

助成番号 9954

誘電緩和法による金属塩含有食品のガラス転移点近傍での状態解析

助成研究者：熊谷 仁(東京大学大学院農学生命科学研究科)

ガラス状態の食品はラバー状態より保存性が良好であり、ガラス状態とラバー状態では物性も大きく変化することから、近年、こうしたガラス転移が食品科学者の注目を集めている。その結果、様々な食品成分のガラス転移点 T_g が DSC により決定されてきた。一方、ガラス転移を理解・制御するためには、食品分子の運動性に関する知見も必要であるが、DSC 測定からは分子の運動性についての情報は得られない。

本研究では、試料として高分子電解質の一つであるゼラチンを選定し、誘電緩和法により、ガラス転移に伴う分子の運動性の変化についての知見を得ることを目的とした。また、高含水率ないしは金属塩を含み高電導のため通常の誘電解析が困難な系に関しては、複素誘電率 $\epsilon^* (= \epsilon' - i\epsilon'')$ (i , 虚数単位) の逆数である電気弾性率 M^* を用いた解析を行った。誘電率 ϵ' および誘電損失 ϵ'' は、LCR メータ(Hewlett-Packard Japan; 4284A, 4285A)を用いて、周波数領域 20Hz-1MHz の範囲で測定した。

低含水率の脱塩ゼラチンについては、ガラス状態で ϵ'' の極大、すなわち誘電緩和が観測された。また、電気双極子の配向時間に相当する緩和時間 τ を、 ϵ'' の極大値を与える周波数 f_m から、 $\tau = 1/(2\pi f_m)$ の関係を用いて求めた。また、絶対温度の逆数に対して τ をプロット(アレニウスプロット)することにより、活性化エネルギー E_{act} を算出した。 E_{act} の値から、観測された緩和は、ガラス状態においても凍結されない分子の局所的な運動に基づく β 緩和であると考えられた。高含水率であるほど、 τ や E_{act} の値は減少したが、これは水がガラス中の高分子の運動性を高めたためと思われた。このことから、 τ や E_{act} によって水の可塑化効果を評価しうることが示された。

一方、高温または高含水率の試料については、 ϵ'' の極大は観測されなかったがこれは直流電導度の影響と考えられた。そこで、 ϵ' および ϵ'' のデータを電気弾性率 $M^* (= M' + iM'')$ に変換した所、 M^* の虚部 M'' の極大すなわち緩和が観測された。得られた M'' のデータを Havriliak-Negami 式に回帰し緩和時間 τ_M を算出し、 $1/\tau_M$ のアレニウスプロットから活性化エネルギー E_a が求められた。また、直流伝導度 σ_0 のアレニウスプロットから、活性化エネルギー E_a が算出された。ガラス領域、ラバー領域共に、 E_a のおよび E_a/σ の値はほぼ一致した。このことにより観測された緩和は、系内の電解質の伝導により引き起こされることが示された。また、ガラス状態での活性化エネルギーはラバー状態のそれよりも高い値を示したが、これは、温度の上昇に伴いゼラチン分子鎖の運動が活発になり、イオン伝導が促進されたためと推測された。

助成番号 9954

誘電緩和法による金属塩含有食品のガラス転移点近傍での状態解析

助成研究者：熊谷 仁 (東京大学大学院農学生命科学研究科)

1. 研究目的

ガラス状態にある試料の温度を上昇させると、ガラス転移温度(ガラス転移点ともいう) T_g において、試料がガラスからラバー状態へと変化する。食品科学で近年ガラス転移が着目されている大きな理由は、ガラス状態の食品がラバー状態のものより保存性が良好であるため、様々な食品成分について示差走査熱量測定(DSC)による T_g の決定が行われてきた¹⁾。分子論的に見ると、ガラス状態においては高分子主鎖のミクロブラウン運動が凍結されている(側鎖の動きは、ガラス状態でも存在する)¹⁾。ガラス転移を理解・制御するためには、食品分子の運動性に関する知見も必要であるが、熱的測定のみからは分子の運動性についての情報は得られない。

