澱粉質食品素材の調理・加工適性に関する理化学的研究

高橋節子^{1,*}

¹ 共立女子大学家政学部 (101-8433 東京都千代田区一ツ橋 2-2-1)

Physicochemical Studies on Cooking and Processing Properties of Starchy Food Ingredients

(Received September 27, 2002)

Setsuko Takahashi^{1,*}

¹ Faculty of Home Economics, Kyoritsu Women's University (2-2-1, Hitotsubashi, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8433, Japan)

Abstract: *I. The cooking and processing properties of newly developed rice.* Newly developed rice was studied for its cooking and processing properties as milled rice, flour, and starch. To clarify the cooking, taste and physicochemical properties of rice is important in order to use it in cooked and processed foods. For the purpose of clarifying the factors influencing the taste of rice, the structure of starch was analyzed by measuring the amylose content and amylopectin unit-chain distribution using gel filtration. The average chain-length of amylopectins was determined by the rapid Smith degradation method and non-reducing residue measurement. The cooked rice, whose starch was low in apparent amylose content measured by gel chromatography, high in longer chain length fraction (Fr. II) and short in average chain-length of amylopectin, had a soft and sticky texture, and it was preferred in sensory evaluation. Thus, the relationship between the taste of rice and the rice starch structure was observed. In addition, a rapid, convenient and accurate method of evaluating rice texture is essential because the firmness and adhesiveness of cooked rice is important in the evaluation of sensory attributes. Using the new model of tensipresser at low and high compressibilities, the new texture evaluation method for cooked rice was applied to measure the firmness, adhesiveness, strength, and flexibility of cooked rice. The relationship between the texture and sensory attributes was clarified. *II. Cooking and processing properties of starch derivatives.* Laboratory samples of starch derivatives from corn and wheat starches were studied for the influences of chemical treatment and lipid on their gelatinization, swelling, and gel-forming properties and the experiment was carried out in cooperation with Dr. Seib. In addition, the effect of starch derivatives on Japanese foods was examined. A commercial sample of hydroxypropylated wheat starch, obtained from Midwest Grain Products Inc., was used for Udon noodles, pie fillings, and oriental dumplings, and the texture and sensory attributes were compared with those of hydroxypropylated waxy maize, which is the most popular starch derivative in United States and was obtained from National Starch and Chemical Co. Those Japanese foods prepared with hydroxypropylated wheat starch showed improved softness of the gel, texture and preferences, reduced preparation time and increased storage stability at low temperature, compared with those prepared with wheat starch. The result indicated that starch derivatives had the effect of improving the quality of cooked foods.

Key words: new developed rice, rice starch, corn starch, wheat starch

1956 年共立女子大学卒業後、私は調理学研究室の助手として勤務し現在に至っております。その間調理学の教育現場で抱いた疑問や食素材との出会いから、ブラマンジェ^{1,2)}やパール状澱粉の調理³⁻⁵⁾、サゴ・緑豆・蚕豆など物性に特徴のある澱粉⁶⁻⁸⁾を中心に利用特性の研究を行ってまいりました。ハルサメに関する研究ではハルサメ製造の原理を科学的に解明し、澱粉の老化度と煮崩れなどによる澱粉の溶解との関係を明らかにしました⁹⁻¹²⁾。熱帯性澱粉の代表であるサゴ澱粉は、葛・ワラビ澱粉に似た物性をもつことを明らかにして種々の調理、和洋菓子製造などに用いた結果を 1985 年第 3 回、2001 年第 4 回国際サゴシンポジウムで報告しました¹³⁻²¹⁾。1989 年からは、農林水産省が進めている国家プロジェクト「新形質米プロジェクト」に参画し、調理・加工の面から稲の育種の方向を判断するため

の指針作成の一端を担いました。1986 年カンサス州立大学に客員研究員として滞在期間中には、Seib 教授と共同でヒドロキシプロピル化澱粉誘導体の物性に関する研究を進めました。ここでは米および澱粉誘導体について報告させていただきます。

I. 新形質米の調理・加工適性

新しい素材開発を目的とした「新形質米の研究」²²⁾では、世界の米がもつ豊富な品質変異を日本の稲に導入し多様な新形質素材が開発されている^{23,24)}。また、「次世代稲作技術構築のための研究」では直播適性が高く、高品質多収の新品種の創出を中心とする開発が進められてきた。これらの新形質米について炊飯や食味特性、理化学的性質などを明らかにすることにより各種の調理や加工食品への利用が期待できることから、新形質米およびその米粉、米澱粉の調

* Corresponding author (Tel. +81-3-3237-2492, Fax. +81-3-3237-2688)

理・加工適性について研究を行った。炊飯特性については白飯の理化学的特性をインストロン型のテンシプレッサーによるテクスチャー測定、クリープメーターによる破断特性、BAP法による糊化度の測定から検討し、官能評価により食味特性を明らかにした²⁵⁻²⁸⁾。米の種類と調理法との関連は各種の調理を同一条件で調製し、作業性や食味から調理適性を比較した²⁹⁻³³⁾。米澱粉の性質は物理・化学的特性ならびに糊化・老化の面から行い、ゲルのテクスチャーや低温貯蔵安定性などを明らかにした³⁴⁻³⁷⁾。

1. ゲル濾過法によるアミロース含量およびアミロペクチンの鎖長分布の測定

米の食味の違いが何に起因するかを澱粉の構造的特徴から検討する目的で、ゲル濾過法によりアミロース含量およびアミロペクチンの鎖長分布を求めた^{38,39)}。またアミロペクチンの平均単位鎖長はSmithらの方法を短時間で行えるように一部改変したHizukari and Osaki⁴⁰⁾、渋谷⁴¹⁾の方法に準拠した迅速Smith分解法により非還元末端基の測定から求め、米の食味と米澱粉の構造との関連を明らかにした。

