

近赤外スペクトルによる 道明寺粉デンプンの糊化・老化現象の観察

An Investigation of Gelatinized and Retrograded Domyoji Starch
by NIR Spectroscopy

近藤 みゆき
Miyuki KONDO

近赤外分光法を用いて、道明寺粉デンプンの糊化・老化による分子構造の変化を調べた。加熱過程における近赤外スペクトルの変化の検討からは、加熱時間の増加にともない 4770cm^{-1} にみられるデンプン由来のOH基に関連するバンド強度が弱くなる様子が観察された。これは、アミロペクチン分子の水和状態が道明寺粉の糊化とともに変化したためと考えられる。一方、十分に糊化した道明寺粉の冷却過程ではスペクトル変化は観察されず、アミロペクチンの老化が進んでいないことが示された。

The molecular structure of gelatinized and retrograded Domyoji starch was investigated by means of the near-infrared spectroscopy. The intensity of a band at 4770cm^{-1} , assigned to combination of OH stretching and bending modes of the amylopectin molecule in starch, decreased with respect to the heating time, indicating that the hydration structure of amylopectin molecule was changed by gelatinization of Domyoji starch. The obtained spectra of Domyoji starch in cooling process until 180 minutes after gelatinization were almost identical each other. This result suggests that the retrogression of amylopectin did not proceed.

キーワード：近赤外分光法、アミロペクチン、糊化、老化、道明寺粉
near-infrared spectroscopy, amylopectin, gelatinization, retrogression,
Domyoji starch

1. はじめに

道明寺粉は、水洗いしたもち米を水に浸し、蒸した後乾燥させた保存食、乾飯（ほししい略して糰）を適当な大きさの粒状に粗挽きしたものである。和菓子原料として桜餅（関西風）や萩のもちなどに使われている。糰飯としては、当初は携帯食・非常食であり、すでに「古

事記」にも記録が見える。また、平安時代の「伊勢物語」にも、三河の国八橋のほとり¹⁾で在原業平が乾飯を食べる場面がある。大阪の藤井寺にある道明寺という寺で最初に作られたとしてこの名前がついている^{1,2)}。道明寺粉は α 化米であるが、水分を加えて加熱する必要がある。また、同じもち米の加工（ α 化）品であるモ

チと比べると、形状や水分を加えなくては食味できない点で異なる。

近年、近赤外分光法が迅速な非破壊分析法として注目されている³⁾。近赤外分光法は、物質分子による近赤外光（波数域12500~4000 cm^{-1} ）の吸収に基づく分光法であり、紫外・可視分光法などで通常用いられる透過測定に加え、透過反射、拡散反射法などの測定法が多く用いられる。特徴は、第一に試料を損傷せずあるがままの状態での分析ができ、多成分の同時定量が可能であるということである。第二に赤外領域に比べ、水の吸収強度がかなり弱くなる。一般に赤外領域に観察される基準振動の倍音や結合音の吸収がよく近赤外域によくあらわれるが、水素を含む官能基に帰属される吸収がよく観察される。それゆえ近赤外分光法は、分子構造の評価に適している。

デンプンの糊化老化は調理過程では判断しにくい。近赤外分光法により糊化状態を迅速に判断することができれば、デンプンの適切な調理方法を捕らえるのに大変有効である。

本研究では、道明寺粉の電子レンジ加熱における近赤外および赤外吸収スペクトル変化を観察し、糊化・老化状態でのデンプンの構造変化との関係を検討し

た。

2. 実験方法

道明寺粉は、市販の国産もち米100%（山本貢資商店製造）のものを使用した。陶器製の容器に道明寺粉50gと水75mlを入れスプーンで軽く混ぜた後、ポリエチレン製ラップフィルムをして電子レンジ（三菱 RO-SZ23;500W）で一定時間加熱した。加熱後試料の一部（5粒）を2枚のガラス製スライドグラスで薄く挟み込んだものを近赤外用試料とし、室温状態（24 $^{\circ}\text{C}$ ）で透過法にてスペクトルを測定した。分光器は、Perkin Elmer 製 System2000NIR を用い、波数域15000~4000 cm^{-1} 分解能4 cm^{-1} 積算回数10回で測定した。

3. 結果・考察

3-1 加熱時間によるスペクトル変化

図1は、電子レンジによる加熱時間を60~240秒の間で変化させたときに得られた近赤外吸収スペクトルを比較したものである。水分子に帰属される吸収ピークが5156 cm^{-1} や6915 cm^{-1} 付近などにみられるほか、4770 cm^{-1} および5590 cm^{-1} にデンプンに由来する吸収が観察された。得られたスペクトルを比較してみると、

