

# 油脂との加熱処理による澱粉の特性変化と 澱粉種、油脂種、加熱温度との相互関係

Effect of Heat Treatment in Oil on Starch Properties and Its Inter-relation  
among Starch Species, Oil Species and Heat Temperature

伊藤 友美・松井 秀親\*・大脇 一輝\*・安達 卓生\*・山田 哲也\*

愛知みずほ大学人間科学部(兼短期大学部), \*名城大学農学部

Tomomi Ito, Hidechika Matsui\*, Kazuteru Owaki\*, Takuo Adachi\*, Tetsuya Yamada\*

Department of Human Sciences, Aichi Mizuho College (Aichi Mizuho Junior College), \*Faculty of Agriculture, Meijo University.

## Abstract

Eleven species starches (normal-maize, waxy-maize, amylo-maize, wet-heat-treatment amylo-maize, wheat, normal-rice, waxy-rice, potato, sweet-potato, cassava and sago) were heated in two kinds of commercial oil (Canola (Nissin Oil Co.) (triglyceride) and Econa (Kao Co.) (diglyceride)) at three different temperature (150°C, 130°C and 20°C) for 1h.

After heat treatment, the excess oil was removed from starch-oil mixture by specially designed centrifugation. Amount of the absorbed oil on starch granules was calculated upon the reduced weight of the starch sample after extract treatment with ether. Amount of the incorporated oil (strongly bounded to starch) was calculated upon the oil amount extracted with chloroform-ethanol mixture, by the method of high temperature gas chromatography (DB-1ht capillary column).

The results are following:

In any case, starch granules held its original figure after heat treatment. Concerning absorbed oil, rice starch showed the highest amount among 11 starch species in all cases that were combination of oil species and temperature condition. On the contrary, potato starch showed the lowest amount under all conditions. In almost cases, treatment temperature was the lower, the absorbed oil amount was the higher.

Comparing diglyceride oil with triglyceride oil, the former was far more absorbed on any species of starch. This tendency was more remarkable in the incorporated oil cases. Except potato (not detected), the amount of diglyceride was double or more than that of triglyceride in all cases.

The result of Iodine color reaction showed that amylose was more degraded in diglyceride than in triglyceride. However, the result of GPC showed that amylose of amylo-maize was more degraded in triglyceride. Similar tendency was observed in the case of amylopectin of waxy-maize and waxy rice.

It is assumed that this degrading behavior difference between triglyceride and diglyceride on starch might be caused by penetrating ability into starch granule, and this ability might be affected with the hydrophilic/hydrophobic ratio of the both oils, which might contribute starch-oil interaction.

**Keyword:** commercial oil, heated treatment, property change of starches, wet heat-treatment amylo-maize

### 1. 緒言

私達はビスケット、コーンスナック、ポテトチップスのような澱粉を主体とする加工食品（菓子類）を好んで食べる。しかし、これら菓子類の栄養成分<sup>1)</sup>は Table 1 に示したように約3割が脂質であり、澱粉（炭水化物）の次に多い栄養成分である。

Table 1 Nutritional composition<sup>1)</sup>

	Biscuit	Corn snack	Potato chips
Moisture	3.2%	0.9%	2.0%
Protein	5.7%	5.2%	4.7%
Lipid	27.1%	27.1%	35.2%
Carbohydrate	62.6%	65.3%	54.7%
Mineral	0.9%	1.5%	3.4%

このことから澱粉加工食品をおいしいと感じる理由の1つに油脂の食味増強効果があると思われる。つまり、この澱粉性食材に混和された油脂が加熱により澱粉と相互作用して複合体を形成し、複雑な食味を呈すると推察した。そこで、本研究では加熱処理に及ぼす澱粉の特性と脂質の吸着量について澱粉の種類と油脂の種類と処理温度を変えて検討した。