1) ゲル濾過用の試料調製は貝沼ら⁴²⁾の報告に準拠し、*Pseudomonas* イソアミラーゼ(林原生物化学研究所製)を用いて、平成元年-4年産米の試料澱粉を枝切りし、Toyopearl HW-50Sのカラムでゲル濾過し鎖長分布を求めた(Table 1)³⁸⁾。

電流滴定法により求めたみかけのアミロース含量は6.0-27.3%を示し、中間糯の中間母本農14号は試料中最も低く彩は13.8%とコシヒカリの16.3%よりも低い。トモヒカリは20.9%であり夢十色が最も高い値であった。多収米のハバタキは14.4%、巨大粒のオオチカラは15.2%でコシヒカリに近く、香り米のサリークィーンは17.4%で日本晴と同値であり、ホシユタカは25.0%と高い。ゲル濾過法により求めたFr. Iの値は電流滴定法によるみかけのアミロース含量とよい一致を示していた。

アミロペクチンの長鎖長区分であるFr. IIの値は17.3-25.3%を示し、夢十色は低い値であり、彩は23.7%と多く中間母本農14号は25.3%とさらに多い。またトモヒカリ

は20.3%とコシヒカリの22.5%よりも低い値を示し、日本晴はこれらの中間の値であった。これらのことから、Fr. IIの値はアミロース含量の低い米ほど、「嗜好」の総合評価の値が高かった米ほど多いことを示した。

物性となんらかの関係があるのではないかとわれているFr. III/Fr. IIの値を求めたところ、コシヒカリは2.7と小さく、トモヒカリは3.0であり日本晴はこれらの中間の値であった。彩および中間母本農14号はコシヒカリと同値を示し、インディカ系の夢十色は3.2とトモヒカリよりも大きい値であった。また、Fr. II/Fr. Iの値についてみたところ0.6-4.0を示し夢十色は小さく、低アミロース米の彩は1.9であり中間母本農14号が最も大きい値であった。また、コシヒカリは1.5とトモヒカリの1.1よりも大きく、超多収で高アミロースの夢十色は緑豆や蚕豆澱粉と同値であり、日本晴は甘藷澱粉の1.4に近い値であった。

以上、アミロース含量およびアミロペクチンの鎖長分布の結果から、食味評価の良い結果を示した米はアミロース含量が低く、アミロペクチンの長鎖長区分であるFr. IIおよびFr. II/Fr. Iの値が大きく、Fr. III/Fr. IIの値が小さい傾向を示すことが明らかとなった。また、アミロース含量の低い中間母本農14号および彩はFr. IIの値が大きく、Fr. III/Fr. IIが小さい値を示した。そしてFr. II/Fr. Iの値からインディカ系の米は緑豆澱粉に近く、日本晴は甘藷澱粉に近いといえる結果であった。

2) 迅速Smith分解法(非還元末端基)によるアミロペクチンの平均単位鎖長

Table 2に示したアミロペクチンの平均単位鎖長³⁸⁾から、中間母本農14号は18.2、彩は19.0といずれもコシヒカリの19.6より小さい値であり、サリークィーンは日本晴の20.0と同値を示した。夢十色はトモヒカリの20.9よりもわずかに大きく、ホシユタカは23.1と試料中最も大きい値であった。このように試料米の平均単位鎖長は18.2-23.1とその差が明らかに認められ、低アミロース米は小さくインディカ系の米は大きい値を示した。これは食味が良

Table 1. Amylose contents and amylopectin unit-chain distributions of rice starch on Toyopearl HW-50S.

Sample	Amylose* contents (%)	Gel filtration fraction of debranched starch**				
		Fr. I (%)	Fr. II (%)	Fr. III (%)	Ratio of Fr. III/Fr. II	Ratio of Fr. II/Fr. I
Koshihikari	16.3	15.3	22.5	62.2	2.7	1.5
Nipponbare	17.3	16.3	21.4	62.3	2.9	1.3
Tomohikari	20.9	19.2	20.3	60.5	3.0	1.1
Chukanbohon-no 14	6.0	6.4	25.3	68.3	2.7	4.0
Aya	13.8	12.6	23.7	63.7	2.7	1.9
Dohoku 43	13.2	13.5	22.4	64.1	2.9	1.7
Habataki	14.4	15.5	20.1	64.4	3.2	1.3
Ochikara	15.2	15.7	22.3	62.0	2.8	1.4
Sari-queen	17.4	18.1	20.6	61.3	3.0	1.1
Hoshiyutaka	25.0	25.6	17.7	56.7	3.2	0.7
Yumetoiro	27.3	27.2	17.3	55.5	3.2	0.6

Starches debranched by isoamylase for 18 h at 40°C. *Amylose content was measured by iodine amperometric titration, and iodine affinity of potato amylose was 18.9 mg I₂/100 mg amylose. ** The unit-chain profile was divided into three fractions (Fr. I, II, III).

Table 2. Average chain length of rice amylopectin.

Sample	Rapid Smith degradation	Degradation with isoamylase
α -Methyl glucoside	1.0	—
Koshihikari	19.6	19.3
Nipponbare	20.0	19.3
Tomohikari	20.9	19.4
Chukanbohon-no 14	18.2	18.3
Aya	19.0	18.8
Sari-queen	20.0	19.3
Hoshiyutaka	23.1	24.2
Yumetoiro	21.1	21.0

いと評価された米ほどアミロペクチンの平均単位鎖長は小さい値を示すといえる結果であった。檜作⁴³⁾はジャポニカ米として北海道産米、コシヒカリ、ササニシキ、インディカ米として IR 32, IR 36, IR 42 の 6 種についての平均単位鎖長を求め、ジャポニカ米は 19–20、インディカ米は 21–22 であることを報告している。本報告の結果はコシヒカリ・日本晴・トモヒカリの 3 種は 19.6–20.9 であり、みかけのアミロース含量 6.0% の中間母本農 14 号は 18.2, 13.8% の彩は 19.0 を示し、インディカ系の夢十色は 21.1, ホシユタカは 23.1 を示した。

