

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 (シヨ糖)

The Effects of Taste Substances on the Physical Properties
of Corn Starch Pastes. II.

Sweet Seasoning (Sucrose)

平島 円 高橋 亮 西成勝好

(Madoka Hirashima) (Rheo Takahashi) (Katsuyoshi Nishinari)

The effects of sucrose on the rheological properties of corn starch paste was studied by static and dynamic viscoelasticity measurements, DSC measurements and microscopic observation. The sucrose concentration was varied between 0% and 55% by weight. The viscosity of the paste increased with increasing sucrose concentration up to 20 wt% and then decreased with increasing sucrose concentration above 20 wt%, although the viscosity of the samples containing sucrose was higher than that of the control at higher shear rate; i. e., the shear thinning behavior became less pronounced. A lower content of sucrose enhanced the swelling of starch granules, while a higher content of sucrose decreased the rate of swelling and resulted in a higher gelatinization temperature to higher temperature. No effect on the viscoelasticity of corn starch paste containing more than 20 wt% sucrose was apparent when the sucrose was added after gelatinization. The viscoelasticity of corn starch paste to which sucrose had been added after gelatinization increased with increasing sucrose concentration.

キーワード: コーンスターチ corn starch; 粘弾性 viscoelasticity; 示差走査熱量 (DSC) 測定 differential scanning calorimetry (DSC) measurement; 甘味調味料 sweet seasoning; シヨ糖 sucrose

澱粉を用いた食品には、白飯のように味を付与せず
に供するものもあるが、多くの場合、砂糖・塩・醤油・
酢などの調味料とともに調理されている。例えば、わ
が国では昔から米粉を用いた求肥などの和菓子に、砂
糖とともによく使用されている。また、澱粉は、たれ・
ソース類や種々のスープにも多く利用されてきた。こ
の用途における澱粉のおもな役割は、食品の安定化、
食品へのこく味・ボディ感の付与であり、視覚(色・
形)や触覚(テクスチャー)を介して食品の「おいし
さ」に直接影響を与える。一方、この用途では調味料
の添加が不可欠で、特に塩味、うま味、そして甘味調
味料が常用されている。これらの調味料は味覚や嗅覚
を刺激するばかりでなく、他の成分との物理的・化学
的な相互作用によって極端に食品のテクスチャーを変

化させてしまうことがある。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うえで重要であると考えられ
る。

澱粉を増粘剤として用いる場合には、分散性、溶解
性、安定性、粘弾性の性質が優れていることが非常に
重要である。甘味物質を添加した糊液の性質としては、
これまでにとうもろこし^{1)~4)}、馬鈴薯^{2)~6)}、小
麦^{3),5),7)~11)}、甘藷¹²⁾、米^{13)~15)}、きこ^{16),17)}、アマランス¹⁸⁾、
ドングリ¹⁹⁾などの澱粉の糊化・老化過程がアミログ
ラム^{1),5),7),8)}、DTA・DSC^{2)~4),6),9),12),16)~20)}、X線回折⁴⁾、
そして粘度あるいは粘弾性測定^{10),11),13)~16),19),20)}によ
ってくわしく調べられてきたが、コーンスターチの糊液
の粘弾性に関する報告はない。糖添加糊液の粘弾性に
ついて Cheer と Lelievre¹⁰⁾ は 3.5 および 4.0 wt% の
小麦澱粉糊液のシヨ糖添加濃度 (C_s) が 15 wt% 以下で
は C_s の増加とともに糊液の粘度は増加し、それ以上

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)

の濃度では粘度は減少するとした。これに対し、AhmadとWilliams¹⁶⁾は、6wt%のさご澱粉糊液では、 C_s が増加するにつれて糊液の粘度は減少するとした。このように、澱粉糊液の粘度は、澱粉の由来、澱粉濃度そして糖濃度に著しく依存する。

本報は、甘味物質がコーンスターチ糊液の諸特性、特に粘弾性に与える影響について調べた。甘味物質には、食品産業および家庭調理においても最もよく使われているショ糖を選んだ。コーンスターチは、西洋料理ではとろみづけとして比較的低濃度で用いられることが多く、また前報(文献21中Fig. 3)に記すコーンスターチ糊液の粘度特性を考慮し、澱粉濃度は3.00wt%とした。 C_s は0~55wt%とした。実際の食品中のショ糖濃度は、たれ・ソース類で0~10wt%、ブランジェで~15wt%、ケーキで~30wt%となっている。

実験方法

1. 試料²¹⁾

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13.4wt%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。甘味調味料には市販のショ糖(グラニュー糖・台糖[株])を用い、0~55wt%範囲で任意の濃度を添加した。また、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

1) ショ糖溶液

ショ糖を蒸留水に溶解させ、室温にて30分間マグネティックスターラーで攪拌した。ショ糖溶液は97°Cの湯浴中で攪拌しながら、60分間加熱した。その後、25°Cの水浴中で、60分間同様に攪拌しながら、25°Cに冷却したものを試料とした。

2) 澱粉糊液

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は非常に重要である。本研究では、既報に示す攪拌器²¹⁾を用いて糊液の調製を行った。蒸留水に溶解させ目的の濃度となるように調製したショ糖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ショ糖を添加し、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。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. 示差走査熱量(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。

1) ショ糖

ショ糖と水を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。試料は水の量を40mgに固定し、任意の濃度のショ糖を添加した。リファレンスには40mgの水を用いた。測定は1分あたり1.0°Cで常温から200°Cまで昇温して行った。

2) 澱粉+ショ糖

3.00wt%のコーンスターチ、ショ糖および水の全重量が70mgとなるように銀セル内で秤量した。前出の方法で攪拌後、銀セルを密閉した。ショ糖濃度は20, 30, 40, 50wt%とした。リファレンスにはそれぞれの濃度のショ糖溶液を用いた。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(Fig. 6参照)。

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、無加熱の澱粉分散液を同様に染色したのも試料とした。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次元カメラエリア CCD センサ(1280×960ピクセル)で撮影

