

澱粉の加工と食品利用

誌名	応用糖質科学：日本応用糖質科学会誌 = Bulletin of applied glycoscience
ISSN	21856427
著者名	松木,順子
発行元	日本応用糖質科学会
巻/号	8巻4号
掲載ページ	p. 284-290
発行年月	2018年11月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat





澱粉研究の潮流
 >> その2 <<

澱粉の加工と食品利用



松木順子 (まつき じゅんこ)
 農業・食品産業技術総合研究機構
 食品研究部門 上席研究員

1. はじめに

澱粉は穀類やイモ類等の植物の貯蔵多糖類であり、食材の品質に影響を及ぼす重要な構成成分であるとともに、植物から単離されて食品製造原料として利用されている。安価で比較的扱いやすく再生可能な原料であり、平成28年度の我が国での使用実績は266万トンにのぼる¹⁾。澱粉は、食品用途だけを考えてみても、麺、パン、洋・和菓子、水産練り製品、畜肉加工品、レトルト食品、ソース・たれ類等、澱粉そのものを利用する用途から、キャンディー、ジャム、調味料、発泡酒原料、清涼飲料水等に用いるブドウ糖、異性化糖、糖アルコール、希少糖、デキストリン、各種オリゴ糖等の糖化製品原料用途まで、多岐にわたっている。多様な用途に応えるために多様な特性が求められ、目的に応じて使用する澱粉を選択するだけでなく、天然澱粉の欠点を補うために特性を制御したり、新たな機能性を持つ素材を作り出したりすることが求められている。澱粉の利用は経験則による使い分けが高度に進んでおり、その理由付けを後から科学が追いかけているという側面があることは否めないが、澱粉の構造特性や機能発現の原理を明らかにすることで、澱粉特性のファインチューニングや、これまでになかったような特性を持つ澱粉の創出につながることを期待される。

「澱粉研究の潮流 その1」では、澱粉糖、化学処理加工澱粉について詳しく解説されている²⁾。本稿では、今後の利用の伸びが期待される加工澱粉のうち、特に物理処理澱粉、酵素処理澱粉について述べると共に、食品素材中の澱粉の特性や、澱粉の機能特性に焦点をあてて解説したい。

2. 食品素材としての澱粉とその加工品の開発

天然澱粉の、品質が安定しない、老化しやすい、離水が起こる、透明度が低い、テクスチャーの劣化が早い等の不利な性質を改善し、利用性を向上させるために、様々な加工澱粉が開発されている。農畜産業振興機構の調査によると、加工澱粉の主な用途は、スナック菓子、米菓、油菓子、ビスケット類、水産練り製品、ソース・たれ・つゆ類、パン等となっている。また、加工澱粉を使用する主な理由としては、商品の付加価値を高める、品質が安定して

いる、天然澱粉の欠点を補う等、食品の品質保持目的で使用される傾向が強い。澱粉を加工する際の手法としては、化学処理、酵素処理、物理処理があり、各種原料澱粉と加工方法・加工程度の調整により、きめ細かい製品が生産できる。今後、さらに訪日外国人客数の増加が見込まれること、高齢化が進み、単身世帯が増加すること等から、中食需要やインバウンド需要の伸びに支えられ、加工澱粉の需要は今後も堅調に推移すると考えられている³⁾。

その一方で、天然澱粉や、化学処理を施さない澱粉の需要も高まっている。天然澱粉を使用する理由としては、食感を良くする、商品特性上他の澱粉に代替できない、といった理由に加え、原材料に対する安心感の訴求が挙げられている⁴⁾。また、2008年10月に、化学処理による加工澱粉(化工澱粉)11品目が食品添加物として指定され、加工技術が規格化されたことにより、化学処理による差別化は難しくなりつつある。世界的にも、“modified”の表示のいない澱粉や、廃液を極力抑えた加工方法に対するニーズが上昇している。このような中、物理処理、酵素処理による新たな加工澱粉の開発、バラエティに富んだ原料澱粉の開発のための、未利用資源の特性解析および分子育種を駆使した新たな品種系統の開発、加工法の組み合わせによる新たな加工澱粉の開発への期待が高まっている。

2.1. 物理処理澱粉

2.1.1. 乾熱処理

澱粉を加熱乾燥することにより澱粉の特性を変化させることができる。瀬口らは、コムギの澱粉を120℃で数時間乾熱することで、澱粉表面が疎水化することを見いだした^{5,6)}。これがホットケーキのスポンジ性と大きな相関があり、バター中の気泡を安定化させること、澱粉表面のタンパク質のSH基の表面露出が原因であることが明らかになった⁷⁾。同様の効果は長時間の室温放置でも認められ、小麦粉のエイジングの効果は澱粉粒表面の疎水化によるものと推察されている。乾熱処理は架橋澱粉と同等の機能性を示すと報告されている^{8,9)}。澱粉をキサンタンガム、アルギン酸ナトリウム等の増粘剤と共に乾熱処理することで、さらに膨潤を抑制したり、ペースト粘度を変化させたりする効果が認められている。澱粉の種類、増粘剤の種類により現れる効果は異なっている^{10,11)}。

