

回転粘度計による熱帯産澱粉糊液の流動特性

誌名	応用糖質科学
ISSN	13403494
著者	石井, 靖子 川端, 晶子 中村, 道德
巻/号	45巻2号
掲載ページ	p. 107-115
発行年月	1998年6月

回転粘度計による熱帯産澱粉糊液の流動特性

石井靖子*, 川端晶子, 中村道徳¹

東京農業大学農学部栄養学科 (156-8502 東京都世田谷区桜丘 1-1-1)

¹東京農業大学総合研究所 (156-8502 東京都世田谷区桜丘 1-1-1)

Flow Behaviors of Tropical Starch Pastes as Measured by a Rotational Viscometer

Yasuko ISHII,* Akiko KAWABATA and Michinori NAKAMURA¹

*Department of Nutrition, Tokyo University of Agriculture
(1-1-1 Sakuragaoka, Setagaya-ku, Tokyo 156-8502, Japan)*

¹*Nodai Research Institute, Tokyo University of Agriculture
(1-1-1 Sakuragaoka, Setagaya-ku, Tokyo 156-8502, Japan)*

The flow behaviors (*i.e.*, shear thinning flow, thixotropy, yield value and apparent activation energy) of tropical starch pastes were studied by a rotational viscometer using potato and corn starches as controls. Each flow curve could be described by a power-law equation: $\tau = K \dot{\gamma}^n$, and viscosity index (K) and flow behavior index (n) were calculated. The n of cassava and sago pastes and arrowroot paste at 4% was similar to that of potato starch pastes. On the other hand, the n of edible canna pastes and arrowroot at 2 and 3% was similar to that of corn starch pastes. Starches, the n of which was represented by that of potato starch paste, consisted of both amylose and amylopectin with relatively large molecular weights. On the other hand, starches, the n of which was represented by that of corn starch paste, consisted of both amylose and amylopectin with relatively small molecular weights. Thixotropy was found with edible canna, cassava and sago pastes and 4% arrowroot paste between 10 and 60°C. Potato and cassava starch pastes, which consisted of both amylose and amylopectin with relatively large molecular weights, showed large thixotropy. Edible canna, arrowroot and corn starch pastes, which consisted of amylose and amylopectin with a combination of small and intermediate molecular weights, showed relatively small thixotropy. Sago starch was out of course with n and thixotropy.

Yield values were found with 4% arrowroot starch paste at 10 and 20°C and corn starch pastes at 3 and 4% from 10 to 60°C. The apparent activation energy ranged between 8.5 and 17 kJ mol⁻¹ for the six varieties of starches.

澱粉は起源植物により異なった物理的・化学的性質をもっている。著者らは澱粉のこれらの違いは澱粉を構成しているアミロースとアミロペクチンの量的な違いばかりでなく分子の構造の違いに由来していると考え、熱帯産澱粉4種につき分子特性として、アミロペクチンの鎖長分布¹⁾、アミロースおよびアミロペクチンの分子量²⁾と分子の広がりを示す慣性半径³⁾を測定し、また物性として示差走査熱量測定³⁾を行い報告した。

澱粉の流動性については、実用的なブラベンダー・アミログラフによるものが多く、回転粘度計を用いた報告は、小麦^{4,5)}、米⁵⁾、馬鈴薯^{6,7)}、トウモロコシ澱粉^{5,8)}などで、流動方程式を求めたものは、上記文献の^{4,7)}以外は見あたらない。熱帯産澱粉の食用カンナ⁹⁾、アロールト¹⁰⁾、キャッサバ^{10,11)}、サゴ^{10,12~15)}の澱粉についてもおもにアミログラフを用いての測定が多い。

本報告では精度の高い回転粘度計を用い、熱帯産澱粉の調理加工適性の基礎資料を得る目的で、おもにずり速度流動化流動およびチキソトロピー性の測定を行

*Corresponding author.

い、流動性について検討した。チキソトロピーの測定は、GREEN, WELTMANN ら¹⁶⁾による履歴曲線測定法を用いた。

実験方法

1. 試料

熱帯産澱粉として4種類、すなわち、食用カンナ (*Canna edulis* KER-GAWL.) の澱粉は1993年2月台湾高雄市で入手、アロールート (*Maranta arundinacea* LINN.) の澱粉は1993年3月フィリピンで入手、キャッサバ (*Manihot esculanta* CRANTZ) の澱粉は1992年(株)味の素より入手、サゴ (*Metroxylon sagus* ROTTB) の澱粉は松谷化学より1993年4月入手、対照として用いた馬鈴薯 (*Solanum tuberosum* L.) の澱粉は1992年4月北海道ホクレン中斜里工場より入手、トウモロコシ (*Zeamays* L.) の澱粉は1992年5月松谷化学より入手した。澱粉はそれぞれ水洗し遠心分離を行い下層および上層の不純物を除き、150 mesh の篩を通して25°C で乾燥し試料とした。

2. 澱粉糊液の調製法

澱粉糊液は2, 3, 4% (無水物換算 wt%) を調製した。すなわち各試料澱粉と脱イオン水を無水換算で前記の濃度になるようにビーカーに入れ、さらに濃度補正分をあらかじめ加えた。10分間十分吸水させ、100°C のスターラー付きウォーターバス (回転数 150 rpm) に10分浸漬して予備加熱を行い、スチームオープン (三菱電気 RO-3700 型) の飽和水蒸気下で30分加熱を行った。25°C の恒温器に1.5時間放置した後測定に用いた。光学顕微鏡下での観察の結果、この方法で調製した糊液は6種とも膨潤澱粉粒のほとんどが崩壊していた。

