

デンプン粒～水系の糊化にともなう状態変化の微視的および巨視的観察

Changes in the Macro-and Microscopic States of Starch Granule-in-Water Systems during the Process of Gelatinization

長尾 慶子* 藤井 彩香

Keiko Nagao

Sayaka Fujii

An attempt was made to follow the changes in macro-and microscopic states of starch granule-in-water systems during gelatinization due to heating. A microscopic examination, DSC measurement and observation of the mechanical responses under a small stress were conducted to examine the effect of gelatinization of the starch components on the rate of increase of the internal temperature of foodstuffs during cooking. It was confirmed that the starch granules from potato and wheat showed a much higher degree of swelling in the course of gelatinization than those from glutinous and non-glutinous rices and corns. However, the results obtained from DSC measurement indicated that the apparent heat of gelatinization was highest with potato starch (-27.3 mJ) among the samples tested, while that for wheat starch was the lowest (-15.2 mJ). The mechanical responses to a low stress, i.e. instantaneous elasticity and steady flow viscosity, were characterized by a type of convex curves according to the progress of gelatinization for all the samples tested. These responses started to increase at the beginning of gelatinization, attained maximal values at around 70°C corresponding to disappearance of the crystal region in the starch molecules, and finally tended to decrease with further temperature increase.

The results obtained from this study will be utilized in future work to examine the effect of gelatinization on the increase of internal temperature of foodstuffs during cooking.

キーワード：デンプン粒 starch granule；糊化 gelatinization；検鏡 microscopic examination；DSC 測定 DSC measurement；力学的性質 mechanical properties

緒 言

植物が生産するデンプンは人類にとって栄養学的に重要な食材の一つであると同時に、水とともに加熱すると糊化し、その濃度に応じて粘稠な糊液から粘弾性体に至る多様な状態を生成することから、調理性に富んだ有用な素材の一つでもある（茂木ら 1983, 的場 1993, 畑江ら 2003）。しかし、デンプン粒内部の結晶構造やその含量には、植物種や貯蔵部位の相違に基づく特異性が現れ、糊化温度や生成した糊化物の性状が水分量の影響をも含め多様である（久下 1990）。これらの問題に関連し、もち小麦、大麦類胚乳部のデンプンを対象にした研究が続けられている（Sasaki et al. 2000, Seguchi et al. 2001, Yasui et al. 2002, Yanagisawa et al. 2004）。長尾は、揚げ加熱を例に取り上げ、コロケやドーナツの表面に亀裂が発生する要因を解析し、亀裂現象を制御する方法について考察した（Nagao et al. 1997）。さらに、この研究に関連する食材中の熱移動の問題を明らかにすることを目的として食材モデル系を調製し（Nagao et al. 1999）、このモデル系や数種の食材を対象に、複数成分からなる食材の加熱中に観測される内部の温度と加熱時間との関係が、試料の水分含量

に影響される状況を指数式を用いて定量的に明らかにした（Nagao et al. 2001, 2003, 2004）。さらに、加熱による各種食材成分の相転移などの状態変化に基づく発熱や吸熱現象が、食材系内部の熱移動にどのような影響を及ぼすのか実験的に明らかにすることを意図し、まずはじめにデンプンの糊化に基づく状態変化を取り上げることとした。起源と貯蔵部位の異なる 6 種類のデンプン粒を用いて、連続加熱による糊化現象がもたらす各試料の状態変化と温度との関係を調べるため、微視的には光学顕微鏡を用いたデンプン粒の形態変化の観測および熱流束型示差走査熱量計（以後 DSC と略記）を用いた糊化にともなう吸熱量、巨視的には試料全体の力学的性質の変化を検討した。

実験方法

1. デンプン試料

植物種の異なる 6 種類のデンプンを本研究の試料として用いた。すなわち、馬鈴薯デンプン（ホクレン農協製）、小麦デンプン（波里製）、うるち米デンプン（松谷化学工業製）、もち米デンプン（松谷化学工業製）、うるち種とうもろこしデンプン（川光物産製）、およびもち種とうもろこしデンプン（日本食品化工製）であり、そのいずれもが調理用に汎用される素材である。

2. 測定用試料の調製

(1) 検鏡用および DSC 用試料：全てのデンプン粒試料について、それぞれの 10 wt% 水懸濁液を室温で調製し、

* 東京家政大学
(Tokyo Kasei University)

連絡先 東京家政大学 家政学部 〒173-8602 東京都板橋区加賀
1-18-1

TEL 03(3961)7248 FAX 03(3961)7248

各々を各測定に供した。デンプン懸濁液の量は、検鏡の場合 0.35 ml, DSC の場合は 20 mg であり、いずれも少量であるので、デンプン粒の沈殿による懸濁液の不均一性を無視した。

