白玉粉糊の硬化に対するある種のビタミン およびアミノ酸の影響†

釘宮正往*・安部章蔵**・小川 健**

Effects of Some Vitamins and Amino Acids on the Hardening of "Shiratama-ko" Paste

MASAYUKI KUGIMIYA*, SHOZO ABE** and TAKESHI OGAWA**

Two grams of "Shiratama-ko", commercially available flour which was prepared from polished waxy rice grains, almost freed from water soluble substances and chiefly composed of waxy rice starch, was mixed with 1.6 ml of an aqueous solution or water suspension of some vitamins, amino acids or their derivatives, and then heated. The resultant pastes were stored at 2°C. The hardness of the paste was followed by measuring the gel strength by means of a curd meter. It was found that the addition of less than 2 g of the following compounds per 100 g of Shiratama-ko decreased the gel strength of the paste; nicotinic acid, nicotinamide, *p*-aminobenzoic acid, tryptophan, phenylalanine and some derivatives of nicotinic acid, benzoic acid and tryptophan. The addition of 1.6 g nicotinamide per 100 g of Shiratama-ko decreased the gel strength of the paste stored at temperatures between 8 and 12°C, and increased between -10 and -13°C, on the contrary.

(Received Mar. 16, 1978)

餅菓子は、モチゴメ、モチゴメ粉、白玉粉などを主原料として製造したものである。これらの原料の主成分であるデンプン（アミロペクチン）は、各種デンプンの中で最も老化しにくいといわれている。とはいうものの、実際には、餅菓子はデンプンの老化によって硬化し、これが原因で商品価値を失うことが多い。菓子業界では、各種の対策を講じてはいるが、より強力で効果的な硬化防止技術の確立を望んでいる。

一般に、デンプンの老化には、デンプンの種類¹⁾、貯蔵温度、水分含量、糊化の程度、共存物質²⁾などが密接に関係している。スクロース、グルコースなどの糖質、界面活性剤、高分子電解質などが老化抑制に有効であるといわれている^{3)~5)}。

餅菓子では、スクロースを多く含むものは、スクロー

スの老化抑制作用⁶⁾のために硬化が抑制される。HLBの高い非イオン界面活性剤も硬化を抑制し、また、市販の硬化防止剤の中には糖化酵素を含むものがあり、酵素が界面活性剤と相乗的に働いて硬化防止に役立っている⁷⁾。餅菓子の硬化は、使用する原料の違いによっても著しく影響を受けることが知られている⁸⁾。

著者らは、先に、餅菓子の製造技術の改善に関する研究の一環として、モチ系デンプン食品の硬化を防止するための指針を得るために、低温で貯蔵したモチトウモロコシデンプン糊および白玉粉糊の硬化に対する炭水化物の影響を調べた^{9), 10)}。そして、モチトウモロコシデンプン糊の硬化がペントースと高粘性多糖によって、また、白玉粉糊の硬化がペントースと二糖類によって抑制されることを認めた。このたびは同じ目的で、低温で貯蔵し

† 餅菓子の製造技術の改善に関する研究（第3報）（前報，広島食工試研報，14，1（1977））
Studies on the Improvement of "Mochi-gashi" Recipe (Part III)

* 広島女子大学（広島市宇品東）
Hiroshima Women's University, Ujina-higashi, Hiroshima

** 広島県食品工業試験場（広島市比治山本町）
Hiroshima Food Research Institute, Hijiyama-honmachi, Hiroshima

た白玉粉糊の硬化に対するビタミンおよびアミノ酸の影響を検討したので報告する。

実験方法

1. 供試材料

白玉粉は、市販製菓用のものをエミード粉砕器で処理し、60メッシュのふるいを通過した区分を用いた。この細粉状の白玉粉は、水分13.4%、灰分0.2%、タンパク質7.1%であった。そして、その7%水懸濁液のpHは5.4であった。

ニコチン酸メチルとN'-メチルニコチンアミドはシグマ製、5-ヒドロキシ-DL-トリプトファンとL-トリプトファン-L-アラニンは田辺製薬製、L-トリプトファンエチルエステル(塩酸塩)は岡井秀雄氏(広島大学工学部)から恵与されたもの、シヨ糖脂脂肪酸エステル(HLB約15)は第一工業製薬製(DKエステルF-160)を用いた。その他の試薬は、特級または一級試薬をそのまま用いた。水に難溶性の試薬(α-アミノ安息香酸メチル、α-ヒドロキシ安息香酸エチル、L-またはDL-トリプトファン、N-アセチル-DL-トリプトファン)は水に懸濁して用いた。各種の酸は、水酸化ナトリウム水溶液で中和(pH 6.5~7.0)して用いた。

