

平成 30 年 5 月 23 日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K00782

研究課題名(和文) 澱粉食品へのアルカリ性物質の作用機構

研究課題名(英文) The mechanism of affecting alkali substances in starch products

研究代表者

平島 円 (Hirashima, Madoka)

三重大学・教育学部・教授

研究者番号：80390003

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：pHを高くし、アルカリ性に調整したコーンスターチ、タピオカ澱粉、ジャガイモ澱粉の糊化および老化特性について検討した。高pHでの澱粉の糊化は、pHにより同様の傾向を示した。いずれの澱粉においてもpH11付近では糊化が起こりにくいため、澱粉糊液の粘度は低下した。一方、pH12を超えると糊化が起こりやすくなるため、糊液の粘度は上昇した。しかし、pH13付近では糊液の粘度は著しく低下した。これはアミロース鎖やアミロペクチン鎖の分解が原因だと考えられる。コーンスターチとジャガイモ澱粉糊液の保存に伴う離水量はpHが高くなるほど少なく、高pHほど老化の進行がゆるやかになるとわかった。

研究成果の概要(英文)：The gelatinization and retrogradation of cornstarch, tapioca starch and potato starch at higher pH were investigated. The pH was adjusted by using alkali buffer and alkali salts. The gelatinization of various starches at higher pH varied with depending on the pH. The viscosity of pastes for all kinds of starches decreased at around pH 11, because the gelatinization of starches inhibited. On the other hand, the gelatinization of starches was promoted at around pH 12, then the viscosity of starch pastes increased. However, the viscosity of pastes at around pH 13 greatly decreased because it possibly caused the degradation of amylose and amylopectin. The retrogradation of cornstarch and potato starch was inhibited with increasing pH, then the syneresis of starch pastes stored decreased with increasing pH.

研究分野：調理科学

キーワード：澱粉 テクスチャー アルカリ性物質 糊化 老化

## 1. 研究開始当初の背景

澱粉は、食品のとろみ付けから成形(ゲル化)に至るまで、食品の多様なテクスチャーを演出する食材である。そのため、トウモロコシ澱粉(コーンスターチ)をはじめとする澱粉の食品への利用量は他の多糖類、たんぱく質に比べてはるかに多い。

澱粉を食品に利用する場合、その調理過程で、消化性とおいしさを向上させるために、生澱粉の緻密な粒子構造を破壊する糊化過程が必須である。その操作は水に分散し加熱するのみであるが、澱粉の種類と調理方法によって糊化挙動は異なる。また、調味料などの共存物質は澱粉の糊化に強い影響を与えるため、それらの添加量や添加のタイミングを変化させるなどの工夫が必要である。

調味料をはじめとする共存物質を添加した澱粉の諸特性に関する研究は、すでに膨大な量が蓄積されている。しかし、澱粉の種類や調理方法が無数に存在することから、澱粉食品のテクスチャーを中心とするレオロジー特性を制御するための明瞭な解は得られていない。とくに、澱粉の糊化・老化および調味料などの添加方法による食味の変化の関係については、実際に調理手順を組み立てる上で極めて重要であるにもかかわらず、ほとんど手がつけられていない。報告者らはこれまでに澱粉糊液にショ糖、食塩、有機酸、カフェイン、グルタミン酸ナトリウムといった呈味物質(調味料)を添加することにより、澱粉糊液の特性について、おもにテクスチャーの変化について焦点を当て、検討を行ってきた。本研究では総合的な澱粉の調理方法を確立させるため、これまでにほとんど検討されていないアルカリ性物質を澱粉に添加し、アルカリ性物質が澱粉へ作用する機構について、澱粉の糊化および老化過程を調べることにより検討した。

