

## Physicochemical Properties of Acetylated Fractionated Potato Starches

(Received January 28, 2009; Accepted May 14, 2009)

Kumi Yasuda,<sup>1,2</sup> Kenichi Ishibashi,<sup>2</sup> Kazunori Hironaka,<sup>2,\*</sup> Hiroshi Koaze<sup>2</sup> and Kazuo Yamamoto<sup>2</sup>

<sup>1</sup>The United Graduate School of Agricultural Sciences, Iwate University (3-18-8, Ueda, Morioka 020-8550, Japan)

<sup>2</sup>Obihiro University of Agriculture and Veterinary Medicine (West 2-11, Inada-cho, Obihiro 080-8555, Japan)

**Abstract:** Physicochemical properties of acetylated fractionated potato starches, prepared using acetic anhydride, were investigated. 1) As levels of acetic anhydride increased, physicochemical properties of acetylated fractionated potato starches changed as follows: (1) Content of acetyl group increased. (2) In distilled water, RVA (Rapid Visco Analyser) characteristics parameters (pasting temperature, peak viscosity and breakdown) and DSC (differential scanning calorimetry) characteristic parameters (onset, peak and conclusion temperatures of gelatinization, and enthalpy change of gelatinization) decreased, but solubility and swelling power increased. (3) Viscoelastic parameters (storage modulus and loss modulus) of starch pastes prepared in distilled water decreased, and their frequency-dependences were observed. Shear stresses of starch pastes at each shear rate decreased, and the extent of thixotropy decreased. (4) Syneresis of 4% starch pastes prepared in 0.1 M NaCl solution decreased. 2) The following differences in physicochemical properties were found among acetylated fractionated potato starches (large, middle and small granules). (1) Acetyl group contents of small granule starches were higher than those of middle and large granule starches. (2) Extent of decrease in RVA peak viscosity measured in distilled water increased with decrease in the starch granule size. Solubility and swelling power in distilled water increased with increase in the starch granule size. (3) In 0.1 M NaCl solution, RVA peak viscosity of starch pastes of small and middle granules increased with the increase in levels of acetic anhydride, and the extent of increase in the viscosity was markedly large for the small granule. (4) Solubility and swelling power in distilled water increased with the increase in the starch granule size. In 0.1 M NaCl solution, with the increase in the starch granule size, solubility increased, but the swelling power decreased. 3) Concerning the effect of 0.1 M NaCl solution on physicochemical properties of acetylated fractionated potato starches, RVA peak viscosity, solubility and swelling power decreased greatly compared with those in distilled water.

**Key word:** acetylated fractionated potato starch, physicochemical property, granule size

### 酢酸化分級馬鈴薯澱粉の物理化学特性

安田久美<sup>1,2</sup>, 石橋憲一<sup>2</sup>, 弘中和憲<sup>2,\*</sup>, 小嶋 浩<sup>2</sup>, 山本和夫<sup>2</sup>

<sup>1</sup>岩手大学大学院連合農学研究科 (020-8550 盛岡市上田 3-18-8)

<sup>2</sup>帯広畜産大学 (080-8555 北海道帯広市稲田町西 2 線 11 番地)

わが国の年間馬鈴薯生産量は、約 260 万トンである。北海道では、全国馬鈴薯生産量の 77% が生産されており、北海道産馬鈴薯の約 50% は澱粉用として利用されている<sup>1)</sup>。近年国産澱粉は安価で利用特性に優れた輸入加工澱粉に押されつつあり、澱粉原料用馬鈴薯の生産は、買い上げ価格の低迷もあって減少傾向にある。

澱粉は古くから天然高分子として、人間の生活の中で広く利用されてきた。食品分野においては、水産練り製品、エビセンやポーロなどの菓子類、即席麺類、春雨、片栗粉などさまざまな食品の原材料に用いられる。さらに、ソースやタレ類における増粘剤としても有用である。近年、食生活の様式変化にともない、レトルト食品や冷蔵・冷凍食品のような利便性の高い加工食品、しかも、調理済み加工

食品の消費が増大してきた。このような用途で使用される澱粉は、天然の澱粉が持っていなかった加工特性、たとえば、耐老化性、耐熱性、攪拌耐性などが求められるようになった。

馬鈴薯澱粉は主に、他の澱粉とは異なる次のような特性を有する。1) 粒径が大きい、2) リン酸含量が高い、3) 糊化温度が低い、4) 膨潤度・溶解度が高い、5) 糊液の粘度が高い、6) 糊液の透明度が高い、7) 糊液の粘度安定性が低い、8) 糊液の曳糸性が高い、9) 食塩水中で糊化が著しく抑制される、10) 食塩を含む糊液は離水しやすい<sup>2)</sup>。

さらに、馬鈴薯澱粉は、数  $\mu\text{m}$ –100  $\mu\text{m}$  という幅広い粒径分布を持つ。馬鈴薯澱粉は他種澱粉と同様に、同じ品種であっても、粒径によって大きく糊化特性が異なることが知られている<sup>3)</sup>。また、Suzuki ら<sup>4)</sup>は 9 品種の馬鈴薯澱粉の糊化特性の違いを調べ、さらに Singh と Singh<sup>5)</sup>、Yasuph

\* Corresponding author (Tel. +81-155-49-5572, Fax. +81-155-49-5575, E-mail: kazuhiko@obihiro.ac.jp).

