

令和 4 年 5 月 6 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K05516

研究課題名(和文) 油脂含有食品における力学的ガラス転移特性の解明と食感制御モデルの構築

研究課題名(英文) Mechanical glass transition temperature and texture properties of deep-fried foods

研究代表者

川井 清司 (KAWAI, Kiyoshi)

広島大学・統合生命科学研究科(生)・教授

研究者番号：00454140

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：一般に固体食品は非晶質であり、水分変化によってガラス-ラバー転移(ガラス転移)する。ガラス転移温度を理解することで食感変化の予測や制御が可能になると期待されるが、フライ衣のような高油脂含有食品のガラス転移挙動に関する知見は乏しかった。本研究ではフライ衣モデルの力学的ガラス転移温度と食感変化との関係を明らかにすることを目的とした。フライ衣モデルの力学的ガラス転移温度は水分および油脂含量の増加と共に低下した。一方、トレハロースの添加によって油脂含量は低下し、力学的ガラス転移温度は上昇した。また、脆性破壊挙動が強調された。これらの結果は、トレハロースと小麦澱粉との水素結合形成によるものと考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

一般に固体食品は非晶質であり、水分含量の低下によってガラス化すること、ガラス状態になることでサクサクとした食感が生まれることなどが知られている。これまで食品のガラス転移は親水性成分の性質として扱われてきており、測定上の難しさもあって、高油脂含有食品のガラス転移挙動については十分に調べられてこなかった。本研究では、フライ衣モデル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明らかにし、食感制御について検討した。フライ衣のガラス転移温度が高いことは、調理後の吸湿過程において食感が軟化し難いことを意味する。本研究成果はフライ食品の賞味期限の延長やフードロス削減などに貢献するものと期待される。

研究成果の概要(英文)：Solid foods are commonly in an amorphous state, and thus they show a glass-rubber transition (glass transition) at glass transition temperature. The brittleness or crispness of low moisture foods is lost when glass transition occurs as a result of water sorption. However, glass transition behavior of high-fat foods such as deep-fried foods was not enough understood. The purpose of this study was to clarify the relationship between mechanical glass transition temperature and texture properties of deep-fried food models. Mechanical glass transition temperature of deep-fried food models decreased with increases in water and oil contents because of their plasticizing effect. Trehalose reduced the oil content and elevated the mechanical glass transition temperature. In addition, trehalose emphasized brittle fracture properties. These results will be originated from the hydrogen-bonding formation between trehalose and wheat starch.

研究分野：食品工学

キーワード：ガラス転移 フライ食品 食感

### 1. 研究開始当初の背景

固体食品は(少なくとも部分的に)非晶質であり、温度および水分変化によってガラス-ラバー転移(ガラス転移)する。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、両者は縦軸を温度、横軸を水分含量で表した状態図上のガラス転移温度曲線によって隔てられる(図1)。ガラス状態にある食品は硬いのに対し、ラバー状態では柔らかい性質を示すため、食品のガラス転移温度曲線を明らかにすることで、それを基軸とした様々な技術戦略(加工の最適化、保存条件の設定、食感制御)が可能になる。

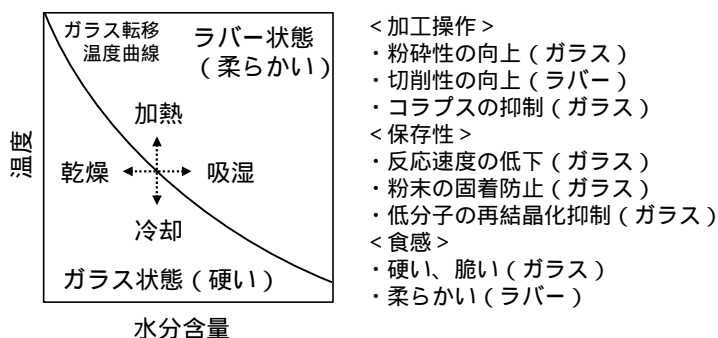


図1 食品のガラス転移温度曲線とそこから導かれる技術戦略

調理直後のフライ衣はサクサクとした食感を示すが、時間が経過するとベチャッとした食感になる。この物理的劣化はフライ衣のガラス転移によって説明できると考えられる。食品のガラス転移温度を理解することで様々な技術戦略が可能になるが、組成が複雑な多成分系のガラス転移温度は実測困難という問題があった。例えば、示差走査熱量計は非晶質材料のガラス転移温度を決定するために最もよく利用される測定技法だが、油脂の熱応答がガラス転移に伴う応答を覆い隠す、小麦粉はガラス転移に伴う熱容量変化が小さい、などの理由により、ガラス転移を捉えることが困難なためと考えられる。

