

## ばれいしょ澱粉の粘度に関する研究 (第10報)

## 粘度およびゲルの性質におよぼす無機物の影響について

杉本勝之

ばれいしょ澱粉の粘度については水の硬度によりかなり影響をうけるが<sup>1)</sup>、カルシウムが澱粉中に結合しているか、遊離の陽イオンの形で水溶液中に存在するかによっても違ってくる<sup>2)</sup>。著者ら<sup>3)</sup>もさきにアミログラフによる粘度について検討し、陽イオンの添加量が増加するほど最高粘度が低下し、ミリグラム当量で比較すると原子価により、その割合に差があることを明らかにした。

高濃度の塩類の影響についても糊化温度が変化すること<sup>4,5)</sup>、澱粉と水とを混合したときの熱の変化<sup>6)</sup>などに陰イオンが影響することが認められている。これらの粘性に関する実験は薄い糊の状態で行われているが、食品加工、調理などに澱粉が用いられる場合はかなり高濃度で使用されるので、薄い状態とは異なった挙動となることも考えられる。

高濃度の澱粉糊に関しては、プラストグラフによる脂肪酸<sup>7)</sup>、糖類<sup>8)</sup>の影響、斉藤ら<sup>9)</sup>の加熱フェリノグラフによる共存物の影響などが報告されているが無機物についてはみられない。従って、8%濃度のアミログラフ、45%濃度のプラストグラフによる粘度により、高濃度の澱粉糊における無機物の影響について検討を行った。また、冷却した澱粉ゲルの性質については Whittenberger ら<sup>10)</sup>が無機塩添加によりゲル強度が低下することを明らかにしているので、8%濃度のゲルの性質についても併せて検討を行ったので、その結果を報告する。

## 試 験 方 法

1. 供試試料 ばれいしょ澱粉は中斜里工場の市販品を用いた。無機物は12種(ホウ砂、アンモニウムミョウバンは試薬1級、その他は特級試薬)を用いた。

## 2. 測定方法

2. 1 アミログラフによる粘度 アミログラフによる粘度はブラベンダー社の攪形攪拌機付のアミログラフを用い、澱粉濃度8%とし、95℃までの加熱で測定を終り、この糊を冷却して澱粉ゲルの物性の測定に供した。

2. 2 プラストグラフによる粘度 後藤<sup>11)</sup>の方法に準じて測定した。即ち、シグマー型ミキサー-50g用押込棒付の測定部を用い、これに試料70gと無水物重量の1.2倍の水を加えて(濃度45.5%)、ヒ-

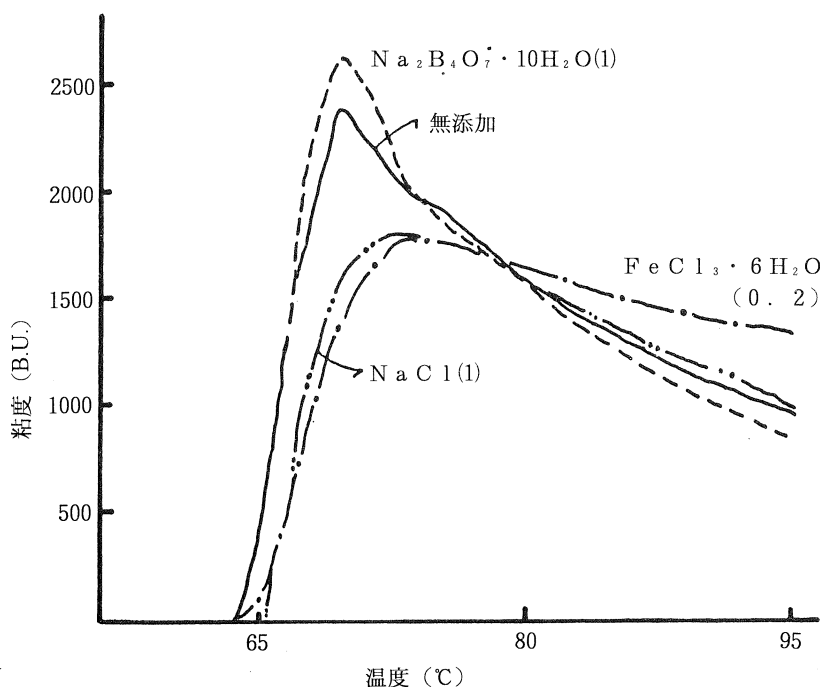
ター 1 kw, 60rpm の条件で100℃まで加熱し, 10分間保持後, 50℃まで冷却した。