試料に交流電場を印加すると、周波数 f の増加に伴い、誘電率 ϵ' が低下し、同時に電気伝導度 σ が増加、誘電損失 ϵ'' ($= \sigma/2\pi f \epsilon_0 \epsilon_0$: 真空誘電率) がピークを示す、いわゆる誘電緩和現象が観測されることが知られている。誘電緩和法は系内の分子の運動性に関する情報を与え、非破壊かつ簡便に測定を行えるという特徴を持つ^{2,3)}。但し、食品のように水や電解質が系内に含まれる場合や T_g 近傍の試料においては、誘電解析が困難になることもある。これは、電気伝導度 σ の低周波数極限すなわち直流伝導度 σ_0 の存在のため、測定周波数の低下に伴い ϵ'' が急激に増加することにより低周波領域で起こる緩和のピークが覆い隠されてしまうためである。そうした場合には、複素誘電率 $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ (i は虚数単位) の逆数である電気弾性率 M^* を用いた解析が有効である⁴⁾。

本研究では電解質高分子であり、高電導性を有するゼラチンについて誘電挙動を測定し、ガラス転移に伴う分子の運動性の変化についての知見を得ることを目的とした。最初に、ガラス状態の試料について誘電緩和法による解析を行った。更に、ガラス状態およびラバー状態における誘電挙動に関して、電気弾性率 M^* を用いた解析を行った。

2. 研究方法

2.1 誘電解析

2.1.1 誘電緩和法³⁾

Fig. 1 に誘電緩和現象の概要を示す。上述のように、測定周波数 f の増加と共に電気双極子の配向が電場の変化に追従できなくなるため、誘電率 ϵ' は減少し、電気伝導度 σ が増加する。同時に、 ϵ' の変曲点における周波数で誘電損失 ϵ'' が極大を示し、 ϵ'' の極大値を与える周波数 f_m から、緩和時間 τ が以下の式を用いて求められる。

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_m} \quad (1)$$

この緩和時間 τ は交流場における双極子の配向時間に相当する。また、異なる温度で測定した緩和時間 τ を絶対温度 T の逆数に対してプロット（アレニウスプロット）することにより、以下の式を用いて活性化エネルギー E_{act} が算出される。

$$\tau \propto \exp(E_{act} / RT) \quad (2)$$

ここで、 R は気体定数である。

一般に誘電測定において、ラバー状態とガラス状態では異なる緩和が観測されることが知られている。ラバー状態で観測される緩和は α 緩和と呼ばれ、ガラス転移に伴う分子の協同的なミクロブラウン運動に起因し、低分子では分子全体の運動、高分子では主鎖のミクロブラウン運動を反映すると言われている。もう一つは、主にガラス状態で観測される β 緩和で、ガラス状態においても凍結されない局所的な運動に起因し、低分子では側鎖の運動、高分子では、側鎖の運動や主鎖の局所的な運動を反映すると考えられている。 α 緩和および β 緩和の活性化エネルギーの値は、それぞれ3桁および2桁程度であることが知られており、活性化エネルギーの大きさから緩和のタイプを推測できる。

2.1.2 電気弾性率を用いた高電導性試料の解析^{4,7)}

複素誘電率 ϵ^* は以下のように定義される。

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (3)$$

ここで、 i は虚数単位である。複素電気弾性率 M^* は複素誘電率 ϵ^* の逆数として定義される。つまり、 M^* の実部を M' 、虚部を M'' とすると、 M' および M'' は、以下のように表される。

$$M' = \frac{\epsilon'}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} \quad (4) \quad M'' = \frac{\epsilon''}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} \quad (5)$$

周波数増加に伴い誘電損失 ϵ'' が急激に増加する試料に関しても電気弾性率 M^* の虚部 M'' は、ピークを示すことがあり、これが電気弾性率を用いた解析の際に観測される緩和である。

解析手順は以下の通りである。一定温度で得られた M'' のデータを Haviliak-Negami

タイプの式⁸⁾に回帰し、緩和時間 τ_M を算出した。次に $1/\tau_M$ を絶対温度の逆数に対してプロットし緩和の活性化エネルギー E_r を求めた。更に、電導度の低周波数極限すなわち直流伝導度 σ_0 のアレニウスプロットから活性化エネルギー E_0 を求めた。もし、 E_r と E_0 の値が等しい場合には観測される緩和はイオンの伝導に起因することが確認できる。直流伝導度 σ_0 は、抵抗率の Cole-Cole プロットを外挿することにより求めた^{9,10)}。

電気弾性率を用いた解析により求められる緩和時間 τ_M は、 E_r と E_0 の値が等しい場合には、交流電場中でイオンが移動する際にエネルギー障壁を乗り越えるのに必要な時間を、活性化エネルギーはこのエネルギー障壁の高さを反映すると考えられる。

