

講 座

熱分析の食品への応用（その2）

塩 坪 聰 子*

4-3. でんぶんの老化

糊化したでんぶんを放置すると、一旦ほどけたグルコース鎖が再び凝集し、老化が起こる。老化でんぶんは再び加熱することによって糊化するから、これを DSC によって測定することができる。米でんぶんを昇温 DSC によって一旦糊化させ（1st run）、室温（R.T.）または 5°C に10日間おいた後 DSC 測定したもの（2nd run）を図17に示す³⁶⁾。糊化した直後に DSC 測定したものではピークはまったく現われなかつたが、10日後には

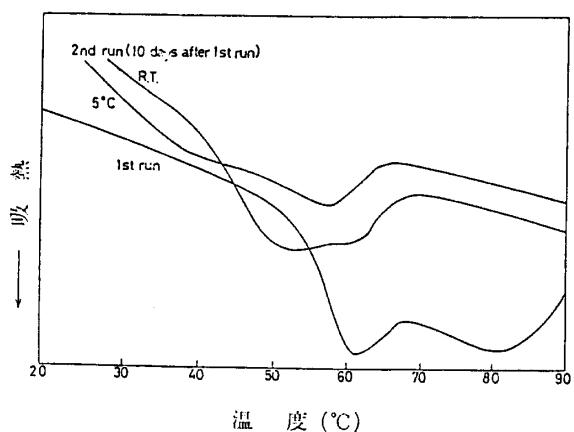


図 17. 5°C および室温貯蔵した老化米でんぶん糊化の DSC 曲線

1st run 米でんぶんの糊化
2nd run 10 日間貯蔵後
でんぶん濃度 50% 昇温速度 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$

1st run の時より低温側に吸熱ピークが観察される。すなわち、1st run で完全に糊化したでんぶんが10日後には老化していることが判る。老化でんぶんの糊化ピークは生でんぶんの糊化ピークより低温にあり、老化したでんぶんの状態が生でんぶんの状態とは異なるものであることが判る。また、放置温度によってもピーク温度が

異なることから、温度によって老化の状態が違うことも明らかである。一旦糊化したでんぶんを 5°C で3, 10, 25日間おいたときのDSC曲線では、吸熱ピークは 40°C 付近と 57°C 付近に二つある（図18）。高温側のピーク

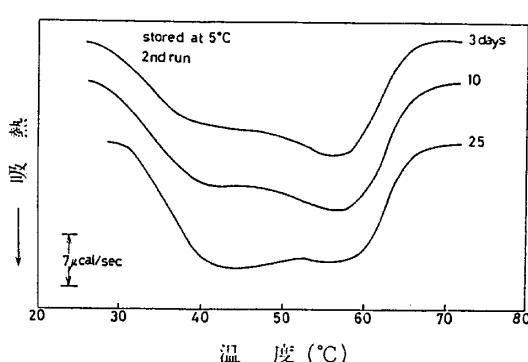


図 18. 3, 10, 25 日間貯蔵後の老化米でんぶんの DSC 曲線

貯蔵温度 5°C 、でんぶん濃度 50%、昇温速度 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$

は時間の経過によってあまり変化がみられないが、 40°C 付近のピークは徐々に増加しているように見える。すなわち、でんぶんの老化にはその初期において形成される部分と、その後時間の経過とともに形成される部分があることが推察される。

図19に食パンを焼き上げた後ポリ袋にいれて 21°C で1, 24, 48, 72, 96, 168時間貯蔵したときの食パン中央部と上端部のDSC結果を示す³⁷⁾。上端部とは食パンの上部端から1cm程中の部分であり、焼き上げた直後45%あった水分が貯蔵中に30%にまで減少している。中央部の水分は焼き上げた直後45%であったものが貯蔵中に僅かに減少しており、170時間後には40%程度になっている。中央部、上端部ともに水を加えてDSC測定した結果、24時間後から老化でんぶんのピークが観察される。老化でんぶんのピーク開始温度は中央部では平均 51.2°C 、上端部では 43.5°C 、ピーク頂点温度は、

