

高アミロース米ゲルの添加による
魚肉すり身加熱ゲルの物性制御

2017年1月

北 條 健 一

高アミロース米ゲルの添加による 魚肉すり身加熱ゲルの物性制御

筑波大学大学院

生命環境科学研究科

国際地縁技術開発科学専攻

博士（農学）学位論文

北條 健一

論文概要

高アミロース米ゲルの添加による魚肉すり身加熱ゲルの物性制御

生命環境科学研究科

国際地縁技術開発科学専攻

北條 健一

米ゲル（米ゲル）は、高アミロース米を炊飯し、高速でせん断、攪拌する「ダイレクトゲル転換技術」により得られ、原料米の品種や加水、攪拌条件を調整することで幅広い物性制御が可能な食品素材である。現在、米ゲルの物理的特性に関する研究が農研機構食品部門のほか大学、研究機関などで、また、2次加工品の開発、検討が複数の民間企業で進められている。著者は、この米ゲルを水産ねり製品に応用し、新たな質感、物性的特徴を持った製品を開発するための物性制御技術を開発するとともに、原材料素材としての経時的物性変化の特徴を把握することを目的として本研究を実施した。

本論文は6章で構成される。第1章「緒論」では、著者は現状分析として、日本の食生活の変化と水産加工品、米の現状について述べるとともに、水産ねり製品の概要として水産ねり製品の製造原理、でん粉添加、油添加の影響について、参考文献を掲げながら既存水産食品の加工技術に関して記載した。

第2章「米のダイレクトゲル転換と食品への応用」では、著者は先ずでん粉の構造と糊化、老化などの性質について解説した後、米のダイレクトゲル転換法の概要と既往研究にもとづき、米ゲルの基本的な性質ならびに食品加工への応用について概略を示した。さらに、米を原料とするその他の加工素材（あるいは副原料、添加物）として、米粉、米ペースト、米ピューレについてその性質と現在までに発表されているそれらの応用展開について記した。

第3章「米ゲル添加によるすり身加熱ゲルの物性への影響」では、著者は、魚肉すり身に米ゲル、または油で乳化させた米ゲル(以下、乳化米ゲル)を添加した場合の加熱ゲルの物性変化について検討した。その結果、乳化米ゲルをすり身に添加・混合することで、直加熱ゲル、2段加熱ゲルともに米ゲル単体を添加するよりも高い破断荷重・破断歪みになり、特に2段加熱ゲルでは従来のカマボコゲルと異なる独特の物性を持ったゲルを形成することを明らかにし、その詳細について考察を行った。

第4章「米ゲルの経時変化抑制」では、著者は、米ゲル、乳化米ゲルの食品素材としての保存性をそれぞれの物性の経時変化から検討した。米ゲル、乳化米ゲルを冷蔵(4℃)、冷凍(-20℃)条件下で保管し、ゲル作成後1日目、7日目、14日目での物性の経時的な変化を、動的粘弾性測定装置により測定し、比較・検討した。その結果、低加水条件(1.5倍加水ま

たは 1.5 倍(油+水)配合)での冷蔵および冷凍区分、高加水条件(4 倍加水配合または 4 倍(油+水)配合)の冷蔵区分で E^* 、 $\tan \delta$ とともに乳化米ゲルの方が米ゲルと比較して経時的な変化の割合が小さくなった。この結果から米ゲルを乳化させることによって経時的な物性変化を抑制する効果が示唆された。

第 5 章 「米ゲル添加によるすり身加熱ゲルの物性変化と微細構造」では、著者は、第 3 章での検討で認められた乳化米ゲル添加による特徴的な物性が何に起因しているのかを明らかにすることを目的として、米ゲル添加区分、乳化米ゲル添加区分の試料を共焦点レーザー走査型顕微鏡 (CLSM) を用いて微細構造を観察、検討した。その結果、両添加区分ともすり身リッチな相と米ゲルリッチな相の両方が連続相(マトリクス)として存在する両連続相構造であること、乳化米ゲル添加区では油の多くがすり身リッチな相の界面付近に分散相である油球として存在し、これがすり身リッチ相(マトリクス)と相互作用する「アクティブフィラー」として働き、米ゲル添加したすり身加熱ゲルよりも高い応力、かつ大きな歪みで破断するゲルになる構造であることを明らかにし、実験結果に対する説明の理論的展開を図った。

第 6 章 「総括」では、著者は、以上の研究成果を纏めるとともに、乳化米ゲルの応用展開として、現在特許出願中である乳化米ゲルを用いての加工食品の試作検討内容について述べ、米ゲルの今後の展望として量産化、産業化の進捗状況について記載した。

以上の検討から、乳化米ゲルは水産ねり製品に独特の物性を与える物性改良材としての有用性ととも、貯蔵中における物性変化が比較的小さいことから産業的利便性も備えており、今後これを用いた新規な水産ねり製品、加工食品を開発できる可能性が示唆された。

目次

	頁
目次	・ ・ ・ ・ i
第 1 章 緒論	・ ・ ・ ・ 1
1. 研究の背景	・ ・ ・ ・ 1
1-1 日本の食生活の変化と水産加工品をめぐる動き	・ ・ ・ ・ 1
1-2 日本の食生活の変化と米をめぐる動き	・ ・ ・ ・ 5
1-3 水産ねり製品の概要	・ ・ ・ ・ 9
1-3-1 水産ねり製品の製造原理	・ ・ ・ ・ 9
1-3-2 水産ねり製品に対するでん粉添加の影響	・ ・ ・ ・ 10
1-3-3 水産ねり製品に対する油添加の影響	・ ・ ・ ・ 11
2. 本研究の目的	・ ・ ・ ・ 13
3. 本論文の構成	・ ・ ・ ・ 14
第 2 章 米のダイレクトゲル転換と食品への応用	・ ・ ・ ・ 15
1. はじめに	・ ・ ・ ・ 15
2. 澱粉の構造	・ ・ ・ ・ 15
2-1 食料としての澱粉	・ ・ ・ ・ 15
2-2 澱粉の構造	・ ・ ・ ・ 17
2-2-1 澱粉粒の形状と成分	・ ・ ・ ・ 17
2-2-2 アミロース、アミロペクチンの構造	・ ・ ・ ・ 19
2-2-3 澱粉の糊化・老化	・ ・ ・ ・ 21

3. 米のダイレクトゲル転換に関する既往研究	26
3-1 ダイレクトゲル転換法の概要	26
3-2 高アミロース米ゲルの物理的特性の変化	27
3-3 高アミロース米ゲルの食品への応用に関する既往研究	32
3-4 米を原料とするその他の加工原料、副原料、添加物	40
3-4-1 米粉	40
1) 粒度	41
2) 粒形態	42
3) 白色度と見掛け容積	43
4) でん粉の損傷度	43
5) 吸水性	43
6) アミログラムの最高粘度	43
7) 加工性（団子加工性）	44
3-4-2 米ペースト	45
1) 粒形態と粒度	45
2) 吸水率	46
3) 加工適性	47
3-4-3 米ピューレ	49
4. 米ゲル形成の機構に関する考察	49
第3章 米ゲル添加によるすり身の物性への影響	52
1. はじめに	52
2. 試料の調製と測定方法	53
2-1 供試材料	53
2-2 乳化米ゲル、米ゲルの調製	54

2-3	各試験区分の摺り上がり身の調製	54
2-4	乳化米ゲル添加すり身乳化物加熱ゲルの調製	57
2-4-1	動的粘弾性測定試料	57
2-4-2	貫入試験用試料	58
2-4-3	【予備試験 1】予備加熱時間の検討	58
1)	実験方法	58
2)	実験結果	59
2-4-4	【予備試験 2】動的粘弾性測定用試料の加熱時間検討	60
2-5	加熱ゲルの動的粘弾性測定	62
2-6	加熱ゲルの貫入試験	62
2-7	統計解析	63
2-8	油滴の粒径分布測定	63
3.	動的粘弾性の測定理論	64
4.	実験結果	65
4-1	動的粘弾性試験, 貫入試験結果の概要と比較	65
4-2	直加熱ゲルの動的粘弾性	66
4-3	直加熱ゲルの貫入試験	68
4-4	2 段加熱ゲルの動的粘弾性	69
4-5	2 段加熱ゲルの貫入試験	70
4-6	油滴の粒径分布測定	71
5.	考察	73
第 4 章	米ゲルの経時変化抑制	77
1.	はじめに	77
2.	供試材料と実験方法	77

2-1 供試材料	77
2-2 試料の調製	77
2-3 統計解析	79
3. 結果と考察	79
3-1 保管後 1 日目での E^* 比較	79
3-2 E^* の経時変化比較	81
3-3 保管後 1 日目での $\tan \delta$ 比較	83
3-4 $\tan \delta$ の経時的变化比較	85
第 5 章 米ゲル添加によるすり身ゲルの物性変化と微細構造	88
1. はじめに	88
2. 試料の調製と測定方法	89
2-1 供試材料	89
2-2 乳化米ゲル、米ゲルの調製	89
2-3 各試験区分の摺り上がり身の調製	89
2-4 乳化米ゲル添加すり身乳化物加熱ゲルの調製	90
2-5 加熱ゲルの貫入試験	90
2-6 加熱ゲルの構造観察	
2-6-1 共焦点レーザ走査型顕微鏡 (CLSM)によるタンパク質及び油の局在構造観察)	91
2-6-2 SEM による微細構造観察	91
2-7 統計解析	91
3. 実験結果と考察	91
3-1 貫入試験によるゲルの破断特性	91
3-2 構造観察	95

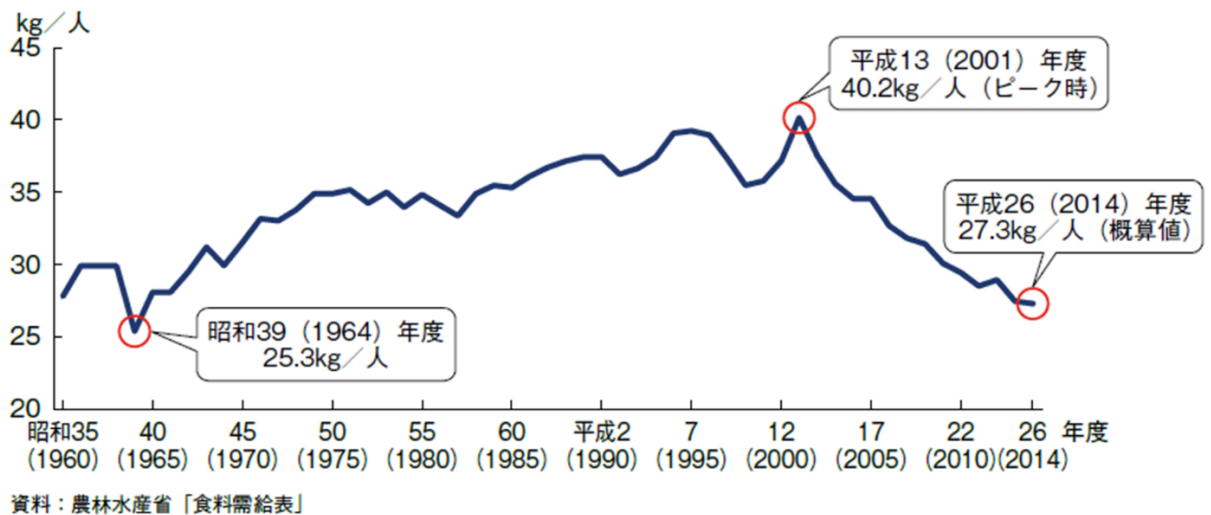
3-2-1 油滴の粒径分布観察結果と物性の相関性	95
3-2-2 共焦点レーザ走査型顕微鏡(CLSM) による タンパク質および油の局在性観察	99
3-2-3 SEM による微細構造観察	101
第6章 総括	104
1. 本研究の概要	104
2. 高アミロース米ゲル添加によるスケソウダラすり身の物性への影響	104
3. 高アミロース米ゲルの経時変化抑制	105
4. 高アミロース米ゲル添加によるスケソウダラすり身ゲルの物性変化と 微細構造	106
5. 乳化米ゲルの応用展開	106
5-1 畜肉加工品	106
1) 材料と方法	107
2) 結果	109
5-2 ドレッシング	110
1) 材料と方法	110
2) 結果	111
5-3 ジェラート(氷菓)	112
1) 材料と方法	112
2) 結果	113
6. 今後の展望	115
参考文献	117

第1章 緒論

1. 研究の背景

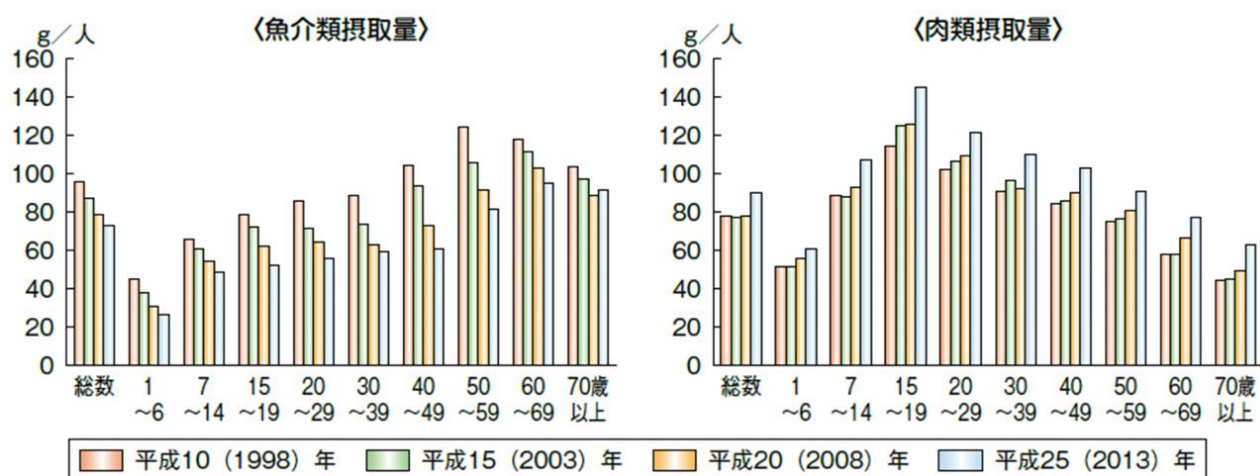
1-1 日本の食生活の変化と水産加工品をめぐる動き

近年、わが国では魚食を敬遠するいわゆる「魚離れ」が進行している。わが国の1人当たりの年間水産物消費量は経済発展に伴い大きく増加し、平成13(2001)年度に40.2g/人に達した後、急激に減少に転じ、平成26(2014)年度には27.3kg/人まで減少している。この値は昭和30年代後半とほぼ同水準である[1](図1-1)。

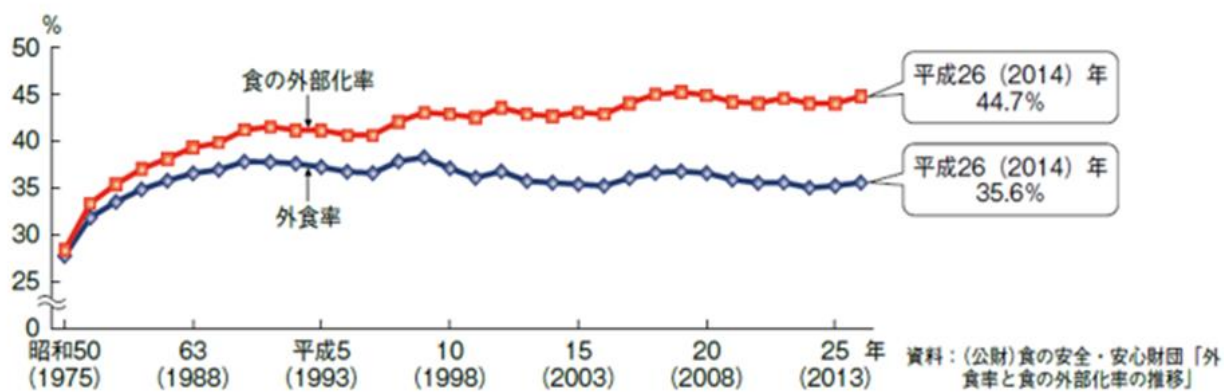


(図1-1) 1人当たりの年間水産物消費量の長期的な推移^[1]

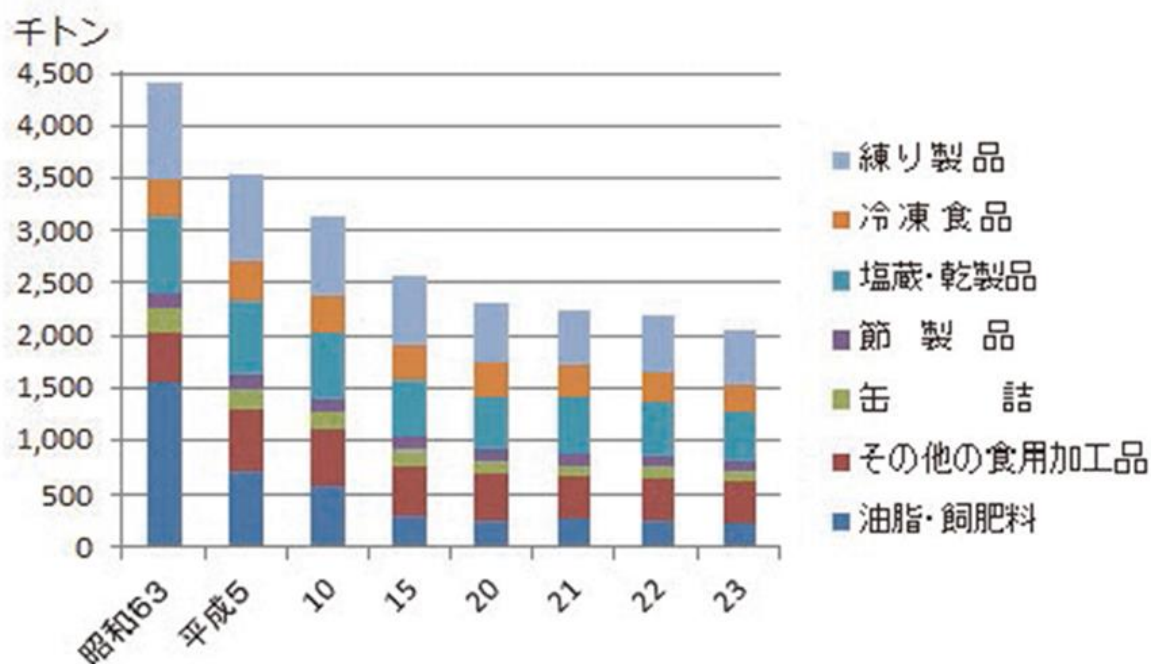
また、年齢別にみた場合、若い世代ほど魚を食べず、肉を食べる食生活に移行している傾向が認められる(図1-2)。この背景には、食品を選ぶ際に価格を重視する経済性志向が若い世代で特に強くなっていることのほか、日々の食事を外食や中食で済ませる状況が定着してきていること(図1-3)からもわかるように、単身世帯の増加、生活スタイルの多様化を背景に「調理が面倒」、「食べにくい」といったイメージである魚を用いたメニューが敬遠されていることが考えられる。このような「魚離れ」による水産物消費の減退、漁業生産量の減少に呼応して、日本の水産加工業は全体として縮小傾向にある[2]。水産加工品の総生産量は、消費者の食品に対するニーズが多様化する中で年々減少傾向にあり、平成23(2011)年においては約206万トンであった(図1-4)。



