

55

助成番号 0055

## 電気弾性率を用いた金属塩含有食品のガラス転移の解析

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分子運動が抑制されているのでラバー状態より保存性が良好であるため、近年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温度  $T_g$  が、示差走査熱量測定(DSC)により決定されてきた。しかし、DSCでは試料内部の分子(イオンを含む)の挙動を理解することはできない。

試料に交流電場を印加すると、周波数の増加に伴い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  $\epsilon'$  が低下し、誘電損失  $\epsilon''$  がピークを示す、いわゆる誘電緩和現象が観測される。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。但し、食品のように水や電解質が系内に含まれる場合やラバー状態の試料においては、系が高い電気伝導性を有するために誘電率測定が困難になることもある。これは、直流伝導度  $\sigma_0$  の存在のため、測定周波数の低下に伴い  $\epsilon''$  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  $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$  ( $i$ , 虚数単位) の逆数である電気弾性率  $M^* = M' + iM''$  による解析が有効である。

本研究では、電解質高分子であるゼラチンガラス転移について、電気弾性率  $M^*$  を用いた解析を行った。また、観測される電気弾性率の緩和( $M''$ のピーク)の機構についても検討を行った。

誘電率  $\epsilon'$ 、誘電損失  $\epsilon''$  の測定は LCR メーター(Hewlett-Packard Japan; 4284A, 4285A)を用いて、周波数領域 20Hz-1MHz の範囲で行った。含水率が 0.146kg/kg-sample のガラス状試料(試料 N;  $T_g$ , 60°C)に関しては、直流伝導度の影響のため  $\epsilon''$  のピークは観測されなかったが、 $M''$  のピークすなわち電気弾性率の緩和が観測された。緩和時間  $\tau_w$  のアレニウスプロットから活性化エネルギー  $E_a$  の値は、直流伝導度  $\sigma_0$  のアレニウスプロットから算出された活性化エネルギー  $E_a$  の値と良く一致した。このことにより試料 N に関して観測された緩和は、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、試料 N の活性化エネルギーは、含水率が 0.137kg/kg-sample のガラス状試料(試料 D;  $T_g$ , 60°C)の活性化エネルギーの値に近い値であった。一方、含水率が 0.045kg/kg-sample のガラス状試料(試料 L;  $T_g$ , 117°C)に関しては、 $\epsilon''$  のピークおよび  $M''$  のピークがいずれも観測された。試料 L の活性化エネルギー  $E_a$  の値は、 $\epsilon''$  のデータから求められる活性化エネルギー  $E_{a\epsilon''}$  の値に近かった。よって、試料 L について観測される電気弾性率の緩和は、電気双極子の配向に起因すると考えられた。



## 20

助成番号 0055

## 電気弾性率を用いた金属塩含有食品のガラス転移の解析

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

ガラス状試料の温度を上昇させると、ある温度で試料がラバー状態へと変化するが、この現象をガラス転移と呼び、ガラスからラバーへ変化する温度をガラス転移温度  $T_g$  という。近年、ガラス転移が食品科学で着目されているが、その理由はガラス状態の食品がラバー状態のものより物理的および化学的安定性が良好のためである。よって、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<sup>1)</sup>。分子論的に見ると、ガラス状態においては高分子側鎖の動きは存在するものの高分子主鎖のマイクロブラウン運動が凍結されている<sup>1)</sup>。このことから、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からは分子（イオンを含む）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、Fig. 1 に示すように、誘電率  $\epsilon'$  が低下し、同時に電気伝導度  $\sigma'$  が増加、誘電損失  $\epsilon'' (= \sigma' / 2\pi f \epsilon_0; \epsilon_0$ , 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る<sup>2,3)</sup>。解析手順は、最初に、Fig. 2 に示すように、 $\epsilon''$  のピークから電気双極子の配向時間に相当する緩和時間  $\tau$  を求める。次いでいくつかの測定温度における  $\tau$  のアレニウスプロットから活性化エネルギー  $E_{ac}$  を求める。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 (Table 1)。ラバー状態で観測される緩和は $\alpha$ 緩和と呼ばれ、ガラス転移に伴う分子の協同的なマイクロブラウン運動に起因すると言われている。ガラス状態で観測される緩和は $\beta$ 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する。 $\alpha$ 緩和および $\beta$ 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いる。

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、Fig. 3 に示すように、電気伝導度  $\sigma'$  の低周波数極限すなわち直流電導度  $\sigma_0$  の存在のため、測定周波数の低下に伴い  $\epsilon''$  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  $M^* (= 1/\epsilon^* = M' + iM'')$  を用いた解析が有効である (Fig. 3)<sup>4)</sup>。Fig. 4 に電気弾性率を用いた解析の一例として、我々が脱塩ゼラチンに関して行った結果を示す<sup>5)</sup>。 $\epsilon''$  のピークは直流電導のためマスクされて観測されなかったが、 $M^*$  の虚部である  $M''$  のピーク (電気弾性率の緩和)

