

小麦澱粉ゲルの硬化に対する糖の抑制作用†

天野武雄*・高田 悟**・***・三浦 靖****
石田欽一*・大島克己*

Retardation Effects of Saccharides on the Hardening of Wheat Starch Gels

(Retardation of the Hardening of Starch Gels by Polyols Part II)

Takeo AMANO*, Satoru TAKADA**・***, Makoto MIURA****,
Kin-ichi ISHIDA* and Katsumi OHSHIMA*

* Food Research Institute, Aichi Prefectural Government, 2-1-1,
Shinpukuji-cho, Nishi-ku, Nagoya-shi, Aichi 451

** Faculty of Agriculture, Meijyo University, 1-501, Shiogamaguchi,
Tenpaku-ku, Nagoya-shi, Aichi 468

*** Present address : Nagoya Milk Co., Ltd., 1-12, Hirokojiodori,
Showa-ku, Nagoya-shi, Aichi 466

**** Faculty of Agriculture, Iwate University, 3-1-8, Ueda, Morioka-shi, Iwate 020

The influences of saccharides on hardening and water mobility of wheat starch gels stored at 2°C have been investigated. Hardening process of saccharides-supplemented gels could be separated into the four regions similarly to the control gel. In the region I, the creep compliance of the gels decreased exponentially with increasing storage period from the beginning of storage to several hours. In the following several hours, the compliance showed approximately a flat or slow increasing or decreasing change (region II). In the region III, the value decreased exponentially on the trend which was assumed the initial value extended. Finally, the compliance continued with decreasing more slowly (region IV). Except for D-ribose-added gel, no great differences were recognized among the initial creep compliance (J_{0t}) of saccharides-supplemented gels in the region I, and the compliances were smaller than the value of the control gel. However, D-ribose-added gel showed the same strain with the stress of which was about 60% in the other gels. Hardening rate constants (k_I for the region I, k_{III} for the region III) of gels added with D-ribose, maltose, trehalose, sucrose, maltose, and malto-oligosaccharides (major components were maltose and maltotriose, or maltotriose) were smaller than the control gel. On the other hand, D-fructose, D-galactose, melibiose increased the hardening rate compared to the control gel. Gel-stabilizing effect of disaccharides and oligosaccharides would be dependent on both constituent monosaccharides and glucosidic linkages in these molecules. The mobility of water in starch gels was inferred from measurements of apparent transverse relaxation time T_2 using ^{17}O -NMR techniques. The decreasing ratio of T_2 to the initial T_2 with storage was larger in order of maltose-added gel \leq trehalose-added gel $<$ sucrose-added gel $<$

† ポリオールによる澱粉の老化抑制 (第2報) (前報, 文献12))

* 愛知県食品工業技術センター (〒451 名古屋市西区新福寺町 2-1-1)

** 名城大学農学部 (〒468 名古屋市天白区塩釜口 1-501)

*** 現在, 名古屋牛乳株式会社 (〒466 名古屋市昭和区広小路通 1-12)

**** 岩手大学農学部 (〒020 岩手県盛岡市上田 3-18-8)

control gel < melibiose-added gel. The saccharides which reduced the hardening rate, resulted in a decrease in water mobility in the non-stored gel, and in a inhibition of progressive decrease in water mobility with the elapse of storage period. (Received Mar. 6, 1996 ; Accepted Oct. 18, 1996)

パンやケーキなどのベーカド製品、米飯、餅や団子などの和菓子は、澱粉を主成分にする高水分系食品であり、保存中に硬化するものが多い。これは主に糊化した澱粉の老化に起因するもので、品質劣化の主要因の一つになっている。この澱粉の老化は、澱粉の起源、保存温度、水分含量、糊化の程度、共存物質（糖・糖アルコール、タンパク質、脂質、乳化剤、塩類）などによって大きく影響されるといわれている。

小麦澱粉^{1)~3)}、米澱粉^{4)~6)}、白玉粉⁷⁾、餅粉⁸⁾、糯トウモロコシ澱粉⁹⁾、トウモロコシ澱粉¹⁰⁾、馬鈴薯澱粉¹⁰⁾、甘蔗澱粉¹¹⁾などについて、糖による老化抑制が検討されている。澱粉ゲルの硬化（老化）の抑制作用は、対象となる澱粉の種類にもよるが、概ねD-リボース²⁾³⁾⁹⁾、L-ラムノース⁷⁾⁹⁾、マルトース⁸⁾、マルトトリオース⁵⁾⁶⁾などがD-グルコースやスクロースなどより有効であることが報告されている。これらの報告の中には検討対象となる澱粉を限定して、澱粉ゲルの硬化に及ぼす糖や糖アルコールの影響を系統的に検討しているものもあるが^{4)~8)}、食品工業で多用されているオリゴ糖組成物の効果に関しては殆ど検討されていない。

小麦澱粉については、ANSONら²⁾³⁾が澱粉ゲルの硬さと澱粉の再結晶化度に及ぼす3種類の糖の影響を検討し、D-リボース>スクロース>D-グルコースの順にゲルの硬化および澱粉の再結晶化度を抑制すると報告している。また、WARDら¹⁾も3種類の糖の添加効果を示差走査熱量計(DSC)により検討し、スクロースが有意に澱粉の再結晶化を抑制するが、D-グルコースは殆ど影響せず、D-フラクトースがむしろ促進することを報告している。このように小麦澱粉に対する老化抑制作用については、極く限られた糖しか検討されていない。

