食 品 に お け る 応 用

寺 田 喜 巳 男・河 野 博 繁

旭電化工業株式会社（東京都中央区日本橋室町 2-8）

Application of Surfactants in Foods

Kimio TERADA and Hiroshige KŌNO

Asahi Electro-Chemical Co., Ltd.

(8, Muromachi-2-chome, Nihonbashi, Chuo-ku, Tokyo)

1 は じ め に

わが国における各種産業の急速な近代化の中にあって食品工業もまた例外でなく、わけても加工食品の多様化は実に眼をみはらせるものがある。これらの加工食品の発達を支えているものとして、約 300 品目に及ぶ食品添加物があり、一方では色素や防腐カビ止め剤のように不適正な使用によって問題となることもあるが、「今日の加工食品は食品添加物なしでは、まったく考えられない」といっても過言ではない。

これらの食品添加物の中で、食品用の界面活性剤（乳化剤）の果たしている役割も大きく、とくに応用面の研究開発の進展によって、近年着実に生産および消費が増大している。

わが国で食品添加物として許可されている界面活性剤は表-1 に示す 5 種である。これらの消費についての確実な統計資料はないが、モノグリセリドについては、昭和 37 年に 1,500 t といわれたものが、昭和 41 年には 2,000 t、昭和 42 年では蒸留もの 1,500~1,600 t、未蒸留もの 1,200 t、計約 3,000 t といわれている。

これら界面活性剤のおもな作用としては乳化剤として最も利用度が高いが、このほかに湿潤剤、浸透剤、結晶成長促進、あるいは阻止剤、起Howard剤、軟化剤などとしてまことに多岐にわたっている。いずれも最終製品が食用としてきわめて主要な商品の性質上から合成品については、わが国をはじめ各国ともその乱用防止の観点より食品添加物としてその使用に対し法規によって種類を制約している（表-2）。

一般に食品に要求される性質としては、次のようなものがあげられる。

- 1) 無害無毒で食品衛生法にかなうこと。
- 2) 無味無臭無色で製品の官能面をおかさぬこと。
- 3) 化学変化や微生物的变化を受けにくいこと。

- 4) 界面活性性能が強く、また安定性のよいもの。
- 5) 温度や pH による性能面の変動が少ないこと。
- 6) ほかの界面活性剤や安定剤または食品成分と相乗的に働くこと。
- 7) 使用に便利なこと。
- 8) 製品の収量を低下しないこと。
- 9) コストが低廉であり、また市場性があること。

表-1 日本の場合

界 面 活 性 剤	用 途
グリセリン脂肪酸エステル 脂肪酸プロピレングリコールエステル ショ糖脂肪酸エステル ソルビタン脂肪酸エステル 大豆リン脂質	乳 化 剤
アルギン酸ナトリウム アルギン酸プロピレングリコールエステル 繊維素グリコール酸ナトリウム メチルセルロース その他	コ 料

つぎに界面活性剤が各種の食品工業に利用される作業機構につきそれぞれ示例をもって記載していくことにする。

2 乳化剤としての利用

油脂を主体とするマーガリン、マヨネーズ、ピーナツバターなど脂肪性の乳化食品はむろんのこと、その製造が乳化工程を経て製造される食品には乳化剤の使用はきわめて効果的であり、製品に及ぼす影響も大きい。マーガリン工業にあっては 1933 年 Hsrris¹⁾ が乳化剤としてモノ、ジグリセリドの使用を提案してから今日に及んでいる。その後も Schoenfield²⁾ などのように OH 基を多く導入した強力な乳化剤なども考案されているが、最近のマーガリン製造装置はボテーターなどの出現によっ

表-2 米 国 の 場 合 (1968 年 9 月現在)

I 安全と一般に認められたもの

1. 食用油脂のグリセリンからのモノおよびジグリセリドのジアセチル酒石酸エステル
2. 食用油脂のグリセリンからのモノおよびジグリセリド
3. 食用油脂のグリセリンからのモノおよびジグリセリドのリン酸ナトリウム誘導体プロピレングリコール
4. アカシア (アラビヤゴム)
5. 寒天
6. アルギン酸アンモニウム
7. アルギン酸カルシウム
8. カログビーンゴム
9. カラギーン
10. ガッティーゴム
11. グアーゴム
12. カラヤゴム
13. アルギン酸カリウム
14. アルギン酸ナトリウム
15. トラガカント

II 使用のための安全な物質、使用制限のあるもの

1. コール酸、デスオキシコール酸、グリココール酸、牡牛胆汁抽出物、タウロコール酸 (またはそのナトリウム塩)
.....乾燥卵白中 (0.1% 以下)

III 規則によって許可されたもの

1. アラビノガラクトタン.....着香ベース中の乳化および安定剤, 基準のないドレッシング, プディング用..... —
2. ステアリン酸カルシウム-2-ラクチレートイーストベーカリー製品中のドウ調製用.....穀粉 100 部中 0.5 部
.....乾燥卵白中アワ立防止剤..... 5,000 ppm
.....液状, 冷凍卵白中のアワ立防止剤..... 500 ppm
.....植物油の表面アワ立防止剤..... 3,000 ppm
3. カラギーン (および塩)乳化剤, 安定剤, 濃化剤, このような使用が認められない規格食品は除く..... —
4. 脂肪酸, 乳酸エステル.....広範囲の食品の乳化剤, 可塑剤..... —
5. 脂肪酸のグリセリン乳酸エステル.....食品中の乳化剤, 可塑剤.....必要な効果を与えるまでの充分な量
6. 加水分解したレシチン.....使用を許可されない規格食品中を除き, 乳化剤..... —
7. オキシプロピルメチル繊維素.....乳化剤, フィルム成型剤, コロイド保護剤, 安定剤, 停止剤, 濃化剤..... —
ただし, 菓子および使用不許可の規格食品中は除く
8. ポリオキシエチレン (20) ソルビタントリステアレート
.....ケーキ中の乳化剤, 単独で..... 3,200 ppm
.....ケーキ中の乳化剤 4,600 ppm のポリソルベート 60 とともに
..... 3,200 ppm (合計 4,600 ppm)
.....植物油の表面を弾力性をもたせるための乳化剤, 単独で..... 4,000 ppm
またはソルビタンモノステアレートとともに, または
ポリソルベート 60 および牛乳またはクリーム製品中
.....冷凍デザート中の乳化剤, 単独でまたはポリソルベート 60 とともに
..... 1,000 ppm
9. ポリオキシエチレン (20) ソルビタンモノオレート (ポリソルベート 80)
.....ピクル中の溶剤, 分散剤..... 500 ppm
.....薬味入りグリーンピースカン詰中のジル (せりに似た植物)
油中の溶剤, 分散剤..... 30 ppm
.....乳化剤, 冷凍デザート中, 単独でまたはポリオキシエチレン
(20) ソルビタントリステアレートとともに..... 1,000 ppm
.....乳化剤非基準化食品用のショートニング中..... 10,000 ppm
.....ゼラチンデザートミックスの分散剤として..... 820 ppm
.....家畜の脱羽用沸騰水の湿潤剤..... 175 ppm
.....油性ビタミンの溶剤, 分散剤..... 1 日のビタミン投薬量中 300 mg
1 投薬量が 30,000 I.U. より含量の多いビタミンAは 500 mg
.....イースト消ホウ用..... 40,000 ppm
.....イースト中..... 4 ppm
.....食塩製品の表面剤..... 10 ppm
.....食用油の乳化剤として特に指定された食治療用食品中
..... 1 日の摂取量として 360 mg を越えぬこと
10. ポリオキシエチレン (20) ソルビタンモノステアレート (ポリソルベート 60)
.....乳化剤, 植物油の表面を弾力性をもたせるためのもの, 単独
またはソルビタンモノステアレートとともにまたはポリオ
キシエチレン (20) ソルビタントリステアレートとともに..... 4,000 ppm
.....乳化剤, ケーキおよびケーキミックス, 単独で..... 4,600 ppm
.....乳化剤, ケーキおよびケーキミックス中ソルビタンモノステ
アレート 6,100 ppm とともに..... 4,600 ppm (合計 6,600 ppm)
.....乳化剤, ケーキおよびケーキミックス中ポリオキシエチレン
(20) ソルビタントリステアレート 3,200 ppm とともに
..... 4,600 ppm (総計 4,600 ppm)

(表-2 つづき)

.....乳化剤，氷ケーキ充てん物の.....	4,600 ppm
.....乳化剤，非基準化菓子コーティング用単独で.....	5,000 ppm
.....乳化剤，非基準化菓子コーティング用ソルビタンモノステアレート 10,000 ppm とともに.....	5,000 ppm (総計 10,000 ppm)
.....砂糖菓子のコーティング中不透明さを増すためのもの.....	2,000 ppm
.....乳化剤非基準化食品中のショートニング中.....	1,000 ppm
11. プロピレングリコールアルギネート.....	冷凍デザート中の乳化剤，安定剤，濃化剤（使用を禁じられた規格食品は除く）..... 5,000 ppm
12. ラウリル硫酸ナトリウム.....	乳化剤，卵白製品中，固体卵白中，冷凍および液体卵白中..... 125 ppm
13. ソルビタンモノステアレート.....	乳化剤，植物油の表面の弾力をもたせるもの，単独またはポリソルベート 60 またはポリオキシエチレン (20) ソルビタントリステアレート..... 4,000 ppm
.....乳化剤，ケーキおよびケーキミックス中，単独またはポリソルベート 60，4,600 ppm とともに.....	6,100 ppm (合計 6,600 ppm)
.....乳化剤，基準化されていない菓子のコーティング，単独で.....	5,000 ppm のポリソルベート 60 とともに..... 10,000 ppm
14. ステアシル-2-乳酸.....	乳化剤，非イースト発酵ベーカリー製品..... 3,500 ppm
.....乳化剤，同上製品中のショートニング中.....	ショートニングの重量の 3%
15. ステアシルモノグリセリジシレート.....	ショートニング中の乳化液，安定剤.....
16. コハク酸モノグリセリド.....	ショートニング中の乳化液..... 30,000 ppm
.....ドウ調製用.....	5,000 ppm (粉中)
17. プロピレングリコール脂肪酸モノおよびジエステル.....	必要な効果を与えるまでの充分な量
18. エチル繊維素.....	ビタミン，ミネラル錠剤用結合剤，充てん剤またはコーティング成分.....
19. アセチルモノグリセリド.....	必要な効果を与えるまでの充分な量

