

博士論文

デンプンのガラス化と保存時における物性の  
経時変化に関する研究

平成 14 年度 (2002)

東京水産大学大学院  
水産学研究科  
食品生産学専攻  
食品工学分野 食品冷凍学  
金 有珍

## 序章

### 1. はじめに

デンプンは植物におけるエネルギー貯蔵を担う代表的な貯蔵多糖である。トウモロコシ、バレイショ、麦、米、タピオカ等の農産物から大量に分離され、人の主エネルギー源は言うに及ばず、接着剤、澱剤賦型剤、コーティング剤等の工業製品の原料としても、実に様々な用途で用いられてきており、近年は、生分解性プラスチックの原料としても使用されている。

このように、デンプン及びデンプンから導かれる多くの製品は、古くから我々の生活に大きな役割を果たしてきたことは言うまでもない。それゆえ、デンプンは昔から常に研究の対象であった。デンプンを対象とする学問は、酵素科学、高分子科学、遺伝子工学など、様々な分野からのアプローチを取り入れながら、「デンプン科学」としての学問体系にまで発展を遂げ、現在に至っている。

近年、デンプンの物理化学的性質を理解する上で重要な特性状態として関心をもたらしているのが、ガラス状態である<sup>1)7)</sup>。ガラス状態はアモルファス状態、あるいは無定形状態の物質の総称である。ガラス状態の実現は液体を結晶化させることなく急冷固化する、結晶物質に衝撃を繰り返し加える、ゾルーゲル転移法を用いるなどの方法があり、食品加工技術として利用できる。ガラス状態は、見かけ上固体ではあるが内部の分子が規則的な配列を取っていないのが結晶と異なる点である。そして、そこでは分子の運動はきわめて遅く見かけ上は固体状態にある。また、ガラスには、温度の上昇により比熱や粘度、エンタルピーなどの巨視的な物性値が急激に変化するガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が存在する。

従来、ガラスの概念の適用は、専ら無機酸化物ガラスや金属、合成高分子などに限られていた。しかしながら、1980年代に Levine と Slade ら<sup>2)</sup>により、ガラス転移は食品の物性および品質安定性の問題を体系的に把握する上できわめて有用な概念であるとの提唱がなされて以来、食品および食品構成成分に対しても、ガラスの概念の適用が広がっている。これまでにキャンディーやパスタ、クッキーなど我々が日常何気なく口にしているものの中に、無数のガラス

状食品が存在していることが明らかになってきている。食品を構成する糖やタンパク質などのガラス転移温度が集められており、食品ガラス状態を理解する上で役立っている。デンプンに関しては、ここ十数年で生デンプンや糊化デンプンの一部または全体の構造がガラス状態をとりうることが多数の研究により確認された<sup>2-7)</sup>。また、ガラス状態であるか否かがデンプン製品のテクスチャーや安定性に大きな影響をおよぼすことが明らかになってきている。例えば、Slade<sup>1)</sup>は、生デンプンの糊化は系の温度がアモルファス部分のガラス転移温度を超えない限り起こらないことを実験的に明らかにした。また、Biliaderis<sup>4)</sup>はデンプンの老化は、糊化デンプンのガラス転移温度以下では起こらないことを指摘している。現在、デンプンやデンプン加工食品の諸特性をガラスの概念から検討した研究は数多く行われており、デンプンの物理化学的性質の理解に一定の成功を収めているといえよう。

しかしながら、これらの研究はガラス状態の重要な性質を考慮していないことも事実である。それは、ガラス状態物質が非平衡状態にあることに起因する構造あるいは内部エネルギーの緩和現象である。ガラス状デンプンでは、ガラス転移温度以下では分子主鎖のミクロブラウン運動は凍結されているが、局所的な運動や側鎖の自由回転などはまだ凍結されておらず、そのためT<sub>g</sub>以下のガラス状態でも、ごく近傍にある分子間あるいは分子内の相互作用で反応可能な配置をとりながら出来る限りエネルギー的に安定な方向に移動する。これがガラス状態の緩和過程である。こうしたガラス物質内部の分子の構造緩和が起こり、それに伴い系全体のエンタルピーや体積の緩和が引き起こされる。ガラスは内部の分子拡散運動が極めて制限された状態であるため、このような緩和は比較的長い時間スケールで進行する。

無機酸化物ガラスや金属ガラス、合成高分子ガラスなどを取り扱う材料科学の分野では、こうした緩和現象は、諸物性の安定性に関与する重要な因子であると認識されており、熱量測定などによる実験的なアプローチに加えて、理論的な取り扱いも進んでいる。長時間経過後における材料の物性変化を予測することの必要性から、こうした緩和現象が注目されているといえる。また、製薬

学の分野でもガラス状態の緩和現象が着目されている<sup>8)</sup>。薬を服用時、体内での溶解性向上のため、薬効成分や錠剤の賦型剤をガラス状態で製剤化することがしばしば行われている。このときの薬剤の貯蔵時における品質安定性にガラス現象が関与しているとの指摘がなされている<sup>9)</sup>。

