乾熱処理小麦澱粉の物理的特性

(2012年2月29日受付; 2012年9月22日採択)

伊藤友美^{1,*}, 森田恭徳², 三島 隆³, 久松 眞², 山田哲也²

¹北海道教育大学教育学部旭川校 (070-8621 北海道旭川市北門町9丁目)

²三重大学大学院生物資源学研究科 (514-8507 三重県津市栗真町屋町1577)

³三重大学大学院地域イノベーション学研究科 (514-8507 三重県津市栗真町屋町1577)

Physical Properties of Dry Heated Wheat Starch Granules

Tomomi Ito,^{1,*} Yasunori Morita,² Takashi Mishima,³ Makoto Hisamatsu² and Tetsuya Yamada²

¹Hokkaido University of Education Asahikawa Campus (9-Hokumon-cho, Asahikawa, Hokkaido 070-8621, Japan)

²Graduate School of Bioresources, Mie University (1577 Kurimamachiya-cho, Tsu 514-8507, Japan)

³Graduate School of Regional Innovation Studies, Mie University (1577 Kurimamachiya-cho, Tsu 514-8507, Japan)

要旨: 小麦澱粉を乾熱処理し、その物理的特性を調べた。加熱条件は200°Cで0.5~2.0時間行った。表面上は、何れの乾熱処理澱粉も澱粉粒子の変化はほとんどなかった。X線回折と酵素感受性はコントロール(生澱粉)と乾熱処理1, 2時間との間に違いがみられた。DSCパターンは乾熱処理時間が長くなるほど糊化温度が低温側に移行した。RVAによる粘度測定では、すべての乾熱処理澱粉でコントロールより著しく低下しており、極限粘度も同様に低下していたことから、乾熱処理により外観では変化がみられないが、内部では分子が著しく崩壊し、低分子化が起こっていることが推察された。

キーワード: 乾熱処理, 物理的特性, 小麦澱粉

古代より穀物や穀物粉を焼成(焦がす)処理すると消化性が著しく向上することが知られており、現代でもこの方法で処理したものが食品素材として広く市販されている。したがって、穀物や穀物粉の乾熱処理については、その実用性の高さから多くの研究がなされている¹⁻³⁾。しかし、穀物粉の主成分である澱粉を単独で乾熱処理した研究は案外少ない。乾熱処理による澱粉の熱分解について詳細な総説をTomasikら⁴⁾が書いている。その中で、歴史的には、現在も市販されているBritish-Gumがアイルランドのダブリンで大火があった際、貯蔵していた馬鈴薯澱粉が焼け出されたため、その実用性が見出されたのが澱粉単独利用の始まりだと記している。現在でも可溶性澱粉として試薬リストに記載されているものは馬鈴薯澱粉を乾熱処理して製造しているとされている。しかし、現在では、食品素材や粘性に着目した産業素材製造を目的として澱粉をこの乾熱処理で加工する際、一般に澱粉に無機酸または有機酸を加えることで目的とする物質の製造が容易となるため、この方法に関する研究が多いとTomasikら⁴⁾は述べている。したがって、Tomasikらは総説で、澱粉の乾熱処理に関連する報告は多くあっても、これらの研究結果を相互比較検討することができないといっている。すなわち、(1)澱粉の植物起源の相違、(2)乾熱処理条件の相違(温度、保持時

間)、(3)初発水分の相違、(4)添加物の種類と濃度(酸の種類等、糖類、脂質、タンパク質)等が報告ごとに違っていることに起因する。事実、澱粉は植物起源により性質が大きく異なることが知られている。したがって、澱粉の種類が異なれば共通した研究成果を示すことは期待されないもので、個々の起源の澱粉についての研究が必要である。

筆者らはクッキー中の澱粉の形態について報告してきた⁵⁾が、この焼成工程で澱粉は外見上も偏光十字も変化がないものの、分子レベルでは低分子化していた。この研究過程で添加する水分が少ない場合、他の共存物質、特に油脂の影響に関心を抱き、これが焼成時に単なる熱媒体として働くだけなのか、また何らかの反応を澱粉との間で起こして澱粉に影響を与えているのかを調べた⁶⁾。その結果、油脂(界面活性剤)として用いたモノアシルグリセロールの脂肪酸の種類により澱粉分子の低分子化に差があることを見出した。しかし、油脂が関与しない澱粉単独で乾熱処理したものではどうなるのかを調べるため本実験を行った。Tomasikら⁴⁾は総説で、一般に澱粉を乾熱処理した場合200°C以下の処理では熱分解生成物がほとんど検出されないと述べているので、クッキー製造条件に準じて、乾熱処理を200°Cに設定し、0.5~2.0時間乾熱処理した小麦澱粉粒の物理的特性について検討した。

