

トウモロコシ澱粉のエクストルーダ加工物特性に及ぼす卵殻の影響

食品工業部 高峯和則, Sandeep BHATNAGAR*, Milford A.HANNA*

Effect of Eggshell on Properties of Corn Starch Extrudates

Kazunori TAKAMINE, Sandeep BHATNAGAR* and Milford A.HANNA*

トウモロコシ澱粉を1軸のエクストルーダを用いて140℃, 140rpmの条件でエクストルーダ加工し, その膨化率, かさ比重, 剪断力, クローズドの気泡率, オープンの気泡率, 気泡性, 澱粉分子の分解の程度について測定した。粉碎した卵殻を添加することによりエクストルーダ加工物は膨化率, かさ比重, オープンの気泡率は無添加のものに比べ低下し, クローズドの気泡率, 気泡性は増加した。断面構造は卵殻を添加することにより気泡は小さく, 数は多くなり, 気泡の粒径分布も狭くなった。ゲルクロマトによる澱粉分子の分解について観察した結果, 卵殻濃度が高くなるほど澱粉分子の分解が促進されていることが認められた。卵殻はエクストルーダ加工中に発生する水蒸気の気泡の核としての役割をしていることが認められた。

1. 緒言

澱粉をエクストルーダ加工するための最適条件^{1)~5)}やエクストルーダ加工物の物理的特性に及ぼす添加剤の影響^{6)~9)}について多くの報告がなされている。また, エクストルーダ加工物断面の気泡の構造を改善するために, 酸化チタン, ケイ酸カルシウム, 酸化アルミニウムおよび二酸化ケイ素¹⁰⁾, 蛋白質および脂質^{11), 2)}, 酵母蛋白¹¹⁾, 酵母¹²⁾, 重炭酸ナトリウム¹³⁾, 小麦糠¹⁴⁾, 炭酸マグネシウム¹⁵⁾, セルロース¹⁶⁾, クエン酸¹⁷⁾, 米糠¹⁸⁾, 脂質¹⁹⁾などを用いて検討している。一方, Kurokawaら^{20), 21)}はトウモロコシ澱粉および小麦粉に卵殻を添加し2軸型エクストルーダを用いて加工すると, 加工物断面の気泡構造が改善されることを報告している。しかしながら, なぜ気泡の構造が改善されるのか十分に検討されていない。また, エクストルーダ加工物の物理的構造的特性に及ぼす卵殻の影響についても詳しい結果は報告されていない。そこで本研究は 1) 1軸のエクストルーダを用いてエクストルーダ加工物の物理的構造的特性に及ぼす卵殻の影響 2) エクストルーダ加工物への卵殻の役割について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 原材料

トウモロコシ澱粉は American Maize-Products Co. より購入した。この澱粉は粉末であるため, エクストルーダ加工する前に図1に示す造粒機で直径2~3mmの粒状に成形後, 40℃で2昼夜乾燥したものを使用した。ガラスビーズおよび粉末CaCO₃は Aldorich Chemical Co. より購入

した。



図1 造粒機

卵殻は Food Service Company より供与された。卵殻は蒸留水で洗浄後室温で乾燥させた。ガラスビーズと卵殻は Tecator Powdertec 3090 で150 μmの篩を通過するまで粉碎した。卵殻の一般成分について表1²²⁾に示す。

表1 卵殻の一般成分¹⁾

成分	(%)
無機塩類 ²⁾	91.1
脂質	0.03
蛋白質	6.40
水分	1.66

¹⁾ : Burley and Vadhera(1989)²²⁾

²⁾ : CaCO₃:98.43%, MgCO₃:0.84%, Ca₃(PO₄)₂:0.73%

エクストルーダ加工試験に供する澱粉は粉末卵殻、粉末ガラスビーズまたは粉末 CaCO_3 と蒸留水を添加し2分間ミキサーで混合した。卵殻添加濃度は、乾物澱粉重量当たり0, 1, 2, 5, 7.5および10%とした。粉末ガラスビーズおよび粉末 CaCO_3 は乾物澱粉当たりそれぞれ5%とした。すべての試料は水分18%(dry basis[d.b.])に調整し、水分を均一にするためにビニール袋に入れて室温で1昼夜放置した。

