澱粉ノリの離水について (第 3 報)

繊維素グリコール酸ナトリウムの添加による影響

西 出 英 一*

澱粉ノリの離水は澱粉ノリゲルの網目構造の配列の変化によって起こる液体の移動であり、これを防止するためには澱粉ノリゲルの網目構造の再配列を防止するとともに、その構造のなかに十分の液体を保たせることが必要である。

この考想によれば親水性高分子物質を添加することによって、その物質の持つ保護コロイド性を利用して水の移動を防止すればよいことになる。

そこで、親水性高分子物質の 1 種であるアルギン酸ナトリウム (以下、Na-alg と略記する) を澱粉ノリに添加して、その離水に及ぼす影響について検討した結果、澱粉ノリの離水は Na-alg の添加により防止され¹⁾、前述の考想の妥当なことがわかった。

つぎに、親水性高分子物質ならば必ず澱粉ノリの離水を防止する作用があるかということは、現在のところ前述の Na-alg 以外まったく不明であるため食品添加物として使用を許可されている各種糊料のなかから、繊維素グリコール酸ナトリウム²⁾ (以下、Na-CMC と略記する) を選んで、種々実験を行なった結果を報告する。

実験方法および結果

1. 実験方法

(1) 試 料

Na-CMC は市販食品添加物を使用し、その性状は第 1 表のとおりである。試料中には不純物として塩化物、硫酸塩などの無機塩類が若干含まれているが³⁾、実際工業上使用の場合を考えて、精製など行わず、そのまま実験に供した。

澱粉は前報¹⁾と同様市販日本薬局方トウモロコシ澱粉をそのまま用いた。

(2) 実験方法

i) 澱粉ノリの離水率測定法

すべて、前報記載の方法¹⁾にもとづいて行なった。

ii) Na-CMC 水溶液の滲紙毛管上昇距離測定法

高橋の方法⁴⁾に準じて行なった。すなわち、Na-CMC の各種濃度水溶液を調製し、塩化カルシウムデシケーター中であらかじめ乾燥した 東洋滲紙 No. 50 の幅 1 cm に切ったものの下端 1.0 cm を、この溶液中に浸し、30 分間の液の上昇距離を滲紙毛管上昇距離 (h) とし、数回の測定値の平均値でもって示した。

2. 実験結果

(1) Na-CMC 添加澱粉ノリの離水について

i) Na-CMC の影響

Na-CMC を澱粉ノリに添加した場合、Na-CMC 添加量と澱粉ノリの離水率との関係を調べたのが第 1 図である。

ii) Na-CMC のエーテル化度の影響

エーテル化度の異なった Na-CMC (第 1 表 No. 1~3) を澱粉ノリに添加した場合、Na-CMC のエーテル化度と澱粉ノリの離水率との関係は第 2 図のとおりである。

iii) Na-CMC の粘度の影響

第 1 表 Na-CMC の性状

試料 No.	1% 水溶液		エーテル 化度
	pH	粘度 (20°C, cp)	
Na-CMC	1	7.03 66	0.69
	2	7.03 68	0.78
	3	7.04 63	0.89
	4	7.04 126	0.63
	5	7.01 248	0.61
	6	6.98 336	0.61
	7	7.01 584	0.62
	8	7.02 719	0.63
Na-alg	9	6.99 68	

* 君津化学工業株式会社青堀工場 (千葉県君津郡富津町大堀1029)

Studies on the Syneresis of Starch Paste. Part III. Effect of added sodium carboxy methyl cellulose. By EIICHI NISHIDE.

