解 説

澱 粉 の 物 性

久 下 喬

On the Physicochemical Properties of Starch

Takashi KUGE

*Department of Clinical Nutrition,
Suzuka University of Medical Science and Technology
(1001-1, Kishioka-cho, Suzuka-shi 510-02, Japan)*

The physicochemical properties of starch, especially the feature of gelatinization and retrogradation of starch, were outlined.

Individualities of starch grain must be taken into account to understand the gelatinization process.

An apparent phase diagram of starch was given, which indicates the gelatinization behavior of starch containing water of more than 60% differs from that of those of less than 30%.

The rate of the retrogradation was described in relation to molecular structure and size.

The effect of lipids on the gelatinization and the retrogradation was discussed.

澱粉粒は Fig. 1 に示すようにアミロース (直鎖成分) とアミロペクチン (分岐成分) から成る球晶 (spherulite) であって微結晶と非晶部を含んでいる。熱と水の作用で吸水、膨潤して一部の分子は溶出し、粒構造が崩壊してゲル状になる。これが澱粉の糊化 (gelatinization) である。糊化澱粉を放置すると老化 (retrogradation) が起こる。retrogradation は戻りを意味するが、必ずしも元の状態に戻るわけではない。温度、水分、共存物質、分子構造、時間などの影響で種々の状態が生じる。したがって、糊化澱粉 (α 澱粉)、老化澱粉 (β 澱粉) といっても種々様々な状態があって千差万別である。食品として澱粉を利用する場合、どのような状態にあるかということがもっとも重要なことである。糊化澱粉は消化可能であり生澱粉、老化澱粉は消化困難であるといわれるが、その程度は糊化程度、老化程度に依存する。炊きたての米飯、焼きたてのパンは美味いが時間とともに不味くなる。これは澱粉の老化が進行するとともに食品の硬さ、弾性、粘度、粘着性などの物理的な味、口あたり、いわゆるテクスチャーが変化するからである。澱粉の物性

(澱粉の属性としての物理的性質) としてもっとも重要なものはこのような糊化と老化の挙動であると思われるので、ここでは澱粉の糊化、老化の特徴を中心に解説する。

澱粉糊化の特徴^{1~3)}

澱粉の糊化、老化を追跡する方法として表 1 にあげたような種々の方法が用いられ、それぞれの性質の変化が測定される。ここで注意しなければならないことはこれらの性質の変化が必ずしも同時に起こらないこと、いいかえれば異なった方法で得られる糊化度や老化度は必ずしも一致しないことである。たとえば偏光十字の消失時においてもアミラーゼの消化性はまだ低く、アミログラフの糊液粘度もなお低いものである。したがって澱粉の糊化、老化を評価するには目的に適応した方法を選ばなければならない。

澱粉の糊化はまた緩和現象的な側面をもっていて糊化温度は観測のタイムスケールによって変化する。そこでその影響を避けるため、澱粉粒に大量の種々の温度の温水を注ぎ、その温度に長時間保持して糊化挙動を顕微鏡観察した結果⁴⁾を Fig. 2 に示す。縦軸の値は横軸の温度

Fig. 1. Schematic representation of the gelatinization and the retrogradation of starch.

表 1. 澱粉の糊化と老化に伴って変化する性質とその評価方法

光学的性質	複屈折 (偏光十字) X線回折 小角光散乱 フォトペーストグラフィー (透光性)
流動学的性質	アミログラフィー (糊液の粘度) 膨潤性 溶解性 剛 (弾) 性率
化学反応性	アミラーゼの消化性 染色性 化学反応性 離水性
磁氣的性質	核磁気共鳴吸収 (NMR)
熱的性質	示差走査熱量測定 (DSC)

で糊化する粒の % である。この図よりバレイショ澱粉の糊化は 53℃ で始まり 63℃ で終わるが、もっとも多数の粒が糊化するの 57℃ であることがわかる。このように澱粉粒は非常に不均一であり、個々の粒子の糊化温度がかなり異なることは澱粉糊化の特徴のひとつでもある。すべての種類の澱粉について糊化温度幅が 10～15℃ にわたることが Fig. 3 にみられる。高アミロース種澱粉では糊化温度幅がさらに広がる。ただしこの図は偏光十字の消失を 1.5℃/min の昇温速度で観察して