は観測されている。

上記の理由で、電気弾性率は有力な解析手段だが、金属塩を有した食品に関する検討例はほとんど見られない。多くの食品は金属塩や水を含み高電導性であることから、そうした試料についての電気弾性率の適用性を検討することは重要である。本研究では、金属塩を有するゼラチンに関して、電気弾性率を用いたガラス転移の解析を行った。また、電気弾性率の緩和には、電気伝導により引き起こされるものと、電気双極子の配向に起因されるものがあることが知られていることから、観測された緩和の機構に関する検討を行った。

## 2. 研究方法

### 2.1 電気弾性率を用いた高電導性試料の解析法<sup>4-7)</sup>

複素誘電率  $\epsilon^*$  は以下のように定義される。

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (1)$$

ここで、 $\epsilon'$  は誘電率、 $\epsilon''$  は誘電損失、 $i$  は虚数単位である。複素電気弾性率  $M^*$  は複素誘電率  $\epsilon^*$  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。

$$M' = \frac{\epsilon'}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} \quad (2) \quad M'' = \frac{\epsilon''}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} \quad (3)$$

周波数低下に伴い誘電損失  $\epsilon''$  が急激に増加する試料に関する電気弾性率  $M^*$  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。 $M''$  のピーク、すなわち電気弾性率の緩和には、電気伝導に起因するものと、電気双極子の配向に起因するものがある。

解析手順を Fig. 5 に示す。最初に、一定温度で得られた  $M''$  のデータを以下の Haviliak-Negami タイプの式<sup>9)</sup>に回帰することにより、または  $M''$  のピーク位置から緩和時間  $\tau_M$  を算出する。

$$M^* = M_\infty \left[ 1 - \frac{1}{\{1 + (i\omega\tau_M)^{1-\alpha}\}^\beta} \right] \quad (4)$$

$1/\tau_M$  の絶対温度の逆数に対するプロット (アレニウスプロット) から緩和の活性化エネルギー  $E_a$  が求められる。Fig. 5 の上図に示すように  $\epsilon''$  のピークが観測されない場合には、

電導度の低周波数極限すなわち直流伝導度  $\sigma_0$  のアレニウスプロットから活性化エネルギー  $E_a$  を求める。もし、 $E_a$  と  $E_g$  の値が等しい場合には観測される緩和がイオンの伝導に起因することが確認できる。Fig. 5 の下図に示すように  $\epsilon''$  のピークおよび  $M''$  のピークがいずれも観測された場合には、 $\epsilon''$  のピークから得られる緩和時間  $\tau$  のアレニウスプロットから活性化エネルギー  $E_{act}$  を求める。観測される  $M''$  の緩和が、電気双極子の配向に起因する場合には、 $M''$  のピーク位置は  $\epsilon''$  のピーク位置の近くに現れ、活性化エネルギー  $E_a$  は  $E_{act}$  の値と近い値をとる。

## 2.2 試料

### [非脱塩フィルムの調製]

試料としてはゼラチン(Nitta Gelatin; type B; from calf bone, 205 Bloom)粉末を用いた。ゼラチン粉末を60%溶液となるように溶解し90℃で一晩乾燥後、急冷して真空乾燥した。得られたフィルム(以下、試料Nと呼ぶ)は、含水率が0.146 kg/kg of sample (60℃、 $P_2O_5$  存在下で真空乾燥して測定)で、 $Na^+$ イオン含量が約3100 ppm、 $K^+$ イオン含量が約100 ppmであった。また、試料Nより長時間真空乾燥することにより含水率が0.048 kg/kg of sample の試料Lが得られた。

### [脱塩フィルムの調製]

上記のゼラチン粉末の溶液をMicro Acilyzer S1 (Asahi Chemical Industry Co.) を用いて脱塩した後に凍結乾燥して、 $Na^+$ イオン含量が1 ppm以下の試料が得られた。その試料の溶液について非脱塩フィルムの場合と同様に真空乾燥までの処理を行った。真空乾燥の時間を変え、試料Nの含水率とほぼ同様の含水率0.137 kg/kg of sample である試料を試料Dとして電気物性測定実験に用いた。

### [KCl 添加フィルムの調製]

脱塩ゼラチンに0.1%の塩化カリウムを加え、上述のフィルムと同様に乾燥させ、フィルムを得た。このフィルムについては、ガラス転移点近傍での電気測定を行った。

### [ガラス転移点 $T_g$ の決定]

$T_g$  の決定はDSC (Perkin Elmer; DSC7) により行った。ガラス転移温度  $T_g$  の値は試料Nおよび試料Dで60℃、試料Lでは117℃となった。また、上述のKCl 添加フィルムの  $T_g$  の値は60℃であった。

