

## コーンスターチ／二糖混合アモルファスの 水分収着性と二糖の結晶化

安斎真由美, 渡辺 学, 鈴木 徹<sup>†</sup>

東京海洋大学

## Water Sorption of Corn Starch/Disaccharide Amorphous Mixtures and Crystallization of Disaccharides

Mayumi ANZAI, Manabu WATANABE, and Toru SUZUKI<sup>†</sup>

*Department of Food Science and Technology, Tokyo University of Marine Science of Technology,  
4-5-7 Konan, Minato-ku, Tokyo, 108-8477, Japan*

The effect of the water sorption for the crystallization of disaccharides in corn starch-disaccharide amorphous mixtures was investigated. The water sorption isotherms at 25°C of freeze-dried amorphous corn starch with and without the addition of disaccharide (sucrose, lactose, and trehalose) were measured by a conventional desiccator method, and analysed according to a dual mode sorption model. The crystallization of disaccharide was evaluated by using the X-ray diffractometry. Glass transition temperature ( $T_g$ ) was determined by using differential scanning calorimetry (DSC). The water sorption ability of corn starch-disaccharides amorphous mixtures were lower than amorphous corn starch without disaccharide at below  $a_w=0.35$ . Especially, the water sorption ability of the mixture with sucrose was the lowest. However, at a high  $a_w$  region ( $a_w>0.75$ ), the water sorption ability of the mixture with sucrose alternated the highest. The result by the X-ray diffractometry elucidated that the crystallization of lactose and trehalose in the mixtures occurred at  $a_w=0.75$  but the sucrose did not. That is, it is harder of sucrose to crystallize in the mixture even at high  $a_w$ . These results implied that the interaction inter the sucrose, starch molecules and water molecules is different from other disaccharides.

**Keywords:** corn starch, disaccharide, amorphous, water sorption, crystallization

### 1. 緒 言

澱粉は、食品、製菓、繊維、紙などの産業分野で広く利用されている天然素材である。澱粉に水を加えて加熱糊化させ、急速に水分を除くとアモルファス状澱粉ができる。

アモルファス状澱粉の物理的性質は、分子マトリックス中の水の存在量を含む多くの因子に左右される。水は強力な可塑剤であり、アモルファス澱粉の示すガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、水分含量の増加に伴い低下傾向を示す [1]。製菓や食品の安定性に関与するアモルファス澱粉中の水の性質や澱粉の可塑化に対する研究

は広く行われているが、アモルファス澱粉への水分収着に及ぼす共存する分子の相互作用や澱粉マトリックス構造の影響については知見が多くない。

一方、生物学や製菓、食品の主要な構成要素である二糖類は、製品の加工・最終産物の安定性・品質の向上のため広く用いられている [2]。糖は分子量が小さく  $T_g$  も低いため、水分に敏感であり、水分含量が高くなると可塑化の影響のため結晶化しやすい [2]。

澱粉ベースの多くの食品においても、澱粉以外の二糖などの構成成分は重要であるが、先に述べたように二糖は水分に敏感であるために分子量が大きい澱粉と比べて結晶化しやすい。しかしながら、二糖の結晶化が開始する時間は  $T_g$  が高い高分子と一緒にアモルファス構造を作ること遅らせることができる [3,4]。よって、二糖の結晶化を制御するうえで澱粉と二糖の相互作用について調べることは重要である。Brulezらは、

(受付 2010 年 9 月 21 日, 受理 2010 年 12 月 2 日)

〒108-8477 東京都港区港南4-5-7

† Fax: 03-5463-0623, E-mail: toru@kaiyodai.ac.jp

ワキシーコーンスターチをベースとするアモルファス澱粉の分子運動性に対する異なる濃度 (0~20%) のスクロースと水分添加の影響について検討し, 水分活性が低い時, スクロース含量が多くなると平衡水分含量が低下すること報告している [5]. しかしながら, 彼らはスクロースの結晶化との関連性について詳細には触れていない. また, Roosらは, 濃縮したスクロース溶液をアモルファス食品のモデルとし, その結晶化に対する水分含量の影響について検討し, スクロースの結晶化開始はフルクトースや澱粉の添加により遅くなったと報告している [6]. このようにアモルファス澱粉と二糖の混合効果に関する報告例は存在するが, 様々な種類の二糖を用い, アモルファス澱粉との相互作用をベースとして体系的に比較検討した報告例は少ない.

本研究では, 凍結乾燥アモルファスコーンスターチ-二糖混合物の水分収着性と二糖類の結晶化挙動との関連性について検討した. 試料の水分収着量は, 簡易デシケータ法を用いて測定し, 二元吸着モデル式により解析を行った. 水分収着後の各試料の結晶性の確認には, 広角X線回折測定を用いた. ガラス転移点の確認には, 示差走査型熱量計 (DSC) を用いた.

