湿熱処理澱粉粒の顕微鏡観察および X 線回折[†]

萩原滋子*, 江崎君子**, 北村進一***, 久下 喬***

Observation by Photomicroscopic and X-ray Diffraction Method
of Heat-Moisture Treatment on Starch Granules

Shigeko HAGIWARA,* Kimiko ESAKI,** Shinichi KITAMURA*** and Takashi KUGE***

* Department of Food Science, Kyoto Prefectural University
(Shimogamo, Sakyo-ku, Kyoto 606, Japan)

** Department of Food Science, Kyoto Women's University
(Imakumano, Higashiyama-ku, Kyoto 606, Japan)

*** Department of Agricultural Chemistry, Kyoto Prefectural University
(Shimogamo, Sakyo-ku, Kyoto 606, Japan)

Potato, corn, waxy corn, rice and waxy rice starches were heated under 100% humidity at temperatures ranging from 120 to 135°C. The morphology and the crystal structure of these treated starches were investigated by microscopic observations and X-ray diffraction measurements. Although all starches changed more or less their morphological features and granular structures, the mode and extent of change depended on the kind of starch and the condition used for the treatment. So-called annealing, which was detected as changes in shape and peak intensity of X-ray diffraction pattern, was observed for the starch, treated at temperature near 130°C; whereas for the starch treated at higher temperature melting behavior was observed. The shape of potato starch granules remained almost intact, even by 130°C treatment, but that of other starch granules did not remain, especially, waxy rice and waxy corn starch granules which showed a paste-like feature. It was found that the difference in damage, judging from the morphological feature of starches, was not consistent with the extent of depolymerization of starch molecules. Potato and corn starch molecules were easily depolymerized compared to rice and waxy corn starch molecules. It was also found that the defatted starch was more labile to the heat-moisture treatment than undefatted starch.

限定された水分の存在下で澱粉粒を熱処理すると、各澱粉粒の性質は多少とも影響を受け、本来の特性に何らかの変化が現われることはすでによく知られている¹⁻¹¹⁾。このいわゆる湿熱処理によって地下澱粉が全体的に地上澱粉の性質を帯び、とくに、馬鈴薯澱粉が玉蜀黍澱粉への性質変換の効果を容易に受けることに強い興味が持たれている。そして、この影響は地上澱粉において比較的

小さく、玉蜀黍澱粉の処理に対する抵抗性は極めて強いとされている。いずれにしても、高分子球晶である澱粉粒は湿熱処理によってアニーリングを誘発され、粒内の分子鎖の結晶性が改善されるとともに分子会合の強化および高度の分子鎖のからみ合い等を生じる結果として物理的な性質の変化が起こるものと考えられる。

ところで、従来のこれらに関する報告は処理温度 120°C までの結果に対するものが多く、より高温側の環境下での性状変化を含めて調べた報告はあまり見られない。そこで、この湿熱処理効果の詳細をさらに広範囲にわたって検討することを目的として、処理温度を高温側 (120~135°C) に拡げるとともに高温安定型である玉蜀黍澱粉・米澱粉粒に対する影響を併せて調べた。今回は、

[†] 澱粉粒に及ぼす湿熱処理の影響 (第 1 報) とする。

* 京都府立大学生生活科学部食物学科 (606 京都市左京区下鴨半木町)

** 京都女子大学家政学部食物学科 (606 京都市東山区今熊野北日吉町)

*** 京都府立大学農学部農芸化学科 (606 京都市左京区下鴨半木町)

顕微鏡観察およびX線回折法による結晶構造の変化について以下に報告する。

実験方法

1. 試料

馬鈴薯・玉蜀黍・糯玉蜀黍(日澱化学より供与)および日本種の粳米・糯米(島田化学より供与)各種澱粉粒を相対湿度 35% に調湿した雰囲気中に保持し実験試料とした。なお、脱脂澱粉粒の調整は、各澱粉粒をその約 5 倍量の 85% メタノール水溶液で 5 時間加熱還流を 3 回繰り返した後、エチル・エーテルで洗浄・脱水を行い風乾して保存した。

2. 湿熱処理澱粉粒の調製

赤外線水分計により含水量を測定した各種澱粉粒(馬鈴薯 16.9%, 玉蜀黍 11.6%, 糯玉蜀黍 13.8%, 粳米 11.2%, 糯米 12.5%, 脱脂玉蜀黍 12.4%, 脱脂糯玉蜀黍 14.5%, 脱脂粳米 12.3%, 脱脂糯米 13.4%) を試料とし、それぞれ下記のように湿熱処理を行った。

