

修士学位論文

小麦粉焼成菓子の吸湿過程におけるクリスピー感の減少と
分子運動性変化に関する研究

2020 年度

(2021 年 3 月)

東京海洋大学大学院

海洋科学技術研究科

食機能保全科学専攻

津村 知樹

修士学位論文

小麦粉焼成菓子の吸湿過程におけるクリスピー感の減少と
分子運動性変化に関する研究

2020 年度

(2021 年 3 月)

東京海洋大学大学院

海洋科学技術研究科

食機能保全科学専攻

津村 知樹

目次

第1章 序論

1.1 研究目的	1
1.2 小麦粉焼成菓子の定義	2
1.3 小麦粉焼成菓子の微細構造	2
1.4 クリスピー感の評価	3
1.5 小麦粉焼成菓子の吸湿現象	4
1.6 NMR法の小麦粉焼成菓子への適用	4

第2章 測定理論

2.1 NMR現象	5
2.2 固体NMR法の原理	7
2.3 緩和時間と分子運動性	10
2.4 低磁場NMRによる ^1H T_2 緩和時間測定法	11
2.5 固体高分解能NMRによる ^{13}C T_1 緩和時間測定法	12
2.6 ヤング率の測定法	13

第3章 小麦粉焼成菓子の吸湿過程におけるクリスピー感と分子運動性変化の測定

3.1 実験方法

3.1.1 試料の調製	14
3.1.2 試料の保管と水分測定	16
3.1.3 物性測定	17
3.1.4 ^1H T_2 緩和時間測定	18
3.1.5 ^{13}C T_1 緩和時間測定	19

3.2 結果と考察

3.2.1 水分測定及び物性測定	20
3.2.2 緩和時間測定	25

第4章 総括

参考文献	37
謝辞	40

第1章 序論

1.1 研究目的

ビスケット類をはじめとする小麦粉焼成菓子は、多くの人々の味覚の欲求を満足させる嗜好品である¹⁾。ビスケットが航海中の船員の保存食として発明された食品であるように、小麦粉焼成菓子はその保存性と栄養価の高さから、災害状況下で使用する食品などとして現在でも世界的に関心が高い²⁾。

しかし、小麦粉焼成菓子は包装開封後、湿気によって水分吸着が進み、クリスピー感が失われてしまう。微量の水分吸着によって食品のテクスチャーが変化する現象については、日常よく知られているにもかかわらず、各種食品の物性変化について個別に検討されているにすぎない³⁾。食感⁴⁾は食品の「おいしさ」の重要な要素であり、特に小麦粉焼成菓子ではクリスピー感が商業的価値を左右する⁴⁾。そのため、吸湿によるクリスピー感の減少に着目して、分子レベルでの運動性と関連付けた根本的な解明が必要である。

本研究では、小麦粉焼成菓子を様々な湿度条件下に置き、ヤング率や破断強度などの物性とNMR (Nuclear Magnetic Resonance)法によって評価される分子運動性との関係を明らかにして、吸湿過程におけるクリスピー感喪失のメカニズムを分子運動性変化の観点から解明することを目的とした。

本研究では、小麦粉焼成菓子の吸湿における分子レベルでの変化の評価方法を確立する。この方法により様々な条件で調製した小麦粉焼成菓子やその他のスナック菓子について分析を行うことで、原料や製法の改良によるクリスピー感のコントロールの方法を見出し、各種菓子類の製造や保存、流通に応用できる知見を提供することを目指す。

1.2 小麦粉焼成菓子の定義

本項目では研究対象となる小麦粉焼成菓子の定義、菓子の微細構造における各成分の役割について確認したうえで、小麦粉焼成菓子の吸湿に関する研究状況等について紹介する。

小麦粉を主体とした菓子は、ビスケット、クッキー、クラッカーなどがあり、日本ではこれらの菓子は公正競争規約⁵⁾によりビスケット類として定義されている⁶⁾。ビスケット類の代表であるビスケットは小麦粉、糖類、食用油脂及び食塩を原料とし、必要に応じて乳、卵などを添加した食品であり、クッキーはビスケットのうち「手作り風」の外観を有し、糖分及び脂肪の合計が重量ベースで40%以上のものをいう。一方クラッカーはビスケット類のうちイーストや酵素などにより膨張させたもののことをいい、さらに形状や膨張方式によってはプレッツェル、乾パンなどに分類される。ビスケットなどの定義は国により異なるため、本論文ではビスケット類を含む小麦粉を主体とした菓子で、特にクリスピー感を特徴とするものを小麦粉焼成菓子(Flour confectionery)⁷⁾と呼ぶこととする。

1.3 小麦粉焼成菓子の微細構造

小麦粉はタンパク質含量により種類・用途が分類されており、小麦タンパク質の主成分であるグルテンが最終製品の品質の決め手となる場合が多い。小麦粉を用いた焼菓子はグルテンの形成を抑制するもの、適度に抑制するもの、促進するものの3種に分類することができる。生地調製の段階でグルテン形成をできるだけ抑制するものにはパイ、適度に抑制するものにはビスケット、促進するものには菓子パンやクレープなどがある⁸⁾。グルテンの形成を促進して作る焼菓子は発達した網目構造をとるグルテン連続層の中にデンプン粒が埋め込まれる構造をしているが、クリスピー感を特徴とする小麦粉焼成菓子はグルテンの形成を抑制して作るものであり、グルテンは連続層をほとんど形成せず、デンプン粒の「つなぎ」の役目をする²⁸⁾。

小麦粉焼成菓子の微細構造に焦点を当てた研究はパン等に関する研究と比べ少なく、タンパク質、脂質、糖がテクスチャーに与える影響はあまり解明されていない⁸⁾。図1-1はこれまでの研究事例²⁸⁾において提唱されている小麦粉焼成菓子の微細構造である。小麦粉焼成菓子は図右のように気泡を含む網目構造をしており、クッキーのように糖類と脂質の含有量が多い製品は図左下のように糖類の層がデンプン粒、脂質、凝集タンパク質を包んでいるとされており、タンパク質は網目構造を作らない。一方糖類と脂質の含有量が少ない場合、タンパク質は図左上のように最小限のグルテン網目構造を形成し、菓子の形状を維持するとされる。

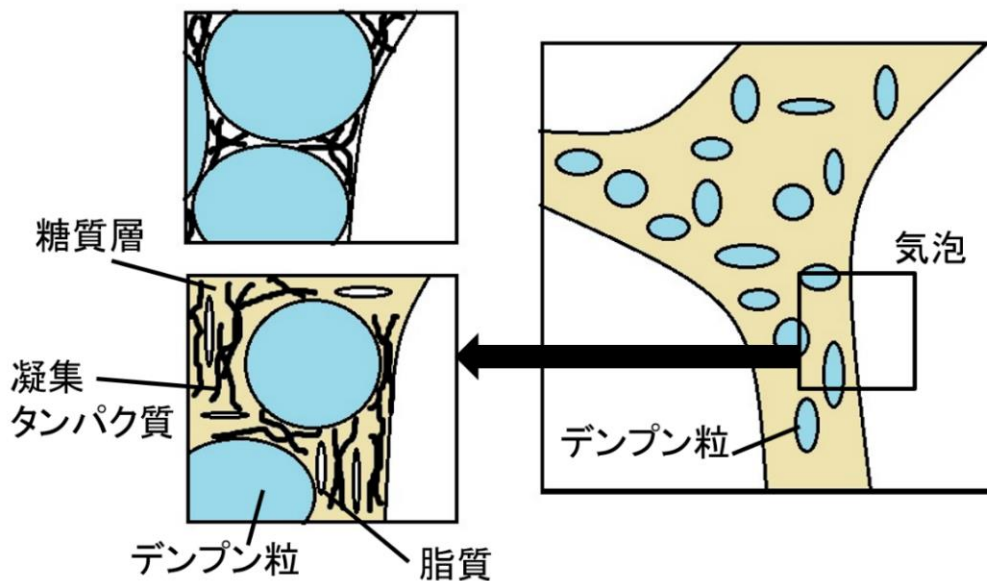


図 1-1 小麦粉焼成菓子の微細構造

食塩は生地の粘稠度、凝集性を高めて作業効率を向上させる役割がある。砂糖などの糖類は焼成中に溶解して生地中に広がり、焼成・冷却後はガラスのような状態となり、ビスケットにクリスピー感を与えるとされる。また、タンパク質とデンプン粒を分散させてグルテンの連続的な層の形成を防ぐことにより、破断しやすい性質を与えると考えられている。脂質はグルテン連続層の形成を妨げ、破断しやすい性質を与えるほか、製品の「くちどけ」に影響を与えるとされている²⁾。

1.4 クリスピー感の評価

食品のテクスチャーは複雑である。日本で最も頻繁に使用されるテクスチャー用語は「硬さ (Hardness)」であるが、欧米では本研究で着目する「クリスピー感 (Crispiness)」がより一般的に使用される。日本では、硬さ (Hardness)、固さ (Firmness)、堅さ (Toughness)といったテクスチャー用語が広く使用されているが、一般の消費者はこれらの用語を厳密に区別せずに使用している。そのため、テクスチャー評価の手法として用いられる機器による物性測定と官能評価の間には矛盾が生じる場合も多い。官能評価では、テクスチャーを説明する用語をパネリストがよく理解する必要があることから、テクスチャー用語の定義やパネリストのトレーニングの問題を引き起こすなど、課題が多い⁹⁾。本研究においては、小麦粉焼成菓子が吸湿により、ヒトが感じる「クリスピー感」が減少することを前提として、物性測定によってテクスチャーを評価する。物性測定においては、硬さが押し込み初期のヤング率、堅さが破断強度と対応するが、クリスピー感はひとつのパラメータで表現することはできない。これまでの研究では、ヤング率及び破断強度の組み合わせをクリスピー感の指標としている場合が多く、さらには破断時に試料から発せられる音をクリスピー感の指標として分析する例もある⁴⁾¹⁰⁾¹¹⁾。本研究では、これまでの事例を基に、押し込み初期のヤング率及び破断強度をクリスピー感の指標として取り扱うこととする。

1.5 小麦粉焼成菓子の吸湿現象

小麦粉焼成菓子の吸湿現象については、マクロ物性の観点からの研究事例があり、油脂配合量の多いクッキーなどは吸湿するに従いヤング率と破断強度がともに低下し、油脂配合量の少ないビスケット、クラッカーなどは水分活性 0.68 程度までヤング率は低下するが破断強度はあまり変化しないことがわかっており、グルテンの網目構造の発達度などが吸湿時の物性変化の傾向に影響を与えると考えられている³⁾⁷⁾¹²⁾。しかし、吸湿過程においてそれぞれの成分がどのような物性変化を与えているか、分子レベルでの運動性の観点から研究した例はほとんどなく、解明が必要である。

1.6 NMR の小麦粉焼成菓子への適用

NMR 法は、固体状食品の分子運動性評価に有効な手段である。小麦粉焼成菓子については、試料全体の分子運動性について評価が可能な低磁場 NMR 装置 (LF-NMR) を用いた研究が行われており、緩和時間の変化から、ビスケット原料中のショ糖の減量によりビスケット全体の分子運動性が高まる一方、脂質を減量すると分子運動性が低下することがわかっている。このとき、ショ糖の減量が破断強度の低下、脂質の減量が破断強度の増加に影響したことから、分子運動性の変化が破断強度の変化と対応していることが分かっている¹³⁾¹⁴⁾。しかし、小麦粉焼成菓子の吸湿過程について LF-NMR 法によって研究を行った事例はほとんどない。一方、固体 NMR (Solid-State NMR, SS-NMR) 法は、食品の成分ごとの分子運動性評価が可能であるが、小麦粉焼成菓子の研究において SS-NMR を用いられた例はほとんどない。筆者らはこれまでにパンの老化現象について SS-NMR により研究を行っており、デンプン、グルテンそれぞれの分子運動性を評価することに成功している¹⁵⁾。そこで、本研究では SS-NMR を用い、小麦粉焼成菓子の吸湿過程における成分ごとの分子運動性評価を試みた。

第2章 測定理論

2.1 NMR 現象¹⁶⁾

核は正の電荷をもち、自転している。このとき、磁場を発生するため、核はある物理量と方向を持っているとみなせる。この物理量を、核磁気モーメント(核スピン)という。

核を外部磁場 B_0 に置くと、核は円錐形を描きながら回転する。これをラーモアの歳差運動という(図 2-1)。 B_0 中に置かれた大きさ μ の核磁気モーメントは、(1)式のエネルギー E をもつ。

$$E = \mu B_0 = (m\gamma h/2\pi)B_0 \quad (1)$$

ここで、 h はプランク定数、 γ は核磁気回転比である。 m は $I, I-1, I-2, \dots, -I$ で表される。 I は核スピン量子数で、核の種類により固有の値を持つ。

^1H と ^{13}C は $I=1/2$ であるから、 m は $-1/2, 1/2$ の2つをとる。この2つのエネルギー準位を α 準位、 β 準位といい、そのエネルギー E_α, E_β は次のようになる。

$$E_\alpha = (-1/2)\gamma h B_0 / 2\pi \quad (2)$$

$$E_\beta = (1/2)\gamma h B_0 / 2\pi \quad (3)$$

これらは外部磁場と同じ方向か、 180° 反対方向の核スピンである。このような外部磁場中でエネルギー準位の分裂をゼーマン分裂という(図 2-2)。エネルギー準位の分裂間隔は ΔE は、次のようになる。

$$\Delta E = \gamma h B_0 / 2\pi \quad (4)$$

ΔE は、核の化学的環境になって異なる。また、エネルギー準位の低い α 準位の核スピンの方がわずかに数が多い。

ここで、核に ΔE と等しいエネルギー $h\nu$ をもつラジオ波を核に照射すると、 α 準位のわずかに過剰な核スピンはエネルギーを吸収して β 準位になる。このときの ν は共鳴周波数という。この周波数は、ラーモアの歳差運動の周波数と等しい。 β 準位になった核は、やがてエネルギーをラジオ波として放出してもとの準位に戻り、この過程を緩和という。以上の一連の現象が NMR という。

NMR 装置では、化学的環境の異なる核を一度に観測するために、あらゆる周波数を含んだラジオ波である「パルス」を照射する。パルス照射後、それぞれの核がもとのエネルギー状態に戻るまでのラジオ波を時間を横軸とした信号として観測すると、振動しながら減衰するシグナルとなる。これを FID (Free Induction Decay) という。FID は ΔE の違いに由来する様々な周波数成分を含んでおり、これをフーリエ変換することによって横軸に周波数、縦軸に信号強度をとったスペクトルに変換することができる。ただし、化学的環境の違いによる ΔE は微小であるため、周波数の違いもごくわずかとなる。そのため、周波数の違いを装置の操作周波数で割り、化学シフトとして規格化を行う。このようにして得られるデータが、NMR スペクトルである(図 2-3)。

