

澱粉の糊化過程における吸熱温度

On the Endothermic Temperature in the process of Starch Gelatinization

小 住 フミ子

Fumiko Ozumi

(Received September 16, 1987)

In the process of cooking it is very important to know the nature of the working of starch suspension.

We took the temperature of starch yielded under the soil (potato, sweet potato, yoshino kuzu), and starch on the soil (corn, wheat) with a thermocouple. As a result of it, we could recognize a temporary break in the rise of temperature, and regarded it as the endothermic reaction in their gelatinization.

Besides taking of temperature, we measured their degree of gelatinization, saw them under a microscope and inspected their different change according to different concentration, their difference in the endothermic speed and the influences of additives on them.

The results obtained were as follows :

- (1) As to the endothermic temperature of 5% starch three kinds of starch were recognized ; group I includes "potato", group II "yoshino kuzu, sweet potato", group III "corn, wheat". My taking of temperature and its values coincided with Woodruff's.
- (2) As to the endothermic temperature in gelatinization, the starch with higher degree of concentration showed a lower temperature, while the starch with lower degree of concentration showed a high temperature.
- (3) As to the influences of additives, salt showed higher endothermic temperature because of its dehydrate effect.
- (4) The endothermic temperature rose in proportion to the increase of the concentration.

澱粉懸濁液の加熱による糊化過程の状態変化は粒の膨潤、粘度の増大、偏光十字の消失、X線回折像の変化など一般に知られている。澱粉の糊化温度は調理加工上、重要な問題であるが、ここでは各種澱粉の糊化過程の温度変化について明らかに温度停滞としての吸熱反応を認めたので、糊化とどのような関係にあるのかを検討するため温度、粘度の変化、粒の膨潤、偏光十字の消失等について検討し、また澱粉濃度、攪拌・加熱速度、添加物によって影響を受けることが認められたので併せて報告する。

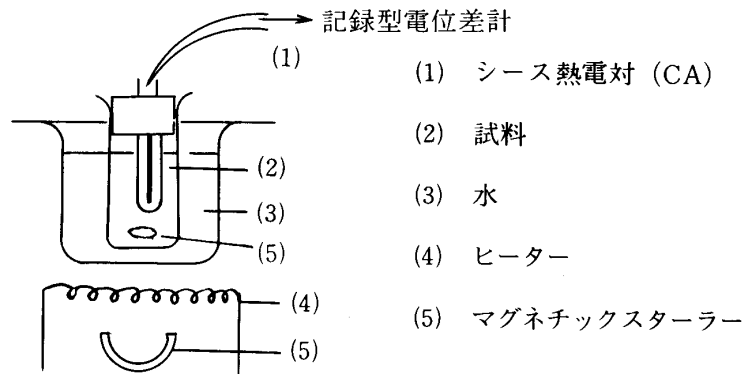
実験方法

(1) 試料

地上澱粉としてとうもろこし (C)、小麦粉 (W)、地下澱粉として馬鈴薯 (P)、甘蔗 (S. P)、吉野葛 (YO) の市販上級品を使用した。澱粉密度は $1.53\text{g}/\text{cm}^3$ として用いた。

(2) 加熱過程の温度測定

試料は300ml トールビーカー中に各濃度 ($\text{g}/100\text{ml}$) の懸濁液300mlを作り、第1図のようにコルク栓の中央にCAの熱電対を挿入、加熱過程の試料温度は30秒毎に記録型電位差計 (横河電気KK, ER 6-90Z-123) で記録し、熱起電力を予め用意した軸正曲線から温度換



第1図 加熱過程の温度測定

算して求めた。試料はホットプレート付マグネチックスターラー (形式MH-5) をhigh (100V 500W) にして湯煎にし、 95°C になるまで加熱した。尚、攪拌はマグネチックスターラーを用い、攪拌条件変化の実験以外はNo.2で一定にした。

(3) 粘度測定

BL型回転粘度計 (東京計器) を用い、それぞれ6, 12, 30, 60RPMの回転速度で2分間ずつ回転させ、測定を行った。

(4) 顕微鏡観察

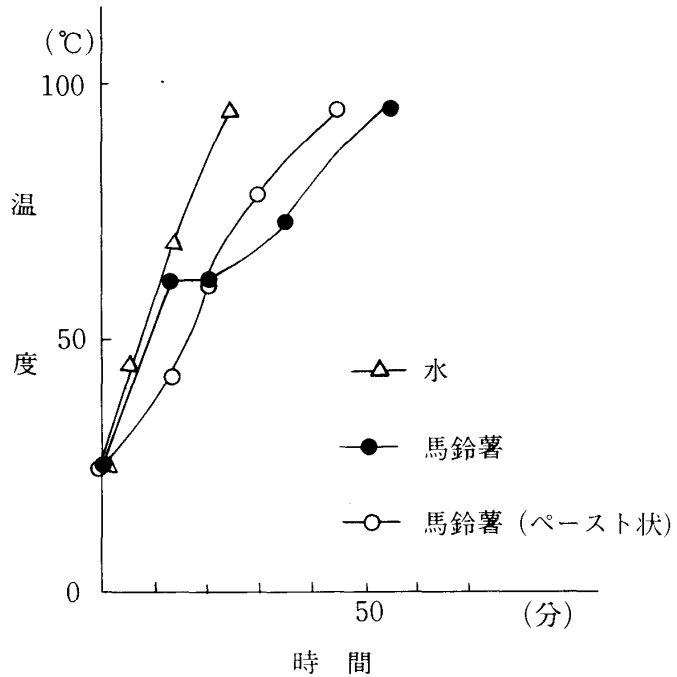
位相差顕微鏡及び偏光顕微鏡 (日本光学) で観察し、ヨウ素ヨウ化カリ溶液染色で観察した。

