

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)

Effects of Taste Substances on the Physical Properties of Corn Starch Pastes. I. Sour Seasonings (Citric Acid and Acetic Acid)

平 島 円* 高 橋 亮* 西成勝好*

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

The effects of citric acid and acetic acid on the rheological properties of corn starch pastes were studied by steady and dynamic viscoelasticity and intrinsic viscosity measurements, and by microscopic observation. The pH value of corn starch dispersion was arbitrarily adjusted to between 6.0 and 3.0. The viscosity of the pastes was increased by decreasing pH value (between 5.5 and 3.8), while the viscosity of samples with a pH value below 3.5 was lower than that of the control (pH=6.3). Many glucose chains were leached out from the starch granules by adding acid, which led to hydrolysis of glucose chains. No decrease in the viscoelasticity of the corn starch pastes was apparent from adding acid at 25°C after gelatinization, indicating that the degree of this hydrolysis was low.

キーワード: コーンスターチ corn starch; 粘弾性 viscoelasticity; 酸味調味料 sour seasonings; クエン酸 citric acid; 酢酸 acetic acid

食品の「おいしさ」は、その食品の持つ特性、人の生理・心理状態や知識・経験といった様々な要因により決定される¹⁾²⁾。その中でも、個々の食品のテクスチャー (物理的特性) と味 (化学的特性) は「おいしさ」に直接関係する因子であり、「おいしさ」に占める割合は大きい¹⁾。多くの食品は主原料に複数の副原料を加えて作られる。おもな副原料の1つに調味料があり、その添加により食品全体としてのいわゆる化学的な「味」が決定づけられる。また、調味料の中に含まれる様々な呈味物質は、食品の化学的な味のみに影響を与えるわけではなく、食品中のたんぱく質や多糖類などの高分子物質に対して化学的に作用し、その結果食品のテクスチャーをも左右する。したがって、呈味物質が食品のテクスチャーに与える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。

厚生省が2000年に発表した国民栄養調査によると、我々は摂取エネルギーの約50%を澱粉から得ており、

栄養面からも非常に重要な食品である。澱粉は自然界に粒子の状態で存在し、アミロースとアミロペクチンから構成されていることはよく知られている。澱粉に水を加えて加熱すると澱粉粒子は膨潤し、さらに加熱すると粘性の高い糊液となる (糊化)。この性質を利用することにより、増粘剤、安定剤、ゲル化剤などとしてたれ・ソース類、餅、菓子など食品に幅広く利用されている。しかし、糊液を冷却すると、時間の経過とともに糊液は糊化前の状態に近づいていく (老化)。この現象は、食品の保存期間中の品質低下につながり、一般的には好ましいものではない。これまでに、澱粉食品の「おいしさ」の向上、あるいは品質の制御を目的として、共存物質が澱粉の糊化と老化に与える影響について検討されてきたが^{3)~15)}、呈味物質が糊液やゲルの粘弾性に与える影響については不明な点が多い。

本研究では、呈味物質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。呈味物質には官能検査において五味の識別試験に用いられている甘味のシュクロース、酸味のクエン酸、塩味の食塩、苦味のカフェイン、そして旨味のグルタミン酸ナトリウムを主に選んだ。本報では酸味物質の例としてクエン酸およ

* 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)

び酢酸が糊液のレオロジー特性に与える影響について述べる。コーンスターチは食品産業界で最もよく使われている澱粉であり、クエン酸は食品（製品）に酸味付与や保存性の向上の目的で広く利用されているだけでなく、果物などの食材そのものにも多く含まれる酸味物質である。酢酸は酸味調味料として最もよく利用されている。食品産業界において澱粉製品に調味料を添加する場合、ほとんどのものは澱粉の糊化前に添加される。しかし、酸味調味料（pH 調整剤なども含む）においては粉末のものは糊化前に添加されるが、液体のものは澱粉の糊化後に添加される場合が多い。そこで、本研究では、クエン酸については澱粉の糊化前と糊化後に添加することによる糊液の諸特性の違いも検討した。

実験方法

1. 試料

澱粉は三和澱粉工業（奈良）製のコーンスターチ Y を用いた。糊液調製用の水は、イオン交換したのち蒸留した水（以下蒸留水）を用いた。また、糊液内での微生物の繁殖を防ぐため、糊液調製前のコーンスターチ水分散液にソルビン酸カリウムを 0.05 wt% 添加した。ソルビン酸カリウムは食品衛生法によって食品添加物として認定されている保存料である。

2. 試料調製および加熱方法

あらかじめクエン酸を用いて任意の pH に調整した酸水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。コン

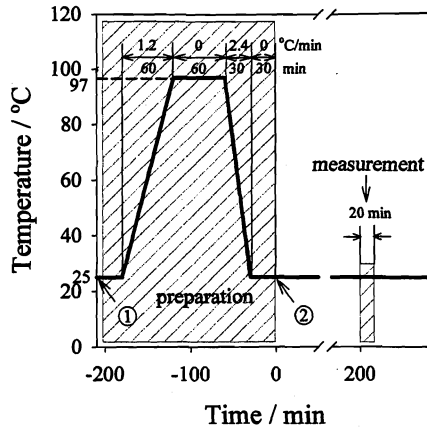


Fig. 2 Sample preparation diagram. 1 and 2 are the time at which acid was added before and after gelatinization, respectively.

