

小麦澱粉ゲルの硬化に対する糖アルコールの抑制作用[†]

天野武雄*・三浦 靖**・林 信一***・****

Retardation Effects of Sugar Alcohols on Hardening of Wheat Starch Gels

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

Takeo AMANO*, Makoto MIURA** and Shin-ichi HAYASHI***・****

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

** Faculty of Agriculture, Iwate University, 3-18-8, Ueda, Morioka-shi, Iwate 020

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

**** Present address: Snow Brand Rolly Co., Ltd., 2-8-5, Marunouchi,
Naka-ku, Nagoya-shi, Aichi 460

The influences of sugar alcohols on hardening and water mobility of wheat starch gels stored at 2°C were investigated by kinetic treatment on rheological parameters (creep compliance) and by ¹⁷O-NMR technique. In general, the hardening process of sugar alcohols-supplemented gels could be separated into the four regions similar to that of saccharides-supplemented gels in the previous report. The initial creep compliance (J_{0t}) of all the sugar alcohols-supplemented gels became smaller than that of control gels, indicating that the gels became harder. Sugar alcohols-supplemented gels also appeared to be harder than the saccharides-supplemented gels in the most cases. Commercial hydrogenated malto-oligosaccharides and hydrogenated isomalto-oligosaccharides reduced the hardening rate constant, but meso-erythritol, D-xylitol, D-arabitol, D-ribitol and D-sorbitol increased the constant compared with the control gels. Apparent transverse relaxation time T_2 was reduced by addition of meso-erythritol, maltitol, D-sorbitol and D-arabitol compared with the control gels, and the values gradually decreased during the storage period. But no remarkable differences were observed among the effects of sugar alcohols on T_2 during storage, gel hardening rate and water mobility in the gel could not be related clearly. (Received Dec. 4, 1996; Accepted Mar. 25, 1997)

澱粉を多く含む加工食品は、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し、食品における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、澱粉の種類、貯蔵温度、水分含量、糊化の程度、共存物質の種類や量などが密接に関係している。従

来、饅頭や餅菓子などの和菓子、スポンジケーキなどの洋菓子には多量のスクロースが添加され、澱粉の老化による硬化を抑制してきた。しかし、近年の菓子などに見られる甘さ離れや肥満、虫歯予防などの観点からスクロースの多量使用は避けられる傾向にある。そこで、こ

[†] ポリオールによる澱粉の老化抑制 (第3報) (前報, 文献¹⁾)

* 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)

** 岩手大学農学部 (〒020 岩手県盛岡市上田 3-18-8)

*** 名城大学農学部 (〒468 名古屋市天白区塩釜口 1-501)

**** 現在, 雪印ローリー株式会社 (〒460 名古屋市中区丸の内 2-8-5)

れに代わる低甘味で低エネルギーの糖や糖アルコールが開発され、広く利用されるようになってきている。

糖による澱粉の老化抑制については、著者らが小麦澱粉ゲルに対する各種の糖の硬化抑制効果を検討し、D-リボース、マルトース、トレハロース、マルトトリオースなどがスクロースよりも有効であることを前報¹⁾で報告した。

糖アルコールによる澱粉の老化抑制については、釘宮ら²⁾が白玉粉ゲルについて検討し、D-ソルビトールは硬化にほとんど影響を与えなかったが、D-キシリトールは硬化を著しく促進したと報告している。また、長谷ら³⁾はD-キシリトール、D-ソルビトール、マルチトールを添加した馬鈴薯澱粉ゲルおよびトウモロコシ澱粉ゲルについて、0°Cと30°Cで貯蔵してジアスターゼ糖化法により澱粉糊化度を測定し、これらのゲルは対照ゲルよりも糊化度が高く、糖アルコールが老化を抑制することを報告している。餅粉、糖アルコール、水を同重量で配合した餅生地⁴⁾を4°Cで貯蔵すると、大略、低糖化還元水飴⁵⁾ ≧ 高糖化還元水飴⁶⁾ > マルチトール > D-ソルビトールの順に試料の硬化を抑制することが報告されている。KATSUTAら⁷⁾は稷米澱粉ゲルに対する糖アルコールの硬化抑制効果を系統的に検討し、D-キシリトール、D-ソルビトール、D-ガラクトールが対応する単糖よりもゲルの硬化を抑制し、糖アルコール添加ゲルの硬化速度定数が単糖添加系の約2/3であること、およびマルトースとマルチトール、マルトトリオースとマルトトリイトールの添加効果をそれぞれ比較し、糖の方が糖アルコールより硬化抑制効果が大きいことを報告している。このように、対象となる澱粉ゲルによって糖アルコールの硬化抑制効果が著しく異なっている。また、加工食品に多用される小麦澱粉については、そのゲルに対する糖アルコールの硬化抑制効果は系統的に検討されていない。そこで、本報では小麦澱粉ゲルに対する単糖由来の5種類の糖アルコール、二糖由来の糖アルコールであるマルチトール、前報¹⁾で使用したマルトオリゴ糖組成物AおよびB、イソマルトオリゴ糖組成物を還元したものの合計9種類の糖アルコールの硬化抑制効果を比較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

