

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 12 日現在

機関番号：15401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24780129

研究課題名(和文) 物理的性状変化を制御した食品加工操作による低水分系澱粉含有食品の高付加価値化

研究課題名(英文) Physical property control and quality development of dry starchy food

研究代表者

川井 清司 (Kawai, Kiyoshi)

広島大学・生物圏科学研究科・准教授

研究者番号：00454140

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では先ず各種成分がクッキー生地中での澱粉の融点に及ぼす影響を調べ、焼成過程における澱粉の融解を回避するための予備乾燥および焼成条件を最適化した。次に予備乾燥クッキーの物理的並びに生化学的特性を調べ、予備乾燥クッキー生地は従来よりも低温で焼成することで、通常のクッキーと殆ど同じ品質のクッキーになること、このクッキーは通常のクッキーよりも澱粉の酵素消化性およびマウスにおける血糖値ピークが低いことを明らかにした。また、クッキーの食感はガラス転移温度に基づき制御できることを示した。最後に実用的視点から昇焼成を設計し、これによって予備乾燥クッキーと同様のクッキーが得られることを確認した。

研究成果の概要(英文)：Firstly, effect of cookie ingredients on the melting temperature of starch in cookie dough was investigated, and pre-dehydration and baking conditions were optimized in order to prevent the starch melting during baking. Secondly, the physical and biochemical properties of pre-dehydrated cookies were elucidated. Pre-dehydrated cookie was almost equivalent quality to normal cookie (control) when pre-dehydrated cookie dough was baked at a lower temperature than conventional temperature. In addition, the pre-dehydrated cookie was lower hydrolyzed starch and blood glucose peak in mice than control. Thirdly, effect of cookie ingredients on the glass transition temperature of cookie was investigated, and prediction of cookie texture was described as a function of glass transition temperature. Finally, stepwise baking was established from the view of practical possibility, and it was confirmed that the stepwise-baked cookie was almost equivalent properties to the pre-dehydrated cookie.

研究分野：食品科学

キーワード：澱粉 融解 ガラス転移 食品加工 食品構造 熱分析

1. 研究開始当初の背景

澱粉の主成分であるアミロペクチンは結晶質部分と非晶質部分とから構成される半結晶性高分子である(図1)。結晶質は非晶質よりも構造的に安定であり、化学反応性に乏しい。そのため、結晶質アミロペクチンは消化酵素の作用に対して抵抗性を示し、体内では食後血糖値の上昇抑制や腸内資化などの機能性を発揮することが知られている。

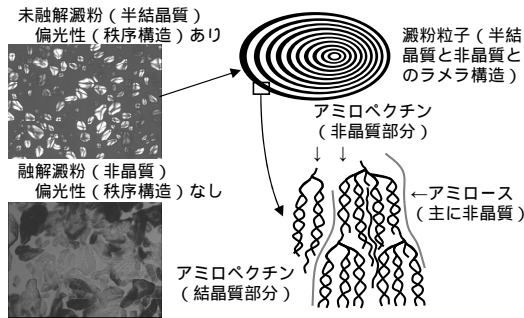


図 1. 澱粉粒子の偏光顕微鏡観察写真と分子構造のモデル

結晶質アミロペクチンは加熱によって融解して非晶質になるため、加工食品には殆ど含まれていない。しかし、低水分系食品では、加熱過程における澱粉(結晶質アミロペクチン)の融解は少なくとも部分的に回避される。これは、澱粉の融点水分含量の低下と共に上昇するためである。したがって、事前に食品の水分含量を澱粉の融点加熱温度を上回るまで低下させておけば、加熱過程における澱粉の融解を完全に回避できると考えられる。食品中の未融解澱粉(結晶質アミロペクチン)含量が増加すれば、澱粉の酵素分解速度を低下させることが可能となり、ひいては食後血糖値の上昇抑制などの機能性付与が可能になると期待される。しかし、澱粉の融解挙動は比較的組成が簡単なモデル系(澱粉-水系など)での知見が多く、実在する食品中での澱粉の融解挙動は十分に解明されていない。