## 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で、温度を変化させ、Y:アドミッタンス、 $\theta$ :位相差を測定した。誘電率 $\epsilon'$ 、誘電損失 $\epsilon''$ は以下の式から算出した。

$$\epsilon' = \frac{(Y \sin \theta) d}{2\pi f \epsilon_n S} \quad (5)$$

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

### 3. 結果と考察

高含水率のゼラチンフィルム、試料 N および試料 D については、誘電損失 $\epsilon''$ は低周波数側で急激に増加し、ピークすなわち誘電緩和が観測されなかった。そこで、 $\epsilon'$  および  $\epsilon''$  をを電気弾性率に変換した。試料 N および試料 D について、 $M''$ の周波数依存性を Fig. 6 に示す。いずれの試料についても  $M''$ のピークすなわち緩和が観測され、温度が上昇するにつれてそれぞれの試料のピークは高周波側に移動した。試料 N のピークが試料 D のそれよりも低いのは、試料 N の方が電気伝導度が大のため誘電損失  $\epsilon''$  も大であるからである ((3) 式参照)。また、両試料での  $M''$  のピークを示す周波数は同一測定温度でほぼ同じとなった。Fig. 6 に示す  $M''$ のデータを (4) 式で回帰して緩和時間  $\tau_M$  が算出された。

Fig. 7(a) に試料 N および D について  $1/\tau_M$  のアレニウスプロットを示す。グラフは直線となり、傾きから求められる活性化エネルギー  $E_\tau$  の値は、試料 N が 119 kJ/mol、試料 D が 110 kJ/mol であった。次に Fig. 7(b) に、それぞれの試料について求めた直流電導度  $\sigma_0$  のアレニウスプロットを示す。直流電導度  $\sigma_0$  の値は、試料 N の方が試料 D よりも大きい。これは上述のように試料 N の電気伝導度の方が試料 D の値よりも大きいためである。直線の傾きから求められた活性化エネルギー  $E_\sigma$  の値は、試料 N が 123 kJ/mol そして試料 D が 111 kJ/mol となった。

低含水率の試料 L に関して、 $\epsilon''$  の周波数依存性を Fig. 8(a) に、 $M''$  の周波数依存性を Fig. 8(b) に示す。試料 L に関しては  $M''$  のみならず  $\epsilon''$  についてもピークが観測された。このことは、低含水率の試料の場合、電気伝導の緩和への寄与が大ではないことを示している。Fig. 8 に示すように誘電損失  $\epsilon''$  および  $M''$  のグラフは、かなりブロードな曲線となり、また低周波域でデータのばらつきがあるため緩和の記述式による回帰が難しかったので、グラフのピーク位置から緩和時間  $\tau$  および  $\tau_M$  を求めた。

Fig. 9 に試料 L について、算出された緩和時間の逆数のアレニウスプロットを示す。活性化エネルギー  $E_{\sigma}$  および  $E_\tau$  は、それぞれ、50.7 kJ/mol および 55.5 kJ/mol となった。

Table 2 に試料 N、試料 D および試料 L の活性化エネルギーの値を列挙する。試料 N および試料 D に関しては、 $E_\tau$  の値が  $E_\sigma$  の値とほぼ一致している。このことは、試料 D および試料 N に関して観測された緩和がイオン伝導に起因することを示している。試料 L については、 $E_{\sigma}$  と  $E_\tau$  はほぼ近い値となっている。Fig. 8 に示すように、 $\epsilon''$  のピークが  $M''$  のピークの近くの周波数で観測されることも考慮すると、低含水率である試料 L で観測された電気弾性率の緩和は電気双極子の配向分極に起因すると推定される。試料 N と試料 D とで活性化エネルギーの値がほぼ等しいのは、この2つの試料は  $T_g$  が等しい(自

由体積が等しいことを意味する) ために電場内をイオンが移動する際のエネルギー障壁が等しいことを示している。

Fig. 10 に KCl を添加したゼラチンのガラス転移点近傍における  $1/\tau_M$  のアレニウスプロットを示す。ガラス状態からラバー状態への変化に伴い傾きが変化している。よって、 $T_g$  近傍における活性化エネルギーを算出することは困難だが、ガラス転移に伴うイオンの運動性の変化を評価することは可能である。

電気弾性率を用いた解析は、天然高分子電解質から調製されたガラスに関してはほとんど見受けられない。本研究の結果は、電解質が試料に含有されるガラスにおいても、電気弾性率を用いた解析が有効なことを示している。すなわち両性電解質であるタンパク質や塩を含むような高分子多糖（アルギン酸や寒天）のガラス状食品の電気弾性率による解析の可能性が示されたと考えられる。

#### 4. まとめ

本研究では、金属塩を有するゼラチンに関して、電気弾性率を用いたガラス転移の解析を行った。その結果、以下の知見が得られた。

- 1) 金属塩含有のガラスについても電気弾性率を用いた解析が有効であることが示された。
- 2) 高含水率のガラス（試料）に関して観測された  $M''$  の緩和は、電気伝導に、低含水率の試料で観測された緩和は電気双極子の配向に起因することが確認された。

#### 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) Iwamoto, S., H. Kumagai, H., and Miyawaki, O., *Int. J. Biol. Macromolecules*, **26**, 345 (1999).
- 9) Havriliak, S.; Negami, S. *J. Polymer. Sci. Part C*, **1966**, **14**, 99-117.