* 大阪女子短期大学

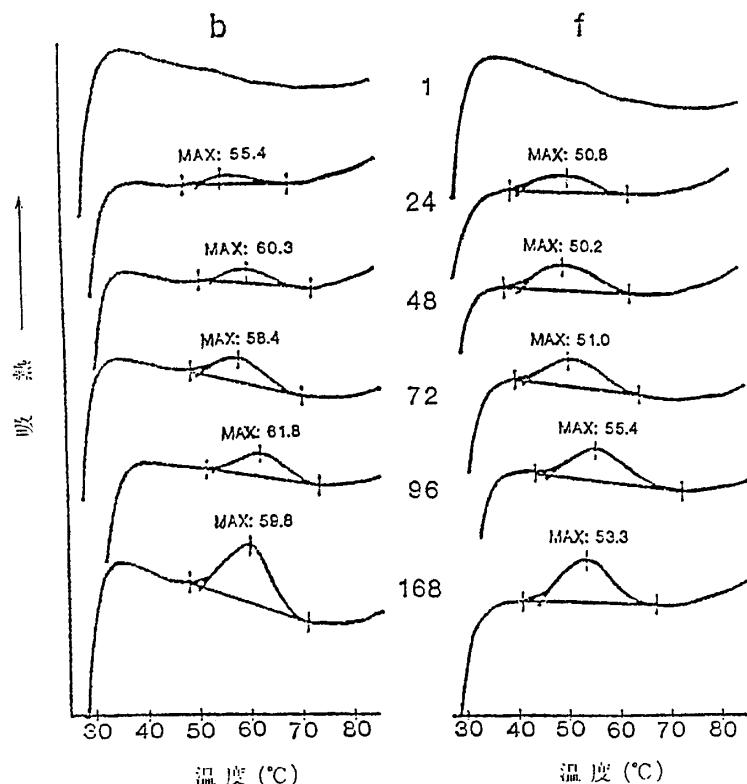
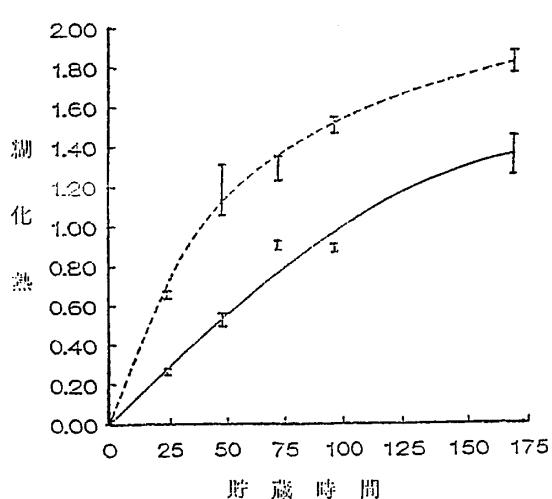


図 19. 食パン 1, 24, 48, 72, 96, 168 時間貯蔵後の DSC 曲線

b: パン中央部 f: パン上端部
昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

中央部では平均 59.2°C , 上端部では平均 53.4°C で, 中央部の方が各々 7.7°C , 5.8°C 高い。上端部の方が老化でんぶんの糊化温度が低いことは、端部におけるアミロペクチンの再結晶化が不完全であることを示しており、上端部の方が水分含量が低いために貯蔵中にでんぶんの再配列が弱められたものと考えることができる。中央部、上端部の老化でんぶんのピーク面積の経時変化を図 20 に示すが、いずれも時間の経過とともに増大している。

しかし、上端部では貯蔵 24 時間の増加が著しく、その後は中央部、上端部ともに同じ程度増加している。ピーク面積は常に上端部の方が大きく、老化でんぶんの量は中央部より多いことがわかる。即ち、水分含量が少ないとことによって老化でんぶんの再結晶は不完全ではあるが、その量は多くなることを示しており、老化でんぶんと一口に言っても、結晶化の程度と、老化量の二つの要素があり、水分含量によって生じた老化でんぶんが異なっていることが明らかである。

図 20. 食パンの貯蔵時間と老化でんぶんの糊化熱の関係(垂直線は測定値範囲)
——パン中央部パン上端部

5. タンパク質

タンパク質を加熱すると、タンパク質が変性することはよく知られており、調理にも広く応用されている。このタンパク質の変性も熱分析によって測定できる。

5-1. タンパク質希薄溶液

タンパク質の変性とは、タンパク質分子の立体構造の崩壊を意味しているが、タンパク質濃度が高い場合には、変性と同時に凝固、ゲル化が起こる。タンパク質の変性のみを測定するためには、凝集や、ゲル化が起こらない希薄なタンパク質溶液でなければならない。通常は 1% 程度の濃度で測定されるが、このような希薄溶液における定量的な熱分析が多く行われている。大豆の 11S グロブリン(グリシニン)の熱変性に及ぼす塩濃度の影響

熱分析の食品への応用（その2）

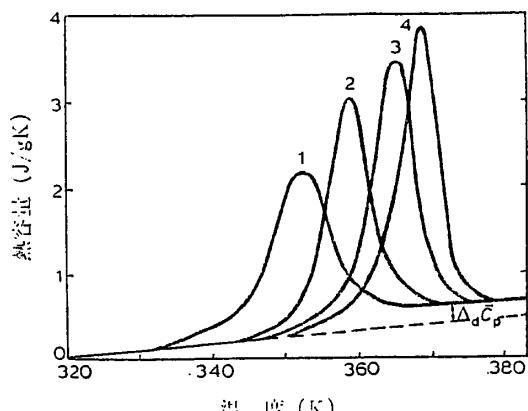


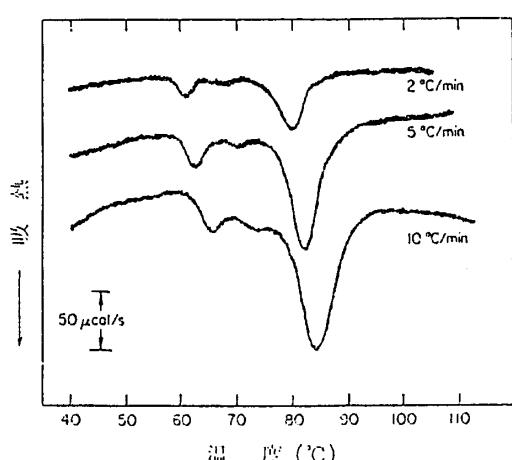
図 21. 食塩添加大豆グリシン水溶液の過剰熱容量曲線

食塩濃度: (1) 0; (2) 0.1; (3) 0.3; (4) 0.5M
リン酸緩衝液 pH 7.6, $\mu=0.01$
昇温速度 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$

