キサンタンガムゲルマトリクス中における高濃度 デンプンの動的粘弾性測定

関根正裕*・堀内久弥**

Evaluation of Viscoelasticity of High Concentrated Starch Suspension Using Dynamic Viscoelasticity Measurements in Xanthan-gum Gel Matrices

Masahiro SEKINE* and Hisaya HORIUCHI**

* Saitama Industrial Technology Center, Northern Laboratory Suehiro 2-133,
Kumagaya Saitama 360-0031

** Tokyo University of Agriculture, Faculty of Bioscience Sakuragaoka 1-1-1,
Setagaya, Tokyo 156-8502

Viscoelasticity behavior of starches originated from various botanical sources during gelatinization was examined using the gel-dispersed dynamic viscoelasticity measurement (GDVM), which measures the viscoelasticity behavior of starches in a gel matrix during gelatinization. These results were compared with viscosity characteristics obtained from rapid visco-analysis (RVA). Viscoelasticity characteristics of starches were classified into root, glutinous grain, nonglutinous grain, and bean starches, using viscoelasticity modules (G' , G'' , $\tan \delta$) obtained by GDVM at 6.6%, 10% and 33% starch concentration. It was explained using the revised Kerner's equation that GDVM viscoelasticity characteristics were reflected by the viscoelasticity of starch granules but that of xanthan-gum solutions. Viscoelasticity characteristics of starches except nonglutinous grain starches indicated mechanical properties of starch granules even if obtained at considerably low starch concentration. However, those characteristics of nonglutinous grain starches, swelling powers of which are relatively low, did not indicate the same properties when obtained at below 20% starch concentration. The starches were classified with viscosity characteristics of RVA as same as by GDVM. G' and G'' at 6.6% starch concentration and G' at 10% were significantly correlated with all viscosity characteristics of RVA, and had the maximum correlation with final viscosity.

(Received Nov. 28, 2000 ; Accepted Feb. 14, 2001)

部分的に微結晶を発達させた多結晶の粒状構造を持つデンプンは、水中で加熱されると粒内に水分を取り込み、通常の高糖類ゲルに比較して格段に高い粘弾性を持つ膨潤デンプン粒となる。高水分固形食品（ゲル状食品）に含まれるデンプンは、膨潤デンプン粒の状態であり¹⁾²⁾、その粘弾性は食品の力学的性質に強い影響を与える³⁾。カマボコ製造時にデンプンを加えるとゼリー強度

が向上するが、粒構造を機械的に破壊したデンプンでは、その効果は全く得られず¹⁾、また、化学処理を行ったデンプンや種類の異なるデンプンを使用すると、ゼリー強度に対する効果が変化することが報告されている⁴⁾。力学的性質に対するデンプンの補強効果は、ソーセージやチョップドハムにおいても得られる³⁾。カマボコに対するデンプンの効果はデンプン粒の吸水による魚肉ゲル

* 埼玉県工業技術センター北部研究所（〒360-0031 埼玉県熊谷市末広 2-133）

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

の濃縮による影響とする報告⁵⁾もあるが、カマボコに吸水性のない粒子を添加しても補強効果を得られることから⁶⁾、デンプン粒の粘弾性による効果は否定できない。

デンプンの力学的性質に関する品質評価試験で最も普及しているのは、ビスコアミログラフや迅速粘度分析(RVA)による加熱時連続粘度測定である。これらの試験で得られる粘度曲線は、粘度特性と糊化温度特性の両面から、デンプンの糊化を特徴づけ、類別することができる。しかし、これらの測定では、用いるデンプン懸濁液のデンプン濃度が低く、また、測定中に膨潤デンプン粒が崩壊するため⁷⁾、直接、デンプン粒の性質を知ることは難しい。膨潤デンプン粒の力学的性質は、食品加工の視点から見て重要であるが、現状では、デンプンあるいはデンプン質原料の一般的な品質評価試験にこれらの評価し得るものは、見あたらない。

筆者らは、キサンタンガム水溶液に分散させたデンプンの糊化過程における動的粘弾性挙動(Gel-dispersed dynamic viscoelasticity measurement: GDVM)を測定することにより、高濃度でデンプン粒を崩壊させずに粘弾性測定できることを示した⁸⁾。この方法は、少量のデンプンを用いて糊化における温度特性と膨潤デンプン粒の力学的特性を知ることのできる実用的な品質評価手段として期待できる。