底に少量の水を入れた耐圧ガラス製容器 (Fig. 1) に澱粉粒を封入し、定温恒温器により相対湿度 100% の下、約 2°C/min の上昇温度速度で所要温度 (115, 120, 130 および 135°C) まで上昇させ、その後、一定時間 (1, 4 および 6 hr) の加熱処理を行った。なお、処理試料は加熱後の冷却で発生する凝集水との接触を防ぐため円筒濾紙に入れ十分保護するよう留意した。処理後の試料はよく風乾してミルで粉碎し、150 メッシュ以上のものを除き試料とした。

3. 顕微鏡観察

光学顕微鏡 (オリンパス POS 型) を使用し標準およ

び偏光による同一検体の観察を行った。検体は 0.05% コンゴレッド溶液で染色して観察に供した。

4. 分子鎖長分布

Sephacrose CL-4 B (Pharmacia Fine Chem.) 充填カラム (15×600 mm) を使用し、ゲル濾過法によって分子鎖長分布を調べた。溶出液には 0.02% の NaN_3 を含む 1 mmol HEPES 緩衝液 (pH 7) を用い、流速 18 ml/hr, 40°C で溶出 (3 ml/tube) を行った。なお、試料澱粉は窒素気流中で 1 N/NaOH 水溶液に溶解した後、HCl で中和し (2 mg/ml), 3000 rpm で 30 min 間遠心分離を行い沈澱物を除去して測定試料とした。各画分の糖濃度はフェノール・硫酸法で求めた。また、分子量マーカーは Pullulan (Shodex standard P-82 昭和電工 K.K. 製) を使用した。

結果および考察

1. 澱粉粒の湿熱処理温度と顕微鏡プロフィール

湿熱処理した澱粉粒は、処理によりアニーリングを受けると同時に粒内構造に不均一性を生じ、その後の糊化操作で温度上昇に伴う粒の膨潤が部分的に抑制されることが観察される。

Fig. 2 に、処理の温度 (120, 130 および 135°C) と時間 (1 および 4 hr) を異にして得た澱粉粒の標準・偏光顕微鏡で観察した状態変化を馬鈴薯澱粉の例で示した。120°C では 1 hr (a), 4 hr (b) いずれの処理時間の場合にも各粒のハイラムに欠損が現われるが、コンゴレッドの染色性は弱く、粒の形態への影響は認められず、また、偏光十字の不明瞭化もほとんど生じていない。そして、130°C で 1 hr の処理を施した試料は損傷を受け、コンゴレッドを吸着する粒がかなり数多く観察されるようになる (a)。ところが、この温度で処理時間を延長 (4 hr) した場合 (b) には粒構造に回復傾向が認められ、偏光の映像からもこの状態を確認することができる。さらにこの処理を 135°C の高温にした場合、1 hr 処理の粒は 120°C 処理試料と似た映像に復元し (a)、この温度で処理時間を延長 (4 hr) することによって粒同士は凝集し強固な塊となる。しかし、個々の澱粉粒自身の偏光十字はいまだかなり明瞭に残っている (b)。以上のような湿熱条件の相違によって観察される粒の状態変化は、玉蜀黍・糯玉蜀黍の穀物澱粉粒についても同様に観察された。しかし、これらの場合は馬鈴薯澱粉粒のそれに比べいくらか低温域で状態変化が起る。玉蜀黍澱粉粒では、Fig. 3 b に示すように 120°C の 4 hr 処理ですでにコンゴレッド染色・偏光十字の不明瞭化がみられ、また、

Fig. 1. Heat-moisture treatment apparatus.

Fig. 2. Photomicrographs of heat-moisture treated potato starch granules with normal and polarized microscope.
Treated time : a, 60 min ; b, 240 min.

Fig. 3. Photomicrographs of heat-moisture treated (120°C, 240 min) potato (a), corn (b) and waxy corn (c) starch granules with normal and polarized microscope.

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of potato starch untreated (N) and heat-moisture treated at various temperatures and times (120~135°C, 60~240 min).

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of corn starch untreated (N) and heat-moisture treated at various temperatures and times (120~135°C, 60~240 min).