## 2. 実験試料及び方法

### 2.1 実験試料及び試料の調製

実験試料には, コーンスターチ (Wako Pure Chemical Industries (Osaka, Japan)), スクロース (Wako Pure Chemical Industries (Osaka, Japan)), ラクトース-水和物 (Wako Pure Chemical Industries (Osaka, Japan)), トレハロース二水和物 (Hayashibara Biochemical Laboratories, Inc., Okayama, Japan) を用いた. これらを用いて, 20 wt% コーンスターチ, 20 wt% コーンスターチ:スクロース (1:1), 20 wt% コーンスターチ:ラクトース (1:1), 20 wt% コーンスターチ:トレハロース (1:1) となる懸濁液をそれぞれ調製した. 各懸濁液を 85 度以上の Water-bath で加熱し, 澱粉の糊化を行った. 室温で冷却後,  $-80^{\circ}\text{C}$  のフリーザーで 24 時間以上凍結後, 真空凍結乾燥を行った [7]. 凍結乾燥後は,  $\text{P}_2\text{O}_5$  の存在下で, 約 1 週間真空乾燥を行った. 真空乾燥後の各試料の水分含量の誤差は約 0.1% 以内であった.

### 2.2 水分収着量の測定

凍結乾燥により調製した各試料を Fig. 1 に示すマイクロデシケータの内室にセットした. セットする際, アルミニウムで作った皿の重量を測り, 皿に試料を 0.2 g 計りとった. また, 外室にはそれぞれ水分活性  $a_w$  の異なる 8 種類の塩: 塩化ナトリウム, 塩化リチウム, 酢酸カリウム, 塩化マグネシウム・6水和物, 硝酸マグ

ネシウム・6水和物, 塩化ナトリウム, 塩化カリウム, 硝酸カリウムを入れ, 塩が溶けない程度の蒸留水をたらして飽和状態とした. ミクロデシケータの本体と蓋にワセリンを塗り密閉した. これを  $25^{\circ}\text{C}$  のインキュベータで重量変化がなくなるまで約 7~8 日間程度静置した後試料の重量を計り, 放置後の水分含量を求めた.

### 2.3 広角X線回折測定

広角X線回折装置 (MiniFlex II, Rigaku, Tokyo, Japan) を用い, X線管球:  $\text{CuK}\alpha$ , 電圧: 30 kV, 電流: 20 mA, 回折速度:  $2^{\circ}/\text{min}$ , 回折範囲:  $2\theta=4\sim 40^{\circ}$  の条件下で, 水分収着後の各試料 ( $a_w=0.11, 0.33, 0.75$  で収着させた試料) のX線回折パターンを求めた.

### 2.4 DSC 測定

水分収着後の各試料 ( $a_w=0.11, 0.33, 0.75$  で収着させた試料) 約 25 mg を耐圧製アルミニウムパン (外形  $\phi 7\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ : Shimadzu, Kyoto, Japan) に詰め, 試料を金属棒でプレスしてから, 水分の蒸発を防ぐため蓋をしてセルクリンパによってシールした. 基準物室には  $\alpha$ -アルミナを用いた. キャリブレーションにあたっては, インジウム (融点,  $156.6^{\circ}\text{C}$ ,  $H_m, 28.5\text{ J/g}$ ) と蒸留水 (融点,  $0.0^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta H_m, 333\text{ J/g}$ ) を用いた.

DSC (DSC50, Shimadzu, Kyoto, Japan) 本体のセルカバーに液体窒素を入れ, 走査速度:  $5^{\circ}/\text{min}$ , 走査範囲:  $-10\sim 180^{\circ}\text{C}$  の条件下で測定を行った. 測定終了後, ソフトウェア TA-60ws (Shimadzu, Kyoto, Japan) を用いて, DSC 曲線から  $T_g$  を求めた.

## 3. 結果と考察

### 3.1 水分収着量の変化

各試料の水分収着等温線を Fig. 2 に示す. アモルファスコーンスターチおよび二糖 (スクロース, ラクトース, トレハロース) を添加したアモルファスコーンスターチ試料の水分収着等温線を比較すると, 二糖の違いにより水分収着量に顕著な差がみられた.  $a_w\leq 0.33$  の単分子吸着領域において, コーンスターチ>コーンスターチ:トレハロース $\approx$ コーンスターチ:ラクトース>コーンスターチ:スクロースの順に低い水分収着性を示し

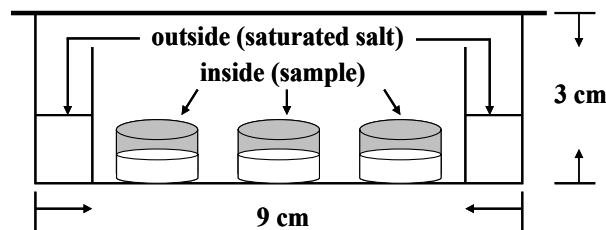


Fig. 1 Schematic of semi-micro desiccator.

