

# 凍結・解凍処理によるデンプン老化とO/W型エマルション 乳化破壊の機構とその制御

誌名	日本食品科学工学会誌 : Nippon shokuhin kagaku kogaku kaishi = Journal of the Japanese Society for Food Science and Technology
ISSN	1341027X
著者名	三浦,靖
発行元	日本食品科学工学会
巻/号	59巻9号
掲載ページ	p. 484-489
発行年月	2012年9月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター  
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council  
Secretariat



## 凍結・解凍処理によるデンプン老化と O/W 型 エマルション乳化破壊の機構とその制御

三 浦 靖

岩手大学農学部

### Mechanism and Control of Freeze/Thaw-induced Retrogradation of Starch and Demulsification of O/W Emulsions

Makoto Miura

Iwate University, 3-18-8 Ueda, Morioka, Iwate 020-8550

Retrogradation is a general term for the behavior of recrystallization of gelatinized starches on cooling and storage. This retrogradation is often enhanced when subjected to freezing and thawing treatment. However, few reports have dealt with the effect of additives on the freeze-thaw stability of starch. Therefore, the effects of polyols and emulsifiers on the freeze-thaw stability of starch were investigated using. The polyols and emulsifiers were added at concentrations of 5.0% (w/w) and 0.01% (w/w), respectively, to starch paste (potato starch content, 5.5% (w/w)). The temperature in the chamber was maintained at 30°C for 2 hours. Then, the chamber was cooled to -20°C at a cooling rate of  $-1.3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , and the sample was frozen and stored at the same temperature for 24 hours. The sample was thawed in the chamber at a heating rate of  $1.3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  to 30°C, and thereafter maintained for 3 hours. The use of the two food additives was successful in improving the freeze-thaw stability of starch. It follows that these effects might be attributed to the water-structure formation effect of polyols and the complexation of starch chains with emulsifier molecules. Demulsification occurs by freeze-thaw processing, and fats and oils tend to separate from oil-in-water (O/W) emulsions. It is necessary to improve the freeze-thaw tolerance of emulsifications for the production of frozen emulsified foods. Therefore, the effects of polyols and emulsifiers on the freeze-thaw stability of O/W emulsions were studied. To clearly understand the influence of freeze-thaw processing on the emulsification stability of O/W emulsions (mass ratio: 0.099 oil, 0.896 water, 0.005 emulsifier), emulsions were prepared using fully hydrogenated palm oil, which has proven difficult in preparing emulsions with excellent emulsification stability. The temperature in the chamber was maintained at 25°C for 1.5 hours. Then, the chamber was cooled to -30°C at a cooling rate of  $-2.0^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , and the sample was frozen and stored at the same temperature for 24 hours. The sample was thawed in the chamber at a heating rate of  $2.0^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  to 10°C, and thereafter maintained for 4.5 hours. Lipophilic sucrose esters of stearic acid (SES) produced a more stable emulsion. The monoester in SES might migrate to the oil-water interface from the oil phase, and be adsorbed. Di-/tri-esters in SES might penetrate into the oil phase and form tightly packed interfacial layers with monoesters. Polyesters in SES may act to accelerate crystallization and hinder the polymorphic transformation of oil. It appears that the content ratio of monoester/di- and tri-esters/polyesters in SES plays an important role in improving the freeze-thaw tolerance of O/W emulsions. Polyols enhanced the freeze-thaw stability of a soft-serve ice cream mix. This effect might be attributed to the water-structure formation effect of polyols. (Accepted Jun. 25, 2012)

**Keywords** : freezing, thawing, starch, retrogradation, demulsification

**キーワード** : 凍結, 解凍, デンプン, 老化, 乳化破壊

### 1. はじめに

水は、自然界のあらゆる場所で生物やほとんどの物質中に存在している。生物は水なしには生存することができ

ず、水の特異性が生物にとって本質的なものである。また、非生物界の物質においても、その性質が水の含量と存在状態によって大きく影響される。水は食品の構成成分の中で栄養素に属さないものとして扱われるが、食品の製造・加工、保蔵、品質において重要な役割を果たしている。

