

米飯の冷蔵保存を目的とした澱粉の老化抑制に関する研究

広島大学大学院 生物圏科学研究科
川井 清司

1. 研究の目的と背景

米飯を冷蔵保存すると、米澱粉の老化（非晶質アミロースおよび非晶質アミロペクチンの結晶化）が激しく進行した結果、硬くボソボソとした食感になる。同様の現象は、冷凍米飯を自然解凍した際にも認められる。これらの問題は、電子レンジ加熱などによって老化澱粉を再糊化させることで改善できる。しかし、老化の至適条件といえる冷蔵温度において澱粉の老化を十分に抑制することが困難なため、再加熱が不要な冷蔵米飯や自然解凍が可能な米飯は製造できない。既往の研究において、多くの糖質に澱粉の老化抑制効果が認められている。一般に、糖質の添加量が多いほど、老化抑制効果は高い。しかし、その検討範囲は限定的であり、高濃度添加条件での知見は欠しかった。また、酵素の活性低下抑制に関する研究などでは、役割が異なる数種類の保護物質を混合して利用することで、相乗効果が表れる事例が報告されるが、同様の効果を澱粉の老化抑制に対して検討した例は殆どない。

この様な背景の下、申請者は老化抑制物質として α グルカン（グルコース、マルトース、マルトトリオースおよびデキストリン）及びそれらの混合物の利用に着目した。これらの糖質は比較的安価なため、産業レベルでも利用することができる。また、米飯は原則として米と水のみによって構成されるため、老化抑制効果が高い糖質（トレハロースなど）であっても、食味への影響を考慮すると、利用は難しいのだが、上記の α グルカンは澱粉の構成成分であるため、少なくとも違和感のある食味が発生する事態は回避できる。

本研究では α グルカンの老化抑制効果を系統的に調べ、米飯の冷蔵保存および冷凍米飯の自然解凍を想定した条件での老化抑制について検討した。

2. 研究の方法

2.1. 米澱粉ゲル試料の調製

米澱粉（シグマ-アルドリッチジャパン株式会社）、グルコース（シグマ-アルドリッチジャパン株式会社）、マルトース（シグマ-アルドリッチジャパン株式会社）、マルトトリオース（株式会社林原）、マルトトリオース混合物（製品名ピュアトースP：マルトトリオース55%以上の α -グルカン混合物、サンエイ糖化株式会社）、デキストリン（サンエイ糖化株式会社）を準備した。米澱粉を固形分2gとなるようバイアル瓶に量りとり、水分含量が

65%となるように水を加えた。バイアル瓶に蓋をして、マグネットスターラーで攪拌しながら沸騰水中で加熱し、米澱粉ゲルを調製した。また、グルコース、マルトース、マルトトリオース、デキストリン、マルトトリオース混合物を米澱粉に対して固形分比で5、10、20および30%となるように加え（固形分の総量は2g）、米澱粉ゲルを調製した。同様に5%デキストリン+20%マルトトリオース混合物、10%デキストリン+20%マルトトリオース混合物試料も調製した。各試料を5℃に設定したインキュベーターに24時間保持したときの老化の度合いを動的粘弾性測定、並びに示差走査熱量測定によって調べた。尚、この冷蔵保持条件は米飯の冷蔵保存、並びに冷凍米飯の自然解凍条件を考慮したものであり、老化が進行するのに十分な環境である。

2.2. 米飯澱粉試料

広島県産ひとめぼれ（食協株式会社）を準備した。米粒180gに水を加え、水分含量が60%、65%および70%となるように調製し、自動炊飯器（IH炊飯ジャーNP-GF05E9型；象印マホービン株式会社）で炊飯した。同様に、マルトトリオース混合物を米粒に対して固形分比で20%となるように加え（固形分の総量は180g）、水分含量65%および70%の米飯を調製した。また、これにクエン酸（ナカイラスク株式会社）を加えてpH2.7および4に設定した米飯試料も調製した。各試料を5℃に設定したインキュベーターに最大24時間保持したときの老化の度合いを動的粘弾性測定、並びに示差走査熱量測定によって調べた。

