

博士論文

化工澱粉のレオロジー特性に関する研究

平成19年9月

朝田 仁

化工澱粉糊化液のレオロジー特性に関する研究

目次

第一章 緒論

第一節	液体調味料への機能ニーズ	1
第二節	液体調味料のレオロジー特性（粘度）	3
第三節	液体調味料のレオロジー特性と増粘剤	8
第四節	液体調味料の増粘剤としての化工澱粉とその現状	13
第五節	液体調味料の生産工程と化工澱粉	16
第六節	化工澱粉の既往のレオロジー研究	19
第七節	本研究の目的	21
	参考文献	23

第二章 アセチル化リン酸架橋澱粉糊化液の流動特性に与える澱粉の化学変性程度の影響

第一節	目的	28
第二節	実験方法	29
	2.2.1. 化工澱粉試料の試作・調製	
	2.2.2. アミログラフ	
	2.2.3. 澱粉糊化液の調製	
	2.2.4. 糊化澱粉の粒度分布及び粒子径の測定方法	
第三節	流動特性測定装置及び流動パラメータの解析	31
	2.3.1. 流動特性測定装置	
	2.3.2. 流動特性の測定	
	2.3.2. 流動方程式及び流動パラメータの算出	
第四節	実験結果及び考察	35
	2.4.1. 各澱粉のリン含量	
	2.4.2. アミログラム	
	2.4.3. 化工澱粉糊化液の流動曲線	

2. 4. 4. 流動パラメータのリン酸架橋度依存性	
2. 4. 5. 糊化粒子径とリン酸架橋度の関係	
第五節 まとめ	52
参考文献	52
第三章 ヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉糊化液の流動特性に 与える澱粉濃度, リン酸架橋度及び由来澱粉種の影響	
第一節 目的	55
第二節 実験方法	56
3. 2. 1. 化工澱粉試料	
3. 2. 2. アミログラフ	
3. 2. 3. 澱粉糊化液の調製	
3. 2. 4. 流動特性の測定	
第三節 実験結果及び考察	58
3. 3. 1. アミログラム	
3. 3. 2. 化工澱粉糊化液の流動曲線	
3. 3. 3. 流動パラメータの澱粉濃度及び架橋度依存性	
第四節 まとめ	66
参考文献	68
第四章 ヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉糊化液の流動特性の ずり応力依存性	
第一節 目的	69
第二節 実験方法	70
4. 2. 1. 化工澱粉試料及び糊化液の調製	
4. 2. 2. アミログラフ	
4. 2. 3. 流動特性の測定	
4. 2. 4. 流動挙動と測定条件 (一定ずり応力の影響)	
4. 2. 5. 流動挙動と測定条件 (一時的な高ずり応力の負荷の影響)	
4. 2. 6. 流動挙動と測定条件 (静置時間の影響)	

第三節 実験結果及び考察	72
4.3.1. アミログラム	
4.3.2. ヒステリシスループ	
4.3.3. 流動挙動に与える一定ずり応力の影響	
4.3.4. 流動挙動に与える一時的な高ずり応力の負荷の影響	
4.3.5. 流動挙動に与える測定間隔の影響	
第四節 まとめ	86
参考文献	87
第五章 化工澱粉糊化粒子の膨潤に与えるずり応力負荷の影響	
第一節 目的	89
第二節 実験方法	90
5.2.1. 化工澱粉試料及び糊化液の調製	
5.2.2. ヒステリシスループ	
5.2.3. ずり応力の負荷	
5.2.4. みかけ粘度の測定方法	
5.2.5. 糊化澱粉粒子径及び粒度分布の測定方法	
第三節 結果及び考察	93
5.3.1. ヒステリシスループ	
5.3.2. ずり応力負荷の影響（流動性が増加する場合）	
5.3.3. ずり応力負荷の影響（流動性が減少する場合）	
第四節 まとめ	106
参考文献	107
第六章 化工澱粉糊化液の流動特性評価のための簡易測定法	
第一節 目的	109
第二節 実験方法	110
6.2.1. 化工澱粉試料の試作・調製	
6.2.2. 流動特性の測定	
6.2.3. 試験管傾斜法	

第三節 結果及び考察	113
6.3.1. 流動時間と化工澱粉濃度の関係	
6.3.2. 流動パラメータと流動時間の関係	
第四節 まとめ	121
参考文献	121
第七章 研究の総括と結論	123
謝辞	130

第一章 緒論

第一節 液体調味料への機能ニーズの現状

近年は、スーパーやコンビニエンスストアの惣菜を主体にして、惣菜（中食）産業が大きく発展してきており、2005年度では約7兆円の市場を形成するまでになってきている¹⁾。この成長の要因は、①世帯構成人員の減少（核家族化の進展）、②単独世帯の食の外部化率の上昇、③女性就労者の増加、④食行動の変化などが挙げられる²⁾。この惣菜（中食）産業の市場拡大は、食品工業（製造・物流）にも多大な影響を与えており、①輸入食品の増加、②食品製造の海外シフト、③食品の安全・安心のための履歴、④加工技術の高度化・複雑化、⑤食品物流ネットワークの再構築などが起こってきている。特に、②食品製造の海外シフトと④加工技術の高度化・複雑化に関しては、惣菜業界だけでなく惣菜産業に関与する調味料業界にも波及してきている。

惣菜に大きく関与する液体調味料としては、焼肉のたれ、うなぎのたれを始めとするたれ、ソース類、そうめんやそば用のつゆ類、サラダ用のドレッシングなどがあるが、こうした、焼肉のたれ、つゆ、ドレッシングなどの液体調味料類は、惣菜（中食）産業の発展による加工技術の高度化・複雑化に加えて、量販店（スーパーやコンビニエンスストア）からのニーズの多様化によっても、さらにその種類と製品特性が多様化してきた。その一例として、最近の液体調味料の分類を食品素材別に図1-1に示した³⁾。図1-1に示すように、特に業務用の液体調味料は、惣菜のメニューによって細分化してきていることがわかる。このことは、業務用液体調味料が惣菜（中食）産業と密接に関係があることを示している。

さらに、図1-1のように多様化した液体調味料の製品特性は、調味（味付け）に関する特性と機能に関する特性の二つに大きく分けることができる。液体調味料の調味特性は、新しい料理メニュー・アイテムの一般化、洋風化あるいはインスタント化に伴って、和風タイプの基礎調味料から簡便な複合調味料の利用へと変化してきて

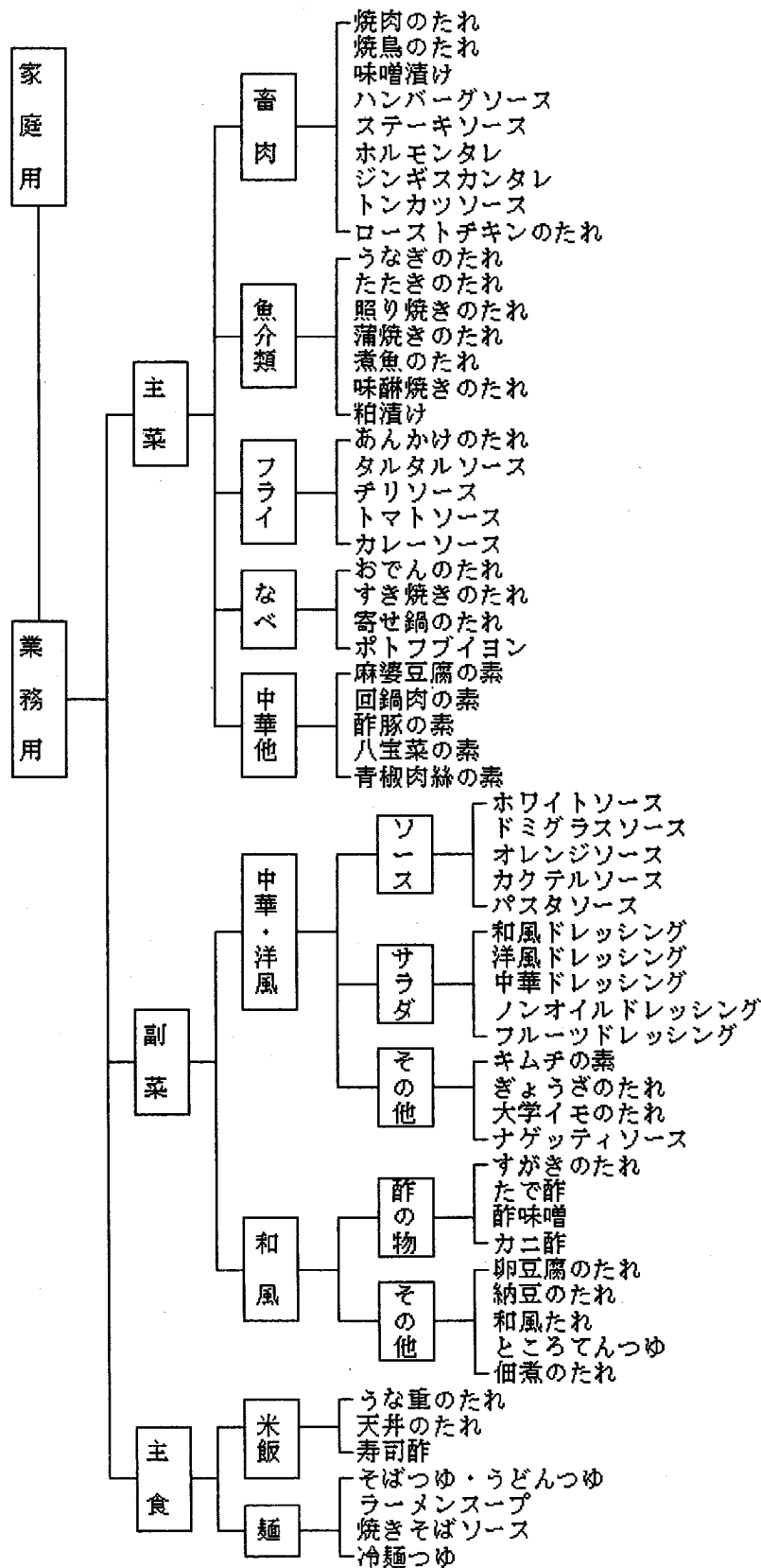


図 1-1 液体調味料の種類と分類 (素材別)

いる。即ち、醤油、味醂、食酢や味噌などの和風基礎調味料などが、たれ、ソース、ドレッシングなどの複合液体調味料へと利用が変化、増大してきていることを示しており、消費者がより簡便で、本格的な調味特性(味付け)を要求してきていることが原因となっている。さらに、もうひとつの製品特性として挙げられるのが機能特性である。この機能特性は、最終食品(惣菜)を食する一般消費者よりもむしろ、その食品(惣菜)を製造する惣菜ベンダーなどの食品加工メーカーや物流・運送業者などの需要者からのニーズによるものである。

こうした複合液体調味料の需要者からのニーズによる機能特性として、近年、特に注目されてきたのがレオロジー特性である。即ち、液体調味料には様々な用途があり、その目的、用途及び使用方法に応じて多種多様なレオロジー特性を機能として付与する必要に迫られているからである。本研究の背景となるこれら液体調味料のレオロジー特性の現状と、それらに使用される増粘剤の種類についてさらに詳細に述べてみる。

第二節 液体調味料のレオロジー特性(粘度)

液体調味料を含めた食品工業における液体食品のレオロジー特性の測定は、その食品の製品開発や品質管理だけでなく、生産・加工プロセスの制御までを含めて極めて重要である。特に、食品は、ペイント、セメントや高分子などの化学工業における単一成分系とは異なり、様々な成分が複合し相互作用し合うために、そのレオロジー特性も多面的なアプローチで研究されることが少なくない。

この液体調味料・食品のレオロジー特性研究のアプローチ法や既往研究については、本章の第六節で述べることとし、ここでは一般的な液体調味料・食品のレオロジー特性の指標とされる粘度について述べてみる。

液体調味料・食品のような流体は、外力を加えた時に瞬間的に流動してしまわないで一定の変形速度で流れる。水よりも水飴の方がその変形速度が大変遅い。即ち、水の方が流れやすく、水飴の方が

流れにくい。これは液体には流れに対する抵抗があるからである。このような流体の性質を粘性と言ひ、全ての液体調味料や液体食品は、この粘性を持っていることになる⁴⁾。そして、この粘性は変形速度をずり速度という値で表し、そのずり流動を起こすのに加えられた力をずり応力として表している⁵⁾。液体調味料で考えれば、この粘性はめんつゆや天つゆのようにさらさらしているものから、マヨネーズのようにドロツとしたものまで幅広く、それぞれの液体調味料は異なる粘性の程度、即ち、粘度を持っていることになる。

以上のことから、粘度 (μ) はずり応力 (τ) とずり速度 (γ) との関係で表され^{6, 7, 8)}、この関係を示す式が流動方程式であり、このずり応力とずり速度をプロットして描かれる曲線が流動曲線である。実際の液体食品は、この流動曲線のタイプから様々な流動形式に類別される^{8, 9)}。

例えば、水やつゆ類のようなほとんど粘度のない液体は、ずり応力とずり速度が比例するため、ずり速度と粘度の関係は常に一定で、粘度は一定定数として扱える。そのような流体をニュートン流体と言う。ところが、ほとんどの液体調味料・食品は、流動に際して、ずり応力とずり速度は比例せず、その粘度は、それぞれずり応力あるいはずり速度の関数として表される。このような流体は非ニュートン流体と言われる^{8, 9, 10)}。非ニュートン流体では、粘度はずり応力あるいはずり速度によって変わってくるため、ある条件で測定した粘度は、みかけ粘度と呼ばれる。

非ニュートン流体は、ずり応力とずり速度の関係から、いくつかの流動形式に分類されている。その流動形式を図 1-2 に示す。例えば、ずり応力、ずり速度が増大するとみかけ粘度が減少する流動を擬塑性流体と言ひ、多くの液体調味料・食品が当てはまる。擬塑性流体とは逆に、ずり応力、ずり速度が増大するとみかけ粘度が増加する流動はダイラタント流体と言う。さらに、マヨネーズやホイップクリームなどの擬塑性流体は、放置したままでは固体のような挙動であるが、小さな外力を加えることにより容易に流動させることができる。このように流動を起こすために必要な最低の応力を降伏値と呼び、重要なレオロジー特性のひとつとして取り扱われている。

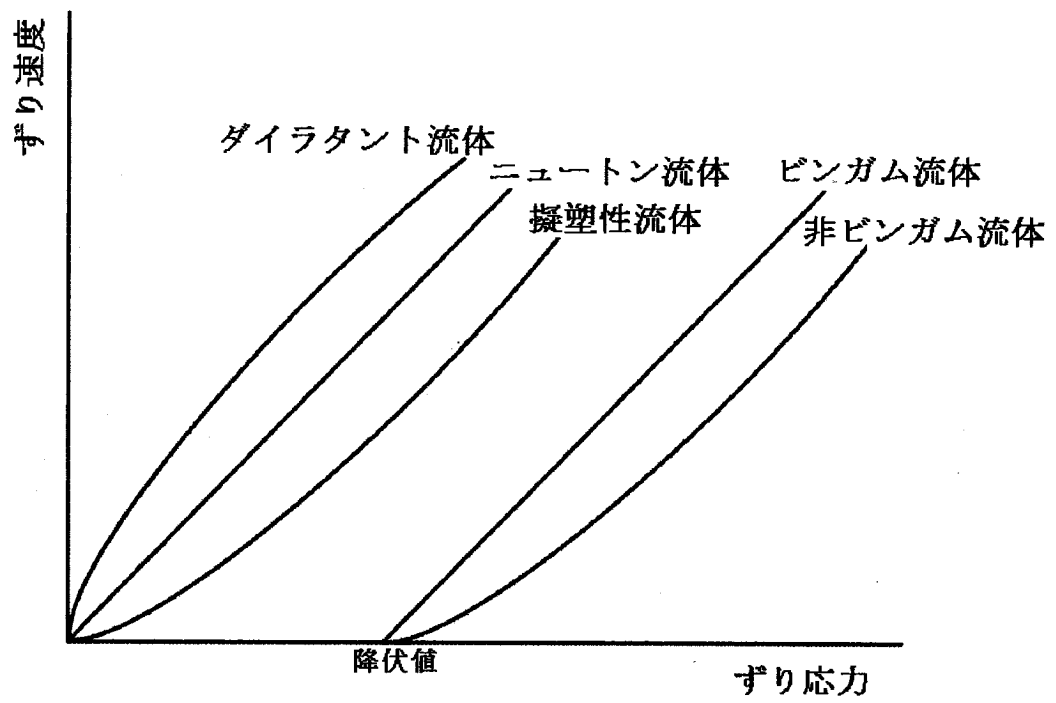


図 1-2 流動曲線の形式

液体調味料でも料理のあんかけに使用する高粘度のたれ類には、この降伏値が存在しているものが多い。さらに、非ニュートン流体の中には、ずり応力を加えて流動させると粘度が低下し、静置すると復元する挙動を示す流体や、逆に流動すると粘度が増加し、静置すると復元する挙動を示す流体もあり、前者のような性質をチキソトロピー、後者のような性質をレオペクシーと呼ぶ^{10, 11)}。このチキソトロピーやレオペクシーは、流動曲線においてずり応力（あるいは速度）を増加させていった時の上昇曲線と、最大値に達した後、ずり応力を反転、減少させていった時の下降曲線とで囲まれた流動ヒステリシスループ¹¹⁾の形で把握することができる。この流動ヒステリシスループの模式図を図 1-3 に示した。この流動ヒステリシスループから、チキソトロピーやレオペクシーの挙動を判断することができるが、最近では、レオペクシーはダイラタント流体に起こる挙動であり、擬塑性流体においてずり応力を加えて流動させた時に粘度が増加する挙動については逆チキソトロピーとして扱う場合が増えてきた¹⁰⁾。また、実際の液体調味料・食品の流動では、可逆的な内部構造の変化だけでなく、不可逆的な内部構造変化を起こす場合もあり、こうしたレオロジー特性とその流体の内部構造との関係が、複合成分系である液体調味料・食品においては十分に解析されていないのが現状である。

即ち、たれ、ソース類などの液体調味料を生産するメーカーにおいては、開発部門での卓上スケールから工場プラント生産スケールまで、その生産プロセスは大きく変化する。その中で、開発サンプルと工場生産品のレオロジー特性、粘度が異なることはよく起こることであり、さらに、同じ生産スケールにおいても品質管理での中間調合検査での粘度と、ボトル詰めされた最終商品での粘度が大きく異なることも多い。それは、単なるレオロジー管理の問題だけではなく、こうした液体調味料の内部構造の変化が影響していることは十分に予測されることである。そのため、本研究では、液体調味料のレオロジー特性に加えて、こうした実際の生産プロセスの課題となっている流体内部の構造変化についても検討を行うことにした。

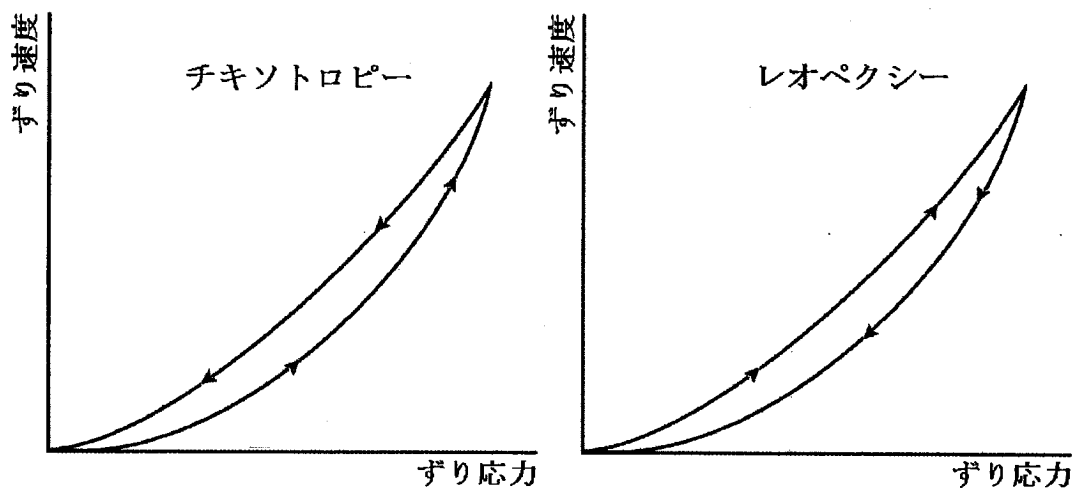


図 1-3 流動ヒステリシスループ

第三節 液体調味料のレオロジー特性と増粘剤

惣菜ベンダーなどの食品加工メーカーで一般的に使用されている液体調味料は、レオロジー特性の粘度を指標として微粘度、低粘度、中粘度、高粘度に分けることができ、さらにそのレオロジー機能（粘度も含めて）も様々である。

この液体調味料のレオロジー特性を、回転粘度計のみかけ粘度によって分類した図を図 1-4 に示した^{1,2)}。図 1-4 では、液体調味料が 0.05~50Pa·s の広い範囲の粘度を持っていることを示している。この広い粘度が、どのようなニーズによって要求されている機能なのかを説明してみたい。そこで、表 1-1 に実際の液体調味料（たれ類）の流動形式と各粘度に付随して要求される機能及びその増粘剤を示した^{1,2)}。図 1-4 と表 1-1 から、液体調味料のレオロジー特性について述べてみる。

50mPa·s 以下の微粘度たれは、ほとんど粘度がなく、この中には焼肉のたれで、特に肉を焼く前の漬け込みやもみ込みに用いるたれや、うどんつゆ、そばつゆ、天つゆなどのつゆ類を始め、すき焼きのたれなど食品の基本味となるたれ類が多い。最近の浅漬けの素なども含めると、たれ類全体の約 30% を占めている。

こうした微粘度たれは、食品の基本味となる味付けを行うのが目的であるから、醤油、味醂、食酢、糖、食塩などといった五原味のベースとなる調味料が主に配合されている。微粘度たれの機能としては、たれ類の食品素材への素早い浸透性が第一に挙げられる。そのために、このたれ類は増粘剤を用いてはいない。つまり、粘度が高いと畜肉や水産物などの食品素材組織への浸透が遅くなり、微粘度たれ本来の機能が失われるからである。また、この微粘度たれの発現粘度は、異性化糖、水飴などのたれ類の原材料由来による粘度がほとんどであり、多くの場合が水と同じニュートン流体である。

次に、焼肉のたれに代表される低粘度たれは、食品素材を食する直前の味付けを目的としているために、このたれ類は各種スパイス類を多く含んだ濃い味付けになっている。そのため、食品素材への浸透性に加えて、これらスパイス類のたれ中への均一な分散性や懸濁安定性がレオロジー特性として重視される。即ち、この低粘度た

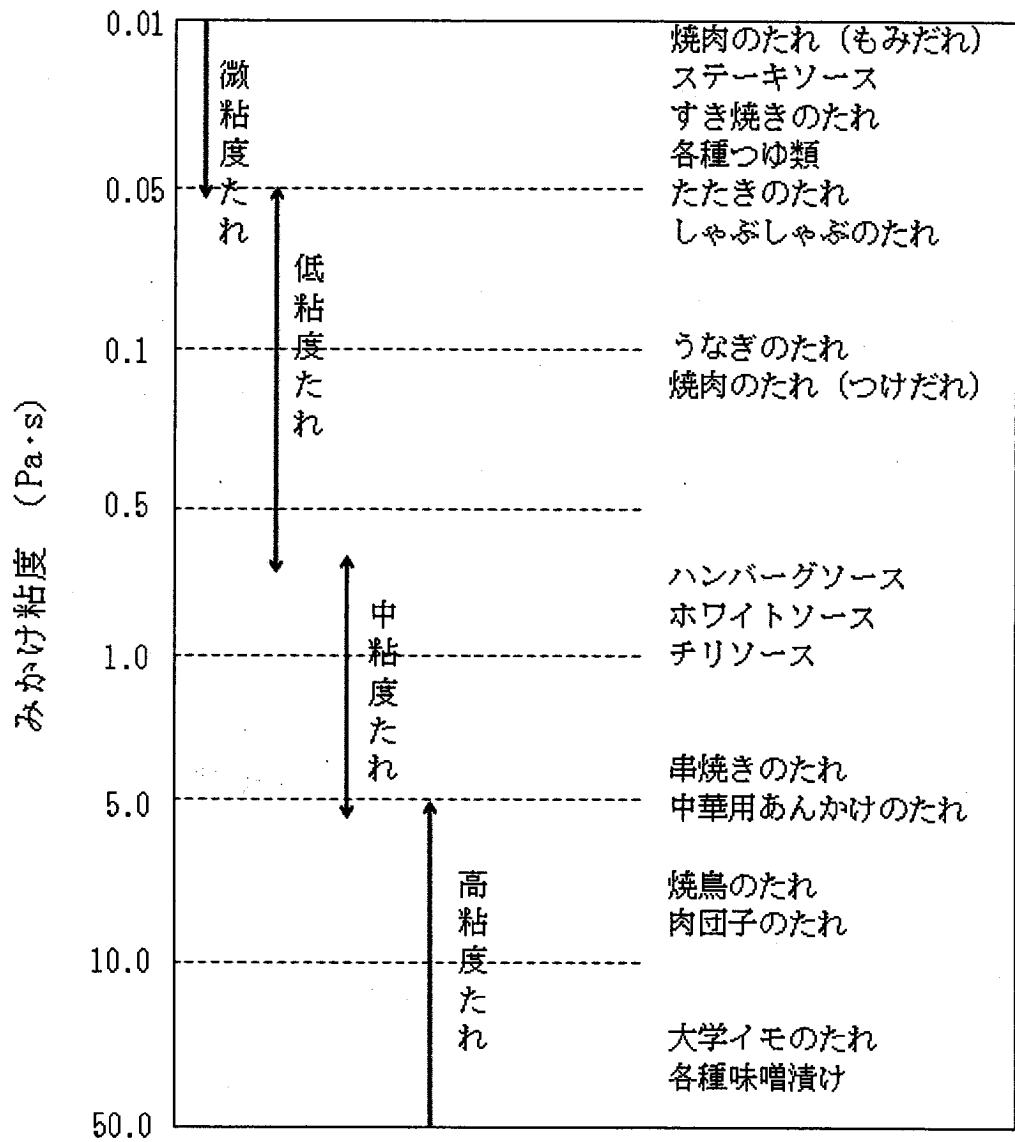


図 1-4 液体調味料類の粘度と分類

表 1-1 たれ類の状態特徴、機能と増粘剤

状態	流動形式	降伏値	要求される機能	増粘剤
微粘度たれ	ニュートン性	なし	浸透性	原材料由来（水飴や異性化糖など）
低粘度たれ	希薄なサスペンション 擬塑性	なし	浸透性, 懸濁安定性, 伸展性	多糖類
中粘度たれ	サスペンション 擬塑性, 非ビンガム性	なし, あり(小)	ボディ感, 保水性, 離水防止性	天然澱粉と多糖類, 化工澱粉
高粘度たれ	濃厚なサスペンション 非ビンガム性	あり(大)	付着性, たれ落ち防止性	化工澱粉
味噌漬け	濃厚なサスペンション (粘弾性)			味噌

れに求められるレオロジー特性は，粒ゴマ，にんにくなどを含むスパイス粒が，たれの保存中に沈降しない程度の粘度を持たせることである。

低粘度のたれ類は，水や醤油などの基本原材料と一緒に，糖，食塩，アミノ酸を含んでいるためにカラギーナン，アルギン酸などの海藻多糖類やペクチンのような果実多糖類ではゲル化してしまい不適當である．そこで，ゲル化能のない（少ない）植物種子多糖類，微生物産出多糖類が用いられている．ただし，タマリンド種子ガムのように大量の糖，糖アルコールでゲル化するものもあるため，増粘剤の選択には注意を要する．さらに，これらの増粘剤は必ずしも冷水可溶性のものだけではないので，使用する時にだまにならないように，たれへの分散方法も十分に検討する必要がある．これらの低粘度たれ用の増粘剤は，高粘度を必要とせず懸濁安定性が要求されるために，ゲル化しない多糖類（例えば，グアガム，タラガム，タマリンド種子ガム，ローカストビーンガム，キサントガムなど）や α 化澱粉がよく用いられている．

中粘度たれは，洋風料理のベシャメルソース，ドミグラスソースを始め酢豚，八宝菜，麻婆豆腐などの中華料理のあんかけなどが多い．これらのたれ類は，調理食品素材と一緒に料理の一部として大量に食されることを目的としているために，そのレオロジー特性としては非常に特徴のあるものとなる．即ち，たれ自身も大量に食べることが前提であることから，人の口腔内でのテクスチャー（舌ざわり）や舌に残る濃厚感（ボディ感）が主体となる特性であり，さらにこれに付随してたれ自身の保水性，離水防止性が要求される．そのため，増粘剤としてだけでなくテクスチャー改良剤としても，天然澱粉が古くから調理方法や料理の種類によって使い分けられている¹³⁾．例えば，中華料理では，あんかけにおいてカタクリ澱粉や馬鈴薯澱粉が主体で用いられている．これは，中華料理では，てり，つや，曳糸性，透明感が要求されるために膨潤力が大きく擬塑性の強い地下茎澱粉が適しているからであり，逆に洋風料理ではベシャメルソース，ブルーテソース，ドミグラスソースなどで穀類澱粉の舌ざわりを生かすために小麦粉，小麦澱粉，コーンスターチが

よく用いられる。ただし、天然澱粉だけで、たれを増粘すると、たれの配合原料である砂糖、食塩や食酢などの影響や、たれ類を生産する時の加熱、攪拌などの影響で粘度発現不足や粘度低下が起り安定性に乏しくなる。そのため、天然澱粉に多糖類を併用する方法や化工澱粉を用いて増粘させる場合が多くなる。特に、天然澱粉と多糖類の併用では天然澱粉種による本来のボディ感やテクスチャーに加えて、粘度安定性を持たせることができる。また、膨潤力の大きい地下茎澱粉の化工澱粉ではボディ感を演出し、逆に、穀類澱粉の化工澱粉では舌ざわりを改良できる。このように、中粘度たれでは、たれ自身のテクスチャーが重要視されることから、増粘剤の種類を選択することで、たれの味を変えずにテクスチャーを料理別、食品素材別に変え、味だけに優先されない感覚的な粘度機能を持つたれを作り出すことができる。

5.0Pa·s以上の高粘度たれというのは、食品素材の調味（味付け）とともに、その見栄えを重視したコーティング用調味料である場合が多い。即ち、焼き鳥や肉団子などの食品素材の全面を覆うように均一に広がる伸展性と付着性、さらに付着した調味料が時間経過しても食品素材から流れ落ちることのない、たれ落ち防止性のレオロジー特性を持つことが要求される。この機能を満足させるための増粘剤として、多糖類では要求する高粘度が出せない。また、天然澱粉では高粘度は出せても、たれ保存中の粘度の劣化が大きく安定性に欠ける。そこで、高粘度たれ用の増粘剤として化工澱粉が用いられている。

高粘度たれは、高粘度ゆえに、たれ中の成分の均一分散が起りにくく、その生産工程中での攪拌、混合は非常に強くなり、大きな物理的剪断力がかかる。そのため、増粘剤としての化工澱粉には物理的な剪断力や過加熱による粘度低下に対して耐性のあるジエステル型澱粉、つまり、架橋澱粉がよく用いられている。しかし、その反面、保水力が弱く、たれ中の糖、食塩、食酢などの他成分の影響も受けやすい。そこで、架橋澱粉をさらにエステル化、エーテル化したものが実用面で利用されている。例えば、ヒドロキシプロピル基、アセチル基を置換基として導入すると、老化安定性、離水防止

性が良好になる。

また、たれ類は、その調味の対象となる食品素材や料理の種類によって、冷たいままで食されるものから再加熱されて温められてから食されるものまで、その使用温度は様々である。従って、増粘剤として使用する化工澱粉の粘度の温度依存性も考慮しておくことも重要である。即ち、常温流通、販売されるたれ類を冷やした料理に用いると、ゲル化して流動性がなくなったり、逆に加熱して用いると流れ過ぎてしまったりするからである。最近では、化工澱粉を増粘剤として用いた応用例もよく紹介されている^{14, 15)}。

以上のように、液体調味料に要求されるレオロジー特性は粘度を主体としたものであり、この粘度は、植物や海藻由来の多糖類（ガム類）や澱粉を増粘剤として用いることで付与されている。これら増粘剤の種類は、合成、天然を含めて非常に多種多様である。これは、先に述べたように液体調味料の粘度や要求される機能によって、増粘剤を使い分けるためである。そこで、この増粘剤について現在の食品業界、液体調味料（たれ、ソース）業界における現状を述べてみたい。

第四節 液体調味料の増粘剤としての化工澱粉とその現状

近年、食品用の増粘剤や安定剤は、さらに多くの新しい機能を持ったものが開発されているが、一般消費者の食品に対する安全・安心志向や健康志向の高まりによって、「食品添加物」として表示されるものについては消費者に敬遠される傾向が著しくなっている。その影響を受けて増粘剤も、添加物表示の必要な多糖類よりも、食品として表示できる天然澱粉、化工澱粉の方が利用されるケースが増加してきているのが現状である。天然澱粉は、第三節で述べた中華料理の「あん」にはカタクリ澱粉が、洋風ソースには小麦澱粉、小麦粉が、さらには日本料理の「あん」には葛澱粉などが古くから利用されてきた。これらは、広義の意味では天然澱粉が料理の分野では古くから、たれ、ソース類の増粘剤として使用されてきたことを物語っている。

食品業界で利用される澱粉は、原料植物から精製されただけの一般的な天然澱粉だけではなく、天然澱粉に新規機能を付加して利用範囲を広げた化工澱粉も用いられている。この化工澱粉は、加工澱粉、変性澱粉とも称され英名としては modified starch であり、大きく分けて、化学変性タイプ、物理変性タイプと酵素変性タイプの3つのタイプがある。化学変性タイプの化工澱粉は、さらに分解型と誘導型の2タイプに分類できる¹⁶⁾。これは、水酸基のエーテル、エステル置換などによる新規性質の導入、架橋、グラフト重合による高分子化、熱、酸による低分子化したものを化学変性タイプとして、澱粉粒の結晶構造を変えるアルファ化、湿熱処理したものを物理変性タイプ、酵素作用によって分解あるいは結合させたものが酵素タイプとして分類されている。実用面では用途に応じて複数の変性が組み合わされる場合が多く、また使用澱粉の特性が残存するので、ワキシー・ノーマルコーン、タピオカ、馬鈴薯、小麦などの澱粉が目的に応じて選択されている。

