

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 2 日現在

機関番号：15401

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009 ～ 2011

課題番号：21780126

研究課題名（和文） 多成分多相系でのガラス転移特性の解明と食品のガラス化予測モデルの構築

研究課題名（英文） Glass transition properties of multi-component and multi-phase system and prediction model of glass transition in food

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・講師

研究者番号：00454140

研究成果の概要（和文）：モデル食品として多糖類、単糖類、水及びそれらの混合物を用い、ガラス転移温度を熱測定によって調べた。得られた結果を整理し、ガラス転移温度の組成依存性を明らかにした。また、実在する食品としてクッキーを用い、その軟化温度を力学測定によって調べた。得られた軟化温度に対しても、先述のガラス転移温度と同様の解析手法が適用可能であり、これらの結果を整理することでガラス転移温度の予測アプローチを導いた。

研究成果の概要（英文）：Polysaccharide, monosaccharide, water, and their mixtures were used as model food samples, and their glass transition temperature was investigated by using a thermal analysis. The relationship between glass transition temperature and composition was revealed. On the other hand, cookie was used as a food sample, and its softening temperature was investigated by using a mechanical analysis. The softening temperature could be analyzed as similar to glass transition temperature. From these results, prediction approach of their glass transition temperature was proposed.

交付決定額

（金額単位：円）

|         | 直接経費      | 間接経費      | 合計        |
|---------|-----------|-----------|-----------|
| 2009 年度 | 1,500,000 | 450,000   | 1,950,000 |
| 2010 年度 | 1,000,000 | 300,000   | 1,300,000 |
| 2011 年度 | 1,000,000 | 300,000   | 1,300,000 |
| 年度      |           |           |           |
| 年度      |           |           |           |
| 総計      | 3,500,000 | 1,050,000 | 4,550,000 |

研究分野：農学

科研費の分科・細目：農芸化学・食品科学

キーワード：ガラス転移、示差走査熱量計、レオメーター、軟化、乾燥食品

## 1. 研究開始当初の背景

殆どの乾燥食品が少なくとも部分的に非晶質にあり、水分含量や温度の変化によってガラス-ラバー転移（ガラス転移）する。ガラス状態では系の巨視的な分子運動性は見かけ上凍結した状態にあることから、高い貯蔵性が期待される。また、弾性的な性質が食感に反映される。一方、ラバー状態では系の分子運動性は比較的高い状態にあるため、貯

蔵性は期待できない。また力学的性質は粘弾性へと変化する。したがって、乾燥食品のガラス転移温度（Tg）を理解することが、その加工性、貯蔵性、食感などを設計する上で重要といえる。このような知見に基づき、これまでに様々な食品及び食品成分のガラス転移曲線（Tgの水分含量依存性）が報告されてきた。しかし、それらの多くは比較的組成が簡単な食品（乾燥糊化澱粉、乾燥魚肉、乾燥

果実など)を対象としたものであり、様々な成分が混在した加工食品の Tg に関する報告は少ない。また、現在集積しつつある Tg データを整理することで、Tg が未知の食品に対する予測に結び付けるアプローチは殆ど無かった。

## 2. 研究の目的

既往の研究報告によると、食品三大成分の中でガラス転移に最も寄与する成分は炭水化物(糖質)であり、その Tg に最も影響を及ぼすのは水であると考えられる。そこで、まずは様々な糖質と水との二成分系におけるガラス転移特性を調べ、文献値と併せてデータを整理した。次に糖質混合系におけるガラス転移特性の解明を検討した。これまでに単糖類の混合系における Tg を系統的に調べた研究結果は幾つか報告されている。しかし、多糖類と単糖類との混合系における Tg について系統的に調べた報告は殆ど無かった。そこで多糖類 - 単糖類二成分系でのガラス転移特性を調べた。更に本研究では実在する乾燥食品を研究対象とし、多成分多相系における Tg の評価方法を確立した上で、そのガラス転移特性を調べた。以上の結果を整理し、その予測アプローチについて検討した。

