

## 食品物性研究の手法

西成勝好

### 1. はじめに

人は食品が多様であることを求める。戦時中、災害非難時などの緊急事態ではいざ知らず、宇宙飛行士でさえ、決まりきった少数のメニューでは嫌気がさして仕事に精が出せないようである。物性の研究というのは、代表的なモデルについて研究されることが多い。外観上異なって見える物質と現象も、共通の本質や法則性があるであろうから、また、全ての物質や現象について調べることは不可能でもあり、モデルを対象とする研究がなされるというわけである。

食品の物性は調理あるいは保存過程においていろいろな変化を起こす。表1に代表的な

表1 調理あるいは保存過程における食品の物性変化の例

#### ゾル・ゲル転移

卵白；加熱→ゆで卵  
牛乳＋乳酸菌→ヨーグルト  
牛乳＋レンネット→チーズ  
豆乳＋にがり；加熱→豆腐  
溶解したゼラチン；冷却→魚の煮凝り，ゼリー  
溶解した寒天，カラギーナン；冷却→ゼリー

#### 糊化・老化

澱粉＋水；加熱→糊化  
米＋水；加熱→糊化（米飯）  
糊化澱粉；長時間保存→老化（米飯，パンなどの劣化）

#### 乳化・解乳化（相分離）

油＋乳化剤；攪拌→ドレッシング  
油＋卵黄＋酢＋塩；攪拌→マヨネーズ  
エマルション食品  
（マヨネーズ，ドレッシング，バター，牛乳など）；長時間保存→解乳化（相分離）

#### 吸水・脱水

乾燥食品（煎餅・ビスケット）；吸水→テクスチャーの劣化  
含水加工食品（チーズ，ハムなど）；乾燥→テクスチャーの劣化  
高含水ゲル状食品（ヨーグルトなど）；脱水→シネレシスによるテクスチャーの変化  
野菜・果実（リンゴ，白菜など）；脱水→テクスチャーの変化

#### 結晶化

蜂蜜；低温長時間保存→結晶化による劣化  
チョコレート；長時間保存→ブルーミング（結晶化による劣化）

にしなり かつよし 大阪市立大学大学院生活科学研究科

例を示す。好ましい変化と好ましくない変化があるが、これらの変化の機構を理解することが、効率よく変化を促進したり、防止あるいは遅延させたりするための基礎になる。食品の状態によってどのような物性が重要であるか異なるが、本稿では主として力学物性および熱物性について述べる。

## 2. 力学的物性

力学的物性は食品の品質を決める上で、食品の製造、加工、調理、輸送、保存における操作条件を決める上でも、もっとも重要な要素の一つである。ここでは便宜上食品の状態を固体、半固体、液体に分けて、それぞれの代表的なものについていくつかの例を紹介する。食品は非常に種類が多くすべてを網羅することは不可能である。また、たとえば、リンゴといっても品種や収穫時期、運送条件、貯蔵条件などが変われば、力学的物性も変わるのは当然である。動物あるいは植物起源のものがこのように条件によって変わるのは当然であるが、それから加工されたものでも、製造条件などが変われば力学的物性が変わるのは当然である。

### 2-1. 固体食品

力学的物性を測定する目的が感覚評価との対応であるのか、感覚とは別に客観的な再現性の良い測定値を得ることにあるのかで、いずれの方法のほうが良いのか異なることもありえよう。客観的測定法は通常、1) 基礎的方法、2) 経験的方法、3) 模擬的方法に分けられる<sup>1)</sup>。

いろいろな変形様式による測定が試みられてきたが、もっとも多く使われてきたのは圧縮である。口腔内に入れて、咀嚼を開始する前に感じられるテクスチャーは微小変形レオロジー測定により評価できる部分が多い。固体の場合、変形が小さいときは応力と歪みが比例するとして良い。応力(単位はPa)を歪(無次元)で除したものが弾性率であるから、弾性率(Pa)は固体の変形しにくさを表している。応力-歪み関係が曲線になる場合、各歪みにおける接線の傾きにより微分弾性率を定義する。

食品試料片を圧縮するプランジャーは試料より大きくし、プランジャーと食品試料の表面との摩擦をなくす方が力学的には理解しやすいが、口腔内で起こっている状況に近づけるためにはむしろ試料より細い棒状プランジャーで突き刺していく方が良いとも考えられる<sup>1)</sup>。

米飯の圧縮は多くの研究者によってなされてきたが、米飯の力学物性測定において、試料の形態を大別すると二通りある。すなわち、米飯一粒ないし三粒のように米粒それぞれの力学物性を測定し平均化する方法と、米飯粒の塊の力学物性を測定する方法である<sup>2)</sup>。米飯一粒ないし三粒の力学物性測定を行う場合、米飯を炊きあげた米の中から形・大きさ

の揃った一粒ないし三粒を取り出すのは容易ではない。しかし、注意深く行えば、機器測定と官能評価との間に良い相関を得る事も可能である<sup>3)</sup>。

しかし、普通食べるときには一粒ずつではなく、塊としてまとまった量を口腔内に入れて咀嚼するので、塊の状態の米飯のテクスチャーを測定することが必要である。日常の食事では、容器によつた米飯を食するが、その場合、よそい方により空隙率が異なるので、よそいなおす方法で圧縮試験をすると、再現性の良いデータを得ることが困難になる。実際に口腔内で起こっている圧縮過程に類似しており、しかも再現性の良いデータを得るためには、炊飯した容器のまま圧縮試験機に設置して測定する方法が推奨される<sup>2)</sup>。

ただし、塊を圧縮する方法では、米粒は異なった方位を取っており、圧縮応力はランダムな方向の米粒を圧縮した平均として捉えられるのに対して、一粒法ではほぼ同じ方位に置いた米粒を低圧縮率から高圧縮率までのさまざまな歪率での力学特性が把握でき、また少量の試料で調べることが出来るという利点もあるので<sup>3)</sup>、一粒の米自体の力学物性を理解するためには有効な方法である。