そこで、本報では先ず小麦澱粉を対象にして、6種類の単糖（アルドペントース、アルドヘキソース、ケトヘキソース）、5種類の二糖、および5種類のオリゴ糖組成物による澱粉ゲルの硬化抑制を検討したので報告する。

実験方法

1. 原材料および水分の測定

小麦澱粉は前報¹²⁾と同一である田島製粉(株)製の特等粉を用いた。その一般組成は、水分13.4% (w/w)、粗タンパク質0.2% (w/w)、粗脂肪0.6% (w/w)、灰分

0.16% (w/w)、炭水化物85.6% (w/w)であり、澱粉画分のアミロース含量は25.4% (w/w)であった。用いた糖（単糖、二糖、オリゴ糖組成物）を水分含量も併せてTable 1に示した。

糖試料の水分含量は、試料の形態に合わせて真空乾燥法またはカールフィッシャー法で測定した。真空乾燥法において粉体試料の場合には予め恒量とした秤量瓶に約1gを採取し、液体試料の場合には予め恒量とした海砂とガラス棒を入れた50 ml容量のビーカーに約1~3g採取し、海砂と混合してビーカーの器壁に付着させて表面積を増大させてから、それぞれ80°Cで恒量になるまで乾燥した。一方、カールフィッシャー法は容量滴定式水分測定装置(KF-06型、三菱化学(株)製)を用いて水分含量を求めた。

オリゴ糖組成物としては、マルトオリゴ糖組成物A（以下Aパウダーと呼ぶ、直鎖オリゴ糖「オリゴトース」、デキストロース当量DE 45、三和澱粉工業(株)製）、マルトオリゴ糖組成物B（以下Bシラップと呼ぶ、DE 30、日研化成(株)製）、マルトトリオース組成物（以下トリシラップと呼ぶ、ハイマルトトリオースシラップ「フジオリゴ#380」試作品、DE 38、日本食品化工(株)製）、マルトテトラオース組成物（以下テトラシラップと呼ぶ、ハイマルトテトラオースシラップ「テトラップH」、DE 38、(株)林原製）、イソマルトオリゴ糖組成物（以下イソシラップと呼ぶ、分岐オリゴ糖「イソマルト900」、DE 43、昭和産業(株)製）をそれぞれ用いた。これらのオリゴ糖組成物の糖組成をTable 2に示した。なお、Aパウダーは三菱化学(株)、Bシラップおよびイソシラップは日研化学(株)、トリシラップは日本食品化工(株)、テトラシラップは(株)林原での糖組成分析値である。

2. 澱粉ゲルの調製法

前報¹²⁾に記載の方法と同様に3段階の加熱処理をして小麦澱粉(乾物)20.6g、糖(乾物)14.4gおよび蒸留水65.0gからなる糖添加ゲル、ならびに小麦澱粉(乾物)24.1gおよび蒸留水75.9gからなる対照ゲルを調製した。なお、糖の添加量は実際の澱粉系食品（和菓子、餅菓子など）での添加量に近く、しかも澱粉の老化に対する糖の作用が検討しやすい濃度として設定した。

さて、糖の添加により澱粉の糊化開始温度が上昇することが知られているので^{13)~16)}、澱粉分散液を加熱処理

Table 1 Saccharides supplemented to wheat starch gel

Saccharides	Grade ^{*2}	Provider ^{*3}	Moisture (%) ^{*4}
L-Arabinose	GR	1)	0.1 (v)
D-Ribose	GR	2)	0.0 (k)
D-Xylose	GR	3)	0.1 (v)
D-Fructose	GR	3)	0.1 (v)
D-Galactose	GR	1)	0.4 (v)
D-Glucose	GR	1)	0.1 (v)
Maltose	GR	1)	5.1 (k)
Melibiose	GR	2)	1.2 (v)
Sucrose	GR	1)	0.0 (v)
Trehalose	GR	2)	9.6 (k)
Isomalturose	CP	4)	4.9 (k)
Malto-oligosaccharides A powder ^{*1}	CP	5)	3.3 (k)
Malto-oligosaccharides B syrup ^{*1}	CP	6)	33.2 (v)
Maltotriose syrup ^{*1}	TP	7)	27.9 (v)
Maltotetraose syrup ^{*1}	CP	8)	25.3 (v)
Isomalto-oligosaccharides syrup ^{*1}	CP	9)	23.6 (v)

^{*1} Saccharide compositions are shown in Table 2. These oligosaccharides are abbreviated as follows; Malto-oligosaccharides A powder, A powder; Malto-oligosaccharides B syrup, B syrup; Maltotriose syrup, Tri syrup; Maltotetraose syrup, Tetra syrup; Isomalto-oligosaccharides syrup, Iso syrup.

^{*2} GR, guaranteed reagent; CP, commercial product; TP, trial product.

^{*3} 1), Nacalai-Tasque Co., Ltd.; 2), Wako-Chemical Co., Ltd.; 3), Katayama-Chemical Co., Ltd.; 4), Mitsui Seito Co., Ltd.; 5), Sanwa Denpun Kogyo Co., Ltd.; 6), Nikken Chemical Co., Ltd.; 7), Nihon Shokuhin Kako Co., Ltd.; 8), Hayashibara Co., Ltd.; 9), Showa Sangyo Co., Ltd..