なお、これらの添加物の2%水溶液または水懸濁液のpHは5.3~7.5の範囲にあったが、沸とう水中で30分間加熱して冷却したとき、加熱によるpH値の変化は最大で±0.5であった。また、同じ2%水溶液または水懸濁液に白玉粉を5%(wt./vol.)懸濁したときのpHは5.4~6.9の範囲にあったが、上と同様にして求めた加熱によるpH値の変化は最大で±0.3であった。白玉粉が存在すると、白玉粉の緩衝作用のためか、加熱によるpH値の変化は少なくなった。加熱中に添加物が分解してpH値が変わる可能性も考えられるが、本研究での白玉粉濃度は約48%と高いことから、糊の加熱によるpH値の変化は少ないものとして扱った。

2. 糊の調製・貯蔵

糊は、特にことわらない限り、次のようにして調製し貯蔵した。白玉粉2gをサンプルビン(直径30mm、高さ58mm)にはかりとり、これに純水または添加物水溶液1.6mlを加え(水に難溶性の添加物の場合は、あらかじめ純水1.6mlに懸濁し、これに白玉粉2gを加えた)、ステンレス製へらで十分に混合し、カードメーター用感圧軸(直径8mm、円板型)で表面を平らにした。この上に流動パラフィン約2mlを流し込み、パッキングを付けてせんをした。これを水浴(15~20℃)中に静

置し、次いで加熱して約7分間で水浴の温度を94℃まで昇温させ、そのまま30分間保った。糊化した白玉粉は、加熱終了後、20℃の恒温水槽で10分間冷却して、2±1℃で22時間貯蔵し、これを試料とした。

3. ゲル強度の測定

貯蔵した白玉粉糊を20℃の恒温水槽に30分間放置したのち、糊はサンプルビンに入った状態で、カードメーター(飯尾電機製)でゲル強度を測定し、これを「かたさ」の指標とした。カードメーターは、重錘400g、試料の上昇速度20.7cm/minで操作した。感圧軸は、特にことわらない限り、直径3mm(円板型)のものを使用した。応力図形では、明確な破断点が認められなかったもので、ゲル強度は感圧軸が侵入し始める時点の荷重(g)とした。水のみを加えたときのゲル強度に対する添加物を加えたときのゲル強度の比を求め、これに100を乗じて相対ゲル強度(%)とした。なお、添加物の濃度は白玉粉100g当たりの百分率で表示した。

以上の実験方法からは、真の意味の「糊の硬化に対する添加物の影響」を調べることはできないが、実用的観点からこれらの方法を用いた。したがって、添加物の影響は、デンプンの糊化と老化に対する影響を区別せずに、ゲル強度の測定結果を硬化に対する影響と判断した。

結果および考察

1. 白玉粉糊の硬化に対するニコチン酸、安息香酸およびそれらの誘導体の影響

白玉粉に対して約1.25%の各種ビタミン(トコフェロール、リノール酸、リノレン酸、β-カロテン、葉酸、塩酸ピリドキシン、ニコチン酸、ニコチンアミド、α-アミノ安息香酸、リボフラビン、パントテン酸ナトリウム、塩酸チアミン、イノシット)を添加して糊化し、低温で貯蔵し、そして、糊のゲル強度を測定したところ、ニコチン酸、ニコチンアミドおよびα-アミノ安息香酸がゲル強度を著しく減少させた。そこで、白玉粉糊の硬化に対するニコチン酸、安息香酸およびそれらの誘導体の影響を、これらの添加量と相対ゲルの強度の関係から調べた(Fig. 1, 2)。その結果、用いたすべての添加物は、程度に差はあるが、添加量の増加に伴って白玉粉糊のゲル強度を減少させた。

次に、白玉粉糊の硬化に対する添加物の影響の度合いを比較するために、Fig. 1, 2から、便宜的に相対ゲル強度を50%低下させるのに必要な添加量(白玉粉100g当たりの添加g数から求めた添加モル数)を求め、それを

Fig. 1. Effect of nicotinic acid and its derivatives on the gel strength of Shiratama-ko paste stored at 2°C

Two grams of Shiratama-ko were mixed with 1.6 ml of an aqueous solution of an additive and then heated at 94°C for 30 min. The resultant pastes were stored at 2°C for 22 hr and then subjected to the measurement of gel strength.

