

澱粉の熱分析

高橋 幸資*

Application of Thermal Analysis to Examination
of Thermal Behavior of Starch

Koji Takahashi*

Several topics are briefly summarized, which are selected from results in thermal analytical studies on starch made for the purpose of explaining the structural stability of high molecular substances in foods. Topics include the application of thermal analysis (DTA, DSC) to examination of the gelatinization behavior of starch, effect of salts on the gelatinization behavior of starch, the structural stability of low moisture starch, and the gelatinization behavior of starch in foods.

食品成分は、その保蔵、加工の過程で種々な理化学的変化を受ける。食品成分のうちとくに食品高分子は、その物性が食品全体の性状に及ぼす影響が大きいので、食品高分子の高次構造やミセル構造における変化を研究することはとくに重要である。これらの構造変化の多くは、比較的軽微な加熱によってひきおこされ、反応に際して、多かれ少なかれ熱の出入を伴う。このような熱の出入を測定することにより、逆に食品高分子の構造変化を推定できるので、ここに熱分析が食品高分子化学に大きな寄与をする可能性があると考えられる。

澱粉は、グルコース鎖が部分的に会合したミセル構造を有する不溶性の粒状構造をもち、水とともに加熱するとミセル構造が比較的容易に破壊(糊化)される。したがって澱粉の糊化は、DTAやDSCにより効果的に追求することができる。また、これらから得られる情報は、ミセル構造の安定性に関するものであるので、食品の保蔵、加工等種々の環境条件における食品高分子の構造安定性の解明に寄与するところが大きい。ここでは、このような考え方で澱粉の熱的挙動をDTAやDSCによって検討したいくつかの例を紹介し概説したい。

糊化測定法は、従来からアミログラフイー等の粘度法、フォトペーストグラフイーのように懸濁液の透過率を測定する光学法、形状変化や偏光像を検鏡する顕微鏡法等

々がよく知られている。しかし、どの方法も測定時の澱粉の濃度、機械的攪拌および水分蒸発等の諸要因により測定値が影響されやすい。また測定条件が著しく制限されたり、100℃以上の糊化が観察できないなどの欠点をもっている。したがってこれらの要因の影響を受けず、より広範な条件下で測定できる新たな分析手段が求められている。

DTAやDSCは、その有効な方法の一つである。水に浸漬した種々の澱粉をアルミニウム密封試料容器に封入して分析すると、各澱粉について特徴のある温度で明瞭な吸熱ピークが測定できる(図1)¹⁾。この過程で澱粉粒の形状は完全に崩れ、偏光像が全く消失する。しかしゲルクロマトグラフイーで調べた澱粉分子の分子量分布には変化が認められないので、澱粉の高次構造やミセル構造の熱転移反応のみを検知したものと考えられる。また糊化温度は、一般には昇温速度の影響を受ける²⁾が、微量の試料量で、比較的高濃度(～50%)に至るまで、水分の蒸発を阻止して精度よく測定できる。したがってDTAやDSCは、澱粉分子の構造変化における固有の物理量を検知する方法として、従来の方法より優れていると言えよう。

澱粉の糊化特性は、塩類をはじめとする種々の共存物質の影響を受けることが認められている。このことは、澱粉および澱粉を主成分とする食品の保蔵、加工や調理に関して非常に重要な意味を有する。そこで種々の濃度の塩溶液に澱粉を浸漬処理した後DTAを行い、糊化温度を処理溶液の濃度(溶液中の水に対する塩のモル比)に対しプロットしてみると、たとえばハロゲン化ナトリウ

* 東京農工大学農学部農芸化学科：府中市幸町 3-5-8
〒183

Tokyo Noko University, Faculty of Agriculture,
Fuchu, Tokyo 183, JAPAN

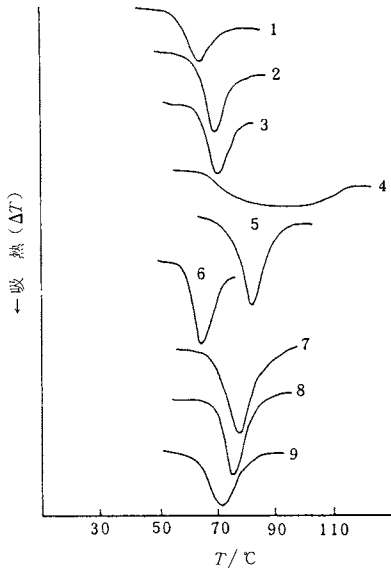


図1 種々の澱粉のDTA曲線

1. 小麦澱粉, 2. コーンスターチ, 3. ワキシコーンスターチ, 4. ハイアミロースコーンスターチ, 5. 米澱粉, 6. 馬鈴薯澱粉, 7. 甘薯澱粉, 8. タビオカ澱粉, 9. 緑豆澱粉