図1に機器測定値の粘り ( $-H_2$ ) および付着性 ( $A_3$ ) と官能評価の粘りの3次元プロットを示す。官能評価における粘りは歯を米飯から引き離すときの最大の力 ( $-H_2$ ) だけではなく、引き離すのにどのくらいのエネルギー ( $A_3$ ) が必要であるのかについても評価しているものと考えられる。つまり、米飯から歯を引き離すときの力が小さくても、引き離すまでの距離が長くなれば、エネルギーとしては大きくなるので、このことが評価されているものと考えられる。

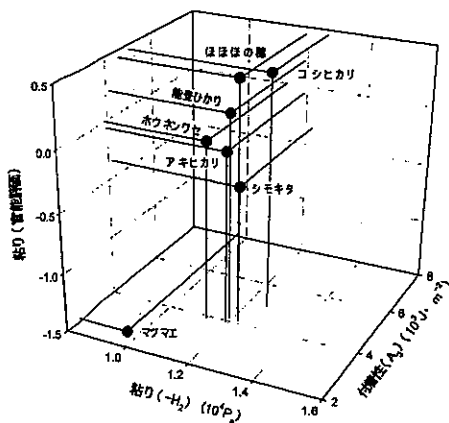


図1 テクスチュログラムの粘り ( $H_2$ ) および付着性 ( $A_3$ ) と官能評価における粘りとの関係  
プランジャーは直径12mmのセラミックス製円柱、クリアランスは5mm。<sup>2)</sup>

異方性のある食品の例としてニンジンの圧縮試験について述べる<sup>4)</sup>。

#### i) 根の中心軸に沿った方向

厚さ10mmに切り出した円板から、直径10mmの円柱をコルクローラーなどでくりぬき(図2)、円柱の軸方向に圧縮する。このとき、部位によって異なるので、形成層の外側(篩管部、肉層部)と内側(木質部、芯部)を別々にくりぬけば、各部位ごとの特性を調べることができる。典型的な結果は図3のようになる。力が最初にピークを示す点(試料に割れ目が生ずる生物的降伏点)における破壊力F、破壊時の変形D、破壊エネルギーA、初期勾配から弾性率などを求

めることができる。

## ii) 動径方向

根の中央部から厚さ 10mm の輪切りにした円板状試料を固定し、直径 4mm の貫入針を突き刺していくときの力-変形曲線を調べる。典型的な結果は図 4 のようになる。

表面の最初の貫入抵抗は皮層部の存在を示し、続いて軟らかい肉質部では貫入抵抗が小さく、硬い形成層は組織の厚さに対応した二重のピークとして現れ、再び軟らかい木質部から中心の髓部に向かって貫入力低下する。貫入曲線は各組織の硬さ、破壊力が連続的に測定されていると考えてよい。貫入針は細い方が組織ごとのピークと良く対応するが、貫入力を得ようとするときある程度太い方が妥当な値を得やすい。

また、咀嚼中の咀嚼力、口蓋圧、歯の動きなどについては高橋、中沢らの解説<sup>9)</sup>、咀嚼筋の活動量の筋電図測定については柳沢の解説<sup>9)</sup>、咀嚼から嚥下にいたる口腔内での食物の動きのビデオフルグラフィによる追跡については新井の解説<sup>9)</sup>、機器測定と官能検査の対応を付けやすいと期待される多点シートセンサーによる口腔内圧力分布の測定などについては神山の解説<sup>9)</sup>を参照されたい。

## 2-2. 半固体食品および液状食品

自重により形を保持できないほど柔らかい試料の場合、あるいはゲル化しつつある過程

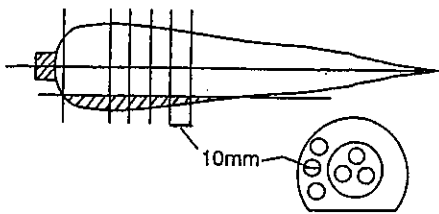


図2 ニンジンの力学測定用試料

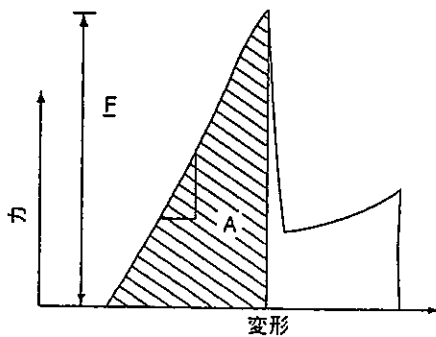


図3 円柱状ニンジン(直径 10mm, 高さ 10mm)の圧縮における力-変形曲線

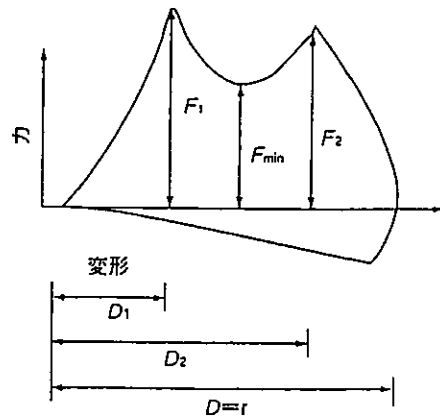


図4 輪切りのニンジンの貫入における力-変形曲線

におけるかたさの変化を測定したい場合には、微小変形の粘弾性測定が適する。後者の場合には、形成されつつある構造を破壊しないからである。ここでは、正弦的な振動歪と振動的応力の検出により複素弾性率を求める方法（動的粘弾性測定）について述べる。

