

## 多糖類ハイドロコロイドの調理機能

川 端 晶 子\*

### 1. はじめに

調理・加工において、高分子炭水化物や蛋白質などのハイドロコロイドは少量の添加で、食品の品質を改良したり、食品の口あたりや歯ごたえ、舌ざわりなどを改善するテクスチャー・モディファイヤーとして、食品の物性を調節するために用いられている<sup>1)</sup>。食品コロイド系の分類<sup>2)</sup>を表1に示したが、調理・加工に利用されている成分抽出素材としての代表的な多糖類ハイドロコロイドには、澱粉、寒天、カラギーナン、ペクチン、また微

生物が産出するカードラン、プルランなどがある。

多糖類ハイドロコロイドが関与する調理機能としての食品の物性に対する認識は、品質特性や嗜好特性と関連づけて考えるのが主流であったが、咀嚼や嚥下機能が低下したり、困難となった場合における食品の物性は“おいしさ”とのかかわりよりもむしろ、咀嚼が容易であるかどうかということと共に、嚥下とのかかわりも十分に認識しなければならず、最近、特殊栄養食品の中の特別用途食品（厚生省）の一つに位置付けられた高齢者用食品<sup>3)</sup>はその例である。こうして、食品ハイドロコロイドの調理機能は広く関心が持たれるところである。

本稿では、多糖類ハイドロコロイドのうち、澱粉およびペクチン様多糖（愛玉子水抽出物）の調理機能について、著者らの研究室での仕事を中心に述べてい。

### 2. 澱粉の諸性質と調理機能

#### 1) 澱粉の諸性質

澱粉はコロイド粒子であり、コロイド系の分散状態を示す。表2に食品コロイド系の分類にしたがって澱粉の物性と調理・加工における機能を示した。

粉末は気体の中に固体が分散しているもので、澱粉が粉末として利用される場合である。物性としては、澱粉の粒径、吸湿性、付着性、水ぬれ性、膨潤性などが関与する。澱粉粒には結晶水とみられる水が存在するとともに、水素結合で分子に強く吸着した水や組織間隙を埋めているような自由水があると考えられている<sup>4)</sup>。澱粉粒は、水結結合が破壊されない限度内において可逆的に水分子を吸・脱着して膨潤、収縮するが、澱粉を粉末で利用するのはこれらの性質によるものである。澱粉粒は普通大気中で12～17%程度の水分を保持して平衡状態を保っているが、可逆的に約40～60%の水を吸収することができる微細な多孔質組織をもっている。

つぎに示すゾルは、液体中に粒子が分散し、系全体と

表1. 食品コロイド系の分類

| 分散媒<br>(連続相) | 分散相<br>(分散質) | 分散系     | 食品の例                              |
|--------------|--------------|---------|-----------------------------------|
| 気 体          | 液 体          | エーロゾル   | 香りづけのためのスモーク                      |
|              | 固 体          | 粉 末     | 小麦粉、でんぶん、砂糖、スキムミルク、ココア、インスタントコーヒー |
| 液 体          | 気 体          | 泡       | ホイップドクリーム、ソフトクリーム、ビールの泡           |
|              | 液 体          | エマルション  | 牛乳、生クリーム、バター、卵黄、マヨネーズ             |
|              | 固 体          | サスペンション | みそ汁、ジュース、スープ                      |
|              |              | ゾル      | ボタージュ、ソース、でんぶんペースト                |
|              |              | ゲル      | ゼリー、ババロア、水ようかん、プディング、カスタードプディング   |
| 固 体          | 気 体          | 固体泡     | パン、スポンジケーキ、クッキー、卵ボーロ              |
|              | 液 体          | 固体ゲル    | 吸水膨潤した凍豆腐、吸水膨潤した糸寒天、果肉            |

\* 東京農業大学農学部

表 2. 澱粉の物性と調理・加工における機能

| 分散系 | 物 性                                                 | 調 理 機 能                                                                                     | 調理の例 (澱粉濃度)                                                                                     | 用いられる澱粉                       |
|-----|-----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| 粉 末 | 粒 度<br>吸湿性<br>付着性<br>水ぬれ性<br>保水性<br>膨潤性<br>ダイラタンシー* | 1. つなぎの材料として糊の役目をする。<br>2. 吸湿性を利用して水分を吸着させる。<br>3. 粘り付きを防止する。<br>4. 糊化澱粉の膜で食品をおおい、成分の流出を防ぐ。 | 肉だんご<br>すり身 (つみ入れ, 魚そうめん, しんじょ)<br>空揚げ, 竜田揚げ<br>打ち粉<br>葛たたき<br>タピオカパール (またはサゴパール)               | 馬鈴薯<br>コーン<br>キャッサバ<br>サゴ     |
| ゾ ル | 粘 性<br>透明性<br>付着性<br>曳糸性<br>粘ちょう性<br>チクソトロピー**      | 1. 汁にとろみをつける。<br>2. なめらかな口あたりを与える。<br>3. 温度低下を防ぐ。<br>4. 粘性を与えるので, 調味料が食品にからまりやすい。           | 薄葛汁 (0.5~1%)<br>葛 湯 (2~3%)<br>葛あん (2~6%)<br>カスタードソース (4~6%)                                     | 馬鈴薯<br>コーン                    |
| ゲ ル | かたさ<br>凝集性<br>付着性<br>粘弾性<br>粘ちょう性<br>伸展性            | 1. ゲル化して形を保つ。<br>2. なめらかな口あたりと特有な歯ごたえを与える。                                                  | ブディング (8~10%)<br>ブラマンジェ (8~10%)<br>葛 桜 (仕上げの目安: 15~20%)<br>ごま豆腐 (仕上げの目安: 20~25%)<br>葛切り<br>はるさめ | コーン<br>葛<br>馬鈴薯<br>甘 藷<br>緑 豆 |
| 固体泡 | かたさ<br>もろさ<br>破碎強度                                  | 1. 膨化性を利用する。<br>2. クリスピーな食感を与える。                                                            | 卵ボーロ<br>せんべい                                                                                    | 馬鈴薯                           |

\* ダイラタンシー: 液体を含んだ固体粉末塊が急激な外力を受けたとき, 流動体が減って固化し, 破碎する性質。

\*\* チクソトロピー: 振とう, 攪拌によって流動性を増し, 静置すると流動しにくくなる現象。回転粘度計を用いて粘度を測定するとき, 上昇曲線と下降曲線の間で, ヒステリシスループをえがくが, この面積でチクソトロピーの度合いを示す。

して流動性をもっているものであり, ゲルは流動性を失った状態のものである。澱粉粒は水の存在下で加熱すると不可逆的に膨潤し, 糊化する。糊化とともに澱粉粒の結晶性や複屈折性を失い, 粘度は上昇するが, 一定の濃度以上では冷却するとゲル状となり, これらの性質が調理・加工に広く利用されている。澱粉ゾル (ペースト) の物性としては, 粘性, 透明性, 付着性, 曳糸性, 粘ちょう性, チクソトロピー, ゲルの物性では, 硬さ, 凝集性, 付着性, 粘弾性, 破断特性などがあげられる。

また, 固体泡とは, 固体中に多量の気体が分散した系であり, 安定な厚い膜で気体粒子が囲まれている状態であり, 物性では硬さ, もろさ, 破断強度などで特徴づけられる。

澱粉の理化学的性質は, 起源植物の種類, その植物の育成条件や澱粉の調製法によっても異なる。澱粉の調理・加工過程における諸現象と特性および代表的な測定法を表3に示した。

### (1) 澱粉粒の大きさ

澱粉粒の平均粒径を川上<sup>5)</sup>の文献を引用し, 種実澱粉と根茎澱粉に分類して図1に示した。一般に種実澱粉は球形に近く, 根茎澱粉は大粒形ほど, 短径と長径の差が

大きく楕円形に近づいている。また, 同一種実や根茎に含まれている澱粉粒径にも, 粒径分布がみられるのが常である<sup>6,7)</sup>。澱粉粒の大きさは物性ともかかわりがある。