(図1-2) 年齢階層別魚介類及び肉類の1人1日当たり摂取量の変化^[1]



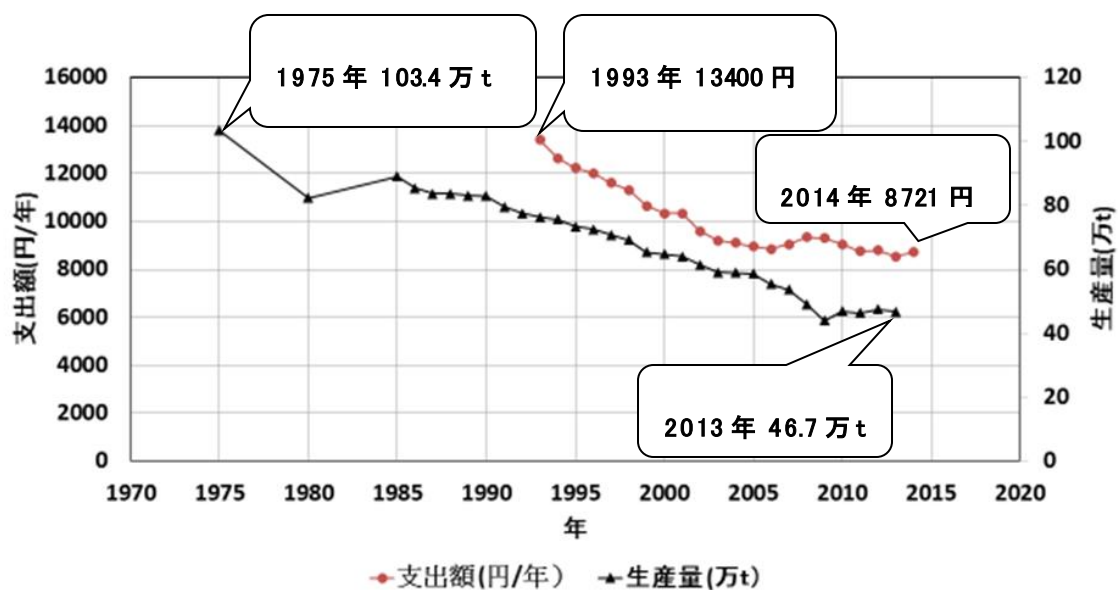
(図1-3) 食の外部化率の推移^[1]



(図1-4) 水産加工品の生産量の推移^[1]

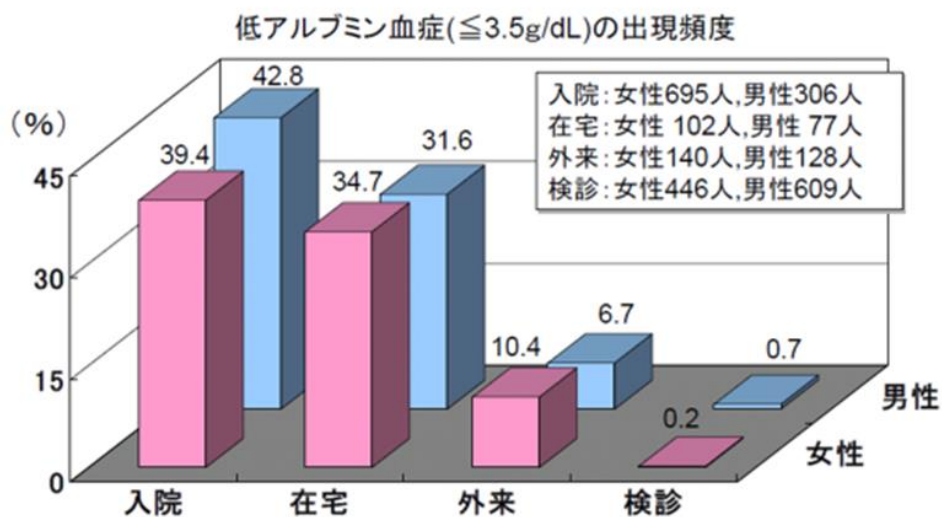
そのうち、水産ねり製品では、1975年には103万t以上あった生産量が2013年には47万t以下まで減少しており、また、1世帯当たりの水産ねり製品への年間支出額も1993年から2014年までの約20年間で13400円から8721円まで減少している[3](図1-5)。この水産ねり製品の消費減少要因の一つとして柔らかいものを好む嗜好の変化[4]や、冷凍食品、HMR(home meal replacement)など簡単で廉価な食品の普及や食の選択肢の増加が考えられる[5]。

しかしながら、このような傾向とは裏腹に消費者の食の安全・健康に対する関心は高まっており、若い世代を中心に水産食品を用いた料理を食事の品目として増やしたいという意向は強く、また、母親が子供に食べさせたい食材としても1位の緑黄色野菜に次いで77%の母親が魚介類を挙げており[6]、このことから「簡単に食べることができて、嗜好性の変化に沿った軟らかい食感の水産食品」が望まれていることが分かる。また、現在我が国の高齢者人口増加に伴い高齢者のタンパク質・エネルギーの低栄養状態(Protein Energy Malnutrition: PEM)が問題視されている[7](図1-6)。75歳以上の高齢者では、入院時にPEMがあると転帰が不良になるとの報告もあり、これを予防するために特定の疾病がない高齢者には動物性タンパク質と非タンパク熱量(non-protein calorie: NPC)として脂質を十分摂取することが望ましいが[8],[9],[10]、高齢者の場合、加齢により咀嚼力が低下しているため、よりソフトで且つ良性的なタンパク質や油脂を摂取できる食品が求められている。



(図1-5) 水産ねり製品への1世帯当たりの年間支出金額と年間生産量の推移^[3]

※データ引用元: 全国かまぼこ連合会HP



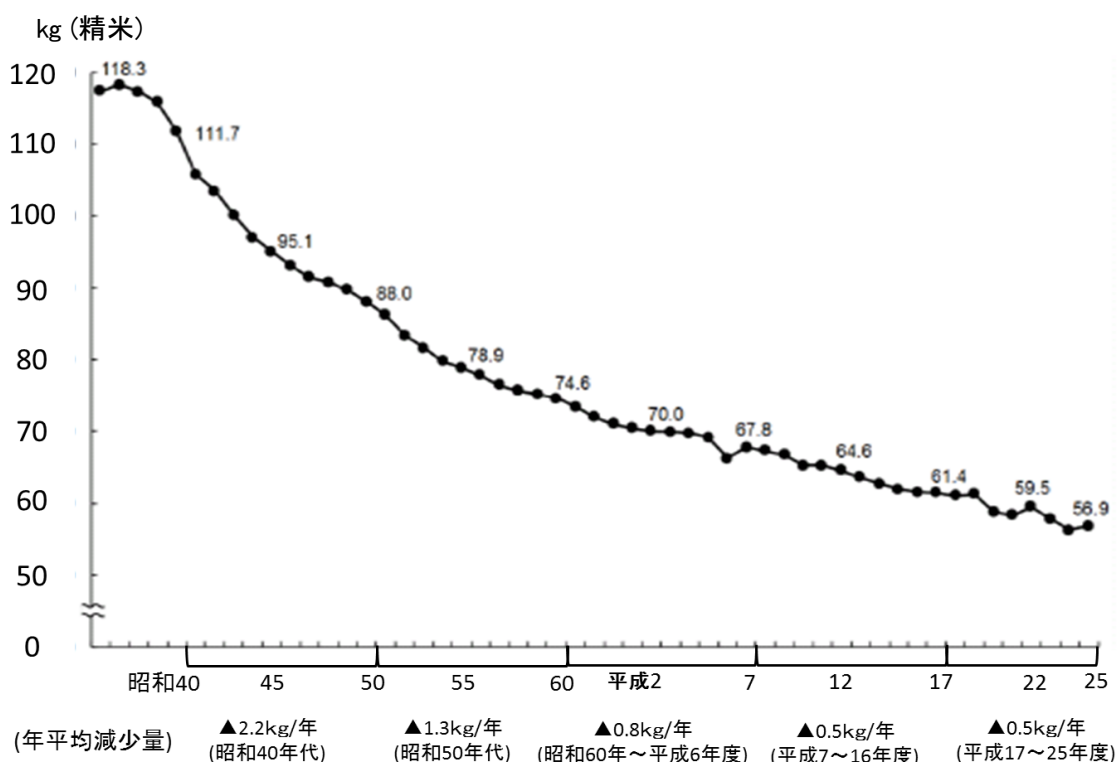
引用元: 厚生省老人保険事業推進等補助金研究, 高齢者の栄養管理サービスに関する報告書, 1998.

(図1-6) 日本の高齢者におけるPEMの実態^[7]

1－2 日本の食生活の変化と米をめぐる動き

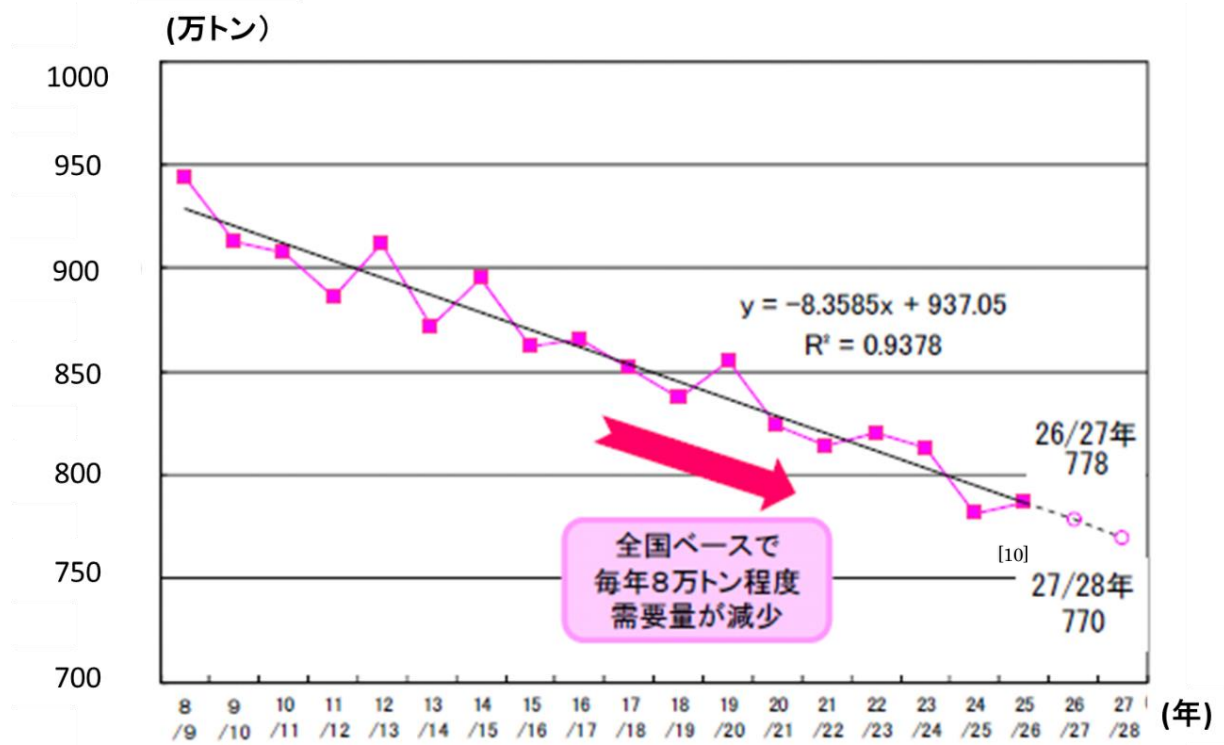
一方わが国の米の動向に目を向けると、米の一人当たりの年間消費量は1962年度の118kgをピークとして2015年度にはその半分以上の55kgにまで減少している(図1-7)。また、米の全国ベースでの需要量は毎年約8万トンずつの減少傾向にある(図1-8)[11]。この背景には前述の「魚離れ」と同様に、日本人の食生活の変化がある。日本人1人1日当たりの食べ物の割合の変化(図1-9)を見ると1人1日当たりの総供給カロリーは、50年間で若干増加している程度であるが、その内容は大きく変化している。米による供給カロリーの比率が激減し畜産物、油脂類の比率が大幅に増加している。畜産物、油脂類は高脂肪・高カロリーな食材の代表であり、この結果、栄養バランスが乱れ、近年の肥満者の増加につながっている[12]。

米の生産面に目を向けると、平成27年産については前年比で+62万haの主食用米の水田が減少し、この結果、主食用米の収穫量は744万トンになり、前年度と比べて44万トンの減少(対前年比94.4%)となった。水田は米を生産する以外にも、洪水の防止や生態系の保存など多面的な機能を担っており今後も維持していく必要がある。

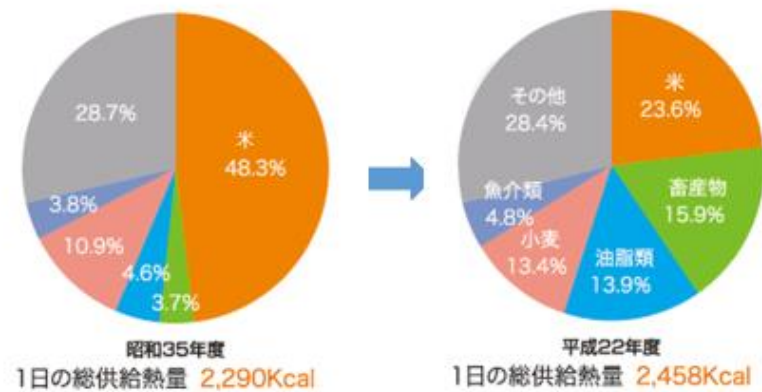


注: 1人1年当たり供給順食料の値である

(図1-7) 米の年間1人あたり消費量の推移^[11]



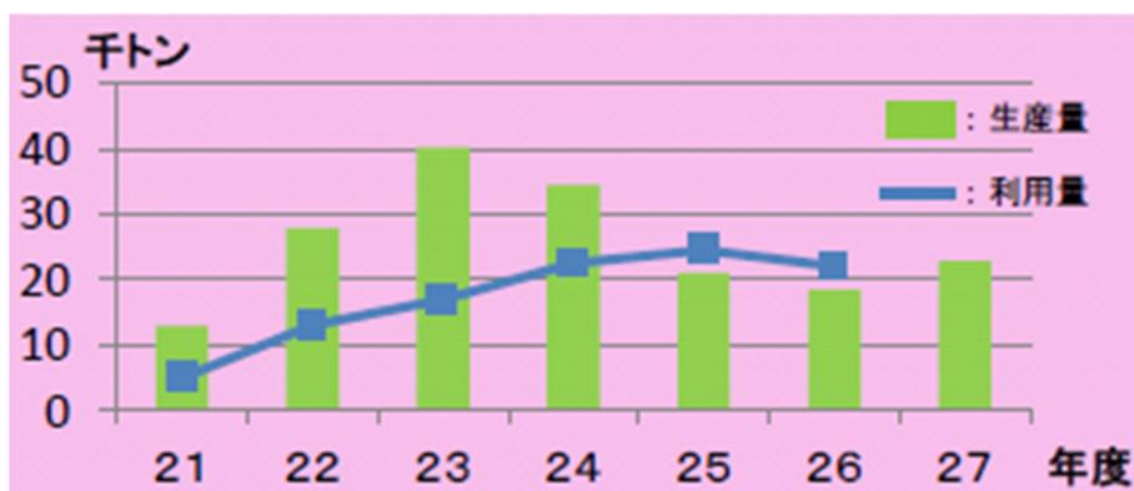
(図1-8) 米の需要量の推移^[11]



(図1-9) 日本人一人1日当たりの食べ物の割合の変化(カロリーベース)^[12]

このため 優れた生産装置である水田を有効に活用し、食糧自給力・食料自給率の維持向上を図る観点から飼料用米などの多様な米の生産振興をはかるとともに、品目を麦、大豆、WCS(稲発酵粗飼料)などへ転換するなどの取り組みが進められている。主食用米の需要が減少する中、畜産農家からは新たに約 3 万トンの飼料用米の希望が寄せられており、農水省は政策として需要に応じた主食用米の作付けを行うとともに需要のある飼料用米などの本作化を進めているが、配合飼料の主原料であるとうもろこしと同等、または、それ以下の価格での供給が必要であること、現在の飼料工場は配合設計や施設面の制約から、短期・大量の受け入れが不可能であり、長期的且つ計画的な供給が必要であること、その他、飼料用米の集荷・流通・保管施設や直接供給体制の構築などの集荷・調製などに伴うコスト削減などの体制整備が必要であることなどが今後の課題である。この課題への対応として飼料用米については、『日本再興戦略』改訂 2015(平成 27 年 6 月 30 日閣議決定)において、多収品種の開発や、コストの削減、担い手への農地集積・集約化を加速させ、10 年後にコスト削減や単収増により生産性を 2 倍に向上(担い手の 60kg 当たりの生産コストを 5 割低減)させるとの目標を設定するなど、その本作化に向けた取り組みを進めているところである。

飼料用米の増産とともに取り組まれているもう 1 つの施策として米粉用米の生産拡大が挙げられる。粒食としての米の消費に限界があるとして、近年、米粉の利用が検討され、パン[13],[14]や洋菓子[15],[16]、麺[17]などへの様々な応用展開がなされている。しかし、米粉用米の利用量は 2009 年度の 5000t から 2013 年度には 25000 t まで増加したが、近年伸び悩んでおり年間 20000t 代前半で推移している[18]。(図 1-10)



農林水産省調べ(生産量は計画数量。利用量は需要者からの聞き取り)。

(図1-10) 米粉用米の生産量・利用量の推移^[18]

この原因のひとつとして製粉コストが小麦粉と比べて高いことが挙げられる(図 1-11)。製品に対して米粉を小麦粉や他のでん粉の代替として利用するには粒径の微細化が求められるが、米の胚乳部は非常に硬く微細粉末になりにくいため製粉エネルギーがより多く必要になる[19]。米粉を小麦粉並みの粒径に粉砕する方法として気流粉砕[14]、2段階製粉法[20]、酵素処理製粉法[21]などが開発されているが、これらはいずれも湿式製粉法であるため装置の大型化、乾燥工程が加わることでの高コスト化が不可避である。