2.3. 動的粘弾性測定

各試料の老化に伴う貯蔵弾性率 G' (Pa)の増加を動的粘弾性測定装置（HAAKE MARS III；サーモフィッシュャーサイエンティフィック株式会社）によって調べた。測定条件は応力10 Pa、周波数0.1～10 Hz、温度25℃、プランジャー直径20 mmとした。

2.4. 示差走査熱量測定

各老化試料の再糊化エンタルピー ΔH (J/g)を示差走査熱量計（DSC120；セイコー電子工業株式会社）によって調べた。測定条件は昇温速度5℃/min、走査範囲0～100℃とした。

2.5. 着色評価

米飯試料の着色度合いはハンディー色素計（NR3000；

日本電色工業株式会社)を用いて調べた。各試料の L^* 値, a^* 値, b^* 値を測定し, コントロールの値 (L_0^* , a_0^* , b_0^*) との色差 (ΔE^*) を求めた。

$$\Delta E^* = [(L_0^* - L^*)^2 + (a_0^* - a^*)^2 + (b_0^* - b^*)^2]^{0.5}$$

3. 研究内容

まず, 本研究で老化の指標として採用した G' の妥当性を確認するため, 米澱粉ゲル (水分含量 65%) における G' と ΔH との関係を調べた。次に米澱粉ゲルに対するグルコース, マルトース, マルトトリオース, マルトトリオース混合物, デキストリン (5~30%) の老化抑制効果を調べた。同様に, デキストリンとマルトトリオース混合物との混合系での老化抑制効果を調べた。以上の研究において高い老化抑制効果が認められたマルトトリオース混合物を用い, 米飯試料での老化抑制について検討した。米飯では着色の評価と pH 制御による着色抑制についても検討した。

4. 研究の実施経過

米澱粉ゲル (水分含量 65%) の動的粘弾性測定 (周波数分散) 結果の一例を図 1 に示す。いずれの周波数においても G' の値に大きな変化は無かった。これは米澱粉試料が弾性的要素の高いゲルであることを意味している。米澱粉ゲル試料を 5°C で最大 24 時間まで保持すると, 保持時間の増加と共に G' の値が高くなるのが分かった。これは糊化澱粉が老化して硬くなったことを示すと考えられる。

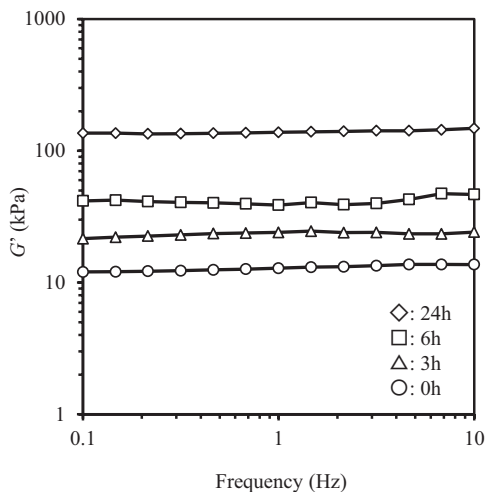


図 1 米澱粉ゲルの周波数分散測定結果

米澱粉ゲルの DSC 測定結果の一例を図 2 に示す。調製直後の米澱粉ゲル試料に吸熱効果は認められなかった。一方, 5°C で最大 24 時間まで保持すると, 保持時間の増加と共に約 40°C を開始点とする吸熱効果が高くなった。このピークは老化澱粉の再糊化によるものであり, ピーク面積

(ΔH) の増加は老化の度合いに相当する。周波数分散測定によって得られた G' の代表値として 1 Hz での G' を採用し, ΔH との相関を調べたところ, 両者には正の相関が認められた。以上の結果を踏まえ, 以後は 1 Hz での G' の増加から老化の度合いを評価することにした。

