

糖および界面活性剤添加による米飯の老化抑制に 関する熱化学的研究

原田 茂治・野嶋 秀子

A Thermochemical Study on Aging Depression Effects of Sugars and Surfactants on Boiled Rice

HARADA, Shigeharu and NOJIMA, Hideko

1. はじめに

デンプンを水とともに加熱すると、分子運動の激しさが増すためにデンプン分子間あるいは分子内の水素結合が切断され、不可逆的に膨潤し結晶性を失って糊化する。それを比較的低温に放置すると、一部結晶化がおこるために老化するといわれている¹⁾。米飯もこの例外ではなく、炊飯直後から老化が始まり、その進行は「かたさの増加」や「粘りの減少」などの物性面の変化として現れ、食味上好まれないものになる²⁾。米飯の老化抑制をねらって様々な試みがなされているが、これらの効果を明確にするためには「老化の程度」を数値的に把握することが必要である。

ところで、糊化は吸熱、老化は発熱反応であるので、これを熱測定によって捉えることができ、DSCはその有力な研究手段となっている³⁾。我々は、一定温度で保存している米飯の発熱量を時間の関数として測定することによって、老化熱そのものを直接捉えようと試みた。米飯1gあたり μ Wオーダーの微小熱であったが、10°Cという測定温度におけるベースラインの長時間安定性を確保することもでき、ここに米飯の老化熱を報告することが可能となった。前年度の先駆的報告と併せて、恐らく初めての報例になるものと思われる。

デンプン水溶液にイオン性界面活性剤を加えると、その粘度が増加し、高分子電解質的挙動が見られるようになる。これはデンプン鎖と界面活性剤炭化水素鎖の疎水結合、あるいはデンプン鎖を取り込んだ界面活性剤のミセル形成に起因する。米飯中でこのような複合体が生じれば、デンプン鎖の集合が妨げられ、老化が抑制されるであろう。シヨ糖脂肪酸エステルやソルビタン脂肪酸エステルのような水酸基を親水部とする非イオン性界面活性剤では、疎水結合に

加えて、デンプンの水酸基との水素結合が生じる可能性が高い。そうすると、デンプン鎖間の水素結合の生成 = 老化がより一層抑制されるであろう。これがシヨ糖脂肪酸エステルを加えて実験する理由である。そして実用炊飯の見地から、シヨ糖脂肪酸エステルを含有する市販の米飯用乳化油脂添加系の測定も行った。

当初は、食味に与える影響が少ないと思われるトレハロース、マルトテトラオース、マルトペンタオース等の糖類添加系の測定も行う予定であった。これらもデンプン鎖間の水素結合を妨げるはずであり、老化抑制効果が期待されるからである。しかし、後述するように、低温において再現性良く熱データを得る手法の確立に手間取ったため、今年度中には実施に至らなかった。

測定はまず、標準的に炊飯した「ひとめぼれ」の老化熱を得ることに絞られた。ついで、蒸らし時間を短くした系、米飯用乳化油脂二種あるいはシヨ糖脂肪酸エステル（以後シュガーエステルと称する）を加えた系の老化熱を測定した。これらの添加物は明らかに米飯の老化熱を抑制した。そして、食味上位米である「コシヒカリ」およびそのシュガーエステル添加系の老化熱測定に至っている。「コシヒカリ」の老化熱は、老化抑制のための添加剤を加えた「ひとめぼれ」のそれよりも小さいことが判明した。

2. 実験

2.1 試料調製

試料米：1999年宮城県産ひとめぼれ、2001年新潟産コシヒカリを玄米の状態
で冷蔵保存（5℃）し、使用直前に90%歩留まりに搗精し、精白米とした。

炊飯方法：精白米300gを洗米後、米の重量の1.5倍になるように加水し、30分間浸漬後、電子炊飯ジャー（松下電器 SR-ULH10）で炊飯し、スイッチが切れた後15分間保温し、蒸らし操作を行った。蒸らし後直ちに室温（20℃）まで冷却し、標準炊飯米測定試料とした。水は、水道水を（活性炭と中空糸を用いる）市販の浄水器に通したものを使用した。老化防止あるいは抑制の目的のためには、米飯用乳化油脂（デリカライト、ライスグッド）あるいはシヨ糖脂肪酸エステルを添加して炊飯した。デリカライト（花王）は、コーン白絞油88.264%、グリセリン脂肪酸エステル11.20%、シヨ糖脂肪酸エステル0.30%、酵素分解レシチン0.236%からなり、これを生米に対し1.0%添加した。ライスグッド RM-100（理研ビタミン）は、食用植物油、ソルビトール、および数%の乳化剤からなるとされているが、詳細は不明である。これは生米に対し2.0%を添加した。両者の添加量はメーカーの推奨値である。シヨ糖脂肪酸エステル（シュガーエ

