澱粉糊液の曳糸性

村山祐子*・小林三智子*・赤羽ひろ**・中浜信子*

Spinnability of Starch Pastes

Yūko MURAYAMA*, Michiko KOBAYASHI*, Hiro AKABANE**
and Nobuko NAKAHAMA*

* Japan Women's University, 2-3-1, Mejiro-dai, Bunkyo-ku, Tokyo, 112

** Kantogakuin Women's Junior College, 4834, Mutsuura-cho,
Kanazawa-shi, Kanagawa, 236

The spinnability was studied with a series of starch pastes prepared from starch granules of potato (2.0~5.0% (w/v)), waxy corn, corn and wheat (5.0% (w/v)). Potato starch pastes were heated at 80°C and 98°C for 2, 30 and 90 min, and the other starch pastes were heated at 98°C for 2 min. The spinnability was measured by using a Rheolometer, while the measurements were made to obtain flow properties and dynamic viscoelasticity of the pastes so as to compare the spinnability of the samples. The spinnability of potato starch pastes was greater than that of waxy corn starch pastes under the same concentration and heating conditions. However, corn starch and wheat starch pastes showed a very little spinnability. At the same heating conditions, the spinnability of potato starch pastes in different granule concentrations increased while their consistency indices K , the dynamic moduli G' and the dynamic viscosities η' increased. The spinnability also closely related to the relaxation time τ for the samples showing the similar values of the dynamic viscosity η' . Consequently, a linear relationship could be obtained between the spinnability and the product of η' and τ for the starch pastes.

(Received Sep. 24, 1985)

液体に細い棒状のものを一定の深さ浸し、引き上げる時に糸を引く性質を曳糸性という¹⁾。また、曳糸性は粘弾性現象であって、適当な粘性と弾性によって発現するものであるといわれている²⁾。液体の曳糸性については、主に高分子分散系について研究がなされている^{3)~7)}が、食品においては、現在まで適当な測定機器を得難いなどの理由から、曳糸性を論じた報告は少ない。しかし、食品においても、曳糸性は興味深い性質と考えられる。特に、粘稠性の高い調理食品として用いられる澱粉糊液は、曳糸性を持つ食品⁸⁾⁹⁾として、嗜好面からも重要視されている。

前報⁹⁾では、普及率の高いレオロメーターを用いた簡便な測定法を考案し、馬鈴薯澱粉糊液の曳糸性を求めた。本研究では、澱粉の種類、濃度、加熱条件の異なる糊液の曳糸性について測定し検討した。あわせて流動特性と

動的粘弾性も測定し、曳糸性との関係を比較検討したところ、若干の知見を得たので報告する。

実験方法

1. 試料

試料は、Table 1に示したように、馬鈴薯澱粉、ワキシコーンコーンスターチ、コーンコーンスターチ、小麦澱粉（いずれも和光純薬工業製）の4種の澱粉を用い、80°Cおよび98°C 2分、30分、90分の4種の異なる加熱条件の2.0~5.0% (w/v) 濃度の糊液を、おのおの200 ml調製した。

澱粉は所定量の蒸留水を蒸発量に相当する蒸留水と共に加え、10分間膨潤させた後、手動で1分間に60回の攪拌を外径0.7 cmのガラス棒で加えながら、毎分5°Cずつ昇温し、所定の温度および時間を経た後25°Cまで冷却し、試料とした。

* 日本女子大学 (〒112 東京都文京区目白台 2-8-1)

** 関東学院女子短期大学 (〒236 横浜市金沢区六浦町 4834)

Table 1 Concentration and heat condition of starch pastes

Sample (Abbreviation)	Concentration % (w/v)	Heat condition
Potato starch (P)	2.0	80°C * 98°C 2 min 98°C 30 min 98°C 90 min
	3.0	*
	4.0	*
	5.0	*
Waxy corn starch (WC)	5.0	98°C 2 min
Corn starch (C)	5.0	98°C 2 min
Wheat starch (W)	5.0	98°C 2 min

* Same heat condition

Fig. 1 Appearance of rod and locus of rod point
I: Immersed length
L': Spinnability

Table 2 Average speed of rod drawn up vs. frequency

Frequency f (cycle·min ⁻¹)	Average speed of rod drawn up $\bar{v}$ (cm·sec ⁻¹)
1.5	0.25
3.0	0.25
12	2.0
24	4.0