酵素法による還元末端基の測定についても検討を行ったところ、アミロペクチンをイソアミラーゼにより枝切りした際の平均単位鎖長は、日本晴・コシヒカリ・トモヒカリの 3 種についての差は僅少であったが、Smith 分解法による非還元末端基の測定結果とはほぼ同等であった。夢十色はみかけのアミロース含量が試料中最も高い値を示したが、アミロペクチンの平均単位鎖長は迅速 Smith 分解法、酵素法ともにホシユタカよりも低い値であった。

3) 官能評価と理化学的性質との関連

評点法による官能評価から得られた白飯の特性評価の「硬さ」および「粘り」の項目と、米の理化学的性質としてのみかけのアミロース含量、アミロペクチンの長鎖長区分 (Fr. II) および平均単位鎖長についての相関係数を求め、米の食味と米澱粉の構造的特徴との関連について考察した。その結果は Fig. 1³⁸⁾ に示すとおりである。この図から官能評価の「硬さ」の項目は、アミロース含量 (Fr. I) および平均単位鎖長との間に正の相関が、またアミロペクチンの長鎖長区分 (Fr. II) との間には負の相関が認められた。また官能評価の「粘り」の項目はアミロース含量と平均単位鎖長との間に負の相関が、アミロペクチンの長鎖長区分との間に正の相関が認められた。

以上のことから米の食味は米澱粉の構造と深い関係のあることが明らかに示された。すなわち、アミロース含量が低く、アミロペクチンの長鎖長区分 (Fr. II) の値が高く、アミロペクチンの平均単位鎖長の小さい米ほど、軟らかく、粘りのある飯であり、これらの飯は嗜好性が高い。

2. 改良型テンシプレッサーによる白飯の物性

米飯の食味評価には、食感としての硬さ・粘りなどが重要視されており、各種の米について迅速・簡便で精度の高

Fig. 1. Correlation of firmness and adhesiveness with amylose content (Fr. I), content of long amylopectin chain (Fr. II), and average chain length of amylopectin of white rice varieties.

△, Koshihikari; ○, Nipponbare; □, Tomohikari; ●, Aya; ■, Chukanbohon-no 14.

い食味測定法が要求されている。そこで米飯の食感を評価するために西澤が開発した新測定法について、改良型テンシプレッサーを用いて低・高圧縮 2 バイト法から硬さ・付着性の他に、こし・しなやかさを求める方法について研究し⁴⁴⁾、物性と官能評価による食味特性との関連について明らかにした。

この方法は、従来のクリアランスを一定にして試料を変形する方法に対し、測定中に試料の厚さを自動的に求め、厚さの一定量にあたる変形を与えることが可能である。このことにより、従来の高圧縮率での測定の外に低圧縮率での測定が可能となり、また試料の厚さの違いによる解析結果の変動を最小限に抑えることができる利点がある。すなわち、低圧縮からは米粒の表層部、高圧縮からは粒全体の情報を得ることができる。また、本測定法の特徴として、硬さ・付着性のほかに、こし・しなやかさについての新しい情報も得ることができる。

1) 1 粒を用いた低・高圧縮 2 バイト法

試料台上に米飯 1 粒を置き、感圧軸は直径 11.2 mm、底面積 1 cm² の円柱型を用いて、1 回目は米粒の厚さの 25%, 2 回目は 90% を各々 1 回ずつ連続して圧縮したときの図形を Fig. 2 に示した⁴⁴⁾。この図から硬さ・付着性ならびにこし・しなやかさを求めて比較した。

試料とした低アミロース米 4 種は平成 6, 7 年産大粒のスノーパール、糯に近い探系 2019 より作出された奥羽 354 号 (東北農試)、コシヒカリの胚および胚乳に突然変異を誘発させ MNU 処理により作出されたミルキークイーン (農研センター) および、団子などの加工用として作出されたソフト 158 (北陸農試) である。これに長粒でバスマティ型香り米の関東 172 号 (農研センター)、酒米用に育成された大粒で極多収の北陸 153 号 (北陸農試) の 2 種

Fig. 2. Texture profile by a new model of tensipresser.

を加え日本晴（農研センター）を基準米とした。なお、比較のために高アミロース米のホシユタカ（中国農試）および夢十色（北陸農試）の2種を加えた^{39,44)}。

その結果、スノーパールの表層部は奥羽354号に似て軟らかいが、米粒全体では奥羽354号よりもわずかに硬さのある飯といえる。また、ホシユタカの表層部は硬いが粒全体では日本晴に近く、夢十色は日本晴に近い表層部の硬さを示したが、粒全体では最も硬さのある米飯であるなど、インディカ系の高アミロース米でもそれぞれ異なる物性を示した。白飯の付着性は低アミロース米、北陸153号は大きく、香り米の関東172号は日本晴に比べ粒全体の付着性が少なくその差が明らかであった。このように付着性の測定からも硬さと同様、試料間の差をとらえることができた⁴⁴⁾。Table 3から、こしは49.1–68.2、しなやかさは32.0–45.0であり、アミロース含量の低いスノーパール・奥羽354号は、こし・しなやかさのある飯で、それぞれの飯の特徴を捉えることができた。

以上、1粒を用いた低・高圧縮2バイト法による物性から、スノーパールは表層部が軟らかく、付着性・こし・しなやかさのある飯であり、奥羽354号は表層部・粒全体ともに最も軟らかい。ミルクQueenはこれら2種に次いで軟らかく、低アミロース米の中では付着性の少ない飯であり、ソフト158は、硬さ・付着性のある飯であった。香り米の関東172号は日本晴に比べて軟らかく粒全体の付着性は少ない。酒米用の北陸153号は硬さのある付着性の大きい米粒であった。高アミロース米のホシユタカは表層部が硬く、夢十色は表層部は日本晴に近く粒全体では最も硬い

Table 3. Strength and flexibility of cooked rice measured by a new model of tensipresser, under low and high compression, using the one-grain method.

