

老化米飯の糊化特性

日 比 喜 子

(滋賀県立大学人間文化学部)

原稿受付平成 10 年 4 月 21 日；原稿受理平成 10 年 10 月 19 日

Gelatinization Properties of Retrograded Rice

Yoshiko HIBI

School of Human Cultures, The University of Shiga Prefecture, Hikone 522-8533

The gelatinization properties of cooked nonglutinous rice and glutinous rice stored at 5℃ were determined by measuring the degree of gelatinization and viscosity. The degree of gelatinization of both types of retrograded rice was markedly decreased after 1 day of storage and tended to be related to the starting viscosity.

Both types of retrograded rice showed a lower-temperature peak which did not appear in the viscogram of either raw rice sample: for the nonglutinous rice, the higher-temperature peak shown in the viscogram of the raw sample was also shown with the one at lower temperature, while for glutinous rice, only the peak at lower temperature was shown.

The viscosity of the peaks increased to a maximum value after 6 days of storage, and then decreased.

(Received April 21, 1998; Accepted in revised form October 19, 1998)

Keywords: retrograded rice 老化米飯, degree of gelatinization 糊化度, peak viscosity ピーク粘度.

1. 緒 論

米に一定量の水を加えて加熱すると、米飯ができ上がる。炊きたての米飯は、米中の主成分である澱粉が糊化することにより適度の粘りや軟らかさを有し、おいしくて消化もよい。しかし、温度の低下に伴い、米飯は硬く、粘りがなくなって食味が低下し、また、消化も悪くなり、これは澱粉の老化が主原因と考えられている^{1)~4)}。このように、澱粉性食品は澱粉の老化により嗜好的、栄養的に品質が大きく低下するため、老化防止は重要な課題であるが、一般的には、老化した場合でも、再加熱すれば老化澱粉は糊化澱粉に変わるというわれ、特に老化防止対策がなされていなくても、実質的には問題とならない。

再加熱後の老化米飯に関しては、テクスチャーや糊化度の復元は報告されている⁴⁾⁵⁾が、老化澱粉の糊化という観点からは老化米澱粉⁶⁾や老化馬鈴薯澱粉⁷⁾の熱分析、あるいは、「くず桜」を作る時の、糊化不完全な糊であんを包み蒸すという操作における葛澱粉のアミロース部分の糊化の戻りについての報告⁸⁾⁹⁾がみられるくらいである。そこで、この点に関して基礎知

見を得る目的で老化したうるち米飯およびもち米飯、それぞれの粘度特性を調べたところ、若干の興味ある結果を得たので報告する。

2. 実験方法

(1) 老化試料の作製

うるち米（こしひかり）、もち米（羽二重もち）ともに市販の滋賀県産米（1996 年）である。おのおの米 200 g を流水中（水道水）で 1 分間洗米後、それぞれ一定量の水を加えた。加水量は、炊き上がり時おいしいと言われる飯の水分量（うるち米飯：約 62%，もち米飯：約 55%）になるように予備実験を行い、うるち米では 1.6 倍、もち米では 1.2 倍とした。そして、うるち米は水に（水温 25℃）30 分浸漬した後、また、もち米はただちに、電気自動炊飯器（Z 社製炊飯電子ジャー NY-720, 0.7 l 炊き）で炊飯した¹⁰⁾。

ここで、本実験ではもち米を水洗後、すぐに炊飯した。もち米を炊飯する場合、加水量が少なく、また、もち米の主成分である澱粉がほとんどアミロペクチンから成るため、炊き水が粘り、焦げやすい。これを防

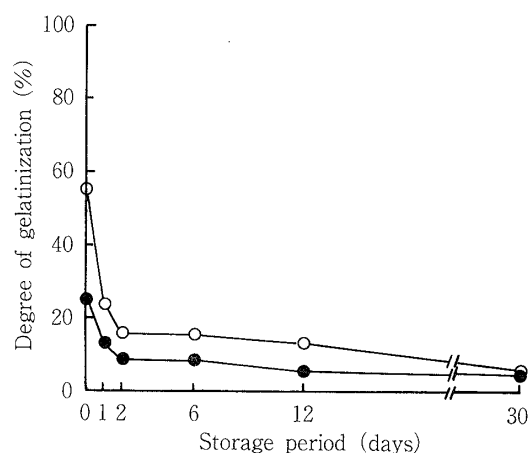


Fig. 1. Time-course plots for the degree of gelatinization of cooked rice samples stored at 5°C

●, nonglutinous rice; ○, glutinous rice.

