

平成 22 年 5 月 24 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2009

課題番号：19500665

研究課題名（和文） 糖類の分子形状とベビーフード構成分子の分子間相互作用の解析

研究課題名（英文） Analysis of molecular interactions for baby food components in water and their relevant to molecular shapes of saccharides as a cosolute.

研究代表者

佐藤 之紀 (SATO YUKINORI)

県立広島大学・生命環境学部・准教授

研究者番号：50226015

研究成果の概要（和文）：糖類の分子形状とベビーフード構成分子の分子間相互作用の解析を、粘度と密度測定をそれぞれ駆使して追跡した。

水構造パラメータであるパラメータ  $\alpha$  値は、グルコースなどの糖や一般的なアミノ酸では負の値を示すが、グリシンの場合には正の値を示した。また、グリシンなどのアミノ酸がペクチン水溶液中に存在すると、ペクチン水溶液の粘度が低下する場合が多かった。密度や粘度から求められた水和状態に関するパラメータを調べたところ、糖とアミノ酸では水和パラメータの温度依存性などが異なることから、そこには異なる水和機構が存在していると考えられた。一方、粘度を指標として高分子の分子間相互作用を分類したところ、大きく 3 パターンに分けることが可能であり、キサンタンガムのグループは、糸まり状態が強く、温度による粘度変化が少ないので、食品の増粘剤として望ましいと考えられた。

研究成果の概要（英文）： Inter-macromolecular interaction of baby food components and shapes of saccharides as a cosolute were investigated through viscosity and gravity measurements. The parameter  $\alpha$  determined from the activity coefficient of water for glycine found to be different from negative values for many sugars and amino acids, which is positive. The viscosity of aqueous solution of high methoxyl pectin decreased when amino acids coexist in many cases. When compared hydration with gravity and viscosity measurements, the mechanism of hydration is suggested to be different due to a different temperature dependency on hydration parameter  $h$ . On the other hand, by comparing the apparent viscosity, the viscosity behaviors of macromolecules on baby foods were classified into three groups. For an example, Xanthan are entangled in an aqueous solution so that the inter-macromolecular interactions are very strong and the low sensitivity of viscosity is evaluated good as a stable food thickener.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：総合領域

科研費の分科・細目：生活科学・食生活学

キーワード：食素材

## 1. 研究開始当初の背景

調理科学一般にみられる“できあがり”時の食物の物理状態の評価には、添加した物質の質量あたりの評価と体積あたりの評価がある。質量あたりの評価は材料の添加量に基づいた評価であるが、調理科学では全体の体積が膨張することにより系全体では分子間相互作用が強まった場合でも体積あたりの評価では分子間相互作用が弱くなると言った現象が見られる。実際の調理科学での分子間相互作用は、硬さなどの評価項目として表現されることが多い。その他にも、ペクチンに糖を添加した場合の糖の種類による粘度上昇効果の違いがみられ、この原因は糖の疎水性相互作用の違いであると推察してきた (Sato et al., 2004)。一方、ベビーフードに用いられる増粘剤として、キサンタンガムやグアガムなどが頻繁に用いられているため、ベビーフード内ではそれらの増粘剤と糖の間に相互作用が生じている。そこで、頻繁に多用されているキサンタンガムの選定理由を分子レベルで追求することが急務となっている。

## 2. 研究の目的

この申請による研究課題では、20世紀の大きな発見であるアインシュタインの粘度に関する関係式とのずれを解析することにより糖の分子構造を解明し、キサンタンガムなどベビーフードに添加される増粘剤の分子間相互作用変化への役割を明らかにすることに焦点をあてている。この申請課題による研究は、(1) 正確にモル体積  $\phi$  を測定し、(2) 粘度の B 係数を求め、(3) 分子形状を決定するという手順で行っ

