デュラム小麦澱粉の糊化特性へのパスタ乾燥条件を モデルとした高湿加熱処理の影響

小林佳祐, 中村 卓*

明治大学大学院農学研究科

Effect of High-Moisture Heat-Treatment, a Model of Pasta Drying, on the Gelatinization and Pasting Properties of Durum Wheat Starch

Keisuke Kobayashi and Takashi Nakamura*

Graduate school of Agriculture, Meiji University, 1-1-1 Higashimita, Tama, Kawasaki, Kanagawa 214-8871

In this study, we focus on durum starch properties that contribute to changes in pasta texture during high-temperature drying. We analyzed the effect of high-moisture heat-treatment, which models the pasta drying process, on the gelatinization and pasting properties of durum starch. Starch treated with high-moisture heating showed decreases in enthalpy of gelatinization, crystallinity and viscosity, while exhibiting increased gelatinization temperature. These results correspond with the properties of a modified starch following heat-moisture treatment. Therefore, we view the changes induced by high-moisture heat-treatment in this study as being similar to changes induced by heat-moisture treatment. In addition, we infer from the increase in starch damage and the disappearance of starch surface roughness following high-moisture heat-treatment that these observations are due to partial gelatinization. Furthermore, we discuss the effect of high-moisture heat-treatment on the physical properties and sensory evaluation of starch gels as a model of cooked pasta. Gels made from starches treated with high-moisture heating showed increased hardness and breakability and decreased adhesiveness. These results correspond with trends in sensory evaluation of different pastas under different drying conditions, as previously shown. Therefore, this study suggests that both the polymerization of protein and the inhibition of starch swelling contribute to changes in pasta texture during high-temperature drying. (Received Feb. 2, 2013; Accepted May 8, 2013)

Keywords : pasta, starch, drying, sensory evaluation, gelatinization

キーワード : パスタ, 澱粉, 乾燥, 官能評価, 糊化

食品の美味しさは味や食感, 香り, 色など様々な要因によって決まる。パスタにおいて特に食感は美味しさを決める重要な要因となっており, 製造条件の違いによって食感は大きく異なると言われている¹⁾。パスタは原料小麦粉であるデュラムセモリナに水を加え, 混合, 混練, 押出し成型, 乾燥工程を経て, 乾燥パスタが製造される。製造工程の中でも特に乾燥条件の違いによって食感は大きく異なることが知られている²⁾。乾燥工程で急激に乾燥させると麺線が内部圧力により亀裂が生じる³⁾。そのためパスタの乾燥工程では, 高湿度条件下で加熱される。例えば相対湿度 80% 程度で温度 90℃ 前後の超高温乾燥, 75℃ 前後の高温乾燥, 60℃ 前後の低温乾燥が知られている^{1)2)4)~6)}。乾燥工程の加熱によりタンパク質であるグリアジンとグルテニンが分子間 S-S 結合を形成することにより高分子量化することが多くの研究者により明らかにされている⁷⁾⁸⁾。また, 低温

よりも高温で乾燥させたパスタの食感がより硬くなる。タンパク質の分子間 S-S 結合の形成がより高温で促進されるためだと考えられている²⁾⁵⁾⁶⁾⁹⁾。このようにタンパク質については多くの研究が行われているが, デュラムセモリナの主成分である澱粉の乾燥工程での変化についての研究は乏しく, パスタ乾燥工程での澱粉自体の糊化特性の変化については明らかとなっていない。

そこで本研究ではデュラムセモリナから単離した澱粉を用いて, パスタ乾燥工程によるパスタ食感の変化への澱粉自体の変化の寄与の可能性を明らかにすることを目的とした。具体的には澱粉の構造と糊化特性への高湿加熱処理の影響を明らかにし, さらに澱粉ゲルの物性と食感への高湿加熱処理の影響について検討した。