^{*4} v, vacuum drying method; k, KARLFISCHER's method.

する際に澱粉の沈澱を抑制する目的で澱粉を部分的に糊化させて系の粘度を若干増加させる一次糊化の条件を次のように変更した。すなわち、振盪恒温水槽の温度を対照ゲル(糖無添加)では59°Cであるのに対して、糖添加ゲルでは65°Cにし、振盪時間を2.5~5分間の範囲で適宜実施した。得られたゲルは20°Cの恒温水槽中で15分間冷却した後に、さらに2°Cの恒温水槽中で急冷し同温度の恒温槽(PG-2G型, タバイエスベック(株), 精密内槽付)内で所定時間だけ貯蔵して硬化させた。

3. クリープ試験

前報¹²⁾に記載の方法と同様にして行った。すなわち、所定時間だけ貯蔵したゲルを20°Cの恒温水槽内に5分間静置して温度調整した後に、試験管から取り出して12.8φmm×10mmの円柱状に切断し、試料からの水分の蒸散を防止するために直ちに20°Cのシリコンオイル(信越シリコンKF-96L-0.65CS, 信越化学(株)製)中に

浸漬した。

クリープ試験は、フルスケール200gfのロードセルおよび円柱型プランジャー(16φmm)を装着した単軸圧縮・引張型レオメータ(レオナーRE3305型, (株)山電製)を用いて行った。試料は、20°Cのシリコンオイルを充たして試料台に装着した恒温チャンバーセット(TE-3305-4型, (株)山電製)内に浸漬して測定中における試料からの水分蒸散を防止すると共に温度調整を行った。なお、プランジャーと試料とが接触するところまで試料台を移動させ、次に10mm/sの速さで応力とひずみとの線形範囲内の荷重を瞬時に加え、300秒間荷重を加え続けた。なお、測定は5回行い平均値と標準偏差を求め、測定データの再現性が良好であることを確認した。

クリープ挙動の力学模型解析において定常流動部の粘性率 η_N が測定時間 t_m に比例するので、澱粉ゲルの粘弾性に対する測定時間の影響をできる限り消去するため、

Table 2 Saccharide compositions of commercial oligosaccharides

Oligosaccharides	Saccharide composition % (w/w) ^{*2}								
	DP ^{*3} 1	DP 2	DP 3	DP 4	DP 5	DP 6	DP 7	DP 8-DP 14	DP 15
A powder ^{*1}	2.3	35.0	45.6	0.8	3.6	9.2	3.5 (DP 7 \leq)		
B syrup ^{*1}	7.3	12.1	12.9	6.8	11.2	9.1	4.4	3.0-1.2 (each)	21.7 (DP 15 \leq)
Tri syrup ^{*1}	0.3	3.0	82.5	3.2	1.1	4.9	5.0 (DP 7 \leq)		
Tetra syrup ^{*1}	2.6	6.7	10.4	71.0	9.3 (DP 5 \leq)				
Iso syrup ^{*1}	4.3	47.9 ^{*4}	26.7 ^{*5}	14.5	5.3	1.2	0.0	0.1	

^{*1} See Table 1.

^{*2} On dry saccharide basis.

^{*3} Degree of polymerization of glucose.

^{*4} Maltose 10.9%, Kojibiose 7.5% and Isomaltose 29.5%.

^{*5} Maltotriose 0.7%, Pannose 16.0% and Isomaltotriose 10.0%.

本研究でのクリープコンプライアンス (J) として次式のように定義した¹⁷⁾.

$$J = J_{(300)} - t_m / \eta_N \quad (1)$$

ここで $J_{(300)}$ は試料の加重 300 s 後のクリープコンプライアンスである。本実験の場合には $t_m = 300$ (s) である。

4. ¹⁷O-NMR 測定

澱粉ゲルは前述と同様に調製した。ただし、¹⁷O の天然同位体存在比は 0.037% と低いので、NMR 測定に長時間を必要とするため、25% の H₂¹⁷O (Isotec Inc. 製) を添加した蒸留水を用い、パイレット製の NMR 用試料管 (外径 10 φmm × 210 mm) 中に高さ 40 mm のゲル (H₂¹⁷O 濃度 0.37%) を調製した。なお、ゲル調製において澱粉を完全糊化させるための 3 段階目の加熱処理 (95°C, 90 分間) 時の水分蒸散を防ぐために流動パラフィン (特級, 片山化学工業(株)製) をゲルの表面に滴下した。¹⁷O-NMR 測定において、澱粉ゲル中の水の ¹⁷O シグナルの線幅は、中性付近で ¹⁷O とプロトンとのスピ結合により広がる¹⁸⁾¹⁹⁾ので、プロトンデカップリングして測定した。すなわち、試料を貯蔵温度から 25°C に温度調整をした後に、高分解能核磁気共鳴装置 (JNM-EX 90 型, 日本電子(株)製) を使用し、¹⁷O の共鳴周波数 12.13 MHz で、シングルパルス・デカップリングモードを採用して NMR 測定を行った。パルス幅 15 μs の 90° パルスを繰り返し時間 0.2 s で 10 000 回積算した。得られた ¹⁷O シグナルの半値幅 (Δv_{obs}) を求め、次式により見かけの横緩和時間 (T_2) を求めた。