トロールの pH は 6.3 であった。糊液の攪拌は Fig. 1 に示す攪拌器（結果および考察参照）を用いて行った。コーンスターチ分散液を 25°C にて 30 分間 200 rpm で攪拌した後、同様に攪拌しながら 97°C まで 1.2°C/min で加熱し、97°C で 60 分間保持した（Fig. 2）。

3. 静的および動的粘弾性測定

上記の方法に従い加熱したコーンスターチ糊液を 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（Fig. 2）。また、糊化後に酸を添加した試料については、コーンスターチと蒸留水のみで加熱した糊液を 25°C に冷却してからクエン酸または酢酸を添加し pH の調整を行った。

静的および動的粘弾性測定は Fluids Spectrometer RFSII (Rheometrics Co. Ltd., NJ, U. S. A) を用いて行った。ジオメトリーは直径 50 mm の平板プレートで、ギャップは 1.00 mm 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。この測定によりずり粘度 η' と貯蔵剛性率 G' 、損失剛性率 G'' 、複素粘性率 η^* を得た。コーンスターチ濃度が 4 wt% 以下のコントロールの粘度は、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。しかし、酸添加糊液の粘度には弱い経時変化がみられたため、粘弾性測定ではすべて試料調製後 200 分経過した試料について行った（Fig. 2）。

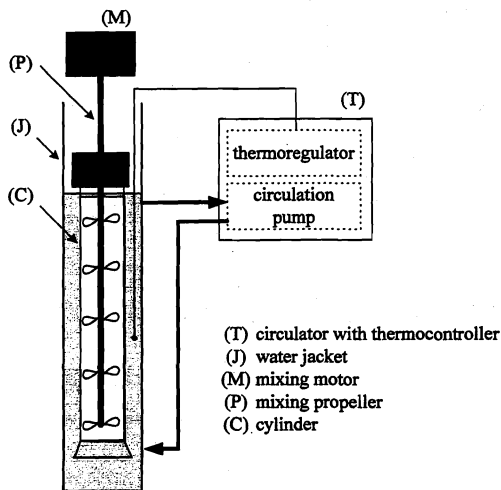


Fig. 1 Schematic diagram of the corn starch paste agitator.

4. 顕微鏡観察

粘弾性測定と同様の方法で調製したものを試料とした。光学顕微鏡はFujix digital camera HC-2500 3CCD (Fujifilm, 東京) を装備したIX 70 (Olympus, 東京) を用いた。試料を 20mM ヨウ素溶液で染色し、顕微鏡観察に供した。

5. 固有粘度測定

測定試料には、粘弾性測定に供したものと同様の糊液をジメチルスルホキシド (DMSO) で 10.0 倍に希釈し、更に DMSO 混合溶媒 (DMSO+蒸留水+酸) 中でのコーンスターチの完全な溶解を促進するため 98°C で 60 分間加熱した溶液を用いた。ただし、澱粉中の水分は常圧乾燥法により補正した。固有粘度測定はウベローデ希釈型毛细管粘度計を用いて行った。溶媒の流下時間は 345sec で、運動エネルギーの補正は不要であった。測定温度は $40 \pm 0.01^\circ\text{C}$ にコントロールした。Huggins の式¹⁶⁾ より固有粘度 $[\eta]$ と Huggins 定数 k を計算した。

結果および考察

1. コーンスターチ糊液の粘度の pH による影響

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。本研究では、粘度に関して均質で再現性の高い糊液を作製可能な装置として Fig. 1 に示す攪拌器を製作し、これを用いて糊液を調製した。この攪拌器は澱粉分散液を攪拌するための直径 50 mm ϕ 、厚さ 2.5mm、高さ 320mm の PYREX® ガラス製シリンダー容器 (C)、攪拌モーター (M) およびフッ素樹脂コーティングを施した SUS 304 ステンレス製攪拌プロペラ (P) と、糊液を任意の温度に保つための循環恒温槽 Refrigerated Circulator Model 9110 (T) (PolyScience, IL, U. S. A) および TPX® (ポリメチルペンテン) 製透明ジャケット (J) から成る。攪拌シリンダーの内部の温度はジャケット温度を目的の温度 $\pm 0.01^\circ\text{C}$ となるように循環恒温槽でフィードバック制御し、 25°C から 97°C まで $1.2^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温した。その間攪拌プロペラを 200 rpm で駆動し糊液を攪拌した。シリンダーの上部 (開口部) は攪拌プロペラの回転軸を通すための穴を開けた PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) 製のキャップで覆った。キャップとプロペラ回転軸のクリアランスは 0.05mm であり、シリンダーの内圧は大気圧と等しく保たれているが、ここからの水分の蒸発によるコーンスターチ濃度の変化は無視し得た。この攪拌条件では糊液中でキャビテーションの発生が起こらず、糊液の均一な攪

拌が可能であった。また、シリンダー内の温度分布を水晶温度計で較正したサーミスタで測定したところ、 $25 \sim 97^\circ\text{C}$ の温度範囲内ではシリンダー内の任意の位置における温度の実測値は目標温度の $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 以内であった。この攪拌器を用いることにより、少なくとも $10 \sim 100\text{s}^{-1}$ のずり速度範囲では粘度に関して再現性の高い糊液の調製が可能であった。