このような背景の下、筆者らは実在する澱粉含有食品としてクッキーに着目し、水分含量がクッキー生地中での澱粉の融点に及ぼす影響を明らかにした。また、クッキー生地の水分含量を予め乾燥させてから焼成(予備乾燥焼成)すると、クッキー中の未融解澱粉含量が増加した結果、酵素分解に対して抵抗性を示すことを明らかにした。このことは、特定の機能性成分を添加しなくても加工条件を適切に設定することで、クッキーに機能性を付与できることを示唆するものであり、食品加工の新たな可能性を示すものといえる。しかし、クッキー成分の配合が澱粉の融点に及ぼす影響、未融解澱粉がクッキーの品質や食後血糖値の上昇に及ぼす影響、実用化の可能性など、検討すべき課題は多く残されていた。

2. 研究の目的

本研究の目的はクッキー生地を結晶質と非晶質とが混在した半結晶質複合材料として捉え、加熱過程における澱粉の融解挙動を制御することで、クッキーの未融解澱粉含量を増加させ、一定の品質を維持しながら食後血糖値の上昇抑制という新たな機能性を付与する高付加価値化加工操作条件を明らかにすることであった。この目的のため、以下に示す3つの研究を行った。

(1) 澱粉の融解を回避した焼成を設計するためにはクッキー生地中での澱粉の融点を理解する必要がある。筆者らは先行研究でクッキー生地における澱粉の融点は水分含量に依存することを明らかにしたが、その他の成分の影響については定かではなかった。特に砂糖は主要な親水性成分であり、澱粉および水との相互作用による影響が考えられた。そこでまず砂糖および水が澱粉の融点に及ぼす影響を調べた。また、澱粉の融解を回避した予備乾燥焼成が得られたクッキーの形状、焼き色、テクスチャー、澱粉の *in vitro* 消化性、マウスにおける食後血糖値の上昇に及ぼす影響を調べた。

(2) クッキーの更なる品質向上を目指して、食感制御および予測を検討した。クッキーの食感は水分含量と配合する糖質とによって大きく変化することが知られている。この食感変化を定量的に制御し、予測可能にするために、ガラス転移温度を指標とするアプローチを検討した。

(3) 研究(1)ではクッキー生地の初期水分含量の調節(予備乾燥)に減圧乾燥を用いたが、実際のクッキー製造にはこのような操作は無く、実用可能性に乏しいという問題が指摘された。澱粉の融解を回避する焼成は焼成温度を澱粉の融点以下に設定するだけでも実現できるが、低温での焼成には操作が完了するまでに長い時間を要するだけでなく、焼き色や食感などの品質を確保できないという問題があった。そこで焼成温度を澱粉の融点以下に設定し、焼成過程におけるクッキー生地の水分含量低下(澱粉の融点上昇)と共に焼成温度を昇温する操作(昇温焼成)の設計とその効果について検討した。

3. 研究の方法

(1) 薄力粉、砂糖、無塩バター、全卵を材料としたクッキー生地において、砂糖を様々な割合で混合し、成型することで、一定形状の試料を得た。更にこれを減圧乾燥することで、試料の水分含量を調節した。各試料の水分含有量は常圧乾燥法によって調べた。澱粉の融点は示差走査熱量測定及び偏光顕微鏡観察によって調べた。一方、予備乾燥したクッキー生地を120 ~ 180 の温度で18min焼成し、クッキーを得た。得られたクッキーの形状(D/T比=直径/厚さ)をデジタルノギスによって、焼き色を色差計によって、破断特性をレオメーターによって、それぞれ調べた。

クッキーの焼成過程における温度変化および水分含量変化はデジタル温度計および常圧乾燥法によってそれぞれ調べた。クッキー中に含まれる澱粉の *in vitro* 消化性試験により、未分解澱粉含量を調べた。また、マウスにおける食後血糖値の上昇を調べた。

(2) 通常のクッキー、砂糖(スクロース)の40%をトレハロースおよびソルビトールに置き換えたクッキーを先述と同様に調製した。これを個々にすり潰し、均一なクッキー粉末を得た。減圧乾燥によってクッキー粉末の残存水分を十分に取り除いた後、飽和塩を用いて様々な相対湿度(RH)に設定したデシケータ内で1週間以上保持し、水分含量を調節した。得られたクッキー粉末のガラス転移温度を昇温レオロジー測定によって調べた。

(3) 先述と同様にクッキー生地を調節し、様々な温度および時間での水分蒸発量を常圧乾燥法によって調べ、水分蒸発速度の温度依存性を明らかにした。この結果に基づき、澱粉の融解を回避した昇温焼成条件を設計した。更に昇温焼成クッキーの形状、焼き色、硬さ、澱粉の *in vitro* 消化性を調べ、通常のクッキーと比較した。