これら化工澱粉の開発の歴史は非常に古く、工業生産が始まったのが1800年代である。それ以来、様々な化工澱粉の開発が進められてきているのが現状である。そのため、化工澱粉は食品工業だけにとどまらず、製紙業界、繊維業界を始めとして、医薬、化粧品、印刷、建築、最近では電子素材などの様々な分野で広く使用されてきている。

そうした中で、食品あるいは液体調味料の増粘剤として利用されているのは化学変性の誘導型タイプの化工澱粉である。逆に、化学変性の分解型タイプや酵素変性タイプの化工澱粉はデキストリンが多く、食品業界や調味料業界では、液体の増粘剤よりは粉末調味料の増量剤や賦形剤として利用される場合が多い。このように食品成分の化学的影響や食品生産工程中の物理的影響に対応できるように、天然澱粉に化学修飾したり、架橋処理したりした誘導型タイプの化工澱粉は、原料の分類、化工変性程度、複数の化工処理によって微妙に特性が変化するために、その使用目的によって種類は豊富である¹⁷⁾。

以上のように、この化工澱粉は、化学変性の程度、方法により様々

表 1-2 FAO/WHO合同食品添加物専門委員会(JECFA) 食品添加物安全性評価

英語	日本語	ADIランク
Acetylated distarch adipate	アセチル化アジピン酸架橋澱粉	A(1)
Acetylated distarch phosphate	アセチル化リン酸架橋澱粉	A(1)
Acetylated oxidizes starch	アセチル化酸化澱粉	A(1)
Starch sodium octenylsuccinate	オクテニルコハク酸澱粉	A(1)
Starch acetate	酢酸澱粉	A(1)
Oxidized starch	酸化澱粉	A(1)
Hydroxypropyl starch	ヒドロキシプロピル澱粉	A(1)
Hydroxypropyl distarch phosphate	ヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉	A(1)
Phosphated distarch phosphate	リン酸モノエステル化リン酸架橋澱粉	A(1)
Monostarch phosphate	リン酸澱粉	A(1)
Distarch phosphate	リン酸化架橋澱粉	A(1)

ADI: 人体一日摂取許容量

な種類があるが、この中で食品用として利用できるものは制限されている。即ち、F A O / W H O 合同食品添加物専門委員会 (J E C F A) の食品添加物安全性評価表で A (1) にランクされ、A D I (admitted daily intake : 人体一日摂取許容量) が『特定せず』となっているものである (表 1-2)。この A (1) ランクの化工澱粉は、我が国の規制でも食品衛生法に基づき、食品もしくは天然品と判断されて使用が認められている。これらは全 11 種類で、ほとんどが天然澱粉にエーテル化、エステル化したものや架橋処理したもので、両方の処理を施したものもある¹⁸⁾。

この化工澱粉については、J E C F A での安全性評価においては A D I が『特定せず』とされているが、各国での評価は若干異なっている。即ち、米国ではこうした化工澱粉は Modifird Starch として食品添加物として認められており、その使用基準はない。欧州連合においては、それぞれ使用基準及び使用量が決められている。翻って日本では、これらの化工澱粉は全て食品素材としての判断されており、食品添加物としての認定はない¹⁹⁾。ただし、最近では内閣府の食品安全委員会を中心に、化工澱粉を食品添加物の扱いにするための検討委員会が開かれており、将来的には化工澱粉は食品添加物扱いとなる可能性も出てきている。

第五節 液体調味料の生産工程と化工澱粉

こうした澱粉、化工澱粉を取り巻く行政上の扱いや、液体調味料 (たれ、ソース類) の実生産工程を踏まえた上で、食品業界における増粘剤としての化工澱粉の役割を考えてみる。

まず、たれ、ソース類の生産工程を図 1-5 に示した。一般的に、たれ、ソース類は、ニーダーと呼ばれるスチームジャケットの付いたかき取り攪拌のできる混練機に、醤油、液糖、味醂や香辛料などの食品原料と、多糖類 (ガム類) や澱粉、化工澱粉などの増粘剤を投入し、混合しながら 90℃ 以上まで昇温、加熱される。この時に増粘剤である化工澱粉は糊化温度以上まで加熱、攪拌されることで粘度を発現し、多糖類は高速攪拌されることで粘度を発現してくる。

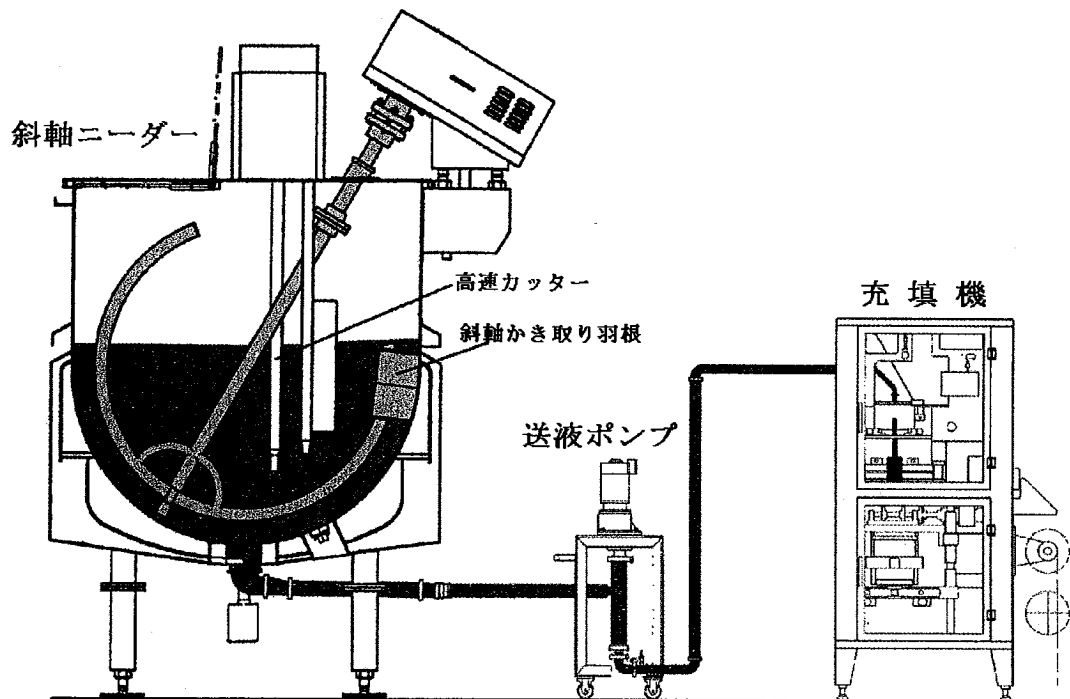


図 1-5 たれ・ソースの生産工程模式図

さらに、ニーダーでの昇温、加熱が終わり炊き上がると、ニーダーの中身のたれ、ソースは少量サンプリングされて、味、色、粘度などを品質管理される。実際には、この品質管理されている間にも、たれ、ソースはニーダーの中で約70℃以上で混合、保温されたまま検査結果を待つことになる。品質規格に合格したたれ、ソース類は、ニーダーからポンプによってチューブを通して、ボトルやビンなどの容器に充填されて商品として出来上がっていく。

この図1-5での生産工程を考えると、たれ、ソース、あるいは増粘剤は、加熱中には他の食品原料の化学的な影響を受け、加熱終了後あるいは品質管理検査終了後においても加熱、攪拌、輸送（流動）などの様々な物理的な影響を受けていることがわかる。こうした実際の液体調味料類（たれ、ソース）の生産工程中における化学的、物理的影響を考えると、増粘剤として利用できるものは、化工澱粉に絞られてくる。なぜなら、多種類の食品原材料のブレンド品である液体調味料類（たれ、つゆ、ソース）では、それら原材料の化学成分の影響には澱粉にエーテル化処理することで対応でき、さらに、生産工程中の加熱、攪拌などの物理的要因への抵抗性を持たせるために架橋処理もできるからである。

以上の液体調味料の生産工程の現状を考慮して、実際に液体調味料に使用されているのは、利用度の高い順番に①ヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉、②アセチル化リン酸架橋澱粉、③アセチル化アジピン酸架橋澱粉の3種類ほどになる。

澱粉への化学処理は、上記3種類に絞ることができるが、その処理を施す天然澱粉の種類は、由来植物によってさらに多くなる。現在、食品工業に利用されている天然澱粉は、その植物起源によっていくつかに類別できる。例えば、穀類由来では、米、小麦、トウモロコシであり、地下茎由来では馬鈴薯、サツマイモ、キャッサバがある。最近ではサゴヤシなども見られるようになってきた。これらの澱粉は、それぞれ天然澱粉のまま食品に利用されているが、先に述べた化学処理を施して化工澱粉としても利用されている。これら多種の天然澱粉の中で、食品用化工澱粉のベースとしてよく利用されるものは、コーンスターチ（トウモロコシ由来）、ワキシーコーン

スターチ（モチトウモロコシ由来）とタピオカ澱粉（キャッサバ由来）である。その理由として化工澱粉のベースとなるには、量的な安定供給が安価でできることが基本となり、さらに、澱粉を食品に利用する時の最大の欠点となる澱粉の老化現象が起こりにくいことも必要である。また、化学修飾によって、よりバリエーション化が図れるように、膨潤力の大きいことも要因となる。そのため、老化し難く膨潤力の大きいワキシコーンスターチやタピオカ澱粉が化工澱粉のベースとなることが多い。こうしたことから、たれ・ソースなどの液体調味料の増粘剤としては、コーンスターチ、ワキシコーンスターチやタピオカ澱粉をベースとしたヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉、アセチル化リン酸架橋澱粉、アセチル化アジピン酸架橋澱粉の組合せが使用されているのが現状である。

第六節 化工澱粉の既往のレオロジー研究

たれ、ソース類を始めとする液体調味料に要求されるレオロジー特性と、それらの増粘剤について、化工澱粉を中心に食品業界での現状を述べてきた。そこで、こうした液体調味料及び増粘剤（化工澱粉）における既往のレオロジー研究の状況も合わせて述べてみたい。

食品産業においては、液体調味料に限らず様々な液体食品が存在しており、そのレオロジー研究も、研究目的、研究対象物、測定方法、内容と多種多様であり、多くの研究者によって発表されてきている。

液体食品としては、カスタード^{20, 21)}、サラダドレッシング²²⁻²⁴⁾、マヨネーズ²⁵⁻²⁷⁾、トマトピューレ(ケチャップ)^{28, 29)}、ホワイトソース^{30, 31)}、ヨーグルト^{32, 33)}などの代表的な食品のレオロジー研究が行われている。これらのレオロジー研究としては、各対象液体食品を粘度計を用いて流動解析し、その解析モデル式の適応性を検討しているものが多い。この流動解析を、対象液体食品の組成と関係づけた研究も、カスタード²⁰⁾、トマトケチャップ²⁹⁾やホワイトソース³¹⁾など一部の食品では行われているが、それら

の食品の原材料自身が天然材料であるために、明瞭な関連性は把握できていない。その意味では、既存の研究では液体食品のレオロジー特性が天然の原材料組成に依存しているために、その結果がレオロジー値の羅列に終始し、加工食品としてのレオロジー特性を制御することが難しいのが現状である。逆に、本研究でのたれ、ソース類のレオロジー特性は、増粘剤である化工澱粉のレオロジー特性に依存していることが明らかであり^{34, 35, 36)}、化工澱粉のレオロジー特性研究を詳細に行えば、その結果を基にたれ、ソース類のレオロジー特性を把握、制御することは可能であるとも考えられる。

澱粉、化工澱粉糊化液のレオロジー研究には、その研究目的、アプローチ方法を含めて非常に多くの既往研究がある。これらの研究は、先の液体食品と同様に、化工澱粉糊化液の流動解析と解析モデル式の適応性を調べたもの、粘度や動的粘弾性を調べたもの、化工澱粉の糊化状態を調べたものなど様々であるが、化工澱粉の化学変性処理の種類や程度を明確にし、そのレオロジー特性との関係を実用的な面からアプローチした研究は少ない。その中でも、ユニリーバの研究所の Evans らの研究^{37, 38)}は、化工澱粉糊化液のレオロジー特性を様々なアプローチで見出した代表的な研究であると言える。最近では、こうした化工澱粉のレオロジー特性研究における、化工澱粉の化学変性の種類、程度や由来澱粉種との関係を整理した上でのアプローチ研究も増えてきている。例えば、Colas³⁹⁾や Ojima ら⁴⁰⁾、あるいは Takahashi ら⁴¹⁾の研究は、化工澱粉のリン酸架橋度とレオロジー特性の関係を調べている。また、Evans ら³⁷⁾や Thebaudin ら³⁶⁾は、化工澱粉の由来澱粉種によって動的粘弾性の値を分類できることも見出している。さらには、ヒドロキシプロピル化やアセチル化した化工澱粉のレオロジー特性、糊化特性、澱粉粒子の粒度分布、調理特性などの応用的な研究⁴²⁻⁴⁷⁾も増えてきている。特に、Kuhn ら⁴⁸⁾の研究は、各澱粉メーカーの市販されている化工澱粉のレオロジー特性を比較したもので、非常に興味深い。

こうした化工澱粉研究の増加は、種類の多様化した化工澱粉自身が食品業界で多用されてきていることが背景にあると考えられる。しかしながら、現状では化工澱粉自身の糊化特性やレオロジー特性

の研究が先行しており，これらを食品工業で利用する場合を想定した食品生産工程中でのレオロジー特性変化の研究については，まだまだ少ない．その中で，Harroed⁴⁹⁾やDailら^{50, 51)}の研究は，化工澱粉の工場生産ラインへの適応性を調べた数少ない研究と言える．化工澱粉のレオロジー特性を考える上では，個々の化工澱粉の化学変性の種類，程度や由来澱粉種の違いとそのレオロジー特性との関係を，定量的，普遍的に把握，評価した基礎的なデータを基にして，さらに食品生産工程の実ライン適性研究までに広げていくことが要求されている．そのため，本研究においては，化工澱粉自身の化学変性とレオロジー特性の関係を明確にした後に，実工程を想定した場合のレオロジー研究へと広げることを一連の研究の流れとする必要がある．

さらに付け加えるならば，今までに述べてきた液体食品や化工澱粉のレオロジー研究は，回転粘度計や回転型の粘弾性測定装置で測定されたものがほとんどである．しかしながら，実際の液体食品や化工澱粉のレオロジー特性の評価は，こうした既成の粘度計だけでなく，簡易測定法，模擬的測定法も利用されており，測定方法自身も様々である．例えば，液体食品では，ポストウィックコンシストメーター⁵²⁻⁵⁴⁾が簡易測定法として利用されているし，Laiはプラスチック包装資材を台に貼り付けた傾斜法⁵⁵⁾で模擬的な流動性を測定している．さらに，化工澱粉では，ブラベンダービスコグラフやラピッドビスコアライザーが澱粉の糊化特性測定に普及しており，DeffenbauchとWalkerは，これら測定法の対比を行っている⁵⁶⁾．このように，液体食品や化工澱粉のレオロジー測定方法の違いも，今後のレオロジー研究の大きな課題であるが，本研究では，たれ，ソース類メーカーの生産現場で行われている簡易測定法を理論解析できる粘度計でのデータ解析，評価についても整理し検討することを考えた．

第七節 本研究の目的

液体調味料に要求される機能としてのレオロジー特性は，これら

液体調味料を使用する場面，即ち，ユーザー側からの視点の場合でのレオロジー特性と，生産する場合，即ち，メーカー側からの視点でのレオロジー特性の2種類のパターンが考えられるが，この液体調味料類のレオロジー特性を研究する上では，多くの問題点が存在してくる．即ち，液体調味料は多種の原材料のブレンド品であるために，配合の組合せは限りなくあり，さらに，その増粘剤の種類としても，澱粉，化工澱粉，多糖類（ガム類）と多様化している．そのために，過去の液体調味料のレオロジー研究の問題点として，①その液体調味料のみのレオロジー特性測定に終始してしまっている．②そのレオロジー特性の測定方法の違いにより，多くの研究データを相対比較することが難しい．ということが挙げられる．即ち，個々の液体調味料のレオロジー特性を測定，把握するだけでは，未知見のレオロジー値を並べただけに過ぎなくなる．また，その値の再現性や普遍性についての比較や傾向分析ができないということになり，系統的に液体調味料のレオロジー研究を進めることは不可能になってしまっている．液体調味料のレオロジー特性を研究する上では，処理法・処理条件及び材料性状・条件と製品物性・品質との関係などをどのように設定，解析，考察するかであり，今日の食品科学と食品工業の発展のために，食品物性を多角的に研究し，公表し，整備する必要性が強調されなければならない．

そこで，本研究では多種多様な食品用の増粘剤の中から，実際の食品，液体調味料業界での利用頻度が高い化工澱粉に研究のターゲットを絞った．化工澱粉は変性の方法や程度だけでなく由来澱粉種によってもその性状^{16, 17, 57)}は異なるために，化工澱粉糊化液のレオロジー特性にはまだ不明な点が多い．それにも関わらず，粘性を付与された液体調味料のレオロジー特性は，その増粘剤として使用された化工澱粉自身のレオロジー特性に負うところが大きいために，化工澱粉のレオロジー特性を事前に詳細に把握する必要性が生じてくる．さらに，液体調味料類（たれ，ソース）は，その生産，加工，処理プロセスの中で様々な物理的な影響を受けることにもなる．そこで，生産，加工，処理プロセスの制御及び品質管理の質を向上させるためには，化工澱粉の性状に与える諸因子を考慮したレ

オロジー特性の定量化が必要とされている。

本研究では、食品加工（惣菜加工）メーカーからのニーズに基づいて、液体調味料に求められるレオロジー特性を系統的に、普遍的に、定量的に把握することが目的である。その手法として、多様化する液体調味料個々にレオロジー特性を評価して羅列するよりも、液体調味料のレオロジー特性がその増粘剤である化工澱粉自身のレオロジー特性に大きく影響を受けていることに着目し、各種化工澱粉糊化液を、液体調味料のモデルとして選択し、この糊化液のレオロジー特性に与える諸因子（化学変性の種類、程度、由来澱粉種、濃度など）の影響を定量化することを目的とした。さらに、このレオロジー特性の実用的な新しい評価方法の開発についても検討を加えることとした。

参考文献

- 1) 日本惣菜協会，惣菜市場の動向，「惣菜白書 2005 年版」，（日本惣菜協会，東京），pp. 57 （2005）。
- 2) 日本惣菜協会，惣菜産業の経営動向，「惣菜白書 2005 年版」，（日本惣菜協会，東京），pp. 101 （2005）。
- 3) 朝田仁，たれ類のバラエティ開発，*ジャパンフードサイエンス*，30，（5），59-63 （1991）。
- 4) 川田裕郎，粘度測定のはじめに，「改訂粘度」，第 17 版，計量管理協会編，（コロナ社，東京），pp. 1 （1986）。
- 5) 岡本奨，「新版食品化学用語辞典」，（建帛社，東京），pp. 159 （1981）。
- 6) 保坂秀明，食品の流動，「食品工学入門基礎と操作」，（化学工業社，東京），pp. 16 （1972）。
- 7) 保坂秀明，久保田清，鈴木寛一，流動と輸送，「食品工学」，今村経明編，（共立出版，東京），pp. 2 （1975）。
- 8) 種谷真一，溶液のレオロジー的性質，「食品の物理」，（槇書店，東京），pp. 33 （1989）。
- 9) 川崎種一，回転粘度計による粘性測定の実際 1，*New Food*

- Industry*, 22, (4), 57-63, (1980).
- 10) 川端晶子, 食品のレオロジー, 「食品物性学レオロジーとテクスチャー」, (建帛社, 東京), pp. 38-39 (1993).
 - 11) 中川鶴太郎, 神戸博太郎, 軟化と硬化, 「レオロジー」, (みすず書房, 東京), pp. 457-467 (1959).
 - 12) 朝田仁, 中澤勇二, たれ類の粘度機能と増粘剤の特性, *New Food Industry*, 35, (8), 17-23, (1993).
 - 13) 前田清一, 川上謙: 澱粉工業学会誌, 13, 124-127 (1966)
 - 14) 吹野弘武, 加工食品とデンプン, フードケミカル, 6, (2), 62-66 (1990)
 - 15) 島下昌夫, 調理と化工澱粉, 調理科学, 25, 243-248 (1992).
 - 16) 小倉徳重, 化工澱粉とその利用, 「澱粉科学の事典」, 不破英次, 小巻利章, 檜作進, 貝沼圭二編, (朝倉書店, 東京), pp. 393-415 (2004).
 - 17) 島下昌夫, 化工澱粉について, 澱粉科学, 38, 55-63 (1991).
 - 18) Code of Federal Regulations, Sect. 21, Part 172892, Food Starch Modified.
 - 19) 食品安全委員会, 第 19 回添加物専門調査会, 資料 1-1 加工デンプンの指定に向けた検討のための報告書, pp. 3-4 (2005 年 3 月 23 日)
 - 20) Longree, K., Beaver, S., Buck, P. and Nowrey, J. E., Viscous behavior of custard systems. *J. Agric. Food Chem.*, 14, 653-659 (1966).
 - 21) 村山篤子, 川端晶子, カスタードの流動特性について, 家政学雑誌, 31, 265-271 (1980).
 - 22) Tanaka, M. and Fukuda, H., Studies on the texture of salad dressings containing xanthan gum. *Can. Inst. Food Technol. J.*, 9, 130-134 (1976).
 - 23) Kiosseoglou, V. D. and Sherman, P., The rheological conditions associated with judgement of pourability and spreadability of salad dressings. *J. Texture Stud.*, 14, 277-282 (1983).
 - 24) Paredes, M. D. C., Rao, M. A. and Bourne, M. C., Rheological

- characterization of salad dressings. 2: Effect of storage. *J. Texture Stud.*, 20, 235 - 250 (1989).
- 25) Tiu, C. and Boger, D. V., Complete rheological characterization of time-dependent food product. *J. Texture Stud.*, 5, 329-338 (1974).
- 26) 赤羽ひろ, 佐藤洋子, 中浜信子, マヨネーズの流動特性の温度依存性, 家政学雑誌, 31, 637-642 (1980).
- 27) 関野章代, 藤原武孟, マヨネーズの流動学的性質, 梅花短期大学研究紀要, 31, 161-169 (1982).
- 28) Rao, M. A., Bourne, M. C., and Cooley, H. J., Flow properties of tomato concentrates. *J. Texture Stud.*, 12, 521-538 (1981).
- 29) Rani, U. and Bains, G. S., Flow behavior of tomato ketchups. *J. Texture Stud.*, 18, 125-135 (1987).
- 30) Martinez - Padilla, L. P. and Hardy, J., Quantifying thixotropy of Bechamel sauce under constant shear stress by phenomenological and empirical models. *J. Texture Stud.*, 20, 71 - 85 (1989).
- 31) 赤羽ひろ, 大沢はま子, 中浜信子, 白ソースの分散性と流動特性, 家政学雑誌, 28, 299-305 (1977).
- 32) Dekee, D., Code, R. K. and Turcotte, G., Flow properties of time - dependent foodstuffs. *J. Rheol.*, 27, 581 - 604 (1983).
- 33) 稲垣敏夫, 西島潤一, ソフトヨーグルトのチキソトロピー的流動性, 日本獣医畜産大学研究報告, 36, 98-102 (1987).
- 34) 朝田仁, 高粘度液体調味料の流動特性, *New Food Industry*, 32, (5), 44-48 (1990).
- 35) 朝田仁, 鈴木寛一, 化工澱粉糊化液の流動特性について, 食品工業, 36, (10), 43-50 (1993).
- 36) Thebaudin, J. Y., Lefebvre, A. C. and Doublier, J. L., Rheology of starch pastes from starches of different origins: applications to starch-based sauces. *Lebensm. Wiss. Technol.*, 31, 354-360 (1998).
- 37) Evans, I. D. and Haisman, D. R., Rheology of gelatinized Starch

- suspensions. *J. Texture Stud.*, 10, 347-370 (1979).
- 38) Evans, I. D. and Lips, A., Viscpelasticity of gelatinized starch dispersions. *J. Texture Stud.*, 23, 69-86 (1992).
- 39) Colas, B., Flow Behavior of Crosslinked Corn Starches. *Lebensm. Wiss. Technol.*, 19, 308-311 (1986).
- 40) Ojima, T., Nakamura, A. and Yamamoto, M. Some properties of cross - bonded phosphate diester of waxy maize starch. *Starch*, 38, 297 - 301 (1986).
- 41) Takahashi, S., Maningat, C. C. and Seib, P. A., Acetylated and hydroxypropylated wheat starch: paste and gel properties compared with modified maize and tapioca starches. *Cereal Chem.*, 66, 499-506 (1989).
- 42) Wu, Y and Deib, P. A., Acetylated and hydroxypropylated distarch phosphates from waxy barley: paste properties and freeze-thaw stability. *Cereal Chem.*, 67, 202-208 (1990).
- 43) 高橋節子, ヒドロキシプロピル小麦澱粉の調理・加工適性, 澱粉科学, 39, 41 - 49 (1992).
- 44) Da Silva, P. M. S., Olivera, J. C. and Rao, M. A., Granule size distribution and rheological behavior of heated modified waxy and unmodified maize starch dispersions. *J. Texture Stud.*, 28, 123 - 138 (1997).
- 45) Zheng, G. H., Han, H. L. and Bhatt, R. S., Functional properties of crosslinked and hydroxypropylated waxy hull-less barley starches. *Cereal Chem.*, 76, 182-188 (1999).
- 46) Morikawa, K. and Nishinari, K., Effects of granule size and size distribution on rheological behavior of chemically modified potato starch. *J. Food Sci.*, 67, 1388-1392 (2002).
- 47) Hirsch, J. B. and kokini, J. L., Understanding the mechanism of cross-linking agents (POCl₃, STMP, and EPI) through swelling behavior and pasting properties of cross-linked waxy maize starches. *Cereal Chem.*, 79, 102-107 (2002).
- 48) Kuhn, K. and Schlauch, S., Comparative study about

- commercially available starches for high shear and high temperature application in food. *Starch*, 46, 208-216 (1994).
- 49) Harroed, M., Time - dependent flow behavior of starch pastes, with food process applications. *J. Food Process Eng.*, 11, 297 - 309 (1989).
 - 50) Dail, R. V. and Steffe, J. F., Rheological characterization of crosslinked waxy maize starch solutions under low aseptic processing conditions using tube viscometry techniques. *J. Food Sci.*, 55, 1660-1665 (1990).
 - 51) Dail, R. V. and Steffe, J. F., Dailatancy in starch solutions under low acid aseptic processing conditions. *J. Food Sci.*, 55, 1764-1765 (1990).
 - 52) Rao, M. A. and Bourne, M. C., Analysis of the plastometer and correlation of Bostwick Consistometer data. *J. Food Sci.*, 42, 261-264 (1977).
 - 53) Vercruysse, M. C. M. and Steffe, J. F., On - line viscometry for pureed baby food: Correlation of bostwick consistometer readings and apparent viscosity data. *J. Food Process Eng.*, 11, 193 - 202 (1989).
 - 54) Mccarthy, K. L. and Seymour, J. D. Gravity Current Analysis of the Bostwick Consistometer for Power Law Foods. *J. Texture Stud.*, 25, 207 - 220 (1994).
 - 55) Lai, C. C., Flow of semi-solid foods over inclined packaging surfaces as an index of traction. *J. Test. Eval.*, 16, 134-138 (1988).
 - 56) Deffenbauch, L. B. and Walker, C. E., Comparison of starch pasting properties in the Brabender Viscoamylograph and the Rapid Visco-Analyzer. *Cereal Chem.*, 66, 493-499 (1989).
 - 57) Whistler, R. L., BeMiller, J. N. and Paschall, E. F. "Starch Chemistry and Technology", 2 nd ed. (Academic Press, Inc.), pp. 575-588 (1984).

第二章 アセチル化リン酸架橋澱粉糊化液の流動特性に与える澱粉の化学変性程度の影響

第一節 目的

中食産業・外食産業で機能を優先に利用されている、たれ、ソースなどの様々な液体調味料¹⁾の増粘剤には、植物や海藻由来の多糖類（ガム類）や澱粉、化工澱粉が利用されており、これら調味料に要求される食品素材への付着調味特性は、その増粘剤のレオロジー特性に大きく影響される²⁾。そのため、液体調味料のレオロジー特性は、種類の多い多糖類や化工澱粉の選択によって、間接的に制御されることになる。

その中でも特に化工澱粉は、FAO/WHO合同食品添加物専門委員会（JECFA）の食品添加物安全性評価表で、安全性が認められている11種類があり、わが国でもこれら11種類の化工澱粉は、食品添加物ではなく、一般的な食品素材として判断されており、その使用は食品としての扱いで認められている。そこで、液体調味料のレオロジー特性を把握するために、化工澱粉糊化液をそのモデルとして考えた。しかし、実際の食品工業で利用されている化工澱粉の性状は、置換や架橋処理などの化学的変性の種類や程度だけでなく、由来澱粉の種類や澱粉自身の濃度によっても大きく異なっている。即ち、化工澱粉は、①由来澱粉（コーンスターチ、馬鈴薯澱粉、タピオカ澱粉など）の種類、②置換基（アセチル基、ヒドロキシプロピル基など）の種類とその置換度、③架橋基（リン酸、アジピン酸など）の種類とその架橋度などの組合せによって多くの種類を持つことになる。

そのため、食品工業で利用されている化工澱粉及びその糊化液の流動特性などのレオロジー特性には不明な点が多く、そのレオロジー特性が系統だって研究された事例もほとんど見当たらない。これは、化工澱粉を利用、応用しているのが食品企業であり、化工澱粉のレオロジー研究が、その企業の商品ノウハウと密接に結びついていることも原因のひとつである。しかしながら、多くの種類と多様

な利用頻度を持つ化工澱粉についての研究は，企業においても品質管理や生産管理において，さらにはユーザーから要求されるレオロジー機能をより適切に把握するために重要である．即ち，増粘剤として使用する化工澱粉の特性を，化学変性の種類と程度との関係で定量化しなければ，食品工業における化工澱粉利用の促進にも結びつかないと考えられる．

そこで第二章では，上記のように多種多様の化学変性が施されている化工澱粉のうち，研究対象を一定の化学変性の種類として架橋度の違いだけに絞り，化工澱粉の架橋度とその糊化液のレオロジー特性を普遍的で定量的な関係として検討した．即ち，由来澱粉種としては，一般にたれ，ソースに汎用されているワキシコーンスターチを用い，化学変性においてはアセチル置換度を一定にし，リン酸架橋度を段階的に変えたアセチル化リン酸架橋澱粉を試作した．そうすることで，化工澱粉のリン酸架橋処理の程度だけが，その澱粉糊化液の流動特性（レオロジー）に与える影響を検討できる．さらにその結果から，化工澱粉を増粘剤として液体調味料に使用する場合の選定方法も考察した．

一般的には，液体食品の流動特性や粘度管理を始めとするレオロジー特性の測定には，回転粘度計を用いる方法³⁻⁷⁾が簡便であり，澱粉の流動特性の測定⁸⁻¹⁰⁾にも用いられているが，測定範囲が機器により限定されやすいため，本研究では，ずり応力を広範囲に設定できる管形粘度計¹¹⁻¹⁴⁾を用いて流動特性の測定を行った．

第二節 実験方法

2.2.1. 化工澱粉試料の試作・調製

一般にたれ，ソースに汎用されているワキシコーンスターチのアセチル化リン酸架橋澱粉を試作した．これらのアセチル化リン酸架橋澱粉は，アセチル基の置換度を同程度にし，リン酸架橋度だけを変化させたものを試作した．即ち，酢酸ビニルモノマーでアセチル置換した後，オキシ塩化リン（ POCl_3 ）でリン酸架橋し，漂白，脱水，乾燥することで調製した．リン酸架橋度は，無水澱粉に

対するオキシ塩化リンの添加量を 0.008, 0.010, 0.012, 0.016, 0.020% (w/w) と 5 段階に変えて調製し, 対照品としてリン酸架橋せずに酢酸ビニルモノマーでアセチル置換だけを行った澱粉 (一般名: 酢酸澱粉) も試作した.

試作・調製した各化工澱粉は, それぞれリン含量とアセチル置換度を測定した. 化工澱粉中のリンは, 各 8.0~9.0 g を過塩素酸と硝酸で湿式灰化¹⁵⁾したものを, モリブデンブルー法¹⁶⁾で定量した. またアセチル置換度は, F A O の方法¹⁷⁾で測定した.

2.2.2. アミログラフ

蒸留水に 6.0% (w/w) の各化工澱粉を加えた懸濁液 450 g を, ビスコグラフ (ブラベンダー社製 VS-6E 型) を使用し, 50℃ から 95℃ まで 1.5℃/min, 75rpm で昇温した. 95℃ 到達後, そのまま 30 分間保持し, その後 95℃ から 50℃ まで同条件で降温した.

2.2.3. 澱粉糊化液の調製

蒸留水に 3.0~5.0% (w/w) の各化工澱粉を加えた懸濁液 2000 g を, アルミ製容器 (直径 28.0cm, 深さ 12.0cm) 中で, 調理用の泡立て器で攪拌しながら加熱して糊化液とした. 加熱条件は全ての試料について同一とし, 液温度が 92℃ に達したら加熱を止め, 容器を氷水中に入れて攪拌しながら 20℃ になるまで急冷した.

2.2.4. 糊化澱粉の粒度分布及び粒子径の測定方法

糊化澱粉粒子の粒度分布及び平均粒子径は, 光散乱回折タイプ粒度分布測定装置 (㈱コールター製, LS200 型) を用いて測定した. 測定条件は蒸留水を分散媒とし, 分散屈折率 1.322, サンプル屈折率 1.60 を用い, 得られた粒度分布を㈱コールター製のソフトウェアで解析して, 平均粒子径 (μm) を算出した. この平均粒子径は, 7 回の測定値を平均した.

