

X線回折による小麦粉二次加工品および澱粉質食品の糊化・老化の解析 X-ray diffraction (XRD) Analysis of Gelatinization and Deterioration of Starch in the Cereal Products

牧野 裕樹^a, 入江 謙太郎^a, 張替 敬裕^a, 田中 昭宏^a, 篠崎 純子^a,
佐藤 眞直^b, 佐野 則道^b

Yuki Makino^a, Kentaro Irie^a, Takahiro Harigae^a, Akihiro Tanaka^a, Junko Shinozaki^a,
Masugu Sato^b, Norimichi Sano^b

^a(株)日清製粉グループ本社, ^b(公財)高輝度光科学研究センター
^aNisshin Seifun Group Inc., ^bJASRI

一定期間保管し老化した品種の異なる生米を用いた米飯および配合の異なる冷凍パスタについて、老化による澱粉の再結晶化挙動を SPring-8 の X 線回折により非破壊で評価し、同じ試料の物性測定をテンシプレッサーで行った。それにより、老化による米飯及び冷凍パスタの物性変化と澱粉の再結晶化挙動との相関を検討した。その結果、米飯では品種間で物性の変化の度合いに違いが見られ、この変化が大きいほど澱粉の再結晶化に起因する回折ピークが顕著に現れた。一方、冷凍パスタではいずれのサンプルでも 2 ヶ月保管後も大きな物性の変化は認められず、澱粉の再結晶化に起因する回折ピークも顕著には認められなかった。

キーワード： X線回折、ピーク、米飯、冷凍パスタ、再結晶化、老化、非破壊、物性

背景と研究目的：

おにぎりをはじめとする米飯や、パスタ等の麺類のような澱粉質食品では、「炊飯」や「茹で」等の加熱加工により内部の澱粉が「糊化」し、食べるのに適した状態となる。惣菜や冷凍食品においては、通常澱粉質食品は糊化した状態で冷蔵・冷凍保管される。低温で保管されることで糊化した澱粉が再結晶化(老化)するため、食感が劣化(ボソボソとした食感)し商品価値が低下するおそれがある[1][2]。

老化による品質劣化を低減する方法として、米飯では低アミロース米が使用され[3]、麺類ではタピオカ加工澱粉等の配合がなされている[4]。しかしながら、このような老化抑制効果のある生米やパスタは過度にもちもちとした食感となり嗜好的に合わなくなる可能性もあるため、物性と老化抑制効果の関係性を定量的に評価して商品の配合を最適化するための理論的指針を得る必要がある。

これまで、澱粉の糊化・老化に関する評価は、主に BAP 法(β -アミラーゼ・プルラーナーゼ法)といった酵素反応による方法や[5]、DSC(示差走査熱量測定)のような熱分析による方法によって行われていた。しかしながらこれらの手法は老化による澱粉の結晶化を間接的に評価する方法であるため、定量性や再現性に問題があった。

一方、物質の結晶性を直接評価することのできる X 線回折を用いた老化澱粉の結晶化度の評価に関する研究では、品質の劣化と澱粉の結晶化度の関係性を評価できることが示唆されている[6]。しかしながらこの実験で用いた実験室系の X 線回折装置では、測定の前処理として試料をすり潰し粉末化する必要があるため、この処理が試料の含水率や回折パターンに影響を与える可能性がある。また、測定に時間がかかるため、測定中にサンプルの乾燥や再結晶化が進行する懸念もある。そこで、食材の組成や原材料の品種の選択による食品の老化度の違いを評価するために、非破壊測定できる SPring-8 の放射光を用いた X 線回折測定を行った。この X 線回折測定は光源の輝度および X 線の透過性が高いため、パスタや米飯粒などの小さなサンプルでも十分な信号強度を確保することができ、非破壊で試料内部の平均情報を短時間で得ることが期待できる。