2. 3 ゲル強度, ゲルの弾性率の測定 8%濃度のアミログラムによる粘度測定終了度の糊を100 ml 容のプリンカップに入れ, 蓋をして冷蔵庫 (1℃) に2日間保存後, ゲルの粘弾性を富士理工工業製の RHEO-METER により測定した。

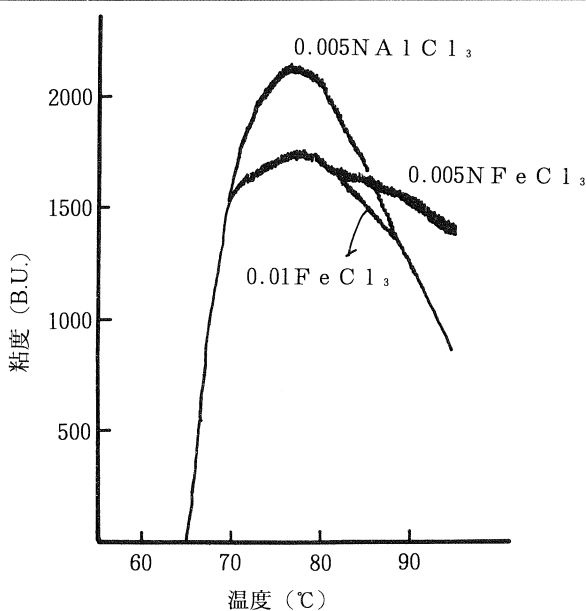
ゲルの弾性率は径15mmのプランジャーを用い, 105mm/min の速度でひずみ率15%まで圧縮した時の弾性率を求めた。ゲル強度は径10mmのプランジャーを用い, 45mm/min の速度で圧縮破壊し, 表面破壊時の荷重をゲル強度 I ( $g/cm^2$ ), ピーク時の荷重をゲル強度 II ( $g/cm^2$ ) として表した。なお, ゲル強度 I は一般にゲル強度として示されている値である。

### 実験結果及び考察

1. 粘度におよぼす無機物の影響 既報<sup>3)</sup>においては4%濃度のアミログラムへの無機物の影響を報告したので, 本報では8%濃度での影響について検討を行った。第1図に示すように, ホウ砂の添加により粘度がやや高くなるが, 食塩, 塩化第二鉄の添加ではかなり粘度低下がみられた。鉄とアルミニウム添加の場合, 第2図に示すように70℃付近から粘度値にフレがみられるようになり, やや不均一な糊になる傾向があった。また, 0.005規定の濃度と比較すると, 鉄添加では最高粘度以後の粘度低下が少ないのに対して, アルミニウム添加では粘度低下が著しかった。