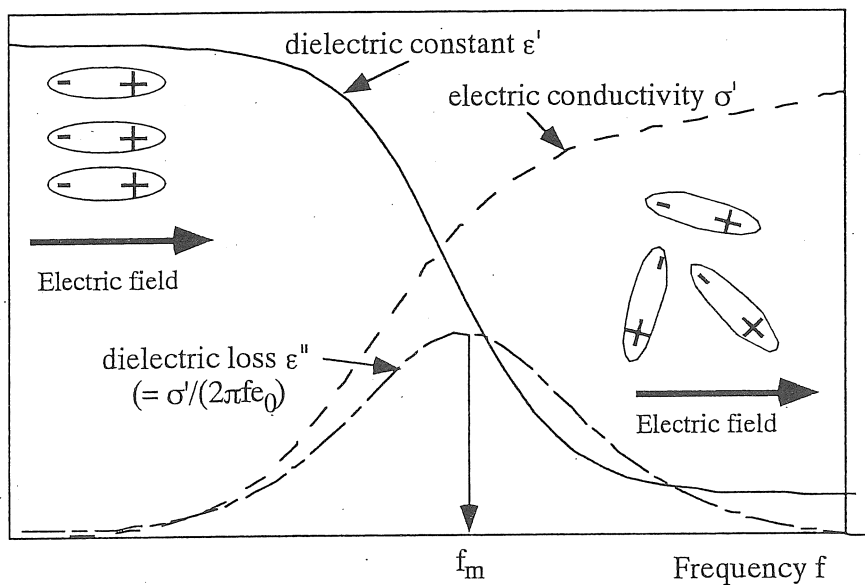


Fig. 1 Dielectric relaxation phenomena.

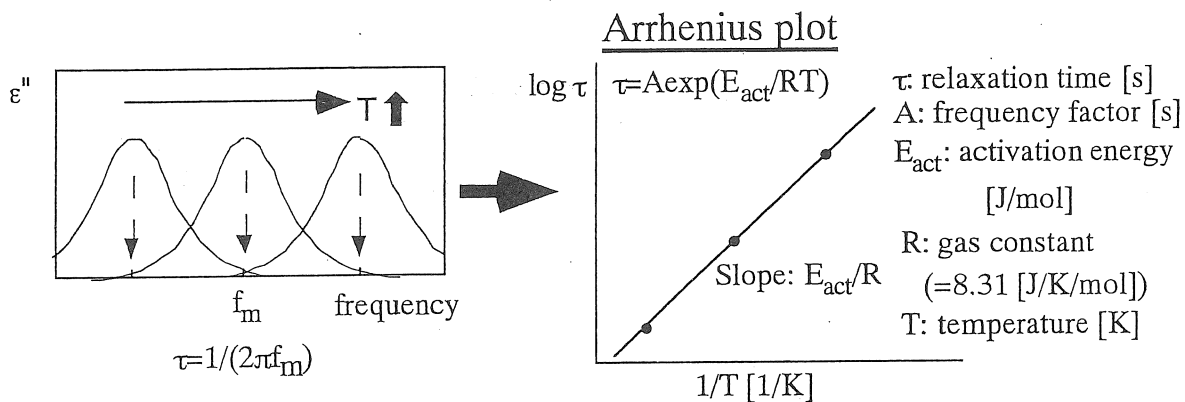


Fig. 2 Evaluation of Activation Energy  $E_{act}$  from Dielectric Relaxation Data.

Table 1 Type of Dielectric Relaxation in Glassy and Rubbery States.

relaxation type	state	activation energy $E_{act}$	molecular motion
$\alpha$ -relaxation	rubber	100~1000 kJ/mol	micro-Brownian motions of main chain
$\beta$ -relaxation	(mainly) glass	10~100 kJ/mol	local motion of main chain motion of side chain