実験結果

(1) 澱粉の糊化過程の温度変化

P澱粉懸濁液の加熱糊化過程の温度変化と、水及び 95°C まで加熱糊化して 25°C に冷却した澱

粉糊の再加熱過程の温度変化を第2図に示した。Pの懸濁液は始め水に近い温度と上昇速度を示しているが、61,2℃で急に温度上昇の停滞があり、その後緩慢な温度上昇が起き、68℃に達してからは再加熱澱粉糊と近い温度上昇速度を示している。即ち温度上昇の停滞は急激な粘度上昇による熱伝達の変化によるものではなく、この付近で明らかな吸熱反応があると認められ、この温度停滞の開始温度を糊化の吸熱温度ということにした。



(2) 澱粉の種類による吸熱温度の変化

第2図 馬鈴薯澱粉の糊化温度

P, S. P, YO, Cの澱粉5%とWの澱粉6%の懸濁液の加熱糊化の過程の温度変化を求め、第1表に示した。糊化吸熱温度の区分から、(I)はX線回折の澱粉結晶形のBに、(II)はCに、(III)はAの結晶形に対応した。これらの値は、透明度の変化⁵⁾、膨潤開始、偏光十字の消失、熟成開始、状態変化⁶⁾のとらえ方が異なるので、その値は開きがあり、求めた糊化の吸熱温度とは異なった値となった。しかし、Woodruff⁶⁾の求めた値と近いものであった。尚、小麦6%の実験は、5%濃度で行ってもあまり鮮明に結果が得られなかったので濃度を6%として行った。

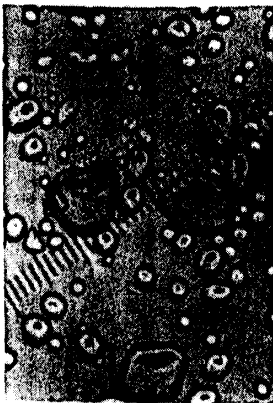
第1表 澱粉の種類と糊化温度

種別	澱粉の種類	濃度	糊化の		X線回折 ⁵⁾ 澱粉結晶形	5%糊化温度 ⁶⁾		糊化温度(°C) 鈴木 ⁷⁾		
			加熱温度と区分			Lowe	Woodruff	開始	終了	熟成開始
地下	馬鈴薯	5%	61.2℃	I	B	65℃	60~70℃	66.0	80.0	83.0
	吉野葛 甘 蔗	5	79.7 74.5	II	C C			68.0	81.0	95.0
地上	とうもろこし	5	89.0	III	A	70.5	86~87			
	小麦	6	90.0		A	85	87~88			

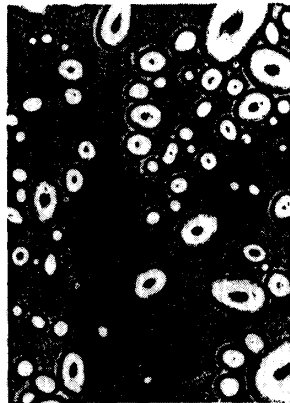
(3) 糊化過程の顕微鏡観察

過熱過程の吸熱温度を中心に、左側に位相差顕微鏡、右側に偏光顕微鏡による写真を示した。各澱粉の大きさや形態は種類により異なっているが、生澱粉における明らかな偏光十字は加熱による粒子の膨潤と共にぼやけていき、更にその消失が認められた。地下澱粉のP, S. P, YOでは吸熱反応が始まっても、ある一定時間、吸熱反応が行われている間は次第に偏光十字の数を減ずるが、それでも観察することができ、その後温度上昇が始まると偏光十字は消失してい

