

湿熱処理でん粉の分析について

小林 俊哉*, 松井 智史*, 甲田 政則*, 池田 英貴*, 勅使川原 尚行*

Analysis of heat-moisture-treated starch

Toshiya KOBAYASHI*, Satoshi MATSUI*, Masanori KODA*, Hideki IKEDA*, and Naoyuki TESHIGAWARA*

*Yokohama Customs Laboratory 2-1-10, Shin-urashima-cho, Kanagawa-ku, Yokohama, Kanagawa 221-0031 Japan

In Japan, it is important to identify starches which are untreated starches (Chapter 11), starch derivatives and other modified starches (Subheading 3505.10) for large tariff rate difference. There is a heat-moisture-treated starch, one of the modified starches, which is necessary to identify it was modified or not for tariff classification. However heat-moisture-treated starch was to be possible to produce in recent years on a commercial scale, therefore, we have few data and no Customs Analytical Methods for it. In this study, we prepared heat-moisture-treated starches of corn starch (CS) and high amylose corn starch (HACS), and compared these modified starches with untreated starches thereof by analytical methods, such as sedimentation property, Brabender-Viscography and others, which were used in Customs Laboratories. In case of sedimentation property and Brabender-Viscography, it was possible to distinguish between heat-moisture-treated CS and untreated CS, but not heat-moisture-treated HACS and untreated HACS. However, in case of degree of hydrolysis by hydrolase, we found difference in it, the degree of hydrolysis of heat-moisture-treated HACS was lower than untreated HACS, so it was possible to distinguish between heat-moisture-treated HACS and untreated HACS.

1. 緒 言

でん粉及びその調製品は、性状や加工度合いにより関税分類が異なり、税率も大きく異なる可能性がある品目である。

これら貨物の分析依頼がなされた際、税関分析法に従い分析を行っているが、当部門に税関分析法に記載されていない湿熱処理でん粉を含有する貨物の分析依頼があった。

でん粉の湿熱処理は、L. Sair により発見されて以来、でん粉の構造と機能を変える一つの方法として注目されてきた¹⁾³⁾。

湿熱処理でん粉は、化学的処理を施されていない加工でん粉であり、糊化しない程度に含水させたでん粉を、密閉容器中で加熱及び加圧することにより製造されるもので、耐熱性に優れ、食品に添加することによりクリスピー感及び電子レンジ調理に対する安定的な食感を与えていると言われている⁴⁾⁵⁾。特に、ハイアミロースコーンスターチ（以下、HACS と略記する。）を湿熱処理したものは、難消化性成分である食物繊維が大幅に増加し、化学的変化をほとんど伴わない健康食品と言われている⁶⁾。この HACS というでん粉は、品種改良されたとうもろこしから製造されるものであり、アミロースの含有量が高く、沈降性が確認される等、一般的なとうもろこしでん粉であるデントコーンスターチ（以下、CS と略記する。）とは特性が異なると言われている⁷⁾⁸⁾。

湿熱処理でん粉は、食品工業などで使用されているものであるが、近年になり商業規模での製造が可能となったものであることから⁹⁾、税関分析においてその分析実績は少なく、また物性に係る知見も少ない。

そのため、湿熱処理でん粉について税関で可能な分析手法を用いて

物性を確認することは、税関分析のための知見に資するものであると考えた。

そこで本研究では、CS 及び HACS を原料として湿熱処理でん粉を製造し、税関分析法を参考にして、未処理 CS と湿熱処理 CS の物性の違い及び未処理 HACS と湿熱処理 HACS の物性の違いについてそれぞれ確認を行い、湿熱処理の有無の判別が可能か否か検討を行ったのでこれを報告する。

2. 実 験

2.1 試料及び試薬

2.1.1 試 料

- (1) 未処理 CS（特級，和光純薬工業）
- (2) 未処理 HACS（J-オイルミルズ）

2.1.2 試 薬

グルコアミラーゼ，*Rhizopus* sp.（クモノスカビ属）由来（生化学用，和光純薬工業）

フェリシアン化カリウム，よう化カリウム，酢酸ナトリウム，酢酸，グルコース，水酸化ナトリウム，塩化亜鉛，塩化アンモニウム（以上特級，和光純薬工業）

炭酸ナトリウム，でん粉溶性（以上一級，和光純薬工業）

0.1 mol/L チオ硫酸ナトリウム水溶液，0.1 mol/L 塩酸（以上定量分析用，和光純薬工業）

塩化ナトリウム，硫酸亜鉛七水和物，メタノール，エタノール，水酸化バリウム八水和物（以上特級，関東化学）

2.1.3 試薬の調製

* 横浜税関業務部 〒221-0031 神奈川県横浜市神奈川区新浦島町 2-1-10

0.1N よう素溶液, 沈降性の確認試験用水溶液, ハーネス法用試菓, 酵素溶液及び除たんぱく剤 (A 液及び B 液) は全て税関分析法^{10), 11)}の定めに従い調製した。

2.2 装置及び測定条件

2.2.1 顕微鏡

装置 : BX50 (OLYMPUS)

倍率 : 600x

2.2.2 乾燥機

装置 : DS64 (ヤマト科学)

温度 : 105 °C

時間 : 5 時間

2.2.3 オートクレーブ

装置 : Labo autoclave (三洋電機)