ら<sup>7)</sup>およびNodaら<sup>8)</sup>も品種間の糊化特性を同様に研究し、品種によって粒径が異なり、糊化特性にも差があることを報告している。このような馬鈴薯澱粉の特性を活かして、用途をさらに拡大するため、粒径別に澱粉を分画した分級馬鈴薯澱粉が昭和40年代から製造されている。

馬鈴薯澱粉は前述のように、粘度安定性の低さや食塩水中における糊化抑制、糊液の老化促進など、いくつかの欠点を有する。そこで、欧米では、それらを補うために化学的加工を施した化工澱粉が用いられることが多い。酢酸化澱粉は、そのような化工澱粉の一つである。これはエステル化澱粉の一種で、市場流通するものは、無水酢酸あるいは酢酸ビニルモノマーを用いて製造される。低置換度の酢酸化澱粉粒子は、外観が元の澱粉と変わらないにも拘わらず、その性質は以下のように劇的に変化する。1) 糊化開始温度が低下する、2) 糊液透明度が増加する、3) 離水などの経時的変化が小さい、4) 凍結解凍安定性を持つ<sup>9)</sup>。

分級馬鈴薯澱粉についての研究は、これまでにいくつかあるが<sup>10)</sup>、酢酸化分級澱粉についての研究報告は少なく<sup>11)</sup>、粘度特性、熱特性などの物理化学特性を調べた研究は行われていない。したがって、本研究では大粒子、中粒子、小粒子の3種の分級馬鈴薯澱粉および未分級馬鈴薯澱粉に無水酢酸を添加して酢酸化分級馬鈴薯澱粉を調製し、アセチル基含量、RVA粘度特性、DSC糊化特性、溶解度・膨潤度、離水率、動的粘弾性および流動特性などの物理化学特性を調べた。また、馬鈴薯澱粉は、加工や調理に広く用いられる食塩の存在下で性質を変えることから<sup>12)</sup>、蒸留水および食塩水中で実験を行い、食塩が酢酸化分級馬鈴薯澱粉の物理化学特性に及ぼす影響を調べた。

## 実験材料と方法

### 1. 供試材料

馬鈴薯澱粉(原料比率コナフブキ95%以上)は、斜里町農協中斜里澱粉工場製造の未分級馬鈴薯澱粉と分級馬鈴薯澱粉3種(大粒子、中粒子および小粒子)を用いた。

### 2. 酢酸化分級馬鈴薯澱粉の調製

以下に示す方法で、酢酸化澱粉の調製を行った。澱粉原料250g(乾物重量)を1Lのステンレス製ビーカーに計量し、試料中水分と合わせて227mLになるように蒸留水および1M食塩水227mLを添加、混合し、懸濁液とした。この懸濁液を25°Cの恒温水槽中に設置し、攪拌しながら3%水酸化ナトリウム溶液を加えてpH9.0に調整した。この懸濁液に、澱粉重量に対して0、1.5、3.0および5.0%となる無水酢酸を滴下して、酢酸化澱粉を調製した。この際、反応によって懸濁液のpHが低下するので、3%水酸化ナトリウム溶液を滴下し、pH8.0-8.4に保持した。無水酢酸滴下終了後、さらに30分間反応させた後、5%塩酸溶液を用いてpH7.0に調整した。懸濁液を吸引濾過して反応液を除去した後、脱水澱粉の10倍量の蒸留水を加えて15分間攪拌し、吸引濾過を行う水洗操作を4回繰り返

した。水洗を終えた脱水澱粉を、通風定温乾燥機(三洋製作所(株)製110-B)を用いて、40°Cで乾燥し、含水率を17%程度に調整した。

### 3. 澱粉の物理化学特性の測定

含水率は、澱粉約2gを用い、常圧135°Cで2時間乾燥することによって求めた<sup>13)</sup>。平均粒径は、レーザー散乱式粒度分布測定装置(堀場製作所(株)製LA-300)を用い、インプロピルアルコールを溶媒として測定した。

アセチル基含量は、塩酸ヒドロキシルアミン溶液と水酸化ナトリウム溶液を加えて糊化させた試料に、過塩素酸第二鉄溶液を加えて、形成した赤色の水溶性複合体の吸光度を510nmで測定した<sup>14)</sup>。