	原料価格	製粉コストなど	製品価格 【k g 当たり】
米粉	50円程度	50～240円程度	100～290円程度
小麦粉	50円程度	50円程度	100円程度

注1) 粉は製品販売量(原料玄米ベース。27年度見込み)、50トン以上の主な米粉製粉企業、小麦粉は大手小麦粉企業からの聞き取った数値。

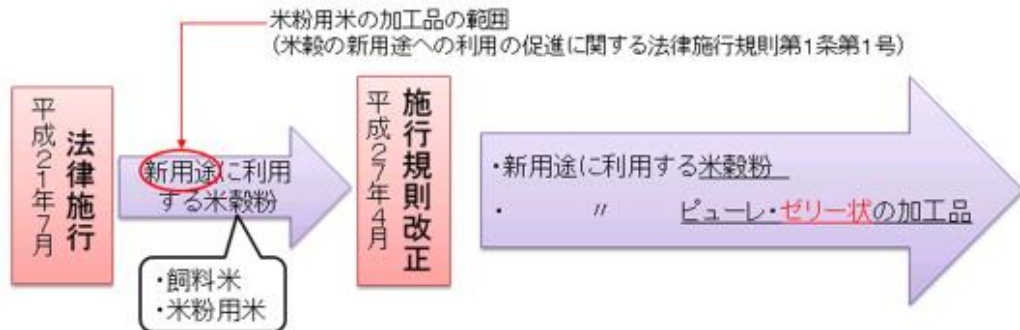
注2) 米粉原料価格は企業購入価格(平均値)であり、農家出荷価格とは異なる場合がある。

注3) 製品価格(米粉に合っては最高値)は業務用卸値の平均値。

(図1-11) 製粉コストの比較^[11]

このような状況に対して政府は、米穀の新用途への利用の促進に関する法律[22],[23](図 1-12)に基づいて米穀の新用途への利用の促進に関する基本方針を策定した。これによると、食料・農業・農村基本計画で定める米粉用米、飼料用米の生産努力目標の達成に向けて、利用の促進を図るための基本的な方向性として、1) 利用の促進に向けた新たな技術などの明確化、2) 流通・加工コストの低減、3) 実需者とのマッチング、消費者へのアピールを提示している。このうち、1) 利用の促進に向けた新たな技術などの明確化として、現在検討されている技術として米ピューレ(ネピューレ)、高アミロース米ゲル(米ゲル)が挙げられており、低コスト加工への期待のほか、これらを利用した食品の保湿性向上など、その機能を活用した用途の拡大も期待されている。

制度の運営:



注: 上新粉など既存用途(だんご等)向けの米穀粉は、当該制度の枠外。

(図1-12) 米穀の新用途への利用の促進に関する法律 ^[23]

1-3 水産ねり製品の概要

1-3-1 水産ねり製品の製造原理

魚の筋肉タンパク質は、筋形質タンパク質、筋原繊維タンパク質、筋基質タンパク質により構成されるが、このうち、かまぼこの主成分となるすり身は筋原繊維タンパク質を精製して調製される。筋原繊維タンパク質は塩溶性タンパク質であり、0.3~1 モル濃度の食塩水に溶解する。魚肉に 2~3%の食塩を加えて擂潰すると魚肉の組織が破壊され、食塩の作用により筋原繊維タンパク質が溶出する [24]。この塩摺り肉をこのまま 75~90℃で高温加熱すると、熱凝固した硬く脆いゲルができるが、50℃以下の低温で加熱するか、または加熱せずそのまま長時間放置するとしなやかで弾力があり、透明感のあるゲルになる。このゲル化現象を坐りと呼ぶ。坐り加熱には前述のように 20℃以下の低温で長時間加熱する低温坐りと 30~50℃で短時間加熱する高温坐りがある。丹羽ら[25]は各種試薬の坐りにおよぼす影響を検討し、食塩と熱の作用による変性に伴う S-S 結合、水素結合、または疎水結合が温度条件 38℃での坐りに関与していることを明らかにした。また、関ら[26]は 25℃での坐りでは、主として魚肉中のトランスグルタミナーゼによる酵素的架橋反応が働くことを明らかにした。この坐りに関わる機構の差異はトランスグルタミナーゼの温度安定性が要因の一つになっていると考えられる[27]。いずれにしても、これらは本質的には同じ現象であると考えられ、繊維状の筋原繊維タンパク質分子が所々で結合して絡み合っ

タンパク質の高次構造が崩れ、疎水性アミノ酸残基が新たに分子表面に露出した結果[28]、このアミノ酸残基の相互作用も加わって坐りゲルよりもはるかに丈夫な網状構造が形成され、弾力が強くなると考えられる[24]。このように坐りを伴い弾力に富んだ加熱ゲルを作成する加熱方法を一般的に2段加熱、加熱ゲルを2段加熱ゲル、また、坐りを行わず塩摺り身を高温加熱する加熱方法を直加熱、加熱ゲルを直加熱ゲルと呼ぶ。水産ねり製品は加熱方法によりこの2種のゲルに大別できる。

1-3-2 水産ねり製品に対するでん粉添加の影響

水産ねり製品の補強・増量材としてでん粉は頻繁に使用される。岡田らは水産ねり製品中の馬鈴薯でん粉について顕微鏡観察し、加熱ゲルを作成する際、馬鈴薯でん粉が糊化してもでん粉粒の形状のままに加熱ゲル中に埋没していること、加熱ゲル中で馬鈴薯でん粉が糊化することにより足の補強が起ること[29]、また、加熱ゲルのゼリー強度の大小はでん粉粒の機械的強度の大小と相関性があり、肉中に埋没しているでん粉粒の機械的強度がすり身の機械的強度より大きければゲルの足は増強されること[30]を考察している。これに対して、山澤らはデンプンが糊化することにより弾力補強効果を示すが、同一水分に調整した無でん粉かまぼこのゼリー強度を越えることがないため、でん粉粒の機械的強度だけで弾力補強効果を説明するのは困難とし、でん粉の吸水によるタンパク質の濃縮により弾力補強効果に寄与していると考察している[31]。このように、でん粉による水産ねり製品の弾力補強効果は複数の要因が影響しているものと考えられる。

次に、坐りに及ぼすでん粉の影響として、動的粘弾性測定試験の結果、でん粉は貯蔵弾性率や損失弾性率について坐りに拮抗的な影響を及ぼすことが報告されている[32]。この原因として、山下ら[33]は、でん粉添加は塩摺り身中のミオシン重鎖の多量体形成を阻害するのではなく、塩摺り身に坐り効果が起きて、さらに坐り後の加熱でデンプンが糊化することによりでん粉によるゲルの補強が強くなり起きたためタンパク分子の網目構造が均一な分散から強い凝集と架橋により不均一化し粗密を生じることになり結果的にゲルの強度が低下すると推測している。

また、一般的に糊化でん粉をすり身中に添加した場合、加熱ゲルの足は著しく低下する。これについて、岡田ら[34]はアミロペクチンが大きな立体的に広がった形を持ったため、ゲルの足を形成するタンパク分子の網状構造を幾何学的に邪魔して阻害作用が起これのではないかと考察している。また、山下ら[35]は糊化トウモロコシでん粉、糊化ワキシーコーンスターチ、糊化ハイアミロースコーンスターチを用いてスケソウダラ塩摺り身の坐りに及ぼす糊化でん粉添加の影響を検討した結果、糊化でん粉の添加量が多くなるに

従い加熱による破断荷重の増大効果は坐り時間の経過とともに小さくなることから、糊化でん粉は坐りだけでなく、その後の加熱による破断荷重の増大効果も低下させるとしている。また 5mM EDTA 添加で内部トランスグルタミナーゼ (TG) 活性を阻害した場合、直加熱、2 段加熱ともでん粉添加量が多いほど破断荷重は小さくなり、SDS-PAGE で分析し、デンストメーターに掛けた結果、糊化でん粉添加によりミオシン重鎖減少が抑制され多量体形成が抑制されたことから、糊化でん粉の添加は内部 TG によるミオシン重鎖の架橋形成を阻害する可能性があること、さらに、糊化ハイアミロースコーンスターチ、糊化ワキシコーンスターチの塩摺り身への添加の影響を調べた結果、ハイアミロースコーンスターチでは坐り時間の経過とともに破断荷重を増大させ、坐りを抑制せず、直加熱ゲルの破断荷重を増大させたのに対しワキシコーンスターチでは添加量増大に伴い破断荷重が減少し坐りが抑制されたことから破断荷重の減少、坐り効果の抑制には糊化でん粉中のアミロペクチンが関係している可能性があることを考察している。

以上のように水産ねり製品へのでん粉の添加効果は、でん粉が未糊化の場合に塩摺り身中ででん粉粒の形状を保ったまま糊化されることで増量、補強効果が認められるものであり、糊化でん粉の添加は一般的に破断荷重を減少させ、坐り効果を低下させるため産業的にプラスの効果はないものとされている。

1-3-3 水産ねり製品に対する油添加の影響

水産ねり製品への油脂添加によるゲル形成能への影響は、池内ら[36]により検討されている。それによると、加熱ゲルの物性に影響を与えずに添加できる油の量は、すり身自体のゲル形成能に依存し、ゲル形成能の高い魚肉を用いた場合には大豆油を 20%程度まで物性に影響を与えず添加が可能であるが、ゲル形成能が低下したすり身の場合には 10%以下の添加量でも弾力は著しく低下する。したがって、丈夫なタンパク質架橋構造を形成すれば油脂を水と一緒に保持することができるため、加熱ゲルの弾力を強くすることが多量の油脂をねり製品に添加する方法であるとしている[24]。これに対して岡崎ら[37]はすり身に対する魚油の乳化条件について検討し、魚油をトータル重量の 10%添加した場合、攪拌時の回転数を 300rpm から 1500rpm まで段階的に上げるサイクルを繰り返すことにより油滴を粒径 10 μ m 以下の微細な粒子として、乳化物中に均一に分散させることですり身のゲル形成能が魚油を添加しない場合よりも向上することを報告し、魚油の乳化操作が不十分な場合加熱ゲル化能は低く、同じタンパク質濃度で油を含まないすり身と比較してゲル強度が低くなることから、油の添加はゲル形成能を低下させるという従来の考え方は乳化操作が不十分な混合状態でのゲル形成能を指していると考えられている。

このように、水産ねり製品に対する油の添加は、産業的に用いられる一般的な攪拌条件では一定量以上の添加によりゲル形成能は低下するが、添加する油の粒径を微小化し、均一に分散させることでゲル形成能を向上させることが可能であることが分かっている。

2. 本研究の目的

先述の通り、食生活の多様化・簡便化に伴う「魚離れ」の進行と、若年層を中心とした軟らかい食感を好む嗜好の変化、安価で簡単に 1 品となる中食や冷凍食品の普及などを背景に水産ねり製品の消費は減少傾向にある。しかしながら、消費者の食の安全・健康に対する関心は高まっており、若い世代を中心に水産物を用いた料理を増やしたいという意向は強い。このため、消費者のニーズに対応した新規加工技術および食品の開発が急務である。

また、これとともに 1-1 で先述したとおり、子供が食べやすく、高齢者のタンパク質・エネルギーの低栄養状態（PEM）予防にも対応できる「咀嚼しやすく誤嚥しにくい軟らかい食感の水産食品の開発が望まれる。

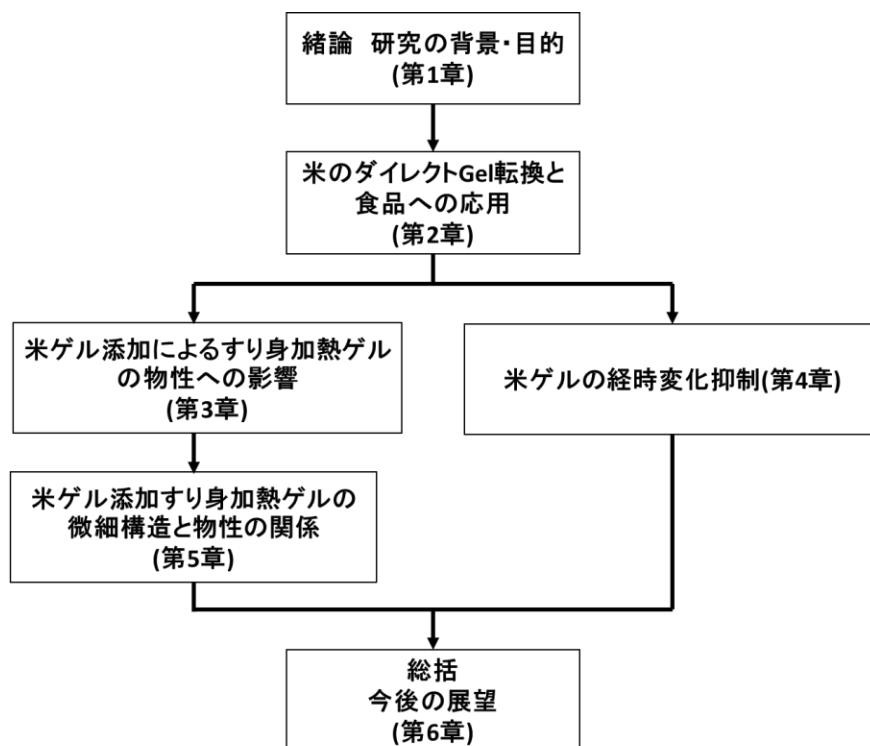
一方、唯一自給可能な食材であるコメの消費量も減少傾向にあり、粉食利用の用途拡大の試みがパン、洋菓子などを中心に行われているものの、品質、粉体化コストなどの問題から米粉用米の利用量の伸びは鈍化しており、米の需要拡大には新たな加工技術の多方面への応用展開・普及が必要である。

これらの課題へ対応するため、本研究では米とその新規加工技術であるダイレクトゲル転換技術(技術の内容は第 2 章 3 - 1 に後述) により作成された米ゲルに着目し、その乳化性を活かすことで、すり身の物性改良材として利用することを考えた。

本研究の目的は、米ゲルとすり身を用いて食の多様化・嗜好性の変化、高齢者の増加などの社会的状況の変化など現在のニーズに対応した新たな米・魚肉加工品を開発するための物性制御技術を開発するとともに、米ゲル、ならびに乳化した米ゲルを中間素材として利用するため、産業的に有用な保管期間での物性の経時的変化を明らかにすることである。

3. 本論文の構成

本論文の構成を（図 1-13）に示す。第 2 章では「米のダイレクトゲル転換と食品への応用」として、でん粉の構造と糊化・老化について述べた後、ダイレクトゲル転換法とこれに関する既往研究について述べ、さらに米を原料とするその他の加工原料、副原料、添加物について概説する。次に、第 3 章では「米ゲル添加によるすり身加熱ゲルの物性への影響」として米ゲル、乳化した米ゲルをすり身に添加した場合の加熱ゲルの物理的特性について貫入試験と動的粘弾性測定を用いて検討、考察する。第 4 章では、「米ゲルの経時変化抑制」として、米ゲル、乳化した米ゲルの物理的特性の経時変化を冷蔵・冷凍条件で検討、考察する。第 5 章では、「米ゲル添加すり身加熱ゲルの微細構造と物性の関係」として、第 3 章で取り上げた米ゲル添加すり身加熱ゲルについての微細構造観察について述べ、得られた物理的特性の結果との相関性について考察する。最後に第 6 章として、第 3 章、第 4 章、第 5 章での結果について総括した上で、本研究で得られた乳化した米ゲルの応用展開と米ゲルの今後の展望について述べる。



(図1-13) 本論文の構成

第2章 米のダイレクトゲル転換と食品への応用

1. はじめに

本章では米のダイレクトゲル転換法について、その概要を既往の研究から述べるとともに、ダイレクトゲル転換法により作成された米ゲルを用い、現在までに実施されている食品への応用展開について整理する。但し、ダイレクトゲル転換法は平成24年度から研究が開始され、現在研究が進められている段階であり、そのため、米ゲルの物理的特性およびその応用技術について幾つかの報告がされているが、米ゲルの生成機構に関しては未だ公表されていない。このため、本章では、まずでん粉の構造に関する研究について、その概要を述べた上で米ゲルに関する既往研究についてレビューし、現在までに行われている食品への応用について述べた後、米ゲル形成の機構について考察する。

2. でん粉の構造

2-1 食料としてのでん粉

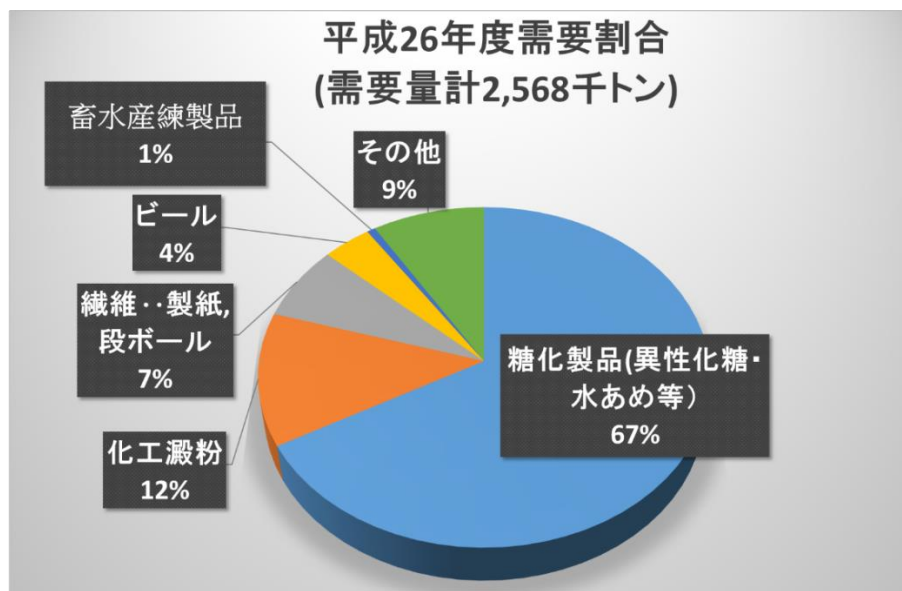
でん粉は、植物のエネルギー代謝で重要な役割を果たしている。植物中に存在するでん粉は、蓄積される場所と合成される経路から大きく同化でん粉と貯蔵でん粉の2つに分けられる。同化でん粉は、光合成の直接の結果として葉緑体で合成され蓄積され、貯蔵でん粉は、同化でん粉がショ糖の形に変えられて植物のほかの組織に送られて種子や根茎などで再びでん粉に合成されて非常時の備えとされたり、2次的に非緑色部分に貯蔵され、次の世代が光合成を行い独立栄養をし得るまでの準備をするために利用される[38]。我々が日常利用する大部分が貯蔵でん粉であり、昔から人類の食料として重要な部分を占めている。特に米、麦、トウモロコシなどの穀類、さつまいも、馬鈴薯、キャッサバなどの芋類、小豆、エンドウ、緑豆などの豆類などが利用されており、これらからでん粉が工業的規模で分離され、食品、工業用原料として幅広い分野で大量に使用されている[39]。

(図 2-1)

