

## 熱分析によるデンプンの糊化・老化特性の解析

三 浦 芳 助

(2003年10月8日 受理)

### Thermal Analysis on Gelatinization and Retrogradation of Starch

Yoshisuke MIURA

#### Abstract

Using differential scanning calorimeter (DSC), we have analyzed the gelatinization properties of flour and various types of starch, the relation between the gelatinization property and storage condition of flour, and the relation between the retrogradation characteristic and preservation state of bread.

- 1) The lower the water content in starch was, the slower the gelatinization and the higher the temperature of gelatinization were. A water content higher than 40% was necessary to carry out gelatinization rapidly. Besides, the gelatinization properties were different in different types of starch.
- 2) Flour has been stored respectively in refrigerator, at room temperature or at high temperature and high humidity. When stored at high temperature and high humidity, the discoloring of flour, generation of grain odor, and decrease of glutinosity when mixed with water were all found to be significant. Nevertheless, the gelatinization property of wheat starch changed a lot with the time of storage but did not change significantly in different storage temperature or humidity.
- 3) Influence of storage temperature on the retrogradation of bread was analyzed using DSC. It was found that retrogradation of bread was mostly promoted by refrigerated storage but suppressed by frozen storage. The result of DSC analysis was correlated to the sensory evaluation of bread flavor, suggesting the utility of DSC in the judgement of bread retrogradation.

**Key words:** thermal analysis (熱分析), starch (デンプン), gelatinization (糊化), retrogradation (老化), differential scanning calorimeter (示差走査熱量計)

#### 緒 言

生デンプンは、アミロースとアミロペクチンの鎖が、水素結合によって規則的に集合したミセル構造(結晶構造)をもっている。このようなミセル構造には水分子が入り込めず、消化酵素は作用することができない。生デンプンに水を加えて加熱すると、熱エネルギーにより水素

結合が切れてミセル構造が緩み、水分子がデンプンの鎖の間に入り込み、デンプン粒は水和して膨れ、形が崩れて糊の状態となる。この変化をデンプンの糊化といい、ミセル構造が崩壊した状態のデンプンを糊化デンプンという。糊化デンプンは、酵素作用を受けやすく消化率が良い。しかしながら、糊化デンプンを放置すると、時間経過に伴いデンプン分子が再び集合してミセル構造を形成し、生デンプンに戻る。この現象をデンプンの老化という。老化すると風味やテクスチャーが低下するとともに、消化率も悪くなる。

デンプンの糊化・老化の解析には、従来よりグルコアミラーゼ法、ヨウ素電流滴定法、偏光顕微鏡法や粘度測定法などが用いられてきた<sup>1)</sup>。また、デンプンの糊化反応における熱エネルギーの変化に着目した解析も、精密な熱分析装置の開発とともに可能になってきた。熱分析法<sup>2)</sup>には、熱重量分析、示差熱分析、示差走査熱量分析などがある。このうち、示差走査熱量分析は、精密な温度設定と昇温過程の管理ができ、微量な吸発熱量を正確に知ることができる熱分析法である。

本報では、示差走査熱量計を用いて、各種デンプンと小麦粉の糊化特性の解析、小麦粉の貯蔵条件と糊化特性の関連、並びに、パンの保存条件と老化特性の関係について検討した。

## 実験方法

### 1 試料

小麦デンプン、馬鈴薯デンプン、米デンプンは、和光純薬工業製のものを使用した。小麦粉はHi-Neon（昭和産業製）、パンはホームベーカリーを用いて既報<sup>3)</sup>の方法にしたがって製造したものを供試した。

### 2 小麦粉とパンの貯蔵条件

小麦粉は、入手後直ちに、冷蔵（5℃）、室温（20℃）、高温多湿（40℃、75%）の三つの条件で2か月間貯蔵した。貯蔵中の小麦粉の糊化特性を示差走査熱量計で解析するとともに、小麦粉の水分含量の測定および香り、色、水と混合したときの粘りの変化も観察した。