を図21に示す³⁸⁾。タンパク質の変性によって吸熱が観察されるがこの図ではこれまでの熱分析曲線と違って縦軸に熱容量を取っているため、吸熱、発熱が逆になっている。食塩の添加によって、タンパク質の熱変性のピーク温度が高温に移動しており、しかもピークはシャープになっている。即ち、塩類の添加によって大豆グリシンの熱に対する安定性が増していることがわかる。

5-2. 食品中のタンパク質

食品中のタンパク質は、ほとんどの場合高濃度で、変性とともに凝集、ゲル化が起こる。図22に卵白のDSC曲線を示す³⁹⁾。卵白に含まれる数種のタンパク質が異なる

図 22. 卵白の DSC 曲線、昇温速度の影響 (pH7)
試料量 24.1 mg ($2^{\circ}\text{C}/\text{min}$); 24.6 mg ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$);
20.7 mg ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

った温度で変性を起こしているため、複数の吸熱ピークが観察される。卵白のタンパク質濃度は10%程度であるから、当然これらのピークは変性とゲル化の合わせたものを示している。卵白中の各タンパク質の変性温度と比較すると $60\sim65^{\circ}\text{C}$ のピークはオボトランスフェリン、 $80\sim85^{\circ}\text{C}$ のピークはオボアルブミン、その間の小さなピークはリゾチームの変性によるものである。DSC

においてはピーク温度は昇温速度と変性速度の関係で決まる。遅い昇温速度では温度が上昇するまでタンパク質が変性するのに十分な時間があるから、個々のタンパク質の変性が終わってから次のタンパク質の変性温度になるため、分離されたピークが得られるが、速い昇温速度では、ピークが重なり、また、ピーク温度も実際より高温で観察される。しかし、タンパク質の変性による熱の出入りは一定であるから、遅い昇温速度では単位時間の熱の出入りが小さくなるため、ピークは小さくなる。3つのDSC曲線はそれぞれ異なる昇温速度において得られたものであるが、遅い昇温速度の場合にはピーク温度幅は狭く、ピーク温度も低いが、速い昇温速度では、各ピークが重なり、ピーク面積が大きくなっている。卵白中のタンパク質を単離してDSC測定した場合と、卵白そのものをDSC測定した場合のピーク温度を比較すると(表1)，卵白そのものではオボムコイド、グロブリンのピークが観察できない。これらのタンパク質の変

表 1. 卵白タンパク質の変性温度

タンパク質	変性温度 (°C)	
	卵白中	単離タンパク質
オボアルブミン	84.5	84.0
リゾチーム	74.0	75.0
オボトランスフェリン	65.0	61.0
オボムコイド		79.0
グロブリン		92.5

変性温度はピーク頂点温度で表示、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$
卵白中のオボムコイド、グロブリンの変性ピークは他のタンパク質の変性ピークのために観察不能

性温度が他のタンパク質の変性温度と重なったり、含有量が少ないことが原因と考えられる。このようにDSCでは、食品をそのままの形で測定できると言う利点はあるが、量が少ない成分や、変化温度が重なる場合には、個々の変化を検出できないという欠点もある。オボトランスフェリンの変性温度が単離した場合と混合した場合で異なるのは混合による影響と考えられる。

蓄肉、魚肉では死後硬直が起こることが知られている。死後硬直は、死後、筋肉中のATP含量の減少、Caイオンの筋小胞体からの放出等により、ミオシンとアクチンが強く結合するために起こると考えられている。マアジの即殺直後の硬直前の肉と、 5°C で24時間保存後の肉のDSC結果を図23、24に示す⁴⁰⁾。いずれの場合も 44°C 、 54°C 、 71°C にミオシン、筋形質タンパク質、アクチンの変性に対応した吸熱ピークが観察されるが、死後硬直前の魚肉にのみ 34°C 付近に発熱ピークが認められる。この発熱ピークは、DSCによる昇温により人為的に死後硬直を起こした形になり、筋肉の収縮が起こり、