4. 研究成果

(1) クッキー生地試料の示差走査熱量測定結果では、試料に含まれる各種成分の融解による複数の吸熱ピークが検出された。示差走査熱量測定を様々な温度で停止し、試料を回収して偏光顕微鏡観察を行った結果、最も高温に位置する吸熱ピークが澱粉の融解に相当することが明らかとなった。この吸熱ピークの開始点から澱粉の融点を決定し、試料の水分含量に対してプロットすることで、澱粉の融解曲線を得た。この結果を、小麦粉-水系における澱粉の融解曲線と共に図2に示す。いずれの試料においても澱粉の融点は水分含量の低下と共に上昇する挙動が確認できた。クッキー生地試料と小麦粉-水2成分系との比較より、クッキー生地中での澱粉の融点は低いことが明らかとなった。また、砂糖含量の異なる2種類のクッキー生地について比較すると、砂糖の増加によって澱粉の融

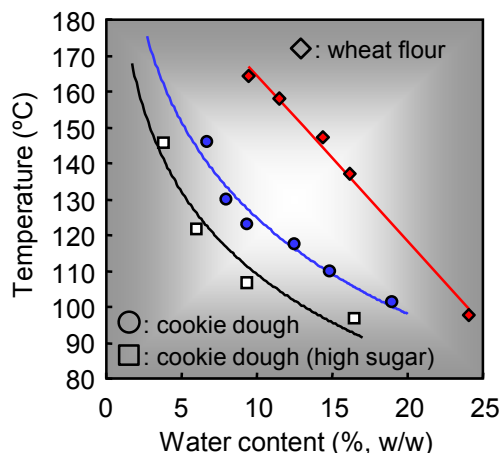


図2. 澱粉の融解曲線

解曲線が低下することが明らかとなった。これは、低水分系の澱粉に対して、水だけでなく砂糖も強力な可塑剤として作用することを示唆する結果である。

予備乾燥によって水分含量を低下させた生地を様々な温度(120~180)で18分間焼成し、得られたクッキーの品質(形状、焼き色、硬さ)を通常のクッキー(コントロール:予備乾燥を行わず180で18分間焼成)と比較した。予備乾燥クッキーのD/T比(3.1~3.3)は通常のクッキー(4.0)よりも低く、膨化が若干抑えられることが明らかとなった。予備乾燥クッキーでは焼成時の水分蒸発が少ないためと考えられる。高温(180および160)で焼成した予備乾燥クッキーは通常のクッキーよりも焼き色が濃く、破断外力は高かった(図3)。予備乾燥生地では水分蒸発に伴う潜熱の放出が少なく、生地がより高温に晒されることで、非酵素的褐変反応が進行しやすくなるためと考えられる。一方、焼成温度を120まで低下させた場合、焼き色が殆ど無く、破断外力も低かった。以上の結果より、140で焼成した予備乾燥クッキーが通常のクッキーに最も近い焼き色および硬さを示すことが明らかとなった。

