

解 説

熱分析による食品の品質評価と制御

川井 清司

広島大学 大学院生物圏科学研究科

(受取日 : 2017 年 7 月 13 日, 受理日 : 2017 年 9 月 5 日)

Thermal Analysis for Quality Evaluation and Control of Food

Kiyoshi Kawai

Graduate School of Biosphere Science, Hiroshima University

(Received Jul. 13, 2017; Accepted Sep. 5, 2017)

During processing and preservation, various physical changes (e.g., melting, crystallization, glass transition, and complex formation) occur in food products, which affect their quality. Thermal analysis is useful to understand the physical changes. This article focuses on the effect of starch melting and glass transition on the quality of cookie. Melting temperature of starch increased with decreasing water content of the cookie dough. When starch melting during baking was prevented by pre-dehydrated baking and/or stepwise baking, *in vitro* starch digestibility of cookie was reduced. This is because crystalline form is more resistant to enzymatic action than the amorphous form. Reduction of starch digestibility has attracted much attention in recent years with respect to potential beneficial effects on metabolic responses. Amorphous part of cookie products is commonly in a glass state, and glass to rubber transition occurs by water sorption. Then, brittle texture of cookie changes to a ductile one. Glass transition temperature of cookie was modified by the addition of low-molecular carbohydrates. This result suggests that sugar composition plays an important role in the texture properties of cookie samples.

Keywords: Melting temperature, Glass transition temperature, Starch, Cookie, Differential scanning calorimetry



川井 清司
Kiyoshi KAWAI
E-mail: kawai@hiroshima-u.ac.jp

1. はじめに

食品の加工および保存過程において、食品中の各種成分は様々な物理的性状変化（融解、結晶化、ガラス転移、複合体形成など）を引き起こし、最終的な品質を決定付けている。これらはいずれも熱分析によって捉えられるものであり、食品の品質を制御するための重要な情報となる。このことについて、本稿では筆者がこれまでに行ってきたクッキーを題材とした研究成果を中心に紹介する。

2. 澱粉の融解と消化性

澱粉は主にグルコースが直鎖状に結合したアミロースとそこに分岐を有したアミロペクチンとから構成される。主成分であるアミロペクチンは、非晶質（アモルファス）と結晶質（ダブルヘリックス）とが混在した半結晶質である。澱粉に水を加えて加熱すると、アミロペクチンの結晶質は融解（非晶質化）し、周囲の水分子と水和して膨潤する。この状態の澱粉を冷蔵温度に置くと部分的に再結晶化（ダブルヘリックスの再形成）するが、常温では概ね非晶質を維持する。米飯や麺類など、水分含量の多い食品の澱粉はほぼ完全に融解しており、柔らかく粘りのある食感を生み出す。また、非晶質は結晶質よりも反応性に優れるため、融解によって消化性が向上する。このことは栄養学的に重要な意味を持つが、栄養過多が問題視される近年においては、消化性を抑えることに対しても重要な意味を持つ。¹⁾例えば、未融解の根茎澱粉（パレイショなど）を摂取すると、体内では消化吸収されない澱粉（resistant starch）として作用するため、食物繊維と同等の生理作用（整腸作用、腸内資化、食後血糖値の上昇抑制など）が認められる。未融解の穀類澱粉（コメ、コムギ、トウモロコシ）も消化酵素の作用に対して抵抗するが、その効果は根茎澱粉と比べると低く、体内ではゆっくりと消化吸収される澱粉（slowly digestible starch）として作用する。

食品中に未融解澱粉が残存した場合、それらは口腔内では剛体粒子として振舞うため、ザラザラとした不快な食感を与える。これは柔らかい食感を呈する食品（ご飯、パン、麺）には致命的な欠陥といえる。一方、クッキーやビスケットのような低水分食品では、それ自身が剛性的な食感を呈するため、そこに未融解澱粉が存在した場合も、食味に及ぼす影響は少ない。澱粉の融点（ T_m ）は水分含量の低下と共に上昇するため、水分含量が低い原料（生地）の加熱加工では、加熱温度が澱粉の T_m を下回った結果、一定量の未融解澱粉が残存する。例えば、クッキーやビスケットなどの澱粉含有焼成食品には、加工条件によるが、一定量の未融解澱粉が存在する。澱粉含有焼成食品の加工過程において、澱粉の融解を完全に回避することができれば、澱粉の消化吸収が抑えられた結果、食後血糖値の上昇抑制など、従来にはなかった機能性を付与できる可能性がある。このことについて筆者らはクッキーを題材に検討した。^{2,4)}