馬鈴薯澱粉の位相差, 偏光顕微鏡による写真



① 生 (位相差) ASA 100
DLL 20×10 1秒 6V



② 52.1°C 20×10



③ 生 (偏光) ASA 100
DLL 20×10 6秒 10V



④ 52.1°C 20×10



⑤ 61.2°C 20×10



⑥ 62.1°C 20×10



⑦ 61.5°C
DLL 20×10



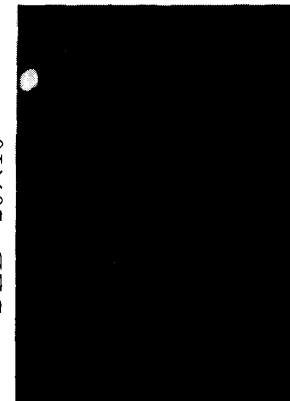
⑧ 67.1°C 20×10



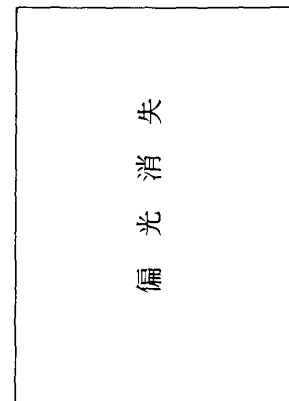
⑨ 78.5°C 20×10



⑩ 61.5°C
DLL 20×10



⑪ 67.1°C 20×10

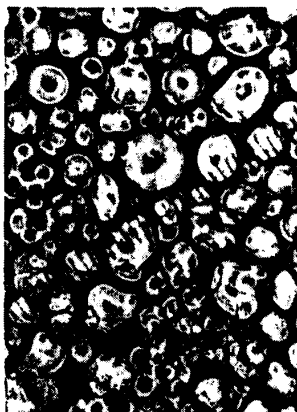


偏光消光

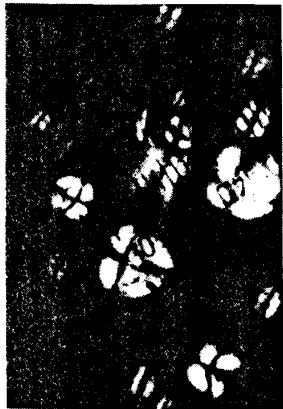
甘藷澱粉の位相差，偏光顕微鏡による写真



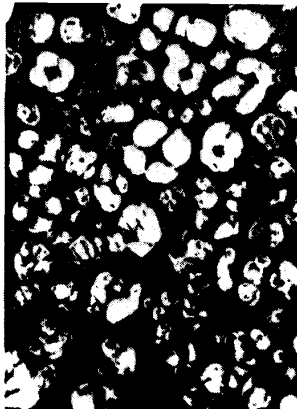
① 生 (位相差) ASA 100
DLL 40×10 1秒6V



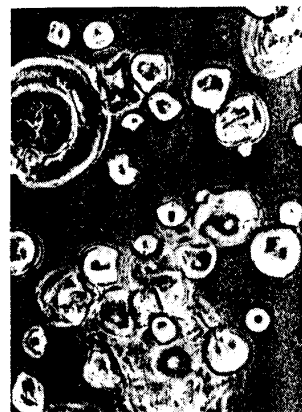
① 62.5°C 40×10



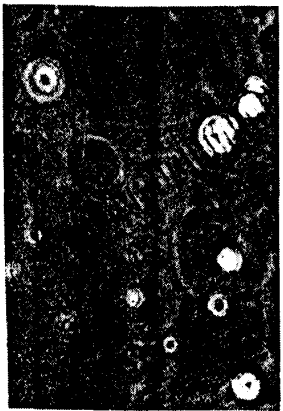
② 生 (偏光) ASA 100
DLL 6秒 10V



② 70.0°C 40×10



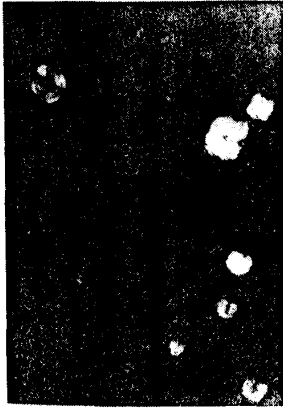
② 70.0°C 40×10



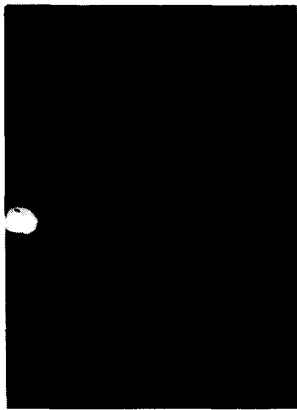
③ 75.5°C
DLL 40×10



④ 76.2°C 40×10



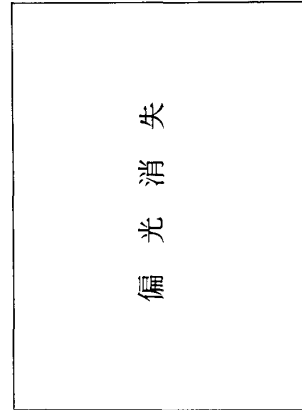
