報 文

小麦粉焼成菓子の温度・湿度帯別力学特性と 単分子層・多重層収着水分量との関係

肥後温子^{1*}, 和田淑子², 佐藤之紀³

¹ 文教大学健康栄養学部

² 元関東学院大学人間環境学部

³ 県立広島大学生命環境学部

Relationship between Physical Properties and Mono- and Multilayer Water Contents of
a White Wheat Baked Product at Various Temperatures and Relative Humidity

Atsuko Higo^{1*}, Yoshiko Wada² and Yukinori Sato³

¹ Faculty of Health and Nutrition, Bunkyo University, 1100 Namegaya, Chigasaki, Kanagawa 253-8550

² College of Human and Environmental Studies, Kanto Gakuin University,

1-50-1 Mutuura higashi, Yokohama, Kanagawa 236-8501

³ Faculty of Life and Environmental Sciences, Prefectural University of Hiroshima, 562 Nanatsuka, Hiroshima 727-0023

The relationship between physical properties and water content of monolayers (W_m) and multilayers (MC) was investigated for baked white wheat flour products with different gelatinization levels at various temperatures (5, 20, 40°C). As the temperature increased from 5°C to 40°C, the region of relative humidity (RH) for brittle narrowed to low RH and that for softening widened. Irrespective of the temperatures tested here, brittle occurred at low RH and hardening at middle-high RH. The RH region of brittle corresponded well to the RH region of W_m during the desorption process, whereas softening corresponded to the MC region. Especially, baked white wheat products with a high gelatinization level became harder at the RH region for MC , and softening started at the MC region. Therefore, the water contents of the W_m and MC regions may be intimately involved in changes in the physical properties of baked white wheat products, irrespective of the temperatures tested here.

(Received Feb. 27, 2014; Accepted Jul. 4, 2014)

Keywords : water, sorption, temperature, physical property, baked confectionary

キーワード : 水, 吸湿, 温度, 力学特性, 焼成菓子

低水分食品の吸湿による力学特性の変化について, クッキー¹⁾²⁾, ポテトチップ, クラッカー²⁾³⁾, ウエハース⁴⁾, 煎餅²⁾⁵⁾, シリアル製品, 種子類⁶⁾, 穀粒, 乾燥肉, ドライフルーツ⁷⁾などの報告があり, 吸湿して軟化する菓子・乾物類と硬化する (anti-plasticization 効果をもつ)²⁾⁶⁾⁸⁾ 菓子・乾物類があることがわかってきた。湿度が上がると, 食品中の水分は単分子層収着水 (monolayer water, W_m 値), 多重層収着水 (multilayer water, MC 値), 凝縮水と変化するので, 水クラスの変化を反映して力学特性も変化すると考えられる⁸⁾⁹⁾。

前報において小麦粉焼成菓子¹⁰⁾と市販菓子類¹¹⁾の吸湿時の力学特性と吸着過程, 脱着過程の W_m 値, MC 値¹²⁾¹³⁾とを照合したところ, 脱着過程の W_m 領域と脆性破断領域, 脱着過程の MC 領域と硬化領域とがきわめてよく一致することを報告した。糊化度が高い試料ほど脱着過程の

W_m , MC 値が高く, また糊化度が高い試料ほど硬化しやすいことから^{10)~13)}, 吸着よりも脱着過程の W_m , MC 値の方が力学特性値との相関が高くなったと考えられる。

脱着時に収着水分量が増えるヒステリシス現象はよく知られているが¹⁴⁾¹⁵⁾, 吸着過程と脱着過程の水分収着曲線を解析して W_m 値, MC 値を求め, それらの値と力学特性との関係を調べた報告は見当たらない。そこで, 温度帯を変えた系でも前報¹⁰⁾¹¹⁾と同様の関係が成り立つかを探る目的で, 糊化度を異にする小麦粉焼成菓子¹⁶⁾を用いて温度・湿度帯別に力学特性値と W_m , MC 値との関係を調べた。

実 験 方 法

1. 糊化度の異なる焼成試料の作製

薄力小麦粉 100 g に対して, 水 (W) 50, 30 g, 無塩バター

¹ 〒253-8550 神奈川県茅ヶ崎市行谷 1100, ² 〒236-8501 神奈川県横浜市金沢区六浦東 1-50-1, ³ 〒727-0023 広島県庄原市七塚町 562

*連絡先 (Corresponding author), higo@shonan.bunkyo.ac.jp

Table 1 Gelatinization degree of the starch products baked with two types of ingredient compositions

Baked products				Degree of gelatinization		
Ingredient* W (g)/B (g)	Heating method**	Thickness*** (mm)	Density (g/cm ³)	Swelling Capacity (—)	Starch solubility (%)	α -degree (%)
W50/B30	Mw+G	9.8	0.68	4.08	17.5	48
	G	10.5	0.68	3.43	13.2	41
W30/B50	Mw+G	10.5	0.63	2.79	8.4	33
	G	10.2	0.64	2.51	7.8	31

* W (g)/B (g) : Weight of water per one of butter in 100 g of flour dough.