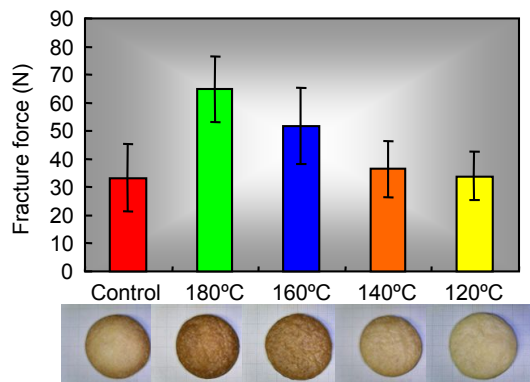


図3. クッキーの外観と破断外力

通常のクッキーと140で焼成した予備乾燥のクッキーとにおいて、焼成過程におけるクッキー生地の温度変化および水分含量変

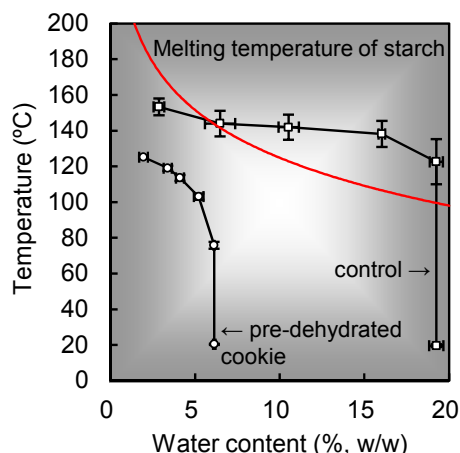


図4. クッキーの焼成過程

化を調べた(図4).通常のクッキーは焼成初期において中心温度が澱粉の融点を超えるため,大部分の澱粉が融解したと考えられる.一方,予備乾燥クッキーは澱粉の融点が高いため,焼成過程における澱粉の融解をほぼ完全に回避することが伺える.

通常のクッキーと140℃で焼成した予備乾燥のクッキーとにおいて,澱粉の*in vitro*消化性を調べた結果を図5に示す.図5は,一定条件で酵素分解処理を行った後,残存する澱粉を未分解澱粉含量として表した結果であり,この値が高いほど,酵素分解し難い澱粉を多く含むことを意味する.いずれの酵素分解処理条件においても,予備乾燥クッキーの未分解澱粉含量は有意($p < 0.05$)に高いことが確認できた.更に,マウスにおける食後血糖値の上昇試験を行った結果を図6に示す.予備乾燥クッキーによる血糖値上昇は投与後30分(ピーク値)において有意($p < 0.05$)に低いことが明らかとなった.以上の結果をまとめると,予備乾燥に伴う水分含量の低下によってクッキー生地中の澱粉は融点が増し,焼成過程における融解を免れた結果,未融解澱粉含量が増加し,酵素分解に対する耐性が増したと理解される.

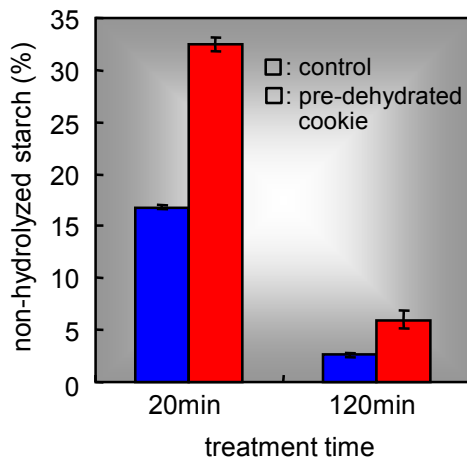


図5. クッキーに含まれる澱粉の酵素分解性

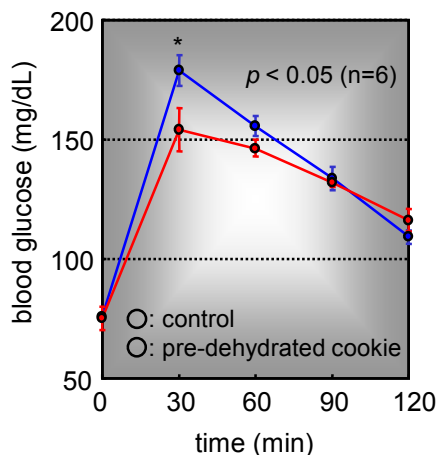


図6. マウスにおける食後血糖値の上昇

(2) 昇温レオロジー測定結果の一例として,トレハロース含有クッキーの結果を図7に示

す.いずれの試料もガラス転移に伴う軟化を明確に示しており,その開始点からガラス転移温度を決定することができた.