クッキー生地（薄力粉、砂糖、バター、全卵の混合物）における澱粉の T_m を示差走査熱量計（DSC）によって調べた。得られた DSC 曲線の一例を Fig.1 に示す。クッキー生地中には様々な成分が含まれるため、複数の熱応答が連続的に捉えられる。ここには澱粉の融解だけでなく、バター、砂糖、卵タンパク質などの融解が含まれている。この結果から澱粉の融解ピークを同定するにあたり、偏光顕微鏡観察を併用した。未融解澱粉を偏光下で顕微鏡観察すると、結晶性を意味する偏光十字が観察される。したがって DSC によって一定温度まで昇温した試料を耐圧パンから回収し、顕微鏡観察することで、澱粉の融解を判定できる。澱粉の偏光十字は 100 °C までは無数に確認できたが、それよりも

高温で減少した。以上の結果より、DSC 曲線において最も高温で認められた融解ピークが澱粉の融解に相当するものと判断し、その開始点から T_m を決定した。

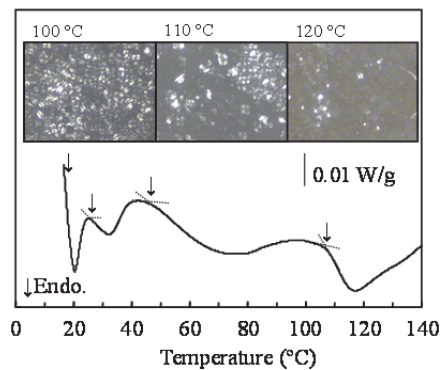


Fig.1 DSC thermogram and polarized microscopic images for cookie dough.²⁾

澱粉の T_m は水分含量の低下と共に上昇する。クッキー生地の水分含量を減圧乾燥によって調節し、先述と同様に DSC 測定を実施した。クッキーの水分含量は常圧乾燥法によって調べた。得られた結果を温度 vs 水分含量の相図として Fig.2 に示す。比較のため小麦澱粉の T_m も示したが、クッキー生地中では澱粉の T_m が低下することが分かる。これは砂糖などの親水性成分が澱粉と相互作用するためと考えられる。

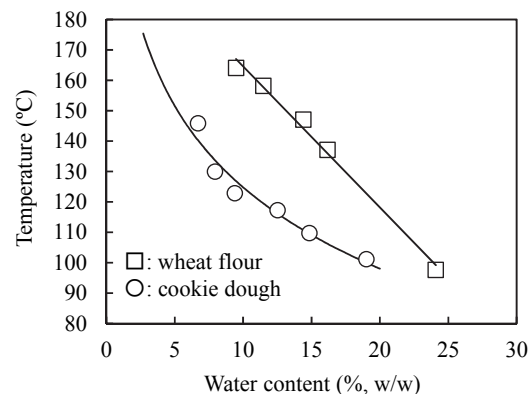


Fig.2 Effect of water content on the T_m of starch in wheat flour and cookie dough.³⁾

澱粉の融解を回避した焼成を実施するにあたり、当初筆者らはクッキー生地の水分含量を減圧乾燥によって低下させてから（澱粉の T_m を上昇させてから）焼成する方法（予備乾燥焼成）を検討した。^{2,3)}しかし、クッキー製造の現場において生地を減圧乾燥するための設備は無いため、予備乾燥焼成は実用的とはいえない。澱粉の融解を回避した焼成は、焼成温度を澱粉の T_m 以下に設定すれば成し得られる。しかし、そのような低温（101 °C 以下）では、焼成完了までに非常に長い時間を要するだけでなく、クッキーが膨化しないため、従来の品質を確保できないという問題が発生する。そこで筆者らは焼成過程におけるクッキー生地の水分含量低下（澱粉の T_m 上昇）にあわせて焼成温度を上昇させる方法（昇温焼成）を提案した。⁴⁾

昇温焼成操作を設計するには、クッキー生地の水分蒸発速度の温度依存性を把握する必要がある。筆者らは各温度におけるクッキー生地の水分蒸発速度を一次反応速度（ k ）として解析し、その温度依存性をアレニウスの式によって

解析した (Fig.3)。その結果、クッキー生地 の k は 107 °C に交点を持つ 2 つの直線によって表すことができた。交点以下の活性化エネルギー (E_a) は 86 kJ mol⁻¹ であった。水素結合 1 本あたりのエネルギーを 20 kJ mol⁻¹ と見積もると、⁵⁾ ここで得られた E_a は 4 本の水素結合を切断するエネルギーに相当するため、妥当な値であると判断した。一方、交点以上での E_a は 47 kJ mol⁻¹ であった。水の沸点以上では水分子の水素結合が乱れた状態にあるため、 E_a が低下したと考えられる。