多糖類および蛋白質水溶液のゾル-ゲル転移の判定はレオロジー的方法によってなされることが多い。通常ずり変形において  $10^{-3} \sim 10^2$  rad/s の範囲内で、正弦振動の歪  $\gamma^*$  を試料に与えたときに生ずる応力  $\tau^*$  を測定する。この応力は歪みと同じ振動数ではあるが、試料に粘性のあるために位相がずれる。振動的な応力と振動的な歪みの比  $\tau^*/\gamma^*$  を複素剛性率  $G^*$  という。  $G^* = G' + iG''$  の実数部  $G'$  は貯蔵剛性率（弾性的な項、振動の一周期の間に粘弾性体に貯えられる弾性エネルギーに比例する）、虚数部  $G''$  を損失剛性率（粘性的な項、振動の一周期の間に熱として散逸されるエネルギーに比例する）という。貯蔵剛性率  $G'$  および損失剛性率  $G''$  の周波数依存性を調べて、  $G'$  のほうが  $G''$  より一桁程度以上大きく、  $G'$  も  $G''$  も周波数依存性がなく、特に低周波領域で  $G'$  が平坦部を示すとき、この系は“真のゲル”あるいは“弾性的ゲル”と呼ばれる。例として寒天ゲルの力学的スペクトル、貯蔵弾性率および損失弾性率の周波数依存性を図5に示す<sup>7)</sup>。粘弾性係数を表示するときは、著しく変化して何桁にもわたることが多いので、対数にすることが多い。

これに対し、低周波数で  $G'' > G'$  であるが、高周波数では  $G' > G''$  となるようなレオロジー的挙動は鎖状高分子濃厚溶液によく見られる。さらに高分子濃度が希薄な系では、全周波数領域にわたり、  $G'' > G'$  で、  $G'$  も  $G''$  も周波数増加に伴い著しく増加するような挙動を示す。これは希薄溶液型の挙動と呼ばれる。低周波数領域では  $G''$  の傾きは1、  $G'$  の傾きは2に近づく。ただし、ここで、希薄溶液型挙動、濃厚溶液型挙動といっても、高分子の種類あるいは分子量などが異なれば、この周波数依存性は異なる。たとえばコンニャクゲル

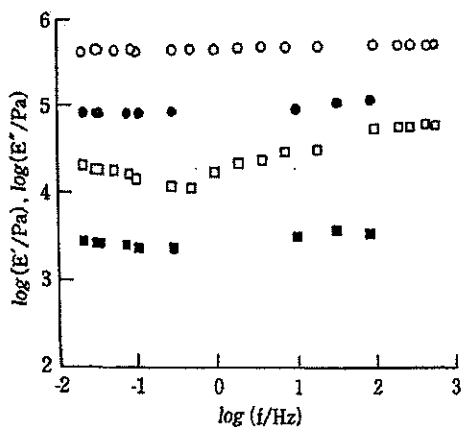


図5 寒天ゲルの貯蔵ヤング率  $E'$  (丸) および損失ヤング率  $E''$  (四角) の周波数依存性  
温度、25°C。寒天濃度、白 4.6%；黒 2.3%<sup>7)</sup>

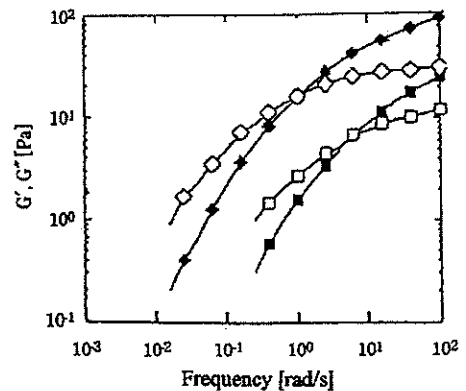


図6 コンニャクゲルコマンナン水溶液の貯蔵剛性率  $G'$  (黒) および損失剛性率  $G''$  (白) の周波数依存性  
温度、5°C。四角、コンニャクゲルコマンナン濃度、ひし形 0.7%；四角 0.35%<sup>8)</sup>

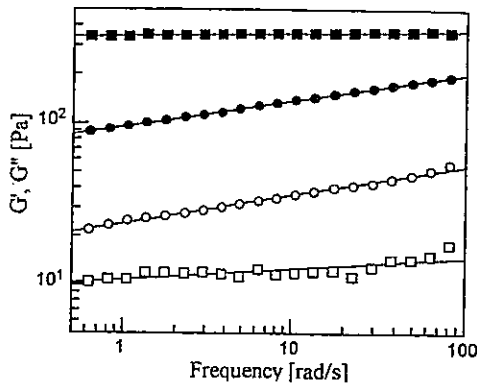


図7.  $\kappa$ -カラギーナン水溶液の貯蔵剛性率  $G'$  (黒) および損失剛性率  $G''$  (白) の周波数依存性

温度、20℃、四角、0.15%  $\kappa$ -カラギーナンの0.2mol/dm<sup>3</sup>KCl水溶液。丸、1.5%  $\kappa$ -カラギーナンの0.2mol/dm<sup>3</sup>NaI水溶液。<sup>9)</sup>

あるが、 $G'$ も $G''$ もわずかに周波数依存性を示す場合が多い。典型的な例として、キサントガムの溶液が示す挙動が知られているが、 $\kappa$ -カラギーナン(紅藻多糖類でハム・ソーセージおよびデザートゼリーなどさまざまな食品に用いられている)水溶液もNaI存在下で同様な挙動を示す(図7)<sup>9)</sup>。この条件下ではヘリックスは形成されるが、その会合が起きないため、ゲル化しないことが知られている。卵白アルブミン<sup>10)</sup>などの球状蛋白質の溶液もこのような“弱いゲル”型の挙動を示す。

$G'$ 、 $G''$ の周波数依存性の測定のような微小変形レオロジーだけでは、弾性的ゲルと“弱いゲル”とを区別することは困難である。“弱いゲル”における擬似的な網目構造は非常に弱いものであり、ある程度以上のずり応力下では流動してしまう。また、流動させた直後に $G'$ 、 $G''$ の周波数依存性を測定しても、その前の挙動と変わらない。これに対して、弾性的なゲルにおいては、ある程度以上のずり応力を加えると、巨視的にもゲルが破壊してしまい、また網目構造が崩壊してしまうので、同じような測定をすることはできない<sup>9)</sup>。