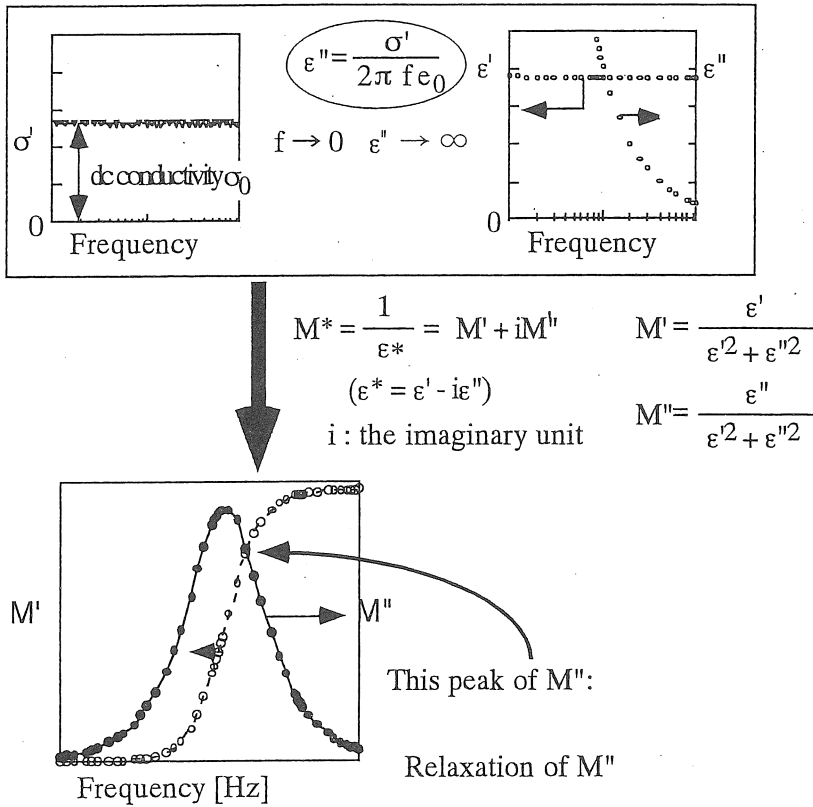


Fig. 3 Conversion of the Complex Permittivity  $\epsilon^*$  to the Electric Modulus  $M^*$ .

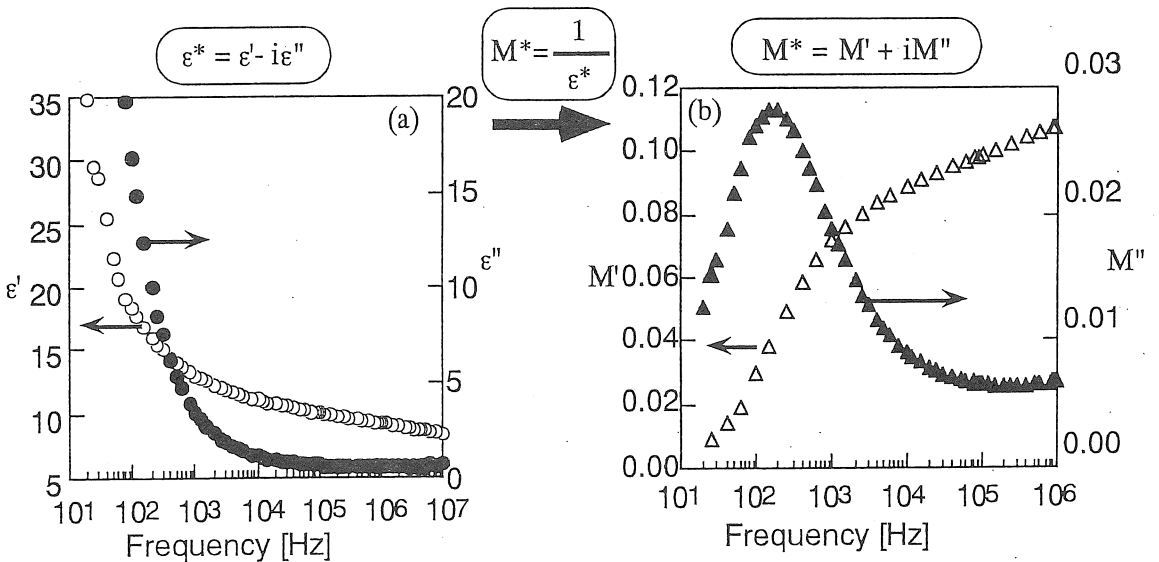


Fig. 4 An Example of Conversion of the Complex Permittivity  $\epsilon^*$  to the Electric Modulus  $M^*$  for Gelatin.