実 験 方 法

1. 材 料

デュラムセモリナ (レオーネ G) は日清製粉株式会社か

〒214-8871 神奈川県川崎市多摩区東三田 1-1-1

* 連絡先 (Corresponding author), nakataku@isc.meiji.ac.jp

ら入手した。

2. 澱粉単離¹⁰⁾¹¹⁾

Martin 法を用いてデュラムセモリナから澱粉を単離した。キッチンエードミキサー (K5SSWH, 関東混合機工業株式会社) にデュラムセモリナ 500 g, 蒸留水 275 ml を入れ, 8 分間攪拌, 混合してドウを形成した。このドウを蒸留水中に 1 時間浸漬させ, その後, ドウを蒸留水の中で揉み, ドウから澱粉を分離した。この分離した澱粉懸濁液を目開き 500 μm , 250 μm の篩に順次通過させ, 残渣を取り除いた。篩を通過した澱粉懸濁液を 2000 g, 10 分間遠心した。上澄を捨て, 沈殿上部から黄褐色のスラッジ層 (ふすまと可溶性タンパク質層), 灰色の層 (GS 層, ふすまと澱粉層), 白色の層 (WS 層, 澱粉層) の 3 層に分け, 一番上層のスラッジ層を除去した。

GS 層を蒸留水で再懸濁し, 同条件で遠心分離した後, スラッジ層, GS 層を除去し, WS 層を回収した。全ての WS 層を蒸留水で再懸濁させ, 同条件で遠心し, スラッジ層, GS 層を除去し, WS 層のみを回収した。回収した WS 層を 40℃ で一晩乾燥させた。乾燥後, 乳鉢で粉碎し, 目開き 250 μm の篩を通過させたものを単離澱粉とした。なお, 得られた澱粉のタンパク質含量は 0.05 % であり, 小粒子 (<20 μm) と大粒子 ($\geq 20 \mu\text{m}$) の体積 % は小粒子 37 %, 大粒子 63 % であった。

3. 澱粉の高湿加熱処理

澱粉の水分含量はハロゲン水分計 (HG53, メトラー・トレド株式会社) を用いて測定した。ステンレス製ボールの中に澱粉を採取し, 一般的な生パスタの水分含量と同程度である水分含量 30 % となるように蒸留水を添加, 混合した。澱粉ケーキ (含水 30 %) 20 g をガラスシャーレ ($\phi 8.5 \text{ cm}$) に入れ, 表面を平らにした。その後, 恒温恒湿器 (PR-1KPH, エスベック株式会社) を用いて加熱温度 60~90℃, 相対湿度 70%~90% の条件を組み合わせ, 12 時間恒温恒湿で処理した。得られた乾燥澱粉を乳鉢で粉碎し, 目開き 250 μm の篩を通過させたものを高湿加熱処理澱粉とした。なお処理澱粉の名称は 80℃-70% のように, 前に加熱温度, 後ろに相対湿度の順で記載した。なお, 以下の分析は乾重量ベースで行なった。

4. 澱粉の特性分析

(1) 糊化熱量特性

澱粉の吸熱曲線を示差走査熱量計 (DSC6100, セイコーインスツル株式会社) を用いて測定した。5℃ で一晩水和させた 20 % (w/v) 澱粉懸濁液を銀製パン (AG70-CAPSULE, セイコーインスツル株式会社) に入れ, シーリングした。リファレンスとして同量の蒸留水を用い, 測定条件は温度範囲 25~155℃, 昇温速度 1℃ /min で行った。

(2) 結晶化度

結晶構造パターンを粉末 X 線回折装置 (Multiflex, 株式

会社リガク) を用いて測定した。底付形試料板に澱粉を敷き詰め, ガラス板で平らにした。測定は X 線 40 kV/20 mA, スキャン範囲 (2 θ) 3~40°, スキャンスピード 2° /min で行った。総結晶化度は粉末 X 線回折パターン総合解析ソフトウェア JADE6.0 を用いて算出した。