デンプン粒が水溶液中で加熱により吸水・水和・膨潤し、

やがてデンプン粒の崩壊および結晶領域の部分的融解が起きる状態変化をデンプンの糊化という。そして、糊化状態にあるデンプン鎖が水和性を低下させながら網目構造を形成し、部分的に規則構造と結晶構造を回復する状態変化をデンプンの老化という。米飯やパークド製品などのデンプン質食品における食感劣化 (経時的な硬化、加熱調理後の硬化加速、ざらつき、クリスピーネスの消失)、白濁、離水などの品質劣化は、このデンプン老化に起因することが多い<sup>1)</sup>。

液体中に固体粒子が分散している分散系は分散液 (懸濁液、サスペンション)、液体粒子が分散した分散系は、エマルション (乳濁液) と呼ばれる。そして、分散相が油相で連続相が水相のエマルションは水中油滴 (O/W) 型、分散相が水相で連続相が油相のエマルションは油中水滴 (W/O) 型と呼ばれる。また、エマルションが形成される現象、またはエマルション形成させる処理を乳化と呼ぶ。逆に、乳化物が崩壊する現象を乳化破壊、エマルションを意図的に破壊する処理を解乳化という。コーヒーホワイトナーやマヨネーズ、ソフトクリームミックスなどの O/W 型エマルションは、凍結・解凍により乳化破壊が起きて油相・水相の相分離が起きることが多い。

本稿では、食品の製造・加工における水の重要性の視点から、凍結・解凍処理によるデンプン老化と O/W 型エマルション乳化破壊に対する糖質と乳化剤の抑制機能について述べる。

## 2. 食品における水<sup>2)</sup>

### (1) 水の役割

水は食品中で溶媒や分散媒、可塑剤、化学反応の場、加水分解や脱水縮合などでの反応関与物、熱媒体として機能している。食品加工においては、混合、乳化、分離、抽出、濃縮、乾燥、加熱・冷却、凍結・解凍、粉粒体の造粒・表面改質、微生物制御、クッキング、バイオプロセス、洗浄などの単位操作には程度の差こそあれ、水の機能を利用している。食品保蔵においては、解凍後に凍結前の食品属性 (形状、構造、食品テクスチャー、風味、色、栄養成分など) をいかに維持するかが食品の凍結・解凍における永遠の課題である。そのためには低温下における水および食品の物性、ならびに氷の物性を理解する必要がある。

### (2) 水の存在状態

生体表面の水は、極性表面に吸着しており緩和時間が  $10^{-7}$  s 程度に束縛されている束縛水、緩和時間が  $10^{-9}$  s 程度に束縛されている結合水、緩和時間が  $10^{-12}$  s 程度に自由に動ける等方性バルク水 (自由水) とに区分される。これらのうち束縛水は不凍水であり、結合水と自由水は凍結水である。

水分活性とは、一定温度条件下での純水の示す平衡蒸気圧に対する同条件下における被検物の平衡蒸気圧との比である。この値は水が純水 (自由水) と比較してその程度束

縛されているかを示す指標である。これは、水の関与する化学反応、酵素反応、微生物の生育に強く影響するため、食品の保蔵において重要な意味を持つ。

ガラス状態は熔融液体から急冷して、過冷却液体、ガラス転移点 ( $T_g$ ) を経て作られた固化状態をいう<sup>3)</sup>。広義には無定形状態、すなわち原子または分子が結晶格子を組んでいない非晶質のうち熱的に非平衡状態にあるものをいう。ガラス状態は粘度が極めて高い流体であるので、食品内部において反応に寄与する分子や水分子の運動性は極めて低くなっている。これらの効果は食品の保存性を高めることに寄与する。多くの食品において水は可塑剤として作用しているため、水分含量の減少とともにガラス転移温度が急速に上昇する。ガラス転移温度以下の温度域では食品の体積膨張率やエンタルピー、誘電率、体積、比熱は小さくなり、粘度は大きくなる。したがって、食品をガラス転移点以下の温度に保存すれば、食品中の分子の拡散係数が著しく低下するので褐変 (アミノ・カルボニル反応) など化学反応や氷結晶の成長などが抑制できるばかりでなく、脆い食品テクスチャーを付与できる。

