

平成 27 年 6 月 28 日現在

機関番号：45404

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2014

課題番号：24500961

研究課題名(和文)小麦澱粉の糊化過程におけるリン脂質の動態と物性との関係

研究課題名(英文) Distribution of phospholipid and rheological properties during pasting and gelation of wheat starch suspensions

研究代表者

石永 正隆 (Ishinaga, Masataka)

山陽女子短期大学・その他部局等・教授

研究者番号：70110765

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：小麦澱粉には、アミロースLPC複合体以外に澱粉と緩く結合しているLPCも存在することを示した。この緩い結合をしたLPCが、ゲル化の初期に澱粉凝集体に取り込まれることにより重要な役割をしていると推測した。

LPCの添加は澱粉の粘度上昇開始時間を延長させたが、PCは短縮させ、かつ最高粘度を上昇させた。PCとLPCの混合物では、低い割合のLPCでも影響は現れたが、小粒子への影響はPCの方が大きかった。アミロペクチンはPCとLPCの影響を受けなかった。アミロペクチンと澱粉の混合澱粉では、LPCは、アミロペクチンのピーク粘度を著しく低下させた。PCとLPCは澱粉の粘度特性について相反する影響を示した。

研究成果の概要(英文)：There are three types of LPC in wheat starch: LPC of the starch granule surface, stable LPC forming starch-lipid complexes, and changeable LPC loosely bound with polysaccharides. We suggest that changeable LPC plays an important role in starch gelation.

The addition of LPC (0.1-1.0%, w/w) to the starch suspension resulted in increased PT (onset temperature of the pasting process) of RVA profiles. However, the addition of PC (0.3-2.6%) resulted in decreased PT and increased peak viscosity compared to control. On the other hand, RVA profiles of waxy wheat starch were hardly influenced by PC or LPC addition. The amount of PC and LPC was fixed at 0.1%, and the proportion of LPC was varied from 9-50%. As the proportion of LPC increased, PT of A-type starch was elevated compared to control, while PT of B-type starch was decreased and peak viscosity was increased. In conclusion, PC and LPC produced opposing effects on the PT of wheat starch, and amylose is necessary for these effects.

研究分野：総合領域

キーワード：wheat starch amylopectine B starch RVA gelatinization lecithin lysolecithin

1. 研究開始当初の背景

これまで、小麦澱粉粒内には熱抽出でのみ抽出されるリゾリン脂質(アミロース-LPL複合体とされている)しか存在しないとされていた。しかしながら、粘度上昇中の糊液では常温抽出画分に多量のLPLが熱抽出画分から移動した。ところが、糊液がゲル化すると、その移動したLPLは再び熱抽出画分に回収された。しかも、両者は脂肪酸組成においても、差がみられた。常温画分のLPCにはリノール酸が約50%含まれていたが、逆に熱画分ではパルミチン酸が50%を占めていた。従って、存在状態が異なる(変動しやすいLPLと安定したLPL)が澱粉粒内にはあると推測した。

また、小麦粉の場合、アシル-リゾホスファチジルエタノールアミンもLPLと同様の挙動を示した。このことは、外因性のリン脂質がゲル構造に取り込まれる可能性も示唆している。従って、レシチンがゲル構造に取り込まれるのではないかと推測された。

現在、リゾレシチンについては、ラピッドビスコアライザー(RVA:Rapid Visco Analyzer)やDSCを用いた澱粉の粘度特性や熱挙動に対する影響についての報告はあるが、粘度特性に対するレシチンの影響についてはあまり調べられていない。かつ、澱粉の動的粘弾性に対するレシチンやリゾレシチンの影響についても調べられていない。食品に利用されているのは、リゾレシチンより、むしろレシチンであるので、レシチンの影響を調べることは意義があると思われる。