** heated by Microwave and Gas Oven (Mw+G), or Gas Oven only (G)

*** Size of length and width of all samples were about 3×4 cm

Table 2 Relative humidity of saturated salt solutions at several temperatures

Temp.	Relative Humidity* (%)										
	NaOH	LiCl	CH ₃ COOK	MgCl ₂	K ₂ CO ₃	NaBr	KI	NaCl	(NH ₄) ₂ SO ₄	C ₆ H ₅ COONa	K ₂ SO ₄
5℃	—	11.3	24.4**	33.6	43.1	63.5	73.3	75.7	82.4	88.3**	98.5
20℃	8.91	11.3	23.1	33.1	43.2	59.1	69.9	75.5	81.3	88.3**	97.6
30℃***	7.60	11.3	21.6	32.4	43.2	56.0	67.9	75.1	80.6	88.1**	97.0
40℃	6.26	11.2	19.6**	31.6	43.1**	53.2	66.1	74.7	79.9	88.1**	96.4

* Greenspan (1977)¹⁷⁾, ** Data measured by water activity meter (AquaLab, 4TEV)

*** 30℃ was used for moisture adsorption of samples to measure the textural properties at 5, 20, 40℃

(B) 30, 50 g, 白砂糖 30 g の配合割合とした 2 種類の生地 (W50/B30, W30/B50) を, マイクロ波とオーブンの併用加熱法 (Mw+G 法と略記) およびガスオーブン加熱法 (G 法と略記) の 2 種類の加熱法で焼成し, 糊化度の異なる 4 種類の焼成菓子を調製した¹⁶⁾. 両加熱法ともコンビネーションレンジ (SN-008 PLZ, 東京ガス社製) を用い, Mw+G 法は出力 600 W マイクロ波で 3, 2, 1 分間の間欠加熱後 (各加熱ごとに 3 分間休止) 180℃ ガスオーブンで 12~15 分間, G 法は 180℃ ガスオーブンで 20~25 分間焼成し, 共に 140℃, 30 分間の仕上げ乾燥を行った.

2. 膨潤度, 澱粉溶出率, α -化度の測定

脱脂粉体に 40℃ 温水を加えて 2 時間振とう膨潤後, 遠心分離し, 上清液のヨード呈色値と沈澱重量を測定して膨潤度, 澱粉溶出率を求めた. α -化度はグルコアミラーゼ (Amyloglucosidase A-7420, Sigma 社製) を用い, 脱脂粉体中の澱粉を 37℃ で 180 分間酵素分解した後, 生成した糖量をソモギ・ネルソン法により測定し, 完全糊化区の α -化度を 100 として求めた¹⁶⁾. 糊化特性値を Table 1 に示す.

3. 温度帯別調湿条件の設定

Table 2 は, 文献値¹⁷⁾ と実測値を基に作成した温度帯別の調湿条件である. 文献に示されていない CH₃COOK, K₂CO₃, C₆H₅COONa の相対湿度は, それぞれの塩類の飽和溶液を作り, 水分活性測定装置 (AquaLab 4TEV, Decagon Devices, Inc., Pullman, WA, USA) を用いて露点測定法による湿度測定を行った. その他の塩類の飽和水溶液の相対

湿度 $R.H.$ は, 文献値¹⁷⁾ を用いた.

4. 温度・湿度帯別調湿と吸湿・脱湿後の水分量

焼成品を 30℃ 大型恒温器 (Advantec PGX-226) 内の 11 段階の飽和塩溶液を入れたガラス製調湿用デシケータ (相対湿度 $R.H.$ 7.6, 11, 22, 32, 43, 56, 68, 75, 81, 88, 97 %) ²⁵⁾¹⁰⁾ に 2 週間保存した後に 5, 20, 40℃ で力学測定し, その一方で粉碎試料 (30 メッシュ以下) を各温度・湿度環境下 (Table 2 参照) に 2 週間保存して収着水分量を求めた. 一方, 脱着水分量は蒸留水を共存させたデシケータ ($R.H.$ 100 %) に 10 日間保存後, 各温度・湿度環境下に 2 週間保存して求めた. カビの発生を防ぐため, 脱着時には湿度 88, 97 % のデシケータにトルエンをしみ込ませた脱脂綿を入れた¹³⁾. いずれも水分量 (乾物 100 g 当たり) は, 140℃ で乾燥し恒量値より算出した.

5. 温度・湿度帯別力学特性値

前報¹⁶⁾ と同様に, 調湿後の試料を密封包装して 5, 20, 40℃ に調湿し, 温度コントロールユニット付きテクスチャーアナライザー (TA-XT2i, 英弘精機社販売), 10×2 mm の前歯型プランジャーを用いて圧縮速度 200 mm/min, 侵入距離 3.0 mm で力学測定し, 得られた破断曲線から初期弾性率 (F_{st} , 5% 歪み時の荷重; 荷重-歪み曲線が直線であるところから 5% 歪み時の荷重により算出した), 最大破断強度 (F_{max}), 総エネルギー (E_t , 破断曲線で囲まれた全面積) を求めた.

Fig. 1 Water sorption isotherms for baked starch products of W50/B30 at adsorption and desorption processes, along with positioning of water class

-□-, $Mw + G$ at adsorption process ; -○-, G at adsorption process ; -■-, $Mw + G$ at desorption process ; -●-, G at desorption process. W50/B30 means the ratio of water and butter contents against 100 g of flour in dough.

R.H., relative humidity ; g/100 g DM, g/100 g dry matter. Water class means monolayer (W_m) and multilayer (MC) waters.

