食品の物性そして水—水分活性とガラス転移

熊 谷 仁

共立女子大学家政学部食物栄養学科

Physical Properties of Foods and the Effect of Water on Them —Water Activity and Glass Transition

Hitoshi KUMAGAI

*Department of Food Science and Nutrition, Kyoritsu Women's University,
2-2-1 Hitotsubashi, chiyoda-ku, Tokyo 101-8437, Japan*

Water sorption isotherms give information on the interaction between water and solid components in foods. Using solution thermodynamics, the thermodynamic parameters of both water and solutes can be estimated. The integral Gibbs free energy, ΔG^s , is considered to be a suitable parameter for evaluating the interaction between solid and water from the thermodynamic point of view. The thermodynamic parameters obtained from water sorption isotherms relate to the degree of reduction in the glass transition temperature (T_g), accompanied by water sorption. The difference between the chemical potential of solid (adsorbent) between a solution and a pure solid, ΔG_a^s , which is obtained from water sorption isotherms by solution thermodynamics, is correlated well with $\Delta T_g (\equiv T_g - T_{g0})$; where T_{g0} is T_g of dry material). This indicates that plasticizing effect of water on foods can be evaluated through the parameter ΔG_a^s .

Keywords: water activity, glass transition, solution thermodynamics, GAB equation, plasticizer

1. 緒 言

食品工学において物性が、プロセス設計、工程管理、品質評価などで重要であることはいうまでもないが、食品の物性は内部の水により大きな影響を受ける。また、食品中の水も他成分と複雑な相互作用をする。食品の物性の研究をしていると水の存在のため物性挙動が複雑になる（単純な理論式に合いにくい）ことを知り、水の研究をしていると物性の問題に直面する。

2008年に日本食品工学会誌において「食品の物性そして水」というテーマで、単位操作、物性論、計測手法など食品工学における様々な分野に関する解説論文が15回連載された。筆者自身4回執筆（共著3回）した[1-4]が、そのときには準備不足で執筆できなかった重要なテーマが「水分活性とガラス転移」である。

水分活性ないしは水分収着等温線（等温での含水率 *vs.* 水分活性 a_w の関係）は、1970年代には食品化学の教科書にも記載がみられるポピュラーな概念であった。水分収着等温線の物理化学的解析には、分子吸着モデ

ルである BET モデルや GAB モデル（本稿の 2.2 で詳述する）が用いられてきた [5]。水分活性は、保存中の食品中の劣化反応との関係（微生物による腐敗、酸化、褐変など）が整理されており [5]、現在でも食品の品質管理において用いられる重要な概念である。ただ、水分活性および水分収着等温線の概念においては、食品中の水の存在状態は評価されているが、物性（劣化反応にも影響するはずである）の概念は現れていない。ガラス転移は、1990 代から、食品の製造・保存に関わる様々な現象を説明できる概念として注目されてきた。ガラス転移は試料全体の状態変化（ガラスからラバーへ）であり、水はあくまでガラス転移点 T_g を低下させる可塑剤として扱われる。筆者は、水分活性（水分収着等温線）からガラス転移への移行（水分活性が誤りという意味ではない）は、“パラダイムシフト”といえるものと考えている。

本稿では、筆者の研究をもとに、水分活性とガラス転移の関係について述べてみたい。なお、本稿の内容は、筆者の日本食品工学会の学会賞の受賞論文 [6] の一部と内容が重複することをお断りしておく。

（受付 2020 年 11 月 14 日，受理 2020 年 11 月 27 日）

〒 101-8437 東京都千代田区一ツ橋 2-2-1 共立女子大学家政学部化学研究室

† Fax: 03-3237-2787, E-mail: kumagai@kyoritsu-wu.ac.jp

2. 水分活性と水分収着等温線

2.1 水分活性と水分収着等温線 [6,7]

水分活性 (water activity) a_w は, 物理化学的には, 水の化学ポテンシャルから定義される水の活量 (activity) である. 今, 固体と水の2成分水溶液のギブスの自由エネルギー (ギブスエネルギー) を $\tilde{G}^s$ とする ($\tilde{G}^s$ の単位は [J] あるいは [kJ] である) と, (水) 溶液中の水の化学ポテンシャル μ_w^s は質量基準で, 以下のよう

$$\mu_w^s = \left(\frac{\partial \tilde{G}^s}{\partial m_w} \right)_{T, P, m_a} \quad (1)$$