一方、小麦澱粉の特徴である大粒子澱粉や小粒子澱粉の粘度特性に対するリゾレシチンやレシチンの影響を比較検討することも、今後の食品開発には重要だと推測される。

なお、今回、リゾレシチン添加澱粉とレシチン添加澱粉の動的粘弾性について比較検討を行う予定であったが、RVA測定を中心に研究を行ったため時間の都合上できなかつた。次回テーマを中心に予定である。

2. 研究の目的

澱粉粒内には変動しやすい(Changeable)LPL(Ch-LPL)と安定な(Stable)LPL(St-LPL)の2種類が存在することを推測したが、本研究では、Ch-LPLの澱粉粒内での存在状態を明らかにする。ゲル化の初期過程において、澱粉分子の凝集体に外因性のレシチンも取り込まれるので、ゲル状態における取り込みに普通澱粉、大粒子澱粉、小粒子澱粉間に差があるかどうかを明らかにする。普通澱粉、大粒子澱粉、小粒子澱粉およびモチ性小麦澱粉の粘度特性に対するリゾレシチンやレシチンの影響を明らかにする。

3. 研究の方法

澱粉試料:実験に使用した小麦澱粉は、ブレンドされた多種類の小麦粉から得られた澱粉(普通澱粉)で、長田産業株式会社から供与された。また、大粒子画分の浮粉(A澱粉)、小粒子画分の朥等(B澱粉)も供与された。モチ性小麦澱粉(モチ澱粉)はモチ姫(青森県立保健大学の藤田修三教授より供与)より調製した。普通澱粉、A、Bそしてモチ澱粉の成分値は、水分12.9、13.0、12.2及び12.8%、たんぱく質0.3、0.3、1.3及び0.5%、脂質0.5、0.3、0.7、及び0.2%、炭水化物86.1、86.2、85.5及び86.2%、灰分0.2、0.2、0.3及び0.3%であった。アミロースとアミロペクチンの割合はコンカナバリンA法によるアミロース/アミロペクチン測定キット(Megazyme社)を用いて測定した結果、アミロース含量はそれぞれ28.9、28.0、27.2及び3.8%であった。

レシチン及びリゾレシチン溶液の調製:キューピーファインケミカルよりPC-98N及びLPC-1(いずれも卵黄由来、純度98%)を購入した。それぞれ、9gをビーカーに採取し、蒸留水を加えて120gとした。超音波処理1分間を5回行った。この溶液を蒸留水で適当な濃度に希釈し、使用直前に再度超音波処理(1分間を2回)を行った。

温水処理と乾熱処理:ビーカーに小麦澱粉34gと蒸留水221gを加え、食品用ラップフィルムでしっかりカバーをして、ウォーターバスターラーを使って48~49℃、24時間で温水処理後、濾過(No.3ろ紙)、風乾(25℃の暗所で2日間)した。それぞれの澱粉試料は常圧加熱乾燥法にて水分含量を測定した。無処理の澱粉及び温水処理した澱粉の水分含量はそれぞれ12.9%と13.3%であった。乾熱処理は、120℃、2時間行った。その結果、澱粉の水分含量は12.9%から0.9%になった。

ラピッドビスコアライザー(RVA)による粘度測定:専用のアルミ製サンプル容器に蒸留水(あるいはレシチンやリゾレシチン溶液)26gと生澱粉4gを加えて混合し、RVA測定は、40で5分間保持後、95に昇温(4℃/min)し5分間保持後、50まで(4℃/min)低下させ、10分間保持するプログラムで行った。ゲル化後再加熱、つまり2サイクルプログラムの場合は、1サイクル目の50~10分間保持後、再び95に昇温(4℃/min)し、5分間保持後、50まで低下(4℃/min)させ、10分間保持した。なお、25RVA粘度単位(RVU)の粘度が上昇したときの温度を粘度上昇開始温度(PT: onset temperature of the pasting process)とした。

脂質分析用試料調製:糊化状態、ゲル化状態およびゲルの再加熱した状態における糊液中の脂質分析のため、サンプリングは経時的に取り出すのではなく、その都度、澱粉懸濁液を調製し、RVAにセットし、各測定時間18分(92℃)

