総 説

食品素材加工及び関連廃棄物に関する基礎的研究

(平成 11 年度日本食品科学工学会賞)

藤 尾 雄 策*

Study on Processing of Food Materials and Organic Wastes

Yusaku FUJIO*

* Department of Food and Nutritions, Suzugamine Women's College,
4-6-18, Inokuchi, Nishiku, Hiroshima, 733-8623

は じ め に

各種食品および関連する有機質廃棄物に共通して最も多く含まれている構成成分は天然高分子物質（食用高分子：food polymer）と水であろう。これら天然高分子物質は固形食品の形状保持に不可欠であり、食品素材の物理的加工に対してその特性を明らかにすることが不可欠である。天然高分子に対して急速に発達を遂げた化学合成高分子では、その多様な用途に対する諸条件下での高分子としての特性を明らかにする手段と方法を発展^{1)~7)}させてきた。これらの方法のうち、示差走査型熱量計(DSC)^{8)~14)}および核磁気共鳴法(NMR)^{15)~21)}などの手段によって、デンプン分子の構造^{22)~23)}、天然高分子物質の温度とガラス転移点、糊化と老化、分子構造変化、などの特性^{22)~25)}が求められ、ドウの粘性解析^{26)~28)}、温度特性値に関する理論的な解析^{29)~37)}も行われてきた。ところが、近年発達・実用化したエクストルージョンクッキング(extrusion cooking)^{38)~49)}のように低水分食用高分子を高温高圧下で加工・成形する領域では、食用高分子の力学的特性および熱溶融特性を明らかにすることが不可欠である。このような領域での食用高分子研究は技術のみならず科学としても重要であるにも関わらず、この種の報告は技術的価値のみが評価され、プロシーディングス等のみに記載されている場合も多く、情報が狭い範囲に留まってしまうことも多い。

筆者の研究室では高温・高圧下での低水分食用高分子熱溶融に関する基礎研究を目指して、食用高分子を試料とし、密閉加圧下で温度が 120℃ から熱分解温度付近迄のこれまで研究の対象とされていなかった領域について研究を行ってきた。具体的には、固体とみなされる粉体状の低水分食用高分子として、小麦グルテン、大豆分離タンパク質(SPI)、馬鈴薯デンプン、甘藷デンプン、小麦デンプン、およびトウモロコシデンプンを食用高分子試料とし、可塑剤としての水の役割、熱溶融処理物のガラス転移現象、熱溶融試料の流動開始点、および熱溶融試料の流動特性、熱溶融固化試料の光学的性質、等の項目について得られた成果を述べる。この研究に適用した温度領域は比較の対象となる研究報告が極めて少なく、結果の解釈については未だに曖昧さや解釈に異論の残る部分を含むことをお許し戴きたい。

題名にある有機質廃棄物の無害化処理は食用高分子同様に研究室の主要研究課題としてきた。食用高分子研究と比較して、研究目的および手段にかなり距離があり異質のようにも思えるが主要構成成分からすると有機質廃棄物は食用高分子と同列の物質である。この有機質廃棄物の無害化処理の研究では、高温発酵に適した細菌群の分離、分離菌が分泌する天然高分子分解酵素系、および分離細菌群が発生する発酵熱、について相当の成果を得た。この研究の主要内容はすでに藤尾の総説⁵⁰⁾⁵¹⁾に要約してあるので本稿では省略する。

九州大学名誉教授

* 鈴峯女子短期大学(〒733-8623 広島市西区井口 4-6-18)

1. 食用高分子の特性温度・ガラス転移点^{52)~63)}

食品素材としての高分子は多くの種類が存在するが、なかでも常温・常圧では含水率（乾燥物基準の水分、以後 d.b. と記載）の低い粉体状の物質が多い。なかでも植物タンパク質とデンプンは共にそれらの存在量からして食用高分子の代表といえる。一般に、粉体は固体粒子の集合体とされており、食品素材としての食用高分子は、化学合成高分子のペレットと同様に、固体の物質と考えて良い。これらの食用高分子素材を加熱して次第に温度を上昇していくとどのように変化するのか。NIELSON の報告⁵²⁾によると、すでに 1962 年に小麦グルテンはガラス状態の高分子としている。このような加熱に伴う食用高分子は周囲環境中に水分子が存在するかどうかによって熱安定性⁵³⁾⁵⁴⁾が大きく異なる。これまでは加熱操作は乾熱加熱と湿熱加熱に二大別されてきた。乾熱加熱では焙煎と言った大気圧下で 180~200℃ 以上までの加熱が行われ、このような状態では液相の水分子は揮散して存在し得ず、食用高分子は熱分解によって炭化する。一方、湿熱加熱で適用されてきた温度は精々通常のオートクレーブで滅菌に適用される 120℃ 前後であり、しかも試料含水率の制御は不可能である。