### 2. 試料および実験方法

#### (1) 試料

試料澱粉は、トウモロコシ澱粉（ノーマル、ワキシシー、ハイアミロ、湿熱処理-ハイアミロの4種類、いずれも日本食品化工(株)製）、小麦澱粉（グリコ栄養食品(株)製）、米澱粉（ノーマル、ワキシシーの2種類、いずれも島田化学(株)製）、ジャガイモ澱粉（黒柳製粉製）、サツマイモ澱粉（サンエイ糖化(株)提供）、タピオカ（グリコ栄養食品(株)製）、サゴ（サンエイ糖化(株)提供）の7品種11種類を用いた。また油脂にはジグリセリドである市販のエコナ（花王(株)製）とトリグリセリドである市販のキャノーラ（日清キャノーラ製）の2種類を用いた。

#### (2) 試料調製

各種澱粉6gに油脂15ml加えて混和し、開放系で150℃、130℃、20℃の3つの条件で1時間加熱処理を行った。これをエーテルで脱脂、乾燥し、試料澱粉とした。

#### (3) 吸着量

各種澱粉を加熱処理後、Fig. 1に示した特製の遠心管に入れて遠心分離し、澱粉に吸着していない油脂を除去した。この澱粉に吸着している油脂量、つまり吸着量を求めるために遠心後の重量(a)を測定し、これをエーテルで脱脂後の重量(b)を差し引い

て算出した値(a-b)を吸着量(Absorbed oil volume)とした。

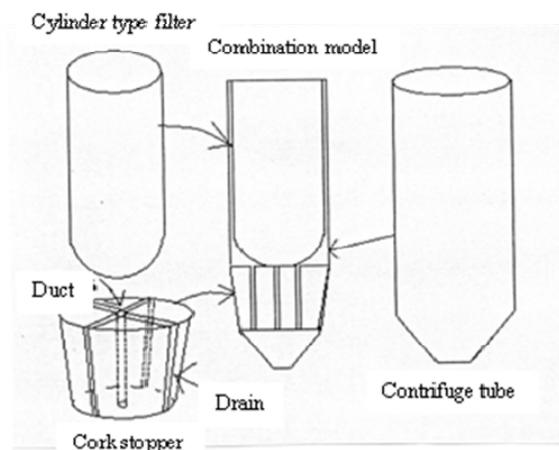


Fig. 1 Model of oil separating system

#### (4) 走査型電子顕微鏡観察

前記(2)の試料澱粉のうち、150℃で1時間加熱処理した澱粉を前報<sup>2)</sup>に準じ、走査型電子顕微鏡観察した。

#### (5) ヨウ素澱粉反応

前記(2)の試料澱粉のうち、150℃で1時間加熱処理した澱粉を前報<sup>2)</sup>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( $\lambda_{max}$ )を求めた。また680nmの吸光度とフェノール-硫酸法<sup>3)</sup>で求めた試料溶液の全糖量から、青価(Blue value)を算出した。

#### (6) ゲルろ過クロマトグラフィー

前記(2)の試料澱粉のうち、150℃で1時間加熱処理した澱粉を1N水酸化ナトリウム溶液に加熱溶解し、希釈後、Toyopearl HW-75Fのゲルを充填したカラム( $\phi 2.6 \times 100\text{cm}$ )に全糖量で約10mgの試料溶液を注入した。展開溶液には50mM水酸化ナトリウム溶液を用い、流速100ml/1hで展開した。溶出液は10mlごとに分画し、全糖量をフェノール-硫酸法<sup>3)</sup>で定量した。

#### (7) ガスクロマトグラフィー

前記(2)の試料澱粉のうち、150℃で1時間加熱処理した澱粉をクロロホルム-エタノール混液で抽出し、油脂試料をそのまま高温ガスクロマトグラフィーで分析した。ガスクロマトグラフィーの測定条件は、キャピラリーカラム DB-1ht (5M  $\times$  0.25mm) (Spelco)を用い、オープン温度340℃と320℃、注入温度390℃、検知温度390℃で行った。標準のキャノーラ及びエコナと比較した。