2.1.2. 湿熱処理

澱粉の湿熱処理は、低水分下 (35% w/w 以下)、ガラス転移点以上、糊化温度以下の温度 (84~120°C) で15分から16時間程度処理を行う物理加工処理と定義されている¹²⁾。このような条件下では、結晶性の変化、澱粉鎖同士の相互作用等が起こることが確認されている。湿熱処理によって水素結合が切断され、結晶が崩壊することにより結晶性が低下すると共に、再配列が起こり、あらたな結晶が形成されていると考えられる¹³⁾。X線回折図形においてB型結晶図形を示す澱粉は、湿熱処理を行うことによってA型図形 (またはA型+B型の混合) へと変化し、A型図形を示す澱粉は影響を受けないと報告されている。この原因として、B型図形を示す結晶から脱水し、水分子のあった場所へ2重らせんが移動するため、と考察されている¹⁴⁾。また、アミロース脂質複合体の形成が観察され¹⁵⁾、澱粉粒子周辺部への移動が起こることが推察されている¹⁶⁾。構造変化の結果として、湿熱処理澱粉では、膨潤性の低下、アミロース溶出量の低下、糊化特性、粘度特性の変化、老化性の変化、アミラーゼ感受性の変化等、澱粉の粒子性を保ったまま、物理化学的性質を変化させることができることが示されている。原料澱粉や、水分量、処理温度、処理時間等の処理条件によって影響の程度が異なることから、これらの条件を適宜組み合わせることにより、望む特性を持つ加工を施すことが可能となる。

湿熱処理によって機械的な攪拌耐性や酸耐性を改善することができ、これを活かして、レトルト食品、冷凍食品、クリーム類、麺類、焼き菓子、揚げ衣、乳製品、脂質代替品、レジスタントスターチ等の原料として使われていることがすでに報告されている¹⁶⁾。

また、澱粉を含む原料を湿熱処理する手法で上記特性の変化を促進する方法がとられている。例えば、湿熱処理した高アミロース米の米粉は粘度低下することが報告されており、食品加工性の向上が認められた¹⁷⁾。また、玄米粉を湿熱処理することにより、脂肪酸度が低下し、長期保存に適していること、老化性が低下することが示されている¹⁸⁾。

2.1.3. アニールン

アニールンとは、十分な量あるいは中間的な量の水分下で、ガラス転移温度以上糊化温度以下の温度で一定時間処理することとされている¹⁹⁾。湿熱処理同様、澱粉の粒子性を保ったまま物理化学的性質を変化させることができる。湿熱処理とは操作において大きな違いはないが、比較的低温長時間の処理であり、澱粉に起こる変化は概ねマイルドである。湿熱処理と決定的に異なる点は、結晶型に変化が起こらないことと、DSCの糊化開始温度が高くなり、糊化ピークの幅が狭くなることである。アニールン処理は結晶を緩めるのに十分な熱量ではないため、原理的にはアモルファス領域への影響であるといえる。X線回折図形には大きな変化が見られず、結晶構造に影響はないと考えられるが、DSC糊化特性への変化からは、結晶が安定化していることがうかがえる。アモルファス領域でアミロー

ス-アミロース、アミロース-アミロペクチンの相互作用によって糊化温度が上昇すると推察されている。糊化エンタルピーの変化は、アミロース含量、アミロペクチン鎖長分布の影響を受ける²⁰⁾。

湿熱処理澱粉同様、膨潤性の低下、アミロース溶出量の低下、糊化特性、粘度特性の変化、アミラーゼ感受性の変化が起こることが示されている。このような特性を活かして、冷凍食品、麺類、パン生地等への利用が検討されている。

穀類の登熟、あるいは地下茎類の成熟環境により糊化特性が異なることが知られているが、これがアニールンによるものである可能性があることは興味深い。また、水分の多いイモ類等の保存中にアニールンが起こる可能性がある。

2.1.4. 超音波

超音波は16 kHz以上の周波数と定義されている。液体媒質中を伝播する強力超音波が音圧に起因するキャビテーション (空洞現象) によって物理的または化学的影響を与える²¹⁾。澱粉粒子表面は超音波の作用によって穿孔やひび割れを生じ、機械的に崩壊されることが報告されている²²⁾。また、低分子化により、粘度低下が起こって糊化澱粉がスラリーとなること、アミロース含量が増加することが観察されている。非晶領域が破壊されることにより、相対的に結晶性が向上するが、長時間処理することにより、結晶性が低下する。

超音波の役割として、他の加工法との組み合わせにより、その効果を促進させることが期待されている。処理時間の短縮、化工の反応性の向上、酵素反応性の向上等による収量向上、運転コストの低減、品質向上等のために活用されている。

2.2. 酵素処理澱粉

澱粉に作用する酵素には、 α -アミラーゼ、 β -アミラーゼ、グルコアミラーゼ、プルラーゼ、イソアミラーゼをはじめとして、アミロマルターゼ、グルカンスクラーゼ、各種ホスホリラーゼ、転移酵素等枚挙にいとまがない。澱粉糖、異性化糖、水あめ、デキストリン、オリゴ糖等、糊化した澱粉を原料として、低分子化させるような使用法が多く、産業的にも非常に重要であるため、作用機作や産物の解析は詳細にわたって行われてきた。そのような中、未糊化の澱粉を対象として、加工の手法として酵素を用いた酵素加工澱粉が注目されつつある。

