



岐阜大学機関リポジトリ

Gifu University Institutional Repository

ポリオール水溶液の凍結物性に関する研究

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2008-02-04 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 裏地, 達哉 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/20.500.12099/2432">http://hdl.handle.net/20.500.12099/2432</a>

氏 名 (国籍)	裏 地 達 哉 (愛知県)
学 位 の 種 類	博士 (農学)
学 位 記 番 号	農博甲第91号
学 位 授 与 年 月 日	平成9年3月14日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当
研 究 科 及 び 専 攻	連合農学研究科 生物資源科学専攻
研究指導を受けた大学	岐阜大学
学 位 論 文 題 目	ポリオール水溶液の凍結物性に関する研究
審 査 委 員	主査 岐阜大学教授 渡 邊 乾 二 副査 岐阜大学教授 加 藤 宏 治 副査 信州大学教授 細 野 明 義 副査 静岡大学教授 碓 氷 泰 市

### 論 文 の 内 容 の 要 旨

ポリオールは他の糖と比較して、非う蝕性、難消化性（低カロリー）、代謝上インシュリン非依存性、耐熱性、メイラード反応を起こさない、pHの変化に対して安定といった特徴的な機能性を併せ持つ甘味料である。これらの性質は食品加工や保存に重要であって、凍結食品の製造にもポリオールが有効利用されてきた。しかしながら、ポリオール水溶液の凍結物性をそれに相応する還元糖のものとの比較において系統的な研究はなされてこなかった。そこで、本論文では凍結または非凍結食品に必要な広範囲の濃度域（5～60%）におけるポリオール水溶液の凍結基礎物性と凍結食品物性を相応する還元糖との比較において明らかにすることを目的とした。

本検討では試料として、ポリオールはキシリトール、ソルビトール、マルチトール、ラクチトールと還元水飴を、還元糖はキシロース、グルコース、マルトース、ラクトースと水飴、およびスクロースを精製して使用した。これら糖質水溶液の凍結基礎物性として、まず凍結点を測定した。外挿法によって求めたポリオール水溶液の高濃度域（30～60%）における凍結点降下は、還元水飴を除いて還元糖のそれより小さい傾向であった。これらの水溶液ではラウールの法則が成り立たなかったが、非理想凍結点降下に関するWeastの式に良く一致した。糖質の分子量あるいは平均分子量をWeastの式によって得られた傾きから求めた。それらの値は全般に理論値に近似していた。また、凍結点降下は平均糖質重合度（ $mDP$ ）の逆数に比例した。

濃度5～30%（0.15～2.86molal）におけるポリオール水溶液の熱物性を示差走査熱

量測定(DSC)により共晶点以上0℃以下の温度域で分析し、比較として還元糖についても同様に分析した。両試料グループ共に凍結点降下度は濃度(molal)の上昇に伴って直線的に上昇し、同様のパターンであった。一方上述した試料溶液のDSC分析から氷結率とガラス転移点( $T_g'$ )を求めた。 $T_g'$ における溶質濃度( $Cg'$ (%))と不凍水量( $Wg'$ (g-水/g-溶質))を状態図とDSCの2法で評価した。DSC融解曲線の吸収曲線の熱量変化から氷結率と濃度の関係を検討したところ、氷結率は濃度の上昇と共に減少した。ポリオールと還元糖それぞれの氷結率は濃度(molal)  $\times$  (分子当たりの-OH基数)と高い相関がみられ、ポリオール水溶液の氷結率は、全般に相応する糖より僅かに高い傾向であった。

次に、凍結食品物性として、凍結硬度をレオメーター(レオナー・RE-3305, (株)山電)を用いて測定した。-2~-25℃で凍結した試料に円錐形の突き刺し用アタッチメントが一定速度で試料内に進入する際に見られた破断応力を測定し、その最大値によって凍結硬度を評価した。クリープ試験は同じくレオメーターを用い、-17℃で凍結した試料を-2℃のジャケットで覆い、円盤状アタッチメントを5mm/秒の速度で設定荷重(1000gf)を掛けたところで60秒保持し、その後除重して測定した。

濃度5~50%のポリオール水溶液のどの試料においても温度の低下に伴って凍結硬度は上昇し、一定の凍結保持温度では低濃度になるほど、同じ固形分濃度では溶質の分子量が大きい(モル濃度が低い)ほど凍結硬度は高かった。したがって、凍結硬度は溶質の濃度・分子量および凍結温度が重要な影響因子であり、 $\Delta t$ (試料の凍結点と試料を凍結した温度の差)と相関が見られた。凍結物性は氷結部分(氷結率)とそれに伴い凍結濃縮された水溶液部分(粘弾性)の総合的評価とした。このことはクリープ試験による瞬間変形部分の比較データからも支持された。また、本凍結食品物性の測定による凍結強度曲線から氷結晶形成の方向性、テクスチャーも評価できるとした。