第1図 8%濃度のアミログラムにおよぼす無機物の影響  
( ) 内の数字は添加量 ( $g/100g$  澱粉) を示す。

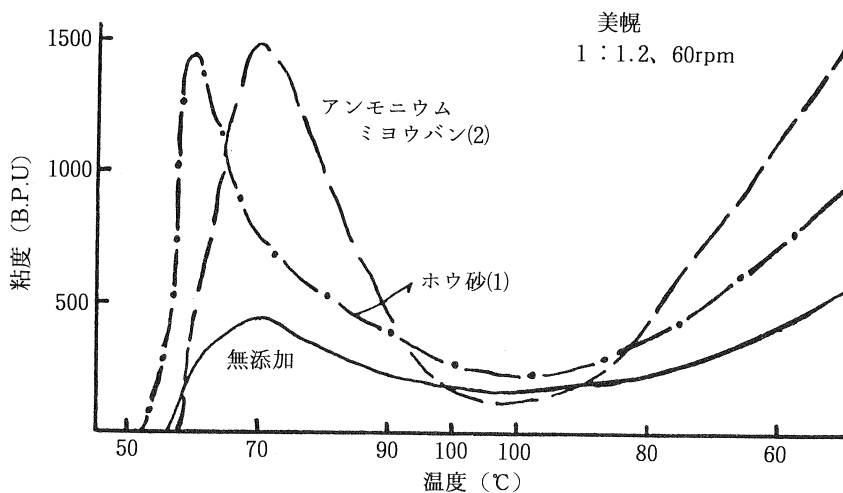


第2図 8%濃度のアミログラムにおよぼす塩化アルミニウムと塩化第二鉄の影響

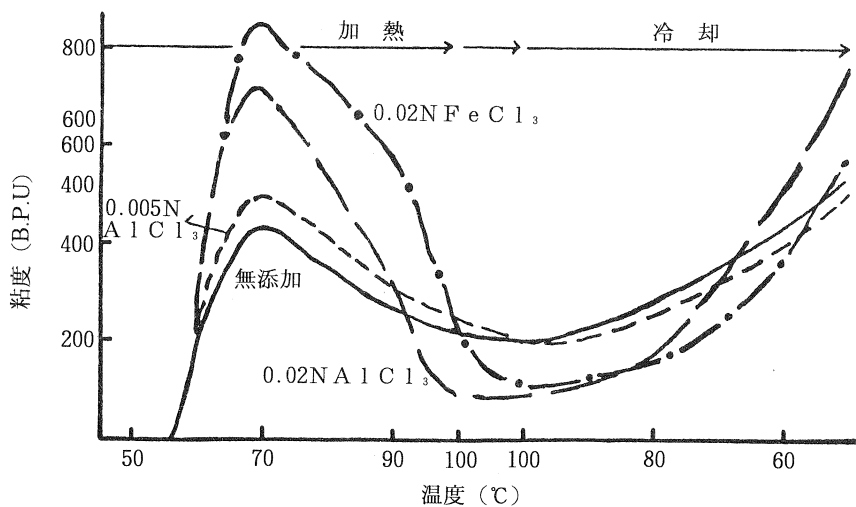
第1表に各種無機物を添加した場合のアミログラムの特性値を示した。表のように粘化温度にはあまり変化はみられないが、最高粘度にはかなりの変化がみられ、ほとんどの場合、添加により粘度低下が起るが、ホウ砂のみは粘度の上昇が認められた。

第1表 各種無機物を添加した場合のアミログラムの測定値

添加物	濃度 (N)	粘化温度 (°C)	最高粘度 (B.U.)	最高温度 時の温度 (°C)	95°Cの粘度値
					最高粘度値
無添加	—	64.0	2,430	69.5	0.43
NaCl	0.001	64.5	2,250	70.0	0.48
AlCl <sub>3</sub>	0.001	64.5	2,180	71.0	0.56
KF	0.002	64.5	2,120	71.0	0.49
KCl	0.002	64.5	2,150	71.0	0.49
KNO <sub>3</sub>	0.002	64.5	2,130	71.0	0.48
KBr	0.002	64.5	2,120	71.0	0.47
KI	0.002	64.5	2,170	71.0	0.48
FeCl <sub>3</sub>	0.002	63.0	1,920	73.0	0.69
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0.002	63.5	2,540	69.0	0.35
AlCl <sub>3</sub>	0.005	64.5	2,120	76.5	0.41
FeCl <sub>3</sub>	0.005	64.0	1,740	77.5	0.80
KF	0.01	64.5	1,940	72.0	0.51
KI	0.01	64.5	1,920	71.5	0.52
KCNS	0.01	64.5	1,930	71.5	0.50
AlCl <sub>3</sub>	0.01	64.5	2,200	78.5	0.25
FeCl <sub>3</sub>	0.01	64.0	1,820	80.0	0.76
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0.01	64.0	3,270	70.5	0.21



