

論文内容要旨

食品成分は、その保蔵、加工の過程で種々の理化学的変化を受ける。食品成分のうち、特に食品高分子は、その物性が食品全体の性質に及ぼす影響が大きいから、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が特に重要である。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、かつ反応に際し多かれ少なかれ熱の出入を伴う。したがって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しうるので、ここに示差熱分析 (Differential Thermal Analysis, DTA)の技法が、食品高分子の熱的構造安定性の解明に寄与をなしうる可能性が内在すると考える。

食品高分子のうち澱粉は、広範な食品に比較的少量含まれ、その構造成分として重要な役割を果たしている。特に澱粉は、水とともに加熱すると、ミセル構造が比較的容易に崩壊(糊化)し、顕著な物性の変化をもたらす。ここに澱粉の特徴的熱的現象を研究することの重要性があり、この熱的挙動は、DTAにより効果的に追求しうるものと考えられる。そこでDTAを澱粉の熱的挙動の測定に応用し、食品の保蔵、加工等種々の環境条件と対応しうる、澱粉の熱的構造安定性や食品中澱粉の糊化挙動を考察しようとした。

1. 示差熱分析による澱粉の糊化測定

澱粉を水とともに密封セル中でDTAを行った結果、たとえば馬鈴薯澱粉では、約65°Cで1つの明瞭な吸熱ピークを示した (Fig. 1.)。この時同時に偏光像の消失を伴うので、このピークは澱粉の糊化を検出したものと考えた。しかしこの過程で澱粉の分子サイズに変化はなかった。

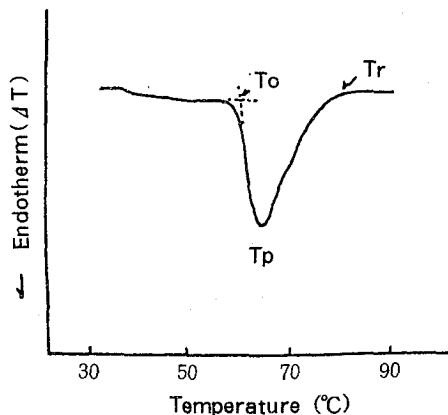


Fig. 1. Typical DTA curve of potato starch.

Conditions: analyzer, Shimadzu DT-30; heating rate, 5 deg/min; sensitivity, $\pm 25 \mu V$; reference, α -alumina; chart speed, 10mm/min. T_0 , Onset temperature; T_p , peak temperature; T_r , recovery temperature.

この onset 温度は、澱粉量(0.8~14.3mg)、澱粉濃度(2.6~50.6%)、昇温速度(2~15 deg/min)に影響されなかった。特に onset 温度、peak 温度のバラツキは小さく、標準偏差で1°C以内であった。以上のことから吸熱の onset, peak, recovery 温度をそれぞれ糊化開始温度 (T_0)、糊化ピーク温度 (T_p)、糊化終了温度 (T_r) と認めることができる。

各種澱粉の DTA の糊化温度とアミログラフィー、フォトペーストグラフィーの糊化温度を比較すると、DTA の T_0 は、フォトペーストグラムの変化点とおおむね近似し、 T_p とアミログラムの粘度変化の initial 点

Table 1. Comparison of gelatinization temperatures by DTA with those by other methods.

Starches	DTA (°C)			Amylography (°C)			Photopastography (°C)
	T_0	T_p	T_r	Initial	20 BU	Peak	
Wheat	56.2	64.2	82.4	—	—	—	53.2
Corn	63.1	70.1	80.4	70.7	76.1	87.5	61.6
Waxy corn	63.9	71.0	85.3	67.5	69.1	73.4	60.3
Rice	69.4	76.3	88.3	73.5	75.6	93.0	60.0
Potato	58.9	65.2	79.2	62.6	63.2	73.6	58.3
Tapioca	66.9	73.4	85.3	68.4	69.0	73.3	62.5
Mung bean	62.1	71.8	88.6	71.0	73.0	82.9	63.5

または 20 BU 時の粘度上昇温度と比較的近似していた。Tr は、アミログラムの最高粘度到達温度より一般に高く、DTA が澱粉の糊化過程をより広範囲にとらえうることを示唆した (Table 1.)。