止するため、もち米は吸水・糊化が速いので、予備浸漬を行わなかった。加熱時間は、うるち米では17.1分、もち米では13.2分であった。むらし時間は、いずれも15分である。

このようにして作製した米飯から、うるち米飯では約350g、もち米飯では約300gを、それぞれガラス容器(0.9l, ボール型)に移し(米飯の温度68~70°C)、保存試料とした。ガラス容器の口をろ紙で覆った上からポリ塩化ビニルフィルムで密封して、5°Cに所定時間保った。米飯の品温は4.5~5時間で5°Cとなった。

なお、米飯保存の初期には、温度の低下に伴いガラス容器の壁面に結露があり、壁面の米飯粒への水分の再吸収が考えられるが、脱水粉末試料作製時には、所定の保存時間ごと、同じ採取条件になるように米飯を配分した。

(2) 脱水粉末試料の作製

5°C保存後の米飯に3倍量の特級エタノールを加え、乳鉢で磨砕しながら脱水し、減圧下、ろ過する。この操作を3回繰り返し、エーテル洗浄を2回行った後、風乾した。脱水粉末試料は、実験に供するまでは、デシケータに保存した¹⁰⁾。

(3) 糊化度の測定

脱水粉末試料0.5gを水50mlに分散させ、25°C(室温)に30分間保持した。その後、4,000rpmで30分間、遠心分離をし、得られた上澄液中の全糖量をフェノール-硫酸法で測定した。

糊化度は、Kitamura *et al.*の方法¹¹⁾に準じて、生澱粉をアルカリ溶解させた時の糖量に対する保存後の試料の水可溶性糖量の割合から算出した。

(4) 粘度の測定

2.5gの脱水粉末試料を25mlの水に分散させ(試料重量は水分含量5%換算とし、水の量も調整した)、ラピッド・ビスコ・アナライザー(RVA)(3D-Plus型、ニューポート・サイエンティフィック社製)を使用して粘度を測定した。測定条件は、20°Cに1分間保持、20°Cから95°Cまでは1分間に3°Cの昇温、95°Cに20分間保持、95°Cから50°Cまでは1分間に3°Cの降温、50°Cに30分間保持の温度プログラムである。得られた粘度曲線からピーク粘度、ブレイクダウン、セットバック(最終粘度と最低粘度の差)およびピーク温度を求めた。

RVA-3D型による粘度測定の精度は非常に高く、米粉の粘度測定におけるピーク粘度、ブレイクダウン、コンシステンシー(本報告のセットバックと同じ定義である)における変動係数は1~4%という報告がある¹²⁾。本実験の結果は、測定2回の平均値であり、全測定における変動係数は、ピーク粘度では $1.5 \pm 1.1\%$ 、ブレイクダウンでは $2.3 \pm 1.5\%$ 、セットバックでは $2.5 \pm 1.8\%$ 、ピーク温度では $0.3 \pm 0.4\%$ であった。

3. 実験結果

Fig. 1に、老化うるち米飯(以下、老化米飯と略す)および老化もち米飯(以下、老化強飯と略す)の糊化度の経時変化を示した。老化米飯および老化強飯、いずれも糊化度の値そのものは低い、傾向としては両者とも、保存1日で糊化度は非常に低下し、2日後まで低下が続く。その後は、保存日数とともに徐々に低下するという結果で、一般に報告されている酵素消化性により測定した米飯の糊化度の変化と同様であった。

なお、本実験での水への溶解度からみた糊化度の値の低さの原因については、ここでは検討していない。

Fig. 2に、老化米飯の粘度曲線を示した。生米の粘度曲線では95°C付近にピークが見られ、ブレイクダウンが大きく、セットバックも比較的大きかった。老化米飯の粘度曲線を見ると、保存日数の短いものは糊化度が高かったが(Fig. 1)、糊化度が高いと初発粘度はやや高かった。

保存0日では生米でも見られたのと同様、95°C付近にピークが見られ、ピーク粘度は生米のピーク粘度よりも低かった。そして、保存1日後からは低温側(55°C付近)にもピークが出現した。そして、高温側、低温側、いずれのピーク粘度も、保存日数とともにいったん上昇した後、低下した。