Gelatin concentration was 0.854 kg/kg. Temperature was 30°C

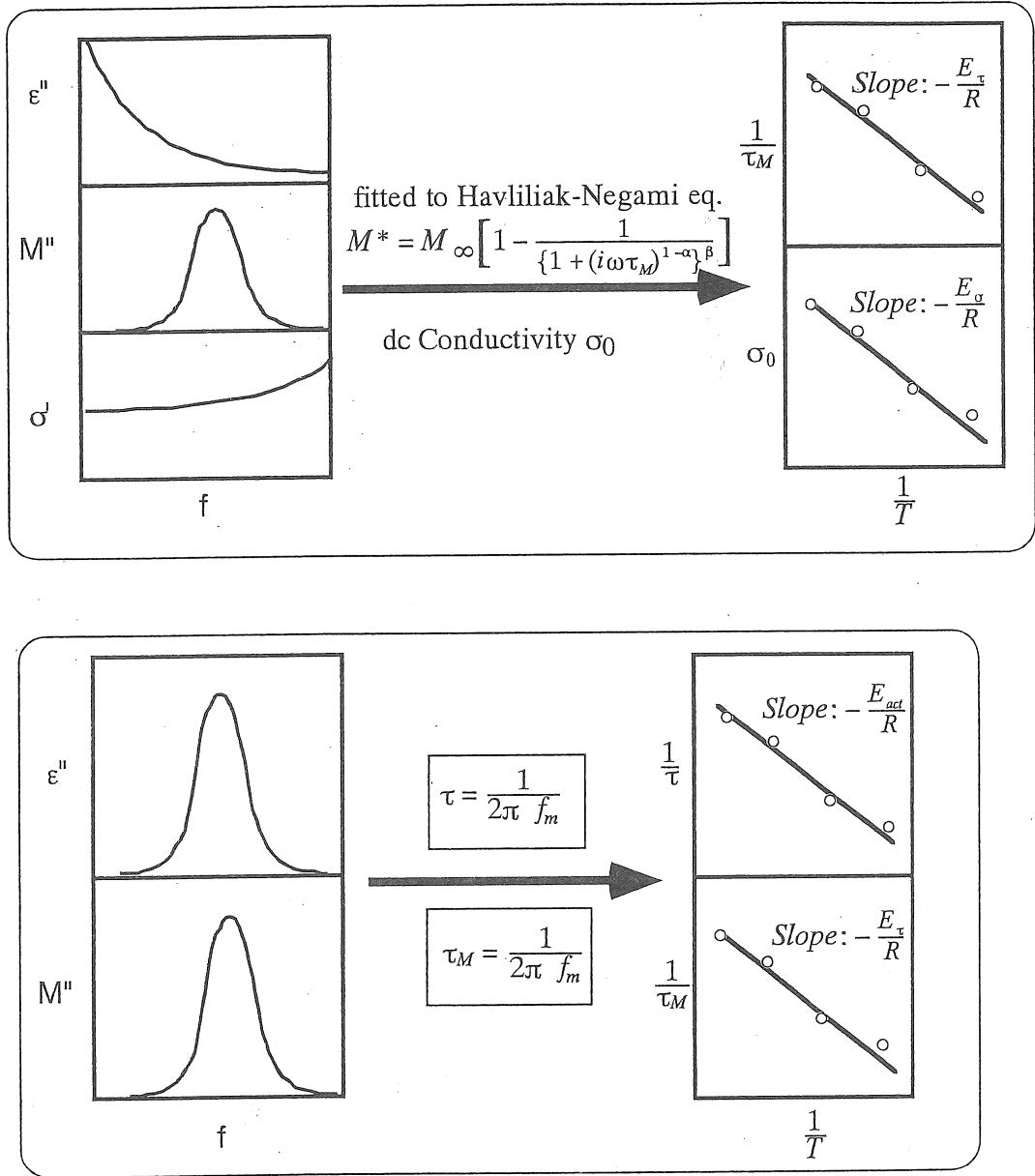


Fig. 5 Analysis by Electric Modulus in This Study.

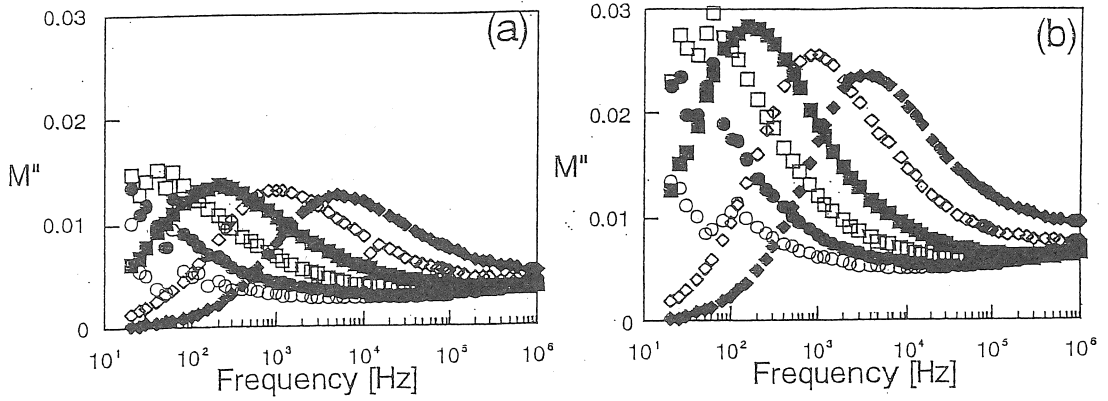


Fig. 6 Frequency dependence of  $M''$  for gelatin-water systems.