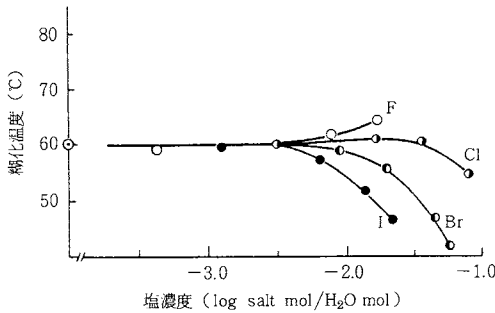


図2 糊化温度に及ぼすハロゲン化ナトリウムの影響

○: コントロール

ム(図2)では、塩濃度の増大によりフッ素イオンは糊化温度を上昇させるが、他は低下させることがわかる³⁾。この影響の強さは、ハロゲン元素の周期律表における順序と一致する。他の多数の塩に対する同様の実験³⁾から、硫酸塩はカチオン成分の種類にかかわらず澱粉の糊化温度を高め、硝酸塩は逆に低下させるように、アニオン成分の差異により著しく異なることが認められた。カチオン成分の場合には、2価のカチオンの方が、1価のカチオンよりやや低濃度で糊化温度に対する影響が現れる。これらの塩が澱粉の糊化に及ぼす影響の強さを数量化す

るため、塩の臨界濃度指数と呼ぶべきパラメーターを決定することができる。すなわちこの指数は、糊化温度/溶液濃度曲線が、対照澱粉の糊化温度の上限($\bar{x}+3S.D$)を越えて上昇する時は、+表示の、下限($\bar{x}-3S.D$)を越えて下降する時は、-表示の塩濃度 $|\log(\text{溶質}/\text{水モル比})|$ で表すことにする。したがってこの指数が正で大きな時、より低濃度で糊化温度を高める効果のあることを意味し、逆に負で小さい時は、より低濃度で糊化温度を低下させる働きのあることを示している。この臨界濃度指数を用いて糊化に及ぼす影響をさらに解析することができる。塩の臨界濃度指数(x)と離液数(y)との間は、 $y = -1.97x + 7.61$ 、水和数(y')との間は、 $y' = 1.03x + 7.39$ の相関性の高い回帰直線で関係づけられることがわかった。このことは、塩の水和度や荷電分布が澱粉の糊化に深い関係があることを示している。さらに溶液の構造性のパラメーターであるB係数^{*1)}と臨界濃度指数との間には、図3に示すような関係がある。つまり水素結合の構造変化を促進するB係数の大きな塩は、澱粉の構造安定性を増大させ、水素結合に多少の乱れをもたらす。B係数の比較的小さい塩は、澱粉の結晶構造に弱い乱れを与え、水素結合破壊効果の強いB係数の小さい塩は、結晶構造を著しく乱して熱安定性を大きく低下さ

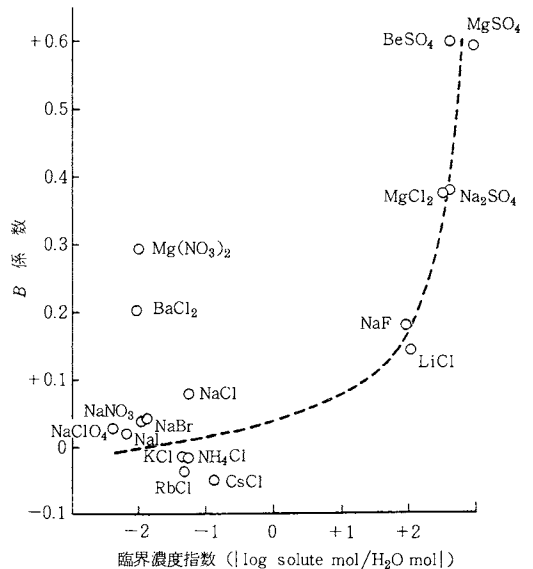


図3 臨界濃度指数とB係数の関係

*1) 次式で示す溶液の相対粘度のB係数で、イオン-溶媒間の相互作用の強さを表す。 $\eta/\eta_0 = 1 + A\sqrt{C} + BC$ ここで、 η は溶液の粘度、 η_0 は溶媒の粘度、Aはイオン-イオン間の相互作用の強さを表す実測可能な係数、Cはモル濃度である。