40分(50), 53分(95)に粘度測定を停止し、試料を採取した。

脂質の分析：脂質の抽出、TLC及びリゾレシチンの脂肪酸メチルエステル化については既報(*Food Sci. Technol. Res.*, 17(4), 311-318, 2011)に従った。脂肪酸メチルエステルの分析には、Shimadzu GC 2010(FID検出器, 島津製作所)を用いた。カラムはDB-WAXキャピラリーカラム(J&W Scientific)を用い、カラム温度は170から230まで7/minで昇温し、キャリアガスはN₂(1.06mL/min)を使用、注入量は2μL(スプリット比, 1/30)とした。データ処理にはCR-8A(島津製作所)を用いた。

統計処理はSPSS Statistics 21(IBM)を用いて行った。値は平均値±標準偏差で表した。統計的有意差水準はp<0.05とした。

4. 研究成果

1)小麦澱粉粒におけるリゾレシチンの存在状態について

小麦澱粉糊液の粘度上昇中に、水飽和ブタノールによる常温抽出画分のリゾレシチン量が、熱抽出画分より著しく高くなる。しかし、澱粉を乾熱処理しても、温水処理しても、無処理の場合と変わらなかった。つまり、結晶構造が変化するような前処理を行っても、糊化状態でのリゾレシチンの存在状態は変化していないことが推測された。

一方、ゲル糊液では熱抽出画分のリゾレシチン量が再び著しく増大するので、RVA測定において、このゲル化した糊液を再度95まで加熱した。その結果、粘度は最終粘度から最低粘度まで低下すると同時に、その糊液の熱抽出画分のリゾレシチンは減少し、逆に常温抽出画分のリゾレシチンが増大した。しかも、熱抽出画分のリゾレシチンの脂肪酸組成ではパルミチン酸16:0の割合が50%であった。この現象は1回目の粘度上昇中の糊液からの常温および熱抽出の場合と全く同じであった。このことから、澱粉粒には、糊液の物理的状態がどうであれ、16:0を50%含むようなリゾレシチンは熱抽出の場合のみで抽出され、安定なアミロース-リゾレシチン複合体を形成していることが解った。従って、常温抽出される澱粉粒内のリゾレシチンについては、以下の様な事実から多糖類と緩く結合していると推論した。これまでの知見(MorrisonらやAhmadi-Abhariら)から、もし遊離のリゾレシチンが澱粉粒内に存在するなら糊化中に複合体が形成され、従来の考えだと熱抽出されるのだが、我々の場合は、常温抽出量が著しく増大した。温度が低下しゲル化する時に、複合体からリゾレシチンが解離するのではということに対しても、ゲル化した糊液(50)では常温抽出リゾレシチン量は低く、熱抽出量が高かった。また、最高粘度に達した後の粘度低下時の糊液からの熱抽出リゾレシチン量が高く、ゲ

ル化した糊液の場合と同じであった。よって、遊離のリゾレシチンは存在しない。あったとしても僅かである。ゲル化後、再加熱した糊液(95)からの常温抽出のリゾレシチン量は熱抽出のリゾレシチン量より高い。もし、ゲル化の時に本来のアミロース-リゾレシチン複合体が形成されていたら、熱抽出リゾレシチンが増大するはずである。また、常温抽出量が多くなる粘度上昇中の糊液から、メタノールあるいはエタノール抽出を試みたが、生澱粉の場合の常温抽出量と同じかやや高いくらいで、WSBによる抽出量のように高くなかった。恐らく、リゾレシチンは膨潤・糊化時に澱粉粒より漏洩していない、かつ澱粉粒内で遊離では存在していないことが推測された。結論として、小麦澱粉粒には、これまで知られている「澱粉粒表面に存在しているリゾレシチン」と「アミロース-リゾレシチン複合体」に加えて「澱粉と緩く結合しているリゾレシチン」の三種類の状態が存在することが示唆された。