2.2 試料調製法

ゼラチン(Nitta Gelatin; type B: from calf bone, 205 Bloom)は、Micro Acilyzer S1 (Asahi Chemical Industry Co.) を用いて脱塩した後に凍結乾燥した。ガラス状態の試料の調製は、5~10wt%溶液を 60~80°C の恒温槽で数日乾燥させることによりフィルム状試料を得た。乾燥時間を変えることによって含水率の異なる試料を調製した。 T_g の決定はDSC (Perkin Elmer; DSC7) により行った。また、未脱塩のゼラチンについても同様にフィルムを調製して検討を行った。

2.3 電気物性測定法

電気物性の測定は LCR メーター(Hewlett-Packard Japan; 4284A, 4285A)により、周波数領域 20Hz-1MHz、温度-20°C-120°C の範囲で、Y:アドミッタンス、 θ :位相差を測定した。誘電率 ϵ' 、誘電損失 ϵ'' は以下の式から算出した。

$$\epsilon' = \frac{(Y \sin \theta) d}{2\pi f \epsilon_0 S} \quad (6)$$

$$\epsilon'' = \frac{(Y \cos \theta) d}{2\pi f \epsilon_0 S} \quad (7)$$

3. 結果と考察

3.1 誘電緩和法による低含水率の脱塩ゼラチンの解析¹¹⁾

Fig. 2 に DSC によるガラス転移点 T_g の測定例を示す。基線の段差 (比熱差) がガラス転移に起因するものである。こうして求めた脱塩ゼラチンの T_g の含水率依存性を Fig. 3 に示す。Fig. 3 に示した T_g の値は、報告値¹⁾に近かった。含水率の増加と共に T_g の値は低下しており、この含水率の領域で水が可塑剤としての役割を果たしていることを意味している¹⁾。

低含水率の脱塩ゼラチンのガラス状態での誘電率 ϵ' および誘電損失 ϵ'' の測定例を Fig. 4 に示す。周波数の増加と共に ϵ' が減少し、 ϵ'' は極大を示しており、誘電緩和が起こっていることが確認される。原理的には、緩和時間 τ は、 ϵ' の変曲点、 ϵ'' のピーク位置いずれか

らも求めうるが、Fig. 4 で見られるように ϵ'' の変曲点は決定しにくい。よって、本研究では、 ϵ'' のピーク位置から τ の算出を行うこととし、以下、主に ϵ'' のデータに基づき議論を行う。Fig. 5 に、ガラス状態の脱塩ゼラチンの ϵ'' を様々な含水率で測定した結果を示す。この測定範囲では、ほぼすべての ϵ'' のスペクトルに関して極大が観測され、誘電緩和が起こっていることが確認できる。

Fig. 5 における ϵ'' のピーク位置の周波数から(1)式を用いて算出した緩和時間 τ の含水率依存性を Fig. 6 に示す。 τ の値は、同一の含水率では高温であるほど、同一温度では高含水率であるほど低下した。この理由を以下に考察する (Fig. 6 中にも模式的に示した)。Fig. 6 における含水率範囲では、水が可塑剤として作用していることから (Fig. 3 参照)、含水率の増加に伴い試料粘度は低下しているであろう。また、温度上昇によっても粘度は低下する。電気双極子の配向時間に相当する緩和時間 τ は粘度上昇と共に増加するので¹⁾、含水率増加、温度上昇に伴う粘度の減少により τ の値は低下したと考えられる。

Fig. 7 に、 τ のアレニウスプロットから算出した活性化エネルギー E_{act} の含水率依存性を示す。含水率の増加に伴い E_{act} の値は減少した。 E_{act} は電気双極子が電場内で配向する際のエネルギー障壁に相当するので、水の可塑化効果によりエネルギー障壁が低くなったと考えられる。また、 E_{act} の値はいずれも数十 kJ/mol 程度であったことから、観測された緩和は高分子主鎖の局所的運動もしくは側鎖の運動を反映した β 緩和と考えられる。

Fig. 6 および Fig. 7 の結果は、言い換えると、 τ および E_{act} の値により、水の可塑剤としての効果を定量的に評価しうることを示している。

