

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

朝田 仁[§], 鈴木寛一*

ヤマキ株式会社

* 広島大学大学院生物圏科学研究科

Influence of Chemical Modification Level of Starch on Flow Properties of Gelatinized Phosphate Cross-linked and Acetylated Waxy Corn Starch Suspensions

Hitoshi Asada[§] and Kanichi Suzuki*

Yamaki Co., LTD., 1698-6, Kominato, Iyo, Ehime, 799-3194 Japan

* Department of Bioresource Science and Technology, Graduate School of Biosphere Science, Hiroshima University, 1-4-4, Kagamiyama, Higashihiroshima, 739-8528 Japan

Waxy corn starch was modified doubly by acetylation and cross-linking with acetic vinyl and phosphorus oxychloride (POCl_3). Degree of cross-linking was varied using 0.008~0.02% phosphorus oxychloride, and acetylated substitution was adjusted to the same degree on all starch samples. Flow properties of these starch suspensions were determined by using a capillary tube viscometer. Flow parameters of these starch suspensions were markedly changed over $1.21 \times 10^{-4}\%$ (w/w) of the phosphorus content. Logarithmic value of the consistency factor, $\log K$ and apparent viscosity, $\log \mu_a$, for the power law model, decreased with increasing phosphorus content of starch. When the phosphorus content of these modified starch (cross-linking level) was over $9.00 \times 10^{-4}\%$ (w/w), the swelling of starch granules was retarded. This led to the small change in $\log K$ and $\log \mu_a$ values. Flow properties of modified starch suspensions were found to be affected rather by the cross-linking modification of starch than by the acetylated modification.

(Received Jan. 13, 2004 ; Accepted Jul. 16, 2004)

中食産業・外食産業で機能を優先に利用されている、たれ・ドレッシング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、人体1日摂取許容量 (ADI) を『特定せず』となる16種類が我が国の食品衛生法に基づいて使用が認められている。ところが、この16種類の化工澱粉の性状は、化学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³⁾ ために、そのレオロジー特性にはまだ不明な点が多い。前報⁴⁾ では、由来澱粉種、化学変性の種類、程度が異なる8種類の化工澱粉を用いて、その由来澱粉種、化

学変性が糊化液の流動特性に影響を与えていることを示した。

澱粉・化工澱粉のレオロジー特性についてはこれまで多くの研究が報告されているが、こうした化工澱粉を工業的に利用する場合を想定したレオロジー研究は見当たらない。即ち、たれ・ソースの増粘剤として化学変性の種類、程度が明らかになった化工澱粉が、工業化レベルにおける混合、攪拌、ライン輸送などの加工・処理プロセスの中で影響される諸因子を考慮して定量的に研究された報告が、非常に少ないのが現状である。従って、液体調味料の加工・製造のプロセス設計や品質管理をより適切に行うためには、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明確に定量化することが重要である。

一般的な化工澱粉は、アセチル化、ヒドロキシプロピル化、リン酸化などの置換基処理と、リン酸架橋、アジピン酸架橋などの架橋処理の双方から化学的、物理的耐性が付与されているが、これまでの過去の研究ではこうした化学変性処理の種類と程度と化工澱粉の特性との関係が定量化

〒799-3194 伊予市米湊 1698-6

* 〒739-8528 東広島市鏡山 1 丁目 4-4

[§] 連絡先 (Corresponding author),

されていない。また、化学変性処理の種類と程度が明らかでない場合でも、置換基処理と架橋処理の二つの因子を同時に変えているために、一方の変性処理だけを系統的に変化させて化工澱粉の物性等を解析した例はない。そこで、本研究では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、リン酸架橋度だけを段階的に変えたアセチル化リン酸架橋澱粉を試作することで、澱粉の架橋処理だけがその澱粉糊化液の流動特性（レオロジー特性）に与える影響を系統的に検討することを目的とした。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を考察した。

実験方法

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ー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 (POCl₃) 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酢酸ビニルモノマーでアセチル置換だけを行った澱粉も試作した。