### (3) 低温下における食品の物性<sup>4)</sup>

食品中の水は、食品の主要成分となるばかりでなく、熱物性を支配する重要な因子となる。食品内の大部分の水は、細胞内のゲル状組織や繊維状架橋構造を有する巨大分子であるコロイド状複合体、そして水和物として束縛水や結合水の状態で存在する。特に、凍結の際には、食品組織内の自由水や結合水の凍結が見られ、自由水に溶けている各種溶質の沈澱および結合水の不凍水化など水の状態の変化、そして食品組織の変性等が、その熱物性に大きな影響を及ぼすことになる。凍結による微生物の増殖抑制作用、酵素作用の制御等の長所を利用し、氷の形成に伴う食品組織の破壊、変性等の欠点を最小限とする最適な伝熱操作を遂行する基礎となるのが熱物性である。

食品組織内の水は、構成成分に拘束された結合水、生体高分子や溶質との水和水、各種溶質を含む水溶液の形で自由水と異なるエネルギー状態で存在し、凍結しづらい水である。特に、凍結食品の場合には食品中の水の状態および凍結速度が、氷の発生する凍結温度および形成された氷結晶の大きさを左右し、凍結食品の性状に大きな影響を及ぼすことになる。その他に、凍結しづらい水には過冷却状態の水、毛管作用を受ける水、表面エネルギーの大きい微小水滴で存在するエマルションなどがある。

i) 食品の熱伝導率：食品成分は主に固形分であるタンパク質、糖質、脂質、水および空気より構成されている。純粋な単一成分よりなる物質の熱伝導率とは異なり、不均質混合体としての熱伝導率は、伝熱機構を加味した有効または見掛けの熱伝導率となる。食品の熱伝導率に影響を及ぼす諸因子には、構成成分の熱伝導率、成分割合、各成分の幾何学的構造、水分の状態などの他に、凍結の際の水形

成履歴なども重要な因子となる。

ii) 食品の比熱：一般に、食品の比熱の多くは水分、脂質と固形分の含有率と各成分の比熱の積を累加することにより算出することができる加成性をもつ。しかし、食品の固形分に水分が強く拘束される結合水の割合の多い食品（コロイド系食品）などでは、自由水とは異なる結合水の比熱を考慮しなければならない。食品の凍結に伴う潜熱放出は、自由水の凍結に伴う潜熱集中型の潜熱放出とは異なり、様々な食品組織と結びついた結合水の結合力の差により、凍結温度が異なることが原因で、一種の潜熱分散型の特性を示すことになる。

iii) 食品の凍結：凍結に伴って形成される氷結晶が食品細胞組織を破壊する場合があるため、低冷却速度のもとで食品組織内水を $-5^{\circ}\text{C}$ 程度まで過冷却状態を維持し、その後 $-5^{\circ}\text{C}$ 以下に急速凍結させると、食品内に突然微細な氷結が形成されるフラッシング現象が起きる<sup>9)</sup>。このフラッシング現象を利用することにより安定な凍結食品ができる。