Aspergillus niger 由来の α -アミラーゼをキャッサバ澱粉に作用させると、23時間の反応後でも、2.8%しか加水分解されない。このようにして得た部分分解澱粉は、未処理の澱粉と比較して、ゲルにした際に弾力の大幅な上昇が認められた²³⁾。糊化時に溶出するアミロペクチンが減少するため、アミロースの作る澱粉ゲルのマトリクス構造が強固になったと考えられる。澱粉表面のアミロペクチンが優先的に加水分解されて表面のアミロース含量が高められた結果、アミロペクチンの溶出が減少したのか、酵素分解によ

り表面構造が変化してアミロースが優先的に溶出するようになったのか、その機構は未だ解明には至っていない。この技術をリン酸架橋澱粉に応用することにより、さらに粘弾性を高めたゲルを作成することに成功している²⁹⁾。これらの酵素加工澱粉は、畜肉加工品や水産練り製品に弾力を持たせる他、糊感が少なく、口の中で広がる香りを阻害しにくい特性を活かしてドレッシング・フィリング類、デザート・和菓子類等への利用が広がっている²⁹⁾。

酵素の作用、超音波等の物理処理、酸処理等により澱粉の表面に穴が生じることは古くから知られていたが、加工澱粉の1つとしての有孔澱粉の報告が増えている。有孔澱粉では澱粉の表面積が増加し、吸着能が向上することから、食品、医薬品、化粧品、農業等の分野での活用が検討されている。食品分野では、甘味料、香料等を吸着させて成分の放出を制御したり、DHA、ビタミンE、ビタミンA、リコペン等、空気中、あるいは光が当たると酸化・分解されやすい物質を吸着させて保護する機能が期待されている²⁹⁾。カビの α -アマラーゼやアミログルコシダーゼを糊化温度以下で澱粉に作用させると、コーンスターチでは澱粉粒の中まで侵食が進み、キャッサバ澱粉では侵食は主として澱粉表面で起こっており、澱粉の種類や状態によって侵食の程度が異なることが示されている²⁹⁾。酵素の組み合わせ、他の加工方法との組み合わせ、反応条件の検討等が進められているが、有効活用のためには制御が重要であり、さらに澱粉構造特性、澱粉粒への酵素の吸着と反応機構の理解が不可欠である。

2.3. 澱粉を含む素材の加工

素材を加工することによって、主成分である澱粉が影響を受けて新たな機能を発揮するようになることがある。

2.3.1. 非晶性米粉

非晶性米粉は、加熱・せん断下無加水で米粒を粉砕することで得られるアルファ化米粉である。プラスチック材料のレオロジー特性と成形加工性の関係をパン生地の特性に当てはめ、パン生地のレオロジー特性を制御することにより米粉100%による製パンが可能となるという理論の下、非晶性米粉と結晶性米粉を適当な割合で混合して用いることでひずみ硬化性を有する米粉パン生地を作成することが可能となった²⁹⁾。非晶性米粉では結晶構造を形成しているアミロペクチンが低分子化することが明らかとなり、アミロペクチンクラスター単位で低分子化して結晶領域が減少していることが示唆された²⁹⁾。このような米粉はグルテン代替増粘剤として様々なグルテンフリー食品に用いること、口溶けの良い食品に応用すること、炊飯せずに消化性を高められること等が期待されている³⁰⁾。

2.3.2. 炊飯米ゲル

炊飯米に高速攪拌せん断処理を行うことによって、特徴的な粘弾性を示すゲル状食品素材(炊飯米ゲル)に加工する方法が開発された³¹⁾。炊飯時の加水量や攪拌時の炊飯米の温度により、ゲル物性が異なること³²⁾、攪拌時に生じる

気泡の状態が異なり、冷却した炊飯米を攪拌したとき、加水量の多い炊飯米を攪拌したときに大きく均質な気泡となることが示されている³³⁾。基本的に炊飯米を破碎して得られる再構築ゲルであり、澱粉の特性がゲルの硬化特性に反映されている。すなわち、異なる澱粉構造特性を持つ米品種間で比較すると、アミロペクチンの鎖長重合度6~12の短鎖が多く、超長鎖(SLC)を持つ米から作ったゲルは、荷重値が高く、老化速度の遅い特徴的なゲル特性を有していた³⁴⁾。糊化して冷却した澱粉ゲルをせん断するような加工方法はこれまでに知られておらず、ゲル物性の制御方法も十分に確立しているとは言えない段階であるが、今後さらに澱粉特性とゲル物性との関連の解明、ゲル物性制御方法の確立が進むことにより、利用が広がっていくことが期待される。