$$T_2 = (\pi \cdot \Delta v_{obs})^{-1} \quad (2)$$

実験結果及び考察

1. 小麦澱粉ゲルの硬化過程

2°C 貯蔵した澱粉ゲルにおけるクリープコンプライアンス (J) と貯蔵時間との関係を Fig. 1 および Fig. 2 に示した。Fig. 1 はアルドペントース (L-アラビノース, D-リボース, D-キシロース) やアルドヘキソース (D-ガラクトース, D-グルコース), ケトヘキソース (D-フルクトース) を添加した場合の結果の一部を示したもので、前報¹²⁾と同様に硬化過程は 4 領域に分けられた。すなわち、ゲルのクリープコンプライアンスは、ゲルの調製直後から約 6~8 時間までは指数関数的に減少した (領域 I)。その後 2~3 時間はクリープコンプライアンスがほぼ一定あるいは緩慢に増加または減少する過程 (領域 II)、次にクリープコンプライアンスの初期値の延長と見なせる減少関数に従って減少する過程 (領域 III)、そして最終的にさらに緩慢に減少する過程 (領域 IV) とに分かれた。また、二糖やオリゴ糖組成物を添加した場合の結果の一部を Fig. 2 に示した。この澱粉ゲルの硬化過程は、単糖を添加した場合 (Fig. 1) と比較して各領域の継続時間に差異があるものの、ほぼ類似した硬化挙動を示した。

糖を添加した澱粉ゲルの硬化過程について各領域の継続時間を Table 3 にまとめた。継続時間は領域 I で 5~8 時間、領域 II で 2~6 時間、領域 III で 2.5~15 時間というように添加する糖の種類によって幅広く異なった。ただし、D-キシロースおよび B シラップを添加した試料については、他のゲルの硬化過程と異なり領域 II と領域 III とが明確に分離できなかった。

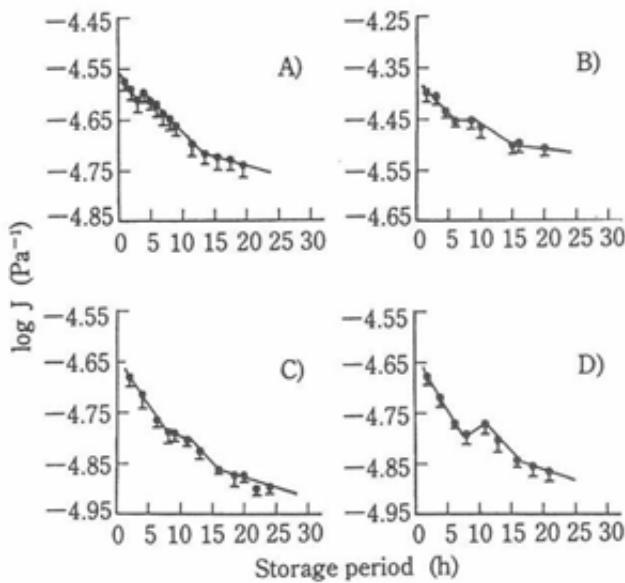


Fig. 1 Changes in creep compliance of wheat starch gels containing monosaccharides with storage period

Wheat starch gels were prepared from 20.6% wheat starch, 14.4% sugar and 65.0% distilled water. Control gels were prepared from 24.1% wheat starch and 75.9% distilled water. Gels were stored in test tubes (12.8 ϕ mm \times 100 mm) at 2°C and were cut into cylindrical form (12.8 ϕ mm \times 10 mm). Creep measurements were carried out under uniaxial compression for 300 s. Error bars represent standard deviation.

A), Control ; B), D-Ribose ; C), D-Glucose ; D), D-Fructose.

2. 小麦澱粉ゲルの硬化の速度論的解析

澱粉ゲルの硬化過程を領域分けせずに1つの反応速度式で記述することを試みたところ、対照ゲルは二次反応速度式で近似できたが、すべての糖添加ゲルには適用できなかった。また、糊化した澱粉の部分的な再結晶化(老化)に由来すると考えられている澱粉ゲルの硬化は、物質の重合および解重合に適用される連続一次反応に従うことが予想される。しかし、澱粉の老化の分子論に不明な点が多く、結晶領域の生成と結晶領域の成長についての速度論的解析もなされていない。そこで、ゲル硬化挙動を定量化するという観点で貯蔵した糖添加ゲルおよび対照ゲルの領域I~IVのクリープコンプライアンス(J)の貯蔵時間(t)に伴う変化を、一次反応速度式で近似することにし次式を定義した。