て製造時における乳化工程に際して必ずしも乳化剤を必要とはしなくなっている。しかしながら，モノグリセリドが貯蔵中の水滴分離を防止すべき乳化剤として 0.2% 程度が使用されており，さらにマーガリンを調理用を使用する場合の水はね防止，あるいはアワ立ち防止剤としてレシチンが 0.1~0.3% 程度用いられている。水はね防止剤としては Harris³⁾ などの推賞するモノステアリンスルホアセテートなどもあるが

レシチンで十分に目的を果たしている。マーガリンの場合，水はね防止の観点からは乳化は細かいことが望まれるが，一方あまりに細か過ぎる際には食味感覚にも影響し，適当ではないのでおのずとその限界があり，乳化剤の使用に当たって考慮が望ましい。Sambuc⁴⁾ はマー

表-3 マーガリンの乳化と性状

分散水相粒の径 (μ)	含有量 (%)	マーガリンの性質
<1	80~85	重い脂肪味濃厚，グリージーな食味
>3	なし	微生物の繁殖防止
1~5	95	
5~10	4	軽い食感を得る
10~20	1	
30~40	1% 以上含有	風味改良，保存性減少，分離の危険，耐微生物性危険

ガリン中の水滴の分散に関して調べ，水滴が大きく十分に分散していないと微生物が繁殖しやすくなると報告している。

表-3 はマーガリンの乳化と品質の関連を示す。

マーガリンは分散水相の大きさによってのみならず，乳化の型を界面活性剤の利用と工程の考察により変型することによってレオロジー的性質，食感などを改良することも可能で従来のマーガリンの W/O 型マーガリンとはまったく逆の O/W 型乳化可塑性油脂⁵⁾，あるいは二重乳化型マーガリン⁶⁾ (O/W/O 型) などを製造し得，それぞれ乳化可塑性油脂の特徴を適用した用途が開発されている。

Brown⁷⁾ はピーナツバターにモノグリセリドを安定剤として使用し，かたい感じ (stickness) を減少させダ液との混合を容易にする効果があると解説している。

ショートニングにも多くの乳化剤が混合使用されているが⁸⁾，この場合はショートニングを製造するための条件ではなくして，ショートニングを使用してケーキなりパンへの使用上の効果を考えて配合されているものであるから，それぞれ利用工業での機構を合わせて論ずる方が妥当であろう。パウンドケーキ，レヤーケーキなどのように油脂を生地中に配合するケーキの場合はショートニングの製造時，生地混合工程中に油脂に抱き込まれる気ホウ，すなわちクリーミング性と乳化剤によって焼成ケーキの巣立ち，容積に大きい影響を及ぼすもので，その状態は 図-1 によって理解することができる。

したがって，乳化剤の効果はきわめて顕著に現われる

図-1 ケーキ生地中の乳化状況

表-4 モノグリセリド入りショートニングのケーキ焼成試験

	普通ショートニング	モノグリセリド 6% 添加ショートニング
生地比重	0.888	0.885
生地状態	カードリングを起こす	きわめて軟かく滑らかである
ケーキ外観	やや均質性に欠く	均せいのとれた型
焼き上りの目方容積	157.5 g 345 ml	168.8 g 430 ml
食味	ねっとりして口中でだんご状	味、口当たりよく軽くできている
内相	目がつんで巣立ち不均一	色調白く巣立ち良好

もので、モノグリセリドを添加したショートニングの効果はパウンドケーキに用いた場合 表-4 より明瞭である。

近年、ケーキの連続製造方式、あるいは迅速製造の要望から従来の可塑性型のショートニングでなくて液状または流動状のショートニングがクローズアップされてきたが、このような状態になるとショートニングにクリーム性を頼れず、抱気剤として界面活性剤の利用が考えられ、数件の特許⁹⁾が出願されているがいずれも一長一短がある。ケーキへの乳化剤としてモノグリセリドをショートニングに添加する場合の種類、添加量などは、Mack¹⁰⁾ などにより詳述されている。Kuhrt¹¹⁾ はケーキの容積については不飽和脂肪酸をもった油脂からのモノグリセリド使用が効果的であると報じ、Mackey¹²⁾ などはバターとの併用によるケーキへの効用を記載している。Pratt¹³⁾ らは油脂を配合するケーキにはケーキ全量に対してモノグリセリド 0.7% あるいはソルビタンモノステアレートまたはモノパルミテートを 0.28% とポリオキシエチレンソルビタンモノステアレートあるいはパルミテート 0.07% との混合物の使用を推め、ケーキの巣立ち、均一性、容積を増大し、柔軟性の改良に効果的であるとしている。Young¹⁴⁾ などの乳化剤は β -プロピオラクトンと脂肪酸あるいは脂肪族アルコールとの反応物でこれを 20% 以下ショートニングに添加することによりケーキの柔軟度と容積の増大を計っている。

キャラメルにも乳化剤の効用が認められ¹⁵⁾、歯でかむ

際のチューイング性を改良し、製品の切断などの作業、機械性が改良される。乳化を細かくすることは夏期における保型上にも効果が認められており、Pratt¹⁶⁾ らはモノグリセリド 0.5% あるいはソルビタンモノステアレート 0.4% とポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート 0.1% の組合せを推薦している。

またキャンデー類はキャラメルより煮つめ温度が高いものが多く (130~150°C)、とくに油脂を含むものについてはモノグリセリド、ソルビタンエステルのみでは添加油脂の分散が困難であったが、ショ糖エステル (HLB-7~13) を添加することにより著しく改善されるという。またキャンデー類のショートネスを増加し、新しいタイプのキャンデーを作ることができる^{17), 18)}。対油 5~20%、製品当たり 0.4~1.5% 程度で乳化脂を作るか、または油脂を使用しないキャンデーでは濃厚溶液としておいて、冷却工程直前に加え、充分混合するのがよい。

このほかにも油脂を乳化する食品には、ほとんど乳化剤が使用されている。天然の界面活性剤を有する物質はその配合時において重要な役割を演じ、マヨネーズの製造におけるカラシ、卵黄のごとくである。卵白の乳化力は卵黄のわずか 1/4 程度¹⁹⁾で、Robinson²⁰⁾ は冷凍卵黄は安定な乳化物を作るのに効果があるが、輸送の場合に不安定になることを報じている。乾燥卵黄もよい乳化剤として使用でき、最初 pH 8.6 程度のアルカリ性の水中に分散させるととくにその効果が大きいとの報告²¹⁾もあり、Epstein²²⁾ はグリセリン、酢酸を含有するサラダクリームに適した特殊な卵黄を調製している。

卵黄の界面活性物質はおもにレシチンとコレステリンであり、レシチンは O/W 型に、コレステリンは W/O 型エマルジョンに好適な乳化剤である。Corran²³⁾ は 50/50 の O/W 型エマルジョンが W/O 型に反転するのはレシチン/コレステリンが 8:1 以下になったときであると報じている。さらにマヨネーズの乳化および安定化には、カラシ粉の添加効果も重要であり、カラシ粉は微粉末のものの方が乳化力が強く粗粉末では十分な効果が出ないといわれている²⁴⁾ (表-5)。

乳濁したジュースの製造に米国の例としてポリオキシエチレン脂肪酸エステルのような界面活性剤がエッセンスフレーバーの乳化分散剤に利用され、乳化の光学的性質をたくみに利用している。乳化香料の作成については

表-5 カラシ粉の乳化力

微粉末カラシ粉	0.17% 以下	W/O 型
"	0.7%	W/O 型になりやすいが不安定
"	1.25%	型が不定で不安定
"	1.7%	O/W 型になりやすいが不安定
"	2.1% 以上	O/W 型
粗粉末カラシ粉	1.7% 以下	W/O 型
"	5.9%	型が不定で不安定

Saul²⁵⁾ らが報告している。乳化型であっても必要あれば透明性のフレーバーエマルションも作成可能で Whitmore, Linehan²⁶⁾ らは食用フレーバーとして数種の芳香精油エマルションの透明性を検討している。そのほかオレンジ油, レモン油, グレープ油の乳化には, ショ糖モノパルミテート, ステアレートなどのショ糖エステルが他の乳化剤に比較してすぐれており²⁷⁾, ジュースクラウディーへの利用も良好である^{28), 29)}。Sohultz らは加熱溶解させた糖類に精油を添加し, 固化後粉末化する粉末香料の製造法において, 製造中および製品保存中の香料の保留にショ糖ジパルミテート³⁰⁾, レシチン³¹⁾の 0.1~5% 添加が有効であること。また乳化香料を経て糖類中に精油を含有させる粉末香料の場合には, ショ糖モノパルミテートが有効なこと³²⁾を報告している。