### (2) 澱粉の分子特性

澱粉ゾル (ペースト) やゲルの物性の違いは, 澱粉を構成している分子の微細構造の違いによるものと考えられているが, まだ, 解明されていない点が多い。本稿では熱帯産澱粉を中心に述べるが, キャッサバ (タピオカ) 澱粉は, アミロース含量が17~19%で他の澱粉とそれほど大きな相違がないにもかかわらず, 特有の粘性を示し, ほばアミロペクチンから成るもち種の澱粉と同様に老化しにくいことが知られているが, 興味ある問題である。

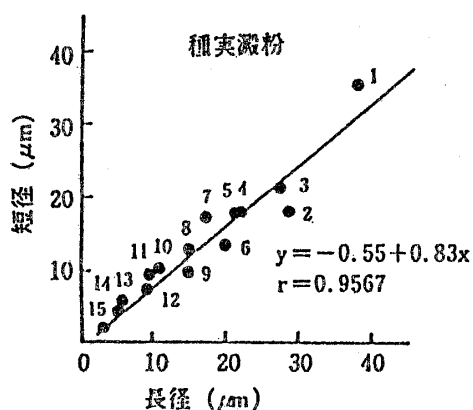
4種の熱帯産澱粉, すなわち食用カンナ, アロールート, キャッサバおよびサゴ澱粉と対照として馬鈴薯とコーンを試料とし, イソアミラーゼで枝切り後, セファデックス G-75を用いてゲル濾過を行い, 鎖長分布を検討した結果<sup>8)</sup>を表4に示した。

Fr. I はアミロースに由来する長鎖長の画分であり, Fr. II および Fr. III はアミロペクチンの枝切りされた直鎖部分で, Fr. I と II の間に中間画分が認められている。

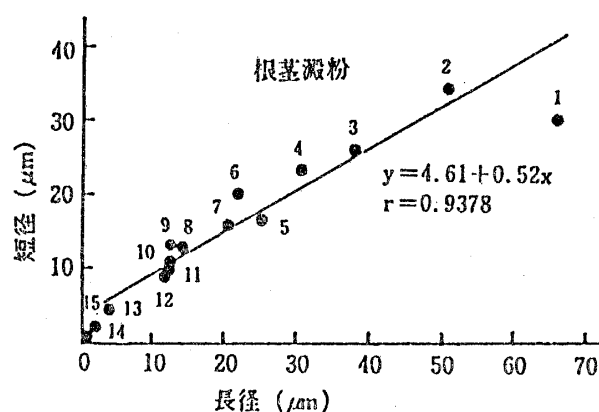
## 多糖類ハイドロコロイドの調理機能

表 3. 澱粉の調理における諸現象・特性とその測定法

| 諸現象・特性           |                                           | 測定法                                                       |
|------------------|-------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| 生<br>↓<br>水<br>+ | 澱粉粒 { 構造と形態<br>結晶性の消失<br>偏光十字の消失<br>膨潤と溶解 | 光学顕微鏡, 電子顕微鏡による観察<br>X線回折の測定<br>偏光顕微鏡による観察<br>膨潤力, 溶解度の測定 |
| 加熱<br>(加圧)<br>↓  | 透明化<br>粘性・粘弾性の増加                          | フォトペーストグラフィー<br>{ 粘度の測定 (ビスコグラフィー),<br>糊化過程の動的粘弾性の測定      |
| 糊化<br>↓↑         | 熱的性質<br>酵素による被分解性の上昇・低下                   | 示差走査熱量計による測定<br>酵素による糊化度の測定                               |
| 老化               | 白濁化                                       | 濁度計による測定                                                  |
| ゾル<br>↓↑         | 粘性<br>曳糸性<br>テクソトロピー                      | 毛細管粘度計・回転粘度計による測定<br>曳糸性測定装置による測定<br>粘度のずり速度依存性の測定        |
| 濃度<br>温度         | 粘弾性 { 静的粘弾性<br>動的粘弾性                      | クリープ曲線, 応力緩和曲線の測定<br>動的粘弾性の測定                             |
| ↓↑               | テクスチャー { 硬さ, 付着性<br>凝集性 など                | テクスチャー測定装置による測定                                           |
|                  | 破断特性                                      | ダイナグラフ又はクリープ測定装置による測定                                     |
| ゲル               | 離水<br>老化<br>硬化                            | 離漿率の測定<br>酵素による糊化度の測定<br>硬さ, 粘弾性の測定, X線回折の測定              |



- |           |           |
|-----------|-----------|
| 1. アズキ    | 9. クリ     |
| 2. エンドウ   | 10. アワ    |
| 3. ウズラ    | 11. ソバ    |
| 4. ササゲ    | 12. キビ    |
| 5. ソラマメ   | 13. ナンキン豆 |
| 6. 緑豆     | 14. コメ    |
| 7. トウモロコシ | 15. ダイズ   |
| 8. コムギ    |           |



- |             |           |
|-------------|-----------|
| 1. ハス       | 9. カツサバ   |
| 2. カンナ      | 10. ショウガ  |
| 3. ユリ       | 11. ワサビ   |
| 4. バレイショ    | 12. クズ    |
| 5. カタクリ     | 13. コンニャク |
| 6. サツマイモ    | 14. 京イモ   |
| 7. ナガイモ     | 15. サトイモ  |
| 8. ウイングトビーン |           |

図 1. 澱粉粒の平均粒径

馬鈴薯と食用カンナはFr. IIに相当する長鎖長の枝が多く, 他の4種はFr. IIIに相当する短鎖長の枝の多いことが認められた。Hizukuri<sup>9,10)</sup>の考え方をもとに, A鎖(他鎖を自身の6位に結合している鎖)を短鎖のほうから, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub>鎖と名づける。また, A鎖(還元末端基で他鎖の6位に結合し, 他に分岐結合を持たないもの)

とB<sub>1</sub>鎖がクラスターを形成し, B<sub>2</sub>鎖とB<sub>3</sub>鎖がクラスター間を結合していると考ええる。馬鈴薯と食用カンナは他の4種に比べてB<sub>3</sub>鎖およびB<sub>2</sub>鎖が多い。A鎖とB鎖の割合も品種によって異なること<sup>9,10)</sup>が報告されており, 鎖長, 鎖数, 結合の仕方の僅かな違いが澱粉の構造に微妙な差を生じ, 物性に影響を与えているのではないか

表 4. 澱粉のゲル濾過による各画分の特徴

|              | Fr. I<br>(%) | Intermediate<br>Fr.<br>(%) | Fr. II<br>(%) | Fr. III<br>(%) | Peak of   |           | Amylose**<br>content<br>(%) |
|--------------|--------------|----------------------------|---------------|----------------|-----------|-----------|-----------------------------|
|              |              |                            |               |                | Fr. II    | Fr. III   |                             |
|              |              |                            |               |                | (c. l. n) | (c. l. n) |                             |
| Potato       | 22.1±0.7***  | 5.9±0.1                    | 27.2±0.7      | 44.8±0.1       | 42.4±0.2  | 14.7±0.8  | 23.3                        |
| Edible canna | 24.1±0.5     | 6.6±0.3                    | 24.1±0.5      | 45.2±0.5       | 40.6±3.3  | 13.7±0.3  | 27.1                        |
| Arrowroot    | 18.9±0.4     | 3.7±0.0                    | 21.3±0.1      | 56.1±0.6       | 40.0±1.7  | 13.3±0.1  | 19.4                        |
| Cassava      | 18.7±1.1     | 3.5±0.0                    | 21.3±1.0      | 56.5±1.0       | 42.9±1.5  | 12.9±0.7  | 18.3                        |
| Sago         | 22.9±0.8     | 3.9±0.4                    | 17.2±0.4      | 56.0±1.4       | 41.5±2.3  | 15.3±0.6  | 21.7                        |
| Corn         | 22.9±0.7     | 5.0±0.4                    | 17.6±0.7      | 54.6±0.5       | 43.1±3.9  | 12.9±0.3  | 25.0                        |

\* Each fraction (Fr.) was divided according to  $\lambda_{\max}$  of iodine-starch complexes as follows.

Fr. I,  $\lambda_{\max} \geq 620$  nm; Intermediate Fr.,  $620 \text{ nm} > \lambda_{\max} \geq 600$  nm; Fr. II,  $600 \text{ nm} > \lambda_{\max} \geq 540$  nm; Fr. III,  $\lambda_{\max} < 540$  nm.