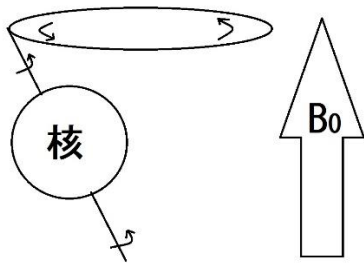


図 2-1 ラーモアの歳差運動

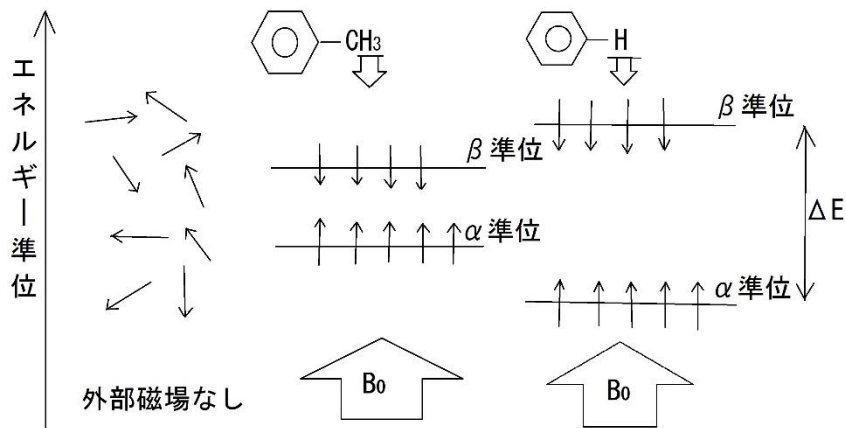


図 2-2 外部磁場中のゼーマン分裂

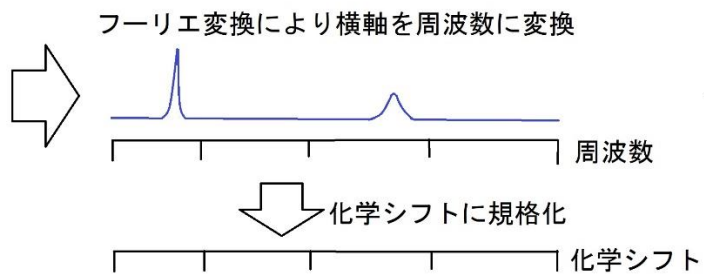
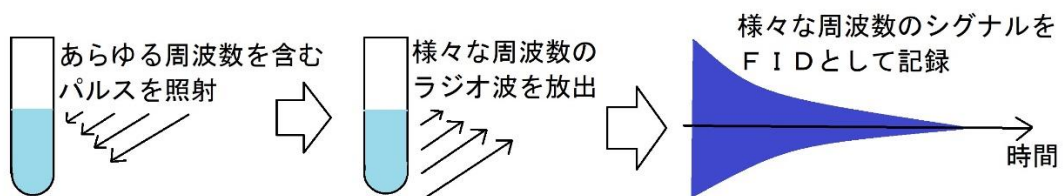
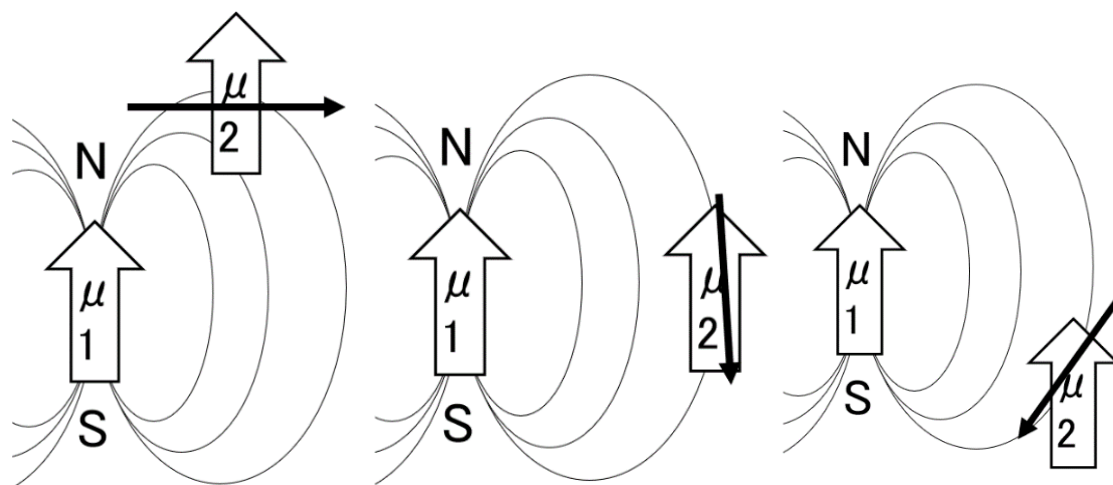


図 2-3 パルス照射から NMR スペクトルを得るまで

2.2 固体 NMR 法の原理^{16) 17) 18) 19) 20)}

NMR 装置は従来溶液のみを測定対象としてきたが、1980 年代から固体を測定できる装置も普及するようになった。SS-NMR が普及したのは、MAS (Magic Angle Spinning) の開発がきっかけである。

ここで、2つの核スピン μ_1 と μ_2 があるとする。 μ_1 の近くにある μ_2 は、 μ_1 まわりに発生する双極子磁場の影響を受ける(図 2-4)。この作用を双極子双極子相互作用(DD、Dipole-dipole Interaction)という。溶液 NMR の場合、分子は溶液中で高速回転しているため、DD はある一定時間のうちに外部磁場に対して正負様々な値をとり、合計すると 0 になるため、得られる FID には DD の影響が含まれない。一方、固体では分子がほとんど回転しないために、FID には正負の DD の影響が含まれ、スペクトルのピークは分裂してしまう。



→ 双極子磁場
M2が μ_1 の双極子磁場の影響を受ける。
分子の回転により双極子磁場が変化するが、
全て足し合わせると0になる。

図 2-4 双極子双極子相互作用

一方で、固体であっても試験管を高速回転することで分子を機械的に回転させれば、DD を 0 に平均化することができる。さらに、2核間の DD の強さは、2つの核を結んだ線と外部磁場の角度を θ としたときに、 $(3\cos^2\theta - 1)$ と距離に依存した関数で表される。 $\theta = 54.74^\circ$ であるとき、相互作用は理論上 0 となる。SS-NMR ではこの原理を用い、試験管を外部磁場の方向に対して 54.74° 傾け、高速回転させる。これを MAS という。なお、一般的に SS-NMR では数~数十 kHz の MAS をかけるが、溶液中の分子の回転は MAS の速度より数千倍速く、例えばタンパク質のユビキチン分子は溶液中を 30 MHz くらいで回転している。したがって、MAS だけで DD の影響を完全に消去することはできない。そこで、FID を取得中の時間 (Acquisition time) は ^1H にデカップリングパルスをかけることで、DD の影響が消去されたスペクトルを得ることができる。

固体を NMR 法で測定する場合のもうひとつの問題として、緩和時間の長さが挙げられる。パルスを核に照射後、磁化ベクトル(それぞれの核磁気モーメントの和)が照射前の状態に戻るまでの時間を緩和時間という。緩和時間が長いと、短い待ち時間(Repetition time、D1)で積算測定するとシグナル/ノイズ比(S/N 比)が向上しない。特に ^{13}C の場合、同位体存在比が低いいため感度が悪く、測定が困難となる。そこで、交差分極(Cross Polarization、CP)法という手法が開発された。

NMR 装置は、 β 準位の核スピンよりわずかに多い α 準位の核スピンのエネルギー移動の様子を観測している。したがって、 α 準位と β 準位のスピンの数の差が大きな核ほど感度が良くなる。この数の差が大きな核は、分極が大きな核であるといい、 ^1H は分極が大きく、 ^{13}C は分極が小さい。CP の基本となるアイデアは、 ^1H の大きな分極を、 ^{13}C の小さな分極に移すこと(分極移動という)であり、これにより ^{13}C の感度は向上する。分極移動を起こすためには ^1H と ^{13}C 間でエネルギーのやり取りを行う必要があり、これを可能にする条件を Hartmann-Hahn 条件という。

ここで、2 組のスピン I、S を考える。それぞれのスピンは B_0 中でラーモア周波数 ω_0 をもって歳差運動している。

$$\omega_0^I = \gamma_I B_0 \quad (5)$$

$$\omega_0^S = \gamma_S B_0 \quad (6)$$

ここで、I、S の動きをそれぞれの ω_0 によって回転している座標系で表す(回転座標系)。それぞれにラジオ波を照射すると、I、S はラジオ波磁場 B_1 によって周波数 ω_1 で歳差運動する。

$$\omega_1^I = \gamma_I B_1^I \quad (7)$$

$$\omega_1^S = \gamma_S B_1^S \quad (8)$$

このとき、照射するラジオ波の条件を次のようにする。

$$\gamma_I B_1^I = \gamma_S B_1^S \quad (9)$$

この状態が Hartmann-Hahn 条件である。

以上の MAS と CP を利用した ^{13}C 固体 NMR 法を、 ^{13}C CP/MAS 法という。CP/MAS 法のパルスシーケンスは図 2-5 のようになる。

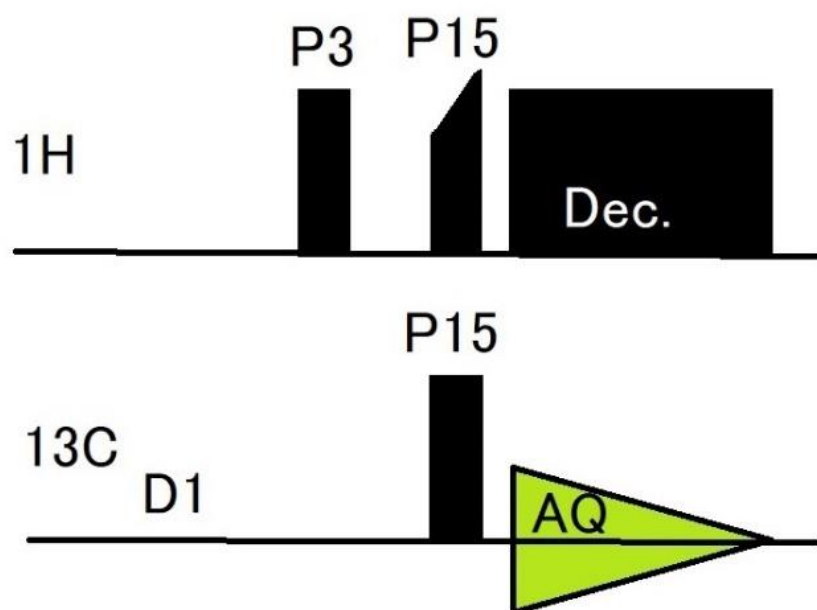


図 2-5CP/MAS 法のパルスシーケンス

Hartmann-Hahn 条件を満たすパルスはコンタクトパルスといい、コンタクトパルスを照射する時間(図中の P15)をコンタクトタイム(Contact time)という。CP/MAS 法は、分子運動性の分析にも有効な手段である。CP の効率は運動性が低い分子ほど向上するため、分子運動性が低い核ほど、信号強度は大きくなる。

2.3 緩和時間と分子運動性

緩和時間は、分子運動性を評価する上で重要な指標となる。緩和時間は T_1 と T_2 の 2 種類がある。はじめに緩和過程について説明し、2 種の緩和時間を定義する。図 2-6 は回転座標系で、上段は緩和過程における核磁気モーメントの様子、下段は磁化ベクトルの様子を示している。

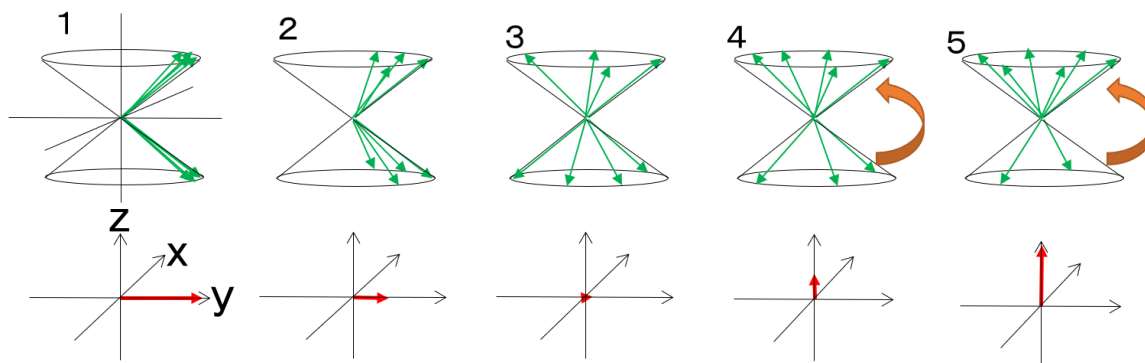


図 2-6 回転座標系における核磁気モーメント、磁化ベクトルの変化(緑矢印が核磁気モーメント、赤矢印が磁化ベクトル)

図中 1 は 90° パルス照射した直後の状態を示している。それぞれの核磁気モーメントはパルス照射後にばらばらにまわりはじめ、3 の状態では核磁気モーメントはまんべんなく散らばった状態になるため、磁化ベクトルはゼロとなる。1 から 3 までの過程では、X-Y 平面上で磁化ベクトルが小さくなり、最後にはゼロとなる。この状態となるまでの時間を T_2 緩和時間という。次に、パルス照射によって β 準位となった一部の核磁気モーメントが α 準位に戻る。このため、磁化ベクトルは徐々に Z 軸方向に大きくなり、パルス照射前の状態と同じ 5 のようになる。このように、磁化ベクトルが Z 軸方向に元に戻るまでの時間を T_1 緩和時間という¹⁶⁾。 T_1 緩和時間と T_2 緩和時間は、分子運動性と関連があり、相関時間と緩和時間の関係を図に表すと図 2-7 のようになることが知られており、これを BPP Theory という。相関時間は、分子運動性と関係があるパラメータである¹⁶⁾²¹⁾。

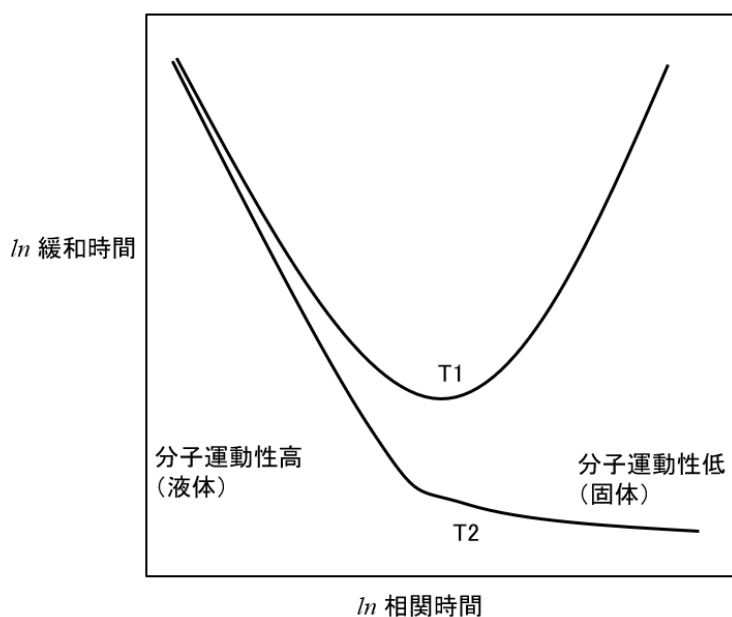


図 2-7 緩和時間と分子運動性の関係

2.4 低磁場 NMR による ^1H T_2 緩和時間測定法

本研究では、Solid echo 法により ^1H T_2 緩和時間を測定する。Solid echo 法は、短い T_2 の観測を得意とするため²²⁾、 T_2 緩和時間の短い固体の測定に最適である。Solid echo 法のパルスシーケンスは図 2-8 の通りである。