加圧下、少量の水分子の存在下で粉体状の食用高分子は水分子を可塑剤⁵⁴⁾として熱熔融し、冷却すると粉体からプラスチック様の一様な固体物質に変化し、この物質の力学的性状は含水率に依存してガラス質からゴム様物質まで変化⁶³⁾する。加熱又は冷却速度にもよるが、食用高分子は非晶質でガラス転移点を有していると考えられる。食品の熱加工におけるように、食用高分子を熱熔融した後に冷却固形物化した試料を調製してその特性を知る為に、化学合成高分子のメルトインデックス (MI) 測定に用いられる押し出し式プラストメーター（島津製作所、高架式フローテスター 61323 型）の下部細管孔を塞いで試料調製に使用した。試料調製に用いたセルの部分を図 1 に示す。熱熔融後冷却固化した食用高分子塊の内部分子配列状態に影響する因子は試料含水率、密度、熱熔融温度、冷却速度、等が考えられ、試料調製条件によって内部分子配列が異なる筈である。一方、食用高分子の熱特性値である熔融温度、デンプンの糊化温度、ガラス転移点の測定には DSC が利用され、これまで多くの報告^{8)~15)}がなされており、DSC による熱特性値の測定方法は確立されている。熱特性値の中でガラス転移点については、ガラス転移点で起こる秩序—無秩序転移に由来する吸熱熱流束値 (J/℃) の差¹⁰⁾より読みとる、つ

図 1 プラストメーター（島津フローテスター、CFT-500 C）の加熱セル部略図。

成形サンプルサイズ：直径 10.8 mm, 長さ 15 mm, 試料重量 1.7 g.

まり温度を横軸として走査すると縦軸に不連続的に段差が生じる点の温度がガラス転移点となる。食用高分子では、分子量分布、夾雑物の存在などの理由で、ガラス転移点は熱流束曲線上である温度幅をもって変化するため、DSC サーマグラム上で明確にガラス転移点温度の読み取りに困難な場合も多い。このような場合には熱流束曲線に現れるショルダー部分の一次微分曲線を参考にして決定²²⁾する。このような困難さはあるにせよ、DSC は食用高分子の熱特性値を得る有力な手段であることは間違いない。含水率をパラメーターとして小麦デンプンの糊化点と熔融点を DSC（セイコー電子、DSC-1000）を用いて測定した例を図 2 (P_g は糊化温度、 P_m は熔融温度) に示す。

食用高分子を熱熔融処理したのちに冷却固化した場合、処理条件の相異に起因する固化試料内の分子配列が異なることが推察されるので、この分子配列の相異に由来する表面色の変化とガラス転移点との相関が考えられる。そこで含水率と熱処理温度を変えた試料を調製して、その切断面の表面色の変化を色彩色差計で測定⁶³⁾することを試み、DSC による方法と比較して検討⁵⁹⁾⁶⁰⁾⁶³⁾した。即ち、含水率 70% d.b. の小麦デンプンの加熱処理温度をパラメーターとして調製した試料について測定した DSC サーマグラムの例⁵⁹⁾を図 3 A, B に示した。図 3 A は無加圧で、B は 20 MPa の加圧状態で 120℃~200℃までの加熱処理した試料のサーモグラムである。図 3 より図中には記載していないが、ガラス転移点、熔融温度、糊化温度、が読み取られる。食用高分子熱特性の第一点は、側鎖に官能基をもたない化学合成鎖状高分子と同様に熱熔融するかどうかである。この点については、粉体で

図 2 DSC による甘藷デンプンの熱流束曲線。
パラメーターは含水率、
 P_g はゲル化点、 P_m は溶融点。

あるタンパク質やデンプンが固相から流動する液相に変化し、これを冷却すると様なプラスチック様の塊状に変化することが確認されている。この場合、少量含まれる水分子が可塑剤として作用するか否かについては、調製した固化物の硬さが含水率に依存してガラス状からゴム状まで変化することから、含まれる少量の水が可塑剤⁶⁸⁾として作用しているものと判断された。但し、室温で放置すると可塑剤の効果は短期間(1~2ヶ月)で失われることから水が可塑剤と言えるかどうかはわからない。

調製した固形物の内部分子配列は試料調製条件に依存すると考えられ、試料調製条件によって表面色に相異が生じると考えたことから、表面色の測定⁶⁹⁾を行った。すなわち、種々の含水率と温度をパラメーターとして調製した試料を、一方はDSCでガラス転移点を測定し、他方は同一試料の表面色を色彩色差計(ミノルタCR-100)で測定した。同時に、試料密度の測定も行った。その結果⁶⁹⁾を試料熱処理温度と色差の関係として図4に示した。色差値は含水率に依存し、処理温度の上昇とともに一定値となるが、その一定値を示す温度は試料含水率に依存している。図4上の屈曲点の温度をガラス転移点として含水率との関係を図5に示した。試料含水率に対し

図 3 DSC による小麦デンプンの熱流束曲線。
A は無加圧処理デンプン
B は加圧処理デンプン。

図4 加熱処理温度と色差の関係。

処理圧力: 20 MPa,

含水量: ▲, 13%; △, 11%; ○, 8%; ●, 5%.