6. W_m 値 (monolayer water 量) の算出

前報¹²⁾¹³⁾と同様に、調湿時の $R.H.$ を水分活性 A_w に置き換え、水分収着時の GAB 関係式 (3) より A_w/V と A_w に関わる係数 α , β , γ を、(4) 式より単分子層収着水量 (W_m 値, g/100 g 乾物) を算出した。 V : 焼成品の水分含量 (g/g 乾物), C : Guggenheim 定数, k : multilayer water の収着に関するファクターである。

$$V = (W_m C k A_w) / \{ (1 - k A_w) (1 - k A_w + C k A_w) \} \quad \cdots (1)$$

$$A_w/V = [k(1-C)/W_m C] A_w^2 + [(1-2/C)/W_m] A_w + 1/(W_m C k) \quad \cdots (2)$$

$$A_w/V = \alpha A_w^2 + \beta A_w + \gamma \quad \cdots (3)$$

$$W_m = 100 \times [1/(\beta^2 - 4\alpha\gamma)]^{1/2} \quad \cdots (4)$$

7. MC 値 (multilayer water 量) の算出

GAB 式に従って α , β , γ を求め、 A_w 0.79 における水分含量を便宜的に多重層収着水量 (MC 値, g/100 g 乾物) とした¹²⁾¹³⁾。

実験結果および考察

1. 生地 の配合割合と焼成試料の糊化特性値

2 種の生地 (W50/B30, W30/B50) を、マイクロ波併用加熱 ($Mw + G$) 法とガスオープン加熱 (G) 法で焼成した

試料の糊化特性値¹⁶⁾ を、Table 1 に示した。

4 種の焼成菓子の膨潤度は 2.51~4.08, 澱粉溶出率は 7.8~17.5%, α -化度は 31~48% となった。

2. 温度・湿度帯別調湿と吸湿・脱湿後の収着水分量

5, 20, 40°C で測定した W50/B30 試料の吸湿過程・脱湿過程における水分収着曲線 (吸着水分量, 脱着水分量) を Fig. 1 に示した。温度帯別に振り分けて測定する前の 30°C における吸着水分量は、Fig. 2 の破断曲線の下部に記載している。

W50/B30 試料の低湿度域の収着水分量は 5°C で最大となり (Fig. 1 左), $R.H.$ 80% 以上の高湿度域の収着水分量は 40°C で最大となった (Fig. 1 右)。また、吸着と脱着水分量の差は 5°C で大きく (Fig. 1 左), 40°C では小さかった (Fig. 1 右)。

結果は省略したが、W30/B50 試料の場合にも、水分収着曲線の温度帯別の特徴は類似していた。同試料の 30°C における吸着水分量は、Fig. 3 の破断曲線の下部に記載した。

3. 吸湿過程・脱湿過程における W_m 値, MC 値の比較

水分収着曲線は GAB 式によく適合し, R^2 値 > 0.980 の相関が得られた¹²⁾ ので、関係式より α , β , γ および W_m , MC 値を算出した。結果を Table 3 に示し、収着曲線と水クラスとの関連がわかるよう, W_m , MC 領域を Fig. 1 にも併記した。

5°C における吸着時, 脱着時の W_m 値 (g/乾物 100 g) は 3.96~4.57, 6.37~8.42, 40°C における W_m 値は 4.08~5.85,

Table 3 W_m and MC contents of the baked starch products at adsorption and desorption processes

Baked products Determined Temp.	Adsorption process					Desorption process				
	α	β	γ	W_m^* (g/100 gDM)	MC^{**} (g/100 gDM)	α	β	γ	W_m^* (g/100 gDM)	MC^{**} (g/100 gDM)
W50/B30, $Mw+G$										
5℃	-20.0	24.7	0.18	4.01	11.0	-7.24	11.6	0.22	8.42	16.2
20℃	-19.7	23.9	0.33	4.09	11.4	-11.2	14.5	0.31	6.69	16.5
40℃	-14.1	16.4	0.60	5.75	16.7	-13.9	16.2	0.32	5.96	17.6
W50/B30, G										
5℃	-16.3	18.9	1.87	4.57	11.9	-9.69	15.1	-0.26	6.78	14.1
20℃	-18.9	23.1	0.23	4.26	11.7	-10.6	14.2	0.34	6.79	15.8
40℃	-13.8	16.1	0.57	5.85	16.8	-14.3	16.6	0.33	5.81	17.4
W30/B50, $Mw+G$										
5℃	-19.0	23.0	1.43	3.96	10.2	-8.62	13.6	0.18	7.22	14.2
20℃	-22.7	27.7	0.27	3.62	10.0	-12.7	16.6	0.34	5.85	14.4
40℃	-21.3	23.9	0.08	4.16	14.0	-17.8	20.3	0.17	4.87	15.6
W30/B50, G										
5℃	-16.7	20.2	1.92	4.32	10.6	-9.96	15.4	0.27	6.37	12.8
20℃	-18.7	23.4	0.38	4.16	11.0	-13.5	17.6	0.27	5.55	13.7
40℃	-21.8	24.4	0.07	4.08	13.8	-19.0	21.5	0.11	4.62	15.1

W (g) / B (g), $Mw+G$ and G were the same as in Table 1.