した。

結果および考察

1. ショ糖溶液の粘度および熱的性質

Fig. 1 にショ糖溶液の粘度 η_s のショ糖濃度 C_s 依存性を示す。ただし今回測定に用いたショ糖溶液のずり粘度はいずれの濃度においてもずり速度 ($\dot{\gamma}$) の低い領域でわずかに $\dot{\gamma}$ に依存したため、 $\dot{\gamma}=100\text{s}^{-1}$ における粘度を η_s とした。ショ糖溶液を攪拌しながら数日放置することで溶液の粘度はニュートン流体の挙動に近づく傾向が認められたので、低領域におけるショ糖溶液の粘度の非ニュートン性は溶液内のショ糖の未溶解成分の流動挙動を反映している。ただし、高濃度のショ糖の完全な溶解は一般に困難であり、また実際の調理過程においてもそのための操作を行うことは極めて稀であると思われるので、本報では「2. 試料調製方法」に記す手順でショ糖溶液を作成した。 η_s は C_s の増加に伴い大きくなり、特に $C_s > 30\text{wt}\%$ で急激に大きくなることがわかった。50wt% の η_s は、25°C における水の粘度 ($8.90 \times 10^{-4}\text{Pa}\cdot\text{s}$) の 10 倍以上であった。

ショ糖溶液の DSC 曲線には 140°C と 200°C 付近で発熱ピークがみられた (Fig. 2)。140°C 付近の発熱ピークに関するショ糖溶液 1mg あたりのエンタルピー (ΔH_s) は C_s に比例して増加し (Fig. 2 挿入図)、また、その傾きからショ糖 1mg あたりのエンタルピーは約 15mJ/mg と求められた。この値はショ糖の転化に伴う発熱エンタルピーに対する計算値 12.3mJ/mg とほぼ一致する。したがって、140°C 付近の発熱ピークはショ糖の転化によるもので、また 200°C 付近の大きな発

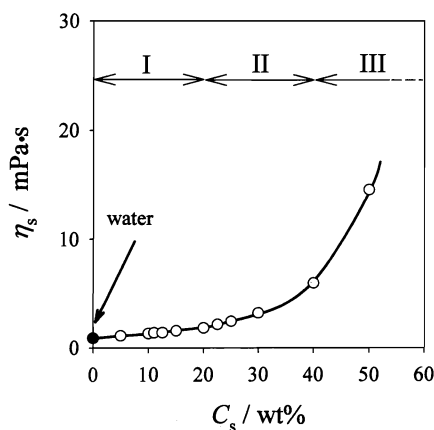


Fig 1. Sucrose concentration dependence of shear viscosity for sucrose solution. Measurements were made at 25.0°C.

熱ピークは転化により生成したグルコースとフルクトースのカラメル化²²⁾によるものであると考えられる。

前述の溶液作成法に従い調製したショ糖溶液では、 C_s が 40 wt% では 50°C 付近に、50 wt% では 80°C 付近に吸熱ピークが見られたが (Fig. 2)、このピークはショ糖溶液作成後放置日数の増加に伴い小さくなる傾向がみられた。したがって、このピークはショ糖の未溶解成分の溶解に対応しているものと考えられる。

2. ショ糖を添加したコーンスターチ糊液の粘性

糊化前に任意の濃度のショ糖を添加したコーンスターチ糊液のずり粘度 $\eta_{\dot{\gamma}}$ の C_s 依存性を Fig. 3 に示す。ここで、図中のメッシュはコントロールの $\eta_{\dot{\gamma}}$ を各 C_s 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 $\eta_{\dot{\gamma}}=10^{-3}\text{Pa}\cdot\text{s}$ における $\dot{\gamma}-C_s$ 平面に投影した結果も示した。図から、ショ糖添加試料の $\eta_{\dot{\gamma}}$ が $\dot{\gamma}$ と C_s の両方に著しく依存することが明瞭である。各試料の $\eta_{\dot{\gamma}}$ は、コントロールを含まずいずれの C_s ($0\text{wt}\% \leq C_s \leq 55\text{wt}\%$) においても測定したの範囲内 ($10^{-1}\text{s}^{-1} \leq \dot{\gamma} \leq 10^3\text{s}^{-1}$) ではニュートン領域が現れていない。このような澱粉糊の顕著な非ニュートン性は、澱粉粒子から溶出したグルコース鎖のモル質量が大きく、さらにモル質量に分布があるためにニュートン領域が非常に低い $\dot{\gamma}$ でないと現れない

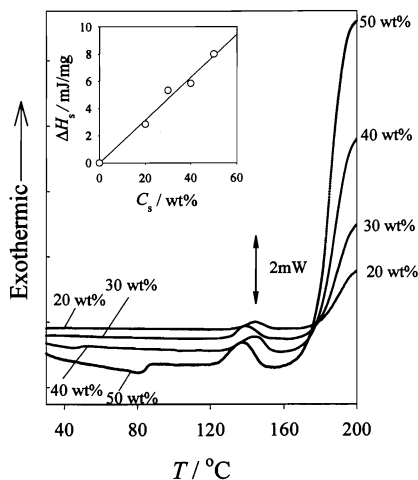


Fig 2. Heating DSC curves of sucrose solutions with different concentrations. Sucrose concentrations were 20, 30, 40 and 50 wt%. Heating rate was 1.0 °C/min. Inset: Changes in the enthalpy for exothermic peak at around 140°C. The enthalpy for mJ/mg sucrose solution was calculated.

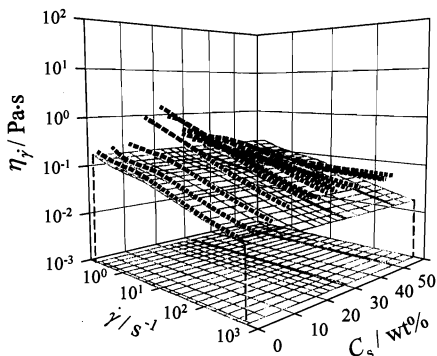


Fig 3. Shear viscosity of 3 wt% corn starch paste with or without sucrose as a function of sucrose concentration. Sucrose concentrations were varied between 0 and 55 wt%. Sucrose was added before gelatinization. Mesh illustrates the shear viscosity of control (3 wt% corn starch paste). Measurements were made at 25.0°C.