2. 曳糸性の測定

曳糸性の測定は前報⁸⁾と同様、レオロメーター RMT 1300 (飯尾電機製) のプランジャー設定部にガラス製のロッドを取り付けて行った。Fig. 1 にロッドの形状とロ

ッド先端の軌跡を示した。ロッドは外径 0.4 cm, 内径 0.2 cm のガラス管中に、直径 0.1 cm のガラス棒を全長 5.0 cm となるように組み合わせて作成した。ロッド先端の軌跡は Fig. 1 に示すように、振幅 2.5 cm の正弦的な上下運動を行う。ロッド先端が試料液面から浸液度 I だけ浸入した後、引き上げ操作と共に試料の形成する糸が伸び (D→E)、糸は E 点で切れる。E 点から試料液面の E' 点までの距離を曳糸性 L' とする。

また、正弦運動の周波数 f は 1.5, 3.0, 12, 24 cycle·min⁻¹ の 4 段階で行い、Table 2 にロッドの平均引き上げ速度 $\bar{v}$ を示した。

曳糸性の測定は、ロッドが運動を開始する A 点から、形成された糸が切れる E 点までの時間 t (sec) を測定し、浸液度 I (cm) を差し引き、(1) 式より L' (cm) を求めた。

$$L' = 2.5(1 + \cos \frac{f}{60} 2\pi t) - I \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 f はロッドの正弦運動の周波数 (cycle·min⁻¹) である。

3. ずり応力-時間曲線の測定⁸⁾

ずり応力-時間曲線の測定には、ロトビスコニ重円筒型回転粘度計 RV 3 型 (Haake 社製) を使用した。測定頭 DMK 50 および 500, 試料容器 MV 型, ローター MVI 型を用い、25°C で測定を行った。ずり速度 1.67, 3.74, 7.25, 14.74, 29.25, 58.5, 117 sec⁻¹ におけるずり応力の時間的な変化を得、最大ずり応力を求めた。

4. 動的粘弾性の測定¹⁰⁾

動的粘弾性はレオログラフ-ゾル (東洋精機製) を使

用した。周波数 ν 2.5 Hz, 振幅 $\pm 125 \mu\text{m}$ として、既報¹⁰⁾に従い、温度 25°C で動的弾性率 G' , 動的損失 G'' を測定した。また、(2), (3) 式より動的粘性率 η' , 緩和時間 τ を求めた。

$$\eta' = G'' / 2\pi\nu \dots\dots\dots (2)$$

$$\tau = \eta' / G' \dots\dots\dots (3)$$

結果および考察

1. 曳糸性

曳糸性を測定するときには、浸液によるロッドの周囲に付着した糊液の「したたり」の影響を考慮する必要がある。そこで、レオロメーターのクリアランスを調節することにより、浸液度 I を 0.07, 0.27, 0.47, 0.67 cm の4段階としてその影響を検討した。

Fig. 2 に 3.0% 馬鈴薯澱粉糊液の加熱条件の異なる糊液について、浸液度 I に対する曳糸性 L' の関係を示した。その結果、 L' と I の関係は直線性を示し、外挿値すなわち $I=0$ cm における曳糸性 L_0' を求めることができた。これは 3.0% 馬鈴薯澱粉糊液以外の糊液、すなわち澱粉の種類、濃度、加熱条件の異なるものについても同様であった。

したたりの影響は、曳糸性が 0 と考えられるニュートン液体にも見られた。そこでニュートン液体 (JS 100 と

Fig. 2 Relation between spinnability and immersed length of rod for potato starch paste

Average speed of rod drawn up $\bar{v}$: $2.0 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$, Concentration of potato starch paste: 3.0% (w/v), Measurement temperature: 25°C
Heat condition
●: 80°C, Δ : 98°C 2 min, $\square$: 98°C 30 min, $\circ$: 98°C 90 min

JS 500, 粘度 50.18~262.8 cP) を測定したところ、同様に直線性が見られ、外挿値を得た。その結果、この粘度の範囲では、いずれの平均引き上げ速度 $\bar{v}$ においても、外挿値は $1.01 \pm 0.05 \text{ cm}$ となった。

そこで、(4) 式に示すように、 L_0' からニュートン液体

$$L_0 = L_0' - 1.01 \dots\dots\dots (4)$$

の外挿値 1.01 を差し引いた値を求め、これを L_0 (cm) とした。これにより、ロッドに付着した糊液のしたたりの影響をほぼ除くことができると考え、 L_0 を曳糸性特性値として示すことにした。

Fig. 3 Relation between intrinsic spinnability and average speed of rod drawn up for potato starch paste

Concentration of potato starch paste: 3.0% (w/v), Measurement temperature: 25°C

Heat condition

●: 80°C, Δ : 98°C 2 min, $\square$: 98°C 30 min, $\circ$: 98°C 90 min

Fig. 4 Intrinsic spinnability of various starch pastes

Average speed of rod drawn up $\bar{v}$: $2.0 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$, Concentration of starch paste: 5.0% (w/v), Heat condition: 98°C 2 min, Measurement temperature: 25°C

Abbreviations used are listed in Table 1.

