

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560908

研究課題名(和文) 糖類アモルファスマトリクスに収着した水分の状態および機能の非単一性

研究課題名(英文) Heterogeneity of the state and functionality of water molecules sorbed in an amorphous sugar matrix

研究代表者

今村 維克 (Imamura, Koreyoshi)

岡山大学・自然科学研究科・教授

研究者番号：70294436

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円、(間接経費) 1,170,000円

研究成果の概要(和文)：糖によって形成された非晶質固体(アモルファスマトリクス)は食品・医薬品において不可欠な素材である。本研究では、種々の糖類アモルファス試料について、個々の状態にある収着水の量を解析し、各試料の物理化学的特性と突き合わせることで、個々の収着状態にある水の物理化学的特性に対する寄与(機能)を明らかにした。約20種類の糖類を用いてアモルファス試料を作成し、それらの水分収着特性(水分収着等温線)とガラス転移温度(Tg)、および収着状態を解析した。

研究成果の概要(英文)：Amorphous materials, comprised of sugar molecules, exhibit high hygroscopicity and the sorbed water exerts a major influence on physical stabilities of the matrix. To date, the water sorption behavior of amorphous sugars has been extensively investigated. However, most studies of the behavior of water, when sorbed to an amorphous sugar matrix, have implicitly assumed that all of the sorbed water molecules are in a single state: It is naturally expected that the random allocation and configuration of sugar molecules would result in heterogeneity of states for the sorbed water. Recently, we demonstrated the heterogeneity of state and functionality of water sorbed in amorphous sugar matrices by combining a Fourier transform IR spectroscopy and Fourier self-deconvolution technique; The sorbed water molecules were classified into five states, and the three of them mainly served to lower the glass transition temperature of an amorphous sugar matrix while the other two are independent.

研究分野：生物化学工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：amorphous sugar water interaction sorption

## 1. 研究開始当初の背景

食品材料(固体)の硬さ・柔らかさ, 溶解性や腐敗, 澱粉系素材の糊化や老化など, 水は様々な局面で多様な役割を担う。そのため, 食品中に含まれる水の量, あるいは, 水分活性は食品物性として不可欠なものであり, これまで, 様々な食品固体の水分収着特性が測定されている。しかし, 食品中に含まれる水分子にも, 分子レベルでは様々な状態が存在するはずであり, 存在状態が異なれば, その物性に対する寄与も異なるものと考えられる。例えば, 糖類によって形成された非晶質材料では, 水分量の増加に伴い材料のコラプスがより低い温度で生じるようになる(可塑化作用)が, すべての収着水が同じ可塑化作用を持っているとは考えにくい。つまり, 食品中の“水の状態”を制御し, 意図した物性の食品素材(固体)を手にするには, 食品素材中の個々の状態・機能の水の量を制御する必要があるものと考えられる。

## 2. 研究の目的

本研究では, モデル食品素材の水分収着特性および物理的安定性(ガラス転移温度,  $T_g$ )とともに収着水の束縛状態を解析し, それらの関係について検討した。モデル食品素材として, 糖類からなる非晶質材料を取り上げ, 高圧処理が収着状態に及ぼす影響に焦点を当てて検討した。

## 3. 研究の方法

(1) 試料調製 モデル食品材料として, 糖の凍結乾燥試料を取り上げた。糖として二糖類の sucrose, trehalose,  $\alpha$ -maltose, および maltotriose, maltopentaose, dextran (MW 6,000) などを用いた。これらの糖を蒸留水に溶解(終濃度 100mg/mL)し, 液体窒素で急速に凍結した後, 24 h 凍結乾燥した (EYELA Freeze-Dryer FD-5N)。さらに  $P_2O_5$  共存下真空デシケータ内で2日以上保存することにより,

残留水分を完全に除去した。得られた乾燥試料の一部は, 油圧式ハンドプレス (Shimadzu Co., SSP-1) を用いて 665 MPa の荷重を 5 min 間加えた (圧縮試料)。

(2) 含水率測定 絶乾状態の圧縮および非圧縮試料を相対湿度 11, 23, 33% (25°C) に調整した減圧デシケータ中で 0~30 日程度調湿した。適当間隔で試料重量を秤量し, 絶乾重量に対する重量の増加量から含水率を求めた。尚, 相対湿度の調整には, LiCl (RH 11%),  $CH_3COOK$  (23%), および  $MgCl_2$  (33%) の飽和水溶液を用いた。

