各種モノグリセリド中で加熱処理した澱粉の特性

伊藤友美[§], 安達卓生*, 小原章裕*, 山田哲也*

愛知みずほ大学

* 名城大学農学部

Changes in Properties of Starches Heated in Monoglycerides

Tomomi Ito[§], Takuo Adachi*, Akihiro Ohara* and Tetsuya Yamada*

Aichi Mizuho College, 86-1 Haiwa, Hiratobashi-cho, Toyota, Aichi 470-0394

* Faculty of Agriculture, Meijo University, 1-501 Shiokamaguchi,
Tenpaku-ku, Nagoya, Aichi 468-8502

Property changes in three varieties of starch (normal corn, waxy corn and wheat) heated in three varieties of monoglycerides (glycerin monostearate (MS), glycerin monooleate (MO) and glycerin monolinolate (ML)) were investigated. The starches were heated at 150°C for 1 h under open-air conditions. The heated starches were thoroughly washed with chloroform and dried. Little change in the shape of starch granules in all samples was observed on SEM images. Differential scanning calorimetry patterns were different among the starch and monoglyceride varieties with the decrease in enthalpy ratios compared to the control being 31% for normal corn starch in ML; 20% for waxy corn starch in ML; and 8% for wheat starch in ML. Rapid visco-analyzer patterns were different among the starch and monoglyceride varieties with the maximum viscosity peak ratio compared to the control being 2% for normal corn starch in ML; 0% for waxy corn starch in ML; and 8% for wheat starch in ML. The extent of amylose degradation was different among starch samples: 65% for normal corn starch in ML and 43% for wheat starch in ML. Gel permeation chromatography using a Toyopearl HW-65 column showed only one sharp peak in all the patterns of starch samples heated in ML, indicating amylopectin decomposition products with an average molecular weight of 1800. In contrast to the results of ML, changes in starch properties were small in the samples heated in MS. These results suggest that monoglycerides might easily penetrate into starch granules, forming radicals in an unsaturated fatty acid moiety with heating, and these starch components might be directly and/or indirectly attacked by these radicals and decompose to a dextrin-sized product.

(Received Jun. 23, 2008; Accepted Aug. 13, 2008)

Keywords: heat treatment, monoglyceride, starch

キーワード: モノグリセリド, 乾熱処理, 澱粉特性

澱粉性食品の製造では、澱粉糊化のため一般に水存在下で加熱処理がなされる。その際、品質向上の目的で界面活性剤が用いられ、これが糊化澱粉と包摂することで老化防止などの効果が発揮されると言われている¹⁾²⁾。

糊化とは、熱と水の作用で澱粉粒が膨潤、崩壊（水和）する現象をいい、生澱粉に比べて消化（分解）されやすいため食品加工において澱粉を糊化することは重要である³⁾。しかし、クッキーなど小麦粉焼成菓子では低水分含量や高油脂含量などにより糊化が抑制される⁴⁾⁵⁾。我々は先に水分を殆ど含まず、種々の油脂を多く含有したクッキー様組成の生地を作製し、これを焼成した時の油脂の種類に

よるクッキー様菓子中の澱粉特性の変化を検討した⁶⁾。

そこで今回は、この機構解明を目的に、水がほとんど存在しない高温環境下で界面活性剤（モノグリセリド）が澱粉特性に与える影響を、界面活性剤と澱粉の種類を変えて検討した。

実験方法

1. 試料

試料澱粉は、グリコ栄養食品株式会社製の小麦澱粉および日本食品化工株式会社製のウルチ種とモチ種のとうもろこし澱粉を使用した。

界面活性剤（モノグリセリド）は理研ビタミン株式会社製のエマルジー MS（脂肪酸組成（%）：ステアリン酸 68，パルミチン酸 30，ミリスチン酸 2），エマルジー OL（脂肪