ここで, m_a は固体の質量, m_w は水の質量, P は圧力, T は絶対温度である. 水の活量 a_w (水分活性) は, 水の化学ポテンシャルを用いて以下のように定義される.

$$\mu_w^s - \mu_w^* = R'T \ln a_w \quad (2)$$

ここで R' は水の質量基準で表した気体定数 ($=0.462$ kJ/(kg of water·K)), T は絶対温度, μ_w^* は溶液と同一温度 (T), 同一圧力 (P) における純水の化学ポテンシャルである. このように水分活性の熱力学的解析においては, 熱力学的関数を質量基準で表す方が便利である. また, 「(水) 溶液」とあるが, 固体 (adsorbent) への水分収着によって形成される凝縮相 (condensed phase) を溶液とみなしている. つまり, 均一な相 (phase) をなす “含水物質” を 「(水) 溶液」と考えるのである. 今, 水側の自由エネルギー (ギブスエネルギー) 変化 ΔG_w^s を以下のように定義する.

$$\Delta G_w^s = \mu_w^s - \mu_w^* \quad (3)$$

(1) 式, (3) 式から, ΔG_w^s は [J/kg-water] (あるいは [kJ/kg-water]) の単位をもつ. (2) 式, (3) 式より, 以下の式が得られる.

$$\Delta G_w^s = R'T \ln a_w \quad (4)$$

気体を理想気体とすると, a_w は以下のように, 溶液の平衡状態における相対水蒸気圧に等しくなる.

$$a_w = p_w / p_w^o \quad (5)$$

ここで, p_w は溶液, p_w^o は純水の飽和水蒸気圧である. 食品科学では, (5) 式の右辺の相対蒸気圧を水分活性とよぶ.

水分活性 (a_w) と平衡含水率 (W ; 以下, 単に含水率という) との関係を示したのが水分収着等温線である. 食品への水の収着挙動を水分収着等温線として整理することにより, 特定の含水率における水と固体の相互作用について定性的な情報が得られる. 水分収着等温線を用いて, 保存中の食品中の劣化反応との関係も整理されている.

2.2 水分収着等温線と分子吸着モデル [5]

水分収着等温線から水の存在状態に関するより定量的な情報を得るには, 吸着平衡理論を用いた解析を行う. 吸着平衡理論には大きく分けると, ポテンシャル理論と分子吸着モデル (理論) とがある. ポテンシャル理論は, 吸着質 (adsorbate, 吸着する分子, ここでは水に相当) と吸着剤 (adsorbent, 吸着される物質, ここでは食品の固体成分に相当) との間のポテンシャルの形を仮定して導かれる. 一方, 分子吸着モデルは, 分子の吸着様式を仮定して導かれ, 一定温度における単位質量 (もしくは単位体積) 当たりの物質 (吸着剤) への分子 (吸着質) の吸着 (収着) 量 W を気体の圧力 p の関数として表す. ここでは, 代表的な分子吸着モデルについて述べる. なお, ここでは気相吸着の式を示すが, それらの式は圧力 (分圧) p を濃度 C に置き換えれば液相吸着にも適用できる.

2.2.1 Langmuir の吸着式

分子吸着モデルの中で, 最も簡単なものは Langmuir が活性炭へのガスの平衡吸着量を記述するために導いた吸着式である. この理論は, 吸着理論の中で最も基本的かつ重要なもので, 後述の BET 式や GAB 式もこれを拡張したモデルである.

Langmuir 理論の前提は, 次の2つである.

- ① 吸着サイトの最大数が決まっている (吸着の飽和性).
- ② 任意の分子が吸着する際の相互作用 (吸着エネルギー) は, その時点で吸着されている分子数には依存しない.

単分子層吸着の場合, 吸着質と吸着剤との相互作用の大きさは吸着分子数に関わらず一定と見なせるので, 前提②は満たされる. よって, Langmuir 吸着式を単分子吸着のための式と書いてある教科書もよくある. しかし, 理論式の誘導から, 必ずしも単分子吸着である必要性はなく, 吸着質-吸着剤の相互作用の大きさが一定であることが本質的である. こうした前提に基づいて導かれた Langmuir 式は,

$$W = W_s K p / (1 + K p) \quad (6)$$

とかかれる. ここで, K は吸着の強さ (親和性) を表すパラメータで, K が大きい程, 吸着質と吸着剤との親和性が高い. また, p は気相中の吸着質の圧力, W は吸着剤単位重量 (または単位体積) 当たりの吸着質の吸着量, W_s は飽和吸着量である. (6) 式を図示すると, $p \rightarrow \infty$ で $W \rightarrow W_s$ に漸近する双曲線となる.