Fig. 5 Relation between intrinsic spinnability and heat condition for potato starch paste

Average speed of rod drawn up $\bar{v}$: 2.0 cm · sec⁻¹, Measurement temperature: 25°C

Figures in the graph represent concentrations of potato starch pastes % (w/v).

まず、3.0% 馬鈴薯澱粉糊液を用い、ロッドの平均引き上げ速度 v を 0.25, 0.50, 2.0, 4.0 cm · sec⁻¹ の 4 段階として、曳糸性に及ぼす v の影響を Fig. 3 に示した。本研究の範囲では v が速いほど曳糸性特性値 L_0 は大きくなった。

v が 2.0 cm · sec⁻¹ における測定値のばらつきが変動率 10.5% と最も少なかったため、この条件で 4 種の澱粉糊液の曳糸性を比較し、濃度 5.0%, 98°C 2 分加熱糊液の 25°C における曳糸性特性値 L_0 を Fig. 4 に示した。馬鈴薯澱粉糊液の曳糸性が著しく高く、次にワキシコーンスターチ糊液となり、小麦澱粉およびコーンスターチ糊液はこの条件では曳糸性はほとんど示さなかった。TAKAHASHI⁹⁾ も、澱粉糊液の曳糸性は馬鈴薯澱粉糊液が最も大きく、ワキシコーンスターチ糊液、小麦澱粉糊液、コーンスターチ糊液の順になると報告している。そこで、今回は曳糸性が顕著に見られる馬鈴薯澱粉糊液についてさらに検討した。

Fig. 5 に、馬鈴薯澱粉糊液の加熱条件および濃度による L_0 の変化を示した。加熱が 80°C から 98°C 2 分に増すと、いずれの濃度の糊液も L_0 は増加したが、それ以上の加熱では濃度の違いにより、減少のみられるもの、増加のみられるものがあった。また、本研究の範囲では、濃度が高いほどいずれの加熱条件でも L_0 は増加した。尚、これは 9 回の測定の平均で、変動率は平均 10.7% であった。

曳糸性の状態は肉眼観察によっても、加熱条件により変化が見られた。80°C 加熱澱粉糊液は糸が太く、もちが

ちぎれるように切れるのに対し、98°C 2 分以上加熱した糊液は糸が細く伸び、消えるように切れた。これらの現象は、80°C 加熱糊液は主に膨潤澱粉粒から成るためからまり合いが少なく、糸が長くなりにくい。一方、98°C まで加熱すると澱粉粒の膨潤、崩壊が起こり、アミロース流出およびアミロペクチンの分散が進み、これらが溶液中に網目構造を形成し、からまり合いが生じ、糸を細く長く引きやすくなるためと考えられる。

2. 曳糸性と流動特性

馬鈴薯澱粉糊液の示す最大ずり応力 S_0 とずり速度 $\dot{\gamma}$ の関係は、前報⁹⁾ と同様、両対数グラフ上で直線関係を示し、(5) 式のべき法則が成立した。

$$S_0 = K \dot{\gamma}^n \quad \text{.....(5)}$$

そこで、馬鈴薯澱粉糊液の定数である粘稠性定数 K と流動性指数 n を求め、曳糸性特性値 L_0 との関係を図 6 および Fig. 7 に示した。

K については、同一加熱条件のものを結んだところ、 K が増すにつれ L_0 も増加したが、加熱条件を考慮せずに K 全体と L_0 を見ると、相関は得られなかった。流動性指数 n については、 n の増加に伴い曳糸性が増加することを論じた報告¹¹⁾ もあるが、本研究の範囲では、Fig. 7 に見られるように L_0 と n は顕著な関係は認められなかった。

Fig. 8 及び Fig. 9 に、曳糸性特性値 L_0 と動的弾性

Fig. 6 Relation between intrinsic spinnability and consistency index K for potato starch pastes

Average of speed of rod drawn up $\bar{v}$: 2.0 cm · sec⁻¹, Measurement temperature: 25°C

Heat condition

●: 80°C, △: 98°C 2 min, □: 98°C 30 min,

○: 98°C 90 min

Figures in the graph represent concentration % (w/v).