食品のように水にそれ以外の成分が溶質として、あるいは分散質として含まれている場合には、凝固点降下が生ずる<sup>6)</sup>。常温で液体状態の溶液を冷却すると、過冷却解消点まで組成の変化なく温度が低下する。過冷却が解消されると凍結が始まり平衡凍結点に戻るが、このとき実際には氷結晶が析出するため残存溶液の濃度は上昇する。温度が下がると氷結率が増加して残存溶液の濃縮が進み、それともなると凝固点が降下する。温度低下によって凍結濃縮が進行すると凝固点降下曲線は溶解度曲線と交差する。溶解度曲線より低温度領域では、その温度での飽和濃度以上にある溶質が析出する。したがって、凝固点降下曲線と溶解度曲線との交点である共晶点では、水が溶質ともに共晶する。なお、共晶した状態ではさらに温度が低下しても組成の変化はなく単純に温度が低下するだけである。糖水溶液の場合、共晶点を超えてさらに凍結濃縮が進行し、ついにガラス転移点に至る。ガラス転移曲線の低温度領域では、物質が非晶質の固体である。凝固点降下曲線の延長とガラス転移曲線との交点が最大凍結濃縮層のガラス転移温度 $T_g'$ である。それ以上に温度を下げて凍結濃縮相がガラス状態になっているため、凍結濃縮は進行せず組成変化なくそのまま温度が低下する。凍結濃縮相は、ガラス転移するまでゴム状態（柔らかいある程度は流動性を持った状態）にあり、内部では分子の拡散運動が依然として活発である。しかし、凍結濃縮相が $T_g'$ 以下の温度になってガラス状態になると分子の動きは固体と同様に極端に抑制されて化学反応が進行しなくなる。

### 3. 糖質の構造と機能

糖質は、ポリヒドロキシカルボニル類、すなわち少なくとも1個のカルボニル基と2個以上のヒドロキシ基を有する化合物とその重合体ならびにその誘導体を含む一群の総

称である。本稿では、糖質のうち糖類（単糖、二糖およびグルコオリゴ糖など）、糖アルコール類（単糖アルコール、二糖アルコールおよび還元グルコオリゴ糖など）をポリオールと総称する。典型例として、マルトオリゴ糖および還元マルトオリゴ糖のCPK分子モデルを図1に示した。

糖質は、生体内においてデンプンやグリコーゲンなどのようにエネルギー源やエネルギー貯蔵物質、セルロースやキチンなどの構造組織体、核酸などの生体成分の構成成分、分子認識の部位など、動物・植物・微生物の生命現象に大きく関与している。食品では、一次機能（栄養源）、二次機能（甘味源、包接、水分活性低下、浸透圧増加、増粘、ゲル化、保湿、皮膜形成、賦形、光沢付与、不凍性の付与、乳化安定化、着色、デンプンの老化抑制、タンパク質変性抑制など）、三次機能（免疫・生体防御系の調節、神経系の調節、循環系の調節、内分泌系の調節、外分泌系の調節）に大別されている。本稿では、ポリオールが有する不凍性の付与、乳化安定化、デンプンの老化抑制などの効果に着目した。

糖質の添加により、タンパク質の変性や酵素の失活、細胞の凍結傷害が抑制されることは古くから知られており、生化学や食品の加工・保蔵の分野で広く応用されている。糖質によるタンパク質の加熱変性抑制は、タンパク質の水和構造の摂動を通して担われることが明らかになっている。すなわち、水の構造化が進行するにつれて、選択的溶媒和によりタンパク質分子の疎水性側鎖に対してはこれらの塩析的作用が強まり、逆にペプチド主鎖に対しては塩溶効果が強まる。その結果としてタンパク質分子の疎水的相互作用が安定化されるので、タンパク質の高次構造が安定化されると考えられている。

### 4. 乳化剤の構造と機能

界面にある物質が吸着し、その界面張力が低下する現象を界面活性と呼び、吸着する物質を界面活性物質、特に少量で著しい界面活性を示す効果的な物質を界面活性剤（乳化剤）と称する。界面活性剤であるためには、分子内にある大きさの疎水性（親油性）の炭化水素基（概ね $\text{C}_8\sim\text{C}_{18}$ ）と、親水性を与えるための親水基が共存する必要がある。そして、水中における親水基の解離の型により、陰イオン性活性剤、陽イオン性活性剤、非イオン性活性剤、両性活性剤に分類されている。代表的な食品用乳化剤のCPK分子モデルを図2に示した。