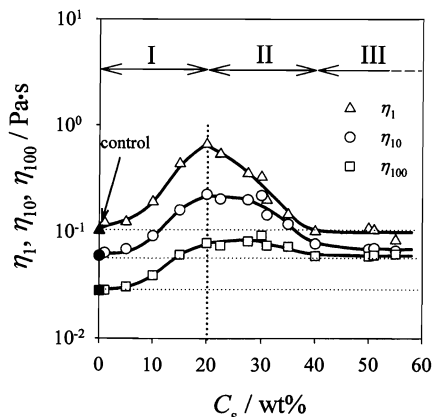


Fig 4. Sucrose concentration dependence of shear viscosity η_1 , η_{10} and η_{100} for 3 wt% corn starch pastes at the shear rates 1, 10 and 100 s^{-1} , respectively. Sucrose was added before gelatinization. Measurements were made at 25.0°C.

ことや、膨潤した澱粉粒子がグルコース鎖溶液中で分散粒子としてふるまうために $\eta_{\dot{\gamma}}$ が低 $\dot{\gamma}$ 域で強い $\dot{\gamma}$ 依存性をもつことなどを反映している。そのために、澱粉糊の粘度には、通常回転型レオメーターで有意の $\eta_{\dot{\gamma}}$ を測定し得る $\dot{\gamma}$ の範囲内ではニュートン領域は観測されない。 C_s の変化に伴うこの複雑な流動曲線を検討するため、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), それらの C_s 依存性を Fig. 4 にプロットした。 η_1 は C_s の増加に伴い急激に増加し、20 wt% で最大値を示した後減少し、 $C_s > 40$ wt% ではシヨ糖未添加時と同じ値をとった。 η_{10} と η_{100} の C_s 依存性も η_1 とほぼ同様であったが、 η_{10} の最大値が $20 \text{ wt}\% \leq C_s \leq 30 \text{ wt}\%$ で、 η_{100} の最大値が $20 \text{ wt}\% \leq C_s \leq 35 \text{ wt}\%$ でみられ、また $C_s > 40$ wt% で η_{10} と η_{100} がコントロールよりも大きい点で異なる。以上から、シヨ糖添加コーンスターチ糊液の粘性挙動は、おおまかに I) $0 \text{ wt}\% \leq C_s \leq 20 \text{ wt}\%$, II) $20 \text{ wt}\% < C_s < 40 \text{ wt}\%$, III) $C_s \geq 40 \text{ wt}\%$ の3つの C_s 領域に分けることができると考えられる。

この粘性挙動の変化は、澱粉粒子の膨潤の度合い、すなわち糊化後の澱粉粒子の大きさや、溶出したグルコース鎖の数に依存すると考えられる。そこで、シヨ糖の添加量によって澱粉粒子の膨潤の度合いに変化があるかどうかを調べるために、顕微鏡観察を行った (Fig. 5)。領域 I の 10 および 20 wt% シヨ糖添加の澱

粉粒子には、あきらかにコントロールよりも大きなものがみられる。したがって、この領域は膨潤率の増加する範囲であり、そのために糊液の粘度が著しく増加したものと考えられる。低 C_s でのこのような膨潤挙動は、Cheer と Lelievre¹⁰⁾ や Ahmad と Williams¹⁶⁾ の結果と一致し、したがって糊液の粘度が著しく増加する領域と考えられる。実際に、この領域の $\eta_{\dot{\gamma}}$ は測定したすべての $\dot{\gamma}$ 範囲にわたりコントロールよりも大きく、この結果は上記の仮説を定性的に説明する。しかし、コントロールの澱粉粒子の大きさととの差が明らかでない粒子もあり、すべての粒子が大きくなるわけではない。これは無加熱の澱粉粒子の顕微鏡写真 (Fig. 5 右列上) からわかるように澱粉粒子の大きさのばらつきがもともと大きいためであると考えられる。領域 III の 40 および 50 wt% シヨ糖添加では、澱粉粒子の膨潤が阻害されており、溶出するグルコース鎖 (写真の青色の部分) がほとんどないことがわかる (Fig. 5 左列下)。これは Savage と Osman¹⁾ の報告と一致している。したがって領域 II での $\eta_{\dot{\gamma}}$ の C_s 依存性は膨潤率の減少の過程と考えられる。実際、30 wt% シヨ糖添加の澱粉粒子の大きさは 20 wt% 添加のものとは比べて小さくなっている (Fig. 5 左列中央)。ただし、Spies と Hosney⁹⁾ は小麦澱粉にシヨ糖を添加した試料の水分活性を測定した結果から、シヨ糖が澱粉の非晶部分に結合して架橋構造を形成するとしており、このようなシヨ糖によるグルコース鎖間の擬似架橋効果も糊液の粘度に強い影響を与えるものと考えられる。

