

TECHNORIDGE

2011 293



でんぷんとチョコレートとその加工品

技術紹介

おいしさを評価する

—工業技術センターでできること—

TECHNORIDGE

2011 293



新鮮なサラダ油（左）と劣化品（右）

- 2 巻頭言
- 3 熱分析で何がわかる？
- 4 食品を熱分析する
- 7 油脂の酸化劣化を検出する
- 8 設備機器の紹介

おいしさを評価する
熱物性からみた加工食品



編集担当

あかぎともひろ

赤木知裕

毎日の食事は、生きていくために必要であり、人生の楽しみの一つです。では、食事を行う際にどのような変化が食品に起きているか考えたことがありますか？

はじめに、かむ、すなわち摂取した食物を歯でかみ、粉碎することで飲み込みやすくしています。その時にすでに変化が始まっているといえます。ヒトの体温は 37℃付近ですから、その温度帯で溶ける食品については融解し、口当たりに反映されます。例えば、チョコレートでは 28℃から軟化が始まるので、口に入れた際のパリッとしたかみごたえの後には、溶けて滑らかな口溶け感が楽しめます。

おいしさは、食品において非常に重要な要素です。おいしさを測定するためには、ヒトによる官能評価ならびに機械測定による評価、2つのアプローチがあります。おいしさを数値化することによって、商品の優位性を PR することができ、差別化が可能になります。今後の食品開発において、おいしさの数値化は重要な訴求要素になると考えられます。本号では、機械による評価をメインに特集しています。官能評価と併せて検討を行うことにより、ヒトに影響を与える因子、例えば加工時の温度管理や材料を加える順序などを改良できれば新たな食品加工へのヒントとなります。

例として、上記のチョコレートの口溶け評価については、熱分析が応用できます。熱分析は、物質変化に伴う熱や硬さなどを測定し、その変化の本質を推測するための非常に優れた方法です。多成分から成る食品において、素材や状態を問わずどのような状態でもそのまま試料として測定することができます。また、温度を変化させながら測定を行う方法であり、調理における加熱過程、口中における融解過程などと対比が可能であり、食品の研究に非常に適していると言えます。ただし、ごく微量サンプルで測定を行うために試料の均一性が問題となることや、データを読み解く技術が必要とされることなどには注意が必要です。

今回は、上に示した熱分析を中心に様々な食品についての評価事例を紹介しています。今後、食品分野でもこのような評価が求められ、類似商品との差別化を行うケースが増えると考えられます。より良いおいしさの追求、自社製品の差別化、新商品開発のため、当センターをご活用ください！

＜ご意見用メールアドレス：technori@wakayama-kg.go.jp＞

熱分析で何がわかる？

生活・環境産業部 繊維皮革グループ 中村 允

熱量測定からわかること

お風呂上がりに濡れたままでいると急に寒く感じることは経験されたことがあるでしょう。これは、体に付いている水滴が水蒸気になる際に体の熱を奪うために生じる現象です。また、物質が燃焼すると発熱しますし、酸化や軟化、融解などもそれぞれ発熱、吸熱の現象が起こります。このような物質の発熱や吸熱に伴う熱量の変化を分析すると、その物質にどのような物性の変化が生じるかを調べることができます。

DSC（示差走査熱量測定）は、測定試料を一定速度で昇温または降温させ、熱量が変化した（融解や酸化などが起こる）温度を調べることができます。図1に典型的なDSC曲線を示しました。Aという物質は、45℃で融解するため45℃に吸熱のピークが生じます。一方、Bという物質は、Cという成分とDという成分からできており、CとDの融解に伴うピークがそれぞれ20℃と60℃に観測されています。ピークの面積は熱量の大きさを示しており、現象が何に由来するかによって変わってきます。また、測定試料が10ミリグラムというごく少量で測定できるのもDSCの特徴として挙げられます。図3は試料を入れるサンプルパンと呼ばれる容器です。その大きさがおわかりいただけるかと思えます。