ステル)としては,第一工業製薬 DK エステル SS (食品添加物,HLB 値 19,モノエステル)を用いた。この 0.5 %水溶液 300 ml を洗米後に加え(生米に対して 0.5 %となる),さらに水を加えて不足の加水分を補った。一部の米飯については,蒸らし時間 5 分と 15 分の比較も行った。

2.2 熱測定

Thermometric 社製 Thermal Activity Monitor 2277 (TAM 2277)に装備された 4 ml Microcalorimetric Unit (2277-201) を使用して,10 および 25°C で測定を行った。測定試料の米飯約 2 g を 4 ml Stainless Steel Ampoule (2277-301) に入れ(テフロンシール,ネジ締め),Lifting Tool (2277-304) で Microcalorimetric Unit (2277-201) のサンプル側につり下げた。リファレンス側には空の 2277-301 を同様にセットした。試料を Microcalorimetric Unit に入れ始めてから発熱量の測定を始めるまでに 1 時間程度が必要であり,炊飯終了後測定開始までに 1 時間 40 分を要していることになる。その後,最長で 14 日間の微小熱測定を行った。なお,炊飯米に接触する容器等は,カビ等の発生を防ぐために紫外線殺菌したものを用いた。微生物が繁殖するときの発熱量は,老化熱よりもはるかに大きく,何を測っているかわからなくなるからである。

TAM2277 が要求する室温制御は ± 1 K 以内であり,通常のエアコンではこの制御が不可能に近い。温度変動が少ない北側の部屋に,適切な冷却・暖房能力をもつインバータエアコンを設置した場合には,これに近い条件を得ることが可能であった(浜松校化学研究室)。この場合の「適切な」という意味は,インバータエアコンがいつも最低周波数近くで作動していてオフにならない,ということである。コンプレッサーがオンオフすると,室温の変動は数度に達する。ところで,TAM2277 が設置されている教育棟 3 階自然科学実験室は,日当たりの良い,全面大きな窓の「生活空間としては最高の」,「測定室としては最悪の」条件が整っている。まずはこの部屋を測定室として利用するための環境作りから始まった。

窓には紫外線防止用のフィルムを貼った。そしてその内側には,片面がアルミニウムシートで厚さ 1 cm 程の発泡ポリウレタンマットを貼った。さらに厚さ 10 cm の発泡スチロール材で完全に窓を覆った。さらに内側には暗幕とブラインドを引いた。廊下側にある扉の通気口からアトリウムの空気が流入して室温を変動させるので,ここに厚手の和紙を貼ったが,この程度では条件は整わなかった。そこで,扉の内側の半畳ほどの空間に,天井から床までのアコーデオンカーテンでパーティションを切り,扉の通気口は上記のアルミニウムシート付き発泡ポリウレタンマットで覆った。室内のドラフトチャンバーには,見栄えは悪いが,新聞紙を貼り,空気の流れを阻害した。この状態でエアコンを 20°C

(測定温度が 25°C のときは 25°C) に設定した。室温のコントロールは、白金測温体 (シマデン温度センサー T71-1FQ0) および卓上型温度調節装置 (シマデン DSM3-040-P-0-13-25-2-I-1041400) を用いて、設定温度と室温との差に応じた電力を通常の電気ストーブに供給した。ストーブの隣には扇風機を置き、必要に応じて室内の空気を攪拌した。この風が TAM に直接当たらないようにカーテンを掛けた。冬季の室温低下を防ぐために、デロンギ製オイルヒーターで適宜加温した。ここまで条件を整えた結果、室温の変動は測定の場所で ± 0.2 K 程度に収まり、室温条件は達成された。

しかしながら、北欧製の装置を北欧や北米で使っているときには見いだされなかったクリアすべき難条件があった。それは湿度であった。本州南部は高温多湿の地であり、梅雨がある。そして湿度が変動する。湿度が変化すれば、測定容器の表面に吸着した水蒸気の脱着がおこる。それは物理変化であって熱の出入りを伴い、これがベースライン不安定の原因となるのである。これに対処するために、2 台の除湿機を設置し常時運転することにした結果、25°C の測定では、ベースラインノイズが ± 0.5 μ W 以内に収まり、微少熱の測定が可能となった。10°C の測定では測定系の結露という問題が生じた。それを防ぐために窒素ガスを測定系外部に流したが不十分で、測定系が外部と接するところをポリエチレン袋で覆い、その中にシリカゲルを置いて乾燥させることにした。この方法によって、10°C においても 25°C と同等の精度で測定が可能となった。