第三節 流動特性測定装置及び流動パラメータの解析

2.3.1. 流動特性測定装置

流動特性の測定には、反復測定が可能な管形粘度計¹⁸⁾を使用した。その模式図を図 2-1 に示す。これは、2つの目盛付きの試料用シリンダーを細管で連結し恒温水槽中に入れたものである。測定圧力を任意に設定し、細管内を通過する試料の体積流速を反復測定できることが特徴である。試料用シリンダーは直径 8.5cm、長さ 55.0cm の透明のポリカーボネイト製で、片方のシリンダーに約 750ml ずつ、合計約 1500ml の試料を充填した。細管は直径 0.5831cm、長さ 49.96cm のものを使用した。実験装置について、管長補正¹⁹⁾と運動エネルギー補正¹⁹⁾を行った。管長補正は Couette 補正²⁰⁾で、運動エネルギー補正は Hagenbach 補正¹⁹⁻²¹⁾により、検定には粘度計校正用標準液（昭和シェル石油(株)製：JS-5 と JS-200、工業技術院計量研究所検定済）を使用し、補正値を装置固有の値として求めた。

2.3.2. 流動特性の測定

化工澱粉糊化液の流動特性の測定には、上記の管形粘度計を使用し、測定圧力を 0.005～3.5kgf/cm² (0.490～372 kPa) の範囲で変えて、試料 100ml を流動させるのに要する時間を測定した。次項の流動パラメータの算出で詳細説明するように、この測定圧力がずり応力に相当し、試料 100ml の流動に要した時間が体積流速に該当し、このずり応力と体積流速の関係をプロットすることで流動曲線が得られる。

また、流動ヒステリシスループは、これらの流動曲線において、測定ずり応力を段階的に増加させていった時の体積流速を測定していき（上昇曲線）、測定ずり応力が最大値に達した後、測定ずり応力を逆転させて段階的に減少させていく（下降曲線）ことで、この上昇時の流動曲線と下降時の流動曲線とでヒステリシスループを描かせた。測定は全て 20℃で行うとともに一般化レイノルズ数²²⁾を算出し、その測定が常に層流状態であることを確認した。本研究で解析に用いたデータは、すべて一般化レイノルズ数が 1400 以下のもので層流条件を満たしたものであった。

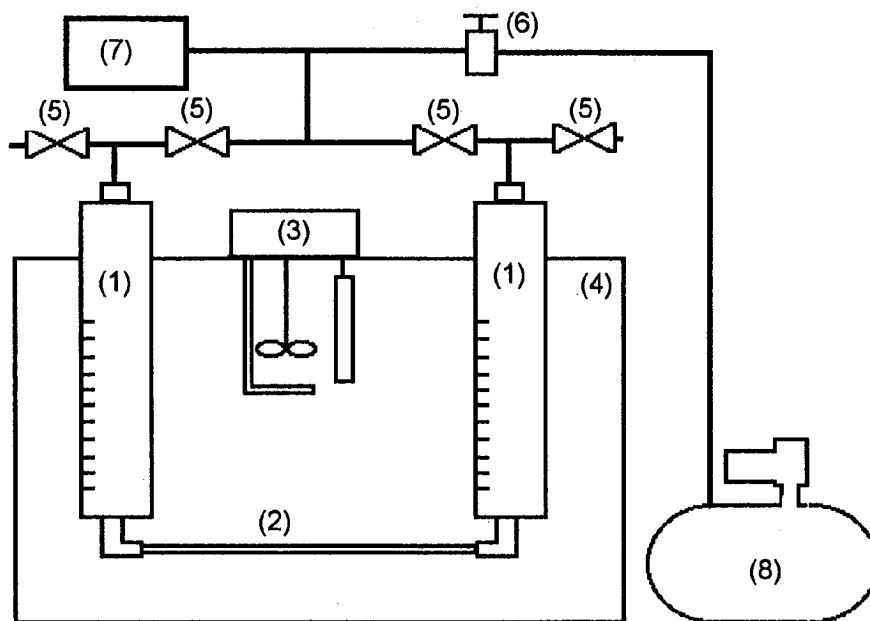


図 2-1 管形粘度計の模式図

- (1) シリンダー, (2) 細管, (3) 恒温調製器,
 (4) ウォーターバス, (5) 電磁弁, (6) ボールバルブ,
 (7) デジタル圧力計, (8) コンプレッサー

2.3.3. 流動方程式及び流動パラメータの算出

流動方程式としては、時間依存性のない非ニュートン流体に対する Herschel-Bulkley 式^{2,3)}を用いた。

$$\dot{\gamma} = 1 / K (\tau - \tau_y)^n \quad (1)$$

ここで、 $\dot{\gamma}$: ずり速度 (s^{-1})、 τ : ずり応力 (Pa)、 τ_y : 降伏値 (Pa)、 K : コンシステンシー係数 ($Pa^n \cdot s$)、 n : 流動挙動指数 (-) である。流体が円管内を流れる場合には、式 (1) は次式となる^{1,8)}。

$$Q = \{ \pi r_w^3 (\tau_w - \tau_y)^n \} / \{ K (3 + N) \} \quad (2)$$

ここで、 Q : 体積流速 (m^3/s)、 r_w : 細管の半径 (m)、 τ_w : 管壁でのずり応力 (Pa) で、式 (2) の N は、みかけのずり速度 $\dot{\gamma}_a$ (s^{-1}) を

$$\dot{\gamma}_a = 4 Q / \pi r_w^3 \quad (3)$$

と定義すると、

$$N = d \ln \dot{\gamma}_a / d \ln \tau_w \quad (4)$$

で求められる値である。

流動パラメータ K 、 n 、 τ_y の値は式 (2) を用いて、体積流速 Q と管壁でのずり応力 τ_w との関係より求めた。本研究では、 Q と τ_w を以下のように求めた。

$$Q = V / t \quad (5)$$

$$\tau_w = (r_w \cdot \Delta P) / 2 L \quad (6)$$

ここで、 Q : 体積流速 (m^3/s)、 τ_w : 管壁でのずり応力 (Pa)、 r_w : 細管の半径 (m)、 L : 細管の長さ (m)、 V : 流動した試料体積 (m^3)、

t : 試料が体積 V を流動するに要した時間 (s). ΔP : Hagenbach 補正¹⁹⁻²¹⁾ による管長 L での圧力降下 (Pa), $\Delta P = P - P_f$, P : 実測圧力, P_f : 運動エネルギー損失である.
 また, みかけ粘度 μ_a (Pa·s) は, 次式で計算した.

$$\mu_a = (\pi r_w^3 \tau_w) / (4 Q) \quad (7)$$

Herschel-Bulkley 流動の場合, 式 (7) は, 式 (2) より,

$$\mu_a = \{(3 + N) / 4\} K \{ \tau_w / (\tau_w - \tau_y) \}^n \quad (8)$$

に書き換えられる. 本研究では, ずり応力 $\tau_w = 25 \text{ Pa}$ の時のみかけ粘度として算出した.

各化工澱粉糊化液の流動曲線の全ての測定点において, 次式で定義される非ニュートン流体に対する一般化レイノルズ数を算出して確認した.

$$Re = 2 \pi r_w u \rho \xi_a \quad (9)$$

$$\xi_a = 4 Q / (\pi r_w^3 \tau_w) \quad (10)$$

ここで, Re : レイノルズ数, u : 管内平均流速 $u = Q / (\pi r_w^2)$, ρ : 密度 (kg/m^3), ξ_a : みかけ流動度である. この一般化レイノルズ数は, 算出が容易で, 指数法則流体の場合には, Metzner と Reed らの定義する一般化レイノルズ数と同義である²²⁾. 式 (9) と (10) を整理すると, 次式が得られる.

$$Re = (8 u \rho Q) / (\pi r_w^2 \tau_w) \quad (11)$$

次に, 降伏値を含む流動パラメータの計算方法として, 降伏値が存在する場合は線形の最小二乗法の適用ができないために, 本研究では, 非線形最小二乗法を用いて, パソコンで計算した. 即ち, 降

伏値を 0 から 0.01Pa ずつ増やしていき、その時の実測の体積流速と計算の体積流速の標準偏差 σ を最小にするようにして求めた。

$$\sigma = \left\{ \sum_{i=1}^N (Q_{obs} - Q_{cal})^2 / N \right\}^{1/2} \quad (12)$$

ここで、 Q_{obs} 、 Q_{cal} ：体積流速の実測値と計算値 (m^3/s)、 N ：測定点の数である。

この方法で流動パラメータの計算を行うと、0.01Pa の降伏値も算出することが可能であり、算出される降伏値の精度は実験上及び実用上もさしつかえないと考えた。また、実際の測定としては、試料 100ml を流動させるのに要する時間で測定しており、この時間を 30 分以内として測定を行った。この測定では、 5.56×10^{-8} (m^3/s) の体積流速まで測定することが可能であるために、小さい降伏値も測定、検出できていると考えた。

第四節 実験結果及び考察

2.4.1. 各澱粉のリン含量

試作・調製したアセチル化リン酸架橋澱粉は、便宜的に名称を付け、そのリン含量、アセチル置換度、水分量などを表 2-1 に示す。なお、アセチル置換処理、リン酸架橋処理の対照として元のワキシーコーンスターチを、リン酸架橋処理のみの対照としてアセチル化処理だけを施した WAP-0 の分析値も同様に示した。

この結果、アセチル置換だけの WAP-0 のリン含量は $0.97 \times 10^{-3} \%$ (w/w) で、未処理ワキシーコーンスターチのリン含量 $2.79 \times 10^{-3} \%$ (w/w) と比べると、澱粉中のリンは元の約 30% にまで減少した。これは、化学変性のアセチル置換処理、リン酸架橋処理における pH 調製、さらには洗浄や乾燥によって、本来のワキシーコーンスターチ中の結合リンが外れて溶出したためと考えた。WAP-0~5 の中では、WAP-0 のリン含量が最小で、その後、試作・調製の際に添加したオ

表 2-1 化工澱粉の特徴

簡略名	変性タイプ	置換度 (%)	リン含量 $\times 10^{-3}$ (%)	架橋リン含 量 $\times 10^{-4}$ (%)	水分 (%)	灰分 (%)	pH
ワキシー	(天然)	0.00	2.79	—			
WAP-0	酢酸澱粉	1.39	0.97	0.00	12.1	0.46	4.90
WAP-1	アセチル化リン酸架橋澱粉	1.70	1.09	1.21	10.2	0.47	4.60
WAP-2	アセチル化リン酸架橋澱粉	1.83	1.38	4.11	10.7	0.50	4.70
WAP-3	アセチル化リン酸架橋澱粉	1.72	1.53	5.61	11.3	0.49	4.70
WAP-4	アセチル化リン酸架橋澱粉	1.80	1.88	9.11	13.1	0.45	4.70
WAP-5	アセチル化リン酸架橋澱粉	1.72	2.20	12.3	11.7	0.48	4.70

※由来澱粉： ワキシーコーンスターチ

キシ塩化リン量の増加に伴いリン含量は増加し，WAP-5 のリン含量は，ほぼ元のワキシーコーンスターチのリン含量と同等量となった。これらのリン含量は，由来澱粉種であるワキシーコーンスターチ自身に含まれていたリンの量も含有していることから，各アセチル化リン酸架橋澱粉中のリン含量が，直ちにリン酸架橋度を示しているとはいえない。そこで，対照とした WAP-0 のリン含量を本来の澱粉由来のリン含量とし，そこから増加したリン含量分を架橋リン含量として計算し，表 2-1 に示した。その結果，化学変性処理で架橋されたリンの量は， $1.21 \sim 12.3 \times 10^{-4} \% (w/w)$ と本来の澱粉由来リン含量の $4.3 \sim 44.0 \% (w/w)$ であった。また，この架橋結合されたリン含量と無水澱粉に対して添加したオキシ塩化リン量から考えると，架橋反応率は 10% 以下であった。

2.4.2. アミログラム

表 2-1 で示したリン酸架橋度の異なるアセチル化リン酸架橋澱粉 (WAP-1~5) と，その対照品である酢酸澱粉 (WAP-0) 及びその原料となったワキシーコーンスターチの各 $6.0\% (w/w)$ 糊化液のアミログラムを，図 2-2 に示す。その結果，WAP-0~5 は，元のワキシーコーンスターチに比べて糊化開始温度が低くなった。即ち，天然澱粉へのアセチル置換処理によって，澱粉粒子が糊化し易くなったことがわかる。

また，リン酸架橋処理の施されていないワキシーコーンスターチと WAP-0 は，最高粘度に達した後は時間とともに粘度が大きく低下した (ブレイクダウン)。これは，ビスコグラフの攪拌による膨潤澱粉の崩壊のためと考えることができる。ところが，リン酸架橋した WAP-1~5 は，最高粘度に到達した後も粘度低下は見られなかった。さらに，その各アミログラム粘度は，表 2-1 の架橋リン含量の増加に伴って逆に低下した。この結果は，貝沼らの結果^{2,4)}と同様であった。即ち，澱粉のリン酸架橋は澱粉粒子の膨潤抑制として作用しているとともに，物理的な力 (攪拌などのずり) に対する抵抗性も併せ持つことが確認できた。表 2-1 の化工澱粉における $1.21 \sim 12.3 \times 10^{-4} \% (w/w)$ の微量架橋リン含量が，澱粉の膨潤抑制に与える影響

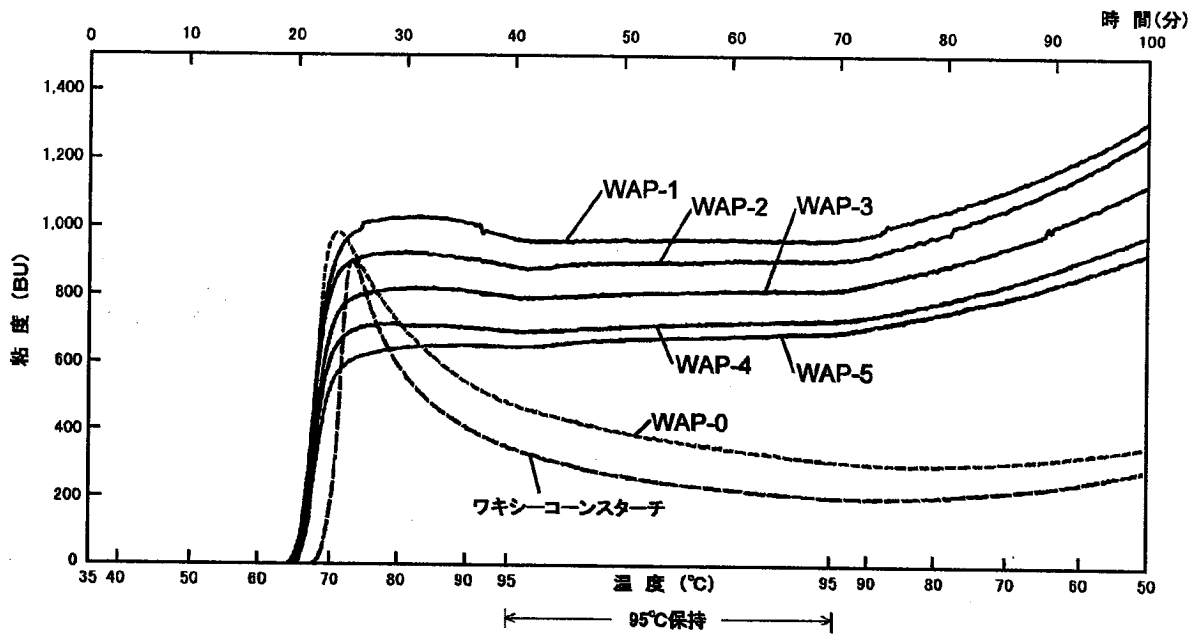


図 2-2 天然及び化工ワキシコーンスターチのアミログラム
 澱粉濃度: 6.0% (w/w)

は大きいことがわかった。即ち、微量の架橋リン含量でも、そのアミログラムは大きく異なったことから、リン酸架橋が澱粉糊化液のレオロジーに与える影響は大きいことがわかった。

2.4.3. 化工澱粉糊化液の流動曲線

管形粘度計を使用して、表 2-1 の各化工澱粉の 4.0% (w/w) 糊化液に対して得られた流動曲線を図 2-3 に示す。図 2-3 より、実験に用いた化工澱粉は全て擬塑性流体挙動を示した。ワキーコーンスターチのアセチル化リン酸架橋澱粉は、リン酸架橋度が高くなるに従い擬塑性の度合い及びみかけ粘度が低下した。これはアミログラムと同様に、リン酸架橋度の増加に伴う澱粉膨潤力の低下^{2 4)}によるためと考えられた。また、WAP-1, 2 では下降曲線が上昇曲線を上回る挙動（チキソトロピー的挙動）、WAP-3, 4, 5 では逆に上昇曲線が下降曲線を上回る挙動を示すことが認められた。この化工澱粉のリン酸架橋度によって、流動挙動が異なる原因としては、貝沼ら^{2 4)}や檜作の報告^{2 5)}を基に、澱粉の糊化状態の違いによるものと推定した。この推定は、リン酸架橋による膨潤澱粉粒子内に取り込まれた水量と連続相の水量の比率の違いによって流動挙動の違いが起これると考えた。

2.4.4. 流動パラメータのリン酸架橋度依存性

各化工澱粉の 3.0~5.0% (w/w) 糊化液の流動パラメータとリン酸架橋の関係を調べたところ、各化工澱粉糊化液の流動挙動指数 n の値は全ての化工澱粉と濃度において 1.40 以上であり、降伏値 τ_y は検出されなかった。従って、本研究で測定した濃度範囲の化工澱粉糊化液は、澱粉濃度、リン酸架橋度に関わらず降伏値を持たない擬塑性挙動流体 ($n > 0$, $\tau_y = 0$) として取り扱えるものと考えた。ただし、澱粉濃度がさらに高くなると、降伏値が無視できなくなることとも予想される。本研究では、各流動パラメータを表 2-1 の澱粉の架橋リン含量に対してプロットし、リン酸架橋度の依存性を調べた。

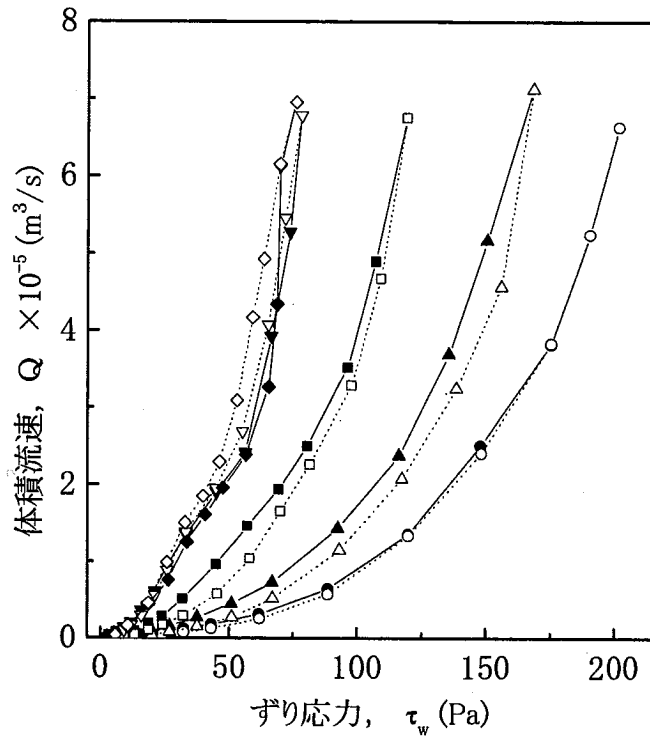


図 2-3 化工澱粉糊化液の流動曲線

澱粉濃度; 4.0% (w/w), 測定温度; 20°C,
 上昇曲線 (A), 下降曲線 (D),

- : WAP-1(A), -○-: WAP-1(D),
- ▲—: WAP-2(A), -△-: WAP-2(D),
- : WAP-3(A), -□-: WAP-3(D),
- ▼—: WAP-4(A), -▽-: WAP-4(D),
- ◆—: WAP-5(A), -◇-: WAP-5(D)

まず、コンシステンシー係数Kの常用対数值 $\log K$ と澱粉濃度の関係を図 2-4 に示す。図 2-4 より、 $\log K$ は WAP-0~5 の全ての化工澱粉で澱粉濃度と一次関数の比例関係が認められた。即ち、 $\log K$ は澱粉のリン酸架橋度に関わらず、澱粉濃度の増加に比例して増加したが、WAP-0 の $\log K$ 値の濃度依存性は、WAP-1~5 に比べて特徴的で、その流動挙動は大きく異なることが予測された。そこで、この $\log K$ と表 2-1 の架橋リン含量の関係を図 2-5 に示した。図 2-5 より、 $\log K$ の値は、架橋リン含量の増加に伴って逆に小さくなったが、リン酸架橋していない澱粉 (WAP-0) と架橋した澱粉では $\log K$ 値は大きく異なった。この現象は、澱粉濃度の低い場合ほど顕著に見られた (3.0% (w/w) と 3.5% (w/w))。これは、WAP-0 における $\log K$ 値の澱粉濃度依存性が小さいことも関与している。また、架橋リン含量が高くなるに従って $\log K$ 値の減少割合は低下した。これは、リン酸架橋による澱粉粒子の膨潤抑制が限界に近づいているためと考えた。

次に、流動挙動指数と架橋リン含量の関係を検討した。まず、図 2-6 に流動挙動指数 n と澱粉濃度の関係を示した。図 2-6 より、未架橋澱粉の WAP-0 以外の架橋澱粉 WAP-1~5 の糊化液では、流動挙動指数 n は、濃度に対し良い直線性を示し、この結果は、Colas¹⁰⁾によるアジピン酸で架橋した化工澱粉の n 値の澱粉濃度依存性と同様の傾向であった。しかしながら、リン酸架橋していない WAP-0 については、 n の濃度依存性が見られなかったことから、図 2-7 に流動挙動指数 n と架橋リン含量の関係を示した。

その結果、流動挙動指数 n は架橋リン含量の増加に伴って増加する傾向を示したが、直線性などの明瞭な関係は認められなかった。また、リン酸架橋した澱粉としない澱粉での流動挙動の違いは、極端に異なった結果となった。このことは、リン酸架橋が流動挙動指数に与える影響は、架橋リン含量よりも架橋の有無に大きく依存していることを示していると考えた。即ち、未架橋澱粉の WAP-0 の糊化液では、非常に強い曳糸性が認められて流動挙動指数 n は 2.30 を越えたのに対して、WAP-1 の 1.21×10^{-4} % (w/w) の架橋リン酸含量では、その糊化液は曳糸性を失って n が 1.40~1.70 まで低下した

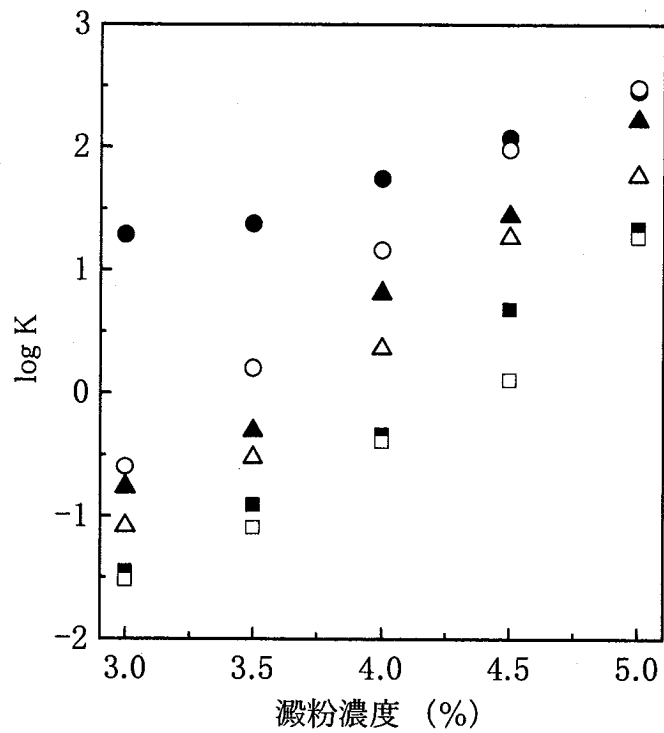


図 2-4 化工澱粉糊化液のコンシステンシー係数に与える澱粉濃度の影響

測定温度; 20°C

● :WAP-0, ○ :WAP-1, ▲ :WAP-2,
 △ :WAP-3, ■ :WAP-4, □ :WAP-5

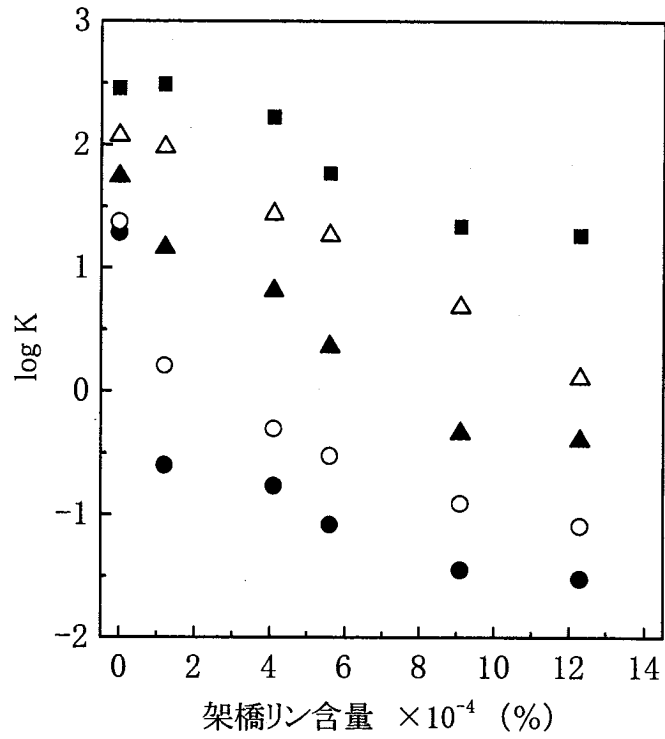


図 2-5 化工澱粉糊化液のコンシステンシー係数に与える架橋リン含量の影響

測定温度; 20°C, 澱粉濃度;
 ● : 3.0% (w/w), ○ : 3.5% (w/w), ▲ : 4.0% (w/w),
 △ : 4.5% (w/w), ■ : 5.0% (w/w)

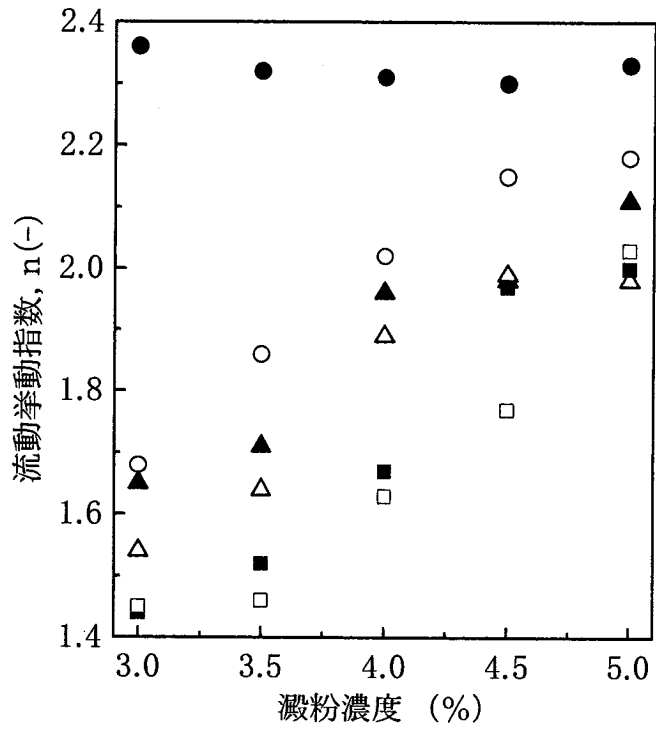


図 2-6 化工澱粉糊化液の流動挙動指数に与える澱粉濃度の影響

測定温度;20°C,

● :WAP-0, ○ :WAP-1, ▲ :WAP-2,
 △ :WAP-3, ■ :WAP-4, □ :WAP-5

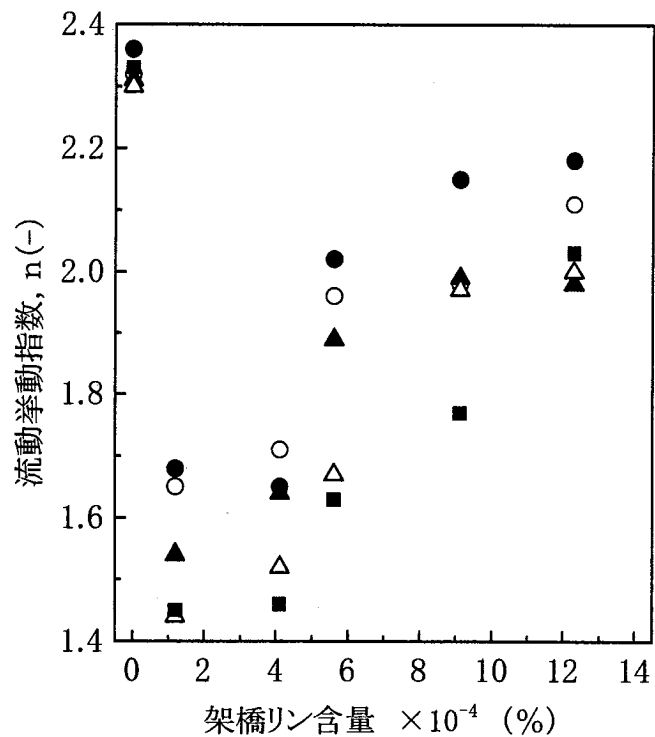


図 2-7 化工澱粉糊化液の流動挙動指数に与える架橋リン含量の影響

測定温度; 20°C, 澱粉濃度;
 ● : 3.0% (w/w), ○ : 3.5% (w/w), ▲ : 4.0% (w/w),
 △ : 4.5% (w/w), ■ : 5.0% (w/w)

ことから、澱粉糊化液の流動挙動は澱粉中のリン含量よりも架橋リン含量の影響が大きく、さらには、架橋リン含量よりも架橋の有無自体の影響がより大きいことが示唆された。

さらに、コンシステンシー係数 K と流動挙動指数 n から導かれるパラメータであるみかけ粘度 μ_a の常用対数值 $\log \mu_a$ と澱粉濃度の関係も調べて図 2-8 に示した。図 2-8 より $\log \mu_a$ も澱粉濃度依存性が認められた。この $\log \mu_a$ の澱粉濃度依存性を基にして、 $\log \mu_a$ と架橋リン含量の関係を図 2-9 に示した。その結果、 $\log \mu_a$ も架橋リン含量の増加に従って減少した。即ち、架橋リン含量が増加するに従いみかけ粘度は低下し、架橋リン含量が $9.00 \times 10^{-4} \% (w/w)$ 以上になるとその低下割合は減少した。さらに、リン酸架橋した WAP-1 ~ 5 とリン酸架橋しない WAP-0 の $\log \mu_a$ 値は、大きく異なることが認められたが、これは、みかけ粘度 μ_a が先の流動挙動指数 n の影響を大きく受けるためと考えた。

これらを考え合わせると、リン酸架橋された澱粉糊化液では $9.00 \times 10^{-4} \% (w/w)$ の架橋リン含量まではコンシステンシー係数 K 及びみかけ粘度 μ_a は架橋リン含量に対して対数的に減少する結果を得た (図 2-5 と図 2-9)。澱粉の架橋リン含量がリン酸架橋度を間接的に表しているとするれば、リン酸架橋度が高くなるにつれて澱粉糊化液の粘性が低下すると言える。これは、貝沼ら²⁴⁾ が述べたようにリン酸架橋による澱粉粒子の膨潤抑制のためと考えた。特に、図 2-5 と図 2-9 では架橋リン含量が $9.00 \times 10^{-4} \% (w/w)$ 以上になると、 $\log K$ 値あるいは $\log \mu_a$ 値の低下割合は小さくなった。このことは、澱粉が高リン酸架橋により膨潤しなくなっているためと考えられた。これを糊化澱粉の膨潤から説明するために、それぞれの糊化澱粉粒子径を測定した結果を表 2-2 に示した。

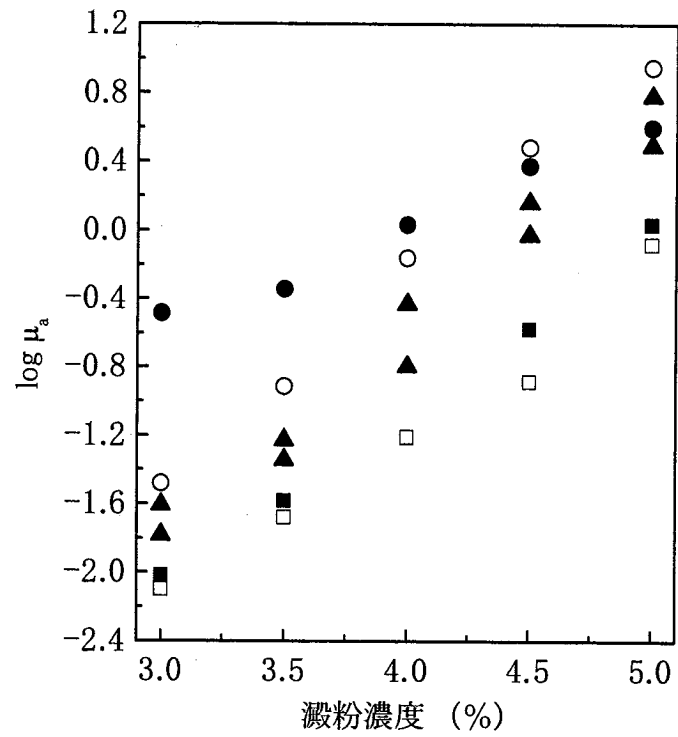


図 2-8 化工澱粉糊化液のみかけ粘度に与える澱粉濃度の影響

測定温度;20°C

- :WAP-0, ○ :WAP-1, ▲ :WAP-2,
- ▲ :WAP-3, ■ :WAP-4, □ :WAP-5

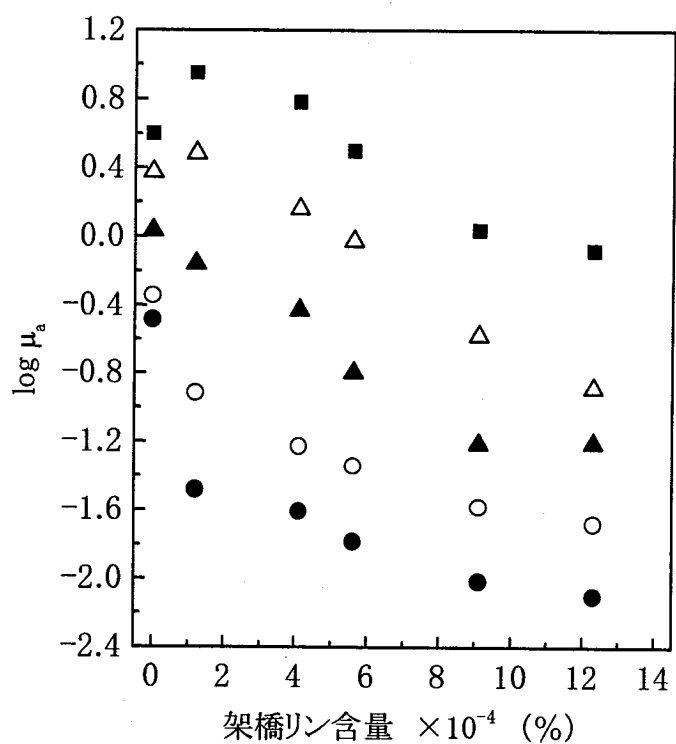


図 2-9 化工澱粉糊化液のみかけ粘度に与える架橋リン含量の影響

測定温度; 20°C, 澱粉濃度;
 ● : 3.0% (w/w), ○ : 3.5% (w/w), ▲ : 4.0% (w/w),
 △ : 4.5% (w/w), ■ : 5.0% (w/w)

