

炊飯とでんぷんの老化

檜 作 進*

1. はじめに

炊飯後に米飯の味が時間とともに悪くなるのは米飯の主成分であるでんぷんが老化 (Retrogradation, β 化ともいう) するのが主因であると考えられている。米飯の味を構成する本体はまだよく知られていないが、味、匂いなどの化学的な成分の調和の他に、谷ら¹⁾の研究によると、物理的な要素一たとえば、米飯の粘性、弾性一が重要であるといわれている。味や匂いの成分といったものは主に低分子の物質によるものだが、物理的な要素は主に高分子物質の役割である。米飯の物理的な要素は米の主成分であるでんぷんの物性に大きく依存することは確かなことであろう。米にはでんぷんの他に6~7%の蛋白質や1%以下の細胞壁を構成する繊維素類を含んでいる。これら高分子物質も物理的な要素に大いに寄与していることは理解できるが、問題は複雑で現在のところ未知の面が多い。食品中のでんぷんについては糊化と老化が栄養上からも、加工、品質の上からも根本問題である。ここでは老化を中心に炊飯を考えてみたい。

Retrogradation (老化, 戻り, β 化) という言葉を最初に使ったのは Maquenne であるといわれる。すでに1903~1905年にでんぷんの老化に関する多数の研究を行い、種々の現象を観察している²⁾。老化は糊になったでんぷんが天然でんぷんと同じように水に溶けない、麦芽アミラーゼで消化され難い状態に戻ったことの意味に用いられた。この老化の意味に明らかな根拠を示したのが Katz である。よく知られているように彼は当時の最新の技術であったX線回折法を用いて、糊化によって天然の結晶状態 (β でんぷん) から異った糊化状態 (α でんぷん) に変化し、老化すると天然の β でんぷんの構造に戻ることを証明した。同時にパンの製造と保存中のでんぷんの変化が $\alpha \rightleftharpoons \beta$ の相互変化であることを明らかにした³⁾。この研究は今日まで高く評価されている。

米飯について最初に詳しい研究をしたのは桜田らである。彼らは Katz らと同じ手法を用いて炊飯や米飯の保

存中の米でんぷんについて1903~1935年に数々の基本的な研究を発表している⁴⁾。これらは貴重なもので本文に入る前にここにその内容を簡単に紹介しておきたい。すなわち、米は炊飯によって β でんぷんが α でんぷんとなり、米飯は経日変化によって α でんぷんが β でんぷんになること。精白米を炊飯するとき、 $\beta \rightarrow \alpha$ の転移には十分な温度が必要で、65°C では十数時間を要するが、98°C では20~30分で十分であること。水分の多い程糊化が速く、炊飯前の予備浸水が糊化を促進すること。精白度の高い米は低い温度で糊化すること。ジャスターゼによる消化の難易とX線回折像の変化が同じ傾向を示すこと。米飯の老化は温度が低い程速いが、-10°C で凍結するとほとんど起らないこと。米飯を急速に脱水すると α でんぷんのまま保存できるが、水があると老化をさけることは困難で、従って米飯の鐘詰をつくることは難しいこと、などが述べられている。

米飯の老化を左右するものは米の種類、品質が同じであれば、炊飯方法と保存条件であろう。

2. 炊飯法⁵⁾ について

適切な炊飯が行われずにでんぷんの糊化が十分でないとは老化は速かである。でんぷんは多量の水と長時間加熱する程分子が分散されて十分糊化される。しかし、これでは味のよい米飯にならない。日本の米飯はどちらかといえば、でんぷんを均一に十分糊化するに必要で十分な少量の水を使用してたくみに炊飯されているように思われる。でんぷんは水分が30%以下では均一に糊化することは困難である。米のように細胞中にぎっしりと蛋白質などにつつまれて存在するでんぷんでは膨潤が抑制されているために更に多量の水が必要である。精白米を炊飯するのに適当な水の量は米の量の約1.5倍であるといわれる。味よく炊飯された米飯の水分は63%前後である。米の水分が14%位であるから米は炊飯によって加水した水をほぼ全量 (90%位) 吸収するわけである。