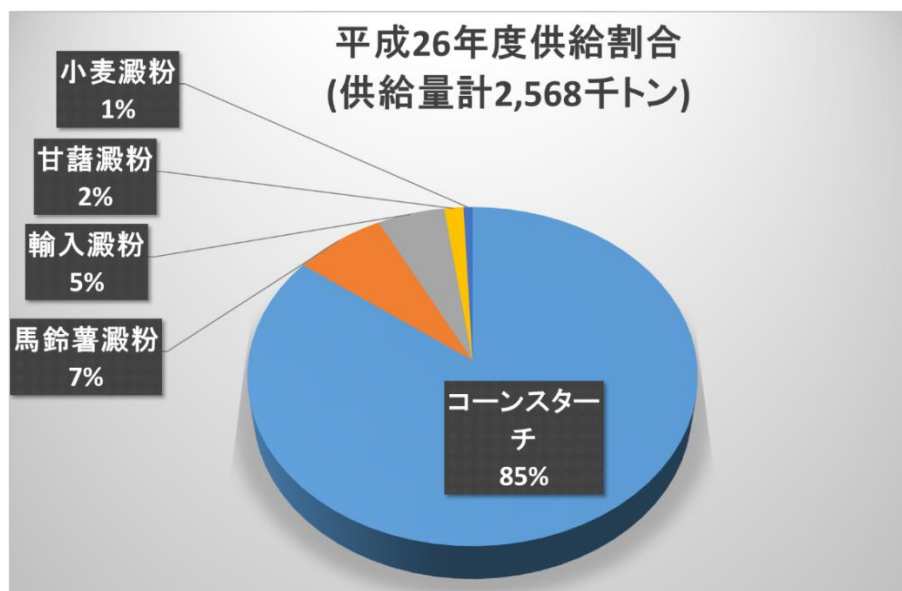
でん粉質食品は古い時代から世界各国で主食として利用されてきたが、わが国では米がその役割を担ってきた。米は主食として粒食されるだけでなく、我々の食生活の中で清酒、米菓子、味噌など多くの加工食品が考案され消費されている。また、米中のでん粉については米飯の硬さ、粘り、粘弾性などの物理的性質と関係が深いことがわかっており、さまざまな品種で食味特性、理化学的特性について検討され、米飯の咀嚼特性とアミ

ロペクチンの関係[40]や、米飯の糊化特性とアミロペクチンの関係[40]-[42]、米飯の品種特性と動的粘弾性の関係[43]など後述するように多くの知見が報告されている。

このように、我々はでん粉を単なる食料としてのみでなく、主食として国や地域の食文化に取り込むとともに、その特性について探求、検討を重ねてきた。



(※その他は、片栗粉、菓子、麺類、調味料、建材、医薬、飼料などの需要量の計である。)



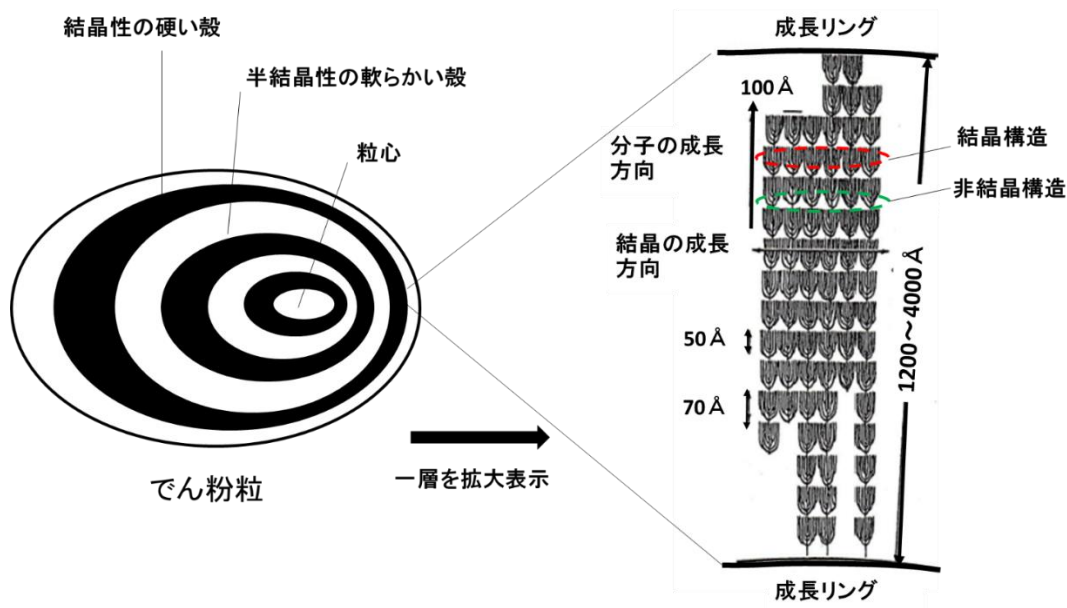
(※供給数量は、供給量計と一致するよう、前年度繰越分を加え、次年度繰越分を減じている) (データ引用元：でん粉需給の見通しについて〔平成28年2月 農林水産省〕)

(図 2-1) でん粉の需給割合(平成26年度)^[39]

2-2 でん粉の構造

2-2-1 でん粉粒の形状と成分

でん粉は、結晶部分と非結晶部分を含む成長リングが何層にも重なった粒状体であるでん粉粒として存在すると考えられる[44] (図 2-2)。その形状は起源により異なり、米やトウモロコシのでん粉は角ばっているが馬鈴薯のでん粉は卵形であり、大麦や小麦のでん粉はほぼ球形である。でん粉粒の大きさは、大きい分子から小さい分子まで混合しているのが普通であるが、平均的にみると馬鈴薯でん粉は大きく、米でん粉は小さい。これは、ジャガイモのでん粉は細胞内の1つのアミロプラスト中に1つ形成される単粒(均一型単粒型)であるのに対して、米やトウモロコシのでん粉は複粒で1つのプロトプラスト中に複数のでん粉粒が隙間なく発達するためである。小麦のでん粉粒は二極性型単粒型で胚乳細胞に最初に蓄積される大型の第1次でん粉粒と第1次でん粉粒の間隙に出現する小粒子の第2次でん粉粒が存在する[45]・[47]。

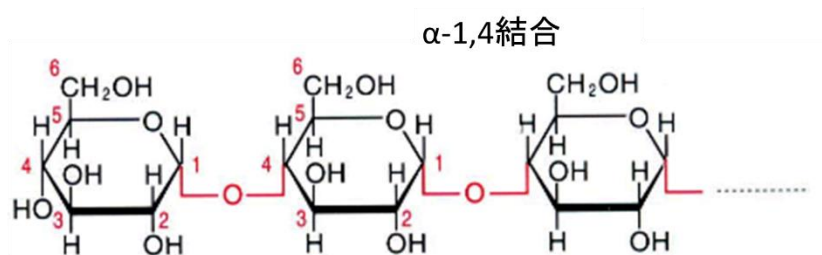


(図 2-2) でん粉粒子の微細構造モデル [44]

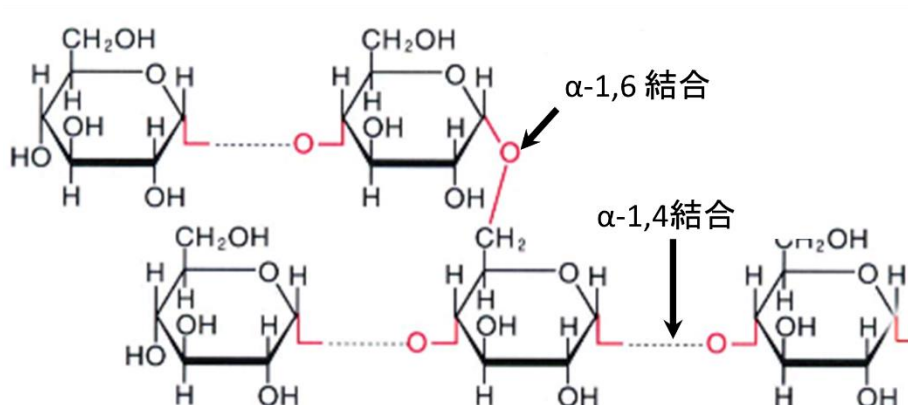
でん粉粒はアミロースとアミロペクチンより構成される[48] (図 2-3)。アミロースは基本的に α -D-グルコースが 1,4-結合した分子量数万から数百万の直鎖状高分子である。現在では少数の側鎖を持つ分子も存在することが明らかにされており、ヨウ素反応やブタノールなどとの複合体形成能など、直鎖のアミロースとの機能の差がなく分離も不可能なことからアミロースとして取り扱われている[49]。

アミロペクチンは、主として重合度 200 以下の短鎖 (A 鎖、B1 鎖) がその還元性末端で他の単位鎖のグルコースの 6 位に α 結合 (α -1,6 結合) しているクラスター (房) が多数集まって形成される。短鎖がクラスターを構成するのに対して、長鎖 (B2、B3 鎖) はクラスターを繋ぐ役割を果たしていると考えられている[50]。

アミロース



アミロペクチン

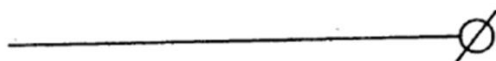


(図 2-3) アミロース, アミロペクチンの構造式^[47]

2-2-2 アミロース、アミロペクチンの構造

アミロースは、グルコースが α -1,4 結合して多数連なった直鎖分子であるが、上述の通り近年アミロース分子の定量法が検討された結果、分岐結合が存在することが明らかになった（図 2-4）。これはでん粉から得られた純アミロースを β -アミラーゼで分解した場合、直鎖分子ならば完全分解するところ 10~30%が限界デキストリンとして残り、元のアミロースと限界デキストリンの分子当たりの単位鎖数（分岐結合+1）を比較すると後者のほうが大きいことが判明したことによる。[51]。このアミロースと限界デキストリンの平均分子結合数からアミロース中の分岐分子の含量を求められるようになったことからアミロース分子の大きさ（平均重合度、平均分子量）が定量できるようになった。また、竹田ら[52]によりアミロースの還元性末端を標識しゲルろ過する新規測定法が開発されたことにより、アミロースの分子数（モル）分布が測定可能になり、直鎖アミロースと分岐アミロースの分布、分岐アミロースの側鎖の分子数分布などアミロースの分岐構造について研究が進んでいる[53][54]。さらに、この分岐構造による性質への影響について検討もなされている。鈴木ら[55]は、マルトシル基を側鎖として導入したアミロースは直鎖型のアミロースよりも明らかに老化しにくいことを確認し、アミロース中に存在する少数の短い側鎖がアミロースの基本的性質である老化性に大きな影響を与えると結論付けている。

直鎖分子 ($\overline{DP}_n 800$)



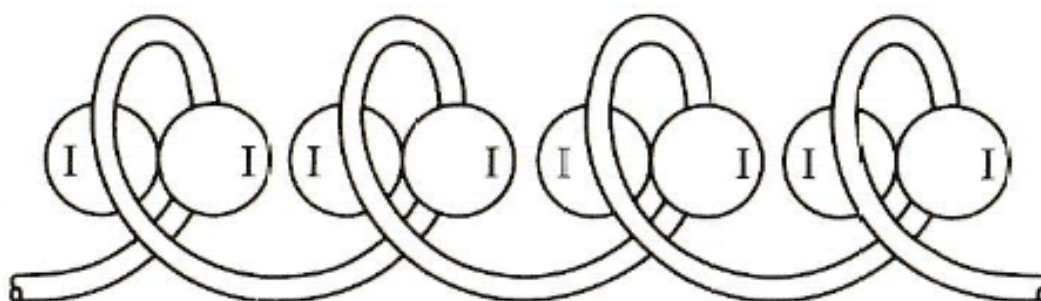
分岐分子 ($\overline{DP}_n 1400, \overline{NC} 7$)



（図 2-4） 米アミロースの構造モデル^[49]

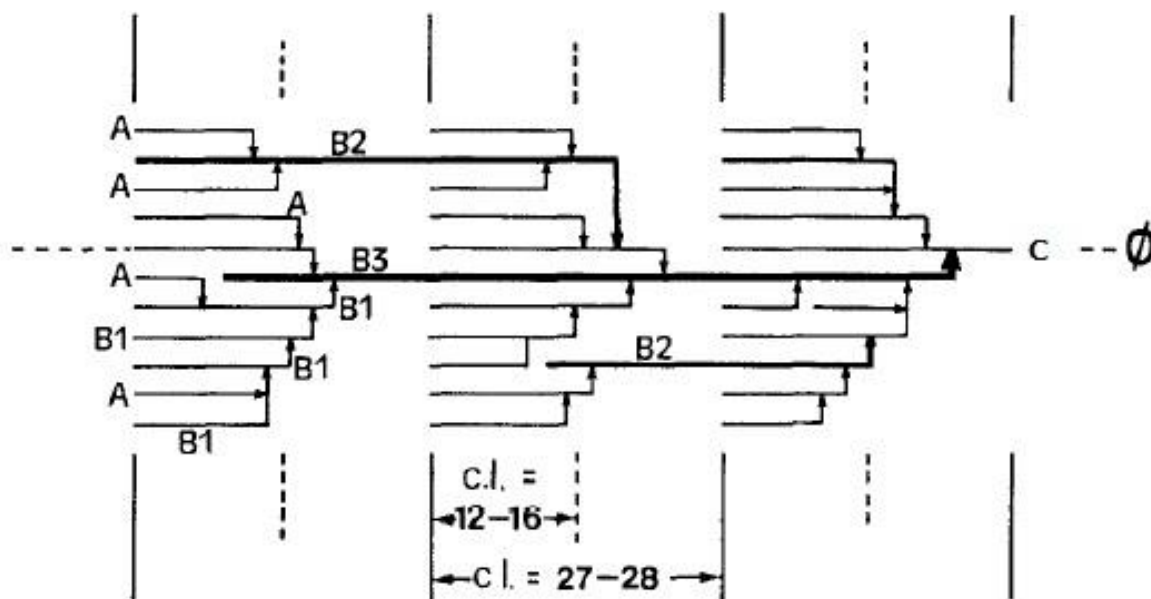
(\overline{DP})_n: 数平均重合度, (\overline{NC}): 平均鎖数

アミロースの特徴的な性質としてヨウ素やアミロース沈殿剤と複合体を作ることが挙げられる。ヨウ素との複合体形成はヨウ素呈色反応として古くから知られており、アミロースおよびでん粉の定性ならびに定量反応として広く利用されている。アミロースを構成する D-グルコースは、イス型のコンホーメーションを取るときがエネルギー的に尤も安定であるとされるが、このイス型グルコースが α -1,4 結合で直鎖状に結合するとグルコース残基 6~7 個で 1 巻きする螺旋構造をとることができる[38]。水溶液中でアミロースはこのランダムコイル構造をとっているため、この分子のヘリックスとヨウ素が複合体を形成し呈色反応を示す。また、このヘリックス中には高級脂肪酸やモノグリセライドも取り込まれ複合体を形成することがわかっている[45]。



(図 2-5) 直鎖成分とヨードで出来た螺旋構造の模式図^[42]

次に、アミロペクチンは短鎖が α -1,6 結合して出来たクラスターが多数集まって形成された房状構造を持つ巨大分子である (図 2-6)。短鎖がクラスターを構成し、長鎖がクラスター間を繋ぐ構造をとっており、短鎖と長鎖のモル比 (短鎖/長鎖) は 1 つのクラスターを構成する鎖の数を示す[50]。このモル比は鎖の還元性末端基を蛍光標識しゲルろ過する新規測定法の開発により定量が可能になり、1 つのクラスターを構成する鎖の数は植物起源で異なり、一般的に穀類は多く根茎類は少ないことが明らかになっている。また、この還元性末端を蛍光標識する高感度検出法によって C 鎖の鎖長分布測定が花代ら[56]により検討され、その結果、鎖の長さから 2 つのクラスターを貫通するものと 1 つのクラスターに留まるものがあることが明らかにされている。



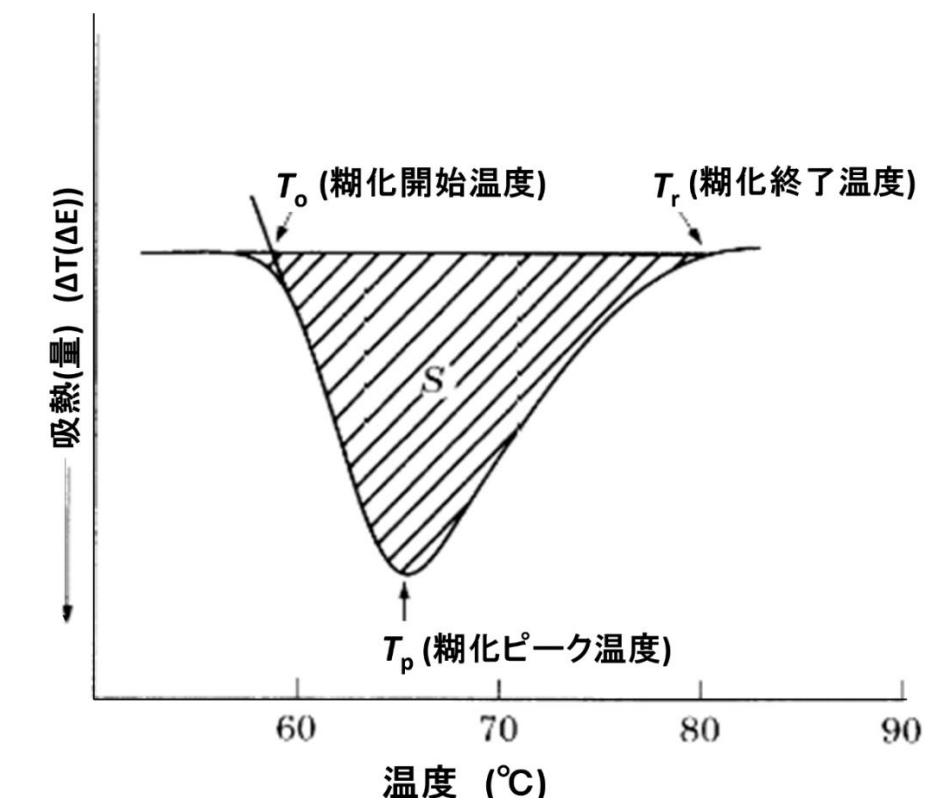
(図 2-6) アミロペクチンのクラスター構造モデル^[50]

————— : α -(1 \rightarrow 6) 結合, ——— : (1 \rightarrow 4)- α -D-グルコース鎖

2-2-3 でん粉の糊化・老化

でん粉粒子は上記のようにアミロースとアミロペクチンが水素結合によって集合したミセル構造を持っている。このでん粉粒子を充分量の水の存在下で加熱すると、熱エネルギーによって水素結合が切断され結晶構造が緩み、水分子がでん粉の鎖状構造の間に入ることによって膨潤する。膨潤したでん粉粒はさらに加熱されることにより粒形が崩壊しアミロース鎖が溶出して分散した結果、分散液の粘度が増大して糊の状態になる^[57]。この一連の現象を糊化現象 (gelatinization) という。糊化に伴って変化する性質には光学的性質、流動的性質、化学反応性、磁氣的性質など多数存在する。一般的に糊化の程度を測定する場合、でん粉粒形態の直接観察以外に光の透過性、粘性、X 線回折像、熱的性質、アミラーゼ消化性の変化などの方法で測定される。このうち、熱的性質の変化を測定する方法として、DSC (示差走査熱量解析法) がある。これは、少量の試料を一定速度

