

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 25 日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24500942

研究課題名(和文) アルカリ性食品中での澱粉のテクスチャー制御法

研究課題名(英文) Texture control of alkalized starch pastes or starch gels

研究代表者

平島 円 (HIRASHIMA, MADOKA)

三重大学・教育学部・准教授

研究者番号：80390003

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：炭酸ナトリウムや水酸化カルシウムをタピオカ澱粉またはコーンスターチに添加し、澱粉糊液と澱粉ゲルのpHを高くすると、澱粉の糊化は阻害されるとわかった。しかし、高温で加熱すると澱粉粒子の崩壊が促進され、アミロース鎖やアミロペクチン鎖が多く溶出することがわかった。そのため、コーンスターチ糊液の粘度やゲルのゲル強度は高pHにおいて高くなった。また、老化の進行具合も緩やかになるとわかった。

研究成果の概要(英文)：Increasing pH of starch pastes or starch gels by adding sodium carbonate or calcium hydroxide caused higher starch gelatinization temperature and gelatinization temperature, i.e. hindering starch gelatinization. However, when the samples were heated at higher temperature than gelatinization temperature, the collapse of starch granules were promoted, then a lot of amylose and amylopectin leached out from starch granules. Therefore, the viscosity of starch pastes and the gel strength of starch gels increased. Moreover, the retrogradation of both starch pastes and starch gels were inhibited.

研究分野：調理科学

キーワード：澱粉 テクスチャー アルカリ性食品 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、これまでに検討されていなかったアルカリ性物質を澱粉に添加し、アルカリ性状態における澱粉のテクスチャー変化とその制御法について検討した。

2. 研究の目的

本研究では、アルカリ性状態における澱粉食品の糊化・老化特性とテクスチャーを制御する方法を見出し、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

澱粉にはタピオカ澱粉とコーンスターチを用いた。澱粉濃度は 3.0wt% または 4.0wt% とし、澱粉糊液を調製し、試料とした。また、澱粉濃度を 20wt% とし、円柱形の澱粉ゲルを調製し、試料とした。

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水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、リン酸水素二カリウムのなかから、pH を高く調整することが可能な水酸化カルシウムと炭酸ナトリウムを選んだ(詳細後述)。

(2) 澱粉の糊化に及ぼすアルカリ性物質の検討

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、アミロースと脂質の複合体の解離温度)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。

種々の pH に調整したアルカリ性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の定常ずり粘度測定、透過度測定および顕微鏡観察により、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。また、アルカリ水溶液を用いて調製したコーンスターチゲルの一軸圧縮測定を行い、破断応力、破断歪および初期弾性率を求め、ゲル強度に及ぼすアルカリ性物質の影響について調べた。さらに、澱粉糊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および光散乱を行った。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) 澱粉の老化に及ぼすアルカリ性物質の検討

澱粉糊液を 5°C で 1 ~ 45 日間の任意の期間保存した後、離水測定および透過度測定を行った。老化が進行すると澱粉糊液からの離水量が多くなり、糊液の透明性が低くなることから、澱粉糊液中の澱粉の老化の進行具合について検討した。澱粉ゲルも同様に 5°C で任意の期間保存後に、DSC 測定および一軸圧縮測定を行った。老化が進行すると糊化エンタルピーの値が大きくなること、一般には破断応力は高くなり、破断歪が小さくなることから、老化の進行具合について検討した。

4. 研究成果

(1) アルカリ性物質の選定

アルカリ性状態における澱粉糊液と澱粉ゲルの糊化および老化過程の評価を行うために、アルカリ性物質の選定を行った。食品添加物に使用が許可されている水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、リン酸水素二カリウムの溶解性と pH について検討した。

0.125wt%の種々のアルカリ性物質水溶液の pH を比較すると、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムの pH が 11.0 以上と高いことがわかった。できる限り幅広く pH を変化させるために、これらの中から、溶解性の高い炭酸ナトリウムと水酸化カルシウムをアルカリ性物質として選んだ。また、これら 2 種類のアルカリ性物質はこんにゃくの製造にも使用される化合物である。したがって、今後、実際のアルカリ性の食品と澱粉を混合させる研究へと発展させるためにも都合がよいと考えられた。