〒470-0394 愛知県豊田市平戸橋町波岩 86-1

* 〒468-8502 愛知県名古屋市天白区塩釜口 1-501

[§] 連絡先 (Corresponding author), ito-to@mizuho-c.ac.jp

Fig. 1 Scanning electron micrographs of normal corn starch heated in monoglyceride Images were taken with 1000 fold of magnification

酸組成 (%) : オレイン酸 80, パルミチン酸 10, ステアリン酸 5, リノール酸 5), エマルジー MU (脂肪酸組成 (%) : リノール酸 75, パルミチン酸 10, オレイン酸 10, ステアリン酸 5) の 3 種類のモノグリセリドを用いた。以後エマルジー MS を MS, エマルジー OL を MO, エマルジー MU を ML と示す。

2. 試料調製

あらかじめ各種モノグリセリドを 150℃ 中で液状にし、そこへ各種澱粉を加えて 150℃, 1 時間加熱処理を行った。これを冷却後、クロロホルムを加えて脱脂、乾燥し、試料澱粉とした。

3. 走査型電子顕微鏡観察

各試料澱粉を日立イオンスパッター (E-1010 日立製) で Au-Pt 蒸着処理後、走査型電子顕微鏡 (S-3000H 型 日立製) を用いて 1000 倍で観察した。

4. 示差走査熱量分析測定 (DSC)

各試料澱粉を前報⁶⁾に準じ、DSC6100 (セイコー製) で測定した。

5. ラピッドビスコアナライザー (RVA)⁷⁾

各試料澱粉に蒸留水を加えて 5% 澱粉懸濁液 (水分補正) にし、糊化特性試験装置 RVA (ニューポートサイエンティフィック社製) で測定した。測定条件は前報⁶⁾に準じた。

6. ヨウ素澱粉反応測定⁸⁾

各試料澱粉を前報⁶⁾に準じて吸収スペクトルを測定し、各スペクトルから最大吸収波長 (λ_{max}) を求めた。また 680 nm の吸光度とフェノール-硫酸法⁹⁾で求めた試料溶液の全糖量から、青価 (Blue value) を算出した。

7. ゲルろ過クロマトグラフィー (GPC)

前報⁶⁾に準じ、ゲルは Toyopearl HW-65F で GPC を行った。溶出液と試料溶液の全糖量をフェノール-硫酸法⁹⁾で定量し、溶出パターンを求めた。

Fig. 2 Differential scanning calorimetry thermograms of starch heated in monoglyceride

●, Raw starch ; ◆, Starch heated in MS
▲, Starch heated in MO ; ■, Starch heated in ML

実験結果および考察

1. 澱粉粒の観察

3 種類のモノグリセリド中で加熱処理した澱粉粒と生澱粉粒を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した結果、どの加熱処理澱粉粒も生澱粉粒との違いは認められなかった。ウルチ種のとうもろこし澱粉のみ Fig. 1 に示した。このことから、モノグリセリド中で加熱処理した澱粉粒は糊化膨化していないことがわかる。

2. 糊化特性

3 種のモノグリセリド中で加熱処理した各種澱粉と生澱粉の示差走査熱量測定 (DSC) 結果を Fig. 2 と Table 1 に示した。加熱処理したウルチ種のとうもろこし澱粉において、第一ピークの T_p 温度は、68℃ 付近で変化はみられないが、そのエンタルピーは生澱粉に比べて 10~30% 小さ

Table 1 Thermal properties of starch heated in monoglyceride

	Peak 1				Peak 2	
	T_0 (°C)	T_p (°C)	T_c (°C)	ΔH (mJ/mg)	T_p (°C)	ΔH (mJ/mg)
Normal corn starch						
Raw	62.7	68.4	79.9	12.36	97.3	1.76
Heated in MS	61.6	68.6	80.5	11.25	97.1	2.27
Heated in MO	61.6	68.6	80.1	11.30	94.9	2.05
Heated in ML	57.8	69.1	80.3	8.53	90.1	1.50
Waxy corn starch						
Raw	61.4	68.8	82.8	15.02	—	—
Heated in MS	61.5	68.7	82.8	11.86	—	—
Heated in MO	60.8	68.2	82.1	13.27	—	—
Heated in ML	55.0	63.8	80.1	12.08	—	—
Wheat starch						
Raw	50.4	58.1	73.1	9.64	94.8	1.59
Heated in MS	49.8	58.3	72.9	7.89	94.3	3.33
Heated in MO	50.3	58.7	72.3	8.38	92.1	3.49
Heated in ML	49.7	58.5	72.7	8.91	90.5	2.40