天然精油の可溶性には界面活性剤の HLB 値が少なくとも 10 以上であることが必要であり高いほどよい。ショ糖エステルでは HLB 値不足がみであり, ポリオキシエチレンソルビタンエステル系のものがよい³³⁾といわれているが, 一般にフレーバーやエッセンスは油の溶解性を高める関係から 70~85% のアルコールを含有している。このような濃度でも透明性を得るためにはかくはんしたり, ロ過しなければならず香料の一部はロスする, そこである程度の親水性をもった乳化剤を使用して, フレーバーやエッセンスを透明型あるいは乳濁型のエマルションを調整して使用しなければならない。水に入れても透明性を得るためには香料精油の数倍の乳化剤を用いねばよく, 乳濁分散型では乳化剤使用量は少なくすむ。

しかし, 乳化剤の作用やアルコールによる可溶化は補助的な手段でもあるため, アルコールの低濃度と乳化剤の適量組合せによるバランス調整がよく使われる。このような場合は乳化剤の使用によってかくはんやロ過工程が除去できる。フレーバー分散を可溶化透明型と乳濁乳化型とに分ければ, 前者はコーラ, クリームソーダなどであり, 乳濁型はオレンジジュースが該当する。

チーズの乳化関係については Faivre³⁴⁾ の研究があり, とくにソフトチーズ (Camembert, Bric, Belphase など) の製造に当たって, ミルクに対し 0.05~1.0% に当たるショ糖エステルまたはショ糖エステルモノグリセリド混合物を 0.1~5% の水溶液として加えることにより, ミルクからの沈殿量が多くなり, ソフトチーズの安定性が向上し, フレーバーの増強が促進されるという。カードがよりむらなくでき, カード中のアワの混入が減り乳ショウへのカード混入が防げチーズの収量が増加するといわれている³⁵⁾。

インスタントカレー, カレールウは油脂を大量に含有しており, 油の乳化分散が良好かつ安定で食味のよい製品とするためには, ショ糖エステル, モノグリセリド, ソルビタンエステルなどが乳化剤として不可欠であり,

ほとんどのカレー製品に用いられている。添加量は対油 1~3% 程度である^{36), 37)}。

調味料のうち, 含油しょう油や含油ソース^{38), 39)}, 含油粉末調味料⁴⁰⁾, ドレッシング, マヨネーズ用粉末食酢⁴¹⁾などの乳化剤として, 各種の食用界面活性剤が単用または併用で使用される。このほかに親水性のショ糖エステルを微量添加したしょう油は表面に黒色などの浮上物を生じにくくなり, また甘草エキスをかび止め剤が原因となって起こるしょう油の浮遊物防止にもショ糖エステルが有効であるといわれる^{42), 43)}。またソース類の沈殿防止にもショ糖エステルの使用が有効であり⁴⁴⁾, 実際に使用している。

また, かまぼこ, ちくわ, 魚肉ソーセージなど水産練り製品への界面活性剤の利用効果は,

- 1) 副原料として用いられるデンプンの老化を防止し, デンプンの腰を強くする (ジェリー強度の増加)。
- 2) 包装かまぼこなどのフィルムはく離性を向上させる。
- 3) カッ変を防止する。
- 4) 焼ちくわの棒ぬきが簡単になる。
- 5) 焼きもののこげつきを緩和する。
- 6) 魚肉ソーセージの油分の乳化分散を向上し, 官能的にすぐれた製品となる。

などである⁴⁵⁾。モノグリセリド, ショ糖エステル, ソルビタンエステルを播漬時に水分散液として 0.1~1% 加えて用いるが, 添加方法がわずらわしいため, モノグリセリドの水分散性改良品, モノグリセリドと油脂配合品, モノグリセリドとショ糖エステルのペースト状配合品などが使用されている。ショ糖エステルは包装かまぼこのはく離剤として特に有効であり, すり身当たり 0.1% を水溶液として添加するとよい。しかしながら, 水産練り製品は比較的地方色が大きな商品で, 処方も多様であり, 乳化剤はどの製品にも一様に有効というわけにはいかないことが多いし, また添加のやりかた (たとえば, 多量に加え過ぎた場合など) によってはかえって逆効果を示す場合がある。

つぎに肉製品に対しては乳化剤はあまり利用されていないが, ソーセージ, プレスハムなどの保水性を向上し, またレバーペースト, ボローナソーセージ⁴⁶⁾のような油脂含量の多い製品の油の分離防止のため, 乳化剤として充分有効に使用される可能性がある。ショ糖エステルを, 単独またはポリリン酸塩との併用でピクルスまたは調味液に 0.04~0.3% 添加して使用すると, ハム, ソーセージ⁴⁷⁾, 魚, 鯨, 牛肉カン詰め⁴⁸⁾の保水性を向上し, 経日変化による食感の低下を防止するのに有効であるという特許も出願されている⁴⁹⁾。

最近話題になっている大豆タンパクなどから製造され

る人造肉(紡糸タンパク製品)は加工上、油脂、調味料、香辛料を加える必要があり、これら添加物の均一な分布を形成させるために各種の乳化剤が利用される⁴⁹⁾。

その他、食品用グレース剤としての利用も多く畜肉、魚肉など鮮度の低下しやすい食品について、酸化、水分の蒸発、腐敗などを防ぐ目的で、コ料、油剤などの各種のグレース剤が発達してきている。かまぼこ、ソーセージ、はんぺんなどの防腐用のグレース剤として、ショ糖エステル、親水性のソルビタンエステルなどの1~20%水中分散液とし、ホモゲナイズしたものが有効であるといわれる⁵⁰⁾。また魚類のグレースには酸化防止剤が用いられるが、BHA、BHT などフェノール系の薬剤は水に難溶性なため、乳化剤を配合して水中分散性を与えた製剤⁵¹⁾が用いられている。このほか2~3の油性グレース剤の水中油型(O/W)乳化剤としても利用されている^{52), 53)}。

また、外米、古米の栄養強化と味覚向上を計る目的で丹羽ら⁵⁴⁾は乳化剤にモノグリセリド、ソルビタンエステルなどを用い、カルボキシメチルセルロース(CMC)、アルギン酸ナトリウムなどを安定剤として併用し、さらにビタミン類を添加乳化した乳液(O/W型エマルション)を穀粒に吸着させている。この種のものはすでに市場にも出ており、食味、光沢、精米での歩留りなどの向上が認められ、胴割米が少なくなるともいわれている。

3 起Howard剤としての利用

ケーキの中で油脂を混入しないスポンジケーキ、エンゼルケーキ(最近は風味改良、老化防止などの観点よりサラダ油などの液状油が添加される傾向にある)などに界面活性剤を利用することは、起Howard剤としての効果をねらうものであり、ケーキ製造の際の混合方法も簡素化するなどの利点も誘導される。

この種の界面活性剤としては、タンパク系のペプチド類とモノグリセリドなどのような脂肪酸エステル化合物が主体のものに分かれる。

前者は、動植物タンパク質を弱アルカリで分解する方法⁵⁵⁾などがあり、また冷凍卵の多くがケーキに使用されるところでは、生卵は対し起Howard性の低減を補うためにクエン酸とイソプロピルアルコールのモノエステル⁵⁶⁾など微量を添加して起Howard性の増大を計ったり、トリアセチン0.1%を添加してアワ立て時間の短縮を計ったりする方法が考案されている⁵⁷⁾。

一方後者では、Johnston⁵⁸⁾がソルビタンモノエステルおよびポリオキシソルビタンモノエステルを起Howard剤として利用し、ケーキ容積の増大と柔らかいケーキを作るのに効果的なことを報じている。このさい、ケーキの材料混合手順も界面活性剤の使用に影響するもので、モノ

グリセリドを用いてこの間の関係をHarper⁵⁹⁾は記載している。そのほかケーキへの起Howard剤としての応用文献は、Cressey⁶⁰⁾、Coppoch⁶¹⁾ら枚挙にいとまがない。

モノグリセリドの α 型結晶は通常不安定で β 型であるが、モノグリセリドのベーキング性能、すなわち起Howard剤的な役割は α 型の方が好ましい。この点Kuhrt⁶²⁾らは16~20の炭素数を有する飽和脂肪酸のモノグリセリド30~60mol%にプロピレングリコール脂肪酸エステル40~65mol%を混合し、モノグリセリドの結晶を α 型変性体に保つエステル混合物の結晶を結合結晶(conjoined crystal)と呼び、アワ立ち型のケーキにも水に対する分散性もきわめて良好で、またこれらの部分エステル混合物にソルビン酸を添加することによりカビ止め効果および水への分散を効果的にすることを知見に、これを含有した結合結晶はスポンジケーキのようなアワ立ち型ケーキの容積や巣立ちを著しく改良すると述べている。

国内にも昭和37年ころからモノグリセリド、ショ糖エステル、ソルビタンエステル、ソルビットなどを配合したスポンジケーキ類の起Howard剤が開発され、今日では約10の銘柄(リスホッピー、ニットーSP、ハイアップなど)が年間約2,000t製造販売されており、洋菓子作りにはほとんど不可欠の原料となっている。これら起Howard剤については、すでにいくつか報文^{63)~67)}もあるが、その組成は蒸留モノグリセリド5~30部、ソルビタンエステル0~15部、ショ糖エステル5~20部、レシチン0~10部、ソルビット30~40部、そのほかエチルアルコール、プロピレングリコール、グリセリン、水などからなり、親油性の乳化剤を親水性の乳化剤および可食性の溶剤によって水中に可溶化し、ソルビットなどにより安定化したものである。作用効果はケーキバターの気-液界面における表面張力を低下させて、発Howardを促し、できたアワの膜面に乳化剤が配列することによって膜面を強固にし、発Howard性を増強するためにバターの安定度が向上するものと考えられ、ケーキバター当たり1.5~2.5%の使用ででき上りケーキのポリュームが10~20%向上する。