加熱温度 : 120 °C

加熱時間 : 180 分

2.2.4 粉砕機

装置 : ワンダーブレンダー (大阪ケミカル)

2.2.5 ブラベンダービスコグラフ

装置 : VISCOGRAPH-E (BRABENDER)

測定フィーラー及び容器 : ピン型

試料採取量 (ドライベース) : 40 g

水分量 : 450 mL

回転数 : 150 rpm

測定レンジ : 700 cmg

温度プロファイル : 30 °C で 5 分間保持後, 30 °C から 92.5 °C まで 1.5 °C/min で昇温。その後 92.5 °C で 45 分間保持した。

2.3 実験手順

2.3.1 試料の精製

2.1.1 に記載の各試料について, 税関分析法¹⁰⁾に従い, 多量の水による方法で精製した。

2.3.2 湿熱処理でん粉の製造

湿熱処理でん粉は, 製造する際の原料中の水分の割合が, 15 % を下回ると変化がほとんど観測されず, また 30 % を超えると糊化がかなり進行することから, 実験室規模では水分を 18-27 % 程度に調整していると報告されている^{1), 2), 12)}。

本研究では, 報告されている製造時の水分量と同程度 (25 %, 以下, 「含水率 25 %」という。) のもの, 当該水分量に対して水分量が不足 (15 %, 以下, 「含水率 15 %」という。) のもの及び過剰 (35 %, 以

下, 「含水率 35 %」という。) のものを調製した。

2.3.2(1) 湿熱処理前の水分量の調整

原料となる 2.3.1 で精製した各試料の水分値を 2.2.2 の条件で測定し, それぞれの水分量が 15 %, 25 % 及び 35 % となるよう蒸留水を加えよく攪拌した。

2.3.2(2) 湿熱処理

2.3.2(1) で調製した各試料をポリエチレン製の袋に詰め, 半日静置させて水分の分布を均一にさせた。当該試料を平底フラスコに入れて密栓した後, 2.2.3 の条件により湿熱処理でん粉を得た。得られた湿熱処理でん粉は, 風乾した後, 2.2.4 の装置により粉砕し, 測定用試料とした。

2.3.2(3) 湿熱処理後の水分量

2.3.2(2) で調製した各試料の水分値は, 2.2.2 の条件で測定した結果, いずれも 10-15 % 程度であった。

2.3.3 顕微鏡観察

2.3.1 で精製した各試料及び 2.3.2 で製造した各試料について, それぞれ 2.2.1 の装置により観察した。

2.3.4 よう素呈色反応

税関分析法¹⁰⁾に従い, 2.3.1 で精製した各試料及び 2.3.2 で製造した各試料について, 0.1N よう素溶液を 1 滴添加し, よく振とうした後, 少量を磁製呈色板に移し, 呈色の状態を観察した。

2.3.5 沈降性の確認試験

税関分析法¹⁰⁾に従い, 2.3.1 で精製した各試料及び 2.3.2 で製造した各試料について, 12 時間後, 溶液が透明な上澄み層と半透明な層との二層に分離するか否かを確認した。

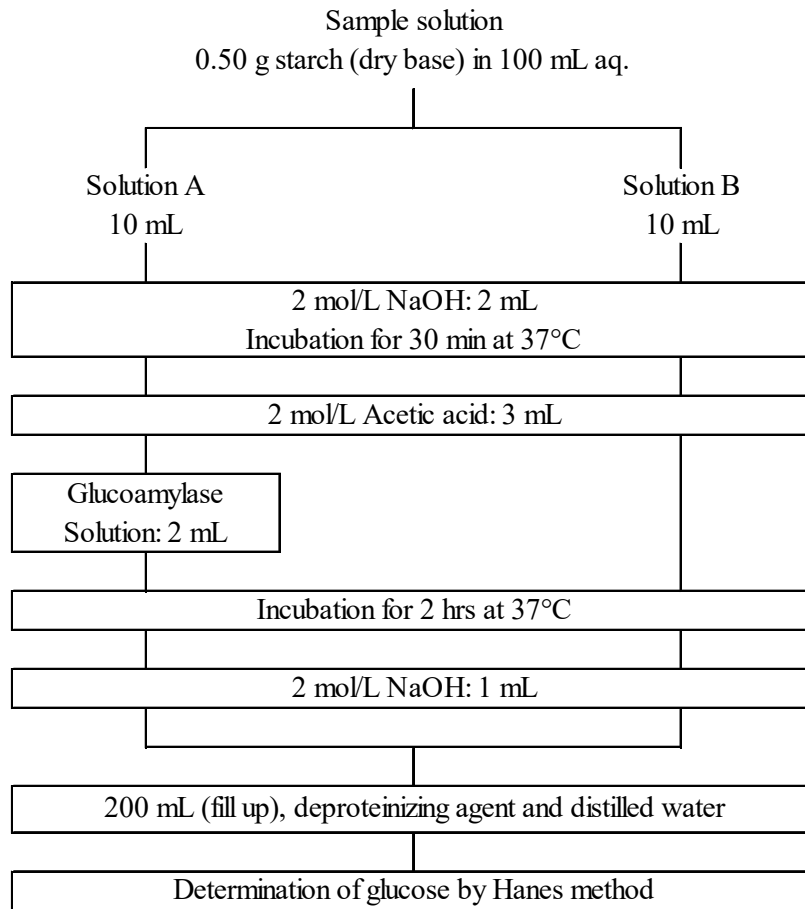
2.3.6 ブラベンダービスコグラフィ

2.3.1 で精製した各試料及び 2.3.2 で製造した各試料について, ブラベンダービスコグラフィにより, 加熱に対する粘度変化を測定した。なお, 税関分析法¹⁰⁾においては, 温度条件は最高温度到達後 15 分間保持としているところ, 最高温度到達後に保持した領域で特徴的なブラベンダービスコグラムが観測されることがあるため¹³⁾, 保持時間を 45 分間へと変更した。

