

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 8 月 4 日現在

機関番号：32507

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23700886

研究課題名(和文) デンプン及びデンプン性食品の老化度のリアルタイム測定法の開発

研究課題名(英文) Development of real-time measurement of retrogradation of starch and starchy foods

研究代表者

岡本 由希 (Okamoto, Yuki)

和洋女子大学・生活科学系・准教授

研究者番号：20348379

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、デンプンの老化度のリアルタイム測定法を開発することを目的としたものである。試料には各種デンプンを用い、121℃で糊化した後に5℃に保存し、継続的にサンプリングした。デンプンの老化の程度は、ヨウ素液による比色法及びレジスタントスターチ量を指標として測定し、リアルタイム測定が可能な近赤外分光法及び赤外分光法と対応する波長を検索した。その結果、ヨウ素液による比色法及びレジスタントスターチ量の測定結果と相関の高い波長が得られた。得られた波長を測定に用いれば、デンプンの老化度がリアルタイムで測定できるので、さまざまなデンプン性食品の老化の進行のシュミレートに応用できるものと期待される。

研究成果の概要(英文)：This study was aimed to develop a real-time measurement method of retrogradation of starch. Several kinds of starches were gelatinized at 121 degrees centigrade, and after that, they were kept at 5 degrees centigrade. The retrogradation degree of the above sample starches were measured by two methods, i.e., colorimetry with iodine solution and measurement of the amounts of resistant starch in the samples. At the same time, these sample starches were treated by infrared and near infrared spectroscopy. As the result, a wavelength which has high correlation with the retrogradation degree of starch was obtained. By measuring the absorbance at this wavelength, time-courses of retrogradation of starch and starchy foods will be obtained.

研究分野：総合領域

科研費の分科・細目：食生活学

キーワード：デンプン 老化 リアルタイム

1. 研究開始当初の背景

デンプンやデンプン性食品を糊化(化, Gelatinization)させ、水分と共存した状態で低温に保つと、部分的に老化し、デンプンに戻る(化, Retrogradation)。デンプンやデンプン性食品は糊化した状態で、消化酵素の作用を受けることができるので、糊化状態をできるだけ長く保つことは、それらの食品としての価値を高めることにつながる。しかし、現実には、デンプンやデンプン性食品は糊化した直後から老化が始まり、時間の経過とともに品質が低下する。そのため、デンプンの老化を抑制することを目的として、糊化させたデンプンを高温で保存したり、砂糖を添加するなどさまざまな工夫がなされ、老化度の測定についても検討されてきている。しかし、従来法による正確な老化の測定には、アミラーゼなどのデンプン分解酵素を使った酵素処理法(BAP法)や示差走査熱量計(Differential Scanning Calorimeter, DSC)を用いる方法が主で、いずれの場合もサンプリングが必要であり、サンプルの連続性が保てず、サンプル処理や測定に時間を必要とするため、リアルタイムでデンプンの老化度の情報を得ることが難しい。

本研究により、デンプンやデンプン性食品の老化度をリアルタイムで測定する方法を開発できれば、サンプルの連続性を保ったまま、デンプンの老化の特性を正確に捉えることが可能になる。さらに、測定方法が簡便になれば、多種類のデータを得ることが可能になるので、データを活用してデンプンの老化の進行を速度式で表現することが可能になる。老化の進行を速度式で表現し、速度定数と保存条件の関係が見出せれば、多種類のデンプンやデンプン性の食品におけるデンプンの老化の進行をシミュレートすることができる。さらに、老化を一定限度以下に抑えるための条件設定にも寄与することができる。このことは、デンプン性食品のシェルフライフを決定する上でも重要な情報になるものと期待できる。

2. 研究の目的

本研究は、デンプン及びデンプン性食品の老化度のリアルタイム測定法を開発することを目的としている。そこで、非破壊測定法の1つである近赤外分光法を用いて、デンプン及びデンプン性食品の老化度の測定方法を確立したいと考えている。近赤外分光法を用いれば、1つのサンプルを連続的に測定することができるので、老化の程度を詳細に検討することが可能になる。

本研究により開発した手法を使えば、サンプリングの必要がなく、試料の連続性を保つことができ、リアルタイムに情報が得られるので、多くの種類のデンプン及びデンプン性食品の老化度のデータを容易に得ることが

できると期待される。

デンプンの老化度のリアルタイム測定が可能になれば、より多くの測定データを得ることができるので、さまざまなデンプン性食品の保存条件における老化度と老化速度を予測することができ、食品のシェルフライフの決定に寄与できるものと期待できる。