\*\* By method of iodine affinity. These values were taken from reference 3).

\*\*\* Mean±standard deviation  $n=3$  (arrowroot and potato,  $n=2$ ).

と考えられる。

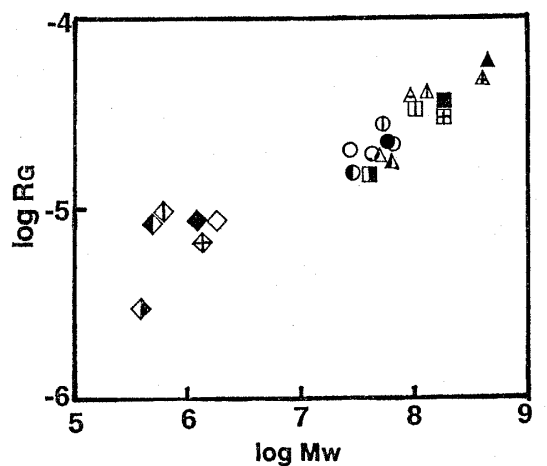
アミロースおよびアミロペクチンの分子特性については、光散乱法<sup>11-17)</sup>、超遠心法<sup>11,12,15,17,18)</sup>、NMR<sup>19)</sup> などにより分子量の測定やコンフォメーションの検討が行われているが、主に馬鈴薯、コーン、小麦澱粉についてである。

著者ら<sup>20)</sup>は上記6種の澱粉を試料とし、アミロース、アミロペクチン(2種類)、C区分に分離し、ヨース親和力、一濃度近似光散乱法<sup>21)</sup>を用いて重量平均分子量( $M_w$ )とZ平均慣性半径( $R_g$ )を測定するとともに、光散乱法と同一の遠心母液を用いて、固有粘度 $[\eta]$ を測定した。

$M_w$ と $R_g$ の関係を両対数グラフにプロットし、図2に示した。アミロースのヨース親和力は約19~21I<sub>2</sub>/100gであり、 $M_w$ は約 $4 \times 10^5 \sim 2 \times 10^6$ 、 $R_g$ は約 $30 \sim 97 \times 10^{-7}$ cm、 $[\eta]$ は約0.6~1.7dl/gであった。 $M_w$ は馬鈴薯が最も大きく、サゴとコーンは最も小さかった。食用カンナとコーンは他の4種に比べて、 $M_w$ に対して $R_g$ がやや大きい傾向を示した。

アミロペクチンのヨウ素親和力は約0.25~2I<sub>2</sub>/100gであり、 $M_w$ は約 $4 \sim 44 \times 10^7$ 、 $R_g$ は約 $150 \sim 570 \times 10^{-7}$ cm、 $[\eta]$ は約0.8~5dl/gであった。アミロペクチンの $M_w$ から3つのグループに分けることができた。第1のグループは馬鈴薯と食用カンナで、 $M_w$ は中間の大きさであり、分岐の程度は一番低く、水溶液中で比較的広がった形状をしているものと考えられる。第2のグループはアロールートとキャッサバで $M_w$ は最も大きい。分岐の程度は最も高いものと考えられ、したがって水溶液中では比較的分子の広がりが小さいものと考えられる。第3のグループはサゴとコーンで、 $M_w$ は最も小さく、分岐の程度は第1と第2のグループの中間と考えられる。

C区分のヨウ素親和力は約1.5~3I<sub>2</sub>/100g、 $M_w$ は約



|              | amylose | amylopectin<br>ppt | sup | C-fraction |
|--------------|---------|--------------------|-----|------------|
| Potato       | ◇       | △                  | □   | ○          |
| Edible canna | ◇       | △                  | □   | ○          |
| Arrowroot    | ◇       | △                  | ■   | ●          |
| Cassava      | ◇       | △                  | 田   | ⊕          |
| Sago         | ◇       | △                  | □   | ○          |
| Corn         | ◇       | △                  |     | ●          |

図 2.  $M_w$  (重量平均分子量) と  $R_g$  (分子の大きさ: Z平均慣性半径) の関係

$3 \sim 6 \times 10^7$ 、 $R_g$ は約 $150 \sim 270 \times 10^{-7}$ cm、 $[\eta]$ は約0.8~2dl/gで、分子量的にはアミロペクチンの一番小さいもののあたりに位置している。ヨース親和力、 $M_w$ の測定結果などからみて、アミロースとアミロペクチンの中間に存在するが、アミロペクチンに近い分子特性をもっているといえよう。

### (3) 澱粉ペーストの曳糸性と粘度

曳糸性<sup>22,23)</sup>とは、粘性と弾性が重なり合って起こる現象で、引き上げる速度にも関係し、適当な引き上げ速度がある。非常にゆっくり引き上げると流れ落ちて糸状に伸びず、急激に引き上げると固体のように切れる。この境界の時間を粘弾性体の緩和時間というが、この緩和時

間にあたる速度で引き上げると、弾性的に伸びながら、液体のように流れて糸を引く現象があらわれる。調理機能としての澱粉ペーストの曳糸性は、適、不適があり、嗜好性とのかわりも多様である。

澱粉ペーストの曳糸性について、Takahashi ら<sup>24)</sup>、平尾ら<sup>25)</sup>、村山ら<sup>26)</sup>の報告はあるが十分に論じられてはいない。

本研究に用いた曳糸性測定装置（著者らと山電(株)との共同開発によるもの）<sup>27)</sup> は電気インピダンスを利用したもので、曳糸開始時から終了時までの曳糸距離と曳糸応力をデジタル信号として検出するものである。10種類の4% 澱粉ペーストの曳糸特性、すなわち、曳糸距離、最大応力、最大応力時の歪および曳糸エネルギーをパラメーターとして、クラスター分析を行って得られたデンドログラムと各クラスターにおける曳糸パターンを図3に示した。Aは馬鈴薯とキャッサバ、Bはサゴ、Cはワ

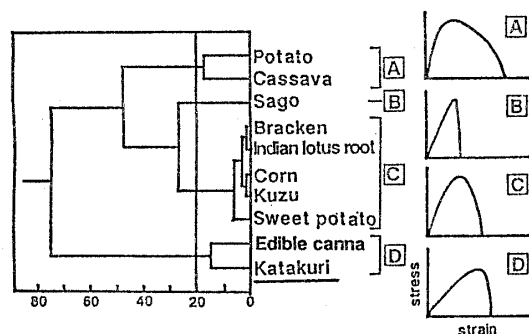


図3. 各種澱粉糊液の曳糸特性とクラスター分析によるデンドログラム

ラビ、ハス、コーン、葛、甘藷、Dは食用カンナ、カタクリの4つのクラスターに分類できた。曳糸パターンをみると、Aは最大応力点を示した後の歪が大きく、Bは比較的シャープな曲線を示し、Cは最大応力点の左右が対称を示し、Dは最大応力点が右にシフトしているのがみられる。

同様な10種類の4% 澱粉ペーストを試料とし、回転粘度計を用いて粘性挙動を測定したが<sup>28)</sup>、試料間の特徴が顕著に示された。各種澱粉ペーストの曳糸エネルギーと粘度との間に、相関係数0.9544が得られ高い有意の相関のあることが示された。図4に、曳糸エネルギー、曳糸距離および最大応力の3つの曳糸特性値と粘度をパラメーターとし、ダイアグラムで示した。A, B, C, Dの4つのクラスターの特徴が明確に示されている。曳糸特性と他の粘弾性挙動との関係については検討中である。