小麦澱粉は既報⁸⁾の実験で使用した試料と同一の田島製粉(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。また、使用した糖アルコールをTable 1に示した。

糖アルコールの水分含量は、真空乾燥法で測定した。すなわち、粉体試料の場合には予め恒量とした秤量瓶に約0.5~1g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。

還元オリゴ糖組成物としては、還元マルトオリゴ糖組成物Aシラップ(以下、還元Aシラップと呼ぶ、前報¹⁾に記載のデキストロース当量DE45の直鎖オリゴ糖「オリゴトース」を還元したもので日研化成(株)製)、還元マルトオリゴ糖組成物Bシラップ(以下、還元Bシラップと呼ぶ、前報¹⁾に記載のDE30のマルトオリゴ糖組成物を還元したもので日研化成(株)製)、還元イソマルトオリゴ糖組成物シラップ(以下、還元イソシラップと呼ぶ、前報¹⁾に記載のDE43の分岐オリゴ糖である昭和産業(株)製の分岐オリゴ糖「イソマルト900」を還元したもので日研化成(株)製)をそれぞれ用いた。これらの還元オリゴ糖組成物の組成をTable 2に示した。なお、分析は日研化学(株)で行ったものである。

2. 澱粉ゲルの調製法

前報¹⁾に記載の方法と同様に、三段階の加熱処理をして小麦澱粉(乾物)20.6g、糖アルコール(乾物)14.4gおよび蒸留水65.0gからなる糖アルコール添加ゲル、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。

澱粉分散液を加熱処理する際に澱粉の沈降を抑制する目的で、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は、前報¹⁾と同様にして振盪恒温水槽の温度を対照ゲル(糖アルコール無添加)の場合には59°Cに設定して4分間行い、糖アルコール添加ゲルの場合には65°Cに設定して振盪時間を3~4分間の範囲で適宜実施した。得られたゲルを20°Cの恒温水槽中で15分間冷却した後に、ゲルの幾何学的な中心点が6分以内で2°Cに達するように2°Cの恒温水槽中で急冷し、同温度の超低温恒温器(PG-2G型、精密内槽付、タバイエスベック(株)製)内で所定時間だけ貯蔵して硬化させた。

3. クリーブ試験

前報¹⁾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 12.8 φ mm × 10 mm 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-96 L-0.65 CS, 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 1.96 N のロードセルおよび円柱型プランジャー (16 φ mm) を装着した単軸圧縮・引張型レオメータ (レオナー RE 3305 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パーセット (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の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 10 mm · s⁻¹ の速さで応力とひずみとの線形性範囲内の力を瞬時に加え, 力を 300 秒間加え続けた。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。

4. クリープコンプライアンスの速度論的解析

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, 澱粉ゲルの粘性性に対する測定時間の影響をできる限り消去するため, 本研究でのクリープコンプライアンス (J) を次式のように定義した⁹⁾。

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

ここで, J_{tm} は試料に力を加えてから t_m (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。

まず, 澱粉ゲルの硬化過程を領域分けせず一つの反応速度式で近似するために, 次式で表される二次反応速度式¹⁰⁾ の適合性を検討した。

$$J^{-1} = J_0^{-1} + J_0^{-1} kt \quad (2)$$

ここで, J_0 はクリープコンプライアンス初期値, J は貯蔵時間 t における試料のクリープコンプライアンス, k は反応速度定数 (以後, 硬化速度定数と呼ぶ) である。

次に, 前報¹⁾と同様に各ゲルの領域 I ~ IV のクリープコンプライアンスの貯蔵時間に伴う変化を次式で定義した一次反応速度式で近似した。

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

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

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

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

$$t_3 < t \quad (6)$$

ここで, 領域 I ~ IV の硬化速度定数がそれぞれ $k_I \sim k_{IV}$, 各領域におけるクリープコンプライアンス初期値がそれぞれ $J_{0I} \sim J_{0IV}$, 領域 I ~ III の終了時間がそれぞれ t_1, t_2, t_3 である。

5. ¹⁷O-NMR 測定

澱粉ゲルは前述と同様の方法で調製した。ただし, 微量の Mn, Co, Fe, Ni などの常磁性金属イオンや反磁性金属イオンの存在によって横緩和時間が変わることが知られている¹¹⁾ ので, meso- エリスリトールは食品用途品ではなく高純度試薬 (Jassen Chimica 社製), D- ソルビトールは一級試薬ではなく高純度試薬 (Merck 社製) をそれぞれ用いた。