試料調製の際は, 塊 (ダマ) になった試料をヘラで潰すように攪拌することで均質な懸濁液とした後, 攪拌しながら測定容器に移し入れ, 蒸留水でカップを共洗いし, 全量を測定容器に移し入れた。試料懸濁液の粘度変化を 2.2.5 の装置及び条件により測定した¹⁴⁾。

2.3.7 加水分解酵素による分解挙動の測定

2.3.1 で精製した未処理 HACS 及び 2.3.2 で製造した湿熱処理 HACS (含水率 15 %, 25 % 及び 35 %) について, 税関分析法^{10), 11)}及び既報¹⁵⁾を参考に Fig. 1 の手順に従い測定した。



$$\text{Consumed amount of N/100 Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = b - a$$

Fig. 1 Procedure of the analysis method to observe hydrolysis by glucoamylase.

“a” and “b” in the formula indicate the consumed amount of N/100 sodium thiosulfate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) for the test solution A and B, respectively.

3. 結果及び考察

3.1 湿熱処理 CS の分析

3.1.1 顕微鏡観察

未処理 CS 及び湿熱処理 CS (含水率 15%, 25% 及び 35%) について、顕微鏡写真を Fig. 2-5 に示す。

未処理 CS 及び湿熱処理 CS (含水率 15% 及び 25%) については偏光十字が確認されたが、湿熱処理 CS (含水率 35%) については偏光十字が確認されないものもあった。これは、水分量が多い状態で加熱したことから、でん粉の一部が糊化したためと考えられる。

3.1.2 よう素呈色反応

未処理 CS 及び湿熱処理 CS (含水率 15%, 25% 及び 35%) について、よう素呈色反応させた結果を Fig. 6 に示す。未処理 CS 及び湿熱処理 CS (含水率 15%) については赤紫に、湿熱処理 CS (含水率 25%)

については青紫に、湿熱処理 CS (含水率 35%) については青にそれぞれ呈色した。よう素呈色反応の色はでん粉粒に存在する直鎖構造に係るグルコース数と関係あることが知られていることから¹⁶⁾、湿熱処理によってでん粉粒の構成または構造が変化したと推測される。

3.1.3 沈降性の確認試験

未処理 CS 及び湿熱処理 CS (含水率 15%, 25% 及び 35%) について、沈降性の確認試験の結果を Fig. 7 に示す。

未処理 CS については沈降性が確認できなかったが、湿熱処理 CS (含水率 25% 及び 35%) については沈降性が確認された。湿熱処理 CS (含水率 15%) については沈降性が確認されなかったが、透明度の異なる二層が確認された。

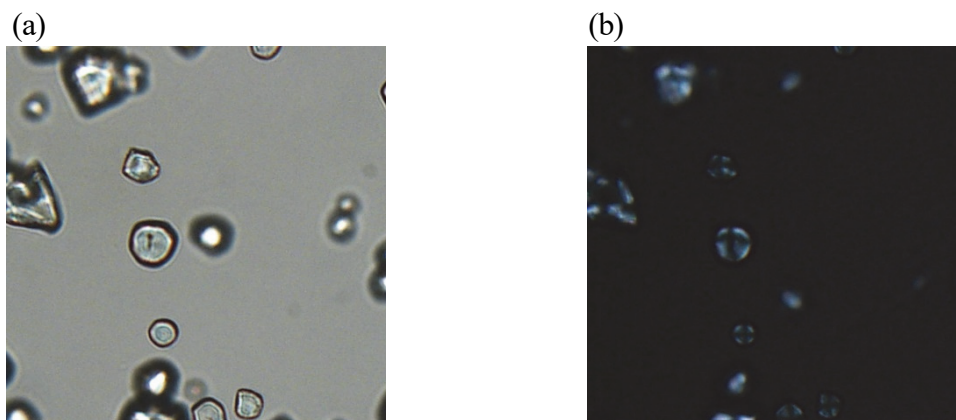


Fig. 2 600x micrographs of untreated CS.
(a) Without a polarized filter; (b) With a polarized filter