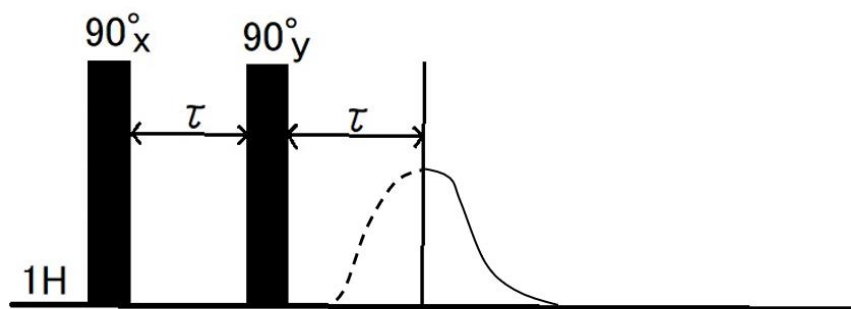


図 2-8 Solid echo 法のパルスシーケンス

Solid echo 法で得られる FID から、分子運動性の低い早い緩和と分子運動性の高い遅い緩和の 2 成分に分けて T_2 緩和時間を算出する場合、初期の信号強度 I_0 、時間 t の時の信号強度 $I(t)$ を用い、式(10)により求める²³⁾²⁴⁾。

$$I(t) = I_0 \left\{ f_s \exp \left[- \left(\frac{t}{T_{2,\text{rigid}}} \right)^w \right] + (1 - f_s) \exp \left[- \left(\frac{t}{T_{2,\text{soft}}} + \gamma^2 G^2 D t^3 \right) \right] \right\} \quad (10)$$

ここで、 f_s は緩和が早い成分(分子運動性の低い成分)の割合、 $T_{2,\text{rigid}}$ は分子運動性の低い成分の緩和時間、 $T_{2,\text{soft}}$ は分子運動性の高い成分の緩和時間である。 w はワイブル係数で、1 から 2 の

値をとる。分子運動が十分に早い場合には 1、十分に遅い場合には 2 になるとされる。本研究では、 w を変えてフィッティングを行い、最も実験値とのずれが少ない値を採用する。 $\gamma^2 G^2 D t^3$ は拡散項で、時間 t における分子の拡散を表している。 γ は核磁気回転比、 G は磁場の不均一性による空間内の磁場勾配、 D は拡散係数である²²⁾²³⁾²⁴⁾。

2.5 固体高分解能 NMR による ^{13}C T_1 緩和時間測定法

固体高分解能 NMR を用いる場合、成分毎の緩和時間を測定することができる。本研究では、Torchia 法により ^{13}C T_1 緩和時間を測定する。Torchia 法は、コンタクトパルスを用いた手法で、パルスシーケンスは図 2-9 のようになる。

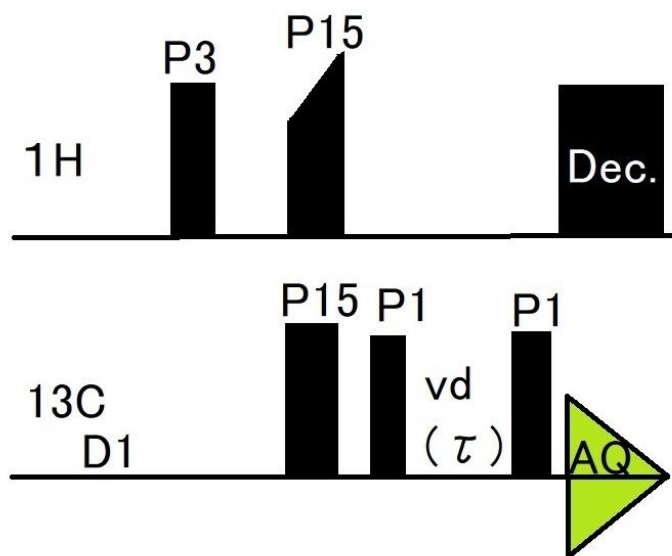


図 2-9 Torchia 法のパルスシーケンス

回転座標系において、はじめ+Z の方向を向いていた磁化ベクトルは、コンタクトパルス(P15)により Y 軸方向に向きを変える。続いて、90°パルス(P1)により-Z 方向に向きを変える。その後、時間 τ だけ待っている間に、磁化ベクトルはゼロに近づいていく。この過程の途中で再び 90°パルスを照射すると磁化ベクトルは Y 軸に戻る。Torchia 法ではこの時の信号減衰を観測する。 τ が短い場合は得られる信号は強いが、 τ を長くすると磁化ベクトルがゼロに近い状態で信号を観測することになるため、信号強度が弱くなる。 τ がゼロのときの信号強度を I_0 とすると、時間が τ の時の信号強度 $I(\tau)$ と緩和時間の関係は、式(11)のようになる。

$$I(\tau) = I_0 \exp(-\tau/T_1) \quad (11)$$

この式によって、 T_1 緩和時間を算出することができる²⁵⁾。

2.6 ヤング率の測定法²⁶⁾²⁷⁾²⁸⁾

断面積 A 、長さ l の物体があり、これに力 F を加えて Δl だけ引き伸ばしたとする。この時、歪 γ と応力 σ は次のように定義できる。

$$\gamma = \frac{\Delta l}{l} \quad (12)$$

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (13)$$

完全弾性体の場合、フックの法則が成立することから、(12)、(13)式を用いて次の式が成り立つ。

$$\sigma = E\gamma \quad (14)$$

このとき、 E をヤング率(Young's modulus)といい、物体のかたさの指標となる。しかし、(14)式によりヤング率を定義した場合、物体の伸びに伴う断面の縮みは考慮されていない。したがって、食品をはじめとする粘弾性体のヤング率を厳密に定義するには、物体の伸びに伴う断面積変化を表すパラメータが必要である。物体をある方向に伸ばしたとき、伸ばした方向の歪を γ_1 とし、それに伴って断面が縮んだ時、その歪を γ_2 とすると、両者の比は次のように表せる。

$$\nu = -\frac{\gamma_2}{\gamma_1} \quad (15)$$

ν はポアソン比といい、物体により固有の値を持つ。

ここで、ポアソン比を考慮した上で、押し込み初期のヤング率を表すことを考える。半無限体試料に対して球圧子を押し込むとき、次の式が成り立ち、これをヘルツ(Hertz)の弾性接触理論という。

$$F = \frac{4}{3} \frac{E}{1-\nu^2} \left(\frac{\Phi}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \delta^{\frac{3}{2}} \quad (16)$$

ここで、 F は押し込み荷重 (N)、 Φ は球圧子の直径 (m)、 δ は押し込み量 (m)、 E はヤング率 (Pa)、 ν はポアソン比である。この理論に従えば、試料のポアソン比が既知である時、球圧子を試料に押し込むことでヤング率を算出することができる。

第3章 小麦粉焼成菓子の吸湿過程におけるクリスピー感と分子運動性変化の測定

3.1 実験方法

3.1.1 試料の調製

本研究では、小麦粉焼成菓子の成分ごとの分子運動性変化に焦点に置いている。SS-NMRによる小麦粉焼成菓子の研究例はほとんどないことから、できるだけ構成成分を単純にして測定を行い、その後原料を増やして諸成分の評価を行うことが望ましい。そこで、本実験では各小麦粉焼成菓所に共通する原料のみを使用した試料で実験を行った。調製法は図 3-1 の通りで、焼成までの工程はすべて室温で行った。薄力粉 110 g (バイオレット、日清製粉)、塩化ナトリウム 3 g、蒸留水 60 ml を原料とした。ボウルに薄力粉、塩化ナトリウム、蒸留水を入れ、生地がまとまるまでスプーンで混ぜ、ハンドブレンダー(MQ9035X、BRAUN)で 10 秒攪拌、10 秒休みのセットを 10 回繰り返した。その後、容器に密閉状態でドウを 20 分間放置してから、生地を手で伸ばし、打ち粉 10 g(バイオレット、日清製粉)をすべて使いきれるように調節しながらまぶし、パスタマシーン (ATLAS150-CLASSIC、MARCATO) で厚さ 1.5 mm の板状にした。次に包丁で 1.5 cm×5 cm にカットし、穴あけ(nico キッチン パリパリのり切り隊、Arnest)で 5 mm 間隔で両面に穴をあけ、クッキングシート(クックパーEG、旭化成)に並べた。なお、出来上がった成形生地は焼成開始までの間室内に放置すると速やかに乾燥が進んでしまう。クラッカーやパンなどは乾燥を防ぐため、通常相対湿度 75~85%程度で発酵が行われることから²⁹⁾³⁰⁾³¹⁾、この条件に近い KCl 飽和水溶液を入れたデシケータ内で、室温で保管した。このとき、相対湿度は 84%程度となる(JIS7920: 2000)。焼成は、予熱しておいた家庭用オーブン(NE-TY153、Panasonic)で 180 °C、10 分間行った。焼成は図 3-2 左のように、高さ 2 cm の土台に金属製パンチングボードを置き、クッキングシートに乗せた成形生地、パンチングボード、陶器おもりの順に重ねた。土台、パンチングボード、おもりも予熱を行った。焼成後の試料は図 3-2 右のようになった。

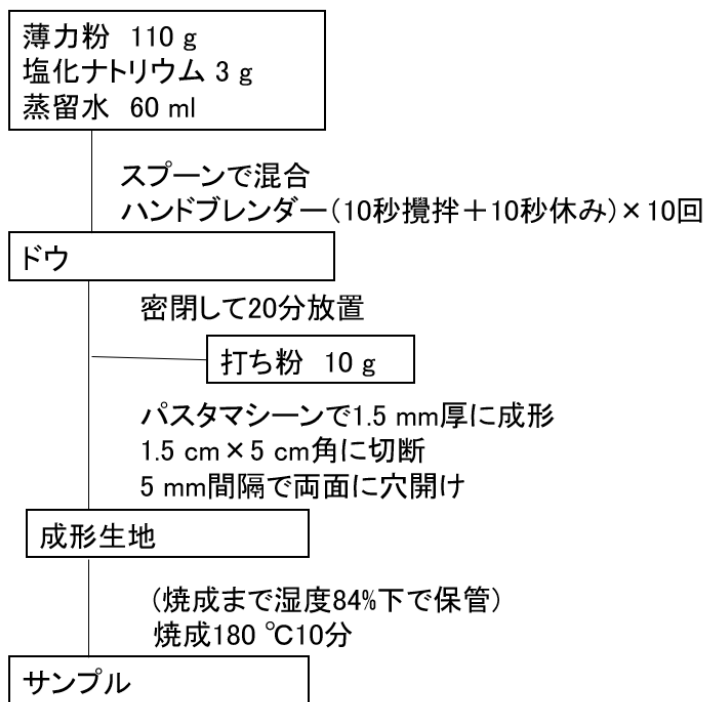


図 3-1 試料の調製



図 3-2 (左)焼成時の様子 (右)焼成後の試料

3.1.2 試料の保管と水分測定

焼成後の試料は、4段階の湿度条件で保管し、試料の水分活性が平衡状態となるまで待つてから各種試験に供した。保管温度は25℃とし、平衡状態となるまでの保管期間は肥後ら⁷⁾¹²⁾及び Arimi ら³²⁾の研究事例に基づき2週間とした。表3-1の通りの25℃における湿度条件(JIS7920:2000)を飽和塩類溶液などで作り、プラスチック製密封ケースで保管した。ケースを閉じる前にはアルゴンガスを静かに入れてできるだけ空気を追い出した。すべてのケースに弁当用抗菌シート(ワサガード、虎変堂)を入れ、湿度97%ケースには高湿度用脱酸素剤(エージレス FX-202、三菱ガス化学)、他ケースには一般用脱酸素剤(エージレス ZP-202、三菱ガス化学)を入れ、図3-3の状態に保管した。これらの試料は0%試料、43%試料、75%試料、97%試料と呼ぶこととする。なお、焼成後に粗熱をとった試料及び2週間保管後の各試料について、水分測定を105℃常圧乾燥法で行った。

表 3-1 25℃における湿度条件

調湿材	シリカゲル	K ₂ CO ₃ 飽和水溶液	NaCl 飽和水溶液	K ₂ SO ₄ 飽和水溶液
相対湿度%	0に近い	43.2	75.5	97.6

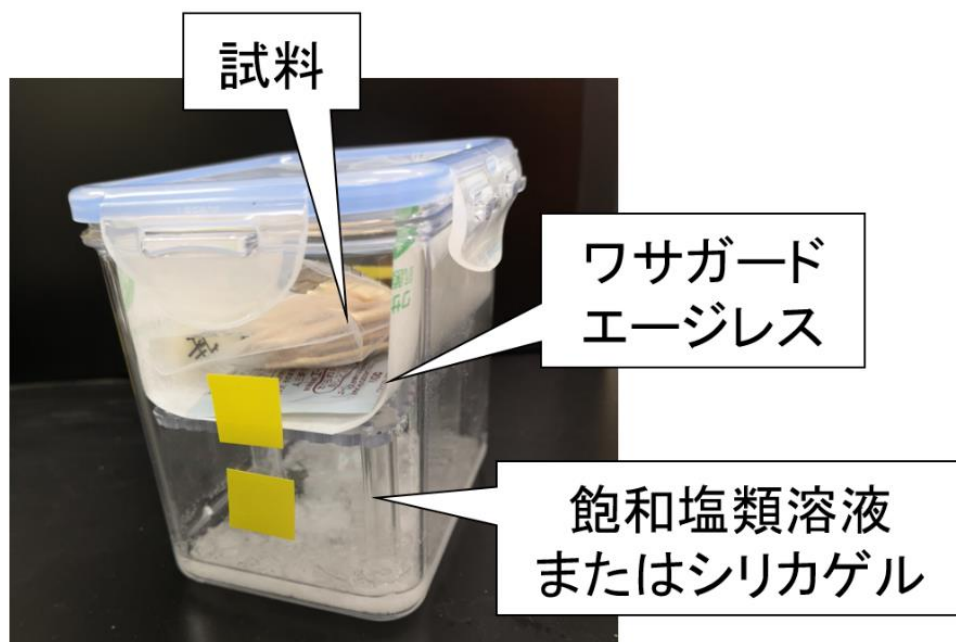


図 3-3 試料の保管

3.1.3 物性測定

物性測定では、押し込み初期のヤング率及び破断強度を算出した。図 3-4 のように、直径 3 cm の穴が開いたサンプル台に試料を載せた。試料をそのまま載せただけでは、押し込み途中に表面の小さな凹凸によって試料が移動する可能性があるため、試料両端に上からゴムマットをかぶせ、その上からねじ付きアクリル板で固定した。試料中心にレオメーター(RTC-2002D、レオテック)で直径 10 mm 球状プランジジャーを 5 cm/min で押し込み、データは 15BX Data recorder 7.11(ダックス技研)により記録した。次に、得られた応力-歪曲線をヘルツの弾性接触理論の式に基づきフィッティングし、押し込み初期におけるヤング率及び破断応力を算出した。データ処理にはプログラミングソフト Mathematica 12 (Wolfram)を用いた。なお、ヤング率算出にあたり必要となるポアソン比は、門脇ら⁴⁾の研究事例に基づき 0.3 とした。図 3-5 は 0%試料のフィッティングの例である。実測の応力-変位曲線がヘルツの式と近似する範囲は試料によって異なることから、それぞれの試料について、実測値とフィッティングした曲線のずれが最も小さくなるようにフィッティング範囲を設定した。