パンは焼き上げ終了後、冷凍（-18℃）、冷蔵（5℃）、室温（20℃）保存し、パン中のデンプンの老化の進行を示差走査熱量計で解析した。

### 3 熱分析法と解析方法

#### 1) 熱分析装置

示差走査熱量計（Differential Scanning Calorimeter, 以下 DSC と略記）は、(株)セイコー電

子工業製 DSC-6100 を用いた。試料容器は、銀製の密封耐圧型（容量 $70\mu\ell$ ）を使用した。

## 2) デンプンおよび小麦粉の糊化特性

所定の水分含量に調製したデンプン・小麦粉懸濁液および基準物質として水をそれぞれ $50\mu\ell$  容器に入れ、密封したのち、昇温速度 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{分}$ で $120\text{ }^\circ\text{C}$ まで加熱して DSC 曲線（熱量の変化と温度との関係）を得る。

図 1 にデンプンの糊化に伴う典型的な DSC 曲線を示す。デンプンの糊化反応は、熱量（熱エネルギー）を必要とする吸熱反応であるため、下向きのピークがみられる。図中の  $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_3$  はそれぞれ、糊化開始温度、糊化ピーク温度、糊化終了温度、ピーク面積  $S$  は吸熱量（糊化のために必要な熱量）である。

## 3) パンの老化特性

パンの老化は、再糊化に必要な熱量から判定した。パン $10\text{ mg}$ と水 $21\mu\ell$ を容器に入れ、30分間放置して十分吸水させた後、密封した。冷凍保存したパンは室温で解凍後、採取した。対照は水（ $25\mu\ell$ ）とした。昇温速度は $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{分}$ とし、 $120\text{ }^\circ\text{C}$ まで加熱した。

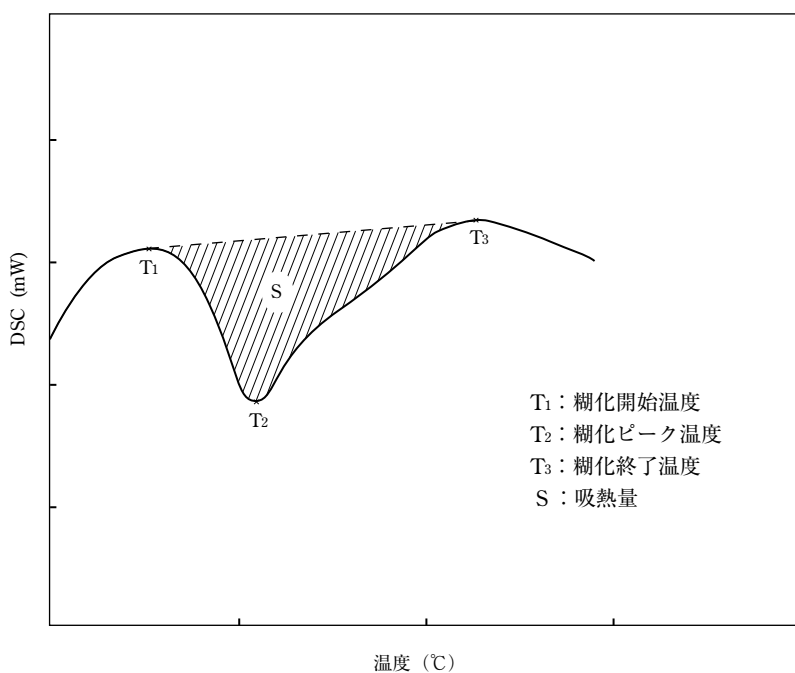


図 1 デンプンの糊化に伴う DSC 曲線

## 実験結果および考察

### 1 デンプンの糊化特性に及ぼす水分含量の影響

デンプンの糊化は、前述したように、まずデンプン粒の吸水、膨潤によって進行する。したがって、デンプンの糊化現象は、デンプンへの加水率によって影響を受けるものと思われる。そこで、水分含量を30~60%として、DSCによる各種デンプンと小麦粉の糊化特性の解析を試みた。その結果を図2~5に示した。小麦デンプン、馬鈴薯デンプン、米デンプンおよび小麦粉のいずれも、水分含量の高いものでは単一の吸熱ピークを有していたが、加水率が低くなるにつれて、ピークの高温側がすそを引いた形になった。糊化開始温度および糊化ピーク温度は水分含量による顕著な変動は認められなかった。しかしながら、糊化終了温度は加水率が低いほど高くなったことから、水分含量が十分でない場合には、糊化の進行が抑制されることが分かった。これらのことから、デンプンの糊化は水分含量の影響を受けること、また、速やかに糊化を完了させるためには、少なくとも40%以上の水分含量とする必要性が示唆された。