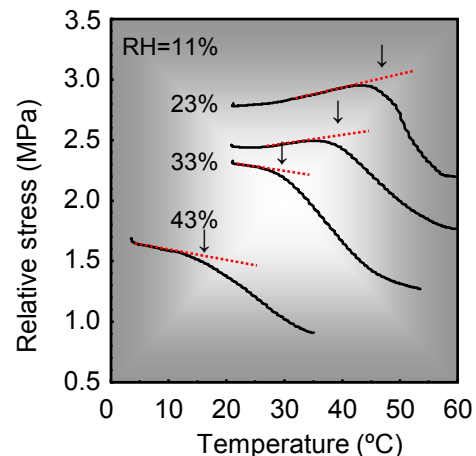


図7. クッキーの昇温レオロジー測定結果

各種クッキーのガラス転移温度を水分含量に対してプロットした結果を図8に示す.焼成直後のクッキーは水分含量が3~4%程度にある.クッキーがガラス転移温度以下にあればサクサクとした弾性的な食感が,ガラス転移温度以上にあればグニャグニャとした粘弾性的な食感が,それぞれ期待される.いずれのクッキーにおいても水分含量の増加と共にガラス転移温度が直線的に低下する結果が得られた.これは水の可塑効果によるものと理解される.クッキーにトレハロースを配合することでガラス転移温度は上昇した.これは,トレハロースのガラス転移温度(約114℃)がスクロース(約66℃)よりも高いためと理解される.クッキーのガラス転移温度が上昇することで,クッキーはより高い水分含量までガラス状態を保つことが可能となり,吸湿耐性の高いクッキーに仕上がるものと期待される.一方,クッキーにソルビトールを配合することでガラス転移温度は低下した.これは,ソルビトールのガラス転移温度(約-9℃)はスクロースよりも低いためと理解される.クッキーのガラス転移温度が低下することで,クッキーは低い水分含量でもラバー状態を保つことが可能となり,保存性が高くソフトな食感のクッキーに仕上がるものと期待される.

図8において,クッキーのガラス転移温度における水分含量依存性はいずれも一次式によって近似され,砂糖混合物の相違によって,クッキーの無水ガラス転移温度(近似式の切片)が大きく変化することが分かった.そこで,クッキーの無水ガラス転移温度と各種クッキーに配合した砂糖混合物の無水ガラス転移温度との関係を調べた結果,両者には一次の相関が認められた(図9).この関係式を用いれば,クッキーに配合する砂糖混合物のガラス転移温度から,クッキーにおけるガラス転移温度を予測することができる.このことは,クッキーの食感や吸湿耐性を砂糖