Langmuir 式が適用される例としては, 活性炭へのガス吸着の他に, 気液界面へのタンパク質の吸着, 高分子電解質へのカルシウムイオンの吸着などが挙げられる. 食品への水分収着の場合, 通常, 飽和吸着量は存在しないので, 低圧下を除いて Langmuir 式は合わない.

2.2.2 BET (Brunauer, Emmett, Teller) の吸着式

Langmuir 式を多層吸着に拡張したのが Brunauer, Emmett, Teller であり、導かれた式をその 3 人の研究者の頭文字をとって BET の吸着式という。BET の吸着式には有限層のものと無限層のものがあるが、ここでは無限層の吸着式をのみ紹介する。BET 理論の前提は次の 2 つである。

- ① 単分子吸着層 (Langmuir 式と同様) の上に凝縮 (液化) 層が存在している
- ② 第 2 層以上の吸着熱はすべて液体の凝縮熱 (水分収着の場合は純水) に等しい。

つまり、BET 理論においては、吸着剤に強く結合した単分子層の上に吸着剤との相互作用がほとんどない吸着分子が積み重なっているというモデル化がなされている。この前提の基に導かれる BET の吸着式は、

$$W = \frac{C W_m p}{(p_0 - p) \{1 + (C - 1) p / p_0\}} = \frac{C W_m a_w}{(1 - a_w) \{1 + (C - 1) a_w\}} \quad (7)$$

となる。ここで、 $C \equiv \kappa / \kappa_v$ (κ は単分子層での吸着の強さを表すパラメータ、 κ_v は第 2 層以上での吸着の強さを表すパラメータ)、 p は吸着ガスの圧力、 p_0 は吸着ガスの飽和蒸気圧、 W は単位重量当たりの吸着量、 W_m は単分子層吸着における飽和吸着量である。BET 式に特徴的なパラメータは C で、単分子吸着熱と気体の凝縮熱の比を表している。

BET 吸着式は、食品の水分収着現象を a_w が 0 から 0.35 (試料によっては 0.50) 程度まで記述可能である。

2.2.3 GAB (Guggenheim-Anderson-de Boer) 吸着式

BET 理論においては、単分子吸着層以外の吸着分子は固体と相互作用をしないと仮定している。しかし、食品で収着している水などが固体と全く相互作用をしないというのは考えづらい。そうした第 2 層以上の水と固体との相互作用を考慮して BET 式を補正したのが、GAB (Guggenheim-Anderson-de Boer) 吸着式である。この式は、食品の水分収着現象を記述するのに優れており、試料によっては a_w が 0.9 近くまで適用可能である。GAB 吸着式を水分活性 a_w を用いて書くと、

$$W = \frac{C W_m k a_w}{(1 - k a_w) \{1 + k (C - 1) a_w\}} \quad (8)$$

となる。ここで、 C, W_m は BET 吸着式と同様のパラメータ、 k は $0 < k \leq 1$ 値をとる定数である。 k の物理的意味は、水と固体との相互作用の結果、第 2 層以上の水の凝縮熱が純水の液化熱より小であるとした時の補正係数である。 $k=1$ の時、GAB 吸着式は BET 吸着式に一致する。Fig. 1 に米粉の水分収着等温線を GAB 式で回帰したも

Fig. 1 Water sorption isotherm of rice flour.

The fitting parameters are: $W_m=0.115$ kg/kg of dry matter, $C=7.97$, and $k=0.60$ for untreated rice flour ($\circ$); $W_m=0.116$ kg/kg of dry matter, $C=11.47$, and $k=0.67$ for defatted and extruded rice flour ($\square$).