予備浸水 米を十分に予備浸水しないで炊飯するとしんのある米飯ができやすい。これは米の内部の水分の不

* 鹿児島大学農学部

足のために米の中心部のでんぷんが糊化され難いからである。米の外側は十分な水があり、かつ温度上昇が速い、従ってまず糊化する。糊化すると澱粉粒は周囲から水を奪って膨潤するが、この時、外部だけでなく、内部にある自由水—これは内部のでんぷんが糊化するのに必要な水分—をも奪うことになる。更に、糊化しただんぷん層は水の通過を妨げる事と重なり合って、内部のでんぷんの糊化は困難になるのである。従って炊飯時には米の内部まででんぷんを十分糊化するにたる水がなくてはならない。すると、米の内部にどの位の水分があればよいか、確かな実験的な根拠はないようだが、少なくとも35%位の水分は必要なことのように思われる。この水分量は水分14%の米が重量の32.5%の水分を吸収した量にあたる。従って、炊飯前に米は重量の33%の水を吸収していることが必要なのかという事になるが、そんなに吸収する必要はない。その理由は、米の吸水は温度によって非常に高められるので、炊飯中にでんぷんの糊化温度に達するまでの間に急速に吸水するからである。米を20°Cの水に浸すと、2時間で自重量の20~30%の水を吸う。この吸水の速度は初期に非常に速やかであり、30分で2時間の吸水量の約65%位、すなわち、自重量の13~20%の水を吸収するわけである。この位の水分が炊飯前の米の中に含まれると、炊飯をはじめでんぷんが糊化をはじめ65°C前後まで温度が上昇する間に糊化に必要な水分が米の中心部まで供給されるものと考えられる。従って炊飯前30分の浸水が望まれる理由が理解されるだろう。夏と冬では水温に20°C位の差がある。従って冬期の予備浸水は夏期のほぼ2倍の時間が必要であろう。もし予備浸水する時間がなければ、炊飯初期に弱く加熱してでんぷんの糊化温度である65°Cに達する時間を延長するか、温水につけるとよい。

米の内部に十分に水が供給されずに炊飯すると、米の中心部は糊化が悪く、全体として不均一に糊化されており、炊飯直後の暖かいときはさほどでなくとも冷飯になると固いしんができる。これは米の内部の糊化が悪いことと、水の分布が均一でなく、内部が少ないために、米の中心部の老化が著しく速いからである。

電子レンジを使って炊飯すると、電気炊飯器を用いるよりもずっと短時間に米飯ができる⁶⁾。炊飯直後の米飯は何れの炊飯法によっても α 化度（グルコアミラーゼ法⁷⁾）、官能検査ともにほとんど差がみられなかったが、保存中（5°C）のでんぷんの老化の速さに著しい差がみられ、電子レンジを用いると、老化の速い米飯ができる。この理由の一つは、たとえば、 α 化度の測定値が同じくほぼ100%を示しても、両者の米飯中のでんぷんの分

子の乱れに差があるためではないかと考えている。両者の米飯の水分は電子レンジの炊飯が59%、電気炊飯器の場合が61%とわずかであるが、電子レンジの方が低かった。何れの場合も30分の水浸後（水温13~15°C）で炊飯したが、電子レンジの場合、電気炊飯器よりも遙かに温度の上昇が速かなためにでんぷんが糊化温度に達した時の米の水分が電気炊飯器の場合よりも少なく、特に米の中心部に水の不足があったのではないかと推測される。この水分の不足が糊化を悪くし、著るしく老化を速める主因ではなかったかと思われる。この推測が当たっているとすると、電子レンジの炊飯の欠点も改善することができるだろう。今後検討したいと思っている。

洗米 現在市販の米では糠の分離が十分でなく、洗米が必要である。念をいれて洗米しないとおいしい米飯ができないといわれる。糠臭が食味を悪くするのが大きな原因であるが、その他にでんぷんの糊化と老化の上からも理のあることである。糠には蛋白質、脂質などの成分の他に無機質を多く含んでいる。米の外層部ほど無機物を多く含んでいる。無機質の中ではP, K, Mgが多い。これらはでんぷんの糊化膨潤を抑制する作用があり、老化を促進する。私達は種々の植物の抽出液についてでんぷんの老化に及ぼす影響をしらべたことがある⁸⁾。結果は何れの抽出液（米は用いなかったが）も対象の水の場合に比較して著るしく老化沈殿を促進させることがみとめられた。抽出液を稀釈すると、この老化促進作用は弱くなる。この抽出液の作用は他の実験結果と合せて、無機物によるものと考えている。使用した抽出液は加熱処理して大部分の蛋白質を除いたものであり、更に脂質を除いても作用に差はない。又、事実、塩類溶液で同じ作用がみられるのである。時間をかけて丁寧に水洗すると、米中のこれらの無機物はかなり溶出されるものと思われる。水溶性のビタミンの損失が大きいことはよく知られていることである。従って、水洗に時間をかけると、ビタミン類の補給を考える必要がある。