(2) 力学試験用試料：一回の本測定に使用する必要試料量は 50 g のため、分散相であるデンプン粒と分散媒である水との密度差によりデンプン粒は水中で沈殿し、デンプン粒が水中に均一に分散した懸濁系を調製することは出来ない。試料のこのような不均一性は、デンプン粒の糊化に基づく懸濁液全体の力学物性の変化を追跡する目的に適合しないので、先ず純水に対し 2.5 wt% の馬鈴薯デンプンを含有する糊液を加熱調製後、室温に冷却してこれを分散媒とし、次に粘稠な状態にあるその糊液に対し 40 wt% の各試料デンプン粒を測定の都度それぞれ均一に分散させ、本測定に供した。

3. 測定方法

(1) 連続加熱下でのデンプン粒糊化の直接観察：水中で加熱中のデンプン粒の形態が糊化により崩壊する状況を光学顕微鏡を用いて直接観察するため、図 1 に示すような検鏡システムを用いた。すなわち、光学顕微鏡試料台に温度制御装置（コレット工業株式会社製 MC-1000 Y）を備えたガラス製の密閉式試料セル（株式会社三啓製）を固定し、得られた検鏡像を顕微鏡接眼部に設けた CCD カメラ（ソニー製 XC-711）を通してパソコン画面上で観察し、記録するためのシステムである。上記の試料セル本体は、直径 15 mm、厚さ 2 mm の円板状（セル容量 0.35 ml）のものであり、試料懸濁液を充填後ガラス製の蓋を金属製リングで締めつけて密閉する。これを顕微鏡試料台上に固定したのち、温度制御装置の昇温プログラムを温度 50℃ までを 10℃/min、51℃～90℃ を 3℃/min、91℃ 以上 120℃ までを 10℃/min にそれぞれ設定し、糊化によるデンプン粒の形態変化を追跡した。

(2) 昇温 DSC 測定：熱流束型示差走査熱量計（島津製作所製 DSC-50）を用い、アルミ製密閉式容器内の各デンプン粒試料懸濁液を昇温速度 3℃/min で加熱した際の糊化による過剰熱容量を、純水を標準物質として N₂ ガス雰囲気中で測定した。併せて、糊化開始温度とその終了温度

とを観測・記録した。なお、試料容器に封入する各デンプン粒懸濁液の量は前述の通り 20 mg である。

上記の試料昇温速度はデンプンの糊化速度より速く、得られた熱容量変化は速度論的に律せられた糊化過程に相当すると考えられるが（塩坪 1983）、装置の検出感度とのバランスから上記の昇温速度を選んだ。

(3) 加熱によるデンプン粒懸濁液の力学的性質の変化の追跡：各試料デンプン粒の 40 wt% 懸濁系について、微小応力下でのクリープ挙動の温度依存性を山電製クリープメーター（RE-33005）を用い昇温の方向で追跡した。そのため、図 2 に模式的に示すようなサーモジャケット付きの試料容器を新東科学株式に依頼して作製し（長尾、藤井 2004）、これを上記クリープメーターの試料台に固定、Julabo 製循環恒温槽と試料容器のサーモジャケット部とを接続して温度 30℃～90℃ の範囲で各試料の温度制御を行なった。試料温度は、容器内の試料内部に挿入した熱電対で監視する一方、50 g の容器内試料の上面から水分が蒸散するのを防ぐため、前報（長尾、藤井 2004）と同様に食品用ラップフィルム（ポリ塩化ビニリデン）を用いて容器内の試料表面を被覆した。このようにして、上記循環恒温槽の熱媒体温度を段階的に上昇させ、各段階で試料温度が一定になった後、各試料のクリープ挙動を観測した。試料上面から応力を加えるために使用したプランジャーは直径 15 mm のものであり、最大試料ひずみ率が 5% 以内になるよう応力を調整し、120 秒間にわたり応力に対するクリープ挙動を記録して、各温度での瞬間弾性率（ E_0 ）および定常流変形に基づく粘性率（ η_N ）をそれぞれ求めた。

