[*J. Appl. Glycosci.*, Vol. 47, No. 1, p. 125-132 (2000)]

平成 11 年度日本応用糖質科学会技術開発賞受賞講演

湿熱処理澱粉の新規製造法の開発とその応用に関する研究

蔵橋嘉樹*, 吉野善市

三和澱粉工業株式会社 (634-8585 橿原市雲梯町 594)

Heat-Moisture-Treated Starch; Its Production, Properties, and Uses

Yoshiki Kurahashi* and Zenichi Yoshino

Sanwa Corn Starch Co., Ltd. (594, Unate-cho, Kasihara 634-8585, Japan)

Heat-Moisture-Treatment (HMT) was originated by V.L. Sair in 1944. It is a very interesting method to modify the structures and functions of starches. HMT is carried out by heating starch at 100–125°C under 100% relative humidity. Recently, much attention has been paid to HMT as a suitable method for modifying starch instead of chemical methods, from the viewpoint of health for uses for foods. However, it was not possible to produce commercially, because of difficulty in obtaining a uniform product by partial gelatinization. We have solved this problem by introducing a new device suitable for both laboratory and industrial uses. The device consists of a combination of vacuum evacuation of a vessel containing starch and subsequent heating of the starch by introducing live steam. This device provides a good uniform product in shorter time than conventional methods. We called it “reduced-pressurized heat-moisture treatment.” Using this treatment (USP 5362329 (1994)), HMT has been recognized as one of the useful means of modifying starch, especially for food uses. Heat-Moisture-Treated Starch (HMTS) swells but retains granular shape without dissolving by heating above 100°C in the presence of water. HMT increases the stability for acid and mechanical agitation in pasting. HMT increases hydrophobicity and decreases hydrophobicity of starch granules. On the contrary, HMT decreases hydrophobicity and increases hydrophobicity of starch paste. HMTS appears to be a suitable material for the production of retort foods, dressings, noodles, baked foods, batter products, confections, dairy products, creams, fat mimetics and resistant starches.

1944 年に V.L. Sair によって発見されて以来、湿熱処理澱粉は澱粉の構造と機能を変える一つの方法として、注目されてきた¹⁻³⁾。湿熱処理澱粉は糊化させない程度の水分を含む澱粉粒子を密閉容器中で相対湿度 100% の条件下で約 100–125°C に加熱して作る。そのため、解重合をほとんど伴わず、自然で健康的な食品素材として、位置付けられる。しかし、その製法は長らく実験室レベルに止まっており、商業ベースで生産することが最近まで不可能であった。その理由は部分的に糊化を起こし、均一な製品を得ることが困難であったからである⁴⁻⁶⁾。

我々はそのような欠点を解決すべく種々試行錯誤を

繰り返し、研究を続けた結果、前記欠点を改良し、かつ極めて効率の良い湿熱処理澱粉の製造方法を開発することができた。この方法を用いることにより、工業化が可能になり、当社は湿熱処理澱粉を市場化した。同時に用途開発のための研究を行い、種々の新規用途を開発した。

次に、この方法についての説明とその特性および用途、そして最近の用途開発研究の中から、3 件について報告する。

開発した湿熱処理澱粉の製造法

この方法を我々は減圧加圧加熱法と呼んでいる⁷⁻⁹⁾。

1. 装 置

内圧、外圧のいずれにも耐圧性の密閉容器に真空ボ

*Corresponding author.

Fig. 1. Process for producing HMT starch (USP 5362329 (1994)).

ンプよりの減圧ライン，加圧用の蒸気ラインの両者を付設した。

2. 方 法

第一段階で澱粉を原料投入口より前記密閉容器に入れ，密閉し，減圧ラインを開けて30トルまで減圧した後，減圧ラインを閉じ，第二段階で生蒸気を容器内に導入し，105–130℃で一定時間加圧加熱し，冷却した後，容器中より取り出し，粉砕機にて粉砕を行い，最後に篩を通して均一化する (Fig. 1)。

本製造法による特長

この方法を用いることにより，生蒸気が個々の澱粉粒子に及ぶことができた。非常に湿熱処理効果が高くなり，短時間に生産が可能になる。しかも，製品の品質が均一で，部分的な糊化がない等の特徴を有する。

1) 本法が非常に効果のあることをアミログラムにて説明する。2) 各種澱粉を本法によつて湿熱処理したもののアミログラムをFig. 2に示した。3) いずれも，わずか30分程度の湿熱処理で劇的に変化していることが分かる。4) 従来法で行うとすれば，5–20時間程度の処理時間を要する。5) また，未処理の澱粉はアミログラム終了後，その澱粉粒子はほとんどが崩壊しているが，湿熱処理を行ったものは大部分が残っていた。6) しかも，これらの処理がわずか30分の処理でできる。

Fig. 2. Amylograms of HMT starches.