DSC analysis condition ; pan(Ag), 70 μ l ; sample, 15mg ; water, 45 μ l ; heating rate, 2°C/min.

T_0 , onset temperature ; T_p , peak temperature ; T_c , conclusion temperature ; ΔH , enthalpy.

くなった。一方、第二ピークの T_p 温度は生澱粉に比べて MS, MO, ML の順に低くなり、そのエンタルピーは変化がみられなかった。

モチ種のとうもろこし澱粉において、第一ピークの T_p 温度は、ML が 63.8°C と生澱粉の 68.8°C に比べて顕著に下がったが、MS, MO では変化がみられなかった。しかし、そのエンタルピーは、生澱粉に比べて 10~20% 小さくなった。第二ピークはアミロースの包摂に起因すると言われているため、アミロースを欠除するモチ種ではみられなかった。

小麦澱粉において、第一ピークの T_p 温度は 58°C 付近でとうもろこし澱粉の場合と同様に生澱粉とモノグリセリド中で加熱処理した各種澱粉との間に差はみられないが、そのエンタルピーは生澱粉に比べて 15~20% 小さくなった。また、第二ピークの T_p 温度は、生澱粉に比べて MS, MO, ML の順に低温にシフトし、そのエンタルピーは生澱粉と比べて 1.5~2 倍も大きくなった。

このようにウルチ種のとうもろこし澱粉と小麦澱粉の第 2 ピークのエンタルピーが生澱粉に比べて大きくなっていることから、モノグリセリド中で加熱したことにより澱粉内でモノグリセリドの包摂が起こっていることが考えられる。また、MS, MO に比べて ML のエンタルピーが小さいことから、脂肪酸の不飽和度が上がるほど、包摂量が減少していると思われる。飽和脂肪酸は複合体を形成し易く¹⁰⁾、不飽和度が高くなるほど複合体を形成し難くなる¹¹⁾ ことから、今回の結果と一致した。しかし、一般に食品でのモノグリセリドの場合、複合体形成は水と熱による澱粉の糊化と同時進行的に起きるが、今回の実験結果から低水分の状態でも複合体が形成されることが判明した。

3. 粘度特性

3 種のモノグリセリド中で加熱処理した各種澱粉と生澱粉の粘度特性をラピッドビスコアライザー (RVA) で測定した結果を Fig. 3 に示した。また、最高粘度、最低粘度、最終粘度および 50°C から 95°C の昇温保持まで (測定時間 60~432 秒の間) のピーク面積と 95°C から 50°C の降温保持まで (測定時間 433~780 秒の間) のピーク面積を Table 2 に示した。

どの澱粉においても MS, MO, ML の順に粘度が低下しており、ウルチ種のとうもろこし澱粉では最高粘度が生澱粉に比べてそれぞれ 90%, 21%, 2%, モチ種のとうもろこし澱粉ではそれぞれ 32%, 3%, 0%, 小麦澱粉ではそれぞれ 38%, 29%, 8% であった。この生澱粉に対するピーク粘度の割合は、最高粘度と 50°C から 95°C の昇温保持まで (測定時間 60~432 秒の間) のピーク面積に相関がみられた。また、澱粉の種類によって後述の様に粘度特性が異なる挙動を示した。

ウルチ種のとうもろこし澱粉において、最高粘度で比較すると、MS は生澱粉よりやや低い 90% であるが、MO は 25% と生澱粉に比べて著しく粘度が低下しており、ML においては殆ど粘度を示さなかった。