¹⁷O の天然同位体存在比が 0.037% と極端に低いので, 核磁気共鳴 (NMR) 測定にはシグナルの積算に長時間を必要とするため, 25% の H₂¹⁷O (Isotec Inc. 社製) を添加した蒸留水を用い, バイレック製の NMR 用試料管 (外径 10 φ mm × 210 mm) 中に高さ 40 mm のゲル (H₂¹⁷O の終濃度 0.5%) 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三段階目の加熱処理時 (95°C, 90 分間) には, 水分の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) をゲルの表面を被覆する量だけ滴下した。¹⁷O-NMR 測定において, 澱粉ゲル中の水分子の ¹⁷O シグナルの線幅が中性付近で ¹⁷O と ¹H とのスピン結合により広がる¹²⁾ 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 4096 回積算した。得られた ¹⁷O シグナルの半値幅 ($\Delta \nu_{\text{obs}}$) を求め, 次式により見かけの横緩和時間 (T_2) を求めた。

$$T_2 = (\pi \cdot \Delta \nu_{\text{obs}})^{-1} \quad (7)$$

実験結果および考察

1. 小麦澱粉ゲルの硬化過程

対照ゲル, および糖アルコール添加ゲルのうちで典型的なクリープコンプライアンス変化を呈した meso- エリスリトール添加ゲル, D- ソルビトール添加ゲル, 還元 A シラップ添加ゲルについて, クリープコンプライアンス (J) と 2°C での貯蔵時間との関係を Fig. 1 に示した。いずれの硬化過程も前報¹⁾と同様に 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

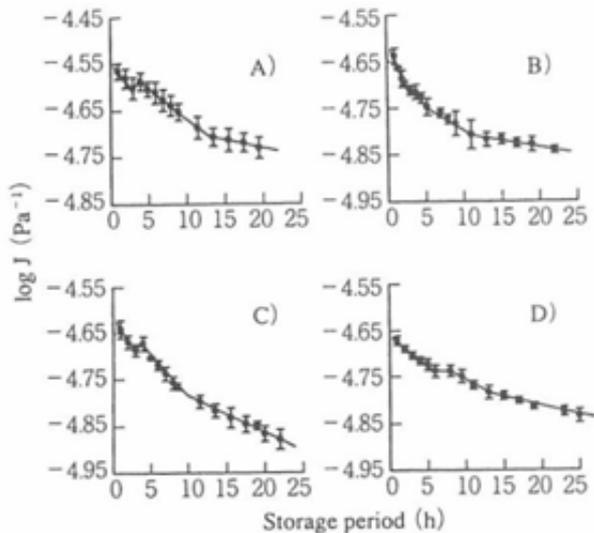


Fig. 1 Creep compliance of sugar alcohol-supplemented wheat starch gels stored at 2°C

Wheat starch gels were prepared from 20.6% wheat starch, 14.4% sugar alcohol 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 cut into cylindrical form (12.8 ϕ mm \times 10 mm). Creep measurements were carried out under uniaxial compression for 300 s. The standard deviation of replicate measurements were represented by vertical bars. A) Control gel, B) *meso*-Erythritol containing gel, C) D-Sorbitol containing gel, D) H-A syrup containing gel.

ルの調製直後から約3~6時間までは指数関数的に減少した(領域I)。その後0.5~2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。硬化過程が4段階で進む機構は、KEETELSら¹³⁾が報告している澱粉ゲルの硬化機構を参考にすれば次のように推察される。まず澱粉ゲルの力学特性は、ゲルの連続相であるアミロースマトリックスとこれに分散している膨潤した澱粉粒の力学特性、ならびに澱粉粒間の接合程度に依存すると考える。領域I~領域IIIは、主にゲルの連続相でアミロースの再配列や凝集や再結晶化が起きる過程であり、種々の因子の影響を受けやすいと考えられる。溶質の共存によりアミロースの

水和状態が変化したり、澱粉の種類により澱粉粒から溶出するアミロースの量や鎖長が異なるので、領域IIに見られるように力学特性が試料に特異な挙動を示す。領域IVは主にゲルの連続相に分散した澱粉粒中でのアミロペクチンの再配列や凝集や部分的な再結晶化、および澱粉粒間の水素結合による相互作用が生じる過程と考えられる。いずれにせよNMR (¹H-NMR, ¹⁷O-NMR, ²H-NMR) や示差走査熱量測定(DSC)、誘電緩和法、電子スピン共鳴(ESR)法などの測定法により水分子の運動性や結合水量について、¹³C-NMR法や小角X線散乱法、小角中性子線散乱法などにより澱粉鎖自体の運動性や会合構造について、さらに走査型電子顕微鏡(SEM)観察などによるゲル構造について様々な面から検討しなければ結論できない。

