

<平成 29 年度助成>

## 材料のガラス-ラバー転移に基づく温調圧縮成型技術の確立

川井 清司

(広島大学大学院 生物圏科学研究科)

### 研究背景および目的

スープキューブやタブレットなどの圧縮固体食品は、原料となる各種粉末材料を混合し、圧縮成型することによって製造される。圧縮固体の物性（硬さ、脆さ、溶解性など）は、圧縮時の荷重、あるいは歪みによって制御される。しかし、この操作は一般に原料の物性を考慮したものではなく、経験的に行われており、原材料の組成や配合を変えたときには圧縮固体が硬くなりすぎてしまう、固まらない、固めるために非常に高い荷重を要する、などの問題に直面する。こうした問題に対応するため、例えば圧縮基材などが用いられるが、その際の定量的な指針はなく、作業者の経験に頼らざるを得ないのが現状である。

一方、食品素材粉末には多かれ少なかれ非晶質成分が含まれており、温度や水分含量の変化によってガラス-ラバー転移（ガラス転移）することが知られている<sup>1,2)</sup>。ガラス転移が起こる温度をガラス転移温度 ( $T_g$ ) と呼ぶ。ガラス状態 ( $T < T_g$ ) にある非晶質粉末は固体的な性質を備えており、紛体としての流動性を有している。しかし、物理的に安定なため、圧縮しても固まりにくい。一方、非晶質粉末がラバー状態 ( $T > T_g$ ) になると、液体的な性質が現れ、粉末がベタつき始めるとともに、紛体同士が凝集（固結）するため、紛体として扱うことが困難になる<sup>3)</sup>。従って、ラバー状態の原料粉末を製造現場で扱うことは困難を極めるが、その液体的な性質（混ざり合う）を考慮すると、圧縮成型においては容易に固まるであろうと期待される。即ち、原料粉末を混合する際には流動性の高いガラス状態に、それを圧縮成

型する際には結着性の高いラバー状態に、圧縮成型後は再び物理的に安定なガラス状態に、それぞれ設計することが、一連の圧縮成型を行う上での理想の操作と考えられる。しかし、組成が複雑な食品粉末に対して、 $T_g$  を考慮した温調圧縮成型の効果を詳細に調べた報告はこれまでになかった。

本研究の目的はガラス転移に基づく粉末食品の温調圧縮成型技術を確立することである。まず、実在する食品（市販の固形スープを粉末化したもの）を試料として用い、 $T_g$  の水分含量を決定した上で、様々な条件で温調圧縮成型を行い、圧縮固体の物性を調べた。次に、組成が単純な食品モデル（マルトデキストリンと様々な副材料との混合系）を試料とし、各種成分の相互作用が圧縮固体の物性に及ぼす影響について調べた。

### 実験方法

#### 1. スープ粉末

市販のスープキューブをミキサーで粉碎し、粉末状にした。減圧乾燥によって材料中の水分を十分に取り除いた後、様々な飽和塩を共存させたデシケーター内で 25°C で静置し、試料の水分活性 ( $a_w$ ) を調整した。本研究で採用した飽和塩は、LiCl ( $a_w = 0.113$ )、 $\text{CH}_3\text{COOK}$  ( $a_w = 0.225$ )、 $\text{MgCl}_2$  ( $a_w = 0.328$ )、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  ( $a_w = 0.432$ ) であった。各試料の平衡水分含量は常圧乾燥法によって決定した。本測定は各試料 3 回ずつ行い、平均値を得た。

各試料の熱物性を示差走査熱量計 (DSC 120; Seiko Instruments Inc. Tokyo, Japan) によって調べた。試料 (20–30 mg) をアルミニウム製の耐圧パ