Sample	Amylose content (%)	Strength (Koshi)	Flexibility (Shinayakasa)
Nipponbare	17.1	53.2	32.0
Snow Pearl	4.3	68.2	45.0
Ou 354	4.4	63.8	42.4
Milky Queen	7.5	59.8	37.3
Soft 158	9.6	49.1	32.8
Hokuriku 153	16.9	61.7	35.4

飯であるなど、各々の米飯の特徴をとらえることができた。

2) 官能評価と機器測定による物性との関係

SD法による白飯の官能評価と1粒を用いた低・高圧縮2バイト法による白飯の物性との相関係数を求めた。SD法の食感に関する項目、軟らかい—硬い、粘りがない—粘りがある、もろさがない—もろさがある、口当たりがなめらかでない—口当たりがなめらかである、の4項目ならびに嗜好的イメージに関するまずい—おいしい、きらい—すき、食欲をそそらない感じ—食欲をそそる感じの3項目の平均評点と、物性測定における硬さ、付着性、しなやかさの値との相関を求めた。その結果、官能評価の軟らかい—硬いの項目と低・高圧縮2バイト法による高圧縮での硬さとの間に危険率1%で正の相関 ($r=0.9544$) が得られた。また、粘りがない—粘りがあるの項目と低・高圧縮の付着性との間に有意に正の相関が認められ、低圧縮は $r=0.9409$ と高圧縮に比べて高い相関を示した。もろさがない—もろさがあるの項目と物性のしなやかさとの間に危険率5%で有意の相関が認められた ($r=-0.9273$) (Fig. 3)。

以上のことから白飯の食味評価には硬さ・付着性の他に、しなやかさの測定が、物性測定において特に有効な項目としてあげることができた⁴⁴⁾。

3) 官能評価と米澱粉のアミロース含量およびアミロペクチンの構造との関係

白飯のSD法による官能評価とゲル濾過法によるアミロース含量およびアミロペクチンの構造との相関係数を求めた。官能評価の項目は8項目としゲル濾過法により得られたFr. I, Fr. II, Fr. IIIおよびFr. III/Fr. IIとの相関を求めた。その結果、Fr. I, Fr. II, Fr. IIIおよびFr. III/Fr. IIは、食感5項目ならびに嗜好3項目のすべての項目で高い相関を示し、こし以外の項目では危険率1%で有意の相関が認められた⁴⁴⁾。このことから米澱粉のアミロース含量およびアミロペクチンの構造が飯の食感ならびに嗜好に關与することが示唆された^{39,44)}。

Sensory attributes of the semantic differential (SD) method

Fig. 3. Correlation between sensory attributes of the semantic differential method and texture measured by a new model of tensipresser.

以上要約すると、米の食味は米澱粉の構造と深い関係のあることが明らかとなった。すなわちアミロース含量が低く、アミロペクチンの長鎖長区分 (Fr. II) の値が高く、Fr. III/Fr. II の値が小さく、そしてアミロペクチンの平均単位鎖長の小さい米ほど、軟らかく粘りのある飯で嗜好性が高い。

また、米飯の食感を評価する新しい測定法から得られた硬さ・付着性・しなやかさの項目は、SD 法による官能評価との高い相関が得られ物性測定の有効性が認められた。

II. 澱粉誘導体の調理・加工適性

澱粉の用途を拡大するため澱粉に物理的・化学的処理を施して澱粉の特性を拡大したものが化工澱粉・澱粉誘導体などである。我が国ではリン酸澱粉とカルボキシメチル澱粉が食品添加物として許可された2種類の澱粉誘導体である。

ヒドロキシプロピル化澱粉 (hydroxypropylated starch) は米国において FDA で使用が許可されており原料としてワキシーコーン澱粉が広く用いられている。しかし小麦澱粉に関する研究は緒についたところであることから、研究室で調製した小麦・トウモロコシ澱粉およびその誘導体を用いて、糊化・膨潤・ゲル化などの性質に対する化学処理の影響、脂質の影響などについて、Seib 教授と共同で研究を行った⁴⁵⁻⁴⁹⁾。またこれらの誘導体を日本の食品に加えた際の効果などについて研究した⁵⁰⁻⁵²⁾。試料は米国 Midwest Grain Product 社製のヒドロキシプロピル小麦澱粉を用いて、うどん・パイフィリング・焼売の皮などに加えた場合の物性ならびに食味特性について、米国で広く使用されている National Starch and Chemical Co. 製のヒドロキシプロピルワキシーコーン澱粉と比較した。

1. 研究室で調製した化工澱粉の性状

小麦とトウモロコシの澱粉は、無水酢酸とオキシ塩化リンを用いて、アセチル (以下 Ac と記す) 化と架橋形成による修飾を二重に行い、同様にプロピレンオキサイドとオキシ塩化リンを用いて、ヒドロキシプロピル (以下 HP と記す) 化と架橋形成による修飾を二重に行ったものである。架橋度はオキシ塩化リンを 0.01 または 0.02 に調節し比較した。

1) 膨潤力・溶解度: HP 化小麦澱粉の膨潤力は 70°C 以下では HP 化ワキシーコーン澱粉よりも高く、溶解度は HP 化ワキシーコーン澱粉よりもはるかに高い (Fig. 4)⁵⁰⁾。HP 化により天然に内在する脂質は HP 化する間に除去され、これが膨潤を増す。この HP 化小麦澱粉から溶出した可溶成分はヒドロキシプロピル化アミロース分子と考えられ、これら可溶成分が低温保存時 (25°C, 48 時間) の粘度を増しゲルを形成すると考えられた。これに対して HP 化ワキシーコーン澱粉はアミロペクチンのみであり、巨大分子は溶解しにくい。

2) 粘度特性: Fig. 5 に HP 化した澱粉の粘度特性を示した。非修飾のトウモロコシ澱粉はつねに小麦澱粉よりも

Fig. 4. Swelling power and solubility of HPW vs HPWM starches heated in water at 2% starch solids.