また他方、油脂を使用するケーキの製造にあっても、近年注目されてきている液状ショートニング(liquid shortening)あるいは流動ショートニング(fluid shortening)にあっては、従来の可塑性ショートニング(plastic shortening)におけるクリーミング性は期待できず、これに代わって起Howard剤(aerating agent)を界面活性剤に探索することが開発されつつある。この場合ケーキバター中における抱気状況は図-1の可塑性ショートニングのそれとは異なり、水相中に分散した気Howardはその回りを微細の乳化分散脂肪球に吸着されているような型をとっている。

モノグリセリド、ジグリセリドの乳化剤は 1930 年ころより使われており、クリーミング性を非常に改良してきた。その後も多くの界面活性剤が現われ、

Lactated esters of monoglyceride

Diacyl tartaric acid esters

Propylene glycol esters of fatty acids

Polyoxyethylene sorbitan esters

Sorbitan esters of fatty acids

などによってクリーミング性は固体脂に依存することは少なく、固体脂 20~30% に対し 10% 程度の界面活性剤で代替でき性能もよいのが開発されている。

一般にこのクリーミング性から進んで、バター中に形成されるアワについても大切な問題である。このアワがケーキのセルとなるので、ケーキの強さ、張力、容積、きめ、型などはアワのサイズ、分布、膨張、移動、膜の浸透性、安定性に影響を受ける。

通常、微細なアワほどその内圧は大きく、アワの数が少ないほど個々のセルは大きくなり、ケーキのきめはあらかる。顕微鏡観察によれば、バターの放置時間につれてしだいに大きくなる。乳化剤を有効に利用しているものほど、アワの安定性のよいことがわかる。統計的なデータからは、アワに抱き込まれた空気量、大きさ、分布、アワの数などの最適特性は平均アワの大きさ約 45 μ 、均一な気ホウ球、標準偏差 <1.7、生地 1g 中の気ホウ数約 25×10^6 、オーバーラン約 175% という結果⁶⁸⁾も出ている。アワは一定の粘度をもつ液体中ではアワの上昇速度はアワの半径の 2 乗に比例し、粘度に反比例することにより、バターの粘度もクリーミング性と合わせてケーキ製造上の重要な問題である。

最高のクリーミング性効果を得るには、各乳化剤系のバランスが必要で多くの場合乳化剤単独では不十分である^{69), 70)}。この場合クリーミング性能のすぐれた乳化剤と補助的な役割を果たすものとに分類できる。

前者に属するものとしては乳酸、クエン酸、酒石酸、マレイン酸系のオキシ酸のエステル類、モノグリセリド、プロピレングリコールなどのエステルがあり、後者の補助剤として効果のあるものとしてクエン酸とプロピレングリコールと高度飽和脂肪酸モノグリセリドとの反応生成物⁶⁹⁾とか、ステアシルモノグリセリドシトレート⁷⁰⁾などがある。この内近年特に開発のめざましい乳酸エステルは、乳酸の反応基として OH, COOH 基を持っているので、脂肪酸、グリセリン、乳酸の mol 比、反応条件によって反応生成物はきわめて複雑多種である⁷¹⁾。

Fett⁷²⁾は乳酸エステルをカラムクロマトグラフィーで 4 区分に分け、それぞれのホワイトケーキ試験の結果、グリセリンに 1 個の脂肪酸と 2 個の乳酸が付加し、2 個の遊離の OH 基をもつものがよく、かつその OH 基

がグリセリンにより乳酸であるものの方が効果的であると報告している。

以上の液状ないし流動ショートニングはベースの油を 100% とした界面活性剤の組合せであるが、水を混合し水中油型に乳化することによって生地への分散性を向上し、かつ起ホウ性を付与したのもすでに市場に出回っている⁷³⁾。このような O/W 型起ホウ性乳化油脂も一般のショートニング類と同様、その起ホウ性はレオロジー特性に由来している。一般に油脂のクリーミング性による生地の比容積(比重の逆数)とケーキ容積の関係はつぎの図-2 のように直線的な比例関係がある。

図-2 生地とケーキ容積の関係

ここで大切なことは、油脂のクリーミング性が温度によって著しい影響を受けることである。油脂は温度によりレオロジー特性が変わり、起ホウ性はこのレオロジー特性に負うところが大きいから、使用される油脂は広範囲の温度にわたって良好なクリーミング性を持続することが望ましい。このことは温度による影響として使用されるショートニングの温度履歴もクリーミング性に重要な影響を及ぼす。したがって使用前マーガリン、ショートニングの保管温度に留意することが大切である。この点、O/W 型の油脂はごく少量の水で細かい油粒子をおおった形態のものであるから、外相の水が凍結しない限りレオロジー特性は変わらずクリーミング性も温度による影響をまったく受けず、またケーキバターと同じ乳化型であるため、バター中への分散性にすぐれきわめて短時間でホイップし、安定性もケーキボリウムも好ましい評価を得ている。

また Geisler⁷⁴⁾はモノグリセリド、ソルビタンステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレートの組合せによって乳化起ホウ性流動油脂を調べて、動物性油脂は植物性油脂に比べ流動性を失いやすいこと、ソルビタンモノステアレートは製品の粘度を増し、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレートは流動性を向上させる作用のあることを示している。製造法は界面活性剤を油相に溶解して油脂とほぼ同量の水とを別々に 55°C に加熱しておき、油脂中に水をかくはんしながら加え、ホモジナイザー (2,000~2,500 lb/in²) を通じて乳化させたものである。安定性は油脂の性質、ソルビタンモノステアレート/ポリオキシエチレンソルビタンモノ

ノステアレートの比率および量、モノグリセリドの性質と量の3要因に影響され、ソルビタンモノステアレート/ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレートが1.5以下、30/70が最適で合計3.5%を加え、モノグリセリドは5~6%を加えるのがベーカリー用には好適であるとしている。

アイスクリームに界面活性剤を利用することは、乳化および起ホウ的な作用によって製品を乾いた状態にする効用が認められている。Jracy⁷⁵⁾はポリオキシエチレンステアレート、モノグリセリドなどを用いてアイスクリームへの影響を調べ、ポリオキシエチレンステアレート0.03%添加によってホイッピングする時間を1/3に減少し組織の改良されることが認められている。Arbuckle⁷⁶⁾は界面活性剤の氷の結晶、空気アワの大きさ、組織への影響を観察し、過剰乳化はかえって口どけを悪化し、アイスクリームがママコのある溶け方をしてよくないと報告している。

アイスクリームには現在、モノグリセリドがもっとも多く利用されているが、不飽和酸モノグリセリドは乾燥性、抱気速度、低いオーバーラン、重い感じのボデーを助長し、飽和酸モノグリセリドは逆に抱気性は遅いがオーバーランが高く、抱気性の軽いボデーを作る傾向がうかがえる。なお、アイスクリームの乳化と乾燥性についての理論的説明は近年Keeney⁷⁷⁾らによって提案されている。ホイップドクリーム製造に際しても界面活性剤がアワ立ち促進的作用として利用される。この場合にはホイップの初期段階にてアワ立ちを加速し、かつ腰のある状態に適当にホイップさせるような界面活性剤が要望される。Reid⁷⁸⁾らは粉乳を6%添加することを推めている。

マッシュマロの場合も起ホウ的作用が必要であって通常卵白や他の界面活性剤が利用される。

野菜、果実の乾燥食品製造工程に水の蒸発効率を上げる目的から、界面活性剤の利用が最近開発されつつある⁷⁹⁾。すなわち、リンゴやモモのような多孔質の果実を乾燥する前に界面活性剤で処理すると、乾燥の初期段階(定常速度期間)における乾燥速度が速くなることが判明した。しかし、野菜類や種なしブドウでは効果なく、またいずれの場合も乾燥の後期(速度減衰期)では効果がなかった。

米国農務省西部研究所の開発したフォームマッドドライン法⁸⁰⁾は従来の乾燥法に比し、乾燥能力の増大、製品も多孔性にさせることによって速溶性を改良するなどの利点より注目をあびている。本法はコーヒー、果実ピューレー、果実野菜ジュースなどの乾燥においてホウマツ安定剤(foam stabilizer)として、モノグリセリド、ショ糖エステル、ソルビタンエステルなどを、タンパク質やメチルセルロースなどとともを用いると有効である

とし、乾燥前にあらかじめアワ立たせたものを得るために使用することを絶対条件にしている⁸¹⁾。

4 アワ立ち抑制剤としての利用

先述の作用とはまったく逆に製造工程中のアワ立ち現象を抑制する場合にも界面活性剤の応用例を見ることができ、このような作用に界面活性剤を選択する場合、乳化剤として選択する場合よりさらにトライアンドエラーに捜さねばならない、アワ立ち抑制作用はそれぞれ特別な場合があるからである^{82), 83)}。しかし、一般にアワ物質に不溶性の物質であることが必要である。

食品関係に使用されるアワ抑制剤は一般に親油性の脂肪酸エステル類が多いが、最も効果的なものはシリコーン製品であろう。

牛乳を真空濃縮してコンデンスミルクを製造する場合に、アワ立ちが激しく作業上の能率を低下させるが、モノグリセリド、ソルビタンモノステアレートの添加は起ホウの抑制に効果的なことが確かめられている⁸⁴⁾。モノグリセリドではステアレートがアワを安定化するが、一方オレート、リノレートはアワを不安定にするのでジュースの濃縮工程に0.5%の不飽和蒸留モノグリセリドの添加により、実験室的には好結果が得られており⁸⁵⁾、酵母の製造、ペニシリンの発酵などにモノおよびジグリセリドが消ホウ剤として用いられている⁸⁶⁾。

