澱粉のあばれの制御

高 橋 幸 資

東京農工大学名誉教授・硬蛋白質利用研究施設参与研究員

Control of Thermal Behavior of Starch

Koji Takahashi

Scleroprotein and Leather Research Institute, Faculty of Agriculture, Tokyo University of
Agriculture and Technology, 3-5-8 Saiwai-cho, Tokyo 183-8509

Several approaches for controlling the thermal behavior of starch were discussed from the viewpoint of the structural stability and hydration of starch chains, which are closely related to the quality degradation of starchy foods due to the collapse of swollen starch granules. The approaches discussed included the development of an enzymatically cross-linked collagen peptides-starch compound, an amino acid-compounded starch by autoclaving, a fatty acylated saccharide-lysine-starch conjugate by autoclaving, an oleyl starch by lipase-catalyzed synthesis, as well as a technique controlling the thermal stability of starch by adding charged amino acids and charged amino acid-rich peptides. These approaches should be valuable for improving the multiple functional properties of starch in terms of increased structural thermal stability, reduced swelling and viscosity, enhanced thermal resistance, easy vaporization of water from fried coatings, and endowed surface active property. (Accepted Jan. 10, 2014)

Keywords : multiple improvement of starch, enzymatically modified starch, amino acid-compounded or -conjugated starch, enhanced thermal resistance, easy vaporization of water

澱粉は、エネルギー源や多くの食品の物性形成素材として、食品産業において特に重要である。澱粉は古くからなじみのある素材であるものの、利用の基盤となる澱粉の特性は複雑で、その問題も根深い。そのため、実際に澱粉や澱粉性食品を扱う段になると戸惑いも多く、産業的にも澱粉に対する利用上の要求は多岐に亘り、かつ、根強く熱いものがある。とりわけ、粘度は高く、しかし、糊状感は抑えたい、また、フライ衣の食感がいつまでもクリスピーでドライであるよう、あい反する物性やいずれ必然的に状態変化が起こるのにそれを克服するよう要求される。しかし、これが基本的にとっても厄介でこれまで種々工夫が凝らされてきたが、未だに解決されていない。これらの要求は、いずれも澱粉の持っている物理的特徴の制御に根差した問題に帰結するといえる。澱粉は不溶性の粒状の形態をもっている。水とともに加熱されると澱粉は状態を大きく変え、それが連続的に変化するがゆえに、望む状態でとどめて要求物性に応えるように制御することが難しく、ついには状態変化が暴走し（あばれ）て手こずることが多いためである。そこで本稿では、澱粉のこのあばれをできたら制御

したいと考え、まず澱粉のあばれの基本的要因を整理し、次にその要因に応じた制御方法を導き、さらにその制御方法に基いて、できたら食品に適用できる実際の澱粉のあばれの制御方策を論じたい。

1. 基本的要因

澱粉は、通常直鎖のアミロース（多くは短い分岐をもつ）と多数の分岐鎖をもつアミロペクチン（馬铃薯澱粉ではそれぞれ 10^5 と 10^8 のオーダーの分子量¹⁾）成分の混合物で、複数の澱粉合成酵素により生合成される。その後特徴的高次構造を取りながら高密度に配向して植物起源に固有の形状と粒径をもった、水に不溶の澱粉粒を形成する。しかし、澱粉は、タンパク質とは異なり分子構造も分子量も不揃いな構造的特徴をもつ生体高分子であるために、明晰な因果関係に基づいたきっちりした研究には明らかに不向きなものである。そのため多くの試行錯誤を重ねて格闘しなければならぬ宿命をもつが、少しでも試行錯誤が少なくスジの通った論理的アプローチができればと考え、問題とされるあばれの基本的要因を整理することから先ず始めたい。

澱粉は、水とともに加熱するとある温度で水を急激に吸収して大きく膨潤し、一部が溶け出しながら粘度と透明度が急上昇して糊化する。しかし、膨潤して分子間凝集力が脆弱となった粒は、剪断力やさらなる温度上昇によって崩壊し、粘度が劇的に低下して品質低下を引き起こす。これを補償するために澱粉の濃度を高めると、ベタツキ感や糊状感のあるテクスチャを呈し、また、衣の水分発散低下を招いて問題となる。このように澱粉は、加熱過程で連続的に状態が変貌し、糊液の性状、ひいては系全体の最終物性に大きく影響する。この連続的な状態変化が澱粉の物性制御を極めて困難な原因と考えられる。つまり、澱粉のあばれの根源は澱粉の膨潤性にあると言える。