Fig. 5. Amylograms of native and hydroxypropylated distarch phosphate derivatives of wheat and normal corn at pH 6.5 and 7.5% starch solids.

Native wheat (A), modified wheat (A'), native corn (B), modified corn (B'). Temperature profile (—).

高い粘度を示している。Ac 化または HP 化することにより、小麦・トウモロコシ澱粉ともに、粘度上昇開始温度は約 20°C 低温側へ移行し、その粘度増加は大きく、高粘度の糊が得られた⁴⁶⁾。

3) テクスチャー: Fig. 6 にアミログラフィーで得られた糊を Voland Stevens Texture Analyzer (Volland Corp., NY) を用いてテクスチャー測定を行った結果を示した。小麦・トウモロコシの澱粉ともにゲルの硬さは元の天然澱粉に比べて低下の傾向を示した。天然の小麦澱粉ゲルは、トウモロコシ澱粉ゲルに比べてより硬いゲルが得られたが、化工小麦澱粉の場合は Ac 化、HP 化澱粉ともに、より軟らかいゲルとなり、8-12% の場合、澱粉濃度の増加に伴う硬さの増加は僅少であった⁴⁶⁾。

Miles ら⁵³⁾は天然澱粉について、濃度 10% までのゲルの剪断弾性係数が、25°C に 1-2 時間放置することにより一定になるのは、溶解した相の中のアミロース分子が連続した網の目を形成して膨潤した粒を網に絡ませるからであり、何日間も澱粉ゲルを老化させ続けると剪断弾性係数がさらに増加するのは、膨潤した粒子中のアミロペクチンが結晶化し始めるからであるとしている。7% 以上の澱粉濃度において小麦澱粉のゲル強度がトウモロコシ澱粉ゲルよりも大きいのは、小麦澱粉のアミロースの方が直鎖状の分子を多く含み、その平均の大きさも大きいからである。

化工小麦澱粉のゲルに比べて化工トウモロコシ澱粉ゲルの方が硬いのは、小麦澱粉の大きなアミロース分子の方が

Fig. 6. Firmness of gels aged 24 h at 25°C after cooking in water at pH 6.5 in the amylograph (30 to 95°C at 1.5°C/min, hold at 95°C for 5 min).

トウモロコシ澱粉の小さなアミロース分子よりも、架橋を形成する間にアミロペクチンと結合しやすいためではないかと考えられる。化工トウモロコシ澱粉の熱い糊液中に溶解した相には、化工小麦澱粉の糊よりも、より多くのアミロースが含まれると考えられる。この仮定に基づいて Shi and Seib⁵⁴⁾は、架橋を形成している馬鈴薯澱粉からは同様に架橋を形成している小麦澱粉よりも浸出するアミロースがずっと少ないことを明らかにし、Hizukuri⁵⁵⁾は、馬鈴薯澱粉のアミロース分子は小麦澱粉のものよりも約4倍大きいことを報告している。

4) ゲルの透明性: Fig. 7 から HP 化小麦澱粉ゲルは Ac 化小麦澱粉に比べて透明性が高くその差は明らかである。しかし、ワキシーコーンの Ac 化、または HP 化澱粉に比べると、いずれも透明性は低い。そして化工小麦澱粉のゲルは、ワキシーコーン澱粉ゲルに比べて粘性の低い、保型性のあるゲルであることも写真から明らかである⁴⁸⁾。

5) 凍結・解凍安定性: Table 4 に研究室調製ならびに市販澱粉の凍結・解凍安定性を示した。この表から、天然の小麦とトウモロコシの澱粉ゲルは凍結・解凍安定性が低いものに対して、二重に修飾した澱粉は高い安定性を示し、小麦澱粉は Ac 化・HP 化ともにトウモロコシ澱粉からのものに比べて、凍結・解凍を繰り返したときの安定性がわずかながら高い傾向を示した⁴⁶⁾。

2. pH 3.5 で加熱して得たヒドロキシプロピル化小麦澱粉ゲルの性状

HP 化小麦澱粉について澱粉濃度を 5.0–7.5% と変化させ、pH 3.5 で加熱し 25°C に冷却後 72 時間保持したとき

Fig. 7. Photographs of gels aged 24 h at 25°C after cooking in water at pH 6.5 in the amylograph.

Table 4. Syneresis (%) from starch gels after freezing and thawing.

Sample	Number of cycles		
	1	2	3
Unmodified			
Corn	65	64	67
Wheat	55	61	65
Acetylated/cross-linked			
C1A	1	24	27
C2A	0	14	27
W1A	0	0	3
W2A	0	2	4
Hydroxypropylated/cross-linked			
C1H	0	8	16
C2H	0	10	22
W1H	0	0	11
W2H	0	1	7
Commercial starches			
Acetylated waxy corn (WxA1.3)	0	33	33
Acetylated waxy corn (WxA1.8)	0	10	26
Hydroxypropylated waxy corn (WxH4.7)	0	1	5
Hydroxypropylated waxy corn (WxH7.5)	0	0	0

Starch-water slurries (pH 6.5) with 10% starch solid were cooked and poured into molds and aged 24 h at 25°C, then subjected to freeze-thaw testing.