I, maize; II, wheat; III, potato; IV, tapioka. Condition for HMT: I and II, 125°C, 30 min; III and IV, 120°C, 30 min. Concentration: I, 7.0%; II, 8.7%; III and IV, 2.0%. -----, native starch; —, HMT starch.

本製造法による湿熱処理が澱粉に及ぼす影響

主なることを増加の傾向にあるものと，減少の傾向にあるものとに分類してTable 1に示した。

湿熱処理による澱粉分子の構造上の変化

Fig. 3は湿熱処理による澱粉分子の構造上の変化をモデル化したものである¹⁷⁾。

- 1) 分子（主としてアミロース）の澱粉粒子周辺部への移動
- 2) アミロース分子間の結合の形成

湿熱処理により澱粉粒子の糊化膨潤が著しく，抑制されるという事実は，高温高湿度条件下において，澱粉粒子の部分的糊化が生じ（非晶質化），それが冷却時に老化することにより，アミロース分子間の結合が形成されることに基づくと推察した。分子の結合は主にグルコース残基のOH基による水素結合である。

Table 1. The effects of HMT on the functional properties.

Increase	Decrease
Onset temperature of gelatinization	Paste viscosity
Thermostability	Gelatinization enthalpy
Resistance for shear stress	Viscosity of starch suspension in oil
Sedimentation volume in water	Hydrophobic nature of starch granules
Amylose-lipid complex	Hydrophilic nature of pastes
Resistant starch	
Hydrophilic nature of starch granules	
Hydrophobic nature of pastes

Fig. 3. Effect of HMT on the structure of starch granules.¹⁸⁾

3) アミロースと油脂の複合体の増加と安定化

湿熱処理により、アミロースと油脂の複合体の生成をしめすV図形の回折線が表れることとDSC解析に基づいている。

湿熱処理澱粉の用途と使用の効果

当社が湿熱処理澱粉を上市してから現在まで、実際に食品メーカーに使用されているものをTable 2に示す¹⁰⁻¹⁵⁾。これらの用途では、それぞれ湿熱処理澱粉の特性を上手に生かされて使用されている。現在さらに新しい用途を求めて、開発研究を進めている。

減圧加圧加熱法を利用して作成した新規用途

次に最近、我々が進めている湿熱処理澱粉の新しい応用特性に関する研究とこの減圧加圧加熱法を利用して作成した新規用途について説明する。応用特性については特に油脂との併用による物性と新しい利用用途については、アミロースと油脂の複合体高含有澱粉およびレジスタント・スターチについて説明する。

Table 2. Application of HMT starch.

Application		Functions and benefits
Retort food	Soup, sauce	Thickening, stabilization
Frozen food	Battered product	Crisp and firm for fried and microwaved products
	Dumpling (wrapping skin)	Crispness, stable quality
	Sauce	Less oil picking
	Soup	Thickening, stabilization, texturization Provide smooth texture Good stability
Cream	Cream filling	Resistance to heat and shear Stabilization Natural texture Smooth mouthfeel
Confection	Snack	Crispy mouthfeel Less oil picking
Bread cramb		Cripness Less oil picking Stablization quality
Fat minetic	Dressing	Oily texture stablization against heat, acid and shear Function alternative to products
	Pound cake	Reduce shortening Low calorie Good texture
Resistant starch	Functional food	Increase insoluble dietaly fiber Low calorie

1. 湿熱処理澱粉と油脂との併用による物性上の特性について¹⁶⁾

1) 湿熱処理澱粉のオイル分散液の粘度

コーンスターチ、小麦澱粉、タピオカ澱粉そしてハイアミロースコーンスターチおよびそれらの本製造による湿熱処理品のコーンオイル中の粘度を Fig. 4 に示した。それは試料濃度（無水換算）50.0%，測定温度 20℃ にて測定した。湿熱処理条件は 110℃，20 分間と 125℃，20 分間の 2 条件にて行った。ここに示したすべての澱粉の 50% のコーンオイル分散液の粘度は湿熱処理により，明らかに減少した。従って，湿熱処理は澱粉粒子の疎水性を減少させることが分かる。