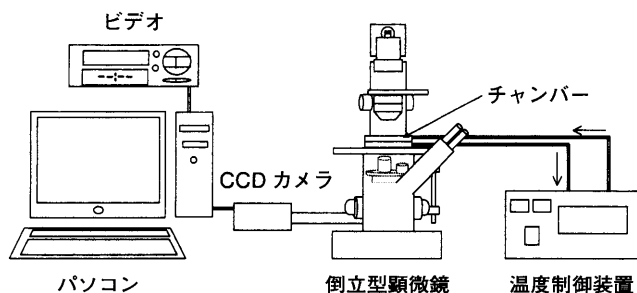


図 1. 温度制御装置を付設した顕微鏡観察システム

温度制御装置：コレット工業製 MC-1000 Y、倒立型顕微鏡：ニコン製 DIAPHOTO-TMD、CCD カメラ：ソニー製 XC-711

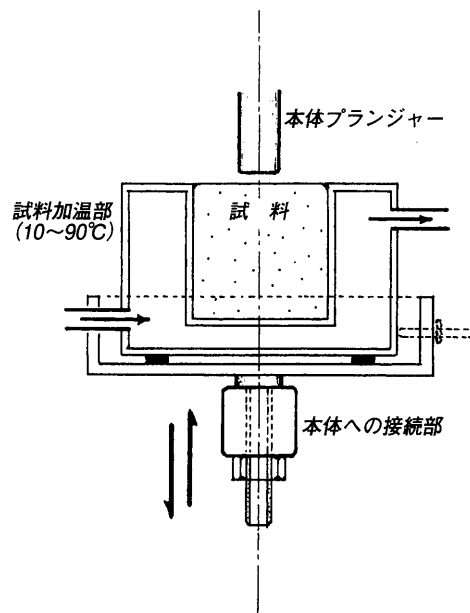


図 2. クリープメーターに付設した加熱用試料容器

試料容器（外径 80.0 mm、外高 50.0 mm、試料充填部直径 34.0 mm、同深さ 35.0 mm）の周囲を恒温槽（Julabo 製、MP、F 25）から不凍液が循環恒温している。

結 果

1. 糊化にともなうデンプン粒の形態変化

図3～5に、各試料デンプン粒が加熱により崩壊する状況を示した。いずれも、加熱試料のDSC測定結果に基づいて判断される糊化開始温度と糊化終了温度および吸熱曲線のピーク温度に相当する各温度における写真である。水とともに加熱されたデンプン粒は糊化開始温度付近で吸水

して膨潤し始め、糊化終了温度付近（馬铃薯 68.3℃、小麦 67.7℃、うるち米 70.0℃、もち米 70.9℃、うるち種とうもろこし 72.9℃、もち種とうもろこし 74.6℃）でデンプン粒の形態は崩壊するが、その詳細を各試料デンプン粒について比較すると、それぞれの糊化にともなう形態の変化に特徴がある。一般に、糊化する際の膨潤度が高く、糊化後の透明性が高い馬铃薯デンプンの特性は、米デンプンやとうもろこしデンプンと大きく異なると言われるが、このこと