③ 75.5°C
DLL 40×10



④ 76.2°C 40×10

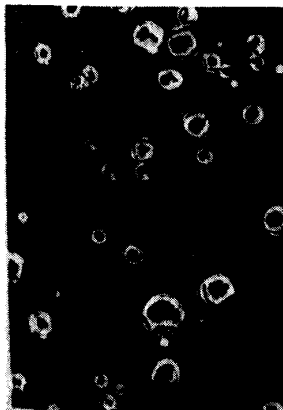


⑤ 86°C 40×10



偏光消光

吉野葛澱粉の位相差、偏光顕微鏡による写真



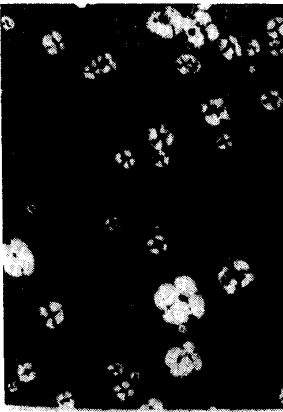
① 生 (位相差) ASA 100
DLL 40×10 6V 1秒



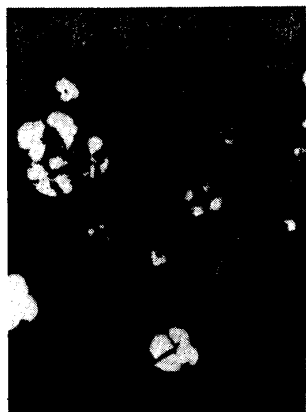
① 71.3℃ 40×10



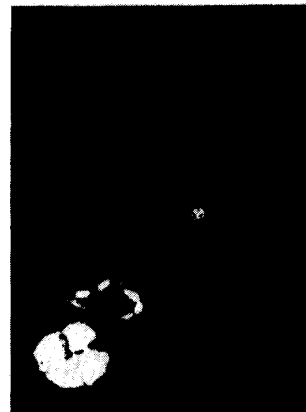
② 75.5℃ 40×10



② 生 (偏光)
DLL 40×10 10V 6秒



① 71.3℃ 40×10



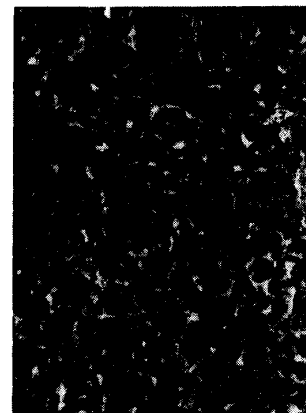
② 75.5℃ 40×10



③ 78.8℃ 40×10



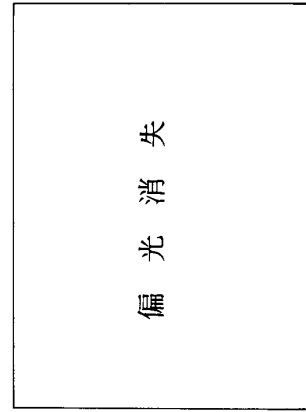
④ 83.6℃ 40×10



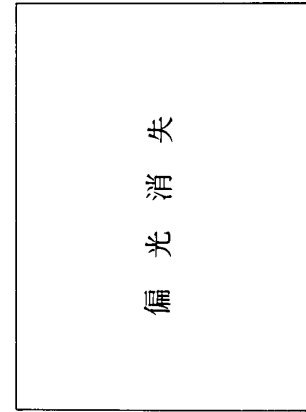
⑤ 95℃ 40×10



③ 78.8℃ 40×10

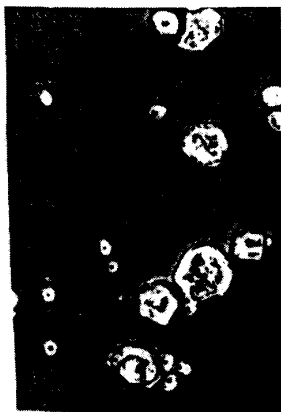


偏光消失

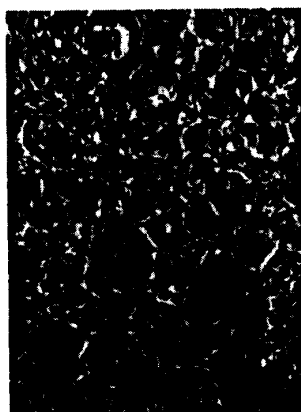


偏光消失

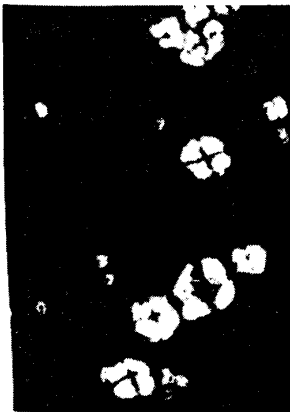
とうもろこし澱粉の位相差、偏光顕微鏡による写真



① 生 (位相差) ASA 100
DLL 40×10 6V 1秒



② 75.0°C 40×10



③ 生 (偏光) ASA 100
DLL 40×10 10V 6秒



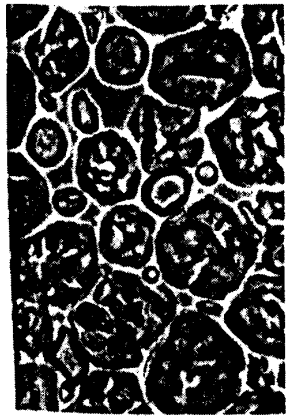