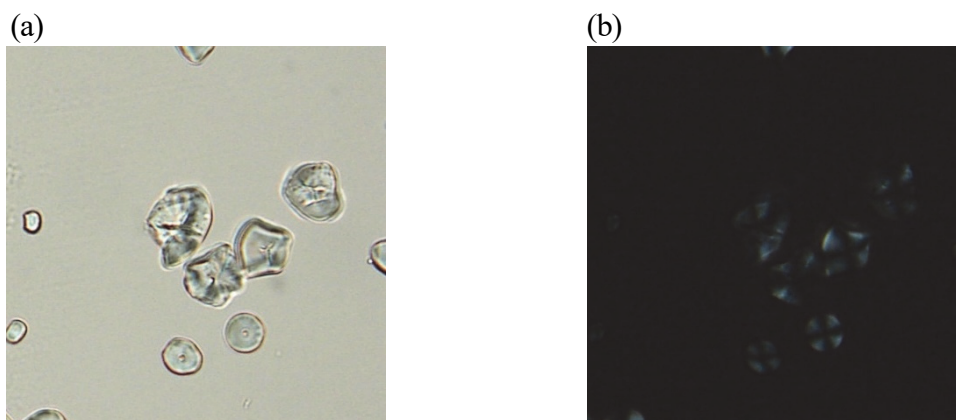


Fig. 3 600x micrographs of heat-moisture-treated CS (15 % moisture).
(a) Without a polarized filter; (b) With a polarized filter

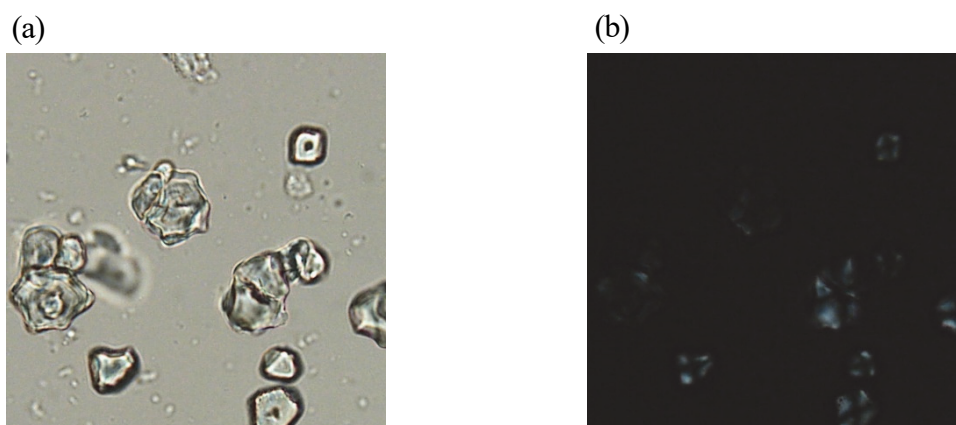


Fig. 4 600x micrographs of heat-moisture-treated CS (25 % moisture).
(a) Without a polarized filter; (b) With a polarized filter

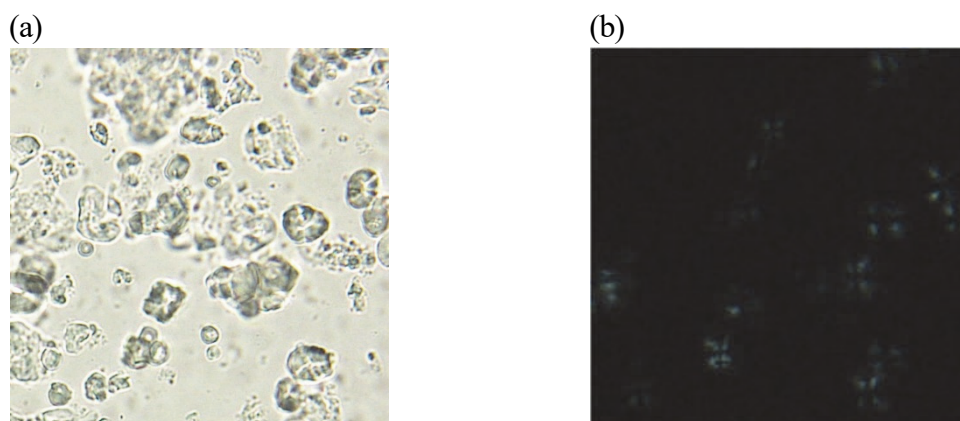


Fig. 5 600x micrographs of heat-moisture-treated CS (35 % moisture).
(a) Without a polarized filter; (b) With a polarized filter

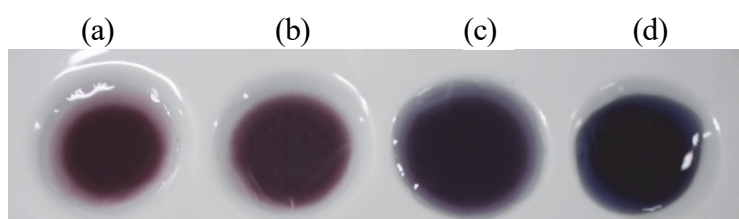


Fig. 6 Results of iodine color reaction of CS samples.
(a) Untreated starch; (b) Heat-moisture-treated starch (15 % moisture);
(c) Heat-moisture-treated starch (25 % moisture); (d) Heat-moisture-treated starch (35 % moisture)