粘度特性はラビッド・ビスコ・アナライザー(RVA; Newport Scientific製RVA-4)を使用し、澱粉濃度4%(無水換算)で測定した。試料を50°Cで1分間保持後、95°Cまで12.2°C/分で昇温し、95°Cを2.5分保った。その後、50°Cまで11.8°C/分で降温し、50°Cにて、2分間保持することによって得た粘度曲線から、四つの粘度特性、すなわち、糊化開始温度、最高粘度、ブレイクダウン、セットバックを求めた。

糊化過程における熱的特性は、示差走査熱量計(DSC; SETARAM製Micro DSCII)を使用して測定した。1mL容アルミニウムバン中に試料0.3gと澱粉含量が30%になるように蒸留水を加え、密閉後、室温で一晩保持した。その後、試料を30°Cで25分間保持し、昇温速度1.5°C/分で95°Cまで昇温させ、その間の糊化吸熱ピークを計測した。これにより、糊化開始温度( $T_0$ )、糊化ピーク温度( $T_p$ )、糊化終了温度( $T_c$ )、糊化エンタルピー( $\Delta H$ )を求めた。

溶解度および膨潤度の測定は、貝沼らの方法<sup>15)</sup>にしたがって行った。また、離水率はプラベンダーアミログラフを用いて30°Cから95°Cまで昇温して、0.1M食塩水中で調製した4%澱粉糊液を50mL容樹脂製遠心管に移し、4°Cで1週間貯蔵後、遠心分離(3000rpm, 15分間)を行い、上澄み容量から離水率を算出した。

動的粘弾性および流動特性は、レオメーター(Rheometrics(株)製Rheometrics Dynamic Analyzer RDAII)を用いて測定した。試料には、プラベンダーアミログラフを用いて、30°Cから95°Cまで昇温して、蒸留水中で調製した4%澱粉糊液を用いた。測定は、半径25mmのコンプレートをを用い、ギャップを65 $\mu$ mに設定後、歪み3.0%、温度25°Cにて行った<sup>16)</sup>。また、糊液を安定させるため、コンプレートに糊液を設置し、乾燥防止のためにプレート周囲にシリコンオイルを塗布した後、15分保持してから測定を行った。動的粘弾性は、周波数を0.5rad/sから5.0rad/sの範囲で変化させて測定し、周波数の影響を調べた。また、流動特性は、ずり速度を1s<sup>-1</sup>から100s<sup>-1</sup>まで増加させた後、再び1s<sup>-1</sup>まで減少させて測定した。

### 4. 統計解析

含水率の測定は3回行い、それ以外の測定項目は、2回繰り返して行うとともに、結果は平均値で表した。

各測定値は、無水酢酸添加量および粒径の影響について、分散分析を行い、危険率5%でDuncanの多重範囲検定を行った。統計解析には、SPSS for Windows (14.0J)を用いた。

### 実験結果および考察

#### 1. 平均粒径

各分級澱粉の平均粒径は、未分級澱粉が $39.94 \pm 1.40 \mu\text{m}$ 、大粒子が $44.15 \pm 0.05 \mu\text{m}$ 、中粒子が $21.57 \pm 0.01 \mu\text{m}$ 、小粒子が $12.88 \pm 0.35 \mu\text{m}$ であった。

#### 2. アセチル基含量

Table 1に示したように、無水酢酸添加量の増加にともない、アセチル基含量は高くなった。また、同一反応条件の場合、小粒子のアセチル基含量が有意に高かった ( $p < 0.05$ )。澱粉の粒子径とアセチル基含量に関して、馬鈴薯および甘藷を用いたChenら<sup>9)</sup>の研究では、比表面積が大きく、粒子外層に無水酢酸が反応する機会の多い小粒子が、高いアセチル基含量を示した。本研究においても、小粒子は他の粒子よりもアセチル基含量が高くなったが、Chenら<sup>9)</sup>の結果とは異なり、中粒子と大粒子の間には明白な差異を示さなかった。この原因については、澱粉原料品種、酢酸化条件などの違いが考えられるが、今後の課題としたい。

#### 3. RVA 粘度特性

RVAにより測定した試料の糊化開始温度、最高粘度、ブレイクダウンおよびセットバックをTable 2に示した。

Table 1. Acetyl content (%) of acetylated fractionated potato starches.