モチ種のとうもろこし澱粉において、MS は生澱粉に比べて最高粘度に達するまでの時間が遅く、2 段階で粘度が上がっていた。また、降温過程で粘度が増し、最終粘度は生澱粉より 32% も高くなった。MO および ML においてはそれぞれ 1.0 RVU, 0.1 RVU と殆ど粘度がなかった。

小麦澱粉では、最高粘度、最低粘度および最終粘度が生澱粉に比べ、それぞれ MS では 38%, 44%, 57%, MO で

Fig. 3 Rapid viscometer patterns of starch heated in monoglyceride

●, Raw starch ; ◆, Starch heated in MS
▲, Starch heated in MO ; ■, Starch heated in ML
—, Temperature

は 29%, 20%, 31%, ML では 8%, 3%, 3% と不飽和度が高くなるほど低下していた。

このように飽和脂肪酸主体の MS は、澱粉の種類によって特徴的な挙動を示した。なお、MS は常温固体だが、あらかじめ加熱して液状にしてから澱粉を処理しているため、熱媒体の差ではないと思われる。

一般に脂質は澱粉の糊化膨潤に大きな影響を及ぼし、粘度を低下させることは知られているが¹²⁾、不飽和度が高くなるほど粘度が低下することが明らかになった。粘度特性は分枝構造をもつ巨大分子の澱粉中のアミロペクチンに影響されることから、モノグリセリド中で加熱処理したことにより、澱粉中のアミロペクチンが分解され低分子化したことが示唆される。

しかし、モノグリセリドが単なる熱媒体として働いているだけなら、どのモノグリセリドにおいても同様な結果が

予測されるが、Fig. 3 に示した様に全く異なる挙動をしていることは、モノグリセリドの構成成分の脂肪酸が糊化挙動に関与していることを示している。食品にモノグリセリドを用いる目的の一つに糊化した澱粉の老化防止がある¹⁾²⁾が、この目的には飽和脂肪酸の MS が使用されている。すなわちモノグリセリドをアミロースに包摂させてこの包摂体が老化を抑制するが、明らかに飽和脂肪酸鎖がこの働きをしている。したがって不飽和度の高い脂肪酸鎖程包摂は困難になるので、この粘度低下は包摂によるものではない。そこでアミロースの存在状態を検討した。

4. ヨウ素澱粉反応

3 種のモノグリセリド中で加熱処理した各種澱粉と生澱粉のヨウ素澱粉反応を測定し、その $\lambda_{\max}$ と Blue value の値を Table 3 に示した。

どの澱粉においても、 $\lambda_{\max}$ 、Blue value 共に生澱粉に比べて低い値を示した。一般に $\lambda_{\max}$ は澱粉粒に存在するアミロースの長さを表し、Blue value はアミロースの量を表す。

ウルチ種のとうもろこし澱粉では、Blue value が MS で 81%, MO で 38%, ML で 35% と低下しているものの前述の粘度程低下していない。特に ML の粘度は相対粘度でほぼ 0% まで低下しているのにアミロースは 1/3 とかなり残存している。アミロースはアミロペクチンが構成するクラスター領域（微結晶）中に存在せず、アモルファス領域に存在すると言われているので、むしろモノグリセリドと接触し易く、したがって分解がより進むと考えられる。しかし澱粉の粘度は主としてアミロペクチンに影響され、これが極端に低下したことを考えるとアミロペクチンの方がより分解したと考えられる。無水で加熱処理をしているのでアミロペクチンの結晶領域は加熱処理中もそのまま保持されているはずであり、モノグリセリドとの接触はアモルファス領域で起こることになり、したがって分解もアモルファス領域で起こると思われる。その結果、極小単位としてクラスターレベルの大きさに効率的に切断が起きると推定すれば、著しい粘度低下を説明できる。この点を解明するためゲルろ過クロマトグラフィー (GPC) で検討した。