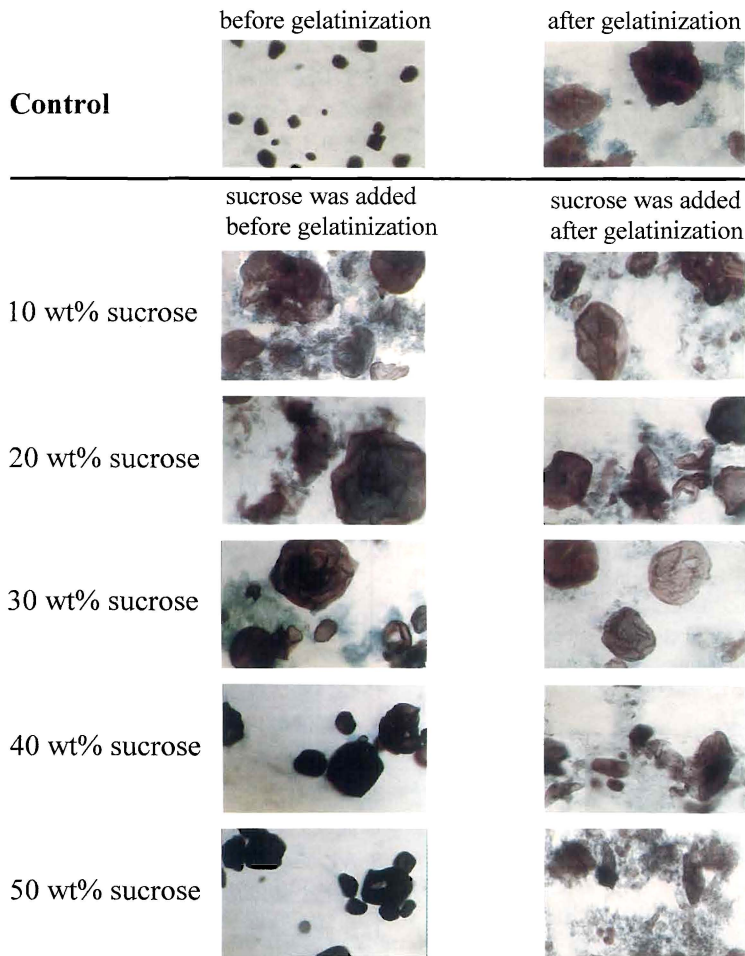


Fig 5. Microscopic photographs of starch granules of 3 wt% corn starch dispersions with or without sucrose. Pictures of the control were taken before and after gelatinization and sucrose were added before and after gelatinization. Image size is $390 \mu\text{m} \times 725 \mu\text{m}$. Pictures were taken at ambient temperature.

3. 高濃度ショ糖添加における増粘効果の低下の原因

糊化前に任意の濃度のショ糖を添加した3wt% コーンスターチ糊液のDSC曲線をFig. 6に示す。コーンスターチのように脂質含量の比較的高い澱粉のDSC曲線には、2つの吸熱ピークが観察される。低温側のピークはアミロペクチンの糊化に、高温側のピークはアミロースと脂質の複合体の解離によるものである。本報では、アミロペクチンの糊化に伴う吸熱が開始する温度を T_0 、その吸熱ピークのピークトップの温度を T_p 、吸熱ピークの終了温度を T_c^1 、アミロースと脂質の複合体の解離による吸熱の終了温度を T_c^2 と定義する。 C_s が高くなるにつれて、 T_0 、 T_p 、 T_c^1 、 T_c^2 は

すべて高温側に移行し、また糊化エンタルピー ΔH は大きくなった (Fig. 7)。しかし、糊化温度範囲 ΔT はわずかに減少する傾向がみられ (Fig. 7)、DSC 曲線は C_s の増加に伴いシャープになった。糊化温度が C_s の増加に伴い高温になるのは、ショ糖が澱粉粒子の膨潤に必要な自由水の減少を引き起こすことにより、十分に澱粉粒子の膨潤が起こらないためと考えられている^{2),3),5),8),10),12),16)~20)}。一方、糖添加に伴う ΔH の増加は、ショ糖が抗可塑剤として澱粉の非晶部分に作用し、その結果澱粉粒子が自由に動けなくなるため^{23),24)} に、または糊液中でのグルコース鎖間の擬似架橋が増加する⁹⁾ ために、糊化に要するエネルギーが大きくなるこ

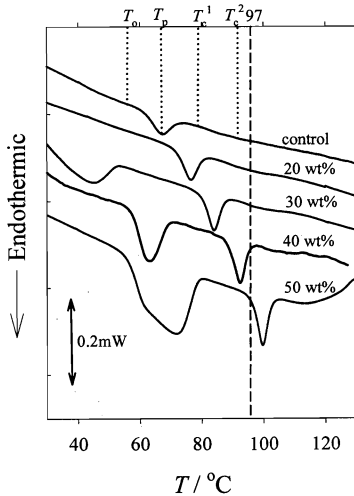


Fig 6. Heating DSC curves of 3 wt% corn starch in the presence of sucrose with different concentrations. Characters beside each curve represent sucrose concentrations. Heating rate was 1.0°C/min.

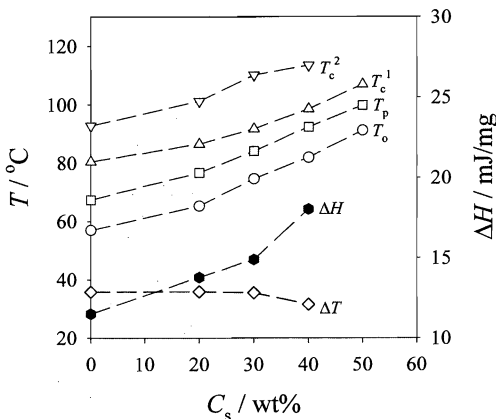


Fig 7. Effects of sucrose on the gelatinization temperature of 3 wt% corn starch. T_o : onset temperature, T_p : peak temperature, T_c^1 : conclusion temperature for amylopectin gelatinization, T_c^2 : conclusion temperature for amylose-lipid complex disintegration, ΔT : gelatinization range $T_c^2 - T_o$, ΔH : enthalpy for mg starch. Heating rate was 1.0°C/min.