熱による重量変化を測定する

DSCが熱量の変化を測定するのに対し、物質の重量変化を温度（または時間）の関数として測定するのがTG（熱重量測定）です。DSCと同じサンプルパンを用いますが、フタをしないため、試料の一部が気体になれば重量が減少します。例えば、Aという試料が60℃で一部が蒸発し、200℃で残りの成分が分解するのであれば、それぞれの温度で重

量減少を示す曲線が得られます。（図2赤線）逆に試料が反応器内の気体と反応すれば重量は増加します。反応器内は、窒素や酸素など様々な気体で満たすことができるため、どの気体と反応するかを知ることもできます。試料Bのように100℃で酸化が起こるものであれば、図2青線のように重量の増加を示す曲線が認められます。また、一般的に有機物の場合、500℃以上になると全てが気体となり無機物のみが残渣として残るため、試料中の無機成分がどれだけ含まれているかを知ることも可能です。DSCと同様10ミリグラム程度で測定が可能であり、重量減少は装置にもよりますが100分の1程度にまで減少しても正確に測定することができます。

硬さの変化を調べる

熱による硬さ変化の評価にはTMA（熱機械的分析）が有効です。機械的性質の熱による変化を温度や時間の関数として測定する分析法です。物質の軟化点（ガラス転移点）を測定する時に非常に有効な装置です。試料に対しての力のかけ方は、様々なモードがあり、圧縮や膨張、引張りなど試料の形状や測定の目的に応じて変えることができます。

食品への応用

これらの熱分析装置は当センターでは主にプラスチック材料を対象として使用していますが、食品の分析にも同じように威力を発揮します。巻頭言でも述べられているように、今後、熱分析を食品分野の新たなツールとして利用していけば新製品の開発の大きな武器になると考えられます。次頁以降に加工食品を対象とした熱分析の例を紹介していきます。何かのヒントになればと思います。

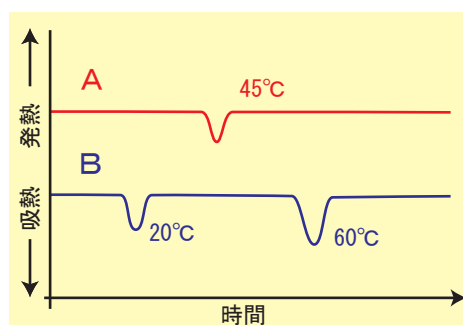


図1 典型的なDSC曲線

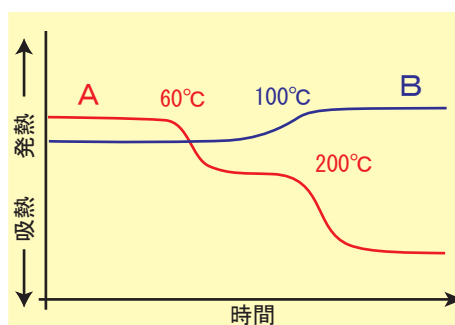


図2 典型的なTG曲線



図3 サンプルパン（左）とフタ（右）

食品を熱分析する

化学産業部 合成技術グループ 宮崎 崇

でんぷんの糊化温度

あんかけに適したでんぷんとは？

でんぷんには片栗粉（馬鈴薯でんぷん）、コーンスターチ（とうもろこし）、わらび粉（甘藷でんぷん）、小麦でんぷん、米でんぷんなど様々な種類があります。このように、たくさんのでんぷんがある中で、あんかけ料理の「あん」に使用するのは通常片栗粉で、他のでんぷんは使用しません。その理由をご存じでしょうか？それは片栗粉が糊化（加熱によりでんぷんがのり状になること）した時の物理的性質が「あん」に非常に適しているからです。

でんぷんは α -グルコースが直鎖状に重合したアミロースと、枝分かれしたアミロペクチンの混合物から成っています。各植物によりアミロースとアミロペクチンの混在比率が異なるため、植物種により、さらには産地によりそれぞれ違った性質を示します。