前報⁹⁾では、GDVMによる糊化温度特性について検討したが、本報告では、GDVMにより植物起源の異なる各種デンプンに対して、異なる濃度で膨潤デンプン粒の粘弾性評価を行い、各デンプンの類別化を試み、さらに、得られた粘弾性値とRVA法による粘度特性値との関連についても検討した。

実験方法

1. 試料

デンプン：ジャガイモデンプン13種、タピオカデンプン6種、サツマイモデンプン2種、モチトウモロコシデンプン4種、モチ米デンプン2種、トウモロコシデンプン2種、ウルチ米デンプン2種、小麦デンプン2種及び緑豆デンプン1種の市販加工用デンプンを使用した。

2. 水分

130℃・2時間乾燥法を用いた。

3. ゲル分散動的粘弾性測定(Gel-dispersed dynamic viscoelasticity measurement: GDVM)による糊化温度特性

動的粘弾性測定システム(レオログラフマイクロ、東洋精機)の一部を改造して、連続測定及びプログラム式

Fig. 1 GDVM curves of potato starch at 33% starch concentration

A solid line indicates G' ; a broken line, G'' ; for 33%; the mark "○", $\tan \delta$.

Fig. 2 RVA viscosity curves of potato starch measured at 6.6% starch concentration

A solid line indicates RVA viscosity; a broken line, temperature of sample.

温度制御を可能にした測定装置を用い、前報⁹⁾と同様に測定した。Fig. 1には、デンプン濃度33%におけるジャガイモデンプンのGDVM結果を示した。

4. 迅速粘度分析法(RVA)による糊化温度特性

ラピッドビスコアナライザー(Newport Scientific)を用い、種子デンプン及び根茎デンプンを含む各種デンプンの糊化特性を比較する際、一般的に用いられる方法¹⁰⁾により糊化時粘性挙動を測定した。

6.6% (W/W) デンプン懸濁液25gを測定セルに入れ、50℃で1分間保持した後、95℃まで、6.43℃/分で昇温させ、8分間保持した。その後、-6.43℃/分で50℃まで冷却し、さらに50℃で17分間保持した。Fig. 2にジャガイモデンプンのRVA粘度特性を示す。RVA粘度曲線の最初の昇温過程と95℃で保持中に到達した極大点

Table 1 GDVM viscoelasticity of starches originated from various botanical sources

Starch (sample size)	6.6% starch G' (kPa)	Samples $\tan \delta$	10% starch G' (kPa)	Samples $\tan \delta$	33% starch G' (kPa)	Samples $\tan \delta$
Potato (13)	2.7	0.19	4.8	0.15	27.9	0.12
Tapioca (6)	2.1	0.16	3.4	0.14	20.0	0.13
Sweetpotato (2)	2.7	0.17	3.9	0.14	26.3	0.15
Waxy corn (4)	0.9	0.18	1.4	0.16	10.1	0.13
Glutinous rice (2)	1.3	0.17	2.0	0.14	6.9	0.13
Corn (2)	1.6	0.32	4.1	0.25	85.3	0.08
Rice (2)	1.4	0.34	3.7	0.29	80.2	0.08
Wheat (2)	1.1	0.36	2.7	0.32	108.2	0.09
Green gram (1)	2.2	0.25	5.2	0.19	90.8	0.15

GDVM : Gel-dispersed dynamic viscoelasticity measurement.

Values are means of the viscoelasticity at 80°C among the starches obtained from the same botanical sources.