3. 測定方法

測定には Haake 社製の同心二重円筒形回転粘度計 Rotovisco Model CV20, コントロール操作部に RV20 を用いた。これはクエット型回転粘度計で Sensor System ME (Mooney-Ewart) 30 (内筒直径 27.83 mm, 長さ 24.0 mm, 外筒直径 30 mm) を使用した。

1) ずり速度流動化流動

測定温度を10~60°C まで10°C ごとに、各温度において、ずり速度変化率 1.25 s^{-2} とし4分間でずり速度 $0.01 \sim 300 \text{ s}^{-1}$ まで上昇させ、測定を行った。試料は同じロットから測定温度ごとに採取した。

2) 流動履歴曲線

ずり速度は1)と同じ条件で上昇させ、ただちに同条件で降下させ流動履歴曲線を求めた。温度、測定時

間は1)と同様に行った。

3) 降伏応力

ずり速度を毎分 0.01 s^{-1} , 0.1 s^{-1} , 1 s^{-1} , 20 s^{-1} に変化させてずり応力を測定し、両対数にプロットした。 0.1 s^{-1} から 0.5 桁くらい平坦部が現れたところを降伏値とした。

4) 定常流粘度

ずり速度 300 s^{-1} において、10~60°C まで10°C ごとに、粘度が平衡に達するまで測定を行った。

実験結果

1. ずり速度流動化流動

1) ずり速度依存性

6種の澱粉糊液はいずれもずり速度 ($\dot{\gamma}$) とずり応力 (τ) が比例しない非ニュートン流動を示した。10~60°C におけるずり速度とずり応力の両対数グラフを求めたところ、ずり速度 $10 \sim 300 \text{ s}^{-1}$ でほぼ直線が得られた。Fig. 1 に6種の代表として2, 3, 4% キャッサバ澱粉糊液の10~60°C におけるずり速度とずり応力の両対数グラフを示す。流動方程式であるベキ則を適用し粘性定数 (K) (以下 K と略す) および流動性指数 (n) (以下 n と略す) を求めた (ベキ則は糊状のものにかなりよく成立する¹⁷⁾)。次にベキ則を示す。

$$\tau = K \dot{\gamma}^n$$

n は $0 < n < 1$ の範囲であり、いずれの糊液もずり速度が増加すると見かけの粘度が低下するずり速度流動化流動を示した。Fig. 1 に示されているように濃度およびずり速度の増加にしたがって、ずり応力は直線的に増加した。また濃度が低いほど、また測定温度が高くなるほど、直線の傾きはやや大きくなる傾向を示した。

2) 粘性定数 (K)

各試料の濃度別 K の値を対数で温度に対してプロットしたグラフを Fig. 2 に示した。 K は濃度が高いほど大きく、また粘度が高いほど K は大きいと考えられる。キャッサバ、サゴ澱粉糊液の10°C の値 (2, 3, 4% はキャッサバ, おのおの 0.60, 1.69, 2.07, サゴ, 0.69, 1.48, $1.92 \text{ Pa} \cdot \text{s}^n$) は食用カンナやアロールート澱粉糊液 (食用カンナ, おのおの, 0.25, 1.11, 1.49, アロールート, $-0.26, 0.52, 1.31 \text{ Pa} \cdot \text{s}^n$) に比べて大きく、20~60°C の温度上昇による減少の割合も他の2種に比べると大きかった。食用カンナとアロールート澱粉糊液の20~60°C の変化は緩慢であり、比較的馬鈴薯澱粉糊液の20~60°C の変化と同じ傾向を示した。トウモロコシは2, 3, 4%とも他

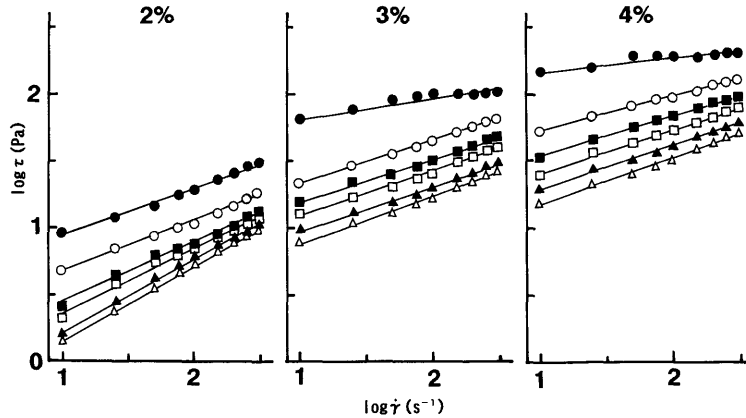


Fig. 1. Double logarithmic plots of shear stress (τ) versus shear rate ($\dot{\gamma}$) of cassava starch paste.

●, 10°C; ○, 20°C; ■, 30°C; □, 40°C; ▲, 50°C; △, 60°C.