このほか一見無縁にみえる日本古来の伝統的な食品である豆腐にまで及んでいる。豆腐は水に浸セキした大豆を摩砕し蒸留したのち、圧搾して分離した豆乳に硫酸カルシウムなどの凝固剤を添加して作られること⁸⁷⁾。また歩留まりが向上し、製品のキメ、光沢がよくなり食感を改良することなどである⁸⁸⁾。

界面活性剤としては、モノグリセリド(蒸留品)、モノ、ジグリセリド混合物、ショ糖ジエステル、ソルビタンエステルなどが単独または混合して用いられ、添加量は消ホウのみを目的とする場合は豆かゆに対し0.005~0.03%、その他の効果を期待する場合は原料大豆に対し0.1~2.5%を水にホモゲナイズして豆乳に加えて用いるが、この場合、直接豆かゆに加えれば消ホウの効果もあわせて利用できる。

これらの親油性界面活性剤を添加した豆腐は保水性がよく、しかも食感をそこなうことがないので、収率も10%程度は向上させることができるといわれている⁸⁹⁾。現在豆腐にはモノグリセリドを主体として年間数百tが使用されているといわれている。

5 湿潤剤、分散剤としての利用

チョコレートは油相中に砂糖およびココア固形物が微粉体の懸濁している系であるが、レシチンは油溶性の湿潤剤として加熱したチョコレート塊中の固体微粒子間の、

凝集を低減し、粘度を低下させる作用をもち、高価なココアバターを多量使わなくても砂糖を多量混合することを可能にする⁹⁰⁾。

これは界面活性剤が固体粒子の表面に吸着されてできる層によって相互の引力的な表面力に影響しているものと解される。レシチンはまた、チョコレート中の油脂の結晶に対して分散的作用を有しチョコレートの表面に生じるブルーミング現象を抑制する効果を有している、ブルーミング抑制剤としては、このほかグリセリンおよびイノシットの脂肪酸エステルとポリオキシエチレンの脂肪酸エステル⁹¹⁾、ソルビタンモノステアレートとポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート⁹²⁾などがある⁹³⁾。

チューインガムはエステルガム、天然ガム、可塑剤などの親油性成分とポリ酢酸ビニル、砂糖、ブドウ糖、水あめ、色素、香料などの親水性成分およびタルク、炭酸カルシウムなどの充テン剤を加熱混合して製造されるのであるが、元来混ざりにくいものを均一に混合するために界面活性剤の使用が有効である。界面活性剤使用の歴史は浅くここ 10 数年のことであって⁹⁴⁾、単に作業性を上げる目的のみならず、歯つきの防止また弾性をおさえ、ガムに柔軟性と可塑性を与え、チューイン性を改良する効果がある。従来から主としてモノグリセリド、ソルビタンエステルがガムベースに対し 1~数 % 使用されている。最近ではショ糖エステルが柔軟性、可塑性の向上および風味への好影響の点でかなり用いられるようになっており、HLB 価 5~7 の製品は中程度の柔軟性を与え、HLB 9~11 の親水性のものはガムの柔軟性を大幅に増加させる。

従来はガムの着色には油溶性の色素が用いられていたが、今日では油溶性の色素はほとんど禁止されており、ガムに水溶性の色素を用いるには、ソルビタンエステルを加熱溶解し、これに水溶性色素をそのままか、または水溶液として加え、均質化して固化したのち、粉末としたものをチューインガムに加えると、水溶性色素はパラエチーがあるので、任意の着色が得られ、しかも色素の溶出も少ないといわれている⁹⁵⁾。

インスタントココア、脱粉などに界面活性剤を利用して、粒子の分散性を高め沈降速度を押さえる利用は数多くある⁹⁶⁾。

粉乳の製造に当たって界面活性剤を利用し、品質を高めることが行なわれている。従来粉乳を水に溶く場合に経験するところであるが、まわりが湿って内部がほぐれず水に浮く塊になってしまう。数 min、激しくかくはんするとやっとのことで塊がくだけて、粉乳が溶け始める。このような粉乳の性質を改善し、すぐに湿りすぐに沈殿する粉乳を製造するのに界面活性剤が湿潤分散剤として効用される。このような粉乳の易溶化と変わり牛乳

を粉末化する前に界面活性剤を牛乳に添加する方法がある⁹⁷⁾。オランダの Sjollem⁹⁸⁾ の考案した方法は、粉乳あるいは粉状ミルク製品に 0.2~4% の無水界面活性剤を混合する方法である。かれの説明によると、界面活性剤を添加すると、各粉の粒子のまわりに連続する層が形成され、この層が一方で各粉末粒子の湿りを促し、他方では粒子中に水の浸透するのを遅らせる。こうした二つの作用によって粒子は水と作用し膨潤し固まる場合よりも、はるかに早く湿りを帯びるのである。それゆえに粒子はただちに沈殿してすぐ分解し始める。界面活性剤は各粉乳粒子の面に点として存在すればよいのだから、こうした即溶作用を得るための界面活性剤量はごく微量で充分であるとされる。また使用する界面活性剤としては、

- 1) 普通の温度で液体のこと、たとえばオレイン酸
- 2) 液体油を半分ないし 8 倍の量加えると液状になるもの、たとえばグリセリンモノラウレート
- 3) 粉乳と界面活性剤とを処理前に界面活性剤の融点以上に加熱し、処理後再び冷却すること、これはたとえば大豆レシチンの場合
- 4) 界面活性剤を揮発性溶剤に溶かし、粉乳と混じ溶剤を再び揮発させること、以上ここにあげたどの界面活性剤に適用してもさしつかえない

などの条件をあげている。

またエバミルクの殺菌時の熱凝集防止にはショ糖エステルなどの親水性活性剤が有効といわれている⁹⁹⁾。

製糖工場においては、すそ物前糖（最終工程での砂糖の回収のため結晶カン操作）にメチルグルコシド脂肪酸エステルを微量添加すると、糖液砂糖混合物の粘度を下げる煎糖時間、結晶の分離時間を短縮することができるという報告もある¹⁰⁰⁾。

近年、米国において固形の柑橘オイルフレーバーが開発され、本品はフレーバーが安定であり取扱の簡易なことから消費が増大し注目されているが、乾燥柑橘ジュース製品では固形の天然フレーバーが必要とされ、そのためにゼラチン、ソルビット、植物ガムなどで揮発性オイルフレーバーの固定剤として可食性の炭水化物がよいと考えられるが、その必要条件是冷水への溶解性がよく、無臭で長期貯蔵中にも結晶化しないことなどがあげられる。Griffin¹⁰¹⁾ はソルビットでフルーツフレーバーを固定化することを、Schultz¹⁰²⁾ らはデキストロースやショ糖を用いてオレンジオイルフレーバーを固定化した。

Swisher¹⁰³⁾ はコーンシロップ固形物、抗酸化剤、乳化剤を用いた。その後、Schultz¹⁰⁴⁾、Talbur¹⁰⁵⁾ らの粒状化などの実用化研究がカリホルニアの米国農務省西部研究所で進められ、非常に安定な製品として商業採算に乗るまでとなり、“Perma-Stabil”の商品名で市販されるに至った。

Swisher¹⁰⁶⁾ の行なえるパイロットプラントにおける例を示せば、スチームジャケット加熱のステンレス製のかまにグリセリン 480 g を入れ、120°C に加熱したものに 4,716 g の固形シロップを徐々に加え混合し、これを 110°C に冷却し、ナトリウムスルホアセテートのモノグリセリド 84 g を分散剤として使用し、一方冷圧搾オレンジオイルに 0.05% の BHA 抗酸化剤を加えたもの 720 g を作っておき、これを先の 108°C にした混合物に静かに添加する、この半ゲル状の乳化物を二重加熱管に送り底部の細孔から 36 lb/in² の圧力で抽出し、繊維状としさらに室温または -24°C のイソプロパノール中に出す。繊維状固形フレーバーを破碎後アルコールで洗浄加熱真空乾燥する。この固形フレーバーは安定であって製造の際界面活性剤を使用することは揮発性オイルの含有量を増大させるだけでなく、オイル粒子の径を小さく一定にする分散効果を示す。この分散剤としてはレシチン、ナトリウムスルホアセテートのモノおよびジグリセリドが適当で揮発性オイルの 10~15% の添加量がよいとされている。

また Schultz らは加熱溶解させた糖類に精油を添加し、固化後粉末化する粉末香料の製造法において製造中および製品保存中の香料の保留には ショ糖ジパルミテート¹⁰⁷⁾、レシチン¹⁰⁸⁾ の 0.1~5% 添加が有効であること、また乳化香料を経て糖類中に精油を含有させる粉末香料の場合には、ショ糖モノパルミテート¹⁰⁹⁾ が有効であると報告している。

家畜飼料に最近油脂を添加して栄養的価値を高めること、また食欲を増進させ消化機能の活発化と吸収を計るため飼料フレーバーの添加が実用化され始めているが、この目的のために油脂の表面張力を低減し、飼料中に油脂および香料の分散を容易にし、飼料に湿り気を与えるために界面活性剤が油に対し 0.1% 程度添加される。

果実や野菜を油脂やワックスのエマルジョンにした膜でコーティングすることも実際に行なわれており、多くの特許がある¹¹⁰⁾。この目的は果実類の青枯れ病や水分の損失を減少するために実施されるもので、カリホルニヤやフロリダのオレンジの 75% 以上がワックスエマルジョンで実施されている¹¹¹⁾。

水蒸気やガスの発散をこのワックスの膜がおさえているのであるが、ワックス膜への水蒸気の溶解度は膜の厚さに支配されるが、これはエマルジョンの濃度次第であり平均 1~2 μ といわれている。連続した膜を形成することも重要な因子であるので湿潤性と伸展性もこのエマルジョンには必要で、普通 3~4% パラフィンロウと 0.6% 程度の鉱物油、あるいは 28% パラフィンと 8.5% ベントナイトがカーナバロウと一緒に添加され、約 18~35% の全国体を含有するエマルジョンで表面張力は 32~37 dyne/cm 程度である。

