

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 5 月 19 日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K02203

研究課題名(和文) アルカリ性物質の澱粉への作用機構

研究課題名(英文) The mechanism of alkaline substances on starch

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) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：アルカリ性の緩衝液と炭酸ナトリウムでアルカリ性に調整したコーンスターチ、小麦澱粉、サゴ澱粉の糊化および老化特性についてDSC測定及び一軸圧縮測定により検討した。

アルカリ性での澱粉の糊化は、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かった。その影響を受けて、コーンスターチゲルはやわらかくなったが、小麦澱粉とサゴ澱粉はかたくなった。一方、pH12を超えると糊化が起こりやすくなるため、いずれの澱粉ゲルもしなやかになった。また、コーンスターチ、小麦澱粉、サゴ澱粉ゲルの保存に伴う変化は同様で、高pHほど老化の進行がゆるやかになるとわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

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。澱粉の糊化・老化特性を調理科学的な視点から解明することは、多様な澱粉製品の開発が見込まれ、我々の食生活を豊かにするために意義がある。

研究成果の概要(英文)：The gelatinization and retrogradation of cornstarch, wheat starch and sago starch at higher pH were investigated by DSC measurements and uniaxial compression tests. The pH was adjusted by using alkali buffer and sodium carbonate. The gelatinization of various starches at higher pH varied with depending on the pH. The gelatinization of starches at pH less than 11 occurred at higher temperature. The fracture stress of cornstarch gels at around pH 11 decreased, because the gelatinization of starches inhibited. However, the fractures stress of wheat and sago starch gels increased. On the other hand, the gelatinization of starches at pH more than 12 occurred at lower temperature, and the fracture strain of all starch gels increased. The retrogradation process of cornstarch, wheat starch and sago starch at higher pH was almost the same, and the progress of the retrogradation of all kinds of starches was slower at higher pH.

研究分野：調理科学

キーワード：澱粉 アルカリ 糊化 老化

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

食品の調理・加工において澱粉は、とろみ剤、保形(ゲル化)剤、保水剤などとして、もっとも頻繁に使用されている多糖類である。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、調理において澱粉は単独で使用されることは少なく、調味料などの共存物質とともに使用される。

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。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。

しかし、卵白、重曹、かん水、こんにゃくといったアルカリ性を呈する食品が、実際に澱粉と共存しているにもかかわらず、アルカリ性における澱粉の特性については、ほとんど研究されていなかった。そこで、アルカリ性での澱粉の糊化・老化過程について明らかにするため、これまでに低濃度の澱粉を用いて澱粉糊液を調製し、アルカリ性における澱粉の糊化・老化特性について検討してきた。高 pH 領域においては、アルカリ塩濃度やアルカリ性物質の種類に関係なく、澱粉の糊化は pH により同様の影響を受けることがわかった。また、この傾向は澱粉の種類にも依存しないことが明らかになった。しかし、澱粉の老化過程を検討するにあたって、澱粉濃度を変化させたところ、澱粉濃度により老化の進行具合が異なった。すなわち、アルカリ性物質の澱粉への作用は澱粉濃度により異なる可能性が示唆された。本研究では、高濃度の澱粉を用いて澱粉ゲルを調製し、アルカリ性での澱粉の糊化・老化特性について検討した。

### 2. 研究の目的

本研究ではアルカリ性物質を添加した澱粉の調理方法を総合的に確立させるため、アルカリ性物質がアミロース鎖やアミロペクチン鎖(以下、グルカン鎖)へ作用するメカニズムについて高濃度の澱粉を用いることにより検討することを目的とする。高 pH に調整するアルカリ性物質の種類は澱粉の糊化へ影響を与えないとすでに確認されているが、ゲル状態においても同様の傾向であるか確かめるために、緩衝液と炭酸ナトリウムを用いた。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