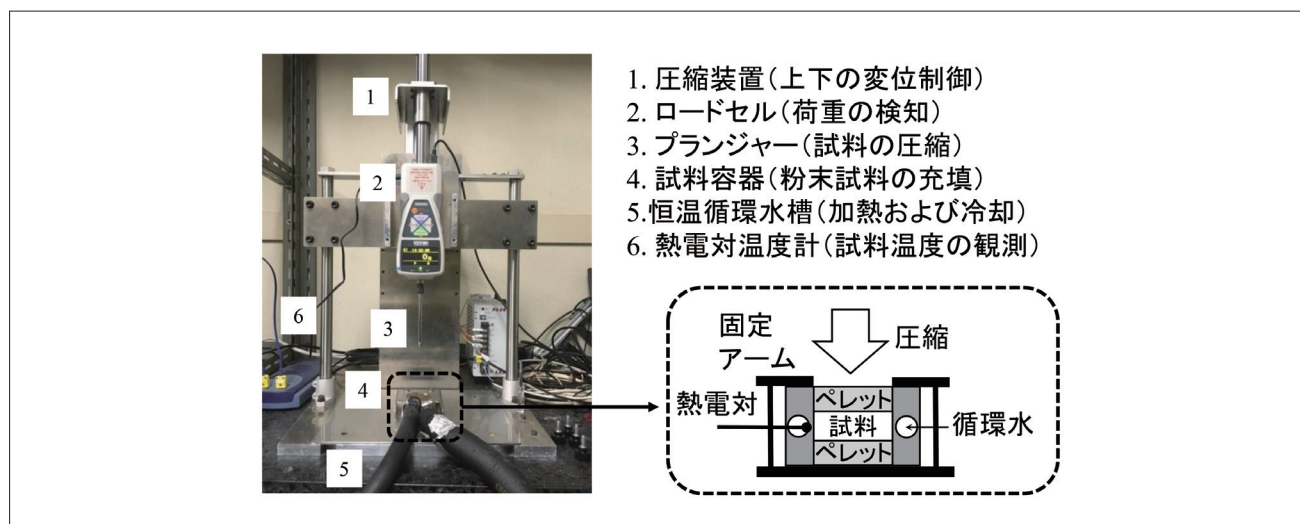


図1 本研究で用いた温調圧縮装置の概要

ンに封入し、0°C から 80°C の温度範囲を 5°C/min で昇温走査した。熱履歴の影響を調べるため、一旦 80°C まで昇温（ファーストスキャン）した後、直ちに冷却して再び 80°C まで昇温（セカンドスキャン）した。

各試料の  $T_g$  を昇温レオロジー測定（TRA）によって調べた<sup>4,5)</sup>。試料（30–50 mg）を試料ホルダー（直径 3mm）に入れ、常温にて 80N で圧縮した後、3°C/min で等速昇温した。圧縮荷重が低下し始める温度を  $T_g$  として読み取った。本測定は各試料 3 回ずつ行い、平均値を得た。

温調圧縮成型には自作の装置を用いた（図 1）。試料（200mg）を試料ホルダー（直径 7mm）に入れ、25°C で予備圧縮（10N）した。様々な温度に 3.5°C/min で昇温し、試料の高さ 3.50mm、2.75mm、1.50mm になるまで圧縮して 2 分間保持した。その後、25°C まで 30°C/min で冷却し、荷重を除いた。得られた圧縮固体はプレート型のプランジャー（直径 16mm）にて 1mm/s で圧縮し、破断応力を求めた。本測定は各試料 3 回ずつ行い、平均値を得た。

## 2. マルトデキストリン混合粉末

圧縮成型基材として用いられるデキストリンをベースとし、結晶質粉末（NaCl、スクロース、ステアリン酸）および非晶質粉末（非晶質スクロース）を様々な割合で加えた混合系をモデル試料とし、先

述と同様の実験を行った。また、温調圧縮操作を①常温で圧縮後に一定温度まで昇温し、圧縮したまま常温に戻して荷重を解放、②一定温度まで昇温後に圧縮し、そのまま常温に戻して荷重を解放、③一定温度まで昇温後に圧縮し、しばらくしてから荷重を開放して常温に戻す、の 3 つのパターンで実施し、圧縮履歴の影響について検討した。また、圧縮固体を水中に入れ、一定温度で攪拌しながら目視観察することで、水への溶解速度を調べた。

## 結果および考察

スープ粉末試料の DSC 測定結果の一例を図 2 に示す。いずれの試料にもブロードな吸熱ピークが認められた。このピーク温度は、試料の  $a_w$ （水分含量）が変化してもほとんど同じであり、セカンドスキャンにおいても確認できた。以上の結果より、この吸熱ピークは試料中に含まれる油脂の融解によるものと判定された。DSC 測定によってスープキューブのガラス転移を捉えることはできなかった。 $T_g$  は熱的応答が低く、油脂の融解ピークによって覆い隠されたためと考えられる。

