

澱粉糊の諸特性に及ぼす呈味物質の影響（第3報） 塩味調味料（食塩）

Effects of Taste Substances on the Physical Properties of Corn Starch Pastes. III. Saline Seasoning (Sodium Chloride)

平島 円* 高橋 亮* 西成勝好*
(Madoka Hirashima) (Rheo Takahashi) (Katsuyoshi Nishinari)

The effects of sodium chloride (NaCl) on the rheological properties of corn starch paste samples were studied by steady and dynamic viscoelasticity measurements, DSC measurements, and microscopic observation. The concentration of NaCl was varied between 0 and 25 wt%. The viscosity of the pastes in the presence of NaCl underwent a variable change according to the NaCl concentration. The effect of increasing the viscosity of the pastes was enhanced with NaCl concentrations below 5 wt% and above 15 wt%. When Cl^- could penetrate the starch granules, the hydrogen bonds were ruptured and then the viscosity increased. However, the gelatinization temperature was sifted higher and the enthalpy increased with increasing NaCl concentration up to 10 wt%. The viscosity of the starch pastes with intermediate NaCl concentrations (between 5 and 15 wt%) therefore decreased, because swelling of the starch granules was prevented and complete gelatinization did not occur.

キーワード：コーンスターチ corn starch；粘弾性 viscoelasticity；呈味物質 taste substances；塩味 saline taste；食塩 salt

澱粉は、砂糖・塩・醤油・酢などの複数の調味料とともに、たれ・ソース類や種々のスープに増粘剤として用いられている。これらの食品には、特にうま味、甘味、そして塩味調味料がよく用いられている。調味料の中に含まれる様々な呈味物質は、食品の化学的および物理的な味に影響を与える。食品の化学的な味は、食品を構成する成分の種類と量によってほぼ決まるので、これを調節することは比較的容易である。しかし、物理的な味は、調味料の中に含まれる様々な呈味物質や、その他の素材同士の相互作用によって複雑に変化することのほかに、それぞれの食品によって好ましさが異なることもあり、これを調節することは一般に困難である。したがって、呈味物質が食品に与える物理的な影響を明らかにすることは、食品のおいしさを調節する上で重要であると考えられる。

著者らはこれまでに酸味¹⁾²⁾³⁾と甘味(ショ糖)⁴⁾⁵⁾調味料が澱粉糊の諸特性に及ぼす影響に関する研究を行

い、酸味調味料および甘味調味料が澱粉糊のずり粘度の変化を引き起こす原因についてあきらかにしてきた。本報では、澱粉製品への添加濃度が比較的低い塩味成分の影響について検討した。

塩味は無機塩あるいは有機塩に由来する味であるが、純粋な塩味を呈するのは塩化ナトリウムのみであり、食塩とよばれている。食塩は特に日本料理にとっては欠かせない調味料である。食塩そのものを添加しなくても醤油に約16%、味噌に5~15%程度含まれているため、これらの調味料を添加した食品を食すると、必然的に食塩の摂取量が多くなる。日本人は頻繁にこれらの調味料を用いるので、世界的に見ても食塩の摂取量は高い傾向にあり、食塩摂取を控えめにする(1日10g以下)ことが推奨されている(厚生省保健医療局第6次改訂「日本人の栄養所要量」)。しかし、食塩は人間の生命維持のためにも必要な物質であること、そして食品の味を調節する上で必要不可欠であることもまた事実である。一般的に、食品の塩味は1%程度の食塩濃度がおいしいとされており、日本料理に用いられる食塩濃度は、汁物で1%、煮物で2%程度である。

* 大阪市立大学大学院生活科学研究科
(Graduate School of Human Life Sciences, Osaka City University, Osaka 558-8585)

しかし、めんつゆや炊込みご飯の素などの薄めて用いる濃縮タイプの調味食品には5~10%程度と高濃度で含まれている。

食塩をはじめとするナトリウム塩が澱粉の糊化および老化に及ぼす影響については、馬鈴薯^{6)~14)}、小麦⁷⁾¹¹⁾¹³⁾¹⁵⁾¹⁶⁾、米¹⁷⁾¹⁸⁾、さご¹⁹⁾²⁰⁾、アマランス²¹⁾、とうもろこし⁶⁾²²⁾など様々な澱粉についてアミログラム⁷⁾¹⁰⁾¹⁵⁾¹⁶⁾、DTA・DSC^{8)10)17)19)~22)}、X線回折¹⁴⁾、光散乱¹²⁾、NMR¹³⁾¹⁴⁾¹⁸⁾、ORD¹⁴⁾、ESR¹³⁾そして粘度および固有粘度あるいは粘弾性測定^{6)11)~14)18)19)}によってこれまでにくわしく調べられてきた。しかし、コーンスターチの糊液の粘弾性に関する報告はない。

本報では、塩味物質の代表として官能検査において五味の識別試験に用いられている食塩(塩化ナトリウム)(塩味)がコーンスターチ糊液の諸特性に与える影響について調べた。保存を目的とした食品や濃縮タイプの調味食品にも対応するため、食塩濃度は0~25wt%の範囲で検討した。

実験方法

1. 試料¹⁾

澱粉は三和澱粉工業(株)(奈良)製のコーンスターチYを用い、その濃度は3.00wt%とした。常圧乾燥法により測定したコーンスターチYの水分含量は13.4%であった。本研究ではこの水分含量を含めたコーンスターチの濃度を3.00wt%とした。食塩は市販のもの(塩化ナトリウム99%以上)を用い、0~25wt%範囲で任意の濃度を添加した。糊液内の微生物の繁殖を防ぐため、ソルビン酸カリウム(和光純薬工業株)を0.05wt%添加した。