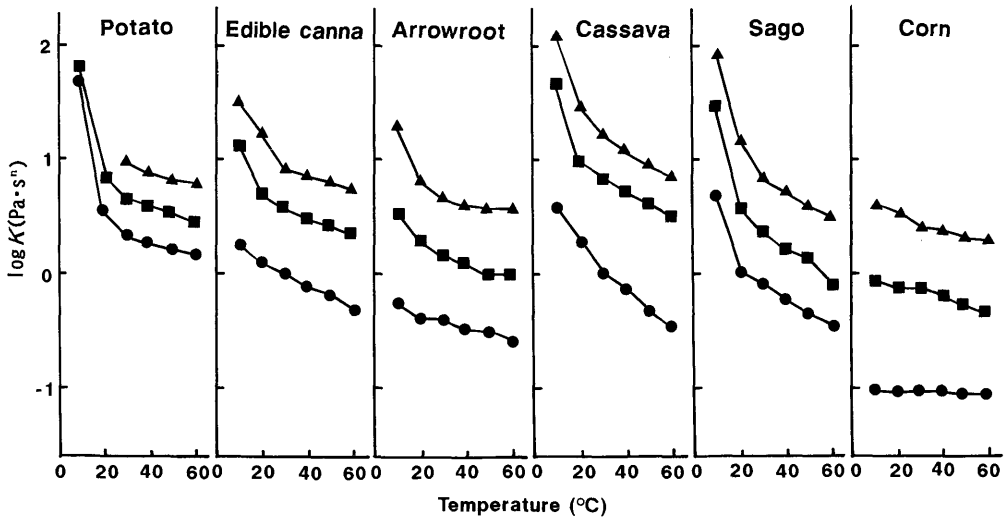


Fig. 2. Viscosity index (K) of power law equation ($\tau = K \dot{\gamma}^n$) of shear thinning flow.

●, 2%; ■, 3%; ▲, 4%.

と比較して値が小さく、温度による変化が非常に少ない (2% : 10°C ~ 60°C の変化は約 -1 ~ -1.3, 3% : -0.04 ~ -0.3, 4% : 0.6 ~ 0.3 Pa·s⁻ⁿ), すなわち温度依存性が小さいことが特徴であった。濃度依存性はトウモロコシが大きくとくに2%の K は極端に小さかった。馬鈴薯の濃度依存性は最も小さく、他の4種はその中間であるがこの中で、キャッサバがやや大きい傾向がみられた。熱帯産澱粉について K を求めたものは見当たらない。小麦澱粉について参考のため記すと $K = 0.51^{(4)}$ ($\dot{\gamma} = 20 \sim 700 \text{ s}^{-1}$, Conc. = 5.1%, Temp. =

70°C) であった。

3) 流動性指数 (n)

6種の澱粉糊液の流動性指数 (n) を Fig. 3 に示した。20 ~ 60°C の値に比べて10°C の値が極端に小さいものは、馬鈴薯、キャッサバおよびサゴの各濃度の糊液および4%アロールート澱粉糊液であり、また各濃度において最も温度依存性が小さく安定しているものはトウモロコシ、ついで食用カンナ、2, 3%アロールート澱粉糊液であった。また2%キャッサバ澱粉糊液は最も温度依存性が大きく温度の影響を受けやすいこ

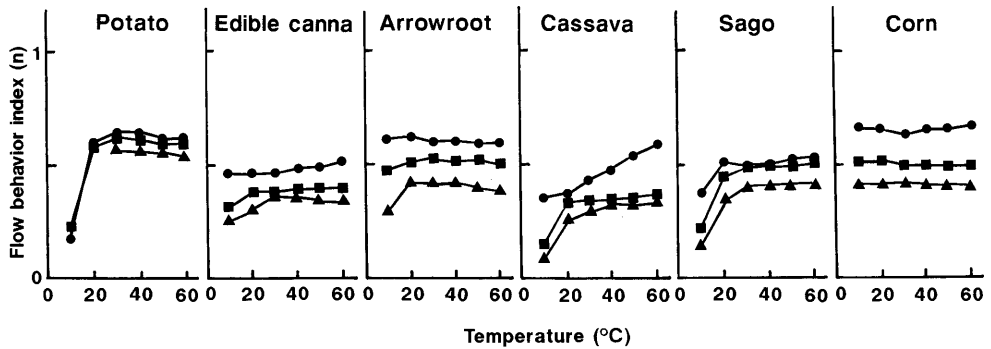


Fig. 3. Flow behavior index (n) of power law equation ($\tau = K\dot{\gamma}^n$) of shear thinning flow.

●, 2%; ■, 3%; ▲, 4%.

とが認められた。

6種を比較すると、10°Cの n は大きい方から、トウモロコシ>アロールート>食用カンナ>サゴ>キャッサバ>馬鈴薯の順であり、20°C~60°Cは各濃度で平均して比較すると濃度により異なるが、馬鈴薯>アロールート<トウモロコシ<サゴ>食用カンナ>キャッサバの傾向がみられた。

文献値は参考のため小麦澱粉⁴⁾について記すと、 $n = 0.64$ ($\dot{\gamma} = 20 \sim 700 \text{ s}^{-1}$, Conc. = 5.1%, Temp. = 70°C), $n = 0.79$ ($\dot{\gamma} = 20 \sim 700 \text{ s}^{-1}$, Temp. = 25°C, 50°C, 60°C, 70°C, Conc. = 2.6%)等の報告があり、温度が25°C以上では同じ n の値が得られ本報告と同じ結果であった。