のを示す [5,7]。高水分活性域までよく回帰できていることがわかる。

以上、食品の水分収着等温線の解析に用いられる代表的な分子吸着モデル式である、Langmuir の吸着等温式、BET 式、GAB 式に関して簡単に述べてきた。これらの式は、水分子と固体との相互作用に関して異なる仮定がおかれている。ただ、これらのモデル (理論) に共通することは、「水の束縛状態」は評価されているが、水分収着に伴う固体側の変化は考えられていないということである。実際の食品の水分収着等温線は、水分収着に伴う固体の変化も反映しているはずである。これが、高水分活性領域 ($a_w > 0.9$) では、分子吸着モデルによる計算値が実測値と合わなくなる理由と考えられる。

2.3 水分収着等温線の溶液熱力学による解析 [6,7]

水分収着等温線から、水と固体の相互作用について定量的な情報を得るには熱力学的解析が有効である。水分収着等温線の解析は多くの場合、水の化学ポテンシャルを対象とし、Clausius-Clapeyron の式に基づいて行われてきた (吸着熱力学とする)。吸着熱力学では、水の束縛状態のみを考え、固体側の変化は取り扱わない。しかし、食品の水分収着過程においては固体も変化 (膨潤など) する。一方、Gibbs-Duhem 式に基づく溶液熱力学は、水のみでなく固体の化学ポテンシャルも対象とするので、水分収着に伴う固体側の変化を評価できる。溶液熱力学を用いると、水分収着等温線のデータから、自由エネルギー、エンタルピー、エントロピーが求められる [7] が、ここでは自由エネルギーに

関してのみ述べる。

溶液熱力学においては、(1)式の水の化学ポテンシャル μ_w^s に加えて、次式のように固体の化学ポテンシャルが定義される。

$$\mu_a^s = \left(\frac{\partial \tilde{G}^s}{\partial m_a} \right)_{T,P,m_w} \quad (9)$$

また、この固体の化学ポテンシャルを用いて以下のように固体の自由エネルギー変化 ΔG_a^s を定義する。

$$\Delta G_a^s = \mu_a^s - \mu_a^* \quad (10)$$

ここで、 μ_a^* は T , P における純固体の化学ポテンシャルである。

溶液熱力学における基本式である Gibbs-Duhem 式より、(9) 式の ΔG_a^s は以下のように与えられる。

$$\Delta G_a^s = -RT \int_0^{a_w} \frac{W}{a_w} da_w \quad (11)$$

オイラーの同次式に関する定理より、質量 m_w の純水のギブスの自由エネルギーは $m_w \mu_w^*$ 、質量 m_a の純固体のギブスの自由エネルギーは $m_a \mu_a^*$ 、溶液のギブスの自由エネルギーは $\tilde{G}^s = m_w \mu_w^s + m_a \mu_a^s$ である。よって、質量 m_w の水が質量 m_a の固体に吸着した際のギブスの自由エネルギー変化は $(m_w \mu_w^s + m_a \mu_a^s) - (m_w \mu_w^* + m_a \mu_a^*)$ で、(3)式と(10)式を用いると (W は乾物基準の含水率なので $m_w/m_a = W$)、

$$\begin{aligned} & (m_w \mu_w^s + m_a \mu_a^s) - (m_w \mu_w^* + m_a \mu_a^*) \\ &= m_w \Delta G_w^s + m_a \Delta G_a^s \\ &= m_a (W \Delta G_w^s + \Delta G_a^s) \end{aligned} \quad (12)$$

となる。ここで積算ギブス自由エネルギー変化 ΔG^s を以下のように定義する。

$$\Delta G^s = W \Delta G_w^s + \Delta G_a^s \quad (13)$$

(12)式、(13)式から、 ΔG^s は、単位質量の固体への水分吸着に伴うギブスの自由エネルギー変化であり、熱力学的観点から、固体と水との相互作用の大きさを評価するのに適したパラメータであることがわかる。(12)、(13)式から、 $W \Delta G_w^s$ と ΔG_a^s はそれぞれ、ギブスの自由エネルギー変化への、水側の寄与、固体側の寄与ということになる。もし、固体が水分吸着によって膨潤などの変化をする場合には、 ΔG^s に対して、 ΔG_a^s が ΔG_w^s よりも大きく寄与する。

Fig. 1 の米粉の水分吸着等温線を溶液熱力学により解析して得られる $W \Delta G_w^s$ 、 ΔG_a^s 、 ΔG^s の含水率依存性を Fig. 2 に示す。水側の自由エネルギーに関して $W \Delta G_w^s$ がプロットしてあるのは、 ΔG^s への水の変化の寄与を明確にするためである。Fig. 1 においては、水分活性値が同じ場合、水分吸着量は、脱脂およびエクストルーダ処理した米粉の方が未処理の米粉に比べて大きく、

Fig. 2 Dependence of Gibbs free energy values $W \Delta G_w^s$, ΔG_a^s , and ΔG^s on water content for rice flour.