2. 試料調製方法

澱粉糊液の粘度は、一般に試料の攪拌方法や熱履歴に著しく依存する。そのため、澱粉の糊化過程における攪拌条件および温度制御が非常に重要である。本研究では、既報に示す攪拌器¹⁾を用いて糊液の調製を行った。蒸留水に溶解させて目的の濃度となるように調製した食塩溶液にコーンスターチを分散させた。蒸留水とコーンスターチのみの試料をコントロールとした。コーンスターチ分散液を25°Cにて30分間200rpmで攪拌した後、同様に攪拌しながら97°Cまで加熱し、97°Cで60分間保持した。加熱したコーンスターチ分散液を25°Cの恒温槽で、60分間マグネティックスターラーを用いて攪拌しながら、25°Cに冷却したものを試料とした。また、澱粉分散液の加熱後に食塩を添加し、25°Cに冷却したものについても検討した。

3. 静的および動的粘弾性測定

静的および動的粘弾性測定はFluids Spectrometer RFS II (Rheometrics Co. Ltd., NJ, U. S. A.)で行い、ずり粘度 η_i と貯蔵剛性率 G' 、損失剛性率 G'' 、複素粘性率の絶対値 $|\eta^*|_\omega$ を得た。ジオメトリーは直径50mmの平板プレートで、ギャップは1.00mmとした。測定は25.0°Cで行った。動的粘弾性測定では、予備実験として25.0°Cにおける G' 、 G'' および $|\eta^*|_\omega$ の歪依存性を測定し、それぞれの試料の線形領域における歪を選択した。測定は、再現性を確認するため同一試料で最低5回行った。いずれの試料も試料調製後少なくとも250分間は安定であり、老化による粘度の経時変化の影響は無視し得た。

4. DSC測定

DSC 6100 S (セイコーインスツルメンツ株, 千葉)により、70 μ lの銀製容器(以下銀セル)を用いてDSC測定を行った。3.00wt%のコーンスターチ、食塩および蒸留水の全重量が70mgとなるように銀セル内で秤量した。試料を針で攪拌した後、銀セルを密閉した。食塩濃度は5, 10, 15, 25wt%とした。リファレンスには、それぞれの濃度の食塩水溶液を用いた。

測定は、室温から130°Cまで1分あたり1.0°Cで昇温して行った。澱粉の糊化に伴う吸熱曲線から、糊化開始温度 T_0 、糊化ピーク温度 T_p 、アミロペクチン糊化終了温度 T_c^1 、アミロース+脂質複合体解離終了温度 T_c^2 、糊化温度範囲 ΔT ($T_c^2 - T_0$)および糊化エンタルピー ΔH を求めた。DSC測定および解析法の詳細は既法に記されている⁴⁾。これらの測定は、再現性を確認するため同一試料で最低3回行った。

5. 顕微鏡観察

粘弾性測定と同様の方法で調製した試料を蒸留水で3倍に希釈し、10mMヨウ素溶液で染色したものを試料とした。また、非加熱の澱粉分散液を同様に染色したものを試料とした。光学顕微鏡にはOPTIPHOTO(株)ニコン、東京)を用いて、汎用の1/2.7インチ2次元カラーエリアCCDセンサ(1280×960ピクセル)で撮影した。

結果および考察

1. 食塩を添加したコーンスターチ糊液のずり粘度

任意の濃度の食塩を添加したコーンスターチ糊液のずり粘度 η_i の食塩濃度(以下 C_n)依存性をFig. 1に示す。ここで、図中のメッシュはコントロールの η_i を各 C_n に対してプロットし、さらに各点を結んだ結果である。図中には、便宜上このメッシュを $\eta_i = 10^{-3}$ Pa·

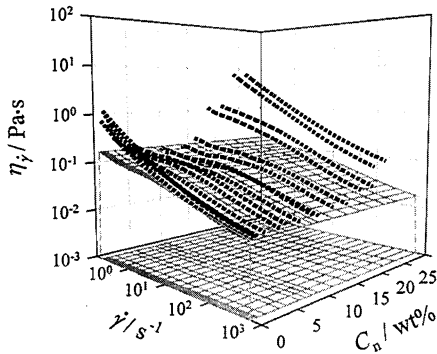


Fig. 1. Shear viscosity of 3 wt% corn starch paste in the presence of sodium chloride (NaCl) as a function of NaCl concentration. NaCl concentrations were varied between 0 and 25 wt%. Mesh illustrates the shear viscosity of control. Tests were made at 25.0 °C.

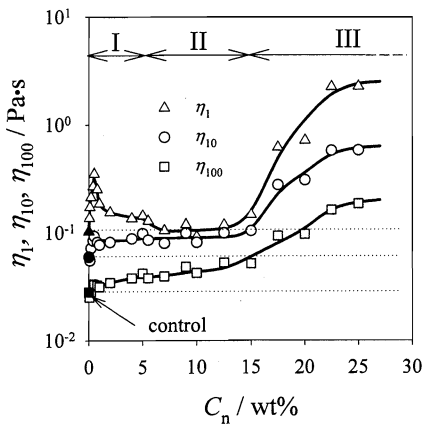


Fig. 2. Sodium chloride (NaCl) concentration dependence of shear viscosity η_1 (triangle), η_{10} (circle) and η_{100} (square) for 3 wt% corn starch pastes at the shear rates of 1, 10 and 100 s^{-1} , respectively. Closed symbols represent the viscosities of control. Measurements were made at 25.0°C.