膨潤は、澱粉粒のように三次元構造を持つ高分子凝集体に特徴的な現象である。膨潤するか否かは、溶媒の移動により広がる力と、粒内の澱粉鎖間の水素結合による有限体積を維持する力の拮抗によって定まる。溶媒の移動により広がる力は、澱粉鎖と溶媒の相互作用の程度によって決まり、相互作用が強ければ澱粉鎖は溶媒に溶解しようとし、それは、澱粉凝集体中の溶媒と外部の溶媒そのもののエントロピーの差によって、溶媒そのもののエントロピーに近づこうとする力で溶媒が移動するからと考えられる。一方、有限体積を維持する力は、澱粉鎖内および鎖間の水素結合の相互作用の程度によって定まると考えられる。それ故、膨潤の程度は、澱粉粒の構造を特徴づける因子と溶液の溶媒能の要因のこの2つの基本的要因によって定まる。したがって、これらの要因を制御できればあばれの制御に有効と考えられる。

2. 基本的要因の制御方法

澱粉のあばれの基本的要因は、澱粉粒の構造性と澱粉鎖の強い水和性という2つに整理できるので、澱粉のあばれの制御方法もこの2つの要因に対応したものでなければならない。すなわち、制御方法の1つは、澱粉鎖の分子運動を拘束して安定性を高めること、もう1つは、澱粉の水和を妨げて溶媒の浸入を防ぐことである。それには、前者では、1) 澱粉鎖間に適当な方法で架橋すること、あるいは、2) 澱粉鎖に他の物質を澱粉の高次構造的に大きな歪を与えないように結合して複合体化し、澱粉の分子運動を抑制すること、後者では、3) 澱粉と相互作用しうる共存物質を介在させることにより水和を抑制することが、制御方法として有効と考えられる。そこで、これらの制御方法に基いて、食品に適用しうる澱粉のあばれの制御方策を次に論じたい。

3. 具体的制御方策

前項で述べた1)-3)の基本的要因の制御方法を実際に達成し、食品として受容しうる具体的方策のいくつかについて、以下に記す。

図1 コラーゲンペプチド架橋澱粉 (CL-CP-PS)

3.1 架橋処理

オキシ塩化リンや無水アジピン酸を用いて澱粉鎖の水酸基間をジエステル架橋することで、澱粉鎖を安定化すればあばれが阻止できる。実際には、他の化学修飾も併用して特徴ある数種の架橋澱粉が製造されている。このように加工澱粉はその有効な方策の1つであるが、健康や安全志向の高まりで回避傾向が強いことから、ここでは新たに間接架橋処理による澱粉構造(澱粉粒)の安定化について示したい。

澱粉およびペプチドの混合物をオートクレーブ処理してペプチドを澱粉に複合化し、次いでペプチド間を酵素的に架橋することで架橋ペプチド澱粉が調製できる。たとえば、澱粉(PS)を低分子コラーゲンペプチド(CP)溶液に加えてよく攪拌し、エタノール脱水風乾してCPを保持した澱粉を調製する。CP保持澱粉を120℃で120分オートクレーブ処理すると、澱粉の湿熱処理とメーラード反応が同時に起こり、澱粉にCPが結合する(CP-PS)。次いで、微生物由来のトランスグルタミナーゼを作用させると、CP鎖間にγ-グルタミルリシン架橋が生成し、架橋CP澱粉(CL-PC-PS)が調製できる(図1)²⁾。CL-PC-PSは糊化温度が高く、膨潤度や溶解度が極めて低く、レトルト処理しても膨潤粒が崩壊しない澱粉素材となる(図2)。

3.2 複合体化

澱粉と異なる物質を結合して複合体化する方法には、化学試薬を用いる方法と用いない方法があるが、ここでは食用に供するために化学試薬を用いない方法について述べる。澱粉にアミノ酸を加えてよく混合し、この粉状混合物を120℃で1時間オートクレーブ処理すると、アミノ酸はアミノ基を介して澱粉の還元末端に結合し、アミノ酸複合澱粉が調製できる³⁾。グルタミン酸複合澱粉(Glu)は、未処理澱粉より糊化温度が高く、低膨潤、低溶解性で(図3)、120℃まで加熱しても粒は崩壊しない。100℃で加熱したときの水分散逸速度は、純水と同様で対照の糊液よりはるかに速い(図3)⁴⁾ので、Glu結合澱粉を小麦バターに加えると、水分がよく飛び衣のドライ感が増強する⁵⁾。また、フライ後時間が経って食感が低下しても、電子レンジで再加

図 2 レトルト加熱処理 (120°C, 20 min) 澱粉の顕微鏡像

PS, オートクレープ処理澱粉; Cont PS, CP を含まずオートクレープ後, トランスグルタミナーゼ処理した澱粉; CL-CP-PC, 架橋コラーゲンペプチド澱粉.