デンプンの糊化時の挙動は、デンプン粒子の吸水性、膨潤性、溶解性などとの関連性が指摘

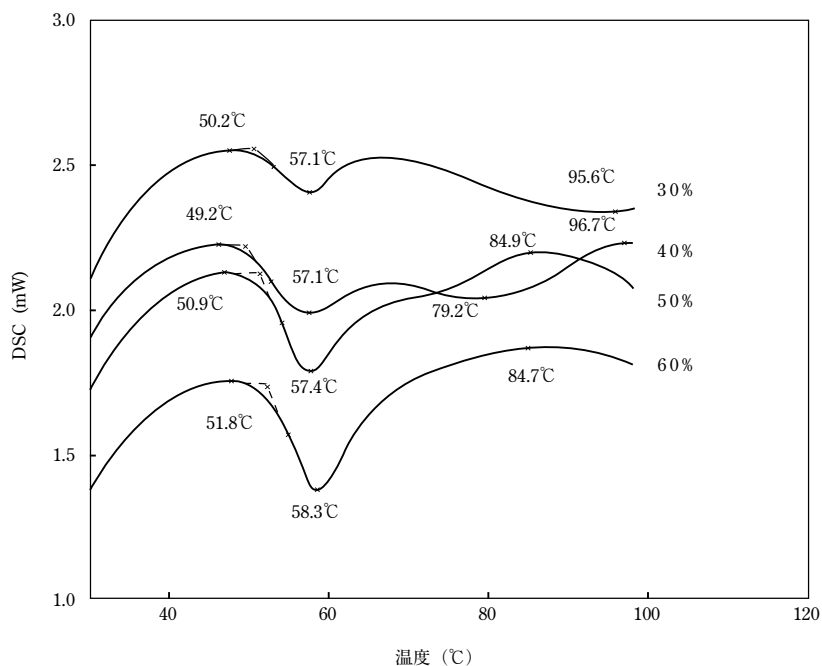


図2 小麦デンプンの糊化特性に及ぼす水分含量の影響

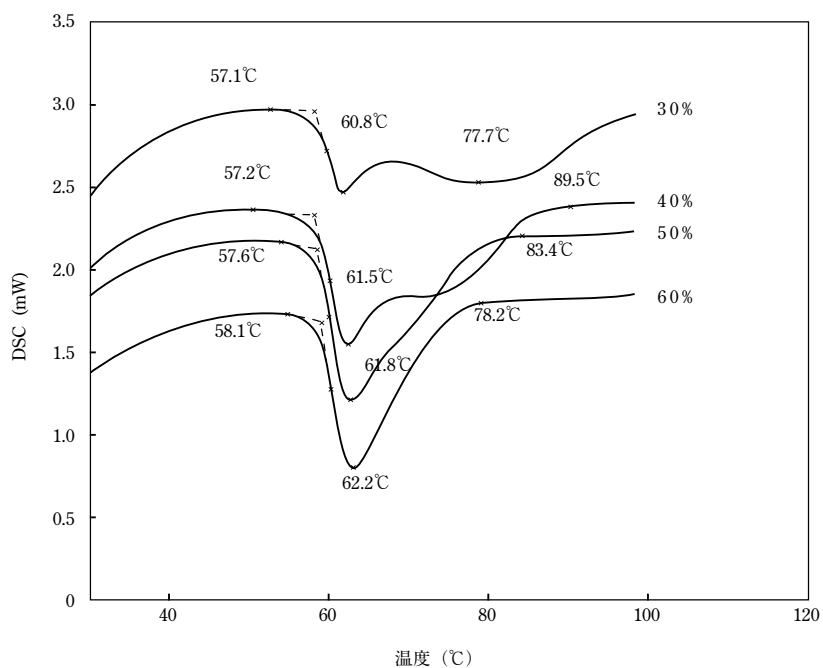


図3 馬鈴薯デンプンの糊化特性に及ぼす水分含量の影響

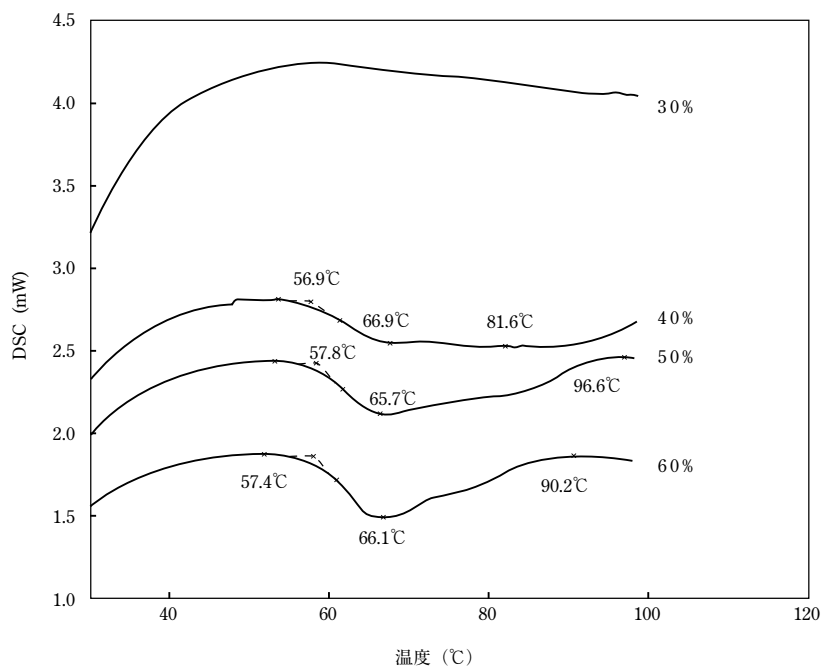


図4 米デンプンの糊化特性に及ぼす水分含量の影響

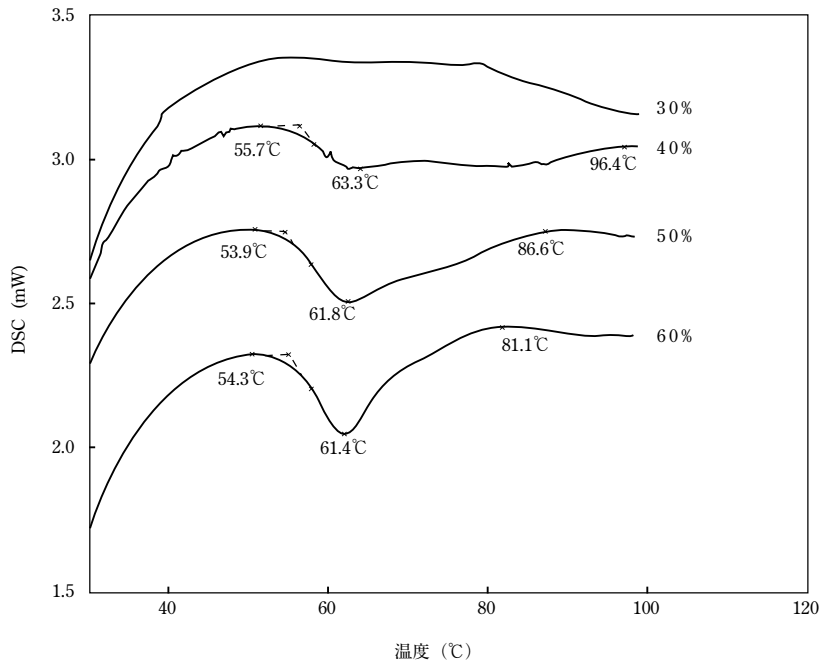


図5 小麦粉の糊化特性に及ぼす水分含量の影響

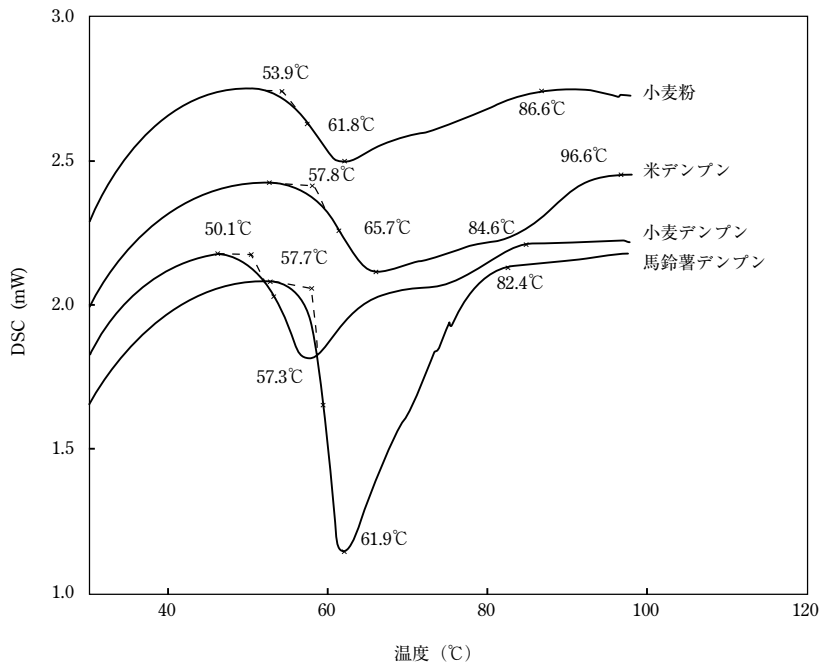


図6 各種デンプンと小麦粉の糊化に伴う DSC 曲線

表1 デンプンおよび小麦粉の糊化特性（水分含量：50%）

種 類	糊化開始温度（℃）	糊化ピーク温度（℃）	糊化終了温度（℃）