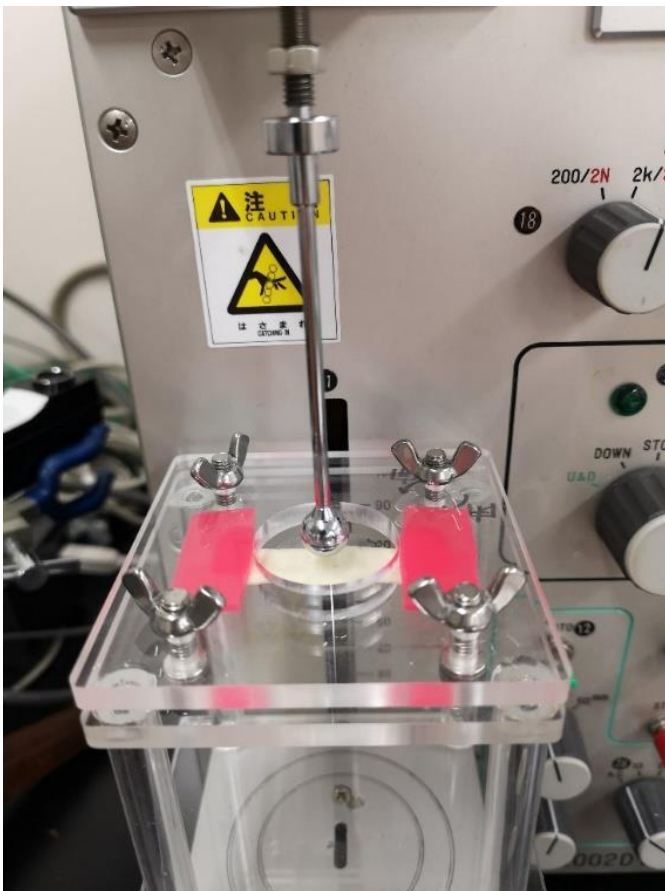


図 3-4 物性測定

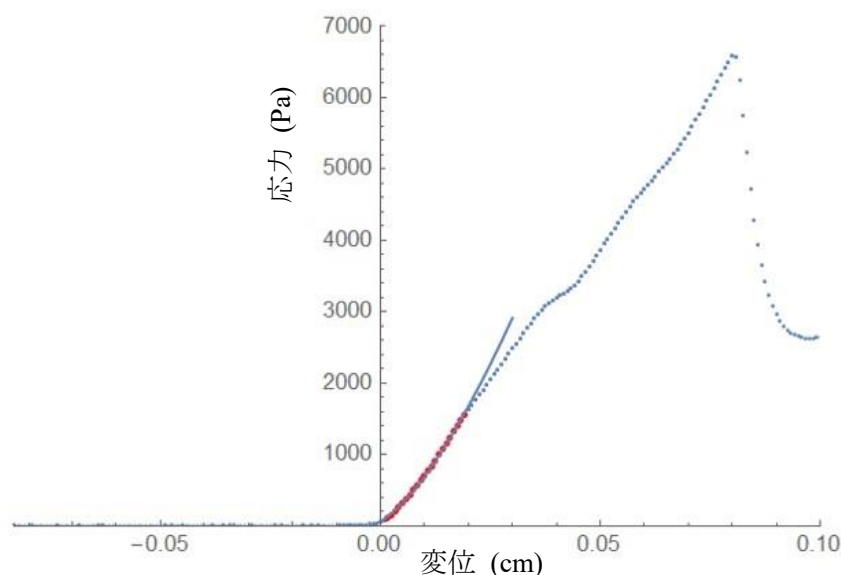


図 3-5 プログラミングソフト Mathematica によるヘルツの式のフィッティングの例(プロットは実測値、実線はヘルツの式によるフィッティング結果、赤色プロットがフィッティングに用いた範囲を表す。縦軸は荷重をプランジャの断面積で割り見かけの応力としている。)

3.1.4 ^1H T_2 緩和時間測定

$^1\text{H} T_2$ 緩和時間測定は低磁場 NMR Maran Ultra 23(Oxford Instruments)を用いた。各試料について 2 枚取り出し、チャック付きポリ袋に入れ袋の上からたたき割り、外径 10 mm の NMR 用試験管に詰め、密閉してから、パラメータを表 3-3 のように設定して室温で測定した。緩和時間の算出は、式(10)に基づき、Mathematica 12 (Wolfram)で行った。なお、ワイブル係数 w は、フィッティングの試行により、最も実験値からのずれが少ない 1.68 を採用した。

表 3-3 $^1\text{H} T_2$ 緩和時間測定のパラメータ

パルスシーケンス Solid echo 法	
Repetition time	5 s
τ	0.2 ms
積算回数	32

3.1.5 ^{13}C T_1 緩和時間測定

デンプンおよびタンパク質の緩和時間を個別に評価するため、固体高分解能 NMR による ^{13}C T_1 緩和時間測定を行った。AVANCE II 400WB spectrometer (Bruker) に 4mm HRMAS プローブを使用して測定した。各試料をチャック付きポリ袋に入れ袋の上からたたき割り、外径 4 mm ジルコニアローターに図 3-6 のように破片を約 100 mg 入れた。パラメータを表 3-2 のように設定し、室温で測定を行った。なお、デンプンとタンパク質は信号強度、緩和時間が大きく異なるため、パラメータを変えて測定を行った。外部標準物質による化学シフトの補正は、アダマンタンの高周波共鳴を 38.56 ppm (TMS 基準) とした³³⁾。緩和時間の算出は、式(11)に基づき、Topspin 3.6 Dynamics Center (Bruker) で行った。

表 3-2 ^{13}C T_1 緩和時間測定のパラメータ

パルスシーケンス	Torchia 法
MAS	8 kHz
Repetition time	3 s
Contact time	2 ms
Acquisition time	0.015 s
デンプン測定用 τ	0.01、1、3、10、30 s
デンプン測定積算回数	3072
タンパク質測定用 τ	0.01、0.03、0.1、0.3、1 s
タンパク質測定積算回数	10240

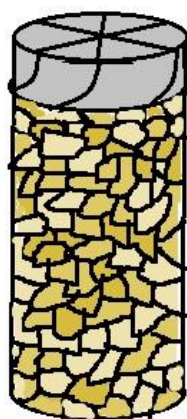


図 3-6 試料のローターへの詰め込み

3.2 結果と考察

3.2.1 水分測定及び物性測定

各試料の水分測定結果は表 3-4 の通りとなり、試料の相対湿度と水分含量の関係は図 3-7 のようになった。43%試料～97%試料の水分含量はこれまでの研究事例³⁾と同じ傾向を示した。水分等温吸着曲線は S 字カーブを描き、水分活性が 0 のときは水分含量も 0%となるが、本実験では 0%試料の水分含量が 4.6%であったことから、相対湿度は完全には 0%になっていなかったことが分かる。ただし、今後 0%試料について図であらわすときは相対湿度を 0%として表示する。焼成後の試料の水分含量は 6.5%であったことから、0%試料は乾燥状態、43%試料以降は吸湿状態となっていることがわかる。

表 3-4 各試料の水分測定結果

試料	平均水分含量%
0%	4.57
43%	8.25
75%	14.2
97%	25.8
焼成後	6.50

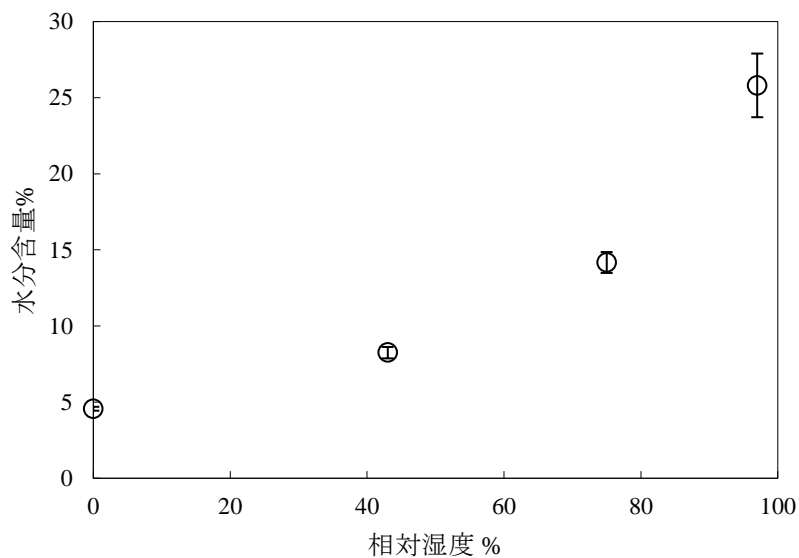


図 3-7 相対湿度と水分含量の関係 (n=4)

物性測定の結果、ヤング率及び破断応力は図 3-8 及び図 3-9 の通りで、各試料の荷重—変位曲線は図 3-10、図 3-11 の通りとなった。ヤング率は 0%試料と 43%試料でほとんど差がなく、75%試料及び 97%試料では急激に減少したことから、吸湿過程においては水分活性が 0.43 程度となるまでは乾燥状態と比べヤング率がほとんど変化せず、その後急激な減少が始まっているようにみられる。一方破断強度は 0%試料では大きくばらついた。0%試料と 43%試料を比べると、吸湿初期において破断強度がわずかに上昇しているように見え、その後 75%試料では破断強度の減少が始まっているように思われる。しかし、0%試料と 75%試料では平均値にほとんど違いはなかった。また、スチューデントの t 検定においても、0%試料と比較したとき、43%試料及び 75%試料は有意差が認められなかった。したがって吸湿過程において、ヤング率の低下が先行して始まり、破断応力の低下については水分活性 0.75 を超えるまで始まらないと考えられる。

これまでの研究事例³⁷⁾¹²⁾では、脂質の少ない小麦粉焼成菓子の場合、水分活性 0.68 程度まではヤング率が低下する一方で破断強度はあまり変わらないことが分かっており、本実験結果と傾向が同じである。

なお、これまでの官能検査による研究事例では、吸湿によるクリスピー感の明らかな減少を感じられる水分活性が 0.40~0.55 の範囲であったことから³⁴⁾³⁵⁾³⁶⁾、その領域前後で大きく変化した物性測定のパラメータが、ヒトが感じるクリスピー感に与える影響が大きいと考えられる。しかし、本実験結果では官能検査によるクリスピー感の減少が始まる点が分かっていないため、どちらの物性がクリスピー感減少に与える影響が大きいかは本実験結果だけでは判断できない。

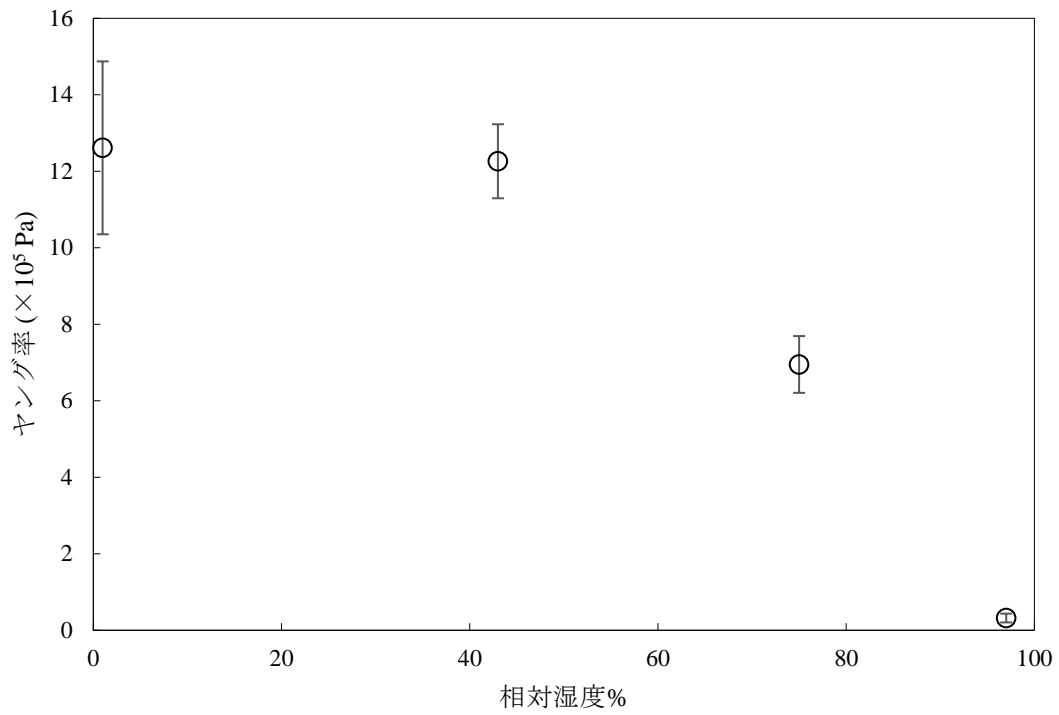


図 3-8 異なる湿度条件下におけるヤング率の変化 (n=8)

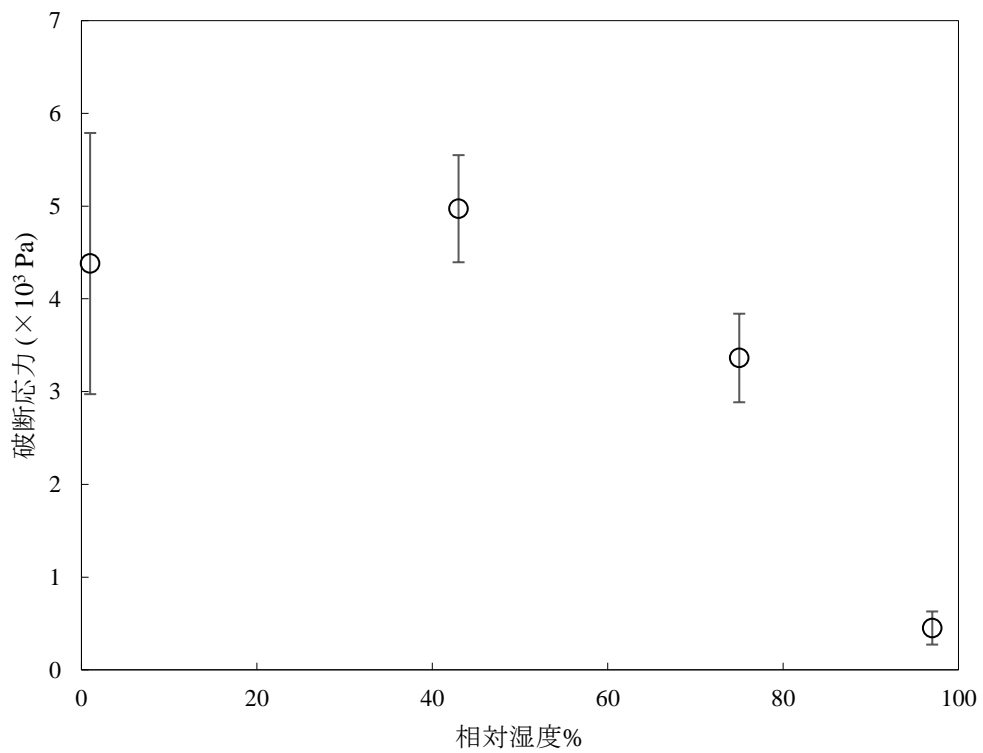


図 3-9 異なる湿度条件下における破断応力の変化 (n=8)