第3図 ばれいしょ澱粉のプラストグラムにおよぼすホウ砂とアンモニウムミョウバンの影響  
( ) 内は添加量  $g/100g$  澱粉 (無水物)



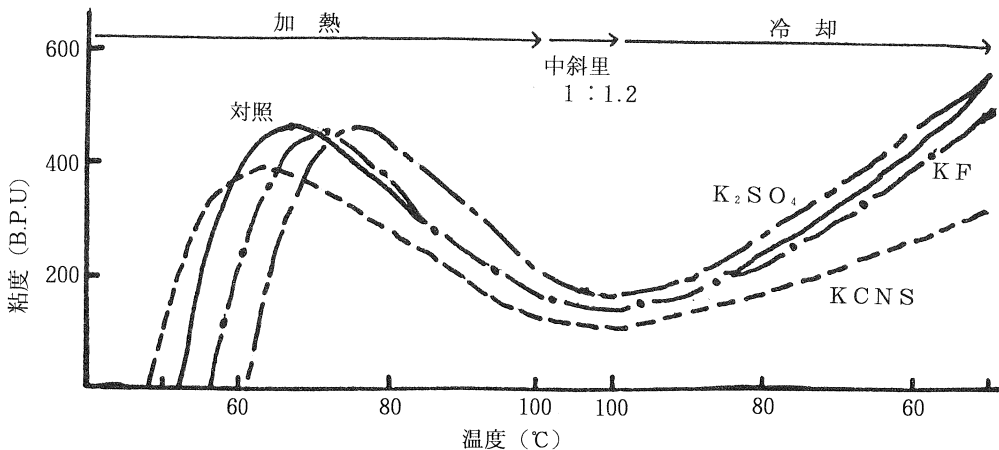
第4図 ばれいしょ澱粉のプラストグラムにおよぼす塩化アルミニウムと塩化鉄の影響  
美幌 (昭和50年度), 加水量 1:1.2, 60rpm, 1KW ヒーター

最高粘度値と95℃の粘度値の比を比較するとホウ砂とアルミニウム添加により比率が低下するのに対して (AlCl<sub>3</sub>0.001Nは除く), その他のものはいずれも上昇するが, 鉄添加の場合は特にその上昇が著しかった。この比率は最高粘度以後の膨潤粒の崩れ易さを表すもので, 冷却後のゲルの性質にもかなり影響をおよぼすと考えられる。

第3, 4図にホウ砂, アンモニウムミョウバン, 鉄およびアルミニウムを添加したときのプラストグラムを示した。いずれも最高粘度の著しい増加がみられるが, ホウ砂では対照より糊化開始温度が低下し, ミョウバンでは冷却時の粘度の著しい上昇が特徴であった。アルミニウムでは0.005Nではそれほどの変化がみられないが, 0.02Nになると著しい粘度上昇がみられ, 同濃度では鉄の方が粘度上昇がやや大であった。また, ミョウバン, ホウ砂, アルミニウムの各添加区は冷却時の著しい粘度上昇がみられ, さらに鉄, アルミニウム添加区とも冷却後の糊が白濁しており, 不透明なものになった。

ばれいしょ澱粉の粘度は微量の陽イオン添加により著しく低下するが, 陰イオンは全くこれに関係しないことが Tegge ら<sup>1)</sup>により明らかにされているが, 高濃度の塩類を添加した場合には澱粉の糊化開始濃度<sup>4)</sup>, 小麦やとうもろこし澱粉の粘度<sup>2)</sup>, 澱粉と水とを混合したときの熱の変化<sup>6)</sup>などにすべて陰イオンが影響をおよぼしており, その度合は離液順列に従うことが明らかにされている。