* W_m (Monolayer water content) = $100 \times [1/(\beta^2 - 4\alpha\gamma)]^{1/2}$ using the GAB equation (g/100 g dry matter)

** MC (Multilayer water content) presumed as the water content at A_w 0.79 (g/100 g dry matter) using the GAB equation

4.62~5.96 で、5℃では脱着時の W_m 値が吸着時の 1.5~2.1 倍も大きかった。一方、5℃における吸着時、脱着時の MC 値 (g/乾物 100g) は 10.2~11.9, 12.8~16.5, 40℃における MC 値は 13.8~16.8, 15.1~17.6 で、4 種の試料とも MC 値は 40℃の方が大きかった。

5℃, 40℃における低湿度域と高湿度域の収着水分量の差が、 W_m 値と MC 値に反映されたためと考えられる。

4. 4 種類の焼成試料の湿度・温度別破断曲線

湿度、温度を変化させた条件下における典型的な破断曲線を、Fig. 2 (W50/B30 試料) と Fig. 3 (W30/B50 試料) に示し、両図とも左に $Mw+G$ 法、右に G 法による測定結果を示した。

4 種の試料は、5~40℃とも低湿度域では破断ピーク数の多い脆性破断を示し、中・高湿度域では破断ピーク数が減り延性破断となった。糊化度の高い焼成試料はすべての調湿・調湿域で広範囲にわたって硬化し、糊化度の低い W30/B50 焼成試料は延性破断に移行しても硬化する割合が少なかった。

5. 破断特性値の湿度・温度帯別変化

破断曲線から F_{st} (初期弾性率), F_{max} (最大破断強度), E_t (総エネルギー) を算出し、力学特性の変化を 5~40℃の温度帯別に Fig. 4, Fig. 5, Fig. 6 に示した。

(1) 初期弾性率

糊化度の高い焼成試料ほど F_{st} 値が大きくなり、どの焼成試料も湿度、温度が上昇すると歪やすくなり、 F_{st} 値が低下し

た。高湿度、高温度下では澱粉糊が流動変形しやすくなり、さらに昇温に伴ってバターが流動しやすくなるため、 F_{st} 値の低下が速まったと推察される。

(2) 最大破断強度、総エネルギー

糊化度の高い試料ほど F_{max} (最大破断強度, N), E_t (総エネルギー, mJ) 値が大きく、低湿度域では両値の変化が少ないが、中・高湿度域になると F_{max} , E_t 値が上昇または下降して物質固有の変化を呈した。なお、硬化時には F_{max} , E_t 値とも上昇するが、 E_t 値の硬化割合の方が大きいこと、昇温に伴って硬化割合が減ることがわかった。

延性破断になると、圧縮距離が長くなって積算面積が増えるので、 E_t 値の硬化割合の方が大きくなると考えられる (圧縮距離は Fig. 7 参照)。なお、吸湿した試料が急速に歪やすくなる変曲点付近に硬化ピークが位置しているので、試料表面がベタついて凝集しやすくなり¹⁸⁾、結着力が増す限られた湿度・温度帯で硬化した可能性が高い。

6. 吸着時、脱着時の W_m , MC 値と糊化特性、力学特性との関係

温度帯別に吸着時、脱着時の W_m 値および MC 値と糊化度 (膨潤度), 力学特性値 (F_{max}) との関係調べたところ、Table 4 に示すように、5℃における吸着時の W_m 値と膨潤度, F_{max} との相関係数 (R^2) は 0.012, 0.113, 脱着時の W_m 値と膨潤度, F_{max} の R^2 は 0.686, 0.847 となり、脱着時の W_m 値の方が糊化度、力学特性との相関が明らかに高くなった。

Fig. 2 Typical load-time curves for baked products of W50/B30 after moisture sorption, along with positioning of brittle region and water class at adsorption and desorption processes

F , force; W_m , monolayer waters; MC , multilayer waters; g/100 g DM, g/100 g dry matter. W50/B30 and water class were the same as Fig. 1

Fig. 3 Typical load-time curves for baked products of W30/B50 after moisture sorption, along with positioning of brittle region and water class at adsorption and desorption processes

F , force; W_m , monolayer waters; MC , multilayer waters; g/100 g DM, g/100 g dry matter. W30/B50 means the ratio of water and butter contents against 100 g of flour in dough

糊化澱粉中では水の拡散速度が低下している¹⁹⁾、湿度 100% の吸湿過程が加わる脱着過程の方が隠れている吸着サイトにまで水分子が飽和され、糊化特性、力学特性との相関が高くなったと推察される。特に 5°C では、水分子の飽和されていないサイトが残りやすいため、吸着時、脱着時の W_m 値の差が大きくなり、吸着時において W_m 値

と膨潤度、 F_{max} 値との相関が低くなった可能性がある。

7. 脆性破断領域と W_m 領域との関係

(1) 破断曲線と破断特性値に基づく脆性破断領域の特定
脆性破断 (Brittle) 領域を、破断ピーク数が 4 個以上と多く、 F_{st} , F_{max} , E_t 値のうち 2 つ以上が $R.H.7.6 \sim 11\%$ の力学特性の平均値 1.0 の測定誤差範囲内 ($0.8 \leq$ 力学特性値

Fig. 4 Changes in physical properties of baked products at 5°C, along with positioning of water class
 --■--, --□--, F_{st} , Force for 5% strain; --◆--, --◇--, F_{max} , Maximum force; --▲--, --△--, E_t , Total energy.
 W_m , monolayer waters; MC, multilayer waters; g/100 g DM, g/100 g dry matter.