た。

国内外の研究状況は、Einstein (1905) による溶媒の粘度 ( $k$ ) と溶液の粘度 ( $k^*$ ) の関係式 ( $k^*/k = 1 + 2.5 \phi$ ) (1906) から始まる。ただし、 $\phi$  は溶質のモル体積である。この研究で示すずれとは、 $\phi$  の係数 2.5 の数値のずれを判定することにある。また、Guifu and Timasheff (1997) は、 $\phi$  が溶液の密度と溶質の密度の差などによって求められることを示している。したがって、精度の高い密度計が必要となっている。

次に、粘度 B 係数に関する国内外での研究進行状況を述べる。粘度 B 係数は、溶媒と溶質の相互作用を反映し、溶質分子の大きさや形、および溶質と溶媒との相互作用による溶媒の構造変化により影響される (Miyajima et al., 1983) ことが論じられている。Miyajima らは、グルコース、マルトース、マルトトリオースの見かけのモル体積を精密な密度測定から求めて、それらの糖が水と相互作用することによる水構造の変化による寄与を分離している。また、粘度 B 係数の温度依存性で正の水和または負の水和が判断されている (Wang et al., 2000; Bai and Yan, 2003) ため、粘度 B 係数と温度との関係を調べることは実現可能である。

これまで、申請者らは、水溶液中のペクチン分子と糖分子の相互作用に関して議論し、糖の疎水性相互作用が糖の水素結合に加えてペクチン分子間相互作用に影響していることを明らかにした (Sato et al., 2004)。また、アルギン酸ナトリウムとスクロースの分子間相互作用の関係は研究分担者 (宮脇) が検討している (Miyawaki et al., 1999) が、調理科学では加温することが多いため、

常温以外の温度での低分子または高分子の分子間相互作用や両者が共存した場合の分子間相互作用の変化の解明が望まれる。

この補助金による研究の焦点は、糖による溶液構造変化で誘起されるキサントランガムなどの高分子水溶液に糖やアミノ酸を共存させて、水溶液の密度測定や粘度測定からキサントランガム分子間相互作用と共存低分子の役割を明らかにしようと試みるものである。さらに、アルギン酸ナトリウムの系とも比較することにある。

### 3. 研究の方法

#### (1) 糖や各種アミノ酸の水溶液構造の追跡

##### ①糖やアミノ酸の水構造パラメータの算出

研究代表者および研究分担者共に現有の精密温度測定器を用い、研究分担者である宮脇らが考案した振動を与えながら氷が溶ける融解温度から算出する方法 (Miyawaki et al., 1997) で、数種のアミノ酸水溶液の水溶液構造パラメータ (パラメータ  $\alpha$ ) を算出した。

##### ②粘度変化にともなう活性化エネルギーの算出

温度変化にともなう粘度の変化を追跡し、粘度変化に関わる活性化エネルギーを算出する。このデータをもとに、粘度上昇に関係する機構の解明に資する。

#### (2) 糖水溶液中におけるキサントランガム分子間相互作用の追跡

キサントランガム水溶液の低分子物質添加による水溶液構造の変化に関しては、すでに申請者のグループ (2004) が公表してきているペクチンの系へ適用した方法を用いた。ペクチンやアルギン酸ナトリウム分子間相互作用は、温度依存性を示し、これは温度上昇に伴い水素結合が切断されるためである。

そこで、キサントランガム—糖—水での系を調製し、その温度保存状態を変えて、キサントランガムの分子間相互作用の変化を追跡した。これにより、糖のエカトリアル OH 基数とキサントランガム分子間相互作用や、申請者のグループが提案している糖の種々の水構造パラメータとアルギン酸ナトリウム分子間相互作用の温度変化との関係を調べた。

#### (3) アミノ酸水溶液中におけるキサントランガム分子間相互作用の追跡

キサントランガムに糖を加えた系での検討 (上記の項目 2) と同様に、キサントランガムがグリシン、サルコシン、ベタインに示されるアミノ酸と共存した場合の分子間相互作用を調べた。

