Market Expansion Services by www.dksh.com

DKSH

novasina
The Art of Precision Measurement

アプリケーション
ノート















製パン製品の賞味期間を水分活性でシンプルに

製パン製品市場は成長を続け、現在約4,400億ドル規模に達している。これらの製品は食感・色・風味など多様な特長を持ち、消費者の期待に応える品質と味わいを維持することが求められる。

製パン製品の品質と賞味期間に最も影響する要素の一つが「水分活性」である。水分活性を適切に管理することで、酸化や微生物による劣化、乾燥や硬化（スタリング）、さらには水分移動による食感変化などの劣化を防ぎ、製品の品質を長期間保つことが可能になる。

Dok-Nr.:007160.00

THEORY OF WATER ACTIVITY　はじめに

水分活性は、食品や製品内の水分がどれだけ利用可能で、化学的・生物的な反応に関与しうるかを示す重要な指標である。これは、熱力学的にはギブズ自由エネルギーという観点から定義され、対象物の蒸気圧（p）を同じ温度における純水の蒸気圧（p_0）で割った比として表される。この値は0から1の範囲をとり、純水では1となる。

水分活性は、食品の品質や安全性、保存性に深く関連する。例えば、細菌やカビなどの微生物は、食品内の水分活性がおおよそ0.90以上でないと増殖が難しくなる。また、酵素の活性やビタミンの安定性、さらには色や風味、香りにも影響を与えることから、食品の設計や保存、品質管理における極めて重要な指標である。

水分活性はしばしば「自由水」と訳されることもあるが、これは定量的な指標を連想させるため注意が必要である。水分活性は水分の化学的なエネルギー状態を定性的に示すものであり、例えば水分活性が0.50である場合、これは食品内の水分が純水と同じ状況下で持つエネルギーの50%を有することを意味する。したがって、水分活性が低いほど、食品内の水分は純水のようには振る舞わなくなる。

このように、水分活性は食品の保存性や品質理解に不可欠であり、適切な管理が求められる。製造や保存の現場において、水分活性を考慮することにより、より安全で高品質な製品の提供が可能になる。

製パン製品の水分活性は、サンプル内の液相水と、密閉チャンバー内の気相水が平衡した状態を利用して測定され、その平衡相対湿度（ERH: Equilibrium Relative Humidity）をセンサーで検出し、水分活性を算出する。相対湿度の測定に使用される代表的なセンサーには、以下の種類がある：電気抵抗式センサー、冷却ミラーセンサー、静電容量センサー

Novasina社のLabmaster-aw NEOのような機器では、 電気抵抗式センサーが用いられており、 密閉チャンバー内でサンプルに接した状態のERHを測定する。この方法では ERH の変化が電解センサーの抵抗値の変化として検出される。安定性で汚染による誤読に強く、メンテナンス不要かつ校正頻度が少ないにも関わらず、高い精度と再現性を実現できる点が大きな利点である。ただし、製パン製品は、サイズが大きく、サンプルカップに収まりにくいことや、複数の成分（多層構造や様々な内包物）を含むことが多いため、サンプリングそのものが困難という課題もある。

水分活性は、システム内の水のエネルギー状態を表す示強性質であり、一方で水分含量は、製品内の水分量を決定する示量性質である。水分含量は通常、試料の加熱前後の重量差を比較する「乾燥減量法」により求められるが、製品の規格や口当たりの目安にはなるものの、微生物的安全性を判断するには不十分である。

水分活性と水分含量は直接的な関係があるわけではないが、両者は「吸湿等温線（moisture sorption isotherm）」により関連づけられる。、製品の種類によっては同一の水分活性でも水分含量が大きく異なることが確認されており（表1参照）安全とされる水分活性に対応する水分含量は製品ごとに異なる。このため、水分含量を微生物安全性の指標として用いることは避けなければならない。

製品	水分活性	水分含量
Twinkies（トゥインキー：アメリカ　ホステス社製、クリーム入りのスポンジケーキ）	0.795	18.9
Chewy Chips Ahoy（チューイー・チップスアホイ：アメリカ　ナビスコ社製、チョコレートチップクッキー）	0.647	8.60
Oreo Cookie（オレオクッキー：アメリカ　ナビスコ社製、2枚のココアクッキーでクリームをはさんだサンドイッチクッキー）	0.309	1.40
Animal Crackers（アニマルクラッカー：ビスケット）	0.303	4.60
Potato Chips（ポテトチップス）	0.182	1.30