混合物のガラス転移温度によって制御できることを意味する．各種糖質のガラス転移温度

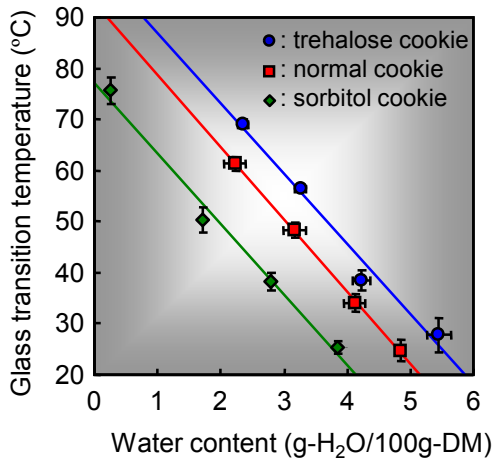


図 8. 各種クッキーのガラス転移温度曲線

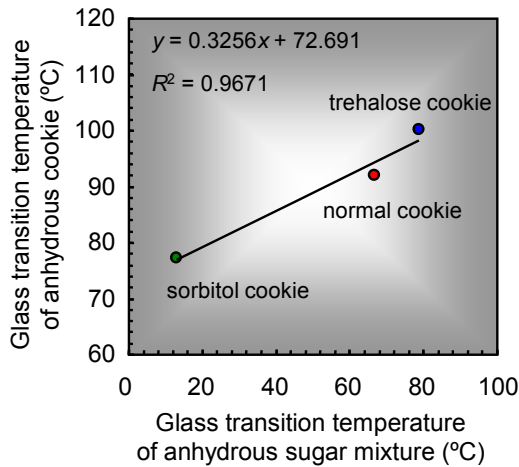


図 9. クッキーの無水ガラス転移温度と砂糖混合物の無水ガラス転移温度との関係

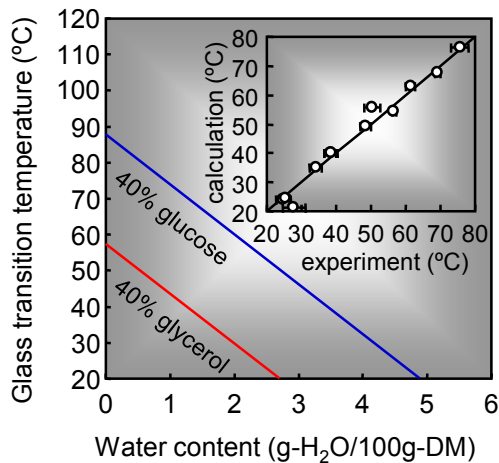


図 10. クッキーにおけるガラス転移温度曲線の予測

は既に幅広く調べられており、文献値としてリストアップされている．また、少糖や多価アルコールの混合であれば、単純加成性が成立するものとして、各種混合状態でのガラス

転移温度を予測することも可能と考えられる．このことについて検証するため、図 8 に示す実験データと実験から独立した計算結果との対応を調べたところ、両社は良く一致することが確認できた(図 10 の挿入図)．また、その他の事例として砂糖の 40% をグルコースおよびグリセロールに置換したクッキーにおけるガラス転移温度の計算結果も掲載した(図 10)．グルコースおよびグリセロールのガラス転移温度はスクロースよりも低いいため、クッキーのガラス転移曲線を低下させることが図示される．但し、この計算には実験的に決定された係数(図 9)を用いているため、砂糖混合物の組成以外の条件が変化した場合の影響については不明である．特に多糖は少糖のガラス転移温度に大きな影響を及ぼすため、薄力粉と砂糖混合物との配合比率を変化させた場合の予測には更なる検討が必要と考えられる．

(3) クッキー生地水分蒸発過程は一次反応速度として解析可能であり、様々な温度での水分蒸発速度を決定した．また、水分蒸発速度の温度依存性はアレニウスの式によって解析可能であり、測定温度範囲において、約 107 を境とした 2 つの活性化エネルギーおよび頻度因子を導くことができた(図 11)．

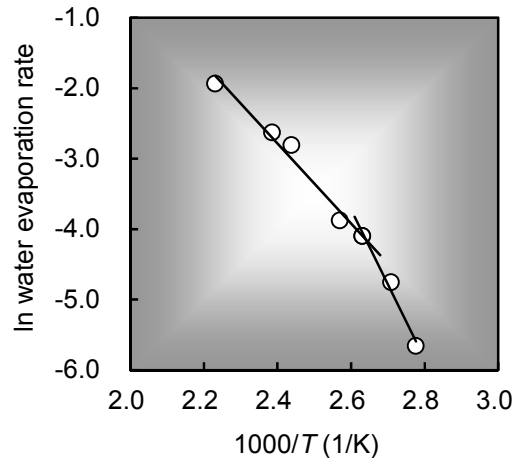


図 11. 水分蒸発速度のアレニウスプロット

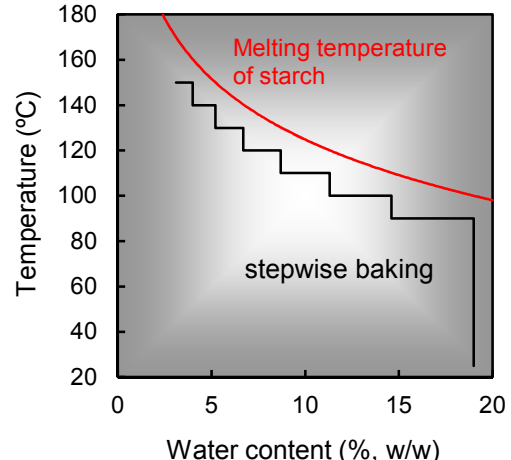


図 12. 澱粉の融点より 10 低い温度を維持した昇温焼成プロセス

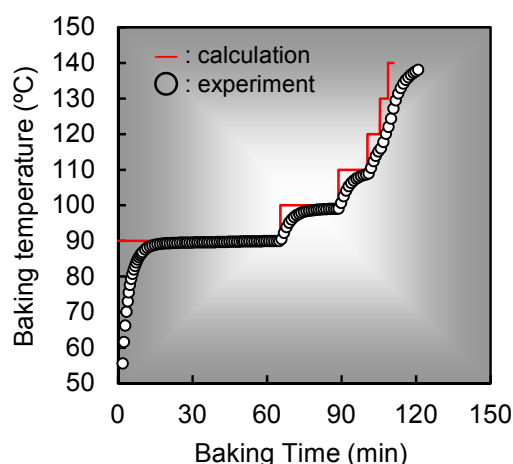


図 13. 昇温焼成 (図 12) における温度操作

以上の結果より、各温度で所定の水分含量に達するまでに要する時間が算出可能となり、澱粉の融点より 10 低い温度を段階的に維持した焼成操作を設定することが可能となった (図 12 および図 13)。