Fig. 3 にコーンスターチ糊液 (コントロール) の 25°C におけるずり粘度 $\eta_{\dot{\gamma}}$ の濃度 C 依存性を示す。ただし、粘度はずり速度 $\dot{\gamma}$ が 1, 10, および 100s^{-1} のときの定常ずり粘度 (それぞれ η_1 , η_{10} , η_{100}) である。いずれの $\dot{\gamma}$ においても $\eta_{\dot{\gamma}}$ はコーンスターチ濃度の増加に伴い連続的に増加したが、糊化した澱粉粒子間の相互作用が強いためにその増加挙動は非線形であった。例えば η_{100} は低濃度域で $C^{0.5}$ に、高濃度域では C^4 に比例して増加し、澱粉の添加による高い増粘効果を得るためには $C > 2\text{wt}\%$ が必要であることがわかった。しかし、 $C > 4\text{wt}\%$ の糊液の $\eta_{\dot{\gamma}}$ は 25°C では放置時間の経過とともに増加し、糊液内に部分的なゲルの形成が見られた。以上の理由から、以後は増粘効果が十分に高く、さらに糊液の粘弾性が少なくとも測定に必要な時間内 (約 20 分) に変化しない $3.00\text{wt}\%$ の糊液の結果について述べる。これは食品に増粘作用を付与するために広く用いられる澱粉濃度であり、また我々の実験系ではこの濃度で S/N 比の大きなレオロジー測定が可能である。

糊化前にクエン酸で pH を調整した試料のずり粘度 $\eta_{\dot{\gamma}}$ の $\dot{\gamma}$ 依存性を Fig. 4 に示す。いずれの試料において

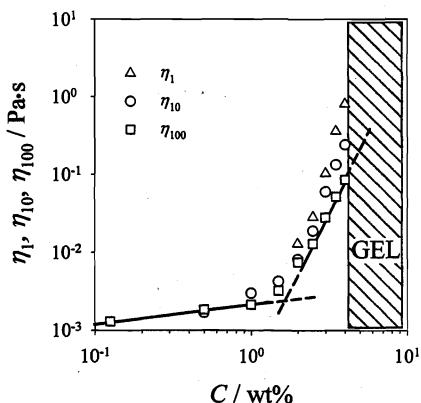


Fig. 3 Concentration dependence of steady shear viscosity for corn starch pastes at the shear rate of 1, 10 and 100s^{-1} . Measurements were done at 25.0°C .

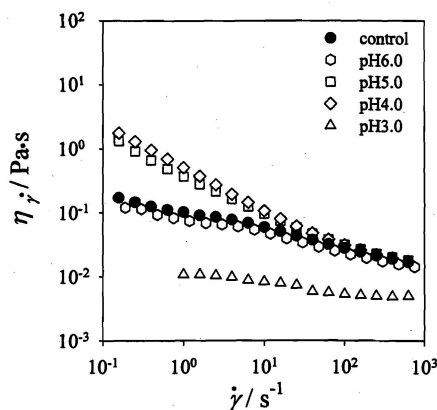


Fig. 4 Shear viscosity of 3wt% corn starch pastes at various pH. The pH was adjusted by adding citric acid before gelatinization. Measurements were done at 25.0°C.

もずり流動化挙動が見られたが、その度合いは pH によって異なった。pH が 6.0 と 3.0 の試料の $\eta_{\dot{\gamma}}$ は、測定したすべての領域にわたりコントロール (pH=6.3) よりも小さな値を示した。pH の減少に伴う糊液粘度の低下については、川上ら⁴⁾も同様な結果を報告している。しかし、pH が 5.0 と 4.0 の試料の $\eta_{\dot{\gamma}}$ は $\dot{\gamma} > 100 \text{ s}^{-1}$ でコントロールとほぼ等しいのに対し、特に $\dot{\gamma} < 10 \text{ s}^{-1}$ で $\eta_{\dot{\gamma}}$ はコントロールよりも大きな値を示した。この結果から、糊化前にクエン酸で pH を調整した試料の粘度は、pH の低下とともに単調に減少するわけではなく、さらにその挙動は $\dot{\gamma}$ により異なることがわかった。

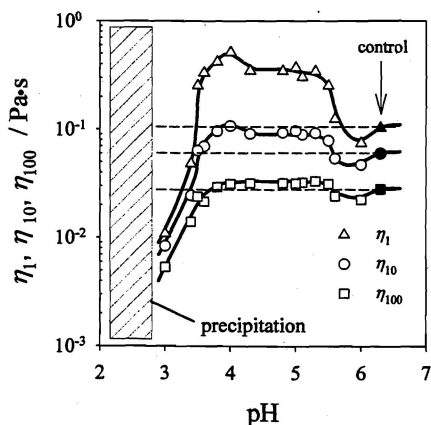


Fig. 5 pH dependence of steady shear viscosity of 3wt% corn starch pastes at the shear rate of 1, 10 and 100 s⁻¹. The pH was adjusted by adding citric acid before gelatinization. Measurements were done at 25.0°C.