$$\text{領域 I } \ln J = -k_1 t + \ln J_{01} \quad 0 < t < t_1 \quad (3)$$

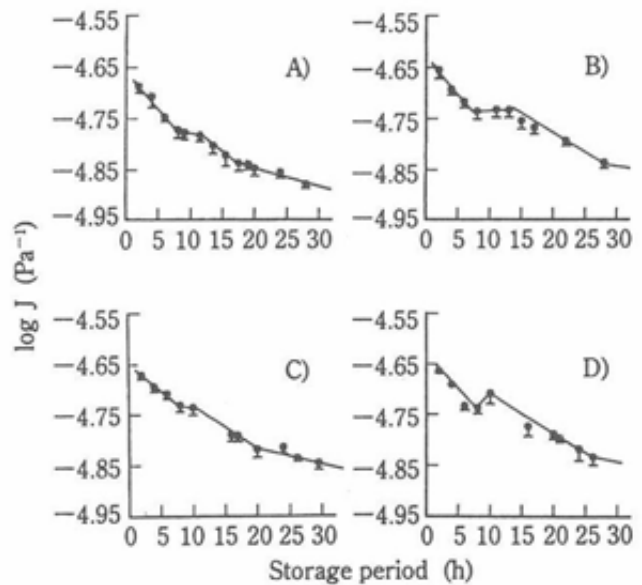


Fig. 2 Changes in creep compliance of wheat starch gels containing disaccharides and oligosaccharides with storage period

A), Sucrose ; B), Maltose ; C), Trehalose ; D), Tri syrup (see Table 1).

$$\text{領域 II } \ln J = -k_{II}(t - t_1) + \ln J_{0II} \quad t_1 < t < t_2 \quad (4)$$

$$\text{領域 III } \ln J = -k_{III}(t - t_2) + \ln J_{0III} \quad t_2 < t < t_3 \quad (5)$$

$$\text{領域 IV } \ln J = -k_{IV}(t - t_3) + \ln J_{0IV} \quad t_3 < t \quad (6)$$

ここで領域I~IVの反応速度定数(以降、硬化速度定数と呼ぶ)がそれぞれ $k_1 \sim k_{IV}$ 、各領域の初期クリープコンプライアンスがそれぞれ $J_{01} \sim J_{0IV}$ 、領域I~IIIの終了時間がそれぞれ t_1, t_2, t_3 である。本論文では糖によるゲル硬化の抑制効果を効率よく比較するためゲル硬化過程の初期から中期にかけての比較的継続時間の長い領域Iおよび領域IIIに限定した。

糖添加ゲルの領域Iにおける初期クリープコンプライアンス(J_{01})の対数値をFig. 3に示した。一般に糖を添加することにより澱粉ゲルは初期クリープコンプライアンスが対照ゲルよりも減少し、硬くなった。アルドペントースのうちD-リボース添加ゲルは、 J_{01} が他のゲルよりも著しく大きく、柔らかかった。未貯蔵(加熱調製直後のゲルを20°Cの恒温水槽中に15分間貯蔵)のゲルにおいては、約0.08~0.11のひずみを得る応力が、対照ゲルでは3.20 kPa、他の糖添加ゲルでは3.81 kPaであったのに対して、D-リボース添加ゲルではその約60%に相当する2.29 kPaであった。D-キシロースやL-アラビノースを添加したゲルも、他の糖を添加したゲルより幾

Table 3 Pass times of each region of gel hardening during storage at 2°C

Saccharides	Pass time (h)		
	Region I	Region II	Region III
Without (Control* ¹)	3	1	9.5
L-Arabinose	8	3	5
D-Ribose	6	2.5	6.5
D-Xylose	8	—	—
D-Fructose	8	3	5
D-Galactose	6	2.5	6.5
D-Glucose	8	3	5
Maltose	8	5	15
Melibiose	8	3	2.5
Sucrose	8	3.5	6
Trehalose	8	2	10
Isomalturose	8	3	5.5
A powder* ²	8	5	15
B syrup* ²	5	—	—
Tri syrup* ²	8	2	6.25
Tetra syrup* ²	6	3	8.5
Iso syrup* ²	6	6	7.5

*¹ Control gels were prepared from 24.1% wheat starch and 75.9% distilled water.

*² See Table 1.

分柔らかかったが、ゲル内部に芯が発生しやすかった。この原因としては、澱粉の種類や濃度が本実験とは異なるが、D-キシロースを添加した馬鈴薯澱粉のアミログラムがD-グルコースやスクロースなどを添加した場合と比較して著しく異なること¹⁰⁾が関連していると思われる。

糖添加ゲルの領域IとIIIにおける硬化速度定数 (k_I , k_{III}) を Fig. 4 に示した。アルドペントースを添加したゲルについては、 k_I が D-リボース添加ゲル < D-キシロース添加ゲル < L-アラビノース添加ゲル < 対照ゲル、 k_{III} が D-リボース添加ゲル < 対照ゲル < L-アラビノース添加ゲルの順に大きくなり、領域Iおよび領域IIIにおいてもD-リボース添加ゲルは著しく硬化が遅かった。一方、ヘキソースを添加したゲルでは、D-グルコース添加ゲル < 対照ゲル < D-フルクトース添加ゲル < D-ガラクトース添加ゲルの順に k_I が大きく、対照ゲル < D-グルコース添加ゲル < D-フルクトース添加ゲル < D-ガラクトース添加ゲルの順に k_{III} が大きかった。すなわち、D-ガラクトースとD-フルクトースは、領域Iと領域III