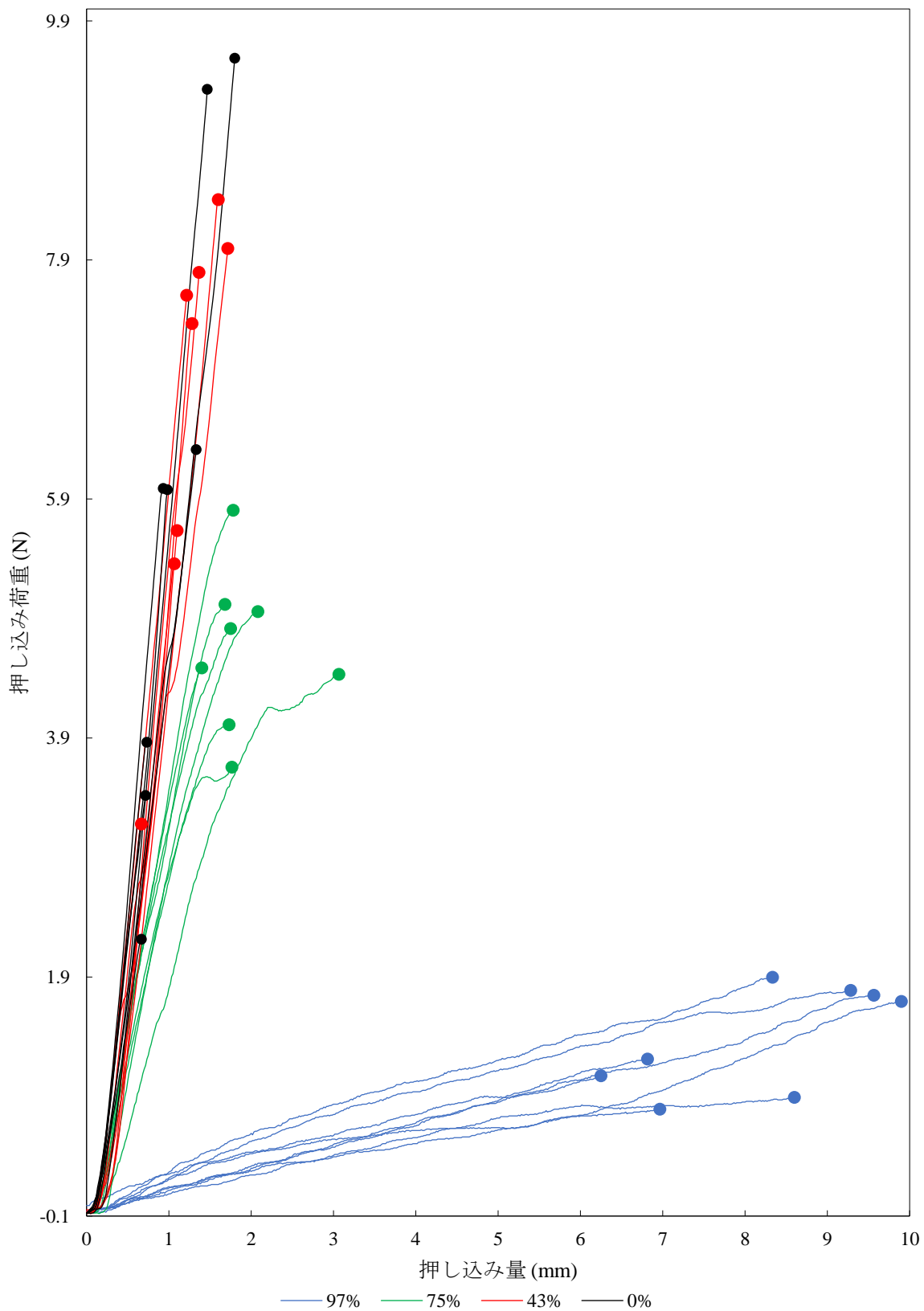


図 3-10 各試料の破断点までの荷重—変位曲線 (破断点を点で示している)

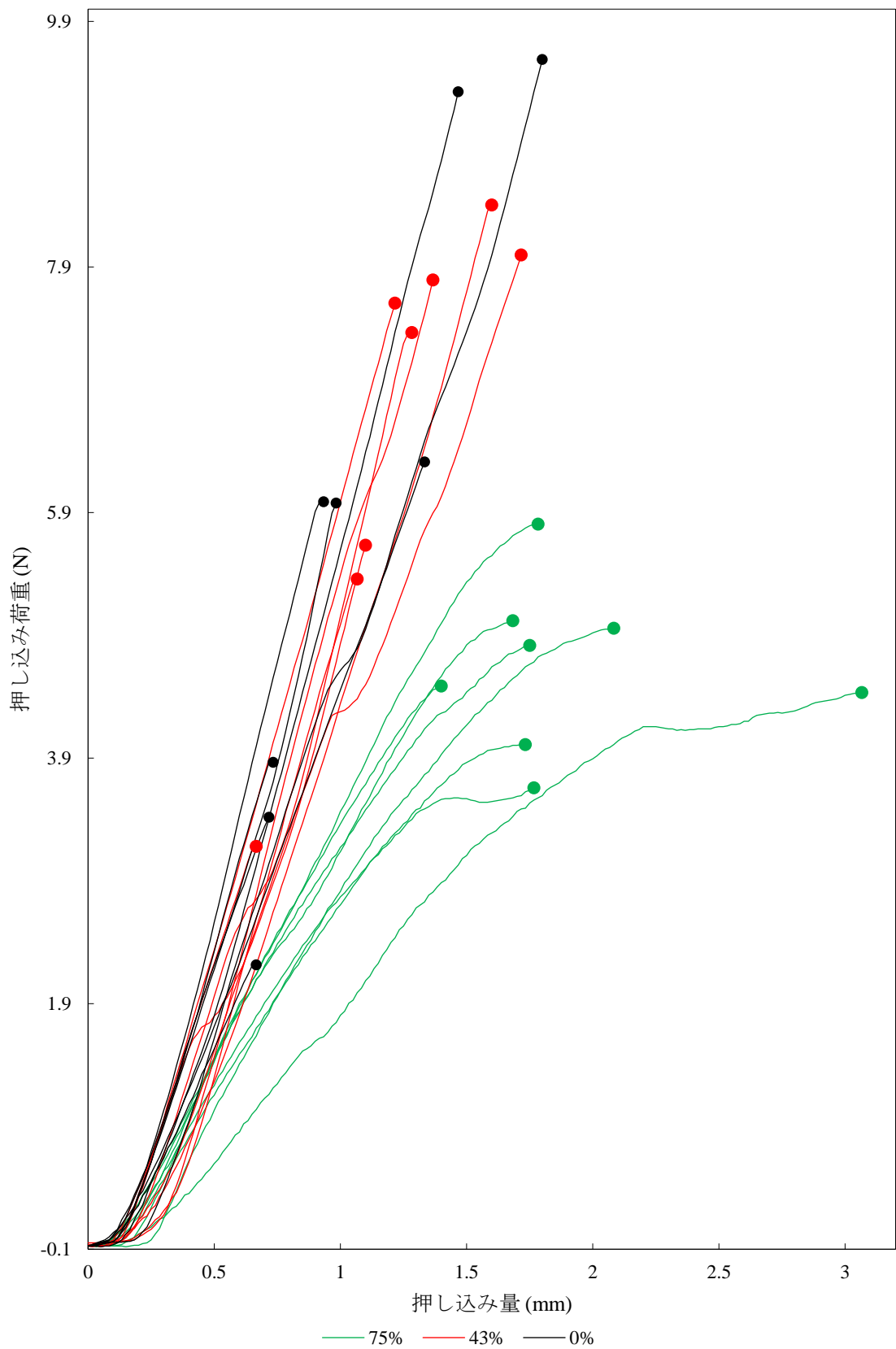


図 3-11 各試料の破断点までの荷重—変位曲線 (97%試料を除いたもの)

3.2.2 緩和時間測定

Solid echo 法では、試料全体の分子運動性を評価できる。Solid echo 法により測定した 0%試料から 97%試料までの FID 及びプログラミングソフト Mathematica (Wolfram) によるフィッティング結果を図 3-12 に示した。 T_2 緩和時間測定では、分子運動性が低い核からの信号は減衰が早くなる。0.02 ms までの早い減衰は分子運動性の低い成分(ハード成分と呼ぶ³⁷⁾)であり、デンプン粒などの固相からの信号であると思われる。それ以降の遅い減衰は分子運動性の高い成分(ソフト成分と呼ぶ³⁷⁾)であり、デンプン粒周りの水和している成分からの信号であると思われる。これらの FID を基に算出した T_2 緩和時間は表 3-5 及び図 3-13 の通りとなった。

吸湿過程が進むほどハード成分の割合の減少し、特に水分含量が急激に増加した 75%試料から 97%試料にかけては減少率も大幅に増加している。ハード成分の緩和時間は、75%試料から 97%試料にかけて急激に増加しており、この間に分子運動性が急激に高まったことが分かる。物性測定では、ヤング率、破断強度ともに 75%試料と 97%試料の間では急激な変化がみられていることから、分子運動性の増加がヤング率や破断強度などの物性変化に影響していることが分かる。一方ソフト成分の緩和時間も吸湿にしたがい増加する傾向があるが、水分活性の低い試料におけるソフト成分の信号強度は特に弱いため、ハード成分の緩和時間と比べると正確性に欠ける。本結果からは、吸湿過程における試料全体の分子運動性増加が認められたが、デンプンやタンパク質といった成分ごとの分子運動性変化は Solid echo 法では評価できないため、Torchia 法による評価が必要である。

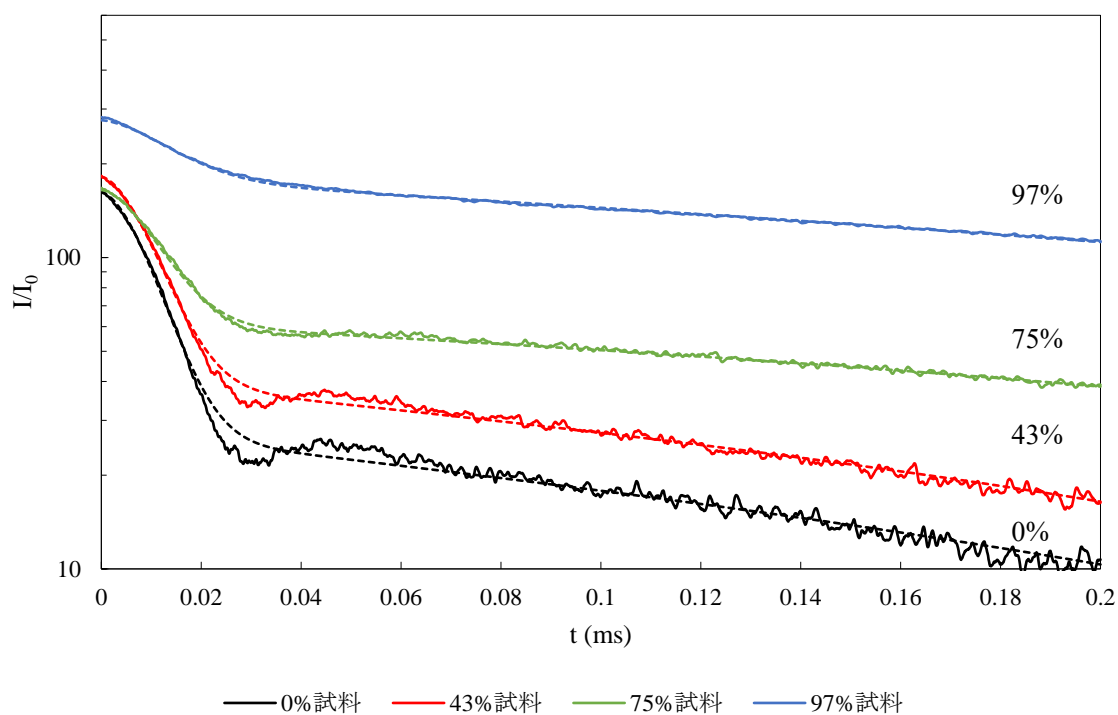


図 3-12 各試料の solid echo 法 FID (点線はフィッティング結果)

表 3-5 吸湿過程における T_2 緩和時間の変化とハード成分の割合(f_s)

試料	$T_{2, \text{rigid}}$ (s)	$T_{2, \text{soft}}$ (s)	f_s
0%	0.0121	0.233	0.828
43%	0.0125	0.264	0.776
75%	0.0136	0.499	0.623
97%	0.0175	0.450	0.343

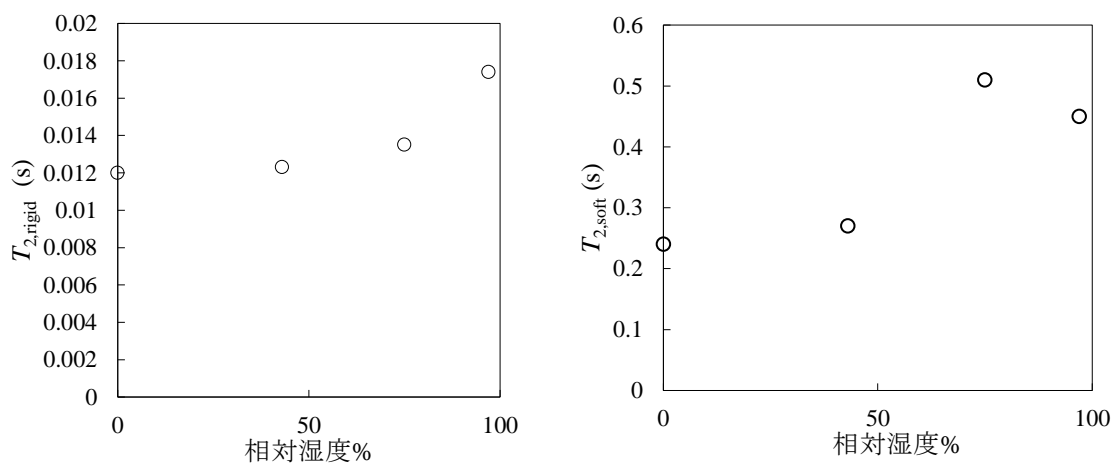


図 3-13 T_2 緩和時間の変化

次に、Torchia 法により測定したスペクトルを、デンプンについて図 3-14～図 3-17 に、タンパク質について図 3-18～図 3-21 に示した。60～105 ppm のピークはデンプン C1～C6 炭素、25～35 ppm の小ピークはタンパク質側鎖アルキル炭素である³⁸⁾。これらの図から、 τ が長くなるほど各ピークの大きさは小さくなっていることがわかる。また、水分活性が高い試料ほど、信号減衰が早いことが分かる。なお、 τ が最も短いスペクトルを各試料で比較したとき、ピークの形に大きな変化はないが、97%試料のみ C2, 3, 5 ピークに割れ目が観察できる。これは、乾燥状態では重なってひとつに見えていた C2, 3, 5 ピークが、線幅が狭くなったことで分かれて見えるようになったためである。CP/MAS 法及び Torchia 法において、デンプンピークは水和により線幅が狭くなることが知られており¹⁷⁾、試料が吸湿したことによりデンプンの水和が進行していることが分かる。ただし、線幅の計測によって水和の進行や分子運動性変化を定量的に評価する方法は確立されていないため、分子運動性評価には緩和時間測定の方が有効である。なお、水分活性の高い試料ほど、スペクトルの S/N 比が悪化している。これは、水分含有量が増加したことにより、固体成分が減り、信号強度が減少したことが原因である。

次に、C1 ピークを 90～115 ppm、C2, 3, 4, 5 ピークを 66～90 ppm、C6 ピークを 45～66 ppm、タンパク質アルキル炭素を 15～40 ppm として積分した値を信号強度とし、 $^{13}\text{C}T_1$ 緩和時間を算出した結果、表 3-6、図 3-22 及び図 3-23 の通りとなった。ただし、図 3-22 では C6 の値を 5 倍にして表示している。なお、信号強度とフィッティング結果を図 3-24～図 3-27 に示した。