ΔG_w^s : The difference between the chemical potential of water in a solution and that of pure water.

ΔG_a^s : The difference between the chemical potential of solid in a solution and that of a pure solid.

$\Delta G^s (= W \Delta G_w^s + \Delta G_a^s)$: change in the integral value of Gibbs free energy by water sorption.

処理によって水との親和性が向上していることがうかがわれる。Fig. 2 において、脱脂およびエクストルーダ処理した米粉の ΔG^s の絶対値は、同じ含水率では、未処理の米粉の値より大きい。(12)、(13)式に示したように、 ΔG^s は単位質量の固体への水分吸着に伴うギブスの自由エネルギー変化であり、固体と水との親和性の程度とみなすことができる。つまり、 ΔG^s によって米粉の水との親和性の改質の程度が定量的に評価できることを意味する。また、 ΔG^s への水側の寄与 $W \Delta G_w^s$ は極小をとり、高含水率では 0 に漸近している。このことは、高含水率においては、積算自由エネルギー変化 ΔG^s に対して、固体側の変化 ΔG_a^s の寄与が大きいことを意味する。

以上のように、 ΔG^s は、熱力学的観点から、固体と水との相互作用の大きさを評価するのに適したパラメータである。筆者らは、 ΔG^s を用いて変性や化学修飾によるタンパク質の水との親和性の変化、高吸水性

ポリマーの親水性の評価などを行った [8-11]. ただ, そうした研究に関わっていた当時は, ΔG^s が固体と水との相互作用の大きさを評価するのに最適な (a_w より) パラメータで, $W\Delta G_w^s$ や ΔG_a^s は ΔG^s への寄与項ととらえていた.

3. 食品のガラス転移

3.1 2成分系状態図とガラス転移

ガラス転移を理解するために重要な糖-水などの食品の2成分状態図について簡単に述べる. こうした2成分状態図は, ガラス転移のみでなく, 凍結, 乾燥, 凍結操作など水の関わる食品の製造プロセスや保存を考えるうえでも非常に重要である. 2成分状態図に関するより詳しい説明は文献 [5,6] を参照されたい.

Fig. 3 の上図に典型的な食品の2成分状態図を, Fig. 3 の下部には, 食品の内部構造の概要を, 状態図と対応させて示す.

高含水率で冷却により氷結晶を生成する試料は, Fig. 3 の点線の左側にあると考えてよい. そして, 凍結物は, 氷結晶と溶質と未凍結水を含む濃厚非晶質溶液 (Concentrated Amorphous Solution, CAS という) と呼ばれる2相構造となっている. そして, 凍結物は, T_g' 以下の温度で CAS 部がガラス化しており, 凍結前の試料濃度 C が変化しても CAS 部の濃度は C_g' で一定である (氷結晶の割合が試料濃度によって変化する). つまり, 食品を冷却・凍結する場合, T_g' 以下の温度では, 試料の状態は, 氷結晶と濃度 C_g' の CAS 部から成り, Fig. 3 の "Ice & Glass" とかかれた領域にあると考え

てよい. そうした "Ice & Glass" の状態にある試料を昇温させると, 温度 T_g' において CAS 部がラバーに変化し, 系は "Ice & Rubber" の状態になる.

一方, 低含水率の食品を急冷 (もしくは熔融状態のまま乾燥) させた場合, 試料は一相のガラスとなる (べっこう飴など). そうしたガラスは, Fig. 2 における C_g' 以上の濃度での "Glass" の領域に属する. そうしたガラスを昇温すると, 矢印↑で示したように曲線 (ガラス転移の場合, 平衡線ではない) を横切る時にラバーに変化する. これが, 高濃度の系で観測されるガラス転移であり, 曲線を横切る時の温度がガラス転移点 T_g である. ガラス転移点 T_g は濃度の減少 (含水率の増加) とともに低下することがわかる. これは, 水によって試料が可塑化 (plasticize) することによって T_g が低下するため, 水は食品の最も重要な可塑剤 (plasticizer) といわれる. 実際, 水などの添加物の可塑化の効果を, DSC (Differential Scanning Calorimetry; 示差走査熱量測定) によって測定される T_g の低下の程度によって評価することが多い. 低含水率の食品には, キャンディー, クッキー, 乾燥したパスタ, やシリアルなどガラス状のことが多いが, そうした食品のガラス転移は, Fig. 3 の状態図における高濃度 (低含水率) 側の曲線によって議論される.