図 3 グルタミン酸複合澱粉 (Glu) の糊化開始温度, ピーク粘度および水の相対的飛散速度

図 4 糖脂肪酸エステル複合澱粉 (PS-Lys-GE/FE) の調製

図 5 アシル化澱粉 (OA-PS) の調製

熱するとカラッとした食感が回復すると考えられる。澱粉粒の中心部の硬さも抑えられ⁴⁾ クリスピーな食感が増す。

この技術は、若干の水分があれば個体同士でも反応が進むことを示している。したがって、アミノ酸に限らず他の物質との複合体化にも応用できる。リシン (Lys), ショ糖脂肪酸エステル (SE), 澱粉を混合しオートクレープ処理すると, Lys を介して澱粉と SE の加水分解物である糖脂肪酸エステルが結合した澱粉が調製できる。この複合澱粉はさらにレトルト耐性があり, 同様に優れた水分散逸性を示す複合澱粉が調製できる (図 4)⁶⁾。また, 酵素修飾も食品

に許容されるので, たとえば, リパーゼの逆反応が利用できる。澱粉をリパーゼ溶液に含浸し, エタノールで脱水風乾してリパーゼ保持澱粉とし, オレイン酸ヘキサン溶液中でインキュベートすると, アシル化反応で少量のオレイン酸が結合した澱粉が調製できる (図 5)。低膨潤で, 110°C で加熱しても一部の膨潤粒が残存し, やはり優れた水分散逸性を示し, 両親媒性を示す澱粉素材となる⁷⁾。

3.3 共存物質による溶媒和調節

共存物質の糊化に対する影響を調べた研究は昔から多い。溶液中の物質は, 澱粉鎖と多かれ少なかれ相互作用し

うるので、溶液の種類と濃度を適宜選択すれば、膨潤が任意に制御できると考えられる。しかし、食品に利用できる塩は限られ、糖も還元性の有無や甘味の点から使用が制限される。SEは、澱粉と複合体を形成して膨潤に影響するが、一般に水溶性が低く酸性領域で乳化能が消失し、これらの共存物質ではいずれも不十分である。

アミノ酸やペプチドの澱粉に対する研究は、われわれの研究を除いて意外と少なく⁸⁾あまり知られていない。アミノ酸、特に荷電アミノ酸は、澱粉に加えると濃度依存的に糊化温度を上昇させ(図6)で膨潤を抑制する⁹⁾。その効果はアミノ酸の正味電荷に依存する。LysやGluは、高い糊化温度上昇効果を示し、膨潤度、粘度も著しく低下させ(図7)、これらの効果は、静電的相互作用によると考えられる¹⁰⁾。LysやGluは、他のアミノ酸より澱粉に強く結合し、水の熱振動を阻害して、糊化・膨潤を強く抑制すると考えられる¹¹⁾。荷電アミノ酸を加えると、澱粉粒の崩壊が抑制でき(図8)、保存中の粘度の安定化を図ることができる(図9)¹²⁾。LysとGluが混在すると効果はさらに増す¹³⁾。野菜漿液(ニンジン、赤ピーマン、トマト)⁴⁾、ビールやパン酵母自己消化物、小麦・大豆天然調味料および乳清タンパク質分解物は、アミノ酸やペプチドを豊富に含む食品素材(APRM)であ

る。APRMも荷電アミノ酸含量に依存して糊化温度を高め、膨潤・粘度の抑制に有効(図10)である¹⁵⁾。したがって、荷電アミノ酸に富むAPRMは、澱粉の糊化過程の膨潤粒間隙の水分の散逸を容易にし、衣のクリスピー性を増

図6 アミノ酸による澱粉の糊化温度の制御

PL, ポリリシン; Glu, グルタミン酸; Lys, リシン; Ala, アラニン; Gly, グリシン。

図7 荷電アミノ酸による粘度および膨潤度の抑制

図8 レトルト処理糊液の澱粉形態

Control, 馬鈴薯澱粉(PS); GluNa, グルタミン酸ナトリウム添加PS; Gly, グリシン添加PS; Lys, リシン添加PS。

図9 アミノ酸含有レトルト糊液の7日間保存中の粘度上昇速度

図 10 アミノ酸・ペプチド食品素材による糊化温度および粘度の制御

糊化温度上昇指数, 糊化温度-荷電アミノ酸含量回帰直線の勾配: ◆, ビール酵母自己消化物; ■, パン酵母自己消化物; ▲, 小麦・大豆天然調味料; ●, 乳清タンパク質加水分解物。