*連絡先 (Tel. 0166-59-1361, Fax. 0166-59-1361, E-mail: ito.tomomi@a.hokkyodai.ac.jp)

** Key words: heat treatment, physical properties, wheat starch

1. 実験材料と実験方法

1) 試料調製

試料澱粉は、グリコ栄養食品製の小麦澱粉を使用した。赤外水分計で測定した結果、試料澱粉の水分は12.1%であった。この小麦澱粉(5 g)をガラス製シャーレに平坦になるように入れ、蓋をせずに、200°Cに設定した乾熱器(STAC-NM, 島津理化製)で0.5, 1.0, 2.0時間乾熱処理を行った。これを乾熱処理澱粉とし、生小麦澱粉をコントロールとした。

2) X線回折

乾熱処理澱粉をアルミ板孔に埋設し、ミニフレックス(理学電機)で測定した。分析条件は、X線源, Cu-K α 線(ニッケルフィルター使用); X線管電圧, 30 kVp; X線管電流, 10 mA; 分散スリット, 1°; 制限スリット, 1°; 受光スリット, 幅0.3 mm; レートメーター, 1,000 cps; 走査速度, 2°/min; 時定数, 1 s; チャート速度, 20 mm/minで行った。なお、X線回折では水分含量が回折強度に強く影響するので、試料は水を張ったデシケーター中で一晩放置してある程度水分含量を調整した後に測定した。

3) グルコアミラーゼ感受性測定

乾熱処理澱粉(250 mg)を蒸留水(50 mL)に懸濁し、グルコアミラーゼ液(グルコアミラーゼ(生化学工業製)1 mg(32.6 U)を10 mLの蒸留水に溶かし遠心分離(3,000 rpm, 10 min, 25°C)した上澄み)を400 μ L加え、40°Cで24時間まで反応させた。途中経時的に反応懸濁液を5 mLずつ採取し、遠心分離(3,000 rpm, 10 min, 室温)後、沸騰浴中で約5分間煮沸失活させ、改良パーク・ジョンソン法⁷⁾で還元糖量を測定し、下記の式によって加水分解率を算出した。

$$\text{加水分解率 (\%)} = \frac{\text{反応で生じた還元糖量 (mg)}}{\text{用いた試料澱粉量 (mg)}} \times 100$$

4) 示差走査熱量分析(DSC)

乾熱処理澱粉を前報⁵⁾に準じ、DSC6100(セイコー製)で測定した。

5) 極限粘度の測定⁸⁾

乾熱処理澱粉を1 M水酸化ナトリウム水溶液で溶解し、0.05~0.50%に希釈した。これをウペローデ型の毛細管粘度計(SIBATA, SU-72559)に注入し、25°Cの水槽中で約10分間放置後、試料溶液が毛細管を通過する時間を測定した。測定は5回行い、その平均値を試料溶液の通過時間(t)とした。また、水酸化ナトリウム溶液を用いたブランクの通過時間を t_0 とした。溶媒の比重を ρ_0 、試料溶液の比重を ρ とすると相対粘度(η_{rel}) [式: $\eta_{\text{rel}} = \rho t / \rho_0 t_0$] が得られる(ただし希薄溶液であるので $\rho / \rho_0 = 1$ とした)。こ

の相対粘度(η_{rel})から1を減ずると比粘度(η_{sp}) [式: $\eta_{\text{sp}} = \eta_{\text{rel}} - 1$] が得られる。この比粘度(η_{sp})は濃度(c)が高くなるほど大きくなるので、比粘度(η_{sp})を溶液濃度(c)で割って還元粘度(η_{red}) [式: $\eta_{\text{red}} = \eta_{\text{sp}} / c$] を求めた。この還元粘度(η_{red})をX軸に、濃度(c)をY軸にプロットし、回帰方程式を求め、 $c = 0$ のときの η_{red} から、極限(固有)粘度 $[\eta]$ を求めた。