2.4.5. 糊化粒子径とリン酸架橋度の関係

表 2-2 に、アセチル化リン酸架橋澱粉の糊化前の澱粉粒子径と 4.0% (w/w) 糊化液の糊化粒子径と膨潤率を示した。糊化前の生澱粉粒子径では、リン酸架橋度に関係なくほぼ一定であるのが、糊化後の粒子径は架橋リン含量の増加に伴って小さくなった。さらに、膨潤澱粉粒子径 (μm) / 生澱粉粒子径 (μm) で表される膨潤率は、架橋リン含量が高くなるに従って小さくなる傾向を明確に示した。即ち、架橋リン含量が高くなるに従い、澱粉粒子は膨潤が抑制されており、このことは、先の流動パラメータの変化がリン酸架橋度の増加による糊化粒子の膨潤抑制によることを裏付けている。即ち、アセチル化リン酸架橋澱粉の流動挙動には、澱粉の化学変性の置換基よりも架橋度が大きく影響しているといえる。

さらに、図 2-2 のアミログラムと表 2-2 の粒子径や膨潤率から推察すると、図 2-2 のアミログラムではリン酸架橋していない WAP-0 は、70℃で最高粘度に到達した後、攪拌によるずりのために粘度が大きく低下している。これは、WAP-0 は膨潤澱粉粒子がリン酸で架橋されていないために、ずりによって崩壊しているためである。即ち、WAP-1~5 の場合は澱粉粒子が糊化・膨潤後でも崩壊することなく残っているのに対し、WAP-0 は一度膨潤した澱粉粒子が、攪拌などのずりによって崩壊している糊化液であることを示している。これは表 2-2 の WAP-0 の糊化粒子径が WAP-1 のそれよりも小さいことから推察できる。同一糊化液中でも、糊化粒子径のバラツキがあるために粒子径の大きいものからずりにより崩壊していると考えられる。

そこで、WAP-0 糊化液の澱粉粒子が一部崩壊していることを確認するために、表 2-2 で示した糊化液の粒度分布を図 2-10 に示した。この結果、WAP-1~5 の粒度分布は架橋リン含量が高くなるに従って小粒子径側へ移動しており、表 2-2 で示した平均粒子径の小径化が確認できた。また、WAP-0 は、他の澱粉に比べて最頻径の体積が小さくなるだけでなく、その粒度分布が小粒子径側へ大きく移動していることが認められた。これらの結果から、WAP-1~5 は糊化、膨潤時に糊化粒子が崩壊していないのに対し、WAP-0 は糊化、膨潤時に

表 2-2 化工澱粉の粒子径及び膨潤率

試料	D_{low} (μm)	D_{gel} (μm)	ϕ 率
WAP-0 4.0%	15.8	35.6	2.25
WAP-1 4.0%	22.5	44.0	1.96
WAP-2 4.0%	20.9	41.6	1.99
WAP-3 4.0%	22.5	39.8	1.77
WAP-4 4.0%	22.2	37.8	1.70
WAP-5 4.0%	21.7	36.4	1.68

D_{low} : 未糊化澱粉粒子径, D_{gel} : 糊化澱粉粒子径

ϕ 率 : 膨潤率 = D_{gel} / D_{low}

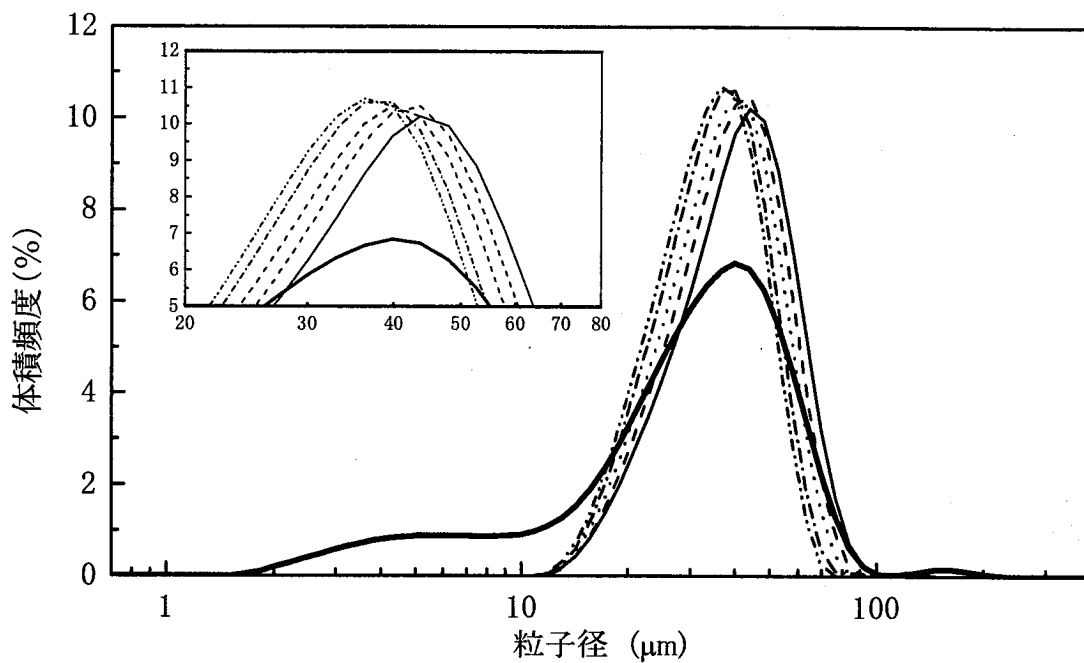


図 2-10 化工澱粉糊化液の平均粒度分布

澱粉濃度;4.0% (w/w),
 —:WAP-0, —:WAP-1, - - -:WAP-2,
 ·····:WAP-3, - · - ·:WAP-4, - · - · - ·:WAP-5

最頻径の澱粉粒子が攪拌などのずりにより崩壊し、その破片の小粒子が増加したと考えられた。即ち、ワキシーコーンスターチのアセチル化リン酸架橋澱粉では、化学変性のリン酸架橋による澱粉粒子に対する膨潤抑制が、澱粉の糊化粒子径の変化に大きく関与しており、各糊化液はこの糊化粒子径により流動特性が影響されることが認められた。

第五節 まとめ

ワキシーコーンスターチを由来澱粉として、アセチル置換度を一定にし、リン酸架橋度を段階的に変えたアセチル化リン酸架橋澱粉を試作し、澱粉の化学変性処理が、その澱粉糊化液の流動特性（レオロジー）に与える影響を検討した結果、以下の知見を得た。

- ①天然澱粉にリン酸架橋すると、 $1.21 \times 10^{-4} \%$ (w/w) の微量の架橋リン含量で、その糊化液の流動特性などのレオロジーは大きく変化した。
- ②流動特性を流動パラメータで評価すると、リン酸架橋澱粉の糊化液は、架橋リン含量に伴ってパラメータは減少した。特に、架橋リン酸含量の増加に従ってコンシステンシー係数 K とみかけ粘度 μ_a の常用対数値 $\log K$ と $\log \mu_a$ は、架橋リン含量に従って減少した。
- ③架橋リン酸含量が $9.00 \times 10^{-4} \%$ (w/w) 以上になると、糊化澱粉の膨潤抑制が強くなり、コンシステンシー係数 K とみかけ粘度 μ_a の架橋リン酸含量に対する減少割合は小さくなった。
- ④澱粉糊化液の流動特性は、澱粉の化学変性処理のアセチル置換よりも、リン酸架橋の程度に大きく影響を受けることがわかった。

参考文献

- 1) 朝田仁, たれ類のパラエティ開発, ジャパンフードサイエンス, 30, (5), 59-63 (1991).
- 2) 朝田仁, たれ類の粘度機能と増粘剤の特性, New Food Industry,

- 35, (8), 17-23 (1993).
- 3) 赤羽ひろ・大澤はま子・中浜信子, 白ソースの分散性と流動性, 家政学雑誌, 28, 299-305 (1977).
 - 4) 村山篤子・川端晶子, カスタードの流動性について, 家政学雑誌, 31, 265-271 (1980).
 - 5) Halmos, A. L., Liquid foodstuffs exhibiting yield stress and shear-degradability. *J. Texture Stud.*, 12, 39-46 (1981).
 - 6) Rao, M. A. and Cooley, H. J., Applicability of flow model with yield stress and shear-degradability. *J. Food Process Eng.*, 6, 159-173 (1983).
 - 7) Rani, U. and Bains, G. S. : *J. Texture Stud.*, 18, 125-135 (1987).
 - 8) Evans, L. D. and Haisman, D. L., Rheology of gelatinized Starch suspensions. *J. Texture Stud.*, 10, 347-370 (1979).
 - 9) 平尾和子・村山祐子・赤羽ひろ・中浜信子, 馬鈴薯澱粉糊液の流動特性, 家政学雑誌, 36, 10-17 (1985).
 - 10) Colas, B., Flow behaviour of crosslinked corn starches. *Lebensm. Wiss. Technol.*, 19, 308-311 (1986).
 - 11) Darava, G. D., Tube viscometry of fruit purees and juiced. *Food Technol.* 22, 89-92 (1968).
 - 12) Scheve, J. L., Abraham, W. H. and Lancaster, B., A simplified continuous viscometer for Non-newtonian fluids. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 13, 150-154 (1974).
 - 13) 久保田清・松本俊也・鈴木寛一・保坂秀明, 管形粘度計による容器付着性液状食品の流動特性の測定, 日食工誌, 27, 543-549 (1980).
 - 14) Kokini, J. and Dervisoglu, M., Wall effects in the laminar pipe flow of four semi-solid foods. *J. Food Eng.*, 11, 29-42 (1990).
 - 15) 山本和夫, 澱粉の化学的及び物理的分析法, 「澱粉・関連糖質実験法」, 中村道徳, 貝沼圭二編, (学会出版センター, 東京), pp. 31-32 (1986).
 - 16) 厚生省生活衛生局監修, 「食品衛生検査指針 理化学編」, (食品

- 衛生協会, 東京) pp. 70 (1991).
- 17) FAO Food and Nutrition Papers Number in series 52
“Compendium of food additive specifications Addendum 2.”
(Food and Agriculture Organization of the United Nations),
pp. 978 (1992).
 - 18) Suzuki, k., Maeda, T., Matsumoto, K. and Kubota, K., Effects of
constituent concentration on rheological properties of corn
oil-in-water emulsions. *J. Food Sci.*, 56, 796-798 & 854
(1991).
 - 19) 川田裕朗, 細管法による粘度測定, 「改訂粘度」, 17 版, (コロ
ナ社, 東京), pp. 28-31 (1969).
 - 20) Ram, A. and Tamir, A., A capillary viscometer for
non-Newtonian liquids. *Ind. Eng. Chem.*, 56, 47-53 (1964).
 - 21) Jastrzebski, Z. D., Entrance effects and wall effects in an
extrusion rheometer during the flow of concentrated
suspensions. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 6, 445-454 (1967).
 - 22) Metzner, A. B. and Reed, J. C., Flow of newtonian fluids -
correlation of the laminar, transition, and turbulent-flow
regions. *A. I. Ch. E. Journal*, 1, 434-440 (1955).
 - 23) Herschel, W. H. and Bulkley, R., Measurement of consistency of
rubber-benzene solutions. *Kolloid-Zeitschrift*, 39, 291-300
(1926).
 - 24) 貝沼圭二, 小田恒郎, 鈴木繁男, 澱粉のリン酸誘導体に関する
研究 (第 1 報) 無水リン酸による架橋型リン酸澱粉の合成. 澱
粉工業学会誌, 14, 24-28 (1967).
 - 25) 檜作進, 澱粉の糊化と老化 (上), 食品工業, 12, (2), 83-88
(1969).

第三章 ヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉糊化液の流動特性に与える澱粉濃度，リン酸架橋度及び由来澱粉種の影響

第一節 目的

液体調味料（たれ，ソース類）の増粘剤としては，植物，海藻の多糖類や澱粉がよく利用されているが，高粘度を付与するには澱粉が適している．ただし，澱粉でたれ類を増粘させる場合には，共存する原材料の化学的影響や生産工程中での物理的影響により天然澱粉では安定性に欠けるために，澱粉を化学修飾したり，架橋処理したりした化工澱粉が最もよく使用されている．そのため，高粘度のたれ類の流動特性は，その増粘剤である化工澱粉糊化液の流動特性に負うところが大きい．

化工澱粉には，澱粉の変性方法により多くの種類があり，それらの機能性によって用途も広い¹⁾．しかし，化工澱粉の性状は，変性の方法や程度だけでなく，由来澱粉種によっても異なるため，化工澱粉糊化液の流動特性などの諸物性にはまだ不明な点が多い．たれ，ソース類に限らず，化工澱粉を用いた食品の加工・処理プロセスの制御及び品質管理の質を向上させるためには，化工澱粉の性状に与える諸因子を考慮した物性の定量化が必要となる．

第二章では，多様化する化工澱粉の種類のうち由来澱粉種をワキシーコーンスターチのみに絞り，化学置換処理をアセチル基置換に，架橋処理をリン酸架橋に限定し，このリン酸架橋度のみを段階的に変化させたアセチル化リン酸架橋澱粉を試作し，その糊化液の流動特性を研究した．その結果，この架橋度の異なるアセチル化リン酸架橋澱粉のリン酸架橋度と流動特性の流動パラメータには，一定の関係があることを見出した²⁾．ただし，この関係が，化工澱粉のアセチル化リン酸架橋澱粉にだけ成立するのか，アセチル化リン酸架橋澱粉以外のリン酸架橋澱粉にも適用するかの検討を行わなければ，リン酸架橋度と流動特性の流動パラメータの関係が普遍性を持たないことも懸念される．そこで，次の架橋型化工澱粉として，ヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉を選択した．

ヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉は、生澱粉にヒドロキシプロピル化とリン酸架橋形成による修飾を行ったもので³⁾、米国のFDA（食品医薬品局）により食品への利用が許可されて以来⁴⁾、その優れた機能特性により、冷凍食品を中心に加工食品の製造に広く使用されているものである⁵⁻⁷⁾。即ち、このヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉は、澱粉にヒドロキシプロピル基を置換することで共存食品成分の化学的影響に抵抗性を持たせるだけでなく、冷凍・解凍による澱粉の老化現象に対する抵抗性を持たせた澱粉である⁵⁻⁷⁾。このヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉は、調理された食品が冷凍流通、販売されたり、食品に別添小袋たれ、ソースとして一緒に冷凍流通されたりすることによって冷凍食品の発展とともに利用度が高まってきた食品用化工澱粉でもある。

本研究の第三章ではさらにアセチル化リン酸架橋澱粉以外のリン酸架橋澱粉として、市販のヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉を選択し、その糊化液についてリン酸架橋度だけでなく化学置換処理、由来澱粉種、澱粉濃度も変化させて、それらが流動挙動及び流動パラメータにどのような影響を与えるかを検討することを目的とした。

第二節 実験方法

3.2.1. 化工澱粉試料

実験に用いた化工澱粉は、表 3-1 に示した市販の 11 種類のヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉を使用した。この 11 種類のヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉は、それぞれ由来澱粉種及びリン酸架橋度が異なる一般市販品であり、便宜的に表 3-1 のように呼称した。

即ち、WHP-1~3 はワキシコーンスターチのヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉で、THP-1~3 はタピオカ澱粉由来、CHP-1~3 はコーンスターチ由来、WHHP は小麦澱粉由来、PHP は馬鈴薯澱粉由来のヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉である。それぞれ、由来の異なるヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉のうち、同じ由来澱粉種のもものは、ヒドロキシプロピル基の置換度をほぼ一定にし、リン酸架橋度を変化させたものである。

表 3-1 化工澱粉の特徴

簡略名	変性タイプ	由来澱粉	置換度 (%)	リン含量 (%)	水分 (%)	灰分 (%)	pH
WHP-1	ヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉	ワキシーコーン	3.95	2.09×10^{-3}	12.0	0.70	5.5
WHP-2	〃	ワキシーコーン	4.48	2.98×10^{-3}	11.2	0.60	5.5
WHP-3	〃	ワキシーコーン	4.54	5.34×10^{-3}	11.0	0.61	5.5
THP-1	〃	タピオカ	2.41	4.64×10^{-3}	10.7	0.30	6.0
THP-2	〃	タピオカ	2.61	5.20×10^{-3}	11.3	0.30	6.0
THP-3	〃	タピオカ	2.03	6.93×10^{-3}	11.6	0.30	6.0
CHP-1	〃	コーン	4.78	1.58×10^{-3}	10.9	0.80	5.5
CHP-2	〃	コーン	3.13	2.11×10^{-3}	11.2	0.80	5.8
CHP-3	〃	コーン	3.53	2.59×10^{-3}	11.4	0.80	5.8
WHHP	〃	小麦	2.88	2.29×10^{-3}	12.9	0.40	6.0
PHP	〃	馬鈴薯	3.65	7.19×10^{-1}	15.2	0.50	5.5

これら化工澱粉の WHP-1~3, THP-1~3, CHP-1~3 については日本コーンスターチ(株)より, WHHP についてはホーネンコーポレーション(株)より, PHP については日澱化学(株)より入手した。

3. 2. 2. アミログラフ

アミログラフは, 第二章の 2. 2. 2. と同様の方法で, 各化工澱粉の 6. 0% (w/w) の懸濁液で測定した。ただし, PHP のみは馬鈴薯澱粉由来で膨潤力が大きいために, 4. 0% (w/w) で測定した。

3. 2. 3. 澱粉糊化液の調製

各化工澱粉の糊化液は, 第二章の 2. 2. 3. と同様の方法で調製した。

3. 2. 4. 流動特性の測定

流動特性の測定には, 第二章の 2. 3. 1. の管形粘度計を使用し, 2. 3. 2. の方法で測定を行った。

第三節 実験結果及び考察

3. 3. 1. アミログラム

ワキシコーンスターチ由来のヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉 (WHP-1~3) のアミログラムを図 3-1 に示す。WHP-1~3 のいずれも糊化開始温度と最高粘度到達温度は, ワキシコーンスターチより低かったが, リン酸架橋度に関係なくほぼ同温度であった。しかし, 化工澱粉のブラベンダー粘度の温度依存性は, 未加工処理澱粉とは大きく異なっており, 高温域でもブレイクダウンがなく, 粘度の上昇が見られた。さらに, 化工澱粉の粘度は, リン酸架橋度に依存し, 架橋度の増加に伴い粘度は低下した。これは, リン酸架橋度が高くなるにつれて澱粉粒の膨潤の程度が低くなることによるためと考えた⁸⁾。

同様に, タピオカ澱粉由来のヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉 (THP-1~3) のアミログラム, コーンスターチ由来のヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉 (CHP-1~3) のアミログラム, さらに, WHHP

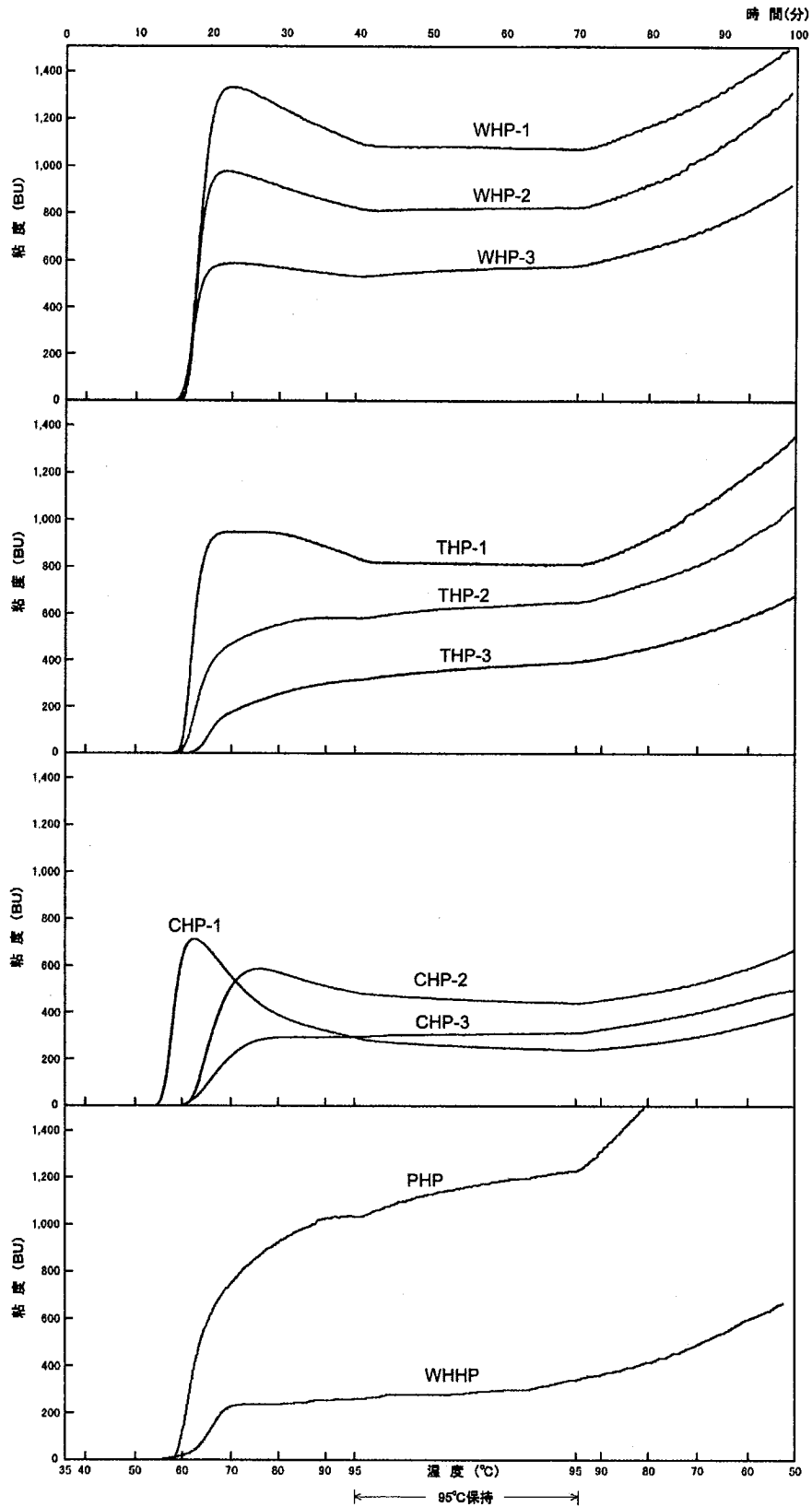


図 3-1 化工澱粉のアミログラム

PHPの澱粉濃度;4.0% (w/w),
 その他の澱粉濃度;6.0% (w/w)

と PHP のアミログラムも図 3-1 に示した。これらアミログラムの結果、同じ由来澱粉種のヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉では、リン酸架橋度が増加するに従って、ブラベンダー粘度は低下した。このことは、澱粉粒の膨潤抑制がどの由来澱粉においてもリン酸架橋度に依存していることを示す。逆に、同じヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉で表 3-1 に示すリン含有量（この場合リン酸架橋度として考える）が同じであっても、由来澱粉種によって澱粉粒の膨潤抑制は異なることが示された(WHP-1 と CHP-2,あるいは WHP-3 と THP-2 の比較)。これは、ブラベンダー粘度がリン酸架橋による澱粉粒の糊化、膨潤抑制だけでなく、元の由来澱粉自身の膨潤力にも依存しているからと考えた。即ち、天然澱粉本来の糊化、膨潤力は、地下茎の馬鈴薯澱粉、タピオカ澱粉、もち系穀類のワキシースターチが大きく、穀類系のコーンスターチ、小麦澱粉は小さい^{9, 10)}。そのため、同じヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉においても、リン酸架橋度だけでなく由来澱粉種によってもその膨潤力が異なり粘度が変化すると考えられる。

3.3.2. 化工澱粉糊化液の流動曲線

管形粘度計を使用して、各 4.0% (w/w) 化工澱粉糊化液に対して得られた流動曲線を図 3-2 に示す。実験に用いた化工澱粉は、全て体積流速とずり応力が比例しない非ニュートン流体の挙動を示し、さらに、この非ニュートン流体は、ずり応力の増加割合よりも体積流速の増加割合の方が大きい擬塑性流体の挙動を示した。この流動曲線では、ずり応力の増加割合に比べて体積流速の増加割合が小さいほど擬塑性の度合いが大きいことを示しており、ワキシースターチのヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉の WHP-1~3 は、リン酸架橋度が高くなるに従い擬塑性の度合い及びみかけ粘度が低下した。これはアミログラムと同様に、リン酸架橋度の増加に伴う澱粉の膨潤力の低下⁸⁾によるためと考えた。また、コーンスターチ由来と馬鈴薯澱粉由来では、その擬塑性の度合い及びみかけ粘度が大きく異なった。これは、先のアミログラムと同様に、澱粉の化工処理よりも、むしろ由来澱粉種による影響が大きいと考えた。即ち、トウモ

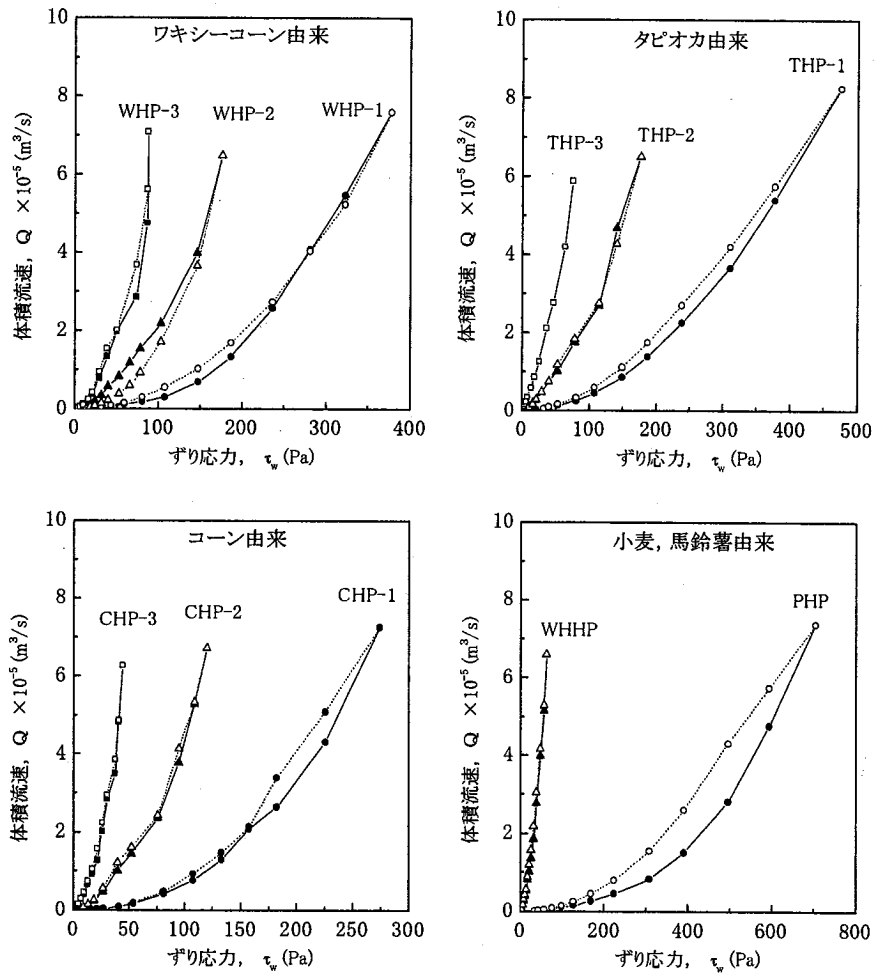


図 3-2 化工澱粉糊化液の流動ヒステリシスループ

澱粉濃度; 4.0 % (w/w),
 測定温度; 20°C,
 実線; 上昇曲線, 点線; 下降曲線

ロコシなどの穀類澱粉は、馬鈴薯などの地下茎由来の澱粉に比べて、糊化に伴う膨潤の程度が低いことが図 3-2 の流動曲線の違いに関わる原因であると推察した。

さらに、図 3-2 の各化工澱粉糊化液の流動ヒステリシスループからは、リン酸架橋度の低い WHP-1, THP-1, CHP-1, PHP の 4 つの糊化液でチキソトロピー的あるいは逆チキソトロピー的挙動が観察された。このことは、これらの糊化液がずり変形の増減によって、構造破壊や構造構築が起っていることを示した。

3.3.3. 流動パラメータの澱粉濃度及び架橋度依存性

各化工澱粉の 3.0~5.0% (w/w) 糊化液の流動パラメータと各化工澱粉濃度の関係を図 3-3, 図 3-4, 図 3-5 に示す。n の値は全ての化工澱粉と濃度において 1.3 以上であった。また、降伏値 τ_y は WHP-3 の 5.0% (w/w) 糊化液と CHP-1 の 4.5, 5.0% (w/w) 糊化液のみで存在したが、ずり応力の測定範囲からみて、ほぼゼロとして取り扱える値であった。従って、本研究で測定した濃度範囲の化工澱粉糊化液は、澱粉濃度、リン酸架橋度、由来澱粉種に関わらず擬塑性挙動流体 ($n > 0$, $\tau_y = 0$) として取り扱えるものと考えた。

図 3-3 の各糊化液におけるコンシステンシー係数と澱粉濃度の関係では、コンシステンシー係数の常用対数値 $\log K$ の値は化工澱粉濃度に対し良い直線性を示し、コンシステンシー係数 K は化工澱粉のリン酸架橋度や由来澱粉種が異なっても濃度に対して対数的に増加する結果を得た。ただし、降伏値が存在した CHP-1 の 4.5, 5.0% (w/w) 糊化液では、この直線性は低下することが認められた。さらに、WHP-1, 2, 3, あるいは THP-1, 2, 3 あるいは CHP-1, 2, 3 では、アミログラムと同様にリン酸架橋度の増加に伴い K 値が低下した。また、濃度による $\log K$ 値の増加割合はトウモロコシ由来と馬鈴薯由来の澱粉間で顕著な差があり、トウモロコシ由来では粘度増加の濃度依存性は高かったが、逆に、馬鈴薯由来では低濃度で高粘度を呈するにも関わらず、濃度が増加しても粘度の増加割合は少なかった。

また、図 3-4 の流動挙動指数 n と各加工澱粉濃度の関係の結果では、流動挙動指数 n についても、いずれの化工澱粉もリン酸架橋度

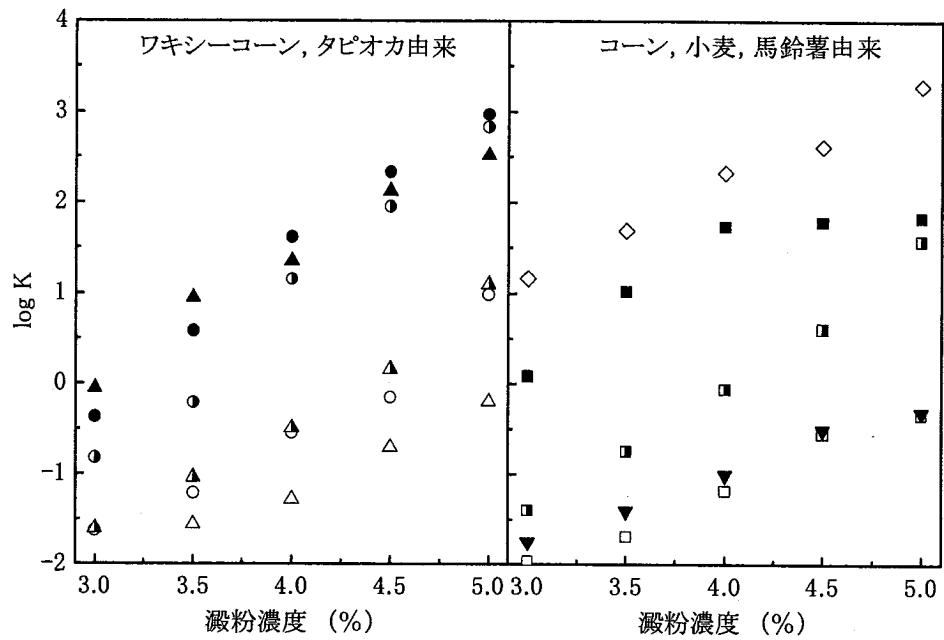


図 3-3 化工澱粉糊化液のコンシステンシー係数に与える澱粉濃度の影響

測定温度; 20°C,

- :WHP-1, ○ :WHP-2, ○ :WHP-3, ▲ :THP-1,
- ▲ :THP-2, △ :THP-3, ■ :CHP-1, □ :CHP-2,
- :CHP-3, ▼ :WHHP, ◇ :PHP

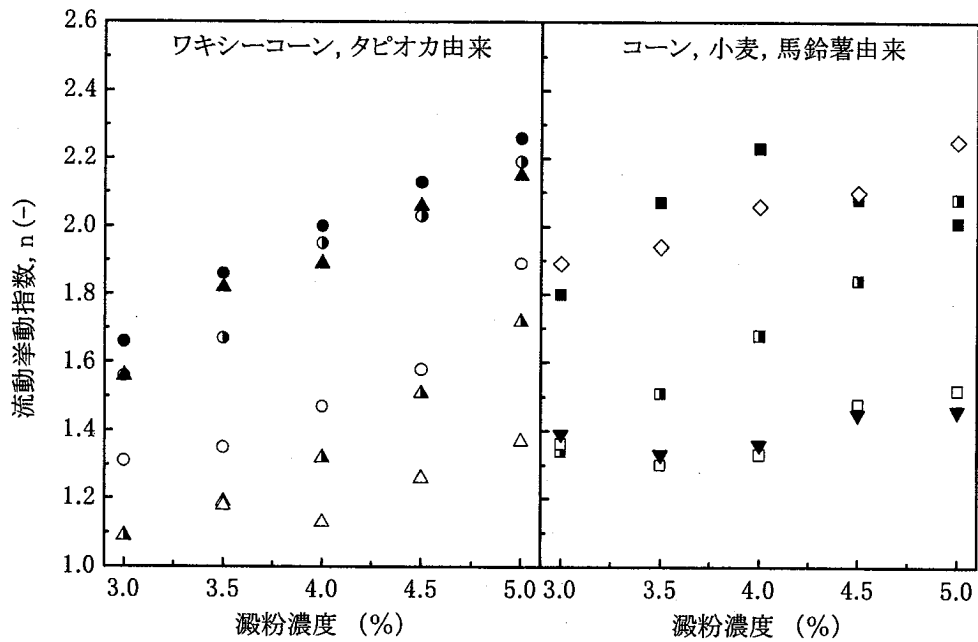


図 3-4 化工澱粉糊化液の流動挙動指数に与える澱粉濃度の影響

測定温度; 20°C,

- :WHP-1, ○ :WHP-2, ○ :WHP-3, ▲ :THP-1,
- ▲ :THP-2, △ :THP-3, ■ :CHP-1, ▣ :CHP-2,
- :CHP-3, ▼ :WHHP, ◇ :PHP

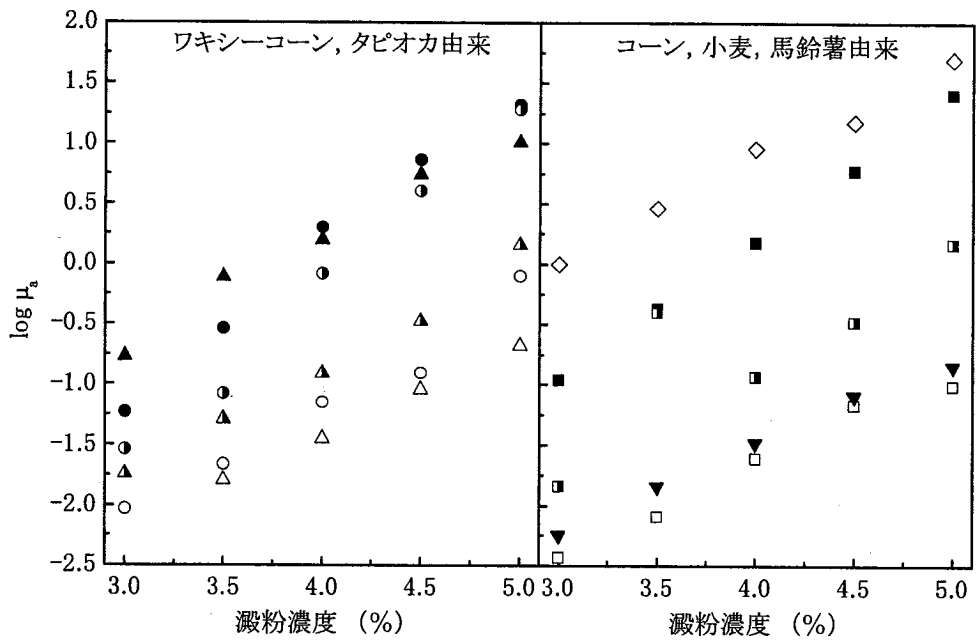


図 3-5 化工澱粉糊化液のみかけ粘度に与える澱粉濃度の影響

測定温度;20°C,

- :WHP-1, ◐ :WHP-2, ○ :WHP-3, ▲ :THP-1,
- △ :THP-2, ◕ :THP-3 ■ :CHP-1, ◼ :CHP-2,
- :CHP-3, ▼ :WHHP, ◇ :PHP

や由来澱粉種に関わらず，濃度に対し良い直線性を示した．即ち，化工澱粉糊化液の擬塑性は，澱粉濃度の増加に伴い強くなり，流動挙動指数 n の値は，澱粉濃度に対して一次関数的に増加した．ただし，この関係もコンシンテンシー係数 K の場合と同様に，降伏値が存在する場合には直線性が低下した．こうした結果は，Colas によるアジピン酸で架橋した化工澱粉の n 値の澱粉濃度依存性¹¹⁾と同様の傾向であった．同一由来澱粉種でのリン酸架橋度が異なるヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉間の比較では，アミログラムと同様に，リン酸架橋度が高くなるに従って n 値または擬塑性は低下したが，図 3-4 に示すように澱粉濃度に対する n 値の増加勾配は，架橋度によらずほぼ一定の値を示した．さらに， n 値の澱粉濃度依存性についても $\log K$ 値と同様に由来澱粉種による差異が認められた．