図5 小麦グルテンのDSCによるガラス転移点と色差の屈曲点の関係。

●, DSCによるガラス転移点;

□, 色差の屈曲点。

てDSCで測定したガラス転移点と色差屈曲点とを図5に示してあるが、双方の値は良い一致を示している。図6に同一試料の密度と色差値の関係を示した。密度の変化と色差の間には直線関係が成立し、これが色差値の変化をもたらす原因、と考えた。これらの結果から、表面色の色差を測定することによりガラス転移点の推定が可能ではないか、と示唆される結果を得た。

2. SPI及びデンプン熱溶融流動開始温度^{64)~73)}

低水分の食用高分子が熱溶融流動する条件を知るため

図6 10 MPaで処理した小麦グルテンの密度と色差の関係。

に、前述の押し出し式プラストメーター(細管装着)を用いて食用高分子の熱流動開始温度を測定した。食用高分子の含水率は熱流動開始温度に大きく影響するが、これは化学合成高分子の可塑剤含有量と同様の効果によるものであろう。ここでは、一定の含水率の試料が一定の加圧圧力(荷重による)の下で温度を次第に上昇させて、下部細孔より流出を開始した時の温度を熱流動開始温度とした。

SPIとデンプンの熱溶融流動開始温度を図7⁶⁴⁾と図8⁷³⁾にそれぞれ示した。SPIの流動開始温度はプラストメーターではなく、後述の押し出し式細管粘度計を使用して測定した。図7に示すSPIでは圧力90 MPaの条件で流動開始温度は含水率の増大に比例して直線的に低下した。図8は4種類のデンプンについて含水率をパラメーターとして流動開始温度と加圧圧力の関係を示してある。図8に示すように、起原の異なる4種類のデンプンでの流動開始温度はデンプンの起原によらず含水率のみに依存した。化学合成高分子のMIと食用高分子の熱溶融流動開始温度との違いは、前者が一定条件下(温度、荷重、可塑剤添加量)での溶融粘性の程度の指標であるのに対して、後者は一定加圧条件下(荷重、含水率)で流動を開始する温度を測定した点にある。低含水率の水分子が可塑剤として作用していることは含水率の変化に

図 7 SPI の含水率と流動開始温度の関係。
細孔直径, 1.5 mm ; 加圧圧力, 90 MPa.

図 8 デンプンの流動開始温度。
パラメーターは含水率,
○, 馬鈴薯デンプン; ■, 甘藷デンプン;
△, トウモロコシデンプン; ▲, 小麦デンプン

よって流動開始温度が大きく変化することからも推察される。試料含水率をパラメーターとして温度を横軸、縦軸に加圧圧力の対数値をプロットするとそれぞれの含水率に対して直線が得られ、理由は不明であるが、これらの直線は図上で一点で交わる。交わった点の温度と圧力をそれぞれ T_c および P_c とし、含水率を W , a および b は実験定数とすると、流動開始温度は次式⁷⁹⁾で与えられた。加圧圧力と含水率と流動開始温度の間には、本実験の範囲内ではあるが、デンプンの起原によらず本実験式が成立する。

$$T_s = T_c - (a + bw) \log(P/P_c)$$

ここで, T_s : 流動開始温度 (°C)

T_c : 定数 (°C)

P : 加圧圧力 (MPa)

P_c : 定数 (MPa)

a : 実験定数 (°C)

b : 実験定数 (°C)

W : 含水率 (% , d.b.)

各定数の値は、図 8 の実験範囲内でデンプンの起原に関わらず、 $a=36.8^\circ\text{C}$, $b=168^\circ\text{C}$, $T_c=270.9^\circ\text{C}$, $P_c=0.32$ MPa であり、一定圧力の下で含水率 W のデンプンの流動開始温度は次式のように定式化される。

$$T_s = 270.9 - (36.8 + 168 W) \log(P/0.32)$$

この式から、デンプンの流動開始温度, T_s は含水率, W , に対して直線的に低下し、加圧圧力, P , に対しては対数的に低下することが明らかである。

3. 食用高分子の熱溶融流動特性^{74)~87)}

これまで全く測定された例のない食用高分子の熱溶融時の流体力学的性質を解明することを試みた。そのために、新規に押し出し式細管粘度計を開発⁷⁹⁾⁸⁰⁾した。本装置は密閉加圧状態で熱溶融した食用高分子の粘性を測定する装置である。回転型粘度計では密閉機構に難点があるので、最も単純な細管内の流れを測定して流動特性を解析するのが最も妥当と考えて開発した装置である。本装置によって、食用高分子を装置測定部内で熱溶融し、溶融物の流動特性を測定することが可能となった。装置の肝要な部分を図 9 に示す。本装置は長さ 20 mm, 直径 1.5 mm の細管を中央部に開けたダイを挟んで上下に 2 本の同期して動くプランジャーと試料を入れるスペースがある。前もって所定の円筒形に成形した試料を試料充填部に挿入し、プランジャーで適当な圧力をかけた状態で所定の溶融温度まで昇温する。試料が熱溶融した時点で試料側のプランジャーを加圧して押し出し、変位と圧力損失を測定する。変位から流量が計算によって求まり、プランジャー上部に装填した圧力センサー (歪ゲージ) によって圧力を検出する。食用高分子の代表として低水分デンプンおよびタンパク質を試料とし、それらの熱溶融流動特性の測定を行った。図 9 の装置を用いて測定した 1 例を図 10 に示す。円管内の流体流れによる圧力損失の解析で面倒なのは、出口と入口で起こる圧力損失効果である。この出入口の圧力損失が全圧力損失と比較して無視小、又は解析可能なニュートン流体であれば問題は生じない。しかし熱溶融食用高分子のような非ニュー

