel-Bulkley 式によって非ニュートン粘性係数を決定したが、それらをガラス転移温度の関数として表すことはできなかった。

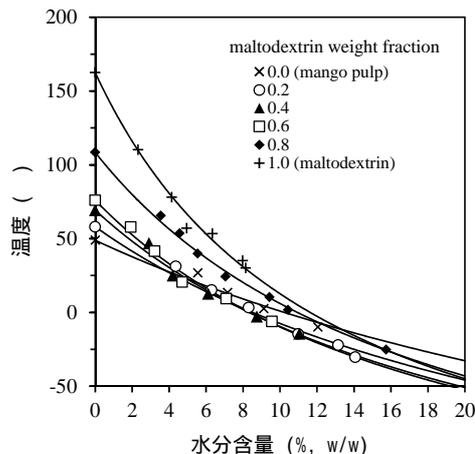


図 5. マンゴーペースト-マルトデキストリン系のガラス転移温度の水分含量依存性

マンゴーペーストからパルプを除いたマンゴー溶質-デキストリン系のガラス転移温度もマンゴーパルプと同様の結果を示した。両者の比較より、パルプは系のガラス転移温度を上昇されることが明らかとなった。マンゴー溶質を水に溶かしたマンゴー水溶液はニュートン流体を示し、マルトピオン酸カルシウムと同様に粘性率を決定することができた。また、マンゴー水溶液の T_g (式 2) と T_0 (式 3) との間に正の直線関係が見出され、ガラス転移温度に基づき、溶液状態での物性（様々な温度および水分含量での粘性率）が予測可能なことが確かめられた。しかし、水

分含量が 50%以下のマンゴー水溶液は擬塑性流動を示し、マンゴーペーストと同様に、Herschel-Bulkley の式によって得られた粘性係数はガラス転移温度の関数として表すことはできなかった。

マンゴーペーストおよびマンゴー溶質のラバー状態での物理的性質として、固着に着目した。その結果、マンゴーペースト-デキストリン系およびマンゴー溶質-デキストリン系の固着率は、ガラス転移温度を境に急激に増加することが明らかとなった。先述の通り、マンゴーパルプおよび溶質粉末のガラス転移温度は水分含量およびマルトデキストリン含量によって制御できる。これにより、粉末の固着特性を予測・制御可能なことが確かめられた。また、マンゴーパルプおよびマンゴー溶質のガラス転移温度に関する結果を既往の乾燥果物のガラス転移温度に関する研究成果と併せて広くデータ解析し、乾燥果物におけるガラス転移温度の水分含量依存性を予測するための経験式を得た（図 6）。これにより、無水ガラス転移温度 (T_{g1}) から導かれる式 2 の k を用いて、様々な水分含量でのガラス転移温度を予測することが可能になった。

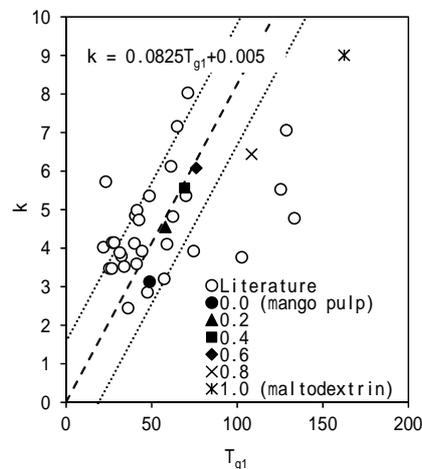


図 6. 乾燥果物における T_{g1} と k との関係

(3) 多孔質食品モデルおよびクッキー

多孔質食品モデルとして凍結乾燥トレハロース固体を、実在する多孔質食品として市販のクッキーをそれぞれ用いた。クッキーは複雑な多成分系試料であり、示差走査熱量測定によってガラス転移温度を決定することができなかった。しかし、昇温レオロジー測定を用いることで、力学的ガラス転移温度を決定することができた。一方、凍結乾燥によって得られた多孔質トレハロース固体は示差走査熱量計と昇温レオロジー測定の両方でガラス転移温度を決定することができた。先述の通り、示差走査熱量計によって決定されるガラス転移温度（熱的ガラス転移温度）は物理的意味が明確である。例えば、熱的ガラス転移温度での粘性率は物質によらずおおそ $10^{12} \text{Pa}\cdot\text{s}$ になることが知られている³⁾。一方、力学的ガラス転移温度は測定条件に対

して敏感に応答するため、その値は熱的ガラス転移温度とは必ずしも一致しない。しかし、多孔質トレハロース固体の結果に基づき、力学的ガラス転移温度と熱的ガラス転移温度との関係を理解することができた。これをクッキーに適用することで、力学的ガラス転移温度から物理的意味が明確な熱的ガラス転移温度を導くことができた。また、粘性率の温度依存性に基づき、力学的ガラス転移温度の物理的意味を明確にすることができた。