(2) アルカリ性での澱粉の糊化

澱粉水分散液の pH を炭酸ナトリウムまたは水酸化カルシウム水溶液を用いて調整し、澱粉の糊化過程について DSC 測定により検討した。

20wt%のタピオカ澱粉の糊化温度および糊化エンタルピーに及ぼす高 pH (炭酸ナトリウム添加) の影響について調べたところ、pH の値が 10.5 未満では糊化温度と糊化エンタルピーの値は pH に依存せず、pH を調整していない澱粉 (コントロール, pH = 6.5) と同様の値をとった。しかし、pH の値が 10.5 以上になると糊化温度は高温側へ移行し、糊化エンタルピーの値は大きくなり、糊化が起こりにくくなるとわかった。

20wt%のコーンスターチの糊化温度および糊化エンタルピーに及ぼす高 pH (炭酸ナトリウム添加) の影響について調べたところ、pH の値が 12.0 未満では糊化温度は pH に依存せず、コントロールと同様の値をとった (図 1)。しかし、pH の値が 12.0 以上になると糊化温度は高温側へ移行した。また、糊化エンタルピーの値はいずれの pH を調整した試料においてもコントロールよりも糊化エンタルピーの値は大きくなり、糊化が起こりにくくなるとわかった (図 1)。

水酸化カルシウムを用いて高 pH にしたコーンスターチの糊化についても炭酸ナトリウムを添加した場合と同様の結果が得られたが、高 pH による糊化温度の上昇具合は炭酸ナトリウムを添加した場合よりも小さかった。

タピオカ澱粉とコーンスターチを比較すると、糊化温度についてはコーンスターチのほうがアルカリ性に対する耐性のあることがわかった。しかし、糊化エンタルピーにつ

いてはタピオカ澱粉のほうがアルカリ添加の影響を受けにくかった。また、炭酸ナトリウムと水酸化カルシウムの添加を比較すると、炭酸ナトリウムのほうが水酸化ナトリウムよりも澱粉に対する影響は大きいとわかった。

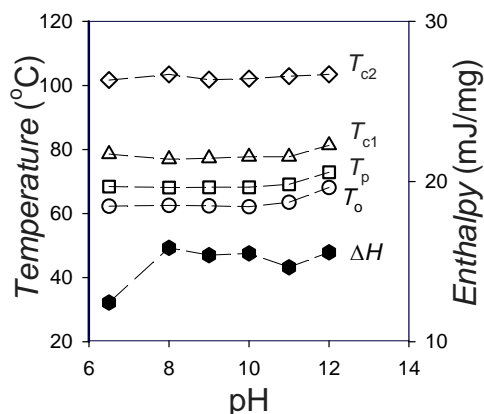


図 1 炭酸ナトリウムで pH を調整した 20 wt%コーンスターチの糊化開始温度 T_o 、糊化ピーク温度 T_p 、アミロペクチンの糊化終了温度 T_{c1} 、アミロースと脂質複合体の解離温度 T_{c2} および糊化エンタルピー ΔH の pH 依存性

(3) アルカリ性での澱粉糊液の特性

炭酸ナトリウムを用いて pH を調整した 3.0wt%のタピオカ澱粉糊液の定常粘度測定を行った。その結果より、pH が 10.5 未満では糊液の粘度に変化はなくコントロールとほぼ同様だったが、pH が 10.5 以上になると粘度は低下するとわかった。一方、4.0wt%コーンスターチ糊液の粘度は、pH が 11.5 未満では pH の増加に伴い低下し、pH が 11.5 以上では pH の増加に伴い上昇した (図 2)。タピオカ澱粉糊液内またはコーンスターチ糊液内の澱粉粒子の状態を調べるために、糊液の顕微鏡観察を行ったところ、高 pH (pH11.0 以上) ほどいずれの澱粉糊液においても糊液中の澱粉粒子の数は減少することがわかった。そのため、糊液の透過度は pH が高いほど高くなり、糊液は透明性を帯びるとわかった (図 3)。pH11.0 以上において糊液の透明度が低下したのは糊液の変色のためだった (詳細後述)。

高 pH によるタピオカ澱粉糊液の粘度の低下の原因は澱粉粒子の崩壊した数が多いことによると考えられる。また、pH をわずかに高くすることによるコーンスターチ糊液の粘度の低下も同様の理由によるものだと考えられる。一方、高 pH でのコーンスターチ糊液の粘度の上昇は、崩壊した澱粉粒子からアミロース鎖やアミロペクチン鎖 (グルカン鎖) が多く溶出したことによると考えられる。実際に、顕微鏡観察では多くのグルカン鎖が絡まり合っていることを確認できた。