Fig. 7 Relation between intrinsic spinnability and flow behavior index for potato starch pastes

Average speed of rod drawn up $\bar{v}$: 2.0 cm · sec⁻¹, Measurement temperature: 25°C

Heat condition

●: 80°C, △: 98°C 2 min, □: 98°C 30 min, ○: 98°C 90 min

Figures in the graph represent concentration of potato starch pastes % (w/v).

Fig. 8 Relation between intrinsic spinnability and dynamic modulus for potato starch pastes

Average speed of rod drawn up $\bar{v}$: 2.0 cm · sec⁻¹, Measurement temperature: 25°C

Heat condition

●: 80°C, △: 98°C 2 min, □: 98°C 30 min, ○: 98°C 90 min

Figures in the graph represent concentration of potato starch pastes % (w/v).

Fig. 9 Relation between intrinsic spinnability and dynamic viscosity for potato starch pastes

Average speed of rod drawn up $\bar{v}$: 2.0 cm · sec⁻¹, Measurement temperature: 25°C

Heat condition

●: 80°C, △: 98°C 2 min, □: 98°C 30 min, ○: 98°C 90 min

Figures in the graph represent concentrations of potato starch pastes % (w/v).

Fig. 10 Relation between intrinsic spinnability and relaxation time for potato starch pastes

Average speed of rod drawn up $\bar{v}$: 2.0 cm · sec⁻¹, Measurement temperature: 25°C

Heat condition

●: 80°C, △: 98°C 2 min, □: 98°C 30 min, ○: 98°C 90 min

Figures in the graph represent dynamic viscosity η' (poise).

率 G' (Fig. 8), 動的粘性率 η' (Fig. 9) の関係を示した。いずれのグラフにおいても、同一加熱条件の糊液をぶと、 G' 及び η' が増すほど L_0 が増加した。しかし、加熱条件を考慮せずに G' 及び η' と L_0 を見ると、相関は得られなかった。

曳糸性については緩和時間 τ との関係を示唆した報告³⁾⁴⁾がある。緩和時間とは、粘性率 η' と弾性率 G' の比 ($\tau = \eta'/G'$ (3)式) として示される粘弾性が緩和する速さの一つの尺度である。

そこで、Fig. 10 に緩和時間 τ と曳糸性特性値 L_0 の関係を示した。同程度の粘性率の糊液を結ぶと、80°C 加熱糊液を除いては、緩和時間 τ が長いほど曳糸性特性値 L_0 が増す結果が得られた。これは、コーンスターチ、ワキシコーンスターチ、小麦澱粉、馬鈴薯澱粉、タピオカ澱粉を同粘度となるように濃度を変え、95°C 90 分加熱した糊液の間で、緩和時間の増加と共に曳糸性は二次曲線的に増加するという、高橋⁹⁾¹²⁾の報告と類似した結果となった。

また、NAKAGAWA³⁾⁴⁾は、ゴム-キシレン溶液の曳糸性を測定し、粘弾性体の緩和時間と曳糸性の存在する時間が一致した時、最も顕著な曳糸性が現われると述べている。本研究では糊液の緩和時間が $3.0 \sim 8.0 \times 10^{-2}$ 秒であるのに対し、曳糸性の存在時間すなわち曳糸性の測定時間 t は、1 秒前後と、相当隔たりがある。しかし、測定時間が同程度で、緩和時間が長い糊液ほど曳糸性が大いという Fig. 10 の結果は、NAKAGAWA の報告に類似していると考えられる。

また、Fig. 10 において、高い動的粘性率 η' をもつ糊液の曲線ほど高い曳糸性特性値 L_0 を示した。そこで、 L_0 と τ 及び η' の関係を検討した。まず、 τ と η' による二元一次重回帰式を求めたが、あまり高い相関は得られ