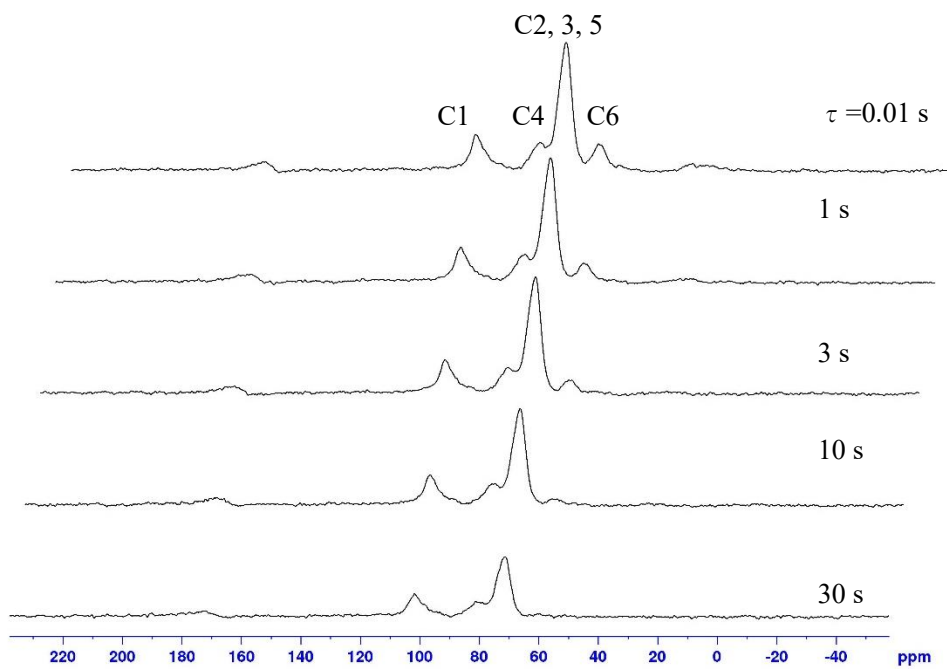


図 3-14 Torchia 法により測定した 0%試料のスペクトル(デンプン)

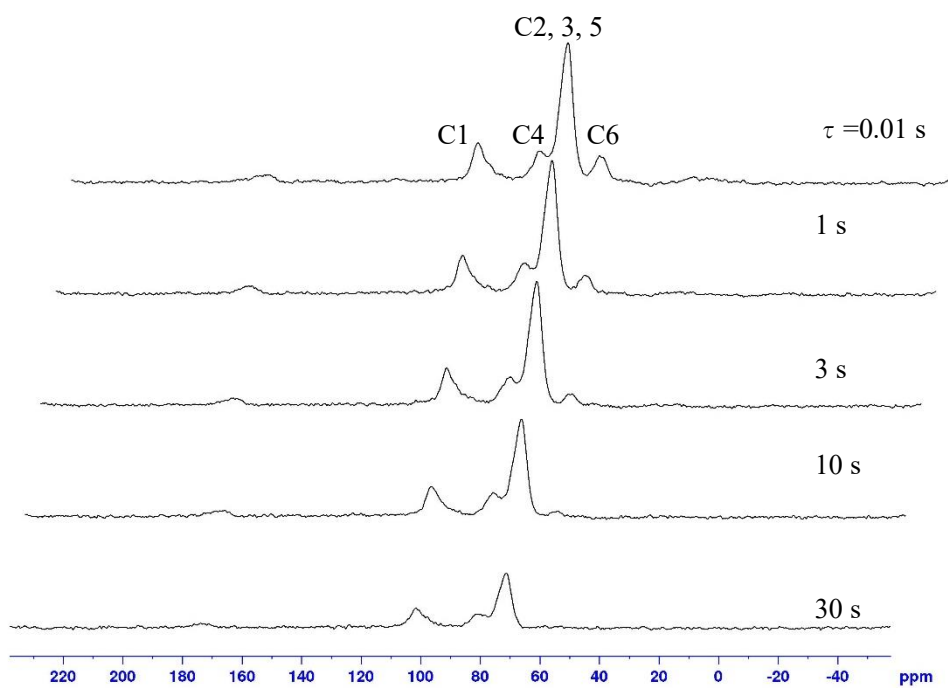


図 3-15 Torchia 法により測定した 43%試料のスペクトル(デンプン)

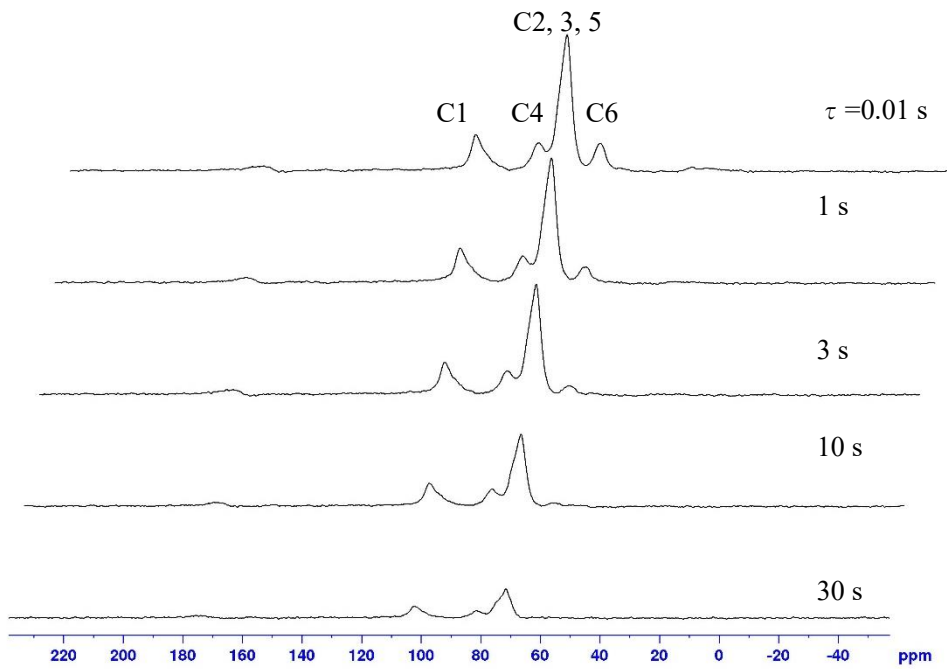


図 3-16 Torchia 法により測定した 75%試料のスペクトル(デンプン)

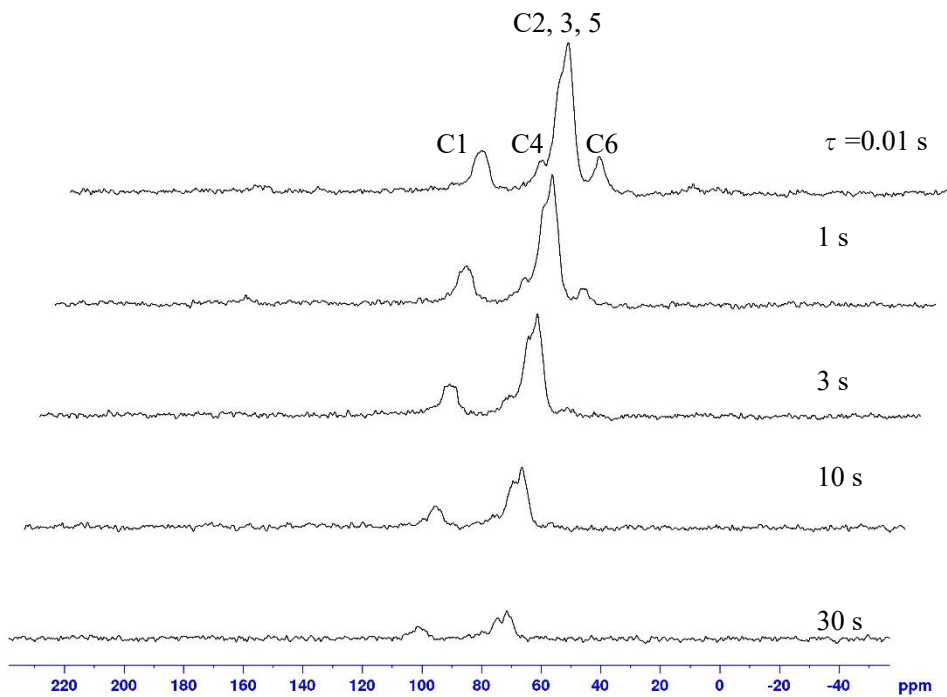


図 3-17 Torchia 法により測定した 97%試料のスペクトル(デンプン)

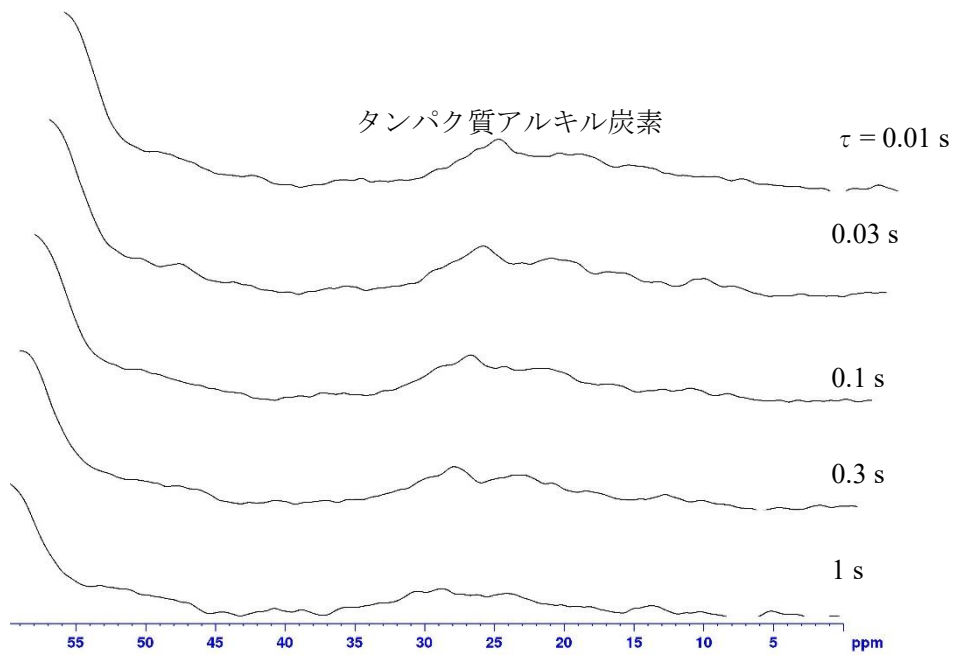


図 3-18 Torchia 法により測定した 0%試料のスペクトル(タンパク質)

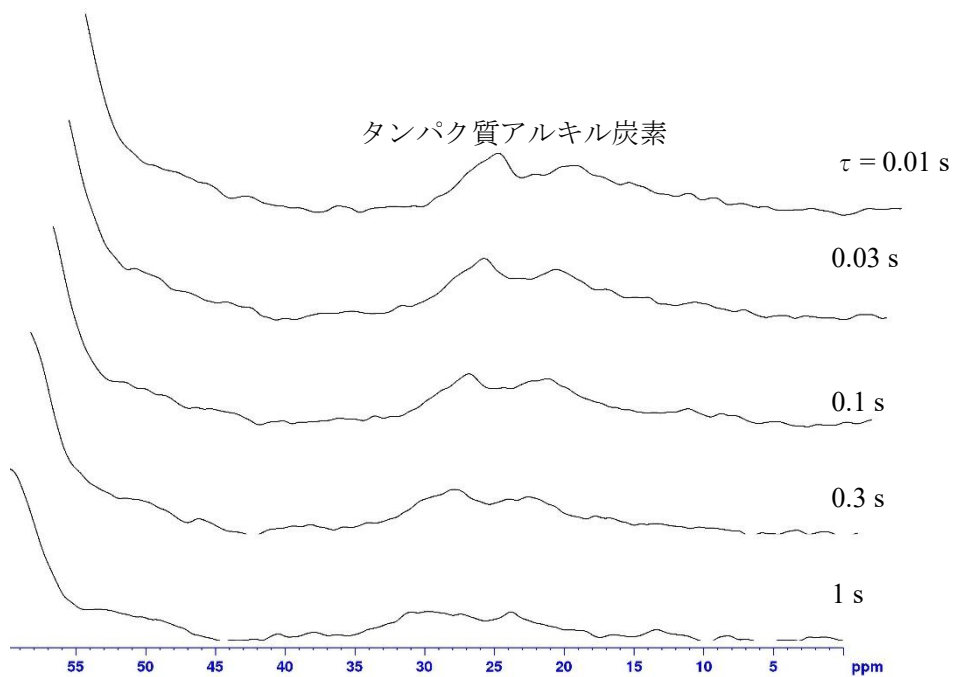


図 3-19 Torchia 法により測定した 43%試料のスペクトル(タンパク質)

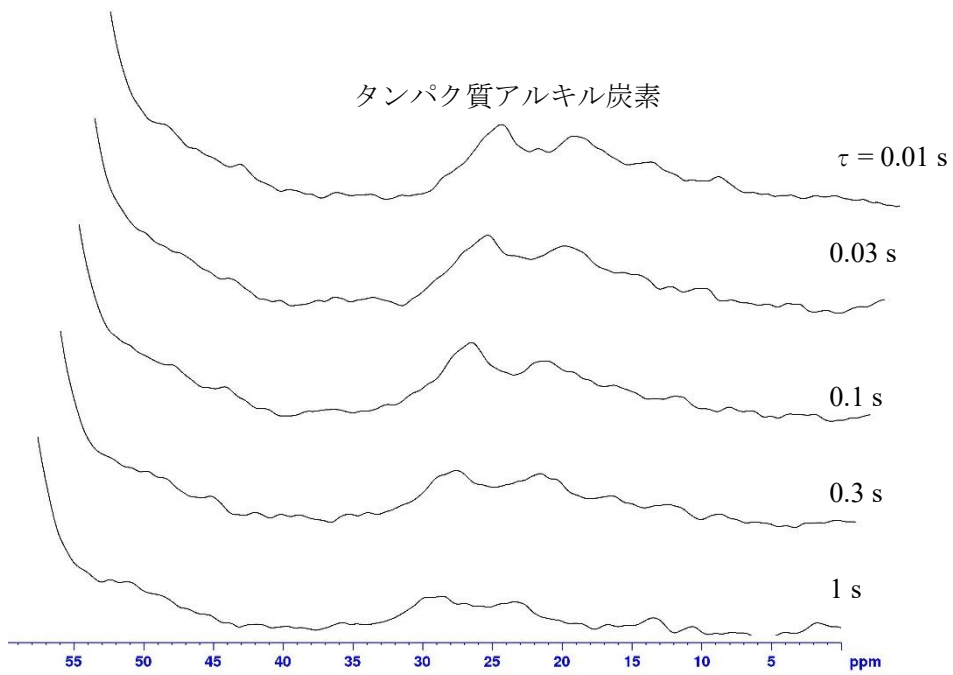


図 3-20 Torchia 法により測定した 75%試料のスペクトル(タンパク質)