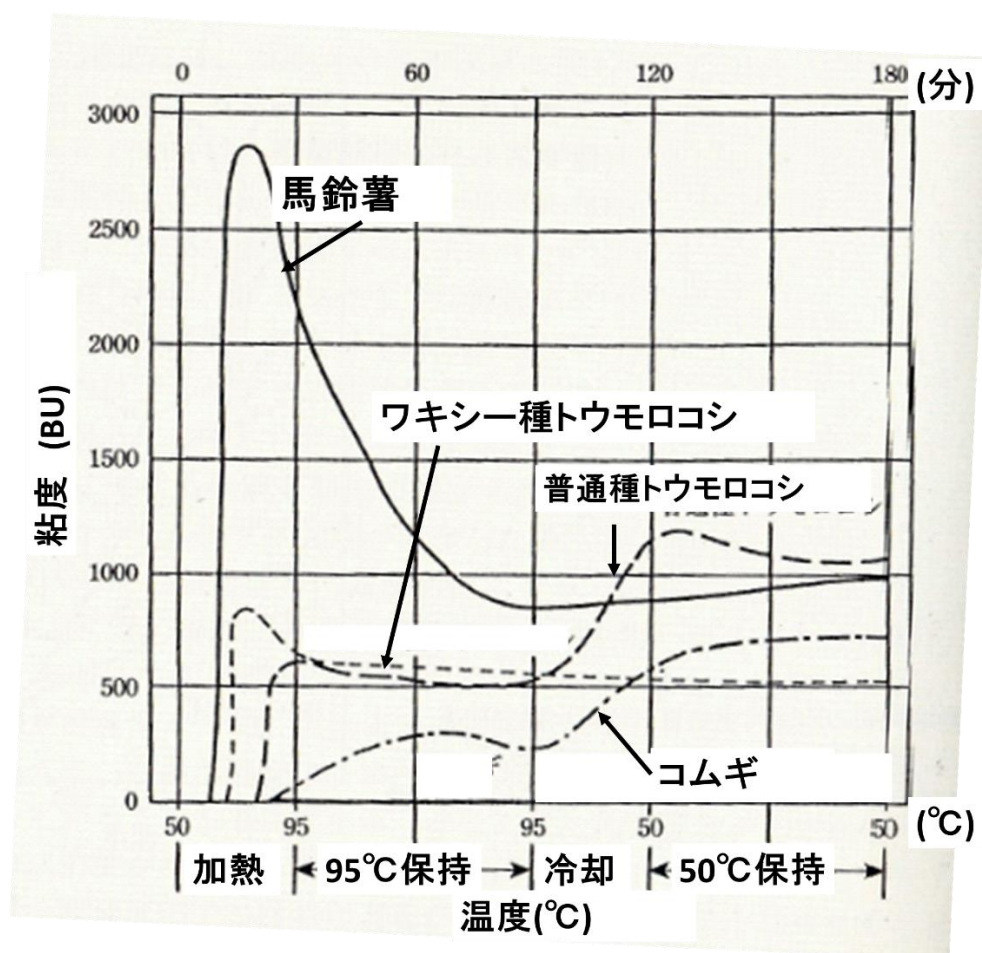
で加熱したときの基準物質（測定温度範囲で変化のない物質）と試料の温度差を検出し、試料の状態変化による吸熱反応や発熱反応を測定するものであり、gelatinization は顕微鏡下で複屈折が消失し、DSC の吸熱ピークが現れる点であると定義されている（図 2-7）[58]。



（図 2-7）DSC による馬鈴薯でん粉の吸熱曲線^[45]

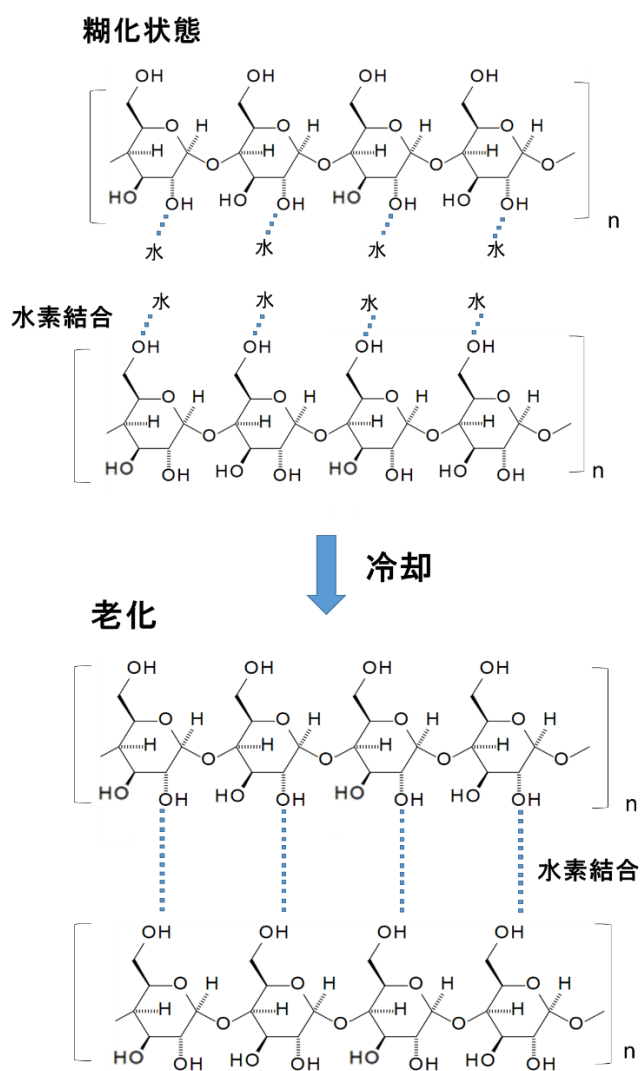
この方法での検討により、でん粉の結晶領域の融解に必要な熱量、つまり糊化に必要な熱量はアミロペクチンの含量が高いほど、また、結晶構造を形成している側鎖が長いほど高い値を示す傾向があることが分かっている[42]。大家ら[41]は、品種の違いによる米でん粉の DSC 曲線が示すピーク温度を比較検討し、米の場合、2 段膨潤となる DSC 曲線のうち、低温側のピーク温度がコシヒカリ、ササニシキ、日本晴など中アミロース米で 64~66℃であるのに対し、高アミロース米では 57℃と低く、低温側ピークでの転移熱量が上記のうち高アミロース米で最も低いことを報告しているが、この結果は上記の傾向と一致する。

また、でん粉の糊化・老化の過程を測定するためによく使用されるのが、粘性をアミログラムや RVA (rapid visco analyzer) で測定する方法である (図 2-8)。この方法において、粘度が急速に上昇し始める温度を糊化開始温度、最高粘度に達した時の温度をピーク温度、この時点での粘度をピーク粘度という。このピーク温度はでん粉粒の膨潤とこれによる抵抗が最大になる温度である。ピーク温度を超えて 95℃まで加熱を続けると粘度が低下する。この粘度低下はブレイクダウンと呼ばれ、膨潤粒子の崩壊に伴う現象である。粘度はでん粉粒子の膨潤と相関性を持つため粒子が大きく膨潤する地下でん粉ではブレイクダウンは大きく、膨潤しにくい穀類でん粉では小さい。また、ブレイクダウン後、温度を 95℃から 50℃まで低下させていくとでん粉は老化し再結晶するため再び粘度が増加する。この 50℃での最終粘度とブレイクダウン時の粘度の最下限粘度 (ホールディングスとレンジス) との差をセットバックといい、ピーク粘度とともに試料でん粉の糊化、老化特性を検討するための有効なデータである[58]。

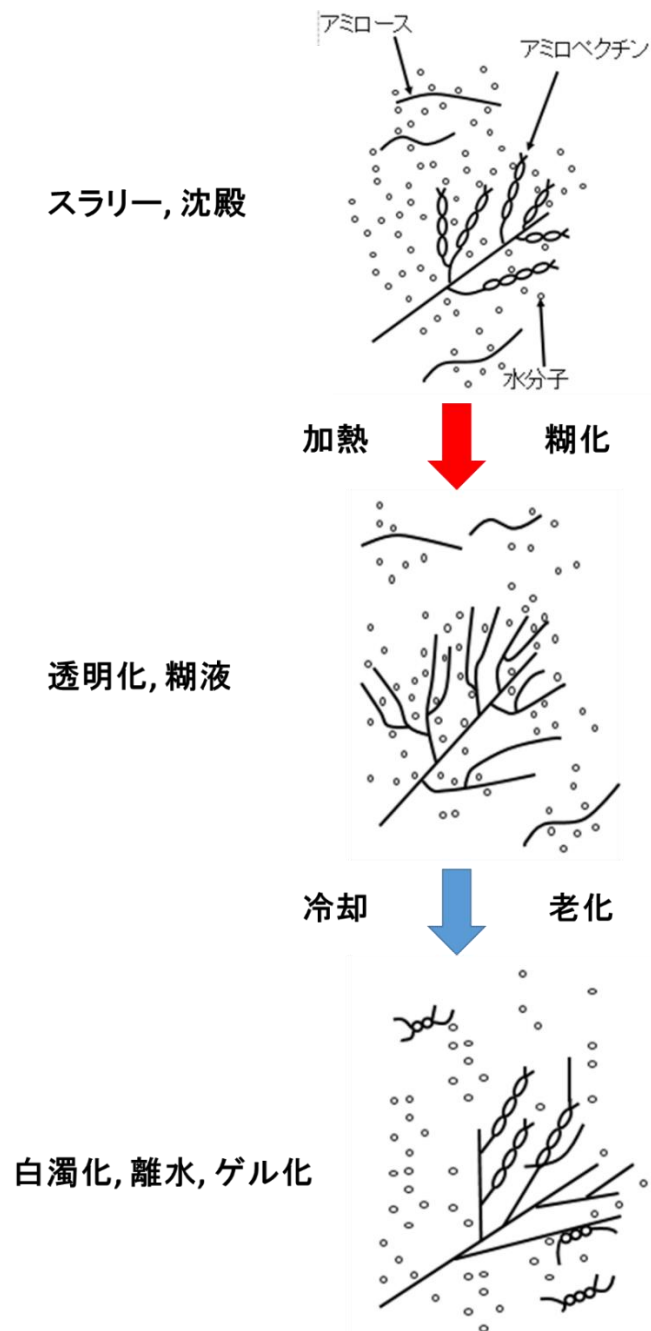


(図 2-8) でん粉のアミログラム曲線^[45]

一方、でん粉の老化現象（retrogradation）は、糊化したでん粉を冷却した場合、経時的に白濁するとともに保水性を失い、水が遊離して表面に滲出し、水に不溶性の状態に変化する現象である。老化現象を構造面から捉えると、でん粉分子が経時的に再び集合してミセル構造を形成し再結晶化する現象と言える[57]。つまり、糊化現象ででん粉分子間に水分子が均等に分散し、でん粉の直鎖分子と水素結合した状態にあったものが冷却によりでん粉分子の直鎖分子が再凝集し、直鎖分子同士が水素結合することにより組織中の自由水が離水する(図 2-9)。



(図 2-9) 老化時のアミロース鎖の構造変化^[45]



(図 2-10) でん粉の糊化, 老化のモデル^[45]

しかし、老化でん粉の結晶性は生でん粉と比べて非常に悪く、近接しあうアミロース鎖同士、またはアミロペクチンの側鎖と水素結合を形成し、部分的に密な凝集を起こす(図 2-10)。このような変化をとるため、一旦糊化したでん粉は厳密に元の状態に戻ることは出来ないと考えられる[44]。老化の程度の測定は糊化の程度の減少として測定することができるため、上記の糊化の程度の測定方法と同様の方法で測定される。

老化は分子構造によって大きく影響され、アミロースの方がアミロペクチンより老化しやすく、アミロース含量の高いでん粉ほど老化しやすい。また、アミロースの老化は重合度 (DP) の影響を受け、DP100 以下の低分子の方が老化しやすい。穀類でん粉は地下でん粉と比較してアミロース含量が高いため老化しやすいと考えられている[54]。米においてはアミロース含量が低くアミロペクチンの平均単位鎖長の小さい品種ほど軟らかく粘りがある老化しにくいご飯となり、逆にアミロペクチンの側鎖にアミロース様の長い側鎖 (LC) を多く有する品種ほど米飯は硬く付着性、粘着性が弱く老化しやすい[58]。また、餅の硬化性においてもアミロペクチンのクラスターの数が多いほど柔らかい餅生地になり、アミロペクチンの長鎖 (B2,B3) が多いほど硬化性が早いことが報告されている[59]。

3. 米のダイレクトゲル転換に関する既往研究

3-1 ダイレクトゲル転換法の概要

杉山ら[60]は、米を粉体化せず加水、加熱 (炊飯) して糊化させた炊飯米を高速でせん断、攪拌する「ダイレクトゲル転換技術」により得られたゲルやペーストについて検討し、高アミロース米で作成されたゲルでは従来と異なる特異的な物理的特性を持つことを発見した (図 2-11)。



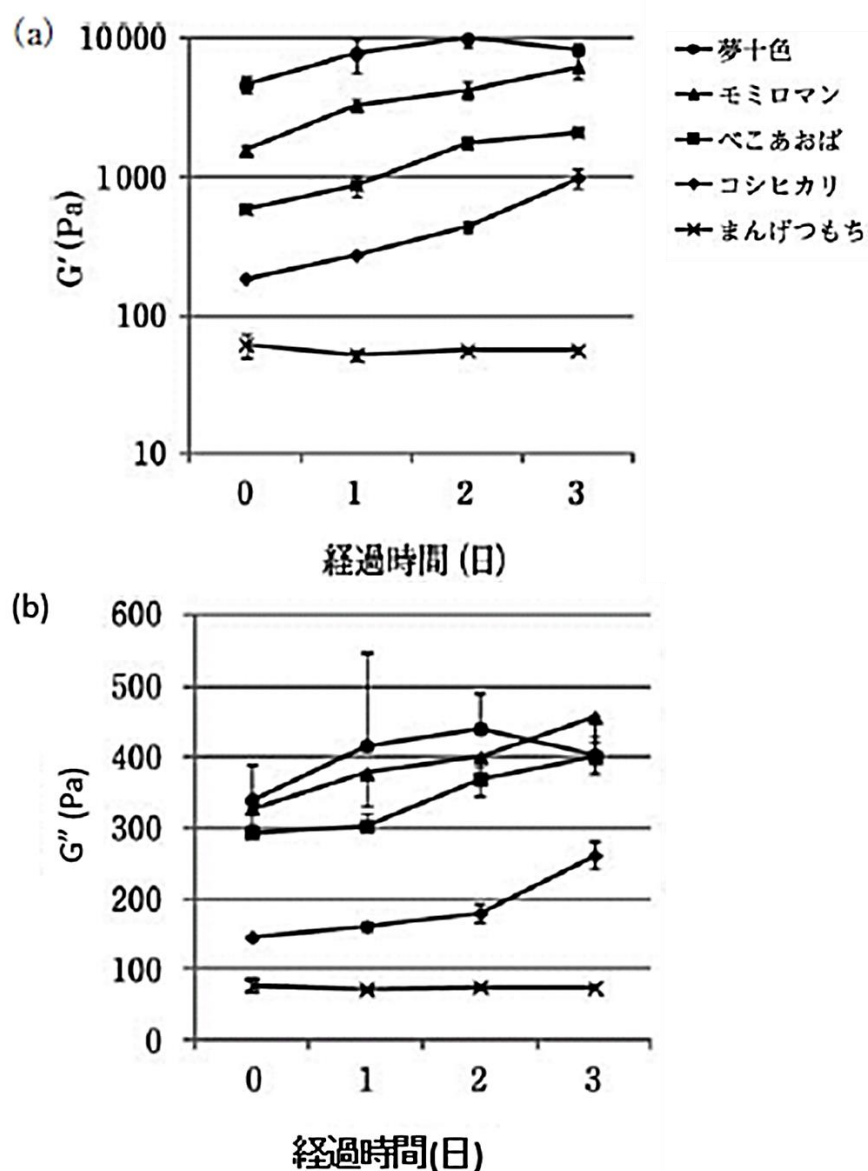
(図 2-11) ダイレクト Gel 転換技術による米ゲルの作成^[61]

この方法により作成されたゲル（以下、米ゲルと記載）は、加水量、攪拌刃の回転数、攪拌時間[62]や、攪拌する炊飯米の温度[63]などを調整することで緩めのゼリーのような流動性が高い状態からゴム状の高弾性体まで幅広い物性制御が可能である。現在、これを主原料、副原料、或いは添加物として利用した 2 次加工品の開発、検討が農研機構食品部門を中心に製パン、製菓、製麺など複数の民間企業で進められており、また、米ゲルの物理的特性に関する研究についても農研機構食品部門のほか複数の大学、研究機関で進められている。米粉と比較しての米ゲルの産業的メリットとして、1 次加工段階での調製に際して粉砕コストが必要ないこと、1 次加工段階で既に α 化されており、且つ物性制御範囲が広いため 2 次加工品に最適な物性への調整が容易であることなどが挙げられる。対して、米粉には保存性が良く、水を含まないため流通コストが米ゲルに比べて安価であるというメリットがある。このように米ゲル、米粉にはそれぞれメリット、デメリットがあり、両者は決して競合するものではなく、それぞれの特性に応じて使い分け、或いは併用することで今後 2 次加工品の幅が広がっていくことが期待される。

3-2 米ゲルの物理的特性の変化

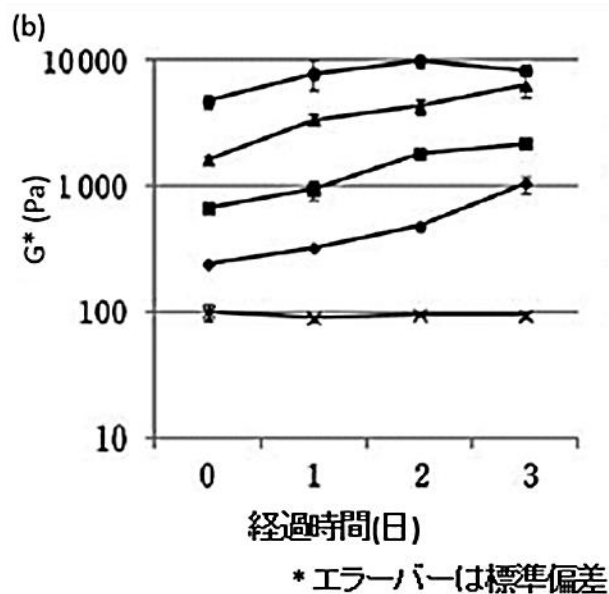
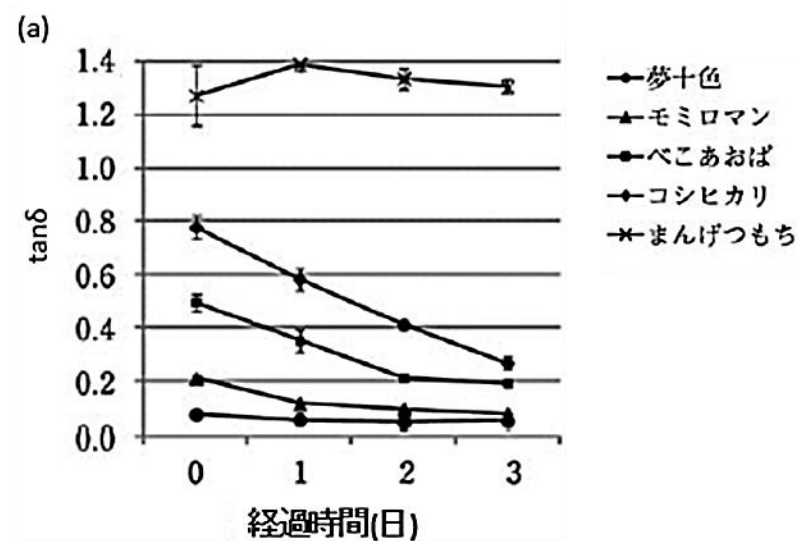
柴田ら[62]は、米ゲルの物理的特性を中アミロース米、低アミロース米といった他の種類の米で作成したゲルと比較し、その物性の違いを明らかにした。以下にその研究内容を記載する。