Fraction	Acetic anhydride (%)			
	0	1.5	3.0	5.0
Parent	0	0.49	1.15	2.00
Large	0	0.60	1.14	2.01
Middle	0	0.62	1.14	2.07
Small	0	0.76	1.34	2.22

蒸留水中の測定では、いずれの分級澱粉においても、無水酢酸添加量が増加するほど、糊化開始温度が低下し、さらに、最高粘度およびブレイクダウンが減少する傾向が見られた。また、粒径の大きさによる比較では、同一反応条件の場合、粒径の減少にともなって、最高粘度とブレイクダウンが有意に低下した ( $p < 0.05$ )。米澱粉の酢酸化に関し、SodhiとSingh<sup>10)</sup>は酢酸化によってRVA最高粘度が増加することを報告し、著者らの結果とは反対になった。このことは米澱粉に比べて馬鈴薯澱粉の粒子構造が弱く<sup>10)</sup>、また、酢酸化した馬鈴薯澱粉の膨潤粒子は、未処理のものよりも更に崩壊しやすくなったためと考えられる。

馬鈴薯澱粉の加熱過程における粘度曲線は、食塩濃度の増加にともなって低下し、0.1Mの食塩水中でほぼ一定のプラベンダー粘度曲線を示すことが知られている<sup>10)</sup>。RVAを用いた場合も同様の結果が得られる(未発表)。0.1M食塩水中で測定した酢酸化分級澱粉試料の粘度特性は、蒸留水中とは異なり、Table 2のように、いずれの試料も粒径の減少にともなって最高粘度の増加が認められた。0.1M食塩水中の粘度特性は、蒸留水中に比べて、糊化開始温度の上昇、最高粘度の著しい低下、ブレイクダウンの低下を示した。これらの食塩水中の粘度低下は、澱粉分子にエステル結合したリン酸基に対して、対イオンであるナトリウムイオンが遮蔽効果を及ぼすためと考えられている<sup>11)</sup>。

#### 4. DSCによる熱特性

DSCにより測定した酢酸化分級馬鈴薯澱粉の糊化開始温度 ( $T_0$ )、糊化ピーク温度 ( $T_p$ )、糊化終了温度 ( $T_c$ ) および糊化エンタルピー ( $\Delta H$ ) をTable 3に示した。蒸留水中の測定において、糊化開始温度は、いずれの分級澱粉でも無水酢酸添加量が増加するほど低温側に移行した。これらの無水酢酸添加による糊化開始温度の低下は、前項で示したRVA粘度特性の結果と一致している。また、糊化ピーク温度と糊化終了温度も、無水酢酸添加量の増加にともなって低温側に移行しており、無水酢酸添加量が増加すると糊化が全体的に早まる傾向が認められた。さらに、糊化エンタルピーは、無水酢酸添加量の増加にともない、低下

Table 2. Pasting properties of acetylated fractionated potato starches obtained from RVA viscosograms.

Fraction	Acetic anhydride (%)	Pasting temperature (°C)		Peak viscosity (mP·s)		Breakdown (mP·s)		Setback (mP·s)	
		in water	in 0.1 M NaCl	in water	in 0.1 M NaCl	in water	in 0.1 M NaCl	in water	in 0.1 M NaCl
		Parent	0	71.0	74.6	3680	585	2404	21
	1.5	70.2	72.2	3338	582	2186	16	199	293
	3.0	69.4	71.0	3076	578	1947	20	267	290
	5.0	68.6	69.9	2953	578	1830	40	259	284
Large	0	70.6	73.4	3813	562	2556	15	196	289
	1.5	69.4	71.8	3641	561	2511	15	219	297
	3.0	68.7	71.0	3508	543	2430	23	237	283
	5.0	67.9	70.1	3396	545	2274	35	274	280
Middle	0	71.0	74.3	3232	742	1706	121	106	214
	1.5	71.0	72.7	2697	720	1355	98	120	227
	3.0	69.9	71.1	2748	729	1482	131	199	230
	5.0	67.8	69.5	2780	769	1442	162	263	244
Small	0	70.2	73.4	3045	787	1453	150	124	205
	1.5	69.4	71.8	2786	849	1371	206	156	203
	3.0	67.8	69.4	2681	896	1370	274	124	200
	5.0	66.3	67.8	2667	942	1408	346	197	193

Table 3. Thermal properties of acetylated fractionated potato starches obtained from DSC thermograms.

Fraction	Acetic anhydride (%)	$T_0$ (°C)		$T_p$ (°C)		$T_c$ (°C)		$\Delta H$ (J/g)	
		in water	in 0.1 M NaCl	in water	in 0.1 M NaCl	in water	in 0.1 M NaCl	in water	in 0.1 M NaCl
Parent	0	60.9	62.5	65.2	66.6	77.3	77.7	12.8	12.4
	1.5	59.6	60.6	63.9	65.1	77.2	77.3	12.5	12.1
	3.0	58.5	59.5	62.6	63.6	76.9	77.0	12.3	12.0
	5.0	56.0	57.0	60.8	61.8	76.4	76.7	11.9	11.4
Large	0	60.8	62.3	65.1	66.5	78.1	78.3	13.8	13.6
	1.5	59.3	60.4	63.6	64.8	77.7	78.1	13.5	13.0
	3.0	57.4	58.9	62.1	63.3	76.6	77.1	12.8	12.5
	5.0	55.6	57.0	60.5	61.7	75.8	76.1	12.3	11.6
Middle	0	60.9	62.2	65.7	67.2	77.8	78.3	13.0	12.5
	1.5	58.7	60.3	63.9	65.3	76.9	77.8	12.3	12.0
	3.0	57.8	59.2	62.7	64.1	75.8	76.7	12.0	11.6
	5.0	55.5	56.3	60.5	61.7	75.2	75.9	11.7	11.1
Small	0	59.8	61.7	64.3	66.2	76.7	77.5	11.6	11.2
	1.5	58.1	60.1	62.6	64.4	75.6	76.9	11.0	10.7
	3.0	56.5	58.0	60.9	62.5	74.1	75.1	10.5	10.4
	5.0	54.2	55.9	58.8	60.2	73.1	73.8	10.3	10.2