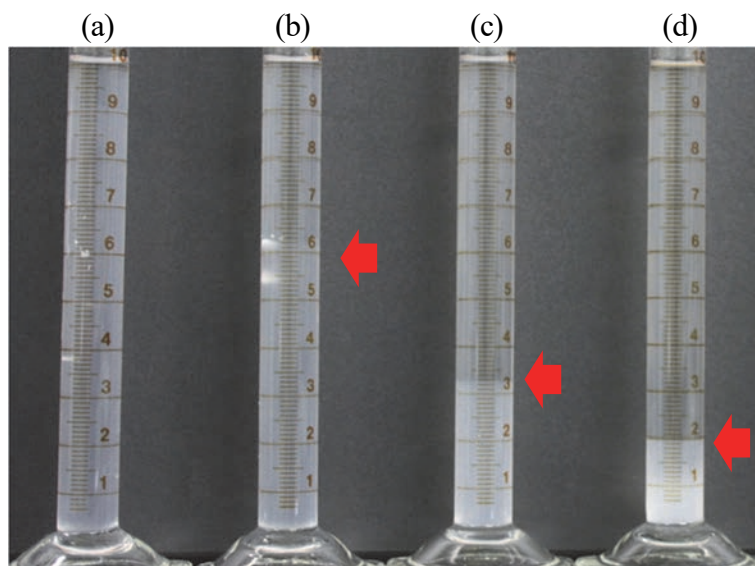


Fig. 7 Results of sedimentation property of CS samples.
(a) Untreated starch; (b) Heat-moisture-treated starch (15 % moisture)
(c) Heat-moisture-treated starch (25 % moisture); (d) Heat-moisture-treated starch (35 % moisture)

3.1.4 ブラベンダービスコグラフィー

未処理 CS 及び湿熱処理 CS (含水率 15 %, 25 % 及び 35 %) のブラベンダービスコグラムを Fig. 8 に示す。

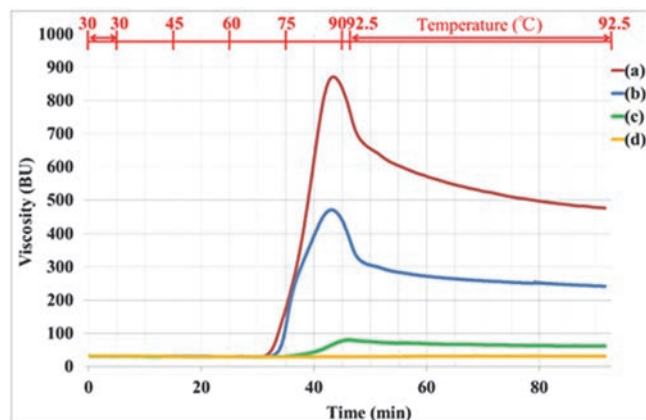


Fig. 8 Brabender viscomograms of CS samples.

(a) Untreated starch; (b) Heat-moisture-treated starch (15 % moisture); (c) Heat-moisture-treated starch (25 % moisture); (d) Heat-moisture-treated starch (35 % moisture); 40 g (dry base) of the samples were used for the above viscomogram measurements .

未処理 CS 及び湿熱処理 CS (含水率 15 %) については、いずれも 87-88 °C で最高粘度となり、湿熱処理 CS (含水率 25 %) については、91-92 °C で最高粘度となった。いずれの場合も、最高粘度となった後は粘度が低下した。湿熱処理 CS (含水率 35 %) については、粘度の上昇が確認されなかった。

また、未処理 CS と比較すると、湿熱処理 CS (含水率 15 %) は粘度の上昇が抑制されており、湿熱処理 CS (含水率 25 %) は最高粘度に到達するまでの温度が高温側に移動し、粘度の上昇も抑制されていた。

3.1.5 考察

湿熱処理 CS (含水率 25 % 及び 35 %) については、よう素呈色反応、沈降性の確認試験及びブラベンダービスコグラフィーにおいて、それ

ぞれ未処理 CS とは異なる結果が得られたことから、これらの分析法を組み合わせることで未処理 CS との判別は可能であった。

湿熱処理 CS (含水率 15 %) については、よう素呈色反応において未処理 CS と同様の呈色を示したものの、沈降性の確認試験及びブラベンダービスコグラムにおいて未処理 CS と異なる結果が得られたことから、これらの分析法を組み合わせることで未処理 CS との判別は可能であった。

以上の結果から、本研究で製造した湿熱処理 CS は、通常製造される際の水分量と同程度に調製されたもの (含水率 25 %)、当該水分量が低く調製されたもの (含水率 15 %) 及び高く調製されたもの (含水率 35 %) のいずれの場合においても未処理 CS と判別は可能であったことから、湿熱処理 CS については、よう素呈色反応、沈降性の確認試験及びブラベンダービスコグラフィーの分析結果を総合的に判断することで判別は可能であると思慮される。

3.2 湿熱処理 HACS の分析

3.2.1 顕微鏡観察

未処理 HACS 及び湿熱処理 HACS (含水率 15 %, 25 % 及び 35 %) について、顕微鏡写真を Fig. 9-12 に示す。

未処理 HACS 及び湿熱処理 HACS (含水率 15 %, 25 % 及び 35 %) についてはいずれも偏光十字が確認された。3.1.1 で観測された偏光十字の一部消失という現象が、HACS で確認されなかった理由としては、HACS は糊化し難いことが知られていることから⁸⁾、含水率が高い場合でもほとんど糊化しなかったためと考えられる。

3.2.2 よう素呈色反応

未処理の HACS 及び湿熱処理 HACS (含水率 15 %, 25 % 及び 35 %) について、よう素呈色反応の結果を Fig. 13 に示す。未処理の HACS 及び湿熱処理 HACS (含水率 15 %) については赤紫に、湿熱処理 HACS (含水率 25 %) については紫に、湿熱処理 HACS (含水率 35 %) については青紫にそれぞれ呈色した。これは 3.1.2 と同様、湿熱処理によりでん粉粒の構成または構造が変化したものと推測される。