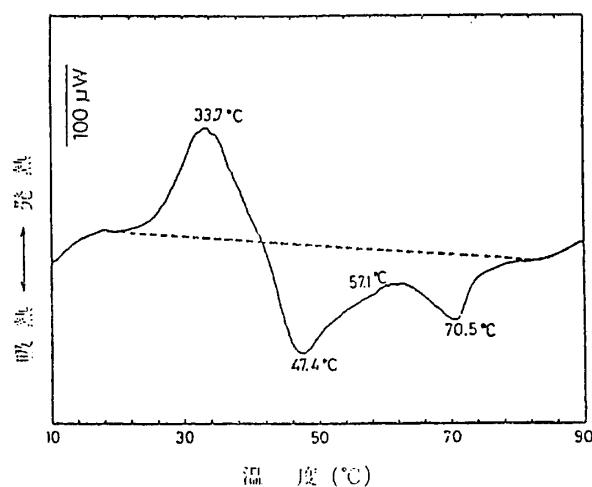


図 23. 即殺直後マアジの DSC 曲線
試料量 30 mg, 升温速度 2°C/min

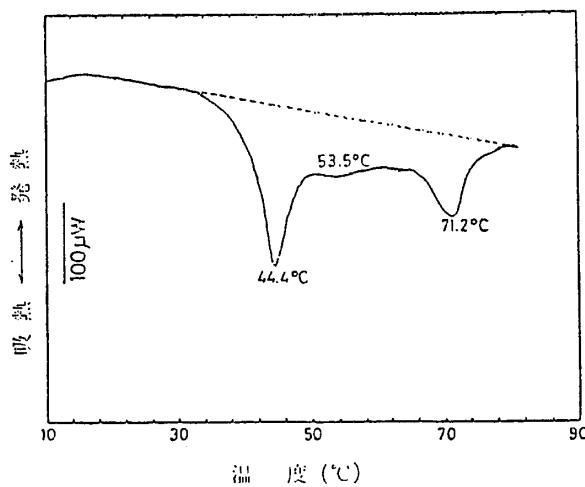


図 24. 死後硬直直後マアジの DSC 曲線
試料量 30 mg, 升温速度 2°C/min

この収縮にともなって発生した熱によるものと考えられる。これらの結果は、死後硬直を DSC で測定できること、また、魚肉の鮮度判定にも利用できることを示唆している。

大豆タンパク質は主として 7S グロブリンと 11S グロブリンからなる。図 25 に大豆タンパク質の昇温 DSC 曲線を示す⁴¹⁾。低温側に 7S、高温側に 11S の変性による 2 つのピークが観察される。これに食塩を添加すると食塩量に応じて 2 つのピークとも高温に移動する。この結果は大豆から単離した 11S グロブリン希薄溶液での DSC 結果（図 21）と同様である。ところが筋肉タンパク質では図 26 のように全く逆の結果となる。すなわち、鶏肉ミンチでは食塩添加によりタンパク質変性ピークは低温に移動する。ハム、ソーセージ等の食肉加工においては、2~3% の食塩が添加され塩漬の状態とし、その後加熱処理が行われる。食塩の添加によってある種のタンパク質を可溶化させる効果があるということだが、

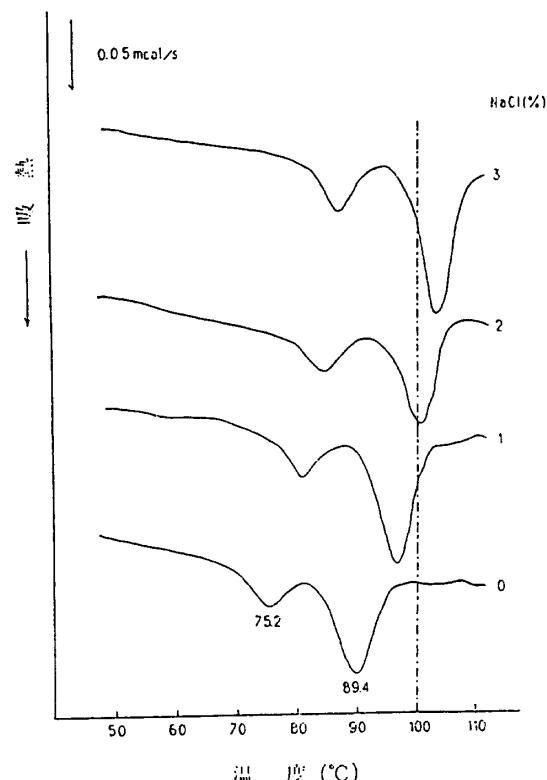


図 25. 食塩添加大豆タンパク質の DSC 曲線
数値は食塩濃度(%) 升温速度 5°C/min

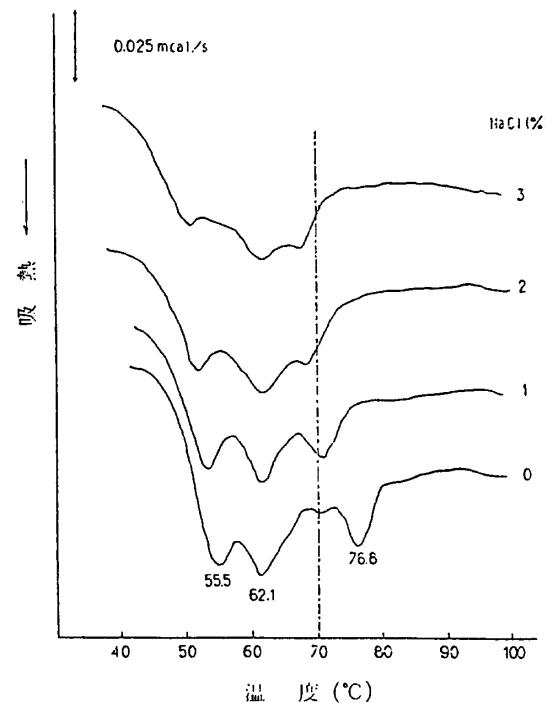


図 26. 食塩添加トリ肉ミンチの DSC 曲線
数値は食塩濃度(%) 升温速度 5°C/min

同時に低温でタンパク質の変性凝固を起こさせる結果となっている。鶏肉ミンチの DSC 曲線の 3 つのピークは低温側から、ミオシン、筋形質タンパク質、アクチノゲンと解釈されており、前述の魚肉タンパク質と同様である。