あんかけ料理は水に溶いたでんぷんを熱い料理にさっと入れて、でんぷんを糊化させてとろみをつける料理です。この時に起こっている現象は図1のように説明できます。水がない状態では、それぞれの分子が密になっており、所々で結晶ができています。ここに水と温度が加わると、でんぷんが水に溶けることによって結晶が壊れます。さらに分子間に水の分子が入ることにより、体積が増加します。一度この状態になると、冷却しても元の粉には簡単には戻らないため、とろみが維持されます。片栗粉で作る大福などの皮は、片栗粉の濃度が高いだけで基本的には同じように考える

ことができます。本項では、DSCを用いて様々なでんぷんの糊化温度を測定し、それぞれにどのような違いがあるかを調べました。

各でんぷんの物性の違い

片栗粉、コーンスターチ、わらび粉の三種類のでんぷんを33%になるよう水で溶き、DSCで糊化温度を測定しました（図2）。測定条件は窒素雰囲気下で30℃から100℃まで1℃/分で昇温して行っています。グラフの下側に凸のピークが糊化の際の吸熱を表しており、片栗粉は65℃、コーンスターチ67℃、わらび粉が75℃付近で糊化したことを示しています。この結果から同じ温度で調理した場合、片栗粉は他のでんぷんよりも低い温度で糊化することがわかります。また糊化後の色調を見ると、片栗粉は透明、わらび粉は灰色で、コーンスターチは白濁しています（図3）。コーンスターチやわらび粉で「あん」を作ると、くすんだ色になってしまうのに対し、片栗粉の「あん」は透明なため、料理の色調を妨げないことがわかります。またこの他にも、片栗粉は他のでんぷんに比べ、糊化後の粘度が高くとろみがつきやすいことがわかりました。これらの物性は、片栗粉が「あん」として好まれる理由だと考えられます。このように我々は経験的に、製品に一番適している物性のでんぷんを選択して使っています。例えば和菓子には、透明でゲル化強度の高いくず粉を使用し、洋菓子のクリームには、白濁は気にしなくてよいので安定して低粘度を示すコーンスターチを使用しています。

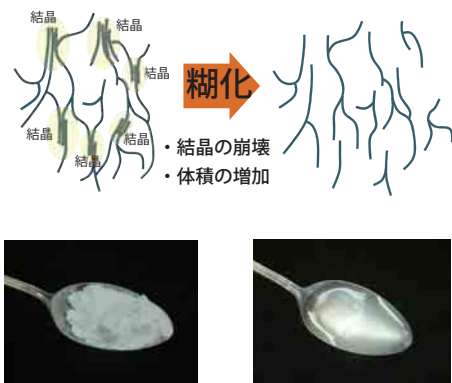


図1 でんぷんの糊化のメカニズム

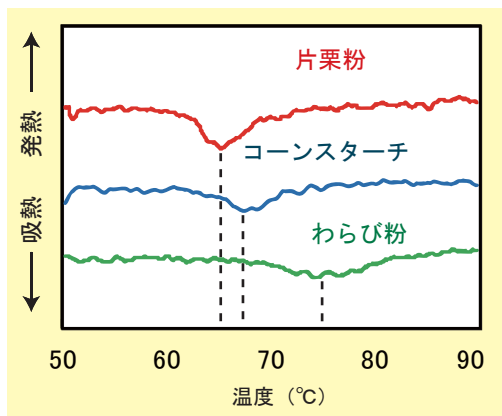


図2 種々のでんぷんのDSC曲線



図3 固化後のでんぷん色調
A: コーンスターチ、B: わらび粉、C: 片栗粉

食品中のでんぷん

実際には、でんぷんは、単体で食品として使用されることはまれで他の成分と一緒にすることがほとんどです。例えば、パスタは小麦でんぷんに塩や卵、オリーブオイルを混ぜて作りますし、わらび餅はわらび粉と砂糖で作ります。これらの共存物はでんぷんの糊化温度や糊化後の物性に大きな影響を与えます。今回は、大福の皮をモデルとして、でんぷんに砂糖を入れ、その糊化がどのように変化するかを調べてみました。図4は先ほどの33%の水溶性片栗粉に砂糖を加えた溶液のDSCの測定結果です。砂糖が増えるに従って、糊化温度が65℃から80℃まで上昇していることがわかります。このような糊化温度の変化は塩などでも、みられます。また口に入れた感じでは、砂糖の増加に伴い柔らかい糊となり、食感面でも大きな変化が起こることがわかりました。