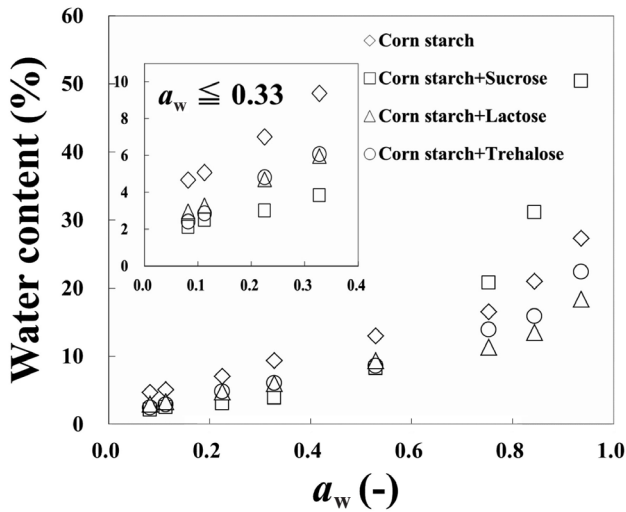


Fig. 2 Water sorption isotherms at 25°C of amorphous corn starch, amorphous corn starch-disaccharide mixtures. ◇: Corn starch, □: Corn starch: Sucrose, △: Corn starch: Lactose, ○: Corn starch: Trehalose

た。一方で、 $a_w \geq 0.75$  の高  $a_w$  領域における各試料の水分吸着性を比較すると、コーンスターチ：スクロース > コーンスターチ > コーンスターチ：トレハロース ≒ コーンスターチ：ラクトースの順に高い水分吸着性を示した。アモルファス物質は、 $a_w$  が高くなりより多くの水分を吸着すると、分子運動性が急激に高まりアモルファス物質中の分子間水素結合が水-アモルファス物質間水素結合へ変化するが、水-アモルファス間水素結合が増えると物理的変化を起こしやすくなるため、高  $a_w$  領域でアモルファス物質は不安定な状態にある [4,8,9]。コーンスターチ：二糖混合試料の場合、コーンスターチ-二糖の間で水素結合を形成しアモルファス状態にあると考えられるが、高  $a_w$  領域になるとコーンスターチと二糖それぞれも水分子との間で水素結合を形成するようになるため、構造的変化を起こしやすい不安定な状態となり、協同的に水分吸着性が高くなることが考えられる。Table 2 に水分吸着後の各試料のガラス転移点 ( $T_g$ ) を示しているが、 $a_w \geq 0.75$  の水分吸着量の増加に伴う水の可塑効果のために各試料の  $T_g$  は低下した [10]。そのなかでコーンスターチ：スクロース、コーンスターチ：トレハロース、コーンスターチ：ラクトースの混合試料の  $T_g$  は水分吸着を行った温度 ( $T_{ref}$ ) = 25°C 以下になっており、構造的に不安定な状態にあると考えられる。また、水分吸着性に関してみると、コーンスターチ：スクロース混合試料は、一番高い水分吸着性を示した。これは、スクロースはトレハロースやラクトースよりも  $T_g$  が低く、高  $a_w$  において状態変化を起こしやすい状態にあるためだと推測される。一方で、コーンスターチ：ラクトース、コーンスターチ：トレハロース混合試料は、コーンスターチ、コーン

スターチ：スクロース混合試料に比べて高  $a_w$  領域における水分吸着性は低い傾向にあった。これについては、高  $a_w$  領域においてコーンスターチ中のラクトース及びトレハロース試料が結晶状態へ変化し、水分吸着性がこれ以上進まない状態となったためと考えられる [11]。よって、コーンスターチ：スクロース混合試料は、高  $a_w$  領域においても結晶状態に至らないために高い水分吸着性を示したのではないかと推測される。詳しい考察は 3. 2 にて行う。

次に、 $a_w \leq 0.33$  の単分子吸着領域に着目し、水分吸着量のより詳細な解析を行った。解析には、Henry 型と Langmuir 型吸着を組み合わせた二元吸着モデル式 (1) を用いた [12]。式 (1) は、アモルファス高分子へのガスおよび蒸気分子の吸着に対する解析にしばしば適用されるモデル式である [13,14]。

$$C = k_d a_w + \frac{C_H b a_w}{1 + b a_w} \quad (1)$$

ここで、 $C$  (g/g dry basis),  $a_w$  (-) はそれぞれ水分吸着量および水分活性であり、 $k_d$  (g/g) はヘンリー定数である。そして、 $C_H$  (g/g dry basis),  $b$  (-) はそれぞれ単分子層吸着が飽和したときの吸着量および吸着平衡定数である [12]。