これらの現象を明らかにするため, KCNS, KF, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.5N)を添加した際のプラストグラフによる粘度変化を第5図に示した。図のように KCNS のみが糊化開始温度も最高粘度も対照より低下し, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> と KF では最高粘度はあまり変わらないが糊化開始温度の上昇がみられ, この糊化開始温度の変化には離液順列が関係していることが明らかになった。

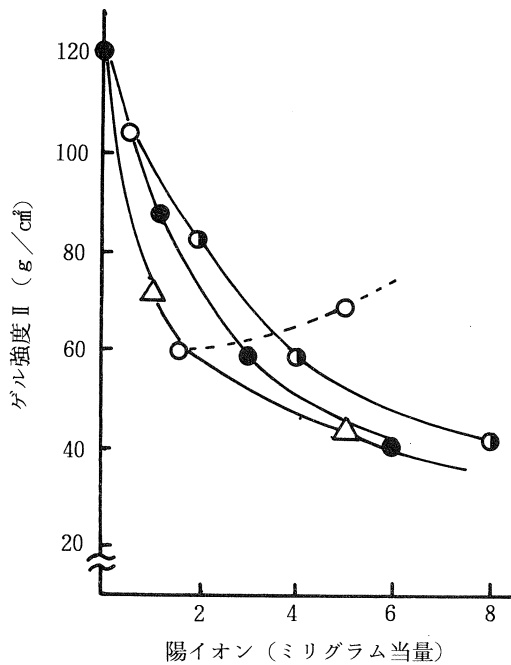


第5図 ばれいしょ澱粉のプラストグラムにおよぼす塩類の影響

塩類濃度 0.5M

高橋ら<sup>5)</sup>も示差熱分析によりナトリウム塩について試験し、そのフッ化物は溶液濃度の増大に伴い糊化温度を上昇させるが、他のハロゲン化物は糊化温度を低下させること、硫酸イオン、リン酸イオンは糊化温度を著しく上昇させ、陽イオンでは2価イオンの方が1価イオンより強い影響を示すことを報告している。

2. ゲルの性質におよぼす無機物の影響      ゲル強度Ⅱにおよぼす陽イオンの影響を第6図に示した。図にみられるように陽イオンの添加量を増すほどゲル強度Ⅱが著しく低下するが、その度合いは $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{++} < \text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Al}^{+++}$ の順であり、この傾向は薄い糊での粘度への影響と同じであったが、鉄イオンのみは2mg当量以上の濃度になるとややゲル強度の上昇がみられ、他のイオンとはやや異なったゲルになった。



第6図 ゲル強度Ⅱにおよぼす陽イオンの影響

●Na<sup>+</sup>, ●Ca<sup>++</sup>, ○Fe<sup>+++</sup>, △Al<sup>+++</sup>

第2表に無機物を添加した澱粉ゲルの物性値を示した。表のように、ばれいしょ澱粉のゲルは表面破壊後にもかなりの強度の上昇がみられるのが特徴であるが、無機物を添加するとゲル強度は低下しゲル強度ⅠとⅡとの差が少なくなる。しかしながら、塩化第二鉄のみは0.01Nの濃度になるとゲル強度の著しい上昇がみられた。さらに、0.1N濃度になるとKF以外のものはゲル強度Ⅰ, Ⅱとも著しく低下した。