老化米飯の糊化特性

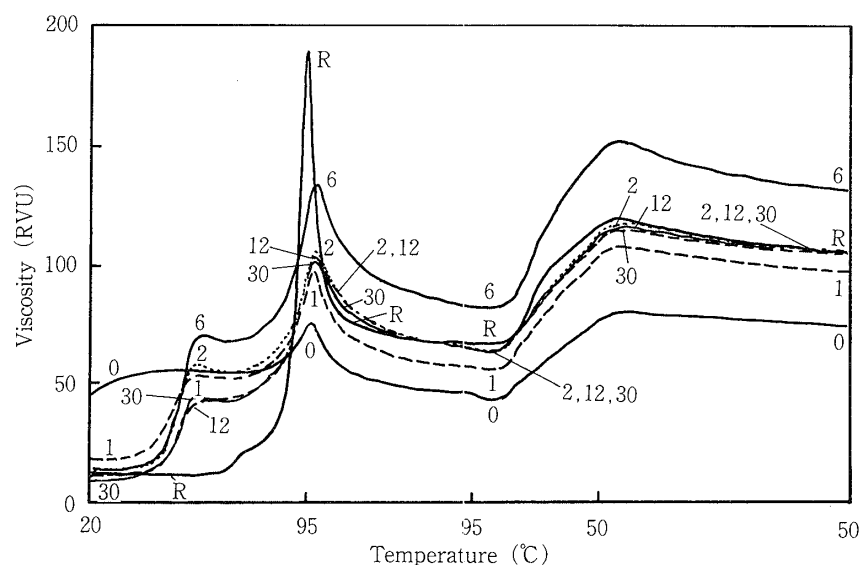


Fig. 2. Viscosity profiles of retrograded nonglutinous rice

R: uncooked rice; 0, 1, 2, 6, 12, and 30: rice cooked and stored at 5°C for 0, 1, 2, 6, 12, and 30 days, respectively.

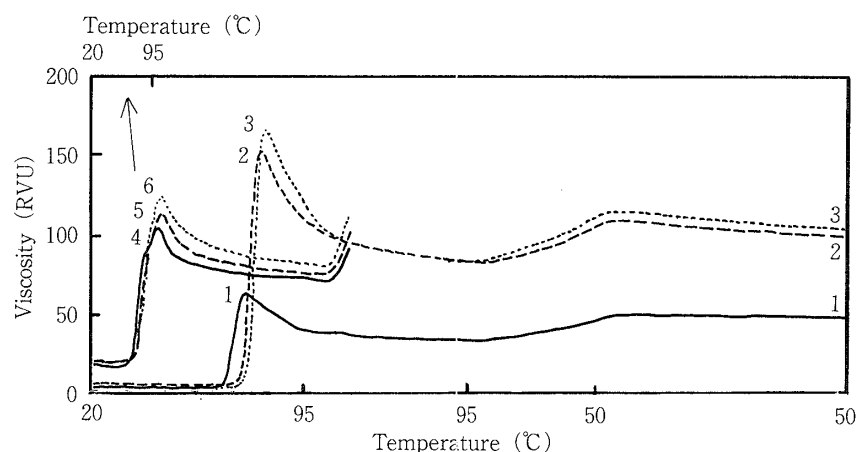


Fig. 3. Viscosity profiles of glutinous rice

1 and 4: control (water); 2 and 5: 1% NaCl; 3 and 6: 2% NaCl. Heating rate from 20 to 95°C: 1-3, 3°C/min; 4-6, 12°C/min.

Fig. 3 および Fig. 4 に、それぞれ生もち米および老化強飯の粘度曲線を示した。

生もち米 (Fig. 3) の粘度が非常に低いのは、すでに明らかにされているように α -アミラーゼ活性が高いためと考えられ、うるち米の場合も α -アミラーゼの影響を受けるが、もち米の方がより顕著な影響を受けると言われている¹³⁾¹⁴⁾。一般的には酵素を不活性化させるのに硫酸銅や塩化第二水銀¹⁴⁾¹⁵⁾等が用いられているが、ここでは食塩を 1% あるいは 2% 添加してみたところ、Fig. 2 と同じ測定条件 (昇温速度 3°C/min) での結果は水分散液中での粘度よりも 2.5~2.7 倍上昇した (Fig. 3, 1~3)。食塩の添加による澱粉糊の粘度への影響は澱粉の種類により影響が異なっており、