2) 澱粉糊液の乳化性能比較

試料澱粉（無水換算）10%，コーンオイル 20%，そして水 70% の混合液を攪拌しながら，95℃ で 20 分間加熱してペーストを作成し，その状態を比較した。Fig. 5 に示すごとく，未処理のコーンスターチによって作られたペーストは，オイルが分離している。しかし，コーンスターチの湿熱処理品によって作られたペーストはオイルを分離せず，均一に乳化した。この事実は湿熱処理によりコーンスターチの乳化能力が大きく増加することを示している。

Fig. 4. Viscosities of HMT starch suspension (50%) in corn oil (20°C).

Fig. 5. Emulsifying activity of HMT maize starch.¹⁶⁾

Pases were prepared by heating the mixed suspension of starch (10%), corn oil (20%) and water (70%) at 95℃ for 20 min. Left: native starch (separation of starch and oil). Right: HMT starch (emulsified paste).

Fig. 6. Gel strength of the mixed pastes of HMT maize starch (10% DB) and corn oil. Gel strength was measured after standing pastes at 4°C for 24 h. Key: ■ control, ▨ 5% corn oil, and ■ 20% corn oil.

3) 湿熱処理澱粉と油脂のゼリー強度に及ぼす相乗効果（ゼリー強度測定）(Fig. 6)

未処理のコーンスターチおよび湿熱処理したコーンスターチとコーンオイルの混合懸濁液を加熱することによって作られたゼリーの強度を調べて比較した。その結果を、24時間静置後、カードメーターにて測定した。未処理の澱粉と比較して、湿熱処理した澱粉のゲル強度はコーンオイルによって増加する。特に120°Cに加熱したものは増加が大である。

これらの結果から油脂との併用による影響として、次のようなことが分かった。

①湿熱処理により澱粉粒子の親水性が増加し、疎水性が減少する。②湿熱処理により、澱粉糊液の親水性が減少し、疎水性が増加する。③湿熱処理澱粉と油脂の併用により、ゼリー強度が増す。

2. アミロースと油脂の複合体高含有澱粉（以後HLSと略す）

本製造法の応用の一つとして、我々はアミロースと油脂の複合体の増加と安定化に注目して、新しい製品を開発した。すなわちアミロースを含む澱粉に脂質を

添加して湿熱処理を行うとアミロースと油脂の複合体がより多くでき、その結果、耐熱性、耐酸性、機械耐性、電子レンジ対応性に優れた澱粉ができるのではないかと考え、種々の試作実験を重ね、その効果を確認した。

1) DSC 測定による比較

DSC 測定の結果を Table 3 に示した。

①油脂とアミロースの複合体を示す第2ピークが湿熱処理することにより、高温側にシフトしている、ただし吸熱量は少し減少する傾向がある。②油脂（グリセリン脂肪酸エステル）を添加して湿熱処理を行ったものはより高温側にシフトし、かつ吸熱量が増加した。

2) HLS と未処理のコーンスターチの顕微鏡写真を Fig. 7 に示した。

3) HLS と未処理のコーンスターチの偏光顕微鏡写真を Fig. 8 に示した。

4) 温度と粘度の関係

Fig. 9 は HLS, コーンスターチ, 湿熱処理コーンスターチの懸濁液を 95°C で 20 分間攪拌加熱を行い、そ

Table 3. Gelatinization properties of HMT starches measured by DSC.

	Peak 1				Peak 2			
	<i>T</i> ₀ (°C)	<i>T</i> _m (°C)	<i>T</i> _c (°C)	Δ <i>H</i> (J/g)	<i>T</i> ₀ (°C)	<i>T</i> _m (°C)	<i>T</i> _c (°C)	Δ <i>H</i> (J/g)
Native	63.9	68.2	84.4	15.0	86.9	98.8	108.4	2.6
HMT-starch	69.6	74.5	86.0	8.8	108.5	119.5	129.6	2.2
HLS	69.1	74.5	84.8	8.4	116.9	124.3	134.8	5.8

Conditions for HMT, 125°C for 30 min.

Fig. 7. Photomicrograph of native and HLS maize starch pastes.

Fig. 8. Photomicrographs under polarized light and HLS maize starches.