澱粉にはゲル化する澱粉として、コーンスターチ、小麦澱粉、サゴ澱粉を用いた。20wt%の種々の澱粉ゲルを調製し、一軸圧縮測定および熱測定を行った。

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、糊化終了温度)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澱粉ゲルの一軸圧縮測定による破断特性について調べた。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について検討した。

#### (3) 澱粉の老化の検討方法

澱粉ゲルを 5°C で 1~45 日間の任意の期間保存した後、一軸圧縮測定を行った。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、澱粉ゲルはかたく、もろくなることから、澱粉ゲル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および炭酸ナトリ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。

アルカリ性の緩衝液および炭酸ナトリウムで pH を調整した 20wt% のコーンスターチ糊化温度および糊化エンタルピーの pH 依存性を図 1 左に示す。糊化温度については、糊化開始温度、ピーク温度、終了温度について検討したが、傾向が同じであったため、糊化ピーク温度のみを示す。pH の値が 12.4 以下では糊化温度と糊化エンタルピー（以下、 $\Delta H$ ）は 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。また、pH が 10.4 以上で糊化温度と糊化エンタルピーは、pH が高くなるに伴い高くなった。この傾向は、緩衝液で pH を調整した試料のほうが顕著だった。pH が 12.4 を超えると糊化温度と  $\Delta H$  は低くなり、コントロールと同様、またはコントロールよりも低くなった。炭酸ナトリウムでは、pH を 12 までしか調整できなかったため、pH が 12.4 以上と非常に高い pH に調整した場合の傾向はみられなかった。

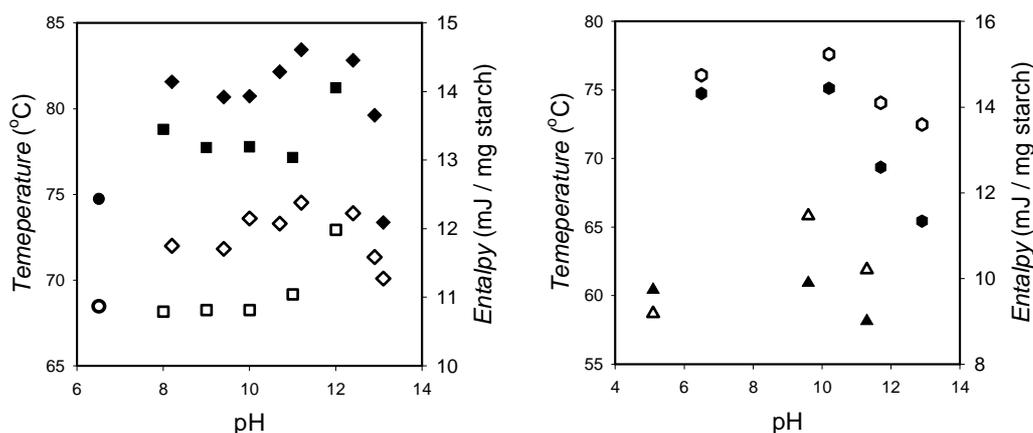


図 1 アルカリ性緩衝液（●）および炭酸ナトリウム（■）で pH を調整した 20wt% コーンスターチ（左）および 20wt% 小麦澱粉（■）および 20wt% サゴ澱粉（△）（右）の糊化ピーク温度（白抜き）と糊化エンタルピー（塗りつぶし）の pH 依存性  
コントロール（○）は水で調整した試料

また、20wt% 小麦澱粉および 20wt% サゴ澱粉の pH をアルカリ性に調整した場合にもコーンスターチと同様の傾向がみられた（図 1 右）。小麦澱粉のコントロールの pH は 5.1 で、サゴ澱粉のコントロールの pH は 6.5 であった。小麦澱粉のコントロールの pH の値そのものが低いため、全体的に低い pH で変化が起こったが、pH を高くすると、糊化温度と  $\Delta H$  は高くなり、pH をさらに高くすると、糊化温度と  $\Delta H$  は低くなった。