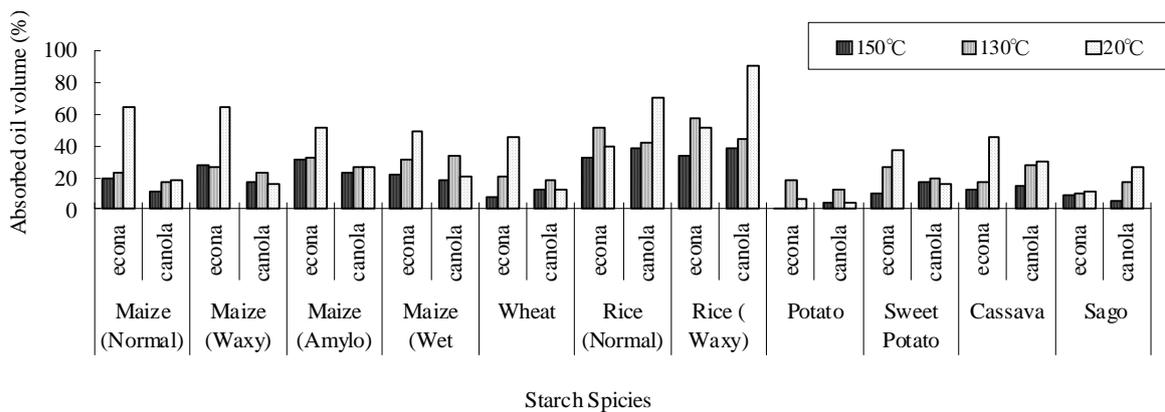


Fig. 2 Absorbed oil volume

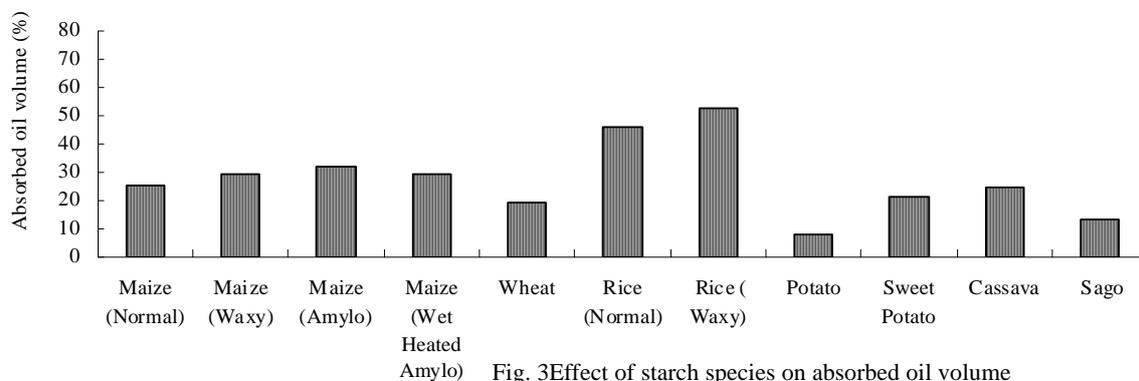


Fig. 3 Effect of starch species on absorbed oil volume

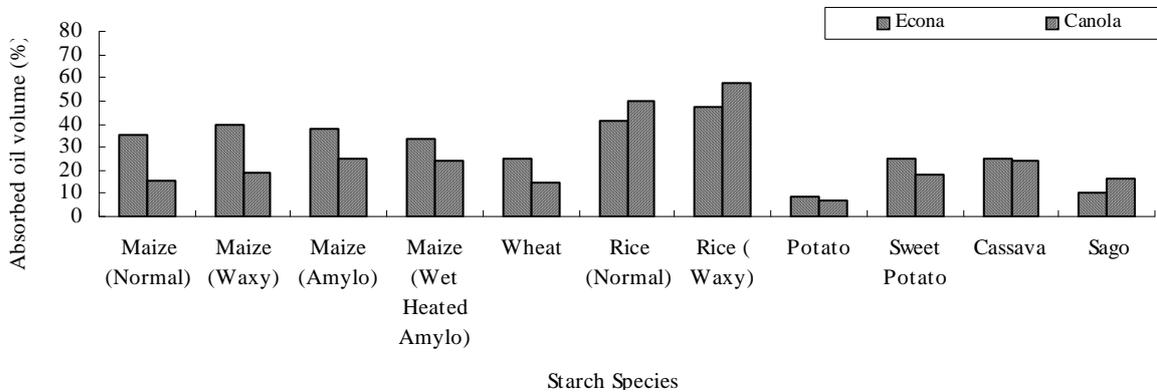


Fig. 4 Mean value of absorbed oil on starch

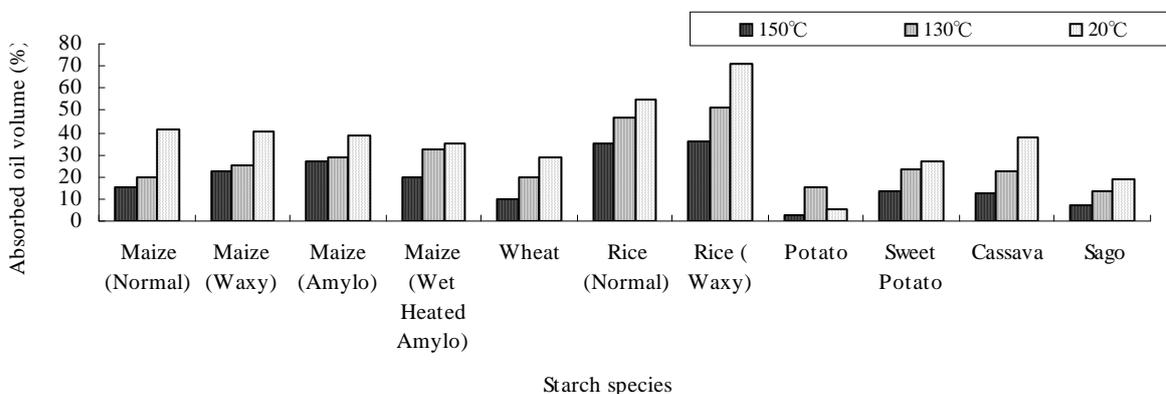


Fig. 5 Effect of treatment temperature on absorbed oil volume

### 3. 結果及び考察

#### (1) 吸着量

各種加熱処理した澱粉に吸着した油脂量をすべて Fig. 2 に示した。この結果から大まかな様相を知るため、まず油脂の種類と処理温度の6つを平均して澱粉の種類による影響を Fig. 3 に示した。

その結果、米澱粉が最も多く油脂を吸着し、ジャガイモ澱粉には殆ど吸着されなかった。これは澱粉粒の表面積も原因の一つと考えられる。これらのことから、天ぷらなど加熱処理する調理の場合、衣には米澱粉を使用すると良いことがわかる。