Fig. 5 に糊化前にクエン酸で pH を調整した試料の 1, 10, 100 s⁻¹ の $\dot{\gamma}$ における定常ずり粘度 (それぞれ η_1 , η_{10} , η_{100}) の pH 依存性を示す。高い $\dot{\gamma}$ 領域の粘度を特徴づける η_{100} は pH の減少に伴い、pH=6.0 で一度減少した後 pH=5.6 で増加し始め、5.6 > pH > 3.6 でコントロールよりもわずかに大きな $\eta_{\dot{\gamma}}$ の値をとった後、pH ≤ 3.6 で再び粘度が低下した。しかし、低い $\dot{\gamma}$ 領域の粘度を特徴づける η_1 は pH > 5.6 と pH ≤ 3.4 でコントロールよりも小さいが、5.6 ≥ pH > 3.4 でコントロールよりも常に大きく、さらに pH=4.0 で極大値を

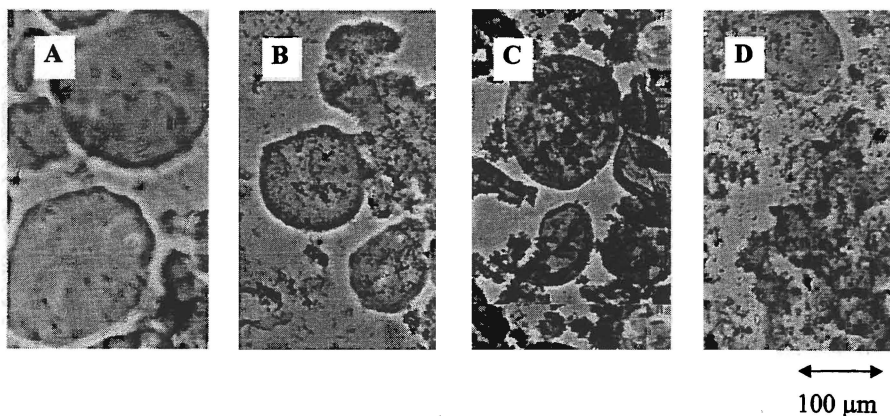


Fig. 6 Microscopic photographs of starch granules of 3wt% corn starch dispersions after gelatinization. Pictures were taken at ambient temperature. A; control, B; pH 5, C; pH 4, D; pH 3.

とった。 η_{10} は η_1 と η_{100} のほぼ中間の挙動を示した。このように試料粘度が pH によって異なるのは、糊液内の澱粉粒子の分散状態が pH の影響を受けているためであると考えられる。

Fig. 6 に糊液の顕微鏡写真を示す。コントロールの澱粉粒が直径 200 μm 程度であるのに対し、pH が 5.0 および 4.0 の試料では 100 μm 程度と粒径が小さくなることがわかった。それにもかかわらず $5.6 > \text{pH} > 3.4$ で糊液の粘度が低い領域において増加するのは、おもにアミロースおよびアミロペクチン鎖（以下グルコース鎖）が澱粉粒子から溶出することで糊液中に溶解した高分子の濃度が増加し、糊液粘度の非ニュートン性が強められるためであると考えられる。しかし、pH を 3.0 に調整した試料ではさらに澱粉粒子が小さくなっており、崩壊している粒子も多く見られた。低 pH における粘度の低下は主にこの澱粉粒子の崩壊によるものと考えられるが、グルコース鎖が加水分解を受けて低分子量化し、この効果によって糊液粘度が低下した可能性も同時に考えられる。実際に、塩酸を高濃度で添加した系ではグルコース鎖の加水分解が観察されている^{17)~19)}。

2. 低 pH における糊液粘度の低下の原因

クエン酸による加水分解の効果を検討するために、既述の方法（実験方法 5.）に従い酸添加後に糊化させた澱粉中のグルコース鎖の固有粘度測定を行った。90 vol%—DMSO はアミロースおよびアミロペクチンをよく溶解させる溶媒として知られている²⁰⁾。高分子の濃度が十分に希薄な溶液の粘度は、質量濃度を c 、固有粘度を $[\eta]$ とすれば、次の Huggins 式

$$\frac{\eta_i}{c} = [\eta] (1 + k[\eta]c + \dots)$$

であらわされる。ここで η_i は溶媒の粘度を η_0 、試料溶液の粘度を η としたときに $\eta_i = (\eta - \eta_0)/\eta_0$ で定義される相対粘度増分であり、右辺第 2 項の Huggins 定数 k は主に溶媒の溶質溶解力に依存するパラメーターで、高分子が溶媒中で完全に溶解するときには 0.3~0.6 の値をとることが多くの高分子+溶媒系に対して確かめられている²¹⁾。したがって、濃度が既知の試料の η を測定し、 η_i/c を $c \rightarrow 0$ に外挿することにより溶質の $[\eta]$ が求められる。 c の単位を g/cm^3 とすれば、 $[\eta]$ は cm^3/g となる。また、重合度を DP とすれば、 $[\eta]$ は通常 DP の増加関数なので、 $[\eta]$ から DP の大小関係を推定することができる。DMSO 混合溶媒（DMSO+蒸留水+酸）を用いた澱粉の固有粘度測定から求められる $[\eta]$ は、アミロース、アミロペクチン、