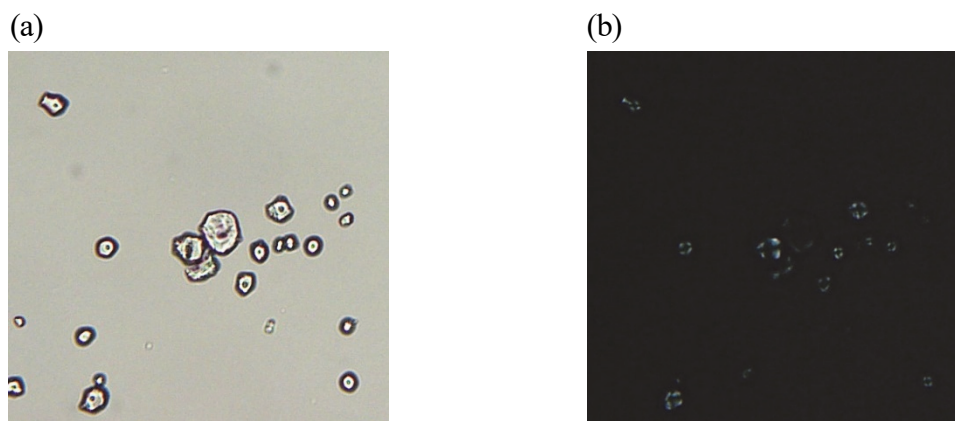


Fig. 9 600x micrographs of untreated HACS.

(a) Without a polarized filter; (b) With a polarized filter

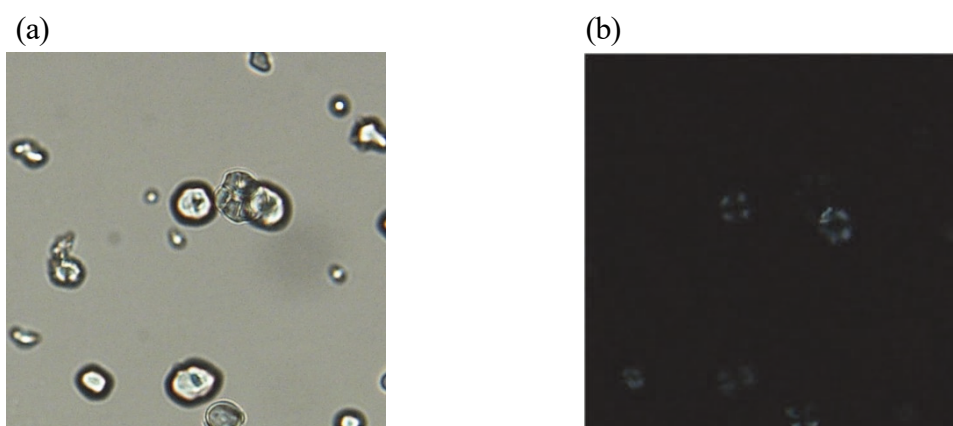


Fig. 10 600x micrographs of heat-moisture-treated HACS (15 % moisture).
(a) Without a polarized filter; (b) With a polarized filter

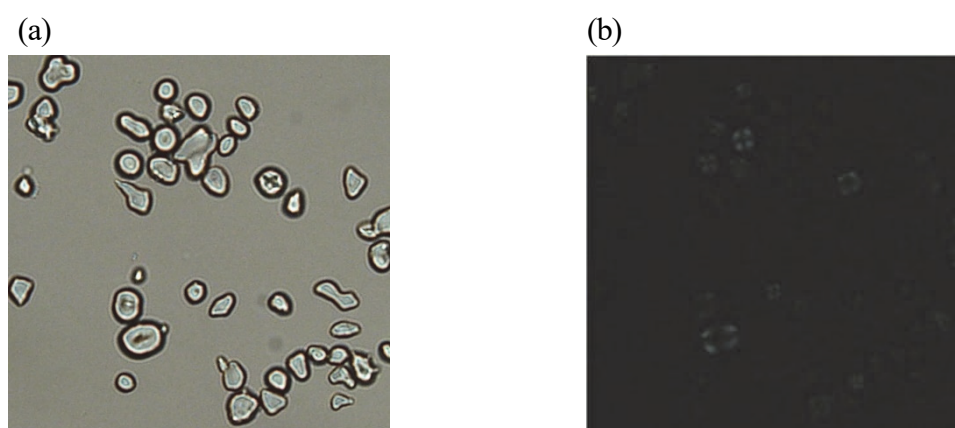


Fig. 11 600x micrographs of heat-moisture-treated HACS (25 % moisture).
(a) Without a polarized filter; (b) With a polarized filter