以上のことから、DTA 法が澱粉の熱的性質を測定する技法として有効であることを認めた。

2 澱粉の構造安定性と水分

澱粉中の水分は、澱粉に熱振動の場を与えるので、澱粉の熱的挙動は、水分収着量の影響を顕著に受けると考えられる。そこで澱粉を湿潤状態より低い種々の水分量 (40%以下) に調整し、DTA を行った。しかし水分量が限定された状態では、より高温領域における澱粉の構造変化を検知できる

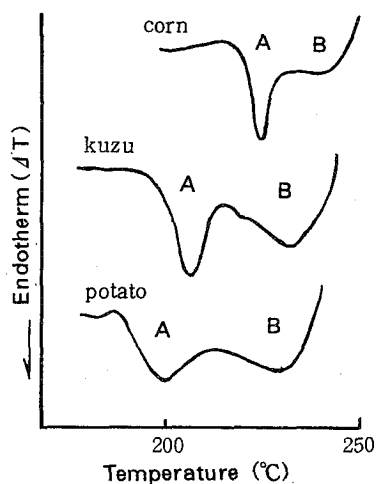


Fig. 2. DTA curves of starches under low moisture content.

Moisture content: corn, 6.2%; kuzu, 6.3%; potato, 6.3% (on dry basis). For analytical conditions, see Fig. 1.

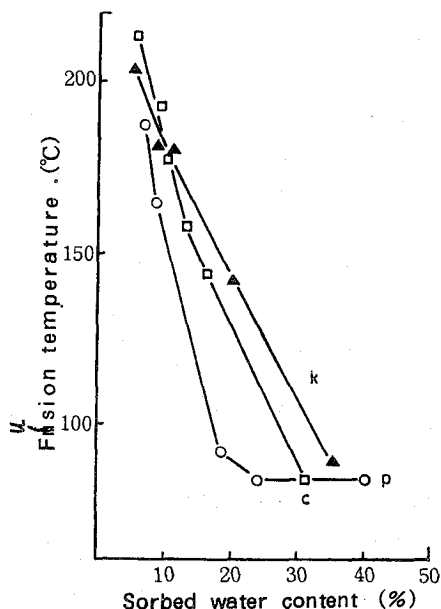


Fig. 3. Effect of sorbed water on the fusion temperature of potato starch (O), kuzu starch (▲) and corn starch (□)

ことが必要とされる。そこで通常の密封セルと同等の信頼度を有する DTA 用 高圧密封セル (耐圧, 41kg/cm^2) を開発して本実験に用いた。

水分収着量が40%以下に限定された澱粉では、湿潤状態の糊化挙動とは異なり2つの強い吸熱ピーク (低温側のピーク A と高温側のピーク B) が認められた (Fig. 2.)。ピーク A の過程で澱粉の偏光像の消失、極限粘度やヨウ素呈色性の激減、冷水可溶性糖量の激増があることから、ピーク A は著しいデキストリン化を含む澱粉の融解を反映する吸熱ピークと考えられた。ただし30%以上の水分収着量の澱粉では、この澱粉鎖の開裂が比較的軽微となった。ピーク B の終りは、無制限な発熱反応と連続するため決定できなかった。

ピーク A で求めた澱粉の融解温度は、水分収着量に顕著に影響され、特に収着量30%以下で急激に上昇し、澱粉の構造安定性に及ぼす水分の影響の大きいことが認められた (Fig. 3.)。澱粉の不凍水量もこれに近いレベルにあったので、収着水のうち不凍水が澱粉の構造安定性に密接に関与する水分であると考えられた。また絶対乾物の澱粉の融点は、澱粉の種類によらず約 230°C 程度になるものと推定された。

3. 澱粉の構造安定性と塩

澱粉の熱的挙動は、水分だけでなく種々の共存物質、とりわけ塩類の影響を強く受ける。そこで糊化温度に及ぼす塩の影響、澱粉に保持される塩と糊化との関係および塩の影響の可逆性の各点から検討した。