2.2 エクストルーダ

エクストルーダはブラベンダー社製のもので、バレルは直径1.9cm、長さとの比率は20:1のものを用いた。スクリューは圧縮比3:1を使用した。ダイは円筒形でノズル径3mmのものを用いた。エクストルーダのバレルは3つのセクションに分かれており、それぞれのバレルの温度は85, 140および140°Cに制御した。

2.3 分析方法

エクストルーダ加工物は膨化率、かさ比重、剪断力、気泡性、オープンおよびクローズドな気泡率の測定と表面の電子顕微鏡観察に用い、一部はpHの測定およびゲルクロマトによる澱粉分子の分解の程度を分析するために Tecator Powdertec 3090で350 μm の篩を通過するまで粉砕した。ここでオープンな気泡とは気泡の一部が崩壊し不完全なもので、クローズドな気泡とは気泡が完全なものと定義した。各分析方法を以下に示す。

膨化率は Chinnaswamy ら⁴⁾の方法に従いエクストルーダ加工物の直径をノギスで20回測定し平均値を算出し以下の式より求めた。

$$\text{膨化率} = \frac{L/2 \times L/2 \times \pi}{l/2 \times l/2 \times \pi}$$

L : エクストルーダ加工物の直径 (mm)

l : ダイノズルの直径 (mm)

かさ比重は Sokhey ら²³⁾の方法に従い直径1.00~1.05 mmのガラスビーズを用いて測定した。すなわち500 cm^3 容のステンレス製のメスシリンダにガラスビーズを満たしガラスビーズ500 cm^3 の重量を求めた。これよりガラスビーズのかさ比重を求めた。次にあらかじめ重量を測定した1インチの長さで切断したエクストルーダ加工物12個を500 cm^3 容のステンレス製メスシリンダに加えガラスビーズでメスシリンダを満たし重量を測定した。この操作を5回繰り返して行った。かさ比重は以下の式より求めた。

$$\text{ガラスビーズのかさ比重}(\text{g}/\text{cm}^3) = \frac{X}{500\text{cm}^3} \quad (1) \text{式}$$

$$\text{試料の体積}(\text{cm}^3) = \frac{X - Y + Z}{(1)} \quad (2) \text{式}$$

(X - Y + Z)の値は試料に置換されたガラスビーズの重量である。

$$\text{試料のかさ比重}(\text{g}/\text{cm}^3) = \frac{Z}{(2)}$$

X : ガラスビーズの重量 (g)

Y : メスシリンダ内の試料およびガラスビーズの重量 (g)

Z : 試料の重量 (g)

剪断力は Instron Universal Testing Machine を用いて測定した。剪断力とはエクストルーダ加工物の断面を完全に剪断するのに必要な最大の力として求めた。なお、加工物は測定する前に1夜50°Cで真空乾燥させた。それぞれの値は5回の平均値より求めた。

エクストルーダ加工物の体積と粉砕した加工物の体積は Bhatnagar¹⁹⁾の方法に従いピクノメータを用いて測定し、それぞれの値は5回の平均値より求めた。クローズドな気泡の体積は加工物の体積と粉砕した加工物の体積の差より求めた。全気泡の体積はかさ比重より求めた加工物の体積と、粉砕した加工物の体積の差より求めた。オープンな気泡の体積は全気泡の体積とクローズドな気泡の体積の差より求めた。クローズドな気泡の体積とオープンな気泡の体積は全気泡の体積のパーセンテージとして表現した。エクストルーダ加工物の気泡性は Bhatnagar¹⁹⁾の方法に従い以下の式より求めた。

$$P = (V_s - V_b) / V_s \times 100$$

P : 気泡性 (%)

V_s : 粉砕した加工物の比重 (g/cm^3)

V_b : エクストルーダ加工物のかさ比重 (g/cm^3)

エクストルーダ加工物断面は金蒸着後電子顕微鏡により観察した。

エクストルーダ加工による澱粉分子の分解の程度の測定は、粉砕した30mgの加工物を3mlの1N KOHに加え冷蔵庫内で30分間以上ときどき攪拌しながら溶解するまで放置した。その後懸濁液はNo.5Cのろ紙でろ過した後、Sokhey ら²³⁾の方法に従い Sepharose CL 2B ゲルクロマト分析を行った。移動相は蒸留水を用いフラクションコレクタを用いて4mlずつ分取した。各分取液は Dubois²⁴⁾のフェノール・硫酸法により全糖量を求め澱粉乾物5mg当たりの量として計算した。