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⁵⁾したものを、モリブデンブルー法⁶⁾で定量した。またアセチル置換度は、FAO の方法⁷⁾で測定した。

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、アミログラフ (ブラベンダー社製 VS-6E 型) を使用し、50°C から 95°C まで 1.5°C/min, 75 rpm で昇温した。95°C 到達後、そのまま 30 分間保持し、その後 95°C から 50°C まで同条件で降温した。

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 28.0 cm, 深さ 12.0 cm) 中で、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°C 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°C になるまで急冷した。

4. 流動特性の測定と解析

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⁴⁾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⁸⁾で解析

した。

$$d\gamma/dt = 1/K(\tau - \tau_y)^n \quad (1)$$

ここで、 $d\gamma/dt$: 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 (Paⁿ・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⁹⁾。

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

ここで、 Q : 体積流速 (m³/s)、 r_w : 円管の半径 (m)、 τ_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, τ_y の値は式(2)を用いて、流速 Q と管壁でのずり応力 τ_w との関係より求めた。また、みかけ粘度 μ_a (Pa・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。

なお、本研究における降伏値を含む流動パラメータ (コンシステンシー係数 K , 流動挙動指数 n) の計算方法としては、非線形最小二乗法を用いて、パソコンで計算した。これは、降伏値 (τ_y) が存在する場合は線形の最小二乗法の適用が不可能なためである。即ち、計算上は降伏値を 0 から 0.01 Pa ずつ増やしていき、その時の実測の体積流速計算の体積流速標準偏差 σ を最小にするようにして降伏値を算出した。

$$\sigma = \left\{ \sum_{i=1}^N (Q_{obs} - Q_{cal})^2 / N \right\}^{1/2} \quad (6)$$

Q_{obs} , Q_{cal} : 体積流速実測値と計算値 (m³/s)、 N : 測定点の数

この方法で行うと、0.01 Pa の降伏値も算出することが可能であることから、算出される降伏値の精度としては実験上および実用上もさしつかえないと考えた。

5. 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 ((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 1.60 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、7 回の測定値を平均した。

実験結果及び考察

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 Table 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、WAP-0 のリン含量は $0.97 \times 10^{-3} \%$ (w/w) で、未処理の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、Table 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 4.3~44.0% (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. アミログラム

Table 1 で示した試料澱粉の各 6.0% (w/w) 糊化液のアミログラムを、Fig. 1 に示す。その結果、WAP-0~5 は、

Table 1 Characteristics of modified starches

Convenience name	Modified type	Botanical origin	Substituent (%)	Phosphorus content (%)	Cross-linking phosphorus content (%)	Moisture (%)	Ash (%)	pH
Waxy corn (Native)		waxy corn	0	2.79×10^{-3}	—			
WAP-0	Starch Acetate	waxy corn	1.39	0.97×10^{-3}	0.00	12.1	0.46	4.9
WAP-1	Distarch Phosphate. Acetylated	waxy corn	1.70	1.09×10^{-3}	1.21×10^{-1}	10.2	0.47	4.6
WAP-2	Distarch Phosphate. Acetylated	waxy corn	1.83	1.38×10^{-3}	4.11×10^{-1}	10.7	0.50	4.7
WAP-3	Distarch Phosphate. Acetylated	waxy corn	1.72	1.53×10^{-3}	5.61×10^{-1}	11.3	0.49	4.7
WAP-4	Distarch Phosphate. Acetylated	waxy corn	1.80	1.88×10^{-3}	9.11×10^{-1}	13.1	0.45	4.7
WAP-5	Distarch Phosphate. Acetylated	waxy corn	1.72	2.20×10^{-3}	12.3×10^{-1}	11.7	0.48	4.7

