

ガラス状態にある食品の非晶質物性に関する研究

平成 16 年度 (2004)

東京水産大学大学院

水産学研究科

食品生産学専攻

川井 清司



序章

第1節 緒言

近年多くの食品にガラス転移が認められ、ガラス転移を考慮した食品加工や貯蔵安定化といった着想が提案されてきた。食品のガラス転移を題材とした研究は製剤や医療分野と進展を共にしてきただけでなく、高分子科学や物性物理学分野との双方の歩み寄りの結果、産学連携による著しい発展を遂げつつある。

ガラス状態とは分子がアモルファス（非晶質）状態にあり、並進や拡散といった巨視的な分子運動性が低いため、見かけ上固体となった高粘性液体状態である。ガラス状態にある物質の温度を上げていくと分子運動が回復し、やがてラバー（或いは過冷却液体）状態としての性質を示すようになる。このガラスとラバー間の状態変化がガラス転移であり、ガラス転移を示す温度がガラス転移温度（Glass Transition Temperature: T_g ）である。一般にガラス状態は熔融物質を結晶化させる事なく急速に T_g 以下に冷却する事によって実現される。しかし凍結濃縮及び凍結乾燥によるガラス転移の発見¹⁾が、食品分野において従来にも増してガラス転移が注目される契機となった。このガラス転移過程は水と溶質との二成分系状態図として整理されている（Fig. 0-1）¹⁻⁵⁾。ある溶質濃度の水溶液を室温から冷却していくと過冷却が進行するが（a→b）、やがては水が結晶化する（b→c）。ここで更に温度を下げると溶質成分は凝固点降下曲線に沿って凍結濃縮が進行し、共晶点（Eutectic Temperature: T_e ）にて溶質も結晶化する（c→d）。従来、あらゆる水溶液の凍結過程がこのルートを通るものと信じられていた。しかし水溶性高分子や糖類といった粘度の高い溶質成分は T_e にて結晶として析出する事が困難であり、温度の低下によって更に凍結濃縮が進行してしまふ（d→e）。この過飽和状態を経てガラス転移曲線と交差する溶質濃度（Concentration in the Maximally Freeze-concentrated Solute: C_g' ）まで凍結濃縮されたとき、溶質は分子運動性を失いガラス状態となる（e→f）。この最大凍結濃縮相の T_g は、急速冷却によって形成されるガラス状態の T_g （a→g）と区別して T_g' と表されている。

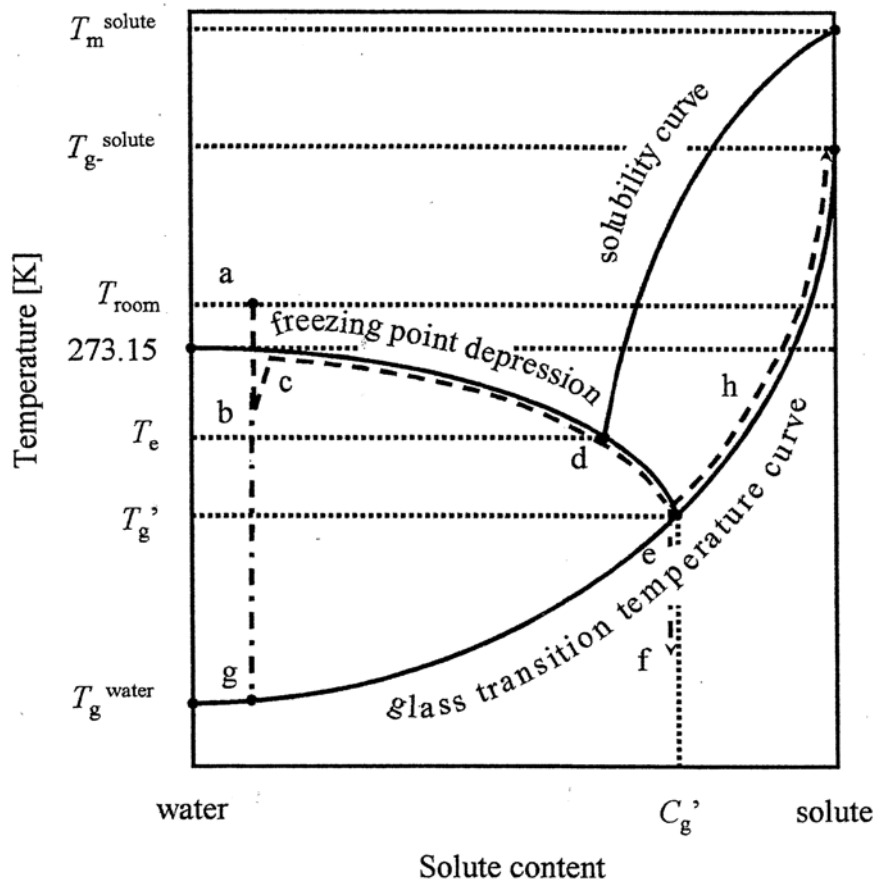


Fig. 0-1. State diagram of water - solute binary system.