本研究では、Komiyama らの方法に従い、式 (1) を以下に示す式 (2) のように変形した [15]。

$$\frac{1}{C - k_d a_w} = \frac{1}{C_H b} \left[ \frac{1}{a_w} \right] + \frac{1}{C_H} \quad (2)$$

式 (2) を用いたとき、 $k_d$  の値を変化させ、直線プロットが得られたとき、その直線プロットの傾きと切片から  $C_H$  と  $b$  を求めることができる。この解析には、 $a_w < 0.33$  の水分吸着等温線領域を用いた。Fig. 3 に、式 (2) を用いて解析を行った例としてコーンスターチ：トレハロース混合試料の解析の結果を示す。その結果、各試

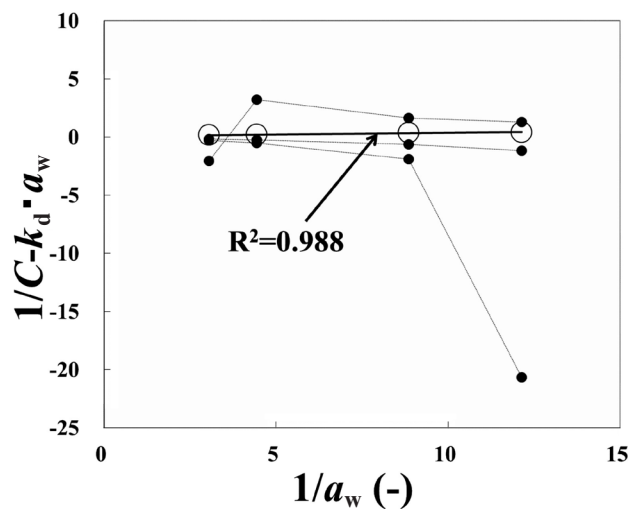


Fig. 3 An example of plot according to eq. 2 for amorphous Corn starch: Trehalose.

料において  $k_d=1.0$  の場合に,  $R^2=0.9$  以上の良好な直線プロットを得ることができ, その直線プロットの傾きと切片から  $C'_H, b$  を求めることができた.

Table 1 に, このようにして求めた各試料の  $C'_H, b, k_d$  の値を示す.  $C'_H$  の値は, コーンスターチ (11.4) > コーンスターチ:トレハロース (10.8) > コーンスターチ:ラクトース (7.6) > コーンスターチ:スクロース (4.1) の順で小さくなり, スクロースがコーンスターチの  $C'_H$  を最も大きく低下させることが明らかとなった. また, 各試料の  $k_d$  の値は試料間で同じ値 ( $k_d=1.0$ ) とすると, 各試料の  $b$  の値は試料間で異なる値 ( $b \approx 3 \sim 12$ ) を示した. さらに,  $b$  の値と  $C'_H$  との相関がみられるかどうか確認したが, 顕著な傾向はみられなかった. ガスや蒸気分子を吸着する多くのアモルファス状高分子系において,  $b$  を精度よく求めることは難しいことが指摘されていることから, 本研究においては,  $b$  の値に対する詳細な議論は行わなかった [16]. しかしながら, 各試料の  $b$  の値は Kim & Suzuki らが示した  $b$  の値とほぼ同等の値を示していることから, 本研究で得られた  $b$  の値はある程度妥当な値であるといえる [13,14].

Brulez らは, ワキシコーンスターチをベースとするアモルファス澱粉の水分吸着性に対する異なる濃度 (0~20%) のスクロースの影響について検討しており, 澱粉-水での水素結合は二糖を加えることで澱粉-スクロースでの水素結合へと置き換わるため水分吸着性が低下すると推論している [5]. さらに, Chinachoti と Steinberg は, アモルファス澱粉とスクロースの相互作用は水分吸着性に大きな影響を及ぼすとしている [17]. よって, 本研究においてもアモルファス状態のコーンスターチ-水混合物に二糖を加えた状態の試料は, 凍結乾燥により水が除かれることでコーンスターチ-水間水素結合がコーンスターチ-二糖間水素結合へと置き換わり, コーンスターチ:二糖間の相互作用のために水分吸着性が低下したと推測される. 本研究で用いた二糖:スクロース, ラクトース, トレハロースのなかで, とくにスクロースを添加した場合, 他の二糖を添加した場合と比べて低い水分吸着性を示したが, これはスクロースがトレハロースやラクトースと比べてコーンスターチとの相互作用に優れ, 水素結合を形成しやすく, コーンスターチ-水間水素結合がコーン

スターチ:二糖間水素結合に置き換える割合が高いのではないかと考えられる [18,19].