#### (4) テクスチュロメータの感度上昇のための改造とそれを用いたキサントランガム水溶液構造の微細変化の追跡

微細な変化に対応するテクスチュロメータを用いて、水溶液構造を追跡するシステムを構築する試みを基盤研究 C (平成 14 年度～平成 15 年度, 共存低分子による水溶液構造変化とペクチン水溶液物性の相関関係, 佐藤之紀 (研究代表者), 宮脇長人と共同) で行なった。その際、微細な物性変化を追跡できるテクスチュロメータ (研究代表者の研究室現有) により水溶液構造を分析する装置の試作からはじめ、各種低分子物質などが共存した場合の物性変化を追跡できるか、また粘性の寄与で説明できるかを検討した。この解析により、既にペクチン水溶液の物性は粘弾性と粘性の両方の寄与を受けているが主に粘性の寄与で説明できるという今までの実験結果を裏付けようと試みたが、感度の上昇が必要不可欠であるとの結論に至った。

#### ①省庁通達による高齢者食品試験法の理論解

析

平成6年に旧厚生省から通達として高齢者食品の物性基準が示されている。今までにない一定基準を設けたことは大いに評価できるが、測定方法の詳細に関する議論が必要である。たとえば、パラメータを応力（すなわち、圧力表示）で示している点にまず問題があり、なぜ問題があるのかやその改善点に関して議論した。

#### (5) コーンプレート型粘度計粘度, 回転粘度計, 振動式粘度計の粘度測定によるキサンタンガム分子間相互作用の比較

すべての粘度計が測定する液体に対して力をかけ、その応力を測定して粘度を算出している。それぞれの粘度計によって、加える力の方向や程度が異なっているために、種々のタイプの粘度計がある。また実験を進めるにあたって、サンプルの少量化が必要であり、これまでも回転粘度計を改良して少量サンプルアダプタの設置を行ってきた。しかし、ビポットレスの回転粘度計を少量サンプル化する必要がある。また、コーンプレート型粘度計は、回転粘度計と比べ、回転による力を加えている点で同じ原理ではあるが、コーンプレートで試料の水分蒸発を防いでいることに特徴がある粘度計であると同時に、数mlのサンプル量でも測定可能である利点がある。そこで、液体の性質または糖の添加による分子間相互作用の進行程度によって、これらの粘度の機器による相関を検討する。これらの課題に対して、キサンタンガムを中心に議論する。さらに、高分子間相互作用を示す溶液物性パラメータを提示する。

ポリエチレングリコール (PEG35000) , デキストラン T40 (Dex), ペクチン (Pec), アルギン酸ナトリウム (Alg), キサンタンガム (Xan) 水溶液のそれぞれにスクロースを共存

させ、回転粘度計で各水溶液の  $\eta_H$  を測定した。また、スクロース添加量と水の質量からその系の粘度 ( $\eta_L$ ) と水分活性 ( $A_w$ ) を文献で示された式から算出し、スクロースが共存していない高分子水溶液の比粘度 ( $\eta_{sp}$ ) を高分子濃度  $C$  で除した溶液物性パラメータ  $\eta_{sp,0}/C$ ,  $A_w$  に伴う  $\eta_H$  の変化量 ( $-d\eta_H/dA_w$ ), および  $A_w$  に伴う比粘度の変化 ( $-d\eta_{sp}/dA_w$ ) を求めた。

#### 4. 研究成果

##### (1) 糖や各種アミノ酸の水溶液構造の追跡

試験した3種類のアミノ酸水溶液の  $\eta_s$  は、糖水溶液と同様に、濃度の上昇に伴って上昇し、温度上昇に伴って減少した。おおむね、粘度の活性化エネルギーは、糖水溶液の場合と同様にほとんど水の場合の活性化エネルギーと同様レベルであった。次に、同一温度下では、アミノ酸添加量が増えた場合に系の  $\eta$  は低下した。このことは、ペクチン分子間相互作用における糖の影響とは大きく異なる点である。