sにおける $\dot{\gamma}$ - C_n 平面に投影した結果も示した。図から、食塩添加試料の $\eta_{\dot{\gamma}}$ が $\dot{\gamma}$ と C_n の両方に著しく依存することがわかる。試料の $\eta_{\dot{\gamma}}$ は、コントロールを含むいずれの C_n ($0 \text{ wt}\% \leq C_n \leq 25 \text{ wt}\%$) においても測定した $\dot{\gamma}$ の範囲内 ($10^{-1} \text{ s}^{-1} \leq \dot{\gamma} \leq 10^3 \text{ s}^{-1}$) ではニュートン領域がみられなかった。 C_n の変化に伴う流動挙動を検討

するため、低ずり速度、中ずり速度、高ずり速度における $\eta_{\dot{\gamma}}$ を η_1 , η_{10} , η_{100} で規定し(添え字は $\dot{\gamma} [s^{-1}]$ をあらわす), それらを C_n に対してプロットした (Fig. 2)。 η_1 は C_n の増加に伴い 0.5 wt% で正のピーク値をとった後減少したが, C_n が 5 wt% 以下ではコントロールよりも常に大きかった。5 wt% $< C_n \leq 15$ wt% ではコントロールとほぼ同様の値であったが, $C_n > 15$ wt% では C_n の増加に伴い η_1 は再び急激に増加した。 η_{10} の C_n に対する増加挙動は η_1 とほぼ同様であったが, $C_n \leq 0.1 \text{ wt}\%$ の低 C_n 領域を除く測定したすべての C_n 領域で η_{10} はコントロールよりも大きかった。これに対し, η_{100} には $C_n = 0.5 \text{ wt}\%$ での明瞭なピークはみられず, $C_n > 0.2 \text{ wt}\%$ で単調に増加した。以上の結果から, コーンスターチ糊液のずり粘度の食塩添加による効果は, $C_n \leq 5 \text{ wt}\%$ (領域 I), $5 \text{ wt}\% < C_n \leq 15 \text{ wt}\%$ (領域 II), そして $C_n > 15 \text{ wt}\%$ (領域 III) の3つの領域でそれぞれ異なることがわかった。

2. 高濃度食塩添加における糊液粘度の変化の原因

食塩を添加した糊液の糊化開始温度 T_0 , 糊化ピーク温度 T_p , アミロペクチン糊化終了温度 T_c^1 , アミロース+脂質複合体解離終了温度 T_c^2 は, $C_n < 10 \text{ wt}\%$ では C_n の増加とともにいずれも高温側へ移行し, $C_n = 10 \text{ wt}\%$ で最大値をとった後, 低温側に移行した (Fig. 3)。糊化エンタルピー ΔH も同様に C_n の増加とともに増加し, C_n 領域 II で最も大きくなった後, 減少した。糊化温度が高温側へ移行し, 糊化エンタルピーが増加することは, 澱粉粒子の膨潤に必要な自由水が不足するためであることが, 例えばショ糖添加系澱粉で確かめられている⁴⁾⁵⁾⁸⁾⁹⁾²¹⁾²³⁾⁻²⁹⁾。Fig. 3の結果は, 食塩添加系澱粉の糊化温度の変化が少なくとも自由水の減少のみによるものではないことをあらわしているが, その起源については DSC 測定の結果のみからでは特定できない。

Fig. 4に, 食塩添加系澱粉粒子の顕微鏡写真を示す。食塩添加系澱粉の粒子径は, 領域 I ($C_n \leq 5 \text{ wt}\%$) ではコントロールとほぼ同じかわずかに大きく, 溶出したグルコース鎖の量もコントロールよりもやや多い傾向があった。したがって, 領域 I における $\eta_{\dot{\gamma}}$ の増加は, 澱粉の粒子径と溶出したグルコース鎖の効果をいずれも含んでいることがわかった。しかし, 食塩が澱粉の糊化を促進するのであれば, C_n の増加に伴って $\eta_{\dot{\gamma}}$ も単調に増加するものと思われるが, 領域 II ($5 \text{ wt}\% < C_n \leq 15 \text{ wt}\%$) ではコントロールと顕著な違いがない。その理由として, 澱粉粒子が十分に糊化しないことがあげられるが, 顕微鏡観察の結果からは澱粉粒子の粒子

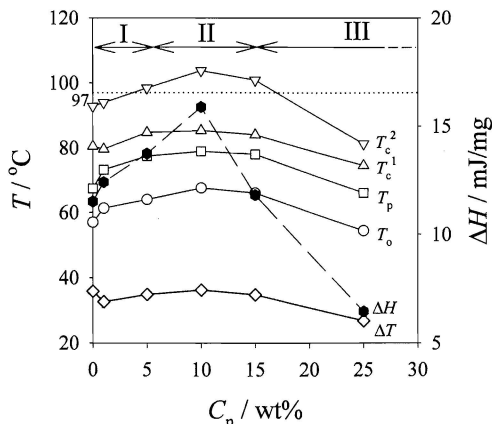


Fig. 3. Effects of sodium chloride (NaCl) on the gelatinization temperature and enthalpy for 3 wt% corn starch. T_o : onset temperature, T_p : peak temperature, T_c^1 : conclusion temperature for amylopectin gelatinization, T_c^2 : conclusion temperature for amylose-lipid complex disintegration, ΔT : gelatinization temperature range ($T_c^2 - T_o$) and ΔH : gelatinization enthalpy. Heating rate was 1.0°C/min.