①油圧シリンダー②圧力変換器③変位検出器
④熱電対 ⑤プランジャー⑥ヒーター
⑦細管

図 9 押し出し式粘度計の概略図。

図 10 熱溶融 SPI の流速と圧力損失の関係。

パラメーターは含水率,
●, 17%; ○, 23%; ▲, 29%; △, 35%;
■, 41%

トン流体の場合には、入口効果による圧力損失が大きいたことが予見され、その大きさを知らなければならない。そこで、図 11 の右に示すように実質の管長がゼロと見なせるダイを使用し、実際の入口の圧力損失のみを測定した。この値を図 11 の左の細管を通過させたときの圧力損失から差し引くことで、細管部分のみ圧力損失を求めた。実験より、図 12⁵¹⁾ の左に全圧力損失、右に管長ゼロの圧力損失を示し、図 13 に差し引きして細管のみの圧力損失を示した。この結果より、種々の条件下における SPI およびデンプンの細管内を流れる流動特性は HERSHEY-BURKLEY の提案⁷⁵⁾ した次の粘度式で表現された。この式は、粘性流動にも塑性流動および擬塑性流動にも合致可能な式と考えられる。つまり、流体の管内平均流れ速度から計算されるせん断速度に対して管壁で発生する見掛けの応力を定式化したもので、流体の本質的な特性には無関係に、あらゆる流体に対して成立すると考えられる一般化した流れの式と考えて良い。

$$\tau_w = \tau_0 + (\eta' \times \dot{\gamma})^n$$

ここで、 τ_w : 細管壁で測定される応力、

τ_0 : 試料の含水率に依存する降伏値、

η' : 見掛けの粘度に相当するコンシステンシー係数 (consistency coefficient)、

$\dot{\gamma}$: 見掛けのせん断速度、

n : 流動係数 (flow behaviour index)、である。

これらのうち、 η' と n は熱溶融した SPI およびデンプンの熱溶融物の流動状態を支配するレオロジー係数である。馬鈴薯デンプンについて η' 、 τ_0 と n の値を実験より求めた値を図 14 に示した。各係数は含水率によって異なるが、 τ_0 と n の値は図 14 A と C に示すように、含水率 20% 付近で不連続的に変化している。図 14 B の η' もここで示した馬鈴薯デンプン以外の場合には完全に不連続的であった。この含水率 20% は DSC で測定した不凍水含有量 (本稿には記載してない) とほぼ一致することから、不凍水に加えて凍結水が認められる含水率付近で

図 11 使用した細管長さ 20 mm と 0 mm のダイ。

図 12 押し出し式粘度計による熱溶融 SPI の流量と圧力損失の関係。

左は細管長 20 mm ダイによる全圧力損失 (ΔP_c),

右は細管長 0 mm ダイによる入口圧力損失 (ΔP_o),

含水率: ○, 20%; ●, 30%; △, 41%; ▲, 54%; □, 70%

図 13 細管部分の圧力損失。

図 12 の全圧力損失から入口圧力損失を差引いた圧力損失 (ΔP_d), 記号は図 12 と同一。

不連続的に流体の特性が変化することを意味している。

このようにして本実験装置の機構上, 狭い範囲の実験例にしか過ぎないが, これまで未知であった低水分デンプンおよびタンパク質の熱溶融物の流体としての特性を明らかにした。

4. せん断による熱溶融デンプンの低分子化^{88)~91)}

デンプンは水分の存在下で加熱すると加水分解が起り, ある程度低分子化することは知られていたが, 加熱温度とデンプン分子量変化間の定量的な研究例はなかった。ここでは温度処理のみによるデンプンの低分子化, および温度とせん断力の双方の処理による低分子化を定量的に測定^{89)~91)}した。無処理試料, 加熱のみの試料に加えて, 加熱下でせん断力を加えた試料, について粘度平均分子量を測定した。せん断力は前述の押し出し式細管粘度計を用いて 50 MPa の加圧下で, 熱溶融デンプンを細管内を何回も繰り返して通すことで与えてある。表 1 に 20% 含水率の 4 種のデンプンの処理物について測定した粘度平均分子量の結果を示した。表 1 で甘藷デンプンのみが加熱および加熱せん断試料の双方において急