Table 4. Solubility and swelling power of acetylated fractionated potato starches.

Fraction	Acetic anhydride (%)	Solubility (%)		Swelling power	
		in water	in 0.1 M NaCl	in water	in 0.1 M NaCl
Parent	0	32.0	12.0	144.7	27.4
	1.5	40.2	14.1	173.4	30.9
	3.0	41.5	14.7	184.8	34.6
	5.0	44.3	17.3	216.1	38.1
Large	0	28.2	11.5	141.0	25.2
	1.5	33.1	13.4	159.9	30.1
	3.0	33.4	15.2	182.0	33.5
	5.0	36.8	15.3	220.3	37.2
Middle	0	26.9	6.3	108.0	28.4
	1.5	26.0	8.0	118.6	31.3
	3.0	28.7	8.5	136.5	41.2
	5.0	30.1	9.1	180.6	46.7
Small	0	23.3	5.0	105.2	28.6
	1.5	21.8	6.0	107.8	32.8
	3.0	25.7	7.1	127.7	42.4
	5.0	27.2	7.6	162.4	49.7

したが、これらの糊化特性の結果は、酢酸化により、澱粉粒子内のアセチル基が澱粉鎖間の相互作用を妨げ、澱粉粒子の水和を促進することで、糊化を早めたことが原因と考えられる<sup>15,16)</sup>。さらに、酢酸化の過程で結晶構造にわずかな崩壊が生じることも、原因の一つと考えられる<sup>19)</sup>。本研究におけるこれらの結果は、未分級の馬鈴薯およびトウモロコシ酢酸化澱粉を用いて DSC 測定を行った、Singh ら<sup>19)</sup>の結果と一致した。また、同一反応条件下では、粒径が小さくなるほど、糊化エンタルピーが低下した。さらに、Table 3 のように、0.1 M 食塩水中の熱特性では、蒸留水中に比べて、いずれの分級澱粉においても、糊化開始温度、糊化ピーク温度、糊化終了温度が高温側に移行し、糊化エンタルピーが低下した。

### 5. 溶解度および膨潤度

試料糊液の溶解度および膨潤度を Table 4 に示した。蒸留水中の測定では、溶解度、膨潤度ともに、無水酢酸添加量の増加にともなって大きくなり、粒径の減少にともなって小さくなる傾向がみられた。この無水酢酸添加量の増大にともなう分級澱粉の溶解度および膨潤度の増加は、澱粉

粒子に結合したアセチル基により、澱粉鎖間の相互作用が妨げられたことが原因と考えられる<sup>19)</sup>。アセチル基含量の増加にともなう溶解度および膨潤度の増加は、未分級の馬鈴薯およびトウモロコシにおいても報告されている<sup>19)</sup>。0.1 M 食塩水中では、Table 4 のように溶解度、膨潤度ともに蒸留水中に比べて著しく低い値を示した。さらに、膨潤度は蒸留水中とは異なり、小粒子の値が大粒子よりも高くなった。この 0.1 M 食塩水中における膨潤度の粒径に関する結果は、3. で述べた RVA 粘度特性の最高粘度の結果と一致している。大粒子は食塩の影響を大きく受けて膨潤度が低下したが、小粒子ではその影響が比較的少なかった。これは、未処理および酢酸化小粒子澱粉のリン酸基に対する食塩の影響が同じでも、大粒子に比べ、小粒子に導入されたアセチル基含量が高いために、小粒子澱粉の膨潤度が高くなったと考えられる。

### 6. 離水率

蒸留水中で糊液を調製し、離水率を測定したところ、いずれの糊液も離水を示さなかった(結果は省略)。0.1 M 食塩水中における離水率を Table 5 に示した。未処理澱粉の場合には、粒径の増大にともない離水率が低下する傾向にあった。無水酢酸添加量 3.0% 以上では離水がみられなかった。酢酸化によるコメ澱粉の離水率の低下に関して、Sodhi と Singh<sup>19)</sup>は、アセチル基の存在により、澱粉分子の保水容量が増加したことが原因であると述べている。アセチル基による保水容量の増加は、酢酸化馬鈴薯澱粉の研究においても述べられており<sup>19)</sup>、本研究における酢酸化澱粉の離水率の低下も、アセチル基含量の増加に起因するものと考えられる。