エクストルーダ加工物のpHは2.0gを100ml容ビーカーに秤採り蒸留水20mlを添加し、5分間マグネットスターラーで攪拌した後pHメータを用いて測定した。

3. 結果および考察

3.1 加工物の構造的特性

エクストルーダ加工物の断面構造を電子顕微鏡で観察した結果について図2に示す。卵殻無添加の加工物の気泡は非常に大きく加工物断面の直径に近い大きさであった。卵

殻を添加することにより、気泡は小さくなった。また、卵殻添加濃度が高くなるほど気泡の数は増加し、気泡の直径は小さくなり、10%添加した場合気泡の直径は0.6～0.9 mmであった。

エクストルーダ加工物のクローズドな気泡率、オープンな気泡率および気泡性に及ぼす卵殻影響について表2に示す。卵殻添加濃度が0から5%に増加するとクローズドな気泡率および気泡性はそれぞれ3.8および12.8%から12.8%および92.3%に向上した。しかしながら、卵殻濃度を10

%に増加するとクローズドな気泡率および気泡性はそれぞれ7.9および90.6%に減少した。これは図2から卵殻を10%添加した加工物の気泡の大きさは卵殻を5%添加した加工物の気泡と比べ小さいが、エクストルーダ加工中に形成される気泡が、非常に小さな場合は水蒸気圧に耐えられなくなり崩壊しやすくなったために10%卵殻添加においてクローズドの気泡率が減少したものと推察される。卵殻添加濃度が0から5%に増加するとオープンの気泡率は96.2から87.2%に減少した。

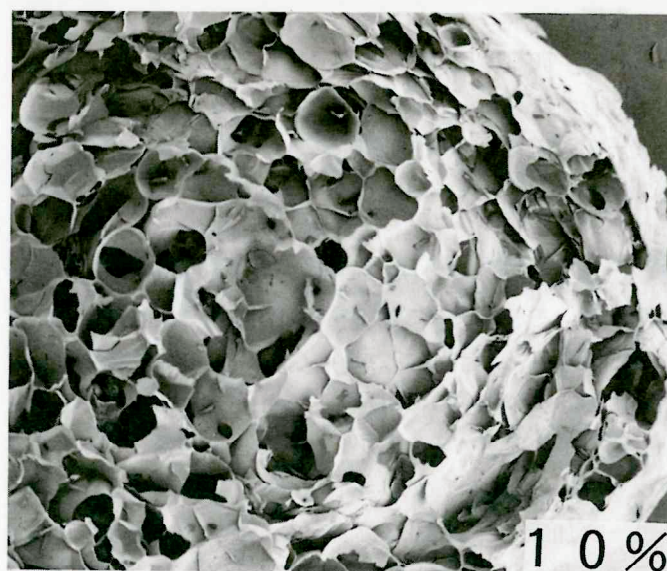
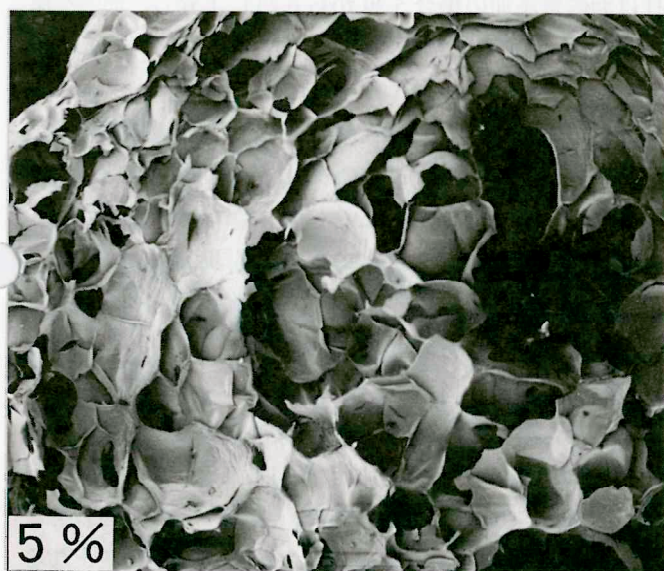
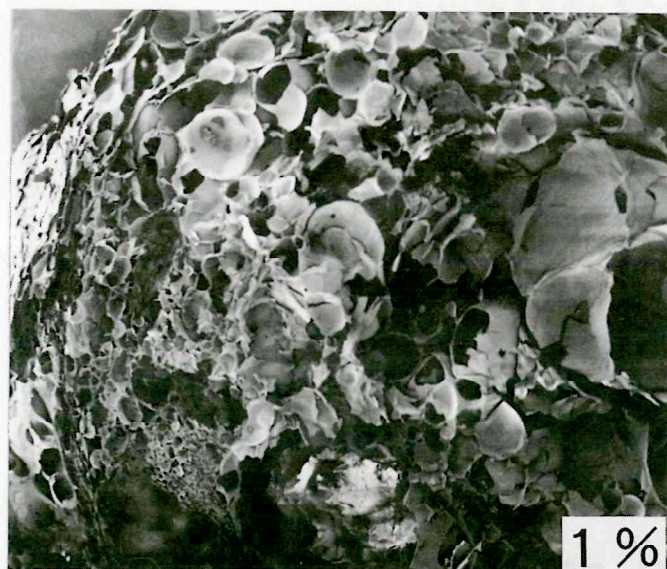
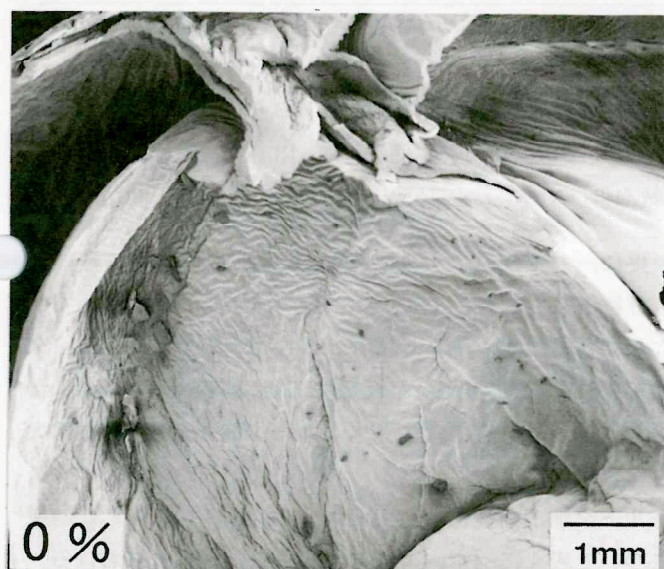