昇温焼成クッキーの品質を通常のクッキーと比較した結果、昇温焼成では膨化が若干抑えられたが、焼き色や破断特性 (図 14-a) に大差はなく、一定の品質が確保されることが確かめられた。一方、澱粉の *in vitro* 消化性試験により、昇温焼成クッキーの未分解澱粉含量は、通常のクッキーよりも有意 ($p < 0.05$) に高いことが分かった (図 14-b)。以上の結果より、昇温焼成によって予備乾燥クッキーと同様のクッキーが得られることが明らかとなった。

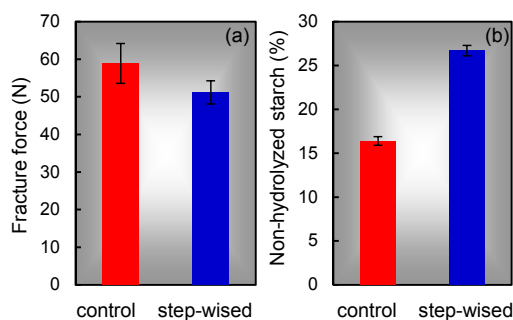


図 14. 昇温焼成クッキーの品質評価

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 7 件)

1. 川井清司, 澱粉含有食品における物理的性状変化と品質設計, 日本応用糖質科学会誌, 査読有, in press
http://jsag.jp/index_j.html
2. 川井清司, 生物素材におけるガラス転移特性の解明, 低温生物工学会誌, 60, 査読有, 2014, 9-12
<http://square.umin.ac.jp/jscc/jp/index.html>
3. K. Kawai, M. Toh, Y. Hagura, Effect of sugar composition on the water sorption and softening properties of cookie, Food Chemistry, 145, 査読有, 2014, 772-776

DOI: 10.1016/j.foodchem.2013.08.127

4. 川井清司, 糖質の結晶化とガラス化, 日本結晶成長学会誌, 41, 査読有, 2014, 185-193
<http://www.jacg.jp/>
5. K. Kawai, K. Matsusaki, K. Hando, Y. Hagura, Temperature-dependent quality characteristics of pre-dehydrated cookies: structure, browning, texture, *in vitro* starch digestibility, and the effect on blood glucose levels in mice, Food Chemistry, 141, 査読有, 2013, 223-228
DOI: 10.1016/j.foodchem.2013.02.103
6. 川井清司, 河合春奈, 友田有香, 松崎慶子, 羽倉義雄, 予備乾燥による澱粉含有食品の高付加価値化, 低温生物工学会誌, 59, 査読有, 2013, 71-74
<http://square.umin.ac.jp/jscc/jp/index.html>

〔学会発表〕(計 18 件)

1. 川井清司, 澱粉含有食品における物理的性状変化と品質設計, 日本応用糖質科学会平成 26 年度大会 (第 63 回), 2014 年 9 月 24-26 日, 朱鷺メッセ新潟コンベンションセンター, 新潟
2. 川井清司, 澱粉系食品の物性評価と品質設計, 第 54 回澱粉研究懇談会, 2014 年 6 月 5-7 日, ホテルラヴィエ川良, 静岡
3. K. Kawai, K. Matsusaki, K. Hando, Y. Hagura, Effects of pre-dehydration and baking temperature on the qualities of cookie: structure, colour, texture, *in vitro* starch digestibility and postprandial blood glucose levels in mice, Food Structure and Functionality Forum Symposium, 30 March - 2 April, 2014, Amsterdam, Netherlands
4. K. Kawai, Y. Hagura, Heterogeneous glass transition properties of carbohydrate polymer-plasticizer systems, 7th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, 21 - 26 July, 2013, Barcelona, Spain
5. 川井清司, トレハロースによるクッキーの改質-物性研究からその謎に迫る-, 第 17 回トレハロースシンポジウム, 2013 年 11 月 15 日, 東京ビックサイト, 東京
6. 川井清司, 食品の高付加価値化を目指した焼成操作の設計, 日本食品工学会春季講演会/フォーラム 2013, 2013 年 6 月 11 日, 東京ビックサイト, 東京

〔その他〕

ホームページ等

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/hife2cre/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川井 清司 (KAWAI KIYOSHI)

広島大学・大学院生物圏科学研究科・准教授
研究者番号: 0 0 4 5 4 1 4 0