(a) Sample N and (b) Sample D.

○ : 0°C      □ : 20°C      ◇ : 40°C  
 ● : 10°C    ■ : 30°C      ◆ : 50°C

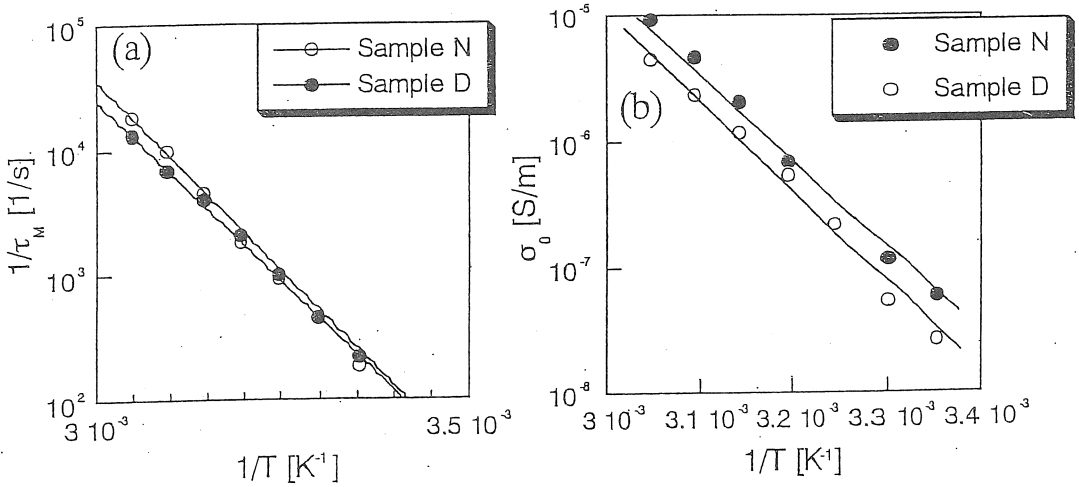


Fig. 7 Arrhenius Plots of  $1/\tau_M$  (a) and  $\sigma_0$  (b) for Gelatin Films.

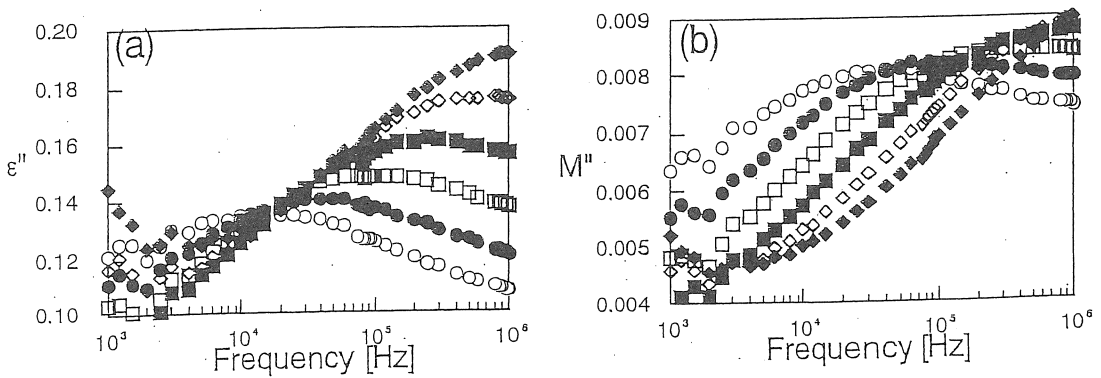


Fig. 8 Frequency dependence of  $\epsilon''$  and  $M''$  for Gelatin Film (Sample L).

○ : 0°C      □ : 20°C      ◇ : 40°C  
 ● : 10°C    ■ : 30°C      ◆ : 50°C

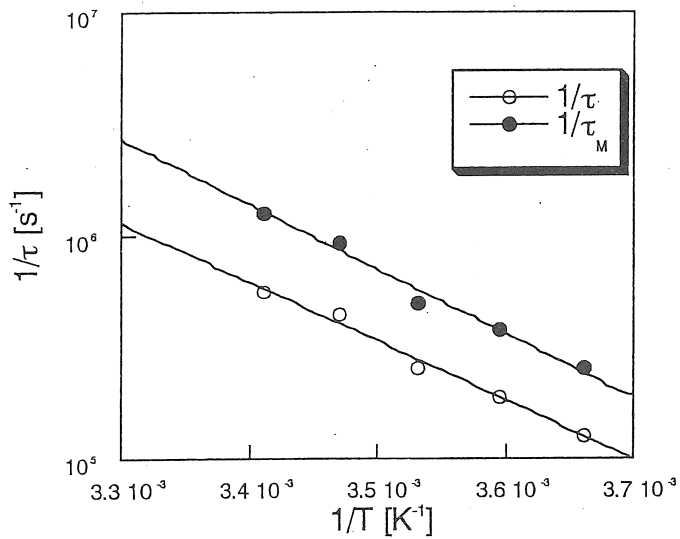


Fig. 9 Arrhenius Plots of  $1/\tau$  and  $1/\tau_M$  for Sample L.