④ 70.0°C 40×10



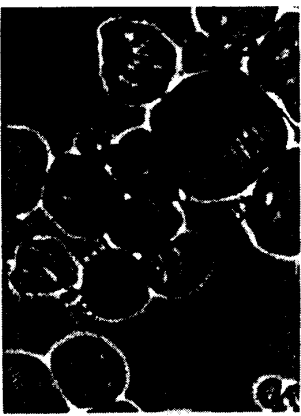
⑤ 75.0°C 40×10



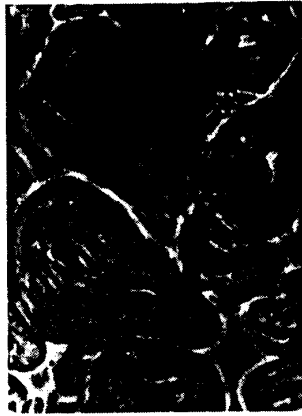
⑥ 75.0°C 40×10



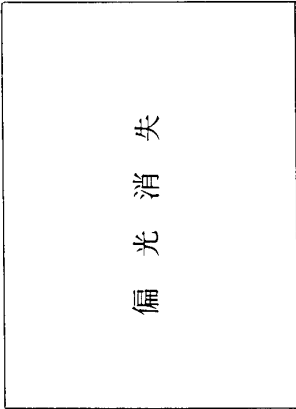
③ 81.0°C 40×10



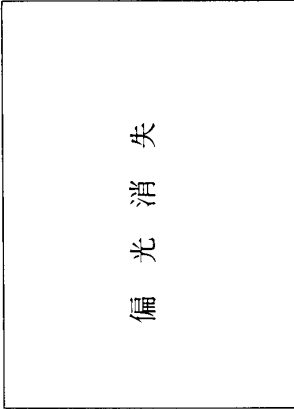
④ 89.0°C 40×10



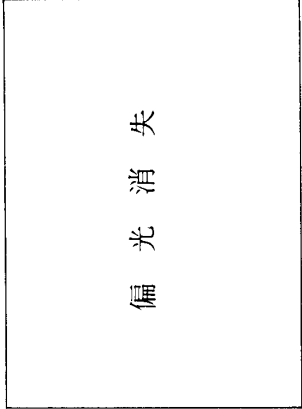
⑤ 90.0°C 40×10



偏光消失



偏光消失



偏光消失

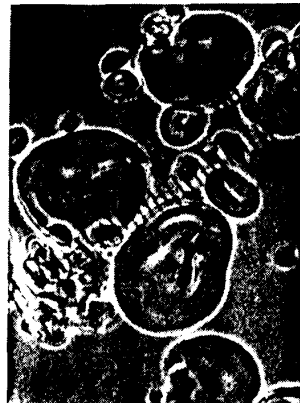
小麦澱粉の位相差, 偏光顕微鏡による写真



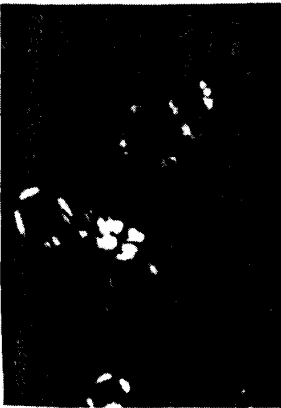
① 生 (位相差) ASA 100
DLL 40×10 1秒 6V



① 65.0°C 40×10



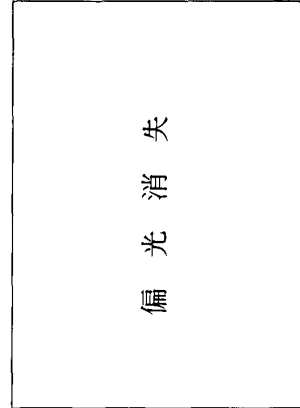
② 79.5°C 40×10



② 生 (偏光)
DLL 40×10 6秒 10V



① 65.0°C 40×10



偏光消失



③ 90.8°C 40×10



④ 92.0°C 40×10



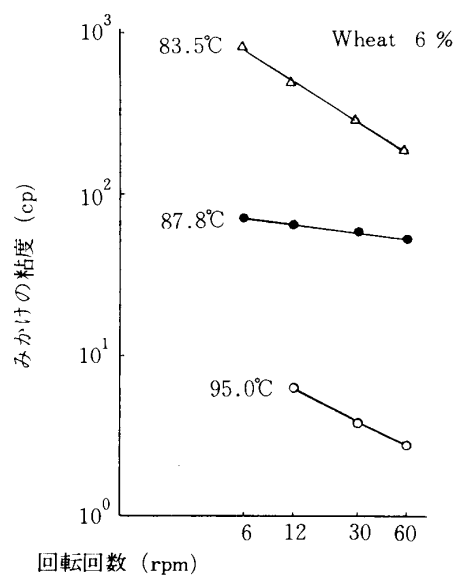
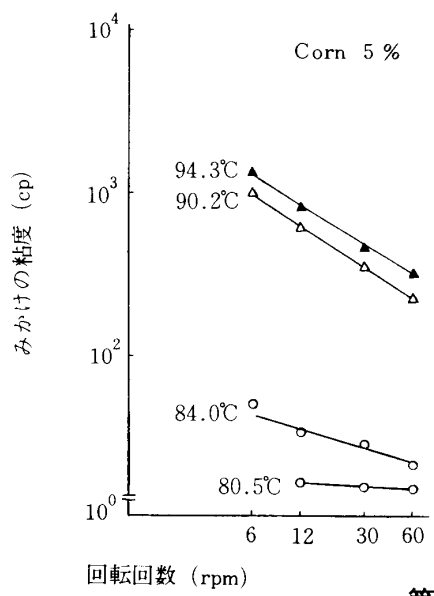
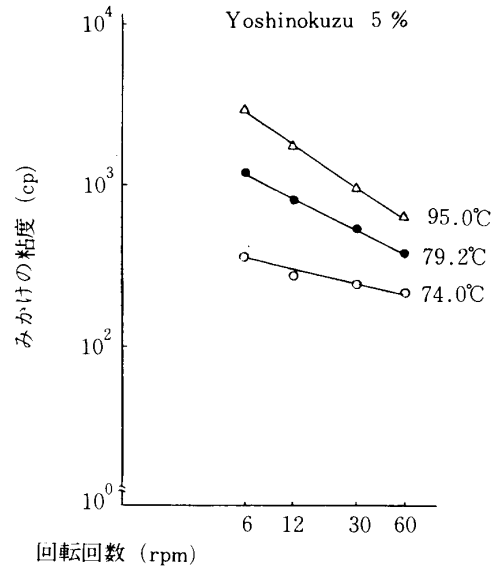
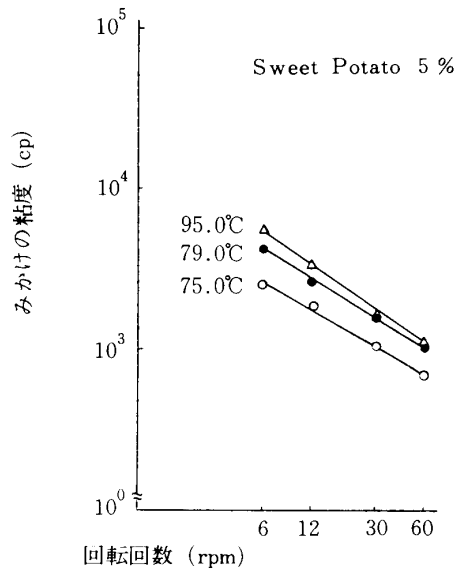
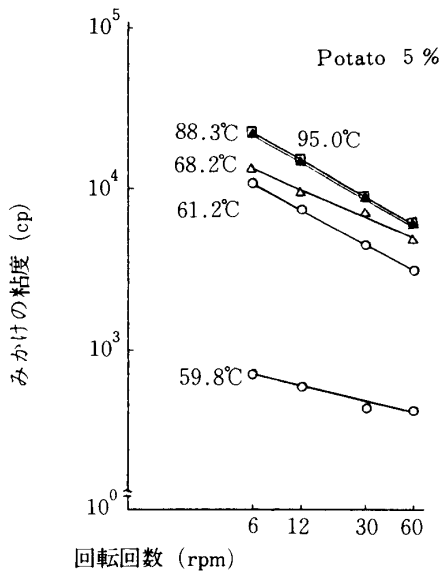
⑤ 95.5°C 40×10