最後に，第二章の 2.3.3. 流動方程式及び流動パラメータの算出の項の式 (8) で，コンシンテンシー係数 K と流動挙動指数 n から導かれるみかけ粘度 μ_a と化工澱粉濃度の関係を調べた結果を図 3-5 に示した．この結果からも，先のコンシンテンシー係数 K ，流動挙動指数 n と同様に，みかけ粘度 μ_a の常用対数值 $\log \mu_a$ も澱粉濃度に対して良い直線性を示した．先に述べたように，みかけ粘度はコンシンテンシー係数 K と流動挙動指数 n から式 (8) のように算出されることから，この直線性は降伏値を持つ糊化液に対しても良好であった．

第四節 まとめ

たれ，ソース類の増粘剤として食品業界で多用されている化工澱粉のヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉について，由来澱粉種，リン酸架橋度の異なる 11 種類の化工澱粉糊化液の流動特性を澱粉濃度，リン酸架橋度，由来澱粉種との関係で検討した結果，以下の知見を得た．

たれ，ソース類の実用的な増粘剤としての使用澱粉濃度 3.0～5.0% (w/w) の範囲では，ヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉糊化液はリン酸架橋度，由来澱粉種に関わらず降伏値を持たない擬塑性流

体として挙動した。第二章のアセチル化リン酸架橋澱粉糊化液も同様に擬塑性流体として挙動したことから、リン酸架橋澱粉糊化液は、ずり変形の増大により構造変化が起こっていることがわかった。ただし、流動曲線のヒステリシスループからは、リン酸架橋度の低いWHP-1, THP-1, CHP-1, PHPの4つの糊化液でチキソトロピー的あるいは逆チキソトロピー的挙動も観察された。このことは、これらの糊化液がずり変形の増減によって、構造破壊だけでなく構造再構築も起こっていることを示唆しており、たれ、ソース類のレオロジー特性は増粘剤の影響に加えて、内部構造の変化も考慮する必要があることがわかった。

また、流動パラメータのコンシステンシー係数 K 及び流動挙動指数 n の値は、全てのヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉糊化液で澱粉濃度の増加に伴って増加した。これは、第二章のアセチル化リン酸架橋澱粉糊化液の結果と同様であった。さらに、リン酸架橋度や由来澱粉種の違いに関わらず、コンシステンシー係数 K は澱粉濃度に対して対数的に増加し、流動挙動指数 n は一次関数的に増加した。しかしながら、同一由来澱粉種の化工澱粉においては、 K と n はリン酸架橋度の増加に伴い減少した。さらに、流動曲線及び流動パラメータ K と n 値の澱粉濃度依存性は、由来澱粉種により差異があることを認めた。その差異は、由来澱粉粒子の糊化時の膨潤力によるものと推察した。即ち、馬鈴薯澱粉は他の澱粉と比べて澱粉粒子も大きく膨潤力も大きいため、澱粉濃度の増加に従ってコンシステンシー係数 K やみかけ粘度 μ_a は大きく増加したと考えた。

以上の結果と第二章の結果を合わせて考えると、置換処理し、リン酸架橋した化工澱粉糊化液の流動特性は、置換処理の影響よりも架橋度の影響が大きく、さらに、由来澱粉種の影響も特異的に認めた。即ち、化工澱粉糊化液の流動特性には、その澱粉のリン酸架橋度と澱粉濃度が一番大きく影響することが把握できた。この結果を考えると、化工澱粉をたれ、ソース類の増粘剤として選択する場合は、その化工澱粉のリン酸架橋度と由来澱粉種を把握した上で、その使用量となる澱粉濃度も考慮する必要がある。

参考文献

- 1) 小倉徳重, 化工澱粉とその利用, 「澱粉科学の事典」, 不破英次, 小巻利幸, 檜作進, 貝沼圭二編, (朝倉書店, 東京), pp. 393-396 (2003).
- 2) 朝田仁, 鈴木寛一, アセチル化リン酸架橋澱粉糊化液の流動特性に与える澱粉の化学変性程度の影響, 食科工, 51, 613-619 (2004).
- 3) 高橋節子, ヒドロキシプロピル小麦澱粉の調理・加工適性, 澱粉科学, 39, 41-49 (1992).
- 4) Code of Federal Regulations, Sect. 21, Part 172892, Food Starch Modified.
- 5) 島下昌夫, 化工澱粉について, 澱粉科学, 38, 55-63 (1991).
- 6) Takahashi, S., Maninga, C. C. and Seib, P. A., Acetylated and hydroxypropylated wheat starch: paste and gel properties compared with modified maize and tapioca starches. *Cereal Chem.*, 66, 499-506 (1989).
- 7) Wu, Y. and Seib, P. A., Acetylated and hydroxypropylated distarch phosphates from waxy barley: paste properties and freeze-thaw stability. *Cereal Chem.*, 67, 202-208 (1990).
- 8) 貝沼圭二, 小田恒郎, 鈴木繁男, 澱粉のリン酸誘導体に関する研究 (第1報) 無水リン酸による架橋型リン酸澱粉の合成. 澱粉工業学会誌, 14, 24-28 (1967).
- 9) Leach, H. W., McCowen, L. D. and Schoch, T. J., Structure of the starch granule. I. Swelling and solubility patterns of various starches. *Cereal Chem.*, 36, 534-544 (1959).
- 10) Zobel, H. F., Gelatinization of starch and mechanical properties of starch pastes, "Starch Chemistry and Technology Second Edition", Whistler, R. L., BeMiller, J. N. and Paschall, E. F., (Academic press, Inc. New York), pp. 294 (1984).
- 11) Colas, B., Flow behaviour of crosslinked corn starches. *Lebensm. Wiss. Technol.*, 19, 308-311 (1986).

第四章 ヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉糊化液の流動特性の り応力依存性

第一節 目的

たれ類の流動特性は、たれ類の品質を管理または制御する場合に重要な因子であり、増粘剤として用いられている化工澱粉のレオロジー特性に大きく影響を受ける。第二章¹⁾と第三章²⁾では、アセチル化リン酸架橋澱粉とヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉の由来澱粉種、リン酸架橋度及び濃度などが化工澱粉糊化液の流動パラメータに与える影響について検討した。即ち、化工澱粉糊化液のレオロジー特性に与える化工澱粉自身の化学変性度や由来澱粉の影響を調べた。しかしながら、化工澱粉自身のレオロジー特性を把握しても、それらが利用される場面によっては、必ずしも検討、把握したレオロジー特性が活用できる訳ではない。それは、化工澱粉を利用する食品工業においては、化工澱粉以外の食品成分による化学的影響や、生産工程中における物理的影響が予測されるからである。そこで、本研究では、化工澱粉を、たれ、ソース類の増粘剤として使用した場合の物理的な影響要因についても想定して検討を加えた。

第一章第五節の液体調味料の生産工程と化工澱粉の項で紹介したように、たれ、ソース類の実際の生産現場では、バッチ式のニーダーと呼ばれるスチームジャケット付の混練機で、醤油、液糖、味醂、香辛料などの食品原料と多糖類（ガム類）、化工澱粉などの増粘剤をブレンドし、90℃以上まで昇温加熱・攪拌させることで増粘剤である化工澱粉を膨潤、糊化させ粘度を発現させる。そして、この化工澱粉の糊化終了時（加熱終了時）に、たれ、ソース類は少量サンプリングされて、味、色、粘度や流動特性などの品質を管理している。この品質管理されている間にも、たれ、ソースはニーダーの中で約70℃以上で保温されており、さらに、品質規格の合格後、たれ、ソース類はニーダーからポンプによってパイプやチューブを通り充填機へと移送される。そのため、容器へ充填された後のたれ、ソース類は、移送中に受けるずり応力や温度の影響で、最初の品質管理時

における物性値と異なったものとなっていることは、経験的によく知られている。このことは、たれ類は、ずり応力によって一義的に表現される時間依存性のない流動の挙動を示さず、負荷されるずり応力や時間によって内部構造などの変化が起こることを示している。このような、たれ類の品質管理上の問題を解決するためには、増粘剤である化工澱粉の流動挙動に対するずり応力の影響を検討することが必要である。

そこで、本研究ではたれ、ソース類に汎用されている化工澱粉の一種であるヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉の糊化液について、流動挙動のずり応力及び時間依存性について検討を行った。

第二節 実験方法

4.2.1. 化工澱粉試料及び糊化液の調製

化工澱粉は、第三章²⁾で使用した市販のヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉を用いた。この化工澱粉は、第三章の表 3-1 に従って便宜的に以下のように呼称した。

- ①WHP-3:ワキシーコーンスターチのヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉（高架橋度、置換度 4.3%）
- ②PHP：馬鈴薯澱粉のヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉（置換度 5.0%）

これら化工澱粉の WHP-3 については日本コーンスターチ(株)より、PHP については日澱化学(株)より入手した。

これらの糊化液の調製は、第二章の 2.2.3. と同様の方法で行った。この時の、加熱の昇温速度は約 6℃/min、冷却の降温速度は約 7℃/min で、この条件は全ての試料について同一とした。

4.2.2. アミログラフ

アミログラフは、第二章の 2.2.2. と同様の方法で測定した。ただし、この試料濃度は、実際のたれ、ソース類への応用を考え、WHP-3 で 5.0% (w/w)、PHP では 4.5% (w/w) で行った。

4. 2. 3. 流動特性の測定

流動特性の測定には，第二章の 2. 3. 1. の管形粘度計を使用し，2. 3. 2. の方法で流動特性の測定を行い，2. 3. 3 の方法で解析した。

本実験で用いた管形粘度計は，試料を 2 つのシリンダーの間を反復流動させることで連続して測定できる。本研究での体積流速 Q は，試料を 100ml 流動させた流動時間を測定して求めたが，この測定を同一圧力で 5 往復，即ち 10 回行い，その測定値の平均値を求めた。これを流速測定 of 1 セットとした。この 1 セットの体積流速測定 (5 往復) には約 30~150 秒を要したことから，1 セットの測定にはずり応力が約 30~150 秒間負荷されていることになる。

4. 2. 4. 流動挙動と測定条件 (一定ずり応力の影響)

一定ずり応力下で測定を続けた場合の，体積流速 Q の経時的変化を調べた。WHP-3 では 5.0% (w/w) 糊化液を用い，80.0Pa，106Pa 及び 132Pa の 3 種類の一定ずり応力で，PHP では 4.5% (w/w) 糊化液を用いて，310Pa，382Pa，478Pa の 3 種類の一定ずり応力で，体積流速 Q を測定した。即ち，一定ずり応力で流速 Q を 1 セット測定後，ずり応力を除いて 10 分間静置し，再び 5 往復の流動で流速 Q を測定する操作を 7 時間まで繰り返し行った。以下，負荷するずり応力値や静置時間は変化させても，体積流速 Q の測定操作は同様とした。

4. 2. 5. 流動挙動と測定条件 (一時的な高ずり応力の負荷の影響)

WHP-3 では 5.0% (w/w) 糊化液を用い，106Pa の一定ずり応力で体積流速 Q を測定し続けた場合と，106Pa で流速を 1 セット測定し，次いで 239Pa 又は 263Pa の高ずり応力で，その流速を 1 セットだけ測定，その後再び 106Pa に戻して流速を測定し続けた場合とを比較した。PHP では 4.5% (w/w) 糊化液を用いて 382Pa で流速を測定し続けた場合と，382Pa で流速を 1 セット測定の後 678Pa 又は 807Pa の高ずり応力で流速を 1 セットだけ測定し，再び 382Pa で流速を測定し続けた場合とを比較した。それぞれの流動は，上記と同様に 5 往復とし，また，測定間隔，即ち静置時間はいずれも応力を除いた状態で 10 分間とし，7 時間以上測定を続けた。

4.2.6. 流動挙動と測定条件（静置時間の影響）

流動挙動の経時的な状態変化が静置時間によってどのように変化するかを調べた。

WHP-3 では 5.0% (w/w) 糊化液の体積流速を 106Pa のずり応力で、それぞれ 10 分、60 分及び 120 分間隔の静置時間ごとに 7 時間以上測定した。併せて、106Pa で初発流速を測定し、次いで 239Pa の高ずり応力で流速を測定、その後 106Pa に戻してそれぞれ 10 分、60 分及び 120 分間隔で静置した後、流速測定した。PHP では 4.5% (w/w) 糊化液の流速を 382Pa でそれぞれ 10 分、60 分及び 120 分間隔の応力を除いた状態での静置時間ごとに測定し続けた場合と、382Pa で流速を測定の後 807Pa の高ずり応力で流速を測定し、再び 382Pa で流速を同様の静置時間間隔で測定し続けた場合とを比較した。

第三節 実験結果及び考察

4.3.1. アミログラム

WHP-3 と PHP のアミログラムを図 4-1 に示す。WHP-3、PHP とも高温域後でのブレイクダウンがなく、元の由来の生澱粉のアミログラム³⁾ に比べ、ブラベンダー粘度が低かった。貝沼ら⁴⁾ は澱粉へのリン酸架橋が澱粉粒の膨潤を抑制するという結果を報告している。そこで、本研究で使用した WHP-3 と PHP のヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉も同様に澱粉粒のリン酸架橋による膨潤抑制が起こり、その結果、天然澱粉（ワキシコーンスターチあるいは馬鈴薯澱粉）に比べて最高粘度が低くなり、最高粘度到達後のブレイクダウンもなかったと考えた。ただし、PHP は WHP-3 に比べ濃度の割に膨潤度が大きかった。これはリン酸架橋の程度が低いか、元の膨潤力の大きい馬鈴薯澱粉の特性を残しているためと推察した。また、両澱粉とも 95℃ で一定粘度となったため、糊化は平衡値に達したものと考えた。

4.3.2. ヒステリシスループ

各 3.0, 4.0, 5.0% (w/w) 化工澱粉糊化液に対して得られた流動ヒ

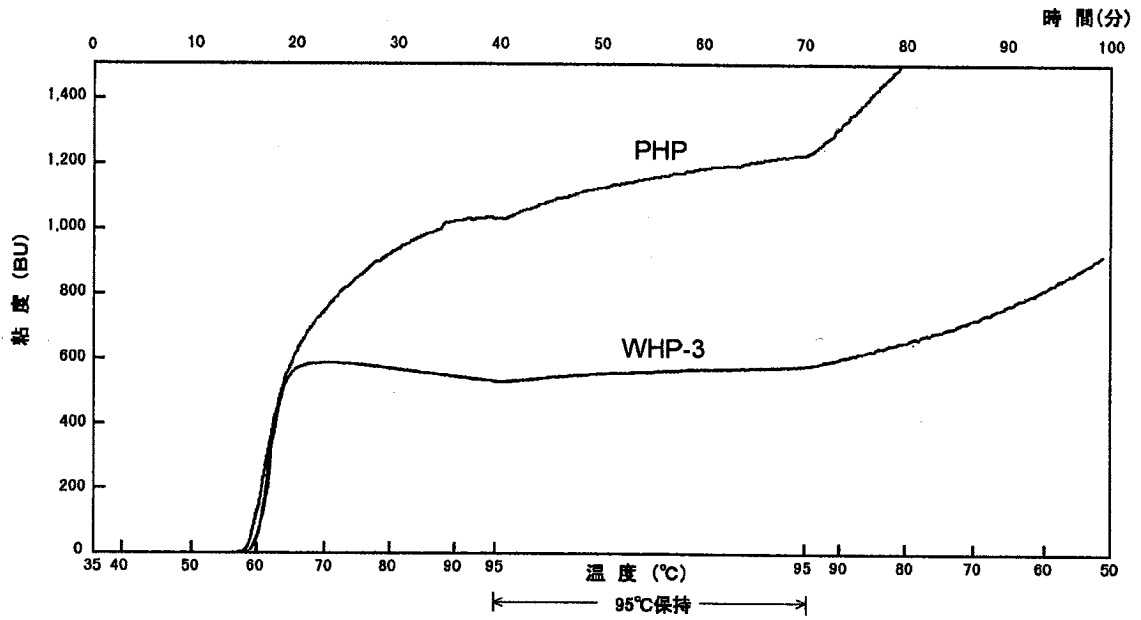


図 4-1 化工澱粉のアミログラム

WHP-3澱粉濃度: 6.0%(w/w), PHP澱粉濃度: 4.0%(w/w)

ステリシスループを図 4-2 に示す。WHP-3, PHP の糊化液は全て降伏値を持たない擬塑性流体的な挙動を示した。さらに、これらの流動曲線において、ずり応力を段階的に増加させて最大値に達した後(上昇曲線)、逆転してずり応力を段階的に減少させていく(下降曲線)と、上昇時の流動曲線と下降時の流動曲線とでヒステリシスループを描いた。このヒステリシスループは、それぞれ、下降曲線が上昇曲線を上回る挙動、上昇曲線が下降曲線を上回る挙動あるいは、両挙動の混合形の3つのタイプが確認できた。ここで、下降曲線が上昇曲線を上回る挙動は、ずり応力の負荷によって体積流速 Q が増加する現象でチキソトロピー的な挙動であり、逆に上昇曲線が下降曲線を上回る挙動は、ずり応力の負荷で流速 Q が減少する逆チキソトロピー的な挙動である。これらのヒステリシスループは、澱粉濃度が増加するに従ってループ面積も大きくなった。WHP-3 では、3.0% (w/w) ではチキソトロピー的挙動、4.0% (w/w) では混合形挙動、5.0% (w/w) では上昇曲線が下降曲線を上回る挙動を、PHP では、全ての濃度でチキソトロピー的挙動を示した。

この化工澱粉の種類と濃度によって、流動挙動が異なる原因としては、檜作の報告⁵⁾を基に、澱粉の糊化状態の違いによるものと推定した。檜作は、馬鈴薯澱粉のように膨潤力の大きい澱粉は、膨潤した澱粉粒がお互いに接触しつつ動くことで粘度が高くなり、その粘度は膨潤が大きいほど高くなると述べている⁵⁾。さらに、トウモロコシや小麦などの穀類澱粉は膨潤しにくい、加熱し続けても粘度低下が少ないと報告している⁵⁾。また、100℃以下で加熱した澱粉糊化液は、膨潤した形で観察できるが、激しく攪拌したりすると粒はちぎれて破片になることも述べている。そこで、本研究の糊化直後の糊化液を顕微鏡観察したところ、両糊化液とも膨潤した澱粉粒とその破片がみられた。即ち、両澱粉ともリン酸架橋により糊化しても粒が崩壊せずに水和・膨潤したまま残っており、さらに馬鈴薯澱粉由来の PHP 糊化液の方が膨潤澱粉粒は大きかった。このことから、崩壊せずに残っている膨潤澱粉粒内の水量と連続相の水量の比率によって流動挙動の違いが起こると推察した。

本研究のように、ずり応力の負荷により体積流速 Q が低下する現

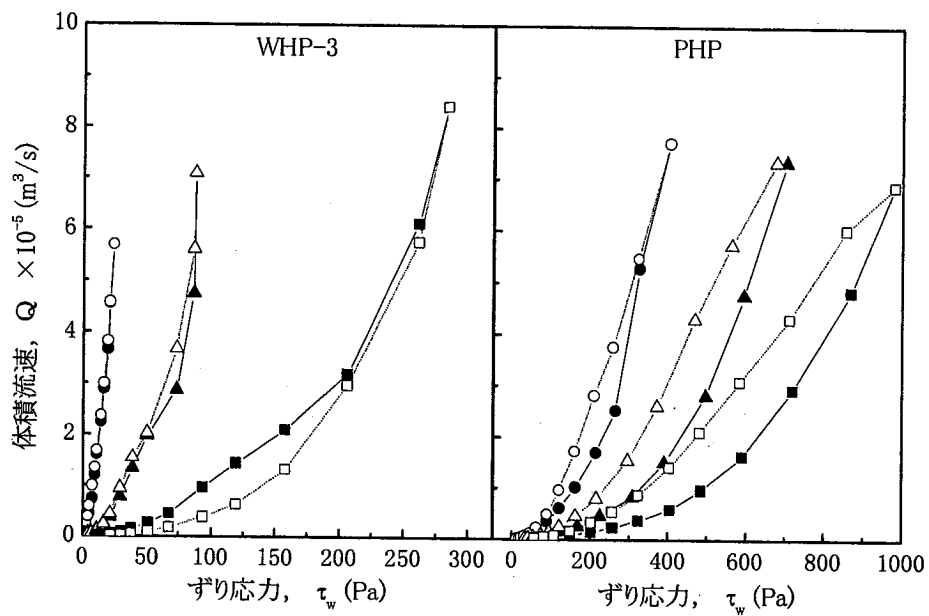


図 4-2 化工澱粉糊化液の流動ヒステリシスループ

測定温度: 20°C, 澱粉濃度 (上昇曲線 (A) あるいは 下降曲線 (D));
 —●—: 3.0% (w/w) (A), ---○---: 3.0% (w/w) (D),
 —▲—: 4.0% (w/w) (A), ---△---: 4.0% (w/w) (D),
 —■—: 5.0% (w/w) (A), ---□---: 5.0% (w/w) (D)

象，又は上昇曲線が下降曲線を上回る挙動については，平尾ら⁶⁾と Janas ら⁷⁾が馬鈴薯澱粉で，Harrod⁸⁾が馬鈴薯由来の化工澱粉で報告しているが，その機構についてはまだでは不明，報告されていない．そのため，本研究においては，このずり応力の負荷によって体積流速が低下する機構について，次の第五章で流体の澱粉糊化液の内部構造の面から明らかにする．

4.3.3. 流動挙動に与える一定ずり応力の影響

それぞれ異なるヒステリシスループを描いた 5.0% (w/w) WHP-3 糊化液と 4.5% (w/w) PHP 糊化液について，これら流動挙動の，ずり応力の負荷による影響を検討した．まず，一定ずり応力で測定，10 分間静置を繰り返した時の体積流速 Q の経時変化を図 4-3 と図 4-4 に示す．

図 4-3 の WHP-3 では，3 種類の一定ずり応力の全ての条件で最初の 3～4 セットの流速測定で急激な流速の減少，即ち流動性の低下が観察された．この流速の減少は，その後，ずり応力を負荷する回数とともに，さらに進行し，やがて一定の流速平衡値に達した．この挙動の進行程度は負荷したずり応力が高いほど大きく，その流速平衡値もずり応力に依存した．加えて，この流速減少挙動の回復はみられなかった．

PHP の場合は，図 4-4 に示すように図 4-3 での流速の減少とは逆に，ずり応力の負荷した回数とともに流速が増加した．この流速増加の進行程度は，先の WHP-3 の減少挙動ほど著しくはなかったが，この流速は 7 時間の測定中では平衡値にはならなかったことから，この増加挙動は進行し続けるものと考えた．この増加挙動の進行程度は，ずり応力の負荷の大きさに比例して大きくなった．

4.3.4. 流動挙動に与える一時的な高ずり応力の負荷の影響

加工・処理プロセスや輸送中などで，一時的に高いずり応力が負荷される場合がある．ここでは，測定ずり応力条件を同一にした場合でも，途中に一時的に負荷される高ずり応力によって流動挙動がどのように影響を受けるか検討した結果を WHP-3 の図 4-5 と PHP の

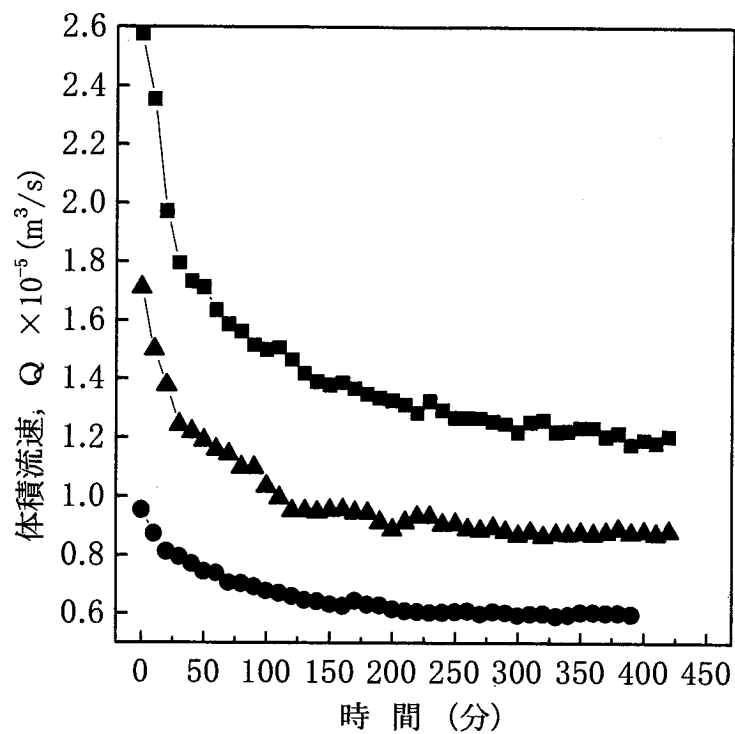


図 4-3 WHP-3糊化液の体積流速に与える負荷ずり応力の影響

澱粉濃度;5.0% (w/w), 測定温度;20℃,
 測定間隔;10分, 負荷ずり応力;
 —●—:80Pa, —▲—:106Pa, —■—:132Pa

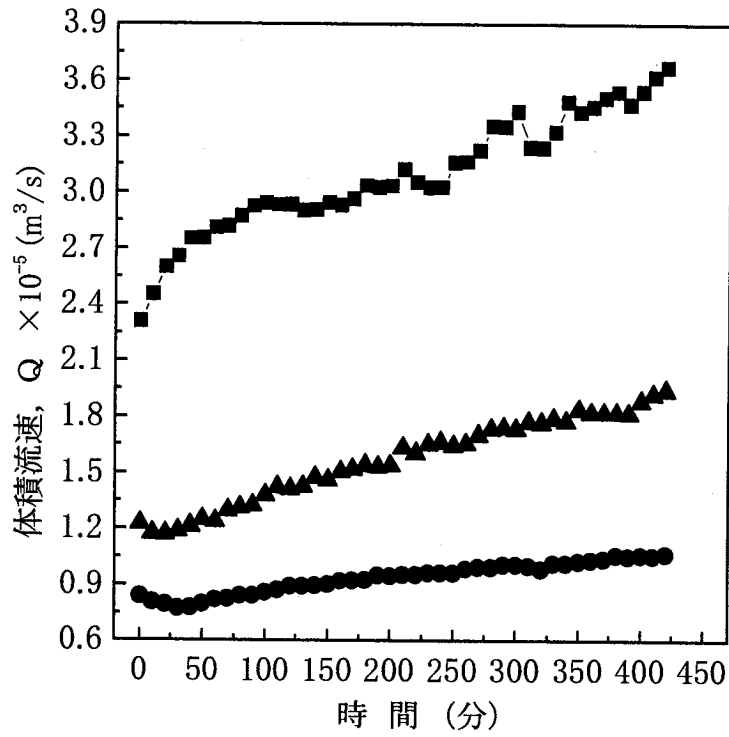


図 4-4 PHP糊化液の体積流速に与える負荷ずり応力の影響

澱粉濃度;4.5% (w/w), 測定温度;20°C,
 測定間隔;10分, 負荷ずり応力;
 ●:310Pa, ▲:382Pa, ■:478Pa

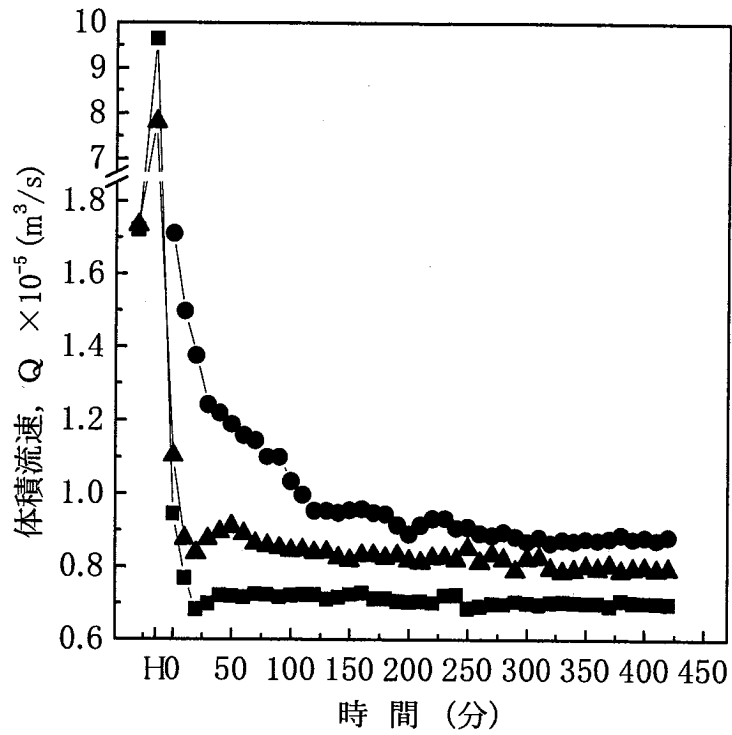


図 4-5 106Paの一定ずり応力測定条件でのWHP-3糊化液の体積流速に与える高負荷ずり応力の影響

澱粉濃度;5.0% (w/w), 測定温度;20°C, 測定間隔;10分,
 初発負荷ずり応力は106Paで2回目の高負荷ずり応力(H)は,
 —●—:106Pa, —▲—:239Pa, —■—:263Pa
 3回目以降の負荷ずり応力からは全て106Paで測定.

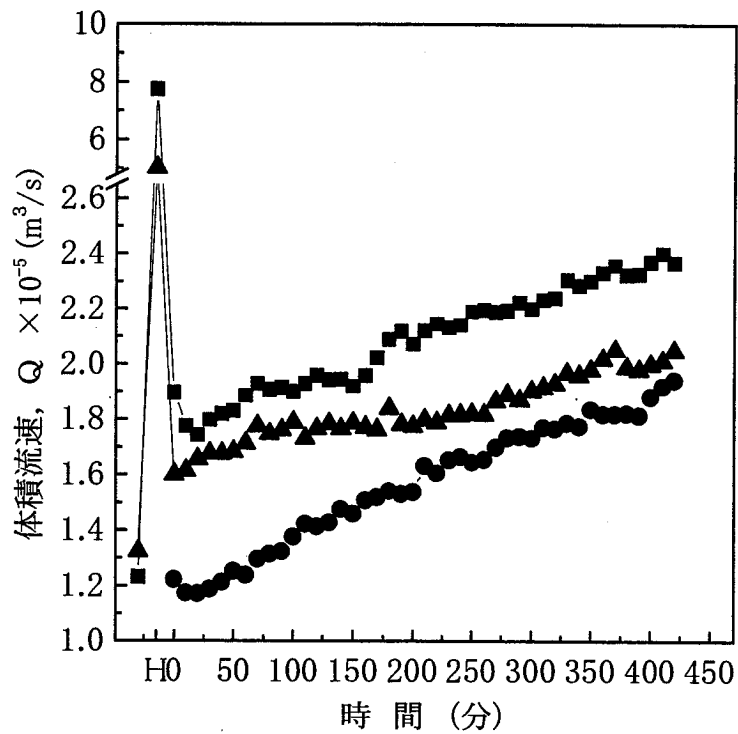


図 4-6 382Paの一定ずり応力測定条件でのPHP糊化液の体積流速に与える高負荷ずり応力の影響

澱粉濃度;4.5% (w/w), 測定温度;20°C, 測定間隔;10分,
 初発負荷ずり応力は382Paで2回目の高負荷ずり応力(H)は,
 —●—:382Pa, —▲—:678Pa, —■—:807Pa
 3回目以降の負荷ずり応力からは全て382Paで測定.