の粘度を最高粘度 (PV), 95°C で保持中に最も低下した時点の粘度を最低粘度 (MV), PV と MV の差をブレイクダウン (BD), 50°C で 17 分間保持後の粘度を最終粘度 (FV) とした。

実験結果及び考察

1. GDVM による各種デンプンの粘弾性

各デンプンの 80°C における G' 及び $\tan \delta$ を植物起源ごとに分類し, その平均値を Table 1 に示した。Fig. 1 に示したように, ゲルの巨視的物性を示すとされる $\tan \delta$ ($=G''/G'$) は¹¹⁾, 80°C 付近ではほぼ一定となることから, 糊化によって形成されたゲルはこの温度付近で安定した状態にあると推定される。そのため, 80°C における粘弾性値はデンプン種類間のゲルの特性の違いを示すのに適当な指標となる。デンプン濃度 6.6% と 10% における G' は, 根茎デンプン (ジャガイモ, タピオカ, サツマイモ) と緑豆デンプンで高く, モチ系種子デンプン (モチトウモロコシ, モチ米) とウルチ系種子デンプン (トウモロコシ, ウルチ米, 小麦) で低かった。33% では, ウルチ系種子デンプンと緑豆デンプンで高く, 根茎デンプンとモチ系種子デンプンで低かった。また, 6.6% における G' の最大値は, 最小値の 3 倍程度であるが, 10% では 4 倍, 33% では, 15 倍以上となり, デンプン濃度が高いほど, G' は広範囲の値を示した。デンプン濃度 6.6% 及び 10% における $\tan \delta$ はウルチ系種子デンプンで高く, 根茎デンプンとモチ系種子デンプンで低かったが, 33% では, ウルチ系種子デンプンの方が低くなった。緑豆デンプンの $\tan \delta$ は各濃度とも中間的な性質を

示した。

80°C における各デンプンの G' と G'' を Fig. 3, Fig. 4 及び Fig. 5 に示した。根茎デンプン間や穀類デンプン間等の各粘弾性値単独では区別しにくい同類のデンプンについても, $G'-G''$ 平面の分布の違いとして明瞭に示された。モチ系種子デンプンと根茎デンプンは, 各濃度ともほぼ一直線状に分布し, 根茎デンプンの方がモチ系種子デンプンよりも高い粘弾性を示した。ウルチ系種子デンプンの場合, デンプン濃度 6.6% と 10% では, G'' が大きいために根茎デンプンより上方にずれて分布したが, 33% では, G'' が相対的に小さくなり, 根茎デンプンよりも下方にずれた。緑豆デンプンは, いずれとも離れていた。

以上の結果から, 異なるデンプン濃度の GDVM から得られる特定温度における粘弾性値 ($G', G'', \tan \delta$) を用いて, 植物起源ごとデンプンの粘弾性を特徴づけることができ, さらに採取した植物部位や成分の違うデンプンを明瞭に類別できることが示された。

2. ゲル分散動的粘弾性測定 (GDVM) によるデンプン粒の粘弾性評価

GDVM により形成されたゲルが膨潤したデンプン粒の集合体となることは既報⁹⁾にて示した。しかし, この状態においても, キサンタンガムは粒間に存在するため, その影響について検討する必要がある。Fig. 1 に示したように, G' の立ち上がり温度から G' のピーク温度までの間に $\tan \delta$ の急激な低下が観察される。この低下は, 糊化前には, キサンタンガム溶液の連続相にデンプン粒が懸濁した複合ゲル構造であるが, 糊化により膨潤

Fig. 3 GDVM viscoelasticity of various starches at 6.6% starch concentration

The marks "△" indicate root starches; "●", glutinous grain starches; "○", nonglutinous grain starches; "■", been starch.

Fig. 4 GDVM viscoelasticity of various starches at 10% starch concentration

Marks are the same as Fig. 3.

したデンプン粒が密集し、互いに付着した新たな複合ゲル構造に変化したためと推定される。

このような粒子状充填物を含む複合体の粘弾性は、一般に、修正 kerner 式 (式 1) により与えられる¹²⁾。

Fig. 5 GDVM viscoelasticity of various starches at 33% starch concentration

Marks are the same as Fig. 3.

$$\frac{G}{G_1} = \frac{1 + AB\phi_2}{1 - B\phi\phi_2} \quad (\text{式 1})$$

ただし、

$$A = \frac{7 - 5\nu_1}{8 - 10\nu_1}, B = \frac{G_2/G_1 - 1}{G_2/G_1 + A}, \phi = 1 + \frac{(1 - \phi_m)\phi_2}{\phi_m^2}$$

