［研究報告］

うるち米デンプン老化の迅速評価の検討（Ⅰ）*

武山 進一**

デンプンの老化による変化は、製品の品質管理面で問題視されることが多い。しかし、デンプンの老化現象の進行には長時間を要することが多く、原料段階での品質確認や配合検討の際には、より短時間での評価が求められている。今回、団子製品の原料評価の迅速化を目的として、短時間でデンプンを老化させるための温度条件の検討を実施し、明確な老化を 6 時間で再現するための評価法を考案した。

キーワード：デンプン、老化、迅速評価、熱分析、動的粘弾性測定

Rapid evaluation of starch retrogradation for non-glutinous rice(Ⅰ)

TAKEYAMA Shinichi

Keywords: **starch, retrogradation, rapid evaluation, differential scanning calorimetry, dynamic viscoelasticity measurement**

1 緒　言

粳米を原料とする代表的な伝統食品である団子は、現在でも身近な食品であり、冷凍流通により賞味期限や販路を広げている。そして、品質を重視するメーカーにおいては団子本来の食感を重視し、昔ながらの胴搗製粉による上新粉を用い、各種添加物に頼らない商品も市場で受け入れられている。この様な冷凍団子製造において、原料米の生産時期や品種等の切り替えの際、その品質差により、解凍後の団子の硬さに問題が発生することがある。これは、デンプンの老化現象が通常より速く進行することによる品質変化であり、穀類を原料とする食品での製造および品質管理において問題視されるものである。デンプンの老化は、糊化したデンプンが元の結晶構造に戻ろうと（再結晶化）する過程において、不溶性が増すに伴い水分子を抱き込めなくなる状態のことで、一般的には硬化という物性的変化としてとらえられることが多い。このデンプン老化現象の進行は長時間(製品状態では数日間)を要することが多く、原料の品質確認においては、その迅速な評価手法が求められている。

デンプンの老化現象を迅速に評価する方法としては Yamazaki らが考案した凍結融解・動的粘弾性測定(DORFT 法) [1]がある。これは、試料を濃度 4～6%程度の糊液に調製しゲル状態にしたものを、短時間内に凍結～融解処理を 3 回繰り返すことで糊化澱粉の老化を加速させる試験法で、その際の貯蔵弾性率 G’変化よりデンプン老化を迅速(0.5～1 時間)に評価するものである。しかしながら、筆者が検討した米試料では評価があてはまらない事例が見られた。糊液試料の凍結～融解過程で起きる変化を、酵素を用いた糊化度測定（BAP 法）や、示差走査熱量計（DSC）による熱分析で調査したが、どの試料についても老化の進行を評価できなかった（データ未発表）。DORFT 法では糊液濃度が老化評価に影響を及ぼすとの報告 [2]もあり、評価時の試料濃度の見直しも必要と思われる。

団子原料としての米粉を対象とする"デンプン老化のし易さ評価"は、製品に近い濃度（加水率 50%）で老化させることが確実な評価に繋がると考えられる。そこで本研究では、モデル団子を調製し、短時間で老化させる条件を検討し、原料米粉の老化し易さをより迅速に評価する方法を検討した。

2 実験方法

2-1 米粉試料

試験用試料には、冷凍団子を製造する県内企業が原料として自社製粉している胴搗製粉によるうるち米の米粉（上新粉）を用いた。なお、通常の原料ロットとともに、解凍後の団子製品がかたくなり易くなったとされる原料ロットを比較対象とし、それぞれ前者を LOT.A、後者を LOT.B と表記する。

2-2 モデル団子の調製

米粉 5g に加水率 50%に相当する水を添加し混合後、ラップに移し、更に全体を均一にして団子生地を作製した。これを 2㎜厚のシート状に成型し、蒸し布を敷いた蒸し器で 15 分蒸した後、直径 2㎝に型抜きしてモデル団子を作製した。なお、冷蔵試験に供する試料については、小