○: Isonicotinic acid, ●: α-Picolinic acid,
△: Nicotinic acid, ▲: Nicotinamide,
□: Methyl nicotinate, ■: N'-Methylnicotinamide

Fig. 2. Effect of benzoic acid and its derivatives on the gel strength of Shiratama-ko paste stored at 2°C

Experimental conditions were the same as those in Fig. 1 except that the slightly water soluble additive was suspended in water and then mixed with Shiratama-ko.

○: Benzoic acid, ●: p-Aminobenzoic acid,
△: Ethyl p-hydroxybenzoate,
▲: Methyl p-aminobenzoate

Table 1 に示した。モル数から添加物の硬化抑制効果を比較すると、ニコチン酸誘導体では、N'-メチルニコチンアミド=ニコチン酸メチル>ニコチンアミド=ニコチン酸>αピコリン酸=イソニコチン酸の順で、安息香酸誘導体では、p-ヒドロキシ安息香酸エチル=p-アミノ安

Table 1. Amounts of Additive Required to Decrease Relative Gel Strength to 50%*

Additive	Mole ($\times 10^3$)
Nicotinic acid	(13)**
Isonicotinic acid	(19)
α-Picolinic acid	(16)
Nicotinamide	12
Methyl nicotinate	9.9
N'-Methylnicotinamide	9.0
Benzoic acid	11
p-Aminobenzoic acid	7.8
Methyl p-aminobenzoate	4.7
Ethyl p-hydroxybenzoate	5.7
L-Tryptophan	5.7
DL-Tryptophan	5.7
5-Hydroxy-DL-tryptophan	5.3
L-Tryptophan ethylester	5.4
L-Tryptophyl-L-alanine	5.3
Acetyl-DL-tryptophan	7.8

* Moles per 100g of Shiratama-ko were based on the data shown in Fig. 1, 2 and 3.

** Moles in parentheses were estimated by extrapolation.

息香酸メチル>p-アミノ安息香酸>安息香酸の順であった。

ニコチン酸誘導体で、ニコチン酸メチルや N'-メチルニコチンアミドのように分子中に疎水基があると、硬化抑制効果が大きくなり、また、同様のことが安息香酸誘導体でも認められた。したがって、メチル基やエチル基のような疎水基は、硬化抑制効果をより強めるのに役立っていると考えられる。

2. 白玉粉糊の硬化に対するトリプトファンおよびその誘導体の影響

ニコチン酸、安息香酸およびそれらの誘導体が芳香族化合物であることから、アミノ酸の中で特に芳香族アミノ酸に着目して、白玉粉糊の硬化に対する影響を調べた。白玉粉に対してチロシン、フェニルアラニンおよびトリプトファンを1.6%添加して糊化を行い、2°Cで20時間貯蔵した後ゲル強度を測定したところ、糊の相対ゲル強度は、L-チロシン添加で97%、L-フェニルアラニン添加で58%、そして、DL-トリプトファン添加で44%であった。なお、同様にしてグリシンの影響を調べたが、全く影響を及ぼさなかった。そこで、これらのアミノ酸の中で硬化抑制効果の大きいトリプトファンについて、トリプトファンおよびその誘導体の添加量と相対ゲル強度の関係を調べ (Fig. 3)、また、Fig. 3 から相対

Fig. 3. Effect of tryptophan and its derivatives on the gel strength of Shiratama-ko paste stored at 2°C

Experimental conditions were the same as those in Fig. 1 and 2.

○: Acetyl-DL-tryptophan,
●: L-Tryptophan ethylester,
△: L-Tryptophyl-L-alanine, ▲: DL-Tryptophan,
□: L-Tryptophan, ■: 5-Hydroxy-DL-tryptophan

ゲル強度を低下させるのに必要な添加量を求めた (Table 1)。その結果、トリプトファンおよびその誘導体は、いずれも添加量の増加に伴って白玉粉糊のゲル強度をより減少させた。また、硬化抑制効果を添加モル数で比較すると、アセチルトリプトファンがやや小さく、L-または DL-トリプトファン、5-ヒドロキシ-DL-トリプトファン、L-トリプトファンエチルエステルおよび L-トリプトフィル-L-アラニンは、 α -アミノ安息香酸メチルと同程度の比較的大きい効果を示した。

なお、比較のために、同様にシ $\equiv$ 糖脂肪酸エステルの影響を調べたところ、添加量の増加に伴って相対ゲル強度は直線的に減少し、相対ゲル強度を 50% 低下させるのに必要な添加量は白玉粉 100 g 当たり 1.4 g であった。この添加量はニコチンアミドのそれと同じであった。シ $\equiv$ 糖脂肪酸エステルはデンプンの直鎖部分と複合体を形成することによってデンプンの老化を抑制すると考えられている²⁾。また、このエステルは白玉粉の糊化に際してその膨潤を促進する¹¹⁾。しかし、ニコチン酸、安息香酸およびトリプトファンは脂肪酸部分を有しないことから、これらの硬化抑制の機構はシ $\equiv$ 糖脂肪酸エステルのそれと異なるであろうと考えられる。