2. 流動履歴曲線

1) 履歴曲線とチキソトロピー

6種の澱粉の代表として3%キャッサバ澱粉糊液の流動履歴曲線(以下履歴曲線と略す)をFig. 4に示した。チキソトロピー性は履歴曲線を測定した場合上昇曲線と下降曲線で囲まれた面積で表される。Table 1に各澱粉の面積をチキソトロピーとして示した。マイナスの符号は下降曲線以下の面積が上昇曲線以下の面積より大きいレオペクシーを示している。

6種の澱粉のうち、熱帯産澱粉の食用カンナ、キャッサバ、サゴの各濃度の糊液および4%のアロールートとトウモロコシの澱粉糊液は10~60°Cまでチキソトロピーを示した。2, 3%アロールートおよびトウモロコシ澱粉糊液の値はマイナスを示すもの(レオペクシー流動)が多いが値は低い。

チキソトロピー性は10°Cでは馬鈴薯>キャッサバ>サゴ>食用カンナ>アロールート>トウモロコシ澱粉の順であった。一般的傾向として、測定温度が高

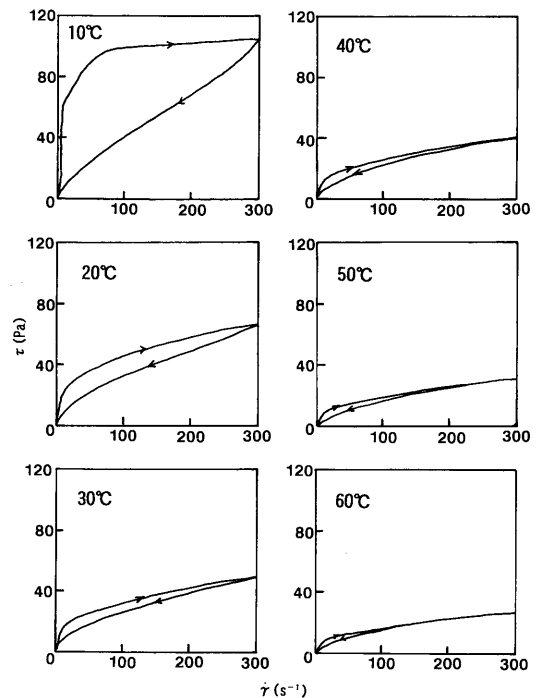


Fig. 4. Hysteresis loops of 3% cassava starch paste.

くなるとチキソトロピー性は減少した。20°Cでは10°Cの約15~60%に低下し、その後の温度上昇に対する減少は緩慢であった。馬鈴薯澱粉糊液は、濃度2%および3%の場合、10°Cの値は6種のなかで最も大きい。40°Cではチキソトロピー性はほとんど0になり、50, 60°Cではマイナスの値を示し、温度依存性が最も大きいことが判明した。またトウモロコシ澱粉糊液は全体的に値が小さく、温度依存性は6種の

Table 1. Change of thixotropy of starch pastes with dependence of temperature and concentration. (Pa/s)

℃	Potato			Edible canna			Arrowroot		
	2%	3%	4%	2%	3%	4%	2%	3%	4%
10	12620	19210		976	5770	13810	139	1732	8060
20	3090	4680		341	1616	3865	-60	326	1805
30	790	1480	1920	244	1096	1970	-107	149	970
40	50	70	1305	175	718	1455	-126	21	818
50	-260	-330	620	110	554	1262	-127	-46	583
60	-305	-310	565	89	535	1026	-119	-46	470

℃	Cassava			Sago			Corn		
	2%	3%	4%	2%	3%	4%	2%	3%	4%
10	1474	12065	25802	3358	11335	22055	-37.6	42	1005
20	299	2900	7670	293	1503	4850	-19.6	-22	585
30	182	1329	3800	236	453	1630	-18.0	-25	387
40	61	835	2140	163	236	670	-7.5	-31	320
50	52	589	1330	128	164	416	-6.5	-35	265
60	45	318	893	110	138	298	-4.1	-33	192

Thixotropy was shown by the area of hysteresis loop.

中で最も小さかった。濃度依存性は濃度が増加するとチキソトロピー性は大きくなった。10℃の場合で比較すると、馬鈴薯(2%の値を100とし、3、4%を表すと100, 152:以下同じ)、食用カンナ(100, 591, 1420)、キャッサバ(100, 819, 1750)、サゴ(100, 338, 657)、アロールート(100, 1250, 5800)、トウモロコシ(100, 212, 2770)であり、濃度依存性はアロールート>トウモロコシ>キャッサバ>食用カンナ>サゴ>馬鈴薯の傾向がみられた。

これらのことから食用カンナ、キャッサバ、サゴ澱粉糊液のチキソトロピー性、濃度依存性は比較的近似しており、アロールート澱粉糊液のチキソトロピー性、濃度依存性はトウモロコシ澱粉糊液に近く、また馬鈴薯澱粉糊液はこれらと異なった性質であることが明らかとなった。

履歴曲線は澱粉粒の大小⁶⁾、濃度⁷⁾、糊液の調製法⁴⁻⁷⁾により変化することも考慮にいれなければならない。

2) 降伏応力

降伏値は、4%アロールート澱粉糊液の10, 20℃および3, 4%トウモロコシ澱粉糊液の10~60℃において認められたが、その結果をTable 2に示した。温度が高くなると降伏値は小さくなった。

3. 流動の見かけの活性化エネルギー

各澱粉の2, 3, 4%糊液の定常流粘度は予備実験の結果、調製後平衡値を維持した1.5~3時間の間で測

Table 2. Yield value of arrowroot and cornstarch.