乳化剤の界面活性に由来する基本的機能には、①乳化、②解乳化、③分散、④可溶化、⑤湿潤、⑥起沫、⑦消沫、⑧増粘、⑨潤滑・滑沢、⑩結晶調整（結晶成長の促進/抑制）、⑪静菌・殺菌、⑫被覆・保護などがある。これが、食品成分（タンパク質、デンプン、脂質など）との相互作用を介して加工食品の製造における作業性や品質の改善を担っている。本稿では、デンプン-乳化剤複合体形性によ

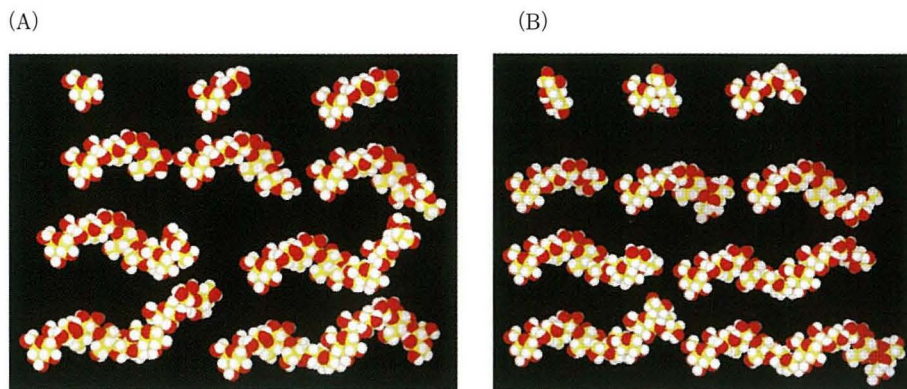


図 1 マルトオリゴ糖 (A) および還元マルトオリゴ糖 (B) の CPK 分子モデル

1 段目左側から DP=1, 2, 3; 2 段目左側から DP=4, 5, 6; 3 段目左側から DP=7, 8; 4 段目左側から DP=9, 10  
黄色球が炭素原子, 白色球が水素原子, 赤色球が酸素原子.



図 2 代表的な食品用乳化剤の CPK 分子モデル

るデンプンの老化抑制, 油脂への溶解と油相-水相界面への配向, 氷 / 油脂結晶の成長界面への吸着による結晶の成長抑制, 油脂結晶核生成による結晶化の促進の効果に着目した.

### 5. 凍結・解凍に起因するデンプン老化に対する糖質と乳化剤の抑制効果

凍結・解凍に起因するデンプン老化は, デンプン質冷凍食品の品質劣化に深く関わっている. そこで, 凍結・解凍により進行するデンプン老化に対するポリオール抑制効果を検討した. 5.0% (w/w) ポリオールを含む 5.4% (w/w) バレイショデンプン糊液を凍結・解凍処理 (庫内温度を 30°C で 2 時間保持した後, 温度勾配  $-1.3^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  で  $-20^{\circ}\text{C}$  まで冷却して凍結し, その温度で 24 時間保持した後, 温度勾配  $1.3^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  で  $30^{\circ}\text{C}$  まで加熱し, その温度で 3 時間保持), 示差走査熱量測定 (DSC) 法でデンプンの再糊化に伴うエンタルピー変化から算出した老化抑制指数 (RIR) を測定した. RIR が高かったのは, スクロース, トレハロースおよびマルトペンタオース主成分組成物であった (表 1). 一方, 糖アルコール類の RIR は, 全体的に糖類よりも下回った. 糖分子は水中で, いす型立体配座をつくり, エカトリアル位の OH 基 (e-OH) をもつ. そして, 大気圧の