とによると考えられる。また、 $C_s \geq 30$ wt% では、糊化吸熱ピークよりも低温側に吸熱ピークがみられた。このピークは未溶解ショ糖の溶解に対応するピーク (Fig. 2) とほぼ同じ温度に現れるので、糊液内で溶解

しなかったショ糖の溶解に対応するものと考えられる。ショ糖溶液をリファレンスにしているにもかかわらず DSC 曲線にこのピークが現れるのは、試料中にはグルコース鎖が含まれるために糖濃度がリファレンスよりも高く、ショ糖の溶解が妨げられたためと考えられる。

ところで、本研究では 97°C の加熱により糊液の調製を行っているが、Fig. 6 および Fig. 7 の結果 T_c^2 が 97°C よりも高い試料では十分に糊化が完了していない可能性がある。このことは顕微鏡観察 (Fig. 5) においても考えられる粘度低下の原因である。実際に、コントロールを含む C_s が低い試料で $T_c^1 < T_c^2 < 97^\circ\text{C}$ であるのに対し、 $C_s \geq 20$ wt% で $T_c^2 > 97^\circ\text{C}$ 、 $C_s \geq 40$ wt% で $T_c^1 > 97^\circ\text{C}$ 、 $C_s \geq 45$ wt% で $T_p > 97^\circ\text{C}$ であり、 C_s の増加に伴う Fig. 3 の複雑な流動曲線は糊液内での澱粉粒子の糊化の度合いを反映しているものと考えられる。このような糊化不足による澱粉糊の増粘効果の低下を避けるには、加圧下で澱粉の完全な糊化に必要な温度まで加熱しなければならないが、その場合には同時にブレークダウンが起こる可能性がある。このことについては現在検討中である。

4. 糊液のレオロジー的性質

Fig. 8 に貯蔵剛性率 G' と損失剛性率 G'' の角周波数 ω 依存性を示す。コントロールの G' と G'' では、高 ω 領域で $G' > G''$ 、低 ω 領域で $G' < G''$ であった (Fig. 8-A)。このような挙動は鎖状高分子が溶媒中に均一に溶解した濃厚溶液にみられる。しかし、この試料の G' は単純な高分子溶液の場合とは違って、ごく低 ω 領域では ω に依存せず、 G' 対 ω プロットには G' が平坦になる領域 (第二平坦部) がみられた。一般に、分散粒子がある程度凝集している分散系では、凝集した分散粒子の濃度およびその大きさの増加に伴って第二平坦部の高さは増加する²⁵⁾⁻²⁷⁾、これは G'' が G' と比べて遅い緩和モードに鈍感で、この緩和モードは速い緩和モードよりもはるかに強度が小さいにもかかわらず G' に敏感に反映されるためである。したがって、Fig. 8 の結果は、高 ω 領域ではおもに澱粉粒子から遊離したグルコース鎖の粘弾性挙動を、低 ω 領域ではおもに膨潤した澱粉粒子がグルコース鎖で物理架橋された凝集構造の動的構造に対する粘弾性挙動をあらわしていると考えられる。ここで低 ω 領域における G' と G'' の交点の ω を ω_x とすれば、 C_s の増加に伴い ω_x は高 ω 側に移行し、 $C_s = 20$ wt% で極大をとったのち再び減少し、 $C_s > 35$ wt% で ω_x は消失する。したがって、 C_s 領域 I ($0 \text{ wt}\% \leq C_s \leq 20 \text{ wt}\%$) では澱粉粒子の膨潤

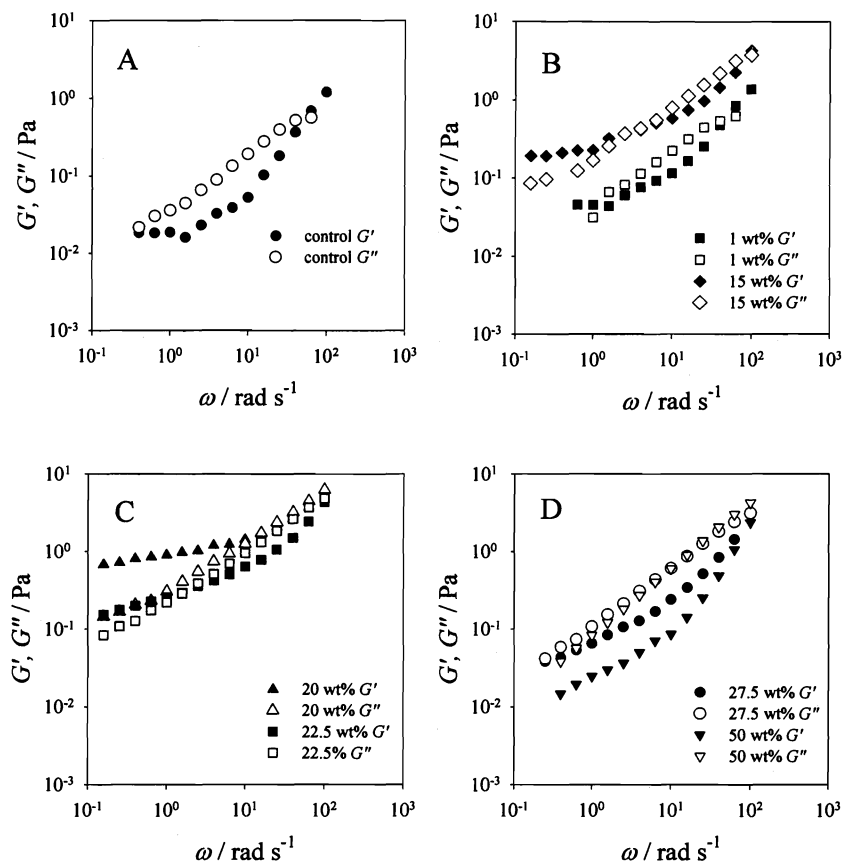


Fig 8. Frequency dependence of G' and G'' for 3 wt% corn starch paste with or without sucrose. Sucrose concentrations were A) 0 wt% (control), B) 1 and 15 wt%, C) 20 and 22.5 wt%, D) 27.5 and 50 wt%. Strain of control, 1, 15, 20, 22.5, 27.5 and 50 wt% sucrose concentrations, was 30, 15, 5, 3, 8, 15 and 20%, respectively. Sucrose was added before gelatinization. Measurements were made at 25.0°C.