3.2 低含水率食品のガラス転移 [12]

上述のように, ガラス状物質の温度を上昇させると, ガラス転移点 T_g においてラバーに変化する. T_g は通常 DSC で測定される. Fig. 4 に, DSC で測定した小麦粉

Fig. 3 Typical state diagram of 2-component system such as sugar solution.

グルテンおよびのマルトデキストリンの T_g の含水率依存性を示す。オンセットとは、DSC 測定において観察されるガラス転移の開始温度、オフセットとはガラス転移の終了温度である。通常、オンセット温度とオフセット温度の中間 (mid-point) をガラス転移点 T_g とする。含水率の増加とともに T_g は低下しているが、これは水の可塑化効果によると考えられる。このことから、特定の試料に対する水の可塑剤としての効果を定量的に評価する場合、Fig. 4 に示すような含水率上昇に伴う T_g の低下の程度が指標とされる。

一方、一定温度でガラス状食品を加湿 (水分収着) した場合は、水の可塑化効果によってラバー化するはずである。例えば、Fig. 4 中に示したように、20℃においては、グルテンは含水率 $W_g=0.20$ kg/kg-dry matter, マルトデキストリンは 0.165 kg/kg-dry matter

以上でラバーになると推測できる。

Fig. 3 の状態図におけるガラスとラバーの境界線は、厳密には平衡線ではないので、Fig. 4 に示した (DSC のデータから算出した) W_g 以上で実際にラバー化しているか確認が必要である。グルテンに関しては、ガラスからラバーへの転移で色差変化 ΔE が増加することが報告されている [13]。Fig. 5 にグルテンの 20℃での ΔE の含水率依存性を示す。Fig. 4 から求めた $W_g=0.20$ kg/kg-dry matter 以上で ΔE の値が上昇しており、DSC のデータから求めた W_g 以上で試料がラバー化していることが確認できる。

4. 食品の水分収着等温線とガラス転移 —可塑剤としての水 [6,12]

上述のように、ガラスからラバーへの転移は、温度の上昇だけでなく、含水率の上昇でも起こる。水分収着等温線の測定においても、ある含水率以上でガラスからラバーへ転移するはずである。

Fig. 6 に、ガラス状物質であるグルテンとマルトデキストリン (Fig. 4 と同様の試料) の 20℃における水分収着等温線を溶液熱力学による解析結果と共に示す。図中には、 ΔG_w^s , ΔG_a^s , ΔG^s の含水率 (W) 依存性の他に、 W と a_w の関係 (水分収着等温線の逆関数) も実線で示してある。また図中には、GAB 式に回帰して求めた単分子吸着量 W_m , Fig. 4 の DSC 測定結果から算出したラバーへ転移する含水率 W_g も記入してある。 ΔG^s への水の寄与である $W\Delta G_w^s$ は W_m の近辺の含水率で極小を示し、固体側の自由エネルギー変化の変化 $d(\Delta G_a^s)/dW$ が緩やかになる高含水率の領域でラバーへの転移がみられる。

Fig. 4 Dependence of the glass transition temperature on Water Content for wheat gluten (a) and maltodextrin (b).
◇, onset; ●, mid-point (T_g); □, offset
 W_g : the water content at which the glass to rubber transition occurs at constant temperature.

Fig 5 Dependence of Colour change (ΔE) on Water Content (W) for Wheat Gluten at 20°C.
 W_g : the water content at which the glass to rubber transition occurs.

Fig. 6 Dependence of Gibbs free energy values $W\Delta G_w^s$, ΔG_a^s , and ΔG^s on water content for wheat gluten (a) and maltodextrin (b).

$\triangle$, $W\Delta G_w^s$; $\blacksquare$, ΔG_a^s ; $\diamond$, ΔG^s

W_g : the water content at which the glass to rubber transition occurs at 20°C.