得られた結果である。

水分 30% 以下では澱粉は糊化しない、完全に糊化するには 60% 以上の水分が必要であると考えられたことがあった⁵⁾。Fig. 4 は DSC (示差走査熱量測定法) の結果を基として作成されたバレイショ澱粉の状態図である。非平衡状態で得られたものであるから真の状態図ではなく見掛けのものであるが、澱粉の糊化、老化を考えるうえに役立つ。たとえば水分 60% 以上であれば、水分量に関係なく ~60℃ で澱粉粒は吸水、膨潤して糊化する (通常の糊化)。ところが水分 30% 以下の場合には ~60℃ に加熱しても糊化しない。温度が図に示す澱粉微結晶の融解曲線に達してはじめてすべての粒が融解する。この場合は粒の著しい膨潤は認められない。高分子結晶-貧溶媒系においては溶媒のある組成以上において融点是一定になる。澱粉においても同様であって水分 60% 以上における糊化も澱粉微結晶の融解により引き起こされるものと考えることができる。水分 30~60% の場合には粒の不均一性によって両方の現象が起こる。

澱粉粒の粒構造の崩壊を澱粉の糊化と定義するならば、水分 30% 以下であっても糊化は起こるといいうるが、この場合には温度を十分に上げなければならない。もちろん十分な水分の存在下で糊化させた糊化澱粉とはその物性が非常に異なることはいうまでもない。

大量の温水 (糊化温度以下) 中に澱粉を浸漬することを澱粉の温水処理という。温水処理によって澱粉粒はアニーリング (結晶性の改善) を受け、粒の均一性 (粒子内、粒子間とも) が高まり、糊化温度が上昇し、糊化温

Fig. 2. Distribution of gelatinization temperature for untreated (native) and warm-water treated potato starch, and untreated corn starch.

Fig. 3. Gelatinization temperature of various kinds of starches.

—, untreated; ----, treated at 50°C for 72 hr; - · - ·, treated at 55°C for 72 hr; ※, treated at 50°C, followed by further treatment at 55°C.

度幅は狭くなる^{1,6)} (Fig. 2, 3 参照)。

一方、低水分の融点付近の温度（たとえば水分 24%，120°C）で澱粉を処理することを澱粉の湿熱処理という。この処理により澱粉粒はアニーリングのほか多形転移、融解、固化などの激しい変化が部分的に起こり、澱粉粒の粒子内、粒子間不均一性が著しく増大する。また同時に分子鎖間に強固な結合が生じるものであり、このため湿熱処理された澱粉の膨潤性は小さく、その糊液の粘度

は低く、いわゆるショートペーストが得られる¹⁾。

生澱粉（とくにパレイシ澱粉などの塊茎澱粉）は酵素作用を受けにくい湿熱処理によって消化されやすくなる。トウモロコシ澱粉などの穀類澱粉は塊茎澱粉に比べて生澱粉でも比較的酵素作用を受けやすいが、湿熱処理しても被消化性はあまり変わらない (Fig. 5)⁷⁾。この理由は不明である。

米粒に湿熱処理を行うと米粒の物性が変化することが

Fig. 4. Apparent phase diagram of potato starch-water system.

Fig. 5. Time course of solubilization of starch by BLA (α -amylase).

—○—, untreated native starch; —△—, heat-moisture treated starch, 120°C, 15 min; —□—, warm-water treated starch, 50°C, 72 hr; —×—, heat-moisture treated starch, 120°C, 120 min.

認められた⁸⁾。ピラフやチャーハン用にインディカ米が賞揚されるが、日本産米(ジャポニカ米)に湿熱処理を施すとインディカ米の食感が得られるようになる。Fig. 6は米飯をレオメータで測定した結果であるが、湿熱処理後の日本産米の米飯の硬度、粘着性がインディカ米のそれに近くなることがみられる。図中、横軸の0は炊飯直後の、24は室温に24時間放置後の値であることを示す。

アミロース、アミロペクチンと老化⁹⁾

アミロースは基本的には直鎖状高分子であり、アミロ

Fig. 6. Textural parameters of various kinds of cooked rices.

