

## 化工澱粉糊化液の流動特性評価のための簡易測定法

朝田 仁\*・鈴木寛一\*\*

### Convenience Procedure for the Evaluation of Flow Properties of Gelatinized Modified Starch Suspensions

Hitoshi ASADA\* and Kanichi SUZUKI\*\*

\* Nihon Shokken Co., Ltd. 5-35, Higashitoryu-cho, Imabari-shi, Ehime 794

\*\* Department of Applied Biological Science, Hiroshima University,  
1-4-4, Kagamiyama, Higashihiroshima-shi, Hiroshima 739

A vertically placed test tube (ID : 22 mm, L : 200 mm) contained 25 grams of gelatinized starch sample was tilted to angle of  $-20^\circ$  from horizontal line, and the flowing time of leading edge of the sample solution from initial position to the test tube mouth was measured. The values of the flowing time,  $t$ , were correlated with the power law flow parameters of the samples measured by using a capillary viscometer. The log  $t$  values increased linearly with the increase of starch concentration. The values of log  $K$  and log  $\mu_a$  correlated linearly with log  $t$  irrespective of origin, level of substitution, cross-linking level, and concentration of the modified starches, where  $K$  is consistency factor and  $\mu_a$  is apparent viscosity. The values of flow behavior index,  $n$ , were also correlated with the  $t$  values as one regression curve.

(Received Jan. 10, 1996)

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加工プロセス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ひと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、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複雑な操作を必要とする。そのため、実際の測定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の測定方法が望まれている。こうした、粘性液体食品用の簡易測定機器の代表的な例としては、ケチャップやピューレでのポストウィックコンシストメーター<sup>1)</sup>がある。

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。

#### 実験方法

##### 1. 供試澱粉

化工澱粉は、一般にたれ類の増粘剤として利用されているリン酸架橋度、由来澱粉種、置換基の異なった5種

\* 日本食研株式会社 (〒794 今治市東鳥生町5丁目35)

\*\* 広島大学生物生産学部 (〒739 東広島市鏡山1丁目4-4)

類の市販のリン酸架橋澱粉を使用した (Table 1)。これらから化工澱粉の A, B, C については日本コーンスターチ (株) より, D, E 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, 前報<sup>2)3)</sup>と同様に行った。即ち, 蒸留水に各化工澱粉を加えた懸濁液 2 000 g を 92°C まで加熱, 糊化させた後, 20°C になるまで急冷し, 試料とした。加熱の昇温速度は約 6°C/min, 冷却の降温速度は約 7°C/min で, この条件は全ての試料について同一とした。

## 2. 流動特性の測定

既知の装置による化工澱粉糊化液の流動特性の評価には, ずり応力を広範囲に設定できる前報<sup>2)3)</sup>で用いたのと同じ管形粘度計で測定し, 流動方程式は, 時間依存性のない非ニュートン流体に対する HERSCHEL-BULKLEY 式<sup>4)</sup>で解析した。

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

ここで,  $\dot{\gamma}$ : ずり速度 ( $s^{-1}$ ),  $\tau$ : ずり応力 (Pa),  $\tau_y$ : 降伏値 (Pa),  $K$ : コンシステンシー係数 ( $Pa \cdot s$ ),  $n$ : 流動挙動指数 (-)。

流体が円管内を流れる場合には, 式 (1) は次式となる<sup>5)</sup>。

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

ここで,  $Q$ : 体積流速 ( $m^3/s$ ),  $r_w$ : 円管の半径 (m),  $\tau_w$ : 管壁でのずり応力 (Pa)。

$$N = d \ln(4Q/\pi r_w^3) / d \ln \tau_w \quad (3)$$

で求められる値である。

流動パラメータ  $K$ ,  $n$ ,  $\tau_y$  の値は式 (2) を用いて, 流速  $Q$  と管壁でのずり応力  $\tau_w$  との関係より求めた。また, みかけ粘度  $\mu_a$  ( $Pa \cdot s$ ) は, 次式で計算される。

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

Herschel-Bulkley 流動の場合, 式 (4) は, 式 (2) より,

$$\mu_a = \{(3+N)/4\} K \{\tau_w / (\tau_w - \tau_y)\}^n \quad (5)$$

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

## 3. 試験管傾斜法

試験管傾斜法による測定の模式図を Fig. 1 に示す。垂直に立てた内径 22 mm, 長さ 200 mm の大型試験管に化工澱粉糊化液 25 g 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  $20 \pm 0.2^\circ C$  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。