更に凍結濃縮相から可塑剤として作用する水を真空乾燥によって除去する事で、 T_g はガラス転移曲線に沿って溶質単成分における T_g (T_g^{solute}) にまで上昇する (e→h)。溶質はガラス転移曲線以下の温度ではガラス状態にあり、巨視的な分子運動性は見かけ上凍結している事から諸々の劣化反応速度も抑制され、長期安定性をもたらされると考えられる。また、タンパク質-糖-水溶液といった多成分系にある場合もガラス化した糖のマトリクス内にタンパク質が包埋された状態となり一つの系としてガラス状態に陥ると考えられている。こういった食品製造過程におけるガラス転移や水の可塑効果による T_g 変化を状態図として整理する事で、 T_g を制御した食品加工や貯蔵安定化の技術戦略が可能となった。例えば凍結乾燥食品・製剤の貯蔵安定性をガラス転移に基づいて考慮すると、少なくとも T_g が室温以上になるまで乾燥する必要がある。また、絶乾状態でさえ T_g が室温よりも低い場合や食品にある程度の水分を残す必要がある場合、 T_g の高い溶質成分を添

加する事で T_g を室温以上に引き上げる必要がある。

こういった見解の下、食品や製剤分野では非晶質物質のガラス転移特性への関心が高まり、より高い T_g を有するガラス形成物質の探索や水との相互作用による T_g への影響を調べた研究が頻繁に行われてきた⁶⁻⁴⁹⁾。非晶質物質の T_g を把握する事の重要性は工業用ガラス材料や合成高分子などに関しても同様であり、多くの物質に関して T_g が調査、整理されてきた結果、それらの融点 (T_m)⁵⁰⁻⁵²⁾ や分子量 (MW)⁵³⁾ といった物性値との間に経験的な相関関係が見出され、 T_g を予測する事もある程度可能となっている。しかし食品を構成する物質それぞれ単成分の T_g に関して T_m や MW といった物性値との相関を広範囲に検討した例は無く、断片的な研究結果が散乱した状況にある。同様に食品のガラス転移を考える際に常に考慮する必要のある食品成分と水との相互作用による T_g 変化についてもよく調べられており²⁶⁻³⁷⁾、その挙動はガラス転移曲線として整理されてきた。しかし近年ではガラス状態にある水溶性合成高分子に含まれる水分子はまだ高い分子運動性を残している事が NMR 測定によって明らかにされるなど^{54,55)}、従来の状態図 (Fig. 0-1) を見直す必要が指摘されている。即ち水分子と相互作用した食品構成成分の T_g 変化は状態図上のガラス転移曲線として示されてきたが、それよりも更に低温において食品成分と相互作用した水のガラス転移が起こるものと推測される。しかしこういった局所的なガラス転移過程は実験的に捉える事が困難であり、理解の進展は滞っている。

一方近年では T_g の高低だけでなく、 T_g 前後における分子運動の温度依存性にも関心が寄せられている。上述の様にガラスは高粘性液体であり、 T_g における緩和時間は物質に寄らず $10^2 \sim 10^3$ s (或いは粘度で $10^{11} \sim 10^{12}$ Pas) とされる^{56,57)}。しかし $T > T_g$ における緩和時間は T_g 近傍のある狭い温度範囲において急激に変化する粘性異常を示す事、更にその挙動は物質によって異なる事が明らかにされている。この機構解明を目的とし、食品関連成分を含めた多くの非晶質物質に関して T_g 近傍における粘性変化が調べられてきた⁵⁸⁻⁸⁰⁾。一方 $T < T_g$ 、即ちガラス状態における分子運動性に関しては、見かけ上分子運動が凍結した状態にある事からこれまでに議論される事自体が少なかった。しかしガラスは結晶とは異なり、ゆっくりと動いている。一部の合成高分子や分子性液体に関してはこういったガラス状態における遅い分子運動性を定量的に調べた研究報告は

あったが、近年ガラス状食品に関しても長期安定性を考慮するにはガラス状態下の分子運動性を把握する必要があると考えられるようになり、その研究報告は徐々に増えつつある⁸¹⁻¹⁰²⁾。