Temperature (℃)	Arrowroot 4% (Pa)	Corn	
		3%	4% (Pa)
10	17	1.5	6.5
20	8	1.3	5.4
30		1.0	5.1
40		1.0	3.7
50		0.84	3.7
60		0.62	3.3

定を行った。

各澱粉糊液について、20~60℃まで10℃ごとに定常流粘度を測定し、得られた値の対数をY軸に、測定に用いた絶対温度Tの逆数をX軸にとり、回帰曲線を求めて勾配を算出した。いずれも20℃から60℃の範囲では直線が得られ、Fig.5に示した。アンドレードの式¹⁸⁾により見かけの活性化エネルギーを求め、Table 3に示した。

濃度が高くなると見かけの活性化エネルギーはやや大きくなるが、サゴはいちばん値が大きく濃度が増加してもほぼ同じであった。食用カンナ、アロールート、キャッサバはほぼ近い値を示し、馬鈴薯とトウモロコシはこの3種よりやや低い値であった。これらの変化はネットワーク形成の速度と破壊の速度のバランスで決まると考えられ、おのおのが異なった温度変化をするものと思われる。小麦澱粉について5.13 kcal/

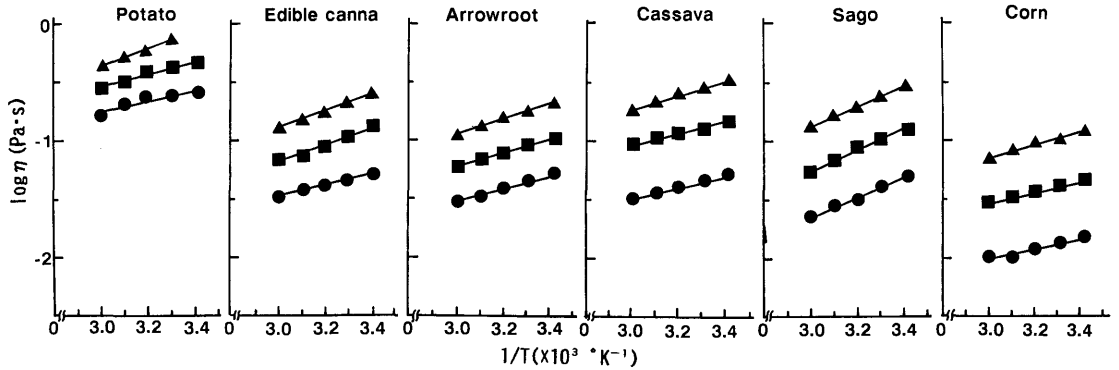


Fig. 5. Double logarithmic plots of steady flow viscosity versus reciprocal of the absolute temperature.

●, 2%; ■, 3%; ▲, 4%.

Table 3. Apparent activation energy of starch pastes. (kJ mol⁻¹)

	Potato	Edible canna	Arrowroot	Cassava	Sago	Corn
2%	8.48	9.12	10.61	10.05	16.58	8.58
3%	9.63	13.65	11.16	10.46	17.21	9.27
4%	14.71	13.71	12.73	12.31	16.37	10.95

mol (21.5 kJ/mol)⁴), 約 4~7 kcal/mol¹⁹) (16.72~29.26 kJ/mol) と報告されている。本報告の澱粉と種類が異なるが、参考に記載した。

考 察

ずり速度流動化流動の測定で得られた流動性指数 n は、ニュートン流動の場合は $n=1$ であり、単一分子である水やシロップは、ずり速度が加えられても内部構造が変化しない。非ニュートン流動の場合、 n は $0 < n < 1$ の範囲にあり、 n が小さいほどニュートン流動から遠ざかり、ずり速度の増加にたいして内部構造の変化が起こっていることを示す (内部構造の変化とは静止時には水素結合などの二次結合で網目構造を形成していたものが、ずり速度を加えられ二次結合が切れたり、また変形したりすると考えられる)。20℃を境に n の値が大きく変化するものが多いが、このことは温度条件によって内部構造が変化すると考えられる。この限界の濃度は種類によってやや異なっているようであり、馬鈴薯、キャッサバ、サゴは各濃度で、また、食用カンナは 3%、アロールートは 4% でこの変化がみられ、トウモロコシは各濃度ともみられない。澱粉糊液は温度低下、すなわち、熱運動量変化ともなって硬化、粘度変化が起こるが²⁰), n が 20~