表1.製パン製品の水分活性と水分含量例
（Water Activity in Foods (Wiley社, Fontana著）より
https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9781118765982)”）

WATER ACTIVITY AND TEXTURE/CRISPINESS
水分活性と食感／クリスピーさ

製パン製品は、その心地よい食感と風味で知られており、製品ごとに独自の官能的特性が求められる。焼き菓子における最も一般的な品質劣化の原因は、食感や風味の予期しない変化である。たとえば、バタービスケットはカリッとした食感が求められ、ケーキには適度な硬さとしっとり感のバランスが求められる。

図1は、焼き菓子スナックにおける水分活性の範囲と、それに対応する期待される食感を示したものである。水分活性が変化すれば、食感も変化するため、各製品には理想的な水分活性範囲が存在し、その範囲内において最も良好な食感と風味が得られる。

したがって、これら製品の保存期間を延ばすための鍵は、製造時に理想的な水分活性に調整し、それを保管・輸送中も維持することである。そのためには、適切な包装設計が不可欠となる。



図1. 水分活性の違いに応じた焼き菓子の例と、それぞれに期待される食感プロファイル

多くの焼き菓子製品には、クリームフィリングやアイシングなど、複数の構成要素が含まれている。このような製品においては、構成要素間の水分移動が、望ましくない食感変化や微生物の増殖リスクを引き起こす原因となり得る。

水分は、水分活性の高い部分から低い部分へ移動する性質を持つため、これを防ぐには各構成要素の水分活性を一致させることが最も効果的である。

たとえば、スナックケーキのアイシング、スポンジケーキ本体、クリームフィリングは、それぞれがあらかじめ同一の水分活性になるように製造される必要がある。そうすることで、各構成要素の含水量が異なっていたとしても、水分の移動は起こらず、品質を安定に保つことができる（図2参照）。

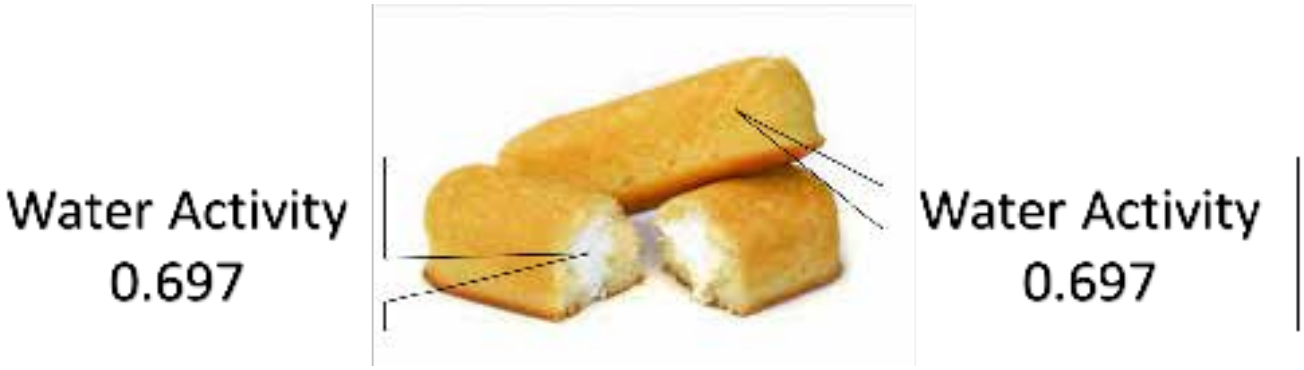


図2. 水分移動を防ぐためには、含水量にかかわらず、多層構成のスナックケーキ各部の水分活性を一致させる必要があることを示す模式図

WATER ACTIVITY AND CHEMICAL STABILITY 水分活性と化学的安定性

焼き菓子スナックの最大のカテゴリは、水分活性が0.70aw未満の製品群で構成されている。この範囲の製品では、微生物による腐敗が賞味期限を終わらせる主な要因である可能性は低い。一方で、理想的な食感を保つために0.50～0.70awの水分活性が求められる製品においては、化学的劣化が大きなリスク要因となる。これは、この水分活性範囲で多くの化学反応速度が最大になるためである。