処理温度の3つを平均して油脂の種類による影響を Fig. 4 に示した。

その結果、米澱粉とサゴ澱粉以外の澱粉でエコナの方が澱粉に多く吸着する傾向が見られた。澱粉は親水的な性質だけでなく、疎水的な性質もあることがわかってきている。これが澱粉のどの領域であるのかは明らかではないが、トリグリセリドであるキャノーラでは主として疎水性の領域と吸着するのに対し、ジグリセリドであるエコナでは水酸基により親水性の領域にも吸着しているのではないと思われる。これらのことから、澱粉製食品を調理する場合、エコナを使うとより食材に油脂がからまって美味しくなることが期待される。

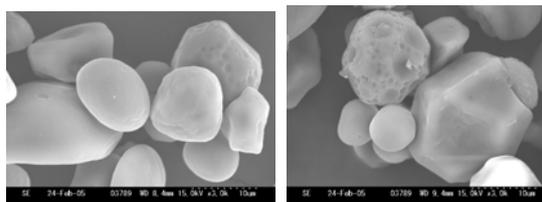
油脂の種類を2つを平均して処理温度による影響を Fig. 5 に示した。

その結果、ジャガイモ澱粉以外の澱粉において処理温度が高くなる程、吸着量が低くなる傾向がみられ、20℃の室温処理での吸着量が高い値を示した。本来、我々はクッキーの研究から、焼成すると油を吸着し易くなる。すなわち加熱により、澱粉粒がクラッキングすることで、油脂が入り易くなる。また澱粉の水分が蒸発することでさらに澱粉の親油性が増すために加熱処理の方が吸着量が多くなると推測していた。しかし推測と逆の結果になった。このことから加熱処理により、澱粉もしくは油脂に何らかの変化が起こったことが示唆される。そこで、澱粉の特性を検討することとした。