径がむしろコントロールよりも小さいことがわかった。それにもかかわらず η_r がコントロールと同じか大きいのは、溶出したグルコース鎖の量がコントロールよりも多いためであると考えられる。一方、領域III ($C_n > 15 \text{ wt}\%$) の澱粉の粒子径はコントロールとほぼ同じかそれよりも若干小さいが、溶出グルコース鎖の量はコントロールよりも明らかに多かった。したがって、領域IIIにおける澱粉糊の増粘の駆動力は基本的には領域IIと等しいと考えられる。しかし、領域IIでは η_r が C_n によらず測定したすべての $\dot{\gamma}$ でほぼ一定であるのに対し、領域IIIでは C_n の増加に伴いすべての $\dot{\gamma}$ で増加する点で決定的に異なる (Fig. 1, 2)。すなわち、領域IIIではグルコース鎖の溶出が積極的に起こる。

上述のような澱粉の糊化挙動に対する食塩 (塩化ナトリウム) の効果については多くの研究⁹⁾¹⁰⁾¹⁴⁾¹⁹⁾²²⁾³⁰⁾があるが、それぞれ断片的な解釈にとどまっているので、ここでそれらを整理しておく。

- ・陽イオン (X^+) は澱粉のグルコース鎖の OH 基を OX 基に置換させる作用がある¹⁰⁾,
- ・高温では一部の OX 基が OH 基に再置換される¹⁰⁾,
- ・陽イオンの影響は、一価のイオンよりも二価のイ

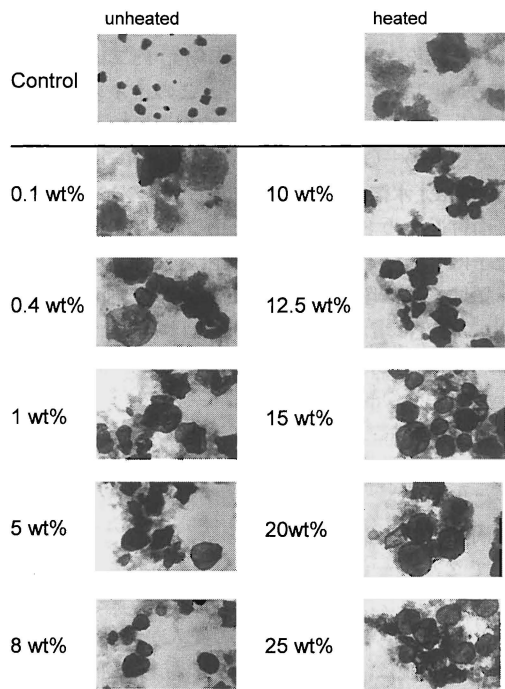


Fig. 4. Microscopic photographs of starch granules of 3 wt% corn starch dispersions with or without sodium chloride. Pictures of the control were taken before and after gelatinization and those in the presence of NaCl were taken after gelatinization. Image size is $390 \mu\text{m} \times 725 \mu\text{m}$. Pictures were taken at ambient temperature.

オンのほうが強い⁹⁾¹⁰⁾¹⁹⁾²²⁾,

- ・陰イオンの方が陽イオンよりも澱粉の糊化に及ぼす影響が大きい⁹⁾¹⁰⁾¹³⁾¹⁹⁾²²⁾,
- ・陰イオンは澱粉粒子内に入り込み、澱粉の糊化を促進する¹⁰⁾¹⁴⁾,
- ・陰イオンは澱粉粒子内の水素結合を弱めて澱粉粒子の膨潤を促進する¹⁰⁾¹⁴⁾³⁰⁾,

以下に、これらの考察をふまえてコーンスターチ糊液の粘性に対する食塩の効果を検討する。

・食塩添加濃度領域 I ($C_n \leq 5 \text{ wt}\%$)

とうもろこし由来の澱粉粒子は、懸濁液中の水分によって長軸方向に約 9% 伸張するので³¹⁾、このときの澱粉粒子の体積は約 30% 増加することになる。この体積の増加は水の浸入による澱粉粒子の膨潤と考えられる。澱粉粒子が膨張した結果、 Na^+ や Cl^- のようなサイズの小さな電解質は、澱粉粒子内または粒子表面での静電反発の効果がなければ、澱粉粒子内に侵入する

ことができる。室温の NaCl 水溶液に澱粉粒子が分散すると、澱粉+NaCl 水溶液（懸濁液）内ではイオンの不均衡が生じる（ドナン効果）³²⁾。このイオンの不均衡を解消しようとする働きによって、澱粉粒子内のグルコース鎖上の-OH は-ONa に置換されると同時に、H⁺ が NaCl 水溶液中に放出される。このとき、澱粉粒子表面付近でのドナンポテンシャルにより、Cl⁻ の澱粉粒子内への侵入はある程度制限されている。すなわち、領域 I では塩濃度が比較的低いので、澱粉粒子中の Na⁺ 濃度は塩水溶液中のそれとほぼ等しく、粒子中の Cl⁻ 濃度は塩水溶液中の濃度よりも低い状態にある。そのような懸濁液を加熱して糊化を促進すると、澱粉粒子は長軸方向に約 400% 伸長し (Fig. 4 上段)、このとき澱粉粒子の体積は糊化前の澱粉粒子の 60 倍以上に増加する。糊化過程での澱粉粒子の体積の増加は懸濁液中のイオンの不均衡を新たに生じさせ、結果としてグルコース鎖上の-ONa のいくつかが-OH に再変換される。その結果、ドナンポテンシャルが小さくなり、Cl⁻ の澱粉粒子内への侵入が促進される。このような仮説は、塩を添加した澱粉分散液の分散媒（水）中の H⁺ イオン濃度がコントロールよりも明らかに高いため pH が低くなっていること (Fig. 5) と、塩添加系澱粉分散液中のドナン効果についての既報¹⁰⁾ から、定性的には正しいものと思われる。ただし、分散媒の pH は糊化前、糊化中、そして糊化後について C_n によらず誤差の範囲内で一致するので、温度変化に伴う Cl⁻ の移動は、-ONa ↔ -OH の変換の効果