図 4-6 に示す。

図 4-5 の WHP-3 では、高ずり応力が一時的に負荷されると、負荷されない場合に比較して体積流速の減少挙動が急激に進行することが認められた。即ち、239Pa 又は 263Pa を負荷して流速測定 1 セット分の測定を行うと、106Pa 負荷での測定の 6～10 セット分に相当する流速の減少がみられた。また、高ずり応力を一度負荷した場合には、体積流速が平衡値に達するまでの流速測定回数が少ないことから、この挙動の進行程度は、負荷された高ずり応力が高いほど大きくなり、その流速平衡値も負荷された高ずり応力の大きさに依存する結果となった。

図 4-6 の PHP では、高ずり応力が一時的に負荷されることにより、体積流速の増加挙動は急激に進行し、この進行程度は、負荷される高ずり応力が高いほど大きくなった。また、この増加挙動は、その後の一定高ずり応力による流速測定回数とともに進行し続けて、体積流速が平衡値になることはなかった。即ち、高ずり応力が一時的に負荷されても体積流速の増加は進行し続けた。

4. 3. 5. 流動挙動に与える測定間隔の影響

体積流速 Q の減少及び増加挙動において、一定測定高ずり応力や一時的な高ずり応力を変化させても、それぞれの挙動の回復が認められなかったことから、流速 Q の測定後の静置時間を 10 分間より長くすることで、両挙動の回復に要する時間を変化させて挙動の回復状態を検討してみた。この場合も、一時的な高ずり応力を負荷させたものと負荷させないものの 2 種類について検討を行った。このうち、流速 Q の減少挙動の結果を図 4-7 と図 4-8 に示す。

図 4-7 より、静置時間が長くなるに従い、流速 Q の減少挙動の進行は小さくなった。この流速 Q の減少程度、つまり流速 Q の減少と静置時間の関係を、静置時間だけでなく測定高ずり応力が負荷した流速測定セット数にも着目して、さらに詳細に観察した。例えば、図 4-7 で 2 セット目の流速測定は、10 分間の静置間隔では 10 分後、60 分間の静置間隔で 60 分後、120 分間の静置間隔で 120 分後と、時間

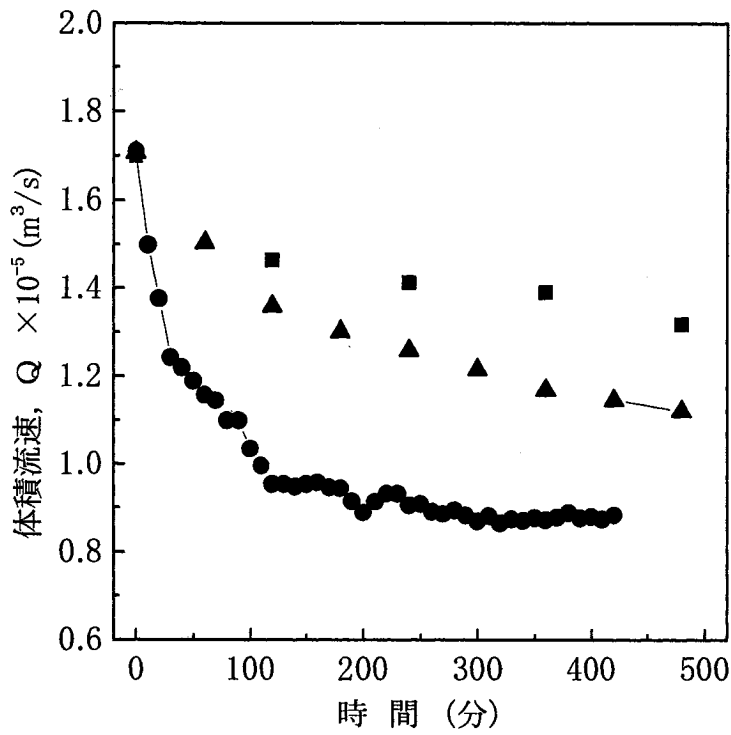


図 4-7 WHP-3糊化液の体積流速に与える測定間隔の影響

全ての測定は、106Paで行った。

澱粉濃度；5.0% (w/w)，測定温度；20℃，

測定間隔； —●—:10分， —▲—:60分， —■—:120分

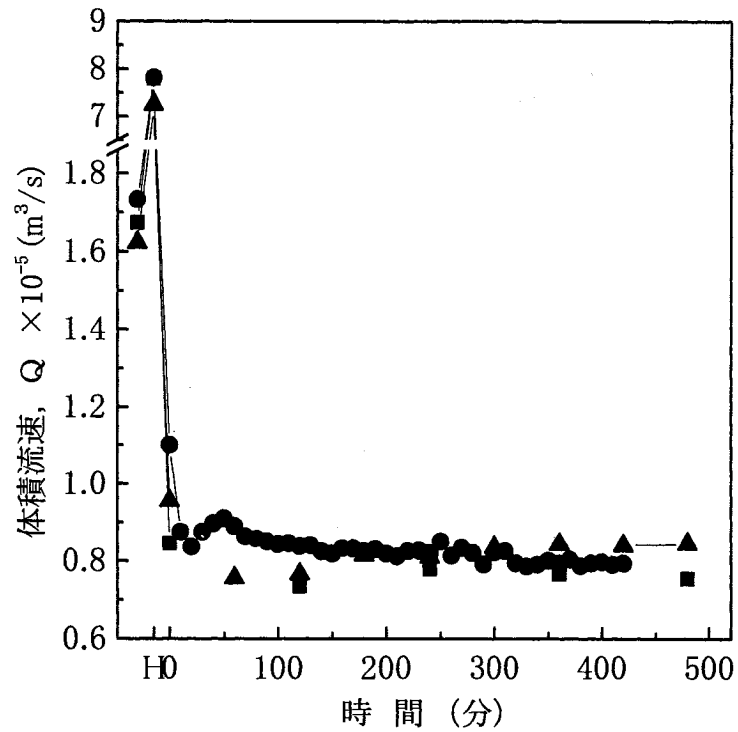


図 4-8 106Paの一定ずり応力測定条件でのWHP-3糊化液の体積流速に与える高負荷ずり応力と測定間隔の影響

澱粉濃度;5.0% (w/w), 測定温度;20℃,
 初発負荷ずり応力は106Paで2回目の高ずり応力(H)は239Pa
 を負荷し, 3回目以降の負荷ずり応力からは全て106Paで測定.
 測定間隔; —●—:10分, —▲—:60分, —■—:120分

的には大きく異なる。しかし、この時の体積流速 Q は $1.5 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ とほぼ同じ値であることから、1セットの流速測定での流速 Q の減少は同程度であると考えた。つまり、この体積流速の減少挙動は静置時間中に回復していないと考えた。また、この挙動の進行で静置時間が長い、即ち、測定ずり応力を負荷する回数が少ないと測定時間の範囲内（約7時間）では流速は平衡値には達しなかった。そこで、高ずり応力の負荷を一時的に加え、流速の減少挙動を進行させた後に流速を測定した結果を図4-8に示す。図4-8より、一時的に高ずり応力を負荷させると体積流速 Q は急激に減少した。その後は、静置時間間隔に関係なく流速は減少したまま平衡となり、7時間経過しても、流速は平衡値のままで、この挙動は回復しない結果となった。即ち、一度体積流速の減少挙動が進行して流速が平衡値に達すると、静置時間に関係なくこの挙動は回復しないことを認めた。この結果を考えるとWHP-3の流動挙動は、ずり応力負荷によって粘度が上昇しても静置すると回復する逆チキソトロピーの挙動とは異なることもわかった。そのため、今後のこのWHP-3の流動挙動は、逆チキソトロピー的挙動と表現することにした。

PHPの体積流速 Q の増加挙動についても、静置時間や一時的な高ずり応力の負荷に関係なく、流速の増加挙動は回復せずに進行し続ける結果となった。（図省略）

以上のことから、化工澱粉糊化液は、その由来澱粉種、リン酸架橋度、置換度や澱粉濃度の違いにより、体積流速 Q が減少あるいは増加する特殊な流動挙動を示すことが認められた。この流速が経時的に変化する挙動は、ずり応力の負荷によって進行し、その進行の程度は、負荷したずり応力の大きさや回数によって影響を受けることを認めた。また、これら流動挙動の変化は、少なくとも120分以下の静置時間では回復しないことがわかった。ただし、体積流速の減少挙動は、流速 Q が一定の平衡値になり、その進行が停止するのに対し、体積流速の増加挙動は、負荷したずり応力の大きさや回数に依存しながらも進行し続け、流速が平衡値に達することはなかった。たれの増粘剤である化工澱粉に、こうしたずり応力に依存した流動挙動が認められたことは、実際にたれ、ソースを工場の生産ラ

インで製造する場合に、たれ、ソースをパイプやチューブを通して送液した時に負荷されるずり応力を事前に把握することで、より正確なレオロジー特性値の品質管理が可能であることを示唆している。

これら流動挙動の変化の原因に関しては、WHP-3, PHP がともにリン酸架橋処理した化工澱粉であり、試料調製時に澱粉粒は糊化、膨潤してもほとんど崩壊していないことを基に推察した。即ち、澱粉の糊化が加熱によって澱粉粒子内に水を吸収、取り込んで膨潤する状態変化であり、この澱粉糊化液が澱粉の粒子（分散相）が水（連続相）に懸濁しているサスペンションの状態であることを踏まえて以下の考察を行った。

糊化時の澱粉粒の膨潤程度や、澱粉粒内に取り込まれた水の量（分散相内に取り込まれた水の量）と連続相の水の量（澱粉粒子内に取り込まれずに残った水の量）の比率の違いが、ずり応力の負荷によって大きく変化すると推察した。例えば、膨潤度が大きい PHP 糊化液は、連続相の水量よりも膨潤澱粉粒内に取り込まれた水量がかなり大きくなるために、膨潤澱粉粒は膨らみきって密集した状態となり、ずり応力を負荷すると澱粉粒が崩壊し、体積流速は増加する。そのため、ずり応力を負荷した後の糊化液は、澱粉粒子が破裂し破片になっていると推察した。これは他の澱粉⁶⁻⁹⁾や澱粉ベース食品^{10, 11)}でも同様に考えられている。そのため、不可逆的に澱粉粒が崩壊し続けるならば、流速の増加挙動が停止することなく進行し続ける現象は説明できる。

一方、膨潤澱粉粒がずり応力の負荷後でも崩壊していない WHP-3 糊化液では、WHP-3 糊化液が高リン酸架橋のために澱粉の糊化時の膨潤度が小さく、膨潤澱粉粒内の水量が連続相の水量よりも少なく、逆に連続相の水の量は多くなっていると考えた。そのため、この糊化液にずり応力が負荷されても連続相の水がずり変形の緩衝材の役割を果たし、膨潤不足の澱粉粒に適当な刺激を与えるようになり、その結果澱粉粒子がさらに膨潤したと考えた。

流動挙動が静置によって回復する逆チキソトロピー挙動の発現機構などは、カタクリ澱粉で、そのアミロース含量やアミロペクチンの鎖長分布とのマクロ的關係に着目した報告¹²⁾があるが、本研究

では流動挙動の回復は観察されていないことから、高橋^{1,3)}によっても推察されているように、澱粉の糊化膨潤状態と粒子の網目構造や澱粉粒容積などの糊化液の内部構造をさらに検討する必要がある。

特に、この体積流速の減少挙動については、流速の平衡値が一定測定ずり応力や一時的負荷高ずり応力に依存する原因、あるいはPHPでのいくつかのずり応力で観察された流速の減少から増加への変化については、化工澱粉を増粘剤として用いる場合の品質との関係で重要な問題であり、次の第五章で澱粉糊化液における澱粉粒子の状態を踏まえて明らかにしていく。

第四節 まとめ

由来澱粉種、リン酸架橋度、置換度や濃度の異なるヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉糊化液の流動挙動を調べたところ、流動ヒステリシスに加えて、負荷したずり応力に依存した2種類の流動挙動があることを認めた。

2種類の流動挙動の一つ目は、ワキシコーンスターチ由来のWHP-3の5.0% (w/w) 糊化液で認められた、負荷したずり応力の大きさや回数に依存して体積流速が減少し、やがては平衡値に達する流動挙動であった。即ち、ずり応力の負荷によって澱粉糊化液の流動性が低下した。

もう一つは、馬鈴薯由来のPHPの4.5% (w/w) 糊化液で認められたこれは、負荷したずり応力に依存して、逆に体積流速が増加する挙動であった。このPHPの流速増加挙動は、流速が平衡値に到達しないで進行し続けた。即ち、ずり応力の負荷によって糊化液の流動性が増加した。この両挙動は、ずり応力の大きさや静置時間に関係なく回復しなかったことから、チキソトロピー、逆チキソトロピーとは異なり不可逆性の挙動である。

このように、化工澱粉の由来澱粉種、澱粉濃度の違う化工澱粉の糊化液が負荷されたずり応力の大きさによって、全く異なる流動挙動、流動性を持つことは、化工澱粉を増粘剤とするたれ、ソースの流動特性も、実際の生産工程におけるパイプ輸送やポンプ駆動で負

荷されたずり応力によって同様に異なっていることを示唆している。そのため、化工澱粉を増粘剤として使用するためには、化工澱粉自身の変性程度や由来だけでなく、生産ラインでのずり応力についても考慮する必要がある。さらに、これらの挙動が、何故起こるのかの機構的な解明も今後必要となる。

参考文献

- 1) 朝田仁, 鈴木寛一, アセチル化リン酸架橋澱粉糊化液の流動特性に与える澱粉の化学変性程度の影響, 食科工, 51, 613-619 (2004).
- 2) 朝田仁, 鈴木寛一, 化工澱粉糊化液の流動特性に与える澱粉濃度, リン酸架橋度及び由来澱粉種の影響, 日食工誌, 39, 929-933, (1992).
- 3) 檜作進: 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), pp. 37 (1987).
- 4) 貝沼圭二・小田恒郎・鈴木繁男, 澱粉のリン酸誘導体に関する研究(第1報) 無水リン酸による架橋型リン酸澱粉の合成, 澱粉工業学会誌, 14, 24-28 (1967).
- 5) 檜作進, 澱粉の糊化と老化, 食品工業, 12, (2), 89-98 (1969).
- 6) 平尾和子・村山祐子・赤羽ひろ・中浜信子, 馬鈴しょでんぷんのり液の流動特性, 家政学雑誌, 36, 10-17 (1985).
- 7) Janas, P. and Tomaski, P., Rheological studies on potato starch pastes at low concentrations. Part II. Rheological properties of starch pastes. *Starch*, 38, 189-192 (1986).
- 8) Harrod, M., Time - dependent flow behavior of starch pastes, with food process applications. *J. Food Process Eng.*, 11, 297-309 (1989).
- 9) Doublier, J. L., Paton, D. and Laamas, G., A rheological investigation of oat starch pastes. *Cereal Chem.*, 64, 21-26 (1987).
- 10) Longree, K., Beaver, S., Buck, P. and Nowrey, J. E., Viscous

- behavior of custard systems. *J. Agric. Food Chem.*, 14, 653-659 (1966).
- 11) Martinez-Padilla, L. P. and Hardy, J., Quantifying thixotropy of Bechamel sauce under constant shear stress by phenomenological and empirical models. *J. Texture Stud.*, 20, 71-85 (1989).
 - 12) 相川りゑ子・阿久澤さゆり・澤山茂・川端晶子・中村道徳, カタクリ澱粉の理化学的性質に関する研究 (第3報) 低濃度におけるカタクリ澱粉糊のレオロジー的性質, *澱粉科学*, 40, 291-298 (1993).
 - 13) 高橋礼治, 澱粉の理化学的特性と利用, *澱粉科学*, 21, 51-60 (1974).

第五章 化工澱粉糊化粒子の膨潤に与えるずり応力負荷の影響

第一節 目的

中・高粘度のたれ類は、食品素材に浸透させて調味するよりもむしろ、付着させたり、絡ませたりして調味するために、そのレオロジー特性は非常に重要な因子となる。また、このたれ類のレオロジー特性は、その増粘剤として用いられる化工澱粉自身の糊化・膨潤、レオロジー特性に大きく影響を受ける。

第二章¹⁾、第三章²⁾では、化工澱粉の由来澱粉種や変性処理が、化工澱粉糊化液の流動パラメータに与える影響について検討し、その中で、流動パラメータはリン酸架橋度と澱粉濃度に大きく依存していること、由来澱粉種によっても特徴的な挙動があることを見出した。さらに、第四章³⁾で、その化工澱粉の中で負荷されたずり応力に対して全く逆の2種類の流動挙動があることも確認し、ずり応力と流動挙動の関係を検討した。この2種類の流動挙動は、ワキシコーンスターチ由来のヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉で認められた、負荷したずり応力に依存して流動性が低下し、静置しても流動性が回復しないタイプ(逆チキソトロピー的挙動)と、逆に、馬鈴薯澱粉由来のヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉で確認された負荷ずり応力に依存して流動性が増加し、静置回復しないタイプ(チキソトロピー的挙動)であった³⁾。

第一章の第五節で示したように、たれ、ソース類の生産現場では、バッチ式のニーダーで原材料をブレンドし、加熱・攪拌によって増粘剤の化工澱粉を糊化・膨潤させており、糊化終了直後に、たれ、ソース類の粘度や流動性の品質を管理している。なぜなら、品質管理時のたれが粘度不足である場合は、そのまま再加熱したり、一定温度で保持したりして粘度発現を促す必要があるためである。その後、品質管理値に適合したたれ、ソース類はニーダーからポンプによってパイプ・チューブを通り充填機へと輸送されるが、化工澱粉で増粘されたたれは、この輸送中にさらにずり応力を受けていることになる。このことは、品質管理値と容器充填後のたれ、ソースの

レオロジー特性値が、その途中工程で負荷されるずり応力によって、値が異なるという大きな問題を内包することになる。そこで、このレオロジー特性値（流動挙動）の変化の原因を、増粘剤である化工澱粉の糊化とずり応力負荷に伴う澱粉粒子の膨潤の面から検討した。

澱粉の膨潤状態を評価するための粒子径や粒度分布は、コーンスターチ⁴⁾ やササゲ澱粉⁵⁾ において加熱温度や加熱時間との関係⁶⁾ で測定され、さらにコーンスターチやワキシーの架橋澱粉の糊化過程と平均粒子径の変化⁷⁾ についても研究されているが、流動挙動やずり応力との関係については研究されていない。そこで本研究では、化工澱粉の糊化液に与えるずり応力を変化させた時の澱粉糊化粒子の状態を調べ、流動挙動の変化の原因を澱粉の膨潤から検討した。

第二節 実験方法

5.2.1. 化工澱粉試料及び糊化液の調製

リン酸架橋型の化工澱粉は、架橋度の増加に従って糊化時における澱粉粒子の膨潤が抑制される⁸⁾ ことから、試料に用いた化工澱粉は、置換基、置換度がほぼ同じでリン酸架橋度だけが異なり、たれ類の増粘剤として汎用されている市販のヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉を用いた。この化工澱粉は、第三章²⁾ の 3.2.1. 化工澱粉試料で表 3-1 に示す WHP-1~3 を使用した。

- ①WHP-1: ワキシーコーンスターチのヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉（低架橋度，置換度 4.0%）
- ②WHP-2: ワキシーコーンスターチのヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉（中架橋度，置換度 4.3%）
- ③WHP-3: ワキシーコーンスターチのヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉（高架橋度，置換度 4.3%）

WHP-1, -2, -3 については日本コーンスターチ(株)より市販品を入手した。

各化工澱粉の糊化液は、第二章の 2.2.3. と同様の方法で調製した。

5.2.2. ヒステリシスループ

本研究に用いた 3 種類のリン酸架橋度の異なった化工澱粉糊化液

を、第二章¹⁾で用いた管形粘度計を使用して、ずり応力を段階的に増加させて行き最大値に達した後（上昇曲線）、逆転してずり応力を段階的に減少させて行く（下降曲線）ことで、上昇時の流動曲線と下降時の流動曲線とでヒステリシスループを描き、そのヒステリシスループの形から流動挙動を評価した。この時の各化工澱粉糊化液の濃度は、たれの増粘剤として添加される3.0~5.0% (w/w)である。この得られたヒステリシスループによって、各糊化液に設定したずり応力を負荷した時に、どのように流動挙動が変化するかを把握した。さらに、各種化工澱粉の各濃度でのヒステリシスループの形から、負荷したずり応力によって流動性が増加する場合と低下する場合の澱粉の種類と濃度の組合せを選んだ。

5.2.3. ずり応力の負荷

各化工澱粉のそれぞれの濃度で描かれたヒステリシスループの形から、ずり応力の負荷によって流動性が増加する場合と低下する場合の代表的な化工澱粉の種類と濃度の組合せを選んだ。即ち、ずり応力の負荷によって流動性が増加する組合せとして4.5 (w/w) WHP-1 糊化液を、また、流動性が低下する組合せとして4.5% (w/w) WHP-2 糊化液と5.0% (w/w) WHP-3 糊化液を選択した。

第二章¹⁾で用いた管形粘度計を用いて、上記の糊化液にそれぞれ設定したずり応力を負荷した時のみかけ粘度と糊化澱粉粒子の平均粒径を測定した。負荷したずり応力は、先のヒステリシスループ測定を行った時の体積流速とずり応力値を参考にして澱粉糊化液ごとに設定した。ずり応力の負荷方法は、第四章³⁾と同様に行った。即ち、本実験で用いた管形粘度計は、試料を2つのシリンダーの間を反復流動させることで連続して測定でき、体積流速 Q は、試料を100ml 流動させた流動時間を測定して求めたが、この測定を同一圧力で5往復、即ち10回行い、その測定値の平均値を求めた。これを流速測定 of 1セットとした。この1セットの流速測定（5往復）には約100~250秒を要したことから、1セットの測定にはずり応力が約100~250秒間負荷されていることになる。

こうして、4.5% (w/w) WHP-1 糊化液では、管形粘度計での初発一

定ずり応力を 213Pa に設定して、体積流速を 1 セット (10 回) 測定し、次いであらかじめ設定したずり応力として、それぞれ 213, 312, 402, 480, 527Pa でその体積流速を各 2 セット (20 回) 測定し、その後再び、元の 213Pa に戻して体積流速を 1 セット (10 回) 測定した。これは、213Pa の測定ずり応力を基にして、それより高いずり応力を負荷した時の澱粉糊化液を調製することになる。これらそれぞれの糊化液を高ずり応力の負荷前後でサンプリングし、それぞれのみかけ粘度と糊化澱粉粒子の平均粒子径を測定することで、ずり応力負荷による糊化液のレオロジー及び膨潤状態を比較、把握した。これらの設定ずり応力は、先の流動ヒステリシスループ (流動曲線) を測定した時のずり応力範囲内になるように設定した。また、このずり応力負荷は、全て $20 \pm 0.2^\circ\text{C}$ で行った。

4.5% (w/w) WHP-2 糊化液の場合も、上記と同様の考え方で、215Pa の一定ずり応力で体積流速を 1 セット測定、次いで、それぞれ 215, 320, 414, 482, 544Pa の各高ずり応力でその体積流速を 2 セット測定、その後再び、215Pa に戻して体積流速を測定した。5.0% (w/w) WHP-3 糊化液は、105Pa の一定ずり応力で体積流速を 1 セット測定、次いで、それぞれ 105, 178, 244, 280, 350Pa の各高ずり応力でその体積流速を 2 セット測定、その後再び、105Pa に戻して体積流速を測定した。こうして高ずり応力を負荷した澱粉糊化液をそれぞれサンプリングして、みかけ粘度と糊化澱粉粒子の平均粒子径を測定した。

5.2.4. みかけ粘度の測定方法

みかけ粘度 μ_a は、コーンプレート形の E 形粘度計 (東機産業 (株) : EHD 型) を用いて測定した。即ち、粘度計のコーンは、 $\phi 48\text{mm}$, $1^\circ 34''$ を用い、化工澱粉糊化液を、 $20 \pm 0.2^\circ\text{C}$ の温度で、回転数 20rpm で 7 分間測定した時の値をみかけ粘度 μ_a とした。

5.2.5. 糊化澱粉粒子径及び粒度分布の測定方法

糊化澱粉粒子の平均粒子径及び粒度分布は、光散乱回折タイプ粒度分布測定装置 (株) コールター製, LS200 型) を用いて測定した。

測定条件は蒸留水を分散媒とし，分散屈折率 1.322，サンプル屈折率 1.6 を用い，得られた粒度分布を(株)コールター製のソフトウェアで解析して，平均粒子径 (μm) を算出した．この平均粒子径は，5 回の測定値を平均した．

第三節 結果及び考察

5.3.1. ヒステリシスループ

各 3.0~5.0% (w/w) 糊化液において得られた流動ヒステリシスループを図 5-1 に示す．WHP-1, 2, 3 のすべての糊化液で降伏値を持たない擬塑性流体的な挙動を示した．この図 5-1 で描かれた流動曲線は，各澱粉糊化液における最大ずり応力範囲が異なるために，上昇曲線と下降曲線で描かれるヒステリシスループの形状が判別しにくいだが，本研究で使用した管形粘度計の測定においては，再現性のあるデータとして描かれたものであり，大きく 3 種類のタイプに分けることができた．即ち，このヒステリシスループは，それぞれ上昇曲線が下降曲線を上回る挙動 (逆チキソトロピー的挙動)，逆に下降曲線が上昇曲線を上回る挙動 (チキソトロピー的挙動) あるいは，両挙動の混合形の 3 つのタイプの流動ヒステリシスを持つことを認めた．具体的には，WHP-1 の 4.5, 5.0% (w/w) と WHP-2 の 3.5% (w/w) と WHP-3 の 3.0, 3.5, 4.0% (w/w) 糊化液ではチキソトロピー的挙動を示し，WHP-2 の 4.0, 4.5% (w/w) と WHP-3 の 4.5, 5.0% (w/w) 糊化液では上昇曲線が下降曲線を上回る逆チキソトロピー的挙動を，その他の澱粉糊化液では混合形挙動を示した．これらの流動ヒステリシスは，どの流動とも静置後に回復しなかった．

この化工澱粉の種類と濃度によって流動挙動が異なる原因は，檜作が報告⁹⁾しているように，膨潤力の大きい澱粉は，膨潤した澱粉粒がお互いに接触しつつ動くことで粘度が高くなり，逆に穀類澱粉は膨潤しにくいだが，加熱し続けても粘度低下が少ないことや，100℃以下で加熱した澱粉糊化液は，膨潤した形で観察できるが，激しく攪拌したりすると粒はちぎれて破片になることなどから，澱粉の糊化状態 (膨潤状態・粒子径) と濃度 (糊化液密度) の違いの組合せ

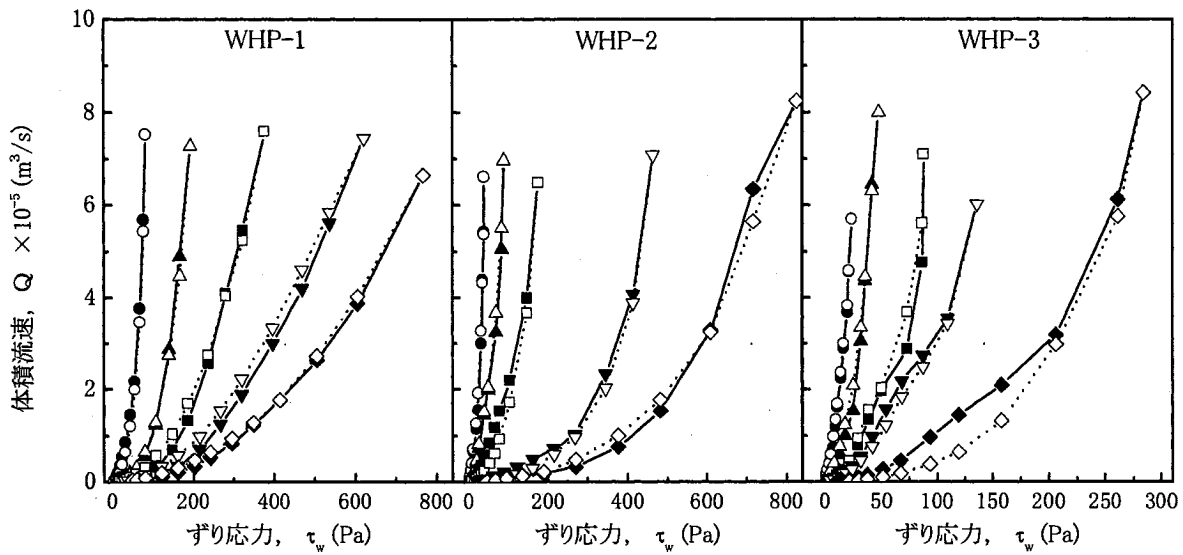


図 5-1 化工澱粉糊化液の流動曲線ヒステリシスループ

- | 上昇曲線 | | 下降曲線 | |
|------|-------------|------|-------------|
| ● | 3.0% (w/w), | ○ | 3.0% (w/w), |
| ▲ | 3.5% (w/w), | △ | 3.5% (w/w), |
| ■ | 4.0% (w/w), | □ | 4.0% (w/w), |
| ▼ | 4.5% (w/w), | ▽ | 4.5% (w/w), |
| ◆ | 5.0% (w/w), | ◇ | 5.0% (w/w) |

により起こると推定した。さらに、糊化直後の各糊化粒子を顕微鏡観察すると、全ての糊化液で膨潤した糊化澱粉粒子が確認できた。即ち、全ての澱粉糊化液は、リン酸架橋により糊化しても粒が崩壊せずに水和・膨潤したまま残っていることを示している。そのため、これらの流動挙動の違いは、膨潤澱粉粒子内に取り込まれた水の量と連続相の水量の比率とその粒子数によって起こると仮定した。この水量の比率の違いは、リン酸架橋度による澱粉自身の膨潤力の差や澱粉濃度（総澱粉粒子数）に大きく関与しており、これらの組合せによって3つの流動挙動のタイプが決定すると考えた。

5.3.2. ずり応力負荷の影響（流動性が増加する場合）

ヒステリシスループで下降曲線が上昇曲線を上回る挙動、即ち、流動性が増加する挙動を示した4.5% (w/w) WHP-1 糊化液に、設定したずり応力を負荷した時のみかけ粘度と糊化澱粉粒子径の変化を図5-2に示す。

図5-2より、糊化液のみかけ粘度は、負荷したずり応力の増加に伴って320Paまでは増加したが、320Paを超えると急激に減少した。さらに、この時の糊化澱粉粒子径の挙動も同様であった。これは、負荷したずり応力による澱粉粒子径とみかけ粘度の挙動が密接に関係しているためと推察した。また、負荷ずり応力が320Paを超えると、糊化澱粉粒子径は小さくなることで、みかけ粘度が減少したことを示している。この負荷ずり応力が320Paを超えた時の澱粉粒子径の挙動に着目して、みかけ粘度の減少と、糊化液の流動性増加について検討を加えた。

この糊化澱粉粒子径の変化をより詳細に表すために、各ずり応力負荷後の糊化液の粒度分布を図5-3に、その時の糊化粒子の顕微鏡写真を写真5-1に示す。図5-3では全ての分布曲線は単一のピークを示した。312Pa 負荷での分布曲線は、未ずりの曲線に比べて大粒径側へシフトし、糊化澱粉粒子が全体的に増大（膨潤）していることを示した。逆に527Paを負荷すると、分布曲線は大きく小粒径側へ変化した。45 μm でのピークが小さくなるとともに、約22 μm に粒度分布曲線の小さなピークが表れた。この小さなピークは、崩壊