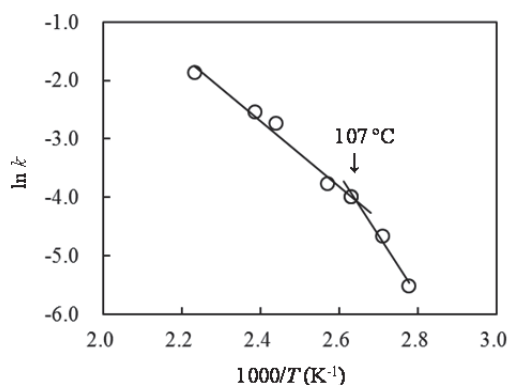


Fig.3 Arrhenius plot for water evaporation rate of cookie dough.⁴⁾

以上の結果より、様々な温度での k が算出可能になった。筆者らは澱粉の T_m より 10 °C 低い温度で焼成を開始し、水分蒸発によって T_m が 10 °C 上昇したとき、焼成温度を 10 °C 上昇させる操作を繰り返し、最終的に水分含量を 3 % (一般的なクッキーの水分含量) にするための加熱操作を決定した。得られた昇温焼成クッキーの品質を通常のクッキーと比較すると、膨化は若干抑えられたが、焼き色および食感を表す各種パラメーターの殆どに有意差は無かった。⁴⁾ 一方、試料に澱粉分解酵素を加えて 37 °C で 20 分間振とう後に未分解澱粉含量 (*in vitro* 消化性) を調べた結果、昇温焼成クッキーの未分解澱粉含量は通常のクッキーよりも有意に高いことが明らかとなった。同条件で 120 分間振とうすると、両者とも未分解澱粉含量は大きく低下したが、昇温焼成クッキーの方が高い値を維持した。ここでは示さないが、同様の効果は予備乾燥クッキーにおいても確認した。^{2,3)} また、マウスを用いた食後血糖値の上昇比較試験により、澱粉の融解を回避したクッキーは食後 30 分後に示される血糖値のピークが有意に低下することを明らかにした。³⁾ 以上の結果は、クッキーに含まれる未融解澱粉 (結晶質アミロペクチン) が酵素の作用に対して抵抗性を示し

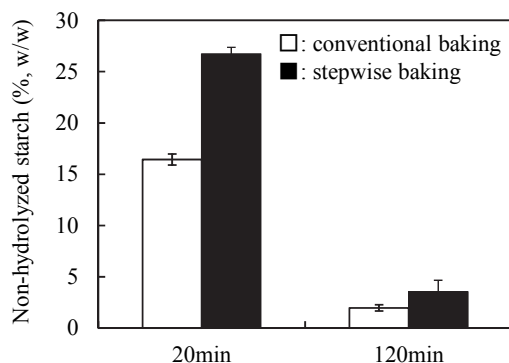


Fig.4 Comparison of *in vitro* starch digestibility between normal cookie (conventional baking) and stepwise-baked cookie.⁴⁾

た結果、澱粉からのグルコース生成が遅れたことを表している。本研究結果より、糖質およびカロリー供給の持続的効果や体内におけるインシュリン分泌の安定化効果などの機能性付与が期待される。クッキーに小麦ふすまなどの食物繊維成分を配合することで、クッキーの消化性を低下させることは可能であり、そうした製品は既に市販されている。しかし、消化できない成分を食した際には、お腹の調子が悪くなる可能性も考慮しなければならない。一方、ここで得られたクッキーは澱粉の消化速度が遅くなるというものであり、最終的にはほぼ完全に消化吸収されると考えて差支えない。こうした速度論的な制御はドラッグデリバリーシステムなどで盛んに検討されている。本研究結果はこれを食品で実現したものといえる。

3. 乾燥食品のガラス転移と食感

固体食品は少なくとも部分的に非晶質領域を有しており、ガラス転移温度 (T_g) を境にガラス転移する。ガラス状態 ($T < T_g$) にある食品はサクサク、パリパリといった硬い食感を示すのに対し、ラバー状態 ($T > T_g$) ではグニャッとした柔らかい食感を示す。親水性成分を含む非晶質固体では水分含量の増加によって T_g が低下するため (水の可塑効果)、一定温度条件でもガラス転移は起こり得る。例えば、市販のクッキーはガラス状態にあるため、サクサクとした食感を示すと理解されている。しかし、吸湿によって T_g が室温以下 ($T > T_g$) になるとクッキーはラバー状態になり、軟化する。