6) ラピッドビスコアライザー(RVA)⁹⁾

乾熱処理澱粉に蒸留水を加えて5%懸濁液(水分修正)にし、前報⁵⁾に準じて糊化特性試験装置RVA(ニューポートサイエンティフィック社製)で測定した。

7) 膨潤度¹⁰⁾

乾熱処理澱粉0.25 gに蒸留水10 mL加えて懸濁させ、15時間放置後、容積から1 g当たりの膨潤度を算出した。

2. 結果

1) X線回折による結晶特性

乾熱処理澱粉のX線回折図をFig. 1に示した。その結果、コントロールと0.5時間処理ではほとんど結晶性の変化は認められなかった。1.0時間処理において、わずかにピークの消失が認められたが、2.0時間処理ではコントロールにみられた4本の主なピークがかなり消失し、図形が不鮮明となった。

2) 酵素感受性試験

乾熱処理澱粉の酵素感受性試験の結果をFig. 2に示した。その結果、0.5時間処理ではコントロールと変わらず、ほとんど分解しなかった。1.0時間処理と2.0時間処理ではX線回折において結晶性の保持に差がみられたにもかかわらず、酵素感受性ではどちらも24時間で約23%と、

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of heat treated wheat starch.

Fig. 2. Glucoamylase susceptibility of heat treated wheat starch.

—, Control; $\triangle$, 0.5 h; $\blacksquare$, 1.0 h; $\circ$, 2.0 h.

ほとんど同じ分解率を示した。この値は、可溶性澱粉における24時間後の分解率とはほぼ同じであることから、1.0時間処理と2.0時間処理により可溶性澱粉並みの酵素感受性が得られたと推察された。これらの結果から、1.0時間以上の乾熱処理により溶解度や膨潤度などがコントロールに比べて大きく増加すると考えられた。そこで実際に膨潤度の測定を行った結果、コントロールは2.1 mL/g dry starch、0.5時間処理は2.1 mL/g dry starchであったのに対し、1.0時間処理は10.0 mL/g dry starch、2.0時間処理は11.0 mL/g dry starchとなり、乾熱処理1.0時間以上の澱粉で膨潤が認められた。しかし、顕微鏡観察から粒表面の崩壊はほとんどみられなかった。

3) 示差走査熱量分析 (DSC) による糊化特性

乾熱処理澱粉の示差走査熱量測定結果をFig. 3とTable 1に示した。その結果、乾熱処理時間が長くなるほど糊化温度 (T_p) が低温側に移行し、エンタルピーもコントロールに対して乾熱処理0.5時間では76.1%であったが、乾熱処理1.0時間では1.7%、乾熱処理2.0時間では0.0%に減少した。

湿熱処理においては、生澱粉に比べて糊化温度が高温側に移行するという報告¹¹⁾があり、これは含有水分より結晶性が改善されたためとされている。しかし、乾熱処理は澱粉中の結晶領域に影響を与えるほどの水分がないことが示唆される。また、1.0時間処理ではほとんど吸熱ピークが

Fig. 3. Differential scanning calorimetry of heat treated wheat starch.

Table 1. DSC thermal properties of heat treated wheat starch.

	Peak 1				Peak 2	
	T_o (°C)	T_p (°C)	T_c (°C)	ΔH (mJ/mg)	T_p (°C)	ΔH (mJ/mg)
Control	49.3	58.1	73.9	10.42 (100.0)	104.0	0.95
0.5 h	48.3	51.4	72.0	7.93 (76.1)	107.2	0.12
1.0 h	30.6	32.4	37.5	0.18 (1.7)	97.7	0.23
2.0 h	N.D.	N.D.	N.D.	N.D. (0.0)	N.D.	N.D.

DSC analysis condition: vial(Ag), 70 μ L; sample, 15 mg; water, 45 μ L; heating rate, 2°C/min. T_o , onset temperature; T_p , peak temperature; T_c , conclusion temperature; ΔH , enthalpy. (), Relative ratio to enthalpy of control.