このような背景の下、申請者らはレオメーターに温度制御装置を取り付けた昇温レオロジー測定を構築した。この方法では、ガラス状態の試料に一定外力によって発生する歪みを与えた状態で昇温し、ガラス転移に伴う軟化を荷重低下として捉えることができる。これによって、これまで示差走査熱量測定では捉えることができなかった市販のクッキー、ナッツ、揚げ玉などの高油脂含有食品のガラス転移挙動を、力学的ガラス転移として評価可能なことを示した<sup>1-3)</sup>。

### 2. 研究の目的

これまで食品のガラス転移温度は親水性成分の性質として扱われており、測定上の難しさもあって、高油脂含有食品のガラス転移挙動は十分に調べられてこなかった。本研究では、水分、油脂、改質剤がフライ衣モデルの力学的ガラス転移温度および食感に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) フライ衣モデルの調製

氷水で冷やしたバター(水:乾燥薄力粉=1.6:1.0)を調製し、180 に設定したオイルバス内の食用油に一定条件で滴下した。数分後に食用油から取り出し、常温で冷ました。同様に、乾燥薄力粉に対して5~20%(w/w)のトレハロース、コーンスターチ、糖アルコール混合物を添加した試料も調製した。これらの残存水分を減圧乾燥によって十分に除去した後、様々な飽和塩が共存したデシケータ内(25 )で数週間保存することで水分活性( $a_w$ )を調節した。飽和塩には塩化リチウム( $a_w = 0.113$ )、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( $a_w = 0.529$ )、臭化ナトリウム( $a_w = 0.576$ )、塩化ナトリウム( $a_w = 0.755$ )、塩化カリウム( $a_w = 0.843$ )を用いた。

試料の油脂含量を調節するため、減圧乾燥した試料の油脂を、ジエチルエーテルを用いたソックスレー抽出によって除去した(脱脂試料)。また、20%の油脂を含むジエチルエーテルに脱脂試料を浸した後、ジエチルエーテルを蒸発させることで油脂含量20%の試料を調製した。

#### (2) 多孔質アミロペクチン固体の調製

10%ワキシーコーンスターチ(アミロペクチン)懸濁液およびワキシーコーンスターチに対して5、10、20%トレハロースを添加した懸濁液を調製した。懸濁液はマグネットスターラーで攪拌しながら熱水中で澱粉を糊化させ、円柱の鋳型(直径20mm×高さ10mm)に入れた。これを-25 の冷凍庫で一晩予備凍結した後、-35 から5 まで徐々に昇温しながら約11Paの圧力で34

時間かけて凍結乾燥した。多孔質アミロペクチン固体を鋳型から取り出し、減圧乾燥によって予め十分に水分を取り除いた後、様々な飽和塩が共存したデシケータ内(25℃)で2週間以上保存することで $a_w$ を調節した。飽和塩には塩化リチウム、酢酸カリウム、塩化マグネシウムを用いた。

#### (3) 水分含量

各試料の水分含量は常圧乾燥法によって調べた。

#### (4) 油脂含量

各試料の油脂含量はジエチルエーテルを用いたソックスレー抽出法によって調べた。

#### (5) 力学的ガラス転移温度

各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。フライ衣モデル(十数個)をサンプルホルダーに入れ、約0.5mm/minに調節した試料台に設置した。初期荷重80Nを与えた状態で保持し、3℃/minで昇温した。得られた荷重-温度曲線より、荷重低下開始温度を力学的ガラス転移温度として読み取った。

#### (6) 等温応力緩和挙動

各試料の等温応力緩和挙動をレオメーターによって調べた。フライ衣モデル(十数個)を試料ホルダーに入れ、25℃に調節した試料台に設置した。初期荷重80Nを与えた状態で、3分間保持し、応力緩和度を求めた。

#### (7) テクスチャー

各試料の破断特性をレオメーターによって調べた。フライ衣モデル一粒を試料台に置き、円盤型プランジャーを用いて、0.5mm/sにて圧縮破断した。得られた荷重-変位曲線より第一破断ピークを決定し、破断荷重(N)、破断歪み(mm)、破断エネルギー(mJ)を評価した。また、変位2.5mmまでの破断ピーク数をカウントした。