5. 分子構造

前報⁶⁾に比べ、今回は粘度低下が著しいことから分解がかなり進んでいると推定し、低分子画分の様子を詳しく知るためにゲルを前報⁶⁾の Toyopearl HW-75F から Toyopearl HW-65F に変更してゲルろ過分析を行った。3 種のモノグリセリド中で加熱処理した各種澱粉と生澱粉の計 12 種の GPC パターンを Fig. 4-1 に示した。このゲルのグルコース (MW=180) の溶出位置がフラクションナンバー (F.N.) 44 であったので、これとゲルの限界排除体積の 0.9×10^6 の F.N. 25 を結んだ半対数グラフから各 F.N. の分子量を算出した。また、生のとうもろこし澱粉の GPC パターンのピークの谷間の F.N. 30 が分子量 10 万に相当すること

Table 2 Viscosity properties of starch heated in monoglyceride

	Viscosity properties (RVU)			Total viscosity (RVU)	
	Peak viscosity	Minimum viscosity	Final viscosity	60-432 sec	433-780 sec
Normal corn starch					
Raw	25.5 (100)	18.1 (100)	27.5 (100)	890 (100)	1910 (100)
Heated in MS	23.0 (90)	15.6 (86)	21.3 (78)	742 (83)	1576 (83)
Heated in MO	5.4 (21)	1.3 (7)	4.0 (16)	135 (15)	207 (11)
Heated in ML	0.4 (2)	0.3 (2)	0.3 (1)	28 (3)	24 (1)
Waxy corn starch					
Raw	34.5 (100)	14.3 (100)	18.4 (100)	1467 (100)	1438 (100)
Heated in MS	11.0 (32)	9.5 (66)	24.3 (132)	501 (34)	1412 (98)
Heated in MO	1.0 (3)	0.3 (2)	0.5 (3)	29 (20)	34 (2)
Heated in ML	0.1 (0)	0.0 (0)	0.0 (0)	2 (0)	1 (0)
Wheat starch					
Raw	24.0 (100)	13.0 (100)	41.0 (100)	695 (100)	2280 (100)
Heated in MS	9.0 (38)	5.7 (44)	23.5 (57)	266 (38)	1231 (54)
Heated in MO	7.0 (29)	2.6 (20)	12.8 (31)	168 (24)	678 (30)
Heated in ML	2.0 (8)	0.4 (3)	1.1 (3)	35 (5)	59 (3)

( ), Ratio to total viscosity (60-432sec) of raw starch.

Total viscosity is defined as the area of viscosity curve.

Table 3 Iodine color reaction of starch heated in monoglyceride

	$\lambda_{\max}$ (nm)	Blue value*
Normal corn starch		
Raw	591.0	0.328 (100)
Heated in MS	582.8	0.267 (81)
Heated in MO	562.5	0.126 (38)
Heated in ML	559.7	0.114 (35)
Waxy corn starch		
Raw	534.4	0.061 (100)
Heated in MS	532.2	0.051 (83)
Heated in MO	501.7	0.025 (40)
Heated in ML	496.1	0.022 (37)
Wheat starch		
Raw	598.0	0.337 (100)
Heated in MS	591.0	0.301 (89)
Heated in MO	583.3	0.284 (84)
Heated in ML	571.7	0.194 (57)

*Blue value is coefficient of absorbance at 680nm/100 mg of starch.

( ), Ratio to blue value of raw starch.

