

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：11501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25660098

研究課題名(和文)プラスチック材料の高分子鎖構造から発想した製パン性に優れた澱粉構造の決定

研究課題名(英文) Design of Molecular Structure of Starch for Bread Baking by Considering Correspondences to Polymer Structure of Plastic Material

研究代表者

西岡 昭博 (NISHIOKA, AKIHIRO)

山形大学・理工学研究科・教授

研究者番号：50343075

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：我々はこれまでに米粉生地粘弾性の制御によって、小麦を用いずに米粉100%で製パンが可能であることを示してきた。本研究課題は米粉の主成分である澱粉に着目し、製パン性に優れた分子構造を提案することを目的としたものである。イオン液体を溶媒とした澱粉溶液を調製し、澱粉の分子構造とレオロジー特性との相関を明らかにした。また、分子シミュレーションにより澱粉分子のミクロな挙動の解明を試みた。その結果、アミロペクチンのみで構成される「もち種」よりもアミロースを含む「うるち種」から構成される米粉生地の方が製パン性に優れるという結論を示すことができた。

研究成果の概要(英文)：We have recently demonstrated a possibility of pure rice bread excluding wheat flour from the composition. Viscoelastic property of rice batter is a key factor for baking of the pure rice bread. Our purpose was to propose a suitable molecular structure of rice starch for baking for pure rice bread. For this purpose, we examined viscoelastic property of solution of starch in an ionic liquid. We prepared starches with various types of molecular structures. Effect of molecular structure of starch on rheology of ionic liquid with starch was investigated. Molecular behavior of starch including water was also studied by using molecular dynamics simulation. Our results indicate that branch length of amylopectin does not have significant effects on the rheology of rice batter and amylose as a linear macromolecule introduces molecular entanglements in the system contributing to elasticity. We conclude that inclusion of amylose molecules is important for species of rice for bread baking.

研究分野：高分子物性工学

キーワード：高分子鎖構造 レオロジー 製パン性 澱粉

## 1. 研究開始当時の背景

従来から、パンは小麦を生地として作られている。小麦の品種である「せときらら」や「ゆめちから」などは、より品質の高いパンを焼くために開発され上市されたものである。これに対し、米には製パンに適した品種が存在しない。これは、「米粉 100%による製パンは不可能である」という常識によるところが大きい。そもそも、米でパンを作ることは、最近までは考えられていなかった。

これに対し、我々は、従来は不可能とされてきた米粉 100%による製パン技術の開発に取り組んできた。そのコンセプトは、異分野の技術であるプラスチック発泡成形の考え方を製パンに応用し、米粉生地の粘度特性を制御することである。その結果、世界に先駆け小麦成分を全く含まない米粉 100%による製パン法を確立した。

プラスチック材料では高分子鎖構造(直鎖か分岐か)の違いが材料の成形加工性に大きく影響することが分かっている。澱粉も、直鎖状のアミロースと分岐状のアミロペクチンから構成される高分子材料である。米粉 100%による製パン法が確立された今日、米粉を構成する澱粉分子も高分子であることに着目すると、澱粉分子の構造と、米粉生地の粘弾性との関係が明らかになれば、高分子鎖構造の視点から製パンに適した米澱粉の分子構造を決定し、製パンに適した米の品種を提案することが可能となると考えられる。すなわち、加工性に優れた澱粉の高分子鎖構造の提案、決定を可能にし、糖質科学や品種開発の分野に卓越した成果を提供できるようになる。

こうした背景のもと、本研究課題では、I. 「米の品種による澱粉の高分子鎖構造の違いが澱粉のレオロジー特性に及ぼす影響」、II. 「分子動力学シミュレーションによる高分子鎖構造と生地物性との相関解析」という2つのテーマにおいて研究を実施した。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、プラスチック成形加工の分野で得られてきた知見を澱粉に直接応用することで、製パン性に優れた澱粉の高分子鎖構造を提案・決定することである。具体的には、テーマ I においては、米澱粉の品種の違

いがレオロジー特性に与える影響を調べるために、米澱粉の溶媒としてイオン液体を用いた研究を実施した。また、テーマ II においては、最もミクロな澱粉溶液系の描像を得るために、澱粉/水分子系の全原子モデリングによる分子シミュレーションを実施した。