が促進され、また領域II ($20\text{ wt}\% < C_s < 40\text{ wt}\%$) およびIII ($C_s \geq 40\text{ wt}\%$) では膨潤率の低下がおこなっているものと考えられる。

一方、 G' の値の大きさは、測定した全ての ω にわたり C_s の増加に伴って C_s が 20 wt% までは増加したのち、それ以上では連続的に減少した。 G'' もほぼ同様の傾向を示したが、 $C_s > 25\text{ wt}\%$ では顕著な差はみられなかった。ショ糖の添加によって G' と G'' が増加するのは、溶出したグルコース鎖の数が増加するため、またショ糖が澱粉粒子の非晶部分に結合し、糊液内で擬似架橋構造を形成⁹⁾¹⁴⁾ したためである。 $C_s \geq 20\text{ wt}\%$ での G' と G'' の減少は、ショ糖の過剰な添加によってグルコース鎖の溶出と澱粉粒子の膨潤が妨げられることによる。このショ糖濃度範囲での G' と G'' をより詳しく検討すると、 $C_s > 25\text{ wt}\%$ では、 G' の変化は特に

低 ω 領域で大きいにもかかわらず G'' の変化は少ない。この結果から、 $C_s > 25\text{ wt}\%$ では溶出するグルコース鎖の数がほぼ一定値に達しており、糊液の粘弾性挙動は澱粉の粒子サイズの影響を強く受けるものと予想される。また、 $C_s \geq 40\text{ wt}\%$ では測定した全ての ω の領域で $G' < G''$ であり、特に低 ω 領域でその傾向が著しい。したがって、 C_s 領域IIIでの糊液の粘弾性的性質は、ショ糖溶液の性質が強くなっていると考えられる。

糊化前に任意の濃度のショ糖を添加したコーンスターチ糊液の複素粘性率の絶対値 $|\eta^*|_\omega$ の C_s 依存性を Fig. 9 に示す。ここで、図中のメッシュはコントロールの $|\eta^*|_\omega$ を各 C_s 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 $\omega - C_s$ 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

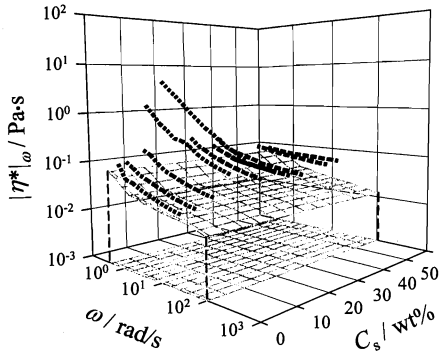


Fig 9. Dynamic viscosity for 3 wt% corn starch paste with or without sucrose as a functions of sucrose concentration. Sucrose concentrations were varied between 0 and 55 wt%. Mesh illustrates the dynamic viscosity of control (3 wt% corn starch paste). Strain of control, 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50 and 55 wt% sucrose concentrations, was 30, 15, 20, 15, 5, 3, 10, 10, 15, 30, 20 and 30%, respectively. Sucrose was added before gelatinization. Measurements were made at 25.0°C.

液中に含まれるために $|\eta^*|_\omega$ は $\dot{\gamma} = \omega$ の各点において $\eta_{\dot{\gamma}}$ (Fig. 3) と一致しないが、 $|\eta^*|_\omega$ の C_s に対する挙動は $\eta_{\dot{\gamma}}$ と同様であった。シヨ糖添加時における糊液の以上のような粘弾性挙動は、少なくとも 2-4 wt% のコーンスターチ糊液²¹⁾ について同様の傾向がみられるものと考えられる。しかし、以上に述べたような、添加糖濃度の違いによる糊液の粘弾性の著しい変化は食品の品質管理・制御の観点からは決して好ましいものではない。

4. 糊液の粘性の制御

シヨ糖の高濃度の添加 (C_s 領域III) による糊液の粘度はコントロールよりも高いが、これは澱粉のみではなくシヨ糖溶液のもつ粘度 (Fig. 1) が貢献しているためであると考えられる。そこで、シヨ糖添加糊液の増粘効果に対する澱粉の寄与を調べるために、相対粘度増分 $\eta_{i\dot{\gamma}} (= (\eta_{\dot{\gamma}} - \eta_s) / \eta_s)$ の C_s 依存性を検討した (Fig. 10)。 $\dot{\gamma}$ は 1, 10, 100 s⁻¹ とした。いずれの $\dot{\gamma}$ においても $\eta_{i\dot{\gamma}}$ は $C_s = 20$ wt% までは連続的に増加した (C_s 領域 I)。 $C_s \geq 20$ wt% で $\eta_{i\dot{\gamma}}$ は急激に減少し、 $C_s \sim 28$ wt% でコントロールと同じ値をとったのち減少し続けた (C_s 領域 II および III)。高 C_s 領域における $\eta_{i\dot{\gamma}}$ は C_s^{-5} に比例して減少し、 $C_s \geq 40$ wt% で $\eta_{i\dot{\gamma}} < 10$ となった。しかし、この C_s 領域における澱粉の $\eta_{i\dot{\gamma}}$ が C_s の減少関数であるのに対し、同じ C_s 領域におけるシヨ糖

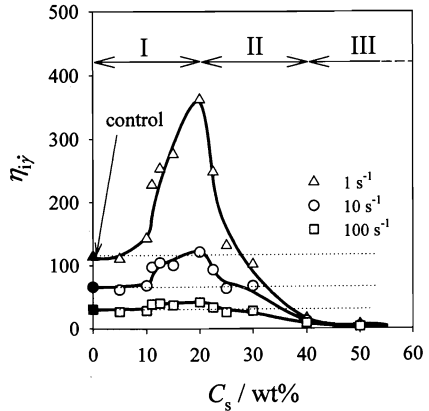


Fig 10. Relative increase index of shear viscosity for 3 wt% corn starch pastes with sucrose to viscosity for sucrose solutions at the shear rates of 1, 10 and 100 s⁻¹, respectively. Sucrose was added before gelatinization.