第1図 Na-CMC 添加量と澱粉ノリの離水率との関係

澱粉：トウモロコシ澱粉
澱粉濃度：6%

Na-CMC 添加量は澱粉ノリに対する百分率(%)で表わした

第2図 Na-CMC のエーテル化度と澱粉ノリの離水率との関係

澱粉：トウモロコシ澱粉
澱粉濃度：6%

Na-CMC 添加量は澱粉ノリに対する百分率(%)で表わした

粘度の異なった Na-CMC (第1表 No. 4~8) を澱粉ノリに添加した場合、Na-CMC の粘度と澱粉ノリの離水率との関係は第3図のとおりである。

(2) Na-CMC 水溶液の汙紙毛管上昇距離

1) Na-CMC のエーテル化度の影響

第3図 Na-CMC の粘度と澱粉ノリの離水率との関係

澱粉：トウモロコシ澱粉

澱粉濃度：6%

Na-CMC 添加量は澱粉ノリに対して0.6% 添加した

第4図 Na-CMC のエーテル化度と汙紙毛管上昇距離との関係

第5図 Na-CMC の粘度と汙紙毛管上昇距離との関係

エーテル化度の異なった Na-CMC (第1表 No. 1~3) の各種濃度水溶液における滲紙毛管上昇距離は第4図のとおりである。

ii) Na-CMC の粘度の影響

粘度の異なった Na-CMC (第1表 No. 4~8) の各種濃度水溶液における滲紙毛管上昇距離は第5図のとおりである。

考 察

まず、澱粉ノリに Na-CMC を添加した場合の離水防止効果について、Na-alg と比較、検討してみた。

この場合、供試 Na-CMC は Na-alg の性質に一番近い性質を持つといわれる高エーテル化物 (エーテル化度 0.89) を用い⁶⁾、粘度は両者とも近似させた。

Na-CMC を澱粉乳液に添加すると、Na-alg 同様 “ままと” になるが長時間のかきまぜによりなめらかな均一な澱粉乳液となる。これを沸騰湯浴中で加熱ノリ化すると、得られたノリは非常になめらかで、Na-CMC の添加量の増加とともに澱粉ノリの粘度が増し、対照と比較してべつつかなくなる。

このノリを 2~5°C の冷蔵庫に7日間貯蔵後、とり出すと、Na-CMC 添加量の増加とともに離水量は減少し、遂には離水が全然認められなくなる。また、ガラス棒でかきまぜると容易に崩壊し、ノリ化直後のようななめらかなノリとなる。

Na-CMC 添加量と澱粉ノリ離水率との関係を求めると第1図のようになり、Na-CMC の添加により澱粉ノリの離水率は減少し、1.5% の添加で離水はまったく認められなくなり、Na-alg とほとんど同じ挙動を示す。

この結果、Na-CMC は Na-alg 同様、その巨大分子性と大きな水和性により、澱粉ノリのゲル化に伴って起こる網目構造中より浸出する水の移動を防ぎ、その構造のなかに十分な液体を保ち、離水が認められないことがわかった。

つぎに、Na-CMC は陰イオン性高分子電解質であり、その性質はすべて分子本体が高分子であるという高分子的因子と、電解質であることにともづく電解質的因子とによって左右される。すなわち、Na-CMC の性質は平均重合度と平均エーテル化度に支配されることになる。したがって、種々のエーテル化度、種々の重合度の Na-CMC を製造することによって変化に富んだ用途に用いられるわけである。

市販 Na-CMC の大多数はエーテル化度 0.5~1.0 であり、その粘度も 1% 水溶液 (25°C) で 10 cp 程度の

低粘性品から 1,000 cp あるいはそれ以上の高粘性品まで、非常に広範囲にわたり、用途に応じて利用されている⁶⁾。

このような多様な性質を持った Na-CMC を澱粉ノリに添加した場合、澱粉ノリの離水は複雑な挙動を示すことが考えられる。

そこで、まず電解質的因子であるエーテル化度の影響について検討してみたのが第2図の結果である。この場合、考察を容易にするため、各試料の粘度を近似させエーテル化度を異にした Na-CMC を供試した。

図より、各試料とも少量の添加により澱粉ノリの離水は急激に減少するが、添加量の増加に伴い離水率の減少は緩慢となり、遂には離水が認められなくなる。その離水曲線は Na-CMC 添加量が 0.7% 付近に変曲点が認められ、離水速度の異なることがわかる。

エーテル化度と離水率との間には、供試 Na-CMC の粘度が近似しているにもかかわらず、エーテル化度の影響が非常に顕著に現われている。図より、6% トウモロコシ澱粉ノリの離水を防止するのに必要な Na-CMC 添加量とエーテル化度との関係を求めてみると、第2表のとおりとなる。

この結果、エーテル化度の低いものほど、離水防止効果のあることがわかった。

しからば、なにゆえエーテル化度の低いものほど、離水防止効果があるのか、若干の検討をしてみよう。

Na-alg の場合¹⁾、離水防止効果はその強大な水和性によるものと説明してきた。そこで、Na-CMC の水和性を滲紙毛管上昇距離を測定して求めたのが第4図である。

