濃厚アミロペクチン糊のゲルの硬化†

堀内久弥*・佐田朋存**

Formation of Hard Gel from a Thick Amylopectin Paste

(Mechanical Properties of Waxy Rice Cake, Mochi Part VIII)

Hisaya HORIUCHI* and Tomoari SADA**

* National Food Research Institute, Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries, 2-1-2, Kannon-dai, Tsukuba, Ibaraki 305

** Knorr Foods Co., Ltd., 976, Shimonoge, Takatsu-ku, Kawasaki 213

Rheological properties of aqueous amylopectin pastes at various concentrations were measured with three kinds of dynamic apparatus for Young's and shear modulus. A commercial waxy corn starch was used as the amylopectin paste after autoclaving at 120°C for 20 min. The paste, at concentrations ranging from 5 to 20%, changed into a turbid sol after storage at a temperature below 5°C for 3 days. There was a linear relationship between $\log G'$ and $\log C^2$. However, an amylopectin sol formed a hard gel at a concentration above 20%, and G' increased rapidly in proportion to C^{17} . Since the almost same values of G' for waxy corn starch were obtained as those for Shiratama mochi cake even at low concentration, it was suggested that amylopectin molecules might contribute to the establishment of hardness in the latter as in the former paste. The formation of hard gel for waxy corn starch depended on period of storage at a low temperature. A hyperbolic relationship between the setting time and the concentration of waxy corn starch was observed. It was revealed by phase microscopic observation that an increase of turbidity of the paste of waxy corn starch might be due to the development of micro-granules, suggesting that a phase-separated networks between the molecules might be involved.

(Received Jul. 25, 1988)

もちは典型的な粘弾性体で、その興味深いレオロジー的性質、あるいは実用的なテクスチャーについては最近いくつかのアプローチが見られる^{1)~6)}。しかし、もちが一夜にして石鹸、あるいはチーズのような固体に硬化してしまうことについては明確な説明がない。檜作⁷⁾は餅のように水分が少ない状態ではアミロペクチンでも脱水的な作用で老化が促進されると述べているが、釘宮らの報告⁸⁾はモチトウモロコシ澱粉糊と白玉粉糊に対する粘性の大きな多糖類の硬化抑制作用が一致していないことを指摘している。なお、アミロペクチンゲルの水分を散

逸しながら固化してゆく過程の速度論的な研究⁹⁾があるが、水を含んだゲル状での硬化には触れていない。

もちの主成分は巨大なアミロペクチンで、アミロペクチンの糊は通常、長時間流動性を保つ¹⁰⁾ものとされており、球状高分子が単純に会合して結晶性のミセルを作ったり、三次元構造のゲルを形成することは考えにくい。

ではなぜ、もちは固まるのであろうか。もちの濃度は通常 55% 位であるが、アミロペクチンの糊は高粘度のために従来はせいぜい 10% 前後の濃度範囲で報告されていた。従って檜作⁷⁾が指摘しているように、まず、そ

† もち生地の力学的性質 (第 8 報), (前報, 文献 12))

* 農林水産省食品総合研究所 (〒305 茨城県つくば市観音台 2-1-2)

** クノール食品株式会社研究部 (〒213 川崎市高津区下野毛 976)

の濃度差による分散分子あるいは粒子間の相互作用の相違に基づくことが考えられる。他方、もちには未分散の胚乳組織、あるいはデンプン粒などが多量に混合しているので、もちとアミロペクチンの糊との相違は粒子分散の効果¹¹⁾の相違によるのではないかという考え方も否定できない。

ここではアミロペクチン糊の濃度をできるだけもちに近づけて粘弾性を測定した結果、興味ある挙動を認めたので報告する。

実験方法

1. 試料

試料として高濃度の糊を多量に使用するので、アミロペクチンをデンプンから抽出せずに、市販のワキシーコーンスターチ（日本食品加工）をそのまま使用した。所定濃度（5～45%）のデンプンを水に懸濁し、湯煎付きのマグネチックスターラー上で攪拌しつつ加熱する。糊化開始温度で攪拌子が動かなくなるので、取り出して電子レンジ（三菱電機、RO-2100）に入れ、80秒間、発泡を避けて断続的に加熱した。これでは透明になるが、さらにレトルトパウチ（アルミラミネートフィルム製、16×23 cm）に入れてシールし、オートクレーブ中で120℃、20分間加熱した。徐冷30分後に取り出し、水冷してから開封し、手動練り出し機を通して円筒型（直径2 cm、高さ3 cm）の成形器に充填した¹²⁾。低濃度の場合には直接、ずり振動型（後記（2））の測定セルに注入した。濃度は加熱鉄板による予備膨化法¹⁾で水分含量を測定して乾物で表わした。

2. 測定方法

(1) 動的ヤング率, E'

冷蔵庫内で72時間冷却後、成型器から取り出した円筒型試料を、自作の極低周波動的粘弾性測定装置¹²⁾の上下方向振動の加振器台にシアノアクリレート系接着剤（アロンアルファ®）で接着し、上端は応力測定用のUゲージに接続しているフランジに接着した¹²⁾。シリコン油中での試料の伸縮振動のひずみ-応力関係は、ストレージオシロスコープとパーソナルコンピュータにより複素弾性率として演算する方法¹³⁾を用いて、20℃、1～100 Hz間で測定した。測定値のヤング率, E' は弾性率の3倍則 $E=3G$ により剛性率, G' に換算した。

(2) 動的剛性率, G'

低濃度の試料は柔らかくて成型できないので、17.1～23.6%の試料はずり振動位相差法の市販装置（東洋精機製作所製レオログラフゾル-H、測定範囲, $G'=10^1\sim$

10^4 Pa）のセルに注入後、固定して冷蔵庫で老化させ、20℃で、3、10、30、100 Hzの測定を行った。さらに、17.1%以下の低濃度では72時間冷蔵庫で老化後に、同じずり振動型で低粘度用粘弾性測定装置（東洋精機製作所製レオログラフゾル、測定範囲, $G'=10^0\sim10^3$ Pa）のセルに注入して3 Hzで測定した。いずれも試料セルの上部をシリコン油で覆い、試料の乾燥を防止した。

経時変化の測定はレオログラフゾル-Hのサーモモジュールを使用して、試料をセルに設定したまま、5.0℃で老化させ、所定時間ごとに20.0℃に上昇させて測定した。再び5℃に冷却して老化を続け、同一の濃度では詰め替えをしないで測定した。

実験結果と考察

1. 一定時間冷却したアミロペクチン糊の弾性率の濃度依存性

低濃度からの測定値が得られる3 Hzの数値をFig. 1に示した。測定法でも触れたように、濃度17%以下の糊はほとんどゾル状態であり、剛性率(G')はFig. 1

Fig. 1 Relationship between the concentration (C) and the dynamic modulus of pastes of waxy corn starch (○) and shirataki mochi (□) stored for 3 days in a refrigerator

The G' values were determined with three kinds of apparatus at 3 Hz and 20°C.

- (a) $G'_{sol} = 0.13 C^{2.1}$
- (b) $G'_{gel} = 2.2 \times 10^{-21} C^{17.6}$
- (c) $G'_{mochi} = 7 \times 10^{-40} C^{27}$

の注記(a)に示したように、濃度の2乗に比例して増加している。20~30%では濃度に対して急激な増加を示している。濃度を C で表わすと、高濃度では注記(b)に示したように、 $G' = C \times 10^{17}$ の関係が認められた。 $\log C - \log G'$ 図上での二本の回帰直線が交差する濃度を C_0 とすると、これは肉眼的に認められるゲル化の限界、20% とほぼ一致している。

従来、ゲル弾性率の濃度依存性には平井の4乗-2乗則¹⁴⁾¹⁵⁾という実験があり、濃度が極度に高い Xerogel では2乗をこす弾性率の急激な増加が認められている。ちなみに、平井の報告では3時間水冷後に透明な状態で測定されており、これは著者らが測定している、72時間冷却後に白濁して硬化した状態とは異なるものである。硬化した状態は本来の Lyogel またはゼリーとは異なるが、広義のゲルに入るものと考えた。最近の HERMANS の提案による $G - C/C_0$ 曲線^{16)~18)}は、ゲルの剛性率、 G がゲル化最低濃度 C_0 に規制されて、 C/C_0 が7以上になると、ゲル濃度、 C の2乗に比例して増加することを示している。本報 Fig. 1 の (b) の部分はこの曲線の初期部分— C/C_0 が1から始まる急傾斜の部分に相当するのではないかとみなされた。その領域の弾性率の大きさは、 C_0 の数値が異なるので当然、HERMANS の図よりかなり大きい。液体に弾性が認められる濃度に対して規定された C_0 であるが、拡大解釈すると、ゲル形成の急増にも適用できるのではなかろうかと考えられる。

さらに30%以上では G' がやや飽和するように回帰直線からはずれている。これも HERMANS の $G - C/C_0$ 曲線が1.5のところでは既に傾斜が緩み始めていることに対応しているのではないかと考えられる。HERMANS の式では $C/C_0 = 7$ 以上の高濃度で、 G が濃度の2乗に比例して増加が緩やかになる部分が現われるはずであるが、ここではその徴候が見られただけである。このように考えると、低濃度での弾性発現に対する HERMANS の濃度依存性の規則が、高濃度の固形性発現、すなわち硬化にも当てはまるように思われる。

アミロペクチン糊と同様に測定した白玉もちの濃度依存性は、直線(c)のようにさらに著しく大きく、同じ大きさの G' を示す濃度がアミロペクチン糊より高濃度に寄っていることから、硬化の作用はアミロペクチン糊の方が大きいと考えられる。しかも、オートクレーブで完全に分散した透明な糊自体が白玉もちと同様に固まるので、もちの硬化はアミロペクチン自体の硬化、すなわち老化に基づくものと考えられる。

上の結果は $\tan \delta$ では Fig. 2 のように示される。ゾル状態では $\tan \delta$ はほぼ一定とみなして回帰直線を引くと、ゲル化の最低濃度は G' から求めた時と同じく20%であった。

2. アミロペクチン糊の硬化時間の濃度依存性

前項では高濃度の糊に合わせて一律に冷蔵3日後に測定したが、弾性率の発現時間は糊の濃度に依存して変化することが当然考えられる。そこで濃度の異なる糊について調製直後から剛性率を経時的に測定した結果を Fig. 3 に示した。ここでは低濃度でもリサージュ図が第2象限に入らない10 Hz の測定値で表わした。 G' の経時変化はいずれもある時間から急増している。濃度の高い試料はゾル状態の G' が大きく、 G' が急激に増加し始める時間も早い。濃度が異なる場合の G' の経時変化は26.5%では指数曲線に合致したが、他は3次曲線となり屈曲点が規定できなかった。両対数グラフ上での近似直線が交差した点を屈曲点として、図から読みとった。この屈曲点はアミロペクチン糊が硬化する時間 t_c 、あるいは硬化時の弾性率 G'_c の大きさを示している。

Fig. 1 では一定時間冷却後に G' を測定したので、本図における18.1%のような低濃度では G' が急増する現象が認められなかったであろう。Fig. 3 の濃度範囲はこの測定装置の上下限であるが、低弾性用の測定機を使用すれば、さらに低濃度における経時変化を求めることができるであろう。しかしそれを測定するまで

Fig. 2 Relationship between the concentration and the loss tangent of the paste of waxy corn starch stored for 3 days

Legend is the same as in Fig. 1.

Fig. 3 Relationship between the dynamic modulus and the storage period in various concentrations of the paste of waxy corn starch at 5.0°C in the thermo-module of Rheograph Sol-H

Determination was carried out intermittently without resetting the sample at 10 Hz and 20°C.

もなく、この図から一見して、これらの特性値と糊の濃度との間に何か規則性が存在することが推察される。

そこでゲル化時の弾性率について、Fig 3 の近似直線の交点を濃度に対してプロットした (Fig. 4)。ゾルからゲルに変化する時の剛性率 G'_c とアミロペクチン糊の濃度との間に指数曲線の関係が認められた。縦軸に少し補正を行うと、回帰直線の寄与率が非常に高くなり (0.999)、アミロペクチンの濃度から G'_c を予測することが可能である。この時は図の (a) 線のように濃度のほぼ5乗に比例しており、一率に3日冷却後の挙動とはかなり異なっている。

これはゾル-ゲル転化の G'_c のみでなく、ゲルの硬化が進んだと考えられる t_c 後の一定時間、例えばゲル化所要時間の二倍の経過時間 $2 \times t_c$ をとってみると、その時の剛性率 G'_{2c} についても全く同じ関係が認められた (b)。Fig. 1 の場合は、Fig. 3 の各濃度曲線を縦に切ったものに相当し、Fig. 3 で例えば 9 hr と 24 hr における G' をそれぞれ読取ると、屈曲点から上の各3点

Fig. 4 Relationship between the concentration and the modulus (G'_c) at the setting of the paste of waxy corn starch

(a) G'_c represents the modulus at the intersection of the approximate lines in Fig. 3. (b) G'_{2c} corresponds to the modulus at the twice storage time on the setting.

$$(a) \quad G'_c + 14 = 2.52 \times 10^{-5} C^{4.9} \quad (r^2 = 0.999)$$

$$(b) \quad G'_{2c} + 140 = 2.74 \times 10^{-4} C^{4.8} \quad (r^2 = 0.999)$$

Fig. 5 Relationship between the concentration and the setting time of the paste of waxy corn starch

The setting time: see Fig. 3.

$$t_c = 6.38 \times 10^5 C^{-3.2} \quad (r^2 = 0.972)$$

はそれぞれ濃度の対数と比例しており、その勾配は 11 乗または 20 乗と著しく大きな値を示した。

ゲル化時間と濃度の関係は実用的な面から重要であろう。この場合の回帰の寄与率はあまり高くないが、(0.972) 双曲線の形になるものと考えられる。この線を外挿すると 10% の時には 380 h (16 日)、50% では 2.1 h ということになる。これは RING ら¹⁹⁾ が 10% アミロペクチンゾルを 2°C、60 日間静置した後に弾性率の発現を認めていることとやや異なるが、RING らは DMSO で分散していることから、分散度の相違によるものではないかと考えられる。

3. アミロペクチンゾルおよびゲルの弾性率の周波数依存性

周波数が異なる場合のアミロペクチン糊 (26.5%) の損失弾性率の経時変化を Fig. 6 に示した。損失弾性率の経時変化は G'' (Fig. 3) よりもやや小さいが、測定周波数による変化が大きく、高い周波数では大きな数値を示している。しかし、硬化が進むに従ってその差が小さくなってゆく。また、硬化時間 t_c の発現は周波数には影響を受けないものと考えられる。

硬化してゆく時のアミロペクチン糊のレオロジー的性質が、どのように変化してゆくかを検討するために、糊の異なる濃度および経過時間について、 G' と周波数との関係を Fig. 7 に示した。 G' が 10^4 Pa 以下では、たとえ Fig. 3 で G' -時間曲線が急増して、一見ゲル状に見えた 26.5% の 50 h 冷却のものも、 G' の周波数依存性は増加しており、ゲルではなくむしろゾルの挙動であることを示している。本来の硬化した強いゲ

Fig. 6 Changes in the loss modulus of the paste of waxy corn starch at a concentration of 26.5% during storage at 5.0°C

Legend: see Fig. 3.

Fig. 7 Effect of frequency on the dynamic modulus of the pastes of waxy corn starch at various concentrations and periods of storage

ルは G' が 10^5 Pa 以上の曲線にみられるように、Network 構造の形成により周波数依存性が平坦である¹⁷⁾とされている。ただし、本実験では 100 Hz で少し増加して、寒天-ゼラチン混合ゲル²⁰⁾、あるいは白玉もち¹²⁾の場合と同じく粒子の存在を示唆する挙動¹¹⁾が現れている。

この図は計らずもアミロペクチンの糊がゾルからゲルへの移行の過程で、濃度および時間関数として連続的に変化してゆくことを示すことができた。なお、図の下の方で 100 Hz の G' が低くなっているのは、この装置で共振が起きたか、あるいはその近傍にあったためではなかろうかと考えられる。

4. アミロペクチン糊の硬化の要因

濃厚なアミロペクチン糊が一定時間冷蔵後に急速に硬くなってくる現象は前項までに明らかになったが、その理由、機作は何によるのであろうか。はじめに述べたように、アミロペクチンは球状高分子で、線状高分子が形成するような分子が関与する Helix coil とか、強固な結晶状ミセルなどの生成は推察しがたいのである。

微細構造からの検討は別の機会に譲ることにして、ここでは白濁した糊の巨視的な観察から考察した。

Fig. 8 に示す写真 (b) は 13 日間冷蔵した 20% 糊を

Fig. 8 Microscopic observation of a paste of waxy corn starch
(a), Autoclaved; (b), stored for 13 days in a refrigerator; (c), ground after storage for 13 days in a refrigerator.
The unit of ten scales represents 27 μm .

位相差顕微鏡 (Olympus-BHB 333) で観察したもので、オートクレーブ直後 (a) には見られなかった大きな粒子状のものが現れている。この大きな粒子状のものは6日間冷蔵の頃には既に見られるが、非常に壊れやすく、遠心分離の際の希釈時の機械的な攪拌により、容易に (c) のような微粒子のみにになってしまう。これは小さな粒子状のものが相分離を起こしたような形で観察された。この微粒子には複屈折、あるいはヨウ素液による青色の染色が認められなかった。

分散状態からの澱粉あるいはアミロペクチンの球晶の再生は、既に土井・二国²¹⁾により報告されているが、本実験もこれに近い挙動ではなかろうかと考えられる。土井らが粒状で取り出しているのに対し、ここでは非常に弱い点が異なるが、機械的なずり圧力に耐える微粒子のかたさが時間とともに大きくなることは確実なようである。その相分離、すなわち沈澱の生成が微粒子となって現れたものと考えられる。この微粒子の生成から系全体のゲル化に至る過程がどのように進行するのか、球状高分子がどのように網目構造を作るのか、にわかに推察できないが、相分離したマイクロゲル、あるいは微細粒子の粒子分散を考えると、はじめに一つの可能性として述べたような、濃厚サスペンションと同様な凝集作用が果たす役割も大きいのではなかろうかと推察される。

要 約

アミロペクチン糊が長時間流動性を示すのに対して、それを主体とするもち生地が急速に硬化する現象が両者の濃度の相違によるものではないかと考え、高濃度アミ

ロペクチン糊の剛性率の挙動から検討した。オートクレーブで分散させたワキシーコーンスターチをアミロペクチン糊とみなし、3日間冷蔵後の5~45%糊の剛性率を3種類の測定機を使用して測定した。剛性率は20%を境に低濃度側で濃度の2乗に比例し、高濃度側では17乗に比例して急増した。アミロペクチンが20%以上で硬化し、その増加が急激であり、また同程度の弾性率が白玉もちより低濃度で得られることから、もち生地の硬化現象はアミロペクチン自体の老化によるものと考えた。

アミロペクチン糊の硬化には低温度での時間依存性があり、硬化時間と濃度の間に双曲線的な関係を認め、濃度から硬化時間が推定できた。またアミロペクチンのゾルからゲルへの移行過程を弾性率の周波数依存性から示した。さらにアミロペクチン糊の硬化時の白濁現象が相分離による微粒子の生成によるものであることを位相差顕微鏡による観察の結果から推察した。

本研究の概要は日本食品工業学会第35回大会 (1988年3月) において発表した。

文 献

- 1) 堀内久弥：農化，54，241 (1980)。
- 2) 柳瀬 肇・大坪研一・橋本勝彦：食総研報，45，1 (1984)。
- 3) 江川和徳・吉井洋一・谷地田武男：新潟食研報，22，29 (1987)。
- 4) 永島伸浩・川端晶子・中村道徳：澱粉科学，34，179 (1987)。
- 5) 稲場久二・畠中義雄・飯村普則・松村康生・森

- 友彦：日食工誌，35，15 (1988).
- 6) 渡辺紀之・五十野善信・藤本輝雄：日本食品工業学会第 35 回大会講演要旨集，p. 51，東京 (1988).
- 7) 檜作 進：食品工業，1969 1 下，89，1969 2 下，83 (1969).
- 8) 釘宮正往・酒井宏美：広島食工試研報，13，19 (1974)，釘宮正往・前梶健治・酒井宏美：広島食工試研報，14，1 (1977).
- 9) 村上良一：澱粉科学，26，223 (1979).
- 10) 中村道徳：澱粉科学，21，81，230 (1974).
- 11) 堀内久弥：食糧-その科学と技術，28，27 (1989).
- 12) 堀内久弥：農化，61，1417 (1987).
- 13) 黒河内邦夫・杉山純一・堀内久弥：日食工誌，35，191 (1988).
- 14) HIRAI, N.: *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, 33, 21 (1955).
- 15) 後藤廉平・平井西夫・花井哲也：レオロジーとその応用 (共立出版) p. 173 (1962).
- 16) HERMANS, J.: *J. Polym. Sci.*, Part A, 3, 1859 (1965).
- 17) MORRIS, E.R.: "Gums and Stabilisers for the Food Industry", 2, ed. by PHILLIPS, G.O., WEDLOCK, D.J. and WILLIAMS, P.A., Elsevier Applied Sci. Publishers, London/New York, p. 57 (1983).
- 18) 西成勝好：ニューフードインダストリー，29，(9) 74 (1987).
- 19) RING, S.G. and ORFORD, P.D.: "Gums and Stabilisers for the Food Industry", 3, ed. by PHILLIPS, G.O., WEDLOCK, D.J. and WILLIAMS, P.A., Elsevier Applied Sci. Publishers, London/New York, p. 159 (1986).
- 20) HORIUCHI, H. and SUGIYAMA, J.: *Agric. Biol. Chem.*, 51, 2171 (1987).
- 21) DOI, K. and NIKUNI, Z.: *Die Stärke*, 14, 461 (1962).

(昭和 63 年 7 月 25 日受理)