から、F.N. 30 までの画分をアミロペクチン (AP) 画分、F. N. 31 以上の画分をアミロース (A) またはアミロース・アミロペクチン分解物 (D) 画分とした。この方式に従い、GPC パターンから算出した結果を Table 4 に示した。

ウルチ種のとうもろこし澱粉では、MS で AP が 13% (1-65.8/75.5) 分解しただけなのに対し、MO では 94%、

ML では 100% AP が分解し、デキストリン化している。そして A および D の画分のピーク位置が生澱粉では F.N. 35 に対し、MS では F.N. 36、MO では F.N. 37、ML では F.N. 39 と低分子にシフトしている。また、F.N. 30 以上の平均分子量をみると MS、MO、ML の順に大きく変化している。この傾向はモチ種のとうもろこし澱粉でも同様であった。すなわち、MS では AP は 11% 分解したのに対し、不飽和脂肪酸からなるモノグリセリドである MO では 95%、ML では 100% AP が分解し、デキストリン化している。

これに対し、小麦澱粉の GPC パターンはとうもろこし澱粉とかなり異なる結果となった。すなわち、MS では AP が 24% と分解が進んでいたのに対し、逆に MO では 25% と MS とほとんど変わらず、ML では分解が進んで 98% であった。

アミロース (A) の分解については A がアミロペクチンの分解物 (D) と溶出位置が重なるため、定量的に知ることには困難であるが、ウルチ種のとうもろこし澱粉で ML のピークは明らかに生澱粉の A ピーク位置と離れた低分子区分にシフトしているので、アミロースもこの処理でかなり分解していることになる。すなわち、ML ではどの澱粉においても平均重合度 (DP) で約 100 前後にまで分解していると推定されることから、アミロースの DP を 1000 程度とするとアミロペクチンほどではないがかなり分解していることになる。しかし、これを Table 3 のヨウ素澱粉反応の結果と比較すると、アミロースがウルチ種のとうもろこし澱粉では、ML でも 65% 減少、小麦澱粉では 43% 減少しているに過ぎないことになるので、あまり分解を受け

Fig. 4-1 Gel permeation chromatography of starch heated in monoglyceride

Column, 100×26 mm ; Gel, Toyopearl HW-65F ; Flow rate, 100 ml/60 min

Solvent, 50 mM NaOH ; Injection volume, 10 ml (Starch 10 mg) ; Fraction volume, 10 ml/tube

○, Raw starch ; ◆, Starch heated in MS

▲, Starch heated in MO ; ■, Starch heated in ML

ていないものも多いと推定され、両者を合わせて考えるとアミロースはかなり不均一な分解をしていると考えられる。

これらの結果を前報⁶⁾のクッキーから分離した小麦澱粉の結果と比較するため、トリパルミチン、トリオレイン、ジグリセリド（エコナ）の3種の油脂で調製したクッキー様試料から分離した分離澱粉を同様に Toyopearl HW-65 F ゲルを用いて GPC を行った結果を Fig. 4-2 に示した。もちろん前報⁶⁾の処理条件（180℃、12分処理）は今回の条件とかなり異なるが、グリセリンの遊離水酸基の役割と飽和脂肪酸または不飽和脂肪酸と構成要因が異なる場合の相互比較は可能と考えた。この結果はモノグリセリド処理と

Fig. 4-2 Gel permeation chromatography of starch separated from cookie model samples

Column, 100×26 mm ; Gel, Toyopearl HW-65F ; Flow rate, 100 ml/60 min

Solvent, 50 mM NaOH ; Injection volume, 10 ml (Starch 10 mg) ; Fraction volume, 10 ml/tube

○, Raw wheat starch ; ◆, Cooked in tripalmitin

▲, Cooked in triolein ; ■, Cooked in diglyceride(econa)

は全く異なり、分解の程度は飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸を問わずいずれも小さく、また遊離水酸基を1個持つエコナは組成が不飽和脂肪酸であるにも関わらず、トリグリセリドと似たパターンであった。