Fig. 5 Changes in physical properties of baked products at 20°C, along with positioning of water class
 --■--, --□--, F_{st} , Force for 5% strain; --◆--, --◇--, F_{max} , Maximum force; --▲--, --△--, E_t , Total energy.
 W_m , MC and g/100 g DM were as shown in Fig. 4

の相対比 ≤ 1.3)の領域と定義すると、破断ピーク数が多い領域 (Fig. 2, Fig. 3) と力学特性の変化が少ない領域 (Fig. 4~6) とが一致する傾向がみられた。

そこで、Brittle 領域を Fig. 2, Fig. 3 の破断曲線の上部および Table 5 に併記し、吸着時・脱着時の W_m 領域を Fig. 2~Fig. 6 の破断曲線、破断特性値の下部および Table

5 に併記し、両者の関連を調べた。

(2) W50/B30 試料の脆性破断領域と W_m 領域との関係
 W50/B30, Mw+G 焼成試料の脆性破断領域を、7. (1) で示した定義に従って特定し、脱着時の W_m 領域 (水分 g/乾物 100 g) と脆性破断領域との関係を調べた (Fig. 2 左).
 5°C: 破断ピーク数が多く F_{st} , F_{max} 値の変動が少ない脆

Fig. 6 Changes in physical properties of baked products at 40°C, along with positioning of water class
 --■--, --□--, F_{st} , Force for 5% strain; --◆--, --◇--, F_{max} , Maximum force; --▲--, --△--, E_t , Total energy.
 W_m , MC and g/100 g DM were as shown in Fig. 4.

Table 4 Correlation value (R^2) of relationship between water class and swelling capacity, and involvement in maximum force (F_{max}) in low $R.H.$

Water class Determined Temp.	Swelling capacity	F_{max}	Water class Determined Temp.	Swelling capacity	F_{max}
W_m at Adsorption			MC at Adsorption		
5°C	0.012	0.113	5°C	0.282	0.114
20°C	0.102	0.036	20°C	0.340	0.228
40°C	0.809	0.847	40°C	0.825	0.862
W_m at Desorption			MC at Desorption		
5°C	0.686	0.847	5°C	0.840	0.965
20°C	0.806	0.810	20°C	0.971	0.970
40°C	0.914	0.937	40°C	0.899	0.940

Water class means monolayer (W_m) and multilayer (MC) water. F_{max} : the average of maximum force in $R.H.$ 7.6–11% region.

性破断領域（水分 7.6 g, $R.H.$ 56%）はすべて脱着時の W_m 領域（水分 8.42 g）の範囲内となった。20°C：脆性破断領域（水分 6.3 g, $R.H.$ 43%）はすべて脱着時の W_m 領域（水分 6.69 g）の範囲内となり、40°C：脆性破断領域（水分 5.4 g, $R.H.$ 32%）はすべて脱着時の W_m 領域（水分 5.96 g）の範囲内となった。

同様に、G 焼成試料について各領域が一致するか確認したところ（Fig. 2 右）、5°C：脆性破断領域（水分 6.7 g, $R.H.$ 43%）はすべて脱着時の W_m 領域（水分 6.78 g）の範囲内、20°C：脆性破断領域（水分 6.7 g, $R.H.$ 43%）はすべて脱着時の W_m 領域（水分 6.79 g）の範囲内、40°C：脆性破断領域（水分 5.8 g, $R.H.$ 32%）はすべて脱着時の W_m 領域（水分 5.81 g）の範囲内となった。

以上は、温度帯にかかわらず W_m 領域内において脆性

破断状態が保持されることを裏づける結果であり¹⁰⁾¹¹⁾、昇温するほど脆性破断する水分域が狭くなる現象もまた、昇温すると W_m 量が減るためであると説明できる。

(3) W30/B50 試料の脆性破断領域と W_m 領域との関係
 W30/B50, Mw+G 焼成試料（Fig. 3 左）について照合したところ、5°C：脆性破断領域（水分 6.7 g, $R.H.$ 56%）はすべて脱着時の W_m 領域（水分 7.22 g）の範囲内、20°C：脆性破断領域（水分 4.7 g, $R.H.$ 32%）はすべて脱着時の W_m 領域（水分 5.85 g）の範囲内、40°C：脆性破断領域（水分 4.7 g, $R.H.$ 32%）はすべて脱着時の W_m 領域（水分 4.87 g）の範囲内となった。

G 焼成試料について照合した場合にも、5°C：脆性破断領域（水分 6.2 g, $R.H.$ 43%）はすべて脱着時の W_m 領域（水分 6.37 g）の範囲内、20°C：脆性破断領域（水分 4.8 g, $R.H.$

Table 5 Physical Properties of W50/B30 heated by Mw+G method after moisture sorption, along with positioning of water class at desorption process