アミロペクチンで構成される糯種の玉蜀黍澱粉粒ではさらにこの変化が容易であり、その後の処理条件の連続的強化に伴って逐次現われる一連の粒形態の変化（部分的損傷→回復→不可逆的融解）も馬鈴薯澱粉に比較してやや低温で起る。130℃, 4 hr または 135℃, 1 hr 処理で玉蜀黍澱粉は馬鈴薯澱粉とは異なり復屈折を示す粒が減少して不可逆的融解を示し始め、4 hr の処理で復屈折性はほとんど消失してしまう。なお、130℃ で 6 hr の湿熱処理を施した澱粉粒の見かけの状態は、馬鈴薯澱粉では澱粉粒同志が互いに凝集した強固な塊りとなるにも関わらずそのほとんどの粒が原形を留めているのに対し、玉蜀黍澱粉はその一部が融解している。また、粳米および糯種の玉蜀黍澱粉は同じ 130℃ の加熱 2 hr 位から融け始め 3 hr もするとかなりの融解状態が見られるようになり、6 hr では見かけ上からは完全に水飴状を呈し溶けてしまう。糯米が変化し始めるのはさらに容易のようである。

この観察結果は、低水分率の澱粉粒を高温下で加熱処理する場合、その澱粉の種類・構造によって熱に対する影響の受け方が一定でないことを示唆する。

2. X線回折図形の変化

上記、顕微鏡による観察と並行して処理澱粉粒の X 線回折図形による結晶構造の検討を行った。

馬鈴薯澱粉粒 (Fig. 4) は、120℃, 1 hr の処理で回折図形が B 型から A 型に転換し、処理温度の上昇 (125, 130℃) とともに回折強度が低下する。ところが 130℃ で処理時間をより延長するかまたは、処理温度をさらに上昇 (135℃) させた場合、転換した A 型回折図形の強度は復元し、先の結晶の回復を示唆する検鏡結果を裏付ける。これらの結果は上記 120~135℃ の湿熱処理において馬鈴薯澱粉の B 型結晶は崩壊するとともに A 型結晶への転移を起こし、生成した A 型結晶にはアニーリングが誘発されることを示すものである。

玉蜀黍澱粉粒は (Fig. 5), 120℃ では図形に変化を示さないが、130℃ の温度処理ではわずか 15 min の処理で澱粉-脂肪酸複合体の回折線をもつ V 型図形が元の A 型図形に重なって現われる。そして、このときの処理条件の強化は、先の馬鈴薯の場合と同様に元の A 型図形の回折強度をわずかではあるが低下し、その後の処理時間の延長あるいは温度の上昇によってアニーリングの傾向を示す。しかし、この玉蜀黍の示す回折強度の変動は、馬鈴薯の場合に比べて非常に小さい。

ところで、同じ穀物澱粉である玉蜀黍と米澱粉とでは処理に対する抵抗性に明らかな差が見られ、玉蜀黍は

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of rice starch untreated (N) and heat-moisture treated at various temperatures and times (120~135℃, 15~60 min).

130℃, 15 min の処理により V 型図形を表すものの元の A 型図形の回折強度の変化は大きくない。これに対し同じ条件で処理した場合の米の回折強度の減少は大きく、玉蜀黍より米の澱粉の方がかなり崩壊しやすい (Fig. 5, 6)。これはアミロペクチンのみで構成されている糯種の玉蜀黍と米の澱粉粒との間にも同様の傾向が見られ、玉蜀黍はいずれの場合も熱安定性が高い (Fig. 7)。脱脂を行った玉蜀黍および米の湿熱処理澱粉粒には、もちろん V 型図形の発生は見られず、結晶ピークの減少または消失の傾向が促進される。とくに、米は 130℃, 15 min の処理ではほとんどの回折ピークを消失する (Fig. 8, 9)。しかし、ここでもまた玉蜀黍の結晶ピークの崩壊の程度は極めて小さい。このことは、脂質の存在が澱粉の結晶構造の保護に寄与しているとの Fukui らの報告⁴⁾と一致する。しかし、小麦澱粉の場合には逆に脱脂が湿熱処理に際して結晶を保護する効果があるとの報告もある⁹⁾。これは、処理条件 (100℃, 16 hr) の相違に何らかの理由があるものとも考えられるが明らかでない。

3. 分子量分布

Fig. 10 は上記湿熱処理澱粉の分子量分布をゲル濾過法により調べた結果である。いずれの澱粉も処理の強化

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of waxy corn (WC), waxy rice (WR) starches untreated (N) and heat-moisture treated at 130°C, 60 min.