(3) 示差走査熱分析 示差走査熱量計 (Perkin-Elmer Co., DSC Pyris) を用いて圧縮・非圧縮試料のガラス転移温度 ( $T_g$ ) を測定した。調製した試料をアルミ製密閉パン (15  $\mu$ L) に 3-15 mg 充填し,  $T_g$  よりも 50°C 以上低温から 10°C/min で昇温した。見かけの比熱が吸熱側にシフトし始める温度を  $T_g$  と定義した。

(4) Fourier 変換赤外分光分析 凍結乾燥試料 (sucrose) の IR スペクトルは FT-IR (Nicolet, Magna 560) を用いて拡散反射法により測定した。得られたスペクトルの内, 収着水, H-O-H の面内変角振動に起因するピークを OMNIC ver 4.1 (Nicolet) を用いて Fourier self-deconvolution した (FSD 処理)。半価幅および強度因子はそれぞれ, 30  $cm^{-1}$  および 2.0 とした。FSD 処理された IR 吸収帯を PeakFit (SeaSolve Software Inc., ver. 4.12) によりピーク分離した。分離された個々の component band の面積は, 糖の C-H 基の伸縮振動に由来する 2950  $cm^{-1}$  の吸収ピークの area に対する相対値として表した。

## 4. 研究成果

図 1 に糖のアモルファスマトリクス水分収着過程 (RH23%, at 25°C) を示す。また, 高圧処理を施した試料の結果も示してある。

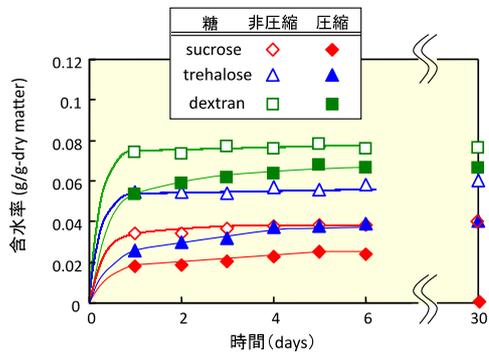


図1. 一定相対湿度下における圧縮・非圧縮試料の水分収着過程  
 圧縮条件) 圧力: 433 MPa, 圧縮時間: 5 min  
 収着条件) RH: 23% (25°C, CH<sub>3</sub>COOK飽和水溶液共存真空デシケーター内)

これより高压処理によっても含水率の増加速度および最終的に到達する含水率(平衡含水率)とも顕著に減少していることが分かる。

表1に一定相対湿度下で平衡化した各種糖類アモルファス試料のガラス転移温度がまとめてある。これより糖の種類によってT<sub>g</sub>は顕著に異なっており、平衡化する相対湿度が高いほどT<sub>g</sub>が顕著に低下することがわかる。これは収着水は糖類アモルファスマトリクスのT<sub>g</sub>を低下する作用があり、その収着水の量が相対湿度の上昇に伴って増加したためである。

表1 アモルファス試料(非圧縮・圧縮 sucroseおよびtrehalose試料)のガラス転移温度, T<sub>g</sub>

糖	圧縮・非圧縮	RH		
		0%	11%	23%
Sucrose	非圧縮	70°C	47°C	30°C
	圧縮	70°C	45°C	32°C
Trehalose	非圧縮	100°C	70°C	50°C
	圧縮	100°C	67°C	50°C

図1の結果から明らかなように、圧縮試料は非圧縮試料に比べ平衡含水率が数十%減少した。上述の通り、アモルファス試料のT<sub>g</sub>は水分収着量、つまり、含水率の増加とともに顕著に低下する。これらのことから、同じ相対湿度下で平衡化した場合、圧縮試料のT<sub>g</sub>は圧縮試料のT<sub>g</sub>よりも含水率の減少分だけ高くなるはずである。しかし、表1中には圧縮試料のT<sub>g</sub>も示してあるが、非圧縮試料の

T<sub>g</sub>とほぼ完全に一致した。このことは、現在、常識的な関係として浸透している「収着水の増加(減少)がT<sub>g</sub>を低下(上昇)させる」現象と矛盾する。

図2には sucrose と trehalose 試料の平衡含水率とT<sub>g</sub>の関係をまとめた。いずれの糖についても平衡含水率の増加に伴いT<sub>g</sub>は直線的に低下していくが、圧縮試料では、T<sub>g</sub>の減少勾配が顕著に大きくなっていることがわかる。このことは、高压処理にはT<sub>g</sub>の含水率に対する依存性を高める働きがあるように見受けられる。その結果、上で述べたような常識的傾向との矛盾が見られたものと考えられる。