## 結果および考察

### 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, スターチ C と E の 5.0% (w/w) 糊化液で存在した降伏値  $\tau_y$  (1.66 と 9.09 Pa) 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

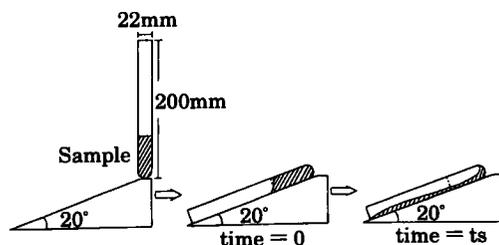


Fig. 1 Measurement of the flowing time by the tilting test tube method

Table 1 Modified starches

Sample code	Starch origin	Cross-linking agent (level)	Substituent content	Substituent level (%)
Starch A	waxy corn	POCl <sub>3</sub> (low)	hydroxypropyl	4.0
Starch B	waxy corn	POCl <sub>3</sub> (middle)	hydroxypropyl	4.3
Starch C	waxy corn	POCl <sub>3</sub>	acetyl	—
Starch D	potato	POCl <sub>3</sub>	hydroxypropyl	5.0
Starch E	corn	POCl <sub>3</sub>	hydroxypropyl	5.0

たない擬塑性流体 (指数法則流体) として取り扱えることを認めた。みかけ粘度  $\mu_a$  は 0.009 から 46 Pa·s までの広い範囲となった。従って、本研究は降伏値のない化工澱粉糊化液の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となった。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系であることがわかった。

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 Fig. 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、スターチ D だけは直線的に増加した。これは、スターチ D だけが地下系のジャガイモ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<sup>6)</sup> 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。

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  $K, n, \mu_a$  と試験管傾斜法での流動時間  $t$  の関係を Fig. 3~5 に示す。

Fig. 3 に示すように、本研究で用いた化工澱粉濃度で

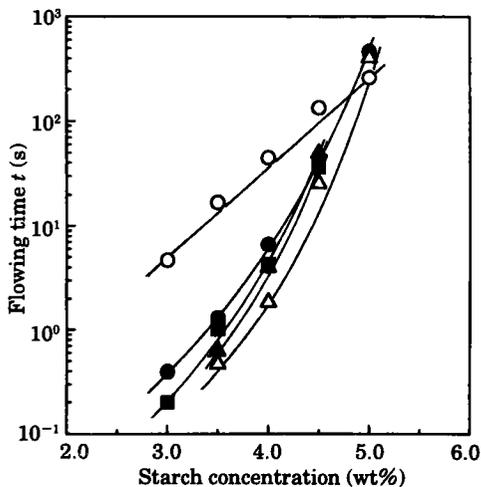


Fig. 2 Influence of starch concentration on the flowing time  $t$  of the tilting test tube method for gelatinized modified starch suspensions

●, starch A; ▲, starch B; ■, starch C; ○, starch D; △, starch E.

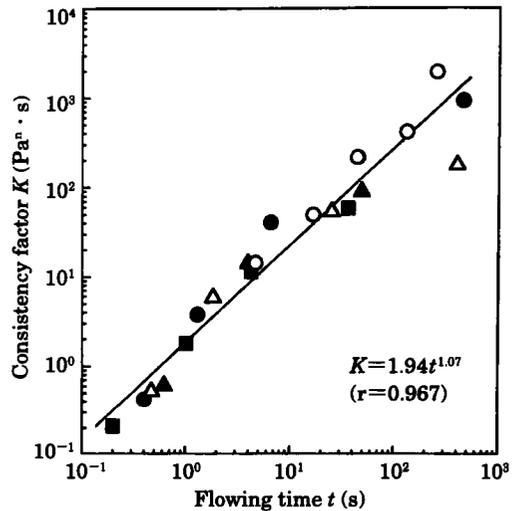


Fig. 3 Relationship between consistency factor  $K$  of the gelatinized modified starch suspensions and flowing time  $t$  of the tilting test tube method

Concentration of starch suspensions, 3.0-5.0 wt%.

●, starch A; ▲, starch B; ■, starch C; ○, starch D; △, starch E.

$r$ , correlation coefficient.