偏光消失

偏光消失

偏光消失

小住：澱粉の糊化過程における吸熱温度

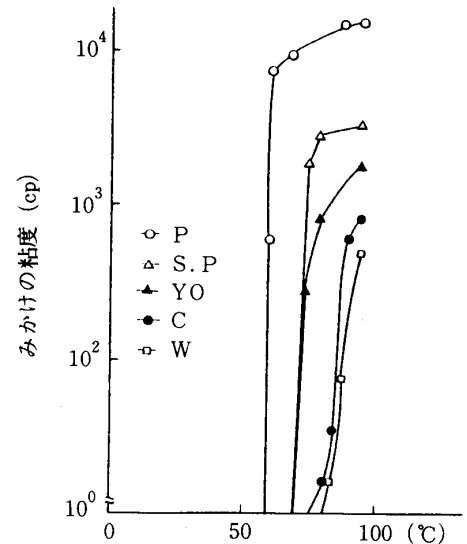


第3図 回転回数とみかけの粘度

る。地上澱粉のC, Wでは吸熱温度に達する前に既に偏光十字が全く消失している事が認められた。

(4) 糊化過程の粘度

5%の吸熱温度を中心に各種澱粉の粘度測定を第3図に示した。各温度におけるみかけの粘度と回転数の関係では、いずれの種類も加熱過程の温度上昇に従って粘度は高くなり、粘度計の回転数が増すにつれ、みかけの粘度は減少し、すでに知られるように非ニュートン流体である事がわかる⁷⁾。第4図は12回転/rpmにおけるみかけの粘度である。いずれの澱粉の種類においても吸熱温度に達するまでの粘度上昇は著しく、それ以後は緩やかな粘度上昇がみられた。即ち、粘度と糊化される吸熱温度の関係は極めて深く、粘度増大と共に吸熱反応が著しくあらわれた。



第4図 各種澱粉の糊化過程時におけるみかけの粘度

(5) 糊化条件による吸熱温度の変化

A) 澱粉の濃度による変化

各種澱粉の濃度別による吸熱温度の変化について3~8%の温度変化を第2表に示した。その結果いずれの澱粉でも濃度の高いもの程低い温度で吸熱反応の行われる事が認められた。例えばPの3%では、69.4℃、5%で61.2℃で8.2℃の温度変化を示し、YOでは4%で81.0℃、6%では73.5℃で7.5℃の温度差で、濃度変化による糊化の吸熱温度の変化はいずれも極めて大きい事が示された。

B) 攪拌条件による影響

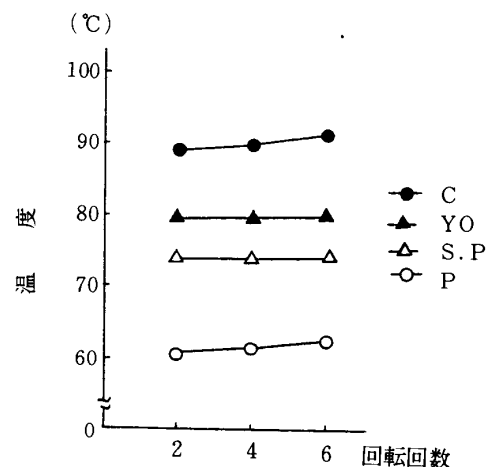
濃度によってその吸熱温度の相異が認められたので、澱粉粒の間の刺激の影響を調べるため攪拌条件を変えた。マグネチックスターラーの回転数をNo. 2, 4, 6と早く変化させた結果、その吸熱温度の開始は僅かではあるが回転数の遅い方が低く、早い方では高い傾向がみられた。(第5図)

C) 加熱速度の相異による変化

電源を100V及び80Vに変化させ、加熱速度による吸熱温度の変化を実験した。その結果加熱速度の遅い方が吸熱温度は高い傾向を示したが、PやSPではその相異は極めて僅かであった。(第6図)