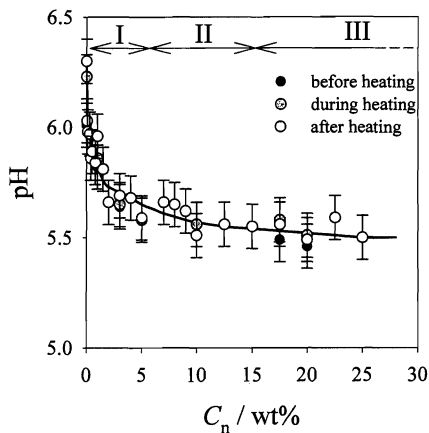


Fig. 5. Sodium chloride (NaCl) concentration dependence of pH for 3 wt% corn starch pastes before heating (25°C), during heating (95°C) and after heating (25°C).

よりも、むしろ澱粉粒子の大ききの増加に伴って澱粉粒子内部の電荷密度が減少する効果のほうが支配的であるものと考えられる。

・食塩添加濃度領域 II (5 wt% < C_n ≤ 15 wt%)

澱粉粒子の膨潤およびグルコース鎖の溶出に対する食塩の効果は、基本的には領域 I の場合と変わらない。しかし、この領域では懸濁液中の食塩濃度が比較的高いために水の構造が変化しており、糊液の調製に通常適用される温度（約 100°C）で糊化させた澱粉の糊化度が低くなる点 (Fig. 4) で決定的に異なる。すなわち、この領域では T_c² が試料調製温度である 97°C よりも高くなっており、澱粉粒子が充分には糊化しないが、澱粉粒子中に侵入した Cl⁻ の澱粉粒子内の水素結合を切断する効果によってグルコース鎖が溶出する。実際に、この領域の η_{sp} は γ が小さいときには領域 I の η_{sp} より小さいが、γ が大きければ η_{sp} は C_n に依存しないか、または C_n の増加に伴いわずかに増加している (Fig. 2)。糊化後の澱粉の粒子径がコントロールよりも小さいにもかかわらず η_{sp} がコントロールよりも高いのは、高分子量のグルコース鎖がコントロールと比べて多量に溶出しているためである。

・食塩添加濃度領域 III (C_n > 15 wt%)

高濃度の塩水溶液中では、澱粉粒子の表面付近でイオンの交換が活発に行われるために、糊化前でも Cl⁻ は澱粉粒子内に侵入することができる。Chiotelli ら¹³⁾ は小麦澱粉の糊化が C_n > 7% の食塩添加により低温側に移行し、これは Cl⁻ の澱粉粒子内への侵入が促進されるためであると結論づけた。このように、Cl⁻ が澱粉粒子内へ侵入した状態で分散液が加熱されると、粒子内に侵入した多量の Cl⁻ によってグルコース鎖間の水素結合が破壊され、より多くのグルコース鎖が溶出する。しかし、澱粉の糊化の機構に関しては事情が異なり、懸濁液中に多量の電解質が存在することによる水の構造変化のために、澱粉粒子の膨張は制限される。この領域の ΔH が小さいのは、澱粉粒子の粒構造にかかわるグルコース鎖間の水素結合が食塩の添加では破壊されにくい¹³⁾ か、または過剰に Cl⁻ が存在することによって、粒子の膨張よりもグルコース鎖の溶出が早く起こる¹⁴⁾ ためであると考えられる。顕微鏡観察からもこの領域の澱粉粒子の大ききはコントロールや領域 I のものと比べて小さくなっており、多くのグルコース鎖が溶出していた。なお、この領域で電解質濃度が過剰であることは、グルコース鎖から遊離した H⁺ 濃度の増加による糊液の pH 変化が C_n > 15 wt% ではほとんどないことから明らかである (Fig. 5)。

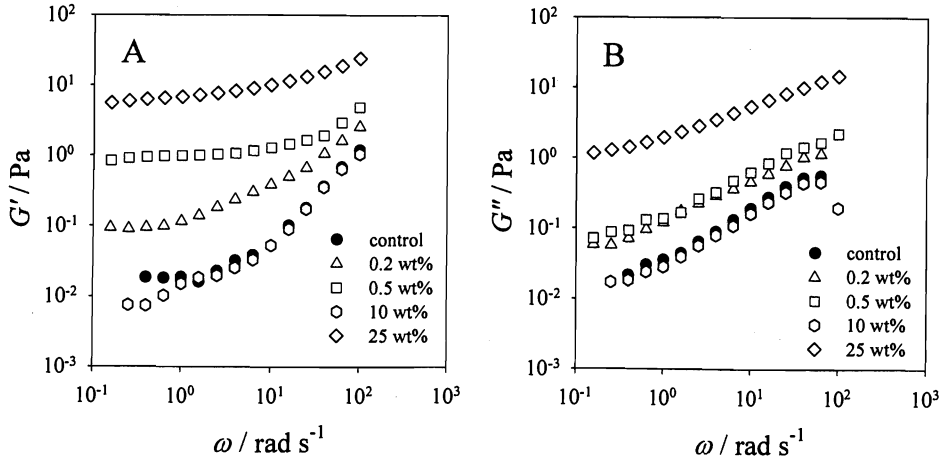


Fig. 6. Frequency dependence of G' (A) and G'' (B) for 3 wt% corn starch paste with or without sodium chloride (NaCl). NaCl concentrations were 0 (control), 0.2, 0.5, 10 and 25 wt%. The strain for samples with 0 (control), 0.2, 0.5, 10 and 25 wt% NaCl concentrations, was 30, 10, 3, 30 and 3%, respectively. Measurements were made at 25.0°C.