3.2 電気弾性率を用いた高電導性試料の解析

3.1 では低含水率の脱塩ゼラチンに関して誘電緩和法による解析結果について述べたが、本項では高含水率の試料についての検討結果について述べる。

Fig. 8 に含水率 0.15 kg/kg (T_g : 60°C) の脱塩ゼラチンについての誘電損失 ϵ'' の測定結果を示すが、 ϵ'' の極大は観測されなかった。これは直流伝導の存在により低周波数域で ϵ'' が急激に増加し、 ϵ'' のピークが覆い隠されてしまったためと考えられる。こうした高電導性の試料の場合、通常の誘電緩和法からは定量的な情報を引き出すことは困難である。そこで、 ϵ' および ϵ'' のデータを(4)、(5)式を用いて電気弾性率に変換した。

Fig. 9 に含水率 0.15 kg/kg (T_g : 60°C) の脱塩ゼラチンに関して、電気弾性率の虚部 M'' の周波数依存性を示す。 M'' については極大すなわち緩和が観測された。この M'' のデータから緩和時間 τ_M が求められる。

脱塩ゼラチンについて、 $1/\tau_M$ のアレニウスプロットを Fig. 10 (a)に、直流伝導度 σ_0 のアレニウスプロットを Fig. 10 (b)に示す。プロットはすべて直線となり、活性化エネルギーの値が求められた。ガラス状態の試料 (□)、ラバー状態の試料 (○) 共に、 E_0 の値は E_0 の値とほぼ一致した。これは、観測された緩和がイオン伝導に起因することを意味してい

る。ガラス状態の試料の活性化エネルギーの値がラバー状態における値より大きいのは、イオンが電場中を移動する際のエネルギー障壁がガラス状態の方が大きいことを意味する。このことは、電気弾性率による解析によって高電導性の試料中の分子の運動性を評価しうることを示している。

Fig. 11 は、非脱塩ゼラチンの解析結果を示す（脱塩ゼラチンの結果も比較のために示した）。金属塩が存在し、電気伝導度がより高い系においても M'' の極大は観測されている。より定量的な解析は今後の課題である。

4. まとめ

本研究では、ガラス転移に伴う分子の運動性の変化についての知見を得ることを目的として、電解質高分子で高電導性を有するゼラチンを用いて誘電解析を行った。その結果、以下の知見が得られた。

- 1) 低含水率の脱塩ゼラチンについては、ガラス状態で誘電損失 ϵ'' の極大すなわち誘電緩和が観測された。算出された活性化エネルギー E_{act} の大きさから、観測された緩和は β 緩和と推測された。緩和時間 τ および E_{act} が、水の可塑化効果の指標となりうることを示された。
- 2) 高含水率の試料については、電気弾性率を用いた解析が有効であることが明らかになった。

参考文献

- 1) Blanshard, J. M. V., Lillford, P. J., Eds., "The Glassy State in Foods", Nottingham University Press: Leicestershire, U.K., 1993.
- 2) Maxwell, J.C., "A Treatise on Electricity and Magnetism. London", Clarendon Press, 1873.3)
- 3) McCrum NG, Read BE, Williams G., "Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids", London, John Wiley and Sons, Ltd., 1967.
- 4) Higgins, T.J., Macedo, P.B., Volterra, V., *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 488 (1972).
- 5) Provenzano, V, Boesch, P, Volterra V, Moynihan, C.T., Macedo, P.B., *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 492 (1972).
- 6) Ambrus, J.H., Moynihan, C.T., and Macedo, P.B., *J. Phys. Chem.*, **76**, 3287 (1972).
- 7) Macedo, P.B., Moynihan, C.T., Bose, R., *Phys. Chem. Glasses*, **13**, 171 (1972).
- 8) Havriliak, S.; Negami, S. *J. Polymer. Sci. Part C*, **1966**, *14*, 99-117.
- 9) Cole, R. H. *J. Non-Cryst. Solids*, **1991**, *131-133*, 1125-1130.
- 10) Cole, R. H.; Tombari, E. T. *J. Non-Cryst. Solids*, **1991**, *131-133*, 969-972.
- 11) H. Kumagai, T. Sugiyama, and S. Iwamoto, *J. Agric. Food Chem.*, in press.