図2 エクストルーダ加工物断面の電子顕微鏡写真

表2 エクストルーダ加工物の特性に及ぼす卵殻の影響

特性(%)	卵殻濃度(%)					
	0	1	2	5	7.5	10
クローズドな気泡率	3.8	10.7	10.6	12.8	10.3	7.9
オープンな気泡率	96.2	89.3	89.4	87.2	89.7	92.1
気泡性	86.0	90.5	91.5	92.3	92.2	90.6

3. 2 加工物の物理的特性

膨化率、かさ比重および剪断力は加工物のテクスチャーに対して直接的または間接的に影響を与える重要な物理的特性である。これらの特性と卵殻添加濃度の関係について図3に示している。加工物の膨化率は卵殻濃度が高くなるほど低下し、かさ比重は卵殻濃度が0から5%に上昇すると0.213から0.118g/cm³に低下したが、更に卵殻添加濃度

を高くするとかさ比重は高い値になった。これは、卵殻を添加することにより加工物の断面の気泡はより小さく粒径分布はより狭くなり、気泡壁の厚みはより薄くなりかつより多くの空気を取り込み、その結果としてより低いかさ比重となると考えられるが、卵殻の比重が 2.45g/cm^3 と澱粉の比重の 1.50g/cm^3 と比べ高い値のために卵殻添加濃度 7.5 および 10% でかさ比重がわずかに上昇したものと考えられる。通常、膨化率と剪断力には負の関係が認められているが、卵殻を添加した場合、剪断力は卵殻濃度の違いによる大きな影響を受けなかった。