## 2. 研究の目的

本研究では、アルカリ性での澱粉食品の糊化・老化過程について明らかにし、食品中における澱粉の使用法の指標を作成することを目的とした。

澱粉糊液またはゲルの物性に及ぼす共存物質(塩や酸などの添加)の影響についての研究報告は多い(引用文献 ~ など)。しかし、pH を高くした澱粉糊液またはゲルの物性や糊液中のアミロース鎖およびアミロペクチン鎖(グルカン鎖)の状態は明らかにされていない。

澱粉の糊化・老化特性は、共存する物質の影響を鋭敏に反映する濃度領域が存在するが、ある一点の濃度のみで検討された研究が多い。このような方法では、ある特徴的な点についての分析に留まり、共存物質の添加効果を統一的に理解することはできない。そのため、広範な pH や濃度領域における澱粉の

糊化・老化特性について検討した。また、数種類のアルカリ性物質を用いることにより、アルカリ性物質または澱粉の種類の違いによる澱粉の糊化・老化に及ぼす影響について解明することも目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1) 試料

澱粉にはコーンスターチとタピオカ澱粉、ジャガイモ澱粉を用いた。3.0wt%または4.0wt%の種々の澱粉糊液を調製し、レオロジー測定用の試料とした。また、20wt%の澱粉濃度を用いて熱測定を行った。

塩濃度の影響について排除するために、アルカリ性の緩衝液である Sørensen 緩衝液をおもに使用した。また、比較としてアルカリ性物質には食品添加物に使用が許可されている炭酸ナトリウムと水酸化カルシウムを選び、pH の調整を行った。

### (2) 澱粉の糊化の検討方法

DSC 測定により澱粉の糊化温度(糊化開始温度、糊化ピーク温度、アミロペクチンの糊化終了温度、アミロースと脂質複合体の解離温度)および糊化エンタルピーを求め、澱粉の糊化に及ぼすアルカリ性物質の影響を直接的に検討した。また、攪拌モーターの入出力トルクによって、糊液の調製と同時にせん断粘度の時分割測定が可能な混練装置を用いることで、澱粉糊化時のせん断粘度スペクトルの評価によっても糊化過程について検討した。

種々の pH に調整したアルカリ性の緩衝液またはアルカリ性物質の水溶液を用いて調製したタピオカ澱粉糊液とコーンスターチ糊液、ジャガイモ澱粉糊液の定常ずり粘度測定、透過度測定により、糊液の特性に及ぼすアルカリ性物質の影響について調べた。さらに、加熱前後の澱粉分散液内の澱粉粒子の顕微鏡観察、澱粉糊液に DMSO を添加してグルカン鎖を溶解させた試料を用いて固有粘度測定を行った。これより、加熱糊化後の澱粉の状態、おもに澱粉粒子およびグルカン鎖の状態、グルカン鎖の加水分解の状態について検討した。

### (3) 澱粉の老化の検討方法

澱粉糊液を 5°C で 1~45 日間の任意の期間保存した後、離水測定を行った。老化が進行すると糊化により溶出したグルカン鎖が凝集するために、澱粉糊液からの離水量が多くなることから、澱粉糊液中の澱粉の老化の進行具合について検討した。また、老化が進行すると再糊化エンタルピーの値が大きくなるため、一度加熱した試料を 5°C で任意の期間保存後に DSC 測定を行い、DSC 曲線から得られた再糊化エンタルピーの値からも老化過程の検討を行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) アルカリ性での澱粉の糊化

澱粉水分分散液の pH をアルカリ性の緩衝液を用いて調整し、澱粉の糊化過程について DSC 測定により検討した。

アルカリ性の緩衝液で pH を調整した 20 wt% のコーンスターチとタピオカ澱粉の糊化温度および糊化エンタルピーの pH 依存性を図 1 と図 2 にそれぞれ示す。コーンスターチでは、pH の値が 12.4 以下ではアミロペクチンの糊化温度と糊化エンタルピー ( $\Delta H$ ) は pH が高くなるに伴い高くなった。pH を調整していない澱粉 (コントロール, pH = 6.5) よりも高かった (図 1)。pH が 12.4 を超えるとアミロペクチンの糊化温度と  $\Delta H$  は低くなり、コントロールよりも低くなった。一方、アミロースと脂質複合体の解離温度は pH が高くなるに伴い高くなった。