3.1. 澱粉の糊化温度に及ぼす塩の影響

この影響を知るためには、塩の種類とその濃度の2つについて広く検討する必要がある。そこで約30種類の塩について、その濃度を飽和濃度近くまで変えた塩溶液中に澱粉を浸漬処理して糊化温度を DTA で測定した。その結果、澱粉の糊化に及ぼす影響は、一般にカチオン成分よりアニオン成分の方が大きいことが認められた。特に硫酸イオン、リン酸イオン、チオ硫酸イオンは糊化温度を著しく上昇させた。炭酸イオン、重炭酸イオンはほとんど影響を及ぼさなかった。硝酸イオン、フッ素イオンを除くハロゲンイオン、過塩素酸イオンは逆に低下させた。有機酸塩の影響は小さいことが認められた。

これらの塩の糊化温度に及ぼす影響の強さは、これまで不等号を用いて定性的に示すのみであったが、本研究で定義した臨界濃度指数 (糊化温度を変化させるための最低濃度の指数) により定量的に表わすことができた。この臨界濃度指数は、イオンの離液数や水和数と非常に高い相関性があり、さらに各塩の B 係数*と密接な関係があることが認められた。これらのことから、塩溶液中の澱粉の糊

* 溶液粘度の B 係数で、イオン-溶媒の相互作用の強さを表す。

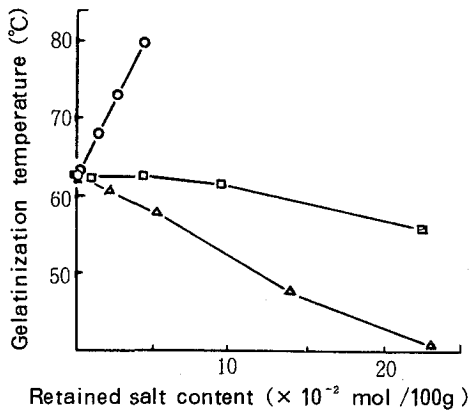


Fig. 4. Effects of salts retained by potato starch on its gelatinization temperature.

○: Na_2SO_4 , □: NaCl , △: NaBr .

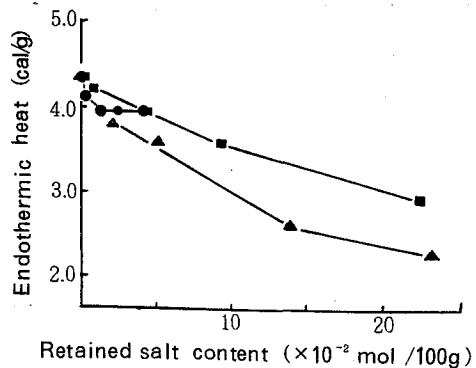


Fig. 5. Effects of salts retained by potato starch on its endothermic heat of gelatinization.

●: Na_2SO_4 , ■: NaCl , ▲: NaBr .

Na_2SO_4

化は、外部溶液の構造変化に大きく左右されるものと考えられた。

3.2. 澱粉の糊化と保持塩

代表的な3種の塩、すなわち硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウムを用い、これらの塩溶液中で澱粉に保持される塩および水分量と澱粉の熱的挙動との関係を検討した。硫酸ナトリウムの場合、保持される水分および塩量は比較的少ないが、臭化ナトリウムでは両者とも著しい保持量を示した。塩化ナトリウムの場合は、水分より塩の保持量が多かった。塩溶液で処理された澱粉の糊化温度は、硫酸ナトリウムの場合、保持塩量とともに著しく上昇し、完全には糊化されなかった。塩化ナトリウムではやや低下し、臭化ナトリウムでは著しく低下した (Fig. 4.)。糊化時の吸熱エネルギー量は、対照澱粉のそれぞれ約10%, 30%, 50%低下した (Fig. 5.)。これらの澱粉のX線回折強度は、硫酸ナトリウムの場合は不変、塩化ナトリウムでは約40%, 臭化ナトリウムでは約60%低下した。以上のことから硫酸ナトリウムは糊化を抑制し、塩化ナトリウムや臭化ナトリウムは澱粉内に比較的多く取り込まれ澱粉の結晶を乱し、糊化を促進すると考えられた。

3.3. 塩の影響の可逆性

塩処理澱粉を水洗処理すると、保持塩はほとんど脱着し、糊化温度も対照澱粉とほぼ同一となった。しかし糊化時の吸熱エネルギー量は、臭化ナトリウム処理した澱粉では対照澱粉より若干低く、履歴を残した。