熱分析の食品への応用（その2）

6. 調理過程の DSC

調理過程では加熱操作が重要な位置を占めており、前述のように DSC 測定の昇温過程とよく対比できる。これまでに述べてきた油脂、糖質、タンパク質の熱分析のほとんどはそのまま調理における加熱操作に対応するものであるが、ここではいくつかの成分を混合した場合の熱分析について述べる。

6-1. かまぼこ⁴²⁾

タンパク質の変性やでんぶんの糊化にともなうゲルの形成は食品の物性や機能に大きな影響を及ぼし、テクスチャー等呈味にも影響を与えるので、食品加工にとって重要な問題である。

かまぼこの水産練り製品は、魚のスリミとでんぶんを加えて加熱して作られる。魚肉のタンパク質の変性凝固、でんぶんの糊化によってゲルが形成されるが、形成されたゲルネットワークが一般にかまぼこのあしと呼ばれている食味、特にテクスチャーに大きな影響を与える。図27に魚スリミに馬鈴薯でんぶん、ワキシーコーンでんぶん、2種の架橋ワキシーコーンでんぶんを加えたときのDSC曲線を示す。魚スリミのみではタンパク

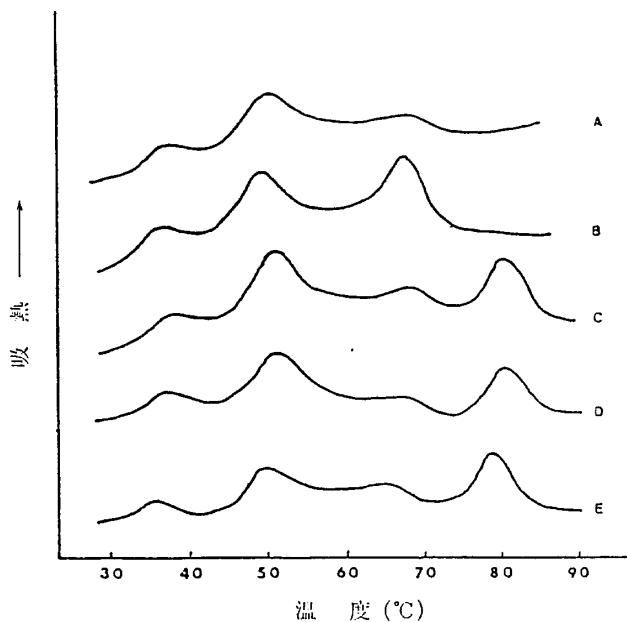


図 27. 魚スリミーでんぶん混合物の DSC 曲線

(A) 魚スリミ (B) 魚スリミ-馬鈴薯でんぶん (C) 魚スリミ-ワキシーコーンでんぶん (D, E) 魚スリミ-架橋ワキシーコーンでんぶん
昇温速度 15°C/min

質変性による3つのピークが観察される。馬鈴薯でんぶんを加えた場合には、でんぶんの糊化によるピークと魚スリミの高温側のピークが重なり、ピークはやはり3つであるが、ワキシーコーンの場合には、魚スリミのピークとは別にさらに高温側でんぶんの糊化によるピーク

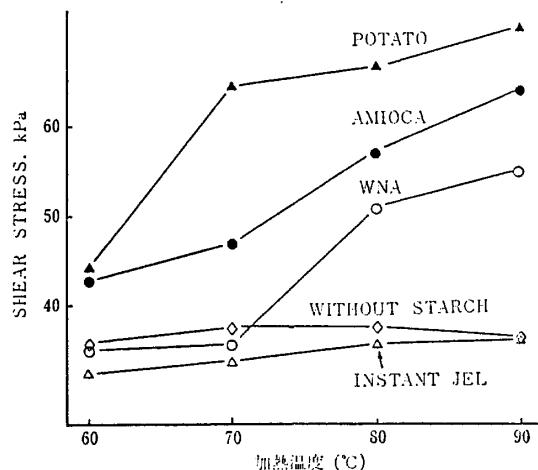


図 28. 各種でんぶんを加えた魚スリミのゲル強度におよぼす加熱温度の影響

▲馬鈴薯でんぶん, ●ワキシーコーンでんぶん,
△スリミのみ, ○△架橋ワキシーコーンでんぶん

が観察される。図28には各々の混合物を各温度で加熱したもののがゲル強度を示してある。魚スリミのみではゲル強度は小さいが、1種類の架橋ワキシーコーン以外のでんぶんを加えて加熱することによって、ゲル強度が大きくなっていることがわかる。特に馬鈴薯でんぶんを加えた場合に最も高いゲル強度のものが得られており、また、比較的低温での加熱処理によってゲルの形成が起こっていることがわかる。DSCの結果と合わせて考えると、馬鈴薯でんぶんの糊化温度が低く、比較的低温でゲルが形成されること、また、タンパク質とでんぶんのゲル化が同じ温度で同時に起こることによって良好なゲルネットワークが生じ、高いゲル強度のものがえられるこことを示している。

6-2. エンゼルケーキ⁴³⁾

エンゼルケーキは卵白、小麦粉、砂糖を主原料としており、脂肪を含んでいないと言う点で通常のケーキとは多少異なる。

表2にエンゼルケーキの材料割合を示す。

表 2. エンゼルケーキの材料配合

卵 白	66 g
蔗 糖	67 g
小 麦 粉	24 g
酒石酸カリウム	0.9 g
食 塩	0.3 g

エンゼルケーキの主原料である小麦粉と卵白のDSC曲線(図29)を見ると、小麦粉では、65°C付近に小麦でんぶんの糊化による吸熱ピークと、90°C付近にタンパク質の変性によるプロードなピークが観察されるが、で