Temp.	$RH(\%)$	7.6	11	22	32	43	56	68	81	88	97		
W_m , MC region and Brittle-fracture , Hardening region at desorption process													
5℃	Water*	3.8	4.2	4.8	5.4	6.3	7.6(8.42)	9.3	12.0	15.5 [16.2]	19.0 (g/100gDM)*		
	Ratio of F_{st}	1.00	0.95	0.98	0.98	0.95	0.92	—	0.80	0.67	0.38	—	0.15
	Ratio of F_{max}	1.00	1.02	1.00	1.00	1.02	1.12	—	1.42	1.72	1.32	—	0.52
	Ratio of E_t	1.00	1.07	1.08	1.08	1.21	1.31	—	1.73	2.24	1.47	—	0.81
	===== W_m =====							===== MC =====				..... $Free$	
	===== Brittle =====							===== Hardening =====				..... Softening	
20℃	Water*	3.8	4.2	4.8	5.4	6.3(6.69)	7.6	9.3	12.0	15.5 [16.5]	19.0 (g/100gDM)		
	Ratio of F_{st}	1.00	0.99	0.88	0.84	—	0.76	0.43	0.31	0.23	—	0.07	
	Ratio of F_{max}	1.00	1.05	1.00	1.03	—	1.22	1.57	1.64	1.16	—	0.67	
	Ratio of E_t	1.00	1.02	1.06	1.23	—	1.39	1.93	2.02	1.11	—	0.63	
	===== W_m =====							===== MC =====				..... $Free$	
	===== Brittle =====							== Du ==	==Hardening==	== Du ==	..... Softening		
40℃	Water*	3.8	4.2	4.8	5.4 (5.96)	6.3	7.6	9.3	12.0	15.5 [17.6]	19.0 (g/100 gDM)		
	Ratio of F_{st}	1.00	0.92	0.85	—	0.78	0.63	0.27	0.13	0.09	—	0.03	
	Ratio of F_{max}	1.00	1.00	1.13	—	1.24	1.48	1.70	1.36	0.76	—	0.31	
	Ratio of E_t	1.00	1.04	1.14	—	1.22	1.43	1.50	0.80	0.48	—	0.20	
	===== W_m =====							===== MC =====				..... $Free$	
	===== Brittle =====							== Du ==	==Hardening==	== Du ==	..... Softening		

Water class means monolayer (W_m) and multilayer (MC) water. Ratio of F_{st} (F_{max} or E_t) : Force for 5% strain (maximum force or total energy) in each R.H./ the average of force for 5% strain (maximum force or total energy) in R.H. 7.6–11% region. *(g/100 g dry matter). (Bold face), W_m value; W_m region; Brittle, Brittle-fracture region, crispness and $0.8 \leq \text{Ratio of } F_{st}, F_{max} \leq 1.3$; Du, Ductility region, non-crispness and $0.8 \leq \text{Ratio of } F_{max}, E_t \leq 1.3$; [Bold face], MC value; MC region; Hardening, Hardening region, 1.3 > Ratio of F_{max}, E_t ; Softening region : Ratio of E_t or $F_{st} < 0.8$

22%) はすべて脱着時の W_m 領域 (水分 5.55 g) の範囲内, 40℃ : 脆性破断領域 (水分 4.2 g, R.H. 11%) はすべて脱着時の W_m 領域 (水分 4.62 g) の範囲内となり, 脆性破断領域と W_m 領域はよく一致した (Fig. 3 右).

以上は, 保存温度, 力学特性が異なる場合とも, W_m 領域内において脆性破断状態が保持されることを示すものであり, 低温ほど W_m 量が増え, 脆性破断領域が広い水分域におよぶことを示す結果といえる.

8. 硬化領域と MC 領域との関係

(1) 破断曲線と破断特性値に基づく延性破断領域の特定
脆性破断領域を過ぎると破断ピーク数が減り, 硬化する場合, 軟化する場合, 力学特性の変化が少ない場合がみられた. そこで, 延性破断領域 (Ductility), 即ちクリスプ性が無く, 力学特性値の 2 つ以上が基準値 (R.H. 7.6–11%) の測定誤差範囲内 ($0.8 \leq \text{力学特性値の相対比} \leq 1.3$) にある領域, 硬化領域 (Hardening), 即ち力学特性の相対比 > 1.3 の領域, 軟化領域 (Softening), 即ち力学特性の相対比 < 0.8 の領域と定義して各領域を特定した.

(2) W50/B30 試料の硬化領域と MC 領域との関係

F_{max} , E_t 値の相対比が 1.3 以上の領域を硬化領域とし, W50/B30, Mw+G 試料の硬化領域を脱着時の MC 領域 (水分 g/乾物 100 g) と照合した (Fig. 2–Fig. 6, Table 5).

5℃ : 硬化領域 (水分 9.3–15.5 g, R.H. 68–88%) はすべて脱着時の MC 領域 (水分 16.2 g) の範囲内となった. 20℃ : 硬化領域 (水分 9.3–12.0 g, R.H. 68–81%) はすべて脱着時の MC 領域 (水分 16.5 g) の範囲内となったが, 力学特性の変化が少ない領域も MC 領域に含まれた. 40℃ : 硬化領域 (水分 7.6–9.3 g, R.H. 56–68%) はすべて脱着時の MC 領域 (水分 17.6 g) の範囲内となったが, 軟化領域も含まれた (Fig. 6, Table 5).

G 焼成試料について照合した場合にも, F_{max} , E_t 値の相対比が共に 1.3 以上を硬化領域とすると, 5℃ : 硬化領域 (水分 9.0–12.2 g, R.H. 68–81%) はすべて脱着時の MC 領域 (水分 14.1 g) の範囲内, 20℃ : 硬化領域 (水分 8.0–9.0 g, R.H. 56–68%) はすべて脱着時の MC 領域 (水分 15.8 g) の範囲内, 40℃ : 硬化領域 (水分 8.0–9.0 g, R.H. 56–68%) はすべて脱着時の MC 領域 (水分 17.4 g) の範囲内となったが, 力学特性の変化が少ない領域, 軟化領域も MC 領域に含まれた (Fig. 2–Fig. 6).