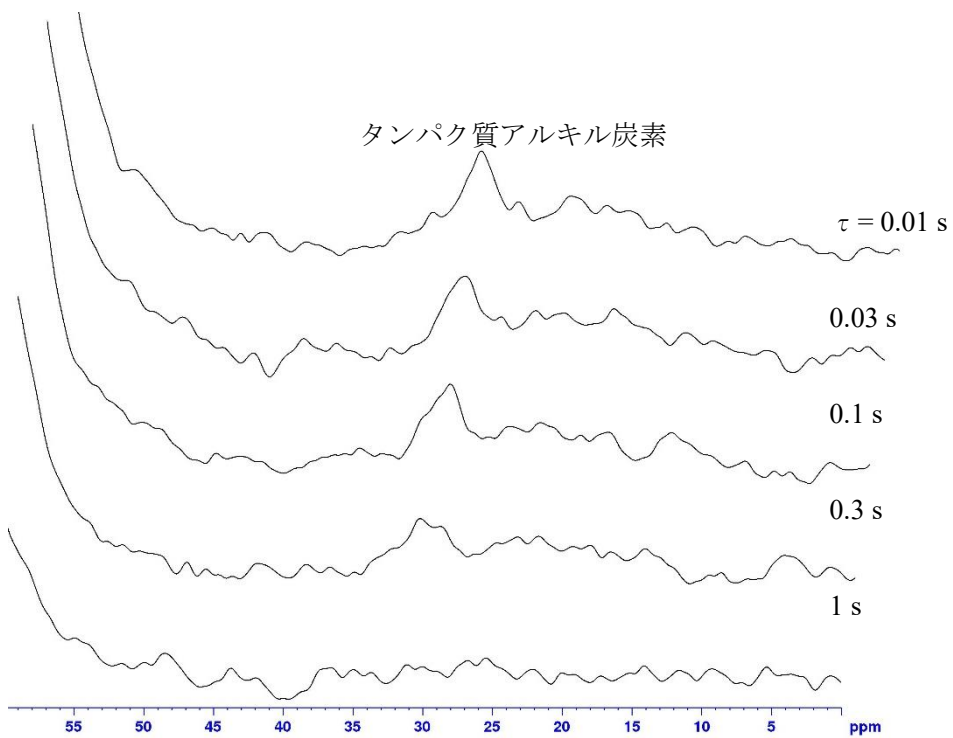


図 3-21 Torchia 法により測定した 97%試料のスペクトル(タンパク質)

表 3-6 それぞれの成分の ^{13}C - T_1 緩和時間

試料	タンパク質 (ms)	デンプン C1 (s)	デンプン C2, 3, 4, 5 (s)	デンプン C6 (s)
0%	1279	39.7	37.0	4.7
43%	960.9	40.7	32.3	3.8
75%	1014	21.6	17.5	2.3
97%	450.0	13.1	11.7	1.5

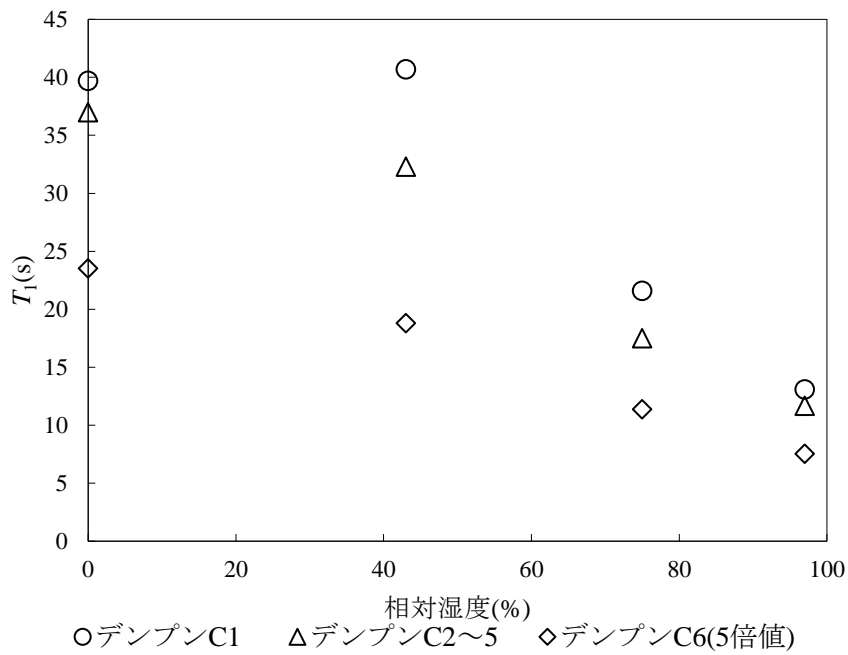


図 3-22 デンプンの ^{13}C - T_1 緩和時間の変化

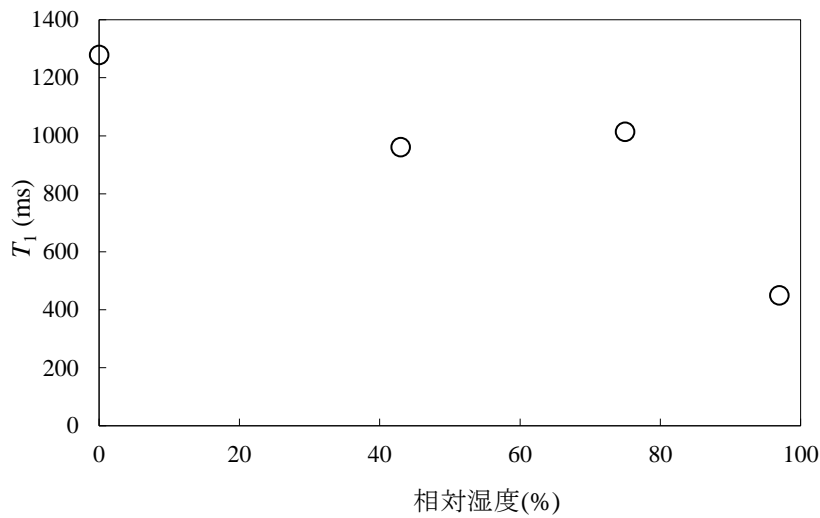


図 3-23 タンパク質アルキル炭素の ^{13}C - T_1 緩和時間の変化

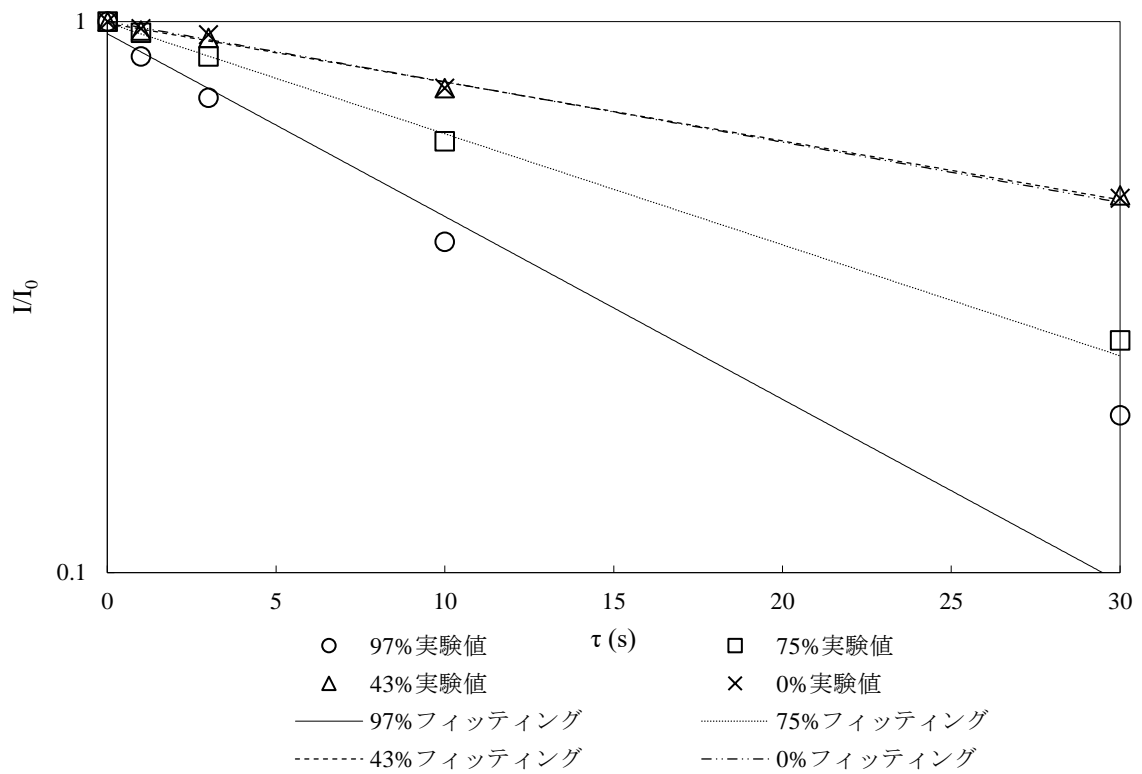


図 3-24 デンブ C1 のフィッティング

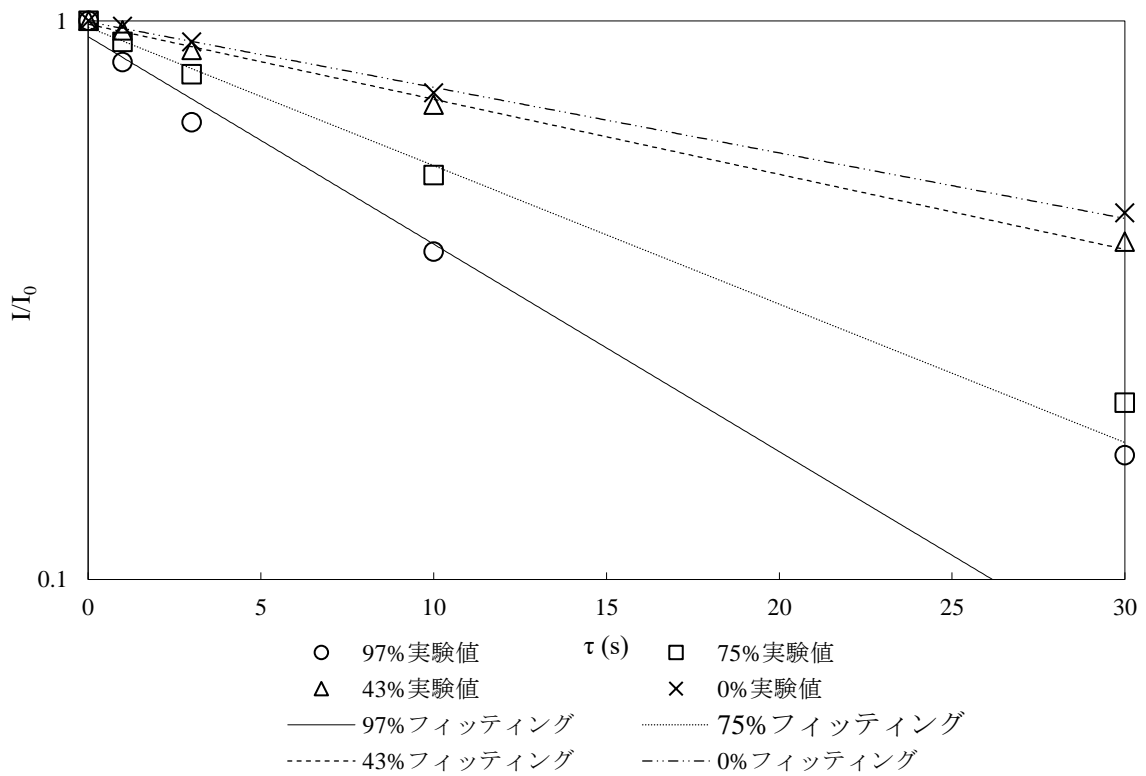


図 3-25 デンブ C2, 3, 4, 5 のフィッティング

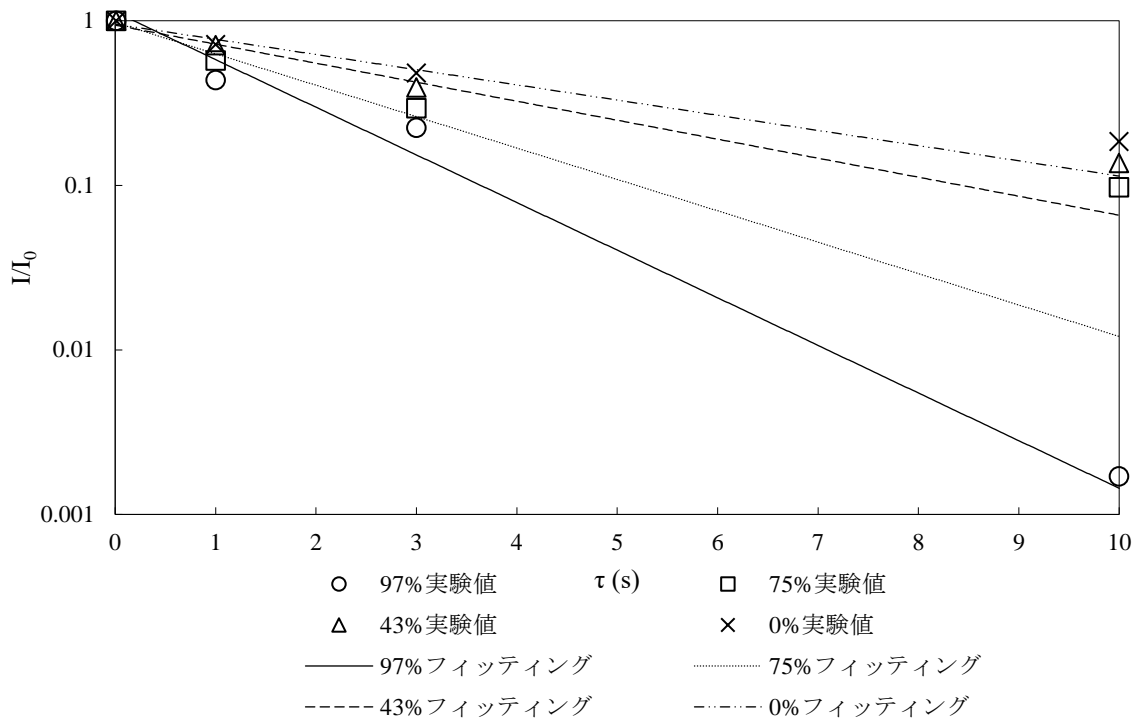


図 3-26 デンプン C6 のフィッティング

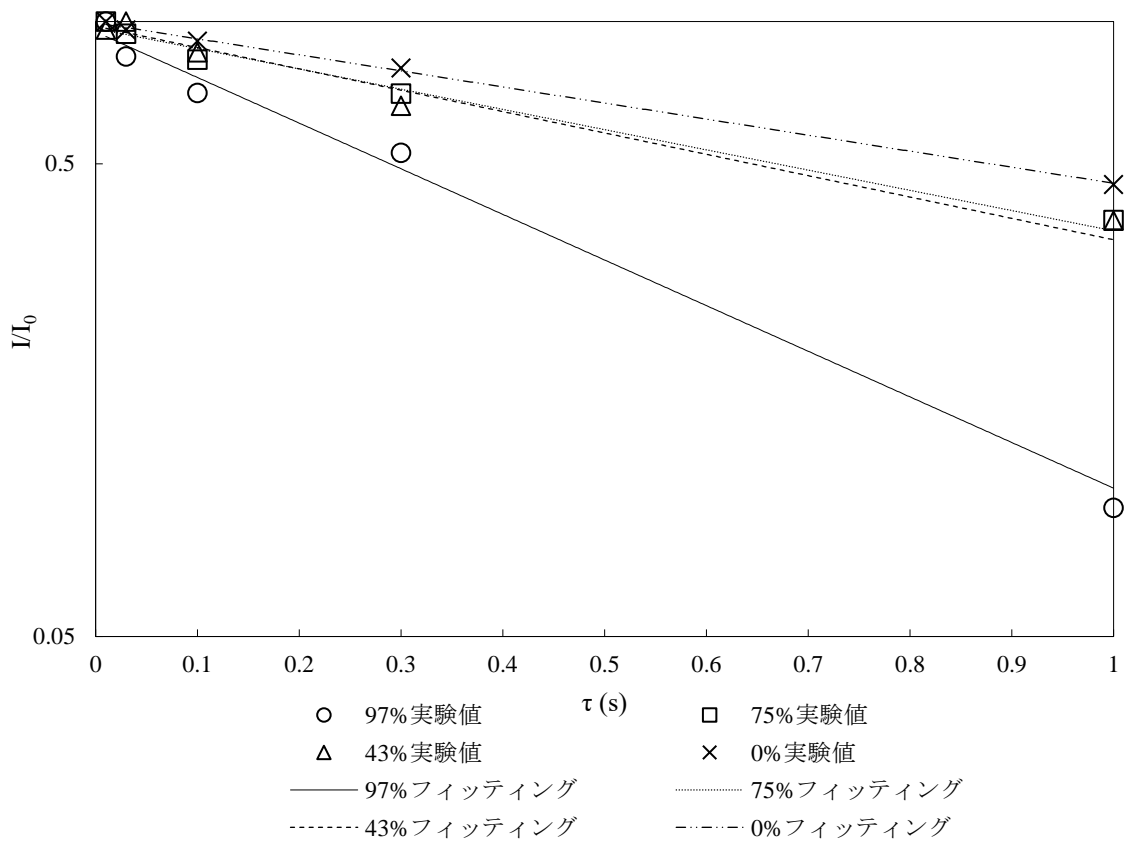


図 3-27 タンパク質アルキル炭素のフィッティング

同じ湿度条件における成分ごとの緩和時間を比較すると、デンプン C6 は他のデンプン炭素と比べ短いことが分かる。デンプン C1~C5 は六員環を構成する炭素であり、C6 は環状構造から外れたメチロール基の炭素である。BPP Theory においては、固体は T_1 緩和時間が短いほど、分子運動性が高いことを意味する。したがって、環上でない C6 は他の炭素と比べ運動性が高いために緩和時間が短いと思われる。また、タンパク質の緩和時間はデンプンと比べると非常に短い。したがって図 1-1 のモデルによれば、デンプン粒と比べ、タンパク質網目構造の方が分子運動性が高いことが分かる。