3. 結果と考察

ひとめぼれ標準炊飯米 1 g 当たりの熱出力 (単位時間当たりの発熱量) の経時変化を Fig. 1 に示した。測定開始時の試料温度が Microcalorimetric Unit 内の温度よりも高いために、測定開始後短時間は大きな熱出力 (P) が観測される。25°C のデータが示しているように、 P はやがてごく小さな値となるが、ベースラインに戻るのには 1 日程度を要する (25°C のデータのベースラインは 0.5 μ W 程度正にずれている)。もしこの間に極めて僅かな熱の出入りがあるとすれば、この装置では測定が不可能ということになる。しかしながら、10°C のデータに見られるような「米飯保存に起因する発熱」ピークの存在を見いだすことはできず、我々はかなりの正確さをもって、25°C では無熱的であると結論することができる。米飯は密閉されたアンプル中であって、外部との物質の出入りはない。測定開始後早い時間の内に、米飯由来の水蒸気がアンプル内壁に吸着したり、一部凝縮が起きたりする可能性はあるが、このような初期の熱的攪乱はしばらくの後に安定するはずであるので、カビの繁殖等による発熱さえなければ、「保存時の発熱量」 = 「老化熱」と考えることができる。つまり 25°C においては老

化に起因する熱は見いだせない。実は紫外線による容器殺菌を行う前には、ときどき発熱現象が観測されたのであるが、それはカビである可能性が高いことが多かった⁴⁾。

10°C においても測定開始後しばらくは、 P の大きな低下が観測されるが、これはやがて発熱ピークに転じる。恐らくは測定開始時から老化に伴う熱が生じているのであろうが、これは観測不可能である。ピークを経たあと、 P はベースラインに向かって漸近的に減少し、10 日目に至って、もはや実質的に熱出力はないといって良い。ベースライン上の曲線の面積を求め、これを「老化熱」とした。初期の P の低下部分を含めて積分するときと、極小点から少し時間経過した部分から原点へ直線を引いて、それよりも下の部分で積分したときの値の違いは、全発熱量の 1 % 程度以下であった。本報告では後者の値を採用した。Fig. 2 に、炊飯条件が異なる米飯の熱出力と時間の関係を示したが、測定開始直後の部分は上述のようにして引いた線である。Fig. 3 にはその積分値を時間の関数として示した。

Fig. 2 において、「ひとめぼれ」標準炊飯米（蒸らし 15 分）の熱出力が最も大きく、そのピークは測定開始後 18 時間のところにある。老化抑制効果があるとされるデリカライトあるいはライスグッドを添加した系では、ピークの高さが抑制され、ピーク位置も長時間経過側に移動し、23 および 24 時間後となっている。シュガーエステル添加系においても同様にピークの高さが抑制され、ピーク位置は 19 時間後となり、いずれの添加物も明らかに老化を抑制していることがわかる。蒸らし 5 分の系では、ピーク位置が短時間側（16 時間後）に移動し、老化が早くおこることを示しているが、ピークの高さは蒸らし 15 分の系よりも低い。蒸らしが 5 分では糊化が十分ではないために、老化してもその量が少ないからであると考えられる。「コシヒカリ」標準炊飯米（蒸らし 15 分）では、「ひとめぼれ」に乳化油脂やシュガーエステルを加えた系よりもピークが低く、ピーク位置も最も長時間経過側（29 時間後）にあり、老化しにくい米であるということが出来る。Fig. 3 に示した積分値も、上述の状況をよく表している。Table 1 に、ピークに至るまでの時間と老化熱（積分値）をまとめた。なお、「コシヒカリ」にシュガーエステルを添加した系でも、ピークの高さが抑制され、老化熱も 1~1.2 J/g にまで減少するが、まだ再現性のあるデータが得られていないので図示していない。標準炊飯米に対する添加物の老化抑制度を $1 - (\text{添加系米飯の老化熱} / \text{標準炊飯米の老化熱})$ で定義すれば、その値は 18~27 % となるが、この定義の妥当性については議論を要するであろう。

Table 1 熱出力がピークに至るまでの時間と米飯 1 g 当たりの老化熱

米	蒸らし時間 /min	添加物	ピーク発現 時間/h	老化熱/(J/g)
ひとめぼれ	15	なし	18	2.2
	5	なし	16	1.8
	15	デリカライト	23	1.8
	15	ライスグッド	24	1.7
	15	シュガーエステル	19	1.6
コシヒカリ	15	なし	29	1.4