一般的に、水分活性が高まるほど反応速度も上昇するが、脂質の酸化反応は例外的に、水分活性が非常に低い条件でも反応が加速される(1)。

製品の劣化や賞味期限の終了を招く代表的な反応には、以下が挙げられる：パンなどの老化（パサつき・硬化）,メイラード反応（色や風味の変化）,脂質酸化（酸敗によるにおいや風味の劣化）,酵素的変化（食感、色、風味の変化）,ビタミンの分解（栄養価の低下）

このような反応を防ぐために水分活性をさらに下げるという選択肢は、食感を損なうため現実的ではない。その代わりに、以下のような対応策が一般的に講じられる：反応性物質（反応基）の除去を目的とした処方の見直し,酸素吸収剤の使用,ガス置換包装の導入

ポテトチップスのような油で揚げた製品（フライ製品）には、他の焼き菓子とは異なる特有の問題がある。これらの製品の水分活性は極めて低く、0.10aw未満である。このような低い水分活性から、非常に長い保存期間が期待できると思われがちである。しかし前述のとおり、脂質酸化による酸敗の反応速度は、水分活性が極端に低い条件でむしろ増加するという特性がある（図3参照）。また、これらの製品は脂質（油分）を多く含んでいるため、酸化による劣化を非常に受けやすい。そのため、一般的に製品は窒素置換包装（窒素フラッシュ）で包装され、酸素を排除することで酸化を抑制している。それでもなお、これらの製品には保存期間に限界があるのが実情である。

化学反応による風味やにおいの変化が製品の賞味期限を決定づける要因となる場合、ある一定の水分活性と温度において、その反応が「許容できないレベル」に達するまでに要する時間が、製品の賞味期限となる。複数の保存条件下における反応速度定数をあらかじめ求めておけば、予測モデルを用いて、どのような保存条件下でも劣化が許容限界に達するまでの時間を推定することが可能である。

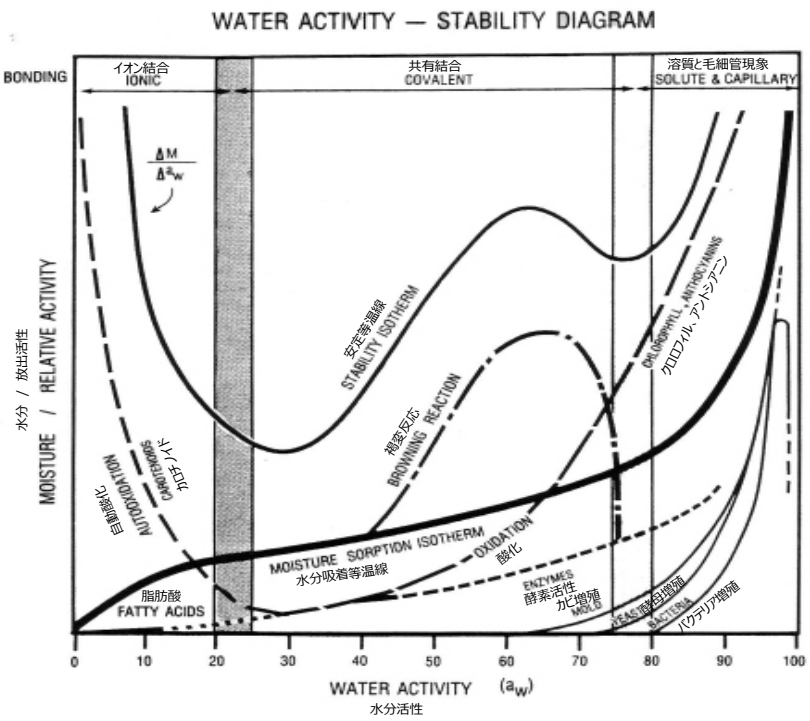


図3. 水分活性の安定性図
水分活性が様々な劣化反応と相関関係を持つことを示す
(Ted Labuza氏の許可を得て掲載)

このような予測を行うためには、反応の進行状況を定量的に評価できる方法を用いて、反応の進行度を追跡する必要がある。

一般的な劣化反応を定量的に評価する代表的手法の例:

脂質の酸化（酸敗）
- 過酸化物価による評価
- TBA値による評価
- 酸素消費量の測定
- 官能評価

褐色反応
- 色調変化の測定
- 官能評価
- 反応生成物の検出

ビタミンの分解
- 試験キット (ELISA法など)
- HPLCによる分析

文献中にはいくつかの保存期間（賞味期限）予測モデルが報告されているが、水分活性と温度の両方を本質的に組み込んだ唯一の基本的保存期間モデルは「湿熱時間モデル（hygrothermal time）」である

$$r = r_0 \exp\left(Ba_w - \frac{E_a}{RT}\right)$$

(2)。このモデルは、反応速度変化に関するアーイングの式(3)とギブス自由エネルギーの式から導かれている。

モデル式では、Tが温度（K）、Rが気体定数（J/mol･K）、Eaが活性化エネルギー（J/mol）、Bが分子体積比、awが水分活性、r0が標準状態の速度である。実際には、B、Ea/R、r0は各製品ごとに経験的に最小二乗法で決定される。これらの定数がわかれば、任意の温度・水分活性で反応速度を計算し、その条件下での保存期間を推定できる。それにより、製品が消費者にとって許容可能な品質を維持できる保存期間（賞味期限）を予測することができる。

WATER ACTIVITY AND MICROBIAL GROWTH 水分活性と微生物の増殖

ある水分活性において増殖する微生物の種類はさまざまであり、それぞれの微生物には、これを下回ると増殖が起こらない「最低水分活性限界」が存在する。

一般的な腐敗微生物における増殖下限の水分活性値を、表2 [4] に示す。これによると、すべての病原性細菌は水分活性が0.87未満で、また一般的な酵母やカビは0.70未満で増殖が停止する。そのため水分活性0.70は、実用上の微生物増殖の下限値として広く知られている。ただし、好乾性や好浸透圧性微生物のように、特殊な環境に適応した一部の微生物は 0.70を下回っても増殖可能である。なおすべての微生物の増殖は0.60 未満で完全に停止するとされている。

さらに、微生物の増殖には、pHなどの内部因子も大きく影響する

この水分活性範囲内にある焼き菓子スナックなどの製品は、病原菌の観点からは安全であると評価される。しかしながら、非病原性の微生物であっても、カビや酵母が増殖すれば、外観や風味が損なわれ、消費者にとっては「好ましくない状態」となり、事実上、賞味期限が終了したものと見なされる。

したがって、水分活性を0.70 未満に保つこと、もしくはカビの発生を防ぐための他の対策（防腐剤の使用、包装の工夫など）を講じる必要がある。

微生物	a_w 下限値	微生物	a_w 下限値
ボツリヌス菌 E型 Clostridium botulinum E	0.97	ペニシリウム属菌（リンゴ青かび病菌）Penicillum expansum	0.83
土壌細菌 Pseudomonas fluorescens	0.97	ペニシリウム属菌（黄変米）Penicillum islandicum	0.83
大腸菌 Escherichia coli	0.95	耐塩性酵母 Debarymoces hansenii	0.83
ウェルシュ菌 Clostridium perfringens	0.95	アスペルギルス属菌 Aspergillus fumigatus	0.82
サルモネラ属菌 Salmonella spp.	0.95	ペニシリウム属菌 Penicillum cyclopium	0.81
ボツリヌス菌 A型, B型 Clostridium botulinum	0.94	酵母 Saccharomyces bailii	0.80
腸炎ビブリオ Vibrio parahaemoliticus	0.94	ペニシリウム属菌 Penicillum martensii	0.79
セレウス菌 Bacillus cereus	0.93	アスペルギルス属菌 Aspergillus niger	0.77
リゾープス菌（クモノスカビ）Rhizopus nigricans	0.93	アスペルギルス属菌 Aspergillus ochraceous	0.77
リステリア菌 Listeria monocytogenes	0.92	アスペルギルス属菌 Aspergillus restrictus	0.75
枯草菌 Bacillus subtilis	0.91	アスペルギルス属菌 Aspergillus candidus	0.75
嫌気性 黄色ブドウ球菌 Staphylococcus aureus	0.90	好乾性菌類 Eurotium chevalieri	0.71
出芽酵母 Saccharomyces cerevisiae	0.90	好乾性菌類 Eurotium amstelodami	0.70
カンジダ属真菌 Candida	0.88	耐塩性酵母 Zygosaccharomyces rouxii	0.62
好気性 黄色ブドウ球菌 Staphylococcus aureus	0.86	好乾性菌類 Monascus bisporus	0.61

表2. 一般的な腐敗菌の増殖における水分活性a_wの下限値

柔らかい食感を保つために、水分活性0.70を超える必要がある焼き菓子類は、微生物による腐敗が起こりやすい製品である。なかでも「焼きたて」製品は特に水分活性が高く、しばしば0.90を超えることがある。このような状態では、病原性細菌による腐敗リスクが懸念される。

