キサンタンガム水溶液中におけるでんぷん 糊化挙動の動的粘弾性測定

関 根 正 裕^{*,+}

Measurement of Dynamic Viscoelastic Behavior of Starch during Gelatinization in a Xanthan-Gum Solution

Masahiro SEKINE^{*,+}

** Saitama Research Institute of Food Technology, 2-133
Suehiro, Kumagaya-shi, Saitama 360*

*+ Now : Saitama Research Institute of Industrial Technology
3-10-1 Kizaki, Urawa-shi, Saitama 338*

A method for measuring the dynamic viscoelastic behavior of starch during gelatinization was developed. In this measurement, starch was gelatinized after dispersed in an aqueous gel of 2% xanthan-gum solution, in order to simulate the gelatinization in solid food. Initially, peak and terminated temperatures of gelatinization were obtained from the curves of G' and G'' , and were equivalent to those by DSC. Starch granules were not disintegrated in this heat process, so the suspension turned to be a gel formed by swelled starch granules. Therefore, the viscoelasticity after gelatinization showed the characteristics of starch granules, and was merely influenced by the xanthan-gum solution concentrated and existed in crevices of the gel structure. The strain of vibration at dynamic measurements had to be minimized, or the curves of G' and G'' were transformed. The specific values of temperature and viscoelasticity obtained from the curves of G' and G'' made difference clearly among the varieties of starches. Influences of starch concentration on the viscoelasticity were different from the varieties of starches each other. (Received Mar. 6, 1995)

糊化によって高い粘弾性を示すでんぷんは、麺類、飯類、菓子類等の固形食品の粘弾性に影響し、食品の品質を左右する。でんぷんの粘弾性を評価するには、ビスコグラフ、プラストグラフ、動的粘弾性測定装置¹⁾等を用いて、でんぷん糊のレオロジー的性質を調べる方法とでんぷんゲルを調製したり、実際に食品に加工して、固形状態で粘弾性を調べる方法がある。このうち、前者は、装置化され、容易で再現性の高い測定が可能であるが、でんぷんの粘弾性は糊化条件によって異なるため²⁾、固形食品中の性質を直接、評価するものではない。また、後者は、固形食品に対するでんぷんの影響を評価できるが、操作に熟練を要することや測定時間の長さが問題と

なる。このように固形食品の品質と密接につながるでんぷんであるが、固形食品に対する加工適性を簡単に評価する手段は少ない。そこで、これらのでんぷんに対して、実用的な粘弾性指標を得る手段の開発を目的として、固形食品中のでんぷんの糊化を実験的に再現し、糊化過程における動的粘弾性挙動の測定を試みたので報告する。

実 験 方 法

でんぷん：市販食品加工用のウルチ系穀類でんぷん（コムギ、トウモロコシ、ウルチ米）、モチ系穀類でんぷん（モチ米、ワキシコーン）及びイモ類でんぷん（バレイショ、タピオカ、サツマイモ）を用いた。

* 埼玉県食品工業試験場（〒360 埼玉県熊谷市末広 2-133）

+ 現在：埼玉県工業技術研究所（〒338 埼玉県浦和市木崎 3-10-1）

キサントランガム水溶液：キサントランガム（SIGMA 製，Practical Grade）を蒸留水に分散させ、一夜、4℃に保持した後、100℃で10分間加熱し、さらに充分混合して均質なゲルとした。

粘弾性測定用試料：キサントランガム水溶液にでんぷんを分散させ、減圧下にて攪拌混合し、粘弾性測定に供した。

動的粘弾性測定：微小ズリ振動式の動的粘弾性測定装置³⁾に昇温連続測定機能を付加した装置⁴⁾を用いた。本装置はカップ状セルに詰めた試料に上下方向の振動を与え、上面からセル中央に差し込んだセンサーブレードへの振動伝播から動的弾性率 (G')、動的損失 (G'') 及び損失正接 ($\tan \delta$) を導くものである。粘弾性値の線形性はリサージュ図の形状から確認した。上面開放部をシリコンオイルで覆い、測定中の水分蒸散を防いだ。以下に基本的な測定条件を示す。

キサントランガム濃度 2% (w/v)

デンプン濃度 10% 及び 33% (w/w)

加振振幅 50 μm ，加振振動数 2 Hz，試料厚 5 mm

昇温速度 1℃/分，測定温度範囲 25～90℃

ビスコグラフ：定法⁵⁾に従って測定した。でんぷん濃度は、最高粘度が 600～800 ブラベンダーユニット (BU) の範囲内となるよう 4～10% (w/w) の範囲で調整した。

示差走査熱量分析 (DSC)：でんぷんに水を加え、でんぷん濃度を 33% (w/w) とし、2時間放置後、示差走査熱量計を用いて測定した。吸熱反応の開始、ピーク及び終了温度を糊化の開始、ピーク及び終了温度とした⁵⁾。

走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察：動的粘弾性測定途中の試料を取り出し、寒剤（ドライアイス-エタノール）中で凍結させ、真空凍結乾燥した後、低真空 SEM により非蒸着で観察した。

実 験 結 果

1. 動的粘弾性挙動測定用試料の調製

キサントランガム水溶液は濃度 2% (w/v) 以上であれば測定中におけるでんぷんの沈澱や分離を防ぐことから、試料調製用の分散媒に 2% (w/v) キサントランガム水溶液を用いた。室温から 80℃までの温度域における 2% キサントランガム水溶液の G' 及び G'' は、それぞれ、 $3.0 \times 10^8 \text{ Nm}^{-2}$ 及び 7.0 Nm^{-2} で安定しており、これに各種でんぷんを加えた試料の糊化開始前の G' 及び G'' は、でんぷん濃度 10% で、 $3.8 \sim 4.0 \times 10^8 \text{ Nm}^{-2}$ 及び $8.3 \sim 9.4 \text{ Nm}^{-2}$ となり、でんぷん濃度 33% では、 $0.9 \sim 1.2 \times 10^8 \text{ Nm}^{-2}$ 及び $2.2 \sim 3.3 \times 10^8 \text{ Nm}^{-2}$ となった。これらの試料

を用いて、でんぷんの加熱時粘弾性挙動を測定した結果、試料は常に均質な状態で推移し、Fig. 1 に示したような加熱時粘弾性挙動を再現性よく得ることができた。ただし、でんぷん濃度が低いと、糊化後に沈澱が生じたり、部分的に不均質となる場合があるが、一般に穀類ででんぷんで 10% (w/w) 以上、イモ類ででんぷんで 3% (w/w) 以上のでんぷん濃度であれば防ぐことができた。また、50% (w/w) の高でんぷん濃度の試料でも、充分脱気して昇温中の気泡発生を防げば、問題なく測定することができた。

2. でんぷんの加熱時動的粘弾性挙動及び状態変化

Fig. 1 にキサントランガム濃度 2% におけるコムギでんぷんの加熱時動的粘弾性挙動を示した。昇温を開始しても、 G' 、 G'' 及び $\tan \delta$ は、しばらく変化がなく、ほぼ一定であったが、55℃付近からほぼ同時に上昇開始した。 $\tan \delta$ が最も低い温度でピークに達し、次に、 G'' がピークに達し、 G' のピークはさらに遅れた。 G' のピーク付近から、 G'' 及び $\tan \delta$ の低下は緩やかとなり、さらに高温域になると $\tan \delta$ の変化は、ほとんどなくなった。

Fig. 2 に上記試料測定中の状態変化を示した。SEM による観察の結果、昇温開始前には、ほぼ球形の生でんぷん粒が密集した状態であったが、 G' ピーク温度になるとでんぷん粒が膨潤し、やや変形して互いに密着した状態となり、90℃に達しても、この状態はほとんど変化しなかった。また、試料の外観は、 G' ピーク温度付近で白色ペースト状から半透明のゲルに速やかに変化した。

Fig. 1 Dynamic viscoelastic behavior of wheat starch during heating in a xanthan-gum solution

—, G' ; ---, G'' ; $\tan \delta$

Measurement conditions

Xanthan gum conc., 2% (w/v); Starch conc., 33% (w/v); Oscillation, strain 1%, frequency 2 Hz; Heating rate, 1℃/min

Fig. 2 Change of wheat starch during the measurement by scanning electron microscopy ($\times 500$)

(a) before heating, (b) at the peak of G' , (c) at 90°C

Measurement conditions were the same as those in Fig. 1.

3. 加熱時粘弾性挙動に対するキサンタンガムの影響

2% (w/v) キサンタンガム水溶液に対してアミロース (SIGMA 製, Potato) を順次, 5% (w/v) まで添加したが, G' 及び G'' にほとんど変化はみられなかった. また, DSC による糊化開始, ピーク及び終了温度は, 同一でんぷん濃度であればキサンタンガム水溶液の有無による違いはなかった. さらに, Fig. 3 に示したように, いずれの種類のでんぷんも, G' ピーク値にキサンタンガム濃度の増加による影響はほとんどみられなかった. G' ピーク以後の各温度における G' 及び G'' も同様であった.

4. 加熱時動的粘弾性挙動に対する測定条件の影響

動的粘弾性測定における歪率の影響を Fig. 4 に示した. 加振振幅を変え, 歪率を大きくするとそのピーク温度付近の G' が低下し, G'' のピークは逆に上昇した. しかし, 昇温途中で振幅をもとに戻すと, 以後の G' 及び G'' は最初の挙動に戻った. また, 加振振動数を 2 Hz より高くした場合, 上昇開始後の G' 及び G'' が高くなるが, 全体的な曲線形状はほとんど変化しなかった. 昇温速度を $0.5 \sim 2.0^\circ\text{C}/\text{分}$ の範囲で変化させたが, G' 及び G'' の挙動はほとんど変わらなかった. また, 90°C 以上に加熱すると試料に気泡の発生や上面の乾燥が起こり, 測定不能となる場合が生じた.

5. 加熱時動的粘弾性挙動と他糊化曲線の比較

各種でんぷんの G' 曲線及び同一でんぷん濃度で測定した DSC による糊化開始, ピーク及び終了温度を Fig. 5 に示した. また, 常法で測定したビスコグラムも示した. G' 曲線は, DSC の結果とよく対応しており, G' の

Fig. 3 Influence of xanthan gum concentration on the peak of G'

●, wheat; △, corn; □, potato; ★, tapioca; ▽, waxy corn

Measurement conditions were the same as those in Fig. 1.

上昇開始温度は, いずれのでんぷんも糊化開始温度と一致し, G' のピーク温度もほとんどの場合, 糊化終了温度と一致した. また, G' は糊化ピーク温度の付近で顕著な上昇を示した. 一方, ビスコグラムの場合, モチ系穀類でんぷん及びイモ類でんぷんでは, 粘度上昇開始温度が糊化開始と比較的近かったが, ウルチ系穀類でんぷんでは粘度上昇開始が糊化開始よりかなり遅れた.

6. 各種でんぷんの加熱時動的粘弾性挙動

でんぷん濃度 10% (w/w) 及び 33% (w/w) における各種でんぷんの G' 曲線を Fig. 6 及び Fig. 7 に示した. G' 曲線はでんぷんの種類によって大きく形状が異なり,

G' の上昇開始温度、ピーク温度及び G' ピーク値に差がみられた。 G'' 及び $\tan \delta$ についても、各曲線の形状、 G

Fig. 4 Influence of strain on dynamic viscoelastic behavior of wheat starch during heating

—, G' ; ----, G''

Strains of oscillation are shown in this figure. Other measurement conditions were the same as those in Fig. 1.

Fig. 5 G' curves and viscograms of various starches

—: G' , ----: Viscogram, V (or ^): Initial peak and terminated temperature of gelatinization by DSC in order of temperature. W, wheat (10%); C, corn (10%); R, rice (10%); WR, waxy rice (7%); WC, waxy corn (7%); P, potato (4%); T, tapioca (7%); SP, sweet potato (10%); Values in (): starch conc. at viscography

Measurement conditions of G' were the same as those in Fig. 1. Vertical scales in several curves were coordinated to be of the same changes at gelatinization.

Fig. 6 Viscoelastic behavior of various starches during heating at 10% (w/w) of starch concentration

Symbols were shown in Fig. 5.

Other measurement conditions were the same as those in Fig. 1.

Fig. 7 Viscoelastic behavior of various starches during heating at 33% (w/w) of starch concentration

Symbols were shown in Fig. 5.

Measurement conditions were the same as those in Fig. 1.

G' ピーク以後の G'' 及び高温域における $\tan \delta$ 値等に差がみられた。また、穀類でんぷんの G' ピーク値及びそのときの G'' 値は、でんぷん濃度 10% ではイモ類でんぷん及びモチ系穀類でんぷんより低い、33% ではこれらより高くなり、粘弾性のでんぷん濃度依存性が他のでんぷんと異なることが示された。

考 察

キサンタンガム水溶液を分散媒としたでんぷん懸濁液を試料に用いたことにより、測定中におけるでんぷんの

沈澱を防ぐことができた。水性ゲルのキサンタンガム水溶液は、通常の糊化温度より高い80℃付近まで安定した粘弾性を示すため⁹⁾、少なくとも糊化開始までは、でんぷん粒をゲル中に保持して沈澱を防いだと考えられる。また、SEM観察結果から、糊化が進行すると膨潤でんぷん粒同士の接触によるゲル構造が形成されるものと推定されるが、キサンタンガム水溶液の粘弾性が低下する80℃以上では、この試料状態になるため、沈澱が起こらなくなると考えられる。試料中のでんぷん濃度が低いと糊化後に沈澱等が生じるのは、でんぷん粒の体積分率が低く、試料全体に様なゲル構造が形成されないためと考えられる。沈澱等の生じない最低濃度が穀類でんぷんとイモ類でんぷんで異なったのは、でんぷん粒の膨潤度が異なるためと考えられ、穀類でんぷんで10%、イモ類でんぷんで3%が測定可能なでんぷん濃度範囲の下限ということになる。さらに、この方法は、50%の高でんぷん濃度でも測定可能であり、大抵の固形食品中のでんぷん濃度を再現できることが示された。

まず、これらの動的粘弾性挙動に対するキサンタンガムの影響について検討した。DSCによる糊化開始温度、ピーク及び終了温度は、キサンタンガムの有無によって変化せず、糊化の温度特性は、キサンタンガムの影響を受けないことが確認された。粘弾性値については、測定開始から糊化開始までの間、試料を均質なゲル状態に保つためにキサンタンガム水溶液の性質を利用していることから、当然、キサンタンガムの影響を受ける。この時点の試料は、液体中に硬い粒子を分散させた状態であり、このような粒子分散系の粘弾性には、一般に、分散粒子の体積分率と分散媒の粘弾性が関与する⁷⁾。本方法の場合、これらではでんぷん濃度とキサンタンガム水溶液の粘弾性にあたり、でんぷん粒の膨潤時には、それに伴うキサンタンガム水溶液の濃縮によって粘弾性変化が増幅されることになる。糊化開始による変化が比較的精度よく検出されたのはこのためと考えられる。

糊化開始後には、前述の通り、膨潤したでんぷん粒間で新たなゲルが形成されるため、キサンタンガムの影響は、糊化開始前のものと異なる。動的粘弾性挙動から、ゲルが形成されるのは、 G'' ピーク温度付近と推定されるが、これ以後、キサンタンガム水溶液は、粒の連なる骨格構造の隙間に存在する形になると考えられる。このゲルを均一な球が最密充填した状態と仮定すると、でんぷん濃度33% (w/w) で測定した場合、でんぷんの体積分率は約20% (実測値) から4%に増加し、キサンタンガム水溶液のキサンタンガム濃度は6%に濃縮された

ことになる。80℃以下における6%キサンタンガム水溶液の G' 及び G'' はそれぞれ $2.0 \times 10^2 \text{ Nm}^{-2}$ 及び $3.0 \times 10 \text{ Nm}^{-2}$ (実測値) と、でんぷんを含む試料のピーク値のわずかに1/10~1/50である。キサンタンガム濃度を変化させても、 G' ピーク値にほとんど変化がないのは、このためと考えられ、糊化後の粘弾性は、ゲルの骨格を構成するでんぷん粒の粘弾性を示すと考えられる。また、キサンタンガム水溶液にアミロースを加えても粘弾性変化は検出されないことから、でんぷんとキサンタンガムの間に、ガラクトマンナンとキサンタンガムの間にみられるような顕著な相互作用⁹⁾はなく、キサンタンガムが溶出したアミロースや膨潤したでんぷん粒に作用して試料の粘弾性に影響を及ぼす可能性の少ないことが示された。

次に、この動的粘弾性挙動に対するでんぷんの影響について検討した。動的粘弾性挙動とDSCの比較から、 G' 、 G'' 及び $\tan \delta$ の上昇開始温度が糊化開始温度に、また、 G'' のピーク温度が糊化終了温度に対応することが示された。 G' のピークで糊化が終了したことは、試料が透明化したことから確認された。さらに、糊化ピーク温度も G' 曲線の変化度合いから推定できることも示され、糊化の温度特性に関しては、動的粘弾性挙動の測定によって、DSCとほぼ同等の情報を得られることが示された。ビスコグラムによる粘度変化が他の方法による糊化の温度特性値よりも高温側にずれたのは、ビスコグラフ測定時のでんぷん濃度が低く、糊化時の膨潤度が低い穀類でんぷん等では、粘度変化の検出が遅れるためと考えられる。

糊化開始から終了までの間は、粒ごとに糊化温度の異なるでんぷん粒が徐々に糊化するため⁹⁾、糊化でんぷんと未糊化でんぷんが混在した状態となることから、この粘弾性挙動は、でんぷん粒の粘弾性変化だけでなく、その比率の変化、即ち、糊化温度の分布にも影響を受けると考えられる。糊化終了温度以後については、全てのでんぷん粒が膨潤し、ゲル構造に均等に関与するものと推定され、試料の粘弾性は、その時点の膨潤でんぷん粒の性質を示すと考えられる。また、糊化終了後の温度上昇による G' 及び G'' の低下度合は、ゲルの粘弾性の温度依存性を評価する際の指標となる。糊化終了後、高温域になると $\tan \delta$ は安定し、その値はでんぷんの種類により異なることが示されたが、 $\tan \delta$ は、巨視的物性を支配する実用的な無次元の関数であり¹⁰⁾、ゲルの内部構造の変化を捕える指標といわれ¹¹⁾、米でんぷんに関して、品種特性に基づく指標になることも報告されている¹²⁾。本方法における $\tan \delta$ も、異種でんぷん間の粘弾性の違

いを特徴づける指標として有効と考えられる。

動的粘弾性測定における測定条件の中では、特に歪率が糊化後の粘弾性挙動に影響することが示された。この原因としては、内部構造の可逆的な破壊、あるいは、試料とセンサーブレード間の一時的なスベリ等が考えられるが、いずれにしろ、歪率をできるだけ小さくする必要のあることを示すものである。他の測定条件も、粘弾性挙動に対して、多少、影響したが、糊化挙動に対する評価に影響する程ではなく、常に一定条件に設定すれば、問題はないと思われる。

各種でんぶんの加熱時動的粘弾性挙動を比較した結果、 G' 曲線の形状、上昇開始温度及びピーク温度、 G' のピーク値等によって、各でんぶんの糊化の特徴及びその違いを明瞭に示すことができた。また、 G'' 及び $\tan \delta$ によってもその違いは示された。穀類でんぶんとイモ類でんぶんの間にでんぶん濃度による粘弾性値の逆転がみられたが、これは、膨潤でんぶん粒の組織構造が異なることを予想させる現象である。ビスコグラフ最高粘度の濃度依存性がでんぶんの種類によって異なることは知られているが¹³⁾、今回の方法では、測定可能な濃度範囲も広く、種類間の差異が特に顕著に示された。

要 約

固形食品中におけるでんぶんの糊化を実験的に再現して、糊化過程における動的粘弾性挙動の測定を試みた。

- 1 測定中でんぶんの分離を防ぐため、2% (w/v) キサンタンガム水溶液にでんぶンを分散させて測定した結果、穀類でんぶんで 10% (w/w) 以上、イモ類でんぶんで 3% (w/w) 以上のでんぶん濃度で測定可能となり、50% (w/w) の高でんぶん濃度においても測定可能であった。
- 2 糊化の温度特性値及び糊化後の粘弾性値にキサンタンガムの影響はほとんど認められなかった。
- 3 G' の上昇開始及びピーク温度は DSC による糊化の開始及び終了温度とほぼ一致した。
- 4 動的粘弾性挙動は測定時の加振振幅によって影響

されるため、最小にする必要があった。

- 5 動的粘弾性挙動から得られた糊化温度特性値、粘弾性値に異種でんぶん間の差異がよく示された。
- 6 穀類でんぶんとイモ類でんぶんの粘弾性の濃度依存性の違いが明確に示された。

本研究を遂行するに当たり、貴重な御助言を頂いた農林水産省食品総合研究所元食品物性研究室堀内久弥博士並びに杉山純一博士、現計測工学研究室菊池佑二博士並びに乙部和紀氏に深謝致します。また、SEM 観察に協力頂いた当研究所小口正浩氏に深謝致します。

文 献

- 1) ELIASSON, A.C.: *J. Texture Stud.* 17, 253 (1986).
- 2) 二國二郎・中村道徳・鈴木繁男編：澱粉科学ハンドブック、(朝倉書店、東京)、p. 226 (1977).
- 3) 杉山純一・黒河内邦夫・堀内久弥：日食工誌、37, 61 (1990).
- 4) 関根正裕・原田勝利・小島登貴子・鈴木敏正：埼玉食品工業試験場業務報告、p. 50 (1991).
- 5) 中村道徳・貝沼圭二編：生物化学実験法 19 澱粉・関連糖質実験法、(学会出版センター、東京)、p. 163 (1990).
- 6) 西成勝好・矢野俊正編：食品ハイドロコロイドの科学、(朝倉書店、東京)、p. 102 (1990).
- 7) NIELSON, L.E.: 高分子と複合材料の力学的性質、(化学同人、京都)、p. 234 (1976).
- 8) DEA, I.C.M., MORRIS, E.R., REES, D.A., WELSH, E. J., BANES, H.A. and PRICE, J.: *Carbohydr. Res.* 57, 249 (1977).
- 9) 久下 喬：澱粉科学、39, 51 (1992).
- 10) FERRY, J.D.: 高分子の粘弾性、(東京化学同人、東京) p. 33 (1964).
- 11) 赤羽ひろ・原田佐和子・中浜信子：家政誌、36, 484 (1985).
- 12) 乙部和紀・杉山純一・菊池佑二：食科工、42, 85 (1995).
- 13) 今井 徹・小林東夫・柴田茂久：食総研報、52, 47 (1988).

(平成 7 年 3 月 6 日受理)