

博士学位論文内容要旨
Abstract

専攻 Major	応用生命化学専攻	氏名 Name	安齋 真由美
論文題目 Title	食品素材における非晶質部の変化とその影響		

固体食品素材の物性に関する多くの研究は従来、結晶質部の変化を対象とすることが多かったが、非晶質部における変化がより重要であることが認識されるようになって以来、食品素材の非晶質部に関する研究は増えつつある。しかしながら、これら多くの研究では非晶質の重要な性質が考慮されてこなかった。すなわち、非晶質物質が非平衡状態にあることに起因する構造・内部エネルギーの緩和現象である。非晶質物質において、ガラス転移温度 T_g 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、局所的運動は凍結されておらず、そのために T_g 以下においてもごく近傍にある分子間あるいは分子内の相互作用で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へと変化する。これを緩和現象と呼ぶ。こうした非晶質物質内部の分子の構造緩和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。食品素材の貯蔵や保存時において、非晶質部の緩和は構造緩和に伴う様々な物性に変化をもたらす。製品の品質や安定性に影響を及ぼす。本研究では、食品素材の非晶質部における緩和がもたらす物性変化について実用面からの解析、検討を行った。

部分結晶性の馬鈴薯デンプン粒が完全非晶質化された場合、非晶質部の構造緩和に伴い水分吸着能が低下するなどの報告があるものの、詳細な検討は手付かずの状態にあった。そこで、本研究では、はじめに種々のデンプンを題材に、非晶質部におけるエンタルピー緩和が及ぼす水分吸着能への影響について検討した。試料には、アミロース含量の異なる馬鈴薯デンプン、コーンスターチ、ハイアミロースコーンスターチ、ワキシースターチ、ライススターチを用いた。その結果、非晶質部の最大エンタルピー緩和量 ΔH の値はデンプンのアミロース含量値に依存すること、また、これは緩和に伴う水分吸着能の変化にも影響を及ぼし、各種デンプン間の差異をもたらしていることが明らかになった。引き続き、ゼラチンを題材に、第 4 章にて、タンパク質系素材の非晶質部におけるエンタルピー緩和が及ぼす水分吸着能への影響について検討した。その結果、デンプンとゼラチンでは非晶質構造の変化と水分吸着性との相互関係に大きな相違が見られることが示された。デンプンではアミロース含量に影響されるものの、緩和の進行に伴う水分吸着性の大きな低下が見られたが、ゼラチンでは緩和の進行に伴う水分吸着性の変化の程度が低かった。これら相違は、デンプンとゼラチンの水分吸着サイトの数、水素結合力、また、分子間水素結合生成能の差異によるものであると推論された。すなわち、上記結果は、非晶質食品素材一般におい

ても構造緩和と水分収着能の対応が、素材内の水素結合部位の状態によって予測できる可能性を与えた。

さらに、実用的にはデンプンなどの非晶質食品素材には品質安定性のため二糖が添加されることが多い。デンプンや二糖それ自体の非晶質部における緩和の影響に関する研究は数多く存在しているが、非晶質食品素材と二糖の混合試料における水分収着能や二糖の結晶化に関する報告例は少ない。そこで、第 5 章では、非晶質食品素材/二糖混合非晶質混合物の水分収着能に及ぼす緩和の影響と二糖の結晶化挙動について検討した。試料には、デンプン、スクロース、トレハロース、ラクトースを用いた。その結果、水分活性 (a_w) が低い時、非晶質食品素材に二糖を添加することで水分収着能が急激に低下することが示された。また、これらの効果はスクロースを添加した場合、より強く表れることが見出された。すなわち、スクロースはデンプンとの相互作用が他の二糖に比べて高く、デンプン分子の水分吸着サイトを封じるためであることが推測された。こういった傾向は、緩和しやすい二糖試料ほど強くあらわれることも明らかになった。また、 a_w が高い時には、トレハロース及びラクトースを添加した試料においては明らかな糖の結晶化が見られた。一方、スクロースを添加した試料では結晶化はほとんど見られなかった。これらの結果は、二糖の結晶化も緩和の影響が関連していることを示唆する。すなわち、緩和が進行しやすい二糖ではデンプン分子との水素結合が多く、結果として結晶化が抑制されることが明らかになった。最後に、非晶質食品素材に水を加え、放置 (特に低温) すると、再結晶化 (老化) が起こることが知られている。再結晶化は、食味に影響を及ぼす因子であり、食品素材中の老化の制御は重要な課題である。本研究では、緩和が食品素材非晶質部の再結晶化挙動に与える影響について、デンプンを題材とし第 6 章にて、再結晶化 (老化) に及ぼす緩和の影響について検討した。その結果、緩和が進行しているデンプン試料ほど再結晶化速度が速い一方で、最大再結晶化量は緩和が進行していない試料に比べて低くなることが明らかになった。これは、非晶質デンプン内部の不均質性に起因すると考えられる。すなわち緩和が進行するほど非晶質でありながら分子間及び分子内の水素結合が増加するため、それら結合領域にある分子は結晶領域に取り込まれず最大結晶化量が低い値を示す。一方で非晶質内部の水素結合領域は、一部結晶核となり核生成を促進するため、緩和に進んだ試料では結晶化速度の増大を引き起こすと考えられる。

以上、本研究の成果により、食品素材の非晶質部で起きる緩和現象が、吸湿性、結晶化等の巨視的な物性変化、すなわち、品質、機能の変化に大きな影響を及ぼすことが示された。したがって、実用面において食品の品質改変制御のための新しい技術として非晶質部の緩和進行の制御が利用可能であることが示唆された。またそれらは、分子間の水素結合形成能と深く関連しており、非晶質内水素結合形成をより深く理解することで更に高度な食品物性制御技術を見出せる可能性があることを示した。