せることが DTA の測定からわかった。

澱粉は、湿潤時約 60℃ で糊化するが、水分を 60% 以下に限定すると、糊化の吸熱ピークは単一でなくなり、60℃ 付近のピークとそれより高温側のピークの二つに分離する⁴⁾。このことは、乾燥状態のように水分量が限定されると、澱粉ミセルの熱転移が均一に進行しえない状態にあることを示している。さらに低水分量の澱粉の熱転移は、高圧密封試料容器(本実験では、耐圧 40 kg/cm²、重量 200 mg のアルミニウムセル)を用いてはじめて、比較的高温度領域に認められる(図 4)⁵⁾。いずれの澱粉も二つの吸熱ピーク(ピーク A およびピーク B)を示すが、ピーク B の終りは、カラメル化のような自発的分解に伴う無制限な発熱反応と連続しているために決定できない。ピーク A は、偏光像や物理化学的性質の変化から、澱粉分子の急激な開裂を伴う澱粉の融解を反映したピークで、湿潤時の糊化挙動とは異なると考えられる。この転移温度(融点)と水分量の間には、図 5 に示す

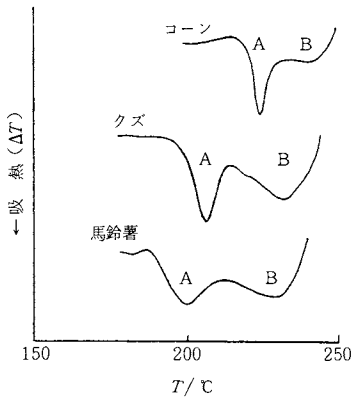


図 4 低水分量澱粉の DTA 曲線
水分量: コーン 6.2%, クズ 6.3%, 馬鈴薯 6.3%

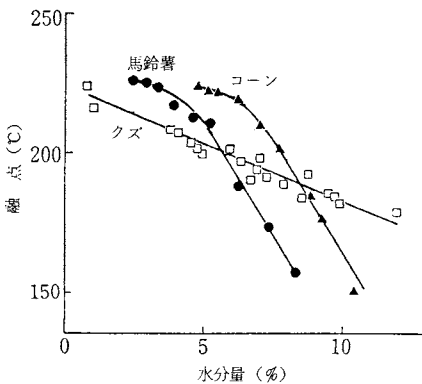


図 5 低水分量澱粉の融点と水分

ような密接な関係が認められ、絶対乾物状態の澱粉の融点は、230℃ 付近に外挿されると考えられる。Donovan⁴⁾ は、DSC による測定結果から約 170℃ に外挿されると述べているが、これは水分量約 20% という比較的高い水分量から、水分量 0% まで長い外挿を行ったための誤りと考えられる。しかしいずれにしても、限定水分下では熱振動による澱粉ミセルの崩壊の場が奪われて、熱転移が抑制されることがわかる。すなわち澱粉の構造安定性に及ぼす水分の影響は顕著で、水分の低下に伴って熱的構造安定性が著しく増大することが、DTA や DSC の測定を通して知ることができる。

さて食品中の高分子は、食品の組織内に存在するので、単離された状態の高分子の熱的挙動とすべて同一であるとは限らない。なぜなら高分子を取り巻く組織構造やマトリックス成分の影響を考慮に入れる必要があるからである。その 1 例として食品中澱粉の糊化挙動について示す。図 6 は、市販麺類を水に浸漬して吸水させ DTA を行ったものである⁶⁾。食品の DTA は実線で、これらの麺類から分離した澱粉の DTA 曲線は破線で示されている。麺の DTA 曲線は、単離澱粉の DTA 曲線よりも数度高温側にシフトしている以外はよく一致したパターンを示す。また吸熱ピークの過程で麺中の澱粉の偏光像が消失するので、DTA により澱粉を単離することなく、