### 7. レオメーターによる動的粘弾性および流動特性

Fig. 1 に、蒸留水中で調製した酢酸化小粒子澱粉糊液の動的粘弾性の周波数依存性を示した。試料の周波数依存性をみると、常に貯蔵弾性率( $G'$ )が損失弾性率( $G''$ )よりも高い値を示し、 $G'$ も  $G''$ も周波数に依存して増加する傾向となり、いずれの試料も弱いゲルの特徴を示した<sup>20)</sup>。また、中粒子および大粒子澱粉においても、同様の傾向を示した

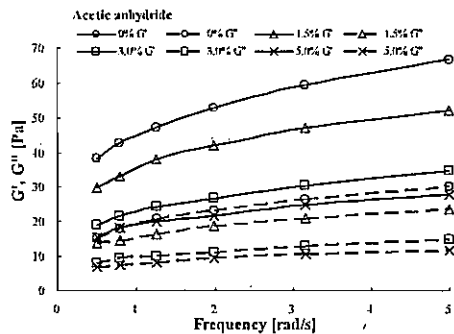
(結果は省略).  $G'$  および  $G''$  はともに, 無水酢酸添加量が増加するほど低下した. Fig. 2 に, 蒸留水中で調製した酢酸化分級澱粉 (無水酢酸 5.0% 添加) 糊液の動的粘弾性の周波数依存性を示した. 同一反応条件下では, 粒径が小さいほど,  $G'$  および  $G''$  はともに高い値を示した. また, 無水酢酸添加量 0, 1.5 および 3.0% の試料も同様の傾向を示した (結果は省略).

Fig. 3 に, 蒸留水中で調製した酢酸化小粒子澱粉糊液の流動特性を示した. いずれの糊液もチキントロピー的挙動を示し, 上昇曲線と下降曲線によってつくられる流動履歴閉面積<sup>20)</sup>は, 無水酢酸添加量が増加するほど小さくなった. 中粒子および大粒子澱粉においても, 同様の傾向を示した (Table 6). また, Fig. 4 に, 蒸留水中で調製した酢酸化分級澱粉 (無水酢酸 5.0% 添加) 糊液の流動特性を示した. 粒径の減少にともなって, 流動履歴閉面積が増加し, 無水酢酸添加量 0, 1.5 および 3.0% の試料も同様の傾向を示した (Table 6).

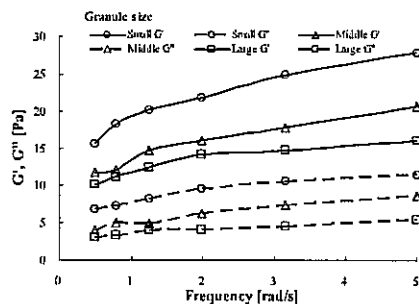
チキントロピー的挙動においては, ずり速度が増加する

**Table 5.** Syneresis of acetylated fractionated potato starch pastes prepared in 0.1 M NaCl solution and stored at 4°C for 1 week.

Fraction	Acetic anhydride (%)			
	0	1.5	3.0	5.0
Parent	25.9	0	0	0
Large	24.7	0	0	0
Middle	35.2	9.4	0	0
Small	42.9	8.2	0	0



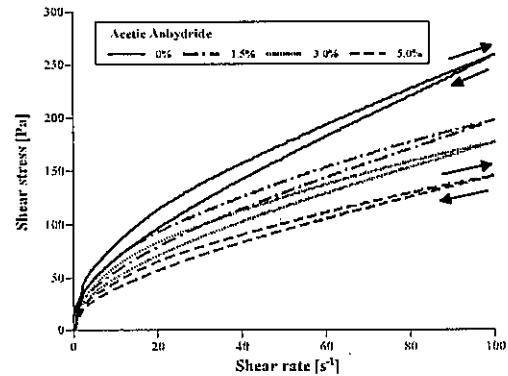
**Fig. 1.** Frequency dependence of storage modulus ( $G'$ ) and loss modulus ( $G''$ ) of acetylated small granule starch pastes prepared in distilled water.



**Fig. 2.** Frequency dependence of storage modulus ( $G'$ ) and loss modulus ( $G''$ ) of acetylated fractionated potato starch pastes prepared in distilled water (acetic anhydride 5.0%).

と糊液に構造破壊が生じ, この構造が復元するのに, ある時間を要するため, 下降曲線が上昇曲線の下方を通る<sup>21)</sup>. 一般的に流動履歴閉面積が小さいほど, チキントロピー性が小さく<sup>22-24)</sup>, 糊液の構造破壊が小さいことを意味する<sup>25)</sup>. したがって, 本研究における 95°C 加熱馬鈴薯澱粉糊液の場合, 無水酢酸添加量が増すほど, また粒径が大きくなるほど, 糊液の破壊が起こりにくいといえる.