#### (2) 走査型電子顕微鏡観察

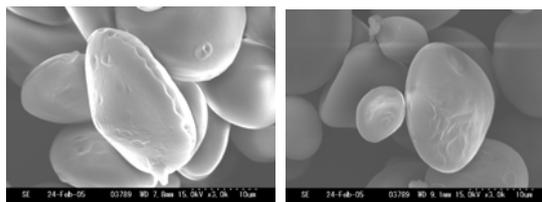
150℃で処理した各種試料澱粉粒を走査型電子顕微鏡で3000倍で観察した。

その結果を Fig. 6-1 から Fig. 6-7 に示した。なおトウモロコシ澱粉と米澱粉はノーマルのみ示した。その結果、どの澱粉粒においてもエコナとキャノーラでは変化が見られなかった。



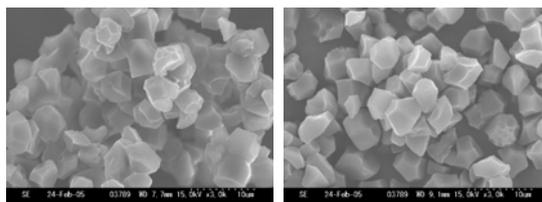
EcoNa(Di-glyceride) Canola(Tri-glyceride)

Fig. 6-1 Scanning electron micrographs of oil heated maize(nomal) starch(150°C, 1h)



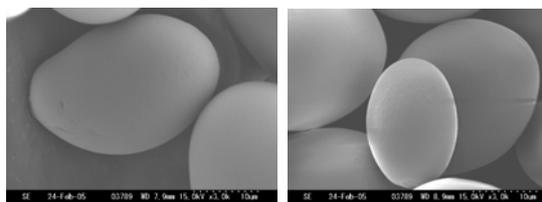
EcoNa(Di-glyceride) Canola(Tri-glyceride)

Fig. 6-2 Scanning electron micrographs of oil heated wheat starch(150°C, 1h)



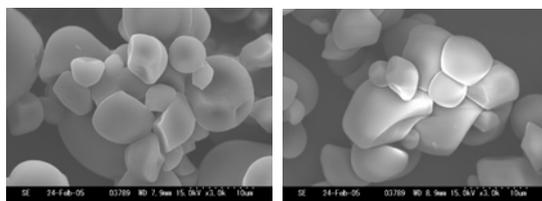
EcoNa(Di-glyceride) Canola(Tri-glyceride)

Fig. 6-3 Scanning electron micrographs of oil heated rice(nomal) starch(150°C, 1h)



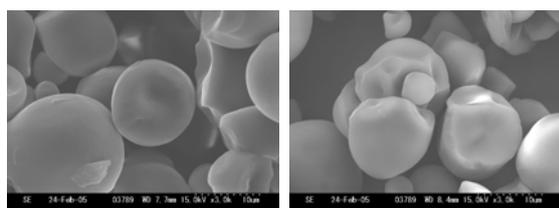
EcoNa(Di-glyceride) Canola(Tri-glyceride)

Fig. 6-4 Scanning electron micrographs of oil heated potato starch(150°C, 1h)

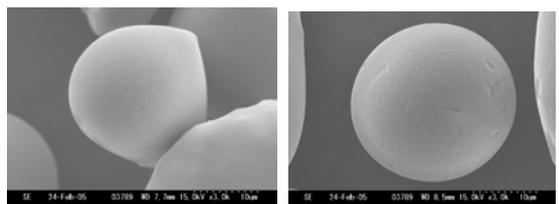


EcoNa(Di-glyceride) Canola(Tri-glyceride)