## 3. 研究の方法

### (1) テーマ I における研究方法

#### 試料

米澱粉の溶媒として、イオン液体 1-butyl-3-methylimidazolium chloride(以下、BmimCl)を用いた。溶質である米澱粉としては、モチ米澱粉(秋田県立大学提供)、ウルチ米澱粉(平成 23 年度産はえぬき)、アミロース(Sigma-Aldrich 社製)を用いた。モチ米澱粉はアミロペクチンの分子構造が異なる EM21、#2005、#2008、#6004 の 4 品種を用いた。BmimCl は 80℃で融解させた後、米澱粉試料を投入し攪拌し溶解させた。得られた混合物を、真空乾燥機中で 100℃で 12 時間保持し、米粉溶液とした。

#### 実験方法

レオロジー測定として、動的粘弾性測定を行った。測定には Anton Paar 社製 Physica MCR301 を用いた。測定治具は 8mm パラレルプレートとした。測定条件は温度範囲 20℃~120℃、ひずみ 0.1、角周波数 0.1~100 rad/s にて行った。

### (2) テーマ II における研究方法

#### モデリング

製パンを高分子の構造から理解するためには、最も基本となる単糖や二糖と水分子の挙動を明らかにしておく必要がある。本研究では、グルコース、マルトース、水分子を全原子モデルによってモデリングした。全原子モデルとは、分子を構成する原子を質点で表し、結合間距離、結合角、結合 2 面角、原子間のファンデルワールス力、静電ポテンシャルを与え、系全体のポテンシャルエネルギーを表現するものである。糖類のように複雑な分子を全原子モデルで表現するために、本研究ではモデリングのためのプログラムとして、J-OCTA を用いた。

力場には GAFF(General Amber Force Field) を用い、各原子の電荷は、GAMESS を用いた B3LYP/6-311++(d,p) による量子化学計算と RESP 法を用いて決定した。ただし、水分子は SPC/fw model を用いた。

#### シミュレーション条件

分子動力学の実行には COGNAC を用いた。また、温度制御には NVT-Nosé-Hoover 法を用い、系の密度が  $1 \text{ g/cm}^3$  となるように設定した。タイムステップは  $1 \text{ fs}$  とし、トータルで  $1.0 \text{ ns}$  の計算を実施した。

### 4. 研究成果

#### (1) テーマ I における研究成果

##### モチ米澱粉の比較

Fig.1 に各モチ米澱粉/BmimCl 30wt%溶液のレオロジー測定結果より作製した合成曲線を示す。各モチ米澱粉の結果を比較すると、レオロジー特性に大きな違いは見られなかった。今回用いたモチ米澱粉 4 品種はアミロペクチンの分子構造がそれぞれ異なる。よって Fig.1 より、アミロペクチンの分子構造はレオロジー特性に大きな影響を与えないことが示唆された。また、すべてのモチ米澱粉で低周波数側に終端領域を観察し、終端領域においておおよそ  $G' \propto \omega^2$ 、 $G'' \propto \omega^1$  の関係が得られた。一般的に、高分子均一溶液は終端領域において  $G' \propto \omega^2$ 、 $G'' \propto \omega^1$  の関係があることが知られている。このことから、モチ米澱粉は BmimCl への溶解性が良好であると考えられる。

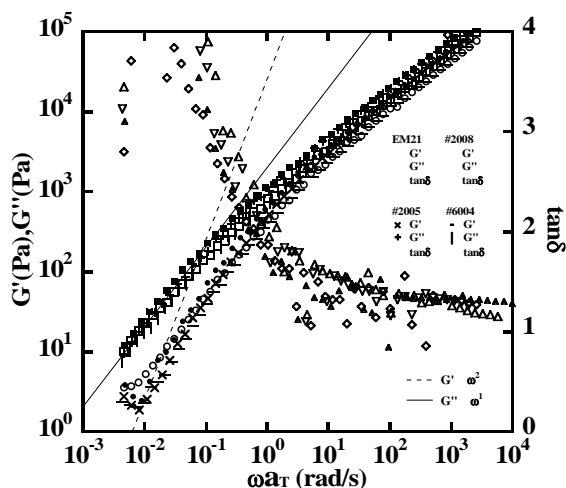


Fig.1 Master curves of  $\omega$  dependence of  $G'$  and  $G''$  for waxy rice starch solution of 30 wt%.