ゾル-ゲル転移の判定法として試験管転倒法があるが、どのくらいの時間まで待つべきか、迷う場合も多い。降伏応力が大きい場合にはいつまで待っても流れないが、これをゲルと呼べるのであろうか? 弱いゲルと呼ばれるものは本質的には液体である。ゾル状態からゲル状態へ転移するときには、ちょうど臨界ゲル状態において、

$$G' \sim G'' \sim \omega^n$$

$$\tan \delta = G''/G' = \tan(n\pi/2)$$

となることが、Winterらにより主張された。架橋領域が共有結合で形成される化学ゲルに

ルコマンナン(KGM)の水分散液の $G'$ 、 $G''$ の周波数依存性を図6に示す<sup>9)</sup>。KGMは0.35、0.70%のような低濃度でも $G'$ 、 $G''$ は数rad/sの周波数で交差している(濃厚溶液型挙動)。また、コンニャク芋の採取時期によりKGMの分子量が違うことが報告されているが、このような高分子溶液においては、同一濃度では、分子量が大きくなるほど、 $G'$ 、 $G''$ の交差する周波数は低周波数側に移動することが知られている。濃度が高いほどこの交差周波数は低周波数側に移動することも知られている。

濃厚溶液型の挙動と弾性的ゲルとの中間に“弱いゲル”型のレオロジー的挙動がある。“弱いゲル”型のレオロジー的挙動では $G' > G''$ では

においては、この関係が成立することが多くの系について見出され、さらに架橋領域が水素結合、疎水性相互作用、ファンデルワールス力などの二次的な結合で形成される物理ゲルについても成り立つのではないかと考えられた。

各温度における 2.5% ジェランガム水溶液についての力学スペクトルを図 8 に示す<sup>11)</sup>。

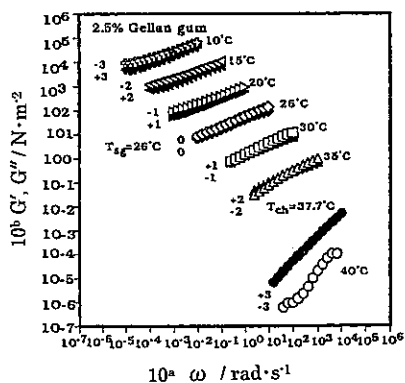


図 8 3.0% ジェランガム水溶液の各温度における貯蔵剛性率  $G'$  および損失剛性率  $G''$  の周波数依存性  
データ点が重ならないように横軸および縦軸方向にそれぞれ  $10^a$  および  $10^b$  だけ平行移動してある<sup>11)</sup>。

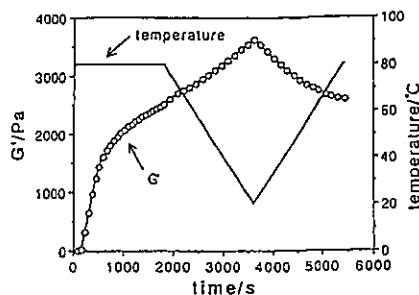


図 9 15%大豆 7S グロブリン溶液のゲル化過程  
30分間 80°C に保持した後、毎分 2°C の速度で 20°C に降温し、続いて毎分 2°C の速度で 80°C に昇温したときの、貯蔵剛性率の変化。試料溶液は 35mM 燐酸カリウム緩衝液を用いて pH7.6 に調製した<sup>14)</sup>。

26°Cにおいて、貯蔵剛性率  $G'$  および損失剛性率  $G''$  は同じ周波数依存性を示している。また、 $n$  の値は 0.5 であった。各温度における 2% イオタカラギーナン水溶液についての力学スペクトルも同様な傾向を示した<sup>12)</sup>。57°Cにおいて、貯蔵剛性率  $G'$  および損失剛性率  $G''$  は同じ周波数依存性を示している。また、 $n$  の値は 0.37 であった。しかし、先に述べたように、卵白アルブミン<sup>10)</sup> などの水溶液あるいは加熱するとゲル化するようなカードラン水分散液<sup>13)</sup> などにおいて、ゲル化の前において既に  $G' > G''$  という関係が見出されることもある。このような場合には、Winter らの方法ではゲル化点を定めることはできない。

ゲル-ゾル転移について、一定周波数において温度を変化させて弾性率を測定する方法あるいは一定周波数、一定温度における弾性率の時間変化を測定する方法もある。図 9 に一定温度における大豆蛋白質溶液の弾性率の変化、続いて温度変化による弾性率の変化の追跡例を示す<sup>14)</sup>。30分間(1800秒)一定温度(80°C)に保持すると、 $G'$  は増加し、それから毎分 2°C で降温すると、 $G'$  は増加し続ける。温度を 20°C から毎分 2°C で昇温すると、 $G'$  は減少する。これは大豆蛋白質のゲル化において、水素結合が重要な役割を果たしていることを示唆する。

カゼイン溶液にレンネットを添加した後、 $G'$ 、 $G''$  の時間変化の例を図 10 に示す<sup>15)</sup>。

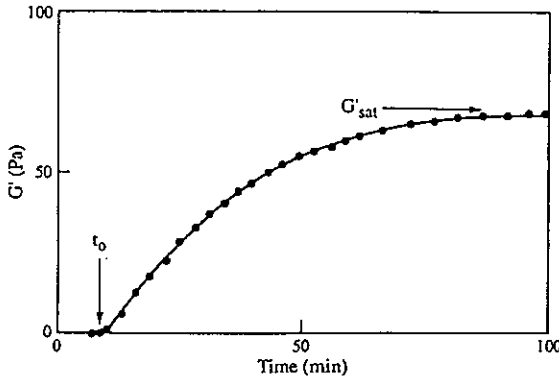


図10 遠心加速度  $2,800 \times g$  では沈降せず、 $7,800 \times g$  で沈降したカゼインミセルのレンネット存在下におけるゲル化曲線  
カゼインミセル濃度 3%, 温度  $30^\circ\text{C}$ <sup>15)</sup>