Fig.1 ひとめぼれ標準炊飯米の老化熱

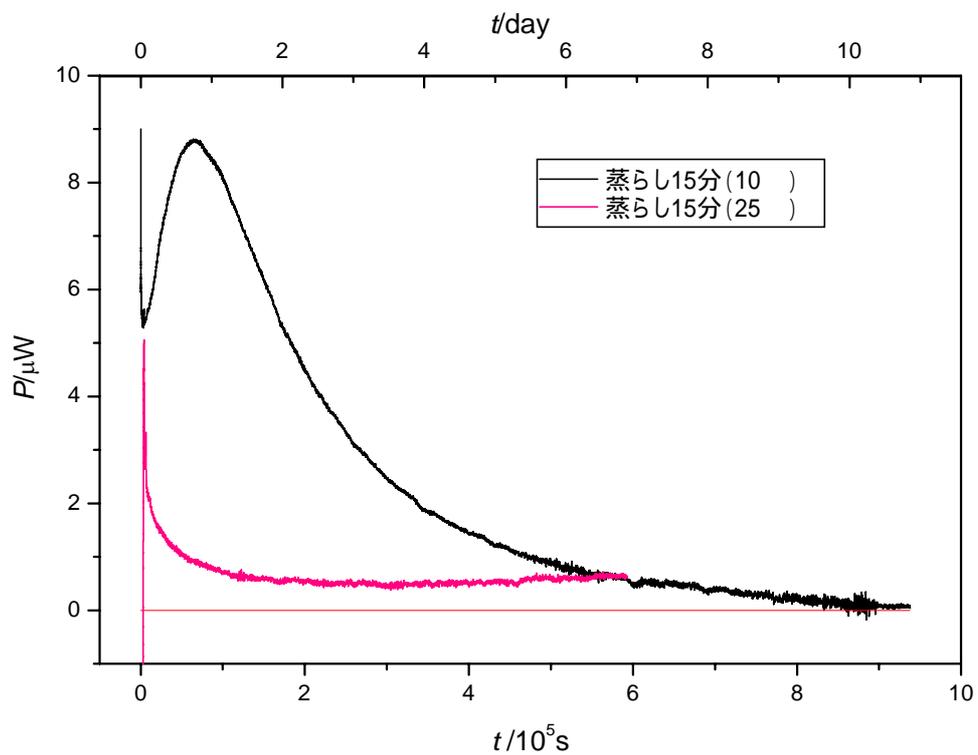
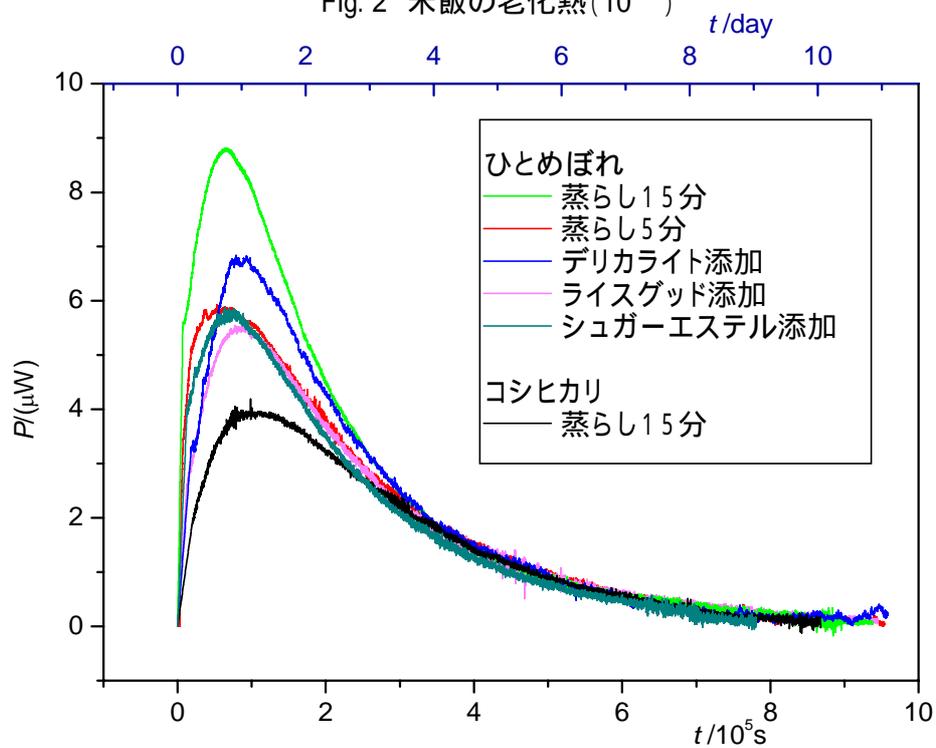
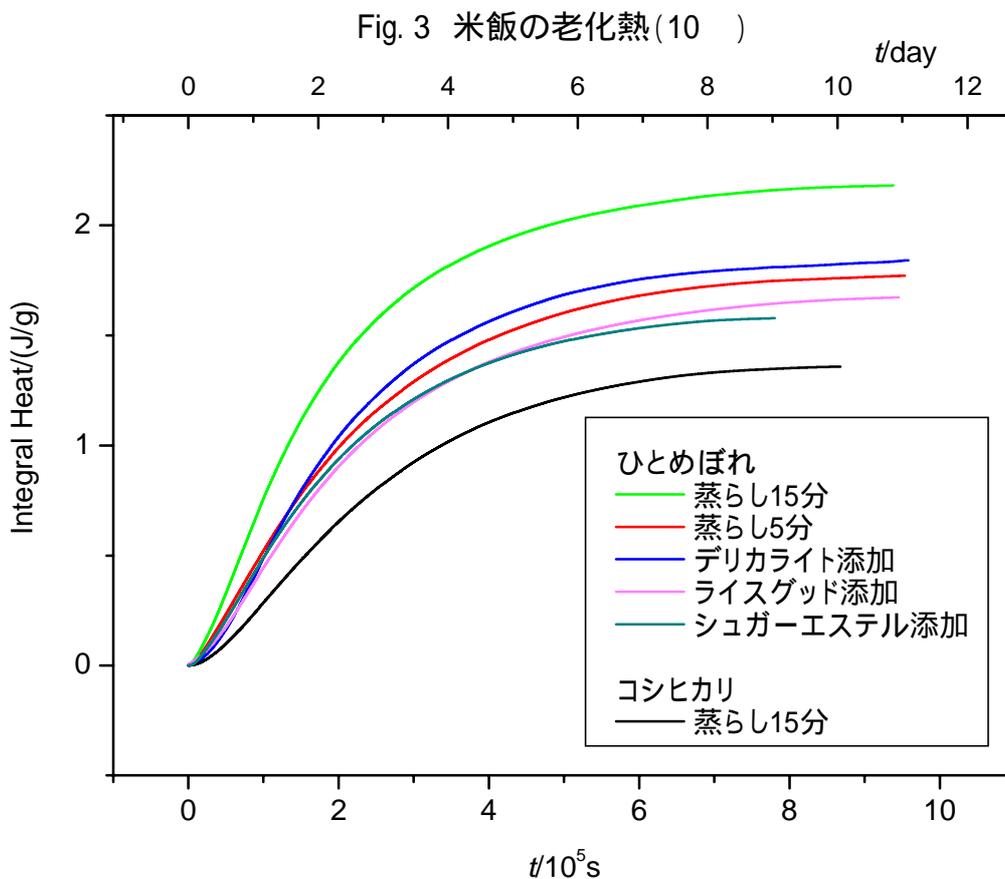