まず洗浄した果実、野菜を乾燥せず室温でワックスエマルジョンにつけ約 2 min 滴を切る、その後乾燥空气中で乾かすか、あるいは約 10 min ファン送風して仕上げるのである。Trout¹¹²⁾ はワックスエマルジョンの場合は分散粒子が 1 μ 以下でないとい透明にならないから、むしろ液状油エマルジョンがよいとしている。またこのようなコーティングエマルジョンによる保存性の向上例として、卵の保存性を高める目的でエマルジョン組成物の特許が出願されている¹¹³⁾。Romanoff¹¹⁴⁾ らは鉱物油にステアリン酸と乳酸を配合したエマルジョンで卵の外殻から処理して、卵の殻から浸透する水蒸気を約 1% 押さえることができると述べている。

エアロゾル食品の場合、エアロゾルや噴霧は普通スプレーやフレオンのような媒体液の気化による機械的作用によって作ることができる。この際界面活性剤をこれらの原料に添加することがあるが、乳化を目的として使うのではなく、エアロゾルの湿潤性やその他の特性を改良するためである。

6 結晶促進剤、結晶防止剤としての利用

油脂類のように過冷却を起こす系にあっては結晶核の界面に界面活性剤が吸着して結晶の防止作用を表わす。綿実油などから作るサラダ油にレシチンが結晶防止剤として使用される。このほか酸化重合油、ソルビットあるいは多価アルコール類の脂肪酸エステルも結晶防止剤として効果を示す¹¹⁵⁾。油脂から固体脂および液体油の分別に際し溶融状態時に界面活性剤を添加し、別収量をあげかつろ過分離時間を減少する方法がサラダ油あるいは乾性油の製造に考案されているが、この界面活性剤としてデキストリンの脂肪酸エステル¹¹⁶⁾、ショ糖脂肪酸エステル¹¹⁷⁾、グルコース、あるいはグルコノデルタラクトンおよびグルコニック酸などグルコール誘導体のエステル¹¹⁸⁾などがあげられる。

モノグリセリドの結晶を α 型に保つために、プロピレングリコール脂肪酸エステルを添加し、これを結合結晶 (conjoined crystal) と呼び起ホウ性能を改良したことは前に述べた。

練りようかんは、あんと砂糖と寒天を主原料とし、これにときには水あめ、デキストリンなどを加え煮つめながら練り上げ、型に流して固化させるものである。水あめを使用しない上物の練りようかんは流通の段階で表面に砂糖のシャリ (結晶) がでたり、また内部に大粒の砂糖の晶出がでたりする。ショ糖エステルには過飽和の濃厚糖液からの砂糖結晶を変形させる作用があり、ショ糖の結晶中にさく状に配列して結晶強度を弱めたり、結晶を微細化する作用があるため¹¹⁹⁾、ようかんやあんのシャリ防止に有効であって、広く使用されるようになっており、またようかんのチョウ度を増し、寒天の節約にな

り、粘性を減少させ、歯ざわりの改良、カッティングがスムーズになるなどの効果を有する。対砂糖 0.2～0.6% のジェステルまたはモノジェステルを仕込み時に砂糖にふるい込んで用いる。

そのほか、グルタミン酸、スクレオチドなどの複合調味料粉末のコーティング剤として、ショ糖パルミテートが防湿の目的で使用され¹²⁰⁾、また双晶、混晶の防止には、ソルビタンエステル、ショ糖エステル、モノグリセリドなどの 0.01～0.1% 使用が有効であるといわれる¹²¹⁾。

7 界面活性剤とデンプンの複合体利用

アミロースはある種の界面活性剤と複合体を作っても溶解性となり、ヨード反応を示さず¹²²⁾熱湯に入れてもゲル化を起こさなくなる。普通、コ化デンプン粒は枝分かれ分子が広がるかまたは網状構造をしており、その中にまっすぐ伸びた直鎖分子が混ざって互に水素結合か、ミセル構造を保っていると考えられている。しかしデンプン粒が適当な高分子脂肪化合物の存在下でコ化されると直鎖分子の遊離されたところでただちに脂肪酸基とラセン構造をつくり、直鎖分子の広がりを少なくして網状構造を固くしてしまう。

Schoch, Gray¹²³⁾ らによると、コ化したデンプンはあらゆる網状構造をもつが、これに界面活性剤などの長いアルキル基が加わると自由な直鎖部分はアルキル基の周囲をラセン状にとりまいた複合体（包接化合物）を形成する（図-3）。この現象はヨウ素、高級アルコール類とデンプンとの複合体形成と同様であり、アミロースと界面活性剤の複合体のラセンの1巻きは、6個のグルコース分子からなっていることが証明されている。

図-3 アミロースの脂肪酸付加物およびデンプンのラセン構造

界面活性剤によるデンプンの老化防止作用などがこのような複合体形成と密接な関係を有していることは明らかであり、少なくともパンについて有効な老化防止剤はすべてこの種の複合体¹²⁴⁾を作る。しかしいままでのところでは、複合体形成力の大小が、老化防止能の大小であるというほどの積極的な証明はなされていない。

とくにパンなどの焼成品が経日的に変化するいわゆる老化現象によって、かたく食味の劣化を呈するが、焼きあげたパンをやわらかく、かつ長時間その状態を保たせるために界面活性剤が老化防止剤（柔軟剤）として実用

されている。パンの軟化作用として各種の界面活性剤効果を示した例も多く¹²⁵⁾、またなぜこのような作用を呈するかについての機構上の論説も多く述べられている¹²⁶⁾。生地および焼成中、あるいは製品に存するグルテンおよびデンプンの水分移動に対し界面活性剤が効果的に調整する作用によって見かけの老化を防止しているとの説が多く取りあげられている。

改めて述べるまでもないことであろうが、デンプンの老化現象は Katz¹²⁷⁾ の業績以降のように考えられている。生デンプンは明りょうなX線回折像を与える結晶構造をもつが水を加えて加熱し、コ化させると結晶構造が失われる（デンプンの α 化）。これを放置すると再び結晶構造を呈するようになり、同時に酸素作用も受けにくくなってくる。この老化機構は、いったん水和されてほぐされたデンプン分子のグルコース鎖が、水素結合による橋かけ反応によって再び三次元的な構造を形成することによって考えられている。またデンプンを構成するアミロースとアミロペクチンについては、アミロースの老化がコ化後ただちに始まるのに比較して、アミロペクチンの老化は徐々に行なわれる。

このようにデンプンと複合体を作る現象はマッシュポテトの製造工程に利用され品質の向上に役立っている。すなわち、モノグリセリド（モノパルミテート）の添加により、粉末マッシュポテトを還元する場合、ノリ状になりやすい性質を防止し味が改良される¹²⁸⁾。乾燥工程にあってもモノグリセリド 0.7% 以上を添加するとき乾燥ドラムからマッシュを早く離れさす作用もあつてきわめて効果的なようである。

このほかマカロニ製造、とくにカン詰のスパゲッティ、マカロニなどがレストランで再度熱処理を受ける際、アミロースゲル形成を抑制するため穀粉に対して1～2%の純モノグリセリドを添加しておくことで適度のかたさの保持のできた食味感覚のものができる¹²⁹⁾。

さらにめん類に対する効果は生地がしまり、弾力が増強される（カン水の量を減らすことができる）。生地がべとつかなくなり、作業性が向上する。生地吸水率の向上、煮くづれ防止、ゆで水の濁り減少、歩どまり向上、製品の白度向上などが発表されている。ショ糖エステル¹³⁰⁾、ショ糖エステルとポリリン酸塩の併用¹³¹⁾で0.5%程度を小麦粉と混合、または添加水に溶いて用いたり、油脂をめん中に均一に練り込むために、油脂にレシチン、モノグリセリド、ソルビタンエステルなどを合計量で対油脂 0.7～4.5% 用い、水を加えて乳化し、小麦粉と練り合わせる方法もある¹³²⁾。また味付け即席中華めんの製法において、めんのしまりを良くし、調理後のめんに味を残さぬために、コ化前に味付けをすることが好ましく、そのためにはモノグリセリドを対粉 0.15% 程度添加することが有効であって、同時に蒸煮中のめんの

相互付着も防止できるという¹³³⁾。また 同じ目的で調味液中にモノグリセリドを0.5% 混入しておいたものに生のめん線を浸せきする方法もある¹³⁴⁾。

最近、蒸留モノグリセリドを水分散性にしたもの¹³⁵⁾ 蒸留モノグリセリドとシヨ糖モノエステルを水中分散させたクリーム状のめん用改良剤が発売されている。いずれにしても界面活性剤が水によく溶解、分散し、小麦粉とよく混合させることが必要であり、各種の効果の主因はいずれもデンプン-界面活性剤複合体 (starch-surfactant complex) 形成にあると考えられる。

そのほか、イモデンプンの水洗、沈殿精製に界面活性剤を利用して¹³⁶⁾、不純物であるタンパク質含量の少ないデンプン製造工程にアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどの界面活性剤が利用されている¹³⁷⁾。

カスタードクリーム類、その他の加糖したフラワーペースト類が製菓製パン材料として出回っているが、これらはデンプンの老化によって保水力を失い、離水しやすくなる。天然ガム質、合成コ料なども離水防止の目的で用いられるが、シヨ糖エステルのような界面活性剤にも防止効果が報告されている。前沢らはトウモロコシデンプンのコ化前に各種の界面活性剤などを添加して、離水を経日的に測定し HLB 値の低いシヨ糖エステルが有効であることを報告している¹³⁸⁾。