ショ糖などの糖を澱粉に添加した場合に

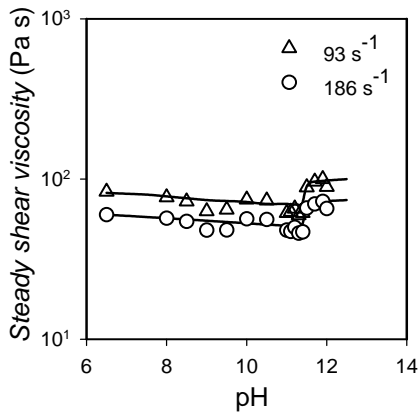


図2 炭酸ナトリウムで pH を調整した 4.0 wt% コーンスターチ糊液の定常ずり粘度の pH 依存性
ずり速度：93s⁻¹，186s⁻¹

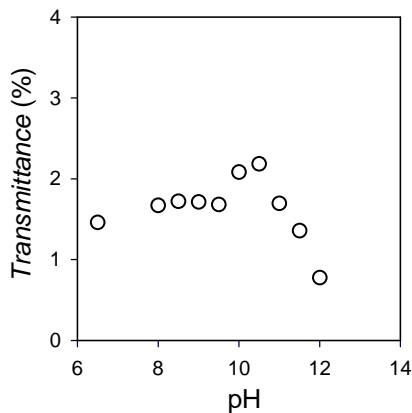


図3 炭酸ナトリウムで pH を調整した 4.0 wt% コーンスターチ糊液の透過度の pH 依存性

は澱粉の糊化に必要な水を糖が奪うため、澱粉の糊化が阻害されることはよく知られている(引用文献 ~ など)。そのため、高濃度の糖を添加した澱粉糊液の粘度は低下すると報告されている。しかし、アルカリ性物質を添加した場合、澱粉の糊化は阻害されるが、必ずしも澱粉糊液の粘度は低下しないことがわかった。

以上の結果より、アルカリ性物質は澱粉の糊化を阻害する一方で、澱粉粒子の崩壊を促進し、澱粉の種類によってはグルカン鎖の絡まり合いを多くすることで澱粉糊液の粘度が高くなるとわかった。この効果はコーンスターチにおいて顕著であり、コーンスターチのほうがタピオカ澱粉よりもアルカリ性に対する耐性のあることがわかった。

また、グルカン鎖の長さについて検討するために、固有粘度測定を行ったところ、コーンスターチでは pH により固有粘度の値に差はなかった。すなわち、グルカン鎖の長さはアルカリ性物質の添加により影響を受けないことがわかった。しかし、澱粉の溶解が完全ではないため、光分散により詳細にグルカ

ン鎖について検討できていない。澱粉の溶解方法については引き続き検討する。

(4) アルカリ性での澱粉ゲルの特性

炭酸ナトリウムを用いて pH を調整した 20wt%のコーンスターチゲルのゲル強度について検討するために一軸圧縮測定を行った。その結果、炭酸ナトリウム無添加の 20 wt%コーンスターチゲル(コントロール)と比べて、アルカリ性領域での破断応力および破断歪は大きく、初期弾性率は小さくなることがわかった。すなわち、大変形領域においてはかたく、しなやかなゲルを、微小変形領域ではやわらかいゲルを形成するとわかった。この傾向は水酸化カルシウムを用いて pH を調整した場合においても同様だった。

ゲル強度の結果からも澱粉の糊化が阻害された影響は見られなかった。コーンスターチの場合、糊化が阻害されたとしても試料調製温度の 97°C よりもアミロペクチンの糊化温度が高くなったわけではなかった(図 1)。そのため、高温で長時間加熱することにより糊化が起こったと考えられる。また、炭酸ナトリウム添加ゲルは水酸化カルシウム添加ゲルよりも pH によるゲル強度の変化が大きかった。このことより、炭酸ナトリウムのほうがコーンスターチの糊化に与える影響は大きいとわかった。

(5) アルカリ性での澱粉糊液および澱粉ゲルの老化

炭酸ナトリウムを添加して pH を調整した 4.0wt%コーンスターチ糊液を保存すると、pH を 12.0 未満に調整した試料では3日間保存後に糊液の透過度の値が急激に低くなり、保存期間が長くなっても透過度の値は低いままだった(図 4)。すなわち、3 日間以上の保存で糊液の透明性が減少した。また、澱粉糊液の離水率は保存期間が長くなると高くなり、30 日以上保存でほぼ一定となった(図 5)。このような透過度と離水率の変化はコントロールと同様だった。すなわち、pH を 12.0 未満に調整した試料の老化の進行具合はコントロールと同様で、アルカリ性物質による影響は見られなかった。