馬鈴薯澱粉では 1% の食塩添加で糊液の最高粘度が非常に低下するが¹⁶⁾¹⁷⁾、小麦澱粉への食塩 1~3% の添加は、無添加の場合と比べて 1.2~1.3 倍くらいの最高粘度上昇である¹⁷⁾。さらに、昇温速度を 12°C/min と上げてもち米の粘度を測定してみると (Fig. 3, 4~6)、ピーク粘度は水中での粘度と比べて 1% 食塩水中では約 1.1 倍、2% 食塩水中では約 1.2 倍の値を示した。昇温速度が速いと酵素が速く失活するため、また、澱粉の水和の時間も短いため、昇温速度が遅い場合と比べて水中での粘度は上昇するものの、食塩による酵素不活性化の影響が小さいものと考えられる。したがって、昇温速度 3°C/min による水中での粘度 (Fig. 3, 1) と食塩水中での粘度 (Fig. 3, 2~3) の間の粘度差

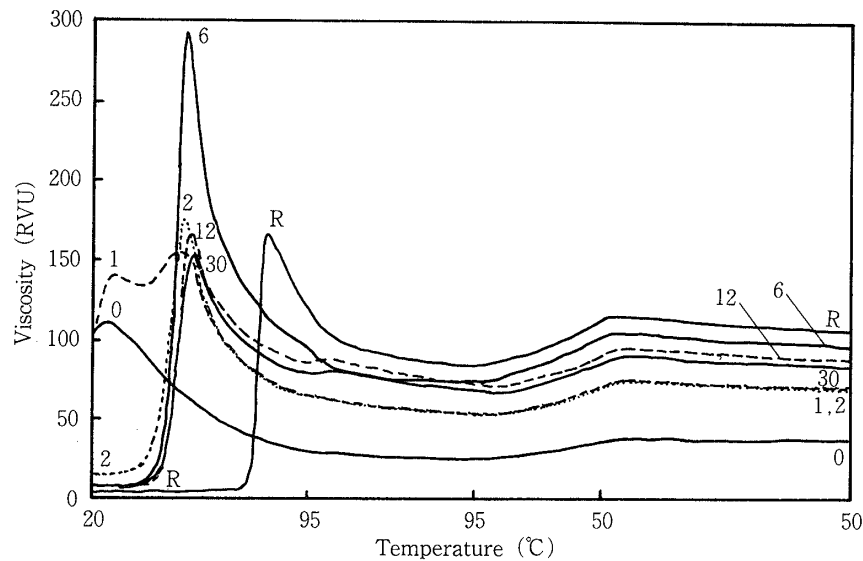


Fig. 4. Viscosity profiles of retrograded glutinous rice

R: uncooked rice; 0, 1, 2, 6, 12, and 30: rice cooked and stored at 5°C for 0, 1, 2, 6, 12, and 30 days, respectively.

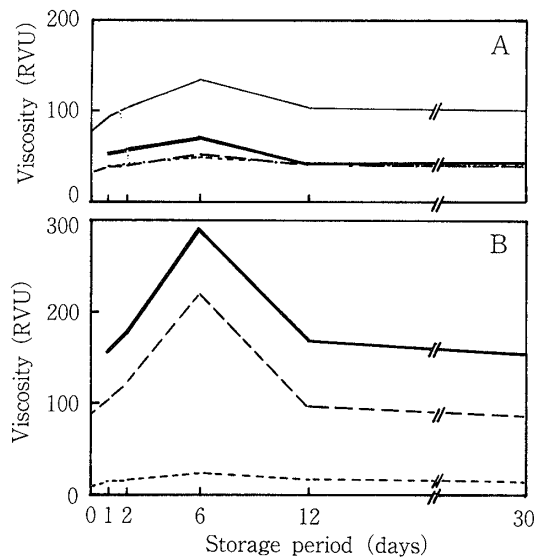


Fig. 5. Time-course plots for the viscosity of retrograded rice samples

A: nonglutinous rice; B: glutinous rice. —, peak viscosity 1; —, peak viscosity 2; ---, break down; ----, set back.