デンプンゼリーやペーストに対する界面活性剤の作用については、各種のモノエステル類は一般にゲル化の温度を上げる作用があり、レシチン、ジェステル類はゲル化温度を下げるかあるいは変えない。デンプンの種類、界面活性剤の種類により、コ化後のゲル強度を大きくしたりまた逆に小さくしたりする作用があって効果は複雑であり、一概に語れず、使用するに当たっては予備的な試験が必要である。とくにモノエステル含量の多い界面活性剤の場合は使用法によってはゲル化温度が上昇し、ゲル化しきれない場合もあるので注意を要するが、油脂を併用するとゲル化温度を下げるができる。またゲル強度が老化によって上るのを防ぐ作用では、シヨ糖モノエステルがすぐれている¹³⁹⁾。

あられ、おかき、せんべいのような米菓は、もち米、うるち米またはその粉末を主原料としてもちを作り、整型後乾燥してから焼き上げ、調味液を上をかける。問題点として乾燥工程において生地が均一に乾燥しにくく、破損の原因となり、また製品の型上がり、ウキが不揃いなものができるなどの欠点を有する。これらの改良にはソルビットも有効であるが¹⁴⁰⁾、モノグリセリド、PG エステル、ソルビタンエステル、シヨ糖エステルなどの界面活性剤を単独またはソルビットと併用して用いると、水分の表面への伝導性がよくなり、割れも防止できるといわれている。また製品のウキ、巣立ちもよくなり、ショートネスがでる。

もち類、特にもち菓子類は製品の硬化が早く、これを少しでも遅らせることは重要なことで、ソルビット、砂糖の添加も有効であるが、これはシヨ糖エステルの添加が有効であり、硬化抑制力もかなり大きくなるようである¹⁴¹⁾。

8 可塑性体としての利用

モノグリセリドなどの活性剤のあるものは、界面活性だけでなく、結晶の移行性向と油脂への不溶性からこれらの特長を生かして、その可塑性を利用される。

マーガリンのレオロジー的性質を付与させるために配合油を調整する場合、全水添型の硬化油かもしくは液体油と硬化油または固形脂との混合型が考えられるが、コレステリン水準低下を目的としたマーガリンの場合はできるだけ飽和脂肪酸含量を減少し、しかも plastic fat を形成する必要上モノグリセリド、ソルビタンモノステアレートの適用を考え、これらの効果を三飽和グリセリドのそれと比較しつつ、マーガリンを試作し検討したが図-4、5 にみるようにモノグリセリド、ソルビタンモノステアレートの混合型の方がコレステリン低下作用があることが明らかに認められる¹³⁷⁾。

米国農務省の北部研究所の Cowan, Senti ら¹⁴²⁾は綿実サラダ油にモノグリセリドを添加し、可塑性温度に対する領域を広め、しかもテンパリングによってモノグリセリド結晶が球形に液状油をくるむ性向を見だし、低温にてやわらかく、高温 (43~45°C) にても原形を保つ

図-4

図-5

特性のあるマーガリンのようなグローバルスプレッド (global spread) を開発し、軍用スプレッドとして用いられている。

global spread の組成

綿実サラダ油	84%
蒸留モノグリセリド	16
食塩	3.0
着色剤	0.2
賦香剤	0.2
プロピルガレート	0.01
クエン酸	0.005
ビタミン A, D	tr.

Kapsalis ら¹⁴³⁾は天然バターの伸展性、かたさの影響としてモノグリセリド、ツイーン (Tween)、スパン (Span)、レシチン、バターミルクソリッド、脱脂乳などをあげ、バターの伸展性は 10~40% 増加、かたさは 3~21% 低下すると報告している。

また湿潤剤、分散剤としての利用の項で述べたチューインガムに添加する界面活性剤も可塑性体としての利用の例である。

(昭和 44 年 3 月 7 日)

文 献

- 1) B.R. Harris, *U.S.*, 1,917,254 (1933), *Brit.*, 378,373
- 2) C.R. Schoenfeld, *Brit.*, 657,630 (1951)
- 3) B.R. Harris, *U.S.*, 1,917,249~60 (1933)
- 4) Sambuc, E. Naudet, *Rev. Franc Corps Gas*, 11 (3), 127~132 (1964)
- 5) 寺田, 日本特許, 281,174
- 6) 寺田, 日本特許, 270,404
- 7) L.C. Brown, *U.S.*, 1,926,369 (1933)
- 8) H.S. Coith, A.S. Richardson, V.M. Votaw, *U.S.*, 2,132,396~97 (1938); B.R. Harris, *U.S.*, 2,024,357 (1935); *U.S.*, 2,132,416~7 (1938); *U.S.*, 2,158,775 (1939); P.L. Julian *et al.*, *U.S.*, 2,690,971 (1954); *U.S.*, 3,004,853 (1958)
- 9) E. Handschmacker *et al.*, *U.S.*, 3,069,270 (1962); S.B. Radlove, *U.S.*, 3,029,147 (1962); *U.S.*, 2,996,397 (1961); J.B. Thompson, *U.S.*, 2,744,825 (1956); S. S. Chang, *U.S.*, 2,966,410 (1960); W.F. Schroeder, *U.S.*, 2,968,564 (1961)
- 10) H. Mack, I.A. MacDonald, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 37, 651 (1960)
- 11) N.H. Kuhrt, E.A. Welch, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 27, 344 (1950)
- 12) C.D. Jooste, A.D. Mackey, *Food Res*, 17, 185 (1952)
- 13) C.D. Pratt, W.W. Hays, *Food Eng*, May 109 (1952)
- 14) H.H. Young, H.H. Spitzmeller, *U.S.*, 2,963,371 (1960)
- 15) Jordan, *U.S.*, 1,859,240 (1932)
- 16) P. Backer, "Emulsion Theory and Practice" (1957), Reinhold Publishing Corporation, New York
- 17) 中土, シュガーエステル 商工財務研究会, アルプスシリーズ, 第 174 (1961)
- 18) 安達ら, 特許公告, 昭 43-6,967
- 19) Brooks "Critical Studies in the Legal Chemistry of Foods" p. 145 (1927), New York
- 20) Robinson, *Am. Food J.*, 19, 187 (1924)
- 21) Cobb, Hunt, *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, 21, 18 (1926)
- 22) Epstein, *U.S.*, 1,595,765 (1926)
- 23) J.W. Corran, "Emulsion Technology" p. 176~192 (1946), Brooklyn Chemical Publishing Co.
- 24) 永沢 "食品コロイド学" (1967)
- 25) E.L. Saul, *Am. Perfumer*, 56, 311 (1950)
- 26) Whitmore, Linehan, *Ind. Eng. Chem.*, 21, 878 (1929)
- 27) 藤田, *New Food Ind.*, 6 (5), 70~76 (1964)
- 28) 秋山ら, 特許公告, 昭 38-3,948
- 29) 美間ら, 特許公告, 昭 38-2,5262
- 30) T.H. Sohultz *et al.*, *U.S.*, 2,929,722 (1960)
- 31) T.H. Sohultz *et al.*, *U.S.*, 2,929,723 (1960)
- 32) T.H. Sohultz *et al.*, *Food Tech*, 17 (9), 100~102 (1963)
- 33) 野村, *New Food Ind.*, 4 (6), 47-52 (1962)
- 34) R. Faivre, *Chimie & Industri*, 56, 337 (1946)
- 35) L. Nobile, *U.S.*, 3,164,477 (1965)
- 36) 中野, 特許公告, 昭 41-16,103
- 37) 上野, 特許公告, 昭 40-8,788
- 38) 青山, 特許公告, 昭 40-6,391
- 39) 長西, 特許公告, 昭 39-6,790
- 40) 鍛冶, 特許公告, 昭 42-22,185
- 41) 北山, 特許公告, 昭 41-16,548
- 42) 伊藤ら, ショウ油と技術, 304 号, 昭 35, 11 月
- 43) 伊藤ら, 特許公告, 昭 37-9,294
- 44) 梅田, 特許公告, 昭 37-1,6663
- 45) 宮川, *New Food Ind.*, 9 (9), 1~7 (1967)
- 46) Ledoga, SpA, *Tech. Bulletin Sugar Ester* (1959)
- 47) 成沢, 特許公告, 昭 39-25,638
- 48) 成沢, 特許公告, 昭 39-25,641
- 49) General Mills Co., 特許公告, 昭 41-20,055, 20,057, 20,058, 昭 42-15721
- 50) 小菅, 特許公告, 昭 39-14,475
- 51) 石井ら, 特許公告, 昭 37-13,702
- 52) 松下, 特許公告, 昭 42-3,060
- 53) 亀崎, 特許公告, 昭 42-5,181
- 54) 丹羽, 特許公告, 昭 31-2,874; 太田, 特許公告, 昭 36-3,627; 山中, 特許公告, 昭 36-10,681; 杉, 特許公告, 昭 41-3,071
- 55) J.L. Schiedman, *U.S.*, 2,522,050 (1950); C.E. Evans, *U.S.*, 3,014,801 (1961)
- 56) B.R. Harris, *U.S.*, 2,902,372 (1959)
- 57) V.E. Maturi, *U.S.*, 2,933,397 (1959)
- 58) N.F. Johnston, H.H. Favor, *Food Eng.*, Sep. 76 (1947)
- 59) B.E. Harper, *Food Manuf.*, 28, Nov. (1953)
- 60) S. Cressey, *Food Manuf.*, 32, p. 165 (1957)
- 61) M.A. Cookson, J.B.M. Coppoch, *J. Sci. Food Agric*, 5, 8 (1954)
- 62) N.H. Kuhrt, A. Russell, *U.S.*, 3,034,897, 3,034,898, 3034902 (1962); H.M. Fett, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 40, 81 (1963)
- 63) 瀬谷, *New Food Ind.*, 5 (10), 32~33 (1963)
- 64) 瀬谷, 食品工業, 8 (17), 109~111 (1965)
- 65) 古寺, 食品工業, 9 (8), 62~66 (1966)
- 66) 西山, *New Food Ind.*, 9 (10), 26~29 (1967)
- 67) 福永ら, 特許公告, 昭 40-24,504
- 68) E.A. Farrand, *Chem. & Ind.* April 27 (1957)