加熱 炊飯の要領として、初めはゆっくり加熱する方がよいといわれる。これは米のでんぷんが糊化するまでに必要な水分も吸収して十分糊化させる下地をこしらえることに役立つことはすでに述べたが、その他に初期の加熱が大きな影響を与えるものとして炊飯中の化学変化がある。米は種々の酵素活性を保持しており、多量の水が供給され、温度が高められると活潑に働くようになる。炊飯中の酵素作用による化学変化については余り研究されていないようだが、でんぷんはいくらか炊飯中にデキストリンや還元糖に分解されることがみとめられる。アミラーゼによるこのでんぷんの変化は米飯の食味の上か

炊飯とでんぷんの老化

らも老化の点からも望ましい変化と推測されている。初期の加熱が強いと、温度上昇がすみやかでこの酵素が有効に働かないことになる。実際に、電子レンジで炊飯すると、温度上昇が速いために米飯中のデキストリンや糖の量が電気炊飯器を使用した時より少ない。電子レンジで炊飯する時に α -アミラーゼを添加すると、この欠点を補い、老化性も改善することができる。

炊飯時にアミラーゼを加えることは外米の炊飯特性を改善するために高岡ら⁹⁾がはじめた方法で、外米の固いミセルを弱めるのに役立っているといわれる。主に米でんぷんが糊化をはじめた時に作用し、糊化を促進するのであろう。しかし、この作用は米の内部まで及ぶことは困難であり、主に米の外層に作用して、糊化でんぷん層に液化的に働き、米の内部への水の浸入をよくし、糊化を促進するものと思われる。最近、豊島ら¹⁰⁾はアミラーゼと細胞壁溶解酵素の併用が一層効果のあることを報告し、外から添加した酵素は主に米の外側に作用すると述べている。

米の温度が70~80°C 附近まで加熱されると、以後はほとんど働かなくなる。従って、十分にでんぷんを糊化させるために強く加熱する方がよい。強く加熱することによって米が激しく攪拌され、均一に糊化が進むことになる。70~80°C 附近で火力が衰え、米の温度が低下するようなことが起きると、その後は強く加熱をつづけてもはやでんぷんを完全に糊化することは困難であろう。当然、食味が悪く、老化しやすい米飯ができる。この原因は、糊化が完全でないにも拘らず温度が低下するために速かに老化が起り、かつ比較的高温で老化するために強い水素結合ができるもので、主にアミロース分子が変化に関与しているものと考えられる。でんぷん質食品には共通した問題であろう。

加熱直後の10~15分の蒸らしは炊飯の必要条件になっている。この間に米飯中の水分の分布が調節され、炊飯後に米の周囲に残存する水が米の内部に移動し、水分の均一化に役立っている。これは老化を遅らせることに有効である。

3. 保存について

でんぷんの老化は初期に進み、しだいにその速度が遅くなるものである。適度の水分を含んだ α -でんぷんを室温におくと、1時間以内にもかなり老化が進むものである¹¹⁾。保存時の米飯の老化に直接影響するのは温度と水分である。

温度 0~4°C 附近の温度では最も老化が速いといわれている。私達が種々のでんぷんについて老化に対する温度特性を調べた結果では、ほぼ60°C 以下で老化が起

こり、温度が0°C に近づく程速かになる傾向があった¹¹⁾。米飯についても同様な傾向が古くからみとめられている。従って米飯の老化を防ぐには60°C 以上の温度で保存すれば最も効果がある。最近、75°C に保温できるジャーが市販されているときく。これは細菌の汚染や老化の防止上重宝なものであろう。冬期に、又、冷蔵庫中で宵越しした米飯はかなり老化が進んでいるものである。

0°C 附近では老化が非常に速いであるが、更に温度を下げて-10~-20°C に凍結すると老化はほとんど起らない。これは他のでんぷん質食品についてもいえることで、水が結晶してでんぷん分子が固定されるからである。従って、速かに温度を下げて凍結し、必要に応じて速かに解凍すると、常に新鮮な α 化の状態での米飯を保存することができる。電子レンジとディープフリーザーが一般家庭に普及すると、冷凍米飯が家庭に配達されるようになるかもしれない。