や粘度上昇開始温度を考えると、食塩添加によるもち米の粘度の上昇というより、食塩によって α -アミラーゼが不活性化されたため、もち米の粘度が上昇したと考えられる。それゆえ、生のもち米の粘度の対照値としては食塩2%添加時の値を採用し、これを Fig. 4 に示した。生のもち米では、ピークは80°C付近に見られ、うるち米 (Fig. 2, R) の場合と比べると、ピーク粘度はやや低く、ブレイクダウンおよびセットバ

ックは小さかった。

老化強飯の粘度曲線では (Fig. 4), 生もち米で見られた80°C付近のピークはみられず、炊飯時に澱粉の結晶構造は完全に崩壊したと思われる。初発粘度は老化強飯においても糊化度 (Fig. 1) と関係があり、糊化度が高いと初発粘度は高かった。

保存0日では初発粘度は高く、これが温度上昇と共に低下し、セットバックがわずかながら見られた。そして、保存1日後からは低温側 (50°C付近) にピークが出現したが、老化米飯とは異なり高温側のピークは示されず、低温側のピークのみ示され、これが最大膨潤を示し、続いてブレイクダウンが示された。ピーク粘度、ブレイクダウンは老化米飯同様、保存後に一度上昇した後、低下した。

以上の結果をもとに、生の試料で見られた高温側のピークの粘度をピーク粘度1、低温側の保存後に新しく現れたピークの粘度をピーク粘度2とし、それらとブレイクダウン、セットバックの経時変化を Fig. 5 に示した。老化米飯および老化強飯、それぞれのピーク粘度1およびピーク粘度2、そして老化強飯のブレイクダウンは保存6日後までは上昇し、極大値をとった後、低下した。12日以後は、いずれもほぼ一定であった。老化米飯のブレイクダウンおよびセットバックは保存6日後まで、徐々に上昇し、極大値をとる傾向はあるが変化は小さく、その後の経時変化もわずかである。老化強飯のセットバックの経時変化は小さかった。

Table 1 に、老化米飯および老化強飯の、高温側ピ

老化米飯の糊化特性

Table 1. Changes in the peak temperature of cooked rice samples stored at 5°C

Storage period (days)	Nonglutinous rice (°C)		Glutinous rice (°C)	
	Peak 1	Peak 2	Peak 1	Peak 2
Raw	94.6	—	79.6	—
0	95.6	—	—	—
1	96.8	54.4	—	47.2
2	97.8	56.2	—	49.6
6	97.6	58.4	—	50.2
12	98.0	60.2	—	52.4
30	97.4	55.0	—	52.4

ーク（ピーク 1）および低温側ピーク（ピーク 2），それぞれの粘度が示される時のピーク温度の経時変化を示した．老化米飯ではピーク 1 および 2，そして老化強飯ではピーク 2 のみが見られたが，いずれも保存日数が長くなるとピーク温度は上昇し，老化米飯では保存 12 日で極大値が示されるというように，ピーク粘度やブレークダウンの経時変化と同様であった．また，老化米飯のピーク 1 は生の米のそれよりも高温で示されていた．

4. 考 察

澱粉糊液の粘度の発現には，澱粉粒の不可逆的な膨潤と溶解度とが関係する^{18)~22)}．しかし，本実験における老化米飯および老化強飯においては，米粒中の澱粉粒は，斎藤等²³⁾が報告しているように，糊化時（炊飯時）に大部分の澱粉粒は崩壊しているものの，一部，未崩壊の澱粉粒が残存していると考えられる．そこで，米澱粉ゲルにおいても，5°C 保存後の試料を米飯と同様，脱水粉末試料として粘度測定を行ったところ（データは示していない），ピークは，高温側，低温側ともに発現し，5°C 保存によるピーク粘度の経時変化は，老化米飯の場合と同様の傾向を示した．それゆえ，老化澱粉糊液の粘度の発現には粒構造そのものより結晶構造の膨潤が影響していると考えられる．

本実験の結果では，老化米飯および老化強飯，いずれも，保存後には生の米の粘度図では見られなかった低温側のピークが出現したが，これは老化により形成された結晶域の膨潤によるものと考えられる．そして，老化米飯では，生米でも見られた高温側のピークも共に見られた．高温側のピークは炊飯時に糊化不十分で残った結晶部分が再加熱により膨潤していると考えら

れるが，ピーク粘度は，高温側，低温側ともに保存日数と共にいったん上昇してから低下したという経時変化から考えると，高温側のピークには老化により新しく形成された結晶域の膨潤が加わっていると考えられる．老化強飯では高温側のピークは見られず，炊飯時に澱粉の結晶構造は完全に崩壊し，老化による新しい結晶構造のみの膨潤が反映されていると考えられる．