## 2) 葛澱粉

葛澱粉は古くより日本の伝統食品の素材として利用されてきたが、生産地域に限られ、しかも生産量が少ないために高価な澱粉となっている。文献にみられる葛の略

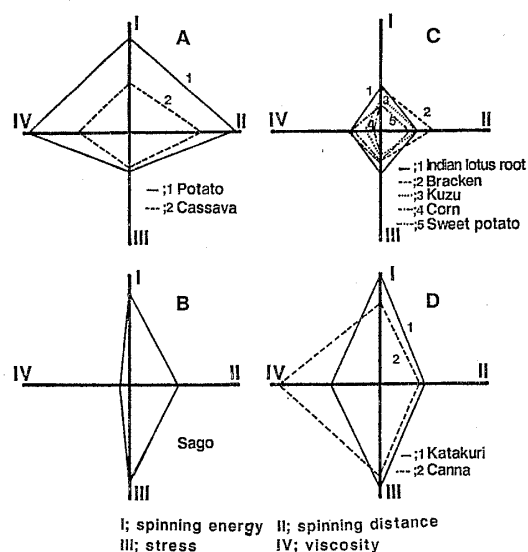


図4. 4% 澱粉ペーストの物性ダイアグラム

年表<sup>29)</sup>を表5に示した。

現在、市販の葛澱粉の中には甘藷澱粉を混合したり、表示方法も不明瞭な場合が多く<sup>30)</sup>、葛澱粉本来の性質を生かして利用しようとする場合には戸惑いを感じることもある。葛澱粉の本来の諸性質を明らかにする目的で、対照として甘藷澱粉を用い、一般的な性質とゲルの物性について検討した結果<sup>31)</sup>について述べる。葛と甘藷澱粉の理化学的特性を表6に示したが、葛澱粉のアミロース含量は22.4%で、甘藷澱粉の21.3%よりやや高く、平均粒径は葛がやや小さい。X線回折図形は葛がAに近いC、甘藷がC図形であった。フォトペーストグラフィや示差走査熱量計による糊化開始温度は、葛がやや低い傾向を示した。アミログラム特性では、葛は粘度立ち上がり温度がやや低く、甘藷に比べて粘度上昇カーブが湾曲し、ゆるやかに、時間をかけて粘度を増していくことが認められた。葛の最高粘度はやや低い、セツバックは甘藷よりも高かった。

葛と甘藷各10% 澱粉ゲルを試料とし、リジリメーター、カードメーター、レオロメーター（テクスチャー）、クリープメーター（静的粘弾性）を用いて測定した物性をまとめて表7に示した。リジリメーターを用いた自重によるゲルの歪では葛は小さく変形しにくいことが認められた。カードメーターによる測定では、葛は粘ちょう性のある、甘藷は破断のあるゲル特性を示した。また、テクスチャー特性では、甘藷はかたく、もろいゲルであるのに対し、葛は凝集性の大きいゲルであることが示された。以上の3種の機器測定は大変形下における物性をとらえるものであるが、クリープ測定は微小変形下における物性をとらえるもので、異なった側面を評価されると考えられる。

表 5. 文献に見られる葛の略年表

| 年 代             | 文 献 名                 | 事 項                                                                              |
|-----------------|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| 1643<br>(寛永6年)  | 料理物語<br>(作者不詳)        | 葛粉の用途として煮物に打つ, そうめん, 水せん, すいとん, きんとん, 焼き餅。<br>吉野葛にちなんで, 吉野煮, 吉野仕立て, 吉野酢という名前がある。 |
| 1697<br>(元禄5年)  | 本朝食監<br>(人見必大撰)       | 葛澱粉の取り方, 葛麺, 葛切り, 水せん<br>なかんずく, 和州吉野葛を以て第一とする。                                   |
| 1712<br>(正徳3年)  | 和漢三才図絵<br>(寺島良安)      | 葛粉の製法。                                                                           |
| 1718<br>(享保3年)  | 古今名物御前菓子秘伝抄<br>(作者不詳) | 葛切り, 葛ちまき, 葛まんじゅう, 葛餅, 葛焼。                                                       |
| 1801<br>(享和元年)  | 料理早指南                 | 葛餅, 葛焼餅, 葛きんとん, 葛切り, 葛まんじゅう。                                                     |
| 1826<br>(文政11年) | 製葛録<br>(大蔵永常)         | 葛の製法と利用法を詳細に, かつ具体的に述べている。                                                       |

表 6. 葛と甘藷澱粉の理化学的特性

|                                                 | 葛    | 甘 藷  |
|-------------------------------------------------|------|------|
| アミロース含量 (%)                                     | 22.4 | 21.3 |
| 平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )                          | 14.1 | 18.7 |
| X線回折図形                                          | C    | C    |
| フォトペーストグラフィ<br>による糊化開始温度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 61.9 | 62.9 |
| DSCによる吸熱ピーク温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )            | 68.5 | 74.5 |

葛と甘藷各10%澱粉ゲルの官能特性を図5に示した。葛は弾力性があり, くずれにくい, 粘着性があり, 溶けるようなのどごしをもっていることが, また, 甘藷は歯切れがよく, くずれやすい特性をもっていることが認められた。

### 3) カタクリ澱粉

古くはカタクリの地下鱗茎より調製した澱粉が調理に用いられていたことを文献<sup>29)</sup>から知ることができるが, カタクリの略年表を表8に示した。明治以後, 北海道開

表 7. 葛と甘藷澱粉ゲルの機器測定による物性

|                    | 葛                        | 甘 藷     |
|--------------------|--------------------------|---------|
| リジリメーターによる歪        | ◎                        | <       |
| カードメーターによる物性       | 粘弾性を示す曲線                 | 破断を示す曲線 |
| テクスチャー             |                          |         |
| 硬 さ                | ○                        | <       |
| もろさ                | ○                        | <       |
| 凝集性                | ◎                        | >       |
| 付着性                | ◎                        | >       |
| 静的粘弾性              |                          |         |
| 弾性率 $E_0, E_1$     | ◎                        | >       |
| 粘性率 $\eta, \eta_N$ | ◎                        | >       |
| 遅延時間 $\tau$        | ◎                        | >       |
| コンプライアンス           | ○                        | <       |
| 活性化エネルギー           | 10~20 $^{\circ}\text{C}$ | ◎       |
|                    | 20~40 $^{\circ}\text{C}$ | ○       |