### 3.2 水分吸着後の各試料の結晶性とガラス転移温度 ( $T_g$ ) の変化

Fig. 4 a-c に,  $a_w=0.11, 0.33, 0.75$  ときの各試料の X 線回折図を示す.  $a_w=0.11$  と  $a_w=0.33$  において, 各試料の X 線回折図は, 全ての試料においてアモルファス状態を示すブロードなピークを示し結晶化を示すピークは確認されなかった. 一方で,  $a_w=0.75$  時の各試料の X 線回折図をみると, コーンスターチおよびコーンスターチ:スクロース混合試料では結晶化のピークは確認されなかったが, コーンスターチ:トレハロース, コーンスターチ:ラクトース混合試料においては結晶化を示すピークが確認された. 本研究においては二糖類単体での X 線回折測定は行っていないが, 既往の報告により示されたラクトース-水和物およびトレハロース二水和物の結晶化ピークと比較することにより, 本研究で得られたコーンスターチ:トレハロース, コーンスターチ:ラクトース混合試料で確認された結晶化ピークは, コーンスターチの結晶化ピークではなくラクトースおよびトレハロースの結晶化ピークであることが確認された [20]. 水分活性が高くなるとアモルファス物質は, アモルファス状態からラバー状態へと転移するが, ラバー状態になると, アモルファス物質表面が無秩序に膨張し, 粘着性の増加がみられ, 粉体層において表面が無秩序に融合する傾向がみられるようになる. 融合した表面は時間とともに結晶状態となるが, 結晶化するには高い分子運動性が必要となる [8]. よって, 高  $a_w$  において結晶状態にあったコーンスターチ中のトレハロースとラクトースは高い分子運動性を有することが考えられる. また, Carpenter らは, 乾燥タンパク質と糖の相互作用について検討しており, 糖が結晶化すると, タンパク質-糖間の水素結合が, 糖-糖間での水素結合へと変化すると報告している [21]. 彼らの考察が正しければ, 本研究で用いたコーンスターチに関しても二糖が結晶化すると, コーンスターチ:二糖間の水素結合が二糖-二糖間での水素結合へと変化してることがいえる. したがって二糖が結晶化するとコーンスターチが二糖と水素結合することで築いて

Table 1 Change of parameters in the dual mode sorption model equation, eq. 2, for amorphous corn starch, amorphous corn starch-disaccharide mixtures (sucrose, lactose, and trehalose).

	Corn starch	Corn starch: Sucrose	Corn starch: Lactose	Corn starch: Trehalose
$C'_H$ (g/g)	11.4	4.1	7.6	10.8
$b$ (-)	7.6	11.7	7.1	3.3
$k_d$ (g/g)	1.0	1.0	1.0	1.0