脂質、そしてたんぱく質のすべてからの寄与を含んでいる。しかし、脂質およびたんぱく質の $[\eta]$ は澱粉中のグルコース鎖のそれよりも通常 2 桁程度小さいので、 $[\eta]$ の変化からグルコース鎖の DP の変化を推測することができる。Fig. 7 に DMSO 混合溶媒中におけるコーンスターチ溶解物の固有粘度測定の結果を示す。図の横軸は糊液を調製したときの pH で、 $6.3 \geq \text{pH} \geq 3.1$ の試料の k は 0.4~0.6 の範囲内にあった。したがって、DMSO 混合溶媒中でグルコース鎖は完全に溶解しており、Fig. 7 の結果はグルコース鎖の DP を反映しているものと考えられる。 $\text{pH} \geq 4.0$ での pH の減少に伴う $[\eta]$ のなだらかな減少は、この pH 領域で澱粉中のグルコース鎖がわずかに加水分解を受けることを示す。それにもかかわらず $5.5 \geq \text{pH} \geq 3.8$ において糊液の粘度 η_1 と η_{10} が pH の減少とともに増加 (Fig. 5) するのは、糊化過程で膨潤した澱粉粒子内にクエン酸が浸入し、粒子内部でもグルコース鎖の加水分解が起こった結果澱粉粒子が崩壊し (Fig. 6)、粒子の表面積が増加したために糊液中の溶解グルコース鎖濃度が増加したためであると考えられる。一方、 $\text{pH} < 4.0$ で pH の低下に伴い、 $[\eta]$ は急激に減少し、 $\text{pH} = 3.1$ ではコントロールと比べて約 1/2 となった。したがって $\text{pH} < 4.0$ でグルコース鎖は加水分解の効果を顕著に受けて DP が低下し、また澱粉粒子も著しく崩壊 (Fig. 6) したものと考えられる。またこの pH 領域で糊液の粘度が急激に低下するのは (Fig. 5)、糊液中に溶出し

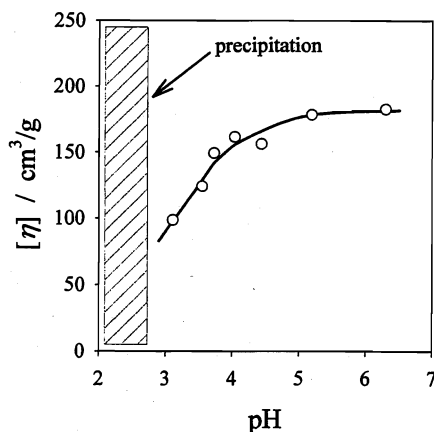


Fig. 7 Intrinsic viscosity of corn starch prepared at various pH in 90 vol% DMSO + 10 vol% water mixed solvent. The pH was adjusted by adding citric acid before gelatinization. Measurements were done at 40.0°C.

たグルコース鎖の DP が極端に低くなったためであると考えられる。実際に、Fig. 4 に示す $pH=3.0$ の試料の η_r は他の試料と比べて非ニュートン性が顕著でなく、このことは DP の大きなグルコース鎖が糊液中にほとんど存在しないことを反映している。また、 $pH < 2.7$ で糊液に沈殿が生成する (Fig. 5) のは、酸加水分解によって DP の低くなったグルコース鎖が糊液内で析出したためである^{22)~24)} と考えられる。

3. 糊液中のコーンスターチの分散状態

Fig. 8 にクエン酸添加糊液の貯蔵剛性率 G' と損失剛性率 G'' の角周波数 ω 依存性を示す。 $pH=6.0$ の試料では G' と G'' の値にコントロール ($pH=6.3$) と差はほとんどなく、低 ω 領域では $G' < G''$ 、高 ω 領域では $G' > G''$ であった。これは鎖状高分子の濃厚溶液に特徴的なレオロジー挙動である (Fig. 8-A)。 pH が 4 と 5 の試料では、測定した全ての ω の領域で $G' > G''$ であり、 ω の増加に伴い G' と G'' がわずかに増加した (Fig. 8-B)。この挙動は一般に弱いゲルに見られるが、上述した粘度測定および顕微鏡観察の結果から、この pH 帯では溶出したグルコース鎖がそれ自身あるいは澱粉粒子間で擬似網目構造を形成するためであると考えられる。一方、 $pH=3.0$ の試料では、コントロールと同様に濃厚溶液様の挙動を示した (Fig. 8-B)。また、この試料の G' と G'' はともに高 ω 領域でコントロールよりも小さく、このことはクエン酸による澱粉粒子サイズの減少とグルコース鎖の DP の低下を反映しているものと考えられる。

Fig. 9 にクエン酸添加糊液の複素粘性率 η^* の ω 依

存性を示す。図中の η^* を Fig. 4 の η_r と比べると、 pH が 5.0 と 4.0 では測定したすべての $\dot{\gamma}$ (または ω) 領域にわたり $\eta^* > \eta_r$ の関係が成立している。この挙動は $5.3 \geq pH \geq 3.6$ の pH 範囲で観察された。 η^* はずりによって破壊されない擬似網目構造を特徴づけるので、この pH の範囲内で糊液は弱いゲル構造をとり、 $pH > 5.3$ および $pH < 3.6$ では液体的な相構造をとることがわかった。この結果は Fig. 8 の結果と矛盾しない。