D) 添加物による影響

砂糖(グラニュー糖), 食酢(pH2.7), 食塩(薬局法



第5図 各種澱粉の回転回数と吸熱時における温度

第2表 吸熱時を中心とした実験結果一覧

種類	種類別による吸熱温度の変化		顕微境観(偏光十字の有無)			粘度測定 RPM 12 (CP)	濃度別による吸熱温度の変化		添加物による影響**)						X線回折澱粉結晶形
	濃度 (%)	吸熱温度 (°C)	吸熱反応直前	吸熱反応中	吸熱反応終了後		濃度 (%)	吸熱温度 (°C)	砂糖 (%)	食塩 (%)	食酢 (%)	酢酸 (%)	酢酸ナトリウム (°C)		
馬鈴薯	5	61.2	+++	++	+	7460	3	69.4	30%	1%	3%	(0.171M)	(0.171M)	B	
	4	64.0					4	64.0	+9.5	+3.5	+1.3				
	5	61.2					5	61.2							
甘蔗	5	76.5	++	+	-	2730	4	77.6						C	
	5	76.5					5	76.5	+9.0	+3.9	-1.2		-1.7		+3.9
	6	75.0					6	75.0							
吉野葛	5	75.5	++	+	-	810	4	81.0						C	
	5	75.5					5	75.5	+11.7	+11.0	+4.1				
	6	73.5					6	73.5							
とうもろこし	5	89.0	-	-	-	605	4	91.8						A	
	5	89.0					5	89.0	+7.5	+3.6	+2.4				
	6	86.5					6	86.5							
小麦	6	90.5	-	-	-		6	90.5						A	
	7	88.0					7	88.0	+7.5	+3.6	+2.4				
	8	87.5					8	87.5							

(備考)

*) ++ 多くある
 + 少しある
 - 殆どない
 **) + 温度上昇
 - 温度下降

を用いて添加物が糊化過程にどのような影響を示すか、また、酢酸、酢酸ナトリウムの添加と共に実験を行った。(第2表)

a) 砂糖添加

添加する濃度を10%, 20%, 30%として糊化温度を求め、吸熱温度を第2表に示した。その結果、砂糖濃度の増加に従い、吸熱温度も上昇する傾向がみられ、0~30%添加によって糊化の吸熱温度は7~11℃の上昇が認められた。第7図に示すごとく、グリセリンのみ、グリセリン50%+甘蔗澱粉50%、5%の甘蔗澱粉のみについて糊化過程における吸熱温度を測定した。その結果、グリセリン50%+甘蔗澱粉50%は、甘蔗澱粉だけより高い所に吸熱温度が示された。

b) 食塩添加

添加する濃度を0.3%及び1%とし、糊化過程の吸熱温度の測定結果は、いずれも食塩濃度が高くなるにつれ吸熱温度も上昇し、3~11℃の上昇が認められた。

c) 食酢添加

添加する濃度を1%, 3%とし、糊化過程の温度と吸熱温度を示した。その結果、いずれも吸熱温度を僅かに高める傾向は見られたが、3%添加では1%に比しその差ははっきりしなかった。

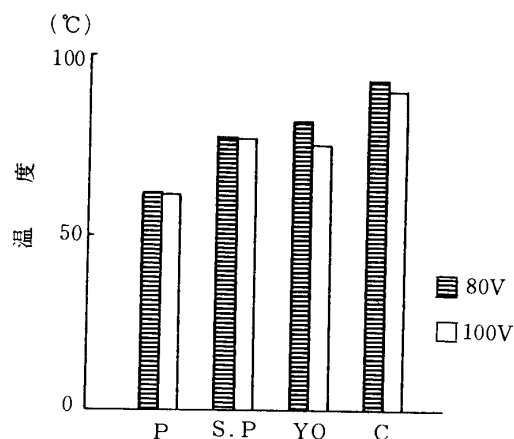
d) 酢酸及び酢酸ナトリウムの添加

澱粉に加える酢酸添加の実用面から食酢による影響を明確に知るため食塩1%の濃度に合わせ、酢酸及び酢酸ナトリウムの影響を求めた。その結果、酢酸はコントロールに比し低い吸熱温度があらわれたが、食塩や酢酸ナトリウムはいずれも4℃高く、両者の間には殆ど差は見られなかった。

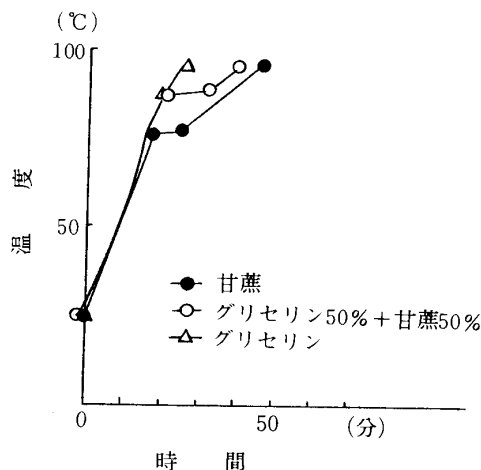
考 察

澱粉懸濁液の加熱過程において、温度上昇の停滞がみられた。この事は急激な粘度上昇による熱伝達の変化によるものでなく、停滞温度付近で明らかに吸熱反応があるものと認められた。

吸熱反応時における系の熱エネルギーの授受について考えてみると(1) 熱源からの受熱 (+), (2) ミセル分解のための吸熱 (-), (3) 水和のための発熱 (+), が考えられる。吸熱反応が示されるまでの温度上昇は、(1)と(3)の2つが(2)より大きいために示される現象であり、吸熱反応



第6図 各種澱粉5%の熱源相異による吸熱温度



第7図 添加物による糊化過程の温度変化

の示される事は(1)と(3)、即ち、熱源からの受熱と水和のための発熱が、(2)ミセル分解のための吸熱と平衡状態であるために温度上昇の一時停滞を示す。そして、再度温度上昇を示すのは(1)と(3)が(2)より次第に大きくなるためだと思われる。(1)は一定条件下にあるのでほぼ一定熱量とすると、温度停滞時の吸熱のエネルギーは加熱エネルギーを上回る。即ち、吸熱エネルギーは極めて大きいものと思われる。