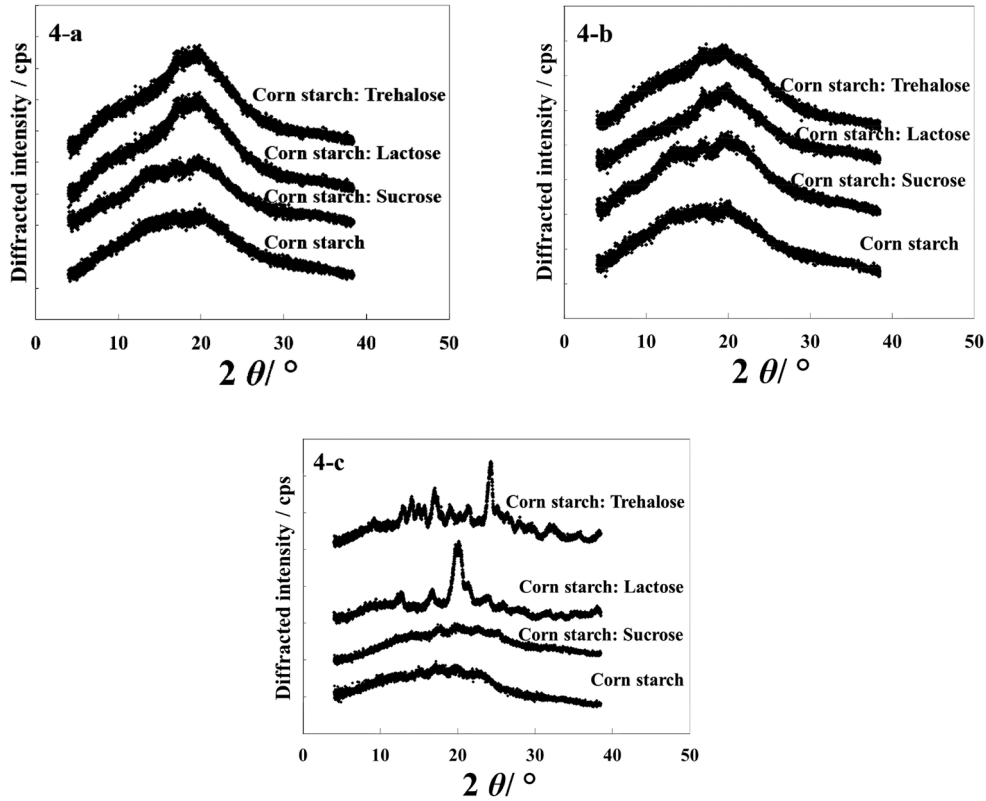


Fig. 4 a: X-ray diffraction patterns of amorphous corn starch, amorphous corn starch-disaccharide mixtures (sucrose, lactose, and trehalose) under  $a_w=0.11$ , b:  $a_w=0.33$ , and c:  $a_w=0.75$ .

いた疑似的な水和圏が崩壊するものと考えられる。Iglesiasらは、アモルファストレハロースの水分吸着性について検討しており、アモルファス状態のトレハロースは、二水和物を形成できるほどの水が存在すると水和物を形成し、結晶状態へと転移することで水分吸着性は一旦急激な低下を示すとしている。Brulezらもアモルファス状物質が結晶化すると水分吸着性が低下することを報告している [5]。よって、 $a_w \geq 0.75$ において、コーンスターチ：トレハロースおよびコーンスターチ：ラクトースそれぞれの混合試料の水分吸着性がコーンスターチおよびコーンスターチ：スクロース混合試料と比較して低い傾向を示したのは、コーンスターチ中のトレハロースおよびラクトースが完全にではないが水和物を形成できるほどの水が存在し、結晶状態へと

転移したためであると考えられる。

Table 2に水分吸着後の各試料の $T_g$ を示す。どの試料においてもガラス転移による吸熱シフトを確認することができた。しかしながら、 $a_w=0.75$ のときのコーンスターチ：トレハロースとコーンスターチ：ラクトースは結晶状態にあることがX線回折測定により確認されているにも関わらず、DSC測定により $T_g$ を示す小さい吸熱シフトが確認された。よって、 $a_w=0.75$ においてコーンスターチ中のトレハロースとラクトースは完全には結晶化しているわけではなく、わずかながらアモルファス領域が残っていると考えられる。各試料の $T_g$ は吸熱シフトのonsetから決定した。全体的にどの試料も $a_w$ が高くなると $T_g$ が低下したが、この効果は水の可塑効果のためである [10]。

Table 2  $T_g$  (°C) for amorphous corn starch, amorphous corn starch-disaccharide mixtures (sucrose, lactose, and trehalose) under  $a_w=0.11$ ,  $a_w=0.33$ , and  $a_w=0.75$ .

$a_w$ (-)	Corn starch	Corn starch: Sucrose	Corn starch: Lactose	Corn starch: Trehalose
	$T_g$ (°C)			
0.11	137	41	79	77
0.33	124	24	48	46
0.75	102	-4	15	5

$a_w=0.11$ ,  $a_w=0.33$  の全ての試料の  $T_g$ , および  $a_w=0.75$  におけるコーンスターチ単体の  $T_g$  は, いずれも  $T_{ref}=25^\circ\text{C}$  より高い温度域にあった. しかし,  $a_w=0.75$  の時のコーンスターチ:スクロース, コーンスターチ:トレハロース, コーンスターチ:ラクトース混合試料の  $T_g$  は, それぞれ  $-4^\circ\text{C}$ ,  $15^\circ\text{C}$ , および  $5^\circ\text{C}$  と  $T_{ref}=25^\circ\text{C}$  より低い温度域にあった. よって, 後者の試料は  $T_{ref}=25^\circ\text{C}$  でアモルファス状態からラバー状態へと転移していると考えられる. しかしながら, 先に示した X 線回折測定により, この3つの試料のなかで, コーンスターチ:トレハロースおよびコーンスターチ:ラクトース混合試料のみが結晶状態を示し, コーンスターチ:スクロース混合試料は結晶状態を示さなかった.  $T_{ref}$  と  $T_g$  の関係は, 結晶化が開始する時間と関係しているといわれている [22]. 先に述べたように  $T_{ref}>T_g$  の場合, アモルファス物質はラバー状態へと転移しており, 分子運動性が高く結晶化が開始する時間が早いと考えられる. さらに,  $T_{ref}>T_g$  において,  $T_{ref}$  と  $T_g$  との差が大きいほど分子運動性は高く, 結晶化が開始する時間も早いと考えられる [23]. 中でも  $T_g$  が1番低く  $T_{ref}$  と  $T_g$  との差が1番大きいコーンスターチ:スクロース混合試料で結晶化が確認されなかったのには, ほかの要因が関与していると推測される. すなわち, 高  $a_w$  において  $T_{ref}$  と  $T_g$  との差が大きいコーンスターチ:スクロース混合試料が結晶化していなかったのは, コーンスターチとスクロースの相互作用の変化が関係しているのではないかと推測される. 一方で, Imtiaz-Ul-Islam らは, 噴霧乾燥法によるスクロースとラクトースの結晶化挙動について検討し [24], ラクトースは噴霧乾燥機入口の温度の影響をあまり受けないが, スクロースは入口温度が高温だと結晶化が起き, 低温ではアモルファス状態になりやすいと報告している. すなわち, スクロース自体の結晶生成開始も温度条件に影響されることもコーンスターチ:スクロース混合試料から結晶が析出しにくい原因の1つであるとも考えられる. よって, コーンスターチ:二糖混合系において,  $T_{ref}$  と  $T_g$  の関係のみが結晶化が開始する時間を把握する要因であるとは限らず, 二糖とコーンスターチとの相互作用や温度も結晶化が開始する時間を把握するうえで重要な因子であることが示唆された.