硫酸ナトリウムと臭化ナトリウムの2種の塩で交互に澱粉を反復塩処理すると、保持塩はほぼ可逆的に吸脱着し、糊化温度もほぼ可逆的に変化した。しかし糊化時の吸熱エネルギー量の変化には不可逆な部分も認められた。これらのことから、塩の影響は、大部分が単純かつ可逆的に付加または除去

できるが、履歴として残る不可逆な部分も多少あると考えられた。

2種の塩が共存する溶液で塩処理した時の、澱粉の糊化温度および糊化時の吸熱エネルギー量は、2種の塩が独立に示す塩の影響の単純和や差で算出できると考えられた。

4. 澱粉の構造安定性とそのマイクロドメインの熱挙動

澱粉の構造安定性は、究極的には澱粉粒内部の微小構造部分（マイクロドメイン）が示す熱挙動を基本として考察する必要がある。そこでその試料を調製することを試みた。先ず馬鈴薯澱粉を15 w/w% H_2SO_4 中に20°Cで浸漬処理して約1%加水分解し、結晶性の増大と分子サイズ分布の均質化をはかり、かつ熱的構造安定性を増大させた澱粉試料を調製した。次にこの硫酸処理澱粉を凍結下物理的に破碎

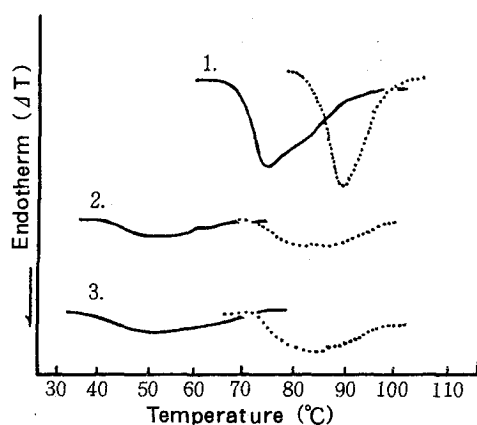


Fig. 6. DTA curves of solubilized starch fragments and insoluble starch fragments prepared from acid-treated starch.

1, acid-treated starch; 2, insoluble starch fragments; 3, solubilized starch fragments. Solid lines, in water; dotted lines, in Na_2SO_4 soln. Conditions: analyzer, Shimadzu DT-30; heating rate, 3 deg/min; sensitivity, $\pm 10 \mu V$; sample weight, c. 9mg; reference, α -alumina; atmosphere, He 50ml/min; chart speed, 5mm/min.

し、冷水に可溶性の区分(可溶化澱粉鎖)と不溶性区分(不溶性澱粉断片)を得た。これらの分子サイズ分布は約5万の糖鎖を主体とし、硫酸処理澱粉のそれとほぼ同一であることから、可溶化澱粉鎖を澱粉粒の構造を代表しうるマイクロドメインと考えた。

可溶化澱粉鎖は、ブロードで弱い吸熱ピークを示すが、この過程で偏光が消失し糊化との対応を認めた。硫酸ナトリウム溶液中で試料の水和や溶解を抑制し DTA を行うと、その吸熱転移量は著しく大きくなり、硫酸処理澱粉のそれの約70%を示した (Fig.6)。したがって澱粉粒の糊化の熱挙動は、その大半がマイクロドメインと考えた可溶化澱粉鎖の熱挙動に起因するが、これにさらにマイクロドメインの集積による効果加って発現されると考えられた。

可溶化澱粉鎖の還元粘度、分子サイズおよび旋光度は、加熱により低下し、冷却放置することによって再び戻った。このことから、可溶化澱粉鎖の熱挙動には、helix構造に代表される高次構造の熱転移が含まれると示唆された。

5. 食品中澱粉の糊化温度

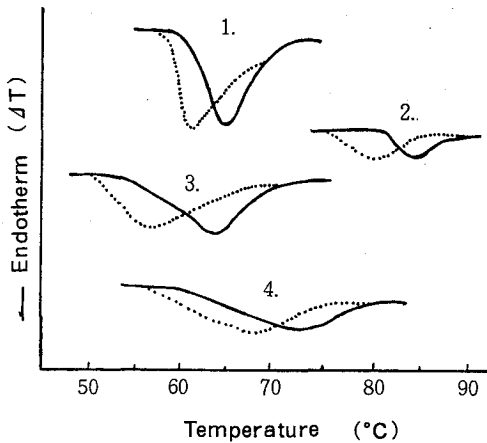


Fig. 7. Typical DTA curves of *foods* sections compared with those of starches isolated from *foods*.