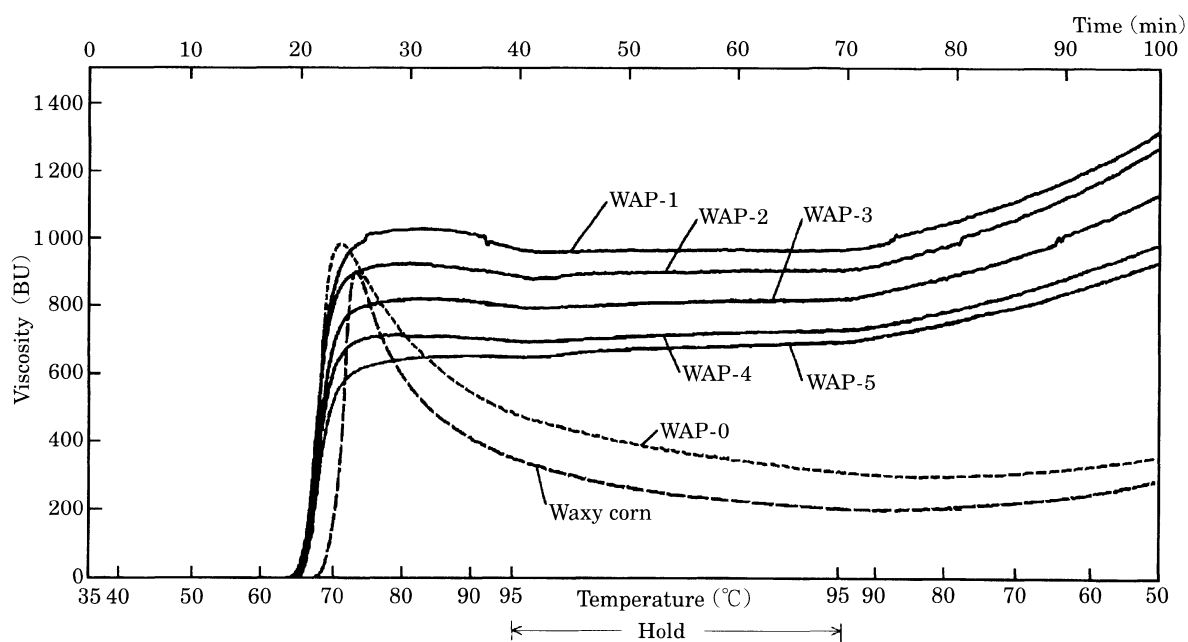


Fig. 1 Brabender amylograms of native and modified waxy corn starches

Concentration of starch suspension : 6.0%(w/w).

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、澱粉へのアセチル置換処理によって、糊化しやすくなったことがわかる。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は大きく低下した（ブレイクダウン）。これは、アミログラム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、Table 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¹⁰⁾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。Table 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は大きいことがわかった。さらに、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。

3. 化工澱粉糊化液の流動曲線

管形粘度計を使用して、Table 1 の各化工澱粉の 4.0 wt

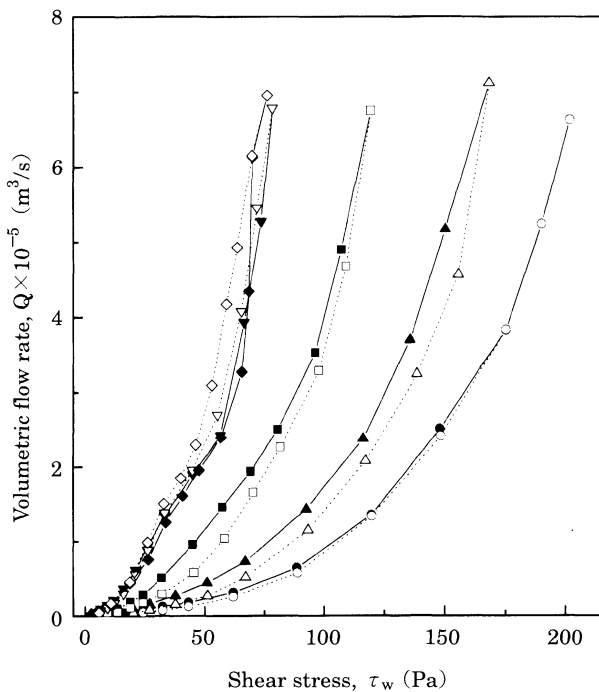


Fig. 2 Flow curves of gelatinized modified starch suspensions

Concentration of starch suspensions ; 4.0 wt%,
Measurement temperature ; 20°C,
Ascending (A) or descending (D) of shear stress,
—●— : 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).