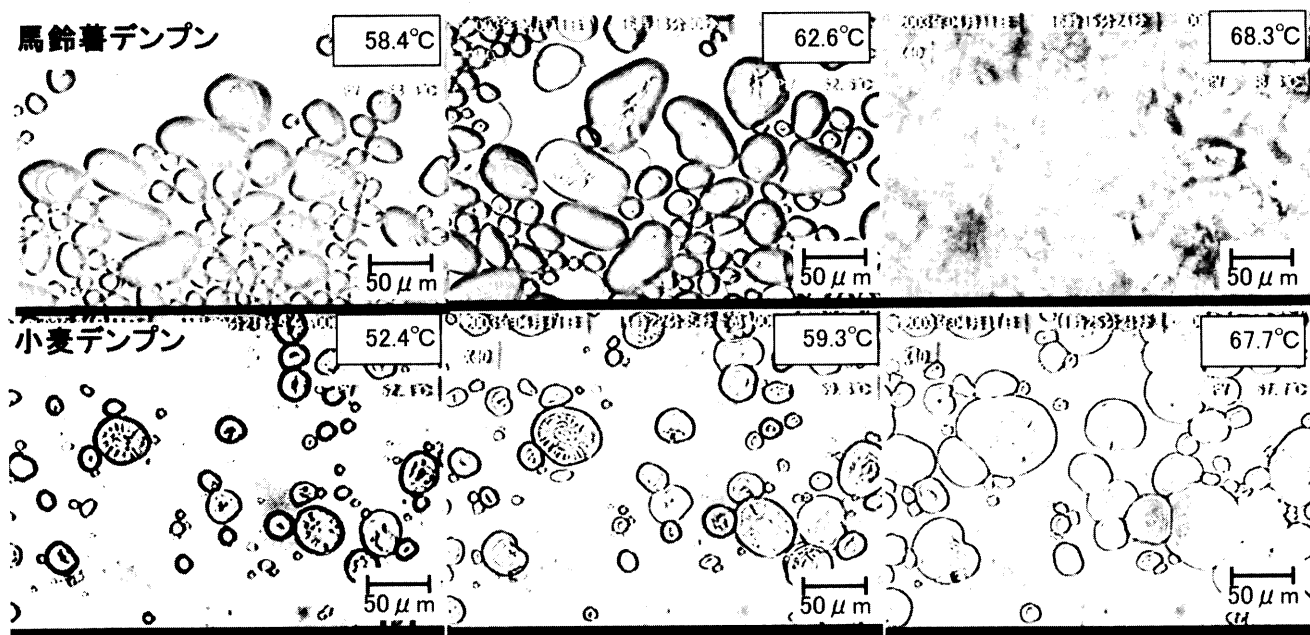


図3. 各種デンプンのDSC糊化温度近傍での顕微鏡写真

測定条件：試料：10% デンプン懸濁液、対物レンズ：×40、温度上昇速度：3℃/min (50～90℃)

いずれも、左図：糊化開始温度、中央図：糊化ピーク温度、右図：糊化終了温度点、での静止画像を動画より取り出したものである。

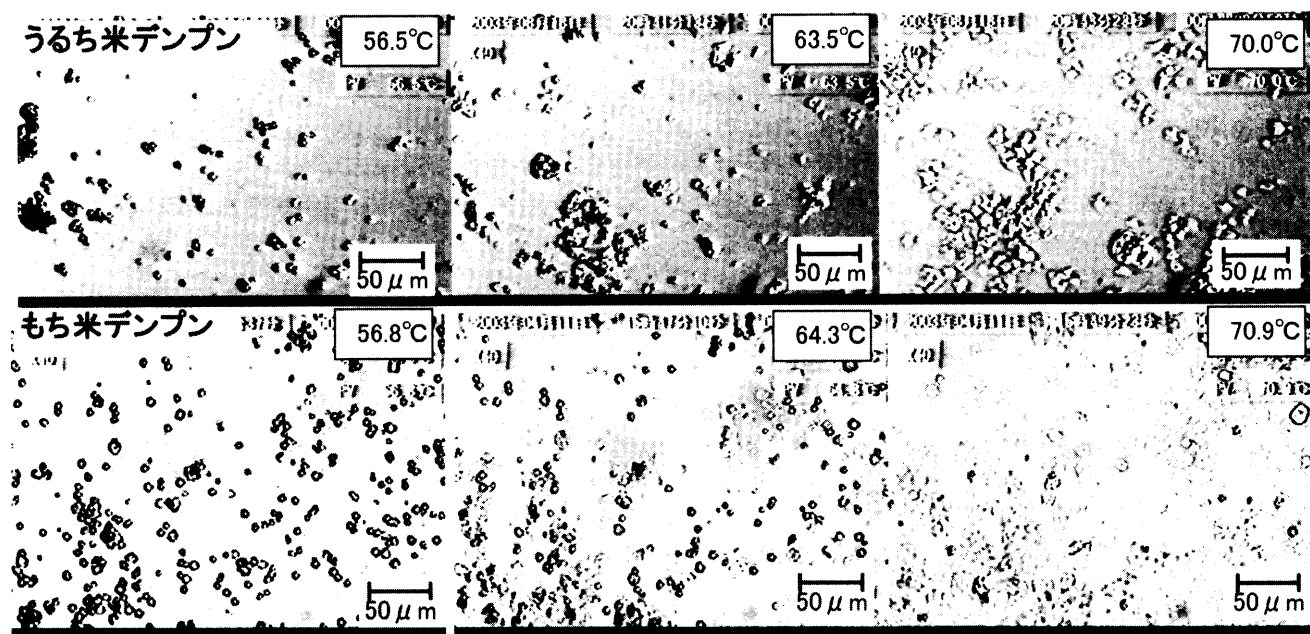


図4. 各種デンプンのDSC糊化温度近傍での顕微鏡写真

測定条件：試料：10% でん粉懸濁液、対物レンズ：×40、温度上昇速度：3℃/min (50～90℃)