一般に、非晶質固体の T_g は DSC によって決定されるが、クッキーのような多成分系の場合、各種成分の熱応答が連続的に検出された結果、ガラス転移に伴う熱応答が覆い隠されてしまう。このような場合、力学的性質の変化からガラス転移を捉える方法が有効とされている。筆者らは市販のレオメーターに温度制御装置を取り付けることで、試料に一定歪みを与えた状態で等速昇温可能な測定システム (昇温レオロジー測定) を構築し、食品の T_g を決定するために利用した。^{6,7)} 一例として、クッキーの DSC 測定結果 (a) および昇温レオロジー測定結果 (b) を Fig.5 に示す。DSC 測定結果では、5 ~ 40 °C の範囲に油脂の融解に伴う複数の吸熱ピークが認められた。40 °C 以上において、ガラス転移と見ることも可能な吸熱シフトはあるが、ブロードな吸熱ピークと見ることもできる。したがって、DSC 曲線のみでは明確な結論を得ることはできなかった。一方、昇温レオロジー測定結果では、ある温度から急激に応力が低下する挙動が認められた。応力低下が起こる温度は相対湿度 (RH) の増加 (水分含量の増加) によって低下した。これは水の可塑効果によるものであり、親水性成分のガラス転移挙動において一般に認められる現象である。したがって、

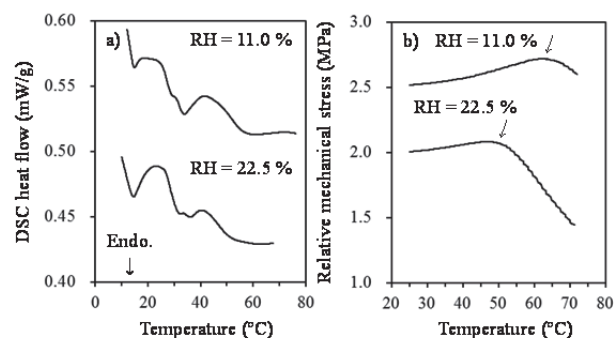


Fig.5 Typical DSC curves (a) and thermal rheology analysis curves (b) for cookie samples.⁶⁾

クッキーの昇温レオロジー測定によって得られた応力低下は油脂の融解ではなく、クッキーの巨視的なガラス転移によるものと理解し、その開始点から力学的 T_g を決定した。

混合系の T_g は構成成分によって制御できる。筆者らは通常のクッキーに加えて、クッキーに配合する砂糖（スクロース）の40%をトレハロースおよびソルビトールに置き換えたクッキーを調製し、それらの T_g を調べた。得られた T_g を水分含量に対してプロットした結果を Fig.6 に示す。一般にクッキーの水分含量は3~4%程度である。この水分含量において、通常のクッキーの T_g は室温（25℃）よりも高いことから、クッキーはガラス状態にあることが分かる。この状態からクッキーが吸湿し、水分含量が T_g 曲線を超えたとき（ T_g が25℃以下になったとき）、クッキーはラバー状態となり、サクサクとした食感が失われる。トレハロース含有クッキーの T_g 曲線は通常のクッキーよりも高温側にシフトした。トレハロースの T_g （約114℃）はスクロースの T_g （約62℃）よりも高いため、スクロースの一部をトレハロースに置き換えたことで、クッキーの T_g が引き上げられたと考えられる。クッキーの T_g が高いことは、より高い水分含量までガラス状態を保つことが可能なことを意味しており、トレハロースの配合によって吸湿に伴う軟化耐性が向上したと考えられる。一方、ソルビトール含有クッキーの T_g 曲線は通常のクッキーよりも低温側へシフトした。ソルビトールの T_g （約-9℃）はスクロースの T_g よりも低いため、スクロースの一部をソルビトールに置き換えたことで、クッキーの T_g が引き下げられたと考えられる。ソルビトール含有クッキーは低い水分含量（約4%）でもラバー状態を保つことが可能であり、ソフトな食感のクッキーに仕上がったと考えられる。ラバー状態のクッキーは通常のクッキーを吸湿させて作ることもできるが、この場合は水分活性増加に伴う保存性の低下を招く。したがって、クッキーの食感制御には水ではなく、ソルビトールなどの固体成分の配合調節が重要といえる。