*　平成 30 年度 技術シーズ創成研究事業 育成ステージ
**　食品技術部

型のチャック付ポリ袋（ユニパック B-4、生産日本社製）に入れ、密封状態で冷蔵した。

2-3　モデル団子の冷蔵および冷凍処理によるデンプン老化条件

一定温度での冷蔵処理として、モデル団子を 0℃、及び 5℃に設定した低温インキュベーターにて、2、4、6、8、24 時間冷蔵保存した。

また、緩慢冷蔵、緩慢冷凍、緩慢冷蔵･冷凍処理としては、モデル団子を動的粘弾性測定装置にセットした状態で、表１に示す条件で温度制御した。なお、試料台全体を発泡スチロールカバーで覆うことで、結露及び試料の乾燥対策を行った。

表１　緩慢冷蔵、緩慢冷凍の処理条件

	制御温度範囲	降温/昇温速度	反復回数
緩慢冷蔵処理	6 ～ -1℃	1℃/5分	3、又は 6回
緩慢冷凍処理	0 ～ -7℃		3回
緩慢冷蔵･冷凍処理	6 ～ -6℃	1℃/3分	3、又は 6回
		1℃/5分	3回

2-4　物性測定

モデル団子は、表２に示す測定条件で、貯蔵弾性率（以下、弾性率）G’、損失弾性率（以下、粘性率）G’’を動的粘弾性測定装置 AR-G2（TA Instruments 社製）を用いて測定し、それらから損失正接 tanδ（＝粘性率 G’’／弾性率 G’）を算出した。

表２　動的粘弾性測定条件

治具	20㎜φSUS製パラレルプレート
ギャップ	約2000μm
測定温度	20℃
歪率	0.5%
周波数	1Hz
法線応力	1.0N

なお、緩慢冷蔵、緩慢冷凍、緩慢冷蔵･緩慢冷凍処理品に関しては、2-3 に記した通り、試料を動的粘弾性測定装置のジオメトリ（治具）にセットし、その状態で試料台（ペルチェ素子内蔵）を温度制御して緩慢温調処理を加えた。その後、測定温度（20℃）に戻し、表２の条件で測定した。

2-5　熱分析用試料の調製

調製直後のモデル団子、および 2-3 での処理品を薬匙で砕きながら、10 倍量の無水エタノールで３回、アセトン１回による脱水処理を行ない、その風乾後の粉末を熱分析用試料とした。

2-6　熱分析測定条件

2-5 のモデル団子粉末試料約 30mg に、加水率 70%相当の水を添加混合後、その 10mg 程度を DSC 用アルミ容器に精秤し、専用プレス機で密封して DSC 測定試料とした。これを示差走査熱量計 DSC204（ネッチゲレイテバウ社製）を用い、15℃で８分間保持後、毎分 5℃で 90℃迄昇温し、90℃で３分保持する加熱条件により、試料中のデンプン老化度合いに相当する、再糊化時の吸熱量（J/g）を測定した。