表 1 ポリオールのデンプン老化抑制指数

ポリオール	RIR [ - ]
無添加	0.64 ± 0.01
D-キシロース	0.81 ± 0.01
D-グルコース	0.65 ± 0.01
D-フルクトース	0.65 ± 0.06
D-マンノース	0.67 ± 0.03
D-ガラクトース	0.63 ± 0.01
スクロース	0.91 ± 0.00
マルトース	0.83 ± 0.01
イソマルトース	0.72 ± 0.04
トレハロース	0.89 ± 0.00
ラクトース	0.78 ± 0.00
G <sub>3</sub> -G <sub>2</sub> 主成分組成物	0.86 ± 0.02
G <sub>3</sub> 主成分組成物	0.87 ± 0.00
G <sub>4</sub> 主成分組成物	0.81 ± 0.01
G <sub>5</sub> 主成分組成物	0.88 ± 0.00
G <sub>6</sub> -G <sub>5</sub> 主成分組成物	0.77 ± 0.02
G <sub>6</sub> -G <sub>7</sub> 主成分組成物	0.75 ± 0.01
IG <sub>2</sub> -A 主成分組成物	0.67 ± 0.00
IG <sub>2</sub> -B 主成分組成物	0.73 ± 0.03

平均値 ± 標準偏差 (n=3)

G<sub>n</sub>, マルトオリゴ糖 (n, グルコース重合度)

IG<sub>n</sub>, イソマルトオリゴ糖

凍結点以下において, 水はトリジマイド構造を形成する. e-OH は, トリジマイド構造の隣接酸素原子の位置とほぼ一致するため, e-OH 基数が多いほど水の構造を規則化し, 不凍水を増加させることが知られている. また, 糖分子がデンプン鎖の選択的水和を促進して, 運動性を低下させるために, デンプン鎖の再配列が困難になり, デンプン老化が抑制されると考えられている<sup>7)</sup>.

次に, 食品用乳化剤についても同様に凍結・解凍により進行するデンプン老化に対する抑制効果を検討した. 0.01% (w/w) 乳化剤を含む 5.5% (w/w) バレイショデンプン糊液を凍結・解凍処理し, DSC 法で RIR を測定した. グリ

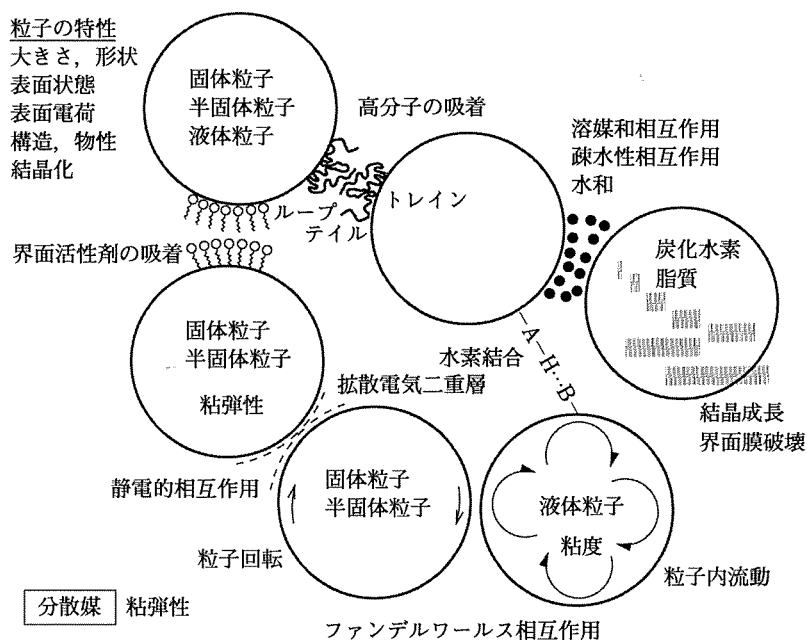


図3 分散系のレオロジー的性質を支配する因子

セリン脂肪酸エステルにおいては、グリセリンの重合度 (DP) が1の場合に RIR が最大であり、DP の増加に従ってそれが減少した。また、グリセリンパルミチン酸エステルの方がグリセリンステアリン酸エステルよりも RIR が大きかった。さらに、デカグリセリン脂肪酸エステルでは、グリセリンにエステル結合している脂肪酸残基の炭素数が大きくなるほど RIR が増加し、炭素数 16 で極大値を示した。一方、ショ糖脂防ステアリン酸エステル (SES) については、モノエステル含量の増加に従って、RIR が減少した。