60℃ に比べて 10℃ の値が著しく減少している場合は、10℃ の粘性定数 K も 20~60℃ に比較して顕著に増大しており、10℃ と 20℃ の間に内部構造が変化する領域が存在すると推測される。また n と K との関係は、一部上述したが、 K が 10℃ で大きく、20℃ では顕著に小さくなる馬鈴薯、キャッサバ、サゴ澱粉糊液は、 n が 10℃ で小さく 20~60℃ で値が大きくなり、 K が小さく、変化が少ないトウモロコシ、食用カンナやアロールートの 2% 澱粉糊液は、 n が温度依存性が小さい傾向が認められた。

n と分子特性²⁾ との関係を見る場合、20~60℃ では温度に対する n の変化が小さいと判断し、20~60℃ の温度領域の平均値を求めて利用した。すなわち 6 種のアミロースの分子量 (M_w) と澱粉濃度 2% および 3% における 10℃ および 20~60℃ のそれぞれの n との相関係数を求めた。また、アミロペクチンの M_w 、およびアミロース含量²¹⁾ と n との相関係数も同様に求めたが、いずれも相関係数は -0.599~0.508 の範囲で有意の相関は認められなかった。全体的な傾向をみると、6 種のアミロースの分子量は ($M_w \times 10^{-6}$ で示す)、馬鈴薯、食用カンナ、アロールート、キャッサバ、サゴ、トウモロコシ、それぞれ 1.86, 0.62, 1.28, 1.37, 0.39, 0.50 であり馬鈴薯は 6 種の中で最大、アロールート、キャッサバは中位、食用カンナ、サゴ、トウモロコシは最小である。アミロペクチンの分子量は ($M_w \times 10^{-7}$ で示す)、それぞれ 9.42, 10.2, 18.8, 40.1, 3.93, 6.18 で、キャッサバは 6 種の中で最大、馬鈴薯、食用カンナ、アロールートは中位、サゴ、トウモロコシは最小である。 n が 10℃ で小さく 20~60℃ で大きくなる馬鈴薯、キャッサバ、サゴのうち、馬鈴薯、キャッサバはアミロース、アミロペ

クチンの分子量が最大と中位、中位と最大の組合せで両方とも大きい傾向がみられた。サゴは最小と最小の組合せでこの傾向と一致しなかった。またトウモロコシの n は 10~60℃ まで変化がほとんどないが、アミロースとアミロペクチンの分子量は両方とも最も小さい。食用カンナ、アロールート の n は、濃度の低い 2% ではトウモロコシと同じタイプの変化を示し、濃度が高い 4% では馬鈴薯と同じタイプの変化を示し、馬鈴薯とトウモロコシの中間の性質であるが、この 2 種はアミロースとアミロペクチンの M_w は最小と中位、中位と中位の組合せであった。したがってサゴを除くと馬鈴薯で代表される n のタイプはアミロースとアミロペクチンの M_w が比較的両方とも大きい傾向にあるものであり、トウモロコシに代表される n のタイプはアミロースとアミロペクチンの分子量が両方とも小さい。中間の n のタイプはアミロースとアミロペクチンの分子量は大体中位の大きさであった。サゴは分子量的にはアミロースとアミロペクチンとも最小であり枝分かれの程度もトウモロコシに近似しているが n の性質は異なっている。詳細にアミロースとアミロペクチンの構造を検討すると、アミロースは²²⁾ 起源植物により分岐分子の割合や 1 分子のもつ枝数などが異なっており、アミロペクチンの α -1-6 結合も平均的に存在するのではなく、蜜な部分と粗な部分の存在が示唆されている²³⁾。またアミロースとアミロペクチンの共同効果²⁴⁾ も報告されており、分子量や枝分かれの程度など平均値では近似しているが、構造的には必ずしも近似していないことが推測され、 n が異なる場合も考えられる。チキソトロピー性をヒステリシスループで測定することは構造の変化に重点がおかれているが、内部構造の変化と同時に起こる構造の回復との二つの相反する方向の反応の兼合いからくるものである²⁵⁾。チキソトロピー性は高温になると小さくなり、また濃度が高くなると大きくなることが判明したが、履歴曲線の面積は内部構造の変化に費やされたエネルギーと考えられる。したがって面積が小さいほど糊液の構造変化が小さいことを意味している。高温になり面積が消失することは、ゲル構造が形成されずゾルとして応答し、また濃度が高くなると相互作用が強まり網目構造が強く形成され (Table 1)、変化に使われるエネルギーは大きくなると考えられる。

馬鈴薯は高温でマイナスの値を示すが、これは一定のずり速度でできた構造がある時間安定性を有し、ずり速度が変わったときにもとの構造に回復する時間が

長いもので起こる²⁶⁾。このような流動曲線を示す糊液は、澱粉粒はほとんど崩壊し、ずり速度が与えられると新たな構造、すなわちある種の配向が生じやすくなる性質をもつ⁶⁾と推測される。

澱粉糊液 2% の 10 および 20℃、3% の 10 および 20℃ のチキソトロピーと、アミロースおよびアミロペクチンの分子量 (M_w)、慣性半径 (R_G) との相関係数を求めたが、いずれも相関係数が $-0.01 \sim 0.712$ となり有意の相関性は認められなかった。全体的にチキソトロピー性とアミロースとアミロペクチンの M_w との傾向を検討してみると、キャッサバ、サゴは馬鈴薯と同じく、10、20℃ では大きいチキソトロピーを示しているが、アミロースとアミロペクチンの M_w の組合せは、キャッサバは中位と最大、サゴは最小と最小、馬鈴薯は最大と中位、である。また食用カンナはチキソトロピーは中位であり、アロールートは食用カンナより小さく、トウモロコシはさらに小さい。食用カンナはアミロースとアミロペクチンの M_w は、最小 (最小の中では大きい) と中位、アロールートは中位と中位、トウモロコシは最小と最小の組合せである。サゴは傾向が一致しなかったが、熱帯産 3 種および澱粉の両極端の性質をもつといわれる馬鈴薯とトウモロコシについてはアミロースとアミロペクチンの M_w が両方とも大きい傾向のものはチキソトロピーも大きく、両方とも小さい M_w の傾向のものは小さいチキソトロピーの傾向がみられた。サゴが一致しなかった原因は n の場合と同じことが考えられる。