Table 1 Sugar alcohols supplemented to wheat starch gels

Sugar alcohol	Grade ^{*1}	Provider ^{*5}	Moisture (%)
<i>meso</i> -Erythritol ^{*1}	CP	1), 7)	0.1
<i>meso</i> -Erythritol ^{*2}	GR	2)	0.0
D-Arabitol	GR	3)	0.0
D-Ribitol	GR	3)	0.0
D-Xylitol	GR	3)	0.1
D-Sorbitol ^{*1}	EP	4)	0.9
D-Sorbitol ^{*2}	GR	5)	0.0
Maltitol	GR	6)	0.0
H-A syrup ^{*3}	CP	7)	28.7
H-B syrup ^{*3}	CP	7)	30.1
H-Iso syrup ^{*3}	CP	7)	24.6

Abbreviations are as follows: H-A syrup, Hydrogenated malto-oligosaccharides A syrup; H-B syrup, Hydrogenated malto-oligosaccharides B syrup; H-Iso syrup, Hydrogenated iso-malto-oligosaccharides syrup

^{*1} Used for creep test

^{*2} Used for NMR measurement

^{*3} Sugar alcohol compositions are shown in Table 2.

^{*4} GR, guaranteed reagent; EP, extra pure reagent; CP, commercial product.

^{*5} 1) Mitsubishi Chemicals Corp., 2) Jassen Chimica Co., Ltd., 3) Funakoshi Pharmaceutical Co., Ltd., 4) Nacalai Tesque Co., Ltd., 5) Merck Co., Ltd., 6) Hayashibara Co., Ltd., 7) Nikken Fine Chemical Co., Ltd.

Table 2 Compositions of commercial sugar alcohols

Sugar alcohol	Sugar alcohol composition (%(w/w))*2								
	DP1*3	DP 2	DP 3	DP 4	DP 5	DP 6	DP 7	DP 8~DP 13	DP 14≤
H-A syrup*1	4.2	34.0	42.9	1.5	3.9	9.6	3.9	ND*4	ND*4
H-B syrup*1	9.5	13.3	12.9	6.3	11.1	9.4	5.0	3.2~1.2 (each)	20.1
H-Iso syrup*1	5.2	44.5*5	31.1*6	13.2	4.5	1.1	ND*4	0.4	ND*4

*1 See Table 1 for abbreviations.

*2 On dry sugar alcohol basis. Data were obtained from Nikken Chemical Co., Ltd.

*3 Degree of polymerization of glucose unit. The terminal reducing D-glucose unit was hydrogenated.

*4 Not determined.

*5 Maltitol 8.1%, hydrogenated kojibiose 10.1% and isomaltitol 26.3%.

*6 Maltotriitol 1.0%, hydrogenated panose 19.1% and isomaltotriitol 11.0%.

Table 3 Duration times of each hardening region of gels stored at 2°C

Sugar alcohol	Duration time (h)		
	Region I	Region II	Region III
Without (Control)	3	1	9.5
meso-Erythritol	2.75	1	1.5
D-Arabitol	3	3.5	7.5
D-Ribitol	4.25	3.5	4.5
D-Xylitol	2	3	1.5
D-Sorbitol	3	0.5	6
Maltitol	6	3	2.5
H-A syrup*1	6	2	5
H-B syrup*1	2	1	6.5
H-Iso syrup*1	6	2	8.5

*1 See Table 1 and 2 for the abbreviations and compositions of sugar alcohols.

糖アルコール添加ゲルについて、硬化過程における各領域の継続時間を Table 3 にまとめた。継続時間は添加する糖アルコールの種類によって領域 I で 2~6 時間、領域 II で 0.5~3.5 時間、領域 III で 1.5~8.5 時間というように幅広く異なった。

2. 小麦澱粉ゲルの硬化の速度論的解析

Fig. 2 の A)~D) の中で二次反応速度式でよく近似できたのは D-ソルビトール添加ゲル (C) のみであった。対照ゲル (A) と還元 A シラップ添加ゲル (D) は適合性が良好ではなく、meso-エリスリトール添加ゲル (B) は全く近似できなかった。小麦澱粉ゲルの場合には、対照ゲル、前報¹⁾で報告した糖添加ゲルおよび本報での糖アルコール添加ゲルにおいて、硬化過程の初期に一時的な

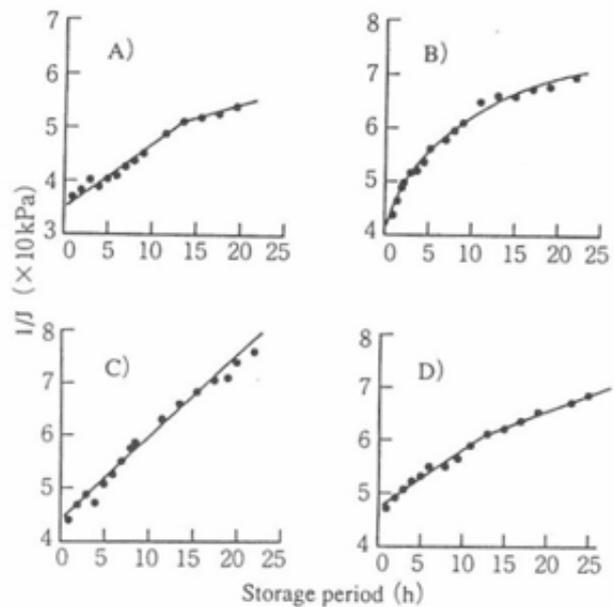


Fig. 2 Graphical representation of gel hardening behavior according to the second-order kinetic equation