タピオカ澱粉においては、アミロペクチンの糊化温度は pH が高くなるに伴い高くなった。 $\Delta H$  は pH が 12.4 未満では pH の上昇とともに大きくなり、pH が 12.4 以上で小さくなった。

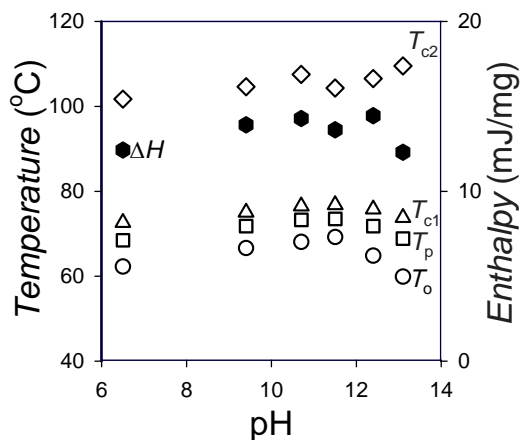


図 1 アルカリ性緩衝液で pH を調整した 20wt% コーンスターチの糊化開始温度  $T_o$ 、糊化ピーク温度  $T_p$ 、アミロペクチンの糊化終了温度  $T_{c1}$ 、アミロースと脂質複合体の解離終了温度  $T_{c2}$  および糊化エンタルピー  $\Delta H$  の pH 依存性

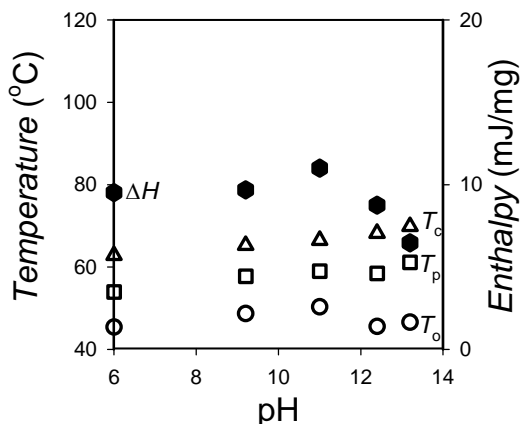


図 2 アルカリ性緩衝液で pH を調整した 20wt% タピオカ澱粉の糊化開始温度  $T_o$ 、糊化ピーク温度  $T_p$ 、アミロペクチンの糊化終了温度  $T_c$  および糊化エンタルピー  $\Delta H$  の pH 依存性

次に、緩衝液と炭酸ナトリウムまたは水酸化ナトリウムで pH を調整した澱粉の糊化について比較した。炭酸ナトリウムまたは水酸化カルシウムでは pH を 12 程度までしか上げることができなかったため、12 以下の pH で糊化温度や糊化エンタルピーを比較した。炭酸ナトリウムや水酸化カルシウムで pH を調整したコーンスターチおよびタピオカ澱粉の糊化温度や糊化エンタルピーの pH による変化は、アルカリ性の緩衝液で pH を調整した場合とほぼ同様の傾向だった (データ省略)。

そこで、Na 塩の影響を受けやすいジャガイモ澱粉を用いて炭酸ナトリウムで pH を調整した糊化について検討した。ジャガイモ澱粉においても同様に pH 12 以下であれば、pH による糊化温度に変化はなく、Na 塩の影響は受けなかった (図 3)。一方、 $\Delta H$  は pH が 11 を超えると低くなり、pH が 12 以上のコーンスターチやタピオカ澱粉よりも低い pH で糊化が起こりやすくなるとわかった。