## 3. 研究の方法

### (1) 糖質 - 水二成分系でのガラス転移特性

試料として平均分子量及び結晶化度が異なる様々なイヌリンを用いた。イヌリンは片方の末端にグルコースを、それ以外にβ(2-1)結合によって連結したフルクトースを有した直鎖状の非晶質或いは半結晶性高分子(フルクタン)であり、近年では機能性食品素材として注目を集めている。しかし、グルカン(グルコースがα(1-4)結合によって連結した高分子)と比べるとそのガラス転移特性に関する報告は極めて少ない。したがって、イヌリンのガラス転移特性を明らかにすること自体にも大きな意義が認められる。

減圧乾燥によって各種イヌリンの残存水分を除いた後、様々な湿度条件で保持することで水分含量を調節した。試料の水分含量を常圧乾燥法によって、Tg を示差走査熱量計(DSC)によって、それぞれ調べた。また、その他の糖質(グルカンなど)の Tg データを文献から整理し、イヌリンと同様の解析アプローチの適用を検討した。

### (2) 多糖類 - 単糖類二成分系でのガラス転移特性

試料としてデキストリン-グルコース及びデキストリン-マルトース混合試料を用いた。これらの試料はグルコース分子のみによって構成されるため、糖質混合系のガラス転移特性に関する基礎知見を収集する目的に適した

モデルといえる。

様々な割合で調製した混合水溶液を凍結乾燥することで非晶質粉末を得た。残存水分を十分に取り除いた後に、試料の Tg を DSC によって調べ、その組成依存性を明らかにした。

### (3) クッキーのガラス転移特性

クッキーは多糖類(小麦澱粉)、単糖類(ショ糖)、タンパク質(卵白及び小麦グルテン)及び脂質(バター)を含んだ多成分多相系であり、本研究目的に適した食品といえる。

市販の無塩バター、上白糖、全卵に小麦粉を加えた混合物を 180°C で 12 分間焼成することでクッキーを得た。これを減圧乾燥することで残存水分を除いた後、様々な湿度条件で保持することによって、クッキーの水分含量を調節した。試料の水分含量を常圧乾燥法によって、Tg を DSC によって、それぞれ調べた。後述の通り、多成分多相系を対象とした熱測定では、様々な成分の熱応答を連続的に捉えてしまい、ガラス転移に伴う熱応答が不明確となる。そこで、レオメーターに温度制御システムを組み込んだ装置を設計し、これによって得られる軟化温度(Ts)を調べ、Tg と関連付けた。

## 4. 研究成果

### (1) 糖質 - 水二成分系でのガラス転移特性

DSC 昇温曲線上に認められたベースラインの吸熱シフトの開始点を Tg として読み取り、水分含量に対してプロットした(図 1)。いずれの試料においても水分含量の増加と共に Tg は低下し、その挙動は Gordon-Taylor 式(式 1)によって表すことができた。

$$Tg = (Tg1 + kTg2) / (W1 + kW2) \quad (式 1)$$

ここで W1 及び W2 はイヌリン及び水の重量分

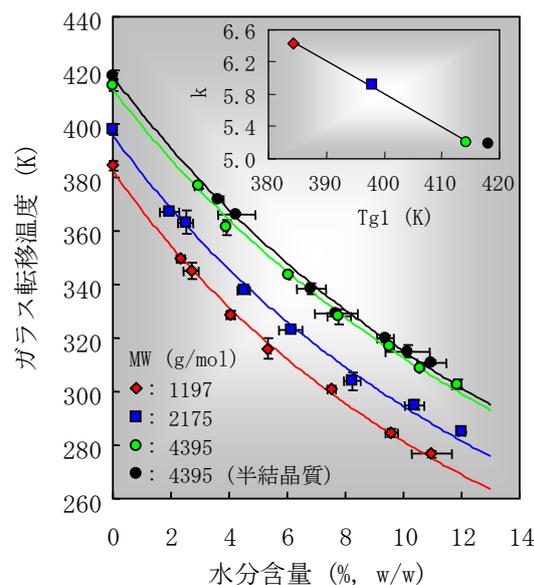


図 1 イヌリン - 水系の Tg

率を、Tg1 及び Tg2 はイヌリン及び水の単成分でのガラス転移温度 (K) を、k はイヌリンと水との相互作用を表す定数 (無次元) を、それぞれ意味する。式 1 によるフィッティング解析により、各試料の k を得ることができた。更に k と Tg1 との関係を調べたところ、両者には負の相関が認められた (図 1 の挿入図)。また、半結晶性試料は非晶質試料よりも数 K 程度、高温へシフトすることが明らかとなった。