% 糊化液に対して得られた流動曲線を Fig. 2 に示す。Fig. 2 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。ワキシ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の膨潤力の低下¹⁰⁾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¹⁰⁾や檜作の報告¹¹⁾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、前報¹²⁾のように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、それを取り巻く連続相の水量の体積比率の違いによって流動挙動の違いが起ると考えた。

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 の値はすべ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。この降伏値は、先の流動パラメータの計算式 (6) によって非線形最小二乗法で 0.01 Pa ずつ増加して計算し、全ての試料で $\tau_y = 0$ として計算された結果である。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も予想される。本研究では、各流動パラメータを Table 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。

前報⁴⁾では、化工澱粉糊化液のコンシステンシー係数 K の常用対数值 $\log K$ は、直線的な澱粉濃度依存性が認められたことを述べた。WAP-1~5 では、 $\log K$ の値は澱粉濃度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 Table 1 の架橋リン含量の関係を Fig. 3 に示した。Fig. 3 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。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, Colas¹³⁾ 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, Fig. 4 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 $1.21 \times 10^{-4} \%$ (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 (式(5)より) の常用対数值 $\log \mu_a$ も, 前報¹⁾ では澱粉濃度依存性が認めら

れている事実を基にして, $\log \mu_a$ と架橋リン含量の関係を考察すると, $\log \mu_a$ も架橋リン含量の増加に従って減少した. この関係は, Fig. 3 の $\log K$ と架橋リン含量の関係と同様の傾向であった. さらに, リン酸架橋した WAP-1~5 としない 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. 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¹¹⁾ 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き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 Table 2 に示した.

5. 糊化粒子径とリン酸架橋度の関係

Table 2 は, アセチル化リン酸架橋澱粉の糊化前の澱粉

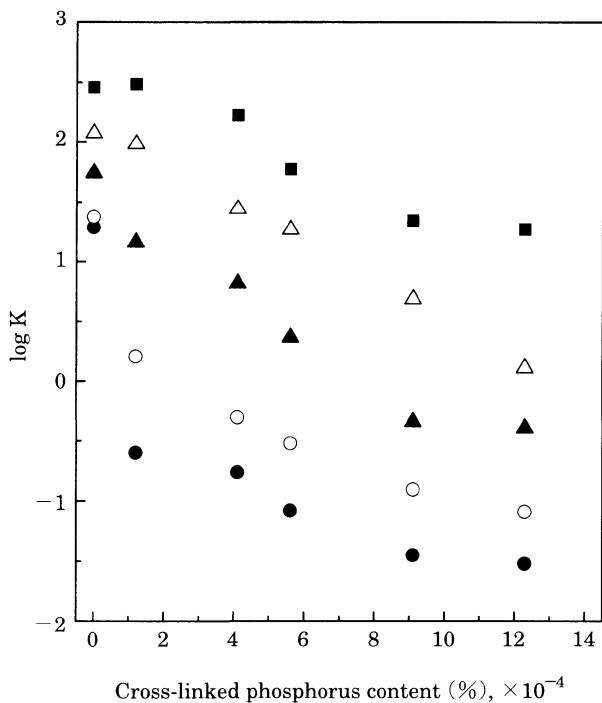


Fig. 3 Influence of cross-linked phosphorus content on consistency factor of gelatinized modified starch suspensions

Measurement temperature ; 20°C,
Starch concentration ;
● : 3.0 wt%, ○ : 3.5 wt%, ▲ : 4.0 wt%,
△ : 4.5 wt%, ■ : 5.0 wt%.