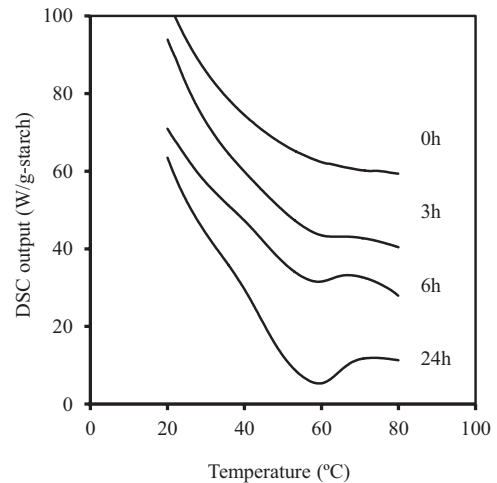


図 2 米澱粉ゲルの DSC 測定結果

結果の一例として, 様々な濃度のマルトトリオース混合物を加えた米澱粉ゲル試料の冷蔵保存 (5°C 24 h) 後の G' を図 3 に示す。無添加 (0%) 試料の G' は非常に高い値を示したが, マルトトリオース混合物の添加によって老化が抑制され, G' が低下することが分かった。他の少糖類 (グルコース, マルトース, マルトトリオース) も図 3 とほぼ同様の結果を示した。一方, これらの結果と比較し, デキストリンは低濃度 (10%迄) では低い G' を示したが, 高濃度では高い G' を示した。この結果は, 老化抑制に及ぼす糖質添加量の影響が低分子と高分子とで異なることを示している。いずれの試料においても 20% 添加試料と 30% 添加試料との間に G' の大きな差は無かったことから, 本冷蔵条件での老化抑制には 20% 添加が望ましいと考え

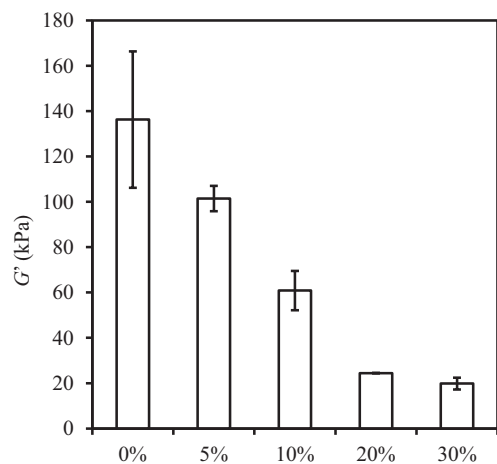


図 3 マルトトリオース混合物が冷蔵保存後の米澱粉ゲルの G' に及ぼす影響

られた。また、デキストリンの老化抑制効果は低いこと、マルトトリオースは非常に高額であること、グルコースおよびマルトースは甘味が強いことなどを考慮すると、マルトトリオース混合物が実用的に最適な老化抑制糖質素材であるとの結論が導かれた。

先述の通り、老化抑制に及ぼす糖質添加量の影響は低分子と高分子とで異なることが示唆された。老化抑制メカニズムが異なる2つの材料を混合することで、相乗効果が得られる可能性がある。マルトトリオース混合物とデキストリンの混合効果について調べた結果を図4に示す。20%マルトトリオース混合物にデキストリンを加えると、 G' が若干高くなることが分かった。これは、デキストリンがマルトトリオース混合物の老化抑制効果を阻害したことを意味する。マルトトリオース混合物がアミロペクチンではなくデキストリンと水素結合を形成したためと考えられる。