今回の実験では、測定サンプルとしてチルド(10°C)で保管した米飯と冷凍パスタを用いた。米飯ではアミロース含量の異なる品種を炊飯したサンプル、冷凍パスタではタピオカ加工澱粉の配合量の異なるサンプルを準備して、それぞれ保管期間を複数条件設けて X 線回折測定を行った。

また同時に並行して、同じサンプルの物性を測定し、食感の劣化を評価した。こうして澱粉の糊化・老化度合と食品の品質との関連性を評価することにより、米飯に対する米品種の選択やパスタに対するタピオカ澱粉の配合が澱粉の老化の進行の制御にどの程度効果があるのかを検討した。このように穀物加工品の品質の劣化を澱粉の結晶状態と関連づけて検討し、さらに高品質な澱粉質食品を開発するヒントを得ることが本研究の目的である。

実験：

米飯には、コシヒカリとミルキークイーンの生米を用いた。メガザイム社のアミロース／アミロペクチン測定キットを用いてアミロース含量を測定したところ、コシヒカリが 19.6%でミルキークイーンが 10.5%であった。これらの生米を水に 60 分間浸漬後 50 分間炊飯し、230%歩留り (100 g の生米が 230 g の米飯となる) の米飯を得た。米飯 20 g を直径 3 cm 高さ 5 cm の円柱状容器で成型した後にラップで包み、10°C で 1 日間、2 日間保管したサンプル (10°C D+1、10°C D+2) と炊飯直後のサンプル (D+0) を供試した。

冷凍パスタは、粉原料における「デュラム小麦のセモリナ：タピオカ加工澱粉」の配合比率をそれぞれ「100：0」（サンプル名 T0）、「80：20」（サンプル名 T20）として製麺し、茹でて凍結後包装した。これらを-20°C で 1 週間 (1w)、8 週間 (8w) 保管したサンプルを、測定直前に自然解凍し供試した。

これらのサンプルに対してテンシプレッサー（タケトモ電機製 MyBoy 2 SYSTEM）を用いて岡留らの方法 [7] を参考に、プランジャーの上下による米 1 粒の圧縮およびパスタ 1 本の圧縮による物性試験を行った (n=5)。米飯の測定は、パンクチャープローブフラット ϕ 30 mm を用い (図 1 左)、毎秒 1 mm の速度で累積移動率 0-95% までは下降 (圧縮)、累積移動率 95-120% までは上昇 (剥離) させることにより行い、パスタの測定は、V 型プランジャー先端 2 mm を用い (図 1 右)、毎秒 0.5 mm の速度で累積率 0-98% までを下降 (圧縮) させることにより行った。X 線回折測定は SPring-8 の BL19B2 の小角 X 線散乱装置を用い、米飯 1 粒、またはパスタ 1 本を 35 mm スライドマウントに固定して装置の試料ステージにセットして行った。実験条件としては X 線エネルギー=30 keV、カメラ長=75 cm、測定 q レンジ=0.5-23 nm⁻¹、検出器は PILATUS 2M を用いた。カメラ長の較正はベヘン酸銀の回折プロファイルを用いて行った。露光時間は 1 分であった。

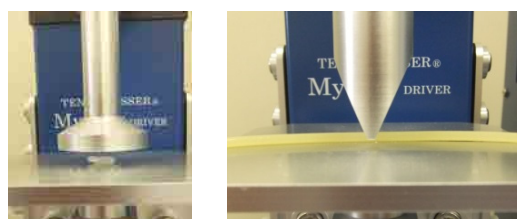


図 1. テンシプレッサーによる物性測定の様子。(左：米飯、右：パスタ)