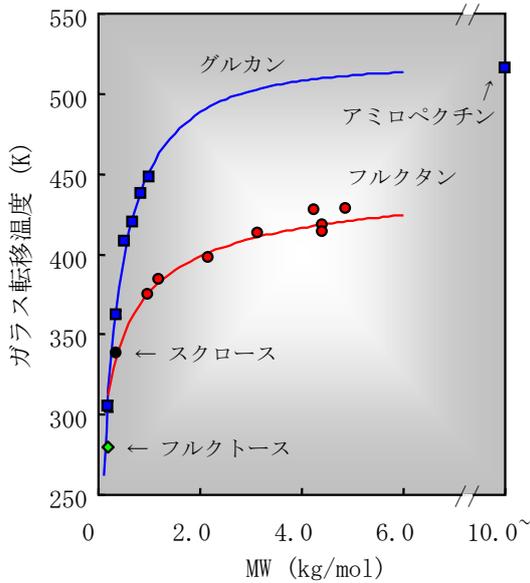


図 2 各種糖質の Tg1 と分子量との関係

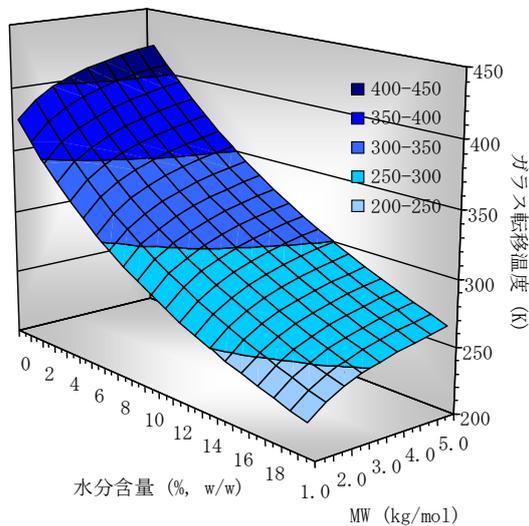


図 3 フルクタンの Tg (計算値)

一方、Tg1 と分子量 (MW) との関係を明らかにするため、両者を文献値と共にプロットした (図 2)。その結果、Tg1 の MW 依存性は拡張型指数関数 (式 2) によって表されるこ

とが明らかとなった。

$$1 - Tg1/Tg\infty = \exp(-A/MW^n) \quad (\text{式 2})$$

ここで A (g/mol), Tg $\infty$  (K), n (0~1) は定数である。各値はフィッティング解析によって決定された。

以上の結果より、糖質の分子量から式 2 を用いて Tg1 を、Tg1 から図 1 の挿入図に示す結果を用いて k を、Tg1 及び k から式 1 を用いて Tg を算出することが可能となり、様々な分子量及び水分含量での Tg を予測することが可能となった。この結果は図 3 に図示される。本解析はフルクタンだけでなく、グルカンにも適用可能なことが確かめられたことから、幅広い展開が期待される。

## (2) 多糖類 - 単糖類二成分系でのガラス転移特性

グルコース及びマルトースはデキストリンに対して可塑剤として作用する。したがって、これら二成分系においては、先述の糖質 - 水二成分系のガラス転移特性と同様の傾向が期待される。しかし、糖質 - 水二成分系の場合、水の重量分率が 0.2 程度になると冷却過程において水が結晶化するため、その水分量以上での Tg は実測困難となる。したがって、式 1 が広い組成範囲において適用可能か否かは定かではない。

DSC 昇温曲線からガラス転移の開始点 (Tg-on) と終了点 (Tg-off) とを求め、それらを可塑剤の重量分率に対してプロットした。一例としてデキストリン - グルコース二成分系での結果を図 4 に示す。グルコースの重量分率が 0 から 0.1 の範囲において、混合物の Tg-on 及び Tg-off はグルコース濃度の増加と共に低下した。この挙動は式 1 によって表されるものであり、デキストリンがグルコースによって可塑化される過程に相当すると考えられる。しかし、グルコースの重量分率が 0.1~0.2 の範囲において、混合物の Tg-on は急激に低下し、Tg-on と Tg-off との温度差が高くなった。これは、大量のグルコースが系に存在することで、デキストリンがグルコースによって可塑化された領域 (高 Tg 領域) とグルコースが主体となった領域 (低 Tg 領域) とが生じ、それらのガラス転移が連続して起こるためと考えられる。グルコース主体のガラス転移領域はグルコース単成分での Tg-on (約 36°C) よりも明らかに高い Tg-on を示したことから、デキストリン - グルコース混合領域によって分子運動が抑制された状況にあるといえる。グルコースの重量分率が 0.2 以上の範囲において、混合物の Tg-on はグルコースの濃度増加と共に緩やかに低下した。一方、Tg-off はグルコースの重量分率が 0.5~0.6 の範囲において急激に低下し、Tg-on と Tg-off との温度差は再び低くなった。これは、グルコース濃度の更な