{G: 複合体の弾性率, G_1 : 連続相の弾性率, G_2 : 粒子の弾性率, ν_1 : 連続相のポアソン比, ϕ_2 : 粒子の体積分率, ϕ_m : 粒子の最大充填率}

Fig. 6 は修正 kerner 式により複合体の G' に対する分散粒子の粘弾性の影響を計算したものである。デンプン濃度 33% における GDMV でデンプンゲル層とキサンタンガムゲル層の水分含有率が最終的に等しくなるものと仮定し、そのときのデンプンの体積分率である 0.95 を最大充填率 ($\phi_{\max}$) とした。また、体積分率が 5% となるまで濃縮されたときのキサンタンガム溶液の弾性率である 10 kPa (濃度 30% における実測値) を分散媒の弾性率 (G'_m) として用いた。連続相のポアソン比 (ν_1) は、一般の多糖類ゲルで用いられる 0.5 とした。

これらの計算結果は、粒子の体積分率が高いほど、複合体の G' に対して粒子の G' が強く影響し、体積分率がある程度高ければ、複合体の G' と粒子の G' は、ほぼ直線の関係となり、連続相の粘弾性に影響されなくなること示している。均一径の剛体球では、最密充填率は 0.74 であるが、粒径が固定されず、柔軟性を有し、変形するデンプン粒の体積分率はより高くなることが予想さ

Fig. 6 Relationship between granules and the dispersed-granule composites in elasticity calculated using the revised Kerner's equation

Parameters in the equation are used as 0.95 for ϕ_m (the maximum value of ϕ_2); 0.5 for ν_1 (Poisson's ratio); and 10 for G_1 (elasticity of matrix). The marks "▽" indicate the result for ϕ_2 (volume fraction of granules)=0.6; "□", for $\phi_2=0.7$; "△", for $\phi_2=0.8$, "○", for $\phi_2=0.9$

れる。このような状態では、複合ゲルの粘弾性は、デンプン粒の粘弾性に比例し、キサンタンガムの影響は非常に小さくなると考えられる。実際、キサンタンガム濃度を変えても、デンプン濃度 33% で測定した GDVM の結果に差が生じないことを既報⁸⁾で確認している。デンプン粒の粘弾性に著しい差があれば、変形性の差から体積分率にある程度の差を生じることも予想されるが、デンプン粒の体積分率を実測するのは不可能であり、その影響を具体的に知ることはできない。Table 2 に示したように、一定の粘弾性を持つ粒子を含む複合体の粘弾性は、粒子の体積分率が小さくなれば低下し、その変化は体積分率の差 5% に対して 4~9% である。この差は、充填率を把握することが困難な粒状物の集合体に対する測定では避けられないのではないかと考えられる。また、デンプン粒の粒径分布の差が充填率に影響するなど、修正 kerner 式を実験系に当てはめる際には、他にも誤差を生む原因は存在する。さらに、粒子懸濁系の粘弾性は粒子充填率だけでなく、粒子径にも、多少は影響されるの

Table 2 Estimation of the elasticity of composite calculated using different volume fractions of granules

Volume fraction of granules (%)	Elasticity of composite (kPa)
70	29.6
75	32.5
80	35.6
85	39.2
90	43.4
(100)	(50.0)

Calculated using an improved Kerner's equation as 50 kPa for elasticity of granules and 10 kPa for elasticity of matrix.

Other constants are the same as Fig. 6.

で¹²⁾、種類によって粒径の異なるデンプンは、粘弾性に何らかの影響を受ける可能性もある。しかし、これらの誤差要因は、デンプン粒が食品の物性に寄与する場合にも同様に作用すると推察できることから、GDVM の粘弾性値は、これらの性質を総合して、食品中のデンプン粒の粘弾性を反映していると言える。

3. GDVM に対するデンプン濃度の影響

デンプン濃度 6.6% ~ 50% で測定した各種デンプンの

Fig. 7 Starch concentration-dependency of GDVM viscoelasticity

The marks "○", "□" and "△" connected by solid lines indicate G' of wheat, waxy corn and potato starches respectively. The same marks connected by a broken line indicate $\tan \delta$ of those starches.