2.4. 未利用資源の開発

現在、原料用、加工用として利用されている澱粉は、主として、トウモロコシ、コムギ、イネ等の穀類や、パレイショ、キャッサバ、サツマイモ、サゴヤシ等の根茎類由来の澱粉である。天然澱粉、加工澱粉(糖化製品は含まない)の世界の全生産量は2016年で3900万トンを超え、そのうちトウモロコシ由来澱粉が全体の45%、次いでキャッサバ由来澱粉が20%を占める³⁵⁾。新たな利用特性の探索のため、これまでに澱粉としての利用はあまり進められていない資源についても特性解析が進められている。ここ数年間で学術誌に報告された澱粉には、キャッサバ(茎)、ヤムイモ、タロイモ、クズイモ、レンコン、アズキ、緑豆、ソラマメ、ライマメ、モスビーン(ササゲの仲間)、ピロードマメ、ソバ、アワ、キャナリーシード、クリ、ドングリ、*Agriophyllum squarrosum*(砂漠植物の一種)、キャベンディッシュバナナ、プランテン(料理用バナナ)、ジャックフルーツ(パラミツ)、ブレッドナツトの木(中央アメリカ原産のクワ科の木の実)、ターメリック(ウコン)、*Tylosema esculentum*(南部アフリカ原産のマメ類マラマビーン)、バンバラマメ(西アフリカの砂漠地帯で栽培されるササゲの仲間)、食用カンナ、ペポカボチャ、ヨクイニン、シログワイ、アンデスカタバミ、ウルーコ(南米で栽培されるツルムラサキ科の植物で塊茎を食する)等がある。未利用資源の活用もさることながら、新たな特性の発見や、澱粉加工法、ゲノム編集、テイラーメイド分子育種を含めた作物育種へのフィードバック等にも期待される。きめ細かなニーズに対応していくためには、特性の発現機構を明確にすることが重要である。

3. 澱粉に求められる機能

3.1. 澱粉の老化性の制御

澱粉に水を加えて加熱すること、すなわち糊化することによって、消化吸収をよくして栄養効果を高めたり、澱粉ゲルの示すもちもちとした物性をいかしたり等の機能を発

揮させることが可能となる。糊化した澱粉は冷却や経時変化により老化するが、これを利用した春雨やライスパー等のような食品がある一方で、老化すると硬くなった食感が損なわれたりといった劣化が起こる食品もある。食感の制御、シェルフライフの延長に対応するため、老化の制御は重要な課題の1つである。

澱粉が糊化するとは、吸水、膨潤、アミロースの溶出、水素結合の切断、結晶構造の崩壊という段階を経ることであり、老化とは、ばらばらになっていた糖鎖が再会合し、水素結合が再度形成され、部分的に規則的な結晶構造が戻り、水が放出される現象である。澱粉ゲルは、アミロースのマトリクスに糊化した澱粉粒子が埋め込まれている filler-in-matrix 構造をとっているというモデルが現在のところ最も受け入れられている。ゲル化の初期には、アミロースの会合による不可逆的なゲル化と結晶化が起こり、その後長期的なアミロペクチンの再結晶が起こりゲルの硬化が進むと考えられている³⁴⁾。このモデルに基づき、アミロースの溶出、アミロースの会合、アミロペクチンの再結晶に分けて考えると、老化を合理的に理解することができる。老化を制御するためには、それぞれに影響を及ぼす要因の解明、メカニズムを解明することが鍵となると考えられる。

アミロースが熱水中で優先的に溶出することを利用して精製する方法が古くから知られている³⁵⁾。先にも述べたように、湿熱処理やアニーリングによってアミロースの溶出が抑制されることが報告されている。アミロースが脂質と複合体を形成し、澱粉粒の膨潤を抑制し、アミロースの溶出が抑制されると説明されている。逆に、脂質、乳化剤の存在下加熱すると、澱粉粒の膨潤、アミロースの溶出が抑制され、ゲルの粘弾性に大きく影響するが、アミロースのないモチ種澱粉では影響が少ないことが示されている^{37,38)}。先に述べた α -アミラーゼ処理キャッサバ澱粉の例では、糊化時に溶出するアミロペクチンが減少するため、アミロースの作る澱粉ゲルのマトリクス構造が強固になったと考えられる。この例は、filler-in-matrix モデルで説明すると理解が容易になり、モデルの妥当性を示す好例となっている。また、ゲル化の際にアミロースとアミロペクチンの相互作用が影響を及ぼしている可能性についても示唆している。アミロペクチンの超長鎖は、ヨウ素結合性があり、Rapid Visco Analyzer (RVA) のセットバック値を高くする等の作用があるが³⁹⁾、アミロースの matrix と作用して特徴的な特性を示す可能性があり、今後の機能解析が期待される。

アミロースがゲル化する際には、X線回折図形においてB型結晶図形を示す2重らせん構造が形成されることが示されている⁴⁰⁾。この結晶性を持つ会合構造が“junction zone”となって1本鎖アミロース同士をつなぎ、ゲルの網目構造を形成すると考えられている。さらに、酵素合成アミロースを用いた検討から、アミロースの水溶液中の安定性が分子量と濃度によって異なり、沈殿になりやすい、ゲルになりやすい、あるいは水溶液となる範囲が示されてい

る^{41,42)}。

それでは、アミロースの会合のきっかけはどこにあるのだろうか。アミロースの還元末端をトレハロース残基に置換したものは、通常のアミロースと比較して老化が遅いことが確認されている⁴³⁾。さらに、アミロースの還元末端を還元してアルコールにした分子は、会合性が低下していることを確認している(松木、未発表データ)。これらの詳細なメカニズムは未解明であるが、還元末端がアミロースの会合、老化に何らかの機能を持っている可能性が高いことを示している。