いずれも、左図：糊化開始温度、中央図：糊化ピーク温度、右図：糊化終了温度点、での静止画像を動画より取り出したものである。

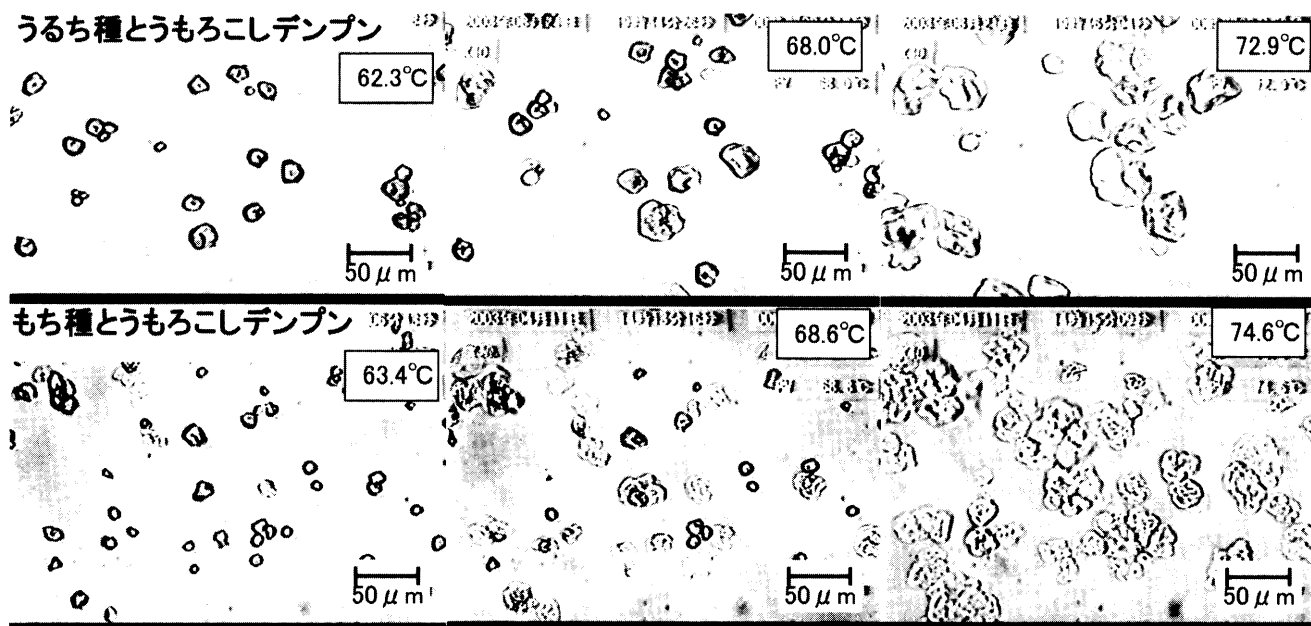


図5. 各種デンプンのDSC糊化温度近傍での顕微鏡写真

測定条件：試料：10% でん粉懸濁液，対物レンズ：×40，温度上昇速度：3℃/min（50～90℃）

いずれも，左図：糊化開始温度，中央図：糊化ピーク温度，右図：糊化終了温度点，での静止画像を動画より取り出したものである。

は図3～5の検鏡結果からも示唆される。また，小麦デンプンでは，糊化により膨潤し糊化終了後も，一次（小粒）および二次デンプン粒（大粒）の形態が保持されていた。

2. DSC 測定による糊化温度と糊化熱量の同定

各試料デンプンの熱物性を特徴付けるため，DSC 曲線から図6に示すように糊化開始温度，糊化終了温度，糊化ピーク温度，および糊化過剰熱容量をそれぞれ求めた。表1にそれらの結果をまとめたが，糊化開始から終了までの温度差は馬鈴薯デンプンが最も短く，とうもろこしうるち種，同もち種，米うるち種，同もち種，小麦とつづいて長くなった。糊化の際の過剰熱容量は馬鈴薯デンプンにおいて最大で，小麦デンプンは最も小さいことが明らかになった。調理操作を効果的に実施するため，用途に合わせデンプンの種類や濃度が選ばれる（畑江ら2003）。例えば，馬鈴薯デンプンは短時間で糊化が完結し透明な糊液を形成することから，調理対象物に粘性を与えるために利用されることが多いが，小麦粉を含め小麦デンプンは糊化現象がその食品に保形性を与える原因になることから，調理においてその性質が例えば和菓子の原料（浮き粉）や餃子の皮の調製に利用される。

3. デンプンの糊化にともなう力学的性質の変化

各試料デンプン粒の40 wt% 水懸濁系を加熱し，糊化させたときの瞬間弾性率と粘性率の変化は，各対象試料を通して糊化開始温度からいずれも急激な増加が見られ，DSC 測定で観測される吸熱曲線のピーク温度付近で最大値を示し，以後の温度上昇とともに減少するところの上に凸な曲線として一般化できる（図7～9）。また，瞬間弾性率と粘性率の高温側での低下は，いずれの場合もデンプンの結