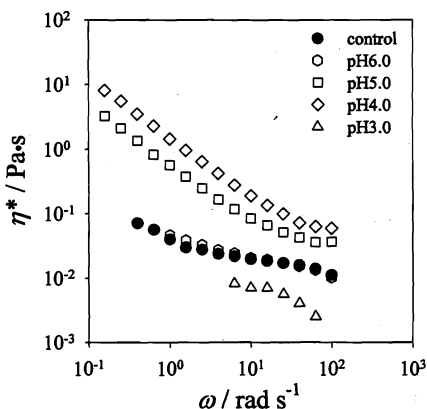


Fig. 9 Dynamic viscosity of 3wt% corn starch pastes. Strain for control, pH 6, 5, 4 and 3 is 30, 8, 3, 3 and 20 %, respectively. The pH was adjusted by adding citric acid before gelatinization. Measurements were done at 25.0°C.

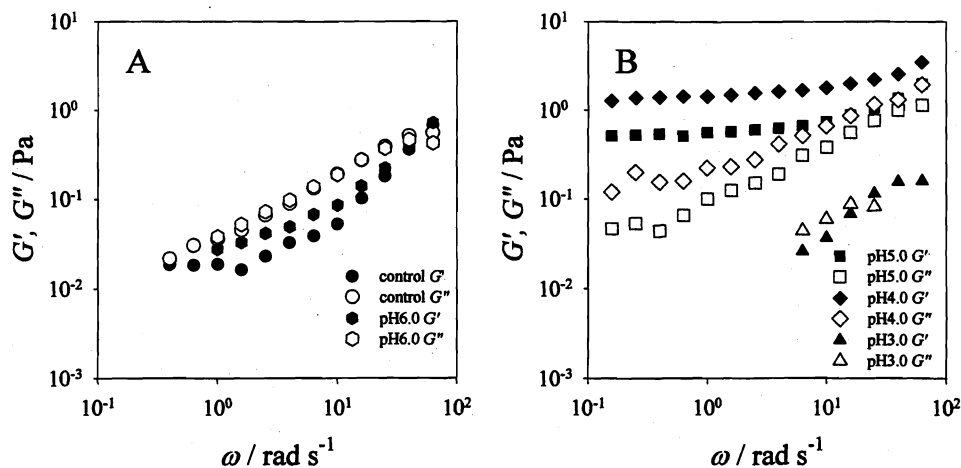


Fig. 8 Frequency dependence of G' and G'' for 3wt% corn starch paste. A: control and pH 6, B: pH 5, 4 and 3. Strain of control, pH 6, 5, 4 and 3 is 30, 8, 3, 3 and 20%, respectively. The pH was adjusted by adding citric acid before gelatinization. Measurements were done at 25.0°C.

4. 低 pH における粘度低下の抑制

以上から、酸の過剰な添加を伴う糊化は糊液の粘度を低下させることがわかったが、これは増粘の観点からは好ましくない。しかし、この粘度の低下が加水分解のみによるものであれば、糊液の冷却後に酸を添加することにより、すなわち酸の加水分解能を抑制することにより、糊液の粘度低下を避けることができると考えられる。Fig. 10 は、クエン酸無添加のまま糊化させた糊液を 25°C に冷却し、その後クエン酸を添加した試料の粘度測定の結果 ($\eta_{\dot{\gamma}}$ vs. $\dot{\gamma}$, η^* vs. ω) である。ただし試料の糊化は糊液中の澱粉濃度がクエン酸の添加後に 3.00 wt% となる条件で行った。図から、冷却後にクエン酸を加えた試料では pH=3.0 でも粘度の低下が全くみられないことがわかる。また、pH 5.0 と 4.0 の試料では冷却後にクエン酸を加えた場合の $\eta_{\dot{\gamma}}$ と η^* の方が冷却前にクエン酸を加えた場合よりも特に小さな $\dot{\gamma}$ と ω の領域で低くなることがわかった (Fig. 4, Fig. 9, Fig. 10)。これより、グルコース鎖の溶出は加熱により促進され、pH 5.0 と 4.0 の試料では加熱前にクエン酸を添加した方が粘度の上昇がみられたと考えられる。

Fig. 11 は冷却後のコーンスターチ糊液に酢酸を添加した試料の粘度測定の結果を示す。酢酸添加糊液の $\eta_{\dot{\gamma}}$ と η^* にはいずれも低 pH における粘性の低下が見

られず、またその粘性プロファイルはクエン酸添加糊液のもの (Fig. 10) とほぼ等しい。したがって、酸添加糊液に特徴的な粘性挙動は、酸の種類にではなく pH の影響のみを受けるものと考えられる。