(3) 糊化粘度特性

Rapid Visco Analyzer (RVA-4, Newport Scientific, Inc) を用いて糊化粘度を測定した。澱粉の固形分濃度が 6 % (w/v) となるように澱粉を Rapid Visco Analyzer 用アルミニウム容器に採取し, 蒸留水を 25 ml 加えた。加熱冷却の測定条件は 30℃ で 1 分間保持, 昇温速度 10℃ /min で 95℃ まで加熱, 95℃ で 5 分間保持, 冷却速度 10℃ /min で 30℃ まで冷却, 30℃ で 1 分間保持した。パドルの回転速度は, 開始 10 秒まで 960 rpm, その後 160 rpm で測定した。また, 昇温中の最も高い粘度を最高粘度として読み取った。

(4) 表面微細構造観察

原子間力顕微鏡 (Nanoscope III a, Bruker AXS K.K.) を用いて澱粉粒の表面微細構造を観察した。両面テープを貼った試料台に少量の澱粉をのせた。カンチレバーは RTESP MPP-11000 (Bruker AXS K.K.) を使用し, 大気中 Tapping mode, スキャンサイズ X, Y, Z=1 μm , 1 μm , 50 nm, スキャンスピード 0.512 Hz で観察した。

(5) 澱粉糊化度

澱粉糊化度は STACH DAMEGE ASSAY KIT (Megazyme International Ireland) を用いて α -アミラーゼにより分解されたグルコース量を測定することで定量した。

5. 澱粉ゲルの作製

澱粉ゲルは未処理, 80℃-70%, 90℃-90% の澱粉を用いて作製した。澱粉をビーカーに採取し, 0.15 % (w/w) キサンタンガム水溶液を加えて攪拌し, 30 % 澱粉-キサンタンガム懸濁液 (w/w) を作製した。本実験では, 茹でパスタ (固形分 30 % (w/w) 程度) をモデルとして澱粉濃度を 30 % (w/w) とし, ゲル化能がないキサンタンガムを澱粉の沈降防止剤として用いた。作製した懸濁液を 2 ml 容量のマイクロチューブ (内径 10 mm) に分注し, 恒温槽を用いて一般的なパスタの茹で時間である 100℃ で 10 分間加熱, 氷水で 10 分間冷却し, 澱粉ゲルを作製した。その後, 直ちに澱粉ゲルを 25℃ の恒温槽で 30 分間保持し, ゲルを室温に戻して測定に使用した。

6. 澱粉ゲルの特性評価

(1) 破断強度試験

クリープメータ (RE2-33005s, 株式会社山電) を用いて破断強度試験を行い, 解析には破断強度解析ソフトウェア Ver. 2.0 を用いた。室温に戻したゲルをマイクロチューブから取り出し, 直径 10 mm の円柱部のゲルを横に寝かせ, 長さ方向に対して垂直にプランジャーが接触するように測定した。ロードセル 20 N, 剪断型プランジャー (底面積 1 mm $\times$ 10 mm) を用い, 測定速度 1 mm/sec, 歪率 99 % の条

Fig. 1 Effect of high-moisture heat-treatment on pasting

Fig. 2 Effect of high-moisture heat-treatment on gelatinization

件で測定した。

(2) テクスチャー試験

クリープメータ (RE2-33005s, 株式会社山電) を用いて テクスチャー試験を行い, 解析にはテクスチャー解析ソフトウェア Ver. 2.0 を用いた。室温に戻したゲルをマイクロチューブから取り出し, 直径 10mm, 長さ 5mm の円柱状に切り出した。切り出した円柱ゲルを立てて (直径 10mm, 高さ 5mm) 測定した。ロードセル 20N, ϕ 40mm 円板型プランジャー (No.2) を用い, 測定速度 1mm/sec, 歪率 60% の条件で測定した。