### 4. 研究成果

#### (1) 糖質の種類による影響

各試料の水分含量を $a_w$ に対してプロットすることで水分吸着等温線を作成し、Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB)式(式1)によって解析することで、単分子層吸着水分を求めた。

$$W = W_m \cdot C \cdot K \cdot a_w / \{ (1 - K \cdot a_w) (1 + (C - 1) K \cdot a_w) \} \quad (\text{式1})$$

ここで $W$ は水分含量(g/g-DM)、 $W_m$ 、 $C$ 、 $K$ は定数であり、 $W_m$ は単分子層吸着水分(g/g-DM)を表す。無添加、10%トレハロース添加、10%コーンスターチ添加試料間での比較において、いずれも単分子層吸着水分は油脂含量の低下と共に高くなった。油脂がフライ衣モデルの水とサイトを減少させたためと考えられる。一方、各種添加物が単分子層吸着水分に及ぼす影響は殆ど無かった。

各試料の荷重-温度曲線より力学的ガラス転移温度を決定し、水分含量に対してプロットした。ガラス転移温度は水分含量の増加と共に直線的に低下した。これは、水の可塑効果によるものと考えられる。この直線関係より、ガラス転移温度が25℃になるときの水分含量(ガラス転移水分)を決定した。また、先述のGAB式を用いて、ガラス転移温度が25℃になるときの $a_w$ (ガラス転移 $a_w$ )を決定した。ガラス転移水分およびガラス転移 $a_w$ は、吸湿に伴うガラス転移を表す指標であり、これらの値が高いほど、吸湿耐性が高い(ガラス状態を維持しやすい)ことを意味する。無添加および10%コーンスターチ試料間において各水分含量でのガラス転移温度に大きな差は認められなかった。一方、10%トレハロース試料は有意に高いガラス転移温度を示し、ガラス転移水分およびガラス転移 $a_w$ も高くなることが分かった。いずれの試料も油脂含量の増加によって各水分含量でのガラス転移温度は低下した。その結果として、ガラス転移水分およびガラス転移 $a_w$ も低下した。

各試料の荷重-時間曲線より、一定温度(25℃)および一定時間(3分)における応力緩和度を評価した。ガラス状態(ガラス転移水分およびガラス転移 $a_w$ 以下の水分および $a_w$ )にある試料は低い応力緩和度を示した。ガラス化した材料は粘性率が非常に高いため、殆ど緩和しなかったと考えられる。一方、ラバー状態(ガラス転移水分およびガラス転移 $a_w$ 以上の水分および $a_w$ )にある試料は、水分および $a_w$ が増加するほど応力緩和度が高まった。試料がラバー状態になることで分子運動性が回復し、粘弾性体としての性質を示すためと考えられる。本結果により、先述のガラス転移水分およびガラス転移 $a_w$ の妥当性を確認することができた。

各試料の荷重-変位曲線より、破断荷重、破断変位、破断エネルギー、破断ピーク数を決定した。全試料のデータ解析結果より、破断荷重が低い試料は破断変位も低く、故に破断エネルギーが低いことが明らかとなった。ガラス状態にある試料は、いずれも低い破断エネルギーと高い破断ピーク数を示した。これらの挙動はサクサクとした食感に反映する脆性破壊の特徴を表すものであり、試料がガラス状態にあったことに由来すると考えられる。一方、ガラス転移水分およ

びガラス転移  $a_w$  よりも少し高い水分および  $a_w$  において、破断エネルギーは大きく上昇し、更に水分および  $a_w$  が増加すると、破断エネルギーは急激に低下した。また、破断ピーク数は水分および  $a_w$  によらず低い値にあった。これらの挙動はグニヤとした食感に反映する延性破壊の特徴を表すものであり、試料がラバー状態にあったことに由来すると考えられる。

以上の結果より、フライ衣モデルはガラス状態にあることでサクサクとした食感を反映する脆性破壊を示すこと、その力学的ガラス転移温度は水分含量だけでなく、油脂含量の増加によっても低下することが分かった。食品のガラス転移挙動はこれまでガラス転移温度曲線(ガラス転移温度対水分含量)として整理されてきたが、フライ衣においてはガラス転移温度曲面(ガラス転移温度対水分含量および油脂含量)によって表す必要がある(図2)。フライ衣モデルがガラス転移曲面より低い条件にあるとき、サクサクとした食感が期待される。