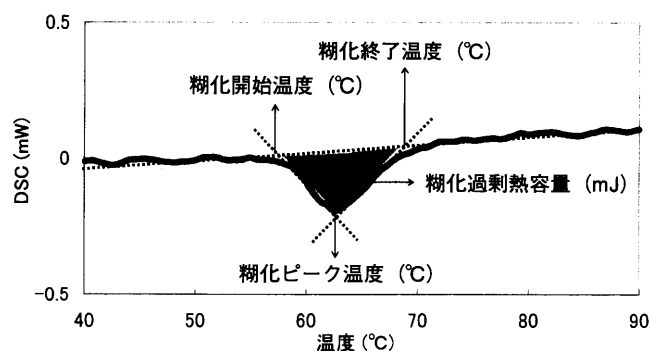


図6. デンプン糊化による吸熱反応のDSC曲線の1例

解析条件：DSC 曲線より得られた吸熱反応の始まりを糊化開始温度，ピークを糊化ピーク温度，終了点を糊化終了温度，その3点を結んだ三角形の面積を糊化過剰熱容量とした。

晶部位の崩壊にともなう膨潤が原因であると考えられるが（Katsuta et al. 2000），このような加熱による力学的性質の変化を試料相互に比較すると，植物種に基づく特徴が見られるようである。

図7は，馬鈴薯デンプンと小麦デンプンの加熱による瞬間弾性率と粘性率とを比較した結果であり，それぞれが増加し始める温度や最大値を示す温度は相互に類似するが，馬鈴薯デンプンの弾性率および粘性率が小麦デンプンよりも低く現れることは，調理における経験則（下村2004，畑江ら2004）に一致する。図8は，うるち米デンプンの力学的性質の変化をもち米デンプンのそれと比較したもので，弾性率と粘性率の変化のパターンはきわめて類似するが，それぞれが最大値を示す温度はもち米のほうが低く，したがって高温領域ではもち米の弾性率および粘性率のいずれもがうるち米のそれらよりも低く現れる。類似の結果

デンプン粒～水系の糊化にともなう状態変化の微視的および巨視的観察

表 1. DSC 測定により得られた各種デンプン糊化における熱的特性

各種デンプン	糊化 開始温度 (°C)	糊化 ピーク温度 (°C)	糊化 終了温度 (°C)	糊化 過剰熱容量 (mJ)	糊化開始～ 糊化終了の 温度差(°C)	糊化進行 緩慢度 (min)
馬鈴薯	58.4	62.6	68.3	-27.3	9.9	3.3
小麦	52.4	59.3	67.7	-15.2	15.3	5.1
米 うるち種	56.5	63.5	70.0	-23.3	13.5	4.5
もち種	56.8	64.3	70.9	-25.9	14.1	4.7
とうもろこし うるち種	62.3	68.0	72.9	-23.6	10.3	3.4
もち種	63.4	68.8	74.6	-20.0	11.2	3.7

測定条件：測定機器：島津製作所製 DSC-50, 温度範囲：室温～100°C, 温度上昇速度：3°C/min, 雰囲気ガス：窒素, セル：アルミニウムシール

解析条件：DSC 曲線より得られた吸熱反応の始まりを糊化開始温度, ピークを糊化ピーク温度, 終了点を糊化終了温度, その3点を結んだ三角形の面積を糊化過剰熱容量とした。糊化進行緩慢度は糊化開始温度と糊化終了温度の差を温度上昇速度 (3°C/min) で除した値とした。