STOREY ら²⁷⁾ によると、長鎖長分子であるアミロースの溶液は、長鎖長分子であるため、いったん構造が変化するとともに戻るには長時間を必要とするためチキソトロピーを示す。一方、球状に近いアミロペクチンは構造の回復が容易であり、したがってチキソトロピーが現れないと述べている。上述したようにアミロースとアミロペクチンの分子量とは有意の相関は認められなかったが、アミロースの M_w と 2% で 10 および 20℃、3% で 10 および 20℃ の相関係数は、それぞれ 0.634, 0.690, 0.575, 0.712 であり、アミロペクチンの M_w との相関係数はそれぞれ -0.216 , -0.170 , 0.125, 0.226 でアミロースのほうが顕著に高かった。量的にはアミロペクチンがアミロースの約 3~4 倍存在し、慣性半径も大きい、アミロースが網目構造の骨格をなしているといわれているので、アミロースの分子量の方がチキソトロピー性に大きく寄与するものと推測される。澱粉糊液中のアミロースやアミロペクチンの存在状態や相互関係などについては

さらに検討する必要があると考える。

降伏応力は、アロールートとトウモロコシ澱粉糊液にみられたが、この2種のチキソトロピー性は近似しており、6種の中で小さかった。とくにトウモロコシは n およびチキソトロピー性ととも温度依存性が小さい特徴をもち、このことは網目構造がしっかりしていることを示している。動的粘弾性の測定²⁸⁾でトウモロコシは分子間結合が剛直であることが判明し、このことを裏付けている。系全体にわたって網目構造が形成されると降伏値がみられる²⁹⁾と考えられる。

流動の見かけの活性化エネルギーの違いはゾルまたはゲルの内部結合状態についての情報を与えるが、分子特性に加えて濃度の影響が大きいと考えられる。見かけの活性化エネルギーとアミロペクチンの Fr. III のピークの鎖長との関係は、2, 3%では濃度依存性が異なるためか相関は認められなかったが、4%の活性化エネルギーとの関係は Fig. 6 に示すように相関係数 $r=0.961$ が得られ、1%の有意水準で正の相関が得られた。活性化エネルギーの解釈はむずかしく定説はないが、おそらく糊液の網目構造に関係している³⁰⁾といわれている。アミロペクチンは隣りあった単位鎖同士が二重らせんを、また他のアミロペクチンと単位鎖の末端で順平行または逆平行に二重らせんを形成して、網目構造の形成に関与していると推測されるので、量的に多い Fr. III のピークの鎖長が、網目構造に関係しているのではないかと考える。

本報告は流動特性について測定を行い、品種間における流動性指数 (n) やチキソトロピー性につき温度依存性や濃度依存性などを検討した。食用カンナやアロールートは低温でも比較的ゲル化しにくいため、ゾル状食品に、キャッサバは老化しにくいため冷凍食品やレトルト食品に³⁾、サゴは低温でゲル化しやすいため低温でのゲル状食品に適する。また、アロールートは高温においても攪拌の操作によって粘度が減少しにくい特性など今後の澱粉利用に役立つことと考える。

要 約

熱帯産澱粉4種すなわち食用カンナ、アロールート、キャッサバ、サゴの澱粉と対照として馬鈴薯とトウモロコシの澱粉を選び、2, 3, 4%の澱粉糊液につき、ずり速度流動化流動、チキソトロピー、降伏値、流動の見かけの活性化エネルギーを測定した。

各澱粉糊液は非ニュートン流動を示した。流動曲線につき、 10 s^{-1} から 300 s^{-1} の範囲で直線が得られたのでベキ則を適用し、流動方程式 $\tau = K \dot{\gamma}^n$ を求め、

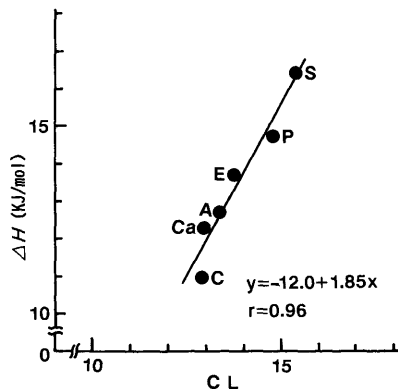


Fig. 6. Relationship between chain length (CL) at the peak of Fr. III and 4% activation energy (ΔH).

P, potato; E, edible canna; A, arrowroot; Ca, cassava; S, sago; C, corn.