これらの結果を総合的に考えると、澱粉粒の多次元的組織体に水酸基2個を有するモノグリセリドの形はかなり親和性が高く、その結果として、粒組織に容易に侵入して組織全体に満遍なく浸透し、さらに熱媒体となって澱粉の分解を進めると考えられる。しかし、単なる熱媒体ならば、構成脂肪酸の違いで分解の程度が異なることはないので、分解に不飽和脂肪酸の二重結合が大きく関与していると思われる。すなわち、この熱処理が解放系で行われているので、熱と溶存酸素でラジカルが生成し、これが澱粉分子の分解を促進すると思われる。しかし、なぜラジカルがグリコシド結合に選択的に働いて結合を切断するのかは不明である。水がほとんど存在しない条件下において熱でグリコシド結合が切断するときは、切断部位はアンヒドロ体になっていると考えられるが、この形成とラジカルの関与は不明である。とうもろこし澱粉と小麦澱粉の分解の違いは、澱粉粒の結晶構造の違いでモノグリセリドとアミロペクチンの接触の違いがあるかもしれない。一方、とうもろこしと小麦では澱粉にもともと含有している脂質にかなりの違いがあるので、これが分解の程度に関係することも考えられるが、小麦澱粉にはリン脂質が多いことを考えるとむしろこのリンにより分解が促進されるはずであるのに結果は逆である。したがって澱粉粒に浸透したモノグリセリドが直接分解を促進したと思われる。

一般に固液2相反応では、固体相と液相との接触面積が反応速度に深く関与する。したがってこの場合、澱粉粒内

Table 4 GPC results of starch heated in monoglyceride

	F.N.20-30 (AP) Total saccharide ratio (%)	F.N.31-50 (A・D) Total saccharide ratio (%)	Average molecular weight F.N.31-50
Normal corn starch			
Raw	75.5 (100)	24.5	1.0×10^4
Heated in MS	65.8 (87)	34.2	6.6×10^3
Heated in MO	4.4 (6)	95.6	4.6×10^3
Heated in ML	0.0 (0)	100.0	1.8×10^3
Waxy corn starch			
Raw	91.4 (100)	8.6	1.6×10^4
Heated in MS	81.8 (89)	18.2	1.6×10^4
Heated in MO	4.9 (5)	95.1	4.6×10^3
Heated in ML	0.1 (0)	99.9	1.8×10^3
Wheat starch			
Raw	78.0 (100)	22.0	1.6×10^4
Heated in MS	59.4 (76)	40.6	1.0×10^4
Heated in MO	58.8 (75)	41.2	1.0×10^4
Heated in ML	2.1 (3)	97.9	1.8×10^3

( ), Relative ratio to total saccharide ratio (F.N.20-30) of raw starch.

へどのようにして脂質が浸透できるかが問題となる。澱粉の場合、さらに複雑な要因がある。たとえば澱粉粒組織に強固に取り込まれた結晶水は疎水性の脂質の浸透を阻害するため、トリグリセリド中の加熱澱粉の結果に見られるように、ほとんど伝熱媒体としての働きが主となる。これに対し、モノグリセリドはかなり親水性もあるので、澱粉そのものに近づき易く、さらに取り込まれている水と置換して澱粉分子そのものと接触できると考えられる。その結果、熱媒体としての働きと共に不飽和脂肪酸で形成したラジカルが接触している澱粉分子の分解に働いたと考えられる。したがって、構造的にアミロペクチンの構成単位であるクラスターのアモルファス領域でこの分解が起きると考えられるので、結果的にクラスターを単位とするデキストリンになるのではないと思われる。ウルチ種のとうもろこし澱粉のMLのGPCパターンがこれを裏付けている。前報⁶⁾で、粘度をRVAで測定した際ジグリセリドの粘度低下が大きいことを述べたが、これもトリグリセリドより親水性が高まったため上述の理由で分解の程度が大きくなったと考えられる。

一般的に糖類はラジカルに安定であるといわれる。したがって、ラジカルそのものが澱粉分子に作用するとは考え難い。本条件の150℃では一部脱水によるカラメル化も起きているはずだが、処理澱粉は比較的着色が薄い。したがって、不飽和脂肪酸のラジカルが2次分解して有機酸を生成し、この酸が澱粉分子の分解の触媒となっているのではないかと考えられる。