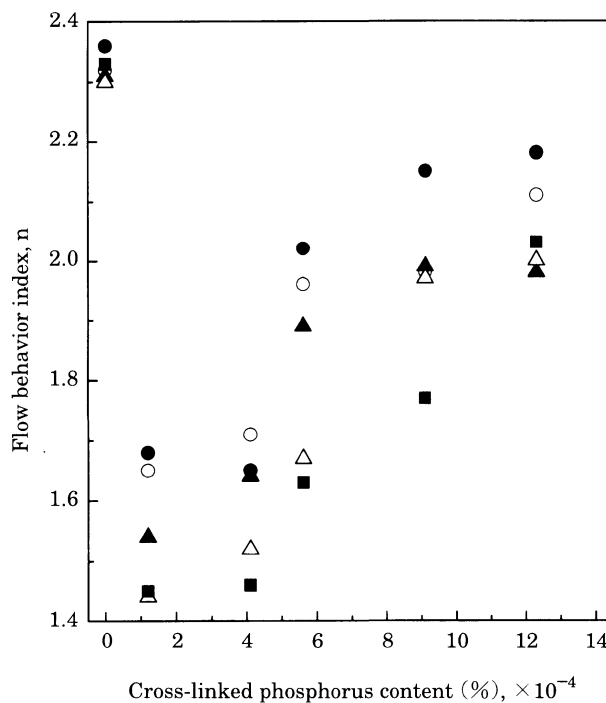


Fig. 4 Influence of cross-linked phosphorus content on flow behavior index of gelatinized modified starch suspensions

Measurement temperature ; 20°C,
Starch concentration ;
● : 3.0 wt%, ○ : 3.5 wt%, ▲ : 4.0 wt%,
△ : 4.5 wt%, ■ : 5.0 wt%.

Table 2 Granule size and swelling ratio of modified starches

Sample	D_{low} (μm)	D_{gel} (μm)	ϕ ratio
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} : native starch granule size, D_{gel} : gelatinized starch granule size, ϕ ratio : swelling ratio = D_{gel} / D_{low} .

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た。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、Fig. 1 のアミログラムと Table 2 の粒子径や膨潤率から推察すると、Fig. 1 のアミログラムではリン酸架橋していない WAP-0 は、70°C 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 Table 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。

これらの事実を粒度分布で確認した結果、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、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とから、WAP-0 は糊化、膨潤時に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。

今回は、試料とした化工澱粉のアセチル置換度を一定にし、リン酸架橋度を変えることで、その化学変性処理とレオロジー特性の関係の定量化を試みた。これは、市販の化工澱粉の種類がアセチル置換度よりも架橋度のバリエーションが異なるものが多い現状を考慮した。しかしながら、今後さらに化工澱粉の化学変性処理とレオロジー特性の関係を明らかにしていくには、置換基の種類と置換度についての研究を行う必要がある。

要 約

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特性は大きく変化した。

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、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。

文 献

- 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).
- 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).
- Whistler, R.L., BeMiller, J.N. and Paschall, E.F. "Starch Chemistry and Technology", 2nd ed. (Academic Press, Inc.), pp. 575-588 (1984).
- 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).
- 山本和夫, 「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).
- 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. 70-71 (1991).
- 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. 978-978 (1992).
- Herschel, W.H. and Bulkley, R., Measurement of consis-

- tency of rubber-benzene solutions. *Kolloid-Zeitschrift*, **39**, 291-298 (1926).
- 9) 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**, 796-854 (1991).
- 10) 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).
- 11) 檜作 進, 澱粉の糊化と老化 (上), 食品工業, **12** (2), 89-98 (1969).
- 12) 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).
- 13) Colas, B., Flow behaviour of crosslinked corn starches. *Lebensm. Wiss. Technol.*, **19**, 308-311 (1986).
- (平成16年1月13日受付, 平成16年7月16日受理)
-