アミロペクチンの再結晶のしやすさと鎖長分布との間には高い相関が認められる。重合度 Degree of Polymerization (DP) 6~12の短い鎖長が多いアミロペクチンでは老化が遅いことが、多くの植物由来澱粉の示差走査熱量測定 Differential Scanning Calorimetry (DSC) 分析やゲルの硬化速度等の解析から示されている⁴⁴⁻⁴⁷⁾。澱粉を部分的に β -アミラーゼ分解すると、DSC上で老化時に現れるピークが小さくなること⁴⁸⁾、パルス法NMRを用いた老化性評価で糊化澱粉のシグナルが減少すること⁴⁹⁾が観察されている。アミロペクチンの外部鎖の平均重合度が11以下になると老化が抑制されることが示唆される。

澱粉を酸処理して得られるNägeliアミロデキストリンの分析から、直鎖分子、分岐分子のいずれの分子種もラウリン酸によって凝集が妨げられることが示されている⁵⁰⁾。Nägeliアミロデキストリンは、アミロペクチンの老化を理解するためのモデルとして有用であることが期待される。

3.2. 澱粉の消化性の制御

澱粉は血中のグルコース濃度に影響を及ぼす成分である。消化速度や分解の程度に基づき、易消化性澱粉 RDS、緩消化性澱粉 SDS、難消化性澱粉 RS の3種類に分類することができる。血糖値の急激な上昇を抑えるため、SDS、RSを多く含むような澱粉の開発が進められている。

RSは「健康なヒトの小腸で消化吸収されない澱粉及び澱粉分解産物の総量」と定義されている⁵¹⁾。食後血糖値上昇抑制作用、食後インスリン応答の抑制、満腹感の持続といった短期的な生理機能に加え、大腸内で微生物の増殖を助けるプレバイオティクスとしての機能や、腸内微生物によって発酵して産生する短鎖脂肪酸による腸機能改善効果、がん細胞の増殖抑制効果等が注目されている。従来RSはその性質によりRS1~4に分類されてきたが、近年、アミロース脂質複合体をRS5とすることが提案され⁵²⁾、広まりつつある。アミロースはヨウ素、モノグリセリド、リゾリン脂質、脂肪酸、アルコール等と一重らせん複合体を作ることが知られている。らせんの内側は疎水的で、脂質の場合は炭化水素鎖がらせん内に入り、複合体を形成してV型と呼ばれるX線結晶回折図型を示すVアミロースとなる。以前よりアミロース脂質複合体が澱粉分解酵素に抵抗性を示すことは知られており、穀類澱粉の糖化時における収率低下の原因として注目されていた。アミロース脂質

複合体は、加熱した澱粉水溶液に脂質を含む溶液を添加して冷却する過程において結晶となり、容易に回収することができる。脂質の炭化水素鎖の長さ、不飽和度、結晶化させるときの温度等によって酵素抵抗性の程度が異なる。Hajimらは、ハイアミロースコーンスターチを枝切り酵素で切断して脂質と複合体を形成させるという手法で、難消化性澱粉 (RS5) の含量を上昇させることに成功している⁵³⁾。

SDSは、*in vitro* 消化性試験において20~120分の間に消化される澱粉とされている⁵⁴⁾。SDSは、摂取後に血糖値の急上昇を招くことなく、緩やかに糖を遊離することから、代謝調節の改善、食後血糖値上昇抑制、食後インスリン応答の抑制、血中脂質レベルの抑制、満腹感の持続、運動持久力の持続等、RSと類似した生理機能が報告されている。穀類の生澱粉はSDSそのものであるが、その他、代表的な調製法として、湿熱処理、再結晶化、タンパク質ネットワーク等の高分子によるトラップに代表されるような物理処理、酵素処理、架橋・酸化・エステル化・エーテル化等の化学処理の方法がある⁵⁵⁾。澱粉をプルラーゼまたはイソアミラーゼで枝切りした後に冷却して再結晶化を促し、SDS含量を高める方法が報告されている^{56,57)}。Aoらは、 β -アミラーゼ、トランスグルコシダーゼ、マルトジェニック α -アミラーゼを組み合わせて部分的にアミロペクチン外部鎖を短くすることでSDSを調製し、分岐の密度と結晶構造がその性質に寄与している可能性が高いことを示した⁵⁸⁾。RSとは異なり、食物繊維ではないので、緩やかにすべてが消化される。これを利用して、運動選手が持久力を持続させるためのスポーツドリンクやエネルギーバー、乳幼児向けの消化性の良い食材等での利用がすでに行われている。製造開発が先行しており、SDSの構造特性や消化のメカニズムの解明がまだ十分進んでいるとは言えない。熱に弱い素材が多く、食品加工時の耐性の高い素材の開発が課題である⁵⁹⁾。

3.3. その他の機能の強化

栄養成分としてカルシウム、マグネシウムが強化されたバレイショ澱粉が開発されている。バレイショの澱粉はリン酸基を多く持つため、イオン結合性が高く、特に二価のイオンを結合させると架橋澱粉と同様の性質を示すようになり、RVAピーク粘度の低下、膨潤度の低下が起こる。小麦粉と混合して用いた場合、通常バレイショ澱粉を混合した場合にはパウンドケーキの高さ、比容積、外観が大きく低下するが、カルシウム強化澱粉ではパウンドケーキの高さの増加が認められ、官能評価には大きな影響が見られなかった⁵⁹⁾。超硬質ミネラルウォーターに浸すだけで調製可能なため、栄養強化澱粉素材として今後の利用が期待される。穀類澱粉の場合はリン酸基が少ないため、塩化カルシウムに浸すだけではカルシウムイオンの結合は起こらないが、アルカリ性にした場合には架橋効果が認められる。穀類を水酸化カルシウムに浸す手法は中南米のトルティーヤ製造に利用されており、皮をむきやすくする、穀