Fig. 9. Temperature-dependent viscosity of native, HLS and HMT corn starch pastes.

① Native maize starch, 6.0%; ② HLS, 7.0%; ③ HMT starch, 7.0%.

の後、冷却して 80°C から 10°C まで、10°C ごとに粘度を測定して温度と粘度の関係を調べたグラフである。未処理のコーンスターチの糊液は高温側と低温側の粘度差が非常に大きく、30°C 以下の低温域においてはゼリー化する。しかし、湿熱処理したコーンスターチの糊液はその差が少なくなっており、HLS はさらに少ない。このような挙動はスープ、ソース等の

Fig. 10. Effects of viscosity in retort sterilization.

Concentration 5.0%, Temperature 60°C. Key: ○, HLS; ◐, native maize starch; ●, HMT maize starch.

澱粉系の加工食品に適している。

5) HLS の加熱安定性 (レトルト耐性) 試験

各種試料澱粉の濃度 5% の懸濁液を作成し、攪拌を行いながら、95°C で 20 分間加熱を行った後、オート

クレープにて 120℃ で 20 分間加熱し、60℃ まで冷却して粘度測定を行った。その結果を Fig. 10 に示した。未処理のコーンスターチと比較して、湿熱処理コーンスターチはレトルトを 2 回行っても安定しているが、HLS はさらに安定していることが分かる。

6) 電子レンジ対応試験

Fig. 11 は HLS の電子レンジによる加熱後の顕微鏡写真である。試料の懸濁液（濃度 5.0%）を作成し、それを 95℃ で 20 分間加熱糊化した後、電子レンジで 600 W で 120 秒間加熱を行い、粒子の状態を顕微鏡にて調べた。その結果、未処理の澱粉ペーストを電子レンジで加熱すると澱粉の粒子が崩壊して、観察できないが、HLS はその粒子の形状をしっかり保持していることが分かる。

7) 以上により HLS の特性をまとめると下記の通りである。

- ①耐熱性に優れている。②糊液粘度に対する温度の影響が少ない。③電子レンジ調理耐性に優れている。④糊液粘度に対する炒煎温度の影響が少ない。

8) 現在実際に使用されている HLS の用途を次に示す。

ルーを用いる食品（カレー、ホワイト・ソース）、フライ製品の衣（トンカツ、コロケ、てんぷら）、パン粉（生パン粉、乾燥パン粉）、電子レンジ対応食品（調理食品、調理パン、フライ食品、冷凍食品）、冷凍フライ食品

3. 本法にて製造するレジスタント・スターチについて

日本澱粉学会平成 3 年度大会において、澱粉の湿熱処理により、酵素抵抗性澱粉（レジスタント・スターチ）が増加すると発表した。また文献によるとハイアミロース・コーンスターチは未処理の状態でプロスキー法により食物繊維が検出される¹⁴⁾。そこでこのハイアミロース・コーンスターチを湿熱処理すると食物繊維含有量が大きく増加するのではないかと着目し、レジスタント・スターチの含量の高いものを開発するに至った。種々実験を行ったが本法により最も含量の高いものを得ることができた。この湿熱処理ハイアミ

×300

Native maize starch

×300

H L S

10 μm

Fig. 11. Photomicrographs of native and HLS (maize starch) pastes.

Table 4. Increase of dietary fiber (resistant starch) content* by HMT.

Starch	Amylose content (%)	Dietary fiber (%)		
		Before	After	Increase
Potato	21	0	2.89	2.89
Wheat	22	0	1.50	1.50
Tapioca	17	0	1.50	1.50
Amylomaize (H5)	47	8.2	40.1	31.9
Amylomaize (H7)	67	22.0	64.5	42.5

*By Prosky.¹⁹⁾

ロース・コーンスターチは食品用途に利用することが非常に難しかった素材であるハイアミロース・コーンスターチに、湿熱処理というこれまた以前に工業化が困難であったといわれてきた加工技術を施すことによって、生み出されたまったく新しい食品素材である。レジスタント・スターチを豊富に含み、水溶性食物繊維および水不溶性食物繊維としての機能をもった食物繊維素材である。