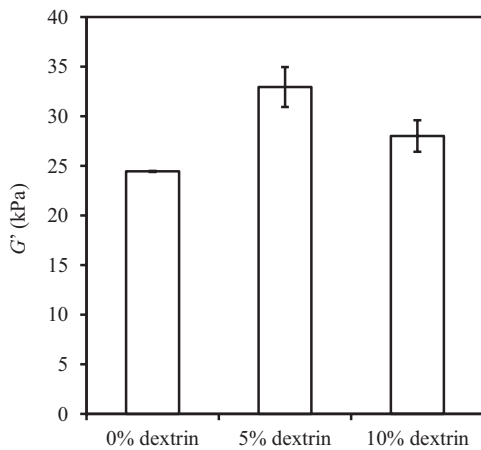


図4 デキストリンとマルトトリオース混合物とが冷蔵保存後の米澱粉ゲルの G' に及ぼす影響

以上の結果から総合的に判定し、20%マルトトリオース混合物が米飯の老化抑制に及ぼす影響について調べることとした。水分含量が65%および70%になるように調製した米飯試料の冷蔵保存(5°C 24 h)後の G' を図5に示す。無添加米飯試料では、保存前の G' が2.4~4.5 kPaの範囲にあったが、それらの値は冷蔵保存によって大きく増加した。また、水分含量が高くなることで G' の上昇は抑えられた。一方、20%マルトトリオース混合物添加試料は保存前の G' が2.0~3.5 kPaの範囲にあり、無添加と比べて、若干柔らかくなることが明らかとなった。冷蔵保存後は老化が抑制されるため、 G' を大きく引き下げることができた。無添加試料と同様に、水分含量が増加することで、更に G' の値を下げることもできた。水分含量70%の20%マルトトリオース混合物添加試料の冷蔵後の G' は水分含量60%の無添加米飯試料の炊飯直後の G' と同程度の値であり、少し硬めに炊いたご飯と同程度の硬さにあるといえる。しかし、この試料は米粒としての形状を保つことができていなかったため、米飯としての総合的な品質には劣る。

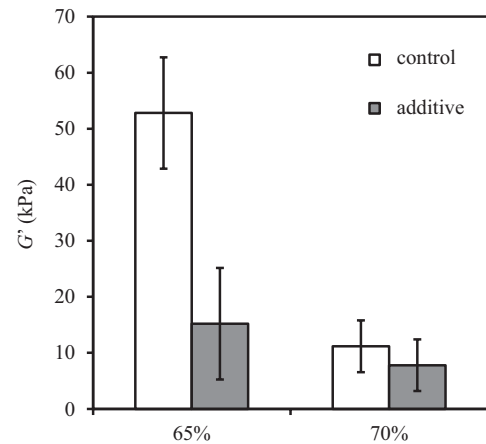


図5 マルトトリオース混合物および水分含量が冷蔵保存後の米飯の G' に及ぼす影響

高濃度の還元糖を米飯に加えて炊飯するとメイラード反応が進行した結果、やや黄色く着色する。しかし、pHを最適化することで着色を抑制できる可能性がある。クエン酸によって米飯のpHを4に調節した米飯試料の着色(ΔE^*)を図6に示す。水分含量が高い程 ΔE^* は低く、着色は抑えられることが分かった。また、クエン酸によってpHを4に調節することで、 ΔE^* を大きく低下させることができた。以上の結果より、pHおよび水分含量によって、20%マルトトリオース混合物の添加による米飯の着色を抑えることが可能なことが分かった。

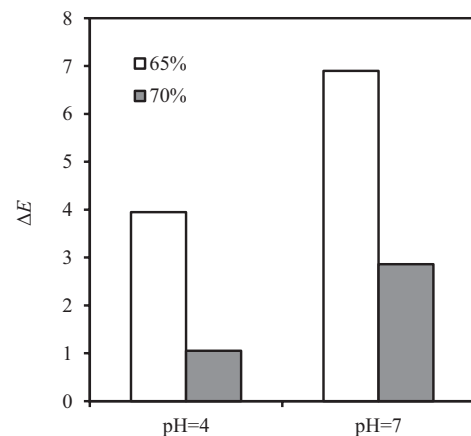


図6 pH および水分含量が冷蔵保存後のマルトトリオース混合物添加米飯の ΔE^* に及ぼす影響

5. 研究から得た結論・考察

米飯の冷蔵保存、並びに冷凍米飯の自然解凍は澱粉の老化が進行し易い条件である。本研究ではそれらと同等、或いはより過酷な条件(5°Cで24時間保持)での老化抑制を試みた。糖質は20%程度までの範囲において添加量の増大と共に老化抑制効果が強くなった。20%マルトトリオース混合物添加において、米飯の老化を著しく抑制すること

ができたが、着色を招いた。着色はクエン酸を用いて pH を 4 程度まで低下させることで、ある程度改善できた。また、水分含量を増加させることで、老化および着色を更に低下させることができた。しかし、水分含量が高い米飯は粒としての形状を保持できなかった。目的とする老化抑制条件に合わせて、糖質の種類と量, pH, 水分含量を適切に調節する必要がある。

6. 残された問題, 今後の課題

老化し難いコメの品種や糖質以外の老化抑制素材(塩類, アミノ酸など)を検討することで、冷蔵保存米飯並びに自然解凍米飯の品質を更に向上させることができると期待される。

謝辞：本研究を遂行するにあたり、研究助成を賜りました公益財団法人東洋食品研究所に感謝申し上げます。