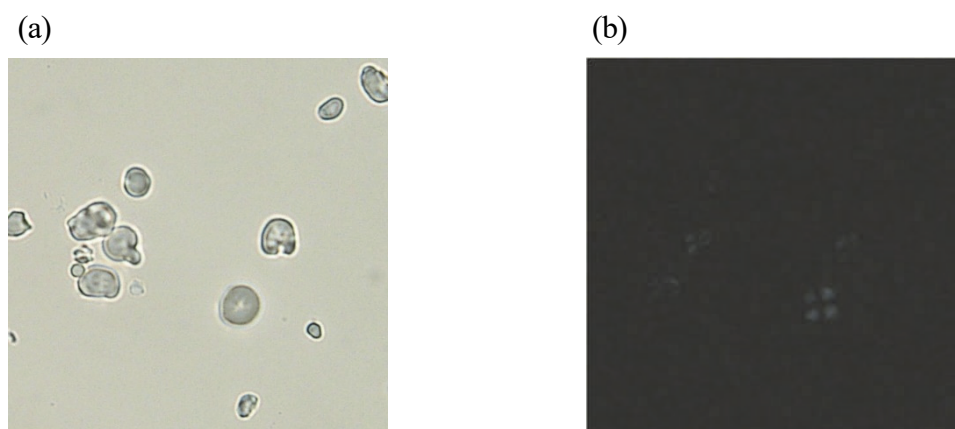


Fig. 12 600x micrographs of heat-moisture-treated HACS (35 % moisture).
(a) Without a polarized filter; (b) With a polarized filter

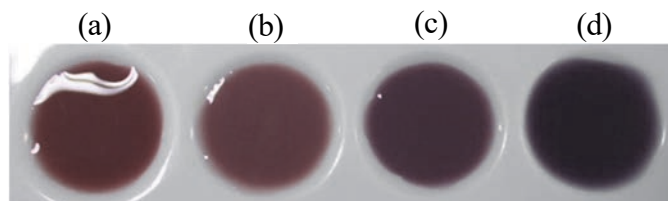


Fig. 13 Results of iodine color reaction of HACS samples.

(a) Untreated starch; (b) Heat-moisture-treated starch (15 % moisture); (c) Heat-moisture-treated starch (25 % moisture); (d) Heat-moisture-treated starch (35 % moisture)

3.2.3 沈降性の確認試験

未処理 HACS 及び湿熱処理 HACS (含水率 15 %, 25 %及び 35 %) について, 沈降性の確認試験の結果を Fig. 14 に示す.

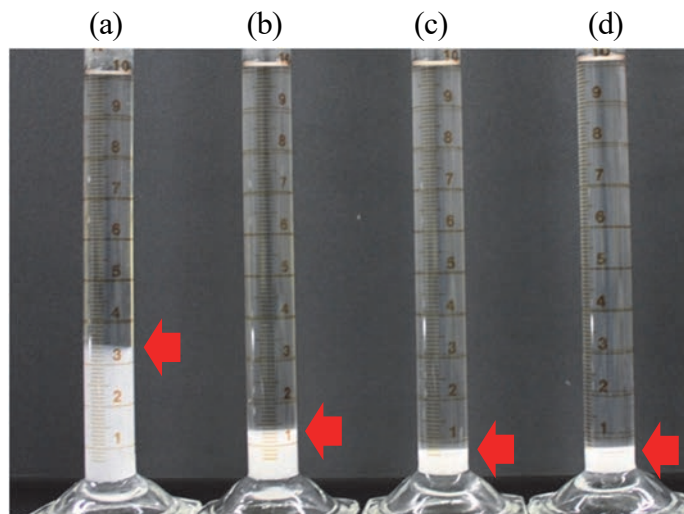


Fig. 14 Results of sedimentation property of HACS samples.

(a) Untreated starch; (b) Heat-moisture-treated starch (15 % moisture); (c) Heat-moisture-treated starch (25 % moisture); (d) Heat-moisture-treated starch (35 % moisture)

未処理 HACS 及び湿熱処理 HACS (含水率 15 %, 25 %及び 35 %) についてはいずれも沈降性が確認された.

3.2.4 ブラベンダービスコグラフィー

未処理 HACS 及び湿熱処理 HACS (含水率 15 %, 25 %及び 35 %) のブラベンダービスコグラムを Fig. 15 に示す.

未処理 HACS 及び湿熱処理 HACS (含水率 15 %, 25 %及び 35 %) については, いずれも粘度が上昇しなかった. その理由としては, HACS は糊化し難いことが知られていることから⁸⁾, 今回のブラベンダービスコグラフィーの設定温度では粘度を観測できるほど膨張しなかったことが考えられる.

3.2.5 加水分解酵素による分解挙動の測定

HACS の場合, 沈降性試験及びブラベンダービスコグラフィーによる湿熱処理の有無の判別は困難であったため, 加水分解の程度で比較可能な 2.3.7 により測定した. 測定された還元糖分は全てグルコースであると仮定し, 標準グルコース検量線から, 加水分解により生じたグルコース含有量を求めた. 式 Fig. 16 及び採取重量から算出した各

試料の加水分解率を Table 1 に示す.

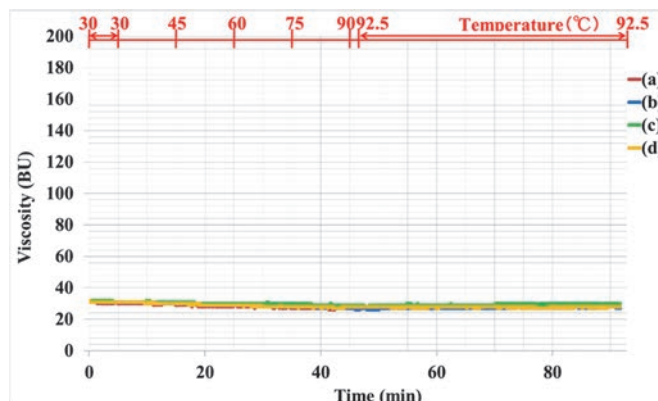


Fig. 15 Brabender viscometers of HACS samples.