◎ 大    ◎ 中    ○ 小

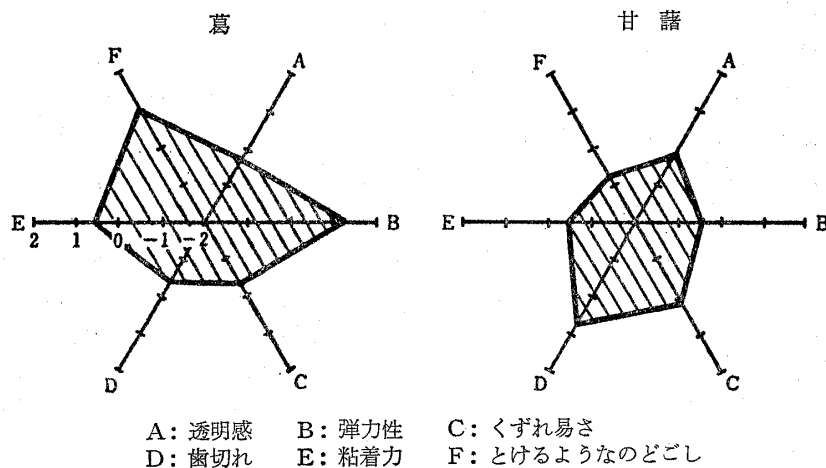


図 5. 葛と甘藷澱粉ゲルの官能特性の星型図形

## 多糖類ハイドロコロイドの調理機能

表 8. 文献に見られるカタクリの略年表

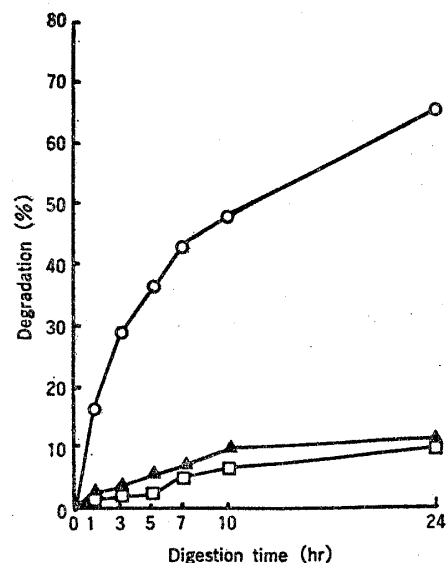
|                |                          |                                                                                                                            |
|----------------|--------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1709<br>(宝永6年) | 大和本草<br>(貝原益軒)           | カタクリというもの奥州南部にあり、米粉の如し。餅とする。葛の如し、味よし。                                                                                      |
| 1775<br>(安永4年) | 物類称呼<br>(越谷吾山篇)          | 堅香子、奥州南部にてカタクリ、江戸にてカタクリ、またウバユリ、またブンダイユリという。京にてハツユリという。その形百合に似たり、花も百合に似て、正月頃紫色の花咲く。その根をとりて葛の如くねり餅となして食う。萬葉集に詠ずる堅香子というものである。 |
| 1801<br>(享和元年) | 父の終焉日記<br>(小林一茶)         | …カタクリなど練りて参らせけるに…                                                                                                          |
| 1803<br>(享和3年) | 本草綱目啓蒙<br>第九草部<br>(小野蘭山) | 東北に産し。根を用いて葛粉を造る如く製し、餅として食う。カタコモチという。奥州南部及び和州宇陀よりこの粉を献上する。カタクリという。                                                         |
| 1822<br>(文政5年) | 料理早指南<br>四篇              | カタクリあん（上あんの練り方と同じくして、たまりを少なくし、白砂糖を入れるべし）                                                                                   |
| 1824<br>(文政7年) | 精進献立集<br>二篇<br>十一番夏一汁本五菜 | 茶碗 うす葛<br>カタクリめん<br>よせぎんなん<br>いわたけ<br>おろしわさび                                                                               |

拓の進行とともに馬鈴薯栽培が奨励され、馬鈴薯澱粉が大量、安価に出荷されるようになると、形状、性質、用途が本物のカタクリ粉とかなり似ているところから、その名称までも馬鈴薯澱粉にとって代られた。本物のカタクリ粉が商品として流通していたのは明治末までで、大正中頃には完全に姿を消している<sup>32)</sup>。現在、片栗粉の商品名で市販されているのは、まさしく100%馬鈴薯澱粉であり、カタクリの鱗茎より調製される澱粉は入手困難で、その性質についてはほとんど知られていないのが実状である。

最近、杉本ら<sup>33)</sup>がカタクリ澱粉を調製し、2, 3の理化学的性質について検討し報告しているが、これ以外に報文は見当たらない。そこで著者ら<sup>34~36)</sup>は研究室においてカタクリ鱗茎より澱粉を調製し、理化学的性質について検討を進めている。カタクリ澱粉に比較的近似している馬鈴薯および食用カンナ澱粉を対照とした。

カタクリ澱粉の平均粒径は24.3  $\mu\text{m}$ で、馬鈴薯(36.5  $\mu\text{m}$ )、食用カンナ(37.1  $\mu\text{m}$ )よりも小さかった。パンクレアチンによる澱粉粒の分解率の経時変化を図6に示したが、カタクリ澱粉粒の分解性は馬鈴薯や食用カンナ澱粉粒に比べて非常に良く、走査型電子顕微鏡像より、中心部から層状に穴のあく崩れ方が観察された。

電流滴定法によるアミロース含量はカタクリ澱粉が22.8%、馬鈴薯および食用カンナ澱粉が21.5および23.9%であった。澱粉をイソアミラーゼで枝切り後、生成物のゲル濾過を行った結果、アミロペクチンの枝切り



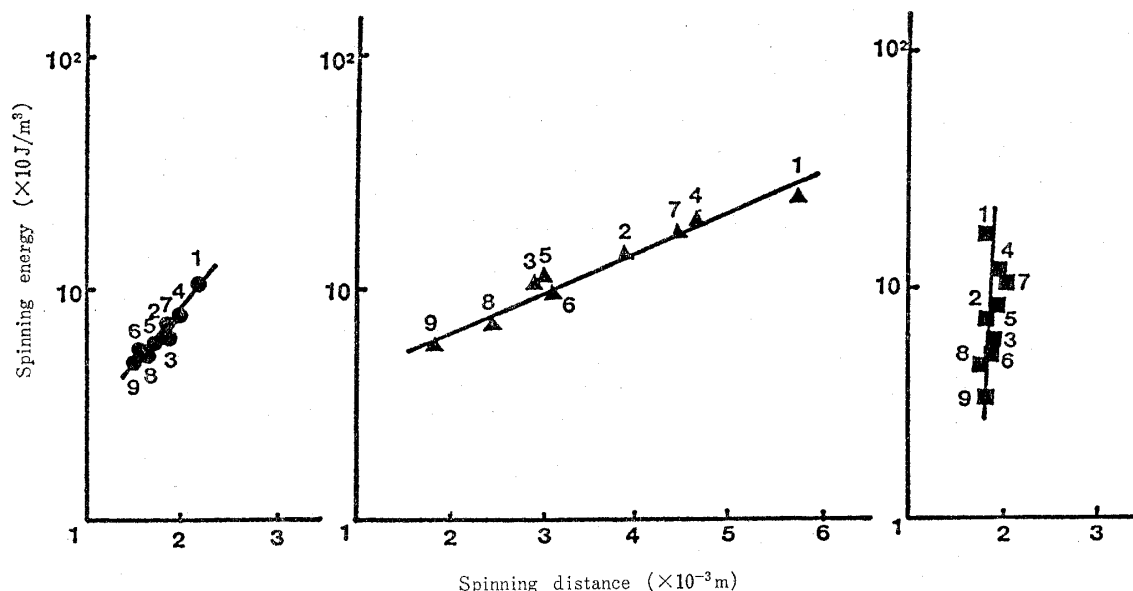
○, Katakuri; ▲, Potato; □, Edible canna. 50 mg of starch granules was incubated in 0.5 ml of 3% hog pancreatin solution in 6.7 mM phosphatic buffers and then the content of solubilized sugar was determined by phenol-sulfuric acid method.

図 6. パンクレアチンによる澱粉粒の分解率の経時変化

された直鎖部分と考えられる Fr. II と Fr. III の数平均鎖長は、カタクリ澱粉は47.4と14.6で、馬鈴薯および食用カンナ澱粉に比べていずれもやや長く、また、カタクリ澱粉の Fr. III/Fr. II は2.0、馬鈴薯および食用カンナ澱粉は1.7および1.9であった。糊化特性について、フォトペーストグラフィー、示差走査熱量分析、ビスコグ

表 9. カタクリ, 馬鈴薯および食用カンナ澱粉の糊化開始温度 (°C)

| Sample       | Photopastography | DSC  | Dynamic viscosity | Viscosity |
|--------------|------------------|------|-------------------|-----------|
| Katakuri     | 45.0             | 46.5 | 47.0              | 54.2      |
| Potato       | 57.0             | 58.3 | 58.2              | 62.9      |
| Edible canna | 61.5             | 63.0 | 63.5              | 69.1      |



●, katakuri; ▲, potato; ■, edible canna

The spinnability of starch pastes for the concentration of 2, 3 and 4% were measured at 20, 30 and 50°C. Arabic number 1, 4 and 7 are 4% starch pastes; 2, 5 and 8 are 3% starch pastes, 3, 6 and 9 are 2% starch pastes, and 1, 2 and 3 were measured at 20°C, 4, 5 and 6 were measured at 30°C, 7, 8 and 9 were measured at 50°C.