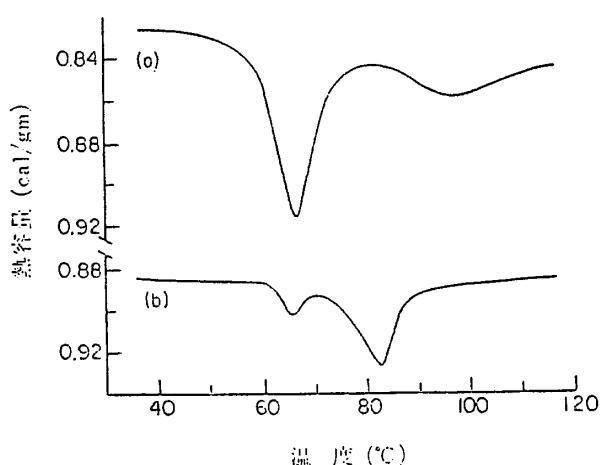


図 29. 小麦粉, 卵白の DSC 曲線

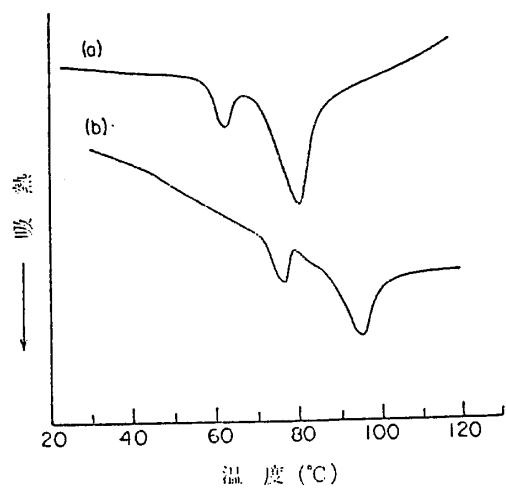
(a) 小麦粉-水 (b) 卵白
昇温速度 5°C/min

図 30. 卵白のタンパク質変性におよぼす蔗糖添加の影響

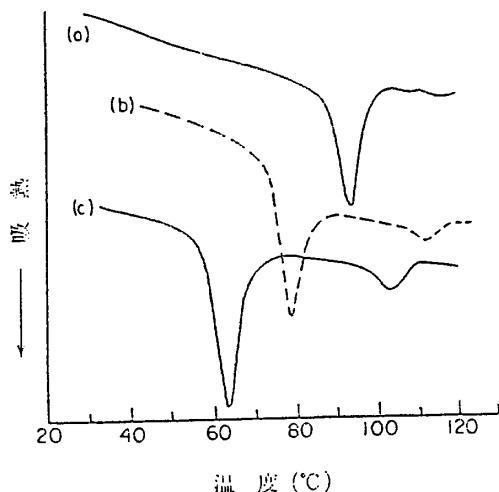
(a) 卵白, 食塩, 酒石酸, (b) 66 g 卵白, 67 g 蔗糖
昇温速度 5°C/min

図 31. 小麦でんぶんの糊化におよぼす蔗糖添加の影響

(a) 小麦粉, 水, 分量の蔗糖
(b) 小麦でんぶん, 水, 30% 蔗糖
(c) 小麦でんぶん, 水

んぶんによるもののが大きい。この DSC 測定は小麦粉に分量の卵白に相当する水を加えてある。卵白では、タンパク質オボトランスフェリン、オボアルブミンの変性によるピークが 2 つ観察される。すべての DSC 測定は昇温速度 5°C/min で行われている。この昇温速度はエンゼルケーキがオーブン中で加熱されるスピードに対応したものである。卵白に食塩、酒石酸、蔗糖を加えた場合の DSC 曲線を図 30 に、小麦粉の主成分である小麦でんぶんに蔗糖を加えた場合の DSC 曲線を図 31 に示す。卵白にレシピ通りの食塩、酒石酸を加えた場合にはタンパク質の変性ピークは僅かに低温に移動しているが、ほとんど卵白のみの時と変わらない。一方、卵白に分量の蔗糖を加えると、タンパク質の変性ピークは大きく高温側へ移動する。小麦でんぶんに全体量の 30% の蔗糖を加えると、でんぶんの糊化によるピークは高温へ移動し、小麦でんぶんにレシピ通りの蔗糖を加えるとピークは更に高温に移動する。このように分量の蔗糖の添加によってタンパク質もでんぶんもゲル化温度が高温になることがわかる。また、ゲル化温度は高温に移動した結果でんぶん、タンパク質いずれも 95°C 付近に大きなピークがあり、ゲル化温度が重なっている。エンゼルケーキの原料をレシピ通りに混合したものの DSC 曲線を図 32 に示す。タンパク質、でんぶんのゲル化温