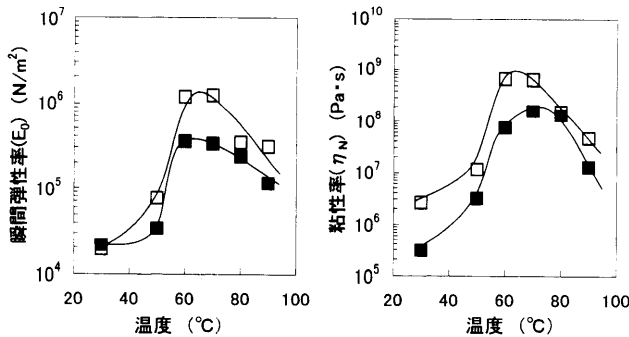


図 7. 各種デンプンの加熱温度に対応した力学的性質
■馬鈴薯デンプン □小麦デンプン

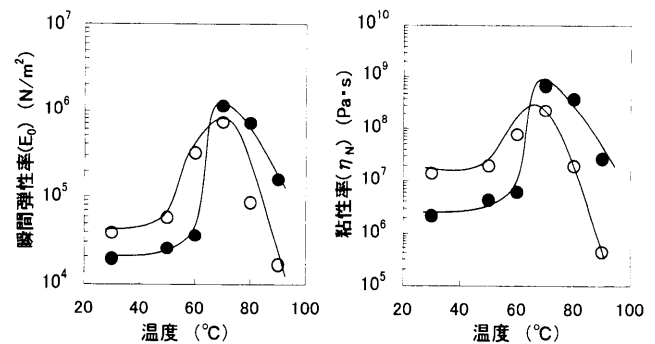


図 9. 各種デンプンゲルの加熱温度に対応した力学的性質
●うるち種とうもろこしデンプン ○もち種とうもろこしデンプン

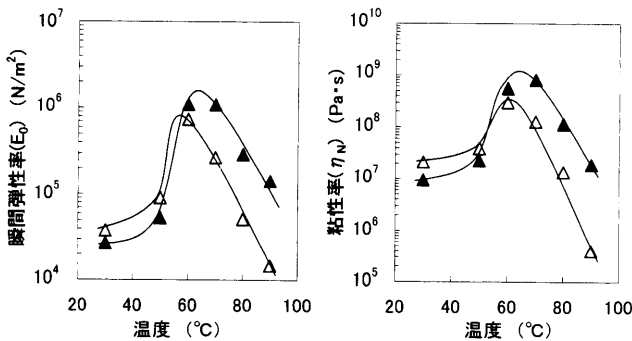


図 8. 各種デンプンの加熱温度に対応した力学的性質
▲うるち種米デンプン △もち種米デンプン

は、図 9 に示すように、うるち種、もち種とうもろこしデンプンにも見られることから、微小応力下での力学的性質の観測では、アミロペクチン含量の高いもち種デンプンの粘弾性応答はうるち種のそれよりも速く現れ、相対的に弾性率や粘性率が低く現われる状況が示唆される。

考 察

調理における食材の加熱は、食材を構成する種々の成分にそれぞれ固有の状態変化を与え、それが各成分の消

化・吸収や食感の改善に寄与する結果になることは言うまでもない。このような加熱による食材成分の状態変化は成分個々の相転移の結果として現われる場合が多く、また被加熱食材中に相応量の水分が存在する通常の調理条件下では、デンプンの糊化のみならず、タンパク質の熱変性や脂質の融解、あるいは高分子ゲルのゾル転移等の大部分の相転移が、熱媒体温度に関係なく定圧下 100°C までの温度で完結する (長尾 2004, K. Nagao and S. Matsumoto 2003)。一方、加熱による食材中の熱移動を予測し制御する立場からは、個々の成分の状態変化に基づく過剰熱容量、すなわち転移熱と呼ばれるものが、被加熱食材内部の温度変化に如何なる影響を与えるかについて関心を持たざるを得ない。その状況は、相変化をともしない均質な材料の加熱とは異質である。これまでの筆者らの研究において、ドーナツ調製用小麦粉ドウの加熱による内部温度の上昇曲線を求めたところ、加熱法には関係なく単純な指数式で表現されるスムーズな曲線が得られ、ドウ中のデンプン成分の糊化にともなう熱容量変化の影響は認められなかった (Nagao et al. 2001, 2003)。デンプンの糊化は不可逆的な反応と考えられるので、通常の平衡状態の概念は適用でき

ないが、糊化開始温度以上の各温度に対応した一定の糊化度がそれぞれ存在することは知られている（塩坪 1983）。しかも、前述のようにデンプンの糊化過程は比較的緩慢に進行するため、通常の調理条件における試料内部温度の上昇速度と比較して各温度に対応した糊化度に到達する速度は遅く、各糊化度に対応した熱容量変化は加熱中相互に重なり合う結果、試料内部温度の上昇曲線は見かけ上スムーズになると考えられる。しかし、DSC 測定で観測されるデンプンの糊化にともなう吸熱エネルギーは、試料内部温度の上昇速度を抑制していると思われる。

要 約

馬鈴薯、小麦、うるち米、もち米、うるちとうもろこし、およびもちとうもろこしをそれぞれ原材料とするデンプンを対象に、連続加熱下での糊化過程を検鏡による直接観察、DSC を用いた熱測定、および微小応力に対する力学的応答の観測を行い比較した。その目的は、デンプンを含有する食材を加熱した際の、食材内部温度の上昇速度に対するデンプン成分糊化の影響を検討するための基礎的な資料を収集することにある。