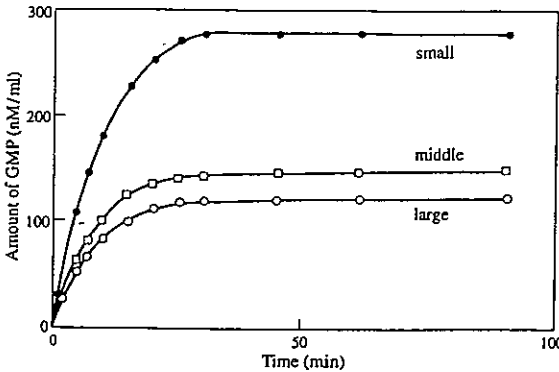


図11 レンネット添加後の大きさの異なる(大, 中, 小)ミセルから出てくるグリコマクロペプチド(GMP)の量の時間依存性  
人工的乳清中のカゼインミセル溶液 3%, 温度  $30^\circ\text{C}$ <sup>15)</sup>

これはチーズの製造工程のシミュレーション実験である。牛乳蛋白質は約80%のカゼインと約20%の乳清蛋白質から成る。牛乳カゼインは $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\kappa$ -、 $\gamma$ -カゼインに大別される。牛乳カゼインは100nm程度のみセルとして存在している。

レンネット(凝乳酵素, 主成分はキモシン)を加えるとミセルが会合・凝集してゲル化する。キモシンは $\kappa$ -カゼイン中のアミノ酸配列中105番目のフェニルアラニンと106番目のメチオニンの結合を切断し, C末端側の糖を含む親水性のグリコマクロペプチドを乳清中に遊離させ, ミセル表面を疎水化し, 会合・凝集してゲルを形成すると考えられている。カゼインミセルを遠心分離法により, 大きさの異なる画分に分けると, 小さいミセルほど $\kappa$ -カゼイン含量が多いことになる。

図11にいろいろな大きさのカゼインミセルの分散液にレンネットを添加した後に遊離したグリコマクロペプチドの量を時間の関数として表わす。いずれの大きさのミセルでも20分後にはグリコマク

ロペプチドはほぼ一定値に近づくが, 小さいミセルほどその値は大きい。これは上述のように, 小さいミセルの方が $\kappa$ -カゼインを多く含むからである。

ウイロウのような食品のモデルとしての澱粉ゲルの老化過程なども動的粘弾性測定により解析できる。澱粉ゲルのテクスチャーを改善したり, 老化を抑制するために, ハイドロコロイドを添加することが試みられている。図12は澱粉の円柱状ゲルの縦振動により求められる複素ヤング率  $E^* = E' + iE''$  の温度依存性を示す。長期間保存すると, 貯蔵ヤング率  $E'$  は増加するが, 昇温により減少し, 降温しても低温での値に回復しない<sup>16)</sup>。ジェランや寒天ゲルなどでは回復する。これはジェランや寒天などの熱可逆性ゲルのゾル-ゲル転移のタイムスケールが短いのに, 澱粉の老化は緩慢に進行するためである。ただし, 熱可

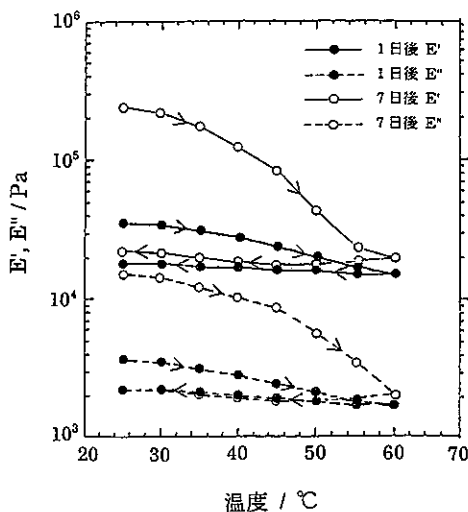


図12 5°Cで1日および7日保存後の20%トウモロコシ澱粉ゲルの貯蔵ヤング率(実線)および損失ヤング率(破線)の温度依存性  
各温度に到達後およそ20分後に測定(測定周波数3Hz)<sup>16)</sup>

逆性ゲルの中でも、ゼラチンなどでは低温においても、ゲル化はきわめて緩慢に進行し、なかなか平衡値に達しない<sup>16)</sup>。

保形性のあるゲルについては、弾性率があまり周波数によらないので、周波数依存性よりはむしろ温度依存性が測定されている。

#### 液状食品の粘性

ずり応力(Pa)がずり速度( $s^{-1}$ )に比例するような流体はニュートン流体と呼ばれる。食品のうち、ニュートン流体として扱えるのは水および低分子物質の水溶液(シロップなど糖溶液)とサラダ油くらいで、その他の流体は非ニュートン流体である。指数法則流体やハーシェル・バルクレイ流体はジュース、ピューレーなどの粘性挙動の解析にしばしば用いられる。

ニュートン流体の粘性率( $Pa \cdot s$ )はずり速度によらないが、大多数の非ニュートン流体においてはずり速度の増加につれて、見かけの粘度(ずり応力とずり速度との比)は減少する。この現象をずり流動化という。これに対して、ずり速度の増加につれて、見かけの粘度が増加する現象をずり粘稠化という。ずり流動化を示す物質は多数あるが、ずり粘稠化を示す物質はそれほど多くない。ずり流動化のうち、ずり速度だけでなく時間にも依存する現象をチキソトロピーという。従って、ずり速度をずり応力に対してプロットした流動曲線は、ずり速度を増加させて測定するときと、減少させて測定するときとは異なり、履歴現象を示す。同様に、時間にも依存するようなずり粘稠化をレオペクシーという。

融解したチョコレートの粘度評価の公定法としてCassonの式が使われてきたが、1991-1997年にかけて行われた8カ国32研究室が参加した国際的な共同研究の結果、いくつかのずり速度におけるずり応力を報告する方が良い、試料の調製方法および測定条件の設定、粘度計の校正には十分注意するべきであることなどが報告された<sup>17)</sup>。この共同研究においてはかなり連絡を取り合ってやったにもかかわらず、Cassonの塑性粘度も、降伏応力も研究室間でかなりばらついた値が得られた。