なお、滲紙毛管上昇距離測定の意義、水和性との関係については高橋⁴⁾、西内⁶⁾の報文に詳述されている。

図より、Na-CMC 水溶液濃度 1.0% の濃度では各試料の h は同一となり、変化は少ない。しかし、1.0% 以下の濃度溶液では希釈にともない、各試料の h は大きくなる。また、各試料の差も大きくなる。この差は各試料

第2表 エーテル化度と添加量との関係

Na-CMC の エーテル化度	6% トウモロコシ澱粉ノリの離水を 防止するに必要な Na-CMC 添加量
0.69	1.1%
0.78	1.2
0.89	1.5
Na-alg (1.00)	1.5

の基本分子当たりの解離基密度の差によるものと思われる。すなわち、Na-CMC、Na-alg はともに高分子電解質であるので、その通性として解離基間距離の小さいほど、また、解離度の大きいほど、希釈の際、高分子骨格の延伸が強く起こり、高分子糸まりが大きく膨張し、その内部にまで水が自由に浸入し、浸入した水は高分子と水素結合するため高分子に結合する水和水の量が多くなる。

したがって、第4図より、各試料のhの値は、
Na-CMC (0.69) > Na-CMC (0.78) > Na-CMC (0.89)
> Na-alg (1.00)

の順序となり、前述の考察のとおり、解離基密度の大きいものほど、h は小さい値を示し、各試料の水和性はNa-alg が一番大きく、Na-CMC (0.69) が一番小さいことになる。

この水和性から判断すると、各試料中、水和性の一番大きい Na-alg が澱粉ノリの離水防止効果が大きいのではないかと考えられるのであるが、実際には第2表に認められるように水和性の一番小さいエーテル化度 0.69 の Na-CMC が離水防止効果の大きいことがわかる。

この結果、解離基密度が一定で、粘度が異なる Na-alg については、各試料間の離水防止能力の差を水和性で説明できたが、粘度が一定で、解離基密度の異なる Na-CMC の各試料間の離水防止能力の差は水和性だけでは説明できないことがわかった。

つぎに、高分子的因子である粘度の影響について検討してみたのが第3図の結果である。この場合、第2図、第2表の結果にもとづいて、エーテル化度 0.6 くらいの Na-CMC について、粘度の影響を調べてみた。

図に認められるように、Na-CMC の粘度の高いものほど、澱粉ノリの離水防止効果がよく、700 cp という高粘性品になると、ほとんど離水が認められなくなることがわかり、高分子的因子である粘度の影響は Na-alg と同様な挙動を示すことがわかった。

また、粘度による水和性の変化を求めてみると第5図のようになり、高粘性品ほど、水和性が大きいことがわかり、電解質的因子である解離基密度が一定の場合、高分子的因子である粘度の影響による澱粉ノリの離水防止能は Na-alg の場合と同様、水和性で説明できることがわかる。

要 約

Na-CMC を澱粉ノリに添加した場合の離水に及ぼす影響について検討した結果、つぎのような知見が得られた。

(1) 澱粉ノリに Na-CMC を添加すると、Na-alg 同様、澱粉ノリの離水が防止されることがわかった。

(2) Na-CMC の粘度が近似している場合、エーテル化度によって、澱粉ノリの離水防止能力が異なり、低エーテル化度物ほど、効果が大きいことがわかった。

(3) エーテル化度が近似している場合、Na-CMC の粘度が澱粉ノリの離水に及ぼす影響については、Na-alg 同様、高粘性品が有効であることがわかり、この理由については高粘性品ほど、水和性が大きいためである。

終りに、Na-CMC の入手に特別の御配慮を頂き、また、Na-CMC の性質について懇切なる御教示を賜った日本 CMC (株) 石崎氏、並に、本研究の発表を御快諾下さった笠原社長に感謝いたします。

文 献

- 1) 西出英一：食品工誌，13，334 (1966)。
- 2) 厚生省監修：食品添加物公定書，(日本食品衛生協会)，p. 121 (1960)。
- 3) 食品添加物公定書注解編集委員会編：第1版食品添加物公定書注解，(金原出版)，p. 351 (1961)。
- 4) 高橋武雄：海藻工業，増訂3版，(産業図書)，p. 248 (1951)。
- 5) 石崎正平：私信。
- 6) 西内豊道：食品工誌，9，111 (1962)。

(1967年1月12日受理)