Table 3 RVA viscosities of starches originated from various botanical sources

Starch (sample size)	Peak viscosity (RVU)	Minimum viscosity (RVU)	Break-down (RVU)	Final viscosity (RVU)
Potato (13)	404	120	284	143
Tapioca (6)	149	68	81	101
Sweetpotato (2)	159	88	72	118
Waxy corn (4)	154	65	90	69
Glutinous rice (2)	164	85	79	97
Corn (2)	87	64	26	97
Rice (2)	51	55	-4	91
Wheat (2)	26	41	17	82
Green gram (1)	98	84	14	163

Rapid visco-analysis were performed for 6.6% starch suspensions.

Table 4 Correlation between GDVM viscoelasticity and RVA viscosity

RVA viscosity	Viscoelasticity in GDVM					
	6.6% starch G' (kPa)	Samples G'' (kPa)	10% starch G' (kPa)	Samples G'' (kPa)	33% starch G' (kPa)	Samples G'' (kPa)
Peak Viscosity	0.75**	0.47**	0.60**	0.07	-0.42	-0.36
Minimum Viscosity	0.75**	0.52**	0.61**	0.14	-0.33	-0.28
Breakdown	0.74**	0.48**	0.60**	0.08	-0.41	-0.36
Final Viscosity	0.80**	0.72**	0.77**	0.43*	0.00	-0.03

** : Significant at 0.5% level, * : significant at 1% level (n=34)

G' 及び $\tan\delta$ をFig. 7に示した。デンプン濃度の増加に対して、 G' はいずれも上昇したが、 $\tan\delta$ の変化は、植物起源の違いにより異なった。ジャガイモデンプンとモチトウモロコシデンプンの $\tan\delta$ は、デンプン濃度6.6%でわずかに高いが、10%以上では、ほとんど変化しなかったのに対し、小麦デンプンの $\tan\delta$ は、デンプン濃度20%以下で急激に高くなった。サツマイモデンプン、タピオカデンプン及びモチ米デンプンの粘弾性値は、ジャガイモデンプンと同様の挙動を示し、ウルチ米デンプンとトウモロコシデンプンは、小麦デンプンと同様であった。これは、膨潤度の大きい根茎デンプンとモチ系種子デンプンでは⁹⁾、低い濃度でも、膨潤したデンプン粒間で十分に付着した複合ゲルが形成されるが、膨潤度の小さいウルチ系種子デンプンでは⁹⁾、デンプン粒間の付着が不完全となり、同様の複合ゲル構造が形成されないためと推察される。このような場合、前述の理論式の適用は、困難となり¹²⁾、懸濁液の性質に近いものになると考えられる。

以上の結果、膨潤度の高い根茎デンプンやモチ系種子

デンプンでは、低デンプン濃度においても、GDVMによる粘弾性値は、その濃度で膨潤させたデンプン粒の性質を反映するが、ウルチ系種子デンプンの場合、デンプン濃度20%以下で測定したGDVMの粘弾性値は、デンプン粒の性質を反映しないことが示された。

4. RVAによる各種デンプンの粘弾性

各デンプンのRVA粘度特性値を植物起源ごとに分類し、その平均値をTable 3に示した。各粘度特性値とも、ジャガイモデンプンが特に高い値を示し、モチ系種子デンプン及び根茎デンプンで高く、ウルチ系種子デンプンで低い傾向を示した。緑豆デンプンは、最終粘度以外は中間的な値であるが、最終粘度では最も高い値を示した。このように、やや不鮮明であるが、RVAによっても、GDVMとほぼ同様に各デンプンの特徴づけ、類別することが可能であった。

5. GDVM粘弾性とRVA粘度特性の関係

各デンプンのRVA粘度特性値とGDVM粘弾性値の相関関係をTable 4に示した。各RVA粘度特性値は、デンプン濃度33%におけるGDVM粘弾性値との間で

ほとんど相関を示さなかったが、デンプン濃度 6.6% における G' 及び G'' , 10% における G' に対しては有意な相関を示した。これは、デンプン濃度の低い GDVM では、RVA と同様に、膨潤デンプン粒等が懸濁した糊液の状態を測定するためと考えられる。また、RVA 粘度特性値は、これらのデンプン濃度の G' との間で高い相関を示しており、糊液の粘性だけでなく、弾性も反映することが示された。RVA 粘度特性値の中では、最終粘度が GDVM 粘弾性値に対して最も高い相関を示した。この理由として、最終粘度が最高粘度やブレイクダウンとは異なり、特定温度における粘度特性値であることが第一にあげられるが、さらに、最低粘度と比較して長時間攪拌されるため、デンプン粒の断片化やデンプン分子の溶出が全てのデンプンで十分に進行し、デンプン粒の崩壊の程度に差がなくなることも理由として考えられる。