しかし、これらの製品は高温で焼成されており、加熱処理済み製品として分類されるため、適切な保護包装を施すことで、水分活性が0.92程度であっても「常温で保存可能な製品」とみなすことができる（図4参照）。

このカテゴリに該当する最も代表的な製品はパンである。パンは水分活性が高いものの、高温で焼かれているため、包装内では無菌状態と見なされる。

ただし、一度包装を開封して外気にさらされると、微生物汚染のリスクが再び生じる。この場合、最も一般的な汚染源はカビである。開封後に冷蔵保存することでカビの増殖速度は抑えられるが、同時にパンの老化（パサつきや硬化）を早めてしまうため、柔らかい焼き菓子類は通常、冷蔵保存には適さず、開封後の賞味期限は短いのが一般的である。

Table A. 芽胞の制御におけるpHと水分活性awの相互作用：
栄養細胞を殺菌後にほうそうされた食品の場合

a_w Values	pH Values		
	4.6 or less	> 4.6 – 5.6	> 5.6
0.92 or less	Non-PHF*/non-TCS**	Non-PHF/non-TCS	Non-PHF/non-TCS
> 0.92 – 0.95	Non-PHF/non-TCS	Non-PHF/non-TCS	PA***
> 0.95	Non-PHF/non-TCS	PA	PA

* PHF 適切に管理されないと微生物の増殖や毒素の生成により食中毒の原因となる可能性がある食品
** TCS 安全に提供するために適切な時間および温度管理が求められる食品
*** PA 市場に出す前や使用開始前に、製品評価を実施しなければならない

図4.
2017年食品衛生基準（Food Code）における潜在的に危険な食品の定義から抜粋した表A

THE MOST IMPORTANT SPECIFICATION　まとめ

製パン製品の多くは重量ベースで販売されているため、安全性と保存性を保ちつつ、できるだけ多くの水分（最も安価な原材料）を含有させることが、利益最大化につながる。

本アプリケーションノートで示した情報から明らかなように、各製品にはそれぞれ最適な水分活性範囲が存在し、それを上回っても下回っても製品品質は劣化し、望ましくない状態となる。

したがって、品質を維持しつつ利益を最大化するための鍵は、水分活性をモニタリングし、製品が理想的な水分活性に到達した時点で製造プロセスを終了させることである。

これにより、過剰な乾燥によるエネルギーの無駄を避けると同時に、最終的な水分含量を最大化することができ、その結果として製品収益の向上につながる。

【著者紹介】

Brady Carter博士



カーターサイエンティフィックソリューション社　シニアリサーチサイエンティスト
専門分野：水分活性および水分吸着
ウェーバー州立大学で植物学の学士号を取得後、ワシントン州立大学で食品工学と作物化学の修士および博士号取得
自身会社設立前、デカゴンデバイス社ならびにワシントン州立大学に勤務し、20年にわたる研究開発に従事
数多くの水分活性に関するセミナー講師を務め、世界中の企業にオンサイトで水分活性測定をトレーニングした経験を持つ
論文執筆多数、保存期間の簡略化パラダイムと湿度温度保存期間モデルを開発

REFERENCES

1. Bell, L. and Labuza, T. 1994. Influence of the low-moisture state on pH and its implication for reaction kinetics. Journal of Food Engineering 22:291-312.
2. Carter, B. P., Syamaladevi, R. M., Galloway, M. T., Campbell, G. S., & Sablani, S. S. 2017. A Hygrothermal Time Model to Predict Shelf Life of Infant Formula. In U. Klinkesorn (Ed.), Proceedings for the 8th Shelf Life International Meeting (pp. 40–45). Bangkok, Thailand: Kasetsart University.
3. Eyring, H. 1936. Viscosity, plasticity, and diffusion as examples of absolute reaction rates. J. Chem. Phys. 4:283.
4. Beuchat, L. 1983. Influence of water activity on growth, metabolic activities and survival of yeasts and molds.

DKSHマーケットエクスパンションサービスジャパン株式会社
テクノロジー事業部門　科学機器部

本社
〒108-8360　東京都港区三田3-4-19
Phone　03-5730-7610　FAX　03-5730-7605

大阪サービスセンター
〒564-0052　大阪府吹田市広芝町2-3
Phone　06-6170-3607　FAX　06-6170-3608

e-mail　tp.labtyo@dksh.com
URL　www.dksh.jp