高アミロース米（夢十色、モミロマン）、多収米（べこあおば）、中アミロース米（コシヒカリ）、低アミロース米（まんげつもち）について、精白米 300g に対して水 850g 添加し調製したお粥を常温まで冷却後、550g を分取し、フードプロセッサーを用い 3 分間攪拌して米ゲル試料を作成し、動的粘弾性を試料に正弦振り振動を与えることにより測定、比較した。各品種のアミロース含量は、夢十色 34.4%、モミロマン 28.8%、べこあおば 25.7%、コシヒカリ 16.8% である。調製直後（0 日）の試料を比較した場合、高アミロース米、多収米の試料では貯蔵弾性率 G' ≫ 損失弾性率 G'' であることから固体に非常に近いゲルとなったのに対して低アミロース米試料では $G'' > G'$ となり、且つ G' と G'' はほぼ同じオーダーでゾル状であった。この試料について 4℃で 0~3 日間保管し G' , G'' の経時変化を測定、比較すると G' , G'' とともにアミロース含量が高いほど大きな値を示し、まんげつもちの試料以外は時間経過とともに緩やかに増加する傾向を示した（図 2-12）。この結果は、前項で述べたアミロースはアミロペクチンよりも老化しやすく、アミロース含量の高いでん粉ほど老化しやすい、また、経過時間が増加するほどでん粉の老化が進むというでん粉の特徴が米ゲル試料でも確認されたことを意味する。



(図 2-12) 米ゲル試料の貯蔵弾性率 G' (a)と損失弾性率 G'' (b)の経時変化^[62]

次に、この結果を損失正接 $\tan \delta$ ($=G''/G'$)、および複素弾性率 G^* について観てみると、アミロース含量が大きいほど試料の $\tan \delta$ は低い値になりゲル性が強くなることが分かり、高アミロース米試料では他の試料と明らかに異なる弾力的な触感、食感を持った特徴的なテクスチャーを持つ弾性の強いゲルが形成された。また、多収米、中アミロース米の $\tan \delta$ が経過時間とともに低下するのに対して、高アミロース米試料と低アミロース米試料の $\tan \delta$ は経時変化が少なかった (図 2-13(a))。



(図 2-13) 米ゲル試料の損失正接 $\tan \delta$ (a) と 複素弾性率 G^*

(b) の経時変化^[62]

この理由として、低アミロース米試料については糯米中のでん粉の老化が遅いことが考えられる。高アミロース米試料については調製直後において既に G' が高く、その後の経時変化においても G' の増加が限定されることが考えられる。複素弾性率 G^* は $G^* = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2}$ で表され、試料の弾性成分と粘性成分のベクトル和であり、全体的な硬さを示すが、 G^* も G' 、 G'' と同様にアミロース含量が高いほど高く、多収米、中アミロー

ス米試料では経過時間とともに増加したが、高アミロース米試料および低アミロース米試料では経時変化は少なかった(図 2-13(b))。以上の $\tan \delta$ と E^* における結果のうち、低アミロース米試料における経時変化の少なさは、一般にアミロペクチンから成る糯米のでん粉はもっとも老化し難いというこれまでの知見で説明できるが、高アミロース米試料の経時変化の挙動は説明が付かない。柴田はこれについて、機械的攪拌によりアミロースの直鎖が切断、お粥由来の水分を多く保持できるよう再結合することで高い弾力を保持したゲルが形成される可能性を指摘しているが、このゲル形成の機構について今後、研究、説明が望まれる。

また、柴田らは、この米ゲルについて、加工条件とゲル物性の関係を定量化するために、せん断速度、せん断時間、炊飯米の温度を操作した場合の動的粘弾性の変化を明らかにした[63]。以下にその研究内容を記載する。

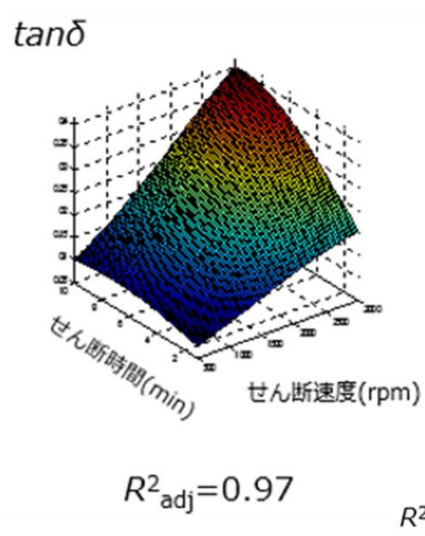
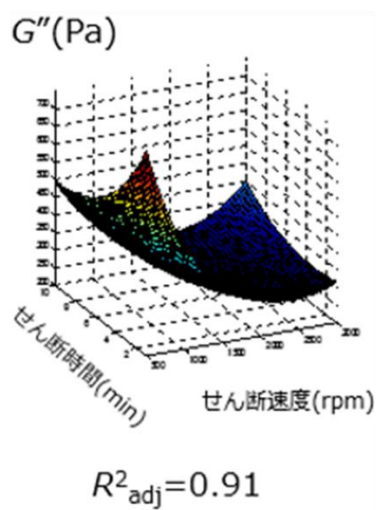
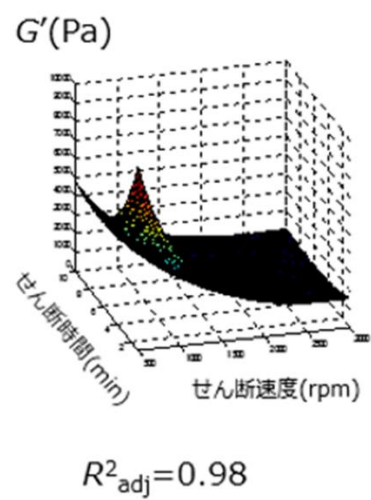
高アミロース米（モミロマン、アミロース含量：28.8%）の精白米 300 g に水 1500 g を添加し調製したお粥を 25℃、80℃の各温度条件でカッターミキサーを用いてせん断し、米ゲル試料を作成した。せん断速度（回転数）は、500rpm、1500rpm、3000rpm とし、せん断時間 1~10 分間での動的粘弾性を測定、比較した。

その結果、貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' と各作成条件の間に以下の関係が認められた。

- ・せん断速度（回転数）が大きいほど G' 、 G'' はともに小さい値となる。
- ・攪拌時間が長いほど G' 、 G'' はともに減少傾向になる。ただし、せん断速度が高速（1500rpm, 3000rpm）の場合には G'' の時間変化は少ない。
- ・調製したお粥の温度が高い（80℃）ほうが G' の値は高くなる。 G'' は攪拌時間が 3 分間まででは調整したお粥の温度が低い（25℃）ほうが高い値になるが、攪拌時間が 3 分間以上ではお粥の温度が高い（80℃）ほうが高い値になる。

また、損失正接 $\tan \delta$ と各作成条件の間では、以下の関係が確認された。

- ・せん断速度（回転数）が大きいほど $\tan \delta$ は大きい値となり、作成された米ゲルの流動性が高くなる。
- ・攪拌時間が長いほど $\tan \delta$ は大きい値になり、作成された米ゲルの流動性が高くなる。
- ・調製したお粥の温度が低い（25℃）ほうが $\tan \delta$ は高い値になり作成された米ゲルの流動性が高くなる。



(図 2-14) G' , G'' , $\tan \delta$ とせん断速度、せん断時間、お粥の温度の関係^[63]

上記の結果を応答曲面モデルに当てはめ、3次元グラフ化したもの（図 2-14）の標準化回帰係数を計算し、各作成条件の G' 、 G'' 、 $\tan \delta$ に対する影響度を調べた結果、それぞれに対する影響度は以下ようになった。

・ G' 、 G'' への影響度：せん断速度 > せん断時間 > お粥の温度

・ $\tan \delta$ への影響度：せん断速度 > せん断時間 > お粥の温度

G' 、 G'' 、 $\tan \delta$ ともせん断速度の影響がもっとも大きく、物性制御にはせん断速度が最も重要なパラメーターであることが推察された。また、 $\tan \delta$ へのお粥の温度の影響度は G' 、 G'' よりも高く、このことから温度が流動性に影響することが確認された。

本項では、米ゲルに関する既往研究のうち基礎的な物理的特性に係る研究の概要を紹介した。本項を以下にまとめる。

- (1) 精白米 300g に水 850g を添加した炊飯米 (2.83 倍加水) から米ゲル試料を調製した場合、貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' はともにアミロース含量が高いほど高値となり、また時間とともに増加する傾向を示す。
- (2) 高アミロース米 (夢十色、モミロマン) で調製した米ゲル試料は、 $\tan \delta$ が小さく、殆ど経時変化しなかった。つまり、弾性の高いゲルを形成するとともにぷるぷる感のテクスチャーを保持する。
- (3) 高アミロース米 (モミロマン) の精白米 300g に水 850g を添加した炊飯米 (2.83 倍加水) から米ゲル試料を調製した場合、 $\tan \delta$ はカッターミキサーのせん断速度 (回転数) が大きいほど、また、せん断時間が長いほど高値となり米ゲルの流動性が高くなる。また使用のお粥の温度は、80℃ (高温) と 25℃ (低温) では 25℃ のほうが流動性が高い。
- (4) (3) の配合条件、実験条件の範囲内において、 G' 、 G'' への影響度は、せん断速度 > せん断時間 > お粥の温度、 $\tan \delta$ への影響度は、せん断速度 > せん断時間 > お粥の温度の関係になり、物性制御にはせん断速度がもっとも重要なパラメーターになる。

3-3 米ゲルの食品への応用に関する既往研究

現在、米ゲルの応用展開として、本研究で述べる水産練り製品以外にパンや洋菓子をはじめとした様々な食品が検討されている。本項では、そのうち既往の研究として報告されているパンと麺について記載する。

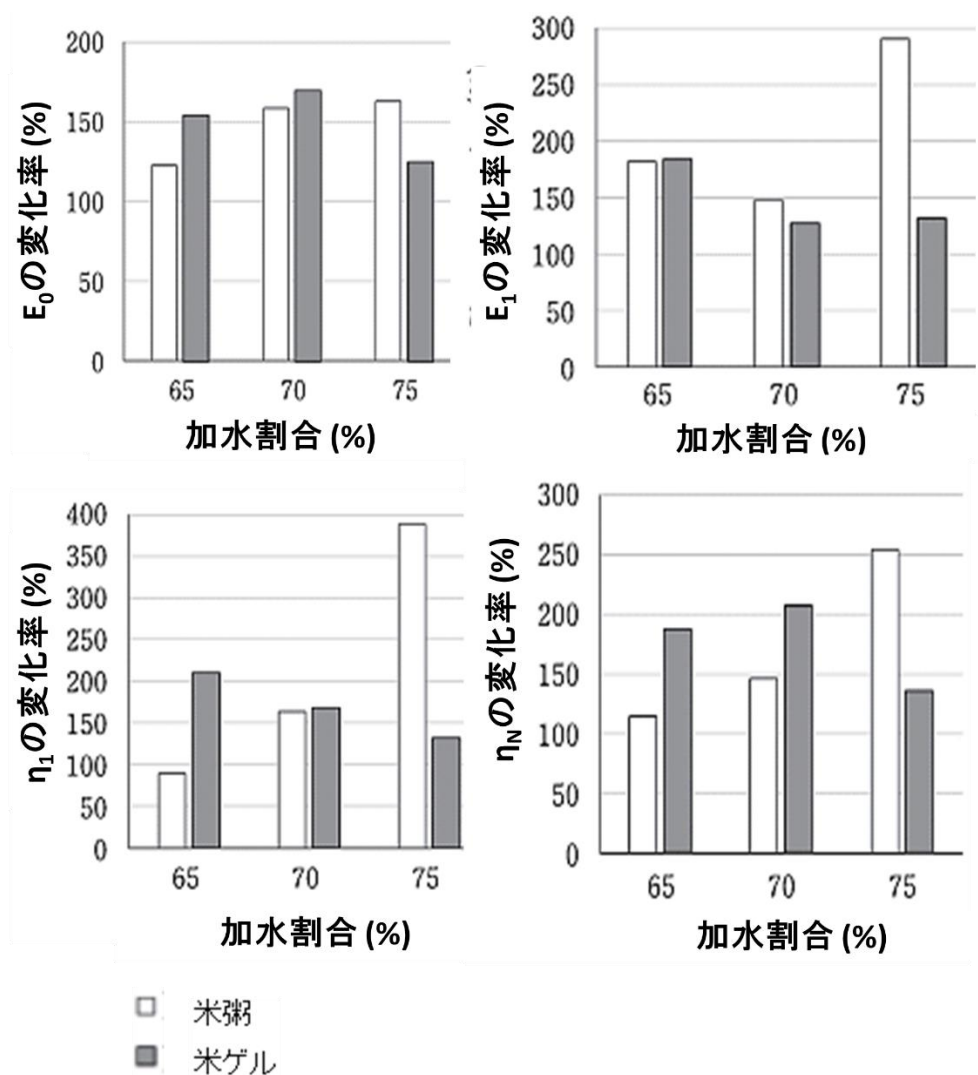
米ゲルを用いたパンについて、柴田らは米ゲルを添加したパンの比容積と粘弾性から高速せん断加工による米ゲル添加の影響を、お粥を粒のまま小麦パン生地添加到した「米粥パン」と比較し報告している[68]。以下にその研究内容を記載する。

米粥パンは、米を粒のままお粥上に糊化させてパン生地に添加し、小麦粉の一部を米に置換したもので、パンの膨張性やテクスチャーなどの品質が改善されることが報告されている[65]-[69]。この米粥パンについて、柴田らは試料米として中アミロース米であるコシヒカリを用いた場合、小麦粉を 15%米粥に置換したパンでは小麦粉を 100%使用したパンよりも膨張性が高く、軟らかい（粘性及び弾性が低い）こと、軟らかさを維持する傾向があること [68]、さらに 30%米粥に置換したパンでは比容積は小麦粉 100%使用の試料より低いものの軟らかい（粘弾性が低い）性質を示したこと、しかしながら高アミロース米を用いた場合、比容積が著しく低く硬い性質を示したこと [69] を報告している。この高アミロース米を用いて米粥パン、米ゲルパンを調製し比較、検討した。

高アミロース米（モミロマン、アミロース含量 28.8%）を使用し、一般的な小麦粉パン配合のうち小麦粉の 30%重量を米に置換した米粥パン、米ゲルパンを作成した。加水量の影響を調べるために穀物量（米+小麦）を基準に 65, 70, 75%と加水量を変化させてパン試料を調製し、粘弾性および比容積を比較した。粘弾性は以前の米粥パンでの報告[68],[69]に準じてクリープ測定により行った。

その結果、米ゲルパンの比容積は加水量に関わらず米粥パンよりも高かった。この理由として、米ゲルの粒子の方が米粥粒子よりも軟らかく、かつ崩れやすいためパン生地内により均一に分散した結果、膨張性に優れたパン生地が調製された可能性、米ゲル粒子内に含まれる気泡が発酵及び焼成中に膨張してパン生地の膨張に寄与した可能性が考えられた。また、米ゲルパンの比容積は実験条件の範囲内では加水量の影響はみられなかった。

粘弾性においては 65%加水区（低加水区）を除いて、米粥パンと米ゲルパンの粘弾性に明らかな差は認められず、また、米粥パンおよび米ゲルパンとも加水量の増加に伴い、粘弾性は減少する傾向が見られた。したがって、クラムの粘弾性には 65%加水区を除いて添加する米の形態（米粥、米ゲル）よりも、加水量の影響が大きいと推察された。また、調製後、1~3 日間静置したパン試料について粘弾性の経時変化を測定し、粘弾性の変化率＝ $(3 \text{ 日目の値}) / (1 \text{ 日目の値}) \times 100 (\%)$ とした場合、米粥パンでは加水量の増加に伴い変化率が増加するのに対して、米ゲルパンでは減少する傾向がみられた（図 2-15）。このことから、米粥パン、米ゲルパンの両者とも加水量の増加に伴い軟らかいパンになるが、経時変化という品質面では 3 日間保管の範囲内においては、米粥パンは好ましくない方向に、米ゲルパンは好ましい方向に変化する傾向を持つことがわかった。



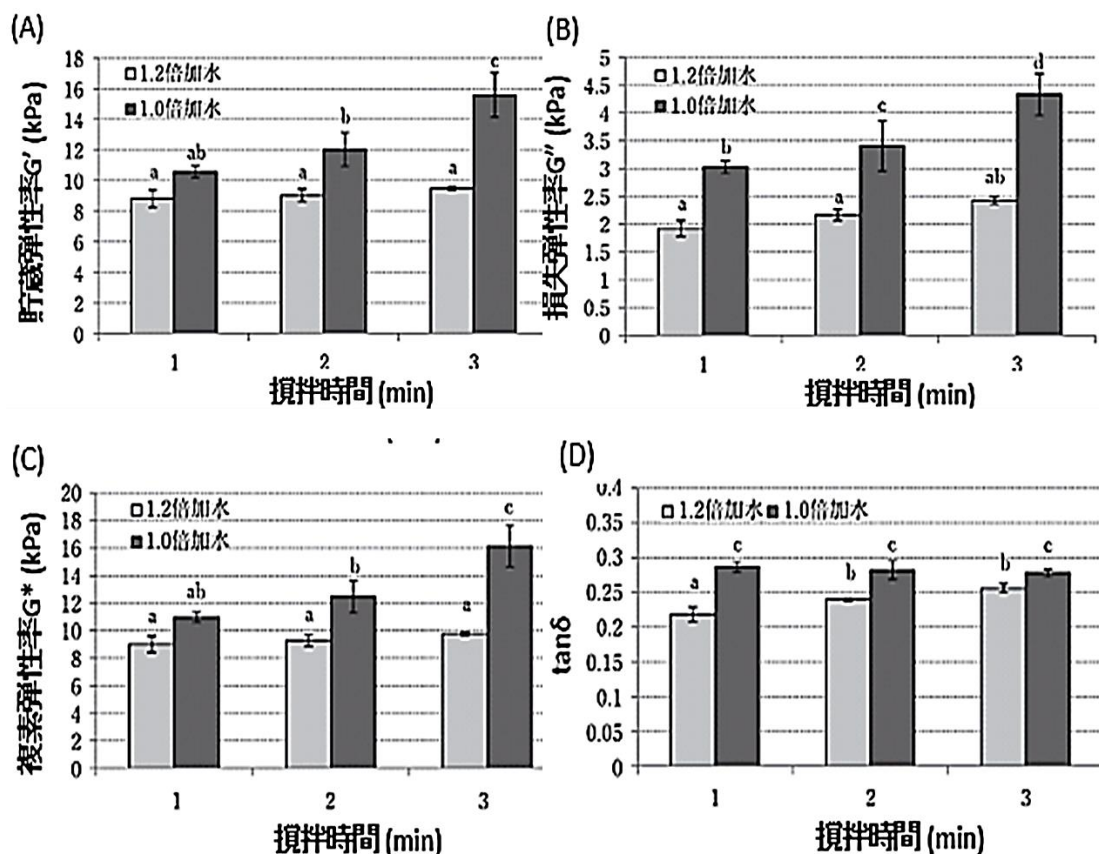
$$\text{変化率} = (\text{3日目の値}) / (\text{1日目の値}) \times 100 (\%)$$