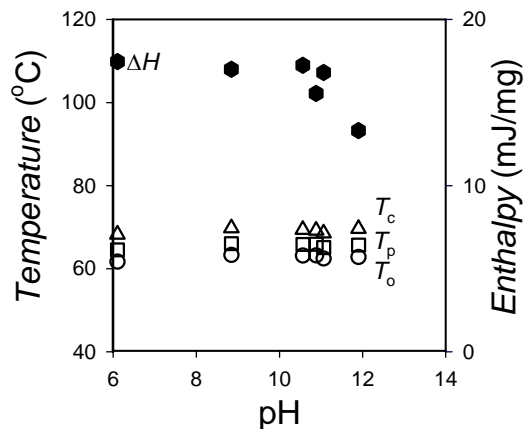


図 3 炭酸ナトリウムで pH を調整した 20wt% ジャガイモ澱粉の糊化開始温度  $T_o$ 、糊化ピーク温度  $T_p$ 、アミロペクチンの糊化終了温度  $T_c$  および糊化エンタルピー  $\Delta H$  の pH 依存性

糊化過程についてさらに検討するために試料調製時の攪拌モーターのトルクの変化について検討した。試料調製時にトルクの値はある温度で大きくなり、最大値を取った後、小さくなった。これは澱粉粒子の状態を反映したと考えられる。すなわち、澱粉粒子が膨潤し始めるとトルクの値が大きくなり、最大に膨潤して崩壊すると、トルクの値は小さくなったと考えられる。そこで、試料調製時にトルクの値が大きくなり始める温度を種々のアルカリ物質で pH を調整した澱粉について比較した (図 4)。トルクが大きくなる温度、つまり、澱粉粒子が膨潤し始める温度は DSC 測定による糊化温度と同様に pH により変化した。pH が 12 付近まで高くなるというものの澱粉においてもトルクが大きくなる温度は低くなった。また、澱粉粒子が膨潤し始める温度はタピオカ澱粉、ジャガイモ澱粉、コーンスターチの順で高くなり、図 1~3 に示す糊化温度と同じ順だった。

高 pH において澱粉の糊化が起こりやすく

なるのは、澱粉粒子内の秩序構造が破壊されるためだと考えられる。偏光顕微鏡観察より、コーンスターチでは pH11 以上、タピオカ澱粉では pH11.8 以上のアルカリ緩衝液に澱粉を浸漬し、25°C で 30 分間攪拌することにより、澱粉粒子内の偏光十字が消失した。しかし、澱粉粒子自体は存在した。したがって、高濃度のアルカリ水溶液に浸漬するだけで、澱粉の糊化が起こりやすくなるとわかった。

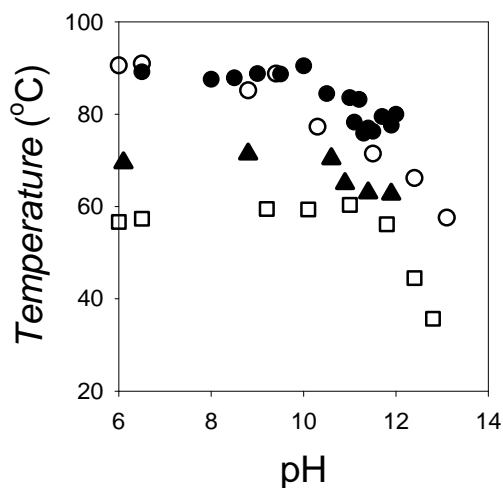


図4 アルカリ緩衝液(白)と炭酸ナトリウム(黒)で pH を調整した 4.0wt%コーンスターチ(○), 3.0wt%タピオカ澱粉(□)および 3.0wt%ジャガイモ澱粉(△)の試料調製時に攪拌モーターのトルクの値が大きくなる温度の pH 依存性