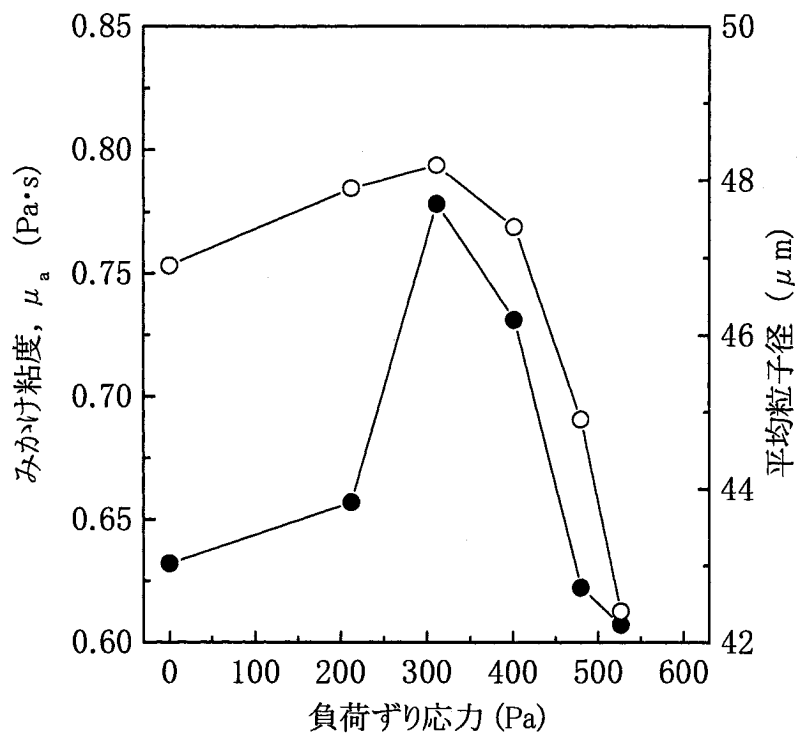


図 5-2 WHP-1の4.5%(w/w)糊化液のみかけ粘度, 平均粒子径に与える負荷ずり応力の影響

測定温度; 20°C,
 —●—: みかけ粘度
 —○—: 平均粒子径

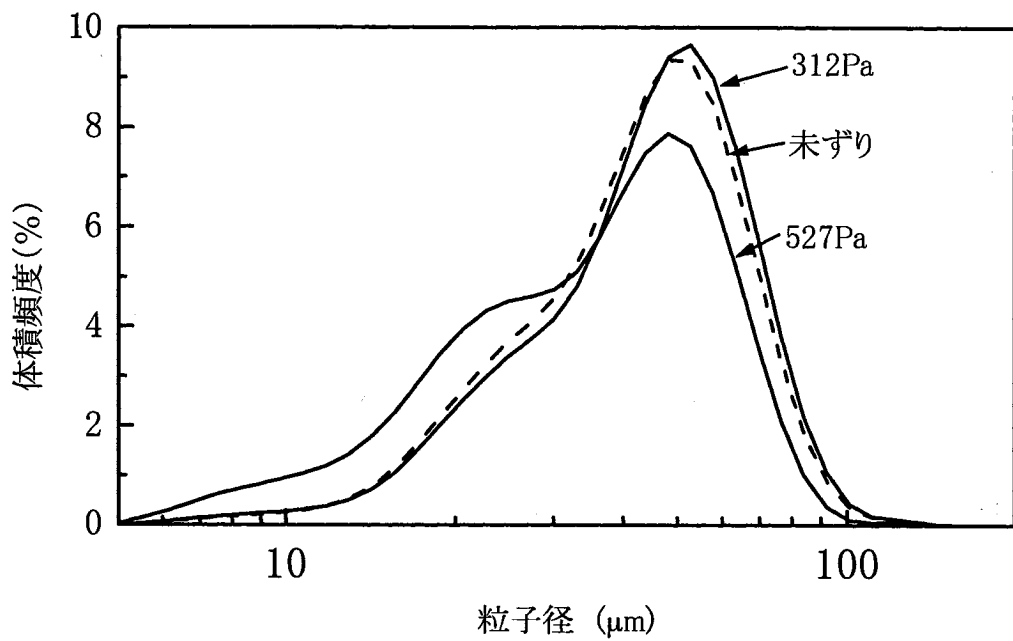


図 5-3 WHP-1の4.5%(w/w)糊化液の粒度分布に与える
負荷ずり応力の影響

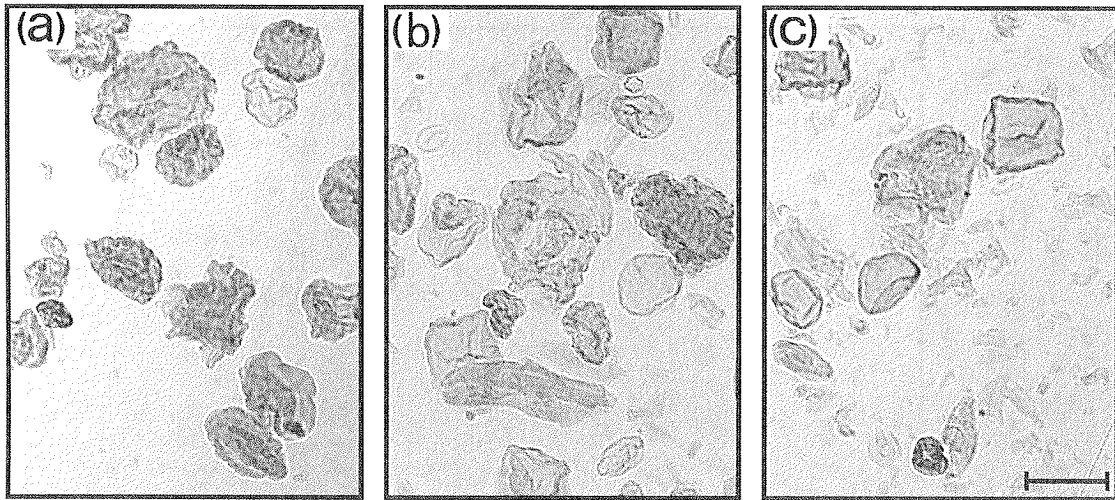


写真 5-1 WHP-1の4.5% (w/w)濃度の糊化澱粉粒子
(a):未ずり, (b):312Pa, (c):527Pa, バーサイズ:50 μ m

した澱粉粒子の破片と推定され、澱粉粒子が壊れていることを示している。

これら粒度分布の変化の状態を写真 5-1 の糊化粒子写真で裏付けた。即ち、92℃加熱直後の (a) では澱粉粒は水を取り込んで大きく膨潤しているが、この膨潤澱粉表面は皺が多く、十分に膨らみきっていない状態であった。312Pa、527Pa の各ずり応力を負荷した直後の糊化粒子の状態が (b) (c) である。ずり応力を負荷すると (a) での膨潤粒子の粒径がさらに大きく、粒子表面の皺の状態の変化も見られ、澱粉粒子がさらに膨潤している状態が観察された。この顕微鏡観察による澱粉粒子の状態変化は、Da Silva らによって報告⁶⁾されている化工澱粉の加熱時間の変化による膨潤状態の変化と似た結果となった。即ち、Da Silva らは、未処理のワキシコーンスターチと化工澱粉を 80℃で 0.5～30 分加熱すると、澱粉粒子表面の皺が加熱時間に比例して少なくなり、粒が膨らんできている現象を観察している。写真 5-1 でも同様に澱粉粒子表面の皺の減少が認められ、粒が膨潤していることが確認された。このことより、加熱による澱粉粒子の膨潤と、ずり応力だけによる粒子の膨潤は同じ現象であると考えた。

加えて、さらに高いずり応力を負荷した (c) の顕微鏡写真になると、膨潤した澱粉粒子だけでなく、小さな粒子も見られた。これは、糊化粒子が高ずり応力によって極限まで膨潤した後、崩壊したり削れたりした粒子の破片、即ち、図 5-3 の粒度分布曲線の 22 μm での小さなピークであると推察される。このことから、ある高ずり応力 (WHP-1 では 527Pa) を超えるずり応力を負荷した時は、澱粉粒が崩壊することも確認できた。

以上のことから、化工澱粉糊化液の流動性及びみかけ粘度の変化は、澱粉粒子の膨潤状態を示す澱粉粒子径に依存していることが示唆された。以下に、ずり応力を化工澱粉糊化液に負荷した時に、糊化液の流動性が増加する現象を澱粉粒子の状態から説明する。

一般的には澱粉の糊化、膨潤によって、糊化澱粉粒子径は大きくなり、澱粉粒子外の水 (連続相) よりも粒子内 (分散相) に取り込まれる水の量が多くなることで粒子同士が密着し、粒子間のファン

デルワールス力が強くなることで、粒子同士のネットワークができて粘度が発現してくる。この糊化液に各ずり応力を負荷すると、糊化澱粉粒子の膨潤が十分であるほど負荷されたずり応力を連続相だけで吸収することができずに、膨らんだ粒子が破裂して崩壊してしまう。膨潤澱粉粒子が崩壊すると一度は粒子内に取り込まれた水が連続相に戻り、膨潤粒子数も減少する。そのため、粒子間の密着度も低下し、粒子同士のネットワークが弱くなり、糊化液のみかけ粘度が低下するとともに、流動性が増加すると考えた。さらに、高いずり応力を負荷した時に膨潤粒子が崩壊するかどうかは、粒子の膨潤状態と粒子密度（濃度）によって決定されると考えた。これは、図 5-2 の 320Pa を越えたずり応力を負荷した場合での考察である。逆に、320Pa までの負荷ずり応力によって、みかけ粘度、糊化粒子径の増加が起こった原因は、次の流動性が減少する場合で説明する。

5.3.3. ずり応力負荷の影響（流動性が減少する場合）

ヒステリシスループで上昇曲線が下降曲線を上回る挙動を示した 4.5% (w/w) WHP-2 糊化液に、それぞれ設定したずり応力を負荷した時のみかけ粘度と糊化澱粉粒子径の変化を図 5-4 に示した。

図 5-4 より、負荷ずり応力が増加するに従ってみかけ粘度は増加し、この時の糊化澱粉粒子径も負荷したずり応力とともに増大した。この糊化澱粉粒子径の変化を詳細に表すために、図 5-5 にその時の粒度分布を、写真 5-2 にその顕微鏡写真を示した。図 5-5 では負荷されたずり応力が増加するに従って粒度分布は大粒径側へ大きくシフトしており、糊化澱粉粒子が負荷ずり応力に従って大きくなっている状態を示した。また、写真 5-2 でも、個々の糊化澱粉粒子が大きくなっているのが観察された。

そこで、リン酸架橋度と濃度の異なる 5.0% (w/w) WHP-3 糊化液の場合でも、同様に負荷ずり応力の影響を検討した。その結果を図 5-6 に示した。5.0% (w/w) WHP-3 糊化液でも 4.5% (w/w) WHP-2 糊化液の場合と同様に、負荷ずり応力の増加に従って、みかけ粘度と糊化澱粉粒子径は増大した。また、一度糊化した澱粉粒子は再加熱されなくとも、常温でずり応力が負荷されただけで膨潤する現象を確認し

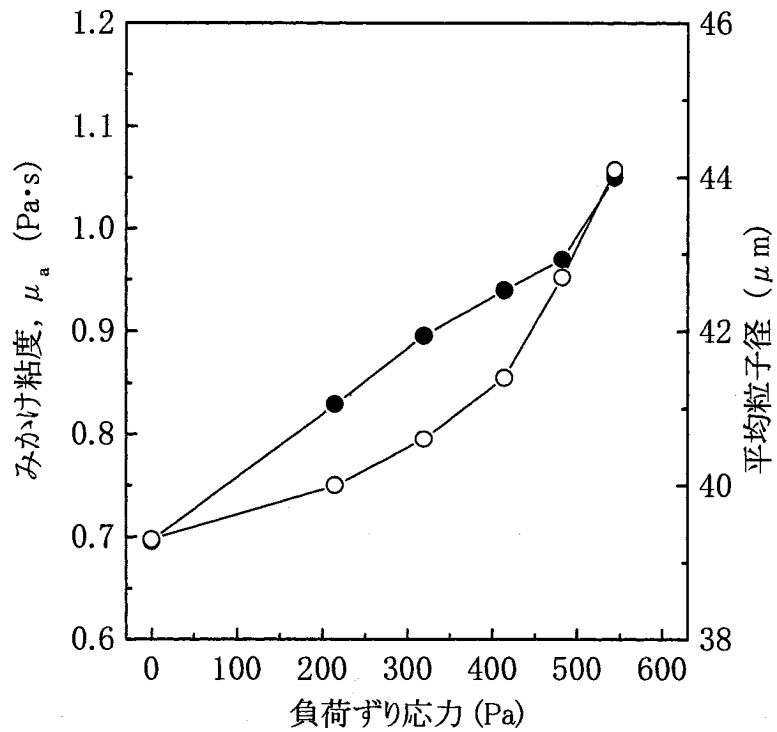


図 5-4 WHP-2の4.5%(w/w)糊化液のみかけ粘度, 平均粒子径に与える負荷ずり応力の影響

測定温度; 20°C,
 —●—: みかけ粘度
 —○—: 平均粒子径

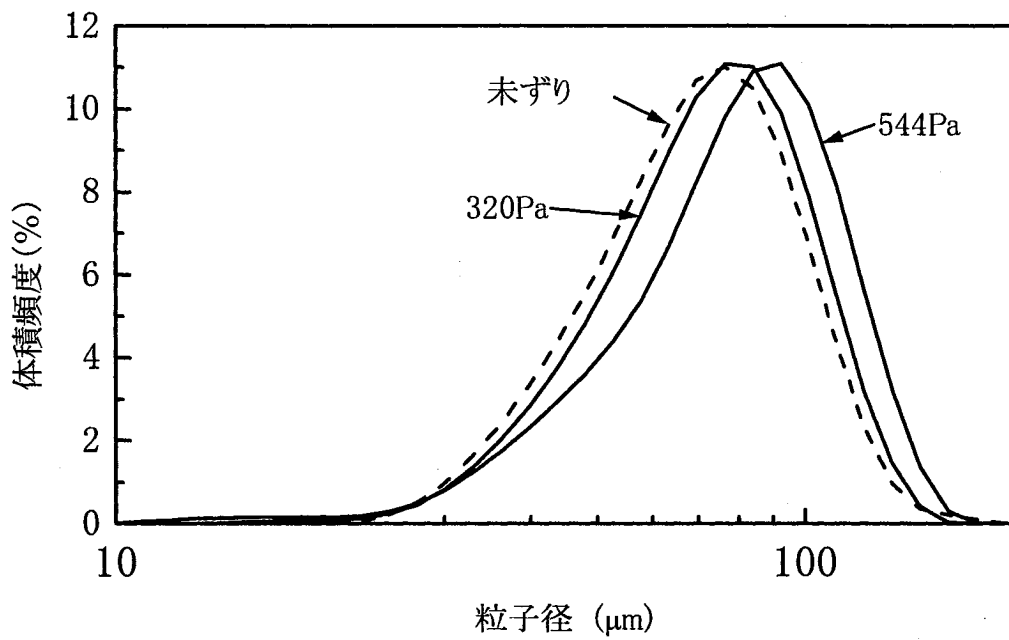


図 5-5 WHP-2の4.5%(w/w)糊化液の粒度分布に与える
 負荷ずり応力の影響

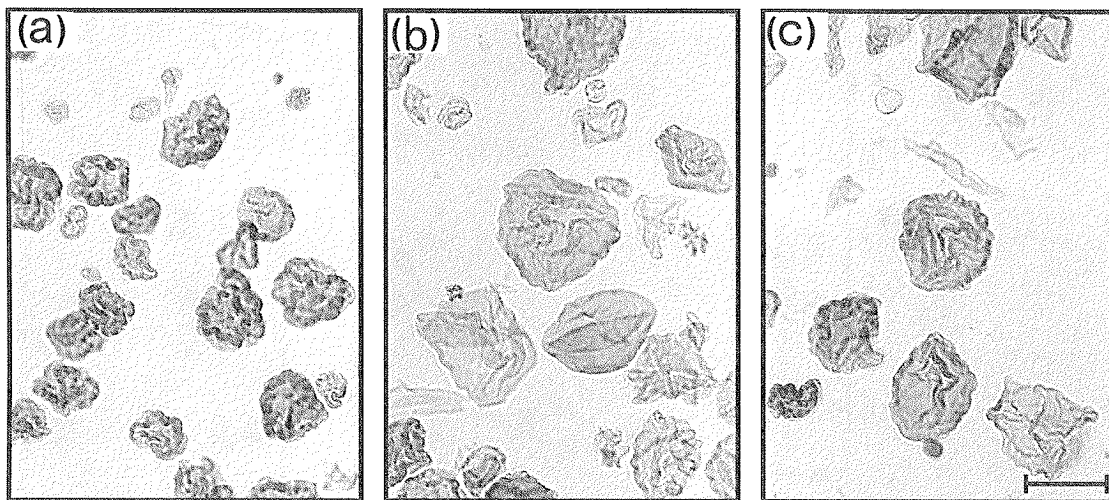


写真 5-2 WHP-2の4.5% (w/w)濃度の糊化澱粉粒子

(a):未ずり, (b):414Pa, (c):544Pa, バーサイズ:50 μ m

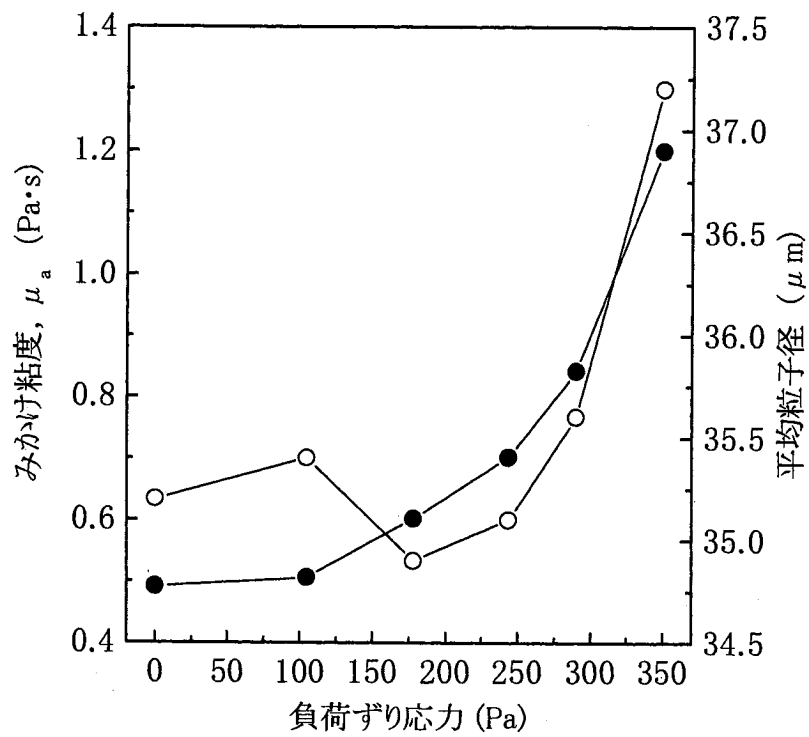


図 5-6 WHP-3の5.0%(w/w)糊化液のみかけ粘度, 平均粒子径に与える負荷ずり応力の影響

測定温度; 20°C,
 —●—: みかけ粘度
 —○—: 平均粒子径

た。これら 4.5% (w/w) WHP-2 糊化液と 5.0% (w/w) WHP-3 糊化液に、さらに高いずり応力を負荷していくと糊化粒子は膨潤するが、ある高ずり応力からは WHP-1 と同様に糊化粒子は崩壊した。以上の結果より、ずり応力の負荷によって流動性が減少する現象（体積流速の低下、みかけ粘度の増加）は、糊化澱粉粒子径の増大、即ち、糊化澱粉粒子のずり応力による再膨潤が原因であることが判明した。

化工澱粉糊化液にずり応力を負荷した時に流動性が減少する挙動は、糊化澱粉粒子がずり応力で再膨潤することが原因であった。即ち、糊化澱粉粒子が再膨潤することで粒子径が大きくなり、連続相の水はさらに粒子内に取り込まれる。こうして膨らんだ各澱粉粒子が稠密な状態となることで、粒子間のネットワークやクラスター形成が容易になり、粘度がさらに発現すると考えた。みかけ粘度が増加することで、糊化液の流動性は低下する。このずり応力負荷による糊化澱粉粒子径の変化は、化工澱粉の膨潤度（リン酸架橋度に依存する）や糊化液濃度に関与していることが推察された。糊化澱粉粒子がずり応力により崩壊することは、様々な澱粉において報告^{10, 11)}されているが、逆に、ずり応力によって再膨潤することは本研究において初めて確認された。

未化工の天然澱粉では、3.0～5.0% (w/w) 濃度糊化液では澱粉が充分に加熱・膨潤しているために、ずり応力を負荷すれば多くの場合が糊化澱粉粒子の崩壊に到るのに対し、架橋型化工澱粉は、ずり応力抵抗性を持たせるためにリン酸などで架橋して、加熱・膨潤を抑制しているために、ずり応力による再膨潤が起こりえると考えた。また、これは元の加熱糊化液が膨潤不足の場合にも起こると考えられる現象であるため、ずり応力（剪断力）に抵抗性を持たない天然澱粉でも高濃度糊化液になれば膨潤不足を起こし、ずり応力による膨潤が起こりえる可能性がある。即ち、このずり応力負荷による糊化澱粉粒子の再膨潤あるいは崩壊は、糊化液濃度や（リン酸）架橋度などの澱粉粒子の膨潤に影響を与える因子により決定されると推察した。

この化工澱粉糊化液が加熱などの熱エネルギーによらず、室温（本研究では 20℃）でのずり応力の負荷だけで糊化澱粉粒子がさらに膨

潤し、流動性が低下することは、実際のたれ類の生産現場においても、たれの移送、充填中にかかるずり応力で、たれのレオロジーが変化していることを示唆している。そのため、生産管理としては、たれ類の加熱条件だけでなくパイプ移送、容器充填時にたれ類にかかるずり応力等も把握し、条件化する必要がある。さらに、たれ類の品質管理としても、たれの加熱終了直後の物性値測定だけでなく、容器充填後の物性測定も行わなければならない。

第四節 まとめ

化工澱粉糊化液にずり応力を負荷すると、ずり応力に依存して流動性が増加あるいは減少する流動挙動が確認された。この原因を化工澱粉の糊化とずり応力負荷に伴う澱粉粒子の膨潤の面から考察するために、市販のリン酸架橋度の異なる化工澱粉を使用し、これらの糊化液の濃度やずり応力負荷時の流動性、みかけ粘度、糊化澱粉粒子径、粒度分布を測定した。

WHP-1の4.5, 5.0% (w/w)とWHP-2の3.5% (w/w)とWHP-3の3.0, 3.5, 4.0% (w/w)糊化液で認められた、ずり応力負荷によって糊化液の流動性が増加する挙動は、負荷したずり応力によって膨潤澱粉粒子が崩壊して、糊化澱粉粒子径が小さくなることで、みかけ粘度が低下することが確認された。この低リン酸架橋度で高濃度の糊化液で見られた現象を澱粉の糊化・膨潤状態から考察すると、糊化澱粉粒子の膨潤が十分であるほど負荷されたずり応力を連続相だけで吸収することができずに、膨潤粒子が崩壊してしまう。膨潤澱粉粒子が崩壊すると一度は粒子内に取り込まれた水が連続相に戻り、膨潤粒子数も減少する。そのため、粒子間の密着度も低下し、粒子同士のネットワークが弱くなり、糊化液のみかけ粘度の低下、流動性の増加が起こると考えた。

逆に、WHP-2の4.0, 4.5% (w/w)とWHP-3の4.5, 5.0% (w/w)糊化液で認められた、ずり応力負荷によって糊化液の流動性が減少する挙動は、負荷ずり応力の増加に伴って糊化粒子が再膨潤して粒子径が増大することで、みかけ粘度が発現して起こった。この流動性減

少挙動は、高リン酸架橋の高濃度糊化液で認められた現象は、糊化澱粉粒子が負荷ずり応力で再膨潤して粒子径が大きくなり、連続相の水がさらに粒子内に取り込まれ、膨潤澱粉粒子が稠密な状態となることで、粒子間のネットワークやクラスター形成が容易になり、粘度がさらに発現するために起こると考えた。

参考文献

- 1) 朝田仁, 鈴木寛一, アセチル化リン酸架橋澱粉糊化液の流動特性に与える澱粉の化学変性程度の影響, 食科工, 51, 613-619 (2004).
- 2) 朝田仁, 鈴木寛一, 化工澱粉糊化液の流動特性に与える澱粉濃度, リン酸架橋度及び由来澱粉種の影響, 日食工誌, 39, 929-933, (1992).
- 3) 朝田仁, 鈴木寛一, 化工澱粉糊化液の流動特性のずり応力依存性, 食科工, 43, 56-63, (1996).
- 4) Okechukwu, P. E. and Rao, M. A., Influence of granule size on viscosity of cornstarch suspension. *J. Texture Stud.*, 26, 501-516 (1995).
- 5) Okechukwu, P. E. and Rao, M. A., Role of granule size and size distribution in the viscosity of cowpea starch dispersions heated in excess water. *J. Texture Stud.*, 27, 159-173 (1996).
- 6) Da Silva, P. M. S, Oliveira, J. C. and Rao, M. A., Granule size distribution and rheological behavior of heated modified waxy and unmodified maize starch dispersions. *J. Texture Stud.*, 28, 123-138 (1997).
- 7) Ziegler, G. R., Thompson, D. B. and Casasnovas, J., Dynamic measurement of starch granule swelling during gelatinization. *Cereal Chem.*, 70, 247-251 (1993).
- 8) 貝沼圭二・小田恒郎・鈴木繁男, 澱粉のリン酸誘導体に関する研究(第1報) 無水リン酸による架橋型リン酸澱粉の合成, 澱粉工業学会誌, 14, 24-28 (1967).

- 9) 檜作進, 澱粉の糊化と老化, 食品工業, 12, (2) 89-98 (1969).
- 10) Janas, P. and Tomaski, P., Rheological studies on potato starch pastes at low concentrations. *Starch*, 38, 189-192 (1986).
- 11) Doubler, J. L., Paton, D. and Llamas, G., A rheological investigation of oat starch pastes. *Cereal Chem.*, 64, 21-26 (1987).

第六章 化工澱粉糊化液の流動特性評価のための簡易測定法

第一節 目的

液体食品のレオロジー特性は、その食品成分、テクスチャーだけでなく生産工程や品質管理においても重要なパラメータである。食品企業における開発や生産の部門では、このレオロジー特性の一つである液体の流動挙動の測定に、粘度計が汎用的な測定機器として用いられている。この粘度計には、管形、回転形などの機構の異なる様々なタイプがあるが、非ニュートン流体の測定には、どれも長時間の測定と繁雑な操作を必要とする。また、機構が異なる粘度計の測定値を単純に比較できない問題点も含んでいる。そのため、実際の液体食品やたれ、ソース類などの液体調味料の生産、品質管理での現場では流動挙動の評価のために、より単純な操作と短時間で測定可能な方法が望まれている。こうした、実際の現場の要望により、液体食品、液体調味料のレオロジー特性の評価は、既成の粘度計だけでなく、簡易測定法、模擬的測定法も利用されており、測定法も様々である。例えば、ケチャップやピューレではポストウィックコンシストメーター¹⁻⁴⁾があり、Lai は、傾斜台にプラスチックフィルムを貼り付けた傾斜法⁵⁾で模擬的な流動挙動を測定している。

代表的な粘性液体食品であるたれ類は、めんつゆ、焼肉のたれのような微粘度のものから、焼鳥串用のたれ、大学イモのたれのような高粘度のものまで、その粘性範囲は非常に広い。そのため、既成の粘度計では、たれ類の流動挙動を簡単に同条件で測定、比較することが難しく、たれ類の生産・品質管理の現場では簡易測定法として、試験管傾斜法で経験的に流動挙動を測定、比較している。この試験管傾斜法は、たれ類を入れた試験管を一定に傾けて、流れ出てくる試料の挙動で流動特性を評価するものであるが、経験的簡易法のために、得られたパラメータは定量的データとして取り扱えない。

本研究では、たれ類の増粘剤である化工澱粉の糊化液において、試験管傾斜法で得られた流動パラメータを、既知の粘度計・装置での流動パラメータと比較することで、粘性液体食品の流動特性の評

価を定量的に行うことを検討した。

第二節 実験方法

6.2.1. 化工澱粉試料及び糊化液の調製

化工澱粉は、第二章⁶⁾で使用した5種類のアセチル化リン酸架橋澱粉、第三章⁷⁾で使用した11種類のヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉と市販されている3種類のアセチル化アジピン酸架橋澱粉の計19種類の化工澱粉を使用した。これら19種類の化工澱粉は、表6-1に示すように由来澱粉種、置換基、架橋基、架橋度が異なる。

これら化工澱粉のWHP-1~3, THP-1~3, CHP-1~3については日本コーンスターチ(株)より, WHHPについてはホーネンコーポレーション(株)より, PHPについては日澱化学(株)より, WAA-1~3については日本エヌエスシー(株)より入手し, WAP-1~5については日本コーンスターチで試作した。

各化工澱粉の糊化液は、第二章の2.2.3.と同様の方法で調製した。

6.2.2. 流動特性の測定

流動特性の測定には、第二章の2.3.1.の管形粘度計を使用し、2.3.2.の方法で流動特性を測定した。

6.2.3. 試験管傾斜法

試験管傾斜法による測定の模式図を図6-1に示す。垂直に立てた内径22mm、長さ200mmの大型試験管に化工澱粉糊化液25gを入れ、これを110°(水平面からは-20°)に素早く傾け、澱粉糊化液が試験管の口へ達するまでの時間 t (s)を求めた。試験管を110°に傾けるには約0.18秒を要するために、この時間をあらかじめ測定値から差し引いて流動時間 t (s)を算出した。この流動時間 t は、5回測定の平均値を用い、試験管傾斜法のパラメータとした。また、全ての測定は $20 \pm 0.2^\circ\text{C}$ で行った。ただし、流動時間 t が0.2秒より短いものは測定誤差が大きく、逆に10分間より長いものは簡易法として適さないためにデータとして用いなかった。

表 6-1 化工澱粉の特徴

簡略名	変性タイプ	由来澱粉	置換度 (%)	リン含量 (%)	水分 (%)	灰分 (%)	pH
WHP-1	ヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉	ワキシーコーン	3.95	2.09×10^{-3}	12.0	0.70	5.5
WHP-2	"	ワキシーコーン	4.48	2.98×10^{-3}	11.2	0.60	5.5
WHP-3	"	ワキシーコーン	4.54	5.34×10^{-3}	11.0	0.61	5.5
THP-1	"	タピオカ	2.41	4.64×10^{-3}	10.7	0.30	6.0
THP-2	"	タピオカ	2.61	5.20×10^{-3}	11.3	0.30	6.0
THP-3	"	タピオカ	2.03	6.93×10^{-3}	11.6	0.30	6.0
CHP-1	"	コーン	4.78	1.58×10^{-3}	10.9	0.80	5.5
CHP-2	"	コーン	3.13	2.11×10^{-3}	11.2	0.80	5.8
CHP-3	"	コーン	3.53	2.59×10^{-3}	11.4	0.80	5.8
WHHP	"	小麦	2.88	2.29×10^{-3}	12.9	0.40	6.0
PHP	"	馬鈴薯	3.65	7.19×10^{-1}	15.2	0.50	5.5
WAA-1	アセチル化アジピン酸架橋澱粉	ワキシーコーン	0.77		11.4		6.0
WAA-2	"	ワキシーコーン	0.64		11.9		6.0
WAA-3	"	ワキシーコーン	1.31		11.6		6.0
WAP-1	アセチル化リン酸架橋澱粉	ワキシーコーン	1.70	1.09×10^{-3}	10.2	0.47	4.6
WAP-2	"	ワキシーコーン	1.83	1.38×10^{-3}	10.7	0.50	4.7
WAP-3	"	ワキシーコーン	1.72	1.53×10^{-3}	11.3	0.49	4.7
WAP-4	"	ワキシーコーン	1.80	1.88×10^{-3}	13.1	0.45	4.7
WAP-5	"	ワキシーコーン	1.72	2.20×10^{-3}	11.7	0.48	4.7

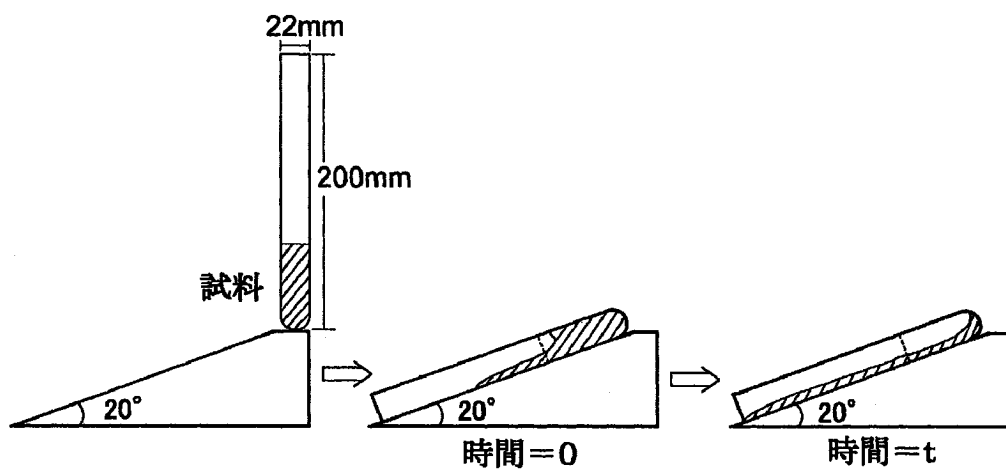


図 6-1 試験管傾斜法による流動時間の測定

ところで、試験管傾斜法で 110° に傾けるということは、サンプルに一定のずり応力が加わっていることを示しており、サンプルの持つ降伏値がこのずり応力より大きい場合は、サンプルは試験管の中を流れ出ない。即ち、この試験管傾斜法で加えられるずり応力よりも大きな降伏値を持つサンプルは測定できないことになる。この 110° の角度について説明すると、本研究の実用（応用）目的となるたれ、つゆ、ソース類は、商業的生産食品として一斗缶（18 ㍻缶）、一升ビン、各種ペットボトルなどの様々な容量の容器に充填されて販売されている。これらを使用する時に、中身（たれ、つゆ、ソース類）の降伏値が大きいと容器から出てこない場合がある。そのため、これらは容器を傾けた時に流れ出ることを基本に考えていることになる。先の一斗缶（18 ㍻缶）に充填したものは、逆さまにして振ることなどは重量的に不可能であるため、人が持って傾けられる場合の角度で流れ出ることを前提にしている。この角度が、概ね 110° 以下であることから、試験管傾斜法ではこの角度を設定している。逆に 110° 以上に傾けないと流れ出ないサンプルは、実用には適さない液体食品であるとも言える。

第三節 結果及び考察

6.3.1. 流動時間と化工澱粉濃度の関係

3.0~5.0% (w/w) の化工澱粉糊化液の Herschel-Bulkley パラメータを算出したところ、流動挙動指数 n の値は全ての化工澱粉と濃度において 1.3 以上であった。また、WHP-3 と CHP-1 の 5.0% (w/w) 糊化液で存在した降伏値 τ_y (1.83 と 9.36Pa) は、ずり応力の測定範囲からみて、ほぼゼロとして取り扱える値であった。従って本研究で測定した化工澱粉糊化液は、降伏値を持たない擬塑性流体として取り扱えることを認めた。みかけ粘度 μ_a は 0.003 から 50Pa·s までの広い範囲となった。従って、本研究では降伏値のない化工澱粉糊化液を用いた実験系での流動パラメータ類と試験管傾斜法の流動時間の関係を検討することになる。これは、実際にはたれ類の多くが降伏値を持たない現状に合った実用的な実験系である。