5. クエン酸添加糊液のとろみ

ヒトが口腔内で感じる thickness (とろみ) や sliminess (ネバネバ感) は、 $\eta_{\dot{\gamma}}$ あるいは η^* と良い相関を示すことが知られている^{25)~28)}。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} Pa·s 程度の見かけ粘度をもつ試料では $\dot{\gamma}=50 \text{ s}^{-1}$ におけるずり粘性率 (η_{50})、あるいは $\omega=50 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ における複素粘性率 (η^*_{50}) で評価できると考えられる^{25)~28)}。Fig. 12 にクエン酸添加糊液の η_{50} および η^*_{50} の pH 依存性を示す。図中の実線は糊化前に酸を添加した糊液の η_{50} の実測値を、破線はこの糊液の η^*_{50} の実測値を線で結んだ結果である。○印は糊化冷却後に酸を添加した糊液の η_{50} の実測値、□印はこの糊液の η^*_{50} の実測値である。糊化前に酸を添加した糊液の η_{50} は、pH の低下に伴い pH<5.5 でコントロールよりも大きくなり、pH=4.0 で極大値をとった後急激に減少している。この糊液の η^*_{50} は η_{50} とほぼ同様の pH 依存性を示すが、pH が 5.5 と 3.4 での交点のをのぞいて両者は一致しない。糊化前に酸を添加した糊液は $5.5 > \text{pH} > 3.4$ で効果的な増粘効果を発揮する

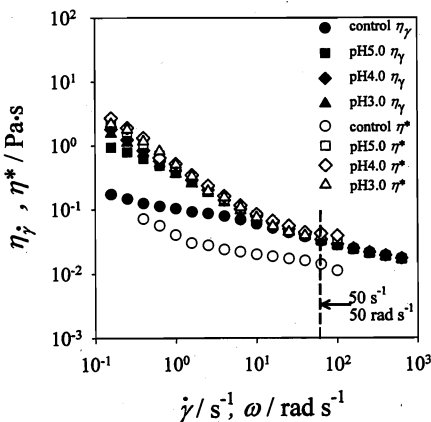


Fig. 10 Shear viscosity and dynamic viscosity of 3wt% corn starch pastes as a function of shear rate and frequency, respectively. Strain for η^* of control, pH 5, 4 and 3 is 30, 3, 3 and 3%, respectively. The pH was adjusted by citric acid at 25.0 °C after gelatinization. Measurements were done at 25.0°C.

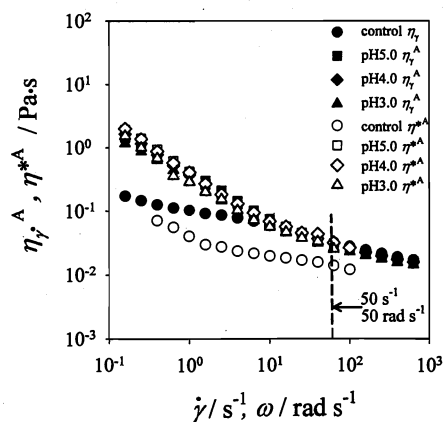


Fig. 11 Shear viscosity and dynamic viscosity of 3wt% corn starch pastes as a function of shear rate and frequency, respectively. Strain for η^* of control, pH 5, 4 and 3 is 30, 3, 3 and 3%, respectively. The pH was adjusted by acetic acid at 25.0°C after gelatinization. Measurements were done at 25.0°C.

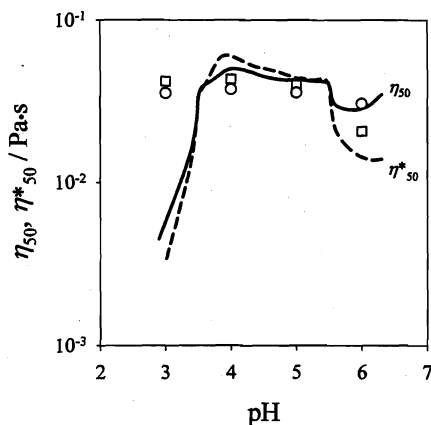


Fig. 12 Differences between the shear viscosity and dynamic viscosity at the shear rate 50 s^{-1} and the frequency $50\text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ of 3wt% corn starch pastes. Solid and dashed lines represent η_{50} and η^*_{50} for pastes to which citric acid was added before gelatinization, respectively. Circle and square symbols denote η_{50} and η^*_{50} for pastes to which citric acid was added after gelatinization, respectively. Measurements were done at 25.0°C .

と考えられるが、この領域では常に $\eta^*_{50} > \eta_{50}$ となっている。このような弱いゲルの官能評価値は η よりも η^* と高い相関を示すので²⁷⁾²⁸⁾、この糊液の「とろみ」は $\text{pH}=4.0$ で最高となるのを境にその前後で減少するものと考えられる。一方、糊化冷却後に酸を添加した糊液では、 $5.0 \geq \text{pH} \geq 3.0$ で常に $\eta^*_{50} > \eta_{50}$ で、さらに η_{50} および η^*_{50} は pH に依存せずほぼ一定である。したがって、酸味を付与した糊液の「とろみ」を制御するためには、酸を糊化冷却後に添加したときのほうが少なくとも糊液の粘度に関して安定した品質を保つことができると言える。また、糊化前に酸を添加し pH を調整した糊液のずり流動化の度合いが pH に著しく依存するのに対し (Fig. 4)、糊化冷却後に酸を添加した糊液では少なくとも $5.0 \geq \text{pH} \geq 3.0$ で pH に依存しないので、この点で安定したずり流動化特性およびフレーバー・リリース性を有するものと考えられる。