##### モチ米澱粉とウルチ米澱粉の比較

Fig.2 にウルチ米澱粉/BmimCl 30wt%溶液のレオロジー測定結果より作製した合成曲線を示す。Fig.2 には比較のためにモチ米澱粉/BmimCl 30wt%溶液の合成曲線(Fig.1 #2005)を重ねて示す。ウルチ米澱粉では、高周波数側に  $\tan\delta$  の最下点が現れる平坦領域が観察された。一方、モチ米澱粉では  $\tan\delta$  の最下点は観察されていない。このような平坦領域の発現は高分子鎖のからみ合いに寄与すると考えられる。よって澱粉/BmimCl 30wt%溶液において、ウルチ米澱粉はモチ米澱粉に無い分子鎖のからみ合い特性を持つことが示唆された。また低周波数側に、モチ米澱粉と同様にウルチ米澱粉においても終端領域を観察した。しかしウルチ米澱粉の終端領域では  $G' \propto \omega^2$ 、 $G'' \propto \omega^1$  の関係は得られなかった。

#### 考察

モチ米澱粉 4 品種を比較すると、レオロジー特性に大きな違いは現れなかった。一方、モチ米澱粉とウルチ米澱粉を比較すると、ウルチ米澱粉にはモチ米澱粉に無い分子鎖のからみ合い特性が観察された。モチ米澱粉はアミロペクチンのみで構成されている。ウルチ米澱粉はアミロペクチンとアミロースから構成されている。よって、アミロースの存在が澱粉分子鎖間のからみ合いに大きく影響していることが示唆される。

#### まとめ

以上の結果は、アミロペクチンの分子鎖長

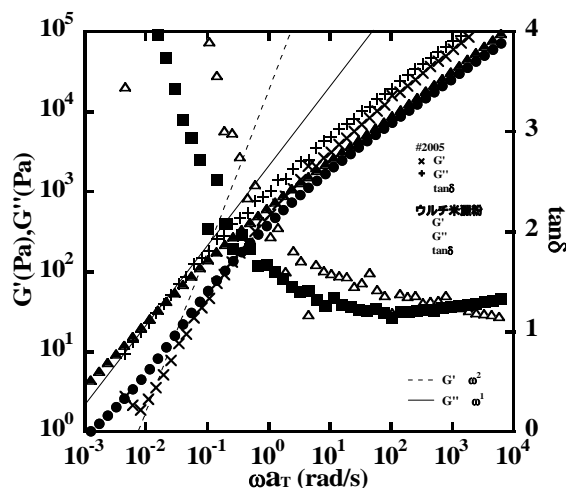


Fig.2 Master curves of  $\omega$  dependence of  $G'$  and  $G''$  for non-waxy rice starch solution of 30 wt%.

は澱粉/イオン液体溶液のレオロジー特性に影響を与えないが、アミロースの存在は澱粉分子鎖間のからみ合いを発現させることを示唆している。また、澱粉中のアミロースの存在が澱粉/イオン液体溶液の物性に与える影響は、弾性的な振る舞いを強化することであると結論できる。

(2) テーマIIにおける研究成果  
マルトースの拡散係数

Fig. 3 にマルトース 10 分子の系のシミュレーションによって求めた拡散係数  $D$  と、温度および水分子数との関係を示す。

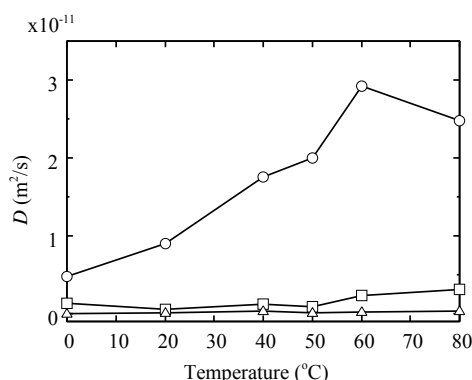


Fig.3 Diffusion constant of 10 maltose molecules with 20 (open triangles), 100 (open squares), and 300 (open circles) water molecules.