Fig. 6-5 Scanning electron micrographs of oil heated sweet potato starch(150°C, 1h)



Econa(Di-glyceride) Canola(Tri- glyceride)  
Fig. 6-6 Scanning electron micrographs of oil heated cassava starch(150°C,1h)



Econa(Di-glyceride) Canola(Tri- glyceride)  
Fig. 6-7 Scanning electron micrographs of oil heated sago starch(150°C,1h)

### (3) ヨウ素澱粉反応

150°Cで処理した各種試料澱粉のヨウ素澱粉反応の結果を Table 2-1 および Table2-2 に示した. 一般に最大吸収波長 ( $\lambda_{max}$ ) は澱粉粒に存在するアミロースの長さを, 青価 (Blue value) はアミロースの量を表す.

Table 2-1 Iodine color reaction ( $\lambda_{max}$ ) of oil heated starch

	$\lambda_{max}$ (nm)		
	Control	econa	canola
Maize(normal)	603	581	602
Maize(waxy)	540	-	-
Maize(amylo)	603	557	590
Maize(wet heated amylo)	593	572	574
Wheat	611	602	605
Rice(normal)	600	563	579
Rice(waxy)	-	-	-
Potato	603	590	603
Sweet potato	604	563	603
Cassava	604	577	608
Sago	619	573	603

その結果, どの澱粉においても最大吸収波長 ( $\lambda_{max}$ ), 青価 (Blue value) ともにエコナと処理した澱粉の方が低い値を示したことから, ジグリセリドであるエコナと加熱した澱粉の方が, アミロースが分解されることが示唆される.

Table 2-2 Iodine color reaction (Blue value) of oil heated starch

	Blue value*(Abs./100mg of starch)		
	Control	econa	canola
Maize(normal)	0.256 (100)	0.168 (66)	0.231 (90)
Maize(waxy)	0.036 (100)	0.035 (99)	0.034 (94)
Maize(amylo)	0.445 (100)	0.101 (23)	0.377 (85)
Maize(wet heated amylo)	0.393(100)	0.224 (57)	0.231 (59)
Wheat	0.280 (100)	0.210 (75)	0.262 (94)
Rice(normal)	0.225(100)	0.075( 33)	0.110( 49)
Rice(waxy)	0.041(100)	0.024( 59)	0.040( 98)
Potato	0.265 (100)	0.213 (80)	0.286 (108)
Sweet potato	0.258 (100)	0.094 (37)	0.220 (85)
Cassava	0.223 (100)	0.126 (57)	0.233 (105)
Sago	0.304 (100)	0.074 (24)	0.237 (78)

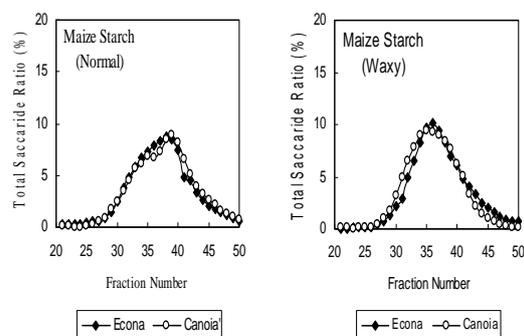
\* Blue value is coefficient of absorbance at 680nm.

( ), Rate for blue value of control

また, Table2-2 の ( ) 内はコントロールである生澱粉のBlue value 値に対する試料澱粉のBlue value 値を%で示した. その結果, エコナと処理した澱粉はワキシ澱粉以外 20~80%分解されているが, キャノーラと処理した澱粉はアミロトウモロコシ澱粉以外ほとんど分解されていない. このことからトリグリセリドであるエコナと処理することでアミロースが切れ易いことがわかる.

### (4) ゲルろ過クロマトグラフィー

150°Cで処理した各種試料澱粉のゲルろ過クロマトグラフィー分析を行い, 分解の様子を詳しく調べた. その結果を Fig. 6-1~3 に示した.



