

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 4 月 24 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22580127

研究課題名（和文） 多機能低膨潤・両親媒性澱粉の創出

研究課題名（英文） Development of low swelling and amphiphilic starch

## 研究代表者

高橋 幸資（TAKAHASHI KOJI）

東京農工大学・大学院農学研究院・教授

研究者番号：30163257

研究成果の概要（和文）：馬鈴薯澱粉(PS)をリパーゼ溶液に浸漬し、エタノール脱水後風乾してリパーゼ保持澱粉を得た。オレイン酸(OA) *n*-ヘキサン溶液を加えアシル化した。未反応の OA を洗浄除去して OA 結合 PS (OA-PS)および反応溶媒を用いない OA-PS (solvent-free)を得た。OA-PS の OA 含量はそれぞれ約 5.5%および 0.6%で、いずれの OA-PS も糊化温度が上昇し、粘度および膨潤度が著しく低下した。水分散逸が速やかで、表面張力も濃度依存的に低下したことから、リパーゼによるアシル化で低膨潤で両親媒性のある澱粉が開発できると考えられた。

研究成果の概要（英文）： Lipase (Lip)-retained potato starch (Lip/PS) was prepared by immersing PS in Lip solution and then dehydrating with ethanol prior to air-drying. Lip/PS was acylated in *n*-hexane containing OA or not. The reaction products were washed with *n*-hexane, and air-dried to obtain OA-PS and solvent-free one. The OA content was about 5.5% for OA-PS, and 0.6% for solvent-free one. OA-PS showed higher gelatinization temperature and markedly low swelling index and viscosity. OA-PS exhibited high water-vaporization rate and decreased surface tension depending on its concentration. These results thus indicate that low swelling and amphiphilic starch could be developed by the lipase-catalyzed acylation.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	800,000	240,000	1,040,000
2011 年度	700,000	210,000	910,000
2012 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	2,400,000	720,000	3,120,000

研究分野：農学

科研費の分科・細目：農芸化学・食品科学

キーワード：澱粉の糊化制御、リパーゼ、アシル化、脂肪酸結合澱粉

## 1. 研究開始当初の背景

澱粉は、食品の重要な構成成分であるが、加熱で過度の糊状感を呈し、冷時に老化して価値を損なう。レトルト耐性に乏しく、コク味を与える油脂との親和性も悪い。フライ食品ではドライな食感が維持できない等重大な欠点をもつ。この原因は、過大な澱粉の親

水性と膨潤にあり、糊化・老化の制御および両親媒性の問題に帰結する。しかし、これまでの開発された加工澱粉や湿熱処理澱粉、あるいはアミノ酸複合澱粉では解決できず、新たな食用に供せる澱粉の開発が望まれている。

## 2. 研究の目的

前項で指摘した澱粉の糊化・老化を制御し、

両親媒性を付与して膨潤と親水性を制御するために、1)リパーゼ(Lip)の逆反応を利用して澱粉粒に脂肪酸をエステル結合させ、2)澱粉の加熱膨潤を抑制して粘度安定性を高めて糊状感を抑制し、3)レトルト耐性もち、4)油脂と親和性をもたらず両親媒性もち、衣のクリスピー性の維持に寄与できる、多機能低膨潤・両親媒性結合澱粉の創出を目的とした。