クッキーのラバー状態における品質変化として、破断特性を調べた。結果の一例として破断エネルギーと水分含量との関係を図7に示す。水分含量の増加に伴うクッキーの破断特性は力学的ガラス転移温度から換算された熱的ガラス転移温度を境に、脆性破壊から延性破壊へと変化した。また、力学的ガラス転移温度付近で極大値を示した後、著しく低下することが明らかとなった。

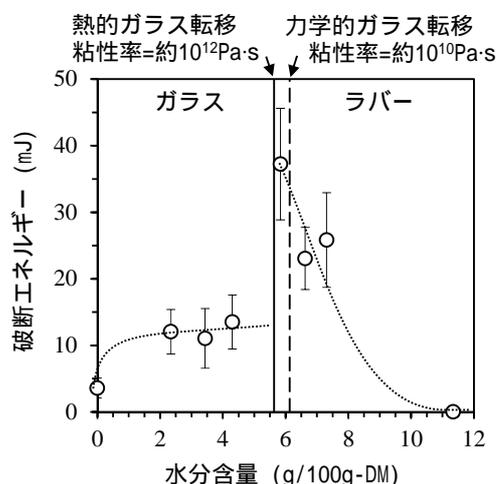


図7. クッキーの力学的ガラス転移温度の水分含量依存性

<引用文献>

- G. P. Johari, A. Hallbrucker, E. Mayer. The glass-liquid transition of hyperquenched water. *Nature*, 330 552-553 (1987).
 S. Sastry. Supercooled water: Going strong or falling apart? *Nature* 398, 467-469 (1999).
 C. A. Angell, R. D. Bressel, J. L. Green, H. Kanno, M. Oguni, E. J. Sare. Liquid fragility and the glass transition in water and aqueous solutions. *Journal of Food Engineering*, 22, 115-142 (1994).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 11件)

- T. Sogabe, K. Kawai, R. Kobayashi, J. S. Jothi, Y. Hagura. Effects of porous structure and water plasticization on the mechanical glass transition temperature and textural properties

of freeze-dried trehalose solid and cookie. 査読有. *Journal of Food Engineering*, 217, 101-107 (2018).

川井清司. 食品のガラス転移特性と品質制御. 査読有. *日本食品工学会誌*, 19(1), 9-14 (2018).

S. Fongin, K. Kawai, N. Harnkarnsujarit, Y. Hagura. Effects of water and maltodextrin on the glass transition temperature of freeze-dried mango pulp and an empirical model to predict plasticizing effect of water on dried fruits. 査読有. *Journal of Food Engineering*, 210, 91-97 (2017).

川井清司, 深見健, Suwalee FONGIN, 竹内沙耶花, 原田吉人, 羽倉義雄. ガラス転移温度に基づく液状食品の粘性予測. 査読有. *低温生物工学会誌*, 63, 129-132, (2017).

川井清司. 熱分析による食品の品質評価と制御. 査読有. *熱測定*, 44(4), 146-149 (2017).

[学会発表](計 11件)

K. Kawai, K. Fukami, S. Takeuchi, T. Fukujyu, Y. Hagura. Glass transition and water sorption properties of calcium maltobionate - maltose mixtures. The 8th International and the 10th Japan-China Joint Symposium on Calorimetry and Thermal Analysis (CATS 2017), Fukuoka, Japan, 3 November 2017.

川井清司. 食品のガラス-ラバー転移に関する研究. 日本食品工学会第18回(2017年度)年次大会. 大阪, 2017年8月8日.

川井清司, 深見健, Suwalee Fongin, 竹内沙耶花, 原田吉人, 羽倉義雄. ガラス転移温度に基づく液状食品の粘性予測. 第62回低温生物工学会, 北海道, 2017年5月21日.

川井清司. 食品におけるガラス転移の役割. 第66回高分子討論会, 愛媛, 2017年9月20日.

K. Kawai, Y. Hagura. Effect of plasticizers on the glass transition temperature and viscosity of carbohydrate polymer. 13th International Symposium on the Properties of Water, Lausanne, Switzerland, 26-29 June 2016.

[図書](計 1件)

K. Kawai, T. Hagiwara. Control of Physical Changes in Food Products. In "Survival Strategies in Extreme Cold and Desiccation: Adaptation Mechanisms and their Applications".

Eds., M. Iwaya-Inoue, M. Sakurai, M.
Uemura. Springer, in press.

〔その他〕

ホームページ等

[http://home.hiroshima-u.ac.jp/hife2cre/
index.html](http://home.hiroshima-u.ac.jp/hife2cre/index.html)

6 . 研究組織

(1)研究代表者

川井 清司 (KAWAI KIYOSHI)

広島大学・大学院生物圏科学研究科・准教授

研究者番号：00454140