小麦デンプン	50.1	57.3	84.6
馬鈴薯デンプン	57.7	61.9	82.4
米デンプン	57.8	65.7	96.6
小麦粉	53.9	61.8	86.6

されている<sup>1)</sup>。図6と表1は、水分含量を50%としたときの各種デンプンと小麦粉の糊化特性を比較したものである。馬鈴薯デンプンは、吸熱ピークが最もシャープな形状で、糊化終了温度は最も低かった。米デンプンは糊化終了温度が96.6℃と最も高く、糊化が緩やかに進行していることが分かった。このように、DSCによる解析からも、各種デンプンの糊化特性の差異が明らかとなった。

## 2 小麦粉の糊化特性に及ぼす貯蔵条件の影響

貯蔵中の小麦粉の糊化特性値および水分含量の時間経過を、表2に示した。糊化特性は、水分含量を50%として測定した。この表より明らかなように、デンプンの糊化に必要な熱エネルギーを表す吸熱量は、貯蔵期間が1か月以上になると次第に増加する傾向が認められたが、貯蔵温度の違いによる差はないようであった。また、糊化ピーク温度は、貯蔵時間および貯蔵温度の差異による変動は認められなかった。水分含量は、貯蔵時間経過と共にやや上昇したが、貯蔵温度の影響はみられなかった。

小麦粉の香り、色、水と混合したときの粘り具合は、室温、冷蔵貯蔵では2か月間ほとんど

表2 小麦粉の糊化特性と水分含量の貯蔵中の変化

貯 蔵 条 件		吸熱量 (mJ/mg)	糊化ピーク温度 (℃)	水 分 (%)
[貯蔵開始時]		1.471	61.6	13.1
冷 蔵 (5℃)	2週間	1.503	61.6	13.4
	1か月	1.891	61.8	13.8
	2か月	1.943	61.7	13.9
室 温 (20℃)	2週間	1.483	61.8	13.5
	1か月	1.886	61.8	13.9
	2か月	2.126	61.4	14.1
高温多湿 (40℃・75%)	2週間	1.521	61.7	13.1
	1か月	1.916	61.8	13.3
	2か月	2.078	61.7	14.4