### 3. 研究の方法

澱粉には、大粒子馬鈴薯澱粉(PS)を用いた。約 10 g の PS を Lip 溶液(200 mg/mL) 10 mL に懸濁し、エタノール脱水して Lip 保持澱粉(Lip/PS)を調製した。*n*-ヘキサンで置換した Lip/PS にオレイン酸(OA)およびモレキュラーシーブを加え、脱水ヘキサン中で 30°C、46 h、攪拌しながら加熱した。未反応の OA を *n*-ヘキサンで洗浄除去し、風乾して有機溶媒系 OA-PS を得た。Lip 溶液の代わりに蒸留水としたことを除いて同様の方法で調製した標品を Cont-PS (+OA) とし、また、このとき OA を加えずに処理した標品を Cont-PS (-OA) とした。さらに、Lip/PS に OA を加えず反応を行った標品を Lip-PS (-OA) とした。また、減圧乾燥した約 10 g の Lip/PS を 10 mL の OA とともにバットに入れて広げ、65°C で 16 h 加熱し、未反応の OA を *n*-ヘキサンで洗浄除去し、風乾して無溶媒系 OA-PS を調製した。Lip 溶液の代わりに蒸留水を加えて同様の方法で調製した標品を本実験の対照[Cont-PS (+OA, solvent-free)]とした。OA-PS の結合脂肪酸量は塩酸-メタノールでメタノリシスした後生成したメチルエステルをガスクロマトグラフィーで、糊化温度およびエンタルピーは DSC で、膨潤度および溶解度は、70°C で 30 min, 500 rpm で攪拌しながら加熱した後 31,000×*g* で遠心分離し、沈殿区分の湿重量と 110°C で 2 h 乾燥した後の間重量比で、また、上清の澱粉濃度により評価した。粘度は RVA で測定し、澱粉の形態は顕微鏡で観察した。OA-PS の糊液からの水分飛散性は、100°C で澱粉懸濁液を 250 rpm で加熱した際の重量の減少分より求め、表面張力については、OA-PS 懸濁液を 120°C で 30 min, 500 rpm で攪拌しながら加熱、溶解し、1-5%濃度に調整して懸滴法により測定した。酵素被消化性は、OA-PS 懸濁液(0.8 M 酢酸緩衝液 (pH 6.0); 2 mg/mL)を 100°C、100 rpm で 10 min 加熱後室温まで冷却し、β-アミラーゼ溶液 (1.0 U/mL) 1.0 mL または α-アミラーゼ溶液 (0.02 U/mL) 1.0 mL を添加後、30°C で 120 min 振盪しながら作用させた後、メンブランフィルターでろ過し、糖濃度を測定して評価した。

### 4. 研究成果

(1) OA-PS の構造科学的特徴：有機溶媒系および無溶媒系 OA-PS の脂肪酸を定量した結

果、それぞれ約 5.5%および 0.6%の OA が結合していた。これは、有機溶媒系の OA-PS では OA 1 残基/澱粉-Glc 30 残基、無溶媒系では OA 1 残基/澱粉-Glc 286 残基の割合の結合と考えられる。X 線回折および偏光顕微鏡の観察結果から、いずれの OA-PS も未処理澱粉の native PS と同様の結晶構造を維持していることが示された。β-アミラーゼによる消化性は、いずれの試料も 36.2-44.9%の範囲で試料間で有意差は認められなかった。これは、OA の結合量が少ないために分解程度に影響を与えなかったか、もしくは、リン酸基よりも内側に OA が結合したためであると考えられる。

(2)糊化挙動の特徴：OA-PS の DSC 測定を行った結果、PS と比較して糊化ピーク温度が有意に上昇し、糊化エンタルピーは有意に低下した。膨潤度(Fig.1)および溶解度(Fig. 2)は有意に低下し、RVA 測定した結果、いずれの OA-PS の最高粘度も PS の 7-11%に低下し、粘度上昇温度は約 2°C 上昇した。また、OA-PS を 110°C で 30 min 攪拌加熱しても、膨潤粒の残存が確認された(Fig. 3)ことから、OA 結合により澱粉の熱的構造安定性が増強でき、レトルト耐性が付与できたと判断された。α-アミラーゼ被消化性は、60 min 後の消化率で比較すると、7.3-13.4%の範囲であり、いずれの試料間においても有意差は認められなかった。これは、OA 結合量が少なく、α-アミラーゼが α-1,4 結合をランダムに切断するエンド型酵素であるためと考えられる。したがって、OA-PS は、PS と同様の消化性を示すものと考えられる。

(3)水分散逸実験においては、蒸留水の次に OA-PS の水分蒸発率が高く、続いて Lip-PS、

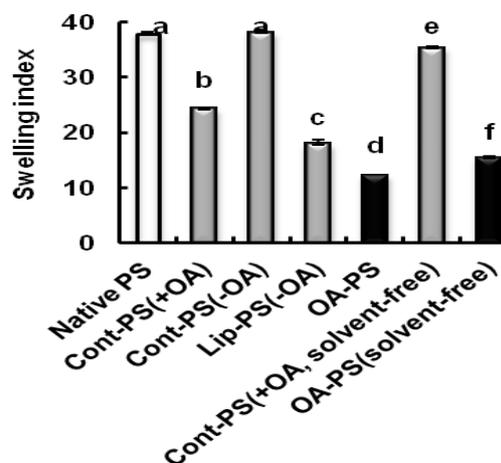


Fig. 1. Swelling index of the OA-PS preparations.