澱粉分散液を一定速度で昇温・降温しながら粘度を測定するアミログラフ(一種の回転粘度計、これを小型化した計測装置も市販されている)によるデータも多く報告されているが、普通の回転粘度計による定常流粘度の測定もかなり広く行われている<sup>18,21)</sup>。

### 3. 示差走査熱量測定 (DSC)<sup>22-24)</sup>

#### 3-1. はじめに

示差走査熱量計 (DSC) の普及に伴い、急速に比熱容量測定が活発に行われるようになった。比熱容量とは単位質量 (1kg) の物質の温度を 1K 上昇させるのに必要な熱量 (J) である。したがって、比熱容量の単位は  $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$  である。比熱容量とその物体の質量の積 (単位は  $J \cdot K^{-1}$ ) はその物体の熱容量と呼ばれる。つまり、熱容量とはその物体のあたたまりにくさあるいは冷えにくさを表すといえる。熱容量  $C$  が大きいほど温度を上昇あるいは下降させるのに多くの熱量を必要とするということである。

DSC では、縦軸に単位時間あたりに供給された熱量  $dq / dt$ 、横軸に温度  $T$  をとる。試料と基準物質とを一定の速度で昇温すると、双方の比熱が異なるため、どちらかに余計に熱量を供給しないと、双方の温度が同一のまま昇温していくことができない。試料に吸熱反応が起こると、試料側に流入する熱流束が基準物質側よりも多く、 $dq / dt > 0$  となる。それゆえ、正のエネルギー入力であるから、吸熱の場合には上に凸の曲線となるようにするのが合理的であるが、慣習上 (示差熱分析 DTA との整合性により) DSC の吸熱曲線は下に凸となるよう表示することが多いので注意を要する。いずれにせよ  $dq / dt = C dT / dt$  であるから、昇温 DSC 曲線 ( $dT / dt > 0$ ) で観測されるアガロース、ゼラチンなどのゲル-ゾル転移に伴う吸熱ピークも、降温 DSC 曲線 ( $dT / dt < 0$ ) で観測されるゾル-ゲル転移に伴う発熱ピークも、いずれも熱容量  $C$  の極大と同等になる。

食品の科学・技術において、炊飯過程、澱粉の糊化・老化、蛋白質の熱変性、多糖類のゾル・ゲル転移、油脂の融解、食品中の水の存在状態などが DSC により研究されている。食品は多成分の混合系であるが、その中の主要成分の挙動・性質が分かれば、問題が解決することも多い。たとえば、炊飯過程は主として澱粉の糊化であるし、チョコレート融解はカカオ油脂の融解であり、ゆで卵の調理過程はオバルブミンの熱変性過程である。もちろん、これらの問題において、共存する他の成分の影響を調べなければならないことは言うまでもない。

#### 3-2. 炊飯過程、澱粉の糊化・老化

米飯のおいしさはほとんどテクスチャーによって決まるといわれている。大容量 DSC セルを使えるようになり、米粒と水の混合系の昇温 DSC 曲線 (炊飯のシミュレー

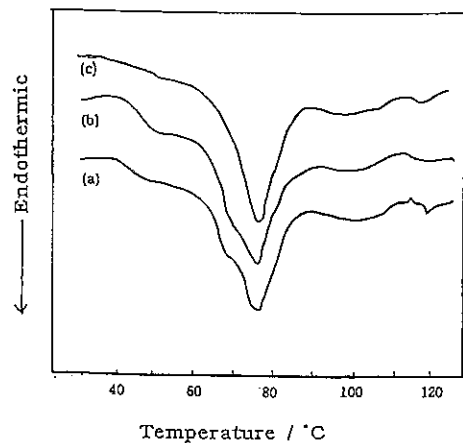


図 13 良食味米と普通米の DSC 曲線  
昇温速度: 0.2°C/分, (a) 能登ひかり, (b) コシヒカリ, (c) 日本晴

ション実験)が調べられるようになった。炊飯時(昇温時)における糊化に伴う吸熱ピークはおいしい米飯(ふんわりとして粘りけがある)と関係がある。おいしいご飯の方が糊化に伴う主吸熱ピークの他にそれより低温に小さい吸熱ショルダーが現れる傾向がある(図13)<sup>26)</sup>。

澱粉の糊化・老化について多くの測定例がある。澱粉は起源により性質が異なるが、それはアミロースとアミロペクチンの含量比やそれぞれの多糖の鎖長・鎖長分布、脂質その他の成分の含量などが異なるばかりか、澱粉粒の構造も異なるためであり、したがって物性が異なる。

多くの澱粉の昇温 DSC 曲線には 60-70°C に糊化に伴う吸熱ピークが見られ、水分が十分にある場合には、このピーク温度は澱粉の濃度にほとんど依存しない<sup>26)</sup>。糊化した澱粉を低温で保存した後の再昇温 DSC 曲線には、老化に伴ない緩やかな吸熱ピークが見られる。老化の初期過程はアミロースのゲル化によって引き起こされると考えられているが、アミロペクチンが関与する老化過程は緩慢に進行する<sup>27)</sup>。長時間後の再昇温 DSC 曲線中の吸熱ピークが昇温後一日程度後の吸熱ピークより低温側に現れるのは、熱的に弱い構造の再形成によるものと考えられる。澱粉の糊化に対する糖、塩、酸などの添加の影響も調べられている。糖の添加により糊化に伴う吸熱ピークは高温側に移動する。糖の添加により老化を遅らせることができる。糖の種類、濃度の影響を定量的に調べることが容易であるため、今後澱粉関係者間でますます熱分析が使用されると考えられる。