激な分子量低下を起こしている。いずれの場合も分子量低下に及ぼすせん断力の効果は極めて大きいといえる。同時に、甘藷デンプンの分子量低下は、他種のデンプンと異なり、極めて容易に起こっている。その粒子(分子)構造とその他のデンプン種の粒子との三次元構造の相異によるものではないか、と推察した。実験に使用した4種のデンプンは、その調製方法によってデンプン粒子の損傷の度合いが異なると考えられ、低分子化の容易さも異なるとも考えられる。表1に示すように、せん断力の低分子化効果は温度効果よりも大きいことが明らかとなった。冷水溶解度を指標として、図15に加熱のみの試料の加熱時間に対する冷水溶解度への影響および本図右枠内に加熱せん断処理試料の溶解度を示してある。図15は上部に20%含水率、下部に25%含水率の場合を示してあるが、共に冷水溶解度に対するせん断力の効果は極めて大きいといえる。分子量低下を定量的に明らかにする目的でゲルろ過を行った。図16にゲルろ過による20%含水率の各試料の加熱時間による分子量分布の変化を示した。同様に20%含水率試料の無処理試料、60分加熱試料および加熱せん断最大吸収波長との関係を図17に示した。図16から、いずれのデンプン種も加熱時間が長いほどデンプン分子量低下に及ぼす影響が大きいことが分かる。処理条件の影響では、図17に示されるよ

うに、加熱時間120分の試料と加熱せん断試料との挙動は分子量分布においてもヨウ素デンプン複合体の挙動においても類似している。熱溶解デンプン分子のせん断力による分子量低下効果は、加熱時間に換算すると120分間に相当し、極めて大きいといえる。これらの結果は25%含水率の場合においても同様であった。

5. 食用高分子熱溶解研究の要約

食用高分子の研究で何が分かったか、要約して明らかにしておきたい。低含水率食用高分子に含まれる水は可塑剤として作用するといえるが、どの程度の含水率までが可塑剤で、どこからが溶剤となるのか、その境界の含水率は明確にはならなかった。現時点では見掛けの性状による判断に頼らざるを得ない。水を不可欠の可塑剤として、食用高分子の全てが熱可塑性であるか熱硬化性であるかは明確ではない。本稿で取り扱ったデンプンとSPIは見掛け上、熱可塑性と考えられるが、分子構造、つまり分子内の官能基の所在等からすると熱硬化性の場合があっても不思議はない。多分、食用高分子の種類と熱処理条件等によって異なると考えられる。デンプンの熱溶解流動開始点はデンプンの起源によらず、温度、圧力、含水率間の相互関係が実験式として定式化された。タンパク質の熱溶解流動開始点は含水率とタンパク質の

図 14 HERSCHEL-BULKLEY 式の各係数と含水率の関係。

左から降伏値 (τ_0), コンシステンシイ係数 (η'), 流動係数 (n)。

表 1 20% 含水率デンプン 4 種の粘度平均分子量 (kDa)

Treatment	Potato	Corn	Wheat	Sweet potato
Intact	1047 (269) ¹⁾	527 (146)	605 (165)	527 (146)
Heated	986 (255)	341 (99)	511 (142)	257 (77)
500 ²⁾	539 (149)	169 (53)	279 (83)	86 (29)

¹⁾ Values in parenthesis indicate intrinsic viscosity (ml/g).

²⁾ Heated-sheared specimens were prepared by extraction at 500 kg/cm².

図 15 熱処理デンプンと熱処理せん断デンプンの冷水溶解度の関係。

熱処理温度：150℃，

図上は含水率 20%，図下は含水率 25%，

右側は熱処理せん断試料（50 MPa で流動開始と同時に押し出し），

○，馬鈴薯デンプン；●，甘藷デンプン；

△，トウモロコシデンプン；▲，小麦デンプン

種類に依存する。SPI の場合は温度、加圧圧力一定の下で含水率と反比例の関係にあった。低水分食用高分子の熱溶融物の粘性は含水率に依存する度合いが極めて高く、特に入口効果に相当する圧力損失が極めて大きいことが判明した。この圧力損失は分子間摩擦による粘性散逸項として発熱に関わるものと考えられる。デンプンおよび SPI 共にその熱溶融物は、含水率に依存して降伏値を示す塑性流体、擬塑性流体、非ニュートン流体であり、流動曲線は HERSHEY-BURKLEY の式で表現されるが、本式に含まれる係数の値は含水率の範囲に依存して異なる値をとり、このことは含水率によって流体としての性質が不連続的に異なることを示している。冷水溶解性と粘度平均分子量を指標とすると、熱溶融デンプンの低分子化に対するせん断力の効果は極めて大きく、温度のみでなくデンプン分子に加わる力も加水分解に関与してい

ることが示唆された。

6. 食用高分子分散液凝結過程の光学的測定^{92)~95)}

水を分散媒とする乳タンパク質分散液にグルコノデルタクトンを添加することによって起こる酸凝結の過程を色彩色差計（ミノルタ光学製 CR-100）の $a^* b^* L^*$ 系による計測によって、連続的かつ数量化して計測できることを明らかにしている。この方法は静置で連続的に計測できるので、高分子コロイドの凝結・分散過程を明らかにする興味ある方法と考えられる。詳細は省略するが、筆者らの報告^{92)~95)}を参照して頂きたい。