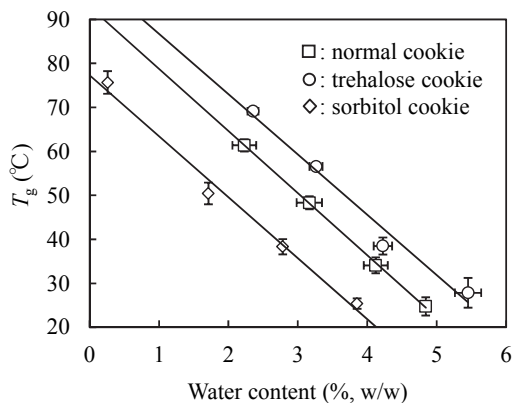


Fig.6 Effect of water content on the T_g of cookie with varying sugar compositions.⁷⁾

食品の品質を T_g と関連付けて制御することの利点として、様々な予測が容易になることが挙げられる。例えば先述のクッキーの場合、クッキーに配合する少糖の組成によって、クッキーの T_g 曲線の切片（無水 T_g ）は大きく変化するが、勾配（ T_g の水分含量依存性）は殆ど変化しないことが分かった。そこで、DSC 測定によって調べた少糖混合物の無水 T_g と各種クッキーの無水 T_g との関係を調べたところ、Fig.7 に示す直線関係が得られた。この実験式を用いることで、少糖混合物の無水 T_g からクッキーの T_g 曲線を予

測することが可能になる。ここでは少糖混合物の無水 T_g は実験によって求めた値を用いたが、少糖の T_g は既に幅広く調べられており、それらを混合した際の T_g 変化を予測するためのアプローチも提案されている。⁸⁾ こうした T_g に関する知見を活用することで、食品の品質設計並びに予測が容易になると期待される。

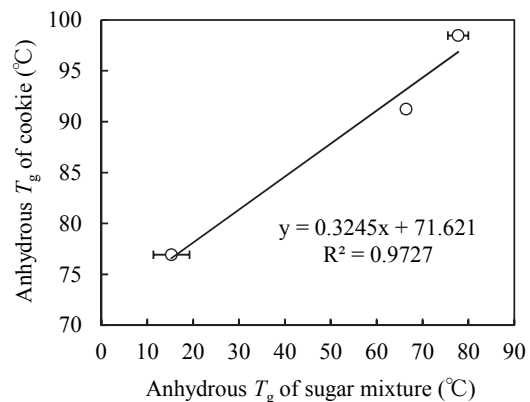


Fig.7 Relationship between anhydrous T_g of cookie and anhydrous T_g of sugar mixture.⁷⁾

乾燥によって食品がガラス化するのと同様に、凍結によっても食品中の凍結濃縮相がガラス化する。^{9,10)} また、ラバー状態の食品は T_g が室温よりも低いことを意味するが、冷却すればガラス化し、そこから昇温すれば T_g を決定できる。 T_g は等粘温度であり、ある基準温度（例えば室温）で考えた場合、 T_g が高いことは、粘度が高いことを意味する。したがって、冷凍食品やラバー状態の食品（ソフトキャンディー、グミなど）においても T_g を基準とした品質設計は有効である。

謝 辞

本研究は文部科学省科学研究費補助金事業・若手研究 B（課題番号 24780129）および基盤研究 C（課題番号 15K07453）の助成によって実施されたものであり、感謝の意を表する。

文 献

- 1) H. N. Englyst, S. M. Kingman, and J. H. Cummings, *Eur. J. Clin. Nutr.* **46**, S33-S50 (1992).
- 2) K. Kawai, H. Kawai, Y. Tomoda, K. Matsusaki, and Y. Hagura, *Food Chem.* **135**, 1527-1532 (2012).
- 3) K. Kawai, K. Matsusaki, K. Hando, and Y. Hagura, *Food Chem.* **141**, 223-228 (2013).
- 4) K. Kawai, K. Hando, Ratiya Thuwapanichayanan, and Y. Hagura, *Food Sci. Technol.* **66**, 384-389 (2016).
- 5) M. Oguni, Y. Kanke, A. Nagoe, and S. Namba, *J. Phys. Chem. B* **115**, 14023-14029 (2011).
- 6) 川井清司, 藤翠, 坂井佑輔, 羽倉義雄. 日本食品工学会誌 **13**, 109-115 (2012).
- 7) K. Kawai, M. Toh, and Y. Hagura, *Food Chem.* **145**, 772-776 (2014).
- 8) K. Kawai and Y. Hagura, *Carbohydr. Polym.* **89**, 836-841 (2012).
- 9) C. Ohkuma, K. Kawai, C. Viriyarattanasak, T. Mahawanich, S. Tantratian, R. Takai, and T. Suzuki, *Food Hydrocol.* **22**, 255-262 (2008).
- 10) C. Viriyarattanasak, K. Kawai, M. Watanabe, and T. Suzuki, *Trans. Jpn. Soc. Ref. Air Condition. Eng.* **25**, 47-54 (2008).