以上より今回の結果では，初発粘度には澱粉の結晶構造の膨潤力と澱粉の溶解度の両者が関係していると考えられる．すなわち，ピーク粘度は保存日数と共にいったん上昇してから低下するという変化をしたが，水に対する溶解度からみた糊化度の経時変化は，極大値をとるという変化をしなかった．したがって，老化試料のピーク粘度の経時変化は，澱粉の結晶構造の膨潤が大きく反映されているものと考えられる．

また，5°C 保存後の試料で出現した低温側のピークについては，有坂等¹⁵⁾が糯米菓製造時の蒸米，餅および老化餅のアミログラフ測定を行った結果と本実験の RVA 測定の結果は同様である．そして，前述のように高温側，低温側いずれのピークにおいても，粘度が保存日数と共にいったん上昇した後，低下するという変化をした．また，ピーク温度の経時変化も，最大値をとる日数はずれるが，同様の傾向を示したことを考え併せると，老化によって新しく形成された結晶構造が増加するにつれてピーク粘度が上昇するが，老化がさらに進むと，結晶構造が崩壊しやすい状態になってくるためピーク粘度が低下すると考えられる．

なお，高温側のピーク温度，低温側のピーク温度は，いずれもうるち米飯よりもち米飯の方が低かったが，これは生澱粉の結晶構造，老化澱粉の結晶構造とももち米の澱粉の方がうるち米の澱粉より低温で最大膨潤に達するものと考えられる．また，老化米飯の高温側ピークでは，生米の場合と比べてピーク温度がやや上昇するが，炊飯時に未膨潤の結晶構造と老化により形成された結晶構造との何らかの相互作用により，膨潤にくい状態になっていることが考えられる．

生澱粉の結晶構造はアミロペクチン，老化澱粉の結晶構造はアミロースによるものといわれている²⁴⁾²⁵⁾．そして，老化澱粉において熱可逆性を示すのはアミロペクチンであると考えられている²⁶⁾²⁷⁾．一方，Suzuki *et al.*⁸⁾および鈴木⁹⁾は葛澱粉糊を再加熱した時の糊化度の戻りについての報告で，最初の加熱時の糊化度が低かった糊の方が再加熱後のアミロース部分の戻りがよいとしているが，始めの糊化度のいかにかわら

ず、再加熱後の酵素被消化性は同じくらいであり、したがって、始めの糊化度が高かった糊ではアミロペクチンの戻りがよいとも考えられる。

今後の課題として、結晶化度とピーク粘度との関係や老化澱粉の糊化時におけるアミロース、アミロペクチンの挙動についての検討を考えている。

5. 要 約

老化米飯を加熱したときの性状変化について、老化澱粉の糊化という観点から基礎知見を得るため、糊化度および粘度測定を行った。

老化米飯の糊化度は保存1日後で非常に低下し、初発粘度は糊化度が高いと、高い傾向にあった。

老化米飯では生米では見られなかった低温側にピークが出現した。そして、老化うるち米飯では生米で見られた高温側のピークも同時に見られたが、老化もち米飯では低温側のピークのみであった。ピーク粘度は、高温側、低温側いずれも保存6日後までは上昇し、極大値を示した後、低下した。