(3) 官能評価

澱粉ゲルについて同時比較による順位法を用いた官能評価を行った。項目はかたさ, 歯切れ, 付着性について評価した。パネルとして訓練された明治大学食品工学研究室に所属する学生 7 人 (男 5 人, 女 2 人 (内: 初級官能評価士 3 人)) に, 3 種類のゲルを循環法で割り振り評価した。かたさはかたいもの, 歯切れは歯切れが良いもの, 付着性は付着性が高いものをそれぞれ 1 位とした。順位について 1 位を 3 点, 2 位を 2 点, 3 位を 1 点とスコア化した。

7. 統計処理

統計処理は統計解析ソフト IBM SPSS Statistics 21 (日本アイ・ビー・エム株式会社) を用いて行った。相関係数はピアソンの相関係数を用いて算出した。澱粉ゲル物性の有意差は一元配置分散分析, Tukey による多重比較で検定した。官能評価のデータはパネル×澱粉ゲル×設問の三元データである。これをパネル×澱粉ゲルの二元データに分割し, 解析データとした。全設問ごとにケンドールの一致係数を求め, フリードマンの検定をした。

実験結果および考察

1. 高湿加熱処理による澱粉の特性の変化

低温 (60°C-80%), 高温 (75°C-80%), 超高温 (90°C-80%) で高湿加熱処理した澱粉について Rapid Visco Analyzer

Fig. 3 Effect of high-moisture heat-treatment on crystallinity

(RVA) による糊化粘度曲線を Fig. 1 に示した。糊化粘度曲線の最高粘度に着目すると未処理と比べ, 90°C-80% では最高粘度が大きく減少した。示差走査熱量計 (DSC) による吸熱曲線を Fig. 2 に示した。未処理と比べ, 90°C-80% では糊化ピーク温度が高く, 融解エンタルピーが小さかった。X 線回折による結晶構造パターンを Fig. 3 に示した。未処理と比べ, 90°C-80% では回折ピークの高さが低くなり, 総結晶化度が小さかった。そこで RVA による糊化粘度曲線など大きく糊化特性が変化する超高温 (80~90°C) の乾燥条件について温度, 相対湿度を組み合わせ, 澱粉特性への影響を詳細に検討した (Table 1)。

DSC による糊化ピーク温度は, 未処理に比べ, 高湿加熱処理したもので高かった。さらに, 加熱温度, 相対湿度が高いほど糊化ピーク温度が高くなった。融解エンタルピーは未処理に比べ, 高湿加熱処理したもので小さかった。さらに, 加熱温度, 相対湿度が高いほど融解エンタルピーが小さくなった。

X 線回折による結晶構造パターンから算出した総結晶

Table 1 Effect of high-moisture heating treatment on starch properties

Treatment	DSC		Crystallinity (%)	RVA PV (mPa·s) ^c	Starch gelatinization (%)
	Tp(°C) ^a	ΔH(J/g) ^b			
Native	54.9	9.2	33.2	537	2.29
80°C	−70 %	59.1	7.6	24.1	528
	−80 %	60.2	7.4	20.2	520
	−90 %	61.7	7.3	21.6	464
85°C	−70 %	60.8	7.3	23.1	496
	−80 %	61.7	6.9	19.6	452
	−90 %	63.3	6.6	17.3	365
90°C	−70 %	61.9	7.0	16.8	460
	−80 %	64.2	6.6	14.6	430
	−90 %	65.2	5.9	14.5	321

^a Tp : Peak temperature.^b ΔH : Enthalpy of gelatinization.^c PV : Peak viscosity.