- 69) D.P. Kidger *et al.*, *U.S.*, 3,042,530 (1962)
- 70) Glenn Schulman, *U.S.*, 2,864,705; 2,864,703 (1958)
- 71) Sol, B. Radlone, *U.S.*, 3,029,147 (1962)
- 72) H.M. Fett, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **40**, 81 (1963)
- 73) 寺田, 特許公告, 523,329
- 74) A.S. Geisler, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **38**, 306~309 (1961)
- 75) P.H. Jarcy, International Association of Ice Cream Manufacturers, The 44th Annual Convention, Atlantic City N.J., p. 8 (1948)
- 76) W.S. Arbuckle, *Ice Cream Trade Journal*, **46**, 106 (1950)
- 77) P.G. Keeney, P.V. Josephson, *Ice Cream Trade Journal*, **54**, 32 (1958)
- 78) W.H.E. Reid, W.C. Ecklee, Missouri Agr. Expt Sta Res. Bull. 214 (1934)
- 79) G.D. Saravacus, S.E. Charm, *Food Tech.* **16**, 91~93 (1962)
- 80) A.I.Jr. Morgan, L.F. Ginnette, J.M. Randall, R.P. Graham, *Food Eng.*, **34**, Aug. (1962); M.B. Hart, A.L. Morgan, *Food Tech.*, **17**, 90~92 (1963)
- 81) F.K. Lawler, *Food Eng.*, **34** (Feb.) 34 (1962); A.L. Morgan *et al.*, *Food Tech.*, **15**, 37~39 (1961); W.C. Rockwell, E. Lowe, A.L. Morgan, L.F. Ginnette, R.P. Graham, *Food Eng.*, **34** Aug. (1962); M.B. Hart, A.L. Morgan, *Food Tech.*, **17**, 90~92 (1963)
- 82) P. Dervichian, F. Lachampt, *Bull. Soc. Chem.*, 486~91 (1946)
- 83) L. Schedlousky, N.Y. Ann, *Acad Sci.*, **46**, 427~50 (1946)
- 84) J.B. Brunner, *J. Dairy Sci.* **33**, 741 (1950); R.G. Jensen, M.E. Morgan, *J. Dairy Sci.*, **42**, 332 (1959); R.G. Jensen, G.E. Gander, A.H. Duthie, *J. Dairy Sci.*, **42**, 913 (1959)
- 85) G.H. Doerfert, *Food Eng.*, **34**, Nov. 97 (1962)
- 86) R. Schnliden, *Seifen-Öle-Fette-Wachse*, **88** (6), 137 (1962)
- 87) 佐藤ら, 特許公告, 昭 43-8,685
- 88) 今井ら, 特許公告, 昭 43-8,684
- 89) 宮川, 食品工業, **9** (8), 44~51 (1966)
- 90) E.O. Working, *U.S.*, 1,781,672 (1930); J. Stanley, "Confectionery Production" p. 2490 (1939)
- 91) S.T. Cross, *U.S.*, 2,626,216 (1953)
- 92) S.T. Cross, C.G. Griffin *et al.*, *Food Tech.*, **6**, 21 (1952)
- 93) 渡辺, 食品工業, **9** (20), 120~122 (1966); 中西, "チョコレート・ココア製造の理論と実際" (1965) 光琳書院; 渡辺, *New Food Ind.*, **1** (8), 81~84 (1965)
- 94) 手塚, "チューインガム工業" (1964) 只野研究所発行
- 95) 星野, 任意の色調を有する チューインガム 製法, 特許公告, 昭 35-16,987
- 96) 中西ら, *New Food Ind.*, **4** (5), 70~81 (1962); 中西ら, 特許公告, 昭 39-10,235; 高野ら, 特許公告, 昭 36~10,690
- 97) D.P. 84,508, *Brit.*, 701,697, *U.S.* 2,399,565
- 98) A. Sjollem, 特許公告, 昭 35-12178
- 99) 藤田, 食品工業, **15**, 48 (1968)
- 100) J. Kuse, *Int. Sug. I.*, **68**, 267~270 (1966)
- 101) W.C. Griffin, *U.S.*, 2,566,410 (1951)
- 102) T.H. Schultz, K.P. Dimick, B. Makower, *Food Tech.*, **10**, 1 (1956)
- 103) H.E. Swisher, *U.S.*, 2,809,895 (1957)
- 104) T.H. Schultz, H. Brown, L.H. Walker, *U.S.*, 2,857,281 (1958)
- 105) T.H. Schultz, W.F. Talburt, *Food Tech.*, **15** (4), 188~190 (1961)
- 106) H.E. Swisher, *Food Tech.*, **17**, 103~105 (1963)
- 107) T.H. Sohultz *et al.*, *U.S.*, 2,929,722 (1960)
- 108) T.H. Schultz *et al.*, *U.S.*, 2,929,723 (1960)
- 109) T.H. Schultz *et al.*, *Food Tech.*, **17** (9), 100~102 (1963)
- 110) Brogden, Trowbridge, *U.S.*, 1,809,016 (1931); Harrey, *U.S.*, 1,909,860 (1933); Bridgeman, Schade, *U.S.*, 1,943,468 (1934); Mac Rill, *U.S.*, 2,019,758 (1935); Griffith, *U.S.*, 2,288,351 (1942); Towner, *Austral.*, 116,036 (1942); Harrdy, *U.S.*, 2,364,632 (1944); Arabian, *U.S.*, 2,560,148 (1951)
- 111) N.Y. Platenius (Cornell), *Agr. Expt. Sta. Bull.*, **723**, 43, (1939)
- 112) Trout, *J. Council Sci. Ind. Res.*, **15**, 26 (1942)
- 113) Fowler, Benfield, *Brit.*, 419,668 (1933); Chuck, *U.S.*, 2,038,540 (1936); Schmidt, *Brit.*, 496, 659 (1938); *U.S.*, 2,222,000 (1940)
- 114) A.L. Romanoff, W.P. Yushok, *Food Res.*, **13**, 331 (1948)
- 115) D.P. Grettie, *U.S.*, 2,050,528 (1936); W. Clayton, S. Back, R.I. Johnson, J.F. Morse, *U.S.*, 2,097,720 (1937); E.W. Ekey, E.S. Lutton, *U.S.*, 2,266,591 (1944); H.D. Royce, *U.S.*, 2,418,668 (1947)
- 116) F.J. Baur, *U.S.*, 3,059,008 (1962); *Brit.*, 904,048 (1962)
- 117) D.F. Schmid, F.J. Baur, *U.S.*, 3,059,009 (1962); *U.S.*, 3,059,010 (1962)
- 118) F.J. Bour, *U.S.*, 3,059,011 (1962)
- 119) 精糖技術研究会誌, **14**, 95~101 (1964)
- 120) 石井ら, 特許公告, 昭 37-13,725
- 121) 田中ら, 特許公告, 昭 40-3,465
- 122) E.M. Osman, S.R. Dix, *Cereal Chem.*, **38**, 464 (1960); E.M. Osman, S.J. Fles, *Cereal Chem.*, **38**, 449 (1961); R. Collision, *Chem. & Ind.* **34**, 1346 (1961)
- 123) V.M. Gray, T.J. Schoch, *Die Starke*, **14**, 239~246 (1962)
- 124) C.W. Ofelt *et al.*, *Cereal Chem.*, **35**, 142~145 (1958)
- 125) E.C. Edelwan *et al.*, *Cereal Chem.*, **27**, 1 (1950); C.W. Ofelt *et al.*, *Cereal Chem.*, **35**, 137 (1958); C.W. Ofelt *et al.*, *Cereal Chem.*, **35**, 142 (1958)
- 126) P.H. Tracy, International Association of Ice Cream Manufacture, The 44th Annual Convention Atlantic City N.J. (1948)
- 127) J.R. Katz, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, **150 A**, 37~59 (1930)
- 128) J.Jr. Cording, U.S. Dept of Agr. Res Service GAE 18 (1959)
- 129) G.H. Doenfert, *Food Eng.*, **34**, Nov. (1962)
- 130) 森ら, 特許公告, 昭 38-6,553
- 131) 梅田ら, 特許公告, 昭 39-17,306
- 132) 中岡ら, 特許公告, 昭 35-15,418
- 133) 村岡, 特許公告, 昭 39-14,476
- 134) 村岡, 特許公告, 昭 39-14,477
- 135) 原田, 食品と科学, **10** (5), 54~55 (1968)
- 136) 二国, 高岡, 不破, 農化, **26**, 218 (1952)
- 137) 寺田, 化学と工業, **16**, 577 (1963)
- 138) 前沢, 大久保, 澱粉工業会誌, **10**, 111 (1963)
- 139) 佐藤, 食糧その科学と技術, 10 号, 79 食研 (1967)
- 140) 斎藤, 特許公告, 昭 39-10,228
- 141) 森, 入来, 特許公告, 昭 37-16,654
- 142) C. Cowan *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **9** (1955); F.R. Senti *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **110** (1955); N.N. Hellman, H.F. Zobel, F.R. Senti, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 489 (1955)
- 143) Kapsalis *et al.*, *J. Dairy Sci.*, **46**, 107 (1963)