澱粉の糊化・老化について多くの DSC 測定例がある。16.5-60% とうもろこし澱粉の昇温 DSC 曲線<sup>27)</sup>では、64-67°C に吸熱ピークが見られるが、これは糊化に伴うもので、水分が十分にある場合には、澱粉の濃度にほとんど依存しない<sup>26)</sup>。糊化した澱粉を 5°C で保存した後の再昇温 DSC 曲線を観測すると、糊化直後(0 day)には老化が進んでいないので、吸熱ピークが見られないが、一日後および二週間後には 50°C および 45°C 近辺に緩やかなピークが見られる(図14)<sup>28)</sup>。二週間後の再昇温 DSC 曲線中の吸熱ピークが一日後の吸熱ピークより低温側に現れるのは、熱的に弱い構造はより後で再形成されるためと考えられる。澱粉の糊化に対する糖添加の影響も調べられている<sup>29, 30)</sup>。糖の添加により糊化に伴う吸熱ピークは高温側に移動する。DSC を用

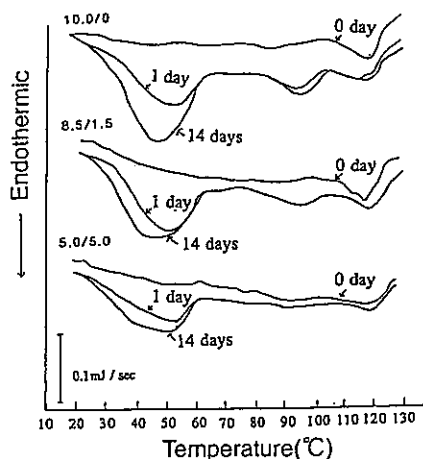


図14 とうもろこし澱粉水分散液を130°Cまで昇温後、直後、5°Cで1日あるいは14日保存した後の再昇温DSC曲線(昇温速度1°C/min)コンニャクグルコマンナンをとうもろこしに対して加えた割合10/0, 8.5/1.5 および5.0/5.0(全多糖類濃度33%)。

いれば、老化について簡単に調べることができ、糖の添加により老化を遅らせることができる。糖の種類、濃度の影響を定量的に調べることが可能である。

### 3-3. 蛋白質の熱変性

蛋白質水溶液の昇温 DSC 曲線には蛋白質の変性に伴う吸熱ピークが見られるが、澱粉の場合と同様、昇温速度の上昇により高温側に移動するので、昇温速度をゼロに外挿した温度を採用するべきである。卵の貯蔵過程において、濃厚卵白が減少し、水溶性卵白が増加する。卵に含まれるオバルブミン、リゾチーム、コンアルブミン、グロブリンなどの蛋白質の変性温度は既に調べられている。この過程でオバルブミンが中間体を経て s-オバルブミンに変化することが知られているが、このような鮮度判定、保存条件の検討などにも、熱測定は簡単に使えるので、このような方面でもますます盛んに使われると考えられる。

大豆蛋白質 7S の昇温 DSC 曲線<sup>21)</sup>においては、72°C 近辺に吸熱ピークが見られる。これは蛋白質の変性に伴うものであるが、澱粉の場合と同様、昇温速度の上昇により高温側に移動するので、昇温速度をゼロに外挿した温度を採用するべきである。

卵白を加熱すると凝固することは日常ゆで卵を作るときに経験していることである。卵白の昇温 DSC 曲線<sup>22)</sup>にはコンアルブミンおよびオバルブミンの変性に伴う吸熱ピークが 64 および 78°C 近辺に見られる(昇温速度 2°C/min の場合)。これらの変性温度はグリセリン添加により高温側に、エチレングリコール添加では低温側に移動する(図 15)<sup>23)</sup>。

### 3-4. 多糖類のゾル・ゲル転移

多糖類は食品のテクスチャー(口ざわり、歯ごたえ、のど越しなどの口腔内で感覚される性質の総体)をコントロールするために広く用いられているが、その内でもゲルを形成する多糖(アガロース、カラギーナン、ペクチン、アルギン酸、ジェラン)、増粘多糖(キサンタン、グアー、ローカストビーン)などが良く用いられる。単独ではゲルを形成しないが、混合によりゲル化する系についてもよく研究されている。このゲル化に際して、コイル→ヘリックス転移が DSC によって検出されるためである。

ゼリーなどの融解は昇温によるゲル-ゾル転移である。ジェラン、ゼラチン、寒天、カラギーナンなどではヘリックスが水素結合により凝集して架橋領域が形成されるものと考え

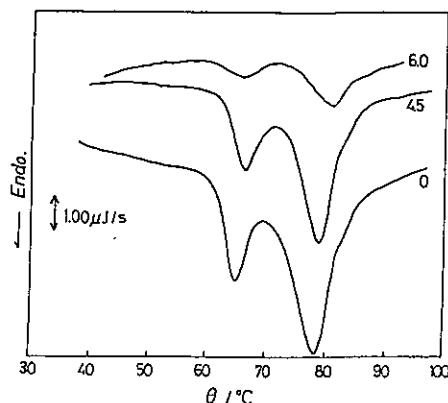


図 15 グリセリンを含む卵白の昇温 DSC 曲線(昇温速度 2°C/min)  
曲線の脇の数字はグリセリン濃度(mol/L)。  
試料量 1 mg に規格化してある。

られているが、昇温によりヘリックス→コイル転移が観測される。しかし、たとえば、ナトリウム型のジェランの曲線中のピークは鋭いが、商業的に出回っている普通の脱アシル化ジェランではほかの金属も含まれており、ずっとブロードな曲線しか見られない。

メチルセルロースなどのセルロース誘導体水溶液では昇温によりゲルが形成されるが、この際にも吸熱ピークが観測される。これは疎水性相互作用によるものと考えられているが、そのエネルギーは水素結合と比較してかなり低いので、感度の高いDSCでないと観測できない。ジッパーモデル、多重架橋モデルについては、文献<sup>31)</sup>を参照されたい。