化度は未処理に比べ、高湿加熱処理したもので小さかった。さらに、加熱温度、相対湿度が高いほど総結晶化度が減少した。

RVA による糊化粘度曲線から読み取った最高粘度は未処理に比べ、高湿加熱処理したもので小さかった。さらに、加熱温度、相対湿度が高いほど最高粘度が減少し、特に加熱温度 85°C 以上、相対湿度 80 % 以上の高湿加熱処理することにより最高粘度が大きく減少することが明らかとなった。

澱粉糊化度は未処理に比べ、高湿加熱処理したもので高かった。さらに、加熱温度、相対湿度が高いほど澱粉糊化度が増加した。

原子間力顕微鏡 (AFM) により澱粉粒表面を観察した (Fig. 4)。未処理 (Fig. 4Left) では高さ 5~10 nm、幅 10~100 nm 程度の凹凸が観察された。これはいままでに報告されている Native 澱粉粒の表面構造と一致した¹²⁾。この凹凸は Blocklet 構造と呼ばれるアミロペクチンの末端部分が表面につき出している構造だと考えられている¹³⁾。しかし、高湿加熱処理 (Fig. 4 Right) により表面の凹凸が消失することが明らかとなった。

高湿加熱処理したサンプル間の澱粉特性の相関について Table 2 に示した。総結晶化度や融解エンタルピーが減少するほど最高粘度が減少する相関が認められた。澱粉の結晶構造を形成しているアミロペクチン結晶の減少により、最高粘度 (膨潤) が減少することが報告されている¹⁴⁾。本研究でもデュラム澱粉を高湿加熱処理することにより総結晶化度が減少したため、澱粉粒の膨潤が抑制され、糊化時の最高粘度が減少したと考えられる。また、糊化ピーク温度が増加し、最高粘度、融解エンタルピー、総結晶化度が減少する処理として湿熱処理が一般的に知られている¹⁵⁾。湿熱処理は水と熱だけで澱粉を改質する水熱処理の一つであ

る。湿熱処理澱粉は加熱しても糊化しない程度の水分を含む澱粉 (水分含量 < 30 %) に密閉状態 (相対湿度 100 %) で加熱 (100°C ~ 130°C 程度) して作製される¹⁶⁾。本研究では澱粉 (水分含量 30 %) を高温 (60~90°C)、高湿 (70~80 %) で処理しており、いわゆる湿熱処理と加熱温度と相対湿度は異なるが、近い条件で処理されたことにより湿熱処理と同様の変化が起きたと考えられる。また、湿熱処理では粒子の外観は変化しないと報告されている¹⁷⁾。しかし、本研究では高湿加熱処理による Blocklet 構造の融解により、澱粉粒表面の凹凸が消失し、表面が平らになった。さらに、澱粉糊化度がわずかに増加したことから、澱粉粒表面が部分糊化したと考えられる。以上のことから澱粉にパスタ乾燥工程をモデルとした高湿加熱処理を行うことでいわゆる湿熱処理と同様の構造変化とさらに部分糊化が起こったため、澱粉粒自体の膨潤が抑制され、糊化特性が大きく変化することが明らかとなった。

2. 澱粉ゲルの特性評価

高湿加熱処理によるゲル物性への影響を Table 3 に示した。歪率 30 % での荷重は未処理に比べ、高湿加熱処理したものが大きく、さらに、加熱温度、相対湿度が高い方が大きかった。ゲルのもろさ荷重は未処理に比べ、高湿加熱処理したものが大きく、さらに、加熱温度、相対湿度が高い方が大きかった。ゲルの付着性は未処理に比べ、高湿加熱処理したものが小さく、さらに、加熱温度、相対湿度が高い方が小さかった。以上の結果より高湿加熱処理することでパスタモデルのゲル物性は硬くてもろく、付着性が小さくなることが明らかになった。さらに、加熱温度、相対湿度が高いほど硬くてもろく、付着性が小さいゲルなることが明らかとなった。

官能評価の順位をスコア化した平均点を Table 4 に示した。またケンドールの一致係数 (W) とフリードマンの検

Fig. 4 Effect of high-moisture heat-treatment on surface structure

Table 2 Correlations between starch properties

	Crystallinity	ΔH^a
PV ^b	0.983	0.954
Starch damage	-0.881	-0.926

All coefficient of correlation : significance levels at $P < 0.01$.

^a ΔH : Enthalpy of gelatinization.

^b PV : Peak viscosity.