Fig. 2 米飯の老化熱(10)





本特別研究のテーマではないが，各米飯についてテクスチャー測定も行われ，熱データを支持し，あるいはそれを補完するデータが得られた⁵⁾。

4. 謝辞

本研究に使用した米飯用乳化油脂（デリカライト，ライスグッド）およびシュガーエステルは，それぞれ花王（株），理研ビタミン（株），および第一工業製薬（株）から供与された。感謝の意を表す。

5. 引用文献

- 1) 中村道徳，鈴木繁男編，“澱粉科学ハンドブック 第3章”，朝倉書店(1977)。

- 2) 例えば，西成勝好，森高初恵，飯島記念食品科学振興財団年報，1995, 267 (1997); 1996, 286 (1998); 大家千恵子，川端晶子，日本食品科学工学会誌，45, 341 (1998).
- 3) 日本熱測定学会編，“熱量測定・熱分析ハンドブック”，p.280-281, 丸善 (1998).
- 4) 佐原 秀子，貝沼 やす子，原田 茂治，静岡県立大学短期大学部研究紀要，(13-3)，3-1 (2000); (14-3)，4-1 (2001).
- 5) 原田 茂治，貝沼 やす子，佐原 秀子，“伝導型微少熱量計による米飯の老化熱測定”，平成 12～13 年度文部科学省科学研究費補助金（基盤研究(C) 12680153）研究成果報告書 (2002).

(2003 年 3 月 20 日受理)