3　結果及び考察

3-1　冷蔵保存時の物性変化

モデル団子を 0℃で冷蔵保存した場合の動的粘弾性測定結果として、弾性率 G’、粘性率 G’’及び損失正接 tanδの経時変化を図１～３に示す。

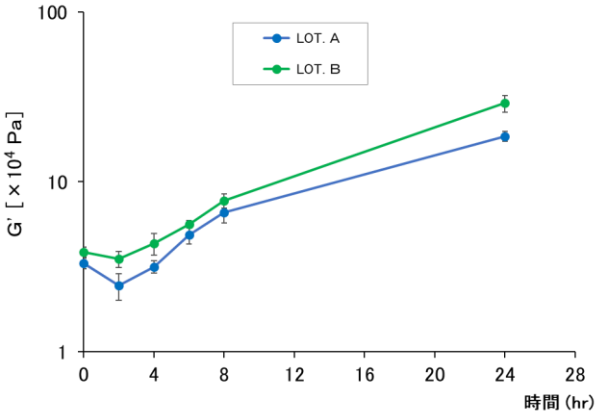


図１　0℃冷蔵保存時のモデル団子の弾性率 G’ 変化（n=3）

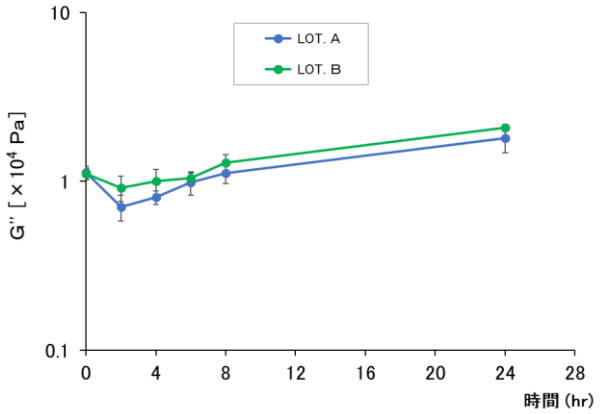


図２　0℃冷蔵保存時のモデル団子の粘性率 G’’変化（n=3）

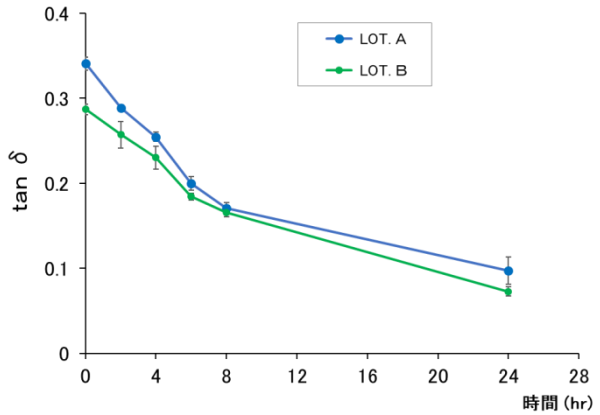


図３　0℃冷蔵保存時のモデル団子の tanδ 変化（n=3）

0℃保存による弾性率G'の変化に関しては、2時間目以降上昇傾向にあり、LOT.A と LOT.B の比較では常にLOT.Bの方が高値で、老化の進行がG'の変化としてとらえられた。また、粘性率G''の変化もほぼ同じ傾向であった。

損失正接 tanδ (粘性率G''を弾性率G'で除した値)は、弾性要素と粘性要素の割合を示す[3]。これに関しては、保存時間の経過に従い弾性率の上昇が粘性率の上昇より優位となることから tanδは減少する傾向にあり、デンプン老化の進行を示す指標となり得る。

LOT.A と LOT.B の比較では常にLOT.Bの方が低値であり、団子製品としてデンプン老化の進行度し易い原料であることが粘弾性の差としてとらえられている。

3-2 冷蔵保存時の米デンプンの老化

LOT.Aのモデル団子を2、4、6、8、24時間0℃で冷蔵保存した場合の再糊化時の吸熱量(J/g)測定結果を図4に、また同様に 5℃で冷蔵保存した場合の結果を図5に示す。

デンプンが老化することで再結晶化が進行し、再糊化に要する吸熱量が大きくなる。0℃、5℃保存ともに冷蔵6 時間後から明確な吸熱ピークが確認された。吸熱量は0℃保存品の方が5℃保存品よりも吸熱量が大きいことから、5℃保存よりも0℃保存の方がデンプン老化の進行が速いと判断できる。