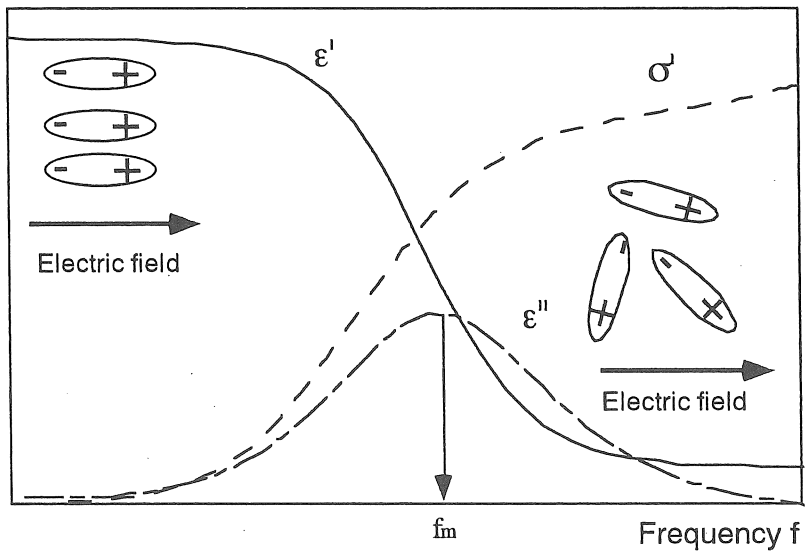


Fig. 1 Dielectric relaxation phenomena.

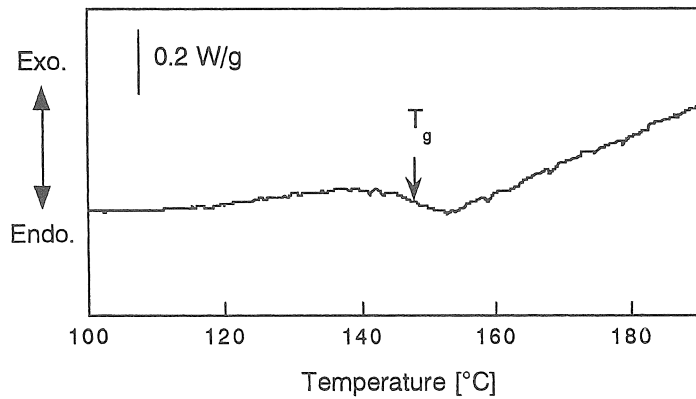


Fig. 2 DSC heat flow curves of gelatin-water systems.
Water content: 0.038 kg/kg; Heating rate: 10°C/min.

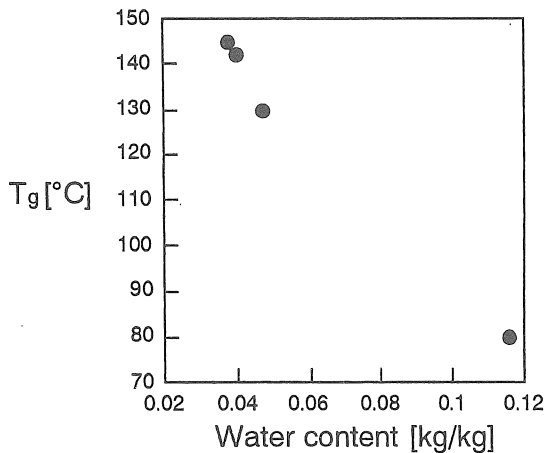


Fig. 3 Dependence of the glass transition temperature T_g on water content.

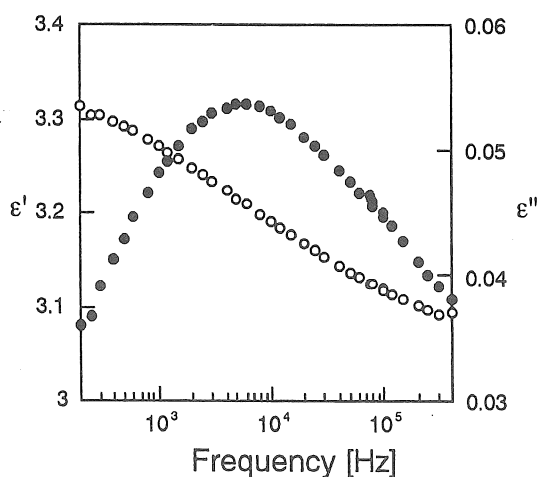


Fig. 4 Frequency dependence of the dielectric constant ϵ' (○) and loss ϵ'' (●) for gelatin-water system at 0°C.
Water content: 0.038 kg/kg (Sample D).