したがって、澱粉を弱アルカリ性に調整すると、より高温で糊化が起こり、 $\Delta H$  も高くなることから、澱粉の糊化は起こりにくくなることがわかった。しかし、非常に高い pH の強アルカリ性にすると、低温側で澱粉の糊化は起こり、糊化温度と  $\Delta H$  も低くなることから、糊化は起こりやすくなることがわかった。

澱粉は、水を加えて加熱せずとも、強アルカリ性の下では、糊化が起こる。本研究で用いた pH のアルカリ度では、アルカリ糊化が起こるほど強くない（引用文献）が、強アルカリ性で糊化が起こりやすくなったのは、アルカリ糊化が起こる影響を多少なりとも受けていると考えられる。この傾向は、澱粉の種類およびアルカリ物質に影響されず、同様だった。

##### (2) アルカリ性での澱粉ゲルの破断特性

次に、一軸圧縮測定により、試料調製直後の 20wt% および 25wt% 澱粉ゲルの破断応力、破断歪、初期弾性率の pH による変化について検討した。

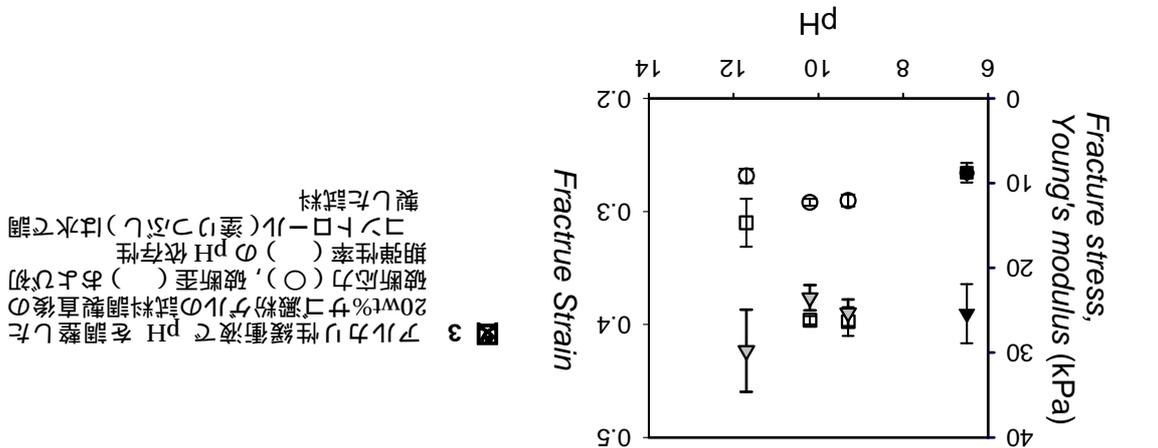
図 2 に緩衝液および炭酸ナトリウムで pH を調整した 20wt% コーンスターチゲルの試料調製直後の破断応力、破断歪および初期弾性率の pH 依存性を示す。ばらつきはあるが、緩衝液で pH を調整した 20wt% コーンスターチゲルの破断応力は pH を高くすると、コントロールよりもわずかに低くなる傾向にあり、pH が 12 を超えると顕著に低くなった（図 2 左）。この pH が高くなると低くなる傾向はゲルの初期弾性率も同様だった。また、ゲルの破断歪は pH を 12 程度未満に調整すると、コントロールよりも低くなったが、pH が 12 を超える高い pH では、コントロールよりも高くなった（図 2 右）。

また、炭酸ナトリウムで pH を高くすると、20wt% コーンスターチゲルの破断応力と初期弾性率は、コントロールよりも低くなり、破断歪は、コントロールよりも高くなった（図 2 右）。炭酸ナトリウムで pH を調整した場合のコーンスターチの糊化は、緩衝液で pH を調整した場合よりも pH の影響を受けにくい結果だった（図 1）が、ゲルの特性は、アルカリ性物質にかかわらず、同様だった。