(図 2-15) クラムの粘弾性係数の経時変化^[66]

米ゲルを用いた麺について、松山ら[70]は、米ゲルに含まれる水の量を減らして調製することにより硬いゲルを作り、押し出し製麺機で麺带状に成型することにより米麺を調製するために米ゲルの加工条件と米ゲルおよび米麺の物性との関係を明らかにし、高アミロース米を製粉せず製麺する加工技術の開発を行った。以下にその研究内容を記載する。

高アミロース米 (モミロマン, アミロース含量 25.4%) の精白米に重量比で 1.0 倍量、あるいは 1.2 倍量加水して炊飯し、カッターミキサー (エフ・エム・アイ, Bllxer 5 Plus)

でそれぞれ 1500rpm、一定時間（1 分間, 2 分間, 3 分間）攪拌して合計 6 通りの試験条件の米ゲルを調製した。この米ゲルを直径 20mm、厚さ 2mm の円柱状に成型したものを、常温で 3 時間静置して試料とし、動的粘弾性を測定した。



(A)貯蔵弾性率 G' , (B)損失弾性率 G'' , (C)複素弾性率 G^* , (D)損失正接 $\tan \delta$
 ※異なる文字間に有意差あり ($p < 0.05$)

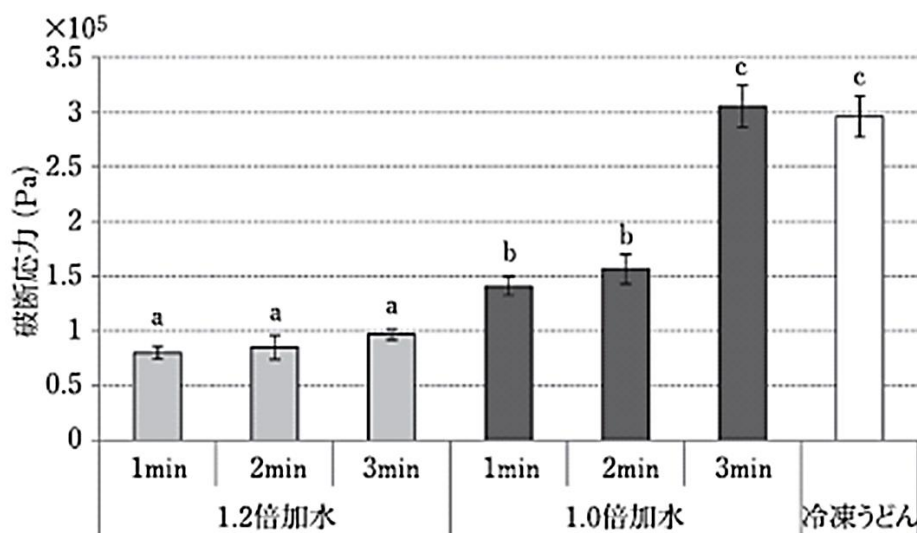
(図 2-16) 攪拌時間の違いによる米ゲルの動的粘弾性の変化^[70]

その結果、すべての攪拌時間の区分で加水量の少ない 1.0 倍加水区分のほうが加水量の多い 1.2 倍加水区分よりも貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' とともに大きい値になった。また、攪拌時間の長さが米ゲルの物性に与える影響は、1.2 倍加水区分では攪拌時間が長いほど G', G'' とともに若干増加傾向が認められたものの有意差は得られなかったのに対して、1.0 倍加水区分では攪拌時間が長いほど G', G'' とともに増加する傾向が見られ 3 分間攪拌ゲルで有意な増加が認められた ($p < 0.05$)。複素弾性率 G^* についても、同様に 1 倍加水区分の

ほうが 1.2 倍加水区分より大きく、また、攪拌時間が長いほど増加する傾向が見られた。損失正接 $\tan \delta$ はすべての区分で 0.3 以下であり、流動性が低く弾性の強いゲルが形成された (図 2-16)。

この結果は、先に記載した柴田ら[63]の結果と異なるが、各試験区分の含水率を測定した結果、1.0 倍加水区分、1.2 倍加水区分ともに攪拌時間に伴い含水率が低下していることが確認された。このことから、本実験では高速攪拌時にゲルとブレードの間に生じた摩擦熱の影響で、試料に含まれる水分が水蒸気となり失われたことが影響しているのに対して、柴田らの実験は密閉性の高い攪拌条件であったため、水分が外部に喪失することが殆どなかったことが結果の違いに影響していると考えられた。

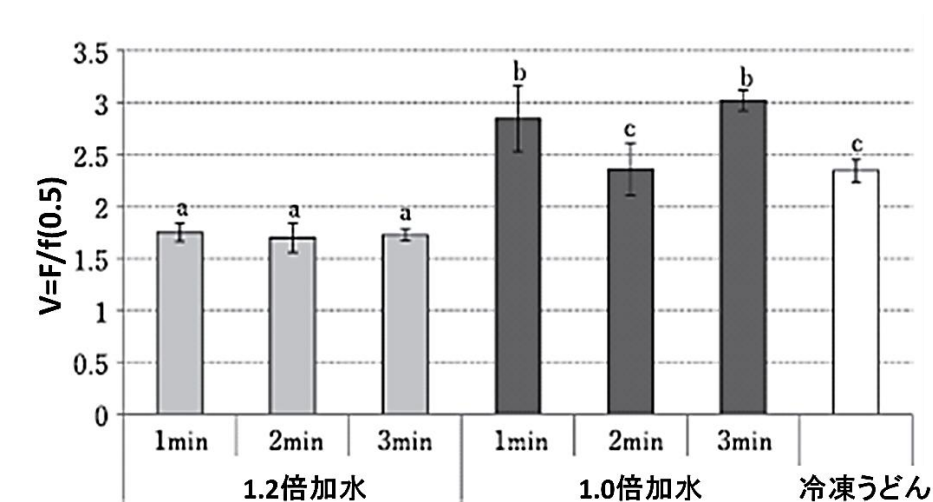
上記の 6 通りの試験条件の米ゲルを常温で 1 時間静置して冷却し、油圧式製麺機を用いて 20mm×4.5mm の穴から押し出し成型して麺を作成し、破断試験を実施した結果、加水量の少ない 1.0 倍加水区分のほうが加水量の多い 1.2 倍加水区分よりも破断応力が大きい値になったことから、加水が少ないほうが麺成型時に生地にかかる圧力が大きくなり、より緻密で硬い麺が出来ると考えられる。また、それぞれの加水割合の麺において、攪拌時間が長いほど破断応力が増加する傾向が見られ、1.0 倍加水、3 分間の攪拌区分で有意な増加が認められた ($p<0.05$)。これらの破断応力の傾向は上記のゲルの動的粘弾性 (G' , G'' , および G^*) の傾向と一致した。また、1.0 倍加水、3 分間攪拌ゲルで調製した麺は、冷凍うどんと破断応力すなわち麺の硬さが同程度であった(図 2-17)。



※異なる文字間に有意差あり ($p<0.05$)

(図 2-17) 米ゲル麺の破断応力^[70]

また、麺の品質にとって重要なファクターである麺のコシを比較する指標として歪み 0.5 のときの荷重 f (0.5) に対する破断荷重 F の比率をコシの指標値 V として、米ゲルの加工条件が米ゲル麺のコシに与える影響を調べた結果、1.0 倍加水麺は 1.2 倍加水麺より V 値が大きく、1.0 倍加水、2 分間攪拌で冷凍うどんと同等、1.0 倍加水、1 分間攪拌および 3 分間攪拌ゲルの麺は冷凍うどんより有意に大きかった(図 2-18)。

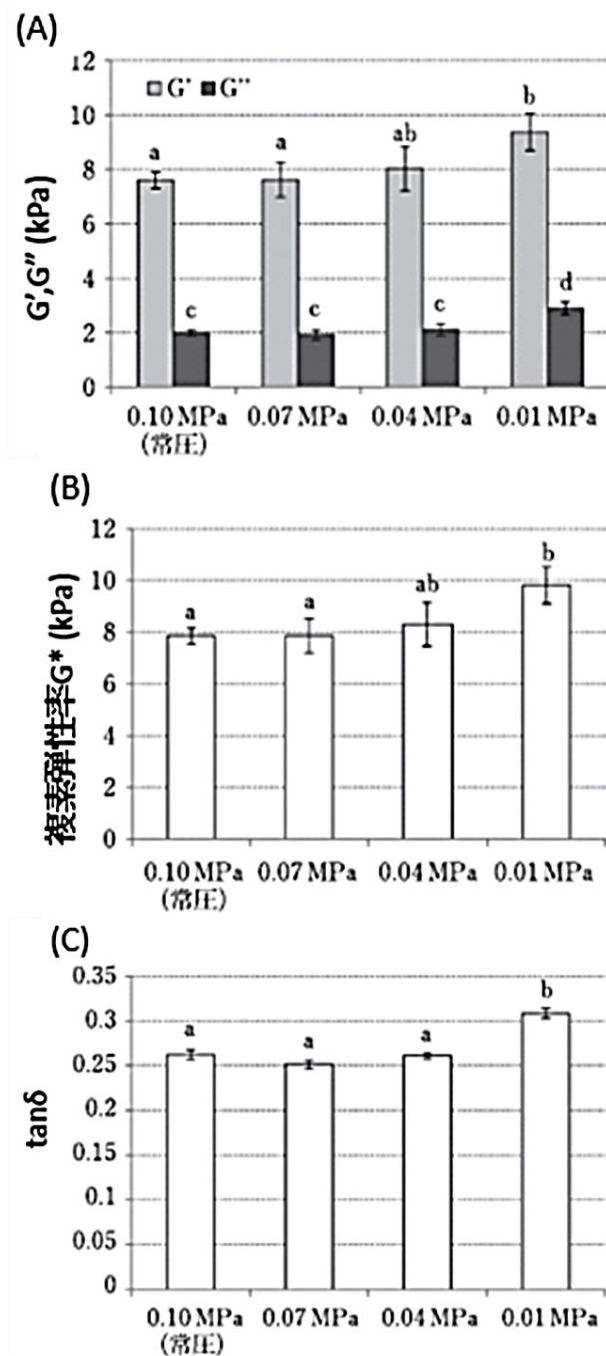


※異なる文字間に有意差あり ($p < 0.05$)

コシの指標 $V = (\text{破断時の最大荷重 } F) / (\text{歪み } 0.5 \text{ 時の荷重 } f(0.5))$

(図 2-18) コシの指標値の比較^[70]

次に、米ゲル調製時に減圧化することによって米ゲルおよび米ゲル麺の物性に与える影響を、1.2 倍加水で炊飯した米を常圧で 1500rpm、30 秒間攪拌後、カッターミキサー内の気圧を 0.1MPa(常圧)、0.07MPa、0.04MPa、0.01MPa に調整して 1500rpm、2 分間攪拌して米ゲルを調製して調べた結果、米ゲル試料の動的粘弾性は G' , G'' , G^* とも攪拌時の気圧が低いほど大きくなる傾向が観察され、 G' および G^* は 0.01MPa で攪拌したゲルの方が 0.07MPa で攪拌したゲルに比べて有意に大きく ($p < 0.05$)、 G'' は 0.01MPa で攪拌したゲルの方がその他のゲルより有意に大きかった ($p < 0.05$)。また、 $\tan \delta$ は 0.01MPa で攪拌したゲルのみが他のゲルよりも有意に大きかった(図 2-19)。これらの試料の含水率を測定すると、攪拌時の圧力が低くなるにしたがって含水率が低くなっており、このことから気圧が低くなるほど、より水分が水蒸気として失われたこと、減圧状態で攪拌されることでゲルが脱気されて、密なゲルになったことが粘弾性に影響を与えたと考えられる。これらのゲルから調製した麺の破断応力についてもゲル攪拌時の圧力が低いゲルを用いた麺ほど増加する傾向が認められた。



※異なる文字間に有意差あり ($p < 0.05$)

(A)貯蔵弾性率 G' ,損失弾性率 G'' , (B) 複素弾性率 G^* , (C)損失正接 $\tan\delta$

(図 2-19) 攪拌時の圧力の違いによる米ゲルの動的粘弾性の変化^[70]

これらの減圧操作したゲルを用いた麺のコシについて比較するとゲル攪拌時の圧力が低いほどコシの指標である V 値が増加する傾向が見られ、 0.01MPa 攪拌ゲルを用いた麺は V 値が 1.0 倍加水、3 分間攪拌ゲルを用いた麺や冷凍うどんよりも大きくなりゲル攪拌時の圧力を 0.01MPa 程度まで下げることによりコシの強い麺を調製できることが示された。

本項では、米ゲルに関する既往研究のうち食品への応用に係る研究の概要を紹介した。本項を以下にまとめる。

1) 米粥パンと米ゲルパンの比較検討

- (1) 米ゲルを小麦パン生地添加到してパンを調製した場合、対穀物重量比（ベーカリ－％）で加水量 65~75%の範囲では加水量に関わらず米ゲルパンの比容積は米粥パンより高くなる。
- (2) 低加水区(65%加水区)以外では米粥パンと米ゲルパンの粘弾性に明らかな差は認められない。
- (3) 米ゲルパンの比容積は加水量に依存しない。また、米粥パン、米ゲルパンとも加水量が増加するほど粘弾性は減少する傾向がある。
- (4) 粘弾性の経時変化率は、お粥パンでは加水割合が高いほど大きく、米ゲルパンでは加水割合が高いほど小さい。

2) 米ゲルを利用した米麺加工法検討

- (1) 非密閉条件でのカッターミキサーによる攪拌では、炊飯米の加水量が少ないほど、攪拌時間が長いほど調製した米ゲルの貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' 、複素弾性率 G^* は大きくなる。
- (2) (1)のゲルから押し出し製麺により得られた麺の破断応力は炊飯時の加水量が少ないほど、攪拌時間が長いほど大きくなる。
- (3) 攪拌時に減圧操作して米ゲルを調製した場合、攪拌時の圧力が低いほど米ゲルの貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' 、複素弾性率 G^* は大きくなる。
- (4) (3)のゲルを製麺した麺の破断応力は攪拌時の圧力が低いほど大きくなり、また、 0.01MPa 圧力条件化で攪拌した米ゲルの麺はコシの強い麺になる。

3-4 米を原料とするその他の加工原料、副原料、添加物

本章の冒頭で触れたとおり、米ゲルは平成 24 年度から研究が開始された新規な米加工素材であるが、それ以外にも米粉を始めとしてさまざまな米加工素材が検討され、利用されてきた。本項では、これらについての概要を述べ、それらの既往研究についてレビューする。

3-4-1 米粉

米粉は、米を原料とする加工原料として最も広く流通し、利用されているものの一つである。その歴史は非常に古く奈良時代からと言われている。米粉には糯米、粳米を原料とするものがあり、それぞれに生粉(糊化させないもの)、糊化させたものがある。糯米の生粉としては白玉粉、餅粉があり、粳米の生粉には上新粉がある。また、糯米を糊化させた粉として寒梅糊、上早粉があり、これらはいずれも米菓、和菓子などの原料に使用されてきた[71], [72](図 2-20)。



(図 2-20) 米粉の種類と用途^[71]

これらの伝統的な使用方法とは別に近年の製粉技術の発達により粒径 30 μ m 程度にまで微小化が可能となったことから小麦粉用途への代替が検討され、パンや麺など種々の製品が開発されている[72], [73]。この新規な米粉の粉碎方法は、従来の胴搗きやロール挽き、石臼挽き(水挽き)と異なり、ジェット気流によって米同士を衝突させて粉碎する方法で気流粉碎と呼ばれる。湿式と乾式があるが湿式では粉碎過程での乾燥により気化熱が奪

われ品温上昇が抑制されるので損傷でん粉の少ない米粉製造が可能であるとされている。有坂ら[70]は製粉方法の異なる米粉の粒度、粒形態を中心とした理化学的性質と加工特性について報告している。これによると、製粉方法の異なる粳米の米粉として、乾式製粉ではロールミル粉(ブレイキロール式)、ピンミル粉、搗精粉(研削式)、湿式製粉ではスタンプミル粉(胴搗き)、圧扁粉(スモースロール式)、水挽き粉(石臼挽き)、さらに乾式および浸漬米を用いた湿式のジェットミル粉について比較・検討を実施した結果、以下の知見を得ている。(なお、ブレイキロールとはロール表面に3~7度傾斜した溝が刻まれたロールで米粒を破碎するものであり、スモースロールとは滑面ロールとも呼ばれ、ロール表面に歯形(溝)のないロールで胚乳を粉碎(すり潰す)するものである。)

1) 粒度

200メッシュのふるいを通過する比率が50%以上のものを細かいと表現すると、
 細かい米粉：搗精粉(研削式)、水挽き粉(石臼挽き)、スタンプミル粉(胴搗き)
 粗い米粉：ロールミル粉(ブレイキロール式)、ピンミル粉、圧扁粉(スモースロール式)