吸湿過程におけるデンプンの $^{13}\text{C}T_1$ 緩和時間の変化は、0%試料から 43%試料にかけてはほとんど変化しないか、ゆるやかに減少し、75%試料、97%試料では急激に減少した。一方タンパク質アルキル炭素は 0%試料から 75%試料まではゆるやかな減少傾向があり、97%試料では大きく減少した。したがって、小麦粉焼成菓子の吸湿過程において、水分活性が 0.43 程度を上回るとデンプン分子の急激な運動性増加が始まり、0.75 程度を上回ると小麦タンパク質分子の運動性が増加すると考えられる。吸湿過程における成分による分子運動性変化の違いは、成分によって水の吸着速度が異なることが原因であると考えられる。しかし、固体 NMR では試料の水分吸着を直接評価することはできないため、タンパク質のみ、デンプンのみといった単純な試料を調製し、MRI 等で高湿度下での水分移動速度の違いを観察することで、分子運動性変化と水分吸着の挙動を関連付けられると思われる。

T_1 緩和時間と物性測定の結果を比べると、ヤング率が急激に減少している水分活性 0.43 から 0.97 にかけては、デンプンの分子運動性も急激に増加している。よって、吸湿過程によりデンプン分子が水と結合して運動性が増加したことが、ヤング率の減少と関係がある可能性が示唆される。一方、破断強度に関しては、乾燥状態から水分活性 0.75 にかけての大きな変化がない領域では、タンパク質の分子運動性もあまり変化していない。また、水分活性 0.75 以降の破断強度が急激に減少する領域では、タンパク質の分子運動性も急激に増加している。したがって、デンプン粒のつなぎの役目をする小麦タンパク質の分子運動性が増加したことが、破断強度の低下と関係している可能性が考えられる。ただし、小麦タンパク質のピークの S/N 比はデンプンピークに比べて悪く、緩和時間算出に用いるピーク面積はノイズによる面積の増減も含んでいるため、デンプンの緩和時間と比べ正確性に欠ける。したがって、小麦タンパク質の緩和時間と破断強度の関係性を検討するには、小麦タンパク質を増量した試料によって破断強度と緩和時間の比較が必要である。

なお、本研究方法は、脂質などの信号を検出しにくい成分について ^{13}C ラベル化などを行えば、 T_1 緩和時間から分子運動性を評価することが可能であると考えられる。小麦粉焼成菓子に関する研究では、糖類、脂質が物性に及ぼす影響について関心が高いが ^{13}C 分子レベルでの運動性を評価する研究は不足しているから、本研究の手法を用い、糖類や脂質を添加した場合の焼成後の物性の違い、吸湿過程における物性変化の違いを分子レベルでの観点から解明することが期待できる。

第4章 総括

本研究では、小麦粉焼成菓子を様々な湿度条件下に置き、ヤング率や破断強度などの物性と NMR 法によって評価される分子運動性との関係を明らかにして、吸湿過程におけるクリスピー感喪失のメカニズムを分子運動性変化の観点から解明することを試みた

物性測定の結果、ヤング率は乾燥状態から水分活性 0.43 となるまではほとんど変化せず、その後急激な減少がみられた。一方、破断強度は乾燥状態では大きくばらつき、吸湿による変化では乾燥状態から水分活性 0.43 まではわずかに上昇し、その後減少する傾向がみられたが、乾燥状態と比べて大きく減少するのは水分活性 0.75 以上であった。

$^1\text{H}T_2$ 緩和時間測定では、デンプン分子などの運動性の低い成分の緩和時間が、水分活性 0.75 以上になると急激に長くなることから、分子運動性が急激に増加していることが分かった。ヤング率及び破断強度も水分活性 0.75 以上では急激に減少していることから、分子運動性の増加がヤング率や破断強度などの物性変化に影響を与えていると考えられる。

$^{13}\text{C}T_1$ 緩和時間測定では、デンプン炭素の緩和時間よりタンパク質アルキル炭素の緩和時間が短かったことから、粒状で存在するデンプンよりその周囲に薄い網目構造を作っているタンパク質の方が分子運動性が高いことが分かった。デンプンの $^{13}\text{C}T_1$ 緩和時間変化は、乾燥状態から水分活性 0.43 にかけてはゆるやかに減少し、その後は急激に減少した。一方タンパク質アルキル炭素は乾燥状態から水分活性 0.75 までは緩やかな減少傾向があり、水分活性 0.97 では大きく減少した。したがって、小麦粉焼成菓子の吸湿過程において、水分活性 0.43 程度を上回るとデンプン分子の急激な運動性増加が始まり、0.75 を上回ると小麦タンパク質分子の運動性が増加すると考えられる。 T_1 緩和時間と物性測定の結果を比べると、ヤング率が急激に減少している水分活性 0.43 から 0.97 にかけては、デンプンの分子運動性も急激に増加している。よって、吸湿過程によりデンプン分子が水と結合して運動性が増加したことが、ヤング率の減少と関係がある可能性が示唆された。一方、破断強度に関しては、乾燥状態から水分活性 0.75 にかけての大きな変化がない領域では、タンパク質の分子運動性もあまり変化していない。また、水分活性 0.75 以降の破断強度が急激に減少する領域では、タンパク質の分子運動性も急激に増加している。したがって、デンプン粒のつなぎの役目をする小麦タンパク質の分子運動性が増加したことが、破断強度の低下と関係している可能性が考えられる。

本研究では、小麦粉焼成菓子の吸湿過程におけるヤング率や破断強度などの物性と分子運動性との関係を明らかにした。吸湿によるヤング率及び破断強度の低下はヒトが感じるクリスピー感の減少に影響していると考えられるが、これまでの研究事例では物性測定と官能評価の結果に矛盾が生じることも多いことから、本研究においても官能検査によるクリスピー感の評価を行うことが今後の課題である。

参考文献

- 1) 和田淑子、小麦粉と焼菓子の物性、1994、調理科学、**27**(3)、42-51
- 2) A. Divyasree, R. S. Reddy, G. K. Tridib, & D. K. Ashis (2020), Biscuit baking: A review, *LWT-Food Science and Technology*, **131**, 109726
- 3) 和田淑子、霜田有花、肥後温子、低水分食品の吸湿によるテクスチャー変化、1997、**48**(7)、597-696
- 4) R. Kadowaki, H. Kimura, & N. Inou (2016), New estimation methods of Young's modulus and rupture strength of snack foods based on microstructure, *Journal of Texture Studies*, **47**(1), 3-13
- 5) 一般社団法人全国公正取引協議会連合会、表示に関する公正競争規約（令和2年6月末現在65）https://www.jfftc.org/rule_kiyaku/kiyaku_hyoji.html 2021/1/14 アクセス
- 6) 和田淑子、1988、クッキー、調理科学、**21**(4)、39-43
- 7) 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、2012、日本食品科学工学会誌、**59**(11)、562-571
- 8) S. Chevallier, P. Colonna, A. Buléon, & G. Della Valle, (2000), Physicochemical behaviors of sugars, lipids, and gluten in short dough and biscuit, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **48**(4), 1322-1326
- 9) K. Nishinari, & Y. Fang, (2018), Perception and measurement of food texture: Solid foods, *Journal of Texture Studies*, **49**(2), 160-201
- 10) S. Ankita, & A. Bhargav, (2020), Effect of state transition, drying kinetics and moisture content on Young's modulus variation during thermal drying of hygroscopic food materials, *Journal of Food Engineering*, **279**, 109957
- 11) J.M.Arimi, E.Duggan, M.O. Sullivan, J.G.Lyng, & E.D.O. Riordan, (2010), Effect of water activity on the crispiness of a biscuit (Crackerbread): Mechanical and acoustic evaluation, *Food Research International*, **43**(6), 1650-1655
- 12) 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、2012、日本食品科学工学会誌、**59**(11)、572-582
- 13) M. S. Blanco, Canalis, M. C. Valentinuzzi, R. H. Acosta, A. E. León, & P. D. Ribotta, (2018), Effects of fat and sugar on dough and biscuit behaviors and their relationship to proton mobility characterized by TD-NMR, *Food and Bioprocess Technology*, **11**, 953-965
- 14) A. Assifaouia, D. Championa, E. Chiotellib, & A. Verelb, (2006), Characterization of water mobility in biscuit dough using a low-field 1H NMR technique, *Carbohydrate Polymers*, **64**(2), 197-204
- 15) 津村知樹、奥野凧、松川真吾、山田眞二、固体高分解能NMRによるパンの老化過程における分子運動変化に関する研究、2019、日本食品科学工学会第66回大会講演集、166
- 16) 安藤喬志、宗宮創、これならわかる NMR【そのコンセプトと使い方】、化学同人、1997、1-11、64-79、90-127
- 17) M. Baik, L. C. Dickinson, & P. Chinachoit, (2003), Solid-State¹³C CP/MAS NMR studies on aging of starch in white bread, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **51**, 1242-1248

- 18) 荒田洋治、NMR の書、丸善、 2000、112-127
- 19) 池上貴久、溶液 NMR パルスシーケンスの実装と応用、第 30 回高分子学会 NMR 講座要旨集、2018、5-8
- 20) K. Heike, (2011), Solid State CPMAS ^{13}C and ^{15}N NMR spectroscopy in organic geochemistry and how spin dynamics can either aggravate or improve spectra interpretation, *Organic Geochemistry*, **42**, 867-890
- 21) N. Bloembergen, E. M. Purcell, & R. V. Pound, (1948), Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption, *Physical Review*, **73**, 679-712
- 22) 岩薨仁、ソフトマテリアル解析における核磁気共鳴 (NMR) スペクトル (2) ソフトマテリアル解析におけるパルス法 NMR の役割、日本ゴム協会誌、2014、**87**(5)、195-202
- 23) M. U. Ahmad, Y. Tashiro, S. Matsukawa, & H. Ogawa, (2007), Gelation mechanism of surimi studied by ^1H NMR relaxation measurements, *Journal of Food Science*, **72**(6), E362-E367
- 24) 赤坂一之、井本敏明、ファラー・ベッカー パルスおよびフーリエ変換 NMR—理論および方法への入門—、吉岡書店、1976、30-35
- 25) D. A. Torchia, (1978), The measurement of proton-enhanced carbon-13 T1 values by a method which suppresses artifacts, *Journal of Magnetic Resonance*, **30**(3), 613-616
- 26) 谷充博、佐久間淳、球圧子押込試験による相当押込ひずみを用いた Young 率計測法の軟材料への適用性評価、日本機械学会論文集(A 編)、2010、**76**、102-108
- 27) 王益平、森嶋博、瀬尾康久、相良泰行、芋生憲司、食パンのレオロジーに関する基礎的研究 (第 1 報) -クラムの圧縮性と弾性係数-、農業機械学会誌、1992、**54**、73-80
- 28) 磯直道、水野治夫、小川廣男、食品のレオロジー —食の物性評価—、成山堂書店、1992、1-14
- 29) L. S. Sciarini, P. D. Ribotta, A. E. León, & G. T. Pérez, (2012), Incorporation of several additives into gluten free breads: Effect on dough properties and bread quality, *Journal of Food Engineering*, **111**(4), 590-597
- 30) S. Olivera, B. Marija, & B. Jovana, (2013), Dough rheological properties in relation to cracker-making performance of organically grown spelt cultivars, *International Journal of Food Science and Technology*, **48**, 2356-2362
- 31) H. M. Elmehdi, J. H. Page, & M. G. Scanlon, (2007), Evaluating dough density changes during fermentation by different techniques, *Cereal Chemistry*, **84**(3), 250-252
- 32) J.M.Arimi, E.Duggan, M.O. Sullivan, J.G.Lyng, & E.D.O. Riordan, (2010), Effect of water activity on the crispiness of a biscuit (Crackerbread): Mechanical and acoustic evaluation, *Food Research International*, **43**(6), 1650-1655
- 33) P. Carmona, R. Navarro, & A. Hernanz, (2012), Spectroscopy of biological molecules: Modern trends, *Springer Science & Business Media*, 209-212
- 34) S. Heidenreich, D. Jaros, H. Rohm, & A. Ziems, (2005), Relationship between water activity and crispiness of extruded rice crisps, *Journal of Texture Studies*, **35**(6), 621-633
- 35) G. Hough, M. D. P. Buera, J. Chirife, & O. Moro, (2007), Sensory texture of commercial biscuits as

- a function of water activity, *Journal of Texture Studies*, **32**(1), 57-74
- 36) W.W. Waichungo, H. Heymann, & D.R. Heldman, (2000), Using descriptive analysis to characterize the effects of moisture sorption on the texture of low moisture foods, *Journal of Sensory Studies*, **15**(1), 35-46
- 37) 中村吉伸、野田昌代、高倉和希、藤井秀司、浦濱圭彬、粘着剤におけるパルス NMR を用いた構造解析、日本接着学会誌、2016、52(8)、236-243
- 38) J. R. Garbow, & J. Schaefer, (1991), Magic-Angle ^{13}C NMR study of wheat flours and doughs, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **39**, 877-880

謝辞

本研究を行うにあたり、丁寧なご指導をいただきました食品物性学研究室松川真吾教授ならびに高橋希元助教、また論文作成にあたり助言をいただきました福岡美香准教授には心から感謝いたします。さらに、脱酸素剤をご提供いただきました三菱ガス化学の皆様に御礼申し上げます。最後に、研究生活を有意義なものにして下さった食品物性学研究室の皆様に感謝の意を表します。