Table 2 Activation energies of Gelatin Films.

	$E_\tau$ [kJ/mol]	$E_\sigma$ [kJ/mol]	$E_{act}$ [kJ/mol]
Sample N	119.0	123.0	-----
Sample D	110.0	111.0	-----
Sample L	55.5	-----	50.7

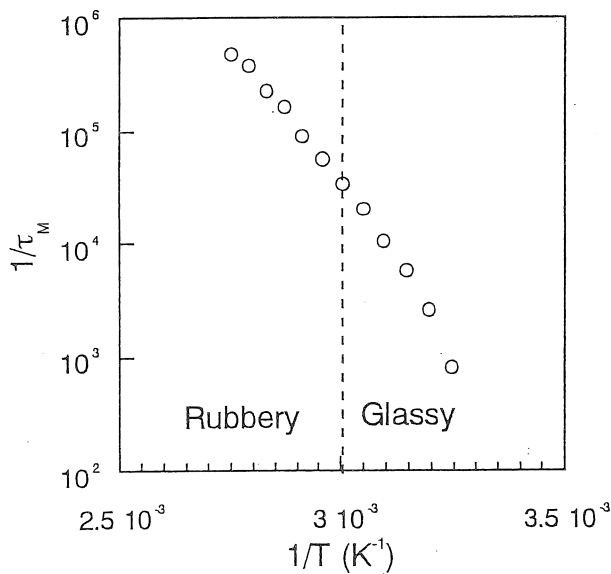


Fig. 10 Arrhenius plots of  $1/\tau_M$  for gelatin film containing KCl (0.001kg/kg of dry matter).

Water content: 0.150 kg/kg of sample.  $T_g$  : 60°C.

## Analysis of Glass Transition of Food Containing Metal Ions Using Electric Modulus

Hitoshi Kumagai

Department of Applied Biological Chemistry, The University of Tokyo

### Summary

The glass transition temperature  $T_g$  for many foods has been determined by DSC, but DSC does not provide information about the molecular or ion motions. Dielectric spectroscopy is widely used to study molecular dynamics in polymeric solids. With increasing frequency,  $f$ , the dielectric constant,  $\epsilon'$ , often decreases, and the dielectric loss,  $\epsilon''$ , shows a peak due to the delay in the dipole moments. This phenomenon is the so-called dielectric relaxation, which reflects the chain motions in materials. However, at low high temperature, the peak of  $\epsilon''$  for materials containing electrolytes and/or water is often masked due to the large dc conductivity; the ionic conductivity makes it difficult to measure the dielectric relaxation. In these cases, an electric modulus  $M^* (= 1/(\epsilon' - i\epsilon'')) = M' + iM''$ ;  $i$ , the imaginary unit) is often effective for analysis. In this study, we examined the dielectric properties of the gelatin films using the electric modulus  $M^*$ . In addition, the mechanism of the observed relaxation of  $M^*$  was discussed.

$\epsilon'$  and  $\epsilon''$  for samples were measured over a frequency range from 20 Hz to 10 MHz and then transformed into the  $M^*$  formalism. A non-desalted gelatin film with a water content of 0.146kg/kg of sample (Sample N;  $T_g$ , 60 °C) showed the peak of  $M''$  (relaxation of electric modulus), although the peak of  $\epsilon''$  was masked. The value of the activation energy,  $E_a$ , evaluated from the Arrhenius plot of the electrical relaxation time,  $\tau_M$ , agreed well with that of the activation energy,  $E_a$ , evaluated from the dc conductivity,  $\sigma_0$ , for Sample N, indicating that the relaxation observed for Sample N was ascribed to ionic conduction. In addition, the value of the activation energy of Sample N was close to that of the desalted glassy gelatin with a water content of 0.137 kg/kg of sample (Sample D;  $T_g$ , 60 °C). On the other hand, a glassy gelatin containing metal ions with a water content of 0.0450kg/kg of sample (Sample L;  $T_g$ , 117 °C) showed a peak for both the  $\epsilon''$  and  $M''$  data. The value of  $E_a$  agreed well with that of the activation energy,  $E_{a, \epsilon''}$ , evaluated from the  $\epsilon''$  spectra, indicating that the relaxation observed for Sample L was considered to arise from a dipole orientation.