馬鈴薯、小麦各デンプン粒の糊化による著しい膨化過程、および微小応力下での粘弾性応答の糊化による変化には類似点が多いが、糊化の見かけの熱容量変化は本研究試料のなかで馬鈴薯デンプンが最大値を、小麦デンプンが最小値を示し、それぞれの糊化速度の差が反映されていると考えられる。一方、米およびとうもろこし各デンプン粒の糊化による膨潤の程度は低く、その際の熱容量変化はいずれも馬鈴薯および小麦各デンプンのその中間の値を示す。ただし、アミロペクチン含量の高いもち種の微小応力に対する応答はうるち種のそれよりも速く、相対的に低い粘弾性値を示す。

謝 辞

本研究の一部は、平成 13 年度～同 14 年度文部科学省科学研究補助金基盤研究（C）（2）の助成を受けて実施したものである。研究の遂行に際し多くのご教示を賜りました大阪府立大学名誉教授松本幸雄先生、試料の収集にご助力賜りました松谷化学工業(株)白鳥武秀氏、ならびに検鏡観察にご指導いただきましたコレット工業(株)根岸弘氏、松本久敬氏に厚くお礼申し上げます。

文 献

藤井彩香、長尾慶子（2004）小麦でん粉を用いた食材モデル系の伝熱特性の検討、日調科誌、**37**, 283-291
畑江敬子、香西みどり他（2003）調理学、東京化学同人、東

京、170-175

K. Katsuta, K. Tanaka, E. Maruyama, M. Kubo and T. Ueda (2000), A simultaneous measurement of frequency dependencies of viscoelastic properties during heating for starch disperse systems using Fourier transform technique, in Hydrocolloids-Part 1 (Ed. by K. Nishinari), Elsevier Science B. V., 307-312

久下喬（1990）澱粉の構造と機能、西成勝好・矢野俊正編、食品ハイドロコロイドの科学、朝倉書店、東京、139-151

的場輝佳（1993）食品成分と調理、島田淳子・下村道子編、調理科学講座 1、調理とおいしさの科学、朝倉書店、東京、10-28

茂木美智子、村山篤子他（1983）調理科学、建帛社、東京、121-154

長尾慶子（2004）加熱により相変化をとまなう食材系の熱移動と力学的性質の変化、家政誌、**55**, 837-844

長尾慶子、藤井彩香（2004）熱伝導実験用食材モデル系の力学的性質に及ぼす水分量および温度の影響、家政誌、**55**, 573-580

K. Nagao, K. Hatae and A. Shimada (1997), Occurrence of ruptures on the surface of foods during frying, *J. Texture Studies*, **28**, 27-46

K. Nagao and S. Matsumoto (1999), Preparation of food models for examining heat transfer, *J. Cookery Sci. Jpn.*, **32**, 10-17

K. Nagao and S. Matsumoto (2001), Thermal conduction along by the one-dimensional axis in food-stuffs during heating in a metal vessel, *J. Home Econ. Jpn.*, **52**, 241-249

K. Nagao and S. Matsumoto (2003), Detection of the thermal conduction induced close by the heating plane in food-stuffs during different procedures of heating, *J. Home Econ. Jpn.*, **54**, 623-631

T. Sasaki, T. Yasui and J. Matsuki (2000), Effect of amylose content on gelatinization, retrogradation, and pasting properties of starches from waxy and nonwaxy wheat and their F1 seeds, *Cereal Chem.*, **77**, 58-63

塩坪聡子（1983）デンプン糊化の熱的性質、山野善正・松本幸雄 編、食品の物性第 9 集、食品資材研究会、37-52

下村道子他（2004）調理理論、(社)全国調理師養成施設協会、30-31

K. Seguchi, K. Hosomi, H. Yamauchi, T. Yasui and T. Imai (2001), Development of the waxy wheat starch granule in the endosperm, and difference of internal structure between wheat waxy starch and other waxy cereal starches, *Starch/Stärke*, **53**, 140-146

T. Yanagisawa, C. Kiribuchi-Otobe and M. Fujita (2004), Increase in apparent amylose content and change in starch pasting properties at cool growth temperatures in mutant wheat, *Cereal Chem.*, **81**, 26-30

T. Yasui, M. Seguchi, N. Ishikawa and M. Fujita (2002), Starch properties of a waxy mutant line of hull-less barley (*Hordeum vulgare* L.), *Starch/Stärke*, **54**, 179-184

（平成 16 年 8 月 16 日受付、平成 16 年 10 月 14 日受理）