デンプンの老化は0~5℃の温度帯で最も速く進行する[4]とされているが、その間でもより低温側の方で老化が進むことが確認された。

3-3 熱分析によるデンプン老化評価と物性の関係

モデル団子 0℃冷蔵保存試料について、その再糊化に要する吸熱量と tanδの関係を図6に示す。

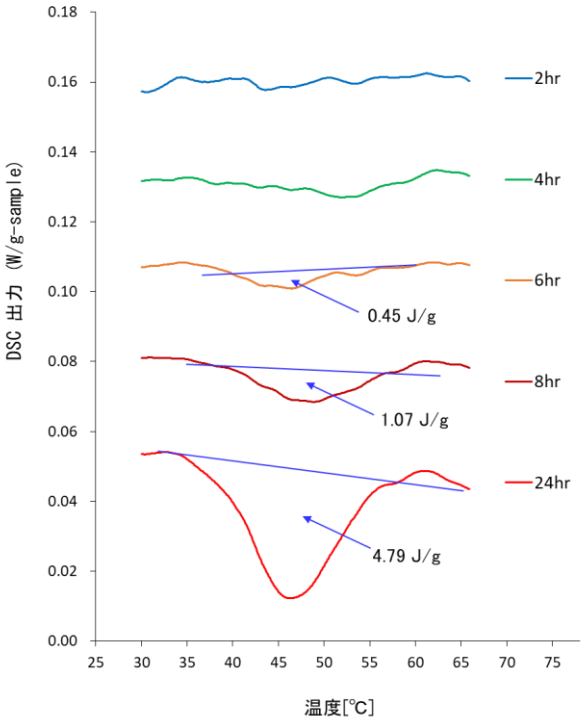


図4 0℃冷蔵保存品の再糊化時の吸熱量測定結果

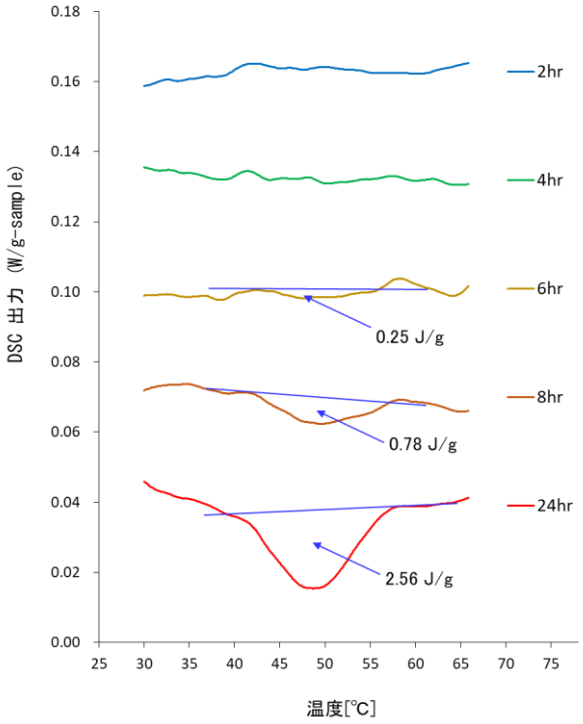


図5 5℃冷蔵保存品の再糊化時の吸熱量測定結果

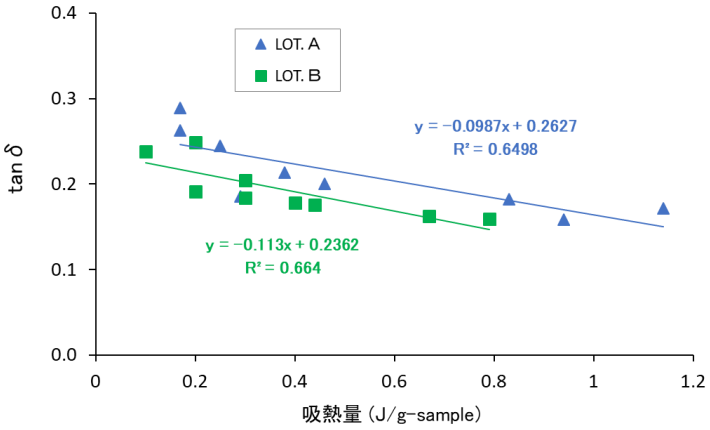


図6 モデル団子0℃冷蔵保存品のDSC吸熱量とtanδの関係

デンプンの老化の進行により再糊化時の吸熱量は増加し、tan δ 値が低下することから、両者は逆比例の関係にある。また LOT.A と、LOT.B の両者の近似式は一致しないことから、あくまで同一試料で成立する相関関係と解釈される。つまり、tan δ はデンプンの老化進行の目安とはなりうるが、異なる試料間での比較は出来ないということになる。 tan δ は同一試料でのデンプン老化進行の簡易評価として使用し、異なる試料の比較も可能な定量的な判断は DSC 吸熱量測定で行う必要がある。