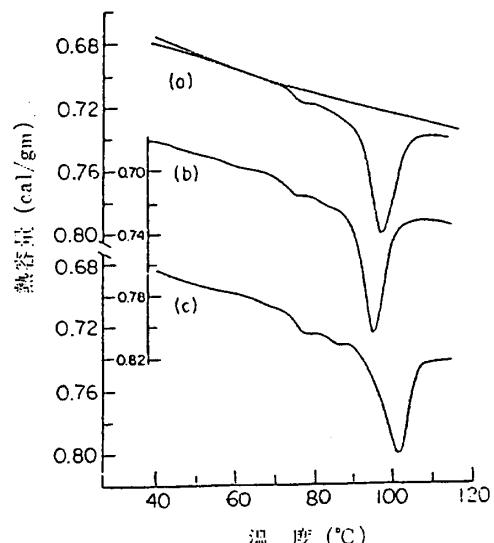


図 32. バッターの熱変性におよぼす昇温速度、泡立ての影響

(a) バッター, 昇温速度 10°C/min
(b) バッター, 昇温速度 5°C/min
(c) 泡立てバッター, 昇温速度 5°C/min

度が重なり、95°C 付近に大きなピークが現われている。この場合にも前述のかまぼこの場合と同様、構成成分が同温度で、同時にゲル化していることが DSC の結果から明らかである。また、原料混合物を泡立てて DSC 測定した場合には、ゲル化温度は更に高温に移動し、

熱分析の食品への応用（その2）

表 3. 実験に使用した試料

Synthetic	Natural
○ 4-hydroxystyrene	celluloses
○ 4-acetoxy styrene	cotton
○ partially hydrolyzed polymers of 4-acetoxy-styrene	wood
○ 4-hydroxy-3-methoxy-styrene	linen
○ 4-acetoxy-3-methoxy-styrene	jute
○ partially hydrolyzed polymers of 4-acetoxy-3-methoxystyrene	viscose rayon
○ styrene-hydroxystyrene copolymers	polynosic
vinylalcohol	cupra rayon
	cellulose derivatives
	acetate rayon
	triacetate rayon
● glucose	
● cellobiose	
● (other oligosaccharides)	
● xylose	
● xylobiose	

○ amorphous detected by the x-ray diffractometry
 ● amorphous samples made by freeze-drying

100°C を超えている。エンゼルケーキでは、蔗糖を加えること、また、原料を泡立てることによってゲル化温度が 100°C を超える高温になることによってできあがった製品が良好なものになるそうである。

7. 食品中の水

ほとんどすべての食品は水を含んでおり、食品中の水の状態は食品の物性、味、保存性などに大きく影響するため、水の存在状態は大きな問題である。食品中の水の内、食品成分と強く相互作用している水は、0°C でも凍らない。このような水を結合水、または不凍水と呼んでいる。最近の報告によると、タンパク質、多糖類などに吸着した水に数種の異なる状態のものがあることが判っている。これに対して、食品成分に束縛されることなく通常の水の状態で存在しているものもある。この水を自由水と呼び、食品を凍結することによってこの水も凍る。この自由水の測定に低温 DSC が用いられている。食品を低温に冷却したときの水の凍結・融解の潜熱の大きさから自由水量を知る方法である。

7-1. モデル物質中の水の状態⁴⁴⁾

食品に限らず天然高分子をはじめ多くの合成高分子は親水性基をもち、通常水が吸着された状態で存在する。熱分析により吸着水の定量的な評価をすることができる事を示すために表 3 に示す水酸基、アミド基などを含む高分子、およびその関連化合物の吸着水について DSC 測定した結果、図 33 のような一般的な傾向が得られた。水分量がある一定の値になるまでは測定感度に十分検出される水分を含んでいても DSC 曲線上には何も変化は

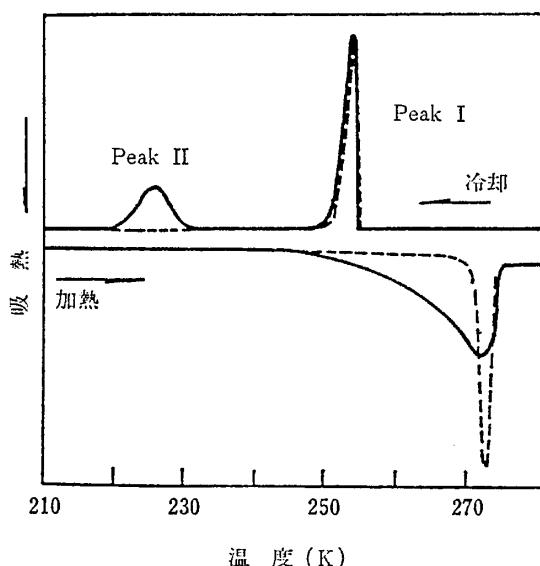


図 33. 親水性高分子に吸着した水の DSC 曲線模式図
純水 —— 吸着水

現われない。この一定の水分量は試料の種類などによって異なる。これがいわゆる不凍水である。水分がこの一定値を超えると、図 33 に示す低温側の発熱ピーク II が出現する。ピーク II の温度は試料の種類によって異なるが、水分量の増加によって高温側へ移動する場合と、一定の温度にとどまっている場合がある。水分量が増加するとピーク II の熱量は増大するが、水分がある一定値に達すると、それ以上水分が増加してもピーク II は変化しない。ピーク II の熱量が平衡値に達した後、更に水分が増加するとピーク I が出現する。ピーク I は純水の凍結ピークと同温度であり、それ以上水分が増加するとピー-