糊化温度が変わるといことは、加工食品を製造する上でどのような意味があるのでしょうか？例えば、糊化温度の低いでんぷんを用いれば、短時間の加熱で製品を加工することが可能になります。そして、それだけ大量生産が可能になり、且つエネルギーコストの削減もできます。また今までよりも低い温度での糊化を行えば、他の成分の変質が抑えられ製品の風味も変わるかもしれません。

チョコレートのおいしさの決めては？

チョコレートの食感

チョコレートのおいしさを決める秘訣は何でしょうか？風味の良いカカオなどの原材料を使うことはもちろんですが、固さや口溶けなどの食感が優れている事も重要です。チョコレートの中には、ボリボリ食べる固い食感のものや、ミルクチョコ

のように柔らかい食感のもの、冬季限定で売り出されて口の中でさっと溶けてしまうようなものなどいろいろなタイプがあります。本項は、このような食感の違いを評価する方法を紹介します。

チョコレートの硬さ

当たり前ですが、チョコレートを食べる際には、まずかみ砕くことから始まります。この時の食感について評価するため、材料試験機で圧縮試験を行いました(図5)。サンプルは、固い板チョコ(A)と冬季限定で口溶けの良いミルクチョコ(B)です。条件は、直径1cmの円柱を100mm/分で厚さ5mmのサンプル押しつけ、その変位に対する荷重を測定しました。その結果、Aは0.5mmでピークを迎え、そのピークは非常にシャープでした。つまり、固いチョコレートであり、かむと割れやすいことが分かります。一方、Bについては、0.5mmでAと同様のピークを迎えますが、立ち上がりが緩やかでピークが小さいことから、柔らかであることがわかります。その後再び1.5mmで最大のピークを迎えることから、一度割れた後にめり込む現象が確認され、Aとは違う物性を持つことがわかります(図6)。

口溶け

チョコレートの醍醐味の一つは口の中にさっと広がる口溶けではないでしょうか。その口溶け感を評価するため、DSCを用いて前述のサンプルA、Bの融点を測定してみました(図7)。測定条件は0℃から60℃まで2℃/分で昇温させて測定しています。グラフよりAでは単一のピークが観測され29℃付近から融解が始まり34℃が吸熱ピークのトップとなっています。一方、BではAと同じピーク以外に22℃付近から溶け始め26℃でピークトッ