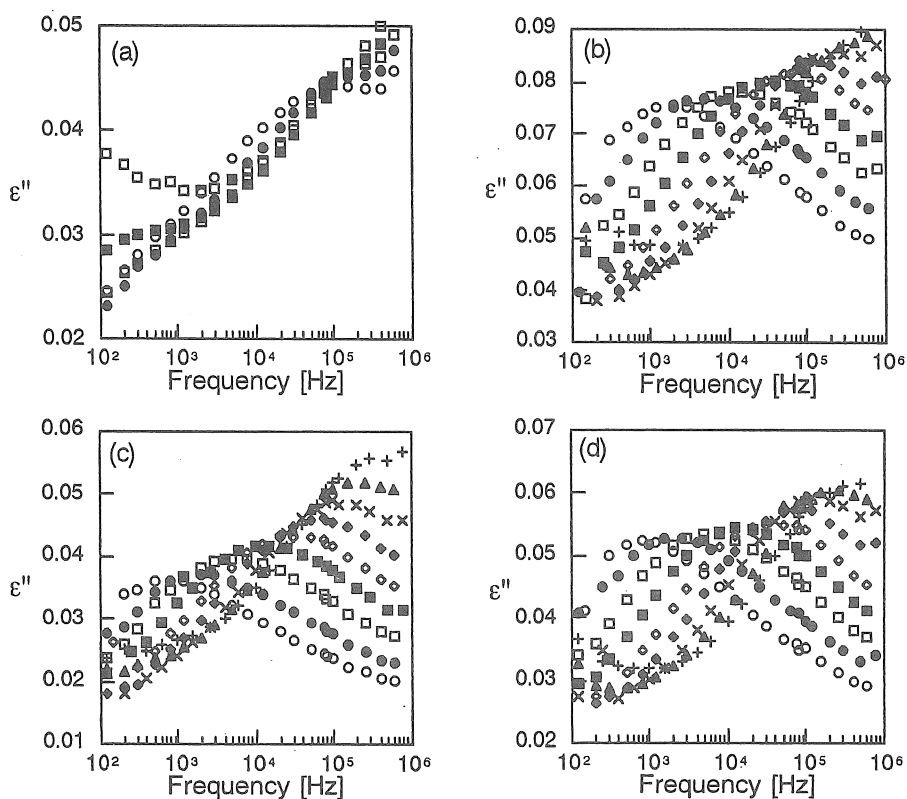


Fig. 5 Frequency dependence of the dielectric loss ϵ'' for a gelatin-water system.
Water content (kg/kg): (a), 0.116; (b), 0.0476; (c), 0.040; (d), 0.0380
Temperature: ○, -20°C; ●, -10°C; □, 0°C;
■, 10°C; ◇, 20°C; ◆, 30°C; ×, 40°C; ▲, 50°C; +, 60°C.

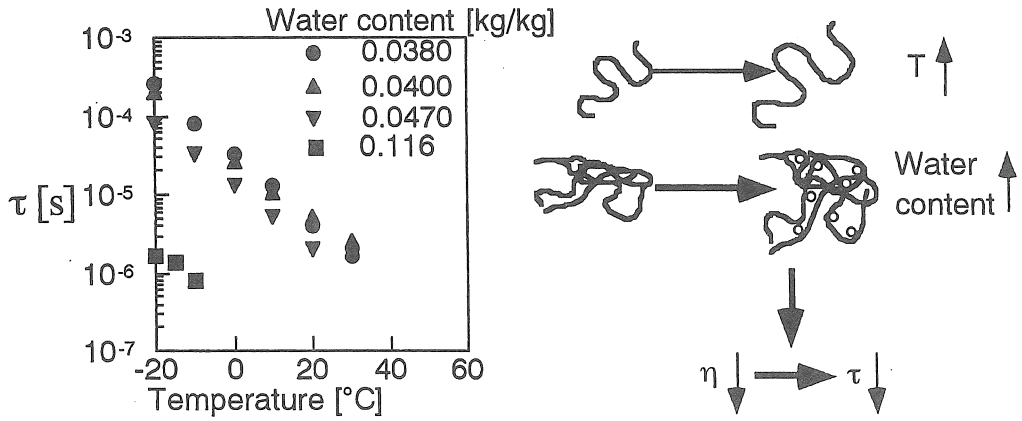


Fig. 6 Dependence of the relaxation time τ on water content.
 Temperature: ○, -20°C; ●, -10°C; □, 0°C; ■, 10°C; ◇, 20°C;
 ◆, 30°C; ×, 40°C; ▲, 50°C; +, 60°C.