粒を柔らかくして粉にしやすくするといった取扱上の効果の他に、生地に適度な粘性を与えて延ばしやすくする等の澱粉特性に影響を及ぼす効果があることが知られている⁶⁰⁾。

4. 今後の課題と展望

本稿では、澱粉の加工と食品利用の現状のうち、特に澱粉の形状を保持する加工法である物理処理、酵素処理による加工澱粉に加え、食品素材中の澱粉の特性を活かす利用方法や、澱粉に求められる機能特性についていくつか述べた。今回紹介できなかったもの、今後が期待される技術として、高压処理、マイクロ波処理、冷凍解凍サイクル、微粉碎など、また、機能として、食感の制御、嚥下困難者対応、グルテンフリー対応等、数多くあることを、お詫びと共に記しておきたい。澱粉の機能の多くは、吸水、糊化、ゲル化、老化を経る間に発揮される。すなわち、水との関係が非常に重要なファクターとなっている。また、その背景には、基本の二重らせん構造から、クラスター構造、結晶領域、アミロースの存在形態、高次構造まで、様々なレベルでの構造特性が深く関わっており、構造特性の理解が欠かせない。澱粉の利用では、加工法、調製法の開発が先行しており、仕組みはわからないが機能が発揮される条件があるために利用する場面が多く、理論が追いついていない。しかしながら、興味深い現象や利用法が見いだされたとき、その機能発揮の根拠を探っていくと、澱粉構造の深い理解につながるものが強く期待される。また、構造と機能の関係が明らかになったときに、これまでになかったような機能を持たせる方法が生まれるという、良いスパイラルによって澱粉利用が進むことを希望してやまない。

文献

- 1) 独立行政法人農畜産業振興機構調査情報部：澱粉の国内需給。[cited 2018.9.15]; Available from: http://www.alic.go.jp/joho-s/joho_07_001799.html.
- 2) 大隈一裕：澱粉研究の潮流 その1 澱粉の加工と食品利用。応用糖質科学, 1, 34-38 (2011).
- 3) 独立行政法人農畜産業振興機構調査情報部：食品メーカーにおける人工甘味料・化工でん粉の利用形態。砂糖類・でん粉情報, 2017.9, 62-76 (2017).
- 4) 独立行政法人農畜産業振興機構調査情報部：食品メーカーにおける天然でん粉の利用形態。砂糖類・でん粉情報, 2017.7, 54-59 (2017).
- 5) M. Seguchi: Oil-binding ability of heat-treated wheat starch. *Cereal Chem.*, 61, 248-250 (1984).
- 6) M. Seguchi and Y. Yamada: Hydrophobic character of heat-treated wheat starch. *Cereal Chem.*, 65, 375-376 (1988).
- 7) M. Nakagawa, A. Tabara, Y. Ushijima, K. Matsunaga, and M. Seguchi: Hydrophobicity of stored (15, 35 °C), or dry-heated (120 °C) rice flour and deteriorated breadmaking properties baked with these treated rice flour/fresh gluten flour. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 80, 983-990 (2016).
- 8) C.-W. Chiu, E. Schiermeyer, D.J. Thomas, and M.B. Shah: Thermally inhibited starches and flours and process for their production, U.S. Patent 5,725,676, 1995-1-18.
- 9) C.-W. Chiu, E. Schiermeyer, D.J. Thomas, M.B. Shah, D.J. Hanchett, and R. Jeffcoat: Thermally-inhibited non-pregelatinized granular starches and flours and process for their prepara-

