

## 短 報

## DSC によるかつお節のガラス転移の検出

鈴木 徹, 小野規子, 高井陸雄

(1994年6月29日受付)

## Confirmation of Glass Transition for Boiled-dried Skipjack by Using DSC

Toru Suzuki\*, Noriko Ono\*, and Tiku Takai\*

キーワード: ガラス転移, かつお節, 示差走査熱量測定, 水分

近年, 食品を凍結または乾燥した場合, 条件によっては食品の一部あるいは全体がガラス状態となることが見いだされ, その食品がガラス状態となるか否かが, 保存時の安定性やテクスチャーと深い関わりを持つことが明らかになった。<sup>1)</sup> ガラス状態は, 液体やゴム状高分子である条件で冷却したときに形成される非晶質個体のことである。熱力学的にガラス状態は非平衡な状態とされるが, ガラス状態にある物質は著しく高い粘度を持つ特徴を有する。従って食品がガラス状態にある場合, 食品劣化の要因となるような諸反応の進行が著しく抑制され, 食品は実質的に安定な状態となる。ガラス状態にある物質の温度を上げていくとその物質のガラス転移温度付近で脱ガラス化し粘度の急激な低下や, 比熱の上昇など諸性質の不連続な変化を示す。このうち比熱の変化は, 熱容量の変化として示差走査熱量測定 (DSC) によって比較的容易に検出できる。そのため, 物質がガラス状態であったことの確認には一般的に DSC がよく用いられる。これまで, 糖類あるいはタンパク質と水分の混合系のガラス転移温度や, 多成分系であるパスタ, 粉ミルク等, 実際の食品のガラス転移温度と組成との関係について多くの研究が行われてきた。<sup>2)</sup> しかしながら, 水産食品に関してはガラス転移があり得るか否かについて検討された例を見ない。本研究では, おそらくガラス状態にあると思われるかつお節について, DSC を用いてかつお節がガラス状態であることの実験的証明を試みると同時に, 水分含量の影響について検討した。

試料には(鰯)柳屋本店より提供を受けたカビ付け前の7番火まで加工されたかつお節を用いた。この試料の初期水分含量は14.3%wtであった。この試料を粉末にし,  $10^{-3}$  Torr の減圧下で脱気乾燥を行い, 乾燥時間を変化させることで水分含量を段階的に調整した。これら

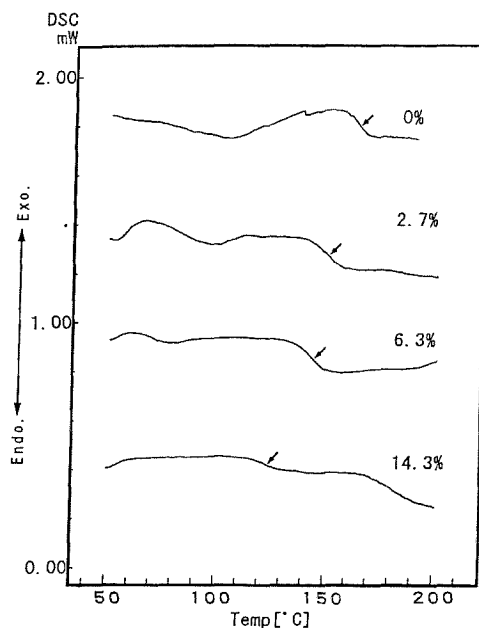


Fig. 1. DSC heat flow curves of boiled-dried Skipjack (Katsuo-Bushi) with different water contents. Arrows show the glass transition.