みられず、2.0時間処理では吸熱ピークは検出されなかったことから、1.0時間以上の乾熱処理は、小麦澱粉の物理的性質を大きく変化させ、糊化温度低下をもたらしたと考えられる。しかし、粒子を顕微鏡観察してもほとんど変化が起きていないことから、乾熱処理は、澱粉粒子の表面より内部に影響を与えるものと思われる。

4) 極限粘度

乾熱処理澱粉の極限粘度測定の結果をTable 2に示した。処理時間が長くなるほど低い値を示し、コントロールに対して0.5時間処理では半分以下の粘度を示した。1.0時間処理ではさらに低い値を示したが、2.0時間処理では1.0時間処理と同一値であった。澱粉の希薄溶液はほぼニュートン流動を示し、その粘度は分子の大きさに比例する¹²⁾ため、乾熱処理によって0.5時間処理で約45%、1.0時間および2.0時間処理では約19%の大きさにまで低分子化されていることが示唆される。

5) ラピッドビスコナライザー (RVA) による粘度特性

乾熱処理澱粉の粘度特性をラピッドビスコナライザーで測定した結果をFig. 4に示した。その結果、乾熱処理時間が長くなるほど粘度が低下し、1.0時間と2.0時間処理では糊化時に起こる粘度上昇がほとんどみられなかった。粘度は澱粉粒中のアミロペクチンが関与するといわれていることから、1.0時間以上の乾熱処理により小麦澱粉中のアミロペクチンが分解されたことが示唆される。

Table 2. Intrinsic viscosity of heat treated wheat starch.

Intrinsic viscosity [η]	
Control	1.681 (100)
0.5 h	0.759 (45)
1.0 h	0.322 (19)
2.0 h	0.319 (19)

(), Relative ratio for intrinsic viscosity of control.

Fig. 4. Rapid viscogram patterns of heat treated wheat starch.
—, Control; $\triangle$, 0.5 h; $\blacksquare$, 1.0 h; $\circ$, 2.0 h.

3. 考 察

澱粉の糊化は基本的には水と熱による結晶領域の水和であるが、水和とは広義における水への溶解と考えられる。しかし、Donovan¹³⁾による研究で澱粉と水の比を縮小していくと糊化温度が上昇して糊化という定義から外れた形になる。すなわち、熱による結晶領域の融解である。澱粉の湿熱処理は水蒸気のわずかな水と熱による結晶領域の再配列化による現象とされており、糊化に至らなくても適度な水と熱があれば澱粉の性質が大きく変化することは明らかである。本研究の澱粉の加熱条件は200°Cと湿熱処理よりかなり高温であるため、澱粉自身が12~14%程度の水分を保有していても、湿熱条件に適合する温度は極めて短時間で通過するため湿熱処理に相当する澱粉の再配列化は起きないと考えられる。このことは200°C 0.5時間処理でX線回折図形でのピーク強度変化がみられないことからいえる。しかし、2.0時間処理ではピークが消滅していることは、この時点で水の存在は考えられないことから、結晶領域が融解したことを意味している。

パンを焼成する場合、パン表面部分(クラスト)は230°Cで20分処理で165°C前後に達するが、この場合、内部(クラム)から絶えず水蒸気が供給されるため、本研究の乾熱処理と全く状況が異なる。澱粉の重量を測定するとコントロール(処理前)の5,000 mgが0.5時間処理で4,488 $\pm$ 5.4 mg, 1.0時間処理で4,481 $\pm$ 5.3 mg, 2.0時間処理で4,456 $\pm$ 0.7 mgに減少している。コントロールの水分は12.1%なので、これを基に計算すると、コントロールの乾物量は4,395 mgで水分量は605 mgとなる。加熱処理により水分量は93~61 mgとなり、わずかに残る程度である。一方極限粘度の相対値は生澱粉を100とした場合、0.5時間処理が45, 1.0時間処理で19, 2.0時間処理で19であり、 $[\eta] = kM^\alpha$ で α は一般に0.5~1.0とされ、澱粉では

0.7前後とされている。この値は溶媒によって大きく動き、特に本研究で用いた強アルカリ溶媒中ではグルコース残基の水酸基はかなり解離していると考えられることから分子の形も大きく変形しているはずである。しかし、あえて α を0.7と置き、相対的分子量を計算すると、コントロールを100とした場合、0.5時間処理で25.1, 1.0時間処理で9.5, 2.0時間処理で9.5となる。したがって、1.0時間処理の時点では澱粉の熱による分解はほぼ終了していることになる。ここで0.5時間処理で平均的に約4回の切断、1.0時間処理と2.0時間処理で平均的に10.5回の切断が計算上起きていることになるが、コントロールのグルコース残基当たりの水分子は当初1.24倍存在するので、この切断が内部にあった水による加水分解と考えるに十分な水の量が存在することになる。また、水がわずかにしか存在しない1.0~2.0時間の過程で計算上の分子量変化が起きていないことは、この分解が加水分解であることを示唆しているとも考えられる。では、分解がどの領域で起きているかを考えると、X線回折図形が1.0時間処理で完全に保持されているにもかかわらず分解がその時点でかなり進んでいることから、分解は非結晶領域で主として起きたと推定される。そして、その後熱により結晶領域の融解が進んだと考えられる⁴⁾。