の、ゲルを破壊させる力または糊を最大に変形させる力を、保持時間に対してプロットしたものが Fig. 8 である⁴⁶⁾。5% 溶液は糊を形成し、その変形の最大応力は 48 時間後にわずかに増加した。5.5% の臨界濃度においては、冷却し始めるとわずかにゲルを形成し、保存 4 時間を過ぎると硬さがわずかに増加した。この硬さの増加は、連続相にあるアミロース分子間に形成される接領域のゆるやかな増加によるものと考えられる。

HP 化小麦澱粉ゲルの老化の仕方も澱粉濃度 6.5% 以上では変化し、Fig. 8 の曲線では 2 回変曲点が認められる。6.5% の糊を冷却し始めるとすぐにゲルが形成され、約 2 時間でゲル強度は最大に達し、その後約 24 時間はそのままの硬さを保つ。その後再び硬さが増加しその増加は 72 時間まで続いた。この 2 回折れ曲がる曲線は、Miles ら⁵³⁾の結果からも予想されるものである。Fig. 8 での 6.5% 濃

Fig. 8. Effect of aging gels (5.5% starch solids) or pastes (5% starch solids) of HPW starch on the force at rupture or the force at maximum deformation.

Cooking was done in 25% sucrose at pH 3.5 in the amylograph (30 to 95°C at 1.5°C/min and 95°C for 5 min). The gels and pastes were aged at 25°C.

度以上の曲線で最初に折れ曲がる点は、アミロース間の接続領域の完了によるものであろう。一方、2回目に折れ曲がる点はアミロペクチンの結晶化によるものと考えられる。

3. ヒドロキシプロピル化小麦澱粉を調理食品に用いた場合の物性ならびに食味特性

1) うどん：麺用小麦粉の10%をHP化小麦澱粉に置換して調製した茹で麺の物性から、麺の硬さ・付着性は添加量を増すに従い低下を示し (Fig. 9)⁵⁰⁾、引張り試験から得られる麺の伸びと伸び弾性率はHP化小麦澱粉を増すほど増大した (Fig. 10)。これらはHP化小麦澱粉の膨潤力によるものと考えられた。これらHP化小麦澱粉を置換した麺は茹で時間が約20%短縮され、茹汁中の溶出固形物量は80%も低下した (Fig. 11)⁵⁰⁾。さらに官能評価においても外観、食感、味の項目で有意に好まれる結果が得られた。

2) パイフィリング：チェリーパイフィリングについての官能評価からHP化小麦澱粉を用いた場合 (HP化小麦澱粉6%、蔗糖25%、pH3.5)、食感および総合評価でHP化ワキシーコーン澱粉に比べてより好まれた (Fig. 12)⁵⁰⁾。25°Cに24時間保存した場合、HP化小麦澱粉の方がべたつきが少なく、ゲル形成性が良いことから口当たりの良さでより好まれた。このことについてHP化小麦澱粉の軟らかいゲルは澱粉粒または分散したアミロース分子が歯や口蓋に密着するのを阻止するため容易に咀嚼され、分散されて嚥下されると考えられた。これに対してHP化ワキシーコーン澱粉は軟らかな糊状で、粘着性のある舌触りが好まれなかったと考えられた。

Fig. 9. Surface adhesion and internal firmness of cooked noodles containing up to 10% added HPW starch.

Firmness (▲) and adhesiveness (●).

Fig. 10. Elongation elastic modulus and stretchability (final length/initial length) at constant stress on noodles containing up to 10% added HPW starch.

Elastic modulus (▲) and stretching (●).

Fig. 11. Reduction in cooking time and cooking loss from noodles when HPW starch was added to the noodle formula.

HPW starch (■), wheat starch (▨), and control (□).

3) 焼売の皮：高濃度の小麦澱粉から作られる焼売の皮は、小麦澱粉の25%をHP化澱粉で置換することにより官能評価において、透明度が高く軟らかさがあり、収縮が

Overall impression: Favorable or unfavorable

Fig. 12. Taste panel data on cherry pie filling by nine Japanese students and three faculty members after 1 day's storage at 25°C.

The fillings were made with 6.0% HPW (■) and HPWM (▲) in 25% sucrose at pH 3.5. Significant differences between HPW and HPWM at 1% (**) and 5% (*) levels.

Fig. 13. Quality patterns of the taste and texture of shrimp dumplings made from starch sheets containing wheat starch alone (—), a 75 : 25 (w/w) mixture of wheat starch and HPW starch (---) and a 75 : 25 (w/w) mixture of wheat starch and HPWM starch (.....).

少なく、呑み込みやすく、総合評価で好まれる製品が得られた (Fig. 13)⁵⁰⁾。小麦澱粉のみから作られた皮は、低温貯蔵中に劣化を生じ、蒸し加熱後、著しく硬くなるのに対し、HP化澱粉を25%置換した焼売の皮は、5°C冷蔵または-20°C冷凍保存後において破断応力、破断エネルギーともに低下を示した (Table 5) ことから、口当たりの良い製品が得られたと考えられた。

以上のことからヒドロキシプロピル小麦澱粉は小麦澱粉に比べて透明で粘度が高く軟らかいゲルを形成し、各種調理に用いることにより、調理時間の短縮や物性の改良、食味の向上に寄与し、さらに低温保存性のある製品が得られるなどの効果が認められた。これらの結果は澱粉誘導体の利用が、調理食品の品質改良に顕著な効果を与えることを

Table 5. Compression tests on dumpling sheets stored one day at 5 and -20°C prior to steaming.