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  $\log K$  に対して良い直線性を示した。

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 Fig. 4 に示すが、全ての化工澱粉糊化液で流動時間の対数値  $\log t$  は、擬塑性の程度を示すパラメータである流動挙動指数  $n$  の増加にともな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。

同様に、Fig. 5 で示された  $\log t$  とみかけ粘度  $\mu_a$  の常用対数値  $\log \mu_a$  の関係も高い相関 ( $r=0.976$ ) 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 ( $K, n, \mu_a$ ) と非常に高い相関が認められた。ただし、スターチ E の 5.0% (w/w) 濃度の各流

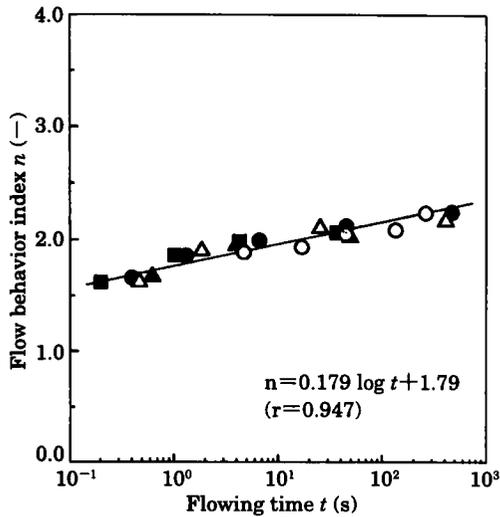


Fig. 4 Relationship between flow behavior index  $n$  of the gelatinized modified starch suspensions and flowing time  $t$  of the tilting test tube method

Concentration of starch suspensions, 3.0-5.0 wt%.

●, starch A ; ▲, starch B ; ■, starch C ; ○, starch D ; △, starch E.

$r$ , correlation coefficient.

動パラメータ ( $K, n, \mu_a$ ) 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、スターチ E の 5.0% (w/w) 濃度の糊化液が降伏値 ( $\tau_y = 9.09$  Pa) を有するためと考えた。このことから、 $K, n, \mu_a$  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  $t$  の関係における回帰直線は、さらに相関が良くなることも推察された。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、実用性を持った関係であると考えられた。

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

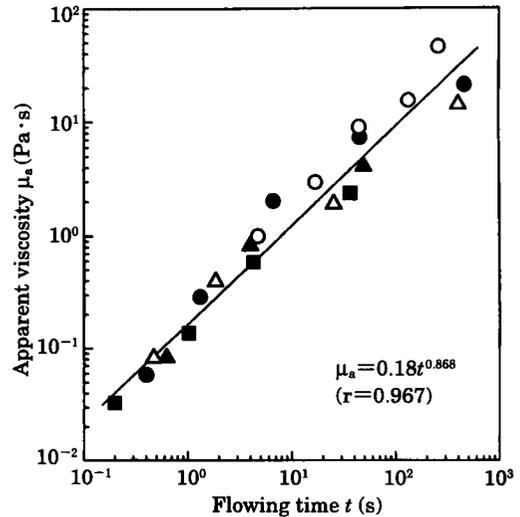


Fig. 5 Correlation between apparent viscosity of the gelatinized modified starch suspensions and flowing time  $t$  of the tilting test tube method

Concentration of starch suspensions, 3.0-5.0 wt%.

●, starch A ; ▲, starch B ; ■, starch C ; ○, starch D ; △, starch E.

$r$ , correlation coefficient.

メータであるみかけ粘度  $\mu_a$  と関係づけられたことは、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と考ええる。

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り、この関係を理論的に解析するには至っていない。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<sup>7)</sup> 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。この簡易測定法をさらに広範囲に実用的手法とするために、ガム (多糖類) などの増粘剤を用いた場合や、さらに高粘度で降伏値を有する場合などの検討が必要であ

り、他のレオロジー特性に対する汎用性については今後の検討課題としたい。

#### 要 約

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 3~5% (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  $n$  およびみかけ粘度  $\mu_a$  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。

#### 文 献

- 1) MACCARTHY, K.L. and SEYMOUR, J.D. : *J. Texture Stud.*, **24**, 1 (1993).
- 2) 朝田 仁・鈴木寛一 : 日食工誌, **39**, 929 (1992).
- 3) 朝田 仁・鈴木寛一 : 食科工, **43**, 56 (1996).
- 4) HERSHEL, W.H. and BULKLEY, R. : *Kolloid-Zeitschrift*, **39**, 291 (1926).
- 5) SUZUKI, K., MAEDA, T., MATSUMOTO, K. and KUBOTA, K. : *J. Food Sci.*, **56**, 796 (1991).
- 6) AKUZAWA, S., SAWAYAMA, S. and KAWABATA, A. : *Biosci. Biotech. Biochem.*, **56**, 932 (1992).
- 7) 朝田 仁・中澤勇二 : ニューフードインダストリー, **35**, (8) 18 (1993).

(平成 8 年 1 月 10 日受理)