3. 研究の方法

デンプン性の食品は、多種類のデンプンが原料に用いられると考えられるので、さまざまな種類のデンプンを用いた。試料には、デンプン(小麦由来、トウモロコシ由来、パレイショ由来、サツマイモ由来、いずれも和光純薬工業(株)製)、白玉粉((株)山清製)、上新粉((株)山清製)を用いた。各種デンプンは、1%または2%濃度になるように加水後、オートクレーブで121℃、10分間加熱し、完全に糊化させたものを用いた。完全糊化した時点を0時間とし、5時間において保存し経時的にサンプリングを行った。

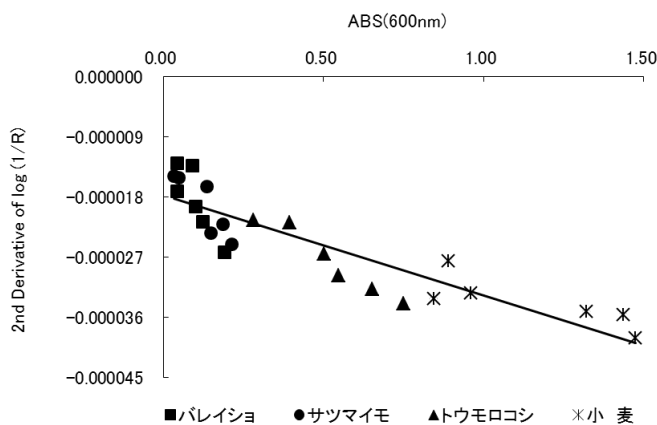
ヨウ素デンプン反応の吸光度変化から、消化可能なデンプンと難消化性デンプンの割合を推定した。ヨウ素デンプン反応による比色法は、完全に糊化させた後、5時間に保存し、経時的にサンプリングした各種デンプンに、アミラーゼ溶液1mlを加えて混合し、37℃で10分間加温後、1%ヨウ素液20μlを加えて混合し、600nmにおける吸光度を測定した。近赤外分光法による測定には、Carl Zeiss社製の分光器が組み込まれたスペクトラ・コープ社製の近赤外分光装置により測定を行った。白色セラミック板の上に試料が入ったガラスシャーレ(直径20mm、高さ16mm)をおき、25℃に保った測定用の暗箱内に設置し、1000~1700nmの光を照射し、反射光の強度を測定した。なお、リファレンスには白色セラミック板を用いた。得られたスペクトルデータは、平均スペクトルRの逆数の対数 $\log(1/R)$ を求め、二次微分した。二次微分には、データ解析ソフトPeakFit(ヒューリンクス社製)を用いた。さらに、同じサンプルについて赤外領域における測定も行なった。スペクトルデータの解析は近赤外分光法と同様に行い、デンプンの老化と対応している波長領域の検索を行った。

完全に糊化させたデンプンを低温に保存することで老化させ、経時的にサンプリングした試料の老化の程度は、レジスタントスターチ測定キット(Megazyme社製)を用いた酵素法により測定した。

4. 研究成果

ヨウ素デンプン反応による呈色は、地上デンプン(小麦、トウモロコシ)は赤、地下デンプン(パレイショ、サツマイモ)は青と異なっていた。アミロースとアミロペクチンの含有量の違いによりヨウ素デンプン反応の

呈色が異なるためである。さらに、600nmにおける吸光度を測定したところ、いずれのデンプンにおいても時間の経過とともに吸光度が高くなることが示された。吸光度が高くなった分を、グルコースに分解されなかった老化デンプンとすると、地下デンプンと地上デンプンに差がみられたことから、本研究の実験条件においては、小麦やトウモロコシデンプンの方が老化されやすいと考えられる。さらに、近赤外分光法による測定で得られたスペクトルデータを解析した結果、スペクトルの二次微分値とヨウ素デンプン反応の吸光度の測定結果が最も相関の高い波長は1105nmだった。そこで、各種デンプンの吸光度と1105nmにおける二次微分値と吸光度について解析した結果、 $y = -1.502 \times 10^{-5}X - 1.773 \times 10^{-5}$ 、寄与率 R は -0.8982 が得られた(図1)。