したがって、pH を 12 程度までの弱アルカリ性に調整すると、力に対して弱く、変形しにくい、やわらかくもろいゲルを形成するが、pH が 12 を超える強アルカリ性に調整すると、やわらかいが、変形しやすいしなやかなゲルを形成することがわかった。

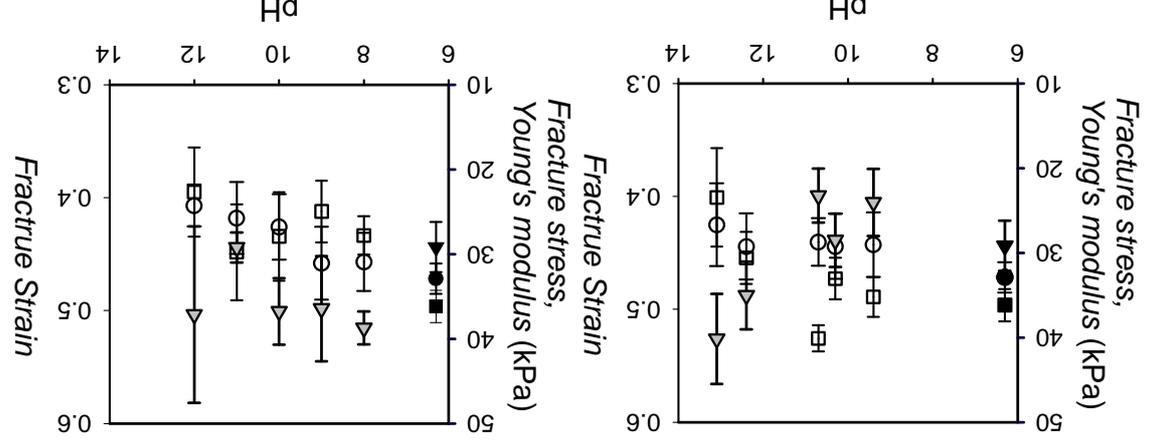
(3) アルカリ性での澱粉の老化  
 一定期間保存した試料を再度加熱することにより得られる再糊化エンタルピーより老化過程について検討した。再糊化エンタルピーを糊化エンタルピーで除し、老化率(%)を求めた。アルカリ性の緩衝液および炭酸ナトリウムで pH を調整した 20wt% コーンスターチの老化率の pH による変化を図 4 に示す。アルカリ性に調整した コーンスターチの老化率は、特に 14 日間以下  
 の短期間の保存においては、コントロールよりも小さく、老化の進行具合がゆるやかだった(図 4 左)。しかし、14 日間よりも保存期間が長くなると、アルカリ性の試料とコントロールの老化

したがって、澱粉の糊化は pH により、同様の傾向だったが、澱粉ゲルの破壊特性に対する pH の影響は、澱粉によりことなることがわかった。弱アルカリ性では、澱粉の糊化が起こりにくくなるため、澱粉粒子が試料内に多く残っていると推察される。そのため、その澱粉粒子が澱粉ゲルの構造を支えるように働けば、強いゲルを形成するが、澱粉ゲルの構造に影響を与えなければ、弱いゲルを形成すると考えられる。  
 以上の結果より、pH を 11~12 程度の弱アルカリ性に調整すると、澱粉の糊化が起こりやすくなったが、コーンスターチゲルはその影響をほとんど受けず、やわらかいゲルを形成することがわかった。しかし、サト澱粉と小麦澱粉は糊化により溶出したゲルカシオン鎖またはゲル内に存在する澱粉粒子によりかたいゲルを形成することがわかった。また、いずれの澱粉においても pH が 11~12 を超える強アルカリ性に調整すると、糊化が起こりやすくなったため、溶出した多くのゲルカシオン鎖が絡まりあつたため、しなやかなゲルを形成した。  
 コーンスターチ、小麦澱粉、サト澱粉のアルカリ性による影響の違いについては今後の検討課題である。