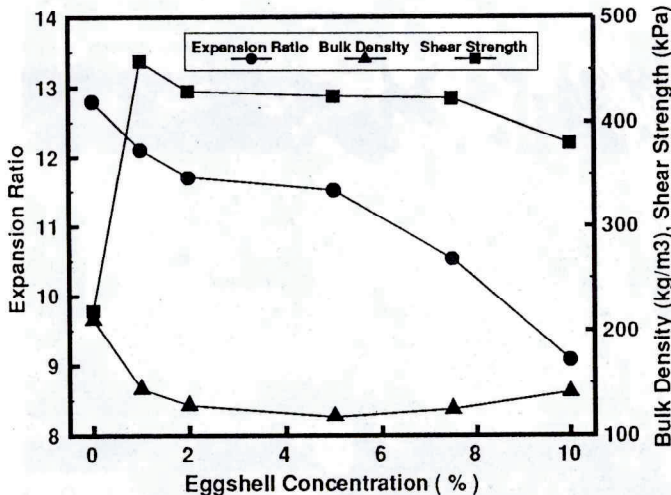


図3 膨化率、かさ比重および剪断力に及ぼす卵殻濃度の影響

3.3 卵殻の役割

上述したように、卵殻はエクストルーダ加工物のテクスチャーの改善を行う役割があることが認められた。また、加工物の気泡形成における核となると考えられた。卵殻の主成分は表2より CaCO_3 である。Laiら¹³⁾は NaHCO_3 を澱粉に添加しエクストルーダ加工すると NaHCO_3 は CO_2 を発生し、それによって加工物の気泡の大きさを改善することができることを報告している。 CaCO_3 は 825°C で CaO と CO_2 に熱分解されるのに対して、 NaHCO_3 は約 50°C で CO_2 を発生しはじめる。しかしながら、卵殻添加によるテクスチャーの改善は CO_2 の発生によるものなのかエクストルーダ加工中に発生する水蒸気の気泡の核として働いているのか明かとされていない。これを明らかにするために著者らは、澱粉に粉末の CaCO_3 または通常沸騰石として用いられているガラスビーズを添加しエクストルーダ加工試験を行った。その結果について表3に示す。粉末の CaCO_3 または粉末のガラスビーズを添加することにより対照である澱粉のみのものと比べ、加工物の膨化率およびかさ比重は低下し、クローズドな気泡率と気泡性は増加した。今回の実験では粉末 CaCO_3 を用いたものが沸騰石に使用されているガラスビーズを用いたものと比べテクスチ

ャーの改善が良好であった。粉末にしたそれぞれの粒径を篩を用いて調べた結果、粉末 CaCO_3 は、 $75\ \mu\text{m}$ 以下のものが80%以上であったのに対し粉末ガラスビーズのそれは10%以下であり $100\sim 150\ \mu\text{m}$ の範囲のものが約70%を占めていた。このために粉末 CaCO_3 が粉末ガラスビーズと比べ澱粉中に十分に分散できテクスチャーの改善が良好であったものと考えられる。

表3 エクストルーダ加工物の特性に及ぼす CaCO_3 およびガラスビーズの影響

特性	澱粉	粉末 CaCO_3	粉末ガラスビーズ
膨化率	12.8	10.3	11.1
かさ比重 (g/cm^3)	0.211	0.122	0.144
クローズドの気泡率 (%)	3.7	13.1	10.3
気泡性 (%)	85.9	92.7	90.5

更に、 CaCO_3 または卵殻がエクストルーダ内で熱により分解された場合、 CaO と CO_2 が生成し、 CaO はわずかな水で容易に Ca(OH)_2 となる。もし卵殻がエクストルーダ加工中に熱分解されたと仮定すると、卵殻中の CaCO_3 から Ca(OH)_2 が生成されエクストルーダ加工前後の pH は大きく変化すると考えられる。卵殻を添加した澱粉のエクストルーダ加工前後におけるそれぞれの pH を測定した結果について表4に示す。エクストルーダ加工前後における pH は卵殻無添加の場合 5.29 から 6.23 に上昇し、卵殻を添加した場合いずれの濃度においても $0.1\sim 0.2$ 程度の上昇にすぎず、この上昇した値は澱粉がエクストルーダ加工されたことによるものと考えられる。また、卵殻無添加のエクストルーダ加工物 2.0g に Ca(OH)_2 を 1.0mg 添加し pH を測定した結果、6.23 から 8.92 にわずかな Ca(OH)_2 の存在においても pH は大きく変化することが認められた。一方、卵殻を 1% 添加したエクストルーダ加工物の pH は 8.07 であった。このことから卵殻を添加したエクストルーダ加工物中には Ca(OH)_2 は存在していないと考えられる。以上のことより卵殻はエクストルーダ内で熱および圧力により分解されておらず、卵殻添加による加工物のテクスチャーの改善は卵殻が CO_2 を発生させて改善しているのではなく、エクストルーダ加工中に発生した水蒸気の気泡の核となるためと結論づけた。