水分 米飯では水分が減少する程老化が加速される。従って、米飯の保存には水分の損失を防ぐような工夫が望まれる。でんぷんは水分が30~40%が最も老化しやすく、更に乾燥すると老化が遅くなる。水分が約15%以下の乾燥状態になるともはや老化は起らない。この原理にもとづいて α 化米が製造されている。これは炊飯後に高温で急速に脱水したもので、水又は温水を加えると吸水して米飯にもどる。登山や、救急食品として重宝なものである。

4. 米の品質¹²⁾

米のでんぷんのアミロース含量の高いもの程、老化しやすい傾向がみとめられている。アミロース含量の低い米は流動性に富み、食味の上からも好ましいといわれる。日本の米のでんぷんのアミロース含量は17~22%の範囲にあり、東南アジアの米は26%程度のものが多く、中には30%を越すものもある。アミロース含量の低い米は糊の粘度が高く、流動性であることから粘性型、アミロース含量の高い米は、糊の弾性が大きい為に弾性型ともいわれる。

米には、主に日本海側でとれる軟質米と、太平洋側でとれる硬質米といわれるものがある。軟質米は粒内部の細胞の充実が十分でなく、扁平な細胞が多くみられ、炊飯によって細胞が崩壊しやすい、硬質米は内部の細胞まで充実しているため軟質米より十分な予備浸水が必要のように思われる。

新米と古米の相違は色々あげられるが、大切なことは新米の細胞の方が活潑な生活機能(酵素活性)をもっていることである。新米の吸水が速くて古米が遅いのは、古米では細胞膜が強くなっているといわれるが、主に本

来の膜の機能が減退しているによるものと考えられる。又、吸水率が悪いのは、古米ではでんぷん分子相互が強く結合しているともいわれている。長期間の保存中に分子が強く会合することはあり得ることである。従って糊化し難く、老化しやすいでんぷんに変化していると考えてよいであろう。古米は予備浸水の時間を長くする必要があるのである。古米では中性脂肪の一部が遊離脂肪酸に変化しており、これが古米臭の原因になっているといわれるが、古米の吸水率の悪化や糊化を妨げることにもつながっているものと思われる。古米ではアミラーゼ活性がかなり低下しており、食味や、老化性の上からも好ましくないことである。

つぎに、根本問題である老化の機構や老化でんぷんについてふれたい。

5. 老化の機構

老化はどうして起るのか。十分に糊化されたでんぷんと多量の水からなる系をモデルに考えてみたい。高温の糊ではでんぷん分子は十分に水和して分散しているといわれる。しかし、100°Cに近い高温では水素結合は不安定なために、でんぷん分子が高度に水和しているとは考え難い。実際、水分子の水素結合は高温では不安定で、水素結合の形成率は高温ほど低い。従って、でんぷん分子が水和している層も薄いであろう。また、同様に、水分子とでんぷん分子の間の水素結合の形成率の低いことが推測されるのである。無論でんぷん分子が全く水和していないというのではなく、水和度が低いということである。そして、水素結合が少なく、分子会合度が低く、身軽な水分子が、熱運動で活潑にでんぷん分子の間を運動し、でんぷん分子を分散させているものと思われる。水素結合は温度が低くなると安定になり低温程水素結合の形成率は増加し、でんぷん分子の水和度が高くなるのであろう。従って、水素結合は水分子間、でんぷん分子間、又はでんぷん分子と水分子との間で安定し、ゲルを形成するものと考えられる。次いでこの水素結合がより安定な形に変化し、水分子とでんぷん分子の分離が起り、でんぷん分子は相互の間や、分子間に水分子を1分子程度はさんで会合し、全体として疎水性をまし、沈澱や離漿現象をおこす。これが老化である。すると、どんなしくみで水分子とでんぷん分子が分離していくのだろうか。これはでんぷん分子の間の水素結合が強いためにでんぷん分子が主導的に会合していくのが原因だと考えられているが、筆者はむしろ水分子が分離するのが主体であると考えている。その理由は、水分子の水素結合は数が増す程に安定化するために自動触媒的に水素結合がふえ、大きな塊(房, cluster)を作り、分離していく傾向があ