粘性定数 (K) および流動性指数 (n) を求めた。

キャッサバとサゴの各濃度の澱粉糊液および4%アロールート澱粉糊液の流動性指数 (n) は、20~60℃に比べて10℃の値が極端に小さく馬鈴薯澱粉糊液に近い性質を示し、食用カンナと2, 3%アロールート澱粉糊液は、温度依存性が小さく、トウモロコシ澱粉糊液に近い性質を示した。流動性指数 (n) と分子特性の関係は、10℃で値が小さく20~60℃で大きくなる馬鈴薯に代表されるタイプの n はアミロースとアミロペクチンの分子量が両方とも大きい傾向であり、10~60℃まで変化が少ないトウモロコシに代表される n を示すものは、アミロースとアミロペクチンの分子量が両方とも小さい傾向がみられた。サゴはこの傾向に一致しなかった。

チキソトロピー性はキャッサバ、食用カンナ、サゴ、4%アロールート糊液に10~60℃まで認められ、キャッサバ、サゴが大きく、食用カンナは中位、アロールートは最小であった。10℃でチキソトロピー性が大きい馬鈴薯とキャッサバはアミロースとアミロペクチンの分子量が両方とも大きい傾向で、食用カンナ、アロールート、トウモロコシは、チキソトロピー性は中位から最小であるが、これらはアミロースとアミロペクチンの分子量は両方とも中位から最小の傾向が認められた。サゴはこの傾向と一致しなかった。

降伏応力は4%アロールート澱粉糊液の10, 20℃と3, 4%トウモロコシ澱粉糊液の10~60℃に認められた。

流動の見かけの活性化エネルギーは、6種の澱粉の2, 3, 4%糊液について、約8.5~17 kJ mol^{-1} の範囲

であった。

文 献

- 1) 石井靖子, 永島伸浩, 川端晶子, 中村道徳: 澱粉科学, **37**, 251-257 (1990).
- 2) 石井靖子, 中原久恵, 服部 滋, 川端晶子, 中村道徳: 澱粉科学, **38**, 333-342 (1991).
- 3) 石井靖子, 川端晶子, 中村道徳: 応用糖質, **41**, 297-303 (1994).
- 4) J.-L. DOUBLIER: *Starch/Stärke*, **33**, 415-420 (1981).
- 5) A. A. RAGHEB, I. ABD EL-THALOUTH and S. TAWFIK: *Starch/Stärke*, **46**, 338-345 (1995).
- 6) 山本和夫, 菅井裕子, 小野垣俊雄: 澱粉科学, **29**, 277-286 (1982).
- 7) 平尾和子, 村山祐子, 赤羽ひろ, 中浜信子: 家政誌, **36**, 10-17 (1985).
- 8) D. D. CHRISTIANSON and E. B. BAGLEY: *Cereal Chem.*, **60**, 116-121 (1983).
- 9) O. INATSU, I. MAEDA, N. JIMI, K. TAKAHASHI, H. TANIGUCHI, A. KAWABATA and M. NAKAMURA: *J. Jpn. Soc. Starch Soc.*, **30**, 38-47 (1983).
- 10) A. KAWABATA, S. SAWAYAMA, N. NAGASHIMA, R. R. del ROSARIO and M. NAKAMURA: *J. Jpn. Soc. Starch Sci.*, **31**, 224-232 (1984).
- 11) I. D. EVANS and D. R. HAISMAN: *J. Texture Stud.*, **10**, 347-370 (1979).
- 12) 高橋節子, 北原久子, 貝沼圭二: 家政誌, **28**, 151-159 (1981).
- 13) 新井勇治, 金子 剛, 伊藤達郎: 熱帯農業, **25**, 41-46 (1981).
- 14) Y. TAKEDA, C. TAKEDA, A. SUZUKI and S. HIZUKURI: *J. Food Sci.*, **54**, 177-182 (1989).
- 15) S. L. SIM, C. G. OATES and H. A. WONG: *Starch/Stärke*, **43**, 459-466 (1991).
- 16) H. GREEN and R. N. WELTMANN: *J. Appl. Physiol.*, **15**, 414-420 (1944).
- 17) 中川鶴太郎: 「澱粉科学ハンドブック」, 二國二郎監修, 朝倉書店, 東京, p. 45 (1977).
- 18) 中川鶴太郎: 「レオロジー」, 第2版, 岩波書店, 東京, p. 114 (1993).
- 19) 布施恒明, 後藤富士雄: 農化, **43**, 694-698 (1969).
- 20) 山田哲也: 「食品成分の相互作用」, 並木満夫, 松下雪郎編, 講談社, 東京, p. 70 (1980).
- 21) 山田早苗, 永島伸浩, 川端晶子: 家政誌, **38**, 647-650 (1987).
- 22) Y. TAKEDA, S. HIZUKURI, C. TAKEDA and A. SUZUKI: *Carbohydr. Res.*, **165**, 139-145 (1987).
- 23) 貝沼圭二, D. FRENCH: アミラーゼシンポジウム, **5**, 35-37 (1970).
- 24) J.-L. JANE and J.-F. CHEN: *Cereal Chem.*, **69**, 60-65 (1992).
- 25) 高分子学会編: 「レオロジーハンドブック」, 丸善, 東京, p. 196 (1965).
- 26) 高分子学会編: 「レオロジーハンドブック」, 丸善, 東京, p. 340 (1965).
- 27) B. T. STOREY and E. W. MERRILL: *J. Polym. Sci.*, **33**, 361-374 (1958).
- 28) A. KAWABATA, S. AKUZAWA, Y. ISHII, T. YAZAKI and Y. OTSUBO: *Biosci. Biotech. Biochem.*, **60**, 567-570 (1996).
- 29) 川端晶子, 阿久澤さゆり, 矢崎利昭, 大坪泰文: 応用糖質, **43**, 479-485 (1996).
- 30) 松本幸雄, 山野善正編: 「食品の物性 第1集」, 食品資材研究会, 東京, p. 221 (1975).

(平成9年8月29日受付; 平成10年3月11日受理)