長時間をかけて進行する緩和過程は、ガラス状デンプンを含むデンプンを用いた食品の貯蔵や保存時に構造緩和に従い物性に変化をもたらす、製品の品質や安定性に影響を与える。例えば、ガラス状態であるパスタは緩和の進行に伴い内部のデンプン、タンパク質などの構造が変化し、必要とされる茹で時間が変わってくるかもしれない。また、クッキーやビスケットなどのテクスチャーも変化する。したがって、ガラス状のデンプンの緩和現象を理解することにより、デンプン食品の品質安定性に関する理解が進むことが期待できる。しかしながら、ガラスデンプンの緩和に関する研究は始まったばかりであり、緩和の進行と巨視的な物性変化との関連についての検討はほとんど行われていない。

そこで本研究は、ガラス状デンプンの緩和現象を明確にすることによりデンプン食品の品質安定化条件を把握することを目的とした。このために、異なる方法で調製したガラス状デンプンに関し、熱分析を中心とした手法によりガラスの緩和現象であるエンタルピー緩和現象を調べた。さらに、このエンタルピー緩和が物質構造の変化を反映するとの視点より構造変化に伴う緩和によって起きるミクロボイド変化がガラス物質の水分収着特性、あるいは水分透過性に及ぼす影響について検討を行った。

また、食品の粉碎装置として一般的に用いられる“ボールミル”によって処理したデンプン粒子がアモルファス<sup>10-12)</sup>であることに着目し、このプロセスで生産される加工デンプン粒子の特性を明らかにした。ここでは特に、ボールミル処理したデンプンの物理特性を熱分析、構造解析、物理的収着によって明らかにし、急速冷却によって作成したガラス状デンプンとの違いについて検討した。

## 2. 本論文の構成

本論文の構成は次の通りである。

第 1 章の“物質のガラス状態とは”では、先ずガラスとはどのような状態の物質であるのかを示した。ここでは、物質におけるガラス状態がいかなるものであるかを結晶性固体との対比で明らかにする。さらに、一般的なガラスの調製法及びエージングによるガラスのエンタルピー緩和の進行について述べる。さらに本研究で用いたデンブンのガラス転移およびエンタルピー緩和について既往の研究例について概説する。

第 2 章の“融解－冷却法により調製したガラス状デンブンの熱物性”では、ガラス状態のデンブンを得る方法として融解－急冷法を採用し、得られたガラス状態のデンブンについて、物理的エージングにより促進されるエンタルピー緩和挙動を DSC で調べ、そのエンタルピー緩和の動力学的解析を、KWW 式を用いて行いガラス状デンブンの緩和挙動を明らかにする。

第 3 章の“融解－冷却法により調製したガラス状デンブンの水分収着特性、水分透過性の測定および走査型プローブ顕微鏡による界面形状の観察”では、融解－冷却法により調製したガラス状デンブンフィルムについてガラス転移温度以下でエージングを施し緩和を起こさせることにより、水分収着特性および水分透過特性が変化するかについて検討する。また、併せてエージングによるサンプルの表面構造変化を走査型プローブ顕微鏡で観察を行い、構造変化を伴う緩和現象の変化を調べる。

第 4 章の“ボールミル処理により調製したガラス状デンブンの物理特性”では、バレイショデンブンをボールミル処理し、得られたデンブン粒子がガラス状態のデンブンであることを確認する。ボールミル処理デンブンの結晶構造の消失および構造変化を広角 X 線回折(WAXD)を用いて調べ、偏光顕微鏡より結晶構造の変化を調べる。また粒子の形態変化を走査型電子顕微鏡で観察した。さらにボールミル処理デンブンの基本的な粉体特性（安息角、水分含量、粒度、かさ密度）についても測定を行い、ボールミル処理によるデンブンの構造変化及び物性変化を明らかにする。

第 5 章の“ボールミル処理により調製したガラス状デンプンのガラス転移およびエンタルピー緩和挙動”では、第 4 章で得られたボールミル処理したアモルファスデンプンについて、DSC 測定、広角 X 線回折を用いてガラス転移挙動を調べ、ボールミル処理によるデンプン粒子内部の化学・物理的な変化に伴うデンプンの構造変化とガラス転移温度との関連について考察した。さらに融解-急冷ガラスデンプンで見られたエンタルピー緩和挙動が、ボールミル処理デンプンについても起こりうるものであるのか明らかにすることを試みた。

第 6 章の“ボールミル処理により調製したガラス状デンプンの水分収着特性とエンタルピー緩和挙動の関連”では、ボールミル処理したデンプンの水分収着能の変化を調べ、エンタルピー緩和の進行との関連から検討を行う。更に、ボールミル処理によるデンプンの水分収着能の減少速度を、KWW 式を用い解析を試みた。