W_m : Monolayer water content

(a) $W_m=0.0587$ kg/kg of dry matter, $C=9.07$, $k=0.75$

(b) $W_m=0.0445$ kg/kg of dry matter, $C=8.36$, $k=0.83$

吸湿により T_g の値は低下するが、Fig. 4 の小麦粉グルテンとマルトデキストリンのデータから求めた T_g の低下の程度 ΔT_g ($\equiv T_g - T_{g0}$; T_{g0} は CaSO_4 共存下で 105°C で 48 時間、真空加熱乾燥した試料のガラス転移温度) と Fig. 5 の ΔG_a^s との関係を Fig. 7 に示す。含水率の増加に伴うガラス転移点の低下 ΔT_g と ΔG_a^s には高い相関がみられる。

ΔT_g と ΔG_a^s に高い相関がある理由について考えてみる。 ΔG_a^s は (12) 式から、水分吸着に伴う固体の化学ポテンシャル μ_a^s の変化 (純固体の化学ポテンシャル μ_a^* との差) である。固体の化学ポテンシャルにより、水分吸着に伴う膨潤・軟化など高分子の変化の程度が評価されることは既に述べた。つまり、 ΔG_a^s の挙動は水の可塑化効果による固体の変化を反映しているといえる。水の可塑化効果によって、ガラス転移点は下がり、 ΔT_g は増大する。その結果、 ΔG_a^s は ΔT_g と高い相関を

Fig. 7 Correlation between ΔG_a^s and ΔT_g of wheat gluten (a) and maltodextrin (b).

R : correlation coefficient

$\Delta T_g \equiv T_g - T_{g0}$ where T_{g0} is T_g of dried sample.

(a) $T_{g0}=105.7^\circ\text{C}$ at $W=0.047$ kg/kg of dry matter

(b) $T_{g0}=106.9^\circ\text{C}$ at $W=0.035$ kg/kg of dry matter

示したと考えられる。言い換えると、Fig. 7 の結果は、水によるガラス状食品の可塑化効果を水分吸着等温線の熱力学的解析によって得られる ΔG_a^s によって評価しうることを意味している。

5. 水分活性とガラス転移

最後に水分活性 (水分吸着等温線) とガラス転移の関係についてまとめてみよう。水分活性 a_w は、(2) 式が示すように水の化学ポテンシャルと対応するので、食品中での水の“束縛状態”を評価しているといえる。水分吸着等温線の解析に用いられる GAB 式などの分子吸着モデルは、単分子吸着量、水と固体の相互作用を表すパラメータを求めることはできるが、水分吸着による固体の変化は前提にない。

一方、ガラス転移は、「ガラスからラバーへ」という試料の物性変化であり、水はあくまで T_g を低下させる可塑剤として扱われる。つまり、水分活性、ガラス転

移は共に、食品の保存性あるいは物性と水との関係を解析可能な理論だが、水と固体の扱いが異なっている。

食品中の固体の状態は水分収着によって変化するはずで、水分収着等温線のデータは、水の束縛状態と固体側の状態変化の両方を反映しているはずである。水分収着等温線を熱力学的に解析することにより、水と固体の相互作用に関するパラメータが求められるが、吸着熱力学からは水側の情報しか得られない。しかし、溶液熱力学は、固体側の化学ポテンシャルを算出できるため、水分収着等温線のデータから固体側の変化に関する情報を引き出すことが可能になる。上述のように、固体側の自由エネルギー変化 ΔG_a^s は、水分収着に伴う固体側の変化を反映しており、Fig. 7に示すように水分収着に伴うガラス転移点の低下 ΔT_g との相関も高い。水分収着等温線は水の束縛状態と固体側の状態変化の両方を反映し、含水率によってガラスからラバーとに分かれているはずであり、それに溶液熱力学を適用することにより、水分活性とガラス転移の関係がみえてくる。

6. お わ り に

水分収着等温線の熱力学的研究に初めて関わった数年後にガラス転移の研究テーマを手掛けたときは、「なぜ、食品科学の教科書の水分活性の項にガラス転移のことがかかれていないのか」が不思議でならなかった。水分収着等温線（含水率 *vs.* a_w ）の測定をすれば、試料がガラスからラバーに変化することが観察されるにも関わらずである。本稿で述べたように、溶液熱力学は、水分収着等温線から水の束縛状態、固体の変化の両方に関する情報を引き出すことができるので、水分活性と水の可塑化によるガラスからラバーへの転移を結びつけることができる、と現在の筆者は考えている。

謝 辞

筆者が、水分活性、ガラス転移という食品科学・工学上、極めて重要な2つの理論に関する研究に携わることができたのは、大変幸運だったと思う。共に研究に参加していただきご指導ご鞭撻をいただきました諸先生方、共同研究者、学生の皆さんに、深く感謝申し上げます。