Fig. 3 から、マルトースの系において水が可塑剤として働き、温度とともにマルトースの運動性が上昇する様子が分かる。

水素結合の描像

Fig.4 には、水分子がドナーとなり、マルトースの水酸基がアクセプターとなる場合を示す。Fig.5 には、マルトースの水酸基がドナーとなり、水分子がアクセプターとなる場合の水素結合数を示す。

水分子がドナーとなる水素結合数は温度上昇とともに減少する傾向がある。これに対し、水酸基がドナーとなる水素結合については、マルトース 10 分子に水 20 分子を加えた濃厚系の場合において、温度上昇とともに増加する傾向があることが示唆された。

考察

拡散係数が、水の含有量の増加とともに急激に増加するのに対し、水素結合数は、そのような劇的な変化を示さない。水素結合数が、水分子の増加とともに増加するのは、単純に結合の相手が増えたことによる。温度上昇に伴う水素結合数の変化については、増加傾向のもの、減少傾向のものがあることは興味深い。糊化の現象を、澱粉の水酸基がドナーとなる水素結合数として捉えることの可能性を示す結果でもある。

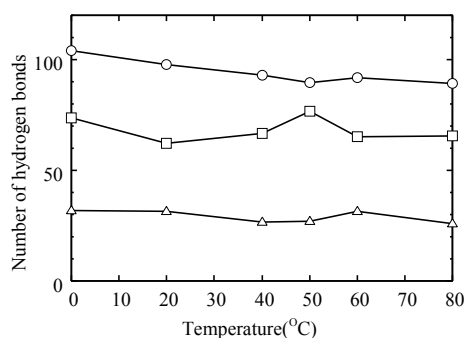


Fig.4 Number of hydrogen bonds donated by water molecules in systems of 10 maltose molecules with 20 (open triangles), 100 (open squares), and 300 (open circles) water molecules.

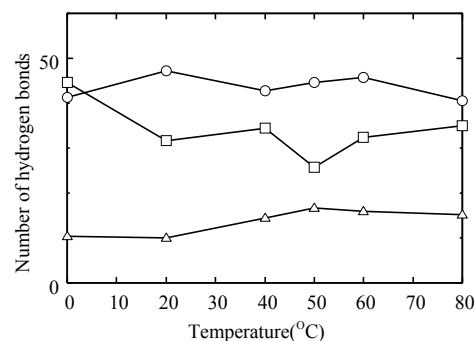


Fig.5 Number of hydrogen bonds donated by hydroxyl groups of maltose molecules in systems of 10 maltose molecules with 20 (open triangles), 100 (open squares), and 300 (open circles) water molecules.

まとめ

全原子モデルによってモデリングしたマルトース/水系の振る舞いを、分子の移動度を表す拡散係数と、水素結合という観点で解析

した。水が可塑剤となることを確認した。濃厚系において、澱粉の水酸基が関わる水素結合数が温度の増加と共に上昇する傾向があることが示唆された。

### (3) 研究計画全体の総括

製パンにおいては、イースト菌による発酵に伴う気泡を成長させ維持するために、生地にはある程度の弾性が求められる。テーマ I に関する検討から、アミロースの存在が澱粉分子間に絡み合いを発現させ、これが生地の弾性に寄与するということが分かった。本研究計画における「製パンに優れた澱粉の分子構造を提案する」という目的は、「アミロペクチンのみで構成されるもち種よりもアミロースを含むうるち種から構成されるパン生地を用いた方が製パン性に優れる」という結論を示したことで、達成できたといえる。

テーマ I およびテーマ II の結論を、これまでの知見と総合すると、米粉生地のレオロジー挙動を考える上で Fig.6 に示したモデルが提案できる。Fig.6 左側には、米粉生地が澱粉の濃厚水溶液 B に分散する結晶性米粉 A となる複合材料であることが示されている。従って、製パン性を支配するのは、粒子分散系のレオロジーと考えることができる。

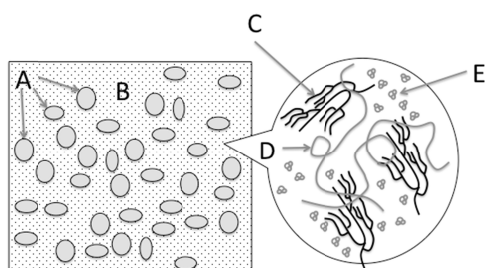


Fig. 6 A proposed model of rice dough. It consists of A: crystalline rice particles, B: water solution of starch, C: amylopectin, D: amylose, and E: water molecules.