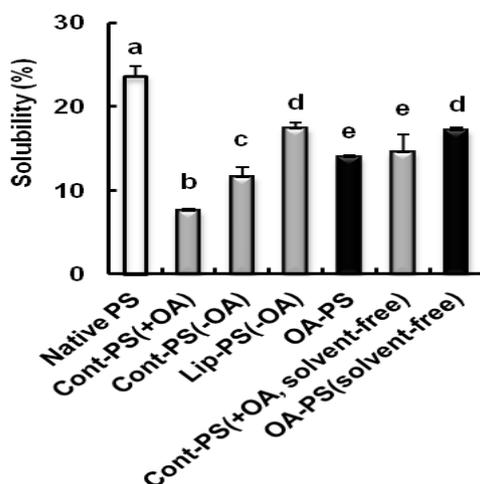


Fig. 2. Solubility of the OA-PS preparations.



Fig. 3. Polarizing microphotographs of OA-PS. (left, before heating; right, after heating at 110°C for 30 min)

Cont-PS、PS の順となった(Fig. 4)。PS は膨潤が過大なため飛散性が低い、OA-PS は膨潤が抑制されたために膨潤粒間隙からの水分が蒸発しやすくなり、有意に高い飛散性を示した。

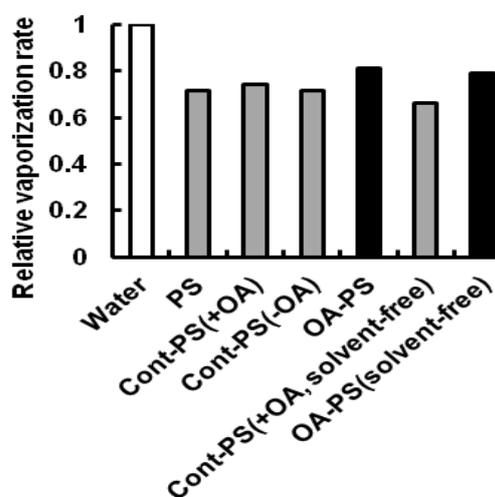


Fig. 4. Relative vaporization rate of the OA-PS preparations.

(4)OA-PS 懸濁液をオートクレーブ処理して溶解し、両親媒性を表面張力により評価した結果、水の表面張力が 72.8 mN/m であるのに対して、PS および Cont-PS では濃度を高めても有意な差は認められなかった。しかし、OA-PS は、濃度依存的に表面張力が低下し、5%濃度では 50.8 mN/m を示した(Fig. 5)。したがって、OA の導入で界面活性能が付与できたと考えられる。以上のことから、PS に OA を Lip により結合させることで、澱粉の熱安定性が向上し、低膨潤で両親媒性の澱粉が調製できると判断された。

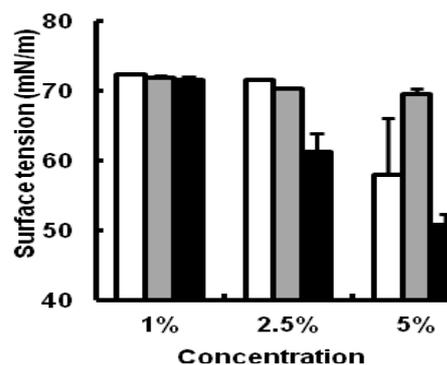


Fig. 5. Surface tension of the OA-PS preparations. □, PS; ▒, Cont-PS (+OA); ■, OA-PS.

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 2 件)

①日本応用糖質科学会；安渡加奈、服部誠、好田正、丹尾式希、三輪典子、高橋幸資；オレイン酸結合澱粉(OA-PS)の特徴、2012.9.19 (東京)

②日本農芸化学会；安渡加奈、服部誠、好田正、丹尾式希、高橋幸資；オレイン酸結合による澱粉の改質、2012.3.23 (京都)

[その他]

ホームページ等

東京農工大学科学技術展 2012, 2013 ポスター展示発表

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者 高橋 幸資 (TAKAHASHI KOJI)  
東京農工大学・大学院農学研究院・教授  
研究者番号：30163257

(2) 研究分担者 なし

(3)連携研究者 丹尾 式希 (NIO NORIKI)  
味の素株式会社・イノベーション研究所・  
主席研究員  
研究者番号：60609022