図 7. 澱粉ペーストの曳糸距離と曳糸エネルギーの関係

ラフィーおよび動的粘弾性測定を行って検討し、糊化開始温度をまとめて表 9 に示した。カタクリ澱粉の糊化開始温度はいずれの測定法においても、最も低く、馬鈴薯に比べて約 10°C 前後も低いことは、注目すべきことである。

低濃度におけるカタクリ澱粉ペーストのレオロジー的性質について、まず、3 種の澱粉ペーストの濃度別 (2, 3, 4%) および測定温度別 (20, 30, 50°C), 引っ張り速度  $5 \times 10^{-3}$  m/s における曳糸エネルギーと曳糸距離の関係を試料ごとにまとめて図 7 に示した。いずれの澱粉ペーストも曳糸エネルギーと曳糸距離の相関は直線関係で示されたが、直線の傾きに大きな違いが認められ、澱粉濃度および測定温度の依存性に各澱粉の特徴が認められた。

馬鈴薯澱粉ペーストは曳糸応力も大きく、よく伸びる性質のあることが示され、カタクリおよび食用カンナ澱粉ペーストは、曳糸応力はかなり大きいものの、曳糸距離は余り伸びない特徴をもっている。

10, 20, 30, 40°C で測定したクリープ曲線よりクリー

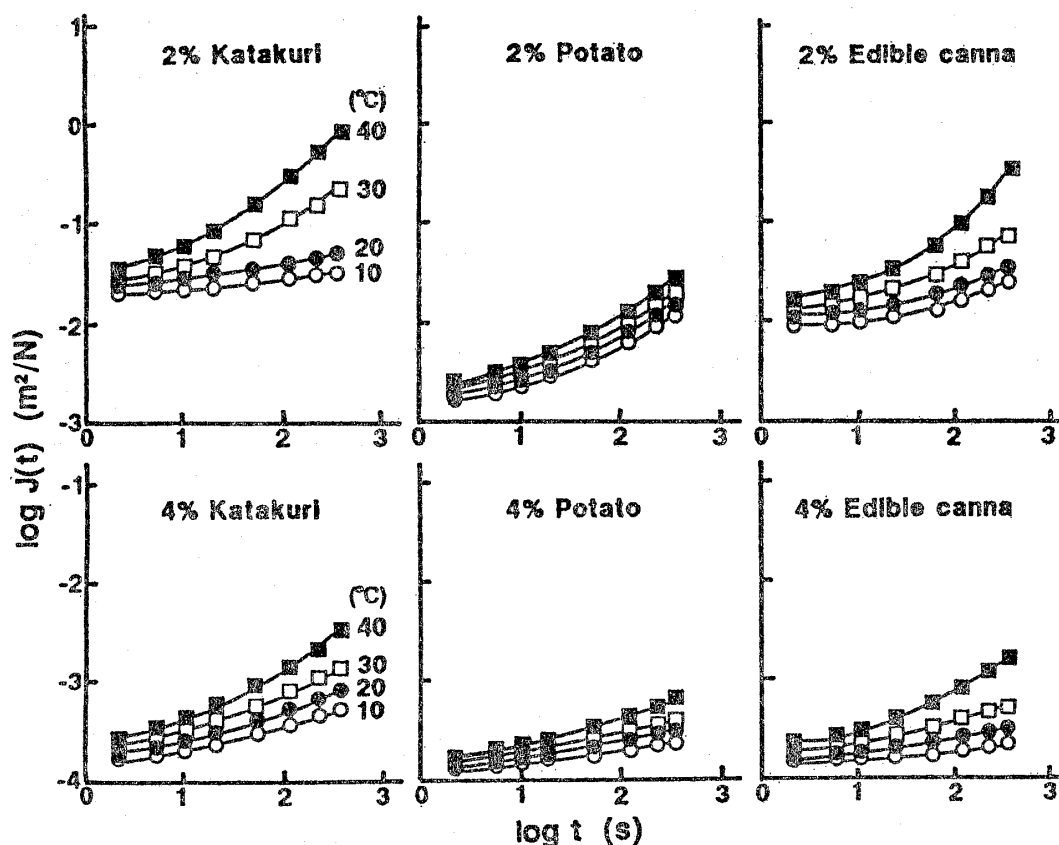
プコンプライアンス<sup>37)</sup>を求め図 8 に示した。2% および 4% 澱粉ペーストの温度依存性は、いずれも、カタクリ > 食用カンナ > 馬鈴薯澱粉の順に大きかった。このことからカタクリ澱粉ペーストは温度上昇に伴い弾性が減少することを示し、柔軟性のある絡みあいになることが考えられる。各温度ごとのクリープコンプライアンスを時間の対数に対して目盛り、時間温度換算法に準じてマスターカーブを合成し、見かけの活性化エネルギー<sup>38)</sup>を求めることができた。2% 澱粉ペーストの見かけの活性化エネルギーはカタクリ > 食用カンナ > 馬鈴薯澱粉の順であった。4% 澱粉ペーストでは試料間の差は小さかった。

### 3. 愛玉子多糖

#### 1) 愛玉子水抽出液のゲル化挙動とゲル形成に関与する成分

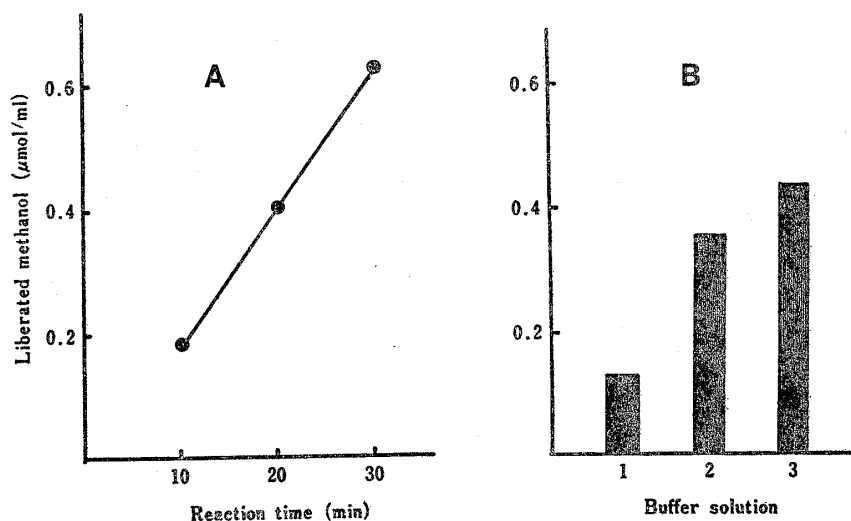
愛玉子 (*Ficus awkeotsang* Makino) は、台湾中部の山地に自生するクワ科の蔓性多年生植物である。愛玉子から得られる水溶性多糖は、高尾<sup>39)</sup>、大野ら<sup>40)</sup>によりペクチン様物質であることが報告され、Oda ら<sup>41)</sup>はその化

## 多糖類ハイドロコロイドの調理機能



Symbols of measurement temperature; ○, 10°C; ●, 20°C; □, 30°C; ■, 40°C

図 8. 澱粉ペーストの温度別クリープコンプライアンスカーブ



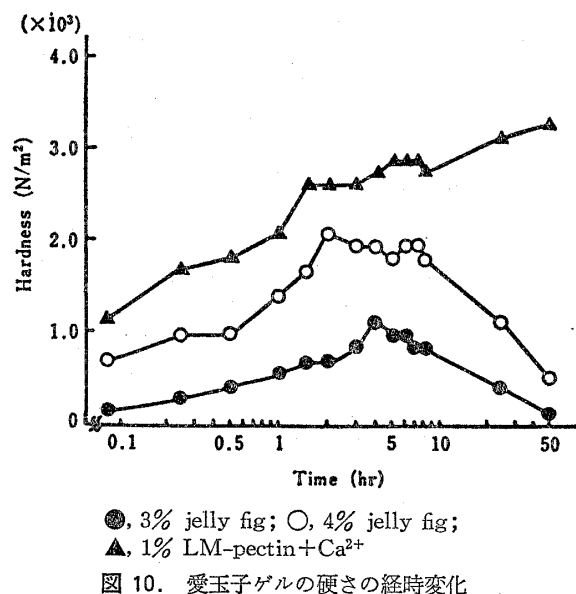
A: Effect of reaction time. (0.1M acetate buffer pH 5.0) B: Effect of different buffer solution. 1: 0.1M acetate buffer pH 5.0; 2: 0.1M phosphate buffer pH 7.5; 3: 0.1M phosphate buffer in 0.2M NaCl pH 7.5.