るからである。

6. 老化でんぷん

老化でんぷんは生でんぷんと α -でんぷんの間にあって、極限まで老化すると、生でんぷんと同じ状態のものになると理解されている。これは老化でんぷんが老化の進行とともに生でんぷんと同じ結晶構造を回復することと、生でんぷんのように消化酵素で分解され難くなることにもとづいている。しかし、他の面では老化でんぷんと天然でんぷんが相違することがある。たとえば、老化でんぷんではアミロース分子が強固な結合状態にあって、熱水抽出すると、アミロペクチン分子の方が溶出されやすい。しかし、天然でんぷんでは熱水抽出すると、アミロース成分が優先的に抽出される。アミロース分子のみが老化すると、熱水にも溶けない状態のものになる。ところが、天然のでんぷん粒では、アミロース分子がどんな状態で存在するのか明らかでないが、熱水で抽出されるのである。従って、老化でんぷんは再糊化に関しては天然のものとかかなり違ったものと考えた方がよいであろう。糊化と老化の条件によって、ミクロにみた場合、老化でんぷんの構造は種々変化があるものと思われる。高温で老化したでんぷん程強い水素結合ができていて、再糊化が困難なものになっている。冷蔵中では老化は速いが、老化でんぷんは比較的再糊化されやすい。

7. おわりに

この稿の執筆中に昔のことが思い出された。大きな釜で炊いた米飯の味のよいことも理解され、また、木製の櫃が使われたことも、保温の点から老化を抑制することに役立ったであろう。冬にはこの櫃をさらに藁で作ったふごの中に入れて保温に一層気を配ったものである。現在の電気(ガス)炊飯器は便利にはできているが、合理的な炊飯という点からいえば改善の余地が多いように思われる。エレクトロニクスの発達した現在、より合理的にコントロールされた炊飯器が作られてよいのではないだろうか。

参考文献

- 1) 谷達雄・吉川誠次・竹生新治郎・堀内久弥・遠藤勲・柳瀬肇：栄養と食糧 **22**, 16 (1969)
- 2) L. Maquenne : Compt. rend. **137**, 88, 797, 1266 (1903); **138**, 49, 213, 375 (1904)
- 3) J. R. Katz らのでんぷんに関する研究は1930年代の始めに数十報 Z. phys. Chem. A に発表されている。
- 4) 桜田一郎・淵野桂六：理研彙報, **12**, 761(1933); 北野登志雄：同上 **13**, 235(1934); 桜田一郎・北

炊飯とでんぷんの老化

- 野登志雄・淵野桂六：同上 14, 361 (1935)；桜田一郎・北野登志雄・松下由太郎：同上 14, 1127 (1935)；桜田一郎・淵野桂六：同上 14, 1144 (1935)；桜田一郎・松下由太郎：同上 15, 787 (1936)；桜田一郎・北野登志雄・松下由太郎：同上 15, 791, 796 (1936)
- 5) 松元文子：調理科学 3, 68 (1970) に「炊飯要領と飯の食味」と題して詳しい総説がある。
- 6) 鈴木綾子・堀越フサエ・檜作進・二国二郎：家政誌 18, 84 (1967)
- 7) 外山忠男・檜作進・二国二郎：澁工 13, 69 (1966)
- 8) 鈴木綾子・檜作進・二国二郎：農化 43, 177 (1969)
- 9) 高岡研一・藤本園子：醸酵工学 34, 342 (1956)
- 10) 豊島治男・奥田和子・堀千恵子：調理科学 3, 86 (1970)
- 11) 檜作進・伊藤恵子：農芸化学会昭45年大会(福岡)講演要旨集 p. 258 (1970)
- 12) 農林省食糧研究所，食糧技術普及シリーズ第7号，米の品質と貯蔵利用 (1963)

新

刊

紹

介

細谷憲政著 「栄養学実験」

(A5判 228 ページ 定価 880 円 朝倉書店発行)

◆著者は栄養学というものを chemical physiology の観点からとらえ，新しい見方で栄養学の実験書の編集を意図された。このため従来の栄養学実験書に見られない広範囲な内容を含み，その一つ一つを解りやすく解説している。特に従来の実験書に見られなかった調理の化学の項を加え，「穀類についての実験」「卵の調理形態による消化率」「大根についての実験」「米の

調理器具による調理時の影響」等調理科学的な実験例を示し，栄養と調理の関係を栄養科学者に身近な問題として提示していることは興味ある点であろう。

◆ただ，全体として広範囲な内容を一書にまとめるための無理があり，将来さらに加筆され大きな実験書として集大成されることを希望する。

(福場)