一方、アミノ酸の水構造パラメータであるパラメータ  $\alpha$  は、ベタイン<サルコシン<グリシンの順であった。また、グリシンの値は、糖や多くのアミノ酸が負の値を示していたのに対し、正の値を示していた。すなわち、グリシンなどのアミノ酸は水溶液中でペクチン分子の会合を阻害し、グリシンは高濃度領域で分子会合していると思われた。

##### (2) 糖水溶液中におけるキサンタンガム分子間相互作用の追跡

キサンタンガム濃度を一定(1%)とし、そこに低分子の共存物質としてスクロースなどの糖類を添加した場合、粘度は糖類の共存により増加したが、粘度の活性化エネルギーは糖の共存の有無にかかわらず、ほとんどゼロか負の値を示した。この

ことから、キサンタンガムの分子間相互作用は、糖類による水溶液構造変化に依存しないことが示された。

#### (3) テクスチュロメータを用いたベビーフードモデルの水溶液構造の追跡

キサンタンガムのテクスチュロメータで得られたチャートの形状は他の増粘剤とほぼ同様であったが、他の増粘剤に比べて水溶液構造が密であると推定された。

#### (4) 糖や各種アミノ酸の水溶液構造の追跡

水溶液中の糖の partial molar volume ( $\phi$ ) は、糖の structure-making effect や structure-breaking effect と関連することが知られている。そこで、グルコースやスクロースなど6種類の 1.0mol/L 以下の糖水溶液を調製し、それらの水溶液の 5-40°Cでの密度 ( $\rho$ ) を精密密度計で測定した。 $\phi_v$  の定義から、溶質の分子量  $M_2$ , 水溶液の  $\rho$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ), 蒸留水の  $\rho_0$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ), および溶質の容量モル濃度  $c$  からなる計算式を確認し、 $\phi_v$  の 25°Cでの無限希釈状態の  $V_2$  を求めたところ、それらの  $V_2$  は文献値とほぼ一致した。 $V_2$  の絶対値は、ペントースよりもヘキソースが高く、単糖よりも2糖のほうが高いことから、 $V_2$  と水溶液構造が正の相関を示すことを意味する。糖の  $V_2$  の温度変化を検討したところ、温度が低下するにつれて  $V_2$  は減少した。これは、温度低下に伴い水の分子間水素結合が糖・水間水素結合よりも強くなり、糖の水和層がはぎ取られたことを示唆している。さらに、Herscovits and Kelly (1973) による水パラメータ  $h$  を  $h = (1000B/\nu - V_2) / 18$  から求めた。ここで、 $\nu$  は分子の大きさに関する係数で、アレンシュタインによる無限希釈状態での値である 2.5 を用いた。また、 $B$  は粘度  $B$  係数である。温

度低下によるスクロースの水和の増加は、粘度  $B$  係数に示されるスクロースと水分子の結合が増強される要因とスクロースの体積効果の2つの要因がともに  $h$  の増加方向へシフトしていることが示された。なお、これらの物理状態は、グルコースなど他の糖にもみられた。

#### (5) コーンプレート型粘度計および回転粘度計の粘度測定による分子間相互作用の比較

コーンプレート型粘度計と2重円筒型回転粘度計での粘度測定には若干の差が見られたが、概ね同レベルと思われた。物理定数としての粘度は、ずり速度依存性が認められないドメインでの値が適切と思われ、キサンタンガムを除く、ポリエチレングリコール 35000, デキストラン T40, ペクチン, ならびにアルギン酸ナトリウムなどの食品高分子は、2%水溶液を調製することが可能であった。食品高分子の水溶液のうち、キサンタンガムは非ニュートン流動の性質が強く表れ、上記の濃度の4倍薄い0.5%水溶液でもずり速度依存性が認められた。そこで、還元粘度を高分子濃度で除した  $\eta_{sp,0}/C$  を求めることにした。