(a) Untreated starch; (b) Heat-moisture-treated starch (15 % moisture); (c) Heat-moisture-treated starch (25 % moisture); (d) Heat-moisture-treated starch (35 % moisture); 40 g (dry base) of the samples were used for the above viscometer measurements.

$$\text{Degree of Hydrolysis (\%)} = \frac{(\text{Product Weight of Glucose}) \times 0.9}{(\text{Dry Weight of Sample})} \times 100$$

Fig. 16 Formula for calculating the degree of hydrolysis.

Table 1 Consumed amount of N/100 Na₂S₂O₃ and degree of hydrolysis (HACS).

(a) Untreated starch; (b) Heat-moisture-treated starch (15 % moisture); (c) Heat-moisture-treated starch (25 % moisture); (d) Heat-moisture-treated starch (35 % moisture)

	Consumed amount of N/100 Na ₂ S ₂ O ₃ (ml)	Degree of hydrolysis (%)
(a)	3.11	74.6
(b)	2.60	63.1
(c)	2.22	53.6
(d)	2.05	49.6

未処理 HACS と湿熱処理 HACS (含水率 15 %, 25 %及び 35 %) とを比較すると, 湿熱処理 HACS (含水率 15 %, 25 %及び 35 %) はいずれも滴定量及び加水分解率の減少が確認された. このことから, 未処理 HACS 及び湿熱処理 HACS については, 各々の加水分解酵素による分解率を比較することが, 湿熱処理の有無の判別に有効であることが示唆された.

本研究では検討を行っていないが, 加水分解酵素の種類及び由来により, でん粉の加水分解率が異なることが既報¹⁷⁾により報告されていることから, 加水分解酵素の選択によっては, 加水分解率の程度の差が今回報告した数値以上になる可能性は十分考えられる.

4. 要 約

未処理 CS 及び HACS 並びにこれらを湿熱処理したものについて、それぞれ税関分析法を参考に物性の確認を行った。

CS の場合、未処理 CS と比較すると、湿熱処理 CS は沈降性が確認され、ブラベンダービスコグラフィーにおいても異なるビスコグラムが得られたことから、これらの手法を組み合わせることで湿熱処理 CS（含水率 15 %、25 % 及び 35 %）と未処理 CS との判別は可能であった。

一方、HACS の場合、未処理 HACS 及び湿熱処理 HACS（含水率 15 %、25 % 及び 35 %）ともに糊化し難いという性質があるため、沈降性の確認試験及びブラベンダービスコグラフィーでは判別できなかった。しかし、加水分解酵素による分解率の比較を行ったところ、湿熱処理 HACS（含水率 15 %、25 % 及び 35 %）はいずれも加水分解率の減少が確認されたことから、加水分解酵素による分解挙動は湿熱処理 HACS と未処理 HACS との判別に有効である可能性が示唆された。

文 献

- 1) L. Sair : *Cereal Chemistry*, **44**, 8 (1967).
- 2) 福井俊郎, 二国二郎 : 農化, **38**, 226 (1964).
- 3) Hyun-Jung Chung, Qiang Liu, Ratnajothi Hoover : *Carbohydrate Polymers*, **75**, 436 (2009).
- 4) 三和澱粉工業株式会社ホームページ : “製品情報”.
(http://www.sanwa-starch.com/food_01.html)
- 5) 不破栄次, 小巻利章, 檜作進, 貝沼圭二 編集 : “澱粉科学の事典”, P417 (2012), (朝倉書店) .
- 6) イングレディオン・ジャパン株式会社ホームページ : “レジスタントスターチ”.
(www.ingredion.jp/findingredients/foodbeverage/fibre.html)
- 7) 田中佑樹, 熊澤勉 : 関税中央分析所報, **54**, 49 (2014).
- 8) 高橋禮治 : “でん粉製品の知識”, P.19 (2016), (幸書房).
- 9) 蔵橋嘉樹, 吉野善市 : *Journal of Applied Glycoscience*, **47**, 125 (2000).
- 10) 関税中央分析所ホームページ「403 でん粉誘導体の分析法」.
(http://www.customs.go.jp/ccl_search/analysis_search/a_403_j.pdf)
- 11) 関税中央分析所ホームページ「110 でん粉のアルファー化度の測定法」.
(http://www.customs.go.jp/ccl_search/analysis_search/a_110_j.pdf)
- 12) 後藤富士雄 : 澱粉化学, **19**, 90 (1972).
- 13) 大淵貴昭, 永井昭弘, 緋田敬士, 池田英貴, 勅使川原尚行 : 関税中央分析所報, **57**, 53 (2017).
- 14) 梶智子, 木原尚子, 小澤啓治, 富田健次, 笹谷隆 : 関税中央分析所報, **48**, 25 (2008).
- 15) 大田朋槻, 松島紋子, 中山清貴, 赤崎哲也 : 関税中央分析所報, **54**, 5 (2014).
- 16) 高橋禮治 : “でん粉製品の知識”, P.43 (2016), (幸書房).
- 17) 池田英貴, 郡司正之, 高山義紀, 富田健次 : 関税中央分析所報, **42**, 41 (2002).