Sample	Breaking force (dyne/cm ²) × 10 ⁻⁶		Breaking energy (erg/cm) × 10 ⁻⁶	
	5°C	-20°C	5°C	-20°C
Wheat starch	9.2	9.7	3.2	3.0
Wheat starch (75) + HPW (25)	8.6	8.2	2.8	2.7
Wheat starch (75) + HPWM (25)	5.7	5.7	1.8	1.8

示したものである。

おわりに

澱粉質食品素材を中心として各種澱粉の理化学的特性の解明に魅せられながら、実際の調理にその特性を利用して食物の嗜好性を高めることを目標にするという、調理の科学的解明と調理技術を密接に結びつけた研究に心を注いでまいりました。このたび調理・加工適性に関する研究に対し、学会賞をいただきましたことは、同じ志をもつ若い調理学研究者に励ましをいただいたことと存じ、日本応用糖質学会に心から感謝し厚く御礼申し上げます。

これらの研究を進めるにあたり暖かいご指導とご鞭撻をいただきました、東京大学名誉教授・中村道德先生、生物系特定産業技術研究推進機構理事・貝沼圭二先生、米国・カンサス州立大学穀物科学部教授 Paul A. Seib 先生に衷心より感謝の意を捧げます。また農林水産省「新形質米・次世代稲作研究プロジェクト」ならびに日本穀物検定協会からのご支援に対し、心より厚く御礼申し上げます。共立女子大学調理学研究室・同卒業生の皆様には研究にご協力いただき、ありがとうございました。最後に 1986-1987 年在外研究休暇を与えてくださいました共立女子大学に対し謝意を表します。

文 献

- 1) 高橋節子, 美川トク, 福場博保: プラマンジェのレオロジー的研究 (第1報) 加熱方法の検討. 家政誌, **25**, 443-449 (1974).
- 2) 高橋節子, 福場博保: プラマンジェのレオロジー的研究 (第2報) アミログラムに及ぼす牛乳の影響. 家政誌, **25**, 450-454 (1974).
- 3) 平尾和子, 西岡 育, 高橋節子: パール状澱粉の調理に関する研究 (第1報) タピオカパールの調理の際の加熱方法について. 家政誌, **40**, 363-371 (1989).
- 4) K. Hirao, and S. Takahashi: Effects of the addition of sugar to tapioca pearls. *J. Home Econ. Jpn.*, **41**, 123-132 (1990).
- 5) 平尾和子, 高橋節子: パール状澱粉の調理に関する研究 (第3報) サゴパールの加熱方法について. *SAGO PALM*, **4**, 14-20 (1996).
- 6) 高橋節子, 北原久子, 貝沼圭二: 澱粉の調理に関する研究 (第1報) 緑豆およびサゴ澱粉の特性について. 澱粉科学, **28**, 151-159 (1981).
- 7) 高橋節子, 小林理恵子, 渡辺篤二, 貝沼圭二: 澱粉の調理に関する研究 (第3報) 澱粉の糊化度および老化度に及ぼす大豆タンパク質の影響. 日食工誌, **30**, 276-282 (1983).