1) プロスキー法による食物繊維含有量の分析

Table 4 は各種澱粉の湿熱処理による食物繊維（レジスタント・スターチ）の増加を表している¹⁹⁾。

2) DSC 測定による比較

Fig. 12 はハイアミロース・コーンスターチと湿熱処理ハイアミロース・コーンスターチの DSC 測定結果を表している。100℃以上の部分が未処理の場合約 20% で、湿熱処理したものは約 60% である。これはプロスキー法の食物繊維含有量とほぼ一致する。

このたび日本応用糖質学会の栄誉ある技術開発賞をいただき、誠にありがとうございました。学会長の千葉誠哉先生、ご推薦いただいた近畿支部長の新家龍先生、選考委員長の岡田厳太郎先生、授賞選考委員の諸先生、会員の皆様に感謝申し上げます。そして、この技術開発のご指導をいただきました鹿児島大学の檜作進先生および福山大学の小巻利章先生に心からお礼申し上げます。また、この研究をさせていただき、商品化を行っていただいた三和澱粉工業株式会社の森本俊一社長に心から感謝いたします。

最後に、本方法による湿熱処理澱粉を市場に乗せてからまだ日は浅いのですが、澱粉の湿熱処理は有効かつ安全な加工法です。おかげさまでユーザーの方々のご好評をいただいて、販売数量も増加の傾向にあります。新製品の開発にご検討くださいますよう、お願い申し上げます。

文 献

- 1) L. Sair and W.R. Fetzer: Water sorption by starches, water sorption by corn starch and commercial modification of starches. *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 205-319

- (1944).
- 2) L. Sair: Heat-moisture treatment of starch. *Cereal Chem.*, **44**, 8-26 (1966).
- 3) K. Kulp and K. Lorenz: Heat-moisture treatment of starches. *Cereal Chem.*, **58**, 46-48 (1980).
- 4) J.W. Donovan, K. Lorenz, and K. Kulp: Differential scanning calorimetry of heat-moisture treatment of starches. *Cereal Chem.*, **60**, 381-387 (1983).
- 5) T. Komaki: Studies on enzymatic liquefaction and saccharification of starch. *Agric. Biol. Chem.*, **32**, 123-129 (1968).
- 6) K. Lorenz and K. Kulp: Cereal and root starch modification by heat-moisture treatment. *Starch*, **34**, 50-54 (1982).
- 7) 蔵橋嘉樹, 岡田洋子, 吉野善市, 西谷知恵, 小巻利章: 澱粉の湿熱処理と物性の変化. 日本澱粉学会平成3年度大会講演要旨集, p. 9 (1991).
- 8) 吉野善市, 小巻利章, 蔵橋嘉樹: 湿熱処理澱粉の効率的製造法. 特開平4-130102 (1992).
- 9) Z. Yoshino, T. Komaki, and Y. Kurahashi: *Process for producing heat-moisture treated starch*. USP 5,362,329 (1994).
- 10) 蔵橋嘉樹, 一色正之: 湿熱処理澱粉の製造法. 公開特許公報 平6-145203 (1994).
- 11) 蔵橋嘉樹, 寺西仁司: 湿熱処理澱粉—特性と食品への利用. *食品工業*, **36**, 10 (1993).
- 12) 蔵橋嘉樹, 上山浩雅, 寺西仁司: 低カロリー食品. 公開特許公報 平6-141820 (1994).
- 13) 蔵橋嘉樹, 寺西仁司: パン類及びパン粉の製造法. 公開特許公報 平6-16980 (1994).
- 14) 蔵橋嘉樹, 南澤陽一: 電子レンジ解凍に適する冷凍ベーカリー製品. 公開特許公報 平7-147947 (1995).
- 15) 蔵橋嘉樹: ほぐれを改良した麺類. 公開特許公報 平10-84894 (1998).
- 16) Y. Kurahashi and S. Hizukuri: Modification of maize starch and wheat flour by heat moisture treatment. *Cereal Foods World*, **43**, 556 (1998).
- 17) 檜作進: 澱粉粒の結晶構造. 「澱粉科学ハンドブック」, 二國二郎監修, 朝倉書店, 東京, p. 25 (1977).
- 18) 蔵橋嘉樹, 檜作進: アミロースと油脂の複合体高含有湿熱処理澱粉の製法, 特性及び用途. 日本食品新素材研究会誌, **2**, 29-34 (1999).
- 19) 蔵橋嘉樹: レジスタント・スターチとしてのハイアミロース・コーンスターチ. 第38回澱粉研究懇談会資料集, 49-54 (1998).

(1999年12月31日受付)