図2で示されたように収着水のT<sub>g</sub>に及ぼす影響の大小は、糖の種類はもちろん圧縮処理の有無によっても変化することがわかった。では、なぜ収着水の影響の大小が変化しうのか?この点について基礎的な知見を得るため、sucroseの圧縮・非圧縮試料のIRスペクトルを測定し、収着水(の面内変角振動)のIRピークに含まれるcomponent bandを解析した。その結果を図3に示す。いずれの試料の収着水も5つのcomponent bandを示しており、水には5つの束縛状態が存在することがわかる。つまり、本質的に収着水の相互作用状態は単一でないことが分かった。

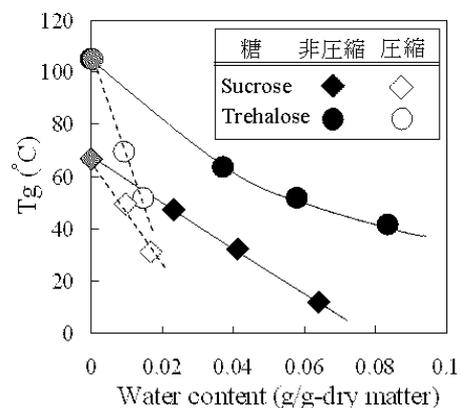


図2 圧縮・非圧縮糖類アモルファスマトリクスの含水率とガラス転移温度の関係

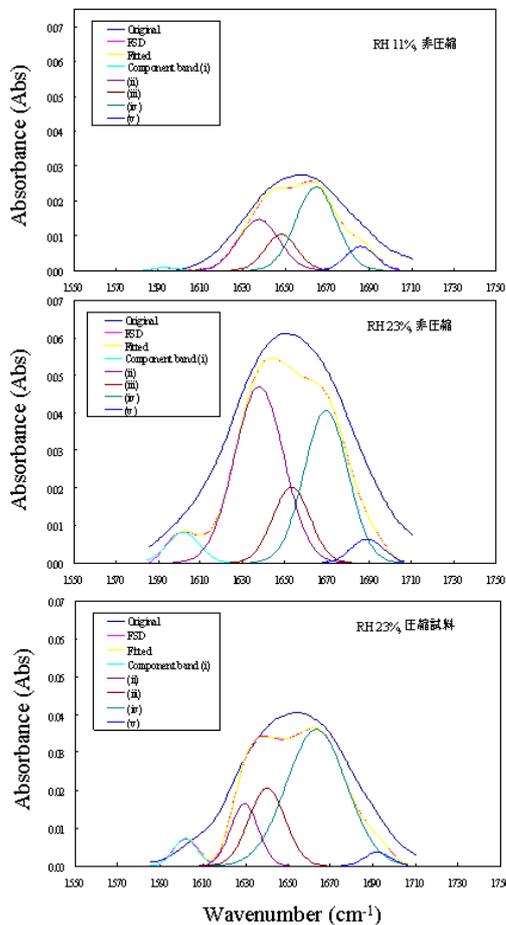


図3 アモルファスsucroseに収着した水のIRスペクトルとComponent bandへの分離・解析結果

RH 11%および23%で平衡化した(非圧縮)試料の結果(表2)を比較すると、RH23%の結果の方が、RH11%の場合よりも含水率が高くなり、収着水に起因するIRピークの面積も全体的に大きくなっていることが分かる。但し、個々のcomponent bandによってRHの増加に伴うピーク面積の増加傾向は異なっており、 $1635\text{ cm}^{-1}$ および $1600\text{ cm}^{-1}$ 近傍のcomponent bandは顕著に大きくなり、逆に $1690\text{ cm}^{-1}$ 近傍のcomponent bandはRH11%と23%でほとんど変化が見られなかった。一般に分子間相互作用は分子運動を束縛するため、強い束縛状態にある水和水ほど高波数側に吸収ピークを示す。このことを踏まえると、収着水が示す最も強い相互作用状態はRH11%でほぼ飽和しており、それ以上の吸湿は比較的弱い力で収着する水和水が増加し

表2 アモルファスsucroseの収着水のFTIR/FSD解析の結果

RH (%)	圧縮・非圧縮	Component band (Area*/Peak position [ $\text{cm}^{-1}$ ])				
		(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(v)
11	非圧縮	0.001 1594	0.047 1637	0.031 1648	0.075 1665	0.017 1686
23	非圧縮	0.027 1605	0.156 1637	0.072 1652	0.136 1669	0.019 1688
23	圧縮	0.013 1604	0.040 1631	0.075 1644	0.125 1650	0.012 1650