$\eta_{sp,0}/C$  は、高分子の分子量のオーダーとほぼ一致し、PEG35000, Dex < Pec, Alg < Xan であった。高分子水溶液にスクロースが共存した場合、 $-d\eta_H/dAw$  が上昇したが、スクロース水溶液のみでも同じ傾向がみられたので、バックグラウンドのスクロースによる粘度上昇の寄与が推定された。そこで、バックグラウンドの影響を除去するため  $-d\eta_{sp}/dAw$  を調べたところ、 $-d\eta_{sp}/dAw$  がほとんどゼロである高分子 (PEG35000, Dex), 正の  $-d\eta_{sp}/dAw$  を示す高分子 (Pec, Alg), 負の  $-d\eta_{sp}/dAw$  を示す高分子 (Xan) に明確に分けることができた。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① 佐藤之紀・宮脇長人, 高齢者用食品試験法で得られる液状食品に関する力学物性パラメータの物理学的意味, 日本家政学会誌, 査読有, 58 巻, 2007, 261-270
- ② Y. SATO and O. MIYAWAKI, Analysis of Intermolecular Interaction among Pectin molecules in Aqueous Sugar Solutions. Food Science and Technology Research, 査読有, 14 巻, 2008, 232-238

[学会発表] (計 9 件)

- ① 佐藤之紀・唐島麻貴子・宮脇長人, 糖水溶液中におけるキサンタンガム分子間相互作用, 日本食品工学会第 8 回 (2007 年度) 年次大会, 2007 年 8 月 2-3 日, 関西大学 (大阪府).
- ② 佐藤之紀・岡林美沙・宮脇長人, テクスチュロメータを用いた高齢者用食品試験法による鉛玉添加固液モデル食品の物理状態の解析, 日本調理科学会平成 19 年度大会, 2007 年 8 月 30-31 日, お茶の水女子大学 (東京都).
- ③ 岡林美沙・櫻井梓・古川弘子・松井慶子・佐藤之紀, 高齢者用食品試験法で得られる液状食品の” 堅さ ” パラメータの測定条件, 平成 19 (2007) 年度日本家政学会中国・四国支部総会・研究発表会, 2007 年 10 月 13-14 日, 島根大学 (島根県).
- ④ 佐藤之紀・宮脇長人, 高齢者用食品試験法で得られる液状食品に関する力学物性パラメータの物理学的意味, 第 55 回レオロジー討論会, 2007 年 11 月 1-3 日, 金沢大学 (石川県).
- ⑤ 佐藤之紀・宮脇長人, 水溶液中の糖の partial molar volume の温度依存性, 日本農芸化学会, 2008 年 3 月 26-29 日, 名城大学 (名古屋).
- ⑥ 佐藤之紀・宮脇長人, 水溶液中の糖の partial molar volume と水和パラメータの温度依存性, 日本食品工学会大会, 2008 年 8 月 5-6 日, 東京海洋大学.
- ⑦ 佐藤之紀・宮脇長人, 糖水溶液中の高分子間相互作用の解析, 日本農芸化学会大会, 2009 年 3 月 28 日, マリンメッセ福岡.
- ⑧ 佐藤之紀・關藤祐加・宮脇長人, 水溶液中のアミノ酸の partial molar volume と水和パラメータの温度依存性, 日本食品工学会大会, 2009 年 8 月 1-2 日, 石川県立大学.
- ⑨ 佐藤之紀・宮脇長人, スクロース含有高分子水溶液の見かけの粘度の解析, 日本農芸化学会大会, 2010 年 3 月 29 日, 東京大学駒場キャンパス.

[図書] (計 2 件)

- ① 石永正隆ら, 朝倉書店, 食品学・食品機能学, 2007, 総ページ 192
- ② 大鶴勝ら, 朝倉書店, 食品加工・安全・衛生, 2007, 総ページ 163

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 之紀 (SATO YUKINORI)  
県立広島大学・生命環境学部・准教授  
研究者番号: 50226015

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

宮脇 長人 (MIYAWAKI OSATO)  
石川県立大学・生物資源環境学部・教授  
研究者番号: 80012053