2)小麦澱粉糊液へのレシチンの取込みについて
予備的実験から、レシチンは小麦粉糊液の粘度上昇開始温度を低下させること(粘度上昇開始時間の短縮)やピーク粘度を上昇させることがわかった。また、レシチンの小麦粉糊液の熱抽出画分への取り込みについては、粘度上昇中(84)の糊液の場合には殆ど皆無であったが、最低粘度付近(90)の糊液では取り込まれることも解った。今回、小麦澱粉へのレシチン取り込み量が多くなる条件を検討した。小麦澱粉の糊液がピーク粘度に到達した後、最低粘度付近の糊液の熱抽出画分には、添加レシチンが取り込まれること(PL-Pi量の増加)しかも小粒子を多く含む苧等(B澱粉)において、普通澱粉や大粒子を多く含む浮粉(A澱粉)よりもその量が多いことがわかった。そこで、より多く取り込まれると考えられる50でゲル化している糊液を用いて調べた。その結果、いずれの澱粉でもゲル糊液の熱抽出画分のPL-Pi量は、無添加の場合と同じくらいで、最低粘度付近の糊液に取り込まれた量より著しく低かった。当初は、ゲルの網目構造の中に取り込まれ、熱抽出画分でPL-Pi量が増加すると期待していた。考えられる要因はレシチンの物理的状態が温度によって変化したと推測された。今回用いたレシチンは卵黄由来で、超音波処理で分散させている。従って、室温の状態でも、レシチンの液晶構造はL状態であるが、95-90では、レシチンの溶解性が高まり、崩壊した後の澱粉分子と相互作用しやすく、凝集体の中に取り込まれたと考えられる。一方、50では溶解性は低くラメラ構造が堅持され、ゲルの構造からはじき出されたのかも知れない。また、小麦粉の場合も、84の糊液の熱抽出画分に取り込まれていなかったことは、澱粉粒表面の多糖、ある

いは漏洩したアミロース等と強い結合は形成されていないことを示している。

また、以下のテーマで明らかになったように、各澱粉の RVA の粘度曲線に対するリゾレシチンの影響が、量や温度によってかなり変化することがわかった。従って、リゾレシチンの熱抽出画分への取り込みについては、単なるアミロース-リゾレシチン複合体の形成のみではなく、リゾレシチンの物性変化がレシチンよりも影響を及ぼすと推測され、現段階ではこれ以上解明することは無理と判断し中止した。むしろ、粘度特性に対する影響を詳細に調べることが有意義であると判断した。

3)小麦澱粉の RVA の粘度曲線に対するレシチン及びリゾレシチンの影響

0.26 から 2.60%(w/w)のレシチンでは、普通澱粉、A 澱粉及び B 澱粉のいずれの澱粉も粘度上昇開始温度 (PT) が低下し、同時にピーク粘度に達する温度も低くなった。いずれも大体似た様な値であったが、ピーク粘度については、B 澱粉は無添加 (対照) に比して 60%ほど高くなり、普通澱粉や A 澱粉は対照のピーク粘度とほぼ同じであった。次に、リゾレシチン 0.07%から 1.05%(w/w) の影響を調べた。リゾレシチンの濃度が高くなるにつれて、いずれの澱粉もこれまでの報告と同様に、PT が高くなり、ピーク粘度は低下した。特に、0.26%以上のリゾレシチン濃度では RVA の粘度曲線はいびつになった。即ち、普通澱粉や A 澱粉ではピーク粘度が著しく低下し、最終粘度の低下などが観察された。しかし、0.08%では、最終粘度は対照の場合より著しく高くなった。B 澱粉では、他の澱粉より PT が更に高くなったが、0.26%以下では、最終粘度がピーク粘度よりも高くなった。B 澱粉が他の澱粉と異なっていたのは小粒子画分に脂質やタンパク質量が高かったことも起因すると推定した。既述のように低濃度のリゾレシチンは最終粘度をレシチンの場合より著しく高くした。低濃度のリゾレシチンの場合にゲル強度が強くなった要因の一つとして、卵黄由来リゾレシチンの温度によるミセル構造の変化や溶解性も考えられる。