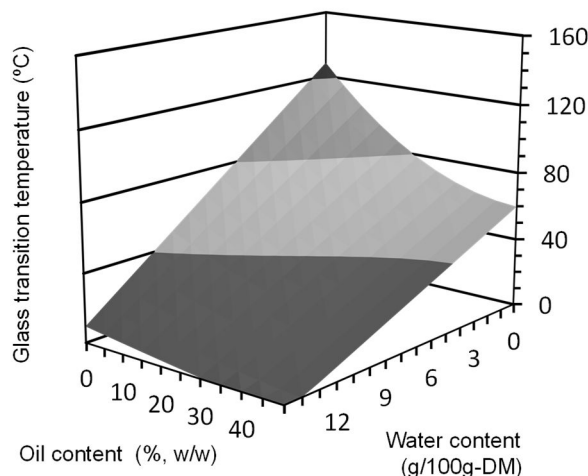


図2 水分含量および油脂含量がフライ衣モデルの力学的ガラス転移温度に及ぼす影響

## (2) 糖質の添加量による影響

先述の結果より、トレハロースの添加によってフライ衣モデルはガラス状態をより高い水分および  $a_w$  まで維持可能なことが分かったが、添加量による効果は調べていなかった。そこで、トレハロースの添加量がフライ衣モデルのガラス転移温度および食感に及ぼす影響を調べた。

各試料の油脂含量は、10%までの添加範囲においてトレハロース含量の増加とともに低下し、20%において若干増加に転じた。各試料の水分収着等温線を GAB 式(式1)によって解析し、単分子層吸着水分を求めた。トレハロース含量が単分子層吸着水分に及ぼす影響は殆どなかった。各試料の荷重-時間曲線より、応力緩和度を評価した。先述の結果を踏まえて、応力緩和度の  $a_w$  依存性に変化がみられる点をガラス転移  $a_w$  とした。無添加および5%トレハロース試料のガラス転移  $a_w$  と比較して、10%および20%トレハロース試料は高い値を示した。各試料の荷重-変位曲線より破断荷重および破断ピーク数を評価した。破断荷重は  $a_w$  の増加と共に直線的に増加したが、ガラス転移  $a_w$  を超えたところで飛躍的に増加した後、急激に低下する傾向を示した。一方、破断ピーク数は  $a_w$  の増加と共に直線的に低下し、ガラス転移  $a_w$  を超えたところで飛躍的に低下した後、十分に低い値で停滞した。ガラス転移  $a_w$  が高い試料ほど、高い  $a_w$  まで脆性破壊(低い破断荷重および高い破断ピーク数)を維持した。

フライ衣モデルは試料の熱履歴や組成が複雑なため、凍結乾燥多孔質アミロペクチン固体を試料に用いることで理解を深めることにした。凍結乾燥多孔質アミロペクチン固体にはアミロースや油脂が含まれず、高温加熱も行わないため、アミロペクチン、水、トレハロースの三成分系試料として捉えられる。多孔質構造は氷の昇華によって形成される。

フライ衣モデルと同様に、 $a_w$  の増加によって破断荷重は増加し、破断ピーク数は低下した。また、各  $a_w$  において10%トレハロース試料が最も低い破断荷重および最も高い破断ピーク数を示した。

アミロペクチンの様な房状高分子に低分子を加えると、アミロペクチン分子内に存在するフリースペースを埋めるように低分子が水素結合によって配置し、物理強度を高めることが知られている。この効果はアンチプラスチック化と呼ばれる。澱粉に対する水分子のアンチプラスチック化効果は報告されているが<sup>4)</sup>、トレハロースの様な二糖類においても、アミロペクチンと比べれば十分に分子サイズが小さいため、同様の効果が期待される。トレハロースがアンチプラスチック化効果によってアミロペクチン分子内のフリースペースを埋めた結果、フライ過程における油脂の流入が妨げられたと考えられる。先述の通り、油脂はフライ衣モデルのガラス転移温度を引き下げる可塑剤として作用することが明らかとなった。トレハロースの添加によって油脂が減ることはガラス転移温度の上昇を導く一因となる。更にトレハロース自体

はアンチプラスチサイザーとしてアミロペクチン分子内のフリースペースを埋めることで構造を強化し、力学的ガラス転移温度を高めたと考えられる。ガラス化したフライ衣モデルの脆性破壊は10%トレハロースの添加によって特に強調された。これは、アミロペクチン分子間に配置したトレハロースがアミロペクチン分子を水素結合によって結びつけた結果、これが破断点として振舞ったためと考えられる。トレハロース添加量が少ないとこの破断点は減り、トレハロース添加量が多いとアミロペクチン分子間を強固に結びつけてしまう。したがって、フライ衣モデルの脆性破壊を強調するためのトレハロースの添加には最適濃度があり、それが10%程度に相当すると考えられる。