ゼリーなどの融解は温度変化に伴うゲル→ゾル転移である。図16にゲル化剤として広く用いられているジェラン水溶液の降温および昇温DSC曲線を示す<sup>11,32)</sup>。降温DSC曲線中の25-40°C近辺の発熱ピークはゾル→ゲル転移に伴うもので、昇温DSC曲線中の25-40°C近辺の吸熱ピークはゲル→ゾル転移に伴うものである。ジェランのゲル形成はゼラチン、アガロース(寒天の主成分)、カラギーナンなどと同様にヘリックスが水素結合により凝集して架橋領域が形成され、三次元網目構造ができるものと考えられている。この図16(b)<sup>11)</sup>に示したナトリウム型のジェランの曲線中のピークは鋭いが、同じナトリウム型ジェランでも他の金属イオンの除去率が低いと、ピークはかなりブロードになる図16(a)<sup>32)</sup>。商業的に出回っている普通の脱アシル化ジェランではほかの金属も含まれており、この場合よりさらにブロードになるため、解析は難しくなる<sup>33, 34)</sup>。

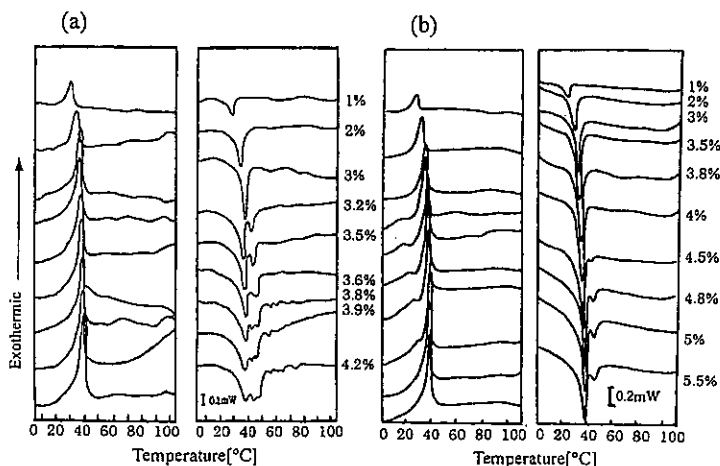


図16 ジェラン水溶液の降温および昇温DSC曲線

(a) ジェランガムの共通第二次試料 NaGG-2 ( $\text{Na}^+$ , 3.03%;  $\text{K}^+$ , 0.19%;  $\text{Ca}^{2+}$ , 0.11%;  $\text{Mg}^{2+}$ , 0.02%) 左: 降温, 右: 昇温<sup>32)</sup>

(b) 共通第三次試料 NaGG-3 ( $\text{Na}^+$ , 2.59%;  $\text{K}^+$ , 0.009%;  $\text{Ca}^{2+}$ , 0.02%;  $\text{Mg}^{2+}$ , 0.001%) 左: 降温, 右: 昇温<sup>11)</sup>, 走査速度: 1°C/分

最近、小川ら<sup>36)</sup>は分子量の異なるジェランを調製し、ヘリックス-コイル転移の分子量依存性を調べた。分子量が17,000程度以下になると、それ以上の高分子画分ではDSC曲線において見られた転移が見られなくなることに、さらに、円偏光二色性の測定においても分子楕円率が高分子画分より変化が鈍いことから、このような低分子画分ではダブルヘリックスが形成されないものと結論された。

### 3-5. 油脂の融解、食品中の水の存在状態

油脂の結晶の融解についても、x線構造解析などとあわせて、詳しく調べられている。また、低温DSCにより食品中の水の存在状態を調べることができるので、多くの研究がなされている<sup>36,37)</sup>。氷あるいは油脂結晶の融解において吸収される熱量を融解熱という。これは潜熱の一種である。逆に水が凍結すると凝固熱として発熱が起こる。これはそれぞれDSCの吸熱あるいは発熱ピークとして捉えることができる。融解やゲル→ゾル転移あるいは澱粉の糊化のような秩序構造の崩壊する現象(前述)では、一般に昇温DSC曲線において吸熱ピークが見られることが多い。さらに、食品分野では、ガラス化についての研究がDSC, NMRなどにより活発に行われている。

### 参考文献

- 1) Bourne, M.C.: in "Food Texture and Viscosity- Concept and Measurement", Academic Press, New York, p.65 (2002)
- 2) 松尾美保・高谷友久・三輪章志・森高初恵・西成勝好: 日本咀嚼学会雑誌, 12(1), 11-25 (2002)
- 3) 岡留博司・豊島英親・須藤充・安藤郁男・沼口憲治・堀末登・大坪研一: 日本食品科学工学会誌, 45, 398-407 (1998)
- 4) 堀内久弥・西成勝好・新倉正子・袴田恵子: 日本食品工業学会誌, 23, 461-467 (1976)
- 5) 西成勝好・中沢文子・勝田啓子・戸田準編著: 『新食感事典』, サイエンスフォーラム (1999)
- 6) 神山かおる: 日本バイオレオロジー学会誌, 17, 130-139 (2003)
- 7) Nishinari, K.: Jap. J. Appl. Phys., 15, 1263-1270 (1976)
- 8) Yoshimura, M., Takaya, T. and Nishinari, K.: Carbohydr. Polym., 35, 71-79 (1998)
- 9) Ikeda, S. and Nishinari, K.: J. Agric. Food Chem., 49, 4436-4441 (2001)
- 10) Ikeda, S. and Nishinari, K.: Int. J. Biol. Macromol., 28, 315-320 (2001)
- 11) Miyoshi, E. and Nishinari, K.: Prog. Colloid & Polym. Sci., 114, 83-91 (1999)
- 12) Hossain, K.S., Nemoto, N. and Nishinari, K.: Nihon Reoroji Gakkaishi, 25, 135-142 (1997)
- 13) Hirashima, M., Takaya, T. and Nishinari, K.: Thermochimica Acta, 306, 109-114 (1997)
- 14) Nagano, T., Mori, H. and Nishinari, K.: J. Agric. Food Chem., 42(7), 1415-1419 (1994)
- 15) Niki, R., Kohyama, K., Sano, Y. and Nishinari, K.: Polymer Gels and Networks, 2(2), 105-118 (1994)