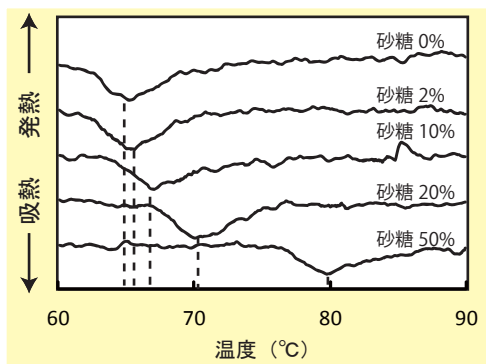


図4 砂糖の添加による糊化温度の変化

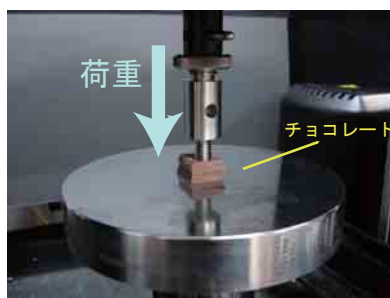


図5 チョコレートの圧縮試験の様子

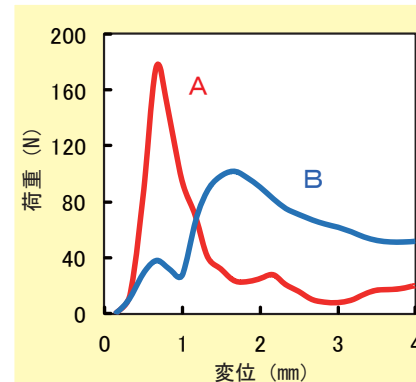


図6 圧縮試験による硬さの評価

技術紹介

食品を熱分析する

プになる幅広いピークもみられました。つまりBの方がより低温で溶け始め、口の中で溶けやすいことがわかりました。DSC だけでは26°C付近のピークが何に起因するのかわかりませんが、低融点のものを加えるなど、口溶け感を上げる工夫をしていることが考えられます。またAはピークが鋭く29°Cまで溶けないので、手へのべとつき等を防げるなど食べやすさという面を考慮していることがわかります。実際に、冬季限定のBでは一つ一つ包装されて、食べやすくしているのに対し、Aは大きな板チョコを銀紙で覆っているだけの包装で事足りています。

また、溶けた後に口に広がる食感は、粘度を指標として考えることができます。今回は、B型回転粘度計を用いて体温付近(37°C)での粘度を測定しました。回転数10rpmで測定したところ、Aは14.4Pa・s、Bは23.7Pa・sでした。つまり、Bは粘度が高く、さっと口で溶けても高い粘度で口中に残る設計がされていることがわかりました。優しい口溶けだけでなく後から濃厚な風味も感じるように、限定商品らしい設計といえます。

ガムの熱変形

体温付近にある軟化点

ガムを食べながら冷たい飲み物を飲むと急にガムが固くなってしまったことはありませんか？これは、ガムのガラス転移温度(軟化する温度)が体温付近にあり、室温では固く、口の中に入れるとちょうど柔らかくなるように、設計・調整されているからです。プラスチックに熱いお湯をかけると、プラスチックが柔らかくなり変形してしまいますが、それと同じ現象です。このように硬さなど機械的な物性が変化する温度を測るにはどうしたら良いのでしょうか？一つには、物性の変化

に伴う吸熱・発熱をDSCで測定するという方法があります。しかしDSCでは実際にどのくらい柔らかくなったかまではわかりません。より直接的に機械的物性の変化を測定する手法として熱機械的分析(TMA)があります。

図8はDSCでガムの軟化する温度を測定した結果です。測定は、2°C/分で昇温させておこないました。その結果、31°C付近でベースラインの変化がみられました。これは熱容量が変化したことを示しており、ガムの状態が変化したことを意味しています。ただし、この値は何の荷重も与えずに温度だけの因子で起こった変化です。

一方、図9はTMAで同じガムを測定した例です。9.8mN/mm²及び490mN/mm²(ピーナッツをかむ時の力くらい)の圧力をかけた状態で温度を-50°Cから50°Cまで2°C/分で昇温させていき、圧縮変形が始まる温度(軟化点)を測定しました。9.8mN/mm²では低温側から熱膨張によりサンプル長が増加していたものが9°C付近でなだらかに38°C付近から押し込まれていきます。一方490mN/mm²では2°Cで押し込みが始まりました。このように荷重をかけることで、また、その荷重の大きさによりガムの軟化点が変わることがわかりました。我々がガムを食べている時は、「かむ」という荷重をかけています。従って、今回の場合ではTMAの方がより実際の現象を再現していると考えられます。

さいごに

今回は、主に市販の加工食品を題材にして、その物性評価の一例を紹介しました。これらの熱分析は、官能評価と共に新製品の開発や加工プロセスの改善、自社製品のPRのための評価法として活用できると思います。