以上の結果に基づいて、モチゴメを原料として、市販の家庭用モチツキ機で餅をつくり、トリプトファンとニコチンアミドの添加効果を調べた (蒸しの操作が終了して添加物を米に対して 1% 添加し、製餅し、3°C で貯蔵した餅について、硬さをピアノ線での感圧部を有するレ

オメーターで測定し、また官能的にも調べた) ところ、餅の硬化は、無添加区に比べて明らかに抑制された。したがって、これらの添加物は餅菓子の硬化抑制に何らかの効果が期待できそうである。

3. ニコチンアミド添加白玉粉糊の硬化に対する糊化条件および貯蔵条件の影響

白玉粉糊の硬化は、糊調製時の糊化条件および糊の貯蔵条件に著しく影響を受ける¹⁰⁾。そこで、添加物の効果的使用条件を知るために、また、添加物の硬化抑制の機構を知る手掛りを得るために、ニコチンアミド添加 (1.6% 添加) の白玉粉糊 (以下 NA 添加区と略す) の硬化と各種の糊化条件または貯蔵条件との関係を調べた。なお、比較のために用いた NA 無添加区 (以下対照区と略す) のゲル強度は前報¹⁰⁾ に示したものである。

(1) 加熱温度

各温度で 30 分間加熱して、2°C で 22 時間貯蔵したのち、ゲル強度を測定し、加熱温度の影響を調べた (Fig. 4)。その結果、NA 添加区のゲル強度は、糊化時の加熱温度にかかわらず、対照区のそれに比べて小さかった。また、ゲル強度は、対照区のそれと同様に、約 74°C で最高になり、これより高い温度では直線的に減少した。

(2) 加熱時間

94°C の水浴で各時間加熱糊化し、2°C で 22 時間貯蔵

Fig. 4. Effect of the temperature for pasting on the gel strength of Shiratama-ko paste containing nicotinamide

Two grams of Shiratama-ko were mixed with 1.6 ml of an aqueous solution of nicotinamide, finally 1.6 g per 100 g of Shiratama-ko and then heated at various temperatures for 30 min. The resultant pastes were stored at 20°C for 22 hr and then subjected to the measurement of gel strength.

○: Control, ●: Nicotinamide

したのち、ゲル強度を測定し、加熱時間の影響を調べた。その結果、NA 添加区のゲル強度は、対照区のそれと同様に、時間の経過に伴って直線的に減少した。NA 添加区の相対ゲル強度は、加熱時間が 15, 30, 45, 60 分間のとき、それぞれ 57, 56, 55, 53% となり、加熱時間が長いほどニコチンアミドは白玉粉糊の硬化をわずかながら大きく抑制することがわかった。

(3) 加水量

各量の水またはニコチンアミド水溶液を加えて加熱し (94°C, 30 分間)、2°C で 22 時間貯蔵したときのゲル強度を測定した (直径 1 mm の感圧軸使用)。その結果、NA 添加区のゲル強度は、対照区のそれと同様に、加水量の増加に伴って減少した。白玉粉 100 g 当たりの加水量が 60, 65, 70, 75, 80 ml のとき、NA 添加区の相対ゲル強度は、それぞれ 60, 56, 51, 50, 53% となり、加水量が 75 ml までは加水量の増加に伴って減少し、これ以上の加水量ではほぼ一定になった。

(4) pH

各 pH の緩衝液を加えて加熱し、2°C で 22 時間貯蔵したのち、ゲル強度を測定した (Fig. 5)。その結果、NA 添加区のゲル強度は、どの pH でも対照区のそれより小さく、また、対照区のそれと同様に、pH 4~6 で最大となり、pH 6~8 では pH 値の増大に伴って減少した。

Fig. 5. Effect of pH on the gel strength of Shiratama-ko paste containing nicotinamide

Experimental conditions were the same as those in Fig. 4 except that McIlvaine buffer (M/5 Na_2HPO_4 -M/10 citric acid) or Sørensen buffer (M/15 KH_2PO_4 -M/15 Na_2HPO_4) was used and the paste was prepared by heating at 94°C for 30 min. The pH values were those of nicotinamide or buffer solutions, which were measured before mixing them with Shiratama-ko.