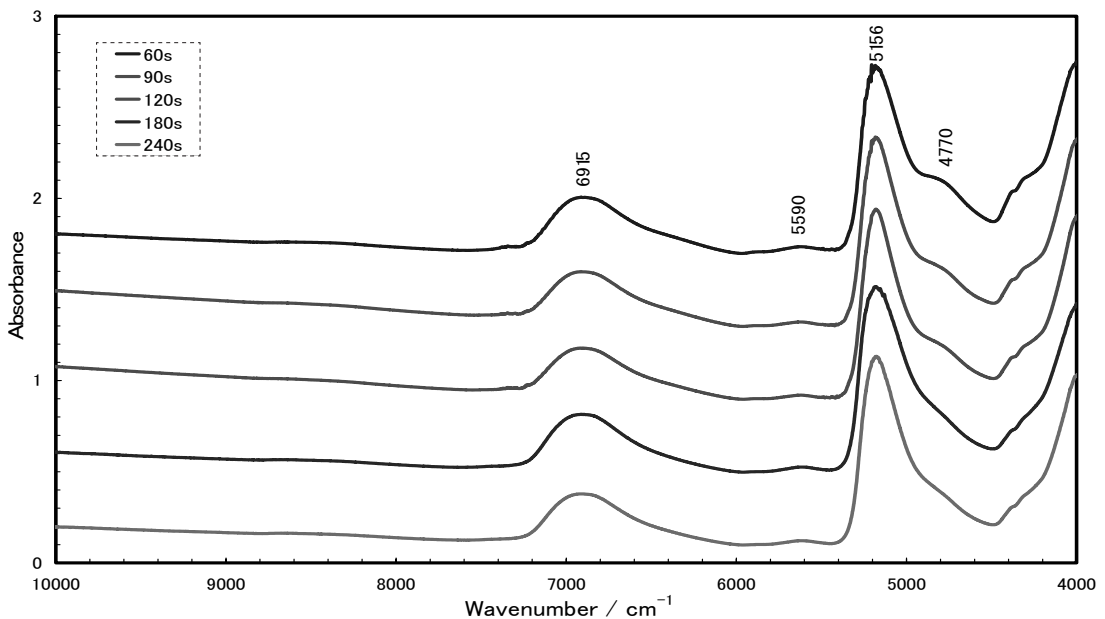


図1 電子レンジで60~240秒加熱したあとの道明寺粉の近赤外吸収スペクトル

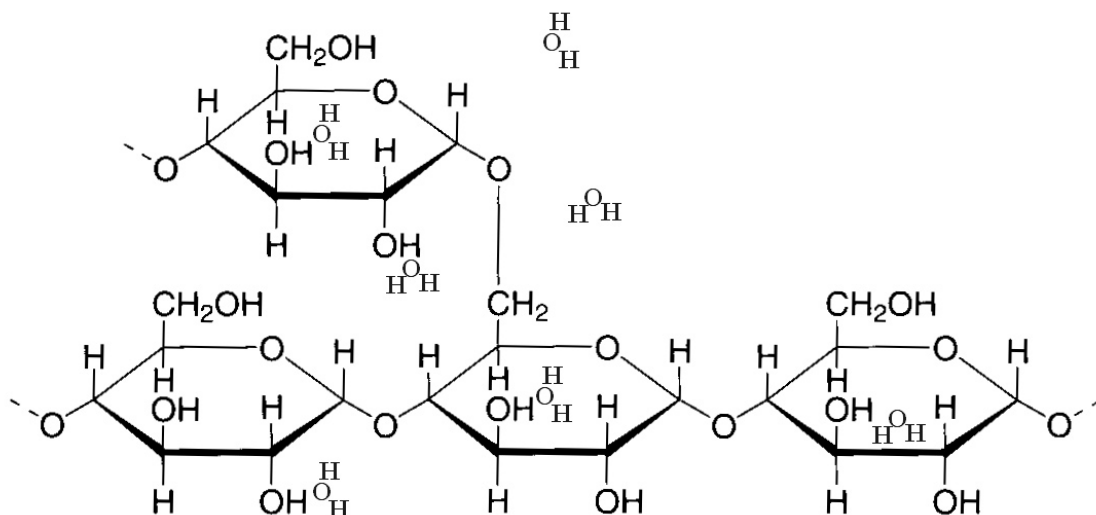


図2 アミロペクチンの水和状態の模式図

加熱時間の増加にともなって、後者2つのバンド強度が減少しブロードニングしている。4770 cm^{-1} のバンドはアミロペクチン分子のOH基の伸縮と変角振動の結合音に帰属され、この強度が変化していることから、糊化が進むことにより吸着水の水素結合が増したと考えられる。

寺澤らは^{4,5)}、小麦デンプンを用いて加熱温度を変えることにより糊化度が異なる試料の近赤外および赤外スペクトルの関係を調べた。これによると、でんぷんに帰属するスペクトルを4780, 4380, 4310, 4020 cm^{-1} とし、デンプン分子のOH基と水分子の水素結合がスペクトルの変化と強く関連しているとしている。また、加熱温度を上げることにより糊化度が上昇し水由来のバンドの吸光度は低下する。これは、水分子がデンプンのOH基と水素結合し、遊離した水分子の相対量が減少していることを示している。寺澤らの用いた小麦デンプンはアミロースの含量が25%であるのに対し、もち米である道明寺粉はアミロペクチン100%であることから、観察された吸収バンドに違いがみられたと考えられる。このように、道明寺粉を用いてその加熱時間を変化させたスペクトル変化から、糊化が進むにつれてデンプンのOH基と水分子との水素結合の変化を推測することができた。今回の近赤外