変化はみられなかったが、高温多湿条件で貯蔵したものは、2週間後には粉末状からダマ（指でつぶせる程度の塊状）が現れ、穀物臭が生じはじめた。1か月経過後には黄色に変色し、水と混合したときの粘りが著しく低下した。したがって、高温多湿の貯蔵は、小麦粉の成分変化が進み、加工適性も低下するものと推察される。しかしながら、上述したように、小麦デンプンの糊化特性は、貯蔵時間経過により変動したが、貯蔵温度・湿度による顕著な差異は認められなかった。

### 3 パンの老化に及ぼす保存条件の影響

パンは焼き上げ終了後、時間経過に伴ってクラム（内相）部位が硬くなり、風味の低下が起こる。この主要な原因は、小麦デンプンの老化である。したがって、パンの新鮮さを保持するためには、保存時の老化防止に留意する必要がある。デンプンの老化速度に影響する要因には、水分含量、シヨ糖含量、温度、デンプンのアミロースとアミロペクチンの存在比などがある<sup>1),4)</sup>。一般にパン類の水分含量は、老化の進行が促進される30~60%の範囲内にあるため、保存時の温度管理には注意を払わなくてはならない。

表3には、4日間保存したパンの吸熱量と保存温度との関係を示した。吸熱量は、保存中に老化したデンプンの再糊化に必要な熱エネルギーを表しており、この数値が大きいほどデンプンの老化が進行したことを意味する。この表より明らかなように、吸熱量は冷蔵保存したものが最も大きく、冷凍保存のパンは最も小さい値となった。すなわち、パン中の小麦デンプンの老化は、冷蔵保存が最も進行すること、また、冷凍すれば抑制されることが示唆された。冷蔵したパンは、官能的にも顕著なクラムの硬化とともに食感の低下が認められた。一方、冷凍保存したパンはクラムの硬化はなく、風味も良好であった。このように、DSCによる解析結果と官能評価が相関していたことから、パンの老化の判定に対するDSCの有用性が明らかになった。

表3 パンの保存温度と吸熱量の関係

保存温度	吸熱量 (mJ/mg)
冷凍 (-18℃)	0.130
冷蔵 ( 5℃)	0.886
室温 ( 20℃)	0.261



## 要 約

示差走査熱量計（DSC）を用いて、各種デンプンと小麦粉の糊化特性の解析、小麦粉の貯蔵条件と糊化特性の関連、並びに、パンの保存条件と老化特性の関係について検討した。

- 1) デンプンの糊化は、加水率が少ないほど進行が遅れ、より高温で終了した。すみやかに糊化を完了させるためには、少なくとも40%以上の水分含量が必要であった。また、デンプンの種類によって糊化特性が異なることが分かった。
- 2) 小麦粉を冷蔵、室温および高温多湿で貯蔵したところ、高温多湿の貯蔵は、小麦粉の変色、穀物臭の発生および水と混合したときの粘りの低下が顕著であった。しかしながら、小麦デンプンの糊化特性は、貯蔵時間経過により変動したが、貯蔵温度・湿度による顕著な差異は認められなかった。
- 3) パンの老化に及ぼす保存温度の影響をDSCにより解析したところ、冷蔵保存したパンが最も老化が促進され、冷凍保存をすれば抑制されることが分かった。DSCによる解析結果とパンの風味の官能評価が相関していたことから、パンの老化の判定に対するDSCの有用性が明らかになった。

本研究は、(財)パン科学技術振興財団からの奨学研究助成金によって行ったものである。付記して謝意を表す。

## 参 考 文 献

- 1) 鈴木重男, 中村道徳: 澱粉科学実験法 (朝倉書店, 東京), p. 145, p. 171 (1979).
- 2) 斎藤安俊: 物質科学のための熱分析の基礎 (共立出版, 東京), p. 1, p. 6 (1996).
- 3) 三浦芳助, 玉井正弘: *New Food Industry*, **49**, No. 11, 48 (2001).
- 4) 青木 正: 新食品学総論・各論 (朝倉書店, 東京), p. 37 (2002).