る増加によって、グルコース主体のガラス転移領域が系全体へと広がり、デキストリンが包埋された状態になったためと考えられる。デキストリン-マルトース系もこれと同様のガラス転移挙動を示すことが明らかとなった。

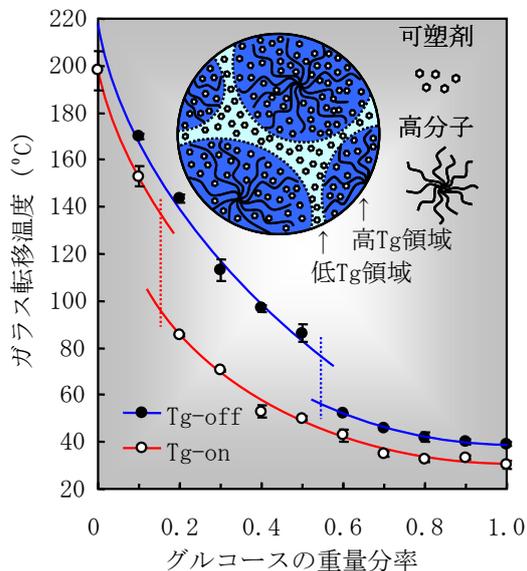


図4 デキストリン-グルコース系の Tg

以上の結果は、多糖類-単糖類系において単糖類がある濃度以上混在するとき、そのガラス転移は単糖類が支配的となることを示している。したがって、様々な成分が混在した加工食品の Tg を予測する場合、単糖類などの低分子成分が有する Tg に着目することが重要と考えられる。これについて検証するため、以下では実在する乾燥食品としてクッキーを取り上げ、そのガラス転移特性を調べることにした。

### (3) クッキーのガラス転移特性

クッキーの DSC 昇温測定結果の一例を図 5 に示す。通常、ガラス転移はベースラインの吸熱シフトとして検出されるが、組成が複雑なクッキー試料においては、明確なガラス転移が観測されなかった。これは、様々な成分の熱応答が連続的に捉えられた結果、ガラス転移に伴う熱応答が覆い隠されたためと考えられる。そのため、ここではガラス転移に伴う力学的応答を昇温レオロジー測定によって捉える方法を採用した。その測定結果の一例を図 6 に示す。これにより応力の急激な低下が認められ、その開始点を軟化温度 ( $T_s$ ) として求めることができた。 $T_g$  が既知の非晶質であるイヌリンの  $T_s$  についても同様に測定し、 $T_s$  と  $T_g$  との間には正の相関があることが認められた。これにより、クッキーの  $T_s$  を  $T_g$  と関連付けることが可能となった。