#### 4. 結 論

アモルファスコーンスターチ:二糖 (スクロース, トレハロース, およびラクトース) 混合試料の水分吸着性は  $a_w$  が低い単分子吸着層領域 ( $a_w\leq 0.33$ ) と  $a_w$  が高い領域 ( $a_w\geq 0.75$ ) において異なる傾向を示した.  $a_w\leq 0.33$  では二糖を添加したアモルファスコーンスターチ試料の水分吸着性が低下した. そのなかでもスクロー

スを添加した場合のアモルファスコーンスターチ試料の水分吸着性がより低下する傾向を示し, スクロースはコーンスターチと水素結合を形成しやすいと考えられた. 一方で,  $a_w\geq 0.75$  の高  $a_w$  領域ではスクロースを添加したアモルファスコーンスターチ試料の水分吸着性が一番高い傾向を示した. また,  $a_w\geq 0.75$  においてコーンスターチ:トレハロースとコーンスターチ:ラクトース混合試料の水分吸着性がコーンスターチ試料およびコーンスターチ:スクロース混合試料と比較して低い傾向を示したが, これは,  $a_w\geq 0.75$  でコーンスターチ中のトレハロースとラクトースが結晶状態であったためと考えられる. さらに, コーンスターチ:スクロース混合試料の  $T_g$  は  $-4^\circ\text{C}$  と低く,  $T_{ref}$  と  $T_g$  との差が1番大きかったが結晶状態を示さなかった. コーンスターチ:二糖混合系において, コーンスターチとの相互作用や温度の影響等も関与してくるため, 結晶化が開始する時間は  $T_{ref}$  と  $T_g$  の関係だけでは判断できないことが示唆された.

#### 引 用 文 献

- 1) Y. Roos; "Phase Transitions in Foods (Chapter 5 Food Components and Polymer)", Academic Press, San Diego, California, 1995, pp. 109-156.
- 2) A. B. Richards, S. Krakoecka, L. B. Dexter, H. Schmid, A. P. M. Wolterbeek, D. H. Waalkens-Berendsen; Trehalose: a review of properties, history of use and human tolerance, and results of multiple safety studies, *Food and Chemical Toxicology*, **40**, 871-898 (2002).
- 3) M. F. Mazzobre, M. P. Buera, G. Soto, J. M. Aguilera; Crystallization kinetics of lactose in systems co-lyophilized with trehalose. Analysis by differential scanning calorimetry, *Food Res. Int.*, **34**, 903-911 (2001).
- 4) H. A. Iglesias, J. Chirife, M. P. Buera; Adsorption isotherm of amorphous trehalose, *J. Sci. Food Agric.*, **75**, 183-186 (1997).
- 5) F. P. Brulez, G. Roudaut, D. Champion, M. Tanguy, D. Simatos; Influence of sucrose and water content on molecular mobility in starch-based glasses as assessed through structure and secondary relaxation, *Inter Science*, **81**, 63-73 (2006).
- 6) Y. Roos, M. Karel; Plasticizing effect of water on thermal behavior and crystallization of amorphous food models, *J. of Food Science*, **56**, 1, 38-43 (1991).
- 7) Y. J. Singh, Y. Roos; State transitions and freeze concentration in trehalose-protein-corn starch mixtures, *LWT*, **39**, 930-938 (2006).
- 8) A. A. Elamin, T. Sebhathu, C. Ahlneck; The use of amorphous model substances to study mechanically activated materials in the solid state, *International Journal of Pharmaceutics*,