3. 食塩添加糊液のレオロジー的性質

Fig. 6 に食塩添加糊液の貯蔵剛性率 G' (A) と損失剛性率 G'' (B) の角周波数 ω 依存性を示す。図には、食塩添加領域 I, II, および III のそれぞれについて典型的な測定結果を与えた試料の力学スペクトルのみを抜粋して掲載した。コーンスターチと水のみからなる糊液(コントロール)の G' と G'' は、高 ω 領域で $G' > G''$ 、低 ω 領域で $G' < G''$ であり、 G' と G'' のいずれも ω に強く依存することは既報¹⁴⁾ に記述したとおりである。糊液の力学スペクトルは、糊化した澱粉の粒子と、澱粉粒子から溶出したグルコース鎖、そして添加物質の影響を敏感に反映する。食塩添加領域 I ($C_n \leq 5$ wt%) の G' は測定したすべての ω でコントロールよりも大きく、さらに ω の小さなところで平坦領域が確認された。溶出したグルコース鎖の数に大きな違いがなければ、低 ω での G' の大きさは澱粉の粒子径を反映するので、Fig. 2 中の η_2 のピークに対応する C_n では、食塩添加系糊液中の澱粉粒子の粒子径が最大となる点に対応することがわかった。これとは反対に、領域 II (5 wt% $< C_n \leq 15$ wt%) の G' の測定結果から、糊化過程における澱粉粒子の膨張が最も抑制される C_n が 10 wt% であることがわかった。一方、領域 III ($C_n > 15$ wt%) での G' の測定結果は、他の領域でのデータと比べて、全ての ω で明らかに大きいので澱粉粒子のサイズについて比較することは困難であるが、逆に、溶出したグルコース鎖が他の領域と比べて多いことを反映しているといえる。

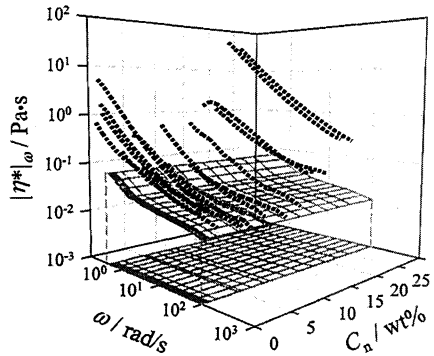


Fig. 7. Dynamic viscosity for 3 wt% corn starch paste in the presence of sodium chloride (NaCl) as a function of NaCl concentration. NaCl concentrations were varied between 0.2, and 25 wt%. Mesh illustrates the dynamic viscosity of control (3 wt% corn starch paste). The strain for samples with 0 (control), 0.2, 0.4, 0.5, 0.8, 1, 2, 4, 5, 5.5, 7, 9, 10, 12.5, 15, 17.5, 20, 22.5 and 25 wt% NaCl concentrations, was 30, 10, 3, 3, 5, 5, 12, 30, 30, 20, 5, 10, 50, 30, 3, 4, 5, 3, 3%, respectively. Measurements were made at 25.0°C.

Fig. 7 に食塩添加糊液の $|\eta^*|_\omega$ の C_n 依存性を示す。ここで、図中のメッシュはコントロールの $|\eta^*|_\omega$ を各 C_n に対してプロットし、さらに各点を結んだ結果である。図中には、便宜上このメッシュを $|\eta^*|_\omega = 10^{-3} \text{Pa}\cdot\text{s}$ における ω - C_n 平面に投影した結果も示した。糊化によって膨潤した澱粉粒子が試料糊液に含まれるために $|\eta^*|_\omega$ は $\dot{\gamma}=\omega$ の各点において η_s (Fig. 1) と一致しないが、 $|\eta^*|_\omega$ の C_n に対する挙動は η_s とほぼ同様であった。また、 $0.4 \text{wt}\% \leq C_n \leq 1 \text{wt}\%$ および $C_n \geq 22.5 \text{wt}\%$ では測定した全 ω 領域で $\eta_s < |\eta^*|_\omega$ であり、この食塩添加濃度範囲では、他の濃度範囲と比べてグルコース鎖の絡み合いが起りやすいこと、すなわち、グルコース鎖の溶出が起りやすいことがわかった。

以上の結果から、隠し味程度 ($C_n \sim 0.5 \text{wt}\%$) の食塩添加は、澱粉の増粘効果を高めるために有効であることがわかった。また、食塩濃度が高くても、高 C_n 領域における粘度の食塩添加による低下がみられないため、澱粉の増粘効果を利用する上では影響はないと考えられる。