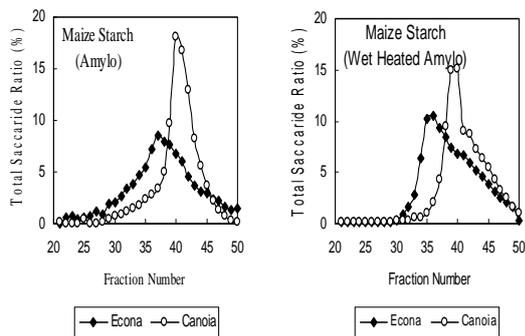


Fig. 6-1 Gel permeation chromatography of oil heated maize starches

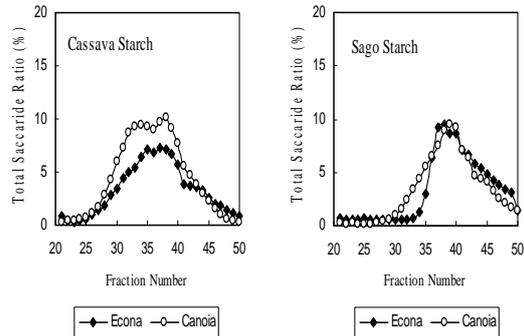


Fig. 6-3 Gel permeation chromatography of oil heated potato, sweet potato, cassava and sago starches

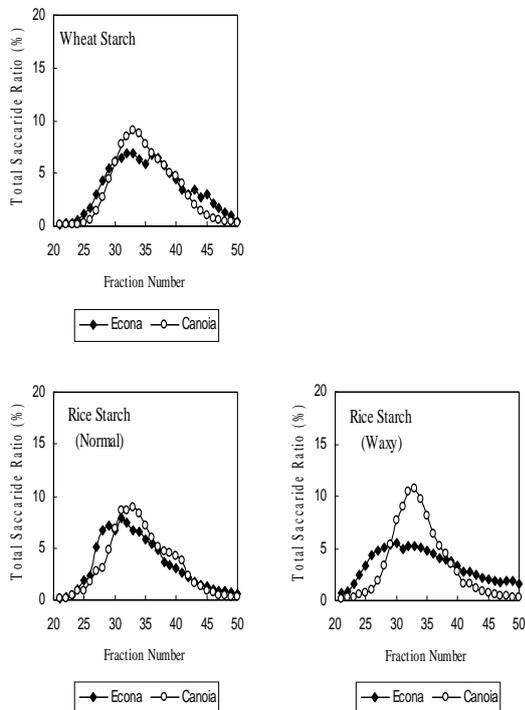
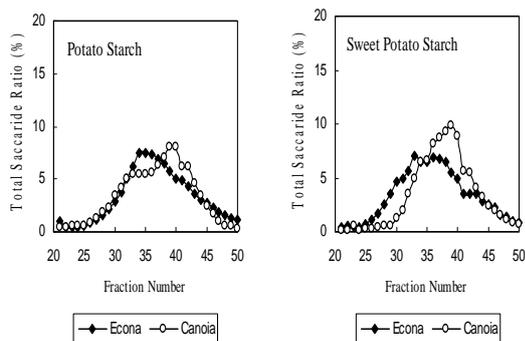


Fig. 6-2 Gel permeation chromatography of oil heated wheat and rice starches



本来、澱粉のゲルろ過パターンは、ポイド容量付近にシャープな溶出ピークと低分子側にブロードな溶出ピークの2つのピークを示し、始めに溶出するシャープなピークがアミロペクチン、後に溶出されるブロードなピークがアミロースの溶出ピークであるといわれている<sup>4)</sup>。しかし、加熱処理した澱粉はどれも分解されて低分子のピークが増加していた。特にアミロトウモロコシ澱粉と湿熱処理したアミロトウモロコシ澱粉においてはエコナとキャノーラで差がみられ、キャノーラの方がより分解されている。ヨウ素澱粉反応で、エコナの方がアミロースを分解していたが、澱粉全体で見ると、キャノーラの方がより分解されていることがわかる。なお、130℃で加熱処理した場合はほとんど分解されてなかった。