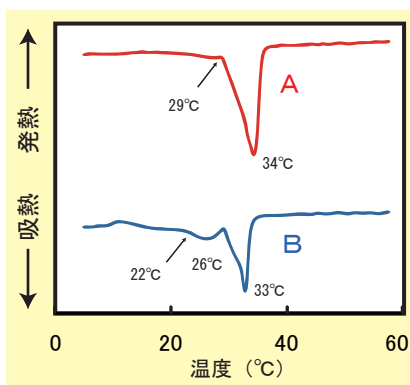


図7 DSCによる口溶けの評価

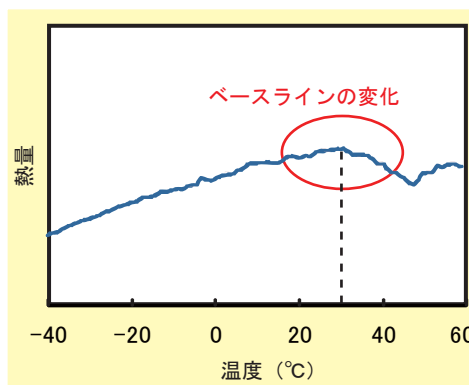


図8 DSCによる軟化温度の測定

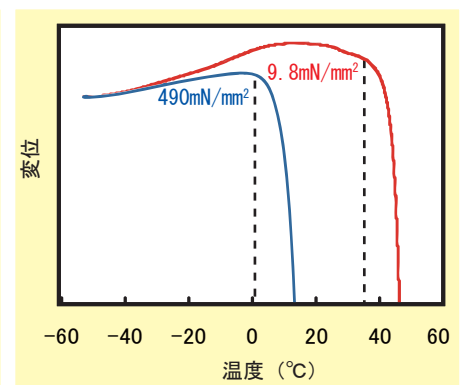


図9 TMAによる軟化温度の測定

油脂の酸化劣化を検出する

食品産業部 食品加工グループ 片桐実菜

はじめに

揚げ物などの加熱調理後の油や、油脂を含む食品を長期間保管した際に、開封時にはなかった不快な臭いや食感の変化を感じたことはありませんか。このような風味の劣化は、主に食品中の油脂の酸化に因るものです。油脂の酸化は、空気中の酸素や湿気、熱、光、金属、微生物などの様々な影響を受けて容易に発生し、食品の風味の劣化を招くのみならず、酸化後の生成物による健康への影響が危惧されます。したがって、油脂の酸化劣化の段階を正確に評価し、適切に酸化を抑制、制御することが重要です。

油脂の酸化劣化評価

油脂の酸化劣化の評価方法には、AOAC 法¹⁾や基準油脂分析試験法²⁾に規定される種々の分析方法があります。一般的には、一つの試料について、過酸化価やカルボニル価、酸価などの数種類の分析を実施し総合的に酸化度を評価します。しかし、これらの方法はいずれも特定の指示薬を用いた滴定分析であり、酸化に伴う油脂の着色が強い場合は終点を判断しにくいこともあります(図1)。また、多くの場合、分析に際してグラム単位の大量の試料が必要です。

今回紹介する TG を用いた熱重量分析法では、油脂が酸化を開始する温度、すなわち油脂を構成する脂肪酸に酸素が結合し、重量の増加が始まる温度(重量増加開始温度)を試料の酸化安定性の指標とします。着色成分による妨害を考慮する必要がなく、しかも微量で精度の良い分析が可能であり、新規の油脂酸化試験法として注目に値します。

TG による加熱油脂の分析

実験的に、食用油を 180℃で 10 分間加熱し、加熱前後の油の酸化劣化を評価しました。従来の過酸化価と酸価の分析では、加熱によりいずれの

値も上昇し、酸化が進行したことが分かります(表1)。この試料の熱重量分析で得られた TG 曲線を図2に示します。分析は、空気雰囲気下で 30℃から毎分 10℃の速度で 500℃まで昇温する条件で実施しました。加熱前後の油の重量増加開始温度を評価したところ、加熱前の油では 140℃から重量の増加が開始していることがわかりました。これは、過酸化脂質の生成に起因するものと考えられます。一方、180℃で 10 分間加熱した後の油では 120℃から重量の増加が観察されました。加熱によって重量増加開始温度が低下したことから、油が酸化しやすい状態になっていることがわかりました。