試料約20mgを耐圧型アルミセルに密封し, 島津DSC50を用い, 常温から約200°Cまで昇温速度3°C/minで走査し, 熱容量の変化を測定した。なお水分含量の正確な値は107°Cの乾熱器で乾燥を行い試料重量の恒量から求めた。

Fig. 1に水分含量の異なるかつお節のDSC昇温カーブを示す。いずれのカーブにも矢印で示した様に115°C以上の温度域に脱ガラス化の典型である熱容量のステップ状の上昇が認められた。従ってかつお節は常温ではガラス状態にあると言える。また乾燥前の水分含量14.3%であるかつお節のガラス転移温度はおよそ120°Cであったが, 水分が少なくなるにつれてガラス転移温度が高温側にシフトし, 水分0%ではかつお節のガラス転移温度は165°Cとなった。かつお節の水分含量とガラス転移温度との関係をFig. 2にプロットした。調べた範囲内では水分が15%増加するとガラス転移温

\* 東京水産大学水産学部食品生産学科 (Department of Food Science and Technology, Tokyo University of Fisheries, Konan, Minato, Tokyo 108, Japan).

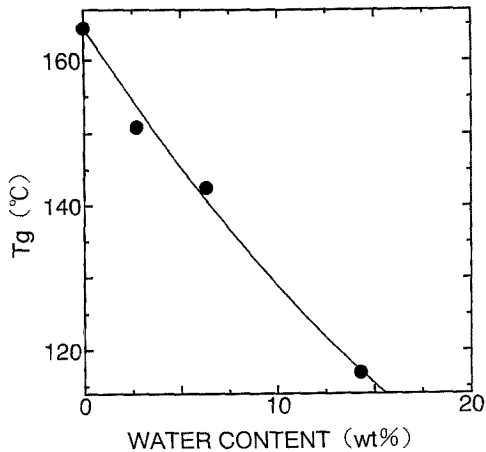


Fig. 2. The effect of water on the glass transition temperatures for boiled-dried Skipjack (Kastuo-Bushi).

度は 50°C も降下することがわかる。すなわちかつお節のガラス転移に関して水は可塑剤として作用することが示唆された。コラーゲンや他のタンパク質のガラス転移が 150°C から 200°C 付近にあり、水分含量の増加によってそれらのガラス転移温度が降下するといった報告<sup>3)</sup>からしても本研究で得られたかつお節のガラス転移温度は妥当なものと考えられる。また Fig. 1 のいずれのカーブにもガラス転移温度より低い温度域に小さな吸熱ピークが観察されるが、現時点ではこのピークの由来は明らかでない。

以上、本研究によって多成分から成るかつお節がガラ

ス化した食品であり、その転移温度が乾燥によって高くなることが明らかにされた。かつお節は加熱すると軟化することが従来から知られてきたが、これはおそらく本報告で示したガラス転移によるものであると思われる。我々の研究室では現在、かつお節の堅さなどの力学特性の温度変化とガラス転移との関係についても検討中である。さらに、本報告では低水分域の結果しか得られなかったが、かつお節のガラス転移温度と水分含量との関係からは、かつお節が吸湿した場合、ガラス転移温度が著しく低下する可能性が示唆された。従って、かつお節が吸湿すると室温近くで脱ガラス化し、諸成分の動き易さが急激に増大し、品質劣化が急速に進行することが推測される。これまでかつお節の保存性は、水分活性の低さによって主に説明されてきたが、かつお節がガラス状態にあるか否かも含めて検討する必要がある。

#### 謝 辞

かつお節試料を提供して下さった株式会社柳屋本店、増田博志様に御礼申し上げます。また本研究の一部は、東京水産大学創立百周年記念基金奨励研究費によることを付記し、関係の方々へ深く感謝いたします。

#### 引用文献

- 1) L. Slade and H. Levine: in "Food Structure-Its Creation and Evaluation" (ed. by J. M. V. Blanshard and J. R. Mitchell), Butterworths, London, 1988, pp. 115-147.
- 2) L. Slade and H. Levine: in "Advances in Food and Nutrition Research" (ed. by J. E. Kinsella), Academic Press, San Diego, 1994, in press.
- 3) L. Slade H. Levine, and J. W. Finley: in "Protein Quality and the Effects of Processing" (ed. by R. D. Phillips and J. W. Finley), Marcel Dekker, Inc., New York, 1989, pp. 9-124.