結果および考察：

【1. 米飯】図 2 に米飯の物性測定結果を示した。コシヒカリにおいては 10°C で保管すると 1 日 (D+1)、2 日 (D+2) と時間経過するにつれてプランジャーの下降 (圧縮) 過程 (累積移動率 0-95%) での荷重が高くなり、米飯が硬くなる様子を確認した。またプランジャーの上昇 (剥離) 過程 (累積移動率 95-120%) では 1 日 (D+1)、2 日 (D+2) と時間経過するにつれて荷重の絶対値が早く縮小し、米飯の粘りが小さくなることを確認した。一方、ミルキークイーンでは、コシヒカリよりも下降 (圧縮) 過程での荷重が小さく、上昇 (剥離) 過程で荷重の絶対値が大きくなり、米飯が軟らかく粘りが大きいことを確認した。加えてミルキークイーンにおいては、10°C の保管で 1 日 (D+1)、2 日 (D+2) と経過しても物性曲線は大きく変わらなかった。

以上より、ミルキークイーンはコシヒカリよりも軟らかめで粘りが強く、10°C 2 日間まで保管しても物性が変化しにくいことが示された。

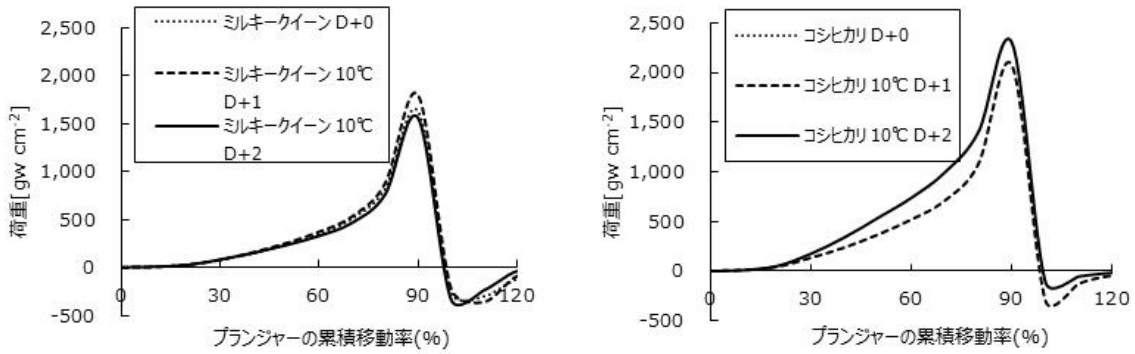


図2. テンシプレッサーによる10°C保管後の米飯一粒の物性曲線(n=5)
 左：コシヒカリ 右：ミルキークイーン
 D+0：炊飯直後、D+1：1日保管後、D+2：2日保管後

図3に米飯のX線回折測定結果を示した。10°Cで保管したコシヒカリは1日(D+1)、2日(D+2)と時間経過するにつれて $q=4, 11, 12, 17 \text{ nm}^{-1}$ の位置に顕著にピークが現れた。これらのピーク位置は辻[8]や吉田ら[6]の報告における澱粉の再結晶化に起因するピーク位置とほぼ一致しており、10°Cで保管することにより澱粉の再結晶化(老化)が進んだと考えられた。またミルキークイーンでは、10°Cで1日(D+1)、2日(D+2)保管しても $q=4, 11, 12, 17 \text{ nm}^{-1}$ の位置にコシヒカリにおいて認められたような顕著なピークはみられなかった。このようにアミロース含量の低いミルキークイーンはコシヒカリに比べて澱粉の再結晶化(老化)が進行しにくいようであったが、この結果は先行研究における結果[3]と一致していた。