□, untreated japonica rice; ▨, heat-moisture treated japonica rice, 115°C, 15 min.; ■, untreated indica rice

ペクチンは高度分岐高分子である。アミロースは温水によって澱粉粒より容易に溶出されるが溶出されたアミロースは沈澱しやすい。一方アミロペクチンは温水によって溶出されにくいといったん溶出されたものはアミロースより沈澱にくい。これは分子構造の相違に基づくが分子量の違いによっても沈澱の容易さ、すなわち老化のしやすさが非常に異なる²⁾。Fig. 7はホスホリラーゼを用いた酵素合成により得られた完全直鎖アミロースの老化のタイムコースを示したものである。縦軸は沈澱量より計算された老化%, 横軸は時間である。重合度(DP) 172のアミロースはDP 2600のものに比べ、誘導期(結晶核の生成に要する時間)が約1/160, 成長速度は約100倍の速さである。DP~100のアミロースが最も老化しやすいといわれている¹⁰⁾。一方、DP~5000の酵素合成アミロースの水溶液は2~3週間にわたり安定である。アミロペクチンの最外鎖(A鎖)をDP 1~2にまで切断した β -限界デキストリンは老化しない。これとは反対に酵素合成によってA鎖の重合度を~100に伸長させたアミロペクチン誘導体はDP~100のアミロースよりもさらに会合しやすいことが報告されていて興味深い¹⁰⁾。おそらくこの誘導体は特長のあるゲルを形成するものと思われる。

脂質との相互作用

アミロースの分子鎖はらせん構造をとりやすく、そのらせん内に脂肪酸、リゾレンチン、乳化剤などを包接することが知られている。この包接コンプレックスは糊化澱粉に比べて水への溶解性が低く¹¹⁾、また酵素によって

Fig. 7. Retrogradation time courses of phosphorylase-synthesized amyloses of DP 2600(a) and 172 (b).

Retrogradation % were calculated from the amounts of precipitates from aq. 0.4% and 0.2% solutions, respectively.

消化されにくい¹²⁾ので食品の性状に大きな影響を及ぼす。

穀類澱粉は0.6~1.3%の内部脂質(エーテルなどの有機溶剤では抽出されない脂質)を含むので、通常、加熱糊化された澱粉質食品にはこの包接コンプレックスがふくまれている。脱脂することにより一般に澱粉粒の吸水性、膨潤性、溶解性が高められ糊化温度は低下する。小麦澱粉の場合には逆の効果が報告されているがその理由は明らかでない¹³⁾。

Fig. 8 に米澱粉と脂質の相互作用に関するひとつの実験結果¹⁴⁾を示した。米澱粉2%を水に分散し、加熱糊化させたペーストを調製する。このペーストを遠心分離し、上澄液に溶出する澱粉分子をGPC(ゲルろ過法)により分析した結果である。溶出曲線下の面積は上澄液中の澱粉量(可溶化量)に対応している。脱脂により水可溶性画分が著しく増加する。アミロース区分のみならずアミロペクチン区分においても大きな増加がみられるのははなはだ興味深い。脱脂澱粉に脂質を再添加すると溶出量はもとに戻る。

さらにこのペーストを5℃に保存してその影響を調べた(Fig. 9)。未脱脂澱粉の場合には溶出量がいったん増えた(5時間後)のちに減少する(155時間後)。すなわ

Fig. 8. GPC elution profiles of water-soluble fraction of rice starch pastes. Effect of lipid.

—, nondefatted (native) rice starch; ---, defatted rice starch; — · —, refatted rice starch.

Fig. 9. Effect of storage on GPC elution profile of water-soluble fraction of rice starch pastes. A, nondefatted (native) rice starch; B, defatted rice starch.

Storage periods, —, 0 hr; ---, 5 hr; — · —, 144 hr.