一方、pH を 12.0 に調整した 4.0wt%のコーンスターチ糊液の透過度の値は7日保存後まではわずかに小さくなるが、長期間保存しても変化はほとんどなかった(図 4)。また、pH を 12.0 の試料では長期間保存してもほとんど離水が起こらなかった(図 5)。これは、高 pH にすることにより澱粉粒子内から溶出した多くのグルカン鎖が三次元網目構造を形成し、水を取り込んでゲル化するためと考えられる。これより、炭酸ナトリウムを添加した高 pH にした澱粉糊液中の澱粉の老化の進行具合は緩やかになることがわかった。

また、炭酸ナトリウムを添加して pH を調整した 20wt%コーンスターチゲルの保存に伴う破断応力の変化は、いずれの pH を調整

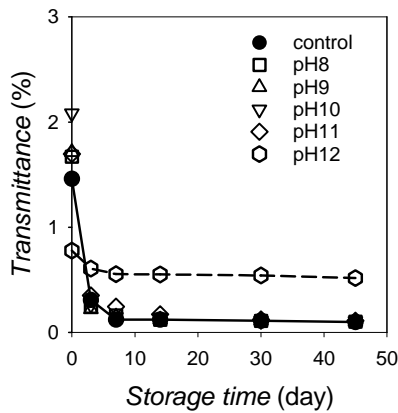


図4 炭酸ナトリウムで pH を調整した 4.0 wt% コーンスターチ糊液の透過度の経時変化

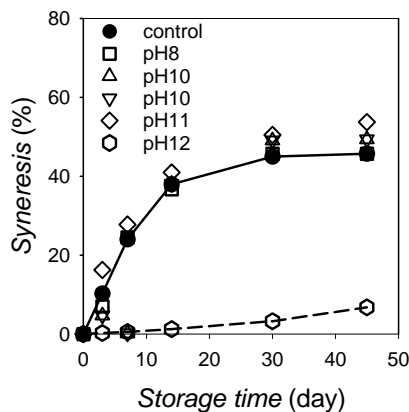


図5 炭酸ナトリウムで pH を調整した 4.0 wt% コーンスターチ糊液の透過度の経時変化

したゲルにおいてもコントロールと比べて小さかった。さらに、破断歪の変化もコントロールよりも小さかった。特に pH を 12.0 に調整したゲルは、コントロールと比べて長期間保存後の破断応力および破断歪の保存による変化は顕著に小さかった。したがって、コーンスターチゲルにおいても高 pH であるほど老化の進行が抑制される傾向にあることがわかった。

水酸化カルシウムを添加し pH を調整した 20wt% コーンスターチゲルの保存による変化も炭酸ナトリウムで pH を調整したゲルと同様だったが、保存に伴う変化のコントロールとの差は炭酸ナトリウムを添加した場合よりも小さかった。

したがって、炭酸ナトリウムのほうがコーンスターチの老化を抑制する効果が大いと考えられる。

(6) 澱粉をアルカリ性で使用するこの問題点

pH を高くすることにより、コーンスターチ糊液の粘度は高くなり、コーンスターチゲルは強いゲル構造を形成するため、調理に使

用することは可能だと思われる。しかし、コーンスターチ糊液またはコーンスターチゲルの pH を 11.0 より高くすると、茶褐色に変色することがわかった。そのため、4.0wt% コーンスターチ糊液の透明度は pH が 11.0 よりも高くなると低下した(図3)。タピオカ澱粉においては、このような色の変化は見られないことから、コーンスターチ中にわずかに含まれるタンパク質に原因があると考えられる。すなわち、コーンスターチ中でタンパク質と糖のアミノカルボニル反応がアルカリ性物質により促進されたため(引用文献)、褐色になると考えられる。この高 pH による糊液の変色は炭酸ナトリウム添加のほうが水酸化カルシウム添加よりも顕著だったが、いずれのアルカリ性物質の添加によっても起こった。したがって、褐色を帯びることが好ましくない高 pH の食品にはコーンスターチは使用せず、タピオカ澱粉などタンパク質を含有しない澱粉を使用するほうがよいとわかった。この変色の効果については今後詳細に検討する必要がある。

(7) まとめ

炭酸ナトリウムおよび水酸化カルシウムのアルカリ性物質を添加し pH を高くすると、澱粉の糊化は阻害されるとわかった。タピオカ澱粉では糊化が阻害される影響を強く受け、高 pH に調整したタピオカ澱粉糊液の粘度はコントロールよりも低くなった。しかし、いずれの澱粉においても澱粉粒子の崩壊が促進され、グルカン鎖が多く溶出することがわかった。そのため、コーンスターチ糊液の粘度は高 pH において高くなった。一方、コーンスターチゲルのゲル強度は高くなった。