- tion, U.S. Patent 5,932,017, 1999-08-03.
- 10) Q. Sun, F. Si, L. Xiong, and L. Chu: Effect of dry heating with ionic gums on physicochemical properties of starch. *Food Chem.*, **136**, 1421-1425 (2013).
 - 11) S.-T. Lim, J.-A. Han, H.S. Lim, and J.N. BeMiller: Modification of starch by dry heating with ionic gums. *Cereal Chem.*, **79**, 601-606 (2002).
 - 12) R. Hoover: The Impact of heat-moisture treatment on molecular structures and properties of starches isolated from different botanical sources. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **50**, 835-847 (2010).
 - 13) R. Hoover and T. Vasanathan: Effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of cereal, legume, and tuber starches. *Carbohydr. Res.*, **252**, 33-53 (1994).
 - 14) A. Gunaratne and R. Hoover: Effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of tuber and root starches. *Carbohydr. Polym.*, **49**, 425-437 (2002).
 - 15) P. Khunae, T. Tran, and P. Sirivongpaisal: Effect of heat-moisture treatment on structural and thermal properties of rice starches differing in amylose content. *Starch*, **59**, 593-599 (2007).
 - 16) 蔵橋嘉樹, 吉野善市: 湿熱処理澱粉の新規製造法の開発とその応用に関する研究. *J. Appl. Glycosci.*, **47**, 125-132 (2000).
 - 17) 榎 康明, 峰尾 茂, 奥村寿子, 菅原正義: 湿熱処理高アミロース米の開発とその生理機能評価. *応用糖質科学*, **5**, 165-167 (2015).
 - 18) S. Nakamura, H. Okumura, M. Sugawara, W. Noro, N. Homma, and K.i. Ohtsubo: Effects of different heat-moisture treatments on the physicochemical properties of brown rice flour. *Biosci., Biotechnol. Biochem.*, **81**, 2370-2385 (2017).
 - 19) H. Jacobs and J.A. Delcour: Hydrothermal modifications of granular starch, with retention of the granular structure: A review. *J. Agric. Food Chem.*, **46**, 2895-2905 (1998).
 - 20) L. Jayakody and R. Hoover: Effect of annealing on the molecular structure and physicochemical properties of starches from different botanical origins-A review. *Carbohydr. Polym.*, **74**, 691-703 (2008).
 - 21) F. Zhu: Impact of ultrasound on structure, physicochemical properties, modifications, and applications of starch. *Trend Food Sci. Technol.*, **43**, 1-17 (2015).
 - 22) M. Sujka and J. Jamroz: Ultrasound-treated starch: SEM and TEM imaging, and functional behaviour. *Food Hydrocoll.*, **31**, 413-419 (2013).
 - 23) T. Ichihara, J. Fukuda, T. Takaha, Y. Yuguchi, and S. Kitamura: Limited hydrolysis of insoluble cassava starch granules results in enhanced gelling properties. *J. Appl. Glycosci.*, **61**, 15-20 (2013).
 - 24) 市原敬司, 福田純矢, 高橋早苗, 鷹羽武史, 北村進一: 酵素処理技術を用いた新規リン酸架橋タピオカ澱粉の開発. *食科工*, **62**, 207-211 (2015).
 - 25) 栗田賢一, 市原敬司: 特異なゲル物性を生み出す酵素処理でん粉「E-スターチ」. *砂糖類・でん粉情報*, **2017.8**, 56-60 (2017).
 - 26) B. Zhang, D. Cui, M. Liu, H. Gong, Y. Huang, and F. Han: Corn porous starch: Preparation, characterization and adsorption property. *Int. J. Biol. Macromol.*, **50**, 250-256 (2012).
 - 27) U. Uthumporn, I.S.M. Zaidul, and A.A. Karim: Hydrolysis of granular starch at sub-gelatinization temperature using a mixture of amylolytic enzymes. *Food Bioprod. Process.*, **88**, 47-54 (2010).
 - 28) 西岡昭博, 香田智則, 津吹幸久, 齋藤友里, 西 清貴: 加熱・せん断破砕による米澱粉の非晶化技術の開発とグルテンフリー食品への応用. *応用糖質科学*, **8**, 63-69 (2018).
 - 29) S. Murakami, N. Fujita, Y. Nakamura, N. Inouchi, N.F. Oitome, T. Koda, and A. Nishioka: Effects of shear and heat milling treatment on thermal properties and molecular structures of rice starch. *Starch*, **70**, 1700164 (2018).
 - 30) 村上誓吾, 香田智則, 西尾太一, 追留那緒子, 藤田直子, 中村保典, 西岡昭博: 米の非晶化が米粉生地物の物性と米澱粉の分子構造に及ぼす影響. *応用糖質科学*, **8**, 129-137 (2018).
 - 31) 杉山純一, 葛 瑞樹, 柴田真理朗, 富田かおり: 米加工素材およびその製造法, 特許第 5840904 号, 2015-11-20.
 - 32) 柴田真理朗, 杉山純一, 藤田かおり, 葛 瑞樹, 吉村正俊, 粉川美踏, 荒木徹也: 攪拌処理による高アミロース米のゲル物性の変化. *食科工*, **59**, 220-224 (2012).
 - 33) M. Kokawa, Y. Suzuki, Y. Suzuki, M. Yoshimura, V. Trivittayasil, M. Tsuta, and J. Sugiyama: Viscoelastic properties and bubble structure of rice-gel made from high-amylose rice and its effects on bread. *J. Cereal Sci.*, **73**, 33-39 (2017).
 - 34) 松木順子, 佐々木朋子, 徳安 健: 米澱粉由来アミロペクチンの構造特性がゲル硬化へ及ぼす影響の評価, 日本応用糖質学会平成 30 年大会, 30 (2018).
 - 35) 独立行政法人農畜産業振興機構調査情報部: 世界のでん粉需給動向. *砂糖類・でん粉情報*, **2017.11**, 30-37 (2017).
 - 36) T.J. Schoch: Fractionation of starch by selective precipitation with butanol. *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2957-2961 (1942).
 - 37) A.-C. Eliasson: Starch gelatinization in the presence of emulsifiers. A morphological study of wheat starch. *Starch*, **37**, 411-415 (1985).
 - 38) A.-C. Eliasson: Viscoelastic behaviour during the gelatinization of starch II. Effects of emulsifiers. *J. Texture Stud.*, **17**, 357-375 (1986).
 - 39) T. Horibata, M. Nakamoto, H. Fuwa, and N. Inouchi: Structural and physicochemical characteristics of endosperm starches of rice cultivars recently bred in Japan. *J. Appl. Glycosci.*, **51**, 303-313 (2004).
 - 40) M.J. Gidley: Molecular mechanisms underlying amylose aggregation and gelation. *Macromology*, **22**, 351-358 (1989).
 - 41) M.J. Gidley and P.V. Bulpin: Aggregation of amylose in aqueous systems: the effect of chain length on phase behavior and aggregation kinetics. *Macromology*, **22**, 341-346 (1989).
 - 42) 鈴木志保: 食品関連多糖類の構造と機能に関する研究. *応用糖質科学*, **8**, 45-50 (2018).
 - 43) 工藤尚樹, 宮田 学, 藤本正浩, 山本拓生, 西本友之: 澱粉質の老化抑制方法, 国際公開番号 WO 2016/121885, 2016-08-04.
 - 44) T. Noda, N. Isono, A.V. Krivandin, O.V. Shatalova, W. Błaszczak, and V.P. Yuryev: Origin of defects in assembled supramolecular structures of sweet potato starches with different amylopectin chain-length distribution. *Carbohydr. Polym.*, **76**, 400-409 (2009).
 - 45) T. Noda, Y. Takahata, T. Sato, I. Suda, T. Morishita, K. Ishiguro, and O. Yamakawa: Relationships between chain length distribution of amylopectin and gelatinization properties within the same botanical origin for sweet potato and buckwheat. *Carbohydr. Polym.*, **37**, 153-158 (1998).
 - 46) G.E. Vandeputte, R. Vermeulen, J. Geeroms, and J.A. Delcour: Rice starches. I. Structural aspects provide insight into crystallinity characteristics and gelatinisation behaviour of granular starch. *J. Cereal Sci.*, **38**, 43-52 (2003).
 - 47) K. Kitahara, S. Fukunaga, K. Katayama, Y. Takahata, Y. Nakazawa, M. Yoshinaga, and T. Saganuma: Physicochemical properties of sweetpotato starches with different gelatinization temperatures. *Starch*, **57**, 473-479 (2005).
 - 48) P. Würsch and D. Gumy: Inhibition of amylopectin retrogradation by partial beta-amylolysis. *Carbohydr. Res.*, **256**, 129-137 (1994).
 - 49) Y. Yao, J. Zhang, and X. Ding: Partial β -amylolysis retards starch retrogradation in rice products. *J. Agric. Food Chem.*, **51**, 4066-4071 (2003).
 - 50) K. Kitahara, T. Saganuma, and T. Nagahama: Some properties of branched and linear dextrans from Nägeli amylopectin. *Carbohydr. Polym.*, **33**, 187-194 (1997).
 - 51) N.G. Asp: Resistant starch. Proceeding from the second plenary meeting of EURESTA: European FLAIR concerted action no. 11 on physiological implications of the consumption of resistant starch in man. *Eur. J. Clin. Nutr.*, **46**, S 1 (1992).
 - 52) I.L. Brown, M. Yotsuzuka, A. Birkett, and A. Henriksson: Prebiotics, synbiotics and resistant starch. *食物繊維*, **10**, 1-9 (2006).
 - 53) J. Hasjim, S.-O. Lee, S. Hendrich, S. Setiawan, Y. Ai, and J.-I. Jane: Characterization of a novel resistant-starch and its effects on postprandial plasma-glucose and insulin responses. *Cereal Chem.*, **87**, 257-262 (2010).
 - 54) H.N. Englyst, S.M. Kingman, and J.H. Cummings: Classification and measurement of nutritionally important starch fractions. *Eur. J. Clin. Nutr.*, **46**, S 33-S 50 (1992).