において硬化速度を対照ゲルよりも増加させた。

二糖を添加したゲルでは、 k_I がトレハロース添加ゲル < マルトース添加ゲル < スクロース添加ゲル < イソマルチュロース添加ゲル < 対照ゲル < メリビオース添加ゲルの順に大きく、 k_{III} がマルトース添加ゲル < トレハロース添加ゲル < スクロース添加ゲル < イソマルチュロース添加ゲル < 対照ゲル < メリビオース添加ゲルの順に大きかった。すなわち、メリビオースを除く他の二糖は、領域Iと領域IIIにおいて硬化速度を対照ゲルよりも有意に低下させた。2分子のD-グルコースが α -(1→4)グルコシド結合したマルトースと、 α -(1→1) α グルコシド結合したトレハロース、およびD-グルコースとD-フルクトースとが α -(1→2) β グルコシド結合したスクロースと、 α -(1→6)グルコシド結合したイソマルチュロースをそれぞれ添加したゲルの硬化速度を比較すると、構成単糖が同一でもグルコシド結合様式が異なればゲルの硬化に対する抑制効果が異なった。また、D-ガラクトースとD-グルコースとが α -(1→6)グルコシド結合しているメリビオースは、D-ガラクトースやD-フル

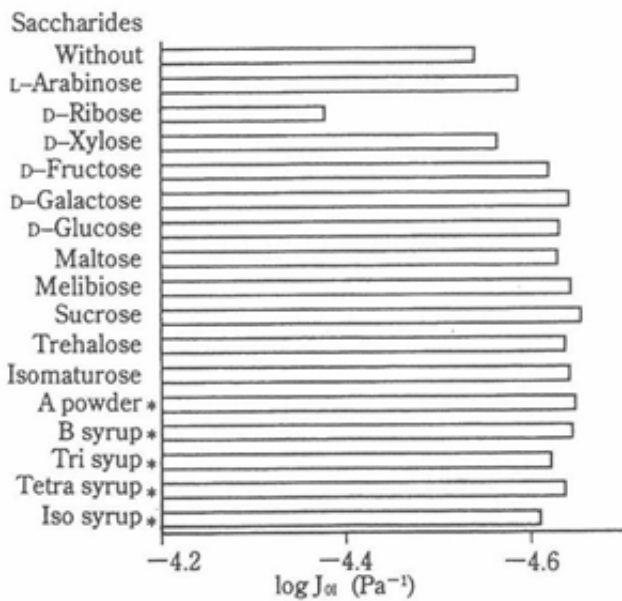


Fig. 3 Initial creep compliance values (J_{0t}) of wheat starch gels in the region I

The compliances were calculated by first-order equation (3).

* See Table 1.

クトースとはほぼ同等に硬化速度を対照ゲルよりも増大させた。このことより、分子中のD-ガラクトースの存在がメリビオースのゲル硬化に対する効果を支配していると思われた。

イソシラップは、イソマルトオリゴ糖を主成分にしマルトオリゴ糖も含んでおり、その二糖（マルトース (G_2 と略記する)、コージビオース、イソマルトース)と三糖（マルトトリス (G_3 と略記する)、パノース、イソマルトトリオース)の合計含量は Table 2 に示したように約 75% である。一方、A パウダーはマルトオリゴ糖のみから構成されており、 G_2 と G_3 の合計含量は約 81% である。この両者はD-グルコースを構成単糖にし、グルコシド結合様式が異なるが二糖と三糖の合計含量からは、かなり類似した組成物である。両者の硬化速度定数に及ぼす影響を比較すると、A パウダー添加区の方がイソシラップ添加区よりも k_1 および k_{III} が小さく、ゲル硬化に対する抑制効果が大きかった。マルトースに対してイソマルトース、マルトトリオースに対してイソマルトトリオースというように純品を用いての検討がさらに必要であるが、澱粉ゲルの硬化に対する抑制効果はマルトオリゴ糖の方がイソマルトオリゴ糖より高いことが示唆された。

また、A パウダー、B シラップ、トリシラップ、テ

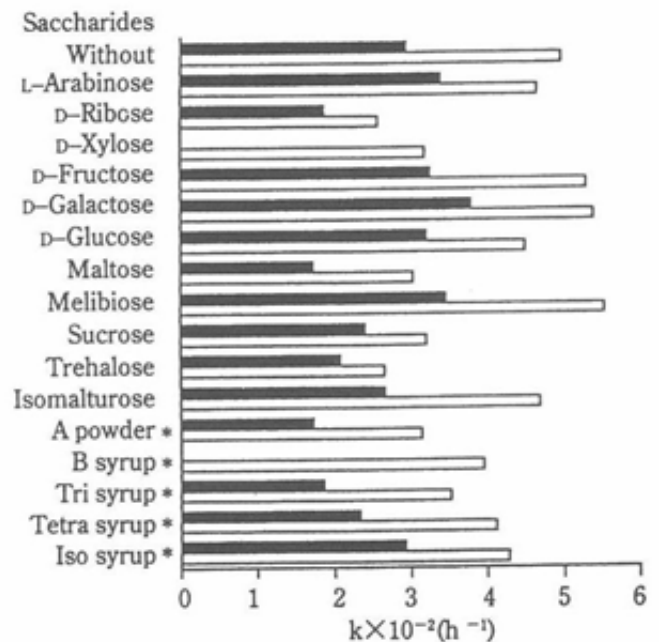


Fig. 4 The hardening rate constants (k_1 , k_{III}) of wheat starch gels in the regions I and III

The regions II and III in gel-hardening process for D-xylose and B syrup-supplemented gels could not be separated.