Data were treated with the second-order kinetic equation defined as $J^{-1} = J_0^{-1} + J_0^{-1} kt$ (equation 2 in the text). Closed circles show the values obtained from creep compliance data. A) Control gel, B) meso-Erythritol-supplemented gel, C) D-Sorbitol-supplemented gel, D) H-A syrup-supplemented gel.

軟化過程が存在すること、本実験における試料の貯蔵時間すべてのクリープコンプライアンスを一つの反応速度式で統一的に近似できなかったことから、前報¹⁾と同様にクリープコンプライアンスを 4 領域に分けて各領域に

ついて一次反応式を用いて解析した。

本論文では、糖アルコールによる澱粉ゲルの硬化抑制効果を効率よく比較するために、ゲル硬化の初期から中期にかけての比較的継続時間が長い領域 I および領域 III について比較した。糖アルコール添加ゲルの領域 I におけるクリープコンプライアンス初期値 (J_{01}) の対数値を Fig. 3 に示した。なお、対応する糖の添加効果と比較するために前報¹⁾で報告した糖添加ゲルの値も併記した。D-リボース添加ゲルの J_{01} が他のゲルよりも著しく大きく、柔らかくなった¹⁾が、他の糖および糖アルコールを添加した澱粉ゲルの値は全て対照ゲルよりも小さくなり硬くなった。しかも、糖アルコール添加ゲルは、対応

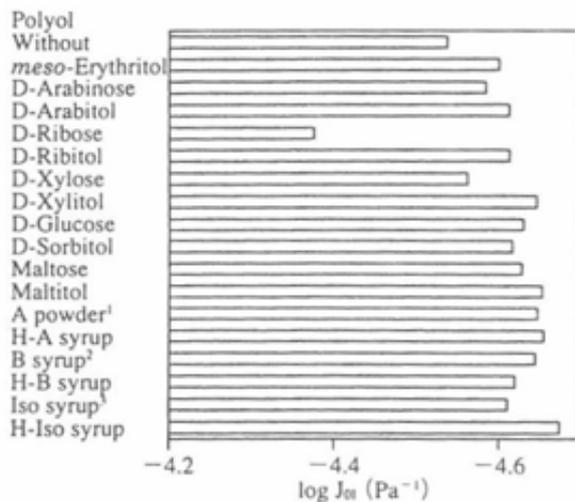


Fig. 3 Initial creep compliance values (J_{01}) of wheat starch gels in the region I

The compliance data were treated by the first-order kinetic equation (equation 3 in the text). Data of saccharides-supplemented gels were cited from the previous paper¹⁾. Abbreviations are the same as those in Table 1.

¹ Malto-oligosaccharides A powder. Its main components were 35.0% maltose and 45.6% maltotriose. H-A syrup was derived from this oligosaccharides.

² Malto-oligosaccharides B syrup. Its main components were 12.1% maltose, 12.9% maltotriose and 11.2% maltopentaose. H-B syrup was derived from this oligosaccharides.

³ Isomalto-oligosaccharides syrup. The main components of this oligosaccharides were 29.5% isomaltose, 16.0% panose and 10.0% isomaltotriose. H-Iso syrup was derived from this oligosaccharides.

する糖添加ゲルに比較して J_{01} が一般に小さく硬くなる傾向を示した。しかし、D-ソルビトール添加ゲルとグルコース添加ゲル、還元 B シラップ添加ゲルと B シラップ添加ゲルをそれぞれ比較した場合、糖アルコール添加ゲルの J_{01} の方が大きく柔らかかった。また、糖アルコール添加ゲルで最も硬いのは還元イソシラップ添加ゲルであり、最も柔らかいのは meso- エリスリトール添加ゲルであった。

Fig. 4 に糖アルコール添加ゲルの硬化速度定数を示した。領域 I における硬化速度定数 (k_I) は、還元 A シラップ添加ゲル < 還元イソシラップ添加ゲル < マルチトール添加ゲル < 対照ゲル < D-アラビトール添加ゲル、D-ソルビトール添加ゲル < D-リビトール添加ゲル、還元 B シラップ添加ゲル < D-キシリトール添加ゲル < meso- エリスリトール添加ゲルの順に大きかった。また、領域 III における硬化速度定数 (k_{III}) は、還元 A シラップ添加ゲル < 還元イソシラップ添加ゲル < 対照ゲル < D-アラビトール添加ゲル、D-リビトール添加ゲル、マルチトール添加ゲル < 還元 B シラップ添加ゲル < D-ソルビトール添加ゲル < D-キシリトール添加ゲル < meso- エリスリトール添加ゲルの順に大きかった。このように糖アルコールの種類によって硬化速度定数の大きさ順番が k_I と k_{III} で異なるものが存在するが、その理由は主にゲルの連続相でアミロースの再配列や凝集や再