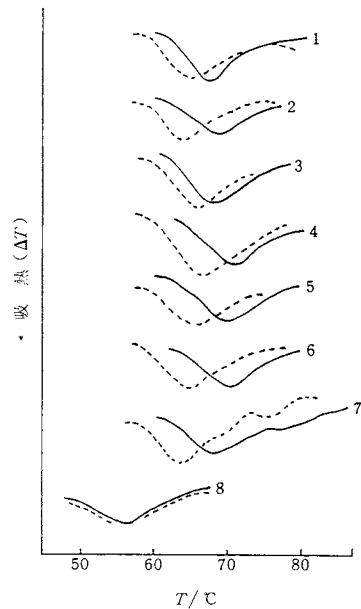


図 6 種々の麺類の DTA 曲線

- 1. スパゲッティ, 2. ソーメン, 3. ヒヤムギ, 4. 乾うどん, 5. 生うどん, 6. ラーメン, 7. 乾ソバ麺, 8. ビーフン
- 食品, - - - - - 単離澱粉

麵中澱粉の糊化挙動を直接検知することができると考えられる。麵の種類が異なっても単離澱粉の糊化温度はピークを除き約 56°C を示し、含まれる澱粉の熱的挙動に大きな差異はない。しかし麵中澱粉の糊化温度は、麵の種類、つまり麵の組成特に灰分量によって特徴的な差異を示す。たとえば灰分量 0.8% のスパゲッティは、他の麵類より低く約 59~60°C である。灰分を 3~4% 程度含むソーメン、ヒヤムギおよびウドンでは、約 61~64°C とやや高い。これは、製造時添加された塩化ナトリウムがグルテンの形成を促進する結果、麵中澱粉の糊化を抑制して糊化温度を高めるためと解釈される。中華麵の糊化温度が 63~65°C と比較的高いのは、アルカリ性の炭酸塩が同様の効果を与えたものと考えられる。ソバ麵の非常にブロードな吸熱ピークは、玄ソバ(ソバ種子)の特徴と同一である。また、糊化温度も 63~65°C と比較的高いが、玄ソバと大差ないので、ウドン系麵類とは大きな性質の違いがあると考えられる。ピークは、製造過程で比較的強い熱処理を受けているので、ブロードで面積も小さい。食品中澱粉の糊化測定は、イモ類⁷⁾、レンコン⁷⁾、米類⁶⁾等にも有効に用いることができる。これらの食品中の澱粉の糊化温度も、単離澱粉のそれより高温側にシフトするが、これは食品中では単離した状態とは異なり、制限された組織構造を有するか、またはこれを取り巻くマトリックス成分との相互作用のためやや糊化しにくい状態にあると考えられる。その他米やパレイショの貯蔵中の変化も DTA で検知される^{6,7)}。

以上のように、DTA や DSC は、澱粉を取り巻く環境因子の影響を鋭敏に検出することができるので、熱分析の手法が澱粉に限らず、タンパク質を含む種々の食品高分子の熱的構造安定性の解明に非常に有効な情報を与えると考えられる。しかし得られる DTA 曲線や DSC 曲線の意味や帰属については、別途確認する必要がある。澱粉試料の場合には、その吸熱ピークの内容は、巨視的には糊化またはデキストリン化を伴う融解の反映と考えられる。しかし微視的には、澱粉粒の内部構造の熱転移と対応して考察されるべきであり、今後の研究に残されている。

文 献

- 1) 高橋浩司, 白井邦郎, 和田敬三, 川村 亮, 農化 **52**, 201 (1978).
- 2) T. Shiotsubo, K. Takahashi, *Agric. Biol. Chem.* **48**, 9 (1984).
- 3) 高橋浩司, 白井邦郎, 和田敬三, 川村 亮, 澱粉科学 **27**, 22 (1980).
- 4) J. W. Donovan, *Biopolymers* **18**, 263 (1979).
- 5) K. Takahashi, K. Shirai, K. Wada, *Agric. Biol. Chem.* **46**, 2505 (1982).
- 6) 高橋幸資, 清水ふさ子, 白井邦郎, 和田敬三, 澱粉科学 **29**, 34 (1982).
- 7) 高橋幸資, 白井邦郎, 和田敬三, 川村 亮, 農化 **52**, 441 (1978).