4. 食塩添加糊液のとりみ

口腔中で評価される thickness (とりみ) や sliminess (ネバネバ感) は、 η_s あるいは $|\eta^*|_\omega$ と良い相関を示すことが知られている^{33)~36)}。このとき適用可能な $\dot{\gamma}$ あるいは ω は液体の粘度に依存するが、口腔中で評価される粘性は $10^{-1} \text{Pa}\cdot\text{s}$ 程度の見かけ粘度をもつ試料では η_{50} あるいは $|\eta^*|_{50}$ により評価できると考えられている。Fig. 8 に、食塩添加糊液の η_{50} および $|\eta^*|_{50}$ の濃度依存性を示す。図中の実線は糊化前にそれぞれの呈味物質を添加した糊液の η_{50} の実測値を、破線はこの糊液の $|\eta^*|_{50}$ の実測値を線で結んだ結果である。○印は糊化後に添加した糊液の η_{50} の実測値、□印はこの糊液の $|\eta^*|_{50}$ の実測値である。

糊化前に食塩を添加した糊液の η_{50} および $|\eta^*|_{50}$ は、いずれもコントロールよりも大きくなったが、 $0.4 \text{wt}\% \leq C_n \leq 1 \text{wt}\%$ および $C_n \geq 22.5 \text{wt}\%$ では $|\eta^*|_{50} > \eta_{50}$ となり、その他の添加濃度では $|\eta^*|_{50} < \eta_{50}$ であった。糊化後に食塩を添加した試料の η_{50} と $|\eta^*|_{50}$ は C_n の増加に伴い連続的に増加し、またそれらは同じ C_n でみる限り糊化後に食塩を添加した方が大きくなった。これらの結果から、食塩を澱粉糊液に添加する場合には澱粉の糊化後に添加した方がより高いとりみ (粘度) を得られることがわかった。

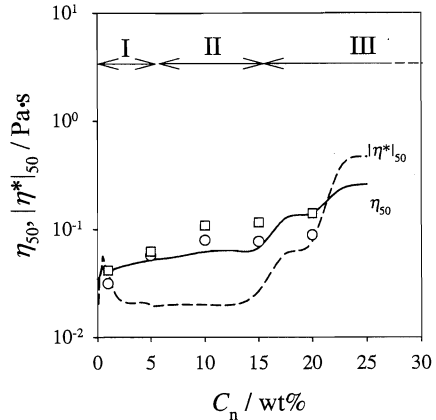


Fig. 8. Differences between shear viscosity and dynamic viscosity at the shear rate 50 s^{-1} and the frequency $50 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ of 3 wt% corn starch pastes. Solid and dashed lines represent η_{50} and $|\eta^*|_{50}$ for pastes to which sodium chloride (NaCl) was added before gelatinization, respectively. Circle and square symbols denote η_{50} and $|\eta^*|_{50}$ for pastes to which NaCl was added after gelatinization, respectively. Measurements were done at 25.0°C .

要 約

食塩を添加したコーンスターチ糊液のレオロジーおよび熱的特性を静的・動的粘弾性測定、DSC 測定と顕微鏡観察により検討した。糊液の粘度は、食塩濃度により影響を受け、5 wt% 以下と 15 wt% 以上の食塩添加で大きくなった。低食塩添加濃度 (5 wt% 以下) の粘度増加は、サイズの小さな Na^+ や Cl^- の電解質が澱粉粒子内へ侵入し、澱粉粒子の膨潤を促進するためである。また、中間の食塩添加濃度 (5 wt% 以上 15 wt% 以下) では、懸濁液中の食塩濃度が比較的高いために水の構造が変化しており、澱粉の糊化温度が高くなり糊化度が低くなり、澱粉粒子の膨潤率が小さくなったため、粘度の低下がみられた。一方、高食塩添加濃度 (15 wt% 以上) では、糊化前でも Cl^- は澱粉粒子内に侵入し、多量の Cl^- によってグルコース鎖間の水素結合が破壊され、より多くのグルコース鎖が溶出したために大きく粘度が増加した。

本研究を行うにあたり、試料を提供していただきま

した三和澱粉工業株式会社, 飯島記念食品科学振興財団の助成, また, DSC 測定にご協力いただきました大阪市立大学大学院工学研究科吉岡真弥先生に感謝いたします。