強すると考えられる。

以上のように、先ず問題の現象を見定めてその基本的要因を読み解き、次にその要因の制御方法と具体的方策を考え検証することが、試行錯誤をできるだけ少なくしてスジの通った解決を導くために役立つであろうと考えられる。本稿で記した知見を実際に適用するにはさらに検討を加える必要があるが、アプローチの仕方および具体的制御方策がレトルト食品、フライ食品および電子レンジ食品を始め多くの澱粉性加工食品の課題の解決に活用されて、食の改善に少しでも寄与できることを願っている。

文 献

- Swinkels, J.J.M., Composition and properties of commercial native starches. *Starch/Stärke*, **37**, 1-5 (1985).
- 高橋幸資, 日本食品科学工学会大 60 回記念大会講演集, p. 232 (2013).
- Yagishita, T., Ito, K., Endo, S. and Takahashi, K., Improved gelatinization behavior of tapioca starch by compounding with amino acids. *J. Appl. Glycosci.*, **55**, 211-216 (2008).
- Yagishita, T., Ito, K., Yokomizo, E., Endo, S. and Takahashi, K., Physicochemical properties of monosodium glutamate-compounded tapioca starch exceeds those of simple heat-moisture treated starch. *J. Food Sci.*, **76**, C980-C984 (2011).
- Yagishita, T., Ito, K., Uemura, R., Endo, S. and Takahashi, K., Controlled water content, crispness, and retrogradation of fried coatings with monosodium glutamate-compounded starch. *J. Appl. Glycosci.*, **59**, 119-123 (2012).
- Kohyama, N., Soga, N., Ohashi, S., Hattori, M., Yoshida, T., Hasegawa, T., Oishi, Y., Morimatsu, F. and Takahashi, K., Improved functional properties of potato starch through simultaneous heat-treatment and conjugation with lysine and fatty acylated saccharide by the Maillard reaction. *J. Appl. Glycosci.*, **60**, 147-153 (2012).
- 安渡加奈, 服部 誠, 好田 正, 丹尾式希, 三輪典子, 高橋幸資, オレイン酸結合澱粉 (OA-PS) の特徴, 日本応用糖質科学会講演要旨 (2012).
- Liang, X. and King, J.M., Pasting and crystalline property

- differences of commercial and isolated rice starch with added amino acids. *J. Food Sci.*, **68**, 832-838 (2003).
- Lockwood, S., King, J.M. and La Bonte, D.R., Altering pasting characteristics of sweet potato starches through amino acid additives. *J. Food Sci.*, **73**, 373-377 (2008).
- Lockwood, S. and King, J.M., Amino acid additives affects on sweet potato starch thermal properties. *Starch/Stärke*, **60**, 690-695 (2008).
- Ito, A., Hattori, M., Yoshida, T. and Takahashi, K., Reversible regulation of gelatinization of potato starch with poly(ϵ -lysine) and amino acids. *Starch/Stärke*, **56**, 570-575 (2004).
- Ito, A., Hattori, M., Yoshida, T. and Takahashi, K., Contribution of the net charge to the regulatory effects of amino acids and ϵ -poly(L-lysine) on the gelatinization behavior of potato starch granules. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **70**, 76-85 (2006).
- Ito, A., Hattori, M., Yoshida, T., Watanabe, A., Sato, R. and Takahashi, K., Regulatory effect of amino acids on the pasting behavior of potato starch is attributable to its binding to the starch chain. *J. Agric. Food Chem.*, **54**, 10191-10196 (2006).
- Ito, A., Hattori, M., Yoshida, T., Yoshimura, K. and Takahashi, K., Contribution of charges amino acids to improving the degraded viscosity of potato starch by a retort treatment and during storage. *J. Appl. Glycosci.*, **58**, 79-83 (2011).
- Kinoshita, K., Ito, A., Hattori, M., Yoshida, T. and Takahashi, K., Gelatinization behavior of potato starch granules by coupling two kinds of amino acids. *J. Appl. Glycosci.*, **55**, 89-93 (2008).
- Takamura, Y., Kinoshita, K., Ito, A., Hattori, M., Yoshida, T., Inakuma, T. and Takahashi, K., Gelatinization and retrogradation behavior of potato starch controlled with vegetable sera. *J. Appl. Glycosci.*, **56**, 247-251 (2009).
- Sakauchi, S., Hattori, M., Yoshida, T., Yagishita, T., Ito, K., Akemitsu, S. and Takahashi, K., Thermal behavior of potato starch and water-vaporization behavior of its paste controlled with amino acid and peptide-rich food materials. *J. Food Sci.*, **75**, C177-C183 (2010).

(平成 26 年 1 月 10 日受理)