- 119, 25–36 (1995).
- 9) H. Levine, L. Slade; Thermomechanical properties of small carbohydrate water glasses and rubbers, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **84**, 2619–2633 (1988).
- 10) K. Kawai, T. Suzuki, T. Hagiwara, R. Takai; Storage stability of freeze-dried protein failed into glassy state by disaccharides (in Japanese), *Cryobiology and Cryotechnology*, **49**, 139–143 (2003).
- 11) C. Ahlneck, G. Zografis; The molecular basis of moisture effects on the physical and chemical stability of drugs in the solid state, *Int. J. Pharm.*, **62**, 87–95 (1990).
- 12) H. Odani; “Kobnshi to Mizu (dual mode sorption)”. Kyoritsu Shuppan, Tokyo, Japan, 1995, p. 8.
- 13) Y. J. Kim, T. Suzuki, Y. Matsui, C. Pradistuwanna, R. Takai; Water sorption for amorphous starch and structural relaxation by ball milling (in Japanese), *Japan J. Food Eng.*, **2**, 121–125 (2001).
- 14) T. Suzuki, K. J. Kim, C. Pradistuwanna, R. Takai; “Amorphous Food and Pharmaceutical Systems (A decrease in water adsorption ability of amorphous starch subjected to prolonged ball-milling is accompanied by enthalpy relaxation”, *The Royal Society of Chemistry, UK*, 2002, p. 317.
- 15) J. Komiyama, T. Iijima; Diffusion of Monoanionic Dyes in Nylon, *J. Polym. Phys. Ed.*, **12**, 1464 (1974).
- 16) W. J. Koros, D. R. Paul, G. S. Huvard; Energetics of gas sorption in glassy polymers, *Polymer*, **20**, 956–960 (1979).
- 17) P. Chinachoti, M. P. Steinberg; Interaction of sucrose with starch during dehydration as shown by water sorption, *J. Food Sci.*, **49**, 1604–1608 (1984).
- 18) G. Cottone; A comparative study of carboxy myoglobin in saccharide-water systems by molecular dynamics simulation, *J. Phys. Chem. B.*, **111**, 3563–3569 (2007).
- 19) A. Lerbret, P. Bordat, F. Affouard, A. Hedoux, Y. Guinet, M. Descamps; How do trehalose, maltose, and sucrose influence some structural and dynamical properties of lysozyme? Insight from molecular dynamics simulations; *J. Phys. Chem. B.*, **111**, 9410–9420 (2007).
- 20) J. F. Willart, N. Dujardin, E. Dudognon, F. Danede, M. Descamps; Amorphization of sugar hydrates upon milling, *Carbohydrate Research*, **345**, 1613–1616 (2010).
- 21) J. F. Carpenter, J. H. Crowe; An infrared spectroscopic study of the interactions of carbohydrates with dried proteins, *Biochem.*, **28**, 3916–3922 (1989).
- 22) B. R. Bhandari, T. Howes; Implication of glass transition for the drying and stability of dried foods, *J. of Food Eng.*, **40**, 71–79 (1999).
- 23) M. I. U. Islam, R. Sherrell, T. A. G. Langrish; An Investigation of the relationship between glass transition temperatures and the crystallinity of spray dried powders, *Dry Technol.*, **28**, 361–368 (2010).
- 24) M. Imtiaz-Ul-Islam, T. Langrish; Comparing the crystallization of sucrose and trehalose in spray dryers, *Food and Bioproducts Processing*, **87**, 87–95 (2009).

## 要 旨

本研究では、コーンスターチ-二糖混合アモルファスの水分収着性と二糖類の結晶化について検討を行った。コーンスターチに二糖（スクロース、ラクトース、トレハロース）を添加した凍結乾燥アモルファスコーンスターチ試料の25℃における水分収着等温線を簡易デシゲータ法を用いて測定し、二元収着モデル式にて解析を行った。各試料の結晶性の確認は、X線回折測定を用いて行った。また、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、示差走査型熱量計 (DSC) を用いて測定した。凍結乾燥コーンスターチ試料と比較して単分子層収着が飽和したときの収着量を示す  $C'_H$  は、二糖の存在により低下した。とくに、スクロースの場合に、 $C'_H$  が最も小さい値を示した。一方で、高  $a_w$  の領域 ( $a_w \geq 0.75$ ) では、スクロースが最も高い水分収着性を示した。また、X線回折測定の結果、 $a_w = 0.75$  において、コーンスターチ中のラクトースとトレハロースでは、結晶化が起きていた。