この分散系において、微粒子が分散するマトリックスは、アミロペクチン C、アミロース E、および、水分子 E の 3 成分からなる粘弾性体である。本研究課題は、主にマトリックス成分のレオロジーを取り扱ったものである。本研究課題において、イオン液体を用い

た実験により、粘弾性制御におけるアミロース成分 D の重要性を示唆できた意義は大きい。

### 5. 主な論文発表等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

河田 華、森谷真美、香田智則、宮田 剣、西尾太一、西岡昭博、米粉生地のレオロジー制御がスポンジケーキの成形性に与える影響、プラスチック成形加工学会誌、査読有、2015、印刷中

〔学会発表〕(計 9 件)

河田 華、森谷真美、香田智則、宮田 剣、西尾太一、西岡昭博、米粉生地のレオロジー制御がスポンジ成形性に与える影響、日本食品科学工学会平成 26 年度東北支部大会、2014 年 11 月 22 日、霞城セントラル(山形県・山形市)

河田 華、香田智則、宮田 剣、西尾太一、藤田直子、西岡昭博、米粉/イオン液体溶液のレオロジー特性、日本応用糖質科学会平成 26 年度大会、2014 年 9 月 24 日～2014 年 9 月 26 日、朱鷺メッセ 新潟コンベンションセンター(新潟県・新潟市)

佐藤友香、鈴木秀茂、香田智則、宮田 剣、西尾太一、西岡昭博、米粉生地の発酵中及び焼成中における発泡率の経時変化の評価、日本食品科学工学会大 61 回大会、2014 年 8 月 28 日～2014 年 8 月 31 日、中村学園大学(福岡県・福岡市)

佐藤友香、鈴木秀茂、香田智則、宮田 剣、西尾太一、西岡昭博、結晶化度の異なる様々な米粉を添加したグルテンフリー生地の製パン性と発泡率の経時変化の評価、日本応用糖質科学会平成 26 年度東北支部大会、2014 年 7 月 4 日、福島テルサ(福島県・福島市)

村上誓吾、倉持麻衣、香田智則、宮田 剣、西尾太一、西岡昭博、米粉の粒度が米粉 100%パンの発泡に及ぼす影響、日本応用糖質科学会平成 26 年度東北支部会、2014

年 7 月 4 日、福島テルサ（福島県・福島市）

村上誓吾、森谷真美、香田智則、宮田 剣、西尾太一、西岡昭博、レオロジー制御が米粉スポンジ生地の成形性に与える影響、プラスチック成形加工学会第 25 回年次大会、2014 年 6 月 3 日～2014 年 6 月 4 日、タワーホール船堀（東京都・江戸川区）

河田 華、香田智則、宮田 剣、西尾太一、西岡昭博、藤田直子、イオン液体を溶媒とした米粉溶液のレオロジー特性、日本レオロジー学会第 41 年会、2014 年 5 月 15 日～2014 年 5 月 16 日、東京大学生産技術研究所（東京都・目黒区）

村上誓吾、森谷真美、香田智則、宮田 剣、西尾太一、西岡昭博、昇温過程における生地のレオロジー特性と発泡剤の分解挙動がスポンジ成形性に与える影響、日本レオロジー学会第 41 年会、2014 年 5 月 15 日～2014 年 5 月 16 日、東京大学生産技術研究所（東京都・目黒区）

西岡昭博、工学技術から米粉 100%パンができる！？ -プラスチックとパンの意外な共通点-、日本食品保蔵科学会第 62 会大会（招待講演）2013 年 6 月 15 日～2013 年 6 月 16 日、山形大学農学部（山形県・鶴岡市）

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

西岡 昭博（NISHIOKA, Akihiro）  
山形大学・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号：5 0 3 4 3 0 7 5

### (2) 研究分担者

香田 智則（KODA, Tomonori）  
山形大学・大学院理工学研究科・准教授  
研究者番号：6 0 2 6 1 7 1 5