一方、20wt% サト澱粉ゲルの試料調製直後の破壊応力と初期弾性率は、pH が 11 程度までの弱アルカリ性では、コントロールよりも高くなった(図 3)。また、pH が 11 を超えると破壊応力と初期弾性率は低くなったが、コントロールと同様またはコントロールよりも高かった。サト澱粉ゲルの破壊歪みについては、pH が 11 程度までは、コントロールと同様だったが、pH が 11 を超えると、高くなった。  
 さらに、20wt% 小麦澱粉ゲルにおいては、非常に変形しやすかったため、試料調製直後の一軸圧縮測定を行うことはできなかったが、保存 1 日後の破壊応力と初期弾性率、破壊歪みの pH による変化は、サト澱粉ゲルと同様だった(チャート省略)

図 2 アルカリ性緩衝液(左)および炭酸ナトリウム(右)で pH を調整した 20wt% コーンスターチゲルの試料調製直後の破壊応力(○)、破壊歪(△)および初期弾性率(□)の pH 依存性  
 コントロール(塗りつぶし)は水で調製した試料



率の値の差が小さくなった。

一方、炭酸ナトリウムで pH を調整した 20wt%コーンスターチ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(図 4 右)。すなわち、pH が高くなるほど老化の進行がゆるやかだった。

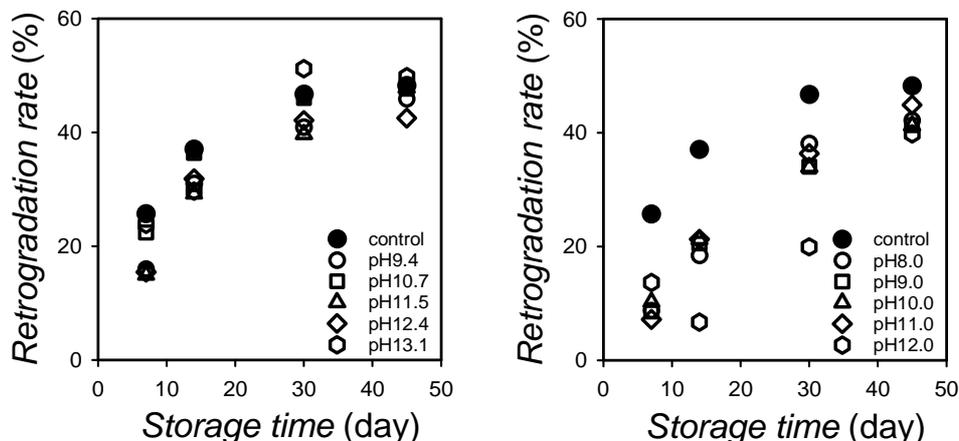


図 4 アルカリ性緩衝液(左)および炭酸ナトリウム(右)で種々の pH に調整した 20wt%コーンスターチの老化率(再糊化エンタルピー/糊化エンタルピー×100)の保存時間依存性  
コントロールは水で調製した試料

しかし、20wt%サゴ澱粉と 20wt%小麦澱粉の老化率は、pH が高くなるほど高くなる傾向にあり、強アルカリ性では、コントロールよりも高かった(データ省略)。老化率は、糊化エンタルピーを除いて求めているため、糊化エンタルピーの値の小さい強アルカリ性での老化率が高くなった。再糊化エンタルピーの値を比較すると、コントロールよりも小さかった(データ省略)。したがって、pH を高くすると、老化の進行具合がゆるやかになる傾向が、いずれの澱粉においても同様にみられた。

一方、破断応力の保存による変化を見ると、炭酸ナトリウムで pH を調整した 20wt%コーンスターチゲルでは、コントロールと比べて、顕著に保存による変化が小さかった(図 5 右)。この傾向は、初期弾性率の保存による変化にも当てはまった。特に、強アルカリ性では、低い傾向にあり、これは DSC 測定から得られた老化率の変化と一致した。