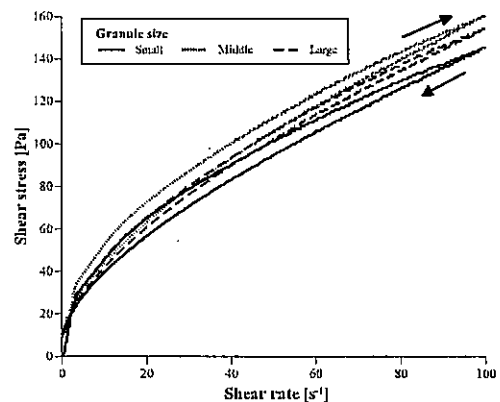
本研究は, 酢酸化分級馬鈴薯澱粉の物理化学特性に及ぼす無水酢酸添加量, 粒径および食塩の影響を明らかにした. 酢酸化澱粉は, ゲルや糊液の経時的変化 (硬化, 離水など) がきわめて小さく, 冷蔵食品に多用されているが<sup>23)</sup>, 本研究では食塩水中で調製した馬鈴薯澱粉糊液の著しく高い離水率が, 澱粉の 3.0-5.0% の無水酢酸添加によって酢酸化することにより, 離水率ゼロまで低下させることができた. いずれの酢酸化分級馬鈴薯澱粉も, 食塩を含む常圧



**Fig. 3.** Effect of acetic anhydride level on flow properties of acetylated small granule starch pastes prepared in distilled water.

**Table 6.** Hysteresis loop area of acetylated fractionated potato starches in distilled water.

Fraction	Hysteresis loop area ( $W/m^3$ )			
	0	1.5	3.0	5.0
Parent	541	441	420	416
Large	750	525	303	320
Middle	1140	580	496	538
Small	1193	908	762	593



**Fig. 4.** Effect of granule size on flow properties of acetylated fractionated potato starch pastes prepared in distilled water (acetic anhydride 5.0%).

加熱加工低温流通食品用途に適性を持つと考えられる。一方で、その中で酢酸化小粒子澱粉は大・中粒子澱粉よりも、食塩存在下で高い粘度と膨潤粒子を保持していることから、耐熱性が期待されるので、高粘度と攪拌耐性が要求され、しかも食塩を含む調理用増粘剤用途などで効果を発揮すると考えられる。したがって、本研究の結果は、加工食品の用途に合わせて、粒径の異なる酢酸化馬鈴薯澱粉を選ぶ必要があるが、食品加工業者に重要な情報を与えるものである。