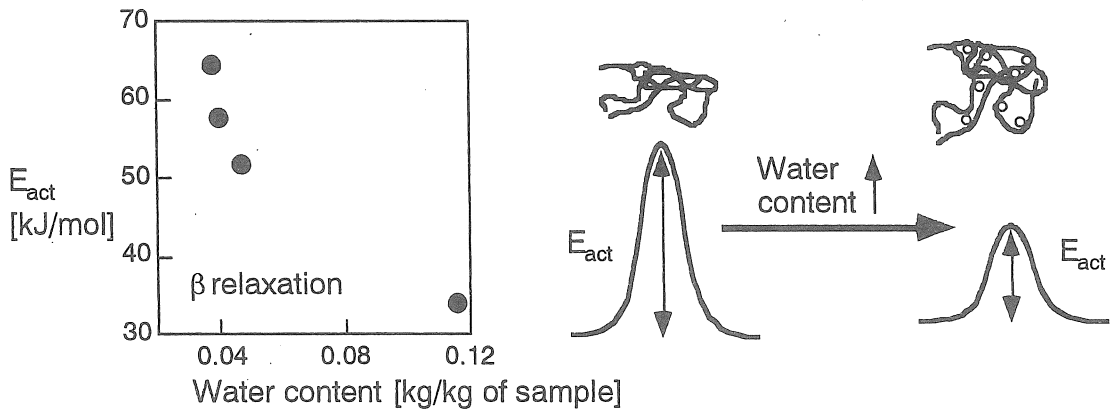


Fig. 7 Dependence of the activation energy E_{act} on water content.

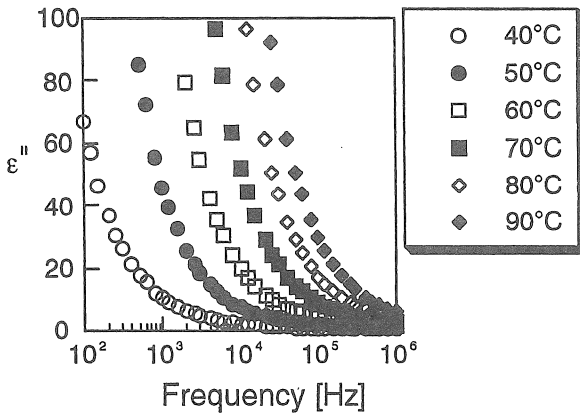


Fig.8 Frequency dependence of ϵ'' for gelatin.
 Water content: 0.15 kg/kg of sample (T_g : 60°C).

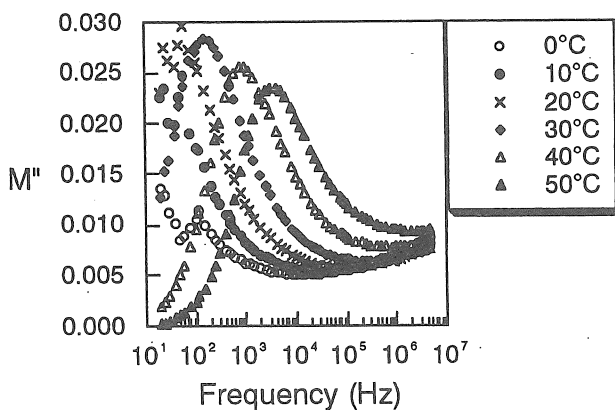


Fig. 9 Frequency dependence of imaginary part of electric modulus M'' for gelatin. water content: 0.15 kg/kg of sample.