なかった。それで、 τ や η' の増加と共に L_0 も増加すること、できるだけ簡単な式とすることから、 τ と η' の積 $\tau \cdot \eta'$ を一つの変数として選び、検討した。この結果、Fig. 11 に示すように、 L_0 と $\tau \cdot \eta'$ の間に有意な直線関係が認められた、回帰式 (6) 式が得られた。この場合 80°C 加熱糊液の値は除外した。

$$L_0 = -1.02 + 28.6 \tau \cdot \eta' \quad \dots\dots\dots (6)$$

(寄与率 92.0%)

これより、曳糸性は緩和時間に関係し、更に粘性率とも関わることを示された。このように、澱粉糊液の粘弾性特性値と曳糸性の関係が明らかになったことにより、曳糸性は極めて粘弾性率と関わりが深いことが確かめられた。以上のことは、馬鈴薯澱粉糊液の 98°C 2 分、30 分、90 分加熱の、比較的均一な高分子分散系に近い糊液についてのみ成立したものであり、馬鈴薯澱粉の 80°C 加熱のものについては (6) 式は適用できなかった。このことから、分散状態の相違したものを統一的に表現することには困難な点が多いと考えられる。澱粉糊液のように加熱条件により分散状態が変化する粘稠食品については、段階を追って、微視的な性状との関連性も含めて曳糸性をとらえる必要があると考える。

要 約

濃度 2.0~5.0% (w/v)、加熱条件 80°C、98°C 2、30、90 分加熱の馬鈴薯澱粉糊液および濃度 5.0% (w/v)、加熱条件 98°C 2 分加熱のワキシコーンスターチ、コーン

Fig. 11 Relation between intrinsic spinnability and product of relaxation time and dynamic viscosity for potato starch pastes

Average speed of rod drawn up $\bar{v}$: 2.0 cm · sec⁻¹

Measurement temperature: 25°C

Heat condition:

Δ: 98°C 2 min, □: 98°C 30 min, ○: 98°C 90 min

スターチ、小麦澱粉糊液について、レオロメーターを用いた簡便な測定法により曳糸性を測定した。合わせて流動特性、動的粘弾性を測定し、曳糸性との関係を検討し、次のような結果を得た。

(1) 曳糸性は馬鈴薯澱粉糊液が最も顕著であり、ワキシコーンスターチ糊液でも幾分示された。しかしコーンスターチ、小麦澱粉糊液はほとんど曳糸性がみられなかった。

(2) 馬鈴薯澱粉において、80°C加熱に比べ98°C2分加熱糊液では曳糸性が増加し、それ以上の加熱条件については一定の傾向は見られなかった。また、いずれの加熱条件においても、澱粉濃度が高いほど曳糸性は増加した。

(3) 馬鈴薯澱粉糊液において、同一加熱条件の糊液では、粘稠性定数 K 、動的弾性率 G' 、動的粘性率 η' が増すほど曳糸性特性値 L_0 は増加した。

(4) 馬鈴薯澱粉98°C 2, 30, 90分加熱の分散が進んだ糊液において、同程度の動的粘性率 η' を示す糊液の間では、緩和時間 τ が増すほど曳糸性特性値 L_0 は増加した。更に、 L_0 と $\tau \cdot \eta'$ の間には $L_0 = -1.02 + 28.6 \tau \cdot \eta'$ の関係式が成立した。

文 献

- 1) 山本三三三: レオロジー, 第1版(棋書店, 東京), p. 166 (1965).
- 2) 中川鶴太郎: レオロジー, 第2版(岩波全書, 東京), p. 235 (1978).
- 3) NAKAGAWA, T.: *Bul. Chem. Soc. Japan*, **25**, 88 (1952).
- 4) NAKAGAWA, T.: *Bul. Chem. Soc. Japan*, **25**, 93 (1952).
- 5) 完戸俊助・伊藤良太: 日化誌, **81**, 1016 (1960).
- 6) 完戸俊助・伊藤良太: 日化誌, **81**, 1201 (1960).
- 7) 完戸俊助・伊藤良太: 日化誌, **85**, 9 (1964).
- 8) 平尾和子・村山祐子・赤羽ひろ・中浜信子: 家政誌, **36**, 10 (1985).
- 9) TAKAHASHI, R., OJIMA, T. and YAMAMOTO, M.: *Die Starke*, Nr 12/21 Jahrg, 315 (1969).
- 10) 赤羽ひろ・品川弘子・中浜信子: 家政誌, **32**, 594 (1981).
- 11) INAGAKI, H.: *J. Colloid Sci.*, **11**, 226 (1956).
- 12) 高橋礼治: 澱粉科学, **21**, 51 (1974).

(昭和60年9月24日受理)