一方、モチ澱粉の RVA の粘度曲線に対するレシチンおよびリゾレシチンの影響は、共にピーク粘度にわずかに影響を与える程度であった。レシチンはリゾレシチンと全く相反する効果をもたらすが、リゾレシチンと同様にアミロースの存在が必要であることがわかった。しかしながら、なぜレシチンが PT を低下させるのか。アミロースが必要なことから、アミロースとレシチンとの相互作用や、B 澱粉に対して効果が大きかったことから粒の大きさとレシチンミセルとの相互作用も考えられるが、どのようなメカニズムによるのかさらなる研究が必要である。

4)レシチンとリゾレシチンの混合物が小麦澱粉の RVA の粘度曲線に及ぼす影響について

リン脂質量として、高い濃度パーセントと低い濃度パーセントそれぞれ 1.30%と 0.08%(w/w)に固定し、レシチンとリゾレシチンの割合を変化させ、普通澱粉、A 澱粉および B 澱粉に対する影響を調べた。

普通澱粉及び A 澱粉: 1.30%の場合、リゾレシチンの添加は粘度上昇開始温度 (PT) を無添加より高くさせた。しかも、1.30%のうちリゾレシチンが 0.43%以上になると、RVA の粘度曲線はいびつになった。また、1.30%のうちリゾレシチンが 0.26%以下になると、レシチンの影響が出はじめ PT は対照の場合に近づいた。0.08%の場合、添加濃度は低かったが、リゾレシチンが 0.04%では、PT が 6 - 7 ほど高くなった。しかし、0.02%以下では、ほとんど対照に近い状態の PT であった。正常の RVA 粘度曲線を示す 0.33%以下のリゾレシチン濃度では、ピーク粘度はレシチンの影響が出て対照よりわずかに高くなった。

B 澱粉: 1.30%の場合、リゾレシチンが 0.65%の場合のみ、他の澱粉と同様 RVA の粘度曲線がいびつになった。また、リゾレシチンが 0.22%以下の場合、他の澱粉と異なり、レシチンの効果が現れ、PT が対照より 5 ほど低くなった。0.08%の場合、全てにおいて、PT が対照より 15 ほど低くなったが、粘度上昇開始が 2 相性を示し、最初の PT は全てのリゾレシチン濃度で同じであったが、次の PT はリゾレシチンの濃度が高くなるにつれて高くなった。しかしそれでも、対照の場合よりは低かった。いずれの場合も、ピーク粘度はレシチンの影響で、他の澱粉の場合と異なり、対照の場合よりかなり高かった。

結論 レシチンとリゾレシチンの混合物の場合、リゾレシチンは普通澱粉や A 澱粉の PT を高くさせた。しかしながら、B 澱粉は他の澱粉と異なり、リゾレシチンが 0.22%以下では、レシチンの影響が強く表れ、PT を対照に比べ低下させる。同時にピーク粘度も 60%程高くした。このことは、小粒子を多く含む澱粉の利用は、新たな食品開発素材として今後期待できることを示している。

5)小麦澱粉とモチ小麦澱粉の混合澱粉と粘度曲線の変化

澱粉量を 4 g に固定し、普通澱粉とモチ小麦澱粉の割合を変化させた混合澱粉の RVA による粘度特性の変化を調べた。モチ小麦澱粉の割合が減少し、普通澱粉の割合が増加するにつれて、モチ澱粉に由来するピーク粘度が低くなり、逆に普通澱粉に由来する粘度ピークが高くなった。同時にモチ澱粉のピーク温度はやや増加し、普通澱粉のピーク温度も増加し、普通澱粉単独の場合のピーク温度に近づいた。普通澱粉とモチ小麦澱粉の比が 1.6 : 2.4 から 1.9 : 2.1 でそれぞれのピーク粘度は大体同じくらいであった。一方、B 澱粉とモチ澱粉の混合澱粉の