図 9. 愛玉子抽出液のペクチンエステラーゼ活性

学構造について D-ガラクトースの 1,4 結合の直鎖分子であろうと報告している。一方、津坂<sup>42)</sup>、Huang<sup>43)</sup>はそのゲル化機構についてペクチンエステラーゼの関与を指摘し、高メトキシルペクチンから生じる低メトキシルペクチンによるゲル形成であると推測している。

さらに、Komae<sup>44,45)</sup>は愛玉子に内在するペクチンエステラーゼによる高メトキシルペクチンの脱メチル化とカルシウムイオンによるエッグボックス結合によるゲル形成であると推察し、抽出液にカルシウム塩を加えてゲル化させている。

著者ら<sup>46,47)</sup>はまず、実際に利用されているように、愛玉子水抽出液が無添加のままでゲル化する現象に注目し、愛玉子水抽出液の特異なゲル化挙動とゲル形成に関与する愛玉子実内在の構成成分について検討した。愛玉子実由来するペクチンエステラーゼ活性を測定した結果を図9に示した。弱アルカリ性および塩化ナトリウム存在下で活性が高まり、保存により活性が低下するという典型的な植物由来のペクチンエステラーゼであることに加えて、愛玉子水抽出液に相当する pH 5 前後の弱酸性側においても活性が認められたことは興味深いことであった。愛玉子ゲルの硬さの経時変化を図10に示した



が、愛玉子水抽出液は、抽出直後より徐々にゲル化し、3% 抽出液では4時間、4% 抽出液では2時間で硬さのピークを示し、その後ゲルの硬さは減少し、ゲル構造の脆弱化が観察された。また、愛玉子水抽出物の構成糖を定量した結果、主成分はガラクトースであるが、グルコース、アラビノース、キシロースなどの中性糖が定

量された。果実ペクチンのようにラムノースをほとんど含まないことから、愛玉子多糖はねじれを持たない直鎖分子であると考えられる。

愛玉子水抽出物中の無機元素を高周波誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析法で分析した結果を表10に示したが、無水物換算で5% 前後の無機元素が定量され、その中で K<sup>+</sup> が約 66%, ついで Ca<sup>2+</sup> が約 21~22% を占めていたが、これらがゲル化に関与しているものと考えられる。

## 2) 愛玉子ゲルのテクスチャープロフィール

愛玉子ゲルが、他のゲル化剤を用いたデザートゼリーのテクスチャーとどのような違いがあるのか、テクスチャープロフィールを明確にする目的で、図11に示すような機器測定および官能検査による物性の測定を行い、ステップワイズ判別分析および数量化理論第Ⅱ類を適用し、LM ペクチンゲル、ゼラチンゲル、κ-カラギーナンゲル、寒天ゲルと比較検討<sup>48)</sup>を行った。

機器測定のうち、破断強度測定による各種ゲルのみかけの応力-ひずみ曲線を図12に示した。10項目の機器測定値を変数としてステップワイズ分析を行った。各種ゲルの正準変量スコアをプロットすると図13のようになる。

この図より、5種のゲルは明確に類別でき、愛玉子、LM ペクチンおよびゼラチンゲルは右端に、κ-カラギーナンおよび寒天ゲルは左端に位置付けられ、両グループはテクスチャーが対照的なゲルであることが認められた。また、愛玉子ゲルは第1正準量から LM ペクチンゲルに比較的近い位置付けとなった。

官能検査によって、愛玉子ゲルはかたく、こしがあり、LM ペクチンゲルは付着性があり、ゼラチンゲルは口どけがよく、κ-カラギーナンゲルは歯切れがよく、寒天ゲルはくずれやすいゲルであることが示された。数量化理論第Ⅱ類を用いて判別分析を行った結果、判別値によってグループ分けが可能であった。

表 10. 愛玉子水抽出物の無機元素含量

(mg/100 g D.M.)

|           |    | Ca                | K                 | Na                | Mg             | Fe            | P             | Ze           | Cu           | Mn           | Al            | S             | Total   |
|-----------|----|-------------------|-------------------|-------------------|----------------|---------------|---------------|--------------|--------------|--------------|---------------|---------------|---------|
| jelly fig | a) | 1,270.5<br>(21.3) | 3,975.0<br>(66.6) | 41.7<br>(0.7)     | 527.8<br>(8.8) | 18.6<br>(0.3) | 31.0<br>(0.5) | 5.2<br>(0.1) | 2.9<br>(0.1) | 4.4<br>(0.1) | 8.9<br>(0.1)  | 86.6<br>(1.5) | 5,971.7 |
|           | b) | 918.9<br>(22.3)   | 2,727.0<br>(66.4) | 27.8<br>(0.6)     | 375.2<br>(9.1) | 14.7<br>(0.3) | 21.0<br>(0.5) | 4.1<br>(0.1) | 2.0<br>(0.1) | 2.7<br>(0.1) | 11.1<br>(0.3) |               | 4,104.5 |
| LM-pectin | a) | 111.2<br>(2.4)    | 309.8<br>(6.8)    | 4,012.5<br>(88.4) | 7.4<br>(0.2)   | 28.8<br>(0.6) | 33.2<br>(0.7) | 0.3<br>(—)   | 1.0<br>(—)   | 0.3<br>(—)   | 3.1<br>(0.1)  | 30.9<br>(0.7) | 4,538.5 |
|           | b) | 96.4<br>(2.2)     | 304.5<br>(7.1)    | 3,770.0<br>(88.9) | 1.7<br>(—)     | 30.6<br>(0.7) | 31.8<br>(0.8) | 1.1<br>(—)   | 0.9<br>(—)   | 0<br>(—)     | 2.9<br>(0.1)  |               | 4,239.9 |

a): ashing by a container of teflon-make, b): ashing by a container of hard-glass. ( ): % at total.

多糖類ハイドロコロイドの調理機能

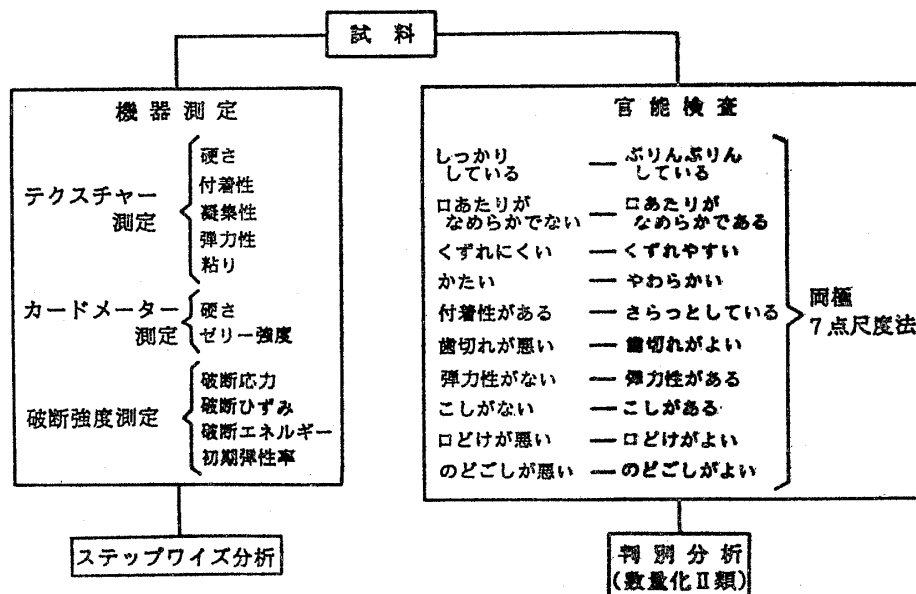
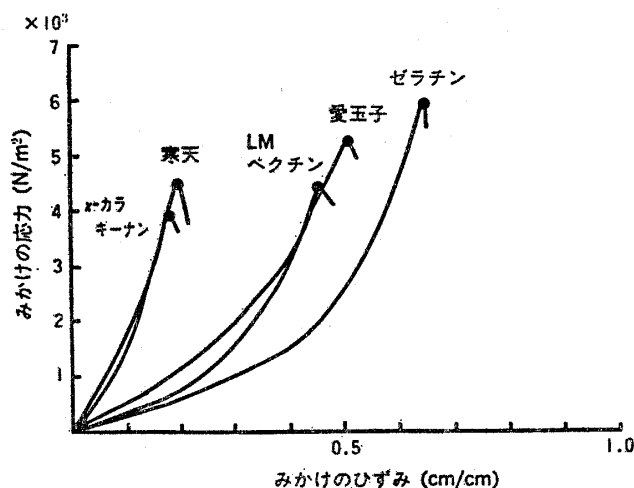
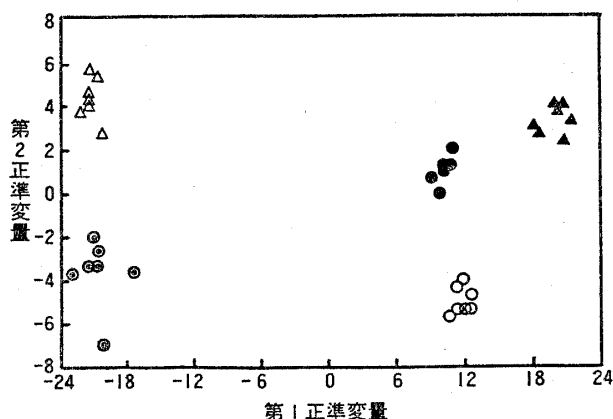


図 11. 実験項目と解析手順



●—: 破断点. 圧縮速度: 1mm/sec, 測定温度: 8°C

図 12. 各種ゲルのみかけの応力-ひずみ曲線



●: 4% 愛玉子, ○: 1.2% LMペクチン, ▲: 1.8% ゼラチン, △: 1% 寒天, ⊙: 0.36% 寒天.