の $\eta_{i\dot{\gamma}}$ は 10 程度 ($C_s \sim 45$ wt%) で、さらに C_s の増加関数である (Fig. 1)。したがって、 C_s 領域IIIでは澱粉自身の増粘効果がほとんど発揮されないことがわかった。

この粘度の低下が澱粉の膨潤および崩壊を阻害することのみのために起こるのであれば、糊液を糊化させた後にシヨ糖を添加することにより、十分な水で澱粉を加熱し糊化させることができ、糊液の粘度低下を避けることができると考えられる。すなわち、澱粉とシヨ糖溶液の両方から増粘効果が得られると期待される。Fig. 11 は、糊化後にシヨ糖を添加した試料の粘度測定の結果である。ただし試料の糊化は糊液中の澱粉濃度がシヨ糖の添加後に 3.00 wt% となる条件で行った。図から、糊化後にシヨ糖を加えた試料では $C_s > 20$ wt% でも粘度の低下が全くみられず、 C_s の増加に伴い糊液の粘度が高くなることがわかった。Fig. 5 右列に示す顕微鏡写真からも糊化後に 40 と 50 wt% シヨ糖を添加した澱粉粒子は糊化前にシヨ糖を添加したものとは異なり、澱粉粒子が膨潤し、溶出しているグルコース鎖も多くみられる。しかし、澱粉粒子の大きさは糊化後に 10, 20, 30 wt% のシヨ糖を添加したものくらべて小さく、変形している。これはシヨ糖を添加する前の水に対する澱粉濃度が高いために糊化過程において澱粉粒子同士の接触が多く、崩壊した粒子が多くなったと考えられる。

シヨ糖の添加による糊液の増粘効果は、いずれの $\dot{\gamma}$ においても糊化後にシヨ糖を添加することにより得ら

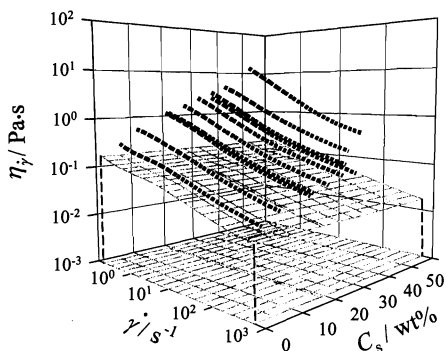


Fig 11. Shear viscosity of 3 wt% corn starch pastes as a function of sucrose concentration. Sucrose concentrations were varied between 0 and 50 wt%. Sucrose was added after gelatinization. Mesh illustrates the shear viscosity of control (3 wt% corn starch paste). Measurements were made at 25.0°C.

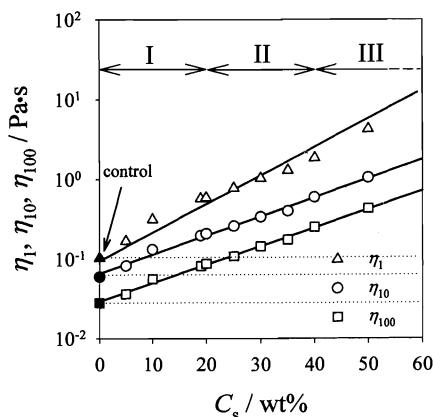


Fig 12. Sucrose concentration dependence of shear viscosity η_1 , η_{10} and η_{100} for 3 wt% corn starch pastes at the shear rates of 1, 10 and 100 s^{-1} , respectively. Sucrose was added after gelatinization. Measurements were made at 25.0°C.

れることがわかった (Fig. 12)。 η_1 には多少のばらつきがあるが、これは、糊化によって粘度が高められた糊液中でのシヨ糖濃度がわずかに不均一であるためであり、シヨ糖添加後の糊液の攪拌時間を長くすることや、攪拌条件を変えることによって避けることができるものと考えられる。ただし、糊化後にシヨ糖を添加したときの糊液の粘度には澱粉とシヨ糖との単純な相乗効果があるわけではなく、この系の粘度に対する澱粉の寄与は $C_s \geq 20$ wt% ではやはり C_s の増加に伴い減少

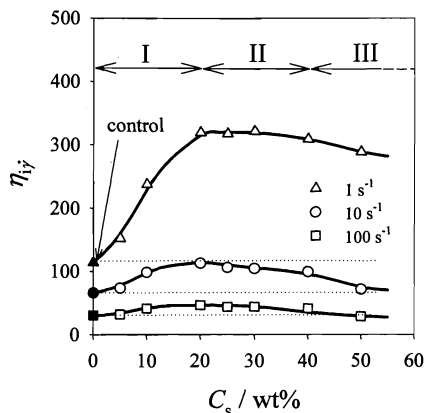


Fig 13. Relative increase index of shear viscosity for 3 wt% corn starch pastes with sucrose to the viscosity for sucrose solution at the shear rates of 1, 10 and 100 s^{-1} , respectively. Sucrose was added after gelatinization.

する傾向がみられる (Fig. 13)。

5. シヨ糖添加糊液のとろみ

口腔中で評価される thickness(とろみ)や sliminess (ネバネバ感)は、 $\eta_{\dot{\gamma}}$ あるいは $|\eta^*|_{\omega}$ と良い相関を示すことが知られている^{28)~31)}。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度は 10^{-1} Pa·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る。Fig. 14 にシヨ糖添加糊液の η_{50} および $|\eta^*|_{50}$ の C_s 依存性を示す。図中の実線は糊化前にシヨ糖を添加した糊液の 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。○印は糊化後にシヨ糖を添加した糊液の η_{50} の実測値、□印はこの糊液の $|\eta^*|_{50}$ の実測値である。糊化前にシヨ糖を添加した糊液の 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り、常に $|\eta^*|_{50} < \eta_{50}$ となっている。しかし、それらには C_s に対する明瞭な相関がなく、さらにそれらは C_s が 20 または 55 wt% のときを除いて一致しない。これに対し、糊化後にシヨ糖を添加した試料の η_{50} と $|\eta^*|_{50}$ は C_s の増加に伴い連続的に増加し、またそれらは同じ C_s でみる限りおおむね一致している。したがって、シヨ糖添加糊液の「とろみ」に関する限りでは、糊化後にシヨ糖を添加したときの方がより高いとろみ (粘度) を得られるものと考えられる。