文 献

- 1) 平島円, 高橋亮, 西成勝好(2003), 澱粉糊の諸特性に及ぼす呈味物質の影響(第1報) 酸味調味料(クエン酸および酢酸), 日本調理科学会誌, **36**, 225-233.
- 2) M. Hirashima, R. Takahashi and K. Nishinari, Effects of citric acid on the viscoelasticity of cornstarch pastes, *J. Agric. Food Chem.*, 投稿中
- 3) M. Hirashima, R. Takahashi and K. Nishinari, Effects of adding acids before and after gelatinization on the viscoelasticity of cornstarch pastes, *Food Hydrocoll.*, 投稿中
- 4) 平島円, 高橋亮, 西成勝好(2003), 澱粉糊の諸特性に及ぼす呈味物質の影響(第2報) 甘味調味料(ショ糖), 日本調理科学会誌, **36**, 371-381.
- 5) M. Hirashima, R. Takahashi and K. Nishinari, Effects of adding acids before and after gelatinization on the viscoelasticity of cornstarch pastes, *Food Hydrocoll.*, 投稿中
- 6) 高橋静枝, 木倉綾子(1964), 食物調理のレオロジー的研究(第1報) 澱粉糊に及ぼす添加物の影響, 家政学雑誌, **15**, 189-192.
- 7) 川上謙, 荻原道子(1958), 各種調味料の澱粉糊粘度に及ぼす影響, 家政学雑誌, **9**, 175-181.
- 8) 高橋浩司, 白井邦郎, 和田敬三, 川村亮(1980), 澱粉の糊化温度に及ぼす塩と糖の影響, 澱粉科学, **27**, 22-27.
- 9) I. D. Evans and D. R. Haisman (1982), The effect of solutes on the gelatinization temperature range of potato starch, *Starch/Stärke*, **34**, 224-231.
- 10) B. J. Oosten (1982), Tentative hypothesis to explain how electrolytes affect the gelatinization temperature of starches in water, *Starch/Stärke*, **34**, 233-239.
- 11) L. Paterson, J. R. Mitchell, S. E. Hill and J. M. V. Blanshard (1996), Evidence for sulfite induced oxidative reductive depolymerisation of starch polysaccharides, *Carbohydr. Res.*, **292**, 143-151.
- 12) A. Larsson and S. Wall (1998), Flocculation of cationic amylopectin starch and colloidal silicic acid. The effect of various kinds of salt, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **139**, 259-270.
- 13) E. Chiotelli, G. Pilosio and M. L. Meste (2002), Effect of sodium chloride on the gelatinization of starch: A multimeasurements study, *Biopolymers*, **63**, 41-58.
- 14) C. Lii, P. Tomasik, W. Hung and V. M. Lai (2002), Revised look at the interaction of starch with electrolyte: Effect of salts of metals from the first non-transition group, *Food Hydrocoll.*, **16**, 35-45.
- 15) A. J. Ganz (1965), Effect of sodium chloride on the pasting of wheat starch granules, *Cereal Chem.*, **42**, 429-431.
- 16) B. L. D'Appolonia (1972), Effect of bread ingredients on starch-gelatinization properties as measured by the amylograph, *Cereal Chem.*, **49**, 532-543.
- 17) A. Chungcharoen and D. B. Lund (1987), Influence of solutes and water on rice starch gelatinization, *Cereal Chem.*, **64**, 240-243.
- 18) K. Katsuta (1998), *Gums and Stabilizers for the Food Industry 9*, P. A. Williams and G. O. Phillips eds., The Royal Soc. Chem., Cambridge U. K., 59-68.
- 19) F. B. Ahmad and P. A. Williams (1999), Effect of salts on the gelatinization and rheological properties of sago starch, *J. Agric. Food Chem.*, **47**, 3359-3366.
- 20) A. G. Maauf, Y. B. Che Man, B. A. Asbi, A. H. Junainah and J. F. Kennedy (2001), Gelatinisation of sago starch in the presence of sucrose and sodium chloride as assessed by differential scanning calorimetry, *Carbohydr. Polym.*, **45**, 335-345.
- 21) O. Paredes-López and D. Hernández-López (1991), Application of differential scanning calorimetry to amaranth starch gelatinization-Influence of water, solutes and annealing, *Starch/Stärke*, **43**, 57-61.
- 22) J. Jane (1993), Mechanism of starch gelatinization in neutral salt solutions, *Starch/Stärke*, **45**, 161-166.
- 23) R. D. Spies and R. C. Hosney (1982), Effect of sugars on starch gelatinization, *Cereal Chem.*, **59**, 128-131.
- 24) K. Kohyama and K. Nishinari (1991), Effect of soluble sugars on gelatinization and retrogradation of sweet potato starch, *J. Agric. Food Chem.*, **39**, 1406-1410.
- 25) A.-C. Eliasson (1992), A calorimetric investigation of the influence of sucrose on the gelatinization of starch, *Carbohydr. Polym.*, **18**, 131-138.
- 26) C. S. Kim and C. E. Walker (1992), Effects of sugars and emulsifiers on starch gelatinization evaluated by differential scanning calorimetry, *Cereal Chem.*, **69**, 212-217.
- 27) F. B. Ahmad and P. A. Williams (1999), Effect of sugars on the thermal and rheological properties of sago starch, *Biopolymers*, **50**, 401-412.
- 28) V. Evageliou, R. K. Richardson and E. R. Morris (2000), Effect of sucrose, glucose and fructose on gelation of oxidised starch, *Carbohydr. Polym.*, **42**, 261-272.
- 29) P. A. Perry and A. M. Donald (2002), The effect of sugars on the gelatinisation of starch, *Carbohydr. Polym.*, **49**, 155-165.
- 30) 竹生新治郎, 堀内久弥(1956), 澱粉糊とレオロジー, 澱粉工業学会誌, **3**, 3-10.

- 31) N. N. Hellman, T. F. Boesch and E. H. Melvin (1952), Starch granule swelling in water vapor sorption, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 348-350.
- 32) C. Tanford (1969), *Physical Chemistry of Macromolecules*, University of Tokyo Press, Tokyo, 225-227.
- 33) F. W. Wood (1968), *Rheology and Texture of Foodstuffs*, Soc. Chem. Industry, London U. K., 40-49.
- 34) F. Shama and P. Sherman (1973), Identification of stimuli controlling the sensory evaluation of viscosity II. Oral methods, *J. Texture Stud.*, **4**, 111-118.
- 35) Z. V. Baines and E. R. Morris (1988), *Gums and Stabilizers for the Food Industry 4*, G. O. Phillips, P. A. Williams and D. J. Wedlock eds., IRL Press, Oxford U. K., 193-201.
- 36) E. R. Morris (1994), *Food Hydrocolloids : Structures, Properties, and Functions*, K. Nishinari and E. Doi eds., Plenum Press, New York U. S. A., 201-210.

(2003年6月19日受理)