### (3) 糖アルコールおよび油脂による影響

先述の結果を踏まえて、10%糖アルコール混合物および揚げ油の影響について調べた。添加した糖アルコール混合物のガラス転移温度が高いほど、油脂含量は若干低下する傾向にあった。また、破断荷重は低下し、破断ピーク数は増加する傾向にあった。これらの結果は糖アルコール混合物が小麦粉に対してアンチプラスチサイジング効果を発揮したためと考えられる。このことは、応力緩和度との相関性からも裏付けられた。非晶質のガラス転移温度はモル質量が低いほど低下する。高分子に対する低分子のアンチプラスチサイジング効果は、モル質量が低いほど効果的に発動すると考えられるが、試料が脆性破壊を示すにはガラス転移温度が高いことが望ましいと考えられる。揚げ油の固体油脂含量が高い場合、試料の構造は力学的に強化されたが油脂含量は大きく増加した。これは、フライ後に試料表面が急速に冷却されることで、内部にとどまった油脂のリークが妨げられたためと考えられる。

### <引用文献>

1. Sogabe T, Kawai K, Kobayashi R, Jothi J S, and Hagura Y: Effects of porous structure and water plasticization on the mechanical glass transition temperature and textural properties of freeze-dried trehalose solid and cookie. J Food Eng, 217: 101-107, 2018.
2. Jothi J S, Ebara T, Hagura Y, and Kawai K: Effect of water sorption on the glass transition temperature and texture of deep-fried models. J Food Eng, 237: 1-8, 2018.
3. Ebara T, Hagura Y, and Kawai K: Effect of water content on the glass transition and textural properties of hazelnut. J Therm Anal Calorim, 135: 2629-2634, 2019.
4. Pittia P and Sacchetti G: Antiplasticization effect of water in amorphous foods. A review. Food Chem, 106: 1417-1427, 2008.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Jakia Sultana Jothi, Le Trinh Ngoc Dang, Kiyoshi Kawai	4. 巻 267
2. 論文標題 Effects of trehalose and corn starch on the mechanical glass transition temperature and texture properties of deep-fried food with varying water and oil contents	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Food Engineering	6. 最初と最後の頁 109731-109741
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jfoodeng.2019.109731	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 川井清司	4. 巻 10
2. 論文標題 糖質の物理的性状変化の解明と食品における利用	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 日本応用糖質学会誌	6. 最初と最後の頁 24-29
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Trinh Ngoc Dang Le, Akane Matsumoto, Kiyoshi Kawai	4. 巻 68(4)
2. 論文標題 76.Trinh Ngoc Dang Le, Akane Matsumoto, and Kiyoshi Kawai*. Effects of trehalose content and water activity on the fracture properties of deep-fried wheat flour particles and freeze-dried porous waxy corn starch solids	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Applied Glycoscience	6. 最初と最後の頁 69-76
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.5458/jag.jag.JAG-2021_0007	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 2件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 松本茜, Le Ngoc Dang Trinh, Jakia Sultana Jothi, 羽倉義雄, 川井清司
2. 発表標題 糖質によるフライ衣の食感改質
3. 学会等名 日本食品工学会第21回（2020年度）年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 K. Kawai, J. S. Jothi, T. N. D. Le, and Y. Hagura.
2. 発表標題 Glass transition temperature of deep-fried food characterized by thermomechanical analysis
3. 学会等名 2nd Journal of Thermal Analysis and Calorimetry Conference and 7th V4 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 望月匠峰, 守谷悠月, 佐藤匡矢, 廣本好美, 羽倉義雄, 川井清司
2. 発表標題 食品のガラス転移特性の解明と品質設計への利用
3. 学会等名 2018国際食品工業展
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 川井清司
2. 発表標題 食品の物性制御における水の役割
3. 学会等名 公益社団法人日本食品科学工学会第65回大会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 川井清司
2. 発表標題 おいしさ(食感)を設計・維持するための食品工学的アプローチ
3. 学会等名 アグリビジネス創出フェア
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 川井清司
2. 発表標題 食品におけるガラス転移温度の制御と品質設計
3. 学会等名 平成30年度物理化学インターカレッジセミナーおよび油化学界面科学部会九州地区講演会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Le Ngoc Dang Trinh, Akane Matsumoto, Yuichi Kashiwakura, Takumi Tochio, Kiyoshi Kawai
2. 発表標題 Effect of sugar alcohol on the mechanical glass transition temperature and texture of deep-fried food
3. 学会等名 第66回低温生物工学会大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------