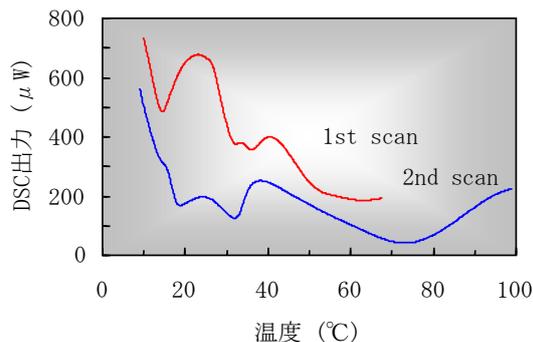


図5 クッキーの DSC 昇温測定結果

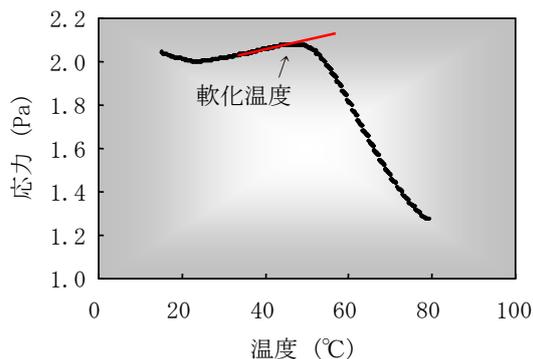


図6 クッキーの昇温レオロジー測定結果

クッキーの  $T_s$  を水分含量に対してプロットしたところ、図 1 に示した結果と同様に、水分含量の増加と共に  $T_s$  が低下することが明らかとなった。また、水分含量がゼロのときの  $T_s$  を算出したところ、ショ糖単成分での  $T_g$  よりも  $20^\circ\text{C}$  程度高温なことが明らかとなった。クッキーの主成分が小麦澱粉とショ糖であることを踏まえると、そのガラス転移に対してはショ糖が支配的に作用するものと考えられる。これは、先述の結果 (図 4) を合理的に反映したものである。乾燥食品の  $T_g$  予測においては、その主成分における高分子と低分子との割合からガラス転移の支配因子を絞り込むことができる。また、各成分及び混合系での  $T_g$  は先述のアプローチ (図 3 及び図 4) にしたがって予測することができると考えられる。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

1. Kiyoshi Kawai, Yoshio Hagura, Discontinuous and heterogeneous glass transition behavior of carbohydrate polymer-plasticizer systems, Carbohydrate Polymers, in press, 査読有

2. 川井清司, 深見 健, Pariya Thanatuksorn, Chotika Viriyarattanasak, 梶原一人, 親水性高分子におけるガラス転移温度の予測, 低温生物工学会誌, 57, 117-120, 2011, 査読有
3. Kiyoshi Kawai, Ken Fukami, Pariya Thanatuksorn, Chotika, Viriyarattanasak, Kazuhito Kajiwara, Effects of moisture content, molecular weight, and crystallinity on the glass transition temperature of inulin, Carbohydrate Polymers, 83, 934-939, 2011, 査読有
4. 川井清司, 羽倉義雄, 親水性高分子のガラス転移温度に及ぼす単糖の影響, 低温生物工学会誌, 56, 151-154, 2010, 査読有
5. 川井清司, 辻 香麻里, Paveena Srirangsan, 鈴木 徹, モデル凍結乾燥食品のガラス転移温度と保存性, 低温生物工学会誌, 56, 13-17, 2010, 査読有

〔学会発表〕(計7件)

1. 川井清司, 深見 健, Pariya Thanatuksorn, Chotika Viriyarattanasak, 梶原一人. イヌリンの水分含量, 平均分子量及び結晶化度がガラス転移温度に及ぼす影響. 第60回日本応用糖質科学会大会, 2011年9月28日, 北海道大学
2. 川井清司, 坂井佑輔, 羽倉義雄, クッキーのガラス転移と破断特性, 日本食品工学会第12回年次大会, 2011年8月5日, 京都テルサ
3. 川井清司, 深見 健, Pariya Thanatuksorn, Chotika Viriyarattanasak, 梶原一人, 親水性高分子におけるガラス転移温度の予測, 第56回低温生物工学会大会, 2011年7月8日, 岩手大学
4. 川井清司. 糖質のガラス転移特性の解明とその利用. 平成22年度日本応用糖質科学会中国・四国支部シンポジウム, 2010年11月19日, (独)酒類総合研究所
5. Kiyoshi Kawai, Ken Fukami, Pariya Thanatuksorn, Chotika Viriyarattanasak, Kazuhito Kajiwara. Prediction of glass transition temperature for malto- and fructo-saccharides. 11th International Symposium on the Properties of Water. September 5-9, 2010. Hotel Hacienda Jurica, Querétaro, México
6. 川井清司, 深見 健, Pariya Thanatuksorn, Chotika Viriyarattanasak, 梶原一人. イヌリンのガラス転移温度の予測に関する研究. 日本食品工学会第11回年次大会, 2010年8月4日, 東京海洋大学
7. 川井清司, 羽倉義雄. 親水性高分子のガラス転移温度に及ぼす単糖の影響. 第55回低温生物工学会大会, 2010年6月26日, 東京工業大学

## 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・講師

研究者番号: 00454140