澱粉の種類によって吸熱温度のあらわれ方は異なり、I型のC、II型のYO、S.P、III型のCやWに分類され、X線回折⁵⁾から澱粉結晶形を対応させた。この事はPのように吸熱温度の低い温度では長い時間の温度停滞がみられている。吸熱温度が低いという事は、澱粉粒子が規則正しい微結晶ではあるが、ミセル結合は弱く、比較的低い温度でミセルがとけ、Cではミセルが強固なため、高い温度で吸熱反応があらわになったと思われる。顕微鏡観察及び粘度測定の結果、吸熱温度は偏光十字の消失と関係なく、むしろ粘度と大きな関係がある事が認められた。澱粉粒の偏光十字の消失は規則正しいミセルの配列が僅かな乱れであっても消え、更にミセルの配列が乱れ、粒子の膨潤、粘度増大と共に吸熱反応が認められたと思われる。

澱粉濃度によってそれぞれ吸熱温度の差がみられ、澱粉濃度が高くなるに従い、吸熱温度は低い所にあらわれた。この事は濃度が高ければ澱粉粒子の数も多く、与えられる一定の加熱エネルギーから粒子のミセル分解に必要なエネルギーが多く使われるため、低い温度の所に吸熱反応があらわれたものと思われる。一方濃度が高ければ高い程、澱粉粒子同志のぶつかり合う機会が多いため、その刺激の影響があるのではないかと攪拌条件をかえて行った結果、回転数の多い方が極めて僅かに高い吸熱温度を示した。この事は強い攪拌によって熱エネルギーの損失が大となる事も考えられる。

熱源をかえ、加熱速度を遅くした結果、吸熱温度は加熱速度を遅くした方が僅かに高い傾向を示し、加熱速度の遅れと攪拌が長いという条件が加わって、攪拌条件と同じような結果が出た。いずれにしても濃度の高い方が低い温度に吸熱反応があらわれるという事はいかなる理由によるか裏付けるまでには至らなかったが、今後の実験装置改良等を考慮する必要があると思われる。

添加物の影響として砂糖を添加した。濃度を高くするに従い、吸熱温度は高い所にあらわれた。これは岡⁸⁾、高橋⁹⁾らの調味料添加の粘度や粘弾性に対する影響と同様、砂糖は澱粉より親水性が強く、脱水作用があるため、澱粉粒の膨潤とミセルの分解を防ぎ、吸熱温度を上昇させたものと思われる。なお、グリセリンと甘蔗澱粉を用いて吸熱温度を測定した結果、グリセリンも脱水効果により吸熱温度の上昇を示した。塩の影響では食塩濃度が高くなるに従い、吸熱温度も高かった。多分C¹⁻と水の親和力のため脱水効果を示し、澱粉の糊化を遅らせ、吸熱反応を高めたものと思われる。

食酢による粘度低下は、分子結合の切断や分子量の減少から糊化を早める事が一般に知られているが、澱粉の種類によって系統的なものではなかった。本実験では、食酢濃度が低かったので、その影響は極めて少なかったと思われる。酢酸と酢酸塩の影響ではHofmeister¹⁰⁾の

陰イオンの親媒順列の強さの如く, citrate>Tartrate>SO₄>CH₃CO₂>ClNO₃>ClO₃>I, SCNであり, CH₃CO₂イオンはClイオンよりも水との親和力が強いが, いずれも水との親和力のため糊化を遅らせ, 高い吸熱温度が得られていると思われる。酢酸は酢酸イオンの脱水効果の影響と共に加水分解の影響もあらわれ, 僅かだが糊化を早め, 低い温度の所で吸熱温度を示した。

結 論

各種澱粉の糊化過程の温度変化を測定し, 粘度, 偏光十字の消失, 粒の膨潤等について実験した結果, 次のような結論を得た。

- (1) 澱粉懸濁液の加熱過程における温度上昇の測定から一時的温度停滞がみられ, それを糊化の吸熱反応と認めることができた。
- (2) 澱粉の種類における吸熱温度はPのI群, S, P, YOのII群, C, WのIII群に分類され, X線的分類⁴⁾のB, C, A型と一致した。
- (3) 顕微鏡観察及び粘度測定の結果, 偏光十字の消失は必ずしも糊化の吸熱温度と一致しなかったが, 粘度の増大と一致した。
- (4) 澱粉濃度により, 糊化の吸熱温度は濃度の高い方が低く出て, 低い濃度の方は高く出た。
- (5) 添化物の影響として, 砂糖, 食塩は脱水効果のため吸熱温度を高めた。

文 献

- 1) G. W. Scott Blair "Foodstuffs, Their plasticity Fluidity and Consistency," North-Holland (1953): 二国二郎, 伊勢村寿三訳 "新食品学" P.12 朝倉書店
- 2) R. S. Bear. E. G. Samsa, Ing. Eng. chem., 35, 721(1943)
- 3) 檜作進, 二国二郎, 服部保綱, 和田収作, 農化. 33. 615 (1959)
- 4) 福井俊郎, 二国二郎: 農化 38, 222 (1964)
- 5) 二国二郎編, デンプンハンドブック187, 59, 86 (1964) 朝倉書店
- 6) Bell lowe: Experimental Cookery (訳文) 476, (1964) 紫田書店
- 7) 鈴木繁雄: 魚肉ソーセージ研究の進歩第1集 95, (1959)
- 8) 岡啓次郎: 食6, 73 (1985)
- 9) 高橋静江・木倉綾子: 家政学誌 15, 4, 192 (1964)
- 10) 佐々木恒考: 化学の領域 2, 8, 378 (1948)