図 13. 各種ゲルの正準変量

#### 4. おわりに

調理も含めた食品加工の目覚ましい発展にともない、ハイドロコロイドの調理機能に関する研究もその重要性を増している。本稿では多糖類ハイドロコロイドのうち、澱粉と愛玉子多糖（ペクチン様多糖）に関する著者らの研究室における2,3の研究成果を紹介させていただいた。澱粉は種類も多く、最近では外国産澱粉や化工澱粉も加ってその用途も多様化している。また、愛玉子多糖はガラクトクチュロン酸が主体であるが、従来の果実や野菜に含まれているペクチン質よりも異なった化学構造をもっていることが示唆され、ゲル化機構も物性も特徴的で興味深い多糖である。さまざまな食品開発にむけて多糖類ハイドロコロイドの調理機能に関する基礎並びに応用研究に、期待がよせられている昨今である。

本稿は、第3回食品ハイドロコロイドシンポジウム（平成4年3月30日、東京）における講演内容をまとめたものである。

#### 文 献

- 1) 西成勝好, 矢野俊正: 食品ハイドロコロイドの科学(西成勝好, 矢野俊正編), 序(1990) 朝倉書店
- 2) 川端晶子: 食品物性学, レオロジーとテクスチャー, p.13 (1989) 建帛社
- 3) 厚生省: 高齢者用食品規格基準, (1992)
- 4) 檜作 進: 澱粉科学ハンドブック(中村道徳, 鈴木繁男編集) pp.25-35 (1977) 朝倉書店
- 5) 川上いつゑ: デンプンの形態, pp.180-195 (1975) 医歯薬出版

- 6) Kawabata, A., Sawayama, S., Nagashima, N., del Rosario, R.R. and Nakamura, M.: *J. Jpn. Soc. Starch Sci.*, **31**, 224 (1984)
- 7) Inatsu, O., Maeda, I., Jimi, N., Takahashi, K., Taniguchi, H., Kawabata, A. and Nakamura, M.: *J. Jpn. Soc. Starch Sci.*, **30**, 38 (1983)
- 8) 石井靖子, 永島伸浩, 川端晶子, 中村道徳: 澱粉科学, **37**, 25 (1990)
- 9) Hizukuri, S.: *Carbohydr. Res.*, **147**, 342 (1986)
- 10) 檜作 進: 澱粉科学, **35**, 185 (1988)
- 11) Fujii, M., Honda, K. and Fujita, H.: *Biopolymers*, **12**, 1177 (1973)
- 12) Everett, W.W. and Foster, J.F.: *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3459 (1959)
- 13) Everett, W.W. and Foster, J.F.: *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3464 (1959)
- 14) Ring, S. G., I'Anson, K. J. and Morris, V. J.: *Macromolecules*, **18**, 182 (1985)
- 15) Banks, W., Geddes, R., Greenwood, C. T. and Jones, I.G.: *Die Stärke*, **24**, 245 (1972)
- 16) Stacy, C. J. and Foster, J.F.: *J. Polym. Sci.*, **20**, 57 (1956)
- 17) Witnauer, L.P., Senti, F.R. and Stern, M.D.: *J. Polym. Sci.*, **16**, 1 (1955)
- 18) Lelievre, J., Lewis, J. A. and Marsden, K.: *Carbohydr. Res.*, **153**, 195 (1986)
- 19) Callaghan, P. T. and Lelievre, J.: *Biopolymers*, **24**, 441 (1985)
- 20) 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 (1991)
- 21) Kamata, T. and Nakahara, H.: *J. Colloid Interface Sci.*, **43**, 89 (1973)
- 22) 中川鶴太郎: レオロジー, 第2版 pp.234-236 (1985) 岩波書店
- 23) 川端晶子: 食品物性学, レオロジーとテクスチャー pp.134-136 (1989) 建帛社
- 24) Takahashi, R., Ojima, T. and Yamamoto, M.: *Die Stärke*, **21**, 315 (1969)
- 25) 平尾和子, 村山祐子, 赤羽ひろ, 中浜信子: 家政誌, **36**, 10 (1985)
- 26) 村山祐子, 小林三智子, 赤羽ひろ, 中浜信子: 日食工誌, **33**, 274 (1986)
- 27) Akuzawa, S., Sawayama, S. and Kawabata, A.: *Biosci. Biotech. Biochem.*, **56**, 932 (1992)
- 28) 阿久澤さゆり, 永島伸浩, 川端晶子: 日本農芸化学会 1991 年度大会 (京都) 講演, 農化, **65**, 244 (1991)
- 29) 川端晶子: でん粉と食品, 日本澱粉学会九州支部鹿児島部会, **16**, 31 (1991)
- 30) 北田善三, 佐々木美智子, 上田保之, 新井信義, 中村光秀, 天野立爾: 食衛誌, **27**, 9 (1986)
- 31) Nagashima, N., Yamazaki, M. and Kawabata, A.: *J. Home Econ. Jpn.*, **40**, 683 (1989)
- 32) 薮 一義: 食品知識ミニブックシリーズ「乾物入門」, 日本食糧新聞社, pp.149-151 (1989)
- 33) 杉本温美, 山下安代, 井ノ内直良, 藤森正宏, 川村吉也, 不破英次: 澱粉科学, **36**, 265 (1989)
- 34) 相川りゑ子, 阿久澤さゆり, 永島伸浩, 川端晶子: 澱粉科学, **39**, 165 (1992)
- 35) 相川りゑ子, 後藤逸男, 永島伸浩, 川端晶子, 蟠木 翠, 中村道徳: 澱粉科学, **40** (1993) 掲載決定
- 36) 相川りゑ子, 阿久澤さゆり, 澤山 茂, 川端晶子, 中村道徳: 澱粉科学, **40** (1993) 掲載決定
- 37) 川端晶子, 澤山 茂: 農化, **50**, 555 (1976)
- 38) 永島伸浩, 澤山 茂, 川端晶子, 中村道徳: 澱粉科学, **37**, 21 (1990)
- 39) 高尾興一郎: 台湾総督府研究報告, **5**, 185 (1917)
- 40) 大野成雄, 上吹越勇: 熱帯農学誌, **6**, 764 (1934)
- 41) Oda, Y. and Tanaka, R.: *Agric. Biol. Chem.*, **30**, 406 (1966)
- 42) 津坂伸幸: 明治大農学部研究報告, **67**, 37 (1985)
- 43) Huang, Y. C., Chen, W. P. and Shao, Y. P.: Proceedings of International Symposium on Recent Advances in Food Science and Technology, Taipei, p.308 (1980)
- 44) Komae, D. and Misaki, A.: *Agric. Biol. Chem.*, **53**, 1237 (1989)
- 45) Komae, K., Sone, Y., Kakuta, M. and Misaki, A.: *Agric. Biol. Chem.*, **53**, 1247 (1989)
- 46) 鈴野弘子, 内堀佳子, 川端晶子: 家政誌, **42**, 339 (1991)
- 47) 鈴野弘子, 内堀佳子, 澤山 茂, 川端晶子: 家政誌, **42**, 1043 (1991)
- 48) 鈴野弘子, 澤山 茂, 川端晶子: 家政誌, **43**, 525 (1992)