第2表 各種無機物を添加した澱粉ゲルの物性値

添加物	濃度 (N)	ゲル強度 (g/cm <sup>2</sup> )		弾性率 (10 <sup>5</sup> dyne/cm <sup>2</sup> )
		I	II	
無添加	—	57.3	122.2	1.77
KF	0.002	57.3	79.0	1.63
KCl	0.002	61.1	86.6	1.56
KNO <sub>3</sub>	0.002	45.9	76.4	1.63
KBr	0.002	48.4	84.1	1.67
KI	0.002	53.5	79.0	1.52
FeCl <sub>3</sub>	0.002	38.7	59.1	1.51
AlCl <sub>3</sub>	0.005	30.5	43.8	0.99
FeCl <sub>3</sub>	0.005	59.1	69.3	2.76
AlCl <sub>3</sub>	0.01	35.7	50.9	1.28
FeCl <sub>3</sub>	0.01	194.0	326.0	11.10
KF	0.1	44.8	54.5	1.79
KCl	0.1	21.6	27.2	1.18
KNO <sub>3</sub>	0.1	18.4	24.4	1.08
KBr	0.1	17.6	24.8	0.96
KI	0.1	19.1	24.0	0.41
KCNS	0.1	12.2	20.3	0.33
CaCl <sub>2</sub>	0.1	20.0	25.8	1.39

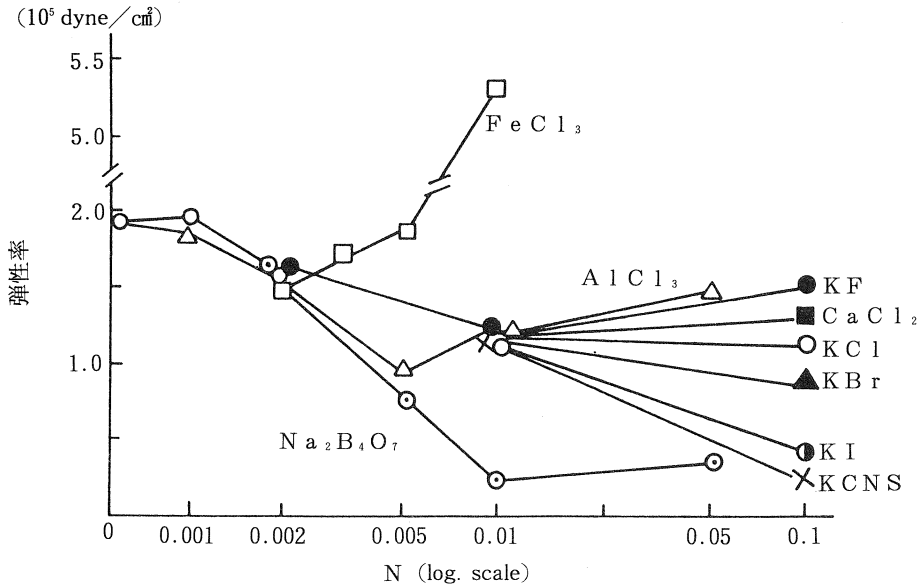
第7図に澱粉ゲルの弾性率におよぼす無機物の影響を示した。図のように3価の陽イオン添加では、鉄が0.002N、アルミニウムが0.005Nから弾性率の上昇がみられた。しかし、ホウ砂はやや異なった傾向を示し、0.01Nまではゲルの弾性率が著しく低下し、0.05Nまでの範囲では弾性率の上昇は認められなかった。

カリウム塩について陰イオンの影響を調べたところ、0.1N濃度になるとゲルの弾性率に差がみられ、その度合は離液順列と関係が認められ、KI、KCNS 添加区の弾性率が $0.5 \times 10^5$  dyne/cm<sup>2</sup>以下となるのに対し、KCl、KFの両添加区では $1.0 \times 10^5$  dyne/cm<sup>2</sup>以上の値となった。

この様に澱粉の粘度やゲルの強度に対してミリ当量の濃度で陽イオンの影響が大きく現われ、さらに濃度が高くなると、ゲルの弾性率にみられるように陰イオンの影響が大となることが明らかになった。また、同じ塩化物の場合でも、鉄のみは0.01N濃度になると、他の陽イオンとは異なり、弾性率の著しい上昇がみられるが、この原因としては8%の濃度のアミログラムにみられるように膨潤粒が崩れにくいことによるものと考えられる。