(3) W30/B50 試料の力学特性と MC 領域との関係

糊化度が低い W30/B50 試料は軟化傾向が強く, 昇温するとさらに軟化領域が増えた (Fig. 3–Fig. 6). MC 領域は硬化から軟化に至る多様な力学特性の変化が起きる領域であるとした前報¹⁰⁾¹¹⁾を裏づける結果であり, MC 領域は

Fig. 7 Changes in distances to the maximum stress in the load-time curves as shown in Fig. 2 and Fig. 3, along with positioning of water class at desorption process

◆, —◆—, $Mw+G$; ◇, —◇—, G ; ◆, ◇, 5°C ; —◆—, —◇—, 40°C .

Fig. 8 Changes in physical properties of baked starch products on Wm region and MC region at desorption process

◆, Maximum force for baked products of W50/B30; ◇, Maximum force of W30/B50.

Rockland が言う変形しやすい中間水分領域⁹⁾に相当すると考えられる。

9. 最大破断強度 F_{max} までの圧縮距離

吸湿による圧縮距離の変化(破断曲線 Fig. 2, Fig. 3 の横軸が圧縮距離となる)を, Fig. 7 に示した. 5°C , 40°C とも脆性破断領域, Wm 領域が終了した直後に圧縮距離が増加しているので, 圧縮距離の変化は力学特性の変化を象徴的に示すものであり, 割れなくなると圧縮距離が長くなって侵入距離 3.0 mm に近づくと予想される。

圧縮距離が長くなる変化の大部分が MC 領域内で起きており, 歪みやすい温度 (5°C より 40°C) と歪みやすい試料

(W50/B30 より W30/B50) では, 測定の初期に圧縮距離が増加している. 測定温度や試料の糊化度によって圧縮距離が変化しても, 変化の大部分が MC 領域内で起きているところから, MC 領域内では力学特性が多様に変化する変形しやすい領域であるといえる。

10. Wm , MC 領域における力学特性の変化の確認と考察

4 種類の試料の Wm , MC 領域における F_{max} 値の変化を, Fig. 8 と Fig. 9 に示す. 両図とも, 縦軸は $R.H.7.6\sim 11\%$ の F_{max} の平均値を 1.0 とする力学特性値の相対比であり, 横軸は吸湿水分量に各試料の Wm 領域, MC 領域を重ね,

Fig. 9 Changes in physical properties of baked starch products on Wm region and MC region at desorption process

●, Maximum force at 5°C ; △, Maximum force at 20°C ; ○, Maximum force at 40°C.

W_m 値, MC 値が 0 (g/100 gDM) になる位置にまでずらし図示したものである。従って、左図は横軸の 0 (g/100 gDM) と表示した位置が W_m 値, それ以下が W_m 領域となり、右図は横軸の 0 (g/100 gDM) と表示した位置が MC 値, それ以下が MC 領域となる。Fig. 8 は 2 種類の材料配合を区別するため、また Fig. 9 は 3 段階の温度帯を区別するために、同じ図を使いマークを変えて作図した。

W_m 領域では、温度帯にかかわらず F_{max} 値の変化がきわめて少ないことが左図からわかる。 W_m 領域内では焼成菓子の一部と考えられるほど水は強固な結合状態で存在するため、焼成菓子の物性は変化せず、乾燥時と同じ F_{max} 値が保持されたと推察される。

MC 領域では、異なる試料間だけでなく、同一試料間においても、硬化から軟化にいたるさまざまな力学特性の変化が起きていること、自由水領域になると温度帯にかかわらずすべての試料で軟化することが右図からわかる。 MC 領域は多様な力学特性の変化が起きる過渡的な領域であると考えられる。

さらに、糊化度の大きい W50/B30 試料は MC 領域内での硬化傾向が強いことが Fig. 8 右図からわかる。糊化度の高い試料ほど硬化した理由として、 MC 領域で糊化試料の表面がベタついて凝集しやすくなること¹⁸⁾、非晶質な試料はマトリックス内に水分子が束縛される度合いが高いこと²⁰⁾、水分吸着量の増加が体積膨張を伴うこと²⁰⁾²¹⁾ が考えられる。

11. 温度・湿度帯別力学特性と水クラスとの関係についての総括的考察

温度帯にかかわらず、単分子層から多重層収着水へ移行する脱着過程の水クラスの変化と、脆性破断状態から硬化状態、軟化状態へ移行する力学特性の変化との間に密接な関係があることがわかった。

クッキーを含む澱粉菓子の力学特性はガラス転移と深い

関わりがあり、転移曲線より下部ではパリパリとした食感となるがガラス転移点を境に食感が変化すること¹⁸⁾、市販ウエハースのクリスピー性もガラス転移点を境に失われること⁴⁾ が報告されている。

また、吸湿時の硬化が転移点より低いガラス化状態でおきること、親水性の高い糊化澱粉は硬化しやすいことが報告されており⁸⁾、圧縮成形したパン、膨らました米粉ケーキの硬化やコーヒー豆の硬化に GAB パラメータや単分子層収着水量が関与することが指摘されている⁶⁾⁸⁾。