油脂の酸化劣化を防ぐ

油脂の酸化を抑制するためには、酸化を促進する要因を排除するという視点から考えます。包装資材、容器を検討してこのような要因を可能な限り排除するのも一つの方法です。食品の包装によく利用されるプラスチックのフィルムは、一見、空気を遮断しているようですが、酸素の透過を妨げるものではありません。状況に応じてガス遮断性の高いフィルムを選択する必要があります。

また、酸化防止剤を添加する手段も有効です。酸化防止剤は、抗酸化作用機構によりラジカル補足型や活性酸素消去型などの数種類に分類され、水や油への溶解性も異なります。実際の食品中の油脂は、他成分と混合した状態で存在します。添加する酸化防止剤の選択には十分な検討が必要です。

¹⁾ AOAC: Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, 16th. Ed. (1999)

²⁾ 日本油化学協会編：基準油脂分析試験法 (1999)

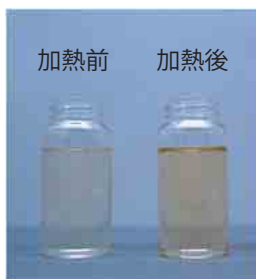


図1 油脂の酸化による着色

	過酸化価 (meq/kg)	酸価 (mg/g)
加熱前	7.9	0.06
加熱後	15.8	0.12

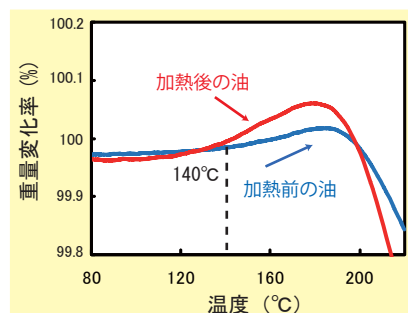


図2 油のTG曲線

設備機器

新食品産業創出支援事業（電源立地地域対策交付金）

機器名：小型高温高圧調理器

製品名（メーカー）：小型高温高圧調理機 【達人釜】FCS - KM75(三洋電機株式会社)

この設備の仕様は？

容量：78L
調理温度：低温（70～95℃）、高温（101～121℃）
調理温度と調理時間、排水温度を設定可能
F値（レトルト食品の安全性評価値）の測定と印字が可能

この設備の特徴・用途は？

- 家庭用全自動洗濯機並みの大きさの省スペースタイプです。
- 常温で長期間保てるレトルト食品の作製が可能です。
- 素材の風味を逃さず、少量の調味料で調理を行うことができます。



機器名：クラッシャー（果実・野菜粉碎機）

製品名（メーカー）：クラッシャーHC-VC型（株式会社サンフードマシナリ）

この設備の仕様は？

寸法：W900×D700×H1,070mm
破碎能力：200～300kg／時間
接液主要部：ステンレス製

この設備の特徴・用途は？

- 果実や野菜などの一般食品等の破碎を行い、粉末化や乾燥の前処理に利用できます。
- リンゴなどの果実のピューレやジュースの製造の前処理にも利用可能です。
- イージーオープン式なので使用後の掃除も簡単です。



機器名：小型秤充填機

製品名（メーカー）：小型秤充填機 4ZR-H(株式会社ナオミ)

この設備の仕様は？

充填容量：20g～1000g
充填精度：±2%以内
高温充填：90℃程度
秤制御、定量充填が可能
ホッパー部（10L）を付帯
充填物が飛び散らない制御付帯

この設備の特徴・用途は？

- 液体からジャムなどの高粘度のものまで定量充填なチューブ式充填機（ローラ - ポンプ付帯）です。
- ホットパック、加熱したサンプルを熱いうちに充填する際に安全に正確に分注が可能です。
- 200gの梅ジャムを30秒程度で充填できます。



これらの設備を利用するには？

詳しくは、食品産業部 食品加工グループまでお問い合わせください。

技術情報誌
編集・発行／和歌山県工業技術センター
和歌山市小倉60番地

発行日／2011年12月9日
TEL／073-447777
FAX／073-447770

印刷／和歌山市中之島1-4-97
住所／和歌山市中之島1-4-97
TEL／073-4315517