## 文 献

- 農林水産省：野菜生産出荷統計，平成18年度都道府県別のばれいしょ作付面積・収穫量・出荷量（2008）。
- 山本和夫，小倉徳重：「澱粉科学の事典」，不破英次，小巻利章，檜作進，貝沼圭二編，朝倉書店，東京，pp. 366, 397（2003）。
- L. Kaur, J. Singh, Owen J. McCarthy and H. Singh: Physico-chemical, rheological and structural properties of fractionated potato starches. *J. Food Eng.*, **82**, 3-394 (2007).
- T. Noda, S. Takigawa, C. Matsuura-Endo, S. Kim, N. Hashimoto, H. Yamauchi, I. Hanashiro and Y. Takeda: Physico-chemical properties and amylopectin structures of large, small, and extremely small potato starch granules. *Carbohydr. Polym.*, **60**, 245-251 (2005).
- A. Suzuki, K. Shibamura, Y. Takeda, J. Abe and S. Hizukuri: Structures and pasting properties of potato starches from Jaga Kids Purple '90 and Red '90. *J. Appl. Glycosci.*, **41**, 425-432 (1994).
- J. Singh and N. Singh: Studies on the morphological, thermal and rheological properties of starch separated from some Indian potato cultivars. *Food Chem.*, **75**, 67-77 (2001).
- M. Yusuph, R.F. Tester, R. Ansell and C.E. Snape: Composition and properties of starches extracted from tubers of different potato varieties grown under the same environmental conditions. *Food Chem.*, **82**, 283-289 (2003).
- T. Noda, S. Tsuda, M. Mori, S. Takigawa, C. Matsuura-Endo, K. Saito, W.H.A. Mangalika, A. Hanaoka, Y. Suzuki and H. Yamauchi: The effect of harvest dates on the starch properties of various potato cultivars. *Food Chem.*, **86**, 119-125 (2004).
- Z. Chen, H.A. Schols and A.G.J. Voragen: Differently sized granules from acetylated potato and sweet potato starches differ in the acetyl substitution pattern of their amylose populations. *Carbohydr. Polym.*, **56**, 219-226 (2004).
- Association of Official Analytical Chemists: Official methods of analysis, in *Association of Official Analytical Chemists*, 11th ed., Washington, p. 34 (1970).
- 澱粉糖技術部会：「澱粉糖関連工業分析法」，全日本糖化工業会，日本糖化工業会，澱粉糖技術部会編，食品化学新聞社，東京，pp. 164-165 (1991)。
- 貝沼圭二，小田恒郎，鈴木繁男：澱粉のリン酸誘導体に関する研究(第1報)無水リン酸による架橋型リン酸澱粉の合成。澱粉工誌，**14**，24-28 (1967)。
- T. Yoneya, K. Ishibashi, K. Hironaka and K. Yamamoto: Influence of cross-linked potato starch treated with POCl<sub>3</sub> on DSC, rheological properties and granule size. *Carbohydr. Polym.*, **53**, 447-457 (2003).
- N.S. Sodhi and N. Singh: Characteristics of acetylated starches prepared using starches separated from different rice cultivars. *J. Food Eng.*, **70**, 117-127 (2005).
- N. Singh, D. Chawla and J. Singh: Influence of acetic anhydride on physicochemical, morphological and thermal properties of corn and potato starch. *Food Chem.*, **86**, 601-608 (2004).
- 山本和夫：馬鈴薯澱粉の利用特性に関する研究。北海道大学学位論文 (1984)。
- G.C. Nutting: Effect of electrolytes on the viscosity of potato starch pastes. *J. Colloid Sci.*, **7**, 128-139 (1952).
- A. Gunaratne and H. Corke: Influence of prior acid treatment on acetylation of wheat, potato and maize starches. *Food Chem.*, **105**, 917-925 (2007).
- J. Singh, L. Kaur and N. Singh: Effect of acetylation on some properties of corn and potato starch. *Starch*, **56**, 586-601 (2004).
- 佐藤恵美子，本間伸夫：「食品の物性 第14集」，松本幸夫，山野善正編，食品資材研究会，東京，p. 35 (1988)。
- 川端晶子：「食品物性学」，建帛社，東京，p. 38 (1998)。
- 磯直道，水野治夫，小川廣男：「食品のレオロジー—食の物性評価—(改訂版)」，成山堂書店，東京，p. 38 (1998)。
- R. Banchathanakij and M. Suphantharika: Effect of different  $\beta$ -glucans on the gelatinisation and retrogradation of rice starch. *Food Chem.*, **114**, 5-14 (2009).
- S.M.A. Razavi and H. Karazhiyan: Flow properties and thixotropy of selected hydrocolloids: Experimental and modeling studies. *Food Hydrocolloids*, **23**, 908-912 (2009).
- 高分子学会編：「レオロジーハンドブック」，丸善，東京，p. 196 (1965)。

### 酢酸化分級馬鈴薯澱粉の物理化学特性

安田久美<sup>1,2</sup>，石橋憲一<sup>2</sup>，弘中和憲<sup>1</sup>，  
小崎 浩<sup>2</sup>，山本和夫<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 岩手大学大学院連合農学研究科

(020-8550 盛岡市上田 3-18-8)

<sup>2</sup> 帯広畜産大学

(080-8555 帯広市稲田町西 2線 11番地)

無水酢酸を用いた酢酸化分級馬鈴薯澱粉の物理化学特性を調べた。1) 無水酢酸添加量の増加にしたがい、酢酸化分級馬鈴薯澱粉の物理化学特性は次のように変化した。

- アセチル基含量が増加した。(2) 蒸留水中のRVA特性値(糊化開始温度，最高粘度およびブレイクダウン)，DSC特性値(糊化開始温度，糊化最高温度，糊化終了温度および糊化エンタルピー)が低下し，溶解度，膨潤度が増加した。(3) 蒸留水中で調製した澱粉糊液の動的粘弾性(貯蔵弾性率および損失弾性率)が減少し，周波数依存性が認められた。各ずり速度における澱粉糊液のずり応力は低下し，チキソトロピー性が小さくなった。(4) 0.1 M食塩水中で調製した4%澱粉糊液の離水率は，著しく減少した。2) 酢酸化分級馬鈴薯澱粉間(大，中および小粒子)の物理化学特性には次のような差異が認められた。(1) 小粒子のアセチル基含量は，中粒子および大粒子よりも高かった。(2) 蒸留水中で測定したRVA最高粘度の低下は，粒径の減少にともなって大きくなった。また，蒸留水中における溶解度および膨潤度は，粒径が大きいほど高かった。(3) 0.1 M食塩水中では，小粒子および中粒子の澱粉糊液のRVA最高粘度が無水酢酸添加量の増加にともなって高くなり，その粘度の増加程度は粒径が小さいほど大きかった。(4) 蒸留水中では，溶解度および膨潤度は，粒径が大きいほど高かった。0.1 M食塩水中では，粒径が大きいほど，溶解度が低くなり，膨潤度は高くなった。3) 0.1 M食塩水の影響に関して，RVA最高粘度，溶解度・膨潤度が，蒸留水中に比べ，顕著に低下した。