RVA 粘度特性値がデンプン濃度 33% における GDVM 粘弾性値との相関を示さないのは、RVA 粘度特性値がデンプン粒の体積分率や液相の粘性に多く依存する懸濁液の粘弾性を示すのに対し、デンプン濃度 33% における粘弾性は、デンプン粒の粘弾性を反映するためと考えられる。

結論として、デンプン濃度 10% 以下で行う GDVM は、懸濁液の粘弾性を示す RVA に比較的对応するが、デンプン濃度 33% で行う GDVM は、デンプン粒子の粘弾性を強く反映するため、RVA とは別の挙動を示すのではないかと考えられる。固形食品中のデンプンを複合材料中の粒子状充填材として捉えたと、食品加工の実用面から、高濃度で行う GDVM の重要性は高いと言える。

要 約

植物起源の異なる各種デンプンの粘弾性をキサンタンガム溶液に分散させて糊化過程における動的粘弾性挙動を測定するゲル分散動的粘弾性測定 (GDVM) により求め、ラビッドビスコアライザー (RVA) を用いた測定による結果と比較した。

1. 3 種類のデンプン濃度で測定した GDVM から得た特定温度における粘弾性値 (G' , G'' , $\tan\delta$) を用いて、各種デンプンの粘弾性を特徴づけ、採取した植物部位 (根茎及び種子) 及びデンプン成分 (ウルチ及びモチ) により類別できた。
2. 高濃度の GDVM により得られた粘弾性値がデンプン粒の粘弾性を反映し、キサンタンガムの影響はほとんど受けないことを修正 kerner 式を用いて説明した。
3. 根茎デンプンやモチ系種子デンプンでは、低濃度においても、GDVM による粘弾性値は膨潤したデンプン粒の性質を反映するが、膨潤度の低いウルチ系種子デンプンでは、デンプン濃度 20% 以下になるとデンプン粒の粘弾性を反映しなかった。
4. RVA 粘度特性値も各種デンプンを GDVM 粘度特性値と同様に類別できた。デンプン濃度の低い G' は、各 RVA 粘度特性値 (最高粘度, 最低粘度, ブレイクダウン, 最終粘度) と有意な相関を示し、最終粘度との間で最も高い相関を示した。

文 献

- 1) 岡田 稔・山崎淳子: 日水誌, **23**, 476 (1957).
 - 2) 関根正裕・原田勝利: 日食工誌, **37**, 42 (1990).
 - 3) 高橋禮治: でん粉製品の知識, (幸書房, 東京), p. 125 (1996).
 - 4) 岡田 稔・山崎淳子: 日水誌, **25**, 440 (1959).
 - 5) 山澤正勝: 日水誌, **56**, 505 (1990).
 - 6) 岡田 稔・山崎淳子: 日水誌, **25**, 435 (1959).
 - 7) 桧作 進: 澱粉科学ハンドブック, 二国二郎監修, 中村道徳, 鈴木繁男編 (朝倉書店, 東京), p. 34 (1977).
 - 8) 関根正裕: 食科工, **43**, 683 (1996).
 - 9) 関根正裕・堀内久弥: 食科工, **48**, 321 (2001).
 - 10) H. JACOBS, R.C. EERLINGEN, W. CLAUWAERT and J.A. DELCOUR: Cereal Chem., **72**, 480 (1995).
 - 11) J.D. FERRY: 高分子の粘弾性, 祖父江寛訳 (東京化学同人, 東京), p. 33 (1964).
 - 12) L.E. NIELSEN: 高分子と複合材料の力学的性質, 小野木重治訳 (化学同人, 京都), p. 23 (1992).
- (平成 12 年 11 月 28 日受付, 平成 13 年 2 月 14 日受理)