Table 3 Effect of high-moisture heating treatment on starch gel properties

Treatment	Fracture test		Texture test
	Load (N) (strain 30%)	Load of friability (N)	Adhesiveness (J/m ³)
Native	0.43 ± 0.02 ^a	0.53 ± 0.04 ^a	1005 ± 129 ^a
80°C -70%	0.55 ± 0.02 ^b	0.66 ± 0.05 ^b	755 ± 87 ^b
90°C -90%	0.64 ± 0.02 ^c	0.77 ± 0.08 ^c	545 ± 47 ^c

^{a, b, c} : Significance levels at $P < 0.05$.

Table 4 Effect of high-moisture heating treatment on sensory evaluation

Treatment	Sensory evaluation		
	Hardness	Breakable	Adhesiveness
Native	1.0	1.0	3.0
80°C -70%	2.3	2.1	2.0
90°C -90%	2.7	2.9	1.0

Table 5 Kendall's coefficient of concordance and Friedman's Test of sensory evaluation

	W ^a	F ^b
Hardness	0.796	11.143
Breakable	0.878	12.286
Adhesiveness	1.000	14.000

^a W : Kendall's coefficient of concordance.

^b F : Friedman's Test.

定 (F) を Table 5 に示した。全ての評価項目で有意水準 1 % 未満であることから、サンプル間に有意に差があることが明らかとなった。未処理に比べ、高湿加熱処理した澱粉を用いたゲルはかたさ、歯切れのスコアが高くなり、付着

性のスコアが低くなった。さらに、加熱温度、相対湿度が高い方がかたさ、歯切れのスコアが高くなり、付着性のスコアが低くなった。

官能評価でのかたさは破断強度試験の荷重、歯切れはもろさ荷重、付着性はテクスチャー試験の付着性と相関がみ

られた (Table 3, Table 4). また, 高湿加熱処理の加熱温度, 相対湿度が高い方がかたくて歯切れがよくなり, 付着性が減少した. 以上の結果から高湿加熱処理により変化したゲル物性の差は人間が有意に識別できるほどの変化であることが明らかとなった. この変化はいままでに報告されている乾燥条件の異なるパスタの官能評価の結果と傾向が一致していた²⁾⁵⁾⁶⁾⁹⁾.

本研究の結果からパスタ乾燥工程は乾燥だけでなく, 澱粉自体が加工 (膨潤抑制) される場である可能性が示された. また, 超高温乾燥パスタが硬くなる原因として従来報告されているタンパク質の高分子量化だけでなく, 澱粉自体の膨潤抑制も寄与している可能性が示された.

要 約

本研究ではデュラム澱粉にパスタ乾燥条件をモデルとした高湿加熱処理を行った. 加熱温度 80℃, 相対湿度 70% 以上の高湿加熱処理によってデュラム澱粉の糊化特性が変化すること, 澱粉ゲルの力学物性と食感が変化することを明らかにした. 高湿加熱処理により DSC の糊化ピーク温度の上昇, 融解エンタルピーの減少, X 線回折の総結晶化度の減少, RVA の最高粘度が減少した. これらの変化は湿熱処理と同様の変化であることから高湿加熱処理は湿熱処理と同様の構造変化を澱粉粒に引き起こすと考えられる. さらに, 澱粉粒表面の凹凸が消失し, 澱粉糊化度が増加したことから澱粉が部分糊化したと考えられる. 澱粉ゲルの官能評価にて高湿加熱処理の加熱温度, 相対湿度が高い方がかたさ, 歯切れのスコアが高くなり, 付着性のスコアが低くなった. 本研究の結果からパスタ乾燥工程は乾燥だけでなく, 澱粉自体が加工 (膨潤抑制) される場である可能性が示された. また, 超高温乾燥パスタが硬くなる原因として従来報告されているタンパク質の高分子量化だけでなく, 澱粉自体の膨潤抑制も寄与している可能性が示された.