粘度特性もほとんど普通澱粉の場合と同じ現象であった。以上の結果から混合澱粉は、見かけ上互いに影響を受けることなく、それぞれ個別に糊化が進行していることが示された（佐々木朋子氏の総説に述べられていることと同じ現象）。

6) 普通澱粉とモチ澱粉の混合澱粉の RVA 粘度曲線に対するレシチンおよびリゾレシチンの影響

大体同じ程度のピーク粘度を示す割合、つまりモチ澱粉 1.6 対普通澱粉 2.4 の混合澱粉を用いて調べた。レシチンの濃度が 0.08 から 1.30% (w/w) に増加するにつれて、普通澱粉のピーク粘度が若干増加し、かつピーク温度は対照の 94.6 から 84 まで低下した。レシチンは単独の澱粉に対する影響と同様に、混合澱粉であっても、普通澱粉に対しては個別の場合と同様の影響を与えた。そのため、モチ澱粉のピーク粘度は増加した。一方、リゾレシチンの場合は、モチ澱粉のピーク粘度を著しく低下させ、普通澱粉に対しては単独の場合と同様、いびつな粘度曲線を示し、粘度増加には抑制的に作用した。リゾレシチンの場合、普通澱粉への影響が大きいため、それがモチ澱粉の粘度、つまりモチ澱粉粒子の膨潤に影響を与えたものと推測した。恐らく、普通澱粉のアミロースと外因性リゾレシチンの複合体が、共存しているモチ澱粉の膨潤を抑制したと推測した。

7)まとめ：小麦澱粉粒には安定なアミロース - リゾリン脂質複合体以外に澱粉多糖と緩く結合しているリゾリン脂質が存在することを示した。これは、ゲル化の機構を考える上で重要だと考えている。また、小麦澱粉の粘度特性に対するレシチンとリゾレシチンの影響は相反するものであった。特に小粒子澱粉はこれらのリン脂質の影響を強く受けることがわかった。また、レシチンやリゾレシチンが影響を与えるためには、アミロースの存在が必要であることがわかった。レシチンは色々な食品に使われているので、今回の結果は、小麦澱粉の新しい利用法を探る上で重要な知見である。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

モチ性小麦粉と市販小麦粉の糊化過程におけるリン脂質の動態の比較：石永正隆、原田良子、大濱恵、松田悠衣、杉山寿美
山陽女子短期大学紀要, 34,9-18(2013)

小麦澱粉のリゾレシチンの存在形態：塩田(原田)良子, 石永正隆, 釘宮正往, 杉山寿美
〔学会発表〕(計 2 件)

糊化過程におけるリン脂質の動態-粘度上昇中におけるリゾリン脂質の存在状態について：原田良子、石永正隆、杉山寿美、日本調理科学会全国大会、2013 年 8 月 23 日～2013 年 8 月 24 日、奈良女子大学

小麦澱粉の粘度変化に対するリゾレシチンおよびレシチンの影響：塩田(原田)良子、石永正隆、杉山寿美、2014 年 10 月 4 日～2014 年 10 月 5 日、広島女学院大学
〔その他〕
ホームページ(紀要公開)等

6 . 研究組織

(1)研究代表者

石永 正隆 (Masataka Ishinaga)
山陽女子短期大学・教授
研究者番号：70110765

(2)研究分担者

杉山 寿美 (Sumi Sugiyama)
県立広島大学・人間文化学部・教授
研究者番号 10300419

(3)連携研究者

塩田(原田)良子 (Shiota Ryoko Harada)
鈴峰女子短期大学・講師
研究者番号 30626114