要 約

甘味物質 (シヨ糖) を添加したコーンスターチ糊液

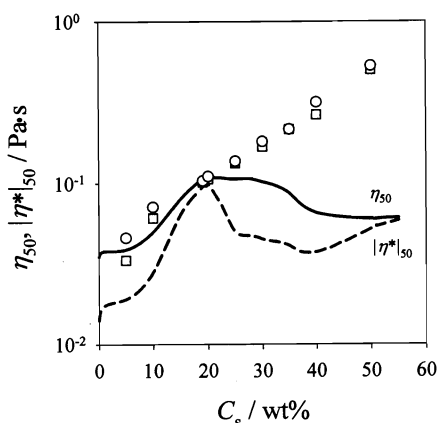


Fig 14. Differences between the shear viscosity and dynamic viscosity at the shear rate 50 s^{-1} and the frequency 50 rad s^{-1} of 3 wt% corn starch pastes. Solid and dashed lines represent η_{50} and $|\eta^*|_{50}$ for pastes to which sucrose was added before gelatinization, respectively. Circle and square symbols denote η_{50} and $|\eta^*|_{50}$ for pastes to which sucrose was added after gelatinization, respectively. Measurements made at 25.0°C .

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, 顕微鏡観察により検討した。糊液の粘度は, ショ糖濃度の増加に伴い増加し, 20 wt% の添加で最高となった。それより高い濃度で粘度は減少する傾向がみられたが, 40 wt% 以上のショ糖添加では粘度はほぼ一定となった。低濃度のショ糖添加による糊液粘度の増加は, ショ糖が澱粉粒子の膨潤を促進させるためであることがわかった。しかし, ショ糖を過剰に添加した糊液では, 澱粉の糊化温度が高温側に移行し, 澱粉粒子の膨潤が阻害されるために糊液の粘度が低下することがわかった。ショ糖 40 wt% 以上の添加による糊液の粘度は澱粉の増粘効果というよりもむしろショ糖溶液の特性が強く現れた。このようなショ糖高濃度添加糊液の粘度低下は, 糊化後にショ糖を添加することにより糊液の粘度低下を避けることがわかった。よって, 澱粉糊液にショ糖を添加するほうが澱粉の増粘効果が期待されると考えられる。

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, 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) H. L. Savage and E. M. Osman (1978), Effects of certain sugars and sugar alcohols on the swelling of cornstarch granules, *Cereal Chem.*, **55**, 447-454.
- 2) A.-C. Eliasson (1992), A calorimetric investigation of the influence of sucrose on the gelatinization of starch, *Carbohydr. Polym.*, **18**, 131-138.
- 3) 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.
- 4) P. A. Perry and A. M. Donald (2002), The effect of sugars on the gelatinisation of starch, *Carbohydr. Polym.*, **49**, 155-165.
- 5) 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.
- 6) 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.
- 7) A. M. Campbell and A. M. Briant (1957), Wheat starch pastes and gels containing citric acid and sucrose, *Food Res.*, **22**, 358-366.
- 8) B. L. D'Appolonia (1972), Effect of bread ingredients on starch-gelatinization properties as measured by the amylograph, *Cereal Chem.*, **49**, 532-543.
- 9) R. D. Spies and R. C. Hosney (1982), Effect of sugars on starch gelatinization, *Cereal Chem.*, **59**, 128-131.
- 10) R. L. Cheer and J. Lelievre (1983), Effects of sucrose on the rheological behavior of wheat starch pastes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 1829-1836.
- 11) B. Abu-Jdayil, M. O. J. Azzam and K. I. M. Al-Malah (2001), Effect of glucose and storage time on the viscosity of wheat starch dispersions, *Carbohydr. Polym.*, **46**, 207-215.
- 12) 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.
- 13) K. Katsuta, M. Miura and A. Nishimura (1992), Kinetic treatment for rheological properties and effects of saccharides on retrogradation of rice starch gels, *Food Hydrocoll.*, **6**, 187-198.
- 14) K. Katsuta, A. Nishimura and M. Miura (1992), Effects of saccharides on stabilities of rice starch gels. 1. Mono- and disaccharides, *Food Hydrocoll.*, **6**, 387-398.
- 15) K. Katsuta, A. Nishimura and M. Miura (1992), Effects of saccharides on stabilities of rice starch gels. 2. Oligosaccharides, *Food Hydrocoll.*, **6**, 399-408.
- 16) F. B. Ahmad and P. A. Williams (1999), Effect of sugars on the thermal and rheological properties of sago starch, *Biopolymers*, **50**, 401-412.
- 17) A. G. Maaurf, 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.
- 18) 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.
- 19) H. A. Lee, N. H. Kim and K. Nishinari (1998), DSC and rheological studies of the effects of sucrose on the gelatinization and retrogradation of acorn starch, *Thermochimica Acta*, **322**, 39-46.
- 20) 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.
- 21) 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.
- 22) 山崎清子, 島田キミエ(1983), 調理と理論[第二版], 同文書院, 東京, 106-111.
- 23) A. Chungcharoen and D. B. Lund (1987), Influence of solutes and water on rice starch gelatinization, *Cereal Chem.*, **64**, 204-343.
- 24) T. W. Schenz (1995), Glass transitions and product stability-an overview, *Food Hydrocoll.*, **9**, 307-315.
- 25) 小野木重治, 升田利史郎, 松本孝芳 (1968), 高分子-粒子混合系の粘弾性, 日本化学雑誌, **89**, 464-469.
- 26) T. Matsumoto, C. Hitomi and S. Onogi (1975), Rheological properties of disperse systems of spherical particles in polystyrene solution at long time-scales, *Trans. Soc. Rheol.*, **19**, 541-555.
- 27) J. D. Ferry (1980), *Viscoelastic properties of polymers* 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York.
- 28) F. W. Wood (1968), *Rheology and texture of foodstuffs*, Soc. Chem. Industry, London, 40-49.
- 29) F. Shama and P. Sherman (1973), Identification of stimuli controlling the sensory evaluation of viscosity II. Oral methods, *J. Texture Stud.*, **4**, 111-118.
- 30) 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, 193-201.
- 31) E. R. Morris (1994), *Food hydrocolloids: structures, properties, and functions*, K. Nishinari and E. Doi eds., Plenum Press, New York, 201-210.

(2003年3月5日受理)