7. おわりに

本稿の骨子は、通常の周囲大気とほぼ平衡にある程度の水分子を含む低含水率の粉体状デンプンおよび植物タンパク質を加圧下で加熱溶融させ、冷却して固体化（プラスチック化）した物質の熱的特性および熱溶融物の流体力学的性質に関する研究を中心に纏めたことにある。食用高分子のガラス転移に関しては、食用高分子の分子運動が完全に凍結された状態、つまりガラス状態から温度の上昇に伴って凍結されていた分子の配列が緩み、ミクロブラウン運動が開始されて比容積が増加し、軟化を開始する点をガラス転移点とする現象的に考える立場をとり、ギブスの自由エネルギーの二次微分が不連続と言う論理的な立場には配慮していない。また、熱溶融した食用高分子の流体力学的性質については、現時点において比較の対象となる既往の研究は殆ど見当たらず、この領域での総説としては多少バランスを欠く構成となった。事情ご賢察いただけるならば幸甚である。

謝 辞

本総説は、私の平成 11 年度日本食品科学工学会賞受賞に伴う総説として記述したものであります。私にとりまして、思いもかけない本学会賞受賞は望外の名誉と喜びであり、日本食品科学工学会および関係者に厚く御礼申し上げます次第であります。

本稿の主要内容は九州大学の食品製造工学研究室の業績であり、研究の遂行にあたっては、早川 功（現九州大学教授）、林 信行（現佐賀大学助教授）、井倉規之（現九州大学助手）、加藤辰夫（現九州大学技官）、当時、私の研究室に在籍していた留学生を含む大学院学生、研究生、学部生、の一同が共に得た成果の集積であることを付記させて戴きます。

図 16 セファクリル S-50 カラムによる含水率 20% 熱処理デンプンの分画曲線.

A, 馬鈴薯デンプン; B, 甘藷デンプン; C, トウモロコシデンプン; D, 小麦デンプン
熱処理時間: ○, 無処理; ●, 15 分; △, 60 分; ▲, 120 分

図 17 20% 含水率デンプンのヨード・デンプン複合体最大吸収波長.

A, B, C, D はデンプン種で図 16 と同一, 試料処理条件,

無処理試料: ○, ———;

60 分加熱処理試料: △, ———;

加熱とせん断処理試料: ■, - - - - -

文 献

- 1) KEINATH, S.E., and BOYER, R.F.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 2077 (1981).
- 2) BOYER, R.F., BAER, E. and HILTNER, A.: *Macromolecules*, **18**, 427 (1985).
- 3) ALFONSO, G.C. and RUSSEL, T.P.: *Macromolecules*, **19**, 1143 (1986).
- 4) CHENG, S.Z.D. and WUNDERLICH, B.: *Macromolecules*, **20**, 1630 (1987).
- 5) AUBIN, M. and PRUD'HOMME, R.E.: *Macromolecules*, **21**, 2945 (1988).
- 6) ELLIS, T.S.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 451 (1988).
- 7) MURTHY, N.S., STAMM, M., SIBILIA, J.P. and KRIMM, S.: *Macromolecules*, **22**, 1261 (1989).
- 8) MUFFETT, D.J. and SNYDER, H.E.: *J. Agric. Food Chem.*, **28**, 1303 (1980).