表4 エクストルーダ加工前後における pH の変化

卵殻濃度 (%)	pH	
	エクストルーダ前	エクストルーダ後
0	5.59	6.23
1	7.81	8.07
2	8.26	8.44
5	8.60	8.72
10	8.62	8.81

3. 4 加工物の澱粉分子の特性

卵殻添加濃度 0, 1, 5 および 10% 添加した加工物のゲルクロマトにより澱粉分子の分解状態を確認した結果について図 4 および表 5 に示す。なお対照はエクストルーダ加工前の澱粉を用いた。Chinnaswamy ら^{5), 7), 16), 25), 26)} は分子量の大きいものから順に流出してくる Sepharose CL 2B カラムを用いて澱粉のゲルクロマトを行うと 2 つの主要ピークのフラクション I (主にアミロペクチン) およびフラクション II (主にアミロース) が得られることを報告している。エクストルーダ加工前の澱粉, 卵殻無添加および卵殻 1% 添加のエクストルーダ加工物はそれぞれ 2 つのピークのフラクション I (-0.06 ~ 0.38Kav) フラクション II (0.38Kav 以降) が得られた。加工前の澱粉, 卵殻無添加の加工物および卵殻 1% 添加の加工物のフラクション I はそれぞれ 78.5, 51.5 および 49.7% でフラクション II はそれぞれ 21.5, 48.5 および 50.3% と加工することによりフラクション I の割合が低下した。このことは澱粉がエクストルーダ加工中より低分子に分解されていることを支持している。一方, 卵殻 5% および 10% 添加したエクストルーダ加工物はフラクション I とフラクション II の間にフラクション III (0.19 ~ 0.50Kav) が現れ, それぞれのフラクション I, フラクション II およびフラクション III の割合は, 22.2, 47.2, 30.6% および 18.3, 52.9, 28.8% であった。Chinnaswamy ら²⁶⁾ はフラクション III はエクストルーダ加工条件を変化させることによりフラクション I の部分の澱粉が更に分解され低分子化され現われたものと報告している。卵殻はエクストルーダ加工の際, 澱粉の分解を促進させることが認められ, 卵殻添加濃度 10% において最も澱粉の分解が促進された。

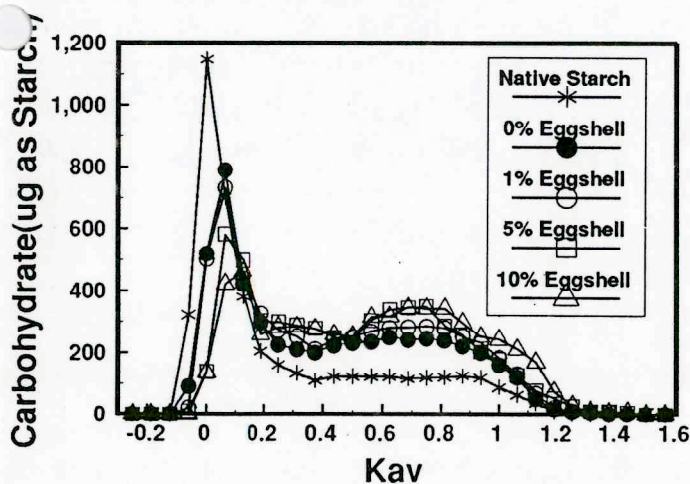


図 4 エクストルーダ加工物のゲルクロマト

表 5 ゲルクロマトによる各フラクションの割合

卵殻濃度(%)	フラクション(%)		
	I	II	III
0	51.5	48.5	----
1	49.7	50.3	----
5	22.2	47.2	30.6
10	18.3	52.9	28.8
生澱粉	78.5	21.5	----

4. 結 言

澱粉に卵殻を添加することによりエクストルーダ加工物の物理的構造的な特性に影響を与えることが認められた。卵殻添加の加工物の断面の気泡は卵殻無添加のものに比べより小さく, 粒径分布がより狭くなり, 数が増えた。また, 卵殻を添加することにより, 膨化率およびかさ比重は低下し, クローズドの気泡率と気泡性は増加した。卵殻を添加することにより澱粉はより低分子に分解された。卵殻はエクストルーダ加工物に対し気泡形成の核の役割をすることが認められた。