—: Control,: Nicotinamide,
○: McIlvaine buffer, ●: Sørensen buffer

(5) 貯蔵時間

白玉粉糊を 2°C で貯蔵したときの貯蔵時間とゲル強度の関係を調べた (直径 1 mm の感圧軸使用)。その結果、NA 添加区のゲル強度は、対照区のそれに比べて、貯蔵時間に関係なく小さかった。貯蔵時間が 30, 60, 90, 120 時間のとき、NA 添加区の相対ゲル強度は、それぞれ 67, 72, 83, 93% となり、貯蔵時間が短いほど、ニコチンアミドの硬化抑制効果は大きかった。

(6) 貯蔵温度

糊を -15~+15°C の温度範囲で 22 時間貯蔵し、貯蔵温度とゲル強度の関係を調べた (Fig. 6)。その結果、対照区のゲル強度は -6°C 付近で最大になり、-10°C 以下および +15°C 以上ではほぼゼロになったのに対して、NA 添加区のゲル強度は -10°C 付近で最大になり、-15°C 以下および +10°C 以上ではほぼゼロになった。また、NA 添加区のゲル強度は、対照区のそれに比べて、-8~+12°C の範囲では小さく、-10~-13°C の範囲では逆に大きかった。

Fig. 6. Effect of storing temperature on the gel strength of Shiratama-ko paste containing nicotinamide

Experimental conditions were the same as those in Fig. 4 except that the paste was prepared by heating at 94°C for 30 min and stored at various temperatures.

○: Control, ●: Nicotinamide

NA 添加区のゲル強度を対照区のそれと比較すると、最大ゲル強度を与える温度が低温側へシフトし、-8°C 付近を境にして高温側と低温側でゲル強度の大小の関係が逆になった。デンプンの糊化・老化に水の構造が密接に関係すると考えられている^{2), 12)} こと、また、ニコチンアミドによる水の氷点降下が考えられることなどから、NA 添加によるこのシフトは、ニコチンアミドによ

る水の構造変化を示唆しているのではないかと考えられる。

なお、加熱温度、加熱時間、pH、貯蔵時間の影響がスクロースを添加した場合の影響¹⁰⁾と異なったことから、ニコチンアミドとスクロースの硬化抑制の機構は異なると考えられる。

要 約

2℃で貯蔵した白玉粉糊（水分約52%）の硬化に対するビタミン、アミノ酸およびそれらの誘導体の影響（白玉粉に対して2%以下の添加）を実用的観点から調べた結果、ビタミンの中でニコチン酸、ニコチンアミドおよび β -アミノ安息香酸が、芳香族アミノ酸の中でトリプトファンとフェニルアラニンが、また、用いたすべてのニコチン酸誘導体、安息香酸誘導体およびトリプトファン誘導体が糊の硬化を抑制した。ニコチンアミドの白玉粉糊の硬化に対する影響は、-8℃の貯蔵温度を境に、高温側で硬化を抑制し、低温側で硬化を促進した。

終りに本研究を行うにあたり、終始ご懇切なご指導を賜った広島県食品工業試験場の酒井宏美場長と砂川満男部長に、また、種々のご助言を賜った広島大学工学部助教授岡井秀雄博士に謝意を表します。

なお、本研究の概要は、昭和51年度日本農芸化学会関西・西日本支部合同大会（高知市）で発表した。

文 献

- 1) 高橋 礼治・小林 信夫・山本 正樹・澱粉工会誌, **16**, 139 (1969).
 - 2) 檜作 進: 食品工業, **12** (1下), 89 (1969): **12** (2下), 83 (1969).
 - 3) 前沢辰雄・大久保増太郎: 澱粉工会誌, **10**, 111 (1963).
 - 4) HESTER, E.E., BRIANT A.M. and PERSONIUS C.J.: *Cereal Chem.*, **33**, 91 (1956).
 - 5) 西出英一: 食品工誌, **13**, 334 (1966).
 - 6) 二国 二郎・不破 英次・辰巳ちゑ: 農化, **23**, 90 (1949).
 - 7) 小沢俊治・小宮山美弘・小林真臣・風間敬一: 山梨食指, **7**, 46 (1975).
 - 8) 小宮山美弘・小沢俊治・小林真臣・風間敬一: 山梨食指, **5**, 73 (1973).
 - 9) 釘宮 正往・酒井 宏美: 広島食工試研報, **13**, 19 (1974).
 - 10) 釘宮正往・前梶健治・酒井宏美: 広島食工試研報, **14**, 1 (1977).
 - 11) 藤田 哲・桜井嘉彦: 食品工業, **11** (9上), 94 (1968).
 - 12) 鈴木周一・相沢益男: 澱粉科学, **21**, 142 (1974).
- (昭和53年3月16日受理)