クⅠのみが増大する。これが自由水である。DSC 曲線に現われない不凍水とピークⅡを加えたものがいわゆる束縛水と考えられる。水分量が判っていれば、3種類の水が DSC によって測定できる。

この例はモデル物質中の水の場合であり、食品中では多種の成分が存在するために更に複雑な挙動を示す可能性があるが、これが自由水測定の基本となるであろう。

7-2. ゲル中の水

1% κ-カラギーナンゲルに 10~50% の蔗糖または粉飴を添加した試料の冷却時の DSC 曲線を図 34 に示す。

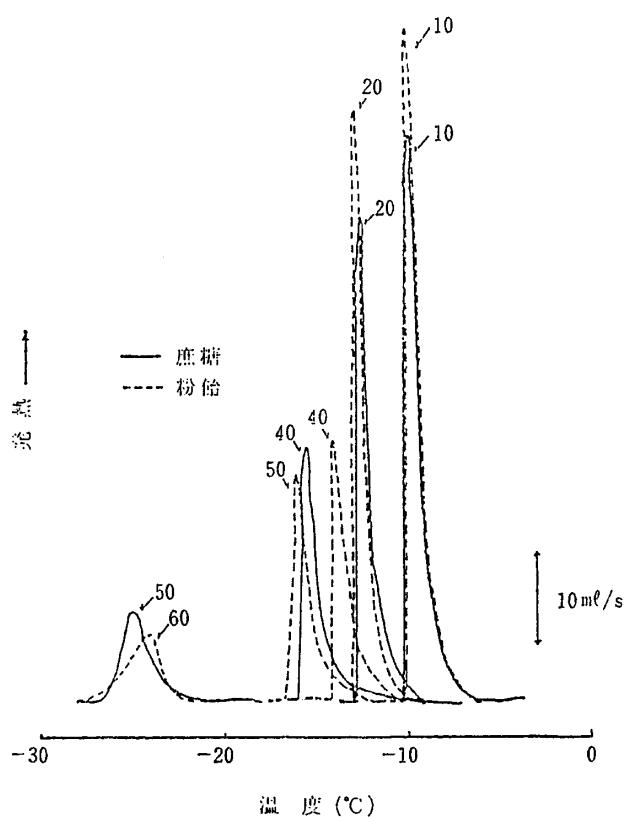


図 34. 蔗糖、粉飴を添加した 1% κ-カラギーナンゲルの凍結 DSC 曲線

図中の数値は蔗糖、粉飴の添加濃度 (%)
昇温速度 2°C/min

す⁴⁵⁾。粉飴とは腎臓病特別食に使用される甘味の少ないでんぶん分解物であり、甘味は蔗糖の 3/1 である。ゲルの冷却にともなって水の凍結による発熱ピークが生じる。蔗糖、粉飴いずれの場合も糖濃度が増加するにつれて水の凍結ピークは低温側へ移動し、発熱量も小さくなる。このピークはゲル中の自由水の凍結によるものであり、糖の添加量が増大すると、糖の水素結合により自由水が

減少している。ゲル中の水の離漿率も糖濃度の増加にともなって減少することが観察され、このことからも糖の添加により自由水が減少していることが裏付けられる。また、糖濃度の増加につれてピーク温度が低温側へ移動するのは、糖の増加により水の氷点降下が起こるためと考えられる。

そのほか馬鈴薯でんぶんゲルや寒天ゲルの自由水についての DSC 測定が行われている。また、食品の冷凍貯蔵による食品の品質劣化を防ぐために、氷点降下剤を添加した鶏肉の氷結点測定および自由水量を DSC により測定した報告もある⁴⁶⁾。食品中の水分活性と不凍水量の関係についての研究も行われているが、現在のところ定量的な関係は明らかにされていない。しかし、前述のように食品中の水の存在状態は大きな問題であり、今後 DSC を用いることによって大きな成果が得られるものと確信する。

文 献

- 36) Nakazawa, F., Noguti, S., Takahashi, J. and Takeda, M.: *Agric. Biol. Chem.*, 45, 201 (1984)
- 37) Czuchajpwska, Z. and Pomeranz, Y.: *Cereal Chem.*, 66, 305 (1989)
- 38) Danilenko, A. N., Grozav, E. K., Bikbov T. M., Grinberg, V. Ya. and Tolstoguzov, V. B.: *Int. J. Biol. Macromol.*, 7, 109 (1985)
- 39) Donovan, J. W., Mapes, C. J., Davis, J. G. and, Garibaldi, J. A.: *J. Sci. Fd Agric.*, 26, 73 (1975)
- 40) 木村郁夫, 杉本昌明, 藤田孝夫: 热测定, 14, 37 (1987)
- 41) Shiga, K., Kami, T. and Fujii, M.: *J. Food Sci.*, 53, 1076 (1988)
- 42) Wu, M. C., Hamann, D. D. and Lanier, T. C.: *J. Texture Studies*, 16, 53 (1985)
- 43) Donovan, J. W.: *J. Sci. Fd Agric.*, 28, 571 (1977)
- 44) 島山立子, 中村邦雄, 島山兵衛: 热测定, 6, 50 (1979)
- 45) 村山篤子, 松下恭子, 山田早苗, 川端晶子: 家政誌, 39, 217 (1988)
- 46) 山根昭美, 景山拓一, 秋田幸一, 野口 誠: 热测定, 11, 137 (1984)