以上の結果より、共晶点の大きな差からポリオール水溶液はその相応する還元糖より凍結下で安定であり、さらにそれに基づいて凍結物性の差が生じること、それらの凍結食品物性は、糖質の種類、分子量、濃度の違いによって生じる凍結点、氷結率、粘度が影響因子となっていることを明らかにした。これらより各種ポリオールは凍結下で安定した凍結物性調整剤として応用できること、さらにはその凍結硬度測定チャートの波形とクリープ試験によりテクスチャーの評価も可能であった。

このように、本研究によって凍結食品の物性調整剤として利用されるポリオールの0℃以下における基礎物性、および凍結食品への有効利用に関する新しい知見を示し得た。

## 審 査 結 果 の 要 旨

本審査委員会は論文の構成、内容ならびに基礎となる学術論文等について慎重に審議し、審査委員全員一致をもって本論文が岐阜大学大学院連合農学研究科の博士の学位を授与されるに値すると判定した。

審査結果の要旨は別紙に記載した。

ポリオールとその他の糖質は、食品工業で一般に柔らかいテクスチャーや水溶液の溶質結晶化抑制を目的とした凍結食品の物性調整剤として使用されてきた。近年、ポリオールは凍結食品のみならず低温下における非凍結食品でも利用されるようになってきている。しかし、これらの利用が経験に基づいたものであり、科学的に検討された報告はほとんどない。

本研究はポリオールの凍結基礎物性と凍結食品物性につき還元糖との比較のもとに検討したものであり、5章から構成されている。第1章：ポリオール水溶液の高濃度域(30～60%)における凍結点の解析、第2章：ポリオール水溶液の低濃度域(5～30%)における凍結点と氷結率の解析、第3章：ポリオール水溶液の共晶点およびガラス転移点の解析、第4章：ポリオール水溶液の凍結硬度の解析、第5章：キシリトールとマルチトール水溶液の凍結硬度とその影響因子の解析、としている。これらの内容はFood Science and Technology, Internationalに2報(2(1), 38(1996)と2(3), 167(1996))に公表しており、さらに日本食品科学工学誌に1報印刷中である。また第4と5章につき現在投稿原稿作成中である。

内容は次のように要約される。

第1章から第3章で、ポリオール(キシリトール、ソルビトール、マルチトール、ラクチトールと還元水飴)と還元糖(キシロース、グルコース、マルトース、ラクトースと水飴)を用いて凍結基礎物性を検討している。

第1章では、ポリオールと還元糖水溶液の高濃度域(30～60%)における凍結点を測定した。その結果、ポリオールの凍結点降下は還元水飴を除いて、還元糖のそれより小さい傾向であった。これらの水溶液では、ラウールの法則が成り立たなかったが、非理想凍結点降下に関するWeastの式に良く一致した。糖質の分子量あるいは平均分子量を求めたところ、一般にWeastの式によって得られた傾きから求めた値が理論値に近似していた。また、凍結点降下は平均糖質重合度(mDP)の逆数に比例するとした。

第2章では、ポリオールと還元糖の5～30%(0.15～2.86molal)水溶液の熱物性を示差走査熱量測定法により0～-52℃の温度範囲で分析した。両者の試料グループ共に凍結点降下度は濃度(molal)の上昇に伴って直線的に上昇し、相応する糖と近似していた。氷結率と濃度(molal) x (分子当たりの-OH基数)のプロットから、ポリオール水溶液の氷結率は全般に相応する糖のものより僅かに高い傾向であるとした。

第3章では、ポリオールと還元糖水溶液の示差走査熱量測定から求めた凍結点と溶解度により相平衡図を描いて共晶点を求め、さらにはガラス転移点および不凍水量を

求めた。ポリオールと還元糖間の共晶点に特に大きな差異があり、ポリオールの方がより低温で高濃度であると示した。

第4章と第5章では両試料グループの凍結食品物性を比較した。

第4章では、濃度5～50%のポリオール水溶液の凍結硬度を温度あるいは濃度との関係において測定した。凍結物性が氷結部分（氷結率）とそれに伴い凍結濃縮された水溶液部分（粘弾性）の総合的評価であるとした。

第5章では、溶質の種類による凍結硬度、テクスチャーおよび粘弾性に与える影響の差を検討している。氷結率と粘弾性は凍結硬度の重要な影響因子であり、その性質はポリオールの分子量に起因すると推測された。また、凍結強度曲線から氷結晶形成の方向性、およびテクスチャーも評価できるとした。

ポリオール水溶液はその相応する還元糖と比較して共晶点の差が大きいこと、難結晶性であることによって凍結下で安定であり、それに基づいて凍結食品物性に差が生じるとした。様々な分子量のポリオールがそれぞれの特性を生かして凍結硬度を初めとする凍結物性調整剤としての広範な応用を可能とする基礎を確立した。

このような凍結基礎物性および食品凍結物性の成果に基づき、ポリオールの凍結乳化食品系における応用を試み、有効な成果も得ている。

なお、論文の記載上の誤りを直ちに正し、最終提出の論文に備えることにした。