- 8) 高橋節子, 小林理恵子, 貝沼圭二, 中村道徳: 澱粉の調理に関する研究 (第4報) 緑豆・蚕豆および市販ハルサメ澱粉の性質. 日食工誌, **32**, 181-187 (1985).
- 9) 高橋節子, 平尾和子, 川端晶子, 中村道徳: 澱粉の調理に関する研究 (第5報) 緑豆・蚕豆澱粉の調製法および麵線調製法がハルサメの理化学的性質に与える影響. 澱粉科学, **30**, 257-266 (1985).
- 10) 高橋節子, 平尾和子, 渡辺篤二: 澱粉の調理に関する研究 (第7報) 大豆タンパク質の添加がハルサメの理化学的性質に及ぼす影響. 澱粉科学, **31**, 15-24 (1986).
- 11) 高橋節子, 平尾和子, 小林理恵子, 川端晶子, 中村道徳: 澱粉の調理に関する研究 (第8報) ハルサメ調製工程中の組織および澱粉の糊化度の変化. 澱粉科学, **34**, 21-30 (1987).
- 12) 高橋節子: ハルサメの理化学的性質と食味特性. 調理科学, **21**, 1-13 (1988).
- 13) S. Takahashi: Some useful properties of sago starch in cookery science. *The Third International Sago Symposium Sago-85 Tokyo, Japan, May 20-23, The Sago Palm Research Fund.*, 208-216 (1986).
- 14) 高橋節子: サゴ澱粉の調理・加工特性に関する食文化的研究. (財)アサヒ生活文化研究振興財団, 平成元年度 食生活文化に関する研究助成制度研究紀要, **5**, 109-121 (1989).
- 15) 高橋節子, 貝沼圭二: サゴ澱粉の利用特性. 農化, **68**, 840-843 (1994).
- 16) 高橋節子, 平尾和子, 貝沼圭二: サゴ澱粉の物性と調理特性. *SAGO PALM*, **3**, 72-81 (1995).
- 17) 高橋節子: 澱粉質食品素材の調理科学的研究. 家政誌, **49**, 959-973 (1998).
- 18) 平尾和子, 五十嵐喜治, 高橋節子: サゴ澱粉ゲルの調理学的研究 (第3報) 分離大豆タンパク, 大豆油を用いた澱粉ゲルの配合比による影響. *SAGO PALM*, **6**, 1-9 (1998).
- 19) 濱西知子, 八田珠郎, J.F. Shoon, 高橋節子, 貝沼圭二: サゴヤシの生育段階および部位における澱粉の理化学的性質. 応用糖質科学, **46**, 39-48 (1999).
- 20) 濱西知子, 八田珠郎, J.F. Shoon, 貝沼圭二, 高橋節子: 生育段階の異なるサゴ澱粉の相対結晶化度と構造および糊化特性. *J. Appl. Glycosci.*, **47**, 335-341 (2000).
- 21) 濱西知子, 若松尚美, 貝沼圭二, 高橋節子: 高濃度サゴ澱粉ゲルの老化特性. 調理科学, **33**, 326-332 (2000).
- 22) 藤巻 広: “米”の付加価値化をめざしてスーパーライス計画の全容. 食品と開発, **24**, 32 (1989).
- 23) 高橋節子: 新形質米の性状と調理特性. 澱粉科学, **40**, 245-254 (1993).
- 24) 高橋節子: 新形質米の調理特性. 食生活総合研究誌, **2**, 11-19 (1992).
- 25) 高橋節子, 西川優子, 内藤文子: 各種糯米の炊飯特性. 共立女大研究紀要, **39**, 95-102 (1993).
- 26) 高橋節子, 内藤文子, 貝沼圭二: 新形質米の調理・加工適性に関する研究 (第1報) 食味の異なる米3種の炊飯特性. 応用糖質科学, **45**, 91-98 (1998).
- 27) 海老原昌絵, 内藤文子, 貝沼圭二, 高橋節子: 新形質米の炊飯ならびに食味特性. 家政誌, **49**, 647-654 (1998).
- 28) 西澤恭子, 硯 博子, 内藤文子, 高橋節子: 新形質米の炊飯特性ならびに食味評価. 共立女大総合文化研究所年報, **8**, 191-199 (2002).
- 29) 高橋節子, 西川優子: 各種調理と官能評価. 共立女大研究紀要, **38**, 9-17 (1992).
- 30) 内藤文子, 高橋節子: 各種調理飯の物性および食味特性. 共立女大研究紀要, **40**, 73-78 (1994).
- 31) 松永直子, 高橋節子, 田中直義, 佐藤之紀, 内藤 博, 野口 駿: 真空調理法がピラフの物性ならびに食味特性に及ぼす影響. 共立女大総合文化研究所年報, **5**, 67-75 (1999).
- 32) 石田恵美子, 貝沼圭二, 高橋節子: 赤ワイン添加が新形質米の炊飯ならびに食味特性に及ぼす影響. 調理科学, **33**, 456-462 (2000).
- 33) 梅國智子, 松永直子, 小嶋稚子, 貝沼圭二, 高橋節子: 新形質糯米の物性と食味特性. *J. Appl. Glycosci.*, **49**, 297-304 (2002).
- 34) 内藤文子, 杉浦智子, 高橋節子: 米の種類と澱粉の性状. 共立女大研究紀要, **40**, 79-83 (1994).
- 35) 高橋節子, 西川優子, 内藤文子: 各種糯米粉の調理・加工特性. 共立女大研究紀要, **40**, 65-72 (1994).
- 36) S. Takahashi, M. Ebihara and K. Kainuma: Properties and gel characteristics of flour and starch obtained from newly developed rice cultivars. *J. Home Econ. Jpn.*, **49**, 235-241 (1998).
- 37) 松永直子, 田中直義, 山内智子, 高橋節子: 高アミロース米の米粉ならびに米澱粉について. 共立女大総合文化研究所年報, **7**, 35-42 (2001).
- 38) 高橋節子, 杉浦智子, 内藤文子, 渋谷直人, 貝沼圭二: 新形質米の調理・加工適性に関する研究 (第2報) 米の食味と米澱粉の構造. 応用糖質科学, **45**, 99-106 (1998).
- 39) 久野三智子, 貝沼圭二, 高橋節子: 低アミロース米澱粉の理化学的性質. 応用糖質科学, **47**, 319-326 (2000).
- 40) S. Hizukuri and S. Osaki: A rapid Smith-degradation for the determination of non-reducing, terminal residues of (1→4) - α -D-glucans. *Carbohydr. Res.*, **63**, 261-264 (1978).
- 41) 渋谷直人: 「澱粉関連糖質実験法」, 中村道徳, 貝沼圭二編, 学会出版センター, 東京, p. 114 (1986).
- 42) 貝沼圭二, 山本和夫, 鈴木繁男, 高谷友久, 不破英次: 澱粉の構造と物性に関する研究 (第4報) 分級馬鈴薯澱粉の構造および利用特性. 澱粉科学, **25**, 3-11 (1978).
- 43) 檜作 進: 澱粉の分子構造とその解析法. 澱粉科学, **35**, 185-198 (1988).
- 44) 高橋節子, 久野三智子, 西澤光輝, 貝沼圭二: 米飯の食感を評価する新測定法と食味特性. *J. Appl. Glycosci.*, **47**, 343-353 (2000).
- 45) S. Takahashi and P.A. Seib: Paste and gel properties of prime corn and wheat starches with and without native lipids. *Cereal Chem.*, **65**, 474-483 (1988).
- 46) S. Takahashi, C.C. Maningat and P.A. Seib: Acetylated and hydroxypropylated wheat starch: Paste and gel properties compared with modified maize and tapioca starches. *Cereal Chem.*, **66**, 499-506 (1989).
- 47) 高橋節子: 小麦澱粉の物性に及ぼす脂質 (特にリン脂質) の影響. (財)飯島記念食品科学振興財団昭和62年度年報, 142-147 (1989).
- 48) 高橋節子: ヒドロキシプロピル小麦澱粉の調理・加工適性. 澱粉科学, **39**, 281-289 (1992).
- 49) 高橋節子: でんぷん. 「調理科学講座6 食成分素材・調味料」, 橋本慶子, 島田淳子編, 朝倉書店, 東京, pp. 30-72 (1993).
- 50) S. Takahashi, C.C. Maningat and P.A. Seib: Hydroxypropylated wheat starch in several foods from Japan. *ASEAN Food J.*, **8** (2), 69-76 (1993).
- 51) 高橋節子, 鈴木光枝, 吉田栄子, 小野かおり, P.A. Seib: 糊化済ヒドロキシプロピル小麦澱粉の調理・加工適性. 家政誌, **49**, 1099-1108 (1998).
- 52) 高橋節子: でん粉の調理科学. でん粉と食品, 日本応用糖質学会九州支部, **25**, 8-17 (2000).
- 53) M.J. Miles, V.J. Morris, P.D. Orford and S.G. Ring: The roles of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch. *Carbohydr. Res.*, **135**, 271-281 (1985).
- 54) Y.C. Shi and P.A. Seib: Water relationships in foods. H. Levine and L. Slade, eds., Plenum Press, New York, pp. 667-696 (1990).
- 55) S. Hizukuri: Recent advances in molecular structure of starch. *J. Jpn. Soc. Starch Sci.*, **35**, 185-198 (1988).