Fig. 8. X-ray diffraction patterns of defatted corn (dC) and defatted rice (dR) starches untreated (N) and heat-moisture treated at 130°C, (dC : 60 min ; dR : 15 min).

に伴い低分子化を示すが、その変化は 130°C, 1 hr の処理では未処理のものとの差は少ない。しかし 135°C, 4 hr の苛酷な処理は、各澱粉に低分子区分への溶出量を増大させ、高分子区分の示す溶出ピークを減少させる。このように、このときの澱粉分子の分解の難易は、先の

Fig. 9. X-ray diffraction patterns of defatted waxy corn (d-WC) and defatted waxy rice (d-WR) starches untreated (N) and heat-moisture treated at 130°C : d-WC (60 min), d-WR (15 min).

顕微鏡観察およびX線回折に示された各種澱粉粒の粒構造や結晶構造の崩壊の難易性には関わらず、熱融解に対して強い抵抗を示す馬鈴薯・玉蜀黍澱粉の方が、より早く融解する米や糯玉蜀黍澱粉分子に比べ、むしろ分解されやすいことを示している。

湿熱処理が澱粉粒の種々の物性に与える影響などについては次報以下で述べる。

要 約

数種の澱粉粒（馬鈴薯・玉蜀黍・米・糯玉蜀黍・糯米）について、高温湿熱処理（120～135°C、相対湿度 100%）を行い粒構造に及ぼす効果を標準・偏光顕微鏡の観察およびX線回折の結果から検討した。

それぞれの異なる澱粉の間に程度の差が見られるものの、根茎・穀物の別なくいずれの澱粉粒も湿熱処理によって形態上の変動、結晶転移、アニーリング（結晶性の改善）を受ける。しかし、アニーリングは概ね 130°C 付近まで逐次進行するが、これをさらに苛酷な条件で処理することによって澱粉粒は不可逆的に融解する。この場合、各種澱粉粒の熱に対する抵抗性に相違のあることが見られ、形態的には馬鈴薯澱粉の熱融解に対する抵抗性が玉蜀黍・米澱粉に比較して強く、米澱粉は玉蜀黍澱粉よりも弱い。また、アミロペクチンで構成されている穀物の各糯種澱粉粒の抵抗性はさらに小さく、比較的容

Fig. 10. Elution patterns of untreated and heat-moisture treated starches on Sepharose CL-4B column.

(a) potato, (b) corn, (c) rice and (d) waxy corn starch.

—: untreated starch; ---: heat-moisture treated starch 130°C, 60 min; -·-·: heat-moisture treated starch 135°C, 240 min.

易にペースト状にまで融解される。しかし、これらの場合、澱粉分子鎖の熱分解は見かけの融解状態とは必ずしも一致するものでなく、熱融解に強い抵抗性を示す馬鈴薯澱粉およびこれに準じる玉蜀黍澱粉のそれは米や糯玉蜀黍に比べて低分子化されやすい。また、脱脂によって粒組織の熱抵抗性は減少する。

本研究の一部は、中壱研究奨励会の援助を受けて行われました。ここに謝意を表します。

文 献

- 1) L. SAIR and W. R. FETZER: *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 205-319 (1944).
- 2) 福井俊郎, 二国二郎: *農化*, **38**, 226-230 (1964).
- 3) L. SAIR: *Cereal Chem.*, **44**, 8-26 (1967).

- 4) F. FUKUI and N. NIKUKI: *Agric. Biol. Chem.*, **33**, 460-462 (1969).
- 5) 後藤富士雄: *澱粉科学*, **19**, 90-99 (1972).
- 6) K. KULP and K. LORENZ: *Cereal Chem.*, **58**, 46-48 (1981).
- 7) K. LORENZ, F. COLLINS and K. KULP: *Stärke*, **35**, 123-129 (1983).
- 8) J. W. DONOVAN, K. LORENZ and K. KULP: *Cereal Chem.*, **60**, 381-387 (1983).
- 9) P. A. M. STEENEKEN: *Stärke*, **36**, 13-18 (1984).
- 10) 久下 喬, 北村進一: *澱粉科学*, **32**, 65-83 (1985).
- 11) P. COLONNA, A. BULEON and MERCIER: in *Starch: Properties and Potential*, T. GALLIARD ed., John Wiley and Sons, Chichester, p. 79 (1987).

(平成 2 年 12 月 25 日受付, 平成 3 年 2 月 28 日受理)