References

- 1) H. Kumagai, H. Kumagai, T. Hagiwara; "Physical Properties of Foods and Effect of Water on Them I Physical Properties and Water in Food Engineering" (in Japanese), Jap. J. Food Eng., **9**, 79-89 (2008).
- 2) H. Kumagai; "Physical Properties of Foods and Effect of Water on Them II Electric Properties and Dielectric Relaxation" (in Japanese), Jap. J. Food Eng., **9**, 123-134 (2008).
- 3) H. Kumagai, H. Kumagai; "Physical Properties of Foods and Effect of Water on Them III Analysis of Molecular Mobility in Glassy and Rubbery Foods by Electric and Pulse-NMR Measurements" (in Japanese), Jap. J. Food Eng., **9**, 197-206 (2008).
- 4) H. Kumagai, H. Kumagai; Physical Properties of Foods and Effect of Water on Them, V Rheology and Food Engineering (in Japanese), Jap. J. Food Eng., **10**, 137-148 (2009).
- 5) H. Kumagai, H. Kumagai, M. Takada; "Introduction of Food Engineering-Manufacture and Preservation (Shokuhinkogaku nyumon-Shokuhin seizo to hozon no kangaekata)", I & K Corporation, Tokyo, Japan, 2005.
- 6) H. Kumagai; Analysis of Physical Properties of Foods Relating to Water and Their Application (in Japanese), Jap. J. Food Eng., **18**, 1-18 (2017).
- 7) H. Kumagai, M. Iwase, H. Kumagai, A. Mizuno, T. Yano; Application of Solution Thermodynamics to Water Sorption Isotherms of Food materials, Biosci. Biotechnol. Biochem., **58**, 475-481 (1994).
- 8) H. Kumagai, A. Mizuno, H. Kumagai, T. Yano; Analysis of Water Sorption Isotherms of Superabsorbent Polymers by Solution Thermodynamics, Biosci. Biotechnol. Biochem., **61**, 936-94 (1997).
- 9) H. Kumagai, Y. Norimatsu, N. Hashizume, H. Sakurai, H. Kumagai; Deamidation of Wheat-flour Gliadin with Ion-exchange Resin (in Japanese), J. Jpn. Soc. Food Sci. and Technol. (Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi), **48**, 884-890 (2001).
- 10) Y. Norimatsu, H. Kumagai, R. Nagai, H. Sakurai, H. Kumagai; Deamidation of Wheat-flour Gluten with Ion-exchange Resin and Its Functional Properties (in Japanese), J. Jpn. Soc. Food Sci. and Technol. (Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi), **48**, 639-645 (2002).
- 11) H. Kumagai, H. Seto, H. Sakurai, K. Ishii, H. Kumagai; Analysis of Water Sorption Behavior of Native and Denatured Proteins by Solution Thermodynamics, Biosci. Biotechnol. Biochem., **61**, 1307-1311 (1997).
- 12) E. Shimazaki, A. Tashiro, H. Kumagai, and H. Kumagai; Analysis of Water Sorption Isotherms of Amorphous Food Materials by Solution Thermodynamics with Relevance to Glass Transition: Evaluation of Plasticizing Effect of Water by the Thermodynamic Parameters, Biosci. Biotech. Biochem., **81**, 743-749 (2017).
- 13) Y. Fujio and J. Lim; Correlation between the glass-transition

point and color change of heat-treated gluten. Cereal Chem., **66**, :268-270 (1989).

要 旨

食品の水分活性とガラス転移に関して概説した。水分収着等温線は、食品中の水と固体成分の相互作用に関する情報を与える。水分収着等温線を溶液熱力学を用いて解析することにより、水と固体両方の熱力学的パラメータが求められる。積算ギブス自由エネルギー

変化 ΔG^s は熱力学的観点から、固体と水との相互作用の程度評価するのに適するパラメータである。水分収着等温線の熱力学的解析によって得られるパラメータと水分収着に伴うガラス転移温度(T_g)の低下には関係がみられる。水分収着等温線から得られる熱力学的パラメータ ΔG_a^s は T_g の低下の程度 ΔT_g ($\equiv T_g - T_{g0}$; T_{g0} は乾燥試料の T_g)と高い相関を示した。言い換えれば、水のガラス状食品に対する可塑剤としての効果が ΔG_a^s により評価しうることになる。