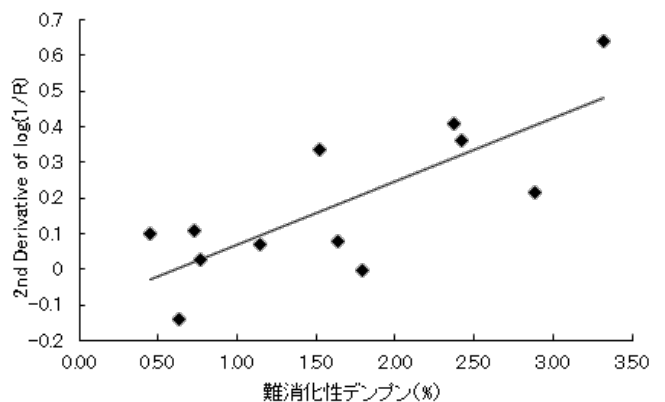


[図1] 各種デンプンの解析結果

このことから、1105nmの二次微分値を用いることで、デンプンの老化の程度を1つの式で示すことが可能であることがわかった。

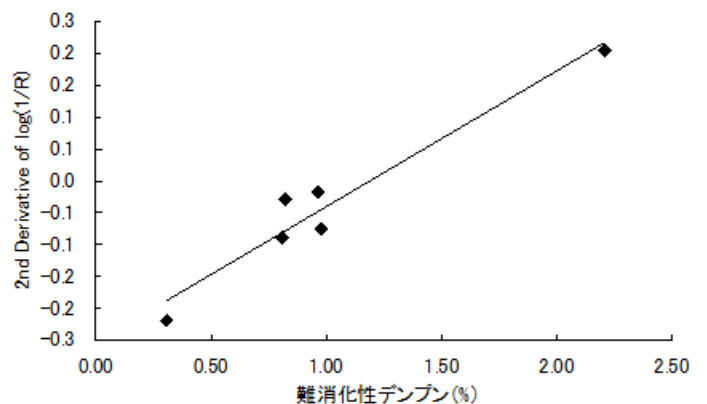
続いて、レジスタントスターチを測定したところ、保存時間の経過とともに難消化性のデンプンが増加していることがわかった。しかし、レジスタントスターチの測定には手間と時間を要するため、本研究では、近赤外分光法及び赤外分光法を用いて、老化させたデンプンの非破壊測定を行い、レジスタントスターチと対応している波長の検索を行った。まず、近赤外分光法及び赤外分光法により測定したところ、二次微分スペクトルに強度変化がみられ、老化時間の長短により、スペクトルが微妙に変化していることがわかった。本研究では、赤外分光法により得られたスペクトルを解析し、地上デンプンと地下デンプンに分け、各波長における二次微分値との相関関係を求め、レジスタントスターチの測定結果と対応する波長を検索した。その結果、地上デンプンでは 8.98 μ mにおける相関がもっとも高く、 $y=0.1779X - 0.1097$ 、寄与率

0.7775 が得られた(図2)。



[図2] 8.98 μ mの二次微分値と難消化性デンプン(地上)の関係

また、地下デンプンでは 8.26 μ mにおける相関が最も高く、 $y=0.2131X - 0.2532$ 、寄与率 0.9712 が得られた(図3)。



[図3] 8.26 μ mの二次微分値と難消化性デンプン(地下)の関係

以上のことから、地上デンプン及び地下デンプンの老化の程度を非破壊測定することが可能であった。この方法は、デンプンの老化のリアルタイム測定法に適用可能であることが示唆された。したがって、波長強度が変化した部分がデンプンの老化を示す波長であると予測できるので、その波長付近を解析することによって、デンプンの老化のリアルタイム測定が実現できる可能性が示唆された。

老化の進行のシミュレートには次の速度式を用いて解析できればと考えている。

デンプン及び デンプンの量(単位は任意)を \cdot とすれば、デンプンが 化する

る速度は(1)式, デンプンが老化する速度は(2)式で与えられる.

$$d/dt = -d/dt = k_1 - k_2 \quad (1)$$

(ただし $t=0$ で $=0$, $=0$, $t=t$ で $+ = \text{const} = 0$)

$$d/dt = k_2(\text{max} -) - k_1 \quad (2)$$

(ただし max はその温度における最大老化度)

この速度式を用いれば, デンプンの老化の経時的な変化を予測することが可能になる. さらには, デンプン性食品のシェルフライフの決定に応用可能であると考えられる.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計0件)

[学会発表](計2件)

・山下まゆ美, 岡本由希, デンプンの老化のリアルタイム測定, 日本調理科学会, 2014年8月29~30日(広島県広島市)

・山下まゆ美, 岡本由希, 飯淵貞明, デンプンの老化度のリアルタイム測定法の検討, 日本調理科学会, 2011年8月30日(群馬県高崎市)

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

取得状況(計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

岡本 由希 (OKAMOTO, Yuki)

和洋女子大学・生活科学系・准教授

研究者番号: 20348379

(2)研究分担者

()

研究者番号:

(3)連携研究者

()

研究者番号: