仙草 (*Mesona procumbens* Hemsl.) 水抽出物を加えた デンプン糊のゲル化現象

堀内久弥*・張 璟芳*・高橋由利子*・村 清司*・徳江千代子*

Gelation of Starch Paste Cooked with Crude Extract of Labiate Herb (*Mesona procumbens* Hemsl.)

Hisaya HORIUCHI*, Ching-Fang CHANG*, Yuriko TAKAHASHI*, Kiyoshi MURA*
and Chiyoko TOKUE*

*Department of Nutritional Science, Faculty of Applied Bioscience, Tokyo University of Agriculture,
1-1-1 Sakuragaoka, Setagaya-ku, Tokyo 156-8502

Crude extract of *Mesona procumbens* Hemsl. (CEM), dark brown liquid was extracted with a weak alkaline from dried labiate herb grown in Taiwan. When tapioca starch was cooked rapidly with dilute CEM solution, sticky cold paste formed hard gel like agar. The gel is one of the popular desserts in Taiwan. Rheological behaviors of the gel were investigated. The cooking viscosity by Rapid Visco-Analyzer and the dynamic modulus of cold paste body were increased as the concentration of CEM. The optimum concentration of CEM was 2% for $\tan \delta$, but of starch was saturated at 5% for G' . The similar behaviors of gel were recognized as for potato and waxy corn starch. However, it was no effect on the crude extract of Japanese perilla. Therefore, the gelling effect to starch paste may be the characteristic of *Mesona* herb. When the same process was applied to the paste that was completely dispersed in an autoclave, it did not form a gel. It appears that the gelation needs to existence of swollen starch granules, though it was glutinous starch of amylose free. Higher modulus of the gel was obtained at pH 7.0 and by dialysis of CEM. (Received Dec. 15, 1999; Accepted Apr. 7, 2000)

仙草 (*Mesona procumbens* Hemsl.)¹⁾ は、シソ科仙草属 (*Labiatae Mesona*) の1年草あるいは多年生双子葉植物である²⁾。インドから東南アジア、中国南部、マレーシア地域に2・3種が分布する。台湾では新竹、嘉義など西南部の平原および山地(1000 m 以下)に広く栽培されている³⁾。中国本土、台湾では乾燥した茎葉を水で煎じたものが薬用として暑気あたり、高血圧、筋肉痛、関節炎の解消に利用されている。さらに、この煎汁に比較的薄いタピオカデンプンを加えて糊化し、冷却すると褐色の寒天様のゲルとなり、ポピュラーなデザートとしての利用が台湾の食品加工業界では注目されている⁴⁾。

仙草の化学成分については炭水化物の分析例があり⁴⁾、ガラクトース、グルコース、ウロン酸、アラビノース、ラムノース、キシロースなどの存在が報告されてい

るが、これらの構成糖がどのような多糖類を形成しているかについては明らかにされていない。またデンプンとのゲル化機構については走査電子顕微鏡の観察から、膨潤したデンプン粒子がゲルの網目構造の格子で囲まれていることが指摘されている⁵⁾が、その機作についてはいまだ不明である。いずれにしてもデンプンと仙草水抽出物とのゲル化についての知見は不十分といわざるをえない。本報告は、そのままではゲル化しないタピオカのような粘性の大きい“long”と呼ばれる⁶⁾デンプンを、仙草抽出物と糊化、冷却すると寒天様の堅いゲルになる現象について、レオロジー的挙動を研究した結果の一部について報告する。なおゲル弾性率の温度依存性などについては続報に、成分分析については別報で報告の予定である。

* 東京農業大学応用生物科学部栄養科学科 (〒156-8502 東京都世田谷区桜丘 1-1-1)

実 験 方 法

1. 試料

(1) 仙草多糖類の抽出

乾燥した草体を台湾省高雄県六龜郷から取り寄せ、種子を含まない草体全部を細断した。その約 100 g を 2 l のセパラブルフラスコにとり、全体が浸るまで 0.14 N 炭酸水素ナトリウムを加え、湯煎またはマントルヒーターで 80℃ に 4 時間加熱し、ガーゼで濾過した。さらに濾紙で濾過した濾液をロータリーエバポレーターで減圧濃縮し、エタノールを 70% まで加え 1 夜放置後生じた沈殿を遠心分離で集めた。アセトンを加えて脱水乾燥した粉末を粗抽出物 (crude extract of Mesona, 以下 CEM と呼ぶ) とした。収量は約 12%, 濃褐色で熱湯に溶け、やや粘稠な液体となった。

(2) シソ多糖類の抽出

仙草はシソ科の植物で葉の形はシソ (*Perilla frutescens* Britton) とはやや違うが、花の形態、茎などはシソによく似ているので、同様にデンプンをゲル化する作用の発現を期待して、長野県産赤シソの葉から (1) と同様に抽出した粗抽出物 (crude extract of perilla, 以下 CEP と呼ぶ) を得た。

(3) デンプン

タピオカ、ジャガイモ、モチトウモロコシなどのデンプンは平成 10 年 3 月、松谷化学工業株式会社より入手した。

2. CEM-デンプン糊の調製と糊化粘度の測定

(1) Rapid Visco-Analyzer による糊化

C.C. Yang ら⁵⁾⁷⁾ は 2% タピオカデンプンとともに急速な加熱糊化 (95℃, 1 分) を行っているが、安定した糊ができると考えられる Rapid Visco-Analyzer, Foss Co. (RVA) を用いて、できるだけ急速な糊化条件を検討した。まず適当な RVA ビスコグラムが得られるデンプン濃度として 6% を定め、液量 25 ml で 50℃ から加熱した。

i) 通常、デンプンの糊化試験に使用する 5℃/分の昇温速度で 95℃ まで加熱し、そのまま 7 分間保ち、同速度で冷却した。前後の攪拌を含めて全体で 29 分を要した。

ii) 昇温速度を最高の 9℃/分に、加熱保持時間を 1 分間とし、i) と同速度で冷却し、19 分で終了した。

iii) RVA は冷却過程でも熱が持続するので、ii と同速度で加熱し、95℃ で直ちに取出して外部で急冷し、RVA の加熱を 6 分に留めた。

iv) さらに加熱時間を短縮するために、iii でタピオ

カデンプン糊が最高粘度を示す 86℃ で取り出し、加熱時間を 5 分とした。

糊化粘度は RVA ファイルを MS-Excel に読み替えて時間-温度曲線を作成した。

(2) 急速加熱糊化法による CEM-デンプン糊の調製

RVA iv) よりさらに早い加熱操作条件として、C.C. Yang ら⁵⁾⁷⁾ の加熱条件—沸騰湯煎で短時間に糊化する操作を機械化することを試みた。容器は RVA のアルミ製円筒とプラスチック攪拌器を用い、同期モーターとギアヘッド (オリエンタルモーター, 2SK 4GN-A/2GN9 K) で RVA に近い 166 rpm で攪拌する装置を組立て、Fig. 1 のように外径 1 mm のシース熱電対を容器外側に耐熱性シリコンゴム (信越シリコン, RTV ゴムコンパウンド KE 45 T) で接着し、かつ厚く盛り上げて容器内の温度を 0.1℃ デジタル温度計 (応用電子工業, U-5130 T) で測定した。25 ml の試料を注入して回転が安定した後に沸騰湯煎を下から持ち上げて容器の上まで浸けた。約 1 分で内部は 95℃ に到達したので、直ちに湯煎を下げた。当然、ここでは粘度図形は得られない。

操作条件の精度として 95.0℃ 到達までの加熱時間を測定すると、デンプンと CEM のみの場合、58 回の調製

Fig. 1 Illustration of mixing apparatus for the rapid pasting

を通した平均時間、標準偏差、その変動係数はそれぞれ 74.2 秒、 ± 6.63 秒、8.9% となり、糊化条件として満足できるものと考えられた。この時間は pH 調整など他物質が加わったり、他の処理を加えると変わってくる。たとえば、オートクレーブ処理した糊の再糊化では同様に 12 回の平均調製時間は 91.0 秒、 ± 12.20 秒、13.4% と増加した。これは粘度増加による熱拡散率の低下によるものと考えられる。なお本調製法を使用した実験は付記しない限り、以下すべて同一条件で 3 回以上測定した平均値を用いた。

(3) CEM-デンブengelの pH 調節と透析

CEM 分散液自体の pH は 9.5 を示したが、抽出時に添加した炭酸水素ナトリウムが加熱により分解して炭酸ナトリウムとして残存しているためと考えられる。2% CEM 分散液を酢酸で中和して pH 8~4 の分散液を作り、これに 5% タピオカデンブengelを加えて pH 調整 CEM ゲルを作製した。

また炭酸ナトリウムの影響を検討するために、CEM を加えないデンブengelに炭酸ナトリウムを 0.1 M から 1/5 ずつ段階的に希釈して添加すると pH は Fig. 6 のように低下した。これは炭酸ナトリウムの解離度が小さいために希釈により 0.001 M 以下では蒸留水の pH に近づいたと考えられる。

なお 2% CEM 分散液をセルロースチューブに詰めて室温の純水中で透析後、濃縮乾燥して使用した。

(4) デンブengel粒子の完全分散試料の調製

デンブengel粒子の存在効果を検証するために、10% タピオカデンブengelをオートクレーブ中に 125°C (1.3 kg/cm²) で 1 時間完全に分散させたデンブengel糊を調製し、乾燥せずに糊のまま同様の操作で再度、急速加熱、冷却した試料を調製した。

3. 仙草-デンブengelの粘弾性測定

糊化が終了した糊は、直ちに 10.0°C に設定したずり振動型動的粘弾性測定装置レオグラフゾル (東洋精機製作所) のセルに注入、セットし、そのまま 1 時間後に 2 Hz の複素弾性率 $G^* = G' + iG''$ を測定した。

実験結果および考察

1. デンブengelの糊化粘度に対する仙草抽出物の影響

糊化条件を変えても RVA 糊化曲線の形はいずれもほぼ同じとみなされたので、RVA 図形の図示は割愛した。水懸濁液の対照に対して CEM を加えたものは最高粘度が明らかに増加したが、糊化開始温度は加熱速度が早くなるとやや高くなる傾向が見られたものの、加熱速度ご

Fig. 2 Relations between peak viscosity of RVA and CEM concentration (6% tapioca starch)

Symbols : (●) ; Pasting rate of 5°C/min., total in 29 min., (●) ; 9°C/min., total in 19 min., (○) ; 9°C/min., total in 6 min.

とでは CEM の添加により影響は受けないとみなされた。

デンブengel糊についてはビスコグラムの最高粘度とデンブengel濃度の間に両対数での比例関係が成立することが知られている⁸⁾が、デンブengel濃度の代わりに CEM 濃度をとって見たところ、0.5% 以上で糊化速度ごとに、CEM 濃度の対数と最高粘度の対数との間に Fig. 2 のようにほぼ比例関係が認められ、糊化速度の速い方が粘度の高い糊が得られることが示唆された。

2. 糊化デンブengelの複素弾性率に対する CEM および CEP 濃度の影響

Fig. 3 に RVA で糊化したゲルの 1 時間冷却後の動的粘弾性をまとめて示した。2 時間後の測定値もほぼ同程度の数値を示したので、この調製条件でのゲル化はさほど急速には進まないと考えられる。糊化条件 i, ii とも CEM の添加で糊の動的弾性率 G' は増加しているが、10¹ Pa 程度であった。弾性率と損失弾性率の比 $G''/G' = \tan \delta$ はゲルの粘性的性質を示すもので、数値が小さいほど堅い感じのゲルとみなされる。ここでは 0.4 前後を示し、 G' , $\tan \delta$ の数値から見て堅いゲルとはいえない。しかし、iii の急速加熱では対照ゲルの弾性率は長時間加熱のものより 3 倍くらい高い数値を示し、それ以上に CEM の添加で G' が大きく増加した。iv では弾性率の増加はさらに著しい。文献^{4,5,7)}では CEM 添加量 0.5% 前後にゲルの堅さの極大値が示されているが、CEM 濃度による G' の極大は認められなかった。加熱速度を速め

Fig.3: Relations between CEM concentration, storage moduli, G' and loss tangents, $\tan \delta$ of the gel (10.0°C) prepared at various pasting rates of RVA

Each symbol shows as a result of single determination.

Symbols: $\bigcirc$, $\triangle$; G' and $\tan \delta$ of pasting rate of 5°C/min., $\bullet$, $\blacktriangle$; the parameters of 9°C/min., $\bigcirc$, $\triangle$; the parameters of 9°C/min., total in 6 min., $\square$, ∇ ; the parameters of 9°C/min., total in 5 min. (final temp. at 86°C).

たものの $\tan \delta$ は 0.5% 添加で急減した。 $\tan \delta$ の 0.5% に破砕強度の極大に相当するものが表れたのではないかと考えられる。

シソ葉から抽出した CEP とタピオカデンプンを急速加熱糊化法で調製したゲルの動的粘弾性は、Fig. 4 の $\bullet$ で示したように無添加に比べて G' は明らかに低下し、 $\blacktriangle$ で示した $\tan \delta$ はやや増加しており、仙草のようなゲル化効果は認められなかった。デンプン糊をゲル化する作用は仙草抽出物特有のものではないかと考えられた。

3. CEM-デンプンゲル弾性率の濃度依存性に及ぼすデンプンの種類の影響

ジャガイモデンプンはタピオカデンプンと似た粘稠な糊を作ること知られているので、ジャガイモデンプンに対する CEM のゲル化効果を調べてみたところ、Fig. 4 の $\bigcirc$, $\triangle$ で示したように、 G' , $\tan \delta$ ともタピオカと似た挙動が認められた。

Fig. 3 で加熱速度の効果が認められたので、急速加熱

Fig. 4 Concentration dependence of CEM (to 3% potato) or crude extract of perilla (CEP, to 6% tapioca) to complex moduli, G^* of starch paste prepared by the use of the method of rapid pasting

Symbols: $\bullet$, $\blacktriangle$; G' and $\tan \delta$ of tapioca-CEP gel, $\bigcirc$, $\triangle$; the parameters of potato-CEM gel.

糊化法で調製したゲルの平均測定値を Fig. 5 に示した。標準偏差は各点とも記号の大きさより小さいので表示しないが、 G' の変動係数は 2.1~9.8% であった。弾性率は CEM の濃度に比例して増加することが認められた。この数値は 7.3% の外国米デンプン糊⁹⁾ などと同程度である。 $\tan \delta$ も CEM 2% 以上ではほぼ一定の数値 0.23 に到達しており、この濃度以上で強いゲルになっているとみなされた。

デンプン糊のゲル化は一般にアミロースが関与すると考えられている¹⁰⁾ ので、アミロースを含まないモチトウモロコシデンプンに対しては仙草のゲル化効果が表れないであろうとみなして検証実験を行った。糯種デンプンは粘度が低いので濃度 10% とし、急速加熱糊化法による糊のゲルについてタピオカデンプンと同様に測定した結果を Fig. 5 の $\bullet$, $\blacktriangle$ で示した。タピオカデンプンと同様に CEM 濃度に比例して弾性率の増加が認められたが、CEM 濃度に対する増加率はタピオカよりやや低

Fig. 5 CEM concentration dependence of G^* of 5% tapioca and 10% waxy corn starch paste with CEM (rapid pasting)

Symbols show the average of more than 3 measurements. The standard deviations are included within the area of symbols.

Symbols: $\circ$, $\triangle$; G' and $\tan \delta$ of tapioca starch-CEM gel, $\bullet$, $\blacktriangle$; the parameters of waxy corn starch-CEM gel.

かった。一方、 $\tan \delta$ は2%で最低となり、タピオカと同一の0.23前後を示し、CEM 2%以上の添加で明らかにゲル化していることが認められた。

アミロペクチンのみからなる糯種デンブでもゲル化が認められたことは分散したアミロースがこのゲル化に関与していないことを示唆するもので、CEMのデンブengel化機作を考える上で興味ある現象と考えられる。

4. CEM-デンブengelの弾性率に対するpH依存性および共存塩の影響

Fig. 6に示したように酢酸でpHを調整したゲルの弾性率はpH 7.0で無調整の2.5倍と鋭いピークを示した。これはアガロース、ゼラチンなどのゲル¹¹⁾に比べて G' のpH安定性は低い。 $\tan \delta$ はpHに依存しなかった。つまり G'' は G' に比例して変化することを表している。

CEMを含まない5%タピオカデンブに炭酸ナトリウムを添加したゲルの動的弾性率は、白丸で示したようにpH依存性はほとんど認められなかった。また $\tan \delta$ はCEMが存在するものより大きく、ややゾル状に近づいたとみなされる。またCEMを中和すると酢酸ナトリウムになると考えられるので、CEM添加ゲルと同じ操作でpH 7に調整したデンブについて測定した結果を $\odot$ と $\diamond$ で示したが、前記の炭酸ナトリウム混合デンブゲルとほぼ同じ数値となった。このことからCEM中に

Fig. 6 pH dependence of G^* of starch paste with CEM (rapid pasting, 2% CEM, 5% tapioca starch)

Symbols: $\bullet$, $\blacktriangle$; G' and $\tan \delta$ of the paste with CEM, each pH was adjusted with acetic acid, $\circ$, $\triangle$; the parameters of the paste without CEM, the pH was brought by only dilution one-fifth by one-fifth of 0.1 M sodium carbonate, $\odot$, $\diamond$; the parameters of the paste without CEM, 0.1M sodium carbonate was neutralized to pH 7.0 with acetic acid.

残存する炭酸ナトリウムおよび中和のために添加した酢酸は単独ではデンブをゲル化させる作用はなく、CEMに含有される多糖類がゲル化の主役を担っていると考えられる。

CEMには炭酸ナトリウムが残存しており、それを透析して除去した試料を測定したが、Table 1のように透析時間が短くても、対照条件のものより弾性率が増加し、 $\tan \delta$ は低下したので透析によりゲルは堅くなったものとみなされた。これは炭酸ナトリウムの除去によるpHの低下あるいは少糖類などの除去によるのではないかと考えられる。

Table 1 Effect of dialysis

	G' (Pa)	$\tan \delta$
Control	50.3 ± 1.5	0.223 ± 0.008
Dialysis for a night	90.5 ± 0.8	0.133 ± 0.003
Dialysis for 4 days	91.1	0.133

5% tapioca starch, rapid pasting, 2% CEM.

Fig.7 : Effect of concentration of tapioca starch to G' of the gels with CEM (0.5% CEM) and the effect of pre-dispersion of starch (125°C, 1 hr.)

Symbols : ○, △ ; G' and $\tan \delta$ of CEM-starch gel, ●, ▲ ; the parameters of pre-dispersed starch paste with CEM, ◐, ▲ ; the parameters of pre-dispersed starch paste without CEM.

5. CEM ゲルの弾性率に対するタピオカデンプンの濃度依存性とデンプンの分散による影響

Fig. 7 に示したように、CEM の濃度を 0.5% と一定にして、タピオカデンプンの濃度を変えたときにはデンプン濃度の対数とともに弾性率は増加し、5% 以上でやや飽和した。

一方、 $\tan \delta$ はデンプン濃度 5% で最小を示したが、高濃度の時にやや増加し、ゲルとしてはやや粘潤になったのではないかとみなされる。CEM とデンプンが適当な比率の時に強いゲルが形成されるのではないかと考えられる。

緒言で引用した CEM-デンプンゲルの観察⁵⁾、および RVA 法による糊化速度の速い方が弾性率が高く、通常、未崩壊デンプン粒を含むときは強いゲルができる¹²⁾ ことから、CEM によるデンプンのゲル化におけるデンプン粒子の存在の重要性が示唆される。そこでデンプン

粒子の形がない場合にはゲル化しないことを下記のように検証した。Fig. 7 に示したように完全分散試料の弾性率は 10^0 Pa のオーダーに留まり、通常より 1 桁以上小さな数値でゲル化は認められなかった。また $\tan \delta$ も著しく大きな数値を示し、CEM を加えない分散デンプン糊とほぼ同様の粘稠液とみなされた。このことから仙草-デンプンのゲル化にはアミロースの線状の構造は重要な役割を果たすものではなく、たとえ糯種デンプンであっても、デンプン粒が残存していることが必要ではないかと考えられる。

要 約

台湾産の乾燥仙草から弱アルカリ性で濃褐色の粗抽出物 (CEM) を得た。CEM 自体ではゲル化しないが、薄いタピオカデンプンとともに急速糊化、冷却すると寒天様の強いゲルになる。この現象をレオロジー的に研究した。タピオカデンプンと糊化したとき、RVA 粘度、ゲルの動的弾性率が増加した。ジャガイモデンプン、モチトウモロコシデンプンでも同様に CEM 濃度に比例して増加する挙動が認められたが、 $\tan \delta$ からは CEM 濃度は 2% でよく、デンプン濃度は 5% で飽和した。日本産シソ抽出物ではデンプンをゲル化させる作用は認められず、この作用は仙草抽出物特有のものと考えられる。タピオカデンプンをあらかじめ完全分散して CEM と再糊化するとゲル化しないので、このゲル化には膨潤したデンプン粒子が必要と考えられる。CEM の pH を 7.0 に調整し、あるいは CEM を透析するとより強いゲルが得られた。

終わりに当たり、RVA、およびレオログラフゾルを借用させて頂いた農林水産省食品総合研究所の関係者に御礼申し上げます。またタピオカデンプンおよびモチトウモロコシデンプンは松谷化学工業株式会社より恵与されたもので、記して感謝の意を表します。

文 献

- 1) J. MATSUMURA and B. HAYATA : *J. College of Science*, Imperial Univ. Tokyo, Japan. **22**, 306 (1906)
- 2) 堀田 満ら編集, 世界有用植物事典 (平凡社, 東京), p. 677 (1989)
- 3) M.F. HU and L.F. LIN : *J. Agric. Res. China*, **34**, 157 (1985)
- 4) Chi-Chuen YANG and Shin-Hao HUANG : *Food Sci. (Taiwan)*, **17**, 260 (1990)

- 5) Chi-Chuen YANG, Li-Hung CHEN and Cheng-Yi LI : *Food Sci.* (Taiwan), **12**, 29 (1985)
 - 6) 中川鶴太郎：澱粉科学ハンドブック，二國二郎監修，中村道徳・鈴木繁男編（朝倉書店，東京），p. 46 (1977)
 - 7) Chi-Chuen YANG, Shin-Hao HUANG and Cheng-Yi LI : *Food Sci.* (Taiwan), **14**, 317 (1987)
 - 8) C.A. ANKER and W.F. GEDDES : *Cereal Chem.*, **21**, 335 (1944)
 - 9) H. HORIUCHI and T. TANI : *Agr. Biol. Chem.*, **30**, 457 (1966)
 - 10) 奥野員敏：米の科学，竹生新治郎監修（朝倉書店，東京）p. 61 (1995)
 - 11) 渡瀬峰男：日食工誌，**25**, 556 (1978)
 - 12) J. HOFSTEE and A.H.A. de WILLIGEN : *Food-stuffs their Plasticity, Fluidity and Consistency*, ed. by G.W. Scott-Blair (North-Holland Publishing Co., Amsterdam), (1953) ; 二国二郎・伊勢村寿三・福場博保訳：新食品学（朝倉書店），p. 21, (1955)
- (平成 11 年 12 月 15 日受付，平成 12 年 4 月 7 日受理)
-