

## 学位論文審査の結果の要旨

氏名	Thongkorn PLOYPETCHARA
審査委員	主査 合谷 祥一 副査 吉井 英文 副査 小川 雅廣 副査 森岡 克司 副査 岸田 太郎

### 論文名

Effect of sugar on the physical properties of starch edible film  
(可食性デンプンフィルムの物理的性質に対する糖の影響)

### 審査結果の要旨

海洋のマイクロプラスチック問題がクローズアップされているが、近年においてもプラスチックの生産量は増大しており、特に包装分野で最もよく使用されている。廃棄プラスチックの低減のためリサイクルなどが推進されているが、低減の最も有効な手段は、生分解性に優れた素材に転換することと考えられる。本研究では、可食性のデンプンを素材としてフィルムを形成し、その柔軟性や透明性などの物理的性質に対する、可塑剤としての糖の影響について調べることを目的とした。

最初に、異なる起源（コーン、米、餅性コーン、餅米）のデンプンで調製された可食性フィルムに対する種々の糖（マルトース、スクロース、D-アルロース）の影響について調べた。フィルムは、3%デンプン糊化液を調製し、これに20%の糖水溶液を加え、ペトリ皿上で乾燥して調製した。広角X線散乱測定により、デンプンフィルムは保存によって再結晶化（老化）し、糖の添加により結晶性は増大した。フィルムの厚さは糖の添加により増大した。フィルム表面は糖の添加によって均一になった。フィルムの破断応力および破断歪みは引張試験によって測定した。フィルム調製直後から保存中において、糖はフィルムの破断応力を低下し、破断歪みを増大させた。フィルム調製のデンプン懸濁液のみかけ粘度は、ズリ流動性を示した。本研究の結果、米デンプンで作成したフィルムにおいて、異なる糖の影響が最も大きかったため、以後は米デンプンによるフィルムについて研究を進めることにした。

米デンプンフィルムの物理的性質に及ぼす単糖（グルコース、ソルビトール、アロース、アリトール）と二糖（スクロース、マルトース、トレハロース）の濃度の影響について調べた。糖濃度は10%、20%および30%であった。単糖の影響では、調製直後のフィルムの場合、単糖濃度の増大により、フィルムの厚さ、水分含量、水溶性は増大し、透明性は低下した。糖を添加していないデンプンフィルムの破断応力および破断歪みは、保存期間の増大により、それぞれ増大および低下した。単糖を添加した場合、調製直後の破断歪みは30%アリトール以外の単糖の濃度の増大により低下した。また、保存28日後の破断歪みはどの単糖を添加した場合も低下した。広角X線散乱測定において、調製直後のフィルムの結晶性は添加した単糖の濃度が高いほど低下した。保存後では、アリトールを20%および30%添加したフィルムの結晶性は増大した。これは高濃度のアリトールの抗可塑剤効果と高い保水性あるいは結晶特性に

よると考えられた。走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察で、アリトール添加系では結晶の成長と相分離が確認された。糖とデンプンの相互作用を調べる目的で、重水素化 DMSO にフィルムを溶解して、<sup>1</sup>H NMR を測定した。<sup>1</sup>H NMR のケミカルシフトから、デンプン鎖の結合グルコース単位の C-2、C-3 および C-6 の水酸基に対する添加した単糖の水酸基による水素結合が影響を与えていることが考えられた。単糖濃度だけで無く、単糖の構造が米デンプンフィルムの物理的特性に重要な影響を与えることが分かった。

次に二糖の影響について調べた。デンプンフィルムの厚さはどの二糖を添加した場合も、濃度の増加によって増大し、透明性は逆に低下した。水分含量は二糖の添加によって増大し、水溶性も二糖濃度の増大により増大した。水溶性は、二糖のエクアトリアル水酸基と水和数の高い糖を添加した場合ほど高かった。力学的性質では、フィルム調製直後および保存後のどちらにおいても二糖の添加により破断応力は低下した。破断歪みは、フィルム調製直後では 10% 二糖を添加したフィルムの破断歪みは糖を添加していないフィルムの破断歪みより高かった。20% 二糖を添加した場合の破断歪みは、どの糖においても糖を添加していないフィルムと同じであった。30% 二糖を添加した場合の破断歪みは、スクロースとトレハロース添加では、糖を添加していないフィルムと鎖が見られ無かったが、マルトース添加では糖を添加していないフィルムより低い値を示した。結晶性に対する二糖の影響では、糖によって影響が異なった。調製直後のフィルムにおいて、スクロースを添加した場合では濃度の増大によりフィルムの結晶性は増大し、マルトースとトレハロースを添加した場合では濃度の増大によりフィルムの結晶性は低下した。貯蔵後では、どの二糖を添加した場合でも、濃度の増大により結晶性は増大した。30% 二糖を添加した場合、調製直後のデンプンフィルムはどの糖を添加した場合も SEM 観察により均質な状態であり、水酸基のプロトンのケミカルシフトは、糖を加えていない試料と比べて低周波数側であった。一方、28 日後では、30% マルトースを添加したデンプンフィルムの C-6 位のケミカルシフトは、30% スクロースおよびトレハロース添加系よりも高周波数側に移動し、SEM 観察により 30% マルトースを添加したデンプンフィルムにひび割れが観察された。二糖においても、糖濃度だけで無く、糖の構造が米デンプンフィルムの物理的特性に重要な影響を与えることが分かった。

以上のことより、可塑剤として糖を加えたデンプンフィルムの物理的性質は、デンプンと水素結合を形成する糖の水酸基の作用により、糖の構造と濃度によって大きく影響されることが明らかになった。

学位論文の公開審査会は令和元年 8 月 3 日に高知大学農林海洋科学部で開催され、論文発表と質疑応答が行われた。引き続き開催された学位論文審査委員会において本論文の内容について審査し、審査員全員一致して本論文が博士 (農学) の学位を授与するに値すると判定した。