スープ粉末試料の TRA 測定結果の一例を図 3 に示す。いずれの試料においても明確な荷重低下が確認できた。また、荷重低下が起こり始める温度は  $a_w$  の増加とともに低下した。以上の結果より、この荷

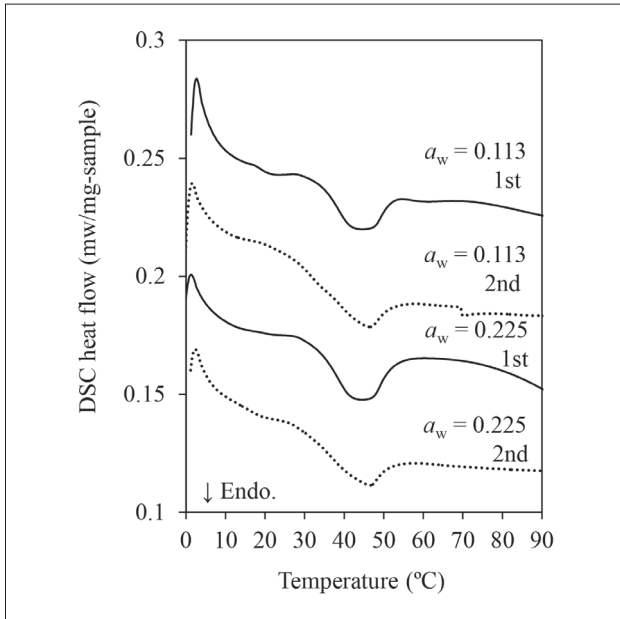


図2 スープ粉末のDSC曲線

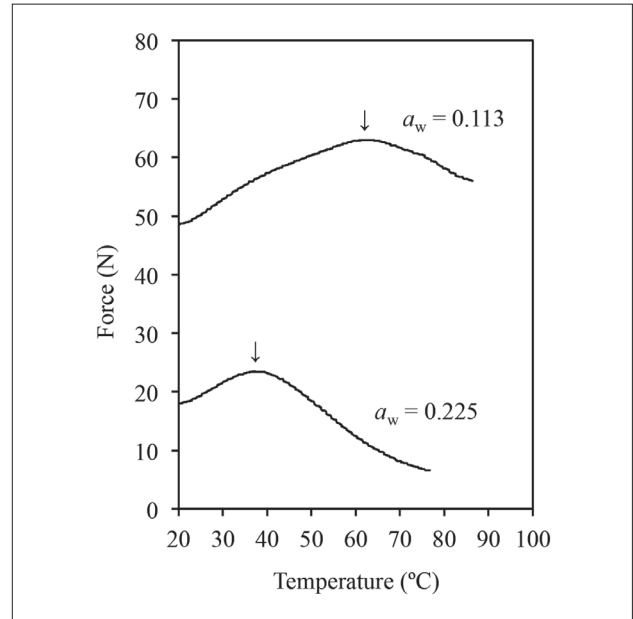


図3 スープ粉末のTRA曲線

重低下は試料中に含まれる非晶質成分のガラス転移によるものと判定された。得られた  $T_g$  を水分含量に対してプロットすることで、スープ粉末における  $T_g$  カーブ ( $T_g$  の水分含量依存性) が得られた。

様々な  $a_w$  に調節したスープ粉末試料を温調圧縮し、得られた固体試料の破断応力を調べた。ガラス状態 ( $T < T_g$ ) で圧縮した試料は十分に固まっておらず、破断応力は非常に低かった。一方、圧縮時のみラバー状態 ( $T > T_g$ ) にした試料は硬く固まっており、その破断応力は試料の  $a_w$  および圧縮時の温度とともに高くなった。各試料の破断強度を、圧縮操作を行った温度と  $T_g$  との温度差 ( $T - T_g$ ) に対してプロットした結果、 $T_g$  を基準とした統一的なデータ整理が可能なが確かめられた。また、いずれの条件においても圧縮変位とともに破断強度は高くなったが、その傾向はラバー状態での圧縮においてより顕著であった。