なお, 研究報告の原文は *Journal of Cereal Chemistry* に記載されている²⁷⁾。

5. 謝 辞

最後に, この研究はネブラスカ州立 Nebraska-Lincoln 大学, ネブラスカコーン開発・利用・販売協議会(ネブラスカ州政府)および日本コーンスターチ協会の3者による研究員派遣に関する議定書により, 日本澱粉学会(現, 日本応用糖質科学会)の推薦に基づき, 財団法人甘味資源振興会の研究者海外派遣事業による資金援助のもとで 1993 年 8 月 13 日 ~ 1994 年 8 月 20 日の間に行われたものであり, この事業に携わりました多くの方々ならびにご協力して頂いた鹿児島県工業技術センターの方々に深く感謝します。

参 考 文 献

- 1) J.M.Faubion and R.C.Hosenery: *Cereal Chem.*, **59**, 529(1982)
- 2) J.M.Faubion and R.C.Hosenery: *Cereal Chem.*, **59**, 533(1982)
- 3) M.Bhattacharya and M.A.Hanna: *Lebensm. Wiss. Technol.*, **20**, 195(1987)
- 4) R.Chinnaswamy and M.A.Hanna: *J. Food Sci.*, **52**, 1746(1987)
- 5) R.Chinnaswamy and M.A.Hanna: *J. Food Sci.*, **53**, 834(1988)
- 6) J.T.Holmes and R.C.Hoseney: *Cereal Chem.*, **64**, 343(1987)
- 7) R.Chinnaswamy and M.A.Hanna: *Starch*, **40**, 186(1988)
- 8) F.H.Hsieh, S.J.Mulvaney, H.E.Huff, S.Lue and J.Jr.Brent: *Lebensm. Wiss. Technol.*, **22**, 204(1989)
- 9) F.H.Hsieh, I.C.Peng and H.E.Huff: *J. Food Sci.*, **55**, 224(1990)
- 10) A.H.Rosenquest, A.J.Knipper and R.W.Wood: U.S. Patent 3, 927, 222(1975)

- 11) C.S.Lai,A.B.Davis and R.C.Hoseney:Cereal Chem.,**62**,293 (1985)
- 12) C.S.Lai,A.B.Davis and R.C.Hoseney:Cereal Chem.,**62**,423 (1985)
- 13) C.S.Lai,J.Guetzlaff and R.C.Hoseney:Cereal Chem.,**66**,69 (1989)
- 14) S.Lue,F.H.Hsieh,I.C.Peng and H.E.Huff:Lebensm.Wiss. Technol.,**23**,165(1990)
- 15) D.Moore,E.Sanei,E.Vanhecke and J.M.Bouvier:J. Food Sci., **55**,1383(1990)
- 16) R.Chinnaswamy and M.A.Hanna:Food Struct.,**10**,229(1991)
- 17) A.M.Barrett and M.Peleg:J.Food Sci.,**57**,146(1992)
- 18) K.M.Grenus,F.H.Hsieh,and H.E.Huff:J.Food Eng.,**18**,229 (1993)
- 19) S.Bhatnagar:Ph.D.Diss.,University of Nebraska-Lincoln (1993)
- 20) T.Kurokawa,H.Watanabe,S.Tanaka and F.Mitsui:U.S.Patent 4,891,238(1990)
- 21) T.Kurokawa,H.Watanabe,S.Tanaka and F.Mitsui:U.S.Patent 4,978,552(1990)
- 22) R.W.Burley and D.V.Vadhera: The Avian Egg: Chem-istry and Biology. John Wiley & Sons:New York(1989)
- 23) A.S.Sokhey and R.Chinnaswamy:Food Struct.,**11**,361(1992)
- 24) M.Dubois,K.A.Giles,J.K.Hamilton,P.A.Rebers and, F.Smith: Anal.Chem.,**28**,350(1956)
- 25) R.Chinnaswamy and M.A.Hanna:Cereal Chem.,**65**,138 (1988)
- 26) R.Chinnaswamy and M.A.Hanna:Cereal Chem.,**67**,490 (1990)
- 27) K.Takamine,S.Bhathagar and M.A.Hanna:Cereal Chem.,**72**, 385