* See Table 1.

□, k_1 for the region I; ■, k_{III} for the region III.

ラシラップはともにマルトオリゴ糖のみから構成されている。A パウダーは G_2 と G_3 を主成分にし、トリシラップは G_3 を主成分にし、テトラシラップはマルトテトラオースを主成分にしており、B シラップは各重合度のマルトオリゴ糖をほぼ均等に含んでいる。このうち G_2 と G_3 、または G_3 を主成分とするマルトオリゴ糖は、 G_2 と同等に澱粉ゲルの硬化を抑制した。

4. 澱粉ゲル中の水分子の運動性

小麦澱粉分散液を加熱して糊化させると、¹⁷O-NMR 法により測定した水分子の運動性は DSC で測定した糊化開始温度よりやや低い温度から著しく制限される^{(14)~(16)}。そして、澱粉の老化過程における水分子の運動性はさらに小さくなると考えられる。

本報では 2°C で貯蔵した澱粉ゲル中の水分子の運動性を ¹⁷O-NMR 法により評価した。なお、添加する糖には食品工業で多用されているマルトースとスクロース、クリーブ試験で目立って k を増大させたメリビオース、および親水性高分子にとって水の代替水機能が有ると言われているトレハロースを選定した。澱粉老化の進行と共

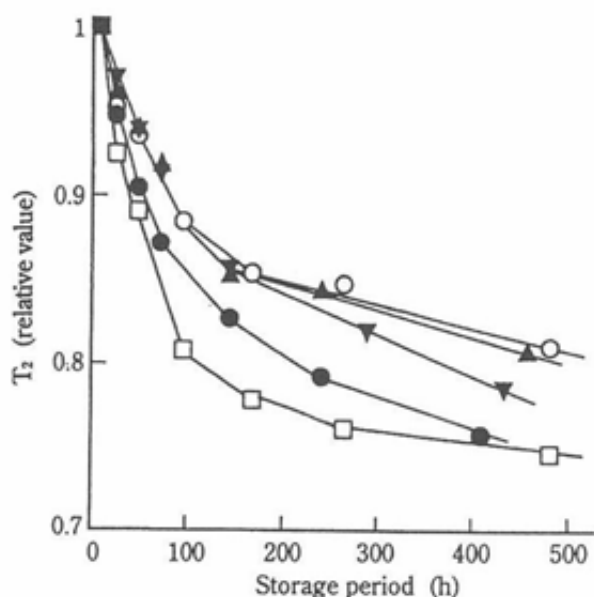


Fig. 5 Changes of relative transverse relaxation time of ^{17}O

The transverse relaxation time (T_2) was expressed as relative value to the initial value. Gels were stored at 2°C . ●, control; ○, gel containing maltose; ▲, gel containing trehalose; ▼, gel containing sucrose; □, gel containing melibiose. The initial T_2 for the five gels was: control, 1.95 ms; maltose, 1.67 ms; trehalose, 1.61 ms; sucrose, 1.65 ms; melibiose, 1.65 ms, respectively.

に ^{17}O シグナルの半値幅は徐々に増大した。これは澱粉鎖の会合の進行によるゲルの網目構造の成長に伴い捕捉される水分子の量が多くなることを示唆している。調製直後のゲル中の水分子の見かけの緩和時間 (T_2) は、対照ゲル (1.95 ms) > マルトース (1.67 ms)、スクロース (1.65 ms)、メリビオース添加ゲル (1.65 ms) \geq トレハロース添加ゲル (1.61 ms) の順に大きく、対照ゲル中の水分子が糖添加ゲル中のそれに比較して動き易いことを示した。このことより糖添加ゲルでは澱粉分子と糖分子によって、対照ゲルでは澱粉分子のみによって水分子の運動性が束縛されていることが考えられた。

Fig. 5 には ^{17}O シグナルの T_2 と 2°C における試料の貯蔵時間との関係を示した。24~96 時間の貯蔵に伴う水分子の T_2 の変化率は、マルトース、トレハロース、スクロース添加ゲル < 対照ゲル < メリビオース添加ゲルの順に大きく、ゲル中の水分子の束縛の進行が速かった。また、それ以降の貯蔵に伴う水分子の T_2 の変化率は、マルトース添加ゲル \leq トレハロース添加ゲル < スクロース

添加ゲル < 対照ゲル < メリビオース添加ゲルの順に大きく、Fig. 4 に示した k の傾向とほぼ対応していた。すなわち、調製直後のゲル中の水分子が束縛されると共に、そしてゲルの貯蔵に伴い水分子がさらに束縛されるのが遅い試料ほど k は小さかった。

したがって、糖による澱粉ゲルの硬化抑制は、ゲル中の水分子の運動性に影響を及ぼして澱粉鎖の会合による水分子の捕捉の進行を抑制し、その結果として澱粉鎖の網目構造の成長を抑制することにより発現されると推察された。

なお、澱粉ゲルの硬化過程にクリープコンプライアンスが、ほぼ一定あるいは緩慢に増加または減少する領域 II が認められる理由を NMR などにより澱粉鎖および水分子の挙動から今後解明する必要がある。