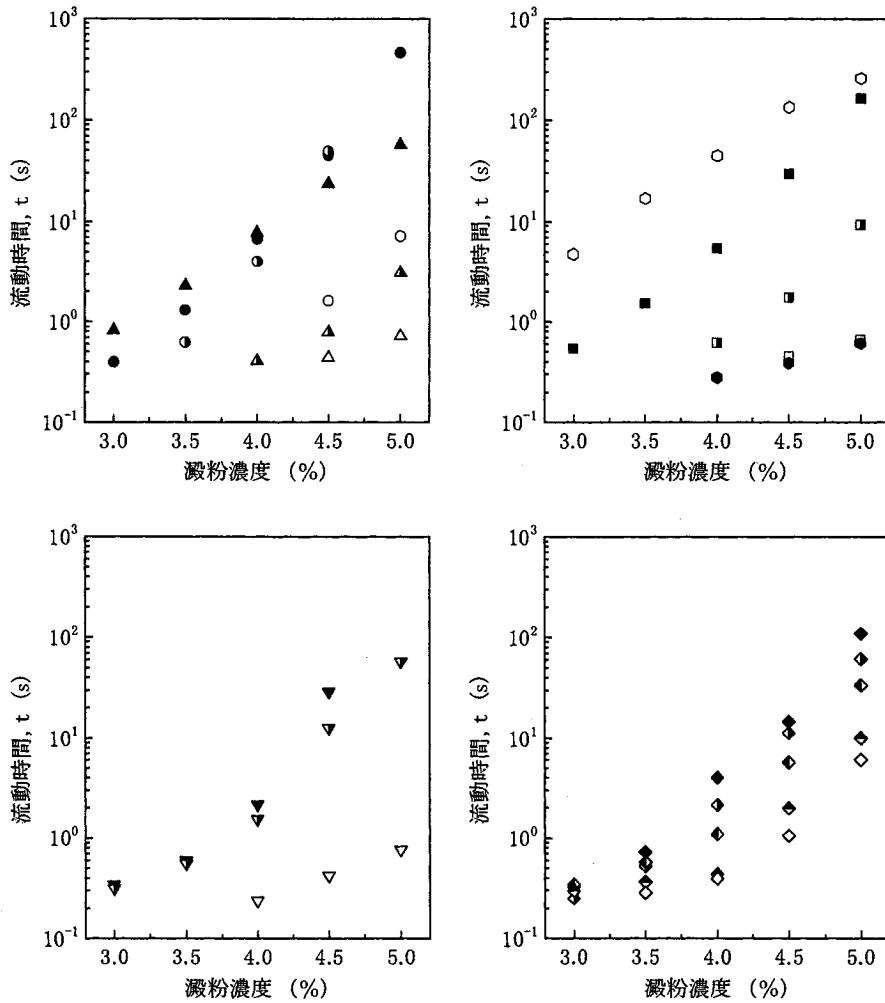


図 6-2 化工澱粉糊化液における試験管傾斜法の流動時間に与える澱粉濃度の影響

測定温度;20°C,

- | | | | |
|------------|------------|------------|------------|
| ● : WHP-1, | ◐ : WHP-2, | ○ : WHP-3, | ▲ : THP-1, |
| ▲ : THP-2, | △ : THP-3, | ■ : CHP-1, | ◼ : CHP-2, |
| ◓ : CHP-3, | ● : WHHP, | ○ : PHP | ◆ : WAP-1, |
| ◈ : WAP-2, | ◈ : WAP-3, | ◈ : WAP-4, | ◊ : WAP-5 |
| ▼ : WAA-1, | ▽ : WAA-2, | ▽ : WAA-3 | |

各化工澱粉糊化液の流動時間 t の常用対数値 $\log t$ と澱粉濃度の関係を図 6-2 に示す。全ての化工澱粉で、リン酸架橋度、由来澱粉種や置換基に依存することなく、この流動時間 t は、澱粉濃度の増加に対して対数的に増加することを認めた。しかしながら、この関係で、PHP だけは直線的に増加した。これは、PHP だけが地下茎の馬鈴薯澱粉由来の化工澱粉であり、他の化工澱粉は穀類系であることから、澱粉粒の大きさ、膨潤力の違いだけでなく Akuzawa らによって報告⁸⁾ されている曳糸性の違いなどの、他のレオロジー特性による影響のためと推察した。

6.3.2. 流動パラメータと流動時間の関係

指数法則式で解析した流動パラメータ K 、 n 、 μ_a と試験管傾斜法での流動時間 t の関係を図 6-3~6-5 に示す。

図 6-3 に示すように、本研究で用いた化工澱粉濃度では由来澱粉種、リン酸架橋度や置換基の種類に関わらず全ての化工澱粉と濃度で、流動時間 t の常用対数値 $\log t$ は、コンシステンシー係数の常用対数値 $\log K$ に対して比較的良い直線性を示した。しかしながら、この直線性を詳細に見ていくと、流動時間 $t = 1.0 \text{ sec}$ を境に直線性が低下していることがわかる。これは、流動パラメータ K と流動時間 t との相関が低下していると考えられるよりも、流動時間 $t = 1.0 \text{ sec}$ 以下での測定誤差が測定結果に表れてきていると推察した。即ち、この試験管傾斜法には、測定限界があると考えられる。試験管傾斜法は、たれ、ソース類の生産現場での簡易測定法として経験的に利用されている方法で、測定操作は非常に簡単である。測定操作に習熟すると、測定に要する時間はほぼ 0.18 sec くらいになるために、現場での実用法としては問題ないと考えられている。しかし、粘度が小さい流動性の高いサンプルについては、その時間的な誤差が大きくなるため、流動時間が 0.20 sec よりも短いデータは採用していない。逆に、そうした流動時間の短いサンプル(実用の場合はたれ、つゆ類)は、粘性の品質管理を行う必要性が少ないことから、この方法が十分に実用的であると考えられている。ただし、実際の測定においても $0.20 \sim 1.0 \text{ sec}$ という時間は、測定者のサンプルの流動

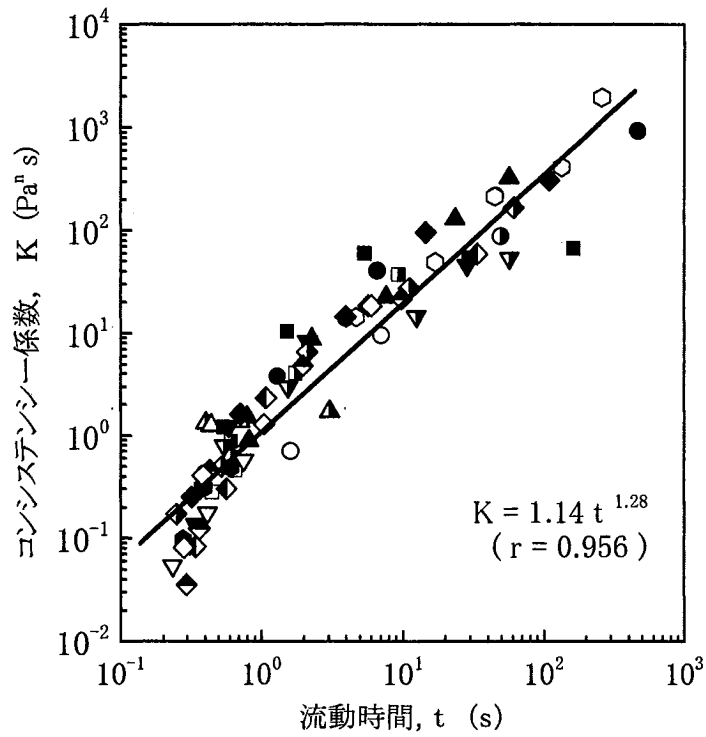


図 6-3 化工澱粉糊化液における試験管傾斜法での流動時間と
コンシステンシー係数との関係

澱粉濃度; 3.0-5.0%(w/w),

- | | | | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| ● :WHP-1, | ○ :WHP-2, | ○ :WHP-3, | ▲ :THP-1, |
| △ :THP-2, | △ :THP-3, | ■ :CHP-1, | ■ :CHP-2, |
| □ :CHP-3, | ● :WHHP, | ○ :PHP, | ▼ :WAA-1, |
| ▽ :WAA-2, | ▽ :WAA-3, | ◆ :WAP-1, | ◆ :WAP-2, |
| ◆ :WAP-3, | ◆ :WAP-4, | ◇ :WAP-5, | |

が試験管の口に達するまでの目視と、その時の時間計測でのバラツキが認められている。この測定値は、5回の平均値を用いているが $t = 1.0\text{sec}$ 以下は、平均値を算出した時の標準偏差も大きくなっていった。このことから、先の直線性が流動時間 $t = 1.0\text{sec}$ 以下で低下する原因は、流動時間 t の測定値の精度の影響であると考察できる。

流動時間とコンシステンシー係数との間に、良い相関が認められたことから、図 6-3 には流動時間 t からコンシステンシー係数 K を算出できる計算式を記載した。

次に、流動時間 t と流動挙動指数 n の関係を検討した結果を図 6-4 に示す。全ての化工澱粉糊化液において流動時間の対数值 $\log t$ は、擬塑性の程度を示すパラメータである流動挙動指数 n の増加に伴って直線的に増加した。この関係も、化工澱粉の濃度、由来澱粉種、リン酸架橋度や置換基の種類に依存しなかったことから、流動時間 t で澱粉糊化液の流動挙動における擬塑性の程度を予測することができるものと考えた。そこで、この流動挙動指数 n と流動時間 t に一定の相関関係がある理由を推察した。この流動挙動指数 n は大きくなるほど擬塑性が大きくなることを示しており、擬塑性は構造粘性とも呼ばれ流体の内部構造に大きく関与している。即ち、擬塑性が強くなるとその流体の凝集構造も強くなるために、膨潤した澱粉粒子が水に懸濁した状態のサスペンションである澱粉糊化液では、擬塑性が大きくなるということは、膨潤澱粉粒子が凝集して糊化液のみかけ粘度が大きくなり、試験管傾斜法での流動時間 t も長くなるためと考えた。ただし、この関係も、先のコンシステンシー係数 K と流動時間 t との関係のように $t < 1.0\text{sec}$ では流動挙動指数 n と流動時間の対数值 $\log t$ との直線性が低下した。この原因は、先に述べた流動時間 t の測定値の精度の影響と考えた。

同様に、図 6-5 で示された $\log t$ とみかけ粘度 μ_a の常用対数值 $\log \mu_a$ の関係も高い相関 ($r = 0.967$) を持つ直線性を示した。即ち、試験管傾斜法から得られた流動時間 t は、非ニュートン流体である化工澱粉糊化液では、化工澱粉の濃度、由来澱粉種、リン酸架橋度や置換基の種類に依存することなく、指数法則式で算出された3種類の流動パラメータ (K , n , μ_a) と非常に良い相関が認められ

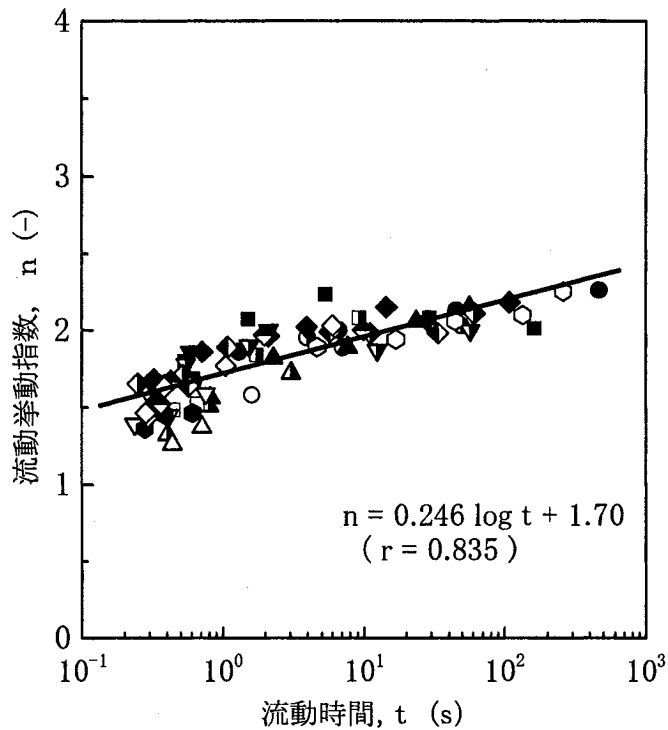


図 6-4 化工澱粉糊化液における試験管傾斜法での流動時間と流動挙動指数との関係

澱粉濃度; 3.0-5.0%(w/w),

- | | | | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| ● :WHP-1, | ◐ :WHP-2, | ○ :WHP-3, | ▲ :THP-1, |
| ▲ :THP-2, | △ :THP-3, | ■ :CHP-1, | ◼ :CHP-2, |
| □ :CHP-3, | ● :WHHP, | ○ :PHP, | ▼ :WAA-1, |
| ▼ :WAA-2, | ▽ :WAA-3, | ◆ :WAP-1, | ◈ :WAP-2, |
| ◆ :WAP-3, | ◈ :WAP-4, | ◇ :WAP-5 | |

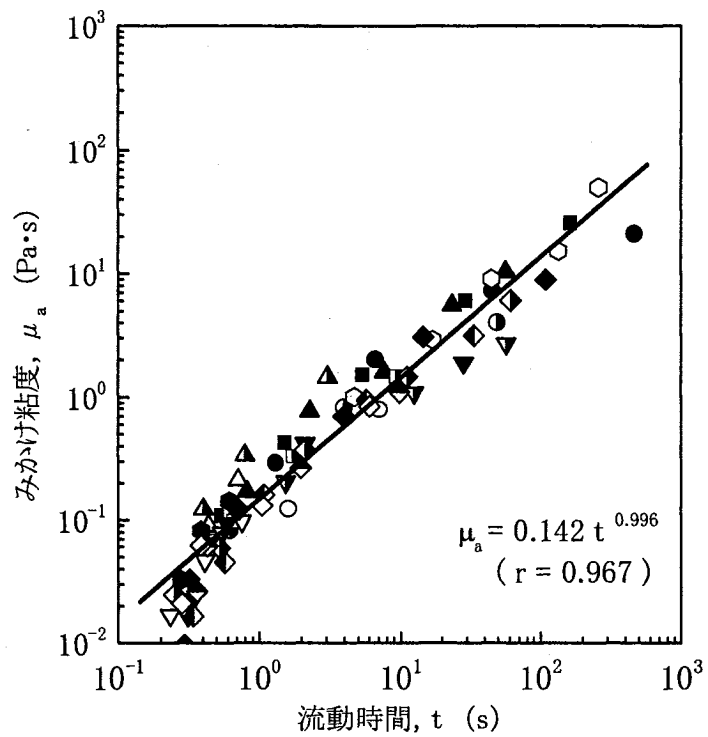


図 6-5 化工澱粉糊化液における試験管傾斜法での流動時間とみかけ粘度との関係

澱粉濃度; 3.0-5.0%(w/w),

- | | | | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| ● :WHP-1, | ○ :WHP-2, | ○ :WHP-3, | ▲ :THP-1, |
| ▲ :THP-2, | △ :THP-3, | ■ :CHP-1, | □ :CHP-2, |
| □ :CHP-3, | ● :WHHP, | ○ :PHP, | ▼ :WAA-1, |
| ▼ :WAA-2, | ▽ :WAA-3, | ◆ :WAP-1, | ◇ :WAP-2, |
| ◆ :WAP-3, | ◇ :WAP-4, | ◇ :WAP-5, | |

た。ただし、CHP-1の5.0% (w/w)濃度の各流動パラメータ (K , n , μ_a) 値だけは、いずれも流動時間 t との関係における回帰直線から外れる傾向が認められた。これは、CHP-1の5.0% (w/w)濃度の糊化液が降伏値 ($\tau_y = 9.36\text{Pa}$) を有するためであると考えた。このことから、 K , n , μ_a の3種類の流動パラメータと流動時間の関係は、降伏値を持つ化工澱粉糊化液においては成り立ち難く、逆に、降伏値を持たない擬塑性流体 (指数法則流体) の化工澱粉糊化液では、各流動パラメータと流動時間 t との関係を示す回帰直線は、さらに相関が良くなる。市販されているたれ類の大部分が降伏値を持たないことを考えると、この関係は、実用性を持った関係である。

現場での経験的な簡易測定法である試験管傾斜法での測定値 (流動時間 t) が、ずり応力、ずり速度を正確に測定できる粘度計の測定値 (指数法則パラメータ) とそれぞれ明確な関係が認められたことは、流動時間 t が定量的に評価できることを示している。流動時間 t が粘度パラメータの K と相関があるだけでなく、擬塑性の程度を示すパラメータ n や、 K と n を含んだパラメータであるみかけ粘度 μ_a と関係付けられたことは、非ニュートン流体の粘性流動挙動を一つのパラメータに集約して総合的に評価できる可能性を示している。このことから、本研究のように1種類のパラメータ (流動時間 t) と他のレオロジーパラメータとの関係を予め把握しておけば、現場での簡易測定法だけで試料のレオロジーパラメータを予測、評価することも可能である。

本研究で確認された既知の管形粘度計の指数法則パラメータと簡易測定法での流動時間パラメータとの関係は、増粘剤としては化工澱粉糊化液だけを使用し、降伏値を有しないたれ類においてのみ成立した関係である。降伏値を有する場合は、その降伏値を超えるずり変形が与えられないと流動が始まらないために、試験管傾斜法が利用できる範囲も限定されてくる。しかしながら、粘度やレオロジー管理を要するたれ類は、一般的に高粘度で化工澱粉のみの増粘が多い⁹⁾ ことから、実用的な方法としては有効であり、たれ類の品質・生産管理における簡易定量法としては有用性が高いと考えられる。

第四節 まとめ

たれ類の増粘剤である化工澱粉糊化液の流動特性を、管形粘度計と試験管傾斜法で測定し、それぞれのレオロジーパラメータを比較、検討した。澱粉濃度 3.0~5.0% (w/w) の範囲で化工澱粉糊化液の3種類の流動パラメータと、試験管傾斜法のパラメータの流動時間 t の関係を調べたところ、この流動時間 t は、管形粘度計で測定したコンシステンシー係数 K 、流動挙動指数 n 及びみかけ粘度 μ_a と、それぞれ高い相関関係があることを認めた。また、これらの関係は、化工澱粉の濃度、由来澱粉種、リン酸架橋度や置換基の種類に依存しなかった。以上の結果より、たれ、ソースの流動特性の定量的な測定方法として試験管傾斜法が利用できることを明らかにした。

さらに、試験管傾斜法は、さらに個々の流動パラメータを評価するのではなく、複数の流動パラメータを一元的に評価できる新しい方法であることも明らかにした。

参考文献

- 1) Maccarthy, K. L. and Seymour, J. D., A fundamental approach for the relationship between the Bostwick measurement and Newtonian fluid viscosity. *J. Texture Stud.*, 24, 1-10 (1993).
- 2) Bourne, M. C., practice of objective texture measurement, "Food texture and viscosity", (Academic press Inc., New York), p. 151-153 (1982).
- 3) Rao, M. A. and Bourne, M. C., Analysis of the plastometer and correlation of Bostwick Consistometer data. *J. Food Sci.*, 42, 261-264 (1977).
- 4) Verduyck, M. C. M. and Steffe, J. F., On-line viscometry for pureed baby food: Correlation of bostwick consistometer readings and apparent viscosity data. *J. Food Process Eng.*, 11, 193 - 202 (1989).
- 5) Lai, C. C., Flow of semi-solid foods over inclined packaging surfaces as an index of traction. *J. Test. Eval.*, 16, 134-138

(1988).

- 6) 朝田仁, 鈴木寛一, アセチル化リン酸架橋澱粉糊化液の流動特性に与える澱粉の化学変性程度の影響, 食科工, 51, 613-619 (2004).
- 7) 朝田仁, 鈴木寛一, 化工澱粉糊化液の流動特性に与える澱粉濃度, リン酸架橋度及び由来澱粉種の影響, 日食工誌, 39, 929-933, (1992).
- 8) Akuzawa, S., Sawayama, S. and Kawabata, A. Spinnability of starch pastes. *Biosci. Biotech. Biochem.*, 56, 932-936 (1992).
- 9) 朝田仁, 中澤勇二, たれ類の粘度機能と増粘剤の特性, *New Food Industry*, 35, (8), 17-23, (1993).

第七章 研究の総括と結論

外食・中食産業の発展を背景に、たれ、ソース類を始めとする液体調味料業界もそのニーズに合わせて製品が多様化してきており、その多様化のひとつとして、液体調味料自身の粘度が低粘度から中・高粘度へと高くなってきていることが挙げられる。これは、液体調味料の調味が浸透タイプから付着タイプへと変化しているためであり、それに付随して液体調味料のレオロジー特性は、非常に重要な因子となってきている。しかしながら、これら液体調味料のレオロジー特性は、その増粘剤のレオロジー特性に大きく影響されているのが現状である。

一般には、液体調味料の増粘剤としては、植物多糖類であるガム類や澱粉、化工澱粉類が汎用的に使用されている。化工澱粉は、澱粉を化学変性させることで、増粘時の化学的、物理的な影響に対する抵抗性を持たせて粘度を発現できるようにしたものであり、液体調味料業界に関わらず食品業界では広く利用されてきている。この化工澱粉は、食品衛生法に基づいて、全 11 種類の使用が認められているが、化学変性の程度は様々である。実際の液体調味料業界では、化学変性の種類、程度（置換基の種類、置換度、架橋基の種類、架橋度）や由来澱粉種によって多くの種類の化工澱粉が利用されている。

そのため、これらの多種多様の化工澱粉を利用して増粘させた液体調味料類のレオロジー特性も、非常に多様化、複雑化しており、食品工場の現場では、生産、加工、処理プロセスの制御及び品質管理の質を向上させるために、化工澱粉の性状に与える諸因子を考慮したレオロジー特性の定量化が必要とされてきている。

そこで、本研究では、食品加工（惣菜加工）メーカーからのニーズに基づいて、液体調味料に求められるレオロジー特性を系統的に、普遍的に、定量的に把握することを目的とした。その手法として、液体調味料の増粘剤である化工澱粉自身のレオロジー特性に着目し、各種化工澱粉糊化液を、液体調味料の簡易モデルとして選択し、こ

の糊化液のレオロジー特性に与える諸因子(化学変性の種類, 程度, 由来澱粉種, 濃度など)の影響を定量化した. さらに, このレオロジー特性の実用的な新しい評価方法の開発についても検討を加えた.

第一章では, 本研究の目的となった背景や導入部分を説明するために, (1)たれ, ソースなどの液体調味料の現状を踏まえて, (2)その液体調味料の実際の粘度と, (3)液体調味料に求められるレオロジー特性について解説した.

さらに, こうした液体調味料のレオロジー特性の解説に加えて, 研究目的の試料となった, (4)液体調味料の粘度やレオロジー特性を付与させるための増粘剤について説明した. 特に, 増粘剤の中でも食品添加物扱いにならずに広範囲のレオロジー特性を設計できる(5)化工澱粉の種類と現状についても解説した.

また, こうした研究試料となった化工澱粉が, 実際の液体調味料の生産現場でどのように選択され, 利用されているかを把握するために, (6)液体調味料の製造工程と化工澱粉の現状についても説明し, 最後に本研究の方法論を示すために, (7)液体食品, 液体調味料さらには化工澱粉についての既往のレオロジー研究を紹介し, それらの研究での問題点や残された課題についても整理した.

第二章では, アセチル化リン酸架橋澱粉の化学変性程度を定量し, その糊化液のレオロジー特性と関係付けることで, 化工澱粉の化学変性程度とレオロジー特性の関係を定量化し, 傾向性を把握した. 即ち, ワキシコーンスターチを由来澱粉として, アセチル置換度を一定にし, リン酸架橋度を段階的に変えたアセチル化リン酸架橋澱粉を5種類試作し, 澱粉の化学変性処理が, その澱粉糊化液の流動特性(レオロジー)に与える影響を検討した結果, 以下の知見を得た.

天然澱粉にリン酸架橋すると, $1.21 \times 10^{-4} \% (w/w)$ の微量架橋リン含量で, その糊化液の流動特性などのレオロジー特性は大きく変化した. 特に, 架橋リン含量の増加に従って流動パラメータのコンシステンシー係数 K とみかけ粘度 μ_a の常用対数值 $\log K$ と $\log \mu_a$

は減少した。さらに、架橋リン含量が $9.00 \times 10^{-4} \% (w/w)$ 以上になると、糊化澱粉の膨潤抑制が強くなり、コンシステンシー係数 K とみかけ粘度 μ_a の架橋リン含量に対する減少割合は小さくなった。その結果、澱粉糊化液の流動特性は、澱粉の化学変性処理のアセチル置換よりも、リン酸架橋の程度に大きく影響を受けることがわかった。即ち、アセチル化リン酸架橋澱粉においては $1.0 \times 10^{-4} \% (w/w)$ レベルの微量架橋リン含量で化工澱粉糊化液のレオロジー特性に与える影響は大きく、これは、澱粉粒子の膨潤状況の変化によることが示唆された。この結果を基に、その他の化学変性処理の化工澱粉のレオロジー特性についても、第三章以降で検討を行った。

第三章では、第二章で検討したアセチル化リン酸架橋澱粉の結果を基にして、その他の化学変性処理を施された化工澱粉について、化学変性の程度、由来澱粉種とその糊化液のレオロジー特性と関係の検討を追加した。即ち、液体調味料類の増粘剤としてだけでなく、冷凍食品にも多用されているヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉について、市販されている 11 種類の化工澱粉糊化液の流動特性を澱粉濃度、リン酸架橋度、由来澱粉種との関係で検討した。

その結果、増粘剤としての利用濃度であるヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉濃度 $3.0 \sim 5.0 \% (w/w)$ の範囲では、化工澱粉糊化液は降伏値を持たない擬塑性流体として挙動した。コンシステンシー係数 K 及び流動挙動指数 n の値は、リン酸架橋度の増加に伴い減少したが、 $\log K$ 及び n の値は、いずれも澱粉濃度に対しては一次関数的に増加した。しかし、流動パラメータ K 及び n 値の澱粉濃度依存性は、由来澱粉種により差異があることを認めた。これは、第二章でのアセチル化リン酸架橋澱粉の場合と同様の結果となった。即ち、化工澱粉糊化液の流動特性（レオロジー特性）は、澱粉の化学変性処理だけでなく、由来澱粉種の影響を強く受けることを認めた。

第四章では物理的要素とレオロジー特性の関係を検討した。即ち、第二章、第三章では、化工澱粉の化学変性処理（置換基、架橋度）や由来澱粉種と糊化液のレオロジー特性について把握したが、これ

は化学的要素とレオロジー特性の関係であり、実際に増粘剤である化工澱粉を使用する生産工場での製造ラインにおける物理的影響については検討されていない。そこで、第四章では、実生産ラインでの化工澱粉に与える物理的影響を想定して検討した。

第二章、第三章において、由来澱粉種、リン酸架橋度、置換度や濃度の異なる化工澱粉糊化液の流動挙動を調べたところ、流動ヒステリシスに加えて、ずり応力に依存したいくつかの流動挙動があることを認めた。これは、化工澱粉糊化液のレオロジー特性に影響する要因が、澱粉自身の化学変性程度だけでなく、測定時に負荷されたずり応力にも影響を受けていることを示唆している。そこで、由来澱粉種の異なる2種類のヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉糊化液に、大きさや負荷時間を変えてずり応力を負荷した。

その結果、ヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉の種類によって、その糊化液は2種類の不可逆性の異なる流動挙動を示した。澱粉糊化液のこの流動は、ワキシーコーンスターチ由来でリン酸架橋度の高いWHP-3では、負荷したずり応力の大きさや回数（頻度）に依存して体積流速 Q が減少し、やがて体積流速は平衡値に達した。即ち、負荷ずり応力によって流速 Q が平衡値になるまで流動性が減少した。逆に、馬鈴薯由来のPHPでは、ずり応力に依存して体積流速 Q は増加する挙動となった。また、このPHPの流動性の増加挙動は、流速が平衡値に達さないで進行し続けた。このずり応力の負荷によって流動性が増加する挙動と、減少する挙動の両挙動ともに、ずり応力の大きさや静置時間に関係なく回復しなかった。

このことは、実際の生産ラインなどでは、化工澱粉の種類、濃度とラインにおける負荷ずり応力の大きさ、頻度によってその糊化液のレオロジー特性が大きく変化することを示唆していた。

第五章では、第四章で確認されたずり応力の負荷によって、化工澱粉糊化液の流動性が変化する挙動を、澱粉の糊化膨潤粒子の状態から現象説明することを検討した。

化工澱粉糊化液にずり応力を負荷すると、ずり応力に依存して流動性が増加あるいは減少する流動挙動が確認された。この原因を化

工澱粉の糊化とずり応力負荷に伴う澱粉粒子の膨潤の面から考察するために、市販のワキシコーンスターチ由来でリン酸架橋度の異なるヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉を使用し、これらの糊化液にずり応力を負荷した時の流動性、みかけ粘度、糊化澱粉粒子径、粒度分布の変化を測定した。

その結果、ずり応力の負荷によって糊化液の流動性が増加する挙動は、負荷ずり応力によって膨潤澱粉粒子が崩壊して、糊化澱粉粒子径が小さくなることで、みかけ粘度が低下することがわかった。この澱粉粒子が負荷ずり応力で崩壊する現象は、リン酸架橋度の低いヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉で高濃度（4.5～5.0% (w/w)）の糊化液で見られた。逆に、ずり応力負荷によって糊化液の流動性が減少する挙動は、負荷ずり応力の増加に伴って糊化粒子が再膨潤して粒子径が増大することで、みかけ粘度が発現して起こった。この流動性減少挙動は、高リン酸架橋のヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉における高濃度糊化液で認められた。

即ち、ずり応力の負荷による化工澱粉糊化液の流動性の変化（レオロジー特性の変化）は、負荷するずり応力の大きさだけでなく、化工澱粉のリン酸架橋度に依存する澱粉粒子の膨潤挙動にも依存していることがわかった。

第六章では、たれ、ソースメーカーの生産段階で簡易的に行われている試験管傾斜法によるレオロジー特性の測定法を定量的に評価するために、既知の粘度計・装置で検証した。即ち、たれ類の増粘剤である化工澱粉糊化液の流動特性を、管形粘度計と試験管傾斜法で測定し、それぞれのレオロジーパラメータを比較、検討した。

澱粉濃度 3.0～5.0% (w/w) の範囲で化工澱粉糊化液の3種類の流動パラメータと、試験管傾斜法のパラメータの流動時間 t の関係を調べたところ、この流動時間 t は、管形粘度計で測定したコンシステンシー係数 K 、流動挙動指数 n 及びみかけ粘度 μ_a と、それぞれ高い相関関係があることを認めた。これらの関係は、化工澱粉の濃度、由来澱粉種、リン酸架橋度や置換基の種類に依存しなかったことから、経験的簡易法である試験管傾斜法を定量化できた。即ち、

現場での経験的な簡易測定法である試験管傾斜法での測定値（流動時間 t ）が、ずり応力、ずり速度を正確に測定できる既知の粘度計での測定値（指数法則パラメータ）とそれぞれ明確な関係が認められたことは、流動時間 t が定量的に評価できることを示した。さらに、この関係は非ニュートン流体の粘性流動挙動を、ひとつのパラメータに集約して総合的に評価できる可能性も示している。

本研究では、たれ、ソース類を始めとする液体調味料の使用場面におけるニーズから、そのレオロジー特性研究を行うことを目的にしてきた。即ち、市場ニーズを反映して高粘度化する液体調味料のレオロジー特性の開発、制御を実施するためには、多様化する液体調味料個々のレオロジー特性研究を行っていたのでは普遍性が得られにくい。そのため、通常のたれ、ソースなどの液体調味料の増粘剤として使用されている化工澱粉の糊化液を液体調味料の簡易モデルとして想定し、その化工澱粉と糊化液のレオロジー特性との関係について、化学的要因と物理的要因の二つの側面からのアプローチを試みた。

その結果、化学的要因の面からは、流動挙動または流動パラメータの澱粉濃度依存性を明らかにし、流動パラメータとリン酸架橋度との間に一般的傾向があることを明確化するとともに、そのような流動挙動の澱粉濃度依存性及びリン酸架橋度依存性は、由来澱粉種によって特異的な差異があることを明らかにした。また、物理的要因の面からは、生産工程中におけるずり応力の負荷を想定して、化工澱粉の種類、濃度と負荷ずり応力における流動挙動の変化を明確にした。

こうした、一連の研究により、既に食品業界、液体調味料業界で汎用されている多様化された化工澱粉を、化学変性の種類、程度、さらには由来澱粉種の点から整理したうえで、その糊化液のレオロジー特性を具体的に明らかにしてきた。その意味においては、今までは液体調味料あるいは化工澱粉糊化液の物性値の羅列だけであった食品業界、液体調味料業界におけるレオロジー研究を、一定の解析研究の中に特徴性、関連性、傾向性などがあることを見出せた。

また、こうしたレオロジー研究では、研究結果が出来るだけ普遍性の高いものであることが要求されることから、測定方法、解析方法など可能な限り一般的に認められている方法を用いて、普遍性、新規性を合わせ持たせた。

特に、レオロジー研究において、こうした新規性が要求されるのは、研究の意義・目的、処理法・処理条件及び材料性状・条件と製品物性・品質との関係などをどのように設定、解析、考察するかが重要となることから、本研究においては、液体調味料に利用される増粘剤としての化工澱粉のレオロジー特性を、実際の製造現場での課題から多角的に研究し、得られた知見を整理することができたと考える。その意味においては、本研究は、化工澱粉を利用する食品工業、液体調味料工業の実用場面を反映した実用的な研究であり、今日の食品工業において応用可能な研究成果が得られたと考えている。

謝 辞

本研究の学位申請にあたりまして、指導教員（主査）をお引き受けくださり、学位論文の作成から審査に至るまで、始終ご親切に御指導、御教授賜りました広島大学生物圏科学研究科、食品工学研究室の羽倉義雄教授に心からお礼申し上げます。

さらに、同じように広島大学の卒業生である私の学位申請に副査をお受け頂き、丁寧な御指導、御審査を賜りました佐藤清隆教授、西村敏英教授にも感謝申し上げます。

また、本研究の実質的な遂行にあたりましては、17年間の長きにわたって御指導、御教授を賜りました広島大学大学院生物圏科学研究科、鈴木寛一特任教授に心から感謝申し上げます。

鈴木教授には、レオロジー研究のアプローチ法・展開法、装置の設計・製作法などの初歩的な実験指導から始まり、研究結果におけるディスカッション、考察の示唆などの研究ストーリーの御教授までの幅広い御指導を賜りました。さらには、企業研究者としてのあり方、研究成果の公表、就業外での勉強の仕方などの研究を遂行するためのスタンスまで公私ともにお世話になりまして、御礼申し上げます。

さらに、本研究における市販化工澱粉の試料と技術情報・データを提供頂きました各澱粉メーカーの日本コーンスターチ株式会社、日本エヌエスシー株式会社、日澱化学株式会社、株式会社ホーネンコーポレーションの各研究所に感謝申し上げます。

特に、日本コーンスターチ株式会社開発研究所の石田裕司氏（現：品質保証部）には、J E C F Aにおける澱粉、化工澱粉の動向、厚生労働省・農林水産省の澱粉行政動向などの業界情報の提供と、化工澱粉の試作方法、各種分析法など実験方法の助言を賜りました。さらに、澱粉の化学変性の分析値のすり合せなど具体的な情報交換とディスカッションも賜りまして、深く感謝申し上げます。

2007年（平成19年）8月
著者