ち糊化度がいったん大きくなった後に老化が起こる。一方脱脂澱粉においては溶出量は一様に減少する。とくにその減少はアミロース区分において著しく、アミロースの老化がアミロペクチンの老化に先んじて起こることを示している。未脱脂試料の場合糊化度がいったん上昇したのは脂質コンプレックスが安定ではなく、コンプレックスが崩れた後老化していくからである。

パンの老化 (Staling) について Schoch¹⁵⁾ はつぎのように考えている。小麦粉のドウを焼き上げるとアミロースは澱粉粒外に溶出し、オープンから取り出すと直ちに会合して結晶化する。その後アミロペクチンが結晶化することにより老化が進行する。ドウにモノグリセリドなどの乳化剤を加えればアミロースはこれらの乳化剤とコンプレックスを形成して粒外への溶出が妨げられるのでパンの硬化を防止することができる。アミロペクチンの結晶化によるパンの硬化は可逆的であり加熱によりもとに戻るものと考えている。

脂質はさきに述べたようにアミロースばかりでなくアミロペクチンの澱粉粒外への溶出にも影響を与える。しかしこれがアミロペクチンと脂質との直接の相互作用の結果によるものかどうかは明らかでない。Blanshard¹⁶⁾ は澱粉粒におけるアミロペクチンの存在形態のひとつとしてアミロースとのハイブリッドを推定している。脂質はアミロースとの相互作用を通して間接的にアミロペクチンに影響を与える可能性も大きい。これらのことは澱粉粒の高次構造がさらに明らかにされなければ解明できない問題である。

澱粉の疎水的性質

澱粉は親水性高分子に分類されているが疎水的性質も有している。グルコースの親水性表面と疎水性表面の比率は 0.61 : 0.39 であるとの報告¹⁷⁾ もあり、また界面活性剤に対する HLB 計算法を適用するとグルコースの HLB=12.45 となる。したがって澱粉の疎水性についてはこれまであまり注意が払われていなかったが十分に注意する必要があるものと思われる。

文 献

- 1) 久下 喬, 北村進一: 澱粉科学, **32**, 65-83 (1985).
- 2) 久下 喬: 「食品ハイドロコロイドの科学」, 西成勝好, 矢野俊正編, 朝倉書店, 東京, p. 139 (1990).
- 3) 久下 喬: 「食品の品質と成分間反応」, 並木満夫, 松下雪郎編, 講談社, 東京, p. 129 (1990).
- 4) 久下 喬: 化学と生物, **26**, 102-105 (1988).
- 5) R. COLLISON and W. G. CHILTON: *J. Food Technol.*, **9**, 309-315 (1974).
- 6) T. KUGE, S. KITAMURA and T. SHIOTUBO: *J. Jpn. Starch Sci.*, **32**, 61-64 (1985).
- 7) 山下ふよ: 京都府立大学農学部卒業論文, 1979 年 3 月
- 8) 萩原滋子, 江崎君子, 北村進一, 久下 喬: 日本食品工業学会第 38 回大会講演要旨集, p. 126 (1991).
- 9) 久下 喬: ニューフードインダストリー, **19**, 33-47 (1977).
- 10) B. PFANNEMÜLLER, W. BURCHARD und I. FRANKEN: *Stärke*, **28**, 1, 1-9 (1976).
- 11) V. M. GRAY and T. J. SCHOCH: *Stärke*, **14**, 239-246 (1962).
- 12) J. HOLM, I. BJÖRCK, S. OSTROWSKA, A.-C. ELIASSON, N.-G. ASP, K. LARSSON and I. LANDQUIST: *Starch/Stärke*, **35**, 294-297 (1983).
- 13) S. TAKAHASHI and P. A. SEIB: *Cereal Chem.*, **65**, 474-483 (1988).
- 14) Y. HIBI, S. KITAMURA and T. KUGE: *Cereal Chem.*, **67**, 7-10 (1990).
- 15) T. J. SCHOCH: 澱粉工業学会誌, **14**, 53-78 (1967).
- 16) J. M. B. BLANSHARD: in *Starch: Properties and Potential*, T. GALLIARD ed., John Wiley & Sons, p. 16 (1987).
- 17) K. MIYAJIMA, K. MACHIDA and M. NAKAGAKI: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 2595-2599 (1985).

(平成 3 年 12 月 26 日受付)