要 約

小麦澱粉 20.6%、糖 14.4% および蒸留水 65.0% からなるゲルを調製し、 2°C で貯蔵した際のゲルの硬化および水分子の運動性に対する糖の添加効果を検討し、次の結果を得た。

1) 糖添加ゲルの硬化過程は、一般に対照ゲル (糖無添加ゲル) と同様に、クリープコンプライアンスが ① 貯蔵数時間まで指数的に減少する過程 (領域 I)、② その後、数時間だけ一定あるいは緩慢に増加または減少する過程 (領域 II)、③ 初期値の延長と見なせる指数関数的に減少する過程 (領域 III)、④ 最終的にさらに緩慢に減少する過程 (領域 IV) とに分けられた。

2) 領域 I における初期クリープコンプライアンスは、D-リボース添加ゲルを除いて大差なく対照ゲルよりも小さかった。D-リボース添加ゲルは、他の糖添加ゲルの約 60% の応力ではほぼ同程度のひずみを示し、著しく柔らかかった。

3) D-リボース、マルトース、トレハロース、スクロース、マルトースとマルトトリオース、あるいはマルトトリオースを主成分とするマルトオリゴ糖は領域 I と領域 III における硬化速度を有意に低下させた。

4) D-フルクトース、D-ガラクトース、メリビオースは、領域 I と領域 III における硬化速度を対照ゲルよりもむしろ増加させた。

5) 二糖およびオリゴ糖では、構成単糖が同一でもグルコシド結合様式により澱粉ゲルの硬化抑制能が異なった。

6) ゲル中の水分子の運動性を ^{17}O -NMR 法によって測定したところ、 2°C での貯蔵の経時に伴う T_2 の変化

率は、マルトース添加ゲル≦トレハロース添加ゲル<スクロース添加ゲル<対照ゲル<メリビオース添加ゲルの順であった。

7) 硬化速度定数は調製直後のゲル中の水分子が束縛されると共に、ゲルの貯蔵に伴い水分子がさらに束縛されるのが遅い試料ほど小さかった。

本報告をまとめるに当たって種々ご指導、ご鞭撻して下さった愛知県食品工業技術センター 加藤 熙所長ならびに杉本勝之前所長に深謝します。また、貴重な糖の提供と分析をして下さった日研化学(株)、三菱化学(株)、日本食品化工(株)、(株)林原の各社に厚くお礼を申し上げます。

文 献

- 1) WARD, K.E.J., HOSENEY, R.C. and SEIB, P.A. : *Cereal Chem.*, 71, 150 (1994).
- 2) I'ANSON, K.J., MILES, M.J., MORRIS, V.J., BESFORD, L.S., JARVIS, D.A. and MARSH, R.A. : *J. Cereal Sci.*, 11, 243 (1990).
- 3) CAIRNS, P., I'ANSON, K.J. and MORRIS, V.J. : *Food Hydrocolloids*, 5, 151 (1991).
- 4) KATSUTA, K., NISHIMURA, A. and MIURA, M. : *Food Hydrocolloids*, 6, 387 (1992).
- 5) MIURA, M., NISHIMURA, A. and KATSUTA, K. : *Food Structure*, 11, 225 (1992).
- 6) KATSUTA, K., NISHIMURA, A. and MIURA, M. : *Food Hydrocolloids*, 6, 399 (1992).
- 7) 釘宮正往・前梶健治・酒井宏美 : 広島県食品工業試験場研究報告, 14, 1 (1977).
- 8) 林原生物化学研究所 : 餅生地への各種糖類の応用(資料) (1987).
- 9) 釘宮正往・酒井宏美 : 広島県食品工業試験場研究報告, 13, 19 (1974).
- 10) 長谷 幸・川村 潮・安井 健 : 食総研報, 38, 73 (1981).
- 11) KOHYAMA, K. and NISHINARI, K. : *J. Agric. Food Chem.*, 39, 1406 (1991).
- 12) 天野武雄・林 明史・三浦 靖・石田欽一・大島克己 : 応用糖質科学, 42, 355 (1995).
- 13) SPIES, R.D. and HOSENEY, R.C. : *Cereal Chem.*, 59, 128 (1982).
- 14) CHINACHOTI, P., KIM-SHIN, M.-S., MARI, F. and LO, L. : *Cereal Chem.*, 68, 245 (1991).
- 15) LIM, H., SETSER, C.S., PAUKSTELIS, J.V. and SOBCZYNSKA, D. : *Cereal Chem.*, 69, 382 (1992).
- 16) LIM, H., SETSER, C.S. and PAUKSTELIS, J.V. : *Cereal Chem.*, 69, 387 (1992).
- 17) KATSUTA, K., MIURA, M., and NISHIMURA, A. : *Food Hydrocolloids*, 6, 187 (1992).
- 18) RICHARDSON, S.J. : *J. Food Sci.*, 53, 1175 (1988).
- 19) SOBCZYNSKA, D., SETSER, C., LIM, H., HANSEN, L. and PAUKSTELIS, J. : in "NMR Application in Biopolymers", Basic Life Science Vol. 56, ed. by FINLEY, J.W., SCHMIT, S.J. and SERIANNI, A.S., (Plenum Press, New York), p. 461 (1990).

(平成8年3月6日受付, 平成8年10月18日受理)