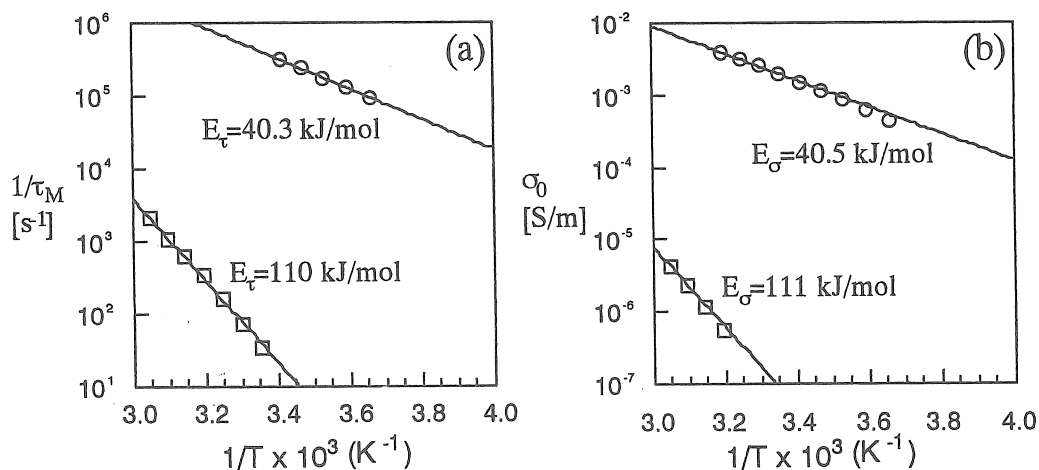


Fig. 10 Evaluation of activation energies from (a) the relaxation time τ_M and (b) dc conductivity σ_0 . water content: \circ , 0.335 kg/kg ($T_g = -5^\circ\text{C}$); \blacksquare , 0.137 kg/kg ($T_g = 60^\circ\text{C}$)

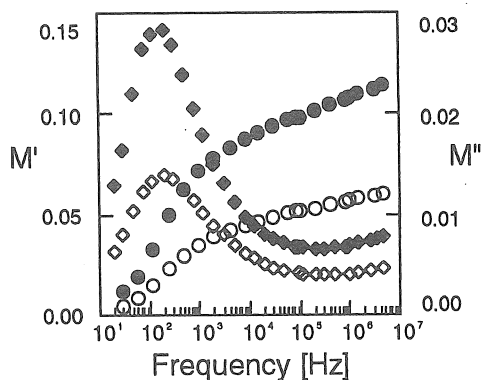


Fig. 11 Frequency dependence of M' and M'' for glassy gelatin at 40°C . \circ, \bullet, M' ; $\diamond, \blacklozenge, M''$. \bullet, \blacklozenge , desalted gelatin (0.137 kg/kg of sample); \circ, \diamond , non-desalted gelatin (0.146 kg/kg of sample).

Dielectric Analysis of Food Containing Metal Ions near Glass Transition Temperature

Hitoshi Kumagai

Department of Applied Biological Chemistry, The University of Tokyo

Summary

Food materials maintain their physical and chemical stability better in a glassy state than in a rubbery state. The glass transition (glass to rubber transition) temperature T_g for many foods has therefore been determined by DSC. But DSC does not provide information about the molecular motions. In this study, the dielectric behavior of gelatin, a typical polyelectrolyte was analyzed near glass transition temperature. In addition, for gelatin with high electric conductivity (eg. gelatins with high water content or containing metal ions), the dielectric properties were analyzed using the electric modulus M^* ($= 1/(\epsilon' - i\epsilon'') = M' + iM''$; i , the imaginary unit). The dielectric constant ϵ' and dielectric loss ϵ'' were measured over a frequency range from 20 Hz to 10 MHz.

For desalted gelatin with low water content, the peak of ϵ'' , ie., the dielectric relaxation was observed in the glassy state. The relaxation time τ was evaluated from the peak of ϵ'' . The activation energy E_{act} was evaluated from an Arrhenius plot of τ . From the orders of the magnitude of E_{act} , the dielectric relaxation observed in the glassy state was confirmed to be β -relaxation. τ and E_{act} seem to describe the enhancement effect of water on the mobility of gelatin molecules in the glassy state; τ and E_{act} are considered to be suitable parameters for the characterization of the plasticizing effect of water on a glassy material.

The peak of ϵ'' for the gelatin with high water content was masked, probably due to dc conduction. Therefore, ϵ' and ϵ'' of the gelatin were transformed into M^* formalism. The peak of M'' , ie., the relaxation was observed both in the glassy and rubbery states. By fitting the M'' data to the Havriliak-Negami type equation, the relaxation time, τ_M was evaluated. The value of the activation energy, E_τ , evaluated from an Arrhenius plot of $1/\tau_M$, agreed well with that of E_σ evaluated from the dc conductivity σ_0 both in the glassy and rubbery states, indicating that the relaxation observed was ascribed to ionic conduction. The value of the activation energy in the glassy state was larger than that in the rubbery state.