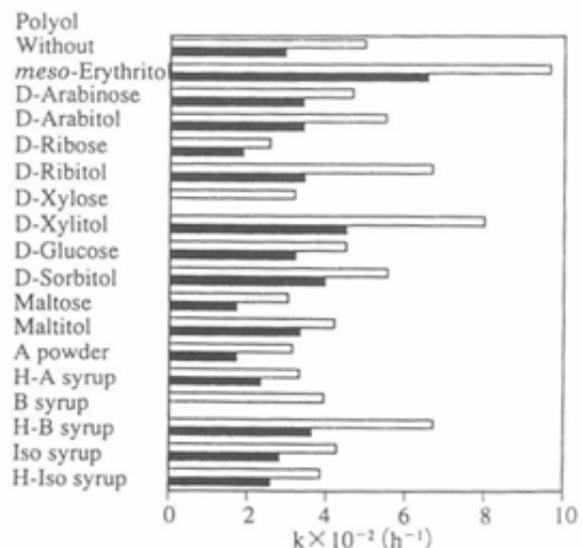


Fig. 4 Hardening rate constants of wheat starch gels in the regions I and III

□, k_I for region I; ■, k_{III} for region III. Abbreviations are the same as those in Fig. 3.

結晶化が起きる過程であると考えられる領域 I ~ 領域 III において, 糖アルコールの種類によりアミロースの水和状態が変化するためにゲル連続相でのアミロースの再配列や凝集や再結晶化の程度が異なるためと考えられる。 k_1 および k_{II} ともに対照ゲルに比較して小さいものは, 還元 A シラップ添加ゲルと還元イソシラップ添加ゲルのみであった。一方, *meso*-エリスリトール添加ゲルは対照ゲルに比較して硬化が著しく速く, D-キシリトール添加ゲルがこれに次いだ。還元 A シラップの主成分は, Table 2 に示したようにマルチトールとマルトリイトールであり, 両者で糖アルコール組成の 77% を占める。マルチトール添加ゲルの硬化速度定数を対照ゲルのそれと比較すると, k_1 が対照ゲルより小さく, k_{II} が逆に対照ゲルの値より若干大きい, 対照ゲルとほぼ同程度の硬化速度であると見なせる。したがって, 還元 A シラップ中に約 43% 含まれるマルトリイトールが硬化速度定数 k_1 および k_{II} を対照ゲルより小さくし硬化を遅延していると考えられる。一方, 還元イソシラップは組成が複雑なため, 現段階ではゲル硬化を効果的に抑制する成分の特定が不可能であり, 今後の課題である。

小麦澱粉ゲルに対する糖と糖アルコールの硬化抑制効果を比較すると, 本研究で用いた還元イソシラップと前報¹⁾で用いたイソシラップを除いて, 一般に糖の方が対応する糖アルコールより硬化速度定数 (k_1, k_{II}) を減少させ, ゲル硬化を抑制した。

これらの結果は他の研究^{2)~4)}での結果と異なる点が多いが, その理由として第一に使用している澱粉の種類および濃度の違いが考えられる。澱粉の種類が違えば糊化の際に澱粉粒から溶出するアミロースの量や鎖長, ゲル連続相に分散する澱粉粒の大きさ, 澱粉粒に残存するアミロペクチンの量や分子構造 (分岐の頻度, 平均の直鎖長) が異なると考えられる。澱粉の濃度が異なれば澱粉粒の膨潤状態が変化し, 連続相に存在するアミロースの量も変化すると予想される。第二に水に対する糖アルコール濃度の違いが考えられる。澱粉-糖アルコール-水の 3 成分系では, 澱粉と糖アルコールとが競争的に水を奪い合うので, 両者の水和状態が系の糖アルコール濃度により変化することが予想される。したがって, 同じ糖アルコールであっても実験系によってはゲルの硬化に対する挙動が異なることがある。本研究でも澱粉の濃度依存性, 糖アルコールの濃度依存性の検討が必要であり, 今後の課題である。