また、高 pH にすると、澱粉粒子の崩壊が促進されたため、いずれの澱粉の糊液においても透明度が高くなった。しかし、コーンスターチにおいては茶褐色になるという欠点がみられた。

さらに、高 pH にすると、コーンスターチ糊液およびコーンスターチゲルにおいて老化の進行が緩やかとなることがわかった。特に pH を 12.0 以上と高くすると老化がほとんど起こらないとわかった。

したがって、重曹やこんにゃくなどの pH の高い食品とコーンスターチが共存してもコーンスターチは増粘効果やゲル化能を発揮できると考えられる。また、保存しても澱粉食品の品質は保持され、長期保存が可能だと考えられる。

<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

C. S. Kim and C. E. Walker, Effects of sugars and emulsifiers on starch gelatinization evaluated by differential scanning calorimetry, *Cereal Chemistry*, 69, (1992), 212 - 217

M. Hirashima, R. Takahashi, and K. Nishinari, Changes in the viscoelasticity of maize starch pastes by adding sucrose at different stages, *Food Hydrocolloids*, 19, (2005), 909 - 904

堀川博明, 蛋白の糖化 メイラード反応を中心にして, *東女医大誌*, 72 巻, 2004, 667 - 672

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)

1. 平島円, 卵のおいしさとは? , 養鶏の友, 査読無, 2013年5月号, 2013, 52 - 55
2. M. Hirashima, R. Takahashi and K. Nishinari, The gelatinization and retrogradation of cornstarch gels in the presence of citric acid, *Food Hydrocolloids*, 査読有, 27, 2012, 390 - 393

〔学会発表〕(計 6 件)

1. 平島円, 高橋亮, 西成勝好 他, アルカリ性でのコーンスターチ糊液の特性, 日本調理科学会平成26年度大会, 「広島県立大学(広島県広島市)」, 平成26年8月28日~29日
2. Madoka Hirashima 他, The use of konjac in Japan, and the Development of konjac with new texture, The 20th Tri-University International Joint Seminar & Symposium 2013, 「三重大学(三重県津市)」, 平成25年10月28日~11月1日
3. 平島円, 高橋亮, 西成勝好 他, ショ糖または食塩添加タピオカ澱粉の糊化, 日本調理科学会平成25年度大会, 「奈良女子大学(奈良県奈良市)」, 平成25年8月23日~24日
4. 平島円, 高橋亮, 西成勝好 他, 拌方法および気泡安定剤によるこんにゃく粉水懸濁液の気泡量の変化, 日本調理科学会平成25年度大会, 「奈良女子大学(奈良県奈良市)」, 平成25年8月23日~24

日

5. Madoka Hirashima, Rheo Takahashi, Katsuyoshi Nishinari, Effects of adding sucrose before and after gelatinization on the gel strength of cornstarch gels, 17th Biennial International ARAHE Congress 2013, 「Singapore (Singapore)」, 平成25年7月15日~19日
6. 平島円, 高橋亮, 西成勝好 他, こんにゃくの調製方法と気泡混入率, 日本調理科学会平成24年度大会, 「秋田大学(秋田県秋田市)」, 平成24年8月24~25日

〔図書〕(計 4 件)

1. 高橋亮, 平島円 他, シーエムシー出版, 食品ハイドロコロイドの開発と応用 II, 2015, 284 (60;66)
2. 高橋亮, 平島円 他, 技術情報協会, ゲルの安定化と機能性付与・次世代への応用開発, 2014, 552 (329;333)
3. M. Hirashima 他, CRC Press, Cooking innovations: Using hydrocolloids for thickening, gelling, and emulsification, (2013), 344 (1;344)
4. M. Hirashima 他, CRC Press, Supplemental of cooking innovations: Using hydrocolloids for thickening, gelling, and emulsification, (2013), 189 (1;189)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等(計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

平島円 (HIRASHIMA, Madoka)
三重大学・教育学部・准教授
研究者番号: 80390039

(2) 研究分担者

高橋亮 (TAKAHASHI, Rheo)
群馬大学大学院・工学研究科・助教
研究者番号: 30375563

(3) 連携研究者

西成勝好 (NISHINARI, Katsuyoshi)
大阪市立大学大学院・生活科学研究科・
名誉教授
研究者番号: 10254426