上述した凍結・解凍に起因するデンプン老化に対するポリオールおよび乳化剤の抑制機構を分子論的に明らかにするためには、試料調製時における糊化デンプンに対する両者の相互作用様式、すなわち、デンプン鎖への吸着、デンプン鎖周囲への濃縮、溶媒効果などを明確にする必要がある。次に、試料の冷却過程におけるポリオールと乳化剤の溶解度の変化、乳化剤の相構造変化などを検討する必要がある。そして、試料の凍結過程では凍結濃縮とガラス転移の挙動、解凍過程では濃厚非晶質溶液の水溶液への復元などを検討しなければならない。

#### 6. 凍結・解凍に起因する O/W 型エマルションの乳化解壊に対する糖質と乳化剤の抑制効果

ソフトクリームミックスは、包装開封後には1週間程度しか品質保持できないために残量は廃棄せざるを得ない。そこで、これに凍結耐性 (凍結・解凍後の相分離の抑制) を付与するために、油滴での油脂結晶化および連続相での氷結晶の成長を乳化剤やポリオールにより制御することを

試みた。まず、極度硬化ヤシ油-脱塩水-ショ糖ステアリン酸エステル (SES5, SES11, SES15, SES16: 略号の末尾数字は HLB 値を示す) からなる O/W 型エマルション (質量分率 0.099-0.896-0.005) を高速回転攪拌分散機にて調製した。これを凍結・解凍処理 (恒温器の庫内温度を 25°C で 1.5 時間保持した後、温度勾配  $-2^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  で  $-30^{\circ}\text{C}$  まで冷却し、その温度を 24 時間保持した後、温度勾配  $2^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  で  $10^{\circ}\text{C}$  まで加熱し、その温度を 4.5 時間保持) し、粒子径分布、不凍水含量および静置法による乳化安定性を測定した。本研究で用いた SES は、氷結晶の生成・成長には影響を及ぼさず、低 HLB 値の SES に多く含まれるエステル化度 4 以上のエステル画分が油脂の結晶化を促進し、氷結晶が生成・成長する前に油滴全体が結晶化し、その後の油滴の合一を抑制していると考えられた。次に、ソフトクリームミックスをバルブ式均質機にて調製した。ショ糖ステアリン酸エステル (SES16) およびグリセリンオレイン酸モノエステルに更にショ糖ミリスチン酸エステル (SEM16) を用いれば、ソフトクリームミックスに凍結耐性が付与されることがわかった。さらに、マルトオリゴ糖がソフトクリームミックスおよびソフトクリームの理化学的特性に及ぼす影響を検討し、マルトトリオース主成分組成物を用いれば、油滴界面の水和層を厚くして不凍水含量を増加させることによってソフトクリームミックスに凍結耐性を付与できると推察された。

液体粒子分散系 (エマルション) は、多くの点で固体粒子分散系と類似のレオロジー的性質を示す。しかし、液体粒子をせん断流動場に置くと、凝集や合一、変形、分裂、液体粒子-分散媒界面での面内流動など、固体粒子の場合