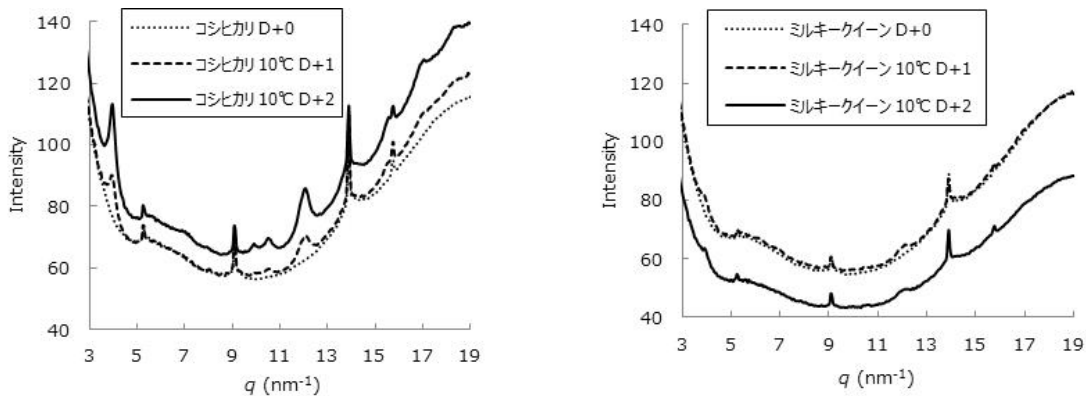


図3. 10°Cで冷蔵保管した米飯におけるX線回折図
 左：コシヒカリ 右：ミルキークイーン
 D+0：炊飯直後、D+1：1日保管後、D+2：2日保管後

以上より高エネルギーのX線を用いた本実験では、保管後に生じるピーク位置が過去の報告における米飯の澱粉の老化に起因するピークの位置とほぼ一致し、非破壊で老化を定性的に検出することができた。また、これらのピークは物性の変化が大きかったサンプルほど顕著に認められた。このように米飯に関しては、X線回折におけるピークの発生と、物性測定の変化の挙動が連動しており、X線回折を非破壊で実施し同じサンプルの物性を並行して測定することにより物性変化と澱粉の老化を直接的に関連づけて評価することができた。また低アミロース米であるミルキークイーンでは10°C保管で2日(D+2)後までは澱粉の老化が抑制されており、物性変化も少ないことが示された。

【2. 冷凍パスタ】冷凍パスタについても、物性測定結果を図3に、X線回折測定結果を図4に示した。コントロール品であるT0「デュラムセモリナ：タピオカ加工澱粉」が「100：0」サンプル、試験区であるT20「80：20」サンプルともに8週間(2ヶ月、8w)保管すると荷重が若干低くなり軟化は認められたが、累積移動率80%付近の荷重が落ち込むことなく澱粉の老化に起因する物

性の脆さの発生は認められなかった。

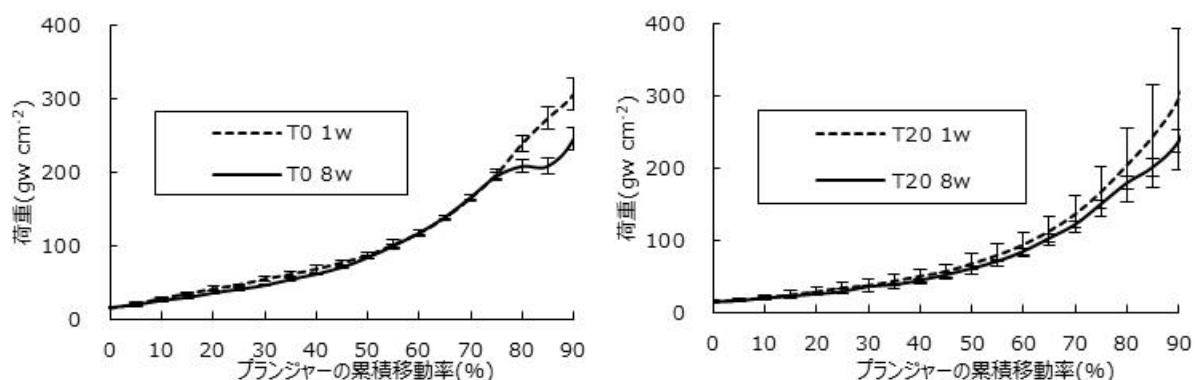


図 4. テンシプレッサーによる冷凍パスタの物性曲線 (n=5)