\*各component bandのピーク面積を糖のC-H基に起因するIRピーク( $2950\text{ cm}^{-1}$ )の面積で割った値

ていくものと考えられる。

一方、圧縮試料に収着した水のIRスペクトルでは、totalの吸収強度は非圧縮試料に比べて減少したが、減少の程度はcomponent bandによって顕著に異なっていた(表2)。 $1635\text{ cm}^{-1}$ 近傍のピークは約1/4に減少し、 $1600\text{ cm}^{-1}$ 近傍のピークは1/2程度に減少した。これに対し、 $1650\text{ cm}^{-1}$ 近傍のピークは $1640\text{ cm}^{-1}$ 近傍までシフトしたが、ピーク面積は $1670\text{ cm}^{-1}$ 近傍のピークと同様、非圧縮試料とほぼ同じままであることが分かった。 $1690\text{ cm}^{-1}$ 近傍のピークは約40%減少した。

収着水は複数の相互作用状態を有しており、相互作用状態によってTgに対する影響の大きさは異なるものと考えられる。すなわち、糖分子からなるマトリクス内部で三次元的に束縛されている収着水は、強い束縛を受けている分、マトリクスの物理的強度、つまりTgに対する影響も大きいと考えられる。逆に多孔性の材料表面で緩く束縛されている収着水はTgへの影響はほとんど及ぼさないうである。ここで、高圧処理は凍結乾燥試料内の細孔、そして表面積を劇的に減少させるが、マトリクス内部の分子充填度はほとんど変化させないことが分かっている[3]。従って、水分収着させる際の蒸気圧が同じでも、高圧処理によってTgにほとんど影響を与えない表面収着水が選択的に減少するが、マトリクス内部に取り込まれる収着水量は変化しない。そのため、表1に示したように圧縮および非圧縮試料は、含水率が異なるにも関

ならず、同じ Tg を示したと考えられる。本実験においては、図 3 中の 1635 cm<sup>-1</sup> 近傍のピークが表面収着水、1670 cm<sup>-1</sup> 近傍のピークがマトリクス内部に取り込まれた収着水と考えられる。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計6件)

R. Kagotani, K. Kinugawa, M. Nomura, H. Imanaka, N. Ishida, K. Imamura, Improving the physical stability of freeze-dried amorphous sugar matrices by compression at several hundreds MPa, *J. Pharmaceutical Sciences*, 査読有り, Vol. 102, 2013, 187-197. DOI 10.1002/jps.23568

K. Imamura, R. Kagotani, M. Nomura, K. Kinugawa, K. Nakanishi, Heterogeneity of the state and functionality of water molecules sorbed in an amorphous sugar matrix, *Carbohydrate Research*, Vol. 351, 2012, 108-113, DOI :10.1016/j.carres.2011.12.021

K. Imamura, K. Kinugawa, R. Kagotani, M. Nomura, K. Nakanishi, Impact of compression, physical aging, and freezing rate on the crystallization characteristics of an amorphous sugar matrix, *J. Food Engineering*, Vol. 112, 2012, 313- 318, DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2012.05.004

〔学会発表〕(計 17 件)

K. Imamura, H. Imanaka, N. Ishida, Physico-chemical properties of amorphous sugar matrices, 2<sup>nd</sup> Finnish-Japanese Symposium “Nano-emulsions and encapsulation for delivering functionality in foods,” 2013.9.27, Takamatsu, Japan.

衣笠拓磨, 栢野裕之, 森野未来, 今中洋行, 石田尚之, 今村維克, 糖水溶液の乾燥における残留水分の相互作用状態, 化学工学会第 45 回秋季大会, 2013.9.17, 岡山

K. Imamura, H. Imanaka, N. Ishida, Influences of Compression on Physicochemical Properties of Amorphous Sugar Powders, 1<sup>st</sup> Finnish-Japanese Symposium “Nano-emulsions and encapsulation for delivering functionality in foods,” 2012.10.24-25, Espoo, Finland

籠谷亮, 衣笠琢磨, 近藤真未, 坪内一晃, 今中洋行, 今村維克, 中西一弘, 糖類アモルファスマトリクスの水分収着特性の圧縮成型圧力に対する依存性, 食品工学会第 12 回(2011 年度)年次大会, 2011.8.6

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

〔その他〕

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

今村 維克 (IMAMURA KOREYOSHI)

岡山大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号：70294436

##### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：