一方、脱着過程を含むヒステリシスループは平衡状態に到達しにくい系でみられ、吸着過程より脱着過程の方が高エネルギーレベルにあるという報告がある¹⁶⁾。5°C において吸着と脱着過程の W_m 値の差が拡大したのは、低温ほど平衡状態に到達しにくいためであり、ヒステリシスループが大きい系ほど脱着過程の収着水分量を求める必要性が増すと考えられる¹⁹⁾。

脱着過程の水クラスの重要性をより確かなものとする目的で、次報では糊化度の異なる市販菓子を加えて温度・湿度帯別に実験的な裏づけを強化し、澱粉菓子の力学特性と水クラスの間を総括的に考察したいと考えている。

要 約

糊化度の異なる小麦粉焼成試料を用い、調湿・調温時の力学特性と、単分子層収着水量 (W_m 値)、多重層収着水量 (MC 値) との関わりを調べた。

(1) 温度帯に関わらず低湿度では脆性破断し、中・高湿度では糊化度の大きい試料ほど硬化した。

(2) 5°C から 40°C に昇温すると、脆性破断領域が減り軟化領域が増えた。

(3) 温度帯に関わらず脆性破断領域はすべて脱着時の W_m 領域に含まれ、硬化領域はすべて脱着時の MC 領域に含まれた。

(4) 糊化度の高い焼成試料はMC領域において硬化し、糊化度が低い焼成試料はMC領域から軟化が始まった。温度帯にかかわらず、MC領域は力学特性が変化する領域であった。

温度帯別テクスチャー測定にご協力いただいた英弘精機(株)小野 浩氏, *Wm*, MC値の計算をしていただいた県立広島大学生命環境学部 井村智郁氏に感謝します。

文 献

- 1) Zabik, M.E., Fierke, S.G. and Bristol, D.K., Humidity effects on textural characteristics of sugar-snap cookies. *Cereal. Chem.*, **56**, 29-32 (1979).
- 2) 和田淑子, 小川慶子, 肥後温子, 吸湿度による市販菓子類の破断特性値の変化とその要因, 日本食品科学工学会誌, **49**, 771-781 (2002).
- 3) Seymour, S.K. and Hamann, D.D., Crispness and Crunchiness of Selected Low Moisture Foods. *J. Texture Stud.*, **19**, 79-94 (1988).
- 4) Nuria, M-N., Gemma, M., Pau, T. and Amparo, C., Water sorption and the plasticization effect in wafers. *Int. J. Food Sci. Technol.*, **39**, 555-562 (2004).
- 5) 和田淑子, 肥後温子, 市販菓子類の破断特性値におよぼす水分及び温度の影響, 日本食品科学工学会誌, **54**, 253-260 (2007).
- 6) Agata, M. and Piotr, P.L., Antiplasticization of cereal-based products by water, Part 1, Extruded flat bread. *J. Food Eng.*, **73**, 1-8 (2006).
- 7) Rockland, L.B. and Beuchat, L.R., Water activity, Theory and Application to Food, Marcel Dekker, NewYork and Basel, U.S.A., 75-99 (1987).
- 8) Pitta, P. and Sacchetti, G., Antiplasticization effect of water in amorphous foods. *Food Chemistry*, **106**, 1417-1427 (2008).
- 9) Rockland, L.B., Water activity and storage stability. *Food Technol.*, **23**, 11-21 (1969).
- 10) 肥後温子, 和田淑子, 佐藤之紀, 小麦粉焼成菓子の吸湿時の硬化と多重層収着水分との関係, 日本食品科学工学会誌, **59**, 562-571 (2012).
- 11) 肥後温子, 和田淑子, 佐藤之紀, 市販菓子類の調湿時の力学特性と単分子層・多重層収着水分量との関係, 日本食品科学工学会誌, **59**, 572-582 (2012).
- 12) Sato, Y., Wada Y. and Higo, A., Relationship between monolayer and multilayer water contents, and involvement in gelatinization of baked starch products. *J. Food Eng.*, **96**, 172-178 (2010).
- 13) Sato, Y., Wada Y. and Higo, A., Analysis of water layers and the extent of gelatinization for commercial starch products. *J. Food Eng.*, **100**, 201-207 (2010).
- 14) Block, A. and Bettelheim, F.A., Water vapor sorption of hyaluronic acid. *Biochim. Biophys. Acta*, **201**, 69-75 (1970).
- 15) Caurie, M., Hysteresis phenomenon in foods. *Int. J. Food Sci. Technol.*, **42**, 45-49 (2007).
- 16) 肥後温子, 和田淑子, 湿度・温度がマイクロ波焼成菓子の破断物性に及ぼす影響, 日本調理科学会誌, **44**, 21-30 (2011).
- 17) Greenspan, L., Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *J. Res. National Bureau of Stnd*, **81A**, 89-96 (1977).
- 18) 高井陸雄, 食品開発におけるガラス化戦略, 食品とガラス化・結晶化技術, サイエンスフォーラム, 15-22 (2000).
- 19) 渡辺尚彦, デンプン食品中の水の移動を支配する要因, 日本食品工学会誌, **5**, 143-151 (2004).
- 20) 亀岡孝治, 食品の水分収着と化学ポテンシャル, 日本食品科学工学会誌, **42**, 140-146 (1995).
- 21) 奈良省三, 澱粉粒の水分収着について, 澱粉科学, **28**, 24-32 (1981).

(平成26年2月27日受付, 平成26年7月4日受理)