3-4　デンプン老化の迅速評価のための条件検討

LOT.A のモデル団子のデンプンの DSC 吸熱量測定による老化現象の明確な確認には、一定温度 0℃および 5℃での冷蔵処理の場合に 6 時間を要した（図４）。製造現場においては、原料（米粉）品質の迅速な評価が求められる場合もあることから、より短時間での米デンプン老化の進行のための温度処理の検討を行った。

表１の条件の通り、冷凍食品がダメージを受け易いとされる最大氷結晶生成帯の温度範囲-1℃～-5℃間を降温・昇温する緩慢冷凍処理、ならびに一般的な冷蔵温度帯である 5～0℃間を降温・昇温する緩慢冷蔵処理を、連続で繰り返した。また、冷蔵～冷凍の温度帯（6～-6℃）の緩慢処理の繰り返し処理も試験した。

モデル団子を対象としたこれらの処理に要する時間と DSC 吸熱量の関係をプロットした結果を図７に示す。なお、対照として 0℃で 4、6、8 時間冷蔵保存した試料の吸熱量も併せて示した。

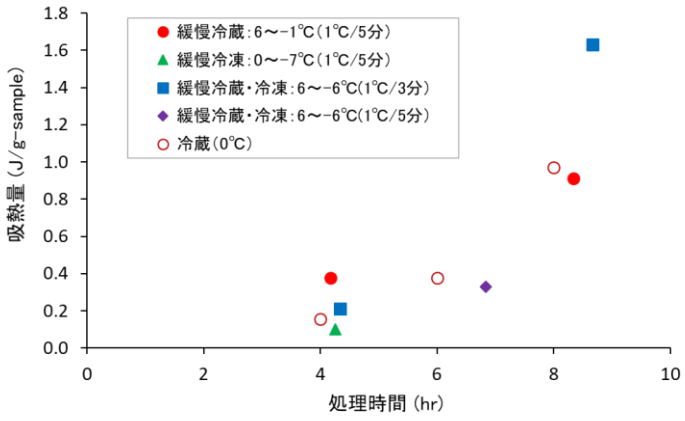


図７　モデル団子の緩慢冷蔵、緩慢冷凍処理品の DSC 吸熱量と所要時間の関係

緩慢冷蔵（6～-1℃）の場合、約 4 時間の処理で吸熱量が約 0.4J/g に達し、他の処理条件よりも効率良く米デンプンを老化することが出来た。これは 0℃での 6 時間保存品に相当する吸熱量であり、明確な米デンプン老化に要する時間を約 2 時間短縮（2/3 に相当）することが出来た。

4　結　　言

団子等の米粉利用製品でのデンプン老化の迅速評価を目的として、実製品を想定したモデル団子（加水率 50%）を調製し、そのデンプン老化を短時間で再現させる方法を検討することにより、以下の結果を得た。

1）デンプン老化にともなう物性変化を、動的粘弾性測定で評価し、粘弾性の指標である tan δ 値で、老化進行の簡易評価が行えることを確認した。
2）熱分析（DSC）によるデンプン老化評価では、一定温度での冷蔵保存（0℃、5℃）の場合、明らかなデンプンの老化の確認には 6 時間必要であった。
3）デンプンの老化評価法である熱分析（DSC）での吸熱量と、粘弾性の指標である tan δ 値は、同一試料において相関（逆相関）があった。
4）緩慢冷蔵（6～-1℃）の反復処理により約 4 時間でデンプンが明らかに老化していることを確認出来、一定温度（0℃）冷蔵保存の場合よりも短縮できる可能性が示唆された。

謝　　辞

凍結融解・動的粘弾性測定（DORFT 法）での検討にあたっては、考案者の三重県工業研究所 山崎栄次様に多大なるご協力をいただき、深謝する。

文　　献

1）Yamazaki, E., Kubo, T., Umetani, K., Fujiwara, T., Kurita, O., Matsumura, Y. : Starch／Starke, 68, DOI10.1002/star.201600094（2016）
2）山崎栄次，山岡千鶴，丸山裕慎，藤原孝之，栗田修：醸協，114，p102-107（2019）
3）赤羽ひろ，原田佐知子，中浜信子：家政誌，36，p484-491（1985）
4）渋川祥子，福場博保：家政誌，22，p232-237（1971）