左(T0) : 「デュラムセモリナ : タピオカ加工澱粉」の配合率が「100 : 0」のパスタ
 右(T20) : 「デュラムセモリナ : タピオカ加工澱粉」の配合率が「80 : 20」のパスタ
 1w : 冷凍 1 週間保管、8w : 冷凍 8 週間保管

X 線回折測定の結果においては、全てのサンプルにおいて、小さな回折ピークは認められるものの米飯で見られたような顕著な回折ピークは認められず、1 週間と 8 週間の冷凍保管サンプルの間で特異的な違いも見出せなかった(図 5)。これは冷凍保管期間が 8 週(2 ヶ月)間と短く、澱粉の老化がほとんど進行しなかったことが一つの原因であると考えられる。このように今回冷凍パスタの実験では、物性の変化と澱粉の老化を関連づけて評価することはできなかった。

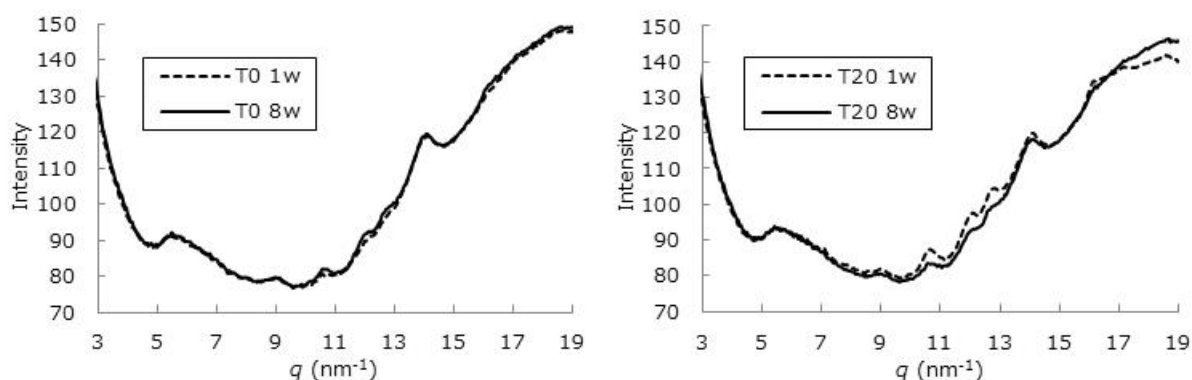


図 5. 冷凍 1 週間保管および冷凍 8 週間保管の冷凍パスタの X 線回折図

左(T0) : 「デュラムセモリナ : タピオカ加工澱粉」の配合率が「100 : 0」のパスタ
 右(T20) : 「デュラムセモリナ : タピオカ加工澱粉」の配合率が「80 : 20」のパスタ
 1w : 冷凍 1 週間保管、8w : 冷凍 8 週間保管

今後の課題 :

米飯に関しては、回折ピークを定量化して、各サンプルの澱粉の老化のレベルを定量的に評価する。また、品種や炊飯条件等の違いによる澱粉の老化や物性の変化の違いについてさらに掘り下げて検討し、品質設計の最適化につながる理論的な指針の獲得につなげる。

パスタに関しては、さらに長い期間冷凍保管を行って品質を劣化させ、澱粉の老化との関係性を明らかにする。

参考文献 :

- [1] 松永暁子 他、家政学雑誌、**32** (9), 653-659 (1981)
- [2] 古橋 敏昭 他、冷凍、**89** (1036), 66-73 (2014)

- [3] 鈴木啓太郎 他、日本食品科学工学会誌、**53** (5), 296-304 (2006)
- [4] 川田可南子 他、JP WO2015/115366 A1 (2015)
- [5] 貝沼圭二 他、澱粉科学、**28** (4), 235-240 (1981)
- [6] 吉田咲 他、日本食品工学会誌、**11** (2), 85-90 (2010)
- [7] 岡留博司 他、日本食品科学工学会誌、**43** (9), 1004-1011 (1996)
- [8] 辻昭二郎、家政学雑誌、**34** (4), 200-205 (1983)