3. 澱粉ゲル中の水分子の運動性

前報¹⁾では, 小麦澱粉ゲル中の水分子の運動性が糖添

加により低下すること, 2°C で貯蔵したゲルの硬化速度定数はゲル中の水分子の動きが束縛される度合いの進行が遅いものほど小さくなることを報告した。糖アルコールを添加した場合においても同様な挙動を示すかを, 低エネルギーで低甘味の甘味剤として最近では種々の食品に利用されるようになった 4 価アルコールの *meso*-エリスリトールと 5 価アルコールの D-アラビトール, ならびに従来から様々な加工食品に利用されている 6 価アルコールの D-ソルビトール, 低エネルギーでスクロースに近い甘味質を有する甘味剤であるマルチトールについて, ¹⁷O-NMR 法により水分子の運動性を評価した。Fig. 5 には, 澱粉ゲル中の水に由来する ¹⁷O シグナルの見かけの横緩和時間 (T_2) と試料の 2°C における貯蔵時間との関係を示した。ゲルの調製直後では, いずれの糖アルコール添加ゲルの T_2 も対照ゲルの値より小さく, 水分子が束縛されていた。また, ゲルを 2°C で貯蔵すると澱粉の老化の進行と共に ¹⁷O の T_2 が低下し, 澱粉鎖会合の進行によるゲル網目構造の成長に伴って水分子の運動性が低下することを示唆していた。貯蔵初期の領域 I におけるゲルの硬化速度定数 (k_1) は Fig. 4 に示した

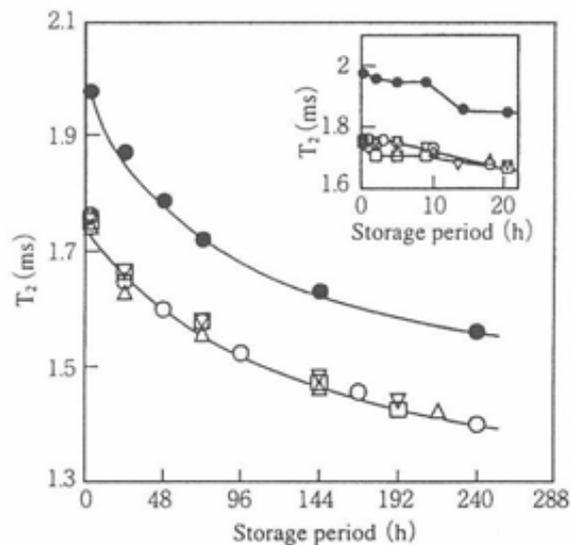


Fig. 5 Changes in apparent transverse relaxation time (T_2) of ¹⁷O-signal

Gels were stored in NMR tubes (10φmm×210 mm) at 2°C. T_2 was calculated from the half-height of ¹⁷O-signal at 25°C. Upper graph represents a magnification of the data in the short storage period.

●, Control gel; ○, *meso*-Erythritol-added gel; △, Maltitol-added gel; ▽, D-Sorbitol-added gel; □, D-Arabitol-added gel.

ように、マルチトール添加ゲル<対照ゲル<D-アラビトール添加ゲル、D-ソルビトール添加ゲル<meso-エリスリトール添加ゲルの順に大きく、貯蔵中期の領域Ⅲの硬化速度定数 (k_H) は対照ゲル<D-アラビトール添加ゲル、マルチトール添加ゲル<D-ソルビトール添加ゲル<meso-エリスリトール添加ゲルの順に大きいというように、添加する糖アルコールの種類によりゲル硬化速度に顕著な差異が認められた。しかし、 ^{17}O -NMRによる T_2 の経時的な変化には顕著な差異が認められなかった。このことより、小麦澱粉ゲルの硬化に対する糖アルコールの効果が、前報¹⁾で報告した糖の場合とは異なり、ゲル中の水分子の運動性のみからは説明できないと考えられた。他の要因としては、澱粉の構成単位であるグルコースと添加した糖アルコール分子との複合体形成が考えられる。TOMASIKら¹⁴⁾が、トウモロコシ澱粉について単糖、二糖、三糖との複合体形成を糖の変旋光の速度に及ぼす澱粉の影響、および澱粉ゾルの粘度に及ぼす糖の影響から検討しているからである。そして、この複合体形成が澱粉の膨潤、および糖分子と澱粉のグルコース単位との立体配座的な適合性に支配されていることを報告している。糖は環状構造のピラノースまたはフラノースを構成単位にしている。一方、糖アルコールは一部を除き単糖由来のものは直鎖構造、二糖およびオリゴ糖由来のものは環状構造の糖を基本骨格として末端に単糖由来の糖アルコールが結合した構造をとっている。このように糖と糖アルコールとは分子構造が異なるが、糖の場合と同様に糖アルコール分子と澱粉のグルコース単位との複合体形成が考えられ、この複合体が澱粉鎖の再配列や凝集・再結晶化の立体障害となる可能性がある。いずれにせよ、澱粉の老化に及ぼすポリオール(糖、糖アルコール)の影響の統一的な見解を得るためには、澱粉の種類と濃度、添加するポリオールの種類と濃度について系統的な検討を行う必要がある。

meso-エリスリトールによる澱粉ゲルの硬化促進作用は、老化を促進させる食品加工(例えば米菓用餅生地や春雨)への応用が期待される¹⁵⁾。また、硬化促進の機作を電子顕微鏡による澱粉ゲルの構造観察や ^{13}C -NMRによる澱粉鎖の運動性の評価などにより明らかにすることは食品工業上でも重要であろう。