では見られない現象が見られる (図3)。これらの挙動は、流動の様式や速度に強く依存するために、エマルションは各応答に関係して一般的に複雑な挙動をとる。したがって、上述した凍結・解凍に起因する乳化破壊に対するポリオールおよび乳化剤の抑制機構を分子論的に明らかにするためには、試料調製時における油滴への両者の相互作用様式、すなわち、油滴界面への吸着、油滴周囲への濃縮、溶媒効果などを明確にする必要がある。次に、試料の冷却過程におけるポリオールと乳化剤の溶解度の変化、乳化剤の相構造変化、油相の結晶転移などを検討する必要がある。そして、試料の凍結過程では凍結濃縮とガラス転移の挙動、解凍過程では濃厚非晶質溶液の水溶液への復元などを検討しなければならない。

## 7. おわりに

凍結・解凍処理によるデンプン老化と O/W 型エマルション乳化破壊に対する糖質と乳化剤の抑制機能について、水分子の存在状態との関連性の視点から述べた。液体状態の水の中で、各水分子は完全に無秩序な位置や方法をとっているわけではない<sup>8)</sup>。分子間相互作用を反映したダイナミックスは、並進運動の拡散係数や緩和時間 (誘電緩和であれば分子の方向相関の特性時間) などで特徴付けられる。一方、分子は様々な運動の自由度や凝集構造をとるので、運動を担う単位は多様である。光線の周波数領域での測定では、水分子の電子構造の動的な挙動を見ていることに相当し、低周波数・長時間領域では、分子の局所的な原子団や、さらに複数の水分子が形成する凝集構造やその一部分の動的挙動を見ていることに相当する。分子間相互作用を介して構造化した低分子量液体における分子の凝集構造も階層的に振る舞い、1分子は複数の運動モードに寄与する。混合系溶質分子や分散粒子との相互作用で形性される水の構造やその束縛の状況がダイナミックスに反映される。した

がって、水複雑系の構造・物性の解析には、異なる観測時空尺度の観測手法を相補的に用いた広い観測時空域での検討が必要である。水のように水素結合が存在する液体は非常に複雑で有り、研究が著しく進展しているが、不明な点が未だに多い<sup>9)</sup>。現象論では、分子間相互作用の詳細を知らなくても、測定結果からそれなりに情報を得ることができるが、現象論的モデルの選択によっては、誤った物理的描像を持ってしまうという危険性ははらんでいる。したがって、多方面からの横断的な検討によって高分子と水との相互作用を解明する必要がある。

## 文 献

- 1) 矢内和博, 三浦 靖, 中村良司, 西ノ宮武, 原田 努, 小林昭一, 冷凍米飯の品質に及ぼす凍結, 貯蔵および解凍条件の影響, 日本食品科学工学会誌, **48**, 777-786 (2001).
- 2) 三浦 靖, 食品の加工・保蔵における水の役割—たかが水, されど水, やはり水—, 調理食品と技術, **8**, 153-184 (2002).
- 3) 高井隆雄, 食品におけるガラス状態 (固体状態) の利用技術, 「食の科学ライブラリー 1 食の先端科学」, 相良泰行編, (朝倉書店, 東京), pp. 119-132 (1999).
- 4) 福迫尚一郎, 稲葉英男, 食品の低温状態における熱物性, 「低温環境下の伝熱現象とその応用」, (養賢堂, 東京) pp. 60-67 (1996).
- 5) 鈴木 徹, ガラス転移現象と食品冷凍, 冷凍, **77**, 49-54 (2002).
- 6) Sahagian, M.E. and Goff, H.D., Fundamental aspects of the freezing process. In "Freezing effects on food quality," eds. Jeremiah, L.E., Marcel Dekker, pp. 1-50 (1996).
- 7) Miura, M., Nishimura, A. and Katsuta, K., Influence of addition of polyols and food emulsifiers on the retrogradation rate of starch, *Food Structure*, **11**, 225-236 (1992).
- 8) 八木原晋, 新屋敷直木, 喜多理王, 高分子中で水はどのように振る舞うか?, 高分子, **58**, 65-69 (2009).
- 9) 安中雅彦, 水系での高分子の構造転移, 高分子, **58**, 82-85 (2009).

(平成24年6月25日受理)