緩衝液で pH を調整した 20wt%コーンスターチ破断応力および初期弾性率の保存による変化は、弱アルカリ性ではコントロールよりも大きい傾向にあったが、強アルカリ性では小さかった(図 5 左)。この傾向は、緩衝液で pH を調整した小麦澱粉およびサゴ澱粉ゲルの破断応力と初期弾性率においても同様だった。緩衝液で調整すると、保存による変化がコントロールと同様である傾向は、DSC 測定の老化率の変化と一致した。

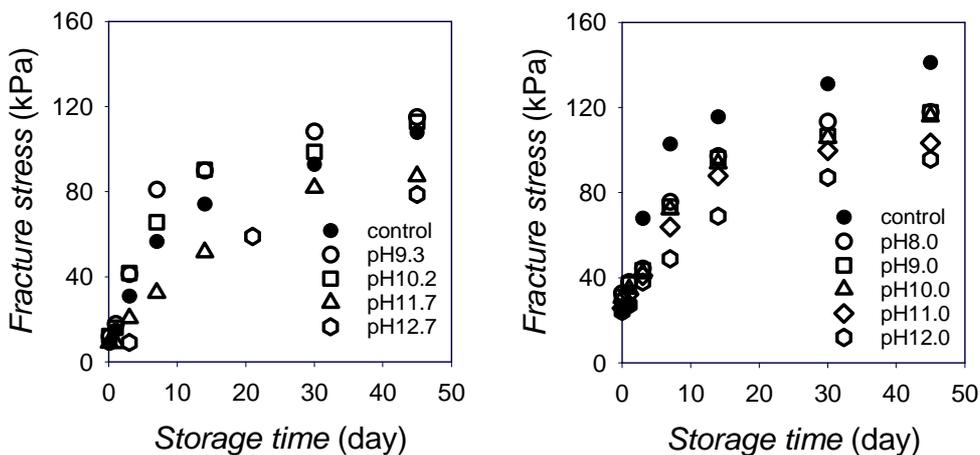


図 5 アルカリ緩衝液(左)および炭酸ナトリウム(右)で種々の pH に調整した 20wt%コーンスターチゲルの破断応力の保存時間依存性  
コントロールは水で調製した試料

<引用文献>

I. D. Evans and D. R. Haisman, *Starch/Stärke*, **34**, (1982), 224–231  
 B. J. Oosten, *Starch/Stärke*, **34**, (1982), 233–239  
 J. Jane, *Starch/Stärke*, **45**, (1993), 161–166  
 二國二郎, 檜作進, 澱粉と水, 「澱粉科学ハンドブック」, (1985), 朝倉書店(東京), p.25–51

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 平島円, 高橋亮, 西成勝好	4. 巻 52
2. 論文標題 コーンスターチゲルの力学特性に及ぼすショ糖添加の影響	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 日本調理科学会誌	6. 最初と最後の頁 231 ~ 239
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11402/cookeryscience.52.231	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 平島円, 藤本はるな, 高橋亮, 磯部由香, 西成勝好
2. 発表標題 高pHでのコーンスターチの糊化とゲルの特性
3. 学会等名 日本調理科学会2019年度大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平島円, 山本ちひろ, 高橋亮, 磯部由香, 西成勝好
2. 発表標題 高pHでのジャガイモ澱粉の糊化と糊液の特性
3. 学会等名 日本調理科学会平成30年度大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 Amos Nussinovich, Madoka Hirashima	4. 発行年 2018年
2. 出版社 CRC Press	5. 総ページ数 289
3. 書名 More Cooking Innovations: Novel Hydrocolloids for special dishes	

1. 著者名 山崎英恵, 平島円ら他	4. 発行年 2018年
2. 出版社 中山書店	5. 総ページ数 163
3. 書名 Visual 栄養学テキスト 食べ物と健康IV, 調理学 食品の調理と食事設計	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	高橋 亮  (Takahashi Rheo)  (30375563)	群馬大学・大学院理工学府・助教    (12301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------