(5) ガスクロマトグラフィー

150℃で処理した各種試料澱粉にエーテルで抽出されず、強固に吸着して残留している油脂量をクロロホルム-エタノール混液で抽出してガスクロマトグラフィーで定量した。その結果をTable 3に示した。この結果から、キャノーラで処理した澱粉はほとんど油脂を強固に吸着してなく、エコナで処理した澱粉の方が強固に吸着しており、特にモチ種の澱粉において吸着量が多い傾向がみられた。油脂が澱粉に吸着することは知られており<sup>5)</sup>、この澱粉と油脂の強い結合には、アミロースのらせんに油脂が包摂しているというのが通説<sup>6,7)</sup>で、アミロペクチンには包摂しないはずであるが、この結果からは強く吸着している油脂量の多かった澱粉はアミロースを持たないアミロペクチンのみのモチ種の澱粉であった。このことから、エコナとモチ種澱粉との強固な結合はアミロースとの包摂以外の結合ではないかと示唆される。

Table 3 Incorporated oil content in oil heated starch

	Oil content(mg/starch1g)	
	Econa	Canola
Maize(normal)	12.0	0.0
Maize(waxy)	105.0	0.0
Maize(amylo)	40.0	14.5
Maize(wet heated amylo)	13.0	2.5
Wheat	6.0	0.5
Rice(normal)	60.0	34.5
Rice(waxy)	114.0	3.0
Potato	0.0	0.0
Sweet potato	35.0	2.0
Cassava	19.0	0.0
Sago	0.0	0.0

#### 4. 要約

11 種類の澱粉にジグリセリドのエコナとトリグリセリドのキャノーラを加えて加熱処理し、油脂と吸着量と澱粉の特性について検討を行った。その結果、

- (1) 油脂の吸着量は、米澱粉が最も高く、ジャガイモ澱粉が低い値であった。また、エコナの方が吸着量が高く、処理温度が高くなる程吸着量が低くなる傾向がみられ、20℃の室温処理の吸着量が最も高い値であった。
- (2) 加熱処理による澱粉粒の形態変化は見られなかった。
- (3) ヨウ素澱粉反応から見たアミロースの分解ではエコナと加熱処理した澱粉の方がアミロースが分解されていたが、ゲルろ過クロマトグラフィーによる分子構造ではキャノーラと加熱した澱粉の方が分解されており、低分子区分が増加していた。
- (4) ガスクロマトグラフィーによる澱粉と強固に吸着した油脂の定量を行った結果、澱粉種ではモチ種澱粉が、また油脂種ではエコナに吸着量が多かったことから、エコナは加熱により内部に深く浸透し、アミロースを分解すると共に、強固に吸着されているのではないかと考えられる。

#### 5. 参考文献

- 1) 食品成分研究調査会，五訂増補日本食品成分表，（医歯薬出版株式会社，東京）（2005）。
- 2) 伊藤友美，松井秀親，安達卓生，山田哲也，酸処

理澱粉の脂質導入に関する研究～肥満予防の観点から～，瀬木学園紀要，2，47-52（2007）。

- 3) Robyt, J. F., Choe, J. Y., Hahn, R. S. and Fuchs, E. B., Acid modification of starch granules in alcohols : effects of temperature, acid concentration, and starch concentration, *Carbohydr. Res.* **281**, 203-218 (1996).
- 4) 井川佳子，化学構造，「澱粉・関連糖質実験法」，初版，中村道徳・貝沼圭二編，（学会出版センター，東京），pp.110-114(1986)。
- 5) Leo L., The Nature of the Fatty Acids Associated with Starch. The Adsorption of Palmitic Acid by Potato and Defatted Corn and Rice Starches. *J. Am. Chem. Soc.*, **64(9)**, 2144-2146(1942).
- 6) Elizabeth M. O., Sandra J. L. and Melita F., Complexes of Amylose with Surfactants, *Cereal Chem.*, **38(9)**, 449-463(1961).
- 7) Calson T. L.-G., Larsson K., Dinh-Nguyen N. and Krog N., A Study of the Amylose-Monoglyceride Complex by Raman Spectroscopy. *Starch/Stärke*, 31(7), 222-224(1979).

原著