- 9) AARNTFIELD, S.D. : *Can. J. Inst. Food Sci. Technol.*, **14**, 289 (1981).
- 10) ZLEZNAK, K. and HOSENEY, R.C. : *Cereal Chem.*, **64**, 121 (1987).
- 11) LIU, H. and WOLFVILLE, J.L. : *Starch/Starke*, **43**, 225 (1991).
- 12) COCERO, A.M. and LOKINI, J.L. : *J. Rheol.*, **35**, 257 (1991).
- 13) BILLADERIS, C.G. : *Food Technol.*, **46** (6), 98 (1992).
- 14) KALICHEVSKY, M.T., BLANSHARD, J.M.V. and TOKARCZUK, P.F. : *Inter. J. Food Sci. and Technol.*, **28**, 139 (1993).
- 15) JOHNSON, J.M., DAVIS, E.A. and GODON, J. : *Cereal Chem.*, **67**, 286 (1990).
- 16) TANTEERATARM, K., WEI, L.S., STEINBERG, M.P. and YAMASHITA, N. : *J. Food Sci.*, **55**, 130 (1990).
- 17) TANNER, S.F., HILLS, B.P. and PARKER, R. : *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.*, **87**, 2613 (1991).
- 18) GARBOW, J.R. and SCHAEFER, J. : *J. Agric. Food Chem.*, **39**, 877 (1991).
- 19) CHINACHO, T.I.P., KIM-SHIN, M.S., MARI, F. and LO, L. : *Cereal Chem.*, **68**, 245 (1991).
- 20) BATZER, H. and KREIBICH, U.T. : *Polym. Bulletin*, **5**, 585 (1981).
- 21) KAMBOUR, R.P., BENDLER, J.T. and WHITE, D.M. : *Macromolecules*, **22**, 3031 (1992).
- 22) ZOBEL, H.F. : *Starsh/Starke*, **40**, 1 (1988).
- 23) ZOBEL, H.F. : *Starsh/Starke*, **40**, 44 (1988).
- 24) KOHYAMA, K. and NISHINARI, K. : *J. Agric. Food Chem.*, **39**, 1406 (1991).
- 25) SLADE, L., LEVINE, H., LEVOLELLA, J. and WANG, M. : *J. Sci. Food Agric.*, **63**, 133 (1993).
- 26) CERVONE, N.W. and HARPER, I.M. : *J. Food Process Eng.*, **2**, 83 (1978).
- 27) SOESANTO, T. and WILLAMS, M.C. : *J. Phys. Chem.*, **85**, 3338 (1981).
- 28) BHATTACHARVA, M. and HANNA, M.A. : *J. Food Technol.*, **21**, 167 (1986).
- 29) BURROS, B.C., YOUNG, L.A. and CARROAD, P.A. : *J. Food Sci.*, **52**, 1372 (1987).
- 30) SLADE, L., LEVINE, H. and FINLEY, J.W. : Protein Quality and the Effect of Processing, ed PHILLIPS, R.D. and FINLEY, J.W., (Marcel Dekker, New York), p. 9 (1989).
- 31) FINEGOLD, L., FRANKS, F. and HATLEY, H.M. : *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **85**, 2945 (1989).
- 32) ROOS, Y. and KAREL, M. : *J. Food Sci.*, **56**, 38 (1991).
- 33) ROLAND, C.M. and NGAI, K.L. : *Macromolecules*, **25**, 5764 (1992).
- 34) SAPLU, V. and LABUZA, T.P. : *J. Food Sci.*, **58**, 445 (1993).
- 35) KERR, W.L., LIM, M.H., REID, D.S. and CHEN, H. : *J. Sci. Food Agric.*, **61**, 51 (1993).
- 36) HAYASHI, N., HAYAKAWA, I. and FUJIO, Y. : *J. Food Eng.*, **18**, 1 (1993).
- 37) FUJIO, Y., IGURA, N., HAYASHI, N. and HAYAKAWA, I. : 日本食品工業学会誌, **41**, 826 (1994).
- 38) BURGESS, L.D. and STANLEY, D.W. : *J. Can. Inst. Food Sci. Technol.*, **9**, 228 (1976).
- 39) CHEN, A.H., JAO, Y.C., LATKIN, I.W. and GOLDSTEIN, W.E. : *J. Food Process Eng.*, **25**, 33 (1978).
- 40) CHEN, A.H., JAO, Y.C., LARKIN, J.W. and GOLDSTEIN, W.E. : *J. Food Process Eng.*, **2**, 337 (1978).
- 41) CLARK, J.P. : *Food Technology*, **32**, (1978).
- 42) JAO, Y.C., CHEN, A.H., LEWANDOWSKI, D. and IRWIN, W.E. : *J. Food Process Eng.*, **2**, 97 (1978).
- 43) LAWTON, J.W., DAVIS, A.B. and BEHNKE, K.C. : *Cereal Chem.*, **62**, 267 (1985).
- 44) BHATTACHARYA, M. and HARMA, M.A. : *J. Food Technol.*, **21**, 167 (1986).
- 45) DOLAN, K.D., STEFFE, F. and MORGAN, R.G. : *J. Food Process Eng.*, **11**, 79 (1989).
- 46) HAYAKAWA, I., URUSHIMA, T., SAKAMOTO, K., FUJIO, Y., and KAWAZOE, T. : 日本食品工学会誌, **36**, 651 (1989).
- 47) HAYAKAWA, I., HAYASHI, N., URUSHIMA, T., KAJIWARA, Y. and FUJIO, Y. : *J. Fac. Agr., Kyushu Univ.*, **33**, 231 (1989).
- 48) HAYAKAWA, I., SAKAMOTO, K., HAGITA, J. and FUJIO, Y. : 日本食品工業学会誌, **38**, 945 (1991).
- 49) HAYASHI, N., HAYAKAWA, I. and FUJIO, Y. : 日本食品工業学会誌, **38**, 842 (1991).
- 50) 藤尾雄策 : 生物工学会誌, **75**, 433 (1997).
- 51) 藤尾雄策 : でん粉と食品, (日本応用糖質科学会九州支部誌), No. 24, p. 5 (1999).
- 52) NIELSON, L.E. : Transition of High Polymer, (Rainhold Publishing Co., New York), p. 12 (1962).
- 53) ELISSION, A.D. and HEGG, P.O. : *Cereal Chem.*, **57**, 4367 (1980).
- 54) FERRY, J.D. : Concentrated Solutions, Plasticized Polymers, and Gels, 3rd ed. (John & Wiley and Sons, New York), p. 496 (1980).
- 55) JIN, X., ELLIS, T.S. and KARASZ, F.E. : *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **22**, 1701 (1984).
- 56) HOSENEY, R.C., ZELEZNAK, K. and LAI, C.S. : *Cereal Chem.*, **63**, 285 (1986).
- 57) YOST, D.A. and HOSENEY, R.C. : *Starch/Starke*,