文 献

- 1) Vansteelandt, J. and Delcour, J. A., Physical behavior of durum wheat starch (*Triticum durum*) during industrial pasta processing. *J. Agric. Food Chem.*, **46**, 2499-2503 (1998).
- 2) Cubadda, R. E., Carcea, M., Marconi, E. and Trivisonno, M. C., Influence of gluten proteins and drying temperature on the cooking quality of durum wheat pasta. *Cereal Chem.*, **84**, 48-55 (2007).
- 3) 小田間多, めんの本, 食品産業新聞社, pp45-106 (1986).
- 4) Aktan, B. and Khan, K., Effect of high-Temperature drying of pasta on quality parameters and on solubility, gel-electrophoresis, and reversed-phase high-performance liquid-chromatography of protein-components. *Cereal Chem.*, **69**, 288-295 (1992).
- 5) Lamacchia, C., Di Luccia, A., Baiano, A., Gambacorta, G., la Gatta, B., Pati, S. and La Notte, E., Changes in pasta proteins induced by drying cycles and their relationship to cooking behaviour. *J. Cereal Sci.*, **46**, 58-63 (2007).
- 6) Zweifel, C., Handschin, S., Escher, F. and Conde-Petit, B., Influence of high-temperature drying on structural and textural properties of traditional durum wheat pasta. *Cereal Chem.*, **80**, 159-167 (2003).
- 7) Bruneel, C., Pareyt, B., Brijs, K. and Delcour, J. A., The impact of the protein network on the pasting and cooking properties of dry pasta products. *Food Chem.*, **120**, 371-378 (2010).
- 8) Wagner, M., Morel, M. H., Bonicel, J. and Cuq, B., Mechanisms of Heat-Mediated Aggregation of Wheat Gluten Protein upon Pasta Processing. *J. Agric. Food Chem.*, **59**, 3146-3154 (2011).
- 9) Wood, J. A., Texture, processing and organoleptic properties of chickpea-fortified spaghetti with insights to the underlying mechanisms of traditional durum pasta quality. *J. Cereal Sci.*, **49**, 128-133 (2009).
- 10) Sissons, M. J., Egan, N. E. and Gianibelli, M. C., New insights into the role of gluten on durum pasta quality using reconstitution method. *Cereal Chem.*, **82**, 601-608 (2005).
- 11) Wilson, J. D., Bechtel, D. B., Todd, T. C. and Seib, P. A., Measurement of wheat starch granule size distribution using image analysis and laser diffraction technology. *Cereal Chem.*, **83**, 259-268 (2006).
- 12) Neethikajan, S., Thomson, D. J., Jayas, D. S. and White, N. D. G., Characterization of the surface morphology of durum wheat starch granules using atomic force microscopy. *Microscopy Research and Technique*, **71**, 125-132 (2008).
- 13) Gallant, D. J., Bouchet, B. and Baldwin, P. M., Microscopy of starch : Evidence of a new level of granule organization. *Carbohydrate Polymers*, **32**, 177-191 (1997).
- 14) Lan, H., Hoover, R., Jayakody, L., Liu, Q., Donner, E., Baga, M., Asare, E. K., Hucl, P. and Chibbar, R. N., Impact of annealing on the molecular structure and physicochemical properties of normal, waxy and high amylose bread wheat starches. *Food Chem.*, **111**, 663-675 (2008).
- 15) Gunaratne, A. and Hoover, R., Effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of tuber and root starches. *Carbohydrate Polymers*, **49**, 425-437 (2002).
- 16) Zavareze, E. D. and Dias, A. R. G., Impact of heat-moisture treatment and annealing in starches A review. *Carbohydrate Polymers*, **83**, 317-328 (2011).
- 17) Hoover, R. and Manuel, H., The effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of normal maize, waxy maize, dull waxy maize and amylomaize V starches. *J. Cereal Sci.*, **23**, 153-162 (1996).

(平成 25 年 2 月 2 日受付, 平成 25 年 5 月 8 日受理)