要 約

3種の澱粉（ウルチ種およびモチ種とうもろこし、小麦）

を不飽和度の異なる脂肪酸組成の3種のモノグリセリド（ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸）中で加熱処理（150℃、1時間）し、その澱粉特性を調べた。その結果、

(1) SEMで澱粉粒の外観は、どの澱粉試料も変化が見られず、糊化、膨化していなかった。

(2) DSCの糊化特性では、多価不飽和脂肪酸モノグリセリド中で加熱処理した澱粉のピーク温度が低下し、エンタルピーも減少した。

(3) RVAの粘度特性では、不飽和度が高いモノグリセリド中で加熱処理した澱粉ほど粘度低下が著しく、特にモチ種のとうもろこし澱粉では粘性がほとんど消失した。

(4) ヨウ素澱粉反応では、不飽和度の高いモノグリセリド中で加熱処理した澱粉ほど、アミロースの分解が進んでいた。

(5) GPCの分子量測定では、ステアリン酸モノグリセリドが軽度しか分解していないのに対し、リノール酸モノグリセリドでは、デキストリンにまで極端に分解していた。

(6) 全ての測定において、ウルチ種のとうもろこし澱粉と小麦澱粉では挙動に差が見られた。

これらの結果から、水分が殆ど存在しない条件下において、モノグリセリド中で加熱処理した澱粉は、外観では変化が見られないが、分子レベルではかなり分解し、特に脂肪酸鎖の不飽和度がこの分解に大きく関与していることが明らかとなった。

文 献

- 1) 日高 徹, 乳化剤の応用, 「食品用乳化剤」, 第2版 (幸書房, 東京), pp. 125-234 (1991).
- 2) Krog, N. and Nybo-Jensen, B., Interaction of monoglycerides in different physical states with amylose and

- their anti-firming effects in bread. *J. Food Technol.*, **5**, 77-87 (1970).
- 3) 山田哲也, 糊化と老化, 「澱粉科学の事典」, 第 1 版, 不破英次, 小巻利章, 檜作進, 貝沼圭二編, (朝倉書店, 東京), pp. 193-198 (2003).
- 4) 市川朝子, 中島早枝子, 高脂肪含量クッキーに関する研究—材料配合および貯蔵条件が性状・糊化度におよぼす影響—, 家政誌, **36**, 935-942 (1985).
- 5) 和田淑子, 橋本慶子, クッキー生地作成過程における油脂の機能, 栄食誌, **40**, 505-508 (1987).
- 6) 伊藤友美, 安達卓生, 山田哲也, クッキー様菓子中の澱粉特性に及ぼす各種油脂の影響, 食科工, **55**, 56-62 (2008).
- 7) Ito, T., Hasegawa, W., Adachi, T., Kojima, M. and Yamada, T., Effect of Surfactant Addition on Viscosity Profiles of Starches. *Scientific Reports of the Faculty of Agriculture Meijo University*, **40**, 61-70 (2004).
- 8) Takeda, C., Takeda, Y. and Hizukuri, S., Physicochemical Properties of Lily Starch. *Cereal Chem.*, **60**, 212-216 (1983).
- 9) Dubois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J.K., Rebers, P.A. and Smith, F., Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. *Anal. Chem.*, **28**, 350-356 (1956).
- 10) Krog, N., Amylose Complexing Effect of Food Grade Emulsifiers. *Die Stärke*, **23**, 206-210 (1971).
- 11) Lagendijk, J. and Pennings, J.H., Relation between Complex Formation of Starch with Monoglycerides and the Firmness of Bread. *Cereal Science Today*, **15**, 354-365 (1970).
- 12) 岡田 実, 糊化と老化, 「澱粉科学の事典」, 第 1 版, 不破英次, 小巻利章, 檜作進, 貝沼圭二編, (朝倉書店, 東京), pp. 193-200 (2003).
- (平成 20 年 6 月 23 日受付, 平成 20 年 8 月 13 日受理)