- 38, 289 (1986).
- 58) FUJIO, Y. : Food Science and Technology in Industrial Development, eds. MANEEPIN, S., VARANGOON, P. and PHITHAKPOL, B., vol. I, p. 229 (1988).
- 59) FUJIO, Y., and LIM, J.K. : *Cereal Chem.*, **66**, 268 (1989).
- 60) LIM, J.K. and FUJIO, Y. : *J. Fac. Agr., Kyushu Univ.*, **33**, 195 (1989).
- 61) LIU, H. and LELIEVRE, J. : *Carbohydr. Res.*, **219**, 23 (1991).
- 62) BUERA, M.P., LEVI, G. and KAREL, M. : *Biotechnol. Prog.*, **8**, 144 (1992).
- 63) LIM, J.K., HAYASHI, N., MATSUO, H., HAYAKAWA, I. and FUJIO, Y. : *J. Fac. Agr., Kyushu Univ.*, **37**, 307 (1993).
- 64) FUJIO, Y., HAYASHI, N. and HAYAKAWA, I. : *Inter. J. Food Sci. Technol.*, **26**, 45 (1991).
- 65) BRYCE, D.J. and GREENWOOD, C.T. : *Starch/Starke*, **15**, 359 (1963).
- 66) JENCKS, W.P. : *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 475 (1956).
- 67) GREENWOOD, C.T. : *Advances in Carbohydrate Chemistry*, **22**, 483 (1967).
- 68) KOHDA, Y. and KOMIYA, T. : *J. Jpn. Soc. Food Sci. and Technol.*, **18**, 366 (1971).
- 69) UENO, Y., IZUMI, M. and KATO, K. : *Starch/Starke*, **28**, 77 (1976).
- 70) KUBOTA, K., HOSAKAWA, Y., SUZUKI, K. and HOSAKA, H. : *J. Food Sci.*, **44**, 1394 (1979).
- 71) BAKASH, S.A. and SINGHN, R.P. : *J. Food Sci.*, **45**, 1387 (1980).
- 72) FUJIO, Y., IGURA, N., HAYASHI, N. and HAYAKAWA, I. : 日本食品工業学会誌, **41**, 826 (1994).
- 73) IGURA, N., NAKASHIMA, D., HAYAKAWA, I. and FUJIO, Y. : *J. Food Eng.*, **31**, 271 (1996).
- 74) BAGLEY, E.B. : *J. Appl. Phys.*, **28**, 624 (1957).
- 75) SKELLAND, A.H.P. : Non-Newtonian Flow and Heat Transfer, (John Wiley & Sons New York), p. 69 (1967).
- 76) CHEE, K.K. and YAP, Y.H. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 1313 (1976).
- 77) PADNANABHAN, M. and BHATTACHARYA, M. : *J. Food Sci.*, **20**, 709 (1989).
- 78) HAYASHI, N., HAYAKAWA, I. and FUJIO, Y. : *J. Fac. Agr., Kyushu Univ.*, **35**, 59 (1990).
- 79) HAYASHI, N., HAYAKAWA, I. and FUJIO, Y. : *J. Fac. Agr., Kyushu Univ.*, **35**, 73 (1990).
- 80) FUJIO, Y., HAYASHI, N. and HAYAKAWA, I. : *Inter. J. Food Sci. and Technol.*, **26**, 45 (1991).
- 81) HAYASHI, N., HAYAKAWA, I. and FUJIO, Y. : *Inter. J. Food Sci. and Technol.*, **26**, 567 (1991).
- 82) HAYASHI, N., NOMA, K., HAYAKAWA, I. and FUJIO, Y. : *Inter. J. Food Sci. and Technol.*, **27**, 297 (1992).
- 83) HAYASHI, N., HAYAKAWA, I. and FUJIO, Y. : *Inter. J. Food Sci. and Technol.*, **27**, 565 (1992).
- 84) HAYASHI, N., HAYAKAWA, I. and FUJIO, Y. : *J. Food Eng.*, **18**, 1 (1993).
- 85) HAYASHI, N., HAYAKAWA, I. and FUJIO, Y. : Proceedings 6th ICEF, Makuhari Chiba Lapan, 57 (Blackie Academic & Professional, London).
- 86) IGURA, N., HAYAKAWA, I. and FUJIO, Y. : *J. Appl. Glycoscience*, **44**, 329 (1997).
- 87) IGURA, N., KATOH, T., HAYAKAWA, I. and FUJIO, Y. : *J. Fac. Agr., Kyushu Univ.*, **42**, 139 (1997).
- 88) DAVIDSON, V.J., PATON, D., DIOSADY, L. and LAROCQUE, I. : *J. Food Sci.*, **49**, 453 (1984).
- 89) FUJIO, Y., IGURA, N., HAYASHI, N. and HAYAKAWA, I. : *Starch/Starke*, **45**, 432 (1993).
- 90) FUJIO, Y., IGURA, N. and HAYAKAWA, I. : *Starch/Starke*, **47**, 143 (1995).
- 91) IGURA, N., HAYAKAWA, I. and FUJIO, Y. : *Starch/Starke*, **49**, 2 (1996).
- 92) DYBOWSKA, B.E. and FUJIO, Y. : *Milchwissenschaft*, **51**, 130 (1996).
- 93) DYBOWSKA, B.E. and FUJIO, Y. : *Milchwissenschaft*, **51**, 130 (1996).
- 94) DYBOWSKA, B.E. and FUJIO, Y. : *J. Food Eng.*, **35**, 471 (1998).
- 95) DYBOWSKA, B.E. and FUJIO, Y. : *J. Food Eng.*, **36**, 123 (1998).

(平成 11 年 7 月 21 日受理)