要 約

小麦澱粉 20.6%、糖アルコール 14.4% および蒸留水 65.0% からなるゲルを調製し、2°C で貯蔵した際の澱粉ゲルの硬化に及ぼす糖アルコールの効果がゲルの硬化と

ゲル中の水分子の運動性について検討し、次の結果を得た。

1) 糖アルコール添加ゲルの硬化過程は、対照ゲル(小麦澱粉 24.1%、蒸留水 75.9%)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)、その後、数時間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的に減少する過程(領域Ⅲ)、最終的にさらに緩慢に減少する過程(領域Ⅳ)に分けられた。

2) 領域Ⅰのクリープコンプライアンス初期値は、糖アルコールを添加することによって対照ゲルの値よりも小さくなった。糖アルコールとそれに対応する糖の添加効果を比較すると、一般に糖アルコールの方がクリープコンプライアンスを小さくし、ゲルを硬くした。

3) ゲルの硬化過程において、領域Ⅰと領域Ⅲの双方の硬化速度を対照ゲルより低下させた糖アルコールは、還元マルトオリゴ糖組成物 A シラップ(主成分は、マルチトール 34.0%、マルトトリイトール 42.9%)、還元イソマルトオリゴ糖組成物シラップ(主成分は、還元コウジビオース 10.1%、イソマルチトール 26.3%、還元パノース 19.1%、イソマルトトリイトール 11.0%)であった。還元マルトオリゴ糖組成物 A シラップにおいては、マルトトリイトールが硬化速度を有意に低下させていると考えられた。

4) 領域Ⅰと領域Ⅲの双方の硬化速度を対照ゲルよりも増加させた糖アルコールは、meso-エリスリトール、D-キシリトール、還元マルトオリゴ糖組成物 B シラップ(重合度 1~6 の還元マルトオリゴ糖を約 10% ずつ含有するもの)、D-リビトール、D-アラビトール、D-ソルビトールであった。

5) 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、見かけの緩和時間(T_2)はmeso-エリスリトール、マルチトール、D-ソルビトール、D-アラビトールの添加によって対照ゲルよりも減少した。また、ゲルを2°Cで貯蔵すると T_2 は次第に小さくなり、水分子の運動性が徐々に制限されていった。しかし、 T_2 の経時的変化に対する4種類の糖アルコールの添加効果に顕著な差が見られず、澱粉ゲルの硬化に対する糖アルコールの効果がゲル中の水分子の運動性のみからは説明できなかった。しかし、澱粉の構成単位であるグルコースと糖アルコール分子との複合体形成による澱粉鎖の再配列や凝集・再結晶化の立体障害が考えられた。

本研究のために糖アルコールを御恵与頂いた日研化学

(株)ならびに三菱化学(株)に, また, 実験に用いた還元オリゴ糖組成物の組成分析をして下さった日研化学(株)に厚くお礼を申し上げます。

文 献

- 1) 天野武雄・高田 悟・三浦 靖・石田欽一・大島克己: 食科工, 44, 93 (1997).
- 2) 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).
- 3) 長谷 幸・川村 潮・安井 健: 食総研報, 38, 73 (1981).
- 4) 林原生物化学研究所: 餅生地への各種糖類の応用(技術資料)(1987).
- 5) (社)菓子総合技術センター: 菓子用新素材の適正利用技術シリーズNo. 1, 低糖化還元水あめ(1985).
- 6) (社)菓子総合技術センター: 菓子用新素材の適正利用技術シリーズNo. 2, 高糖化還元水あめ(1985).
- 7) KATSUTA, K., NISHIMURA, A. and MIURA, M.: Food Hydrocolloids-Structure, Properties, and Functions, NISHINARI, K. and DOI, E., Ed. (Plenum Press, New York), p. 175 (1993).
- 8) 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).
- 9) KATSUTA, K., MIURA, M., and NISHIMURA, A.: Food Hydrocolloides, 6, 187 (1992).
- 10) 勝田啓子: 家政誌, 44, 929 (1993).
- 11) 日本電子(株)分析機器技術本部 NMR グループ: 日本電子ニュース, 31 (1), 14 (1991).
- 12) RICHARDSON, S.J.: J. Food Sci., 53, 1175 (1988).
- 13) KEETELS, C.J.A.M., van VLIET, T. and WALSTRA, P.: Food Hydrocolloids, 10, 355 (1996).
- 14) TOMASIK, P., WANG, Y.-J., and JANE, J.L.: Starch, 47, 185 (1995).
- 15) 三浦 靖: 日本パン科学会誌, 39 (7), 3 (1993). (平成8年12月4日受付, 平成9年3月29日受理)