1, potato; 2, taro; 3, indian lotus; 4, sweet potato. Solid lines, potatoes sections; dotted lines, isolated starches. For analytical conditions, see Fig. 1.

すると考えられた。

市販加工食品中の澱粉の糊化温度は、DTA を用いて次のように測定された。スパゲッティ、約59～60°C；ソーメン、ヒヤムギ、うどん、約61～64°C；中華麺、約63～65°C；ソバ麺、約63～65°C；ビーフン、約50°C。小麦粉系の麺の糊化温度は、製麺時の塩の使用量とよく一致した。

食品中澱粉の糊化挙動は、単離澱粉と必ずしも同一であるとは限らないので、食品から分離せずに直接測定する必要がある。そこで馬鈴薯、里芋、甘藷、蓮根、米、ソバの細切片および小麦粉生地中の澱粉の糊化を、DTAにより直接分析した。このDTA曲線は、単離した澱粉のDTA曲線よりも高温側に数度ずれている以外はよく一致したパターンを示した^例(Fig. 7.)。この吸熱ピークの過程で偏光の消失も伴うので、各食品のDTA曲線は、食品中の澱粉の糊化を検出したものと判断した。小麦粉生地モデル麺を調製して糊化温度を調べたところ、単離澱粉の場合と異なり、塩化ナトリウムや炭酸アルカリの添加で上昇した。馬鈴薯および米を試験貯蔵して糊化温度を調べた。貯蔵が長期にわたったり、貯蔵温度が高いと食品中澱粉の糊化温度は上昇

審査結果の要旨

澱粉の熱的挙動を測定する方法としてはいくつかの手法が用いられているが、いずれも局所的な追跡手段にとどまり全体の流れを追跡することのできる満足すべき方法は見出されていなかった。著者は澱粉の熱的挙動の測定に示差熱分析(DTA)を応用し、澱粉の熱的構造安定性や食品中澱粉の糊化挙動を検討し、次の知見を得た。

湿潤澱粉は、DTAによって1つの明瞭な吸熱ピークを与え、その糊化挙動を、澱粉量、澱粉濃度および昇温速度に影響されずに精度よく有効に測定できることを認めた。この時、水分量が限定されていると2つの強い吸熱ピークが現われ、低温側のピークは、デキストリン化を伴う澱粉の融解ピークと考えられた。澱粉の融解温度は水分収着量30%以下で急激に上昇し、熱的構造安定性を強く増大させた。澱粉の不凍水が澱粉の構造安定性に密接に関与する水分と考えられた。次に溶液濃度を飽和濃度近くまで変えた30種類の塩溶液に澱粉を浸漬し糊化温度を調べた結果、糊化に及ぼす塩の影響の強さは本研究で定義した臨界濃度指数(糊化温度を変化させるための最低濃度の指数)により定量的に表しうることを認めた。代表的な3種の塩のうち、硫酸ナトリウムは糊化抑制し塩化ナトリウムや臭化ナトリウムは澱粉内に比較的少量保持され結晶構造を乱し糊化を促進した。この保持塩は水洗により、また他種塩溶液処理によりほぼ可逆的に吸脱着し、澱粉の構造安定性に及ぼす塩の影響はほぼ可逆的に付加または除去できることを認めた。さらに澱粉粒の糊化をその内部構造の熱挙動から検討した結果、その大半がマイクロドメインと考えられる分子量約5万の糖鎖を主体とした粒内微小構造部分に起因すると考えられた。また馬鈴薯、サト芋、甘藷、蓮根、米、ソバおよび市販加工食品中の澱粉の糊化挙動を、DTAによりそのままの状態で単離澱粉と同様に測定できることを認めた。

以上、本論文は澱粉の熱的挙動を測定するための新しい分析手段を確立したものであり審査員一同、著者は農学博士の学位を授与されるに十分な資格を有するものと判定した。