- 55) M. Miao, B. Jiang, S.W. Cui, T. Zhang, and Z. Jin: Slowly digestible starch—a review. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **55**, 1642–1657 (2015).
- 56) H.S. Guraya, C. James, and E.T. Champagne: Effect of cooling, and freezing on the digestibility of debranched rice starch and physical properties of the resulting material. *Starch*, **53**, 64–74 (2001).
- 57) Y.-C. Shi, X. Cui, A.M. Birkett, and M.G. Thatcher: Slowly digestible starch product, U.S.patent 6,929,817, 2005–08–16.
- 58) Z. Ao, S. Simsek, G. Zhang, M. Venkatachalam, B.L. Reuhs, and B.R. Hamaker: Starch with a slow digestion property produced by altering its chain length, branch density, and crystalline structure. *J. Agric. Food Chem.*, **55**, 4540–4547 (2007).
- 59) T. Noda, S. Takigawa, C. Matsuura-Endo, K. Ishiguro, K. Nagasawa, and M. Jinno: Properties of calcium-fortified potato starch prepared by immersion in natural mineral water and its food application. *J. Appl. Glycosci.*, **62**, 159–164 (2015).
- 60) D. Santiago-Ramos, J.d.D. Figueroa-Cárdenas, R.M. Mariscal-Moreno, A. Escalante-Aburto, N. Ponce-García, and J.J. Vélez-Medina: Physical and chemical changes undergone by pericarp and endosperm during corn nixtamalization—A review. *J. Cereal Sci.*, **81**, 108–117 (2018).