引 用 文 献

- 1) 尾崎直臣：米飯の老化について，農化，**34**，1054-1057 (1960)
- 2) 檜作 進：炊飯とでんぷんの老化，調理科学，**3**，225-229 (1970)
- 3) 尾崎直臣：米飯の老化（第2報）米飯の粘着度の変化，栄養と食糧，**26**，289-295 (1973)
- 4) 松永暁子：米飯の老化に関する基礎的研究（第1報）—レトルト包装米飯の場合—，茨女短大紀要，**20**，63-86 (1993)
- 5) 松永暁子，貝沼圭二：澱粉質食品の老化に関する研究（第2報）加工食品の糊化度について，家政誌，**34**，73-78 (1983)
- 6) Nakazawa, F., Noguchi, S., Takahashi, J., and Takada, M.: Gelatinization and Retrogradation of Rice Starch Studied by Differential Scanning Calorimetry, *Agric. Biol. Chem.*, **48**, 201-203 (1984)
- 7) Nakazawa, F., Noguchi, S., Takahashi, J., and Takada, M.: Retrogradation of Gelatinized Potato Starch Studied by Differential Scanning Calorimetry, *Agric. Biol. Chem.*, **49**, 953-957 (1985)
- 8) Suzuki, A., Hizukuri, S., and Takeda, Y.: Physicochemical studies of Kuzu Starch, *Cereal Chem.*, **58**, 286-290 (1981)
- 9) 鈴木綾子：調理科学における各種澱粉特性の利用，澱粉科学，**40**，233-243 (1993)
- 10) 日比喜子，小林喜美枝，北村進一，久下 喬：うるち米飯およびもち米飯の老化時の性状について（第2報）水可溶性画分，糊化度，X線回折図の経時変化，家政誌，**37**，743-749 (1986)
- 11) Kitamura, S., Yoneda, S., and Kuge, T.: Study on the Retrogradation of Starch. I. Particle Size and Its Distribution of Amylose Retrograded from Aqueous Solutions, *Carbohydr. Polym.*, **4**, 127-136 (1984)
- 12) 豊島英親，岡留博司，大坪研一，須藤 充，堀末 登，稲津 脩，成塚彰久，相崎万裕美，大川俊彦，井ノ内直良，不破英次：ラピッド・ビスコ・アナライザーによる米粉粘度特性の微量迅速測定方法に関する共同試験，食科工，**44**，579-584 (1997)
- 13) Horiuchi, H.: Studies on the Cereal Starches. Part VII. Correlations among the Amylograph Characteristics of Rice Starch and Flour, *Agric. Biol. Chem.*, **31**, 1003-1009 (1967)
- 14) 渋谷直人，鈴木信隆，岩崎哲也：精白米粉末のアミログラフィーに対する内在性 α -アミラーゼの影響，澱粉科学，**30**，284-287 (1983)
- 15) 有坂将美，吉井洋一，谷地田武男：分散性による糯米菓生地糊化度，老化度及び崩壊度の推定，日食工誌，**36**，55-61 (1989)
- 16) 寺元芳子：澱粉の調理性についての研究（第5報）溜菜における澱粉の効用，家政誌，**25**，188-194 (1974)
- 17) 川上 謙，荻原道子：各種調味料の澱粉糊粘度に及ぼす影響，家政誌，**9**，175-181 (1958)
- 18) 檜作 進：澱粉粒の水和，膨潤および糊化，『澱粉科学ハンドブック』（二国二郎監修，中村道德，鈴木繁男編），朝倉書店，東京，34-39 (1979)
- 19) Zobel, H. F.: Gelatinization of starch and mechanical properties of starch paste. in *Starch: Chemistry and Technology*, 2nd ed. (ed. by Whistler, R. L., BeMiller, J. N., and Paschall, E. F.), Academic Press, London, 285-309 (1984)
- 20) Ring, S. G.: Some Studies on Starch Gelation, *Starch/Stärke*, **3**, 80-83 (1985)
- 21) Miles, M. J., Morris, V. J., and Ring, S. G.: Gelation of Amylose, *Carbohydr. Res.*, **135**, 257-269 (1985)
- 22) Tsai, M. L., Li, C. F., and Yili, C.: Effect of Granular Structures on the Pasting Behavior of Starches, *Cereal Chem.*, **74**, 750-757 (1997)
- 23) 斎藤昭三，馬場 操，佐藤ヨシイ：米飯の物理性に関する研究 第2報 物理性を異にする米飯の組織の変化，新潟県食品研究所報告，**7**，14-20 (1961)
- 24) 檜作 進：結晶化度と分子の結晶性，『澱粉科学ハンドブック』（二国二郎監修，中村道德，鈴木繁男編），朝倉書店，東京，32-34 (1979)
- 25) 檜作 進：老化と結晶化，『澱粉科学ハンドブック』（二国二郎監修，中村道德，鈴木繁男編），朝倉書店，東京，39-40 (1979)
- 26) Schoch, T. J.: Starch in Bakery Products, *Baker's Digest*, **39**, 48-57 (1965)
- 27) Miles, M. J., Morris, V. J., Orford, P. D., and Ring, S. G.: The Roles of Amylose and Amylopectin in the Gelatinization and Retrogradation of Starch, *Carbohydr. Res.*, **135**, 271-281 (1985)