以上の結果より、pH を 12 程度まで高くすると、アルカリ物質の種類や塩濃度、澱粉の種類に関係なく、糊化が起こりやすくなることがわかった。また、タピオカ澱粉は本研究で用いた澱粉のなかではもっとも低温で糊化が起こり、次いでジャガイモ澱粉、コーンスターチの順だとわかった。

#### (2) アルカリ性での澱粉糊液の粘度

アルカリ性の緩衝液を用いて調整した 4.0 wt%コーンスターチ糊液の定常ずり粘度は、pH11 付近までは pH の上昇に伴い低くなったが、pH が 11 を超えると pH の上昇に伴い高くなり、pH13 以上では非常に低くなった(図 5)。炭酸ナトリウムで pH を調整した場合は上述したとおり pH を 12 までしか調整できなかったが、粘度の pH による変化はアルカリ性の緩衝液で pH を調整した場合と同様だった。

一方、緩衝液で pH を調整した 3.0wt%タピオカ澱粉糊液の粘度は pH が高くなるに伴い低くなり、pH11 を超えるとほぼ一定となった。炭酸ナトリウムで pH を調整すると pH11 付近で著しく粘度が低くなった。

3.0wt%ジャガイモ澱粉糊液の pH を炭酸ナトリウムで調整すると、その粘度は pH11 付近までは pH の上昇に伴い低くなったが、pH が 11 を超えると高くなり、コーンスターチ糊液と同様の挙動だった。水酸化カルシウム

で pH を調整すると pH11 付近での粘度は pH の上昇に伴い高くなったが、pH12 を超えると著しく低くなった。

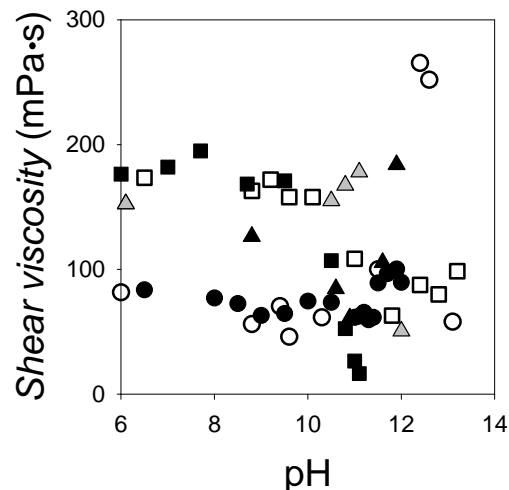


図5 アルカリ緩衝液(白),炭酸ナトリウム(黒)と水酸化カルシウム(灰)で pH を調整した 4.0wt%コーンスターチ(○), 3.0wt%タピオカ澱粉(□)および 3.0wt%ジャガイモ澱粉(△)の定常ずり粘度の pH 依存性

pH11 ~ 12 程度でコーンスターチ糊液とジャガイモ澱粉糊液の粘度が高くなるのは、澱粉の糊化が起こりやすく、溶出したグルカン鎖が多いためだと考えられる。実際に顕微鏡観察からはこの pH 範囲ではグルカン鎖の絡まりが多くみられた。

また、いずれの澱粉においても pH が非常に高くなると粘度は低下した。pH が 12 を超えると、糊液の透過度が著しく高くなり、糊液が透明性を帯びた。これらのことから、グルカン鎖の長さについて検討するため、固有粘度測定を行ったが、グルカン鎖の平均分子量には pH による差がみられなかった。塩濃度の高いことが正確な測定を妨げた可能性もあるため、測定方法を改良することやほかの方法を検討することが今後の課題である。

また、タピオカ澱粉においては糊化が起こりやすくなったにもかかわらず、糊液の粘度はコーンスターチやジャガイモ澱粉ほど影響がなかった。タピオカ澱粉とコーンスターチやジャガイモ澱粉との違いについても今後の検討課題である。

以上の結果より、コーンスターチ糊液、タピオカ澱粉糊液とジャガイモ澱粉糊液の粘度は塩の種類の影響を受けず pH によりほぼ同様に変化するとわかった。しかし、糊化過程においては澱粉やアルカリ物質の種類の影響を受けなかったが、粘度に対しては澱粉とアルカリ物質により異なる挙動を示した。粘度増減の機構の詳細については今後の検討課題である。

#### (3) アルカリ性での澱粉の老化

アルカリ性の緩衝液を用いて調整した 4.0 wt%コーンスターチ糊液の保存による離水率

の変化は pH が 9.0 付近まではアルカリ性でない糊液(pH6.0)と同様の変化だった(図6)。pH が 9.0 ~ 11.0 程度では pH6.0 の試料よりも離水率は全保存期間を通して高く、離水しやすかった。しかし、pH が 11 を超えると保存による離水率は小さくなり、pH が 12.4 を超えると観察した保存期間内には離水は全く起こらなかった。pH による離水率の変化はグルカン鎖の絡まりあいの度合いや量を反映したと考えられる。すなわち、pH6.0 の澱粉糊液内とグルカン鎖の絡まりあいが同様ならば保存による離水率の変化も同様で、絡まりあいが少なければ、グルカン鎖の絡まりあいが弱いと、離水しやすくと考えられる。逆に絡まりあいが多ければ、離水しにくいと考えられる。そのため、糊液の粘度の増減と離水率の増減はほぼ一致した。この傾向はジャガイモ澱粉糊液においても見られた(データ省略)ため、アルカリにより、グルカン鎖の澱粉粒子からの溶出量が変化すると考えられる。

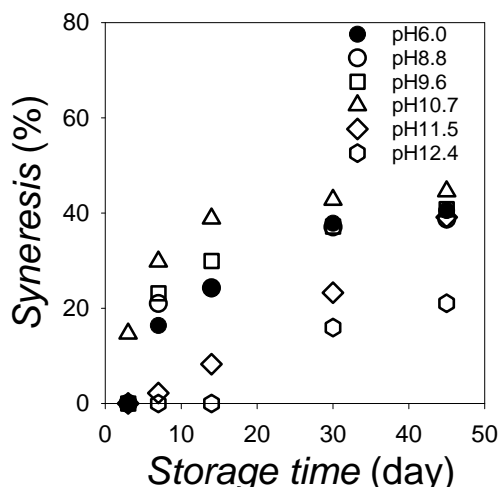


図6 アルカリ性緩衝液で種々の pH に調整した 4.0wt% コーンスターチ糊液の離水率の pH 依存性

しかし、タピオカ澱粉糊液においては pH を調整する、しないにかかわらず全保存期間を通してほとんど離水が起こらなかった。そのため、タピオカ澱粉においては離水により、老化の進行具合を検討することはできないとわかった。

また、一定期間保存した試料を再度加熱することにより得られる再糊化エンタルピーより老化過程についても検討した。しかし、アルカリ性の緩衝液で pH を調整した 20wt% コーンスターチにおいては老化率に pH による差はほとんどなかった(図7)。離水率の糊液の保存による増加傾向と異なったのは、濃度の違いによる可能性が考えられる。そのため、澱粉濃度の影響については今後の検討課題である。

タピオカ澱粉については 20wt% 濃度においても再糊化エンタルピーの値は非常に小さく、本研究で用いた保存期間内では老化過程を検討できなかった。

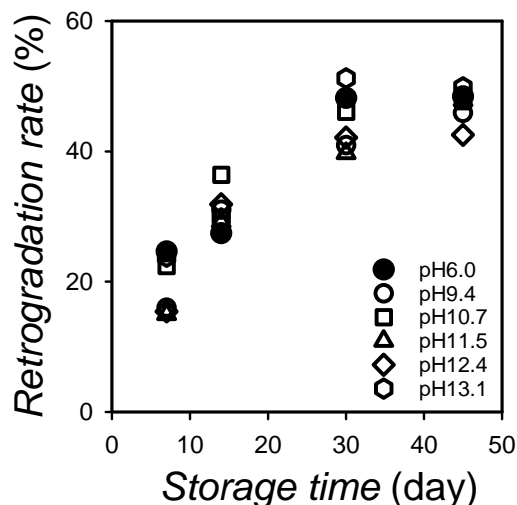


図7 アルカリ性緩衝液で種々の pH に調整した 20wt% コーンスターチの老化率(再糊化エンタルピー/糊化エンタルピー×100)の pH 依存性

一方、炭酸ナトリウムや水酸化カルシウムで pH を調整した 20wt% コーンスターチとジャガイモ澱粉の老化率は全保存期間を通して pH が高くなるほど低かった(データ省略)。すなわち、pH が高くなるほど老化の進行がゆるやかで、糊液の離水率による老化過程と一致した。

澱粉の糊化や澱粉糊液の粘度において塩濃度の影響は無視できたが、老化過程は塩濃度が高くなると塩の影響を受けると推察される。これらの老化過程についても今後詳細に検討する必要がある。

#### <引用文献>

- I. D. Evans and D. R. Haisman, The effect of solutes on the gelatinization temperature range of potato starch, *Starch/Stärke*, **34**, (1982), 224–231
- B. J. Oosten, Tentative hypothesis to explain how electrolytes affect the gelatinization temperature of starches in water, *Starch/Stärke*, **34**, (1982), 233–239
- J. Jane, Mechanism of starch gelatinization in neutral salts solutions, *Starch/Stärke*, **45**, (1993), 161–166

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 2 件)

- Madoka Hirashima, Rheo Takahashi 他, Creating a new texture by controlling the bubble content in konjac, *International Journal for Home Economics*, 査読有, **10**, 2017, 61–70
- Madoka Hirashima 他, The Food Colloid Principle in The Design of Elderly Food, *Journal of Texture Studies*, 査読有, **47**, 2016, 284–312

〔学会発表〕(計 5件)

1. 平島 円, 高橋 亮 他, 高 pH における澱粉の老化, 日本調理科学会平成 29 年度大会, 「お茶の水女子大学(東京都文京区)」, 平成 29 年 8 月 31 日~9 月 1 日
2. 平島 円 他, 黒にんにゃくの開発, 日本調理科学会平成 28 年度大会, 「名古屋学芸大学(愛知県日進市)」, 平成 28 年 8 月 28 日~29 日
3. 平島 円, 高橋 亮 他, 高 pH における澱粉の糊化, 日本調理科学会平成 28 年度大会, 「名古屋学芸大学(愛知県日進市)」, 平成 28 年 8 月 28 日~29 日
4. Madoka Hirashima, Rheo Takahashi, 他, Creating a new texture by controlling the bubble content in konjac, International Federation for Home Economics XXIII World Congress, 「Daejeon (Korea)」, 平成 28 年 7 月 31 日~8 月 6 日 **Finalist in Best Refereed Paper for the IFHE Congress 2016**
5. 平島 円, 高橋 亮 他, アルカリ性でのコーンスターチゲルの特性, 日本家政学会中部支部第 60 回大会, 「椋山女学園大学(愛知県名古屋市)」, 平成 27 年 9 月 15 日

〔図書〕(計 2件)

1. 平島 円 他, 栄養科学シリーズ NEXT 食べ物と健康, 給食の運営 基礎調理学, 2017, 167 (32;40)
2. 平島 円 他, みえ食文化研究会, 続 三重の味 千彩万彩, 2015, 259 (242;245)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

取得状況(計 0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

平島 円 (HIRASHIMA, Madoka)  
三重大学・教育学部・教授  
研究者番号: 80390003

(2) 研究分担者

高橋 亮 (TAKAHASHI, Rheo)  
群馬大学・大学院理工学府・助教  
研究者番号: 30375563

(4) 研究協力者

西成 勝好 (NISHINARI, Katsuyoshi)