スペクトルの測定結果から考えられる、水和しているアミロペクチンの模式図を図2に示す。

3-2 加熱糊化後の経時的なスペクトル変化

道明寺粉と水を180秒間レンジ加熱したのちに10分間蒸らした試料を用い、室温状態(24 $^{\circ}\text{C}$)で10~180分間が経過した際の近赤外スペクトルの変化を測定した結果を図3に示す。

得られたスペクトルを比較すると、水に帰属される5156 cm^{-1} や6915 cm^{-1} 付近の吸収バンドは、経時変化に伴いわずかに減少することが観察された。これらの水由来のバンドの強度変化は、糊化後の冷却により自由水が若干減少したことによると考えられる。

一方、4770 cm^{-1} および5590 cm^{-1} のデンプン由来のピーク強度は変化しなかった。したがって、加熱後180分経過した近赤外スペクトルからは、アミロペクチンの老化は確認できなかった。澱粉科学ハンドブック⁶⁾によると、「デンプンの老化に関係するのはデンプン成分のうちアミロースであり、アミロースを含まないモチ米デンプンは非常に低温安定性にすぐれている」とある。道明寺粉はもち米から精製されたものであるため、近赤外スペクトル変化がみられないのは、道明寺粉の低温安定性を示していると考えられる。

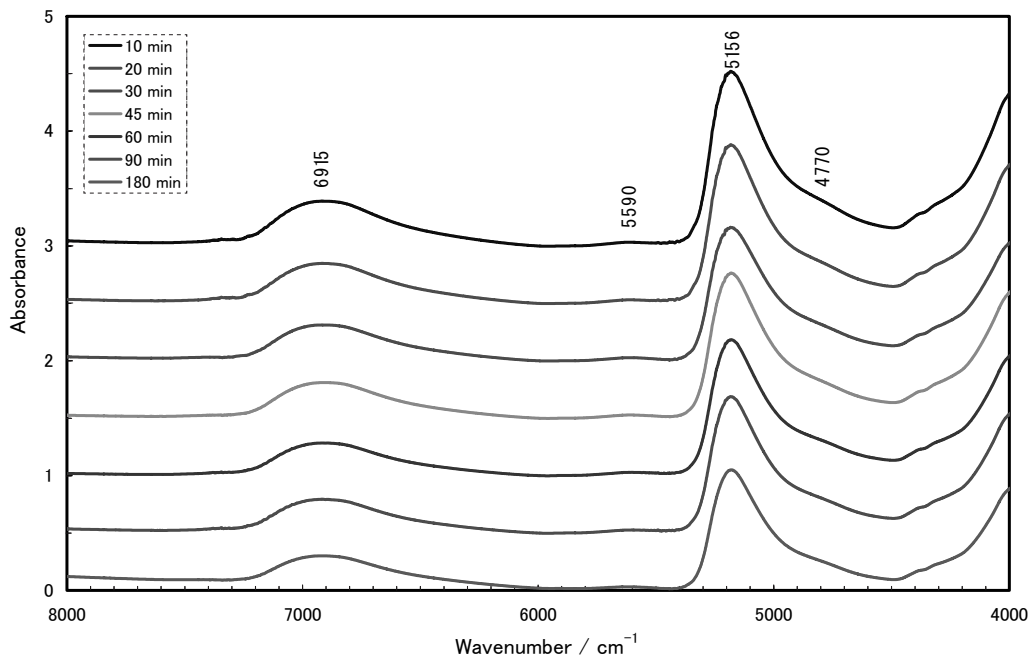


図3 道明寺粉の加熱冷却後のスペクトルの変化

4. まとめ

道明寺粉を加熱する際の、食味可能な状態になるまでのでんぷんの分子構造の変化を、近赤外スペクトルの変化として観察し、水和状態の変化として明らかにした。このように、近赤外分光法が、加熱等の調理操作による食品の分子構造の変化を捉えるのに有効であることが示された。

5. 謝辞

本稿執筆にあたり、ご指導いただきました名古屋市立大学大学院システム自然科学研究科片山詔久先生に深く感謝いたします。

文献

- 1) 桜井芳人編, 総合食品辞典, 同文書院, 646-647 (1993).
- 2) お米の七変化—こんなにたくさんの米粉;
http://www.ruralnet.or.jp/syokunou/200403/03_kome.html
- 3) 近藤みゆき, 近赤外分光法による食品の化学的分析, 名古屋文理大学短期大学部紀要7号, 23-28

(2007).

- 4) 寺澤洋子, 宮澤光博, 河野澄夫, 前川孝昭, 近赤外および赤外分光法を用いた糊化デンプンの定量法の開発, 第19回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 162-163 (2003).
- 5) 寺澤洋子, 宮澤光博, 河野澄夫, 前川孝昭, NIR分光法を用いたデンプンの温度変化による水和状態の解析, 第20回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 142-143 (2004).
- 6) 二国二郎監, 澱粉ハンドブック, 朝倉書店, 534-536 (1976).