ばれいしょ澱粉のゲルの性質におよぼす無機物の影響については Whittenberger<sup>10)</sup>が NaCl、CaCl<sub>2</sub> (0.01N) 添加により澱粉ゲルの強度が低下することを報告し、中浜ら<sup>14)</sup>はとうもろこし澱粉のゲル強度について、見かけの弾性率は NaSCN、対照、NaCl、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.2N) の順に大になるとしている

が、ばれいしょ澱粉とは違って、ゼリー強度は対照と差がないと報告していることからゲルの性質におよぼす無機物の影響も澱粉の種類によりかなり異なるものと考えられる。



第7図 無機塩添加による澱粉ゲルの弾性率の変化

澱粉濃度 8%, 1°C・2日間保存

## 要 約

ばれいしょ澱粉の粘度およびゲルの性質におよぼす無機物の影響について検討を行った。

1. 8%濃度のアミログラムによる粘度はホウ砂の添加により上昇するが、食塩、塩化カリウム、塩化鉄など他の全ての添加区で最高粘度の低下が認められた。鉄とアルミニウム塩を添加したときは70°C付近から粘度にフレがみられ、やや不均一な糊となった。

2. 最高粘度値と95°Cの粘度値の比を比較するとホウ砂、アルミニウム塩では比率が低下するのに対して、他の塩類はいずれのものも上昇し、鉄の場合はその上昇が特に著しかった。

3. アンモニウムミョウバン、塩化第二鉄、塩化アルミニウム、ホウ砂の添加によりプラストグラムの最高粘度が著しく上昇し、ホウ砂のみは糊化開始温度の低下が認められた。鉄、アルミニウム添加では冷却後の糊が白濁して不透明なものになった。

4. プラストグラフにより陰イオンの影響を調べたところ、KCNSのみが最高粘度と糊化開始温度の低下がみられ、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>とKFでは糊化開始温度は上昇し、糊化開始温度の変化には離液順列が関係していた。

5. ゲル強度Ⅱ(ピーク時の荷重)におよぼす陽イオンの影響はNa<sup>+</sup><Ca<sup>++</sup><Fe<sup>+++</sup><Al<sup>+++</sup>の順で



強くなるが、鉄インのみは2ミリグラム当量以上の濃度では逆にゲル強度がやや上昇する傾向がみられた。

6. 無機物の添加によりゲル強度ⅠおよびⅡとも低下し両者の値の差が少なくなるが、塩化第二鉄のみは0.01N濃度になるとゲル強度の著しい上昇が認められた。

7. ゲルの弾性率は鉄が0.002N、アルミニウムが0.005Nから上昇するが、ホウ砂は0.05Nまでの濃度範囲では上昇がみられなかった。カリウム塩についての陰イオンの影響では、0.1Nの濃度になるとゲルの弾性率に差がみられ、その度合は離液順列と関連性が認められた。

## 文 献

- 1) G. Tegge : Starke, 13, 292 (1961)
- 2) W. Kemf : 澱工誌, 11, 80 (1964)
- 3) 杉本ら : 澱工誌, 13, 108 (1966)
- 4) S. Y. Gerlsma : Starke, 22, 3 (1970)
- 5) 高橋ら : 澱粉科学, 27, 22 (1980)
- 6) R. Collison et al : Starke, 20, 374 (1968)
- 7) 後藤 : 澱粉科学, 19, 76 (1972)
- 8) 長谷ら : 食総研報, 38, 73 (1981)
- 9) 斉藤ら : 新潟食研報, 13, 75 (1974)
- 10) R. T. Whittenberger ら : Ind. Eng. Chem., 40, 1407 (1948)
- 11) F. Goto and Y. Yokoo : Starke, 21, 128 (1969)
- 12) D. G. Medcalf and K. A. Killes : Starke, 18, 101 (1966)
- 13) 高橋 : 澱粉科学, 21, 51 (1974)
- 14) 中浜ら : 家政誌, 22, 302 (1971)