パンのクラストの褐変は共存するタンパク質や還元糖によるメイラード反応であるが、澱粉はこの条件下でどれくらいメイラード反応が起こっているのかを示すのは難しいことから、加水分解以外の反応は考えにくい。熱分解に関する研究は木炭製造に絡んで行われているが、200°Cをはるかに超えた温度領域での反応を取り扱っているため、本研究の参考にならない。また、酵素の最大分解率が23%の結果と、分岐鎖の非還元末端からグルコース単位で順次切断する酵素作用形式を考え併せると、乾熱処理により加水分解的切断でかなりの低分子化が起きているにもかかわらず、脱水反応に伴う副反応(アンヒドロ糖生成や架橋生成)が起きた可能性も示唆されるが、これの検出は困難である。また、Tomasikらは200°Cでは熱分解物(グルコースの断片化やカルボニル化合物の生成)がほとんど検出されていないと述べている。

4. 要 約

以上、200°Cにおける小麦澱粉の乾熱処理により、0.5~2.0時間の処理時間では澱粉粒の表面には変化がみられず、マクロ的な影響は与えなかったが、1.0時間以上処理することにより糊化特性や粘度に大きな影響を与えた。しかし1.0時間処理でも結晶性はほぼ保持していた。1.0~2.0時間処理の糊化特性や粘度からかなり低分子化されていることが示唆され、熱による結晶領域の崩壊が起きているのではないかと推察される。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、再測定に協力して頂きました。Sasicha Chensom (タイ・スラナリー工科大学) に深謝申し上げます。

文 献

- 1) 白川武志：デンプンの乾熱処理について 殺菌効果とゼリー強度への影響。香川県発酵食品試験場報告, **74**, 47-51 (1981).
- 2) 篠田和雄, 高橋 徹, 金 哲, 三浦 靖, 小林昭一：乾熱処理および湿熱処理がきび粉の物理特性に及ぼす影響。食科工, **49**, 491-499 (2002).
- 3) 高橋 徹, 篠田和雄, 三浦 靖, 金 哲, 小林昭一：加熱処理が米粉の物理化学的特性に及ぼす影響。食科工, **49**, 757-764 (2002).
- 4) P. Tomasik and S. Wiejak: The thermal decomposition of carbohydrates. Part II. The decomposition of starch. *Adv. Carbohydr. Chem.*, **47**, 279-343 (1990).
- 5) 伊藤友美, 安達卓生, 山田哲也：クッキー様菓子中の澱粉特性に及ぼす各種油脂の影響。食科工, **55**, 56-62 (2008).
- 6) 伊藤友美, 安達卓生, 小原章裕, 山田哲也：各種モノグリセリド中で加熱処理した澱粉の特性。食科工, **55**, 589-596 (2008).
- 7) S. Hizukuri, Y. Takeda and M. Yasuda: Multi-branched nature of amylose and the action of debranching enzymes. *Carbohydr. Res.*, **94**, 205-213 (1981).
- 8) 後藤富士雄：澱粉ノリのレオロジー的性質の測定法。『澱粉科学ハンドブック』, 二國二郎監修, 朝倉書店, 東京, pp. 223-224 (1977).
- 9) T. Ito, T. Adachi, M. Kojima and T. Yamada: Effect of surfactant addition on viscosity profiles of starches Part 2 effect of temperature elevating rate on viscosity. *Sci. Rep. Fac. Agric. Meijo Univ.*, **41**, 29-39 (2005).
- 10) K. Fukami, K. Kawai, T. Hatta, H. Taniguchi and K. Yamamoto: Physical properties of normal and waxy corn starches treated with high hydrostatic pressure. *J. Appl. Glycosci.*, **57**, 67-72 (2010).
- 11) E. Miyoshi: Effect of heat-moisture treatment and lipids on gelatinization and retrogradation of maize and potato starches. *Cereal Chem.*, **79**, 72-77 (2002).
- 12) 前田 巖：希薄溶液の粘度。『澱粉関連糖質実験法』, 中村道徳, 貝沼圭二編, 学術出版センター, 東京, pp. 173-174 (1986).
- 13) J.W. Donovan: Phase transitions of the starch-water system. *Biopolymers*, **18**, 263-275 (1979).