酸味物質 (pH) と糊液のレオロジー特性の関係について得られた上記のようなピクチャーは、澱粉粒子間の相互作用の種類と数が等しい $1.5 < C(\text{wt}\%) < 4.0$ の濃度範囲にある糊液 (Fig. 3) について適用可能であ

ると考えられる。

要 約

酸味物質 (クエン酸および酢酸) を添加して pH を調整したコーンスターチ糊液のレオロジー特性を静的および動的粘弾性測定、顕微鏡観察、固有粘度測定により検討した。糊液の粘度は pH の低下により減少するものと考えられてきたが、酸は基本的にはグルコース鎖を糊液中に溶出させる効果があり、糊液の粘度を増加させることがわかった。酸を過剰に添加し $\text{pH} < 3.5$ の条件で糊化させた糊液では、グルコース鎖が加水分解されるために糊液の粘度は低下するが、糊化冷却後に酸を添加することによりこれを避けることができた。このようにして調製した糊液の粘度は酸無添加のものよりも高かった。

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、また、顕微鏡観察にご協力いただきました大阪市立大学大学院生活科学研究科湯浅勲教授に感謝いたします。

文 献

- 1) 島田淳子 (1990), おいしさの基本条件, 臨床栄養, **17**, 367~375
- 2) 勝田啓子 (1999), 新食感事典, 西成勝好・中沢文子・勝田啓子・戸田準編, ㈱サイエンスフォーラム, 東京, 20~27
- 3) A. M. Campbell and A. M. Briant (1957), Wheat starch pastes and gels containing citric acid and sucrose, *Food Res.*, **22**, 358~366
- 4) 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
- 5) 高橋静枝, 木倉綾子 (1964), 食物調理のレオロジーの研究 (第1報) 澱粉糊に及ぼす添加物の影響, 家政学雑誌, **15**, 189~193
- 6) B. L. D'Appolonia (1972), Effect of bread ingredients on starch-gelatinization properties as measured by the amylograph, *Cereal Chem.*, **49**, 532~543
- 7) 寺元芳子 (1974), 澱粉の調理性についての研究 (第5報) “溜菜”における澱粉の効用, 家政学雑誌, **25**, 188~194
- 8) 高橋浩司, 白井邦郎, 和田敬三, 川上亮 (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) 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
- 10) 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
- 11) H. Lee, N. 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
 - 12) F. B. Ahmad and P. A. Williams (1999), Effect of sugars on the thermal and rheological properties of sago starch, *Biopolymers*, **50**, 401~412
 - 13) H. Wang, D. Sun, Q. Zeng, and Y. Lu (2000), Effect of pH, corn starch and phosphates on the pasting properties of rice flour, *J. Food Eng.*, **46**, 133~138
 - 14) 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
 - 15) 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
 - 16) M. L. Huggins (1942), The viscosity of dilute solutions of long-chain molecules. IV. Dependence on concentration, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2716~2718
 - 17) O. B. Wurzburg (1995), *Food Polysaccharides and their applications*, A. M. Stephen ed., Marcel Dekker Inc., New York, 67~97
 - 18) E. K. Chamberlain and M. A. Rao (2000), Effect of concentration on rheological properties of acid-hydrolyzed amylopectin solutions, *Food Hydrocoll.*, **14**, 163~171
 - 19) J. H. Li, T. Vasanthan, B. Rossnagel and R. Hoover (2001), Starch from hull-less barley: II. Thermal, rheological and acid hydrolysis characteristics, *Food Chem.*, **74**, 407~415
 - 20) D. S. Jackson (1991), Solubility behavior of granular corn starches in methyl sulfoxide (DMSO) as measured by high performance size exclusion chromatography, *Starch/Stärke*, **43**, 422~427
 - 21) 則末尚志(1990), 食品ハイドロコロイドの科学, 西成勝好・矢野俊正編, 朝倉書店, 東京, 23~33
 - 22) W. Burchard (1962), Streulicht- und viskositätsmessungen an wäßrigen amyloselösungen. II., *Makromol. Chem.*, **59**, 16~27
 - 23) B. Pfannemüller (1971), Conformation of amylose in aqueous solution: optical rotatory dispersion and circular dichroism of amylose-iodine complexes and dependence on chain length of retrogradation of amylose, *Biopolymers*, **10**, 243~261
 - 24) M. J. Gidley and P. V. Bulpin (1989), Aggregation of amylose in aqueous systems: The effect of chain length on phase behavior and aggregation kinetics, *Macromolecules*, **22**, 341~346
 - 25) F. W. Wood (1968), *Rheology and Texture of Foodstuffs*, Soc. Chem. Industry, London, 40~49
 - 26) F. Shama and P. Sherman (1973), Identification of stimuli controlling the sensory evaluation of viscosity II. Oral methods, *J. Texture Stud.*, **4**, 111~118
 - 27) 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
 - 28) E. R. Morris (1994), Food hydrocolloids: structures, properties, and functions, K. Nishinari and E. Doi eds., Plenum Press, New York, 201~210

(2002年10月3日受理)