食品のガラス転移を題材とした研究は上記の様な基礎物性に関する研究のみならず、応用的側面よりガラス転移によって食品にもたらされるメリット、特に貯蔵安定性との関連についても調べられている¹⁰³⁻¹¹⁶⁾。糖類の結晶化^{103,111)}、凍結乾燥物のコラプス¹¹⁵⁾、アミノ酸-還元糖間のメイラード反応¹⁰⁵⁻¹⁰⁷⁾などが T_g 以下では観測時間スケールにおいて確認できなくなる、或いは T_g 前後において反応速度に不連続な変化が認められるなどガラス転移によってもたらされる貯蔵安定化効果が報告されている。しかし一方で、脱アミドや加水分解といった劣化反応速度はガラス転移とは関連しないとの見方もある事から、未だにガラス転移が仮説である事を払拭できないでいる^{117,118)}。

以上に示す様に、食品のガラス転移に関する研究は多岐に渡って行われてきたが、未だ多くの課題を残した状況にある。分子運動の抑制されたガラス状食品内部で起こる現象を理解するには、 T_g の高低を含めた非晶質としての動的性質を把握する必要がある。従来非晶質物質一般の物性研究の成果を組成の複雑な食品材料に適用する事は困難とされてきたが、近年では食品に通ずるソフトマターを対象とした非晶質理論（後述するストロングーフラジル概念やエンタルピー緩和など）に進展が見られるようになり、食品関連成分への適用段階が訪れつつある。本研究ではこういった非晶質科学分野における理論や知見、測定技術を十分に検討した上で食品関連成分に適用し、それらのガラス形成能や水と相互作用した際の T_g に見られる変化、ガラス状態下の分子運動性について調べ、従来断片的であったガラス状食品の非晶質物性に関する全容の解明を試みた。また、応用的視点からガラス状食品内部で進行するメイラード反応速度を調べ、上記結果との対応も検討した。

第2節 本論文の構成

本研究は序章に加え、全6章から成る。第1章ではガラス転移や T_g 前後における分子運動性に関する諸理論や研究方法を整理し、本研究で用いた示差走査熱量測定 (DSC) と断熱型熱量測定から得られる情報及び適用範囲を明らかにした。一方、ガラス状態下の分子運動性については従来汎用されてきた二つの異なる解析モデルの理論背景を再検討し、問題点を指摘した上で、それを解決する拡張解析モデルの構築を行った。

第2章では広範に渡る非晶質物質の T_g を文献より調査収集し、 T_g と T_m 及び MW との関係から食品成分のガラス形成能をその他一般の非晶質物質と比較した。更にこの文献調査にて報告の見当たらなかったトリポリリン酸塩や ATP 関連物質のガラス転移を DSC 測定によって新たに調べ、これらポリリン酸塩化合物を含めた食品関連成分全般に関する T_g を T_m や MW から予測する経験式の提案を試みた。

第3章では食品のガラス転移を考える際、常に考慮する必要のある食品成分と水との相互作用による T_g への影響について検討した。従来食品構成成分は水による可塑効果によって水分含量の増加と共に T_g が低下する事が知られている。この現象の把握には主に DSC が用いられてきた。しかしガラス状食品内部の水はまだ高い分子運動性を残している事が示唆されるなど、DSC では捉えきれない局所的なガラス転移についても把握する必要がある。本章では食品成分のモデルとして牛血清アルブミン (BSA) を用い、通常は識別し難いガラス転移をも捉える事が可能な断熱型熱量計による精密エンタルピー緩和速度測定を適用して BSA-水系の T_g について調べる事で、タンパク質-水系における T_g 変化の全容整理を検討した。

第4章ではガラス状態にある食品成分の分子運動性を反映するエンタルピー緩和速度を求めるため、等温エイジング法によるエンタルピー緩和量の経時変化を DSC によって調べた。本章では食品の主要な構成物質であると共にタンパク質保護物質としても高い関心が寄せられている低分子糖類、グルコース、スクロース、マルトース、トレハロースについて、ガラス状態下における分子運動性を比較、検討した。得られた結果からエンタルピー緩和時間を解析する際には第1章

で新たに提案した解析モデルを適用し、従来の解析法を適用した場合との比較も理論背景と照らし合わせながら行った。

第5章では様々な非晶質マトリクス内にメイラード反応物となる還元糖とアミノ酸とを包埋した複合系ガラス状食品のメイラード反応速度を調べた。従来の概念によると、複合系食品内部におけるメイラード反応物の分子運動性は非晶質マトリクスの分子運動状態に支配されており、マトリクスがガラス状態にあるとメイラード反応速度は著しく低下すると考えられてきた。この基礎概念を検証すると共にこれまでに示した結果との対応について検討した。

第6章では以上の研究結果をまとめ、新たに得られた知見を整理した上で今後の展望へ繋いだ。