マルトデキストリン試料での測定結果より、圧縮履歴が破断強度に及ぼす影響はほとんどないことが明らかとなった。マルトデキストリンに副材料を混合した試料の破断強度は、副材料の混合割合の増加とともに低下した。一方、非晶質スクロースを混合した試料の破断強度は、低濃度で上昇、中濃度で低下、高濃度で上昇という、複雑な挙動を示した。こ

れは、マルトデキストリンの水分が非晶質スクロースに移行するとともに、マルトデキストリンとスクロースとが部分的に水素結合を形成したためと考えられる。一方、マルトデキストリンの圧縮固体において、硬さ(破断応力)が水への溶解速度に及ぼす影響はほとんどなかったが、結晶質の副材料が加わることで溶解速度は大きく低下することが明らかとなった。

### 総括

材料の  $T_g$  を考慮した温調圧縮において、通常操作(常温での圧縮、あるいは  $T_g$  を超えない昇温条件での圧縮)では固めることができなかった粉末を、固めることが可能なが明らかとなった。また、圧縮固体の破断応力は操作プロセスに影響しないことを確認した。さらに非晶質材料に結晶質を加えて温調圧縮すると破断応力が低下し、水への溶解速度が低下することが分かった。一方、非晶質の副材料を加えた場合、破断強度は添加濃度に対して複雑な挙動を示した。このメカニズムを解明するには、圧縮成型下での各種成分間の相互作用を理解する必要がある。

## 謝 辞

本研究は公益財団法人 浦上食品・食文化振興財団の助成によって実施されたものであり、ここに感謝の意を表す。

## 参考文献

- 1) 川井清司．糖質におけるガラス転移特性の制御と食品の品質設計．*FFIジャーナル*, 220, 239-246 (2015).
- 2) 川井清司．食品のガラス転移特性と品質制御．*日本食品工学会誌*, 19(1), 9-14, (2018).
- 3) S. Palzer, The effect of glass transition on the desired and undesired agglomeration of amorphous food powders. *Chemical Engineering Science*, 60, 3959-3968 (2005).
- 4) K. Kawai, M. Toh, and Y. Hagura. Effect of sugar composition on the water sorption and softening properties of cookie. *Food Chemistry*, 145, 772-776 (2014).
- 5) T. Sogabe, K. Kawai, R. Kobayashi, J. S. Jothi, and Y. Hagura. Effects of porous structure and water plasticization on the mechanical glass transition temperature and textural properties of freeze-dried trehalose solid and cookie. *Journal of Food Engineering*, 217, 101-107 (2018).

## **Thermal compression of food powder based on the glass transition temperature**

**Kiyoshi KAWAI**

*Graduate School of Biosphere Science, Hiroshima University*

A relatively high mechanical force is required for the production of compressed foods. Since food ingredients are at least partially in an amorphous state, a glass to rubber transition (glass transition) occurs at the glass transition temperature ( $T_g$ ). When a glassy powder is heated to a temperature above the  $T_g$  prior to compression, and then cooled to below  $T_g$ , the powder will become solidified, even given a lower compressive force. The purpose of this study was to clarify the effects of water activity (water content), compression temperature, and sample density during compression on the hardness of solids compressed at various temperatures above and below  $T_g$ . A commercially available chicken stock cube was first pulverized into powder. The water activity (water content) of the resulting powder was then adjusted in a desiccator with saturated salts. Although differential scanning calorimetry indicated either no or an unclear glass transition behavior, a thermal rheological analysis showed a clear glass transition. The  $T_g$  decreased with increasing water activity, due to the water plasticizing effect. The rupture stress of the thermally compressed soup solid increased with the water activity of the samples, sample density during compression, and compression temperature, and increased dramatically when the soup solid was compressed at a temperature above the  $T_g$ . The effect of additives (NaCl, sucrose, and stearic acid) on the solidification of maltodextrin was also investigated. While the rupture strength of the solid was reduced by the addition of crystalline NaCl, sucrose, or stearic acid, the addition of amorphous sucrose enhanced the solid at a low additive content.