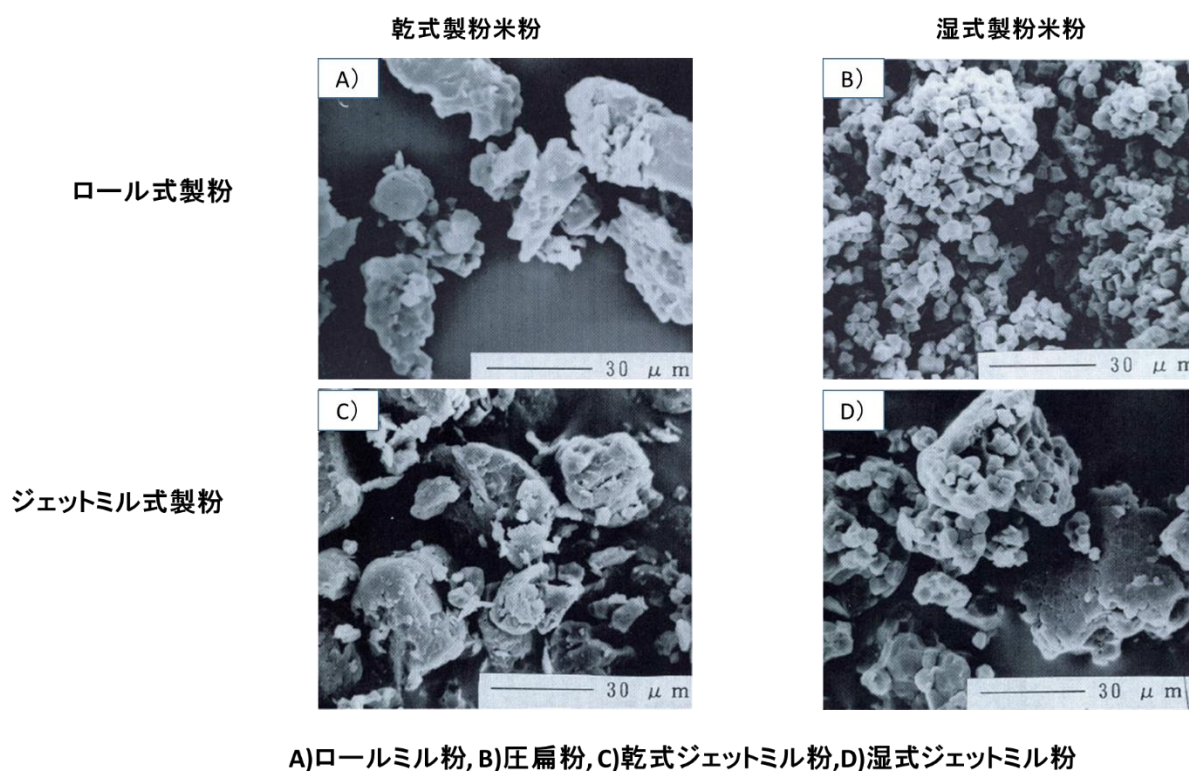
(表 2-1) 乾式、湿式製粉での米粉の粒度分布^[74]

		メッシュを通過した割合 (%)				
		60メッシュ まで	100メッシュ まで	150メッシュ まで	200メッシュ まで	200メッシュを 通過
乾式製粉	ロールミル粉	0.0	32.9	37.1	12.9	17.1
	ピンミル粉	3.6	35.1	21.2	13.6	28.5
	搗精粉	0.0	2.5	2.7	5.5	89.3
	ジェットミル粉(乾式)		2.0	2.0	5.4	90.6
湿式製粉	スタンプミル粉	0.0	5.9	16.8	15.8	61.5
	圧扁粉	40.2	19.9	10.1	8.4	21.4
	水挽き粉	0.4	5.1	4.8	6.5	83.2
	ジェットミル粉(湿式)		0.3	0.0	1.5	98.2

となり、乾式、湿式の製粉方法の違いよりも使用する製粉装置の影響を強く受ける。また、ジェットミル粉は乾式、湿式とも 200 メッシュのふるいを 90.6%以上通過するほど細かく上記のどの製粉装置を用いた場合よりも細かい米粉になるが、特に湿式で製粉した米粉は乾式で製粉したものよりもやや細かい傾向になることから粉砕対象が軟らかい方がより粒度が小さくなると考えられる。(表 2-1)

2) 粒形態

米粉の粒形態を走査型電子顕微鏡での観察から、粒形態は乾式、湿式の製粉方法の違いにより基本的に異なり、乾式製粉米粉では分割された組織体に、湿式米粉では分離したでん粉粒の集合体になっているのが確認できる。ジェットミル粉においてもこの傾向があり、乾式製粉米粉では米粒の分割された組織体であるのに対して、湿式製粉米粉では米粒の分割された組織体とそこから分離したでん粉粒が散在しているのが確認できる。(図 2-21)



(図 2-21) 乾式、湿式製粉での米粉の粒形態の違い^[74]

3) 白色度と見掛け比容積

白色度と見掛け比容積はいずれも粒度と相関性があり、白色度は粒度が小さい米粉で高く、粒度が大きい米粉で低い。つまり、搗精粉、水挽き粉(、スタンプミル粉は白色度が高く、ロールミル粉、ピンミル粉、圧扁粉は白色度が低い。

見掛け比容積は粒度が小さい米粉で大きく、粒度が大きい米粉で小さい。ただし、圧扁粉は粒度分布が正規分布の形を取らず、60 メッシュ以上と 200 メッシュ以下の両極端に偏るため見掛け比容積は両者の中間になる。

また、ジェットミル式製粉米粉も白色度は高く、乾式と湿式では湿式のほうが粒度が低いため白色度は高くなる。見掛け比容積も同様に湿式のほうが大きくなるが、これは湿式のほうが粒度が細かいことと、粒形態として組織が崩壊してでん粉粒が分離することで粒子間の間隙が大きくなることによって比容積が増大すると考えられる。

4) でん粉の損傷度

でん粉の損傷度は搗精粉で 45.6%と非常に高く、スタンプミル粉で 9.0%とやや高く、以下、ピンミル粉(3.4%)、ロールミル粉(3.0%)、圧扁粉(1.4%)、水挽き粉(0.5%)の順となり、米粉の粒度や粒形態、乾式、湿式の製粉方法に直接影響を受けず、使用する製粉装置とその操作条件が関係することが考えられる。搗精粉はのでん粉損傷度がたと比べて非常に高くなることは、精米を乾式で搗精した粉の X 線解析図形が糊化したもののようにになっていること[75]からも裏付けられる。また、ジェットミル粉は精米からの乾式製粉では 14.6%とやや高くなるが、湿式製粉では 2.5%と低い値になる。これは、水分の多いものを粉碎対象とするため物理的強度が低くなっているためと、精米を水に浸漬することででん粉粒間のセメント物質がルーズになりでん粉粒が分離しやすくなったため[76]と考えられる。(表 2-2)

5) 吸水性

米粉の吸水性は、搗精粉、スタンプミル粉で高値となり、でん粉の損傷度と相関性があると考えられる。すなわち、でん粉の損傷により糊化のような状態を生じて吸水能が高まったことによると考えられる。ジェットミル粉においても吸水性は精米からの乾式製粉米粉のほうが湿式製粉米粉よりやや高く、同様の傾向が認められる。

6) アミログラムの最高粘度

アミログラムの最高粘度は、高い順に水挽き粉、ピンミル粉、圧扁粉、ロールミル粉、スタンプミル粉、搗精粉の順になり、でん粉の損傷度と強い相関性を持つ。

ジェットミル粉においても乾式製粉米粉、湿式製粉米粉とも高い値になるが、湿式製粉米粉のほうがより高い値になる。(表 2-2)

7) 加工性 (団子加工性)

団子への加工特性は湿式製粉米粉のほうが生地を同じ硬さにするために添加する水分が多く、また、食味も優れており硬化が遅い傾向があった。

これらの結果から、米粉の性質には粒度と粒形態が基本的に関係し、粒度には製粉装置が、粒形態には乾式、湿式の製粉方法が影響すると考えられ、米粉の性質によって製品の食感を大きく左右するため用途に適する米粉を選択する必要がある。

(表 2-2) 乾式、湿式製粉での米粉の物理的特性の違い^[74]

	でん粉の損傷度(%) [*]	アミログラムの最高粘度 ^{**} (BU)
ロールミル粉	3.0	550
ピンミル粉	3.4	585
乾式製粉 搗精粉	45.6	110
ジェットミル粉(乾式)	14.0	610
スタンプミル粉	9.0	460
圧扁粉	1.4	560
湿式製粉 水挽き粉	0.5	810
ジェットミル粉(湿式)	2.5	775

^{*}: 500mg米粉を0.25N HCl 50ml中で55℃、2時間振とうし、1580×g、20分間遠心分離した上清を測定。

(でん粉損傷度)=(0.25NHCl可溶性の全糖量)/(無水物米粉重量)×100で表記

^{**}:8%濃度で測定

米ゲルや米粉をはじめとした米加工素材の利用研究は、本来、米の需要拡大を目的としているため、主食の一つであるパンの加工への米粉利用に関する研究・開発が他の製品と比較して比較的幅広く進められている [13],[14],[77]-[79]。

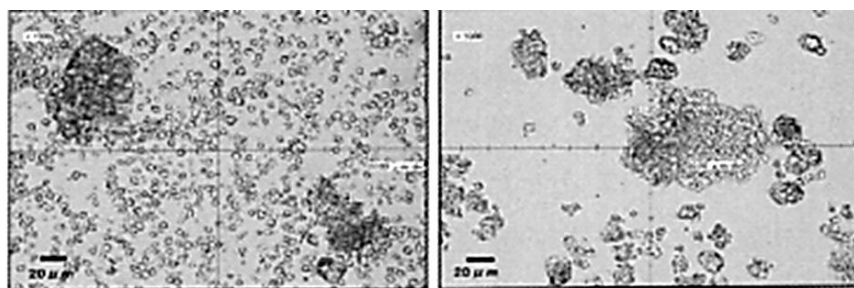
米粉を原料とするパンには、大きく分けて部分置換パン、グルテン添加パン、グルテンフリーパンの 3 種類がある[73]。部分置換パン[77]は使用する小麦粉の一部を米粉で置き換えたパンで、置き換える米粉の割合は通常は 20%以下であり、この範囲であればグルテンを追添加しなくても良好な膨化性や食感が得られるが、米粉添加量が制限されるという課題がある。グルテン添加パン[13],[14],[77]は、米粉に 15-20%程度グルテンを添加したパンで米粉使用量が多いため米粉特有のもっちりとした食感が特徴であるが、逆に米粉の割合が多いため小麦粉パンに比べて保存による硬化が大きく、でん粉の老化防止が課題である。また、米粉は小麦粉と性質が大きく異なり、米粉生地は小麦粉生地より吸水しやすく離水しやすいこと、また、捏ねすぎると再形成したグルテンの網目構造が崩壊して生地の粘度低下が起こりやすいことから、従来の小麦粉パンとは異なる方法で製パンする必要がある。グルテンフリーパンは、米粉に増粘多糖類を添加したものの検討が主であり、そのほかに樹脂発泡技術を応用したものも報告されている[79]。小麦由来のグルテンも使用しないため小麦アレルギーフリーであるという長所を持つが、グルテン添加パン同様、小麦パンと異なる方法での製パンが必要なこと、膨化性、食感、水分保持などが劣ることなどの課題があり、その改善のための検討がなされている[80]。

3-4-2 米ペースト

米ペーストは、精白米を水に十分に浸漬したものを超微粒磨砕機で磨り潰すことにより調製したペースト状の加工原料である。貝沼ら[19],[81]-[83]は、この米ペーストを開発し、その理化学的性質を調査するとともにパンを対象とした加工適性についても検討している。以下にその概要を記載する。

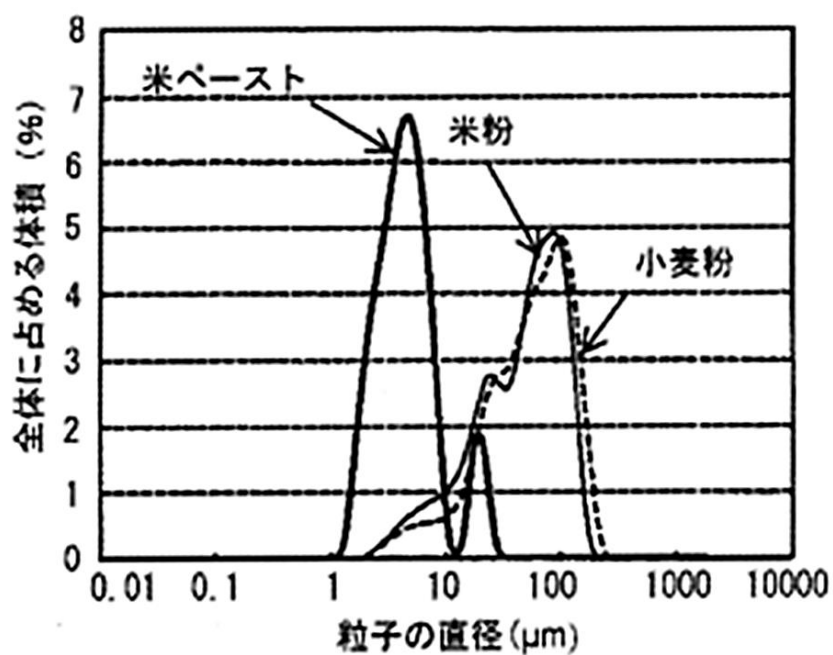
1) 粒形態と粒度

米は水に浸漬すると吸水し、でん粉内の非結晶部分と水が結合して軟化するので、米ペーストの磨砕工程では米粉の製粉工程と比較して米粒が非常に軟らかい状態で磨砕される。そのため、米ペーストの粒形態は非常に小さく、顕微鏡で観察すると、粒径 $6\mu\text{m}$ 付近の単粒がほぼ均一の状態を確認される。粒度分布においても粒径 $6\mu\text{m}$ 付近に大きなピークが存在する分布を取る。これに対して、米粉では上述の通り、分割された組織体、あるいは分離したデンプン粒の集合体の状態であり、粒度分布では $10\sim 100\mu\text{m}$ まで幅広く分布状態になる。(図 2-22)



米ペースト

米粉

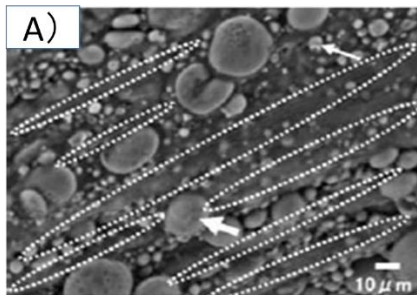


(図 2-22) 米ペーストと米粉の粒形態と粒度分布の比較^[19]

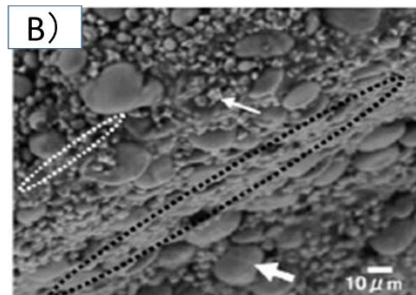
2) 吸水率

米ペーストの吸水率と、小麦粉、米粉の吸水率を比較すると米ペーストの吸水率は65%、小麦粉、米粉の吸水率はそれぞれ97%、116%と米ペースト中の粒子のほうが小麦粉、米粉より水を取り込む性質が弱いことから、部分置換でパンを作成する碎、小麦粉の吸水を妨げない好ましい性質を持つことが分かる。

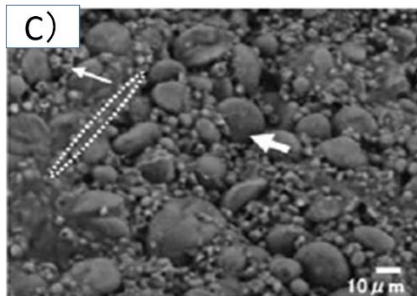
小麦粉単独パン生地



小麦粉+米ペーストパン生地



小麦粉+米粉パン生地



白い点線枠内; グルテンと思われる部分
黒い点線枠内; グルテンに米の単粒が絡まっていると思われる部分
太い矢印; 小麦でん粉, 細い矢印; 米でん粉

(図 2-23) 小麦粉単独パン生地と、米ペースト、米粉添加パン生地




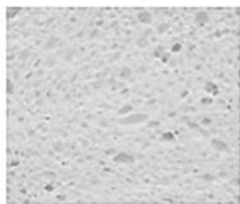

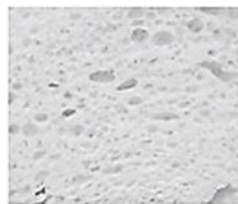
の走査型電子顕微鏡写真^[19] (倍率 1000 倍)

3) 加工適性

部分置換法で、小麦粉の 30% を米粉、あるいは米ペースト（米重量相当）で置換し、最終加水量が 66.7% になるように調製した場合、小麦粉（強力粉）、小麦粉+米ペースト、小麦粉+米粉の生地のピーク時の硬さは、軟らかい順に小麦粉+米ペースト、小麦粉、小麦粉+米粉となり、2) の結果と一致し、米ペーストでは小麦の吸水を妨げず軟らかい生地になることが確認された。これらのパン生地について走査型電子顕微鏡で観察し比較した結果、小麦粉のみのパン生地では無数のグルテンの筋が観察されるのに対して、小麦粉+米ペーストの生地では小麦粉単独の場合と比べてグルテンの筋が少ないが、でん粉粒とよく絡み合っている状態であり、小麦粉+米粉の生地では小麦粉+米ペーストの場合よりもグルテンの筋は少なく、また、でん粉粒と絡み合うことなく存在した(図 2-23)。このことから、米ペーストは米粉と比較して吸

水率が低く粒度が小さいため、グルテン形成の邪魔をしづらいと考えられる。また、小麦粉+米ペースト生地が発酵時の体積増加率は小麦粉単独の場合よりも大きくなった。小麦粉+米ペーストの生地ではグルテン形成は小麦粉単独の場合と比べて劣るものの、生地が軟らかいので伸展性に優れているためと考えられる。

これらの生地を用いて焼成したパンの比容積では小麦粉単独の場合が最も大きく、次いで小麦粉+米ペースト、小麦粉+米粉の順になった。それぞれのパンについて断面と内相を比較すると、小麦粉+米ペーストのパンは膨化状態が小麦粉単独のパンに近く、気泡が細かく均一に分散しているのに対して小麦粉+米粉のパンでは膨化の程度が低く気泡も大きさが不均一になった(図 2-24)。この結果は官能評価とも強い相関性を持ち、小麦粉+米粉ペーストのパンは小麦粉単独のパンと近い評価になったのに対して、小麦粉+米粉のパンは、きめが均一でなく、ふわふわ感がなく、硬く噛み切り難く、ねちねちしていると評価された。さらに、これらのパンについて冷蔵保存により経時変化を調べたところ、小麦粉+米粉のパンが硬さの上昇が最も著しく、それにくらべて小麦粉+米ペーストのパンは経時変化の度合いが小さく、パンの老化抑制にも米ペーストが有効であった。

	小麦粉 100% パン	米ペースト 米 30% 添加パン	米粉 30% 添加パン
比容積	3.79±0.20 ^a	3.35±0.06 ^b	2.67±0.04 ^c
横断面			
気泡の状態			

異なる英文字 (a, b, c) 間に有意差 ($p < 0.05$) あり

(図 2-24) 小麦粉単独パン生地と、米ペースト、米粉添加パン生地

の比容積、断面、内相の比較^[82]

この米ペーストは、貝沼により特許出願・登録されており[84]、株式会社 いちまる（本社：静岡県焼津市）により製造プラントが立ち上げられ 2012 年から事業化されている。

3-4-3 米ピューレ

米ピューレは、ネピューレ株式会社(本社：東京都中央区)により開発された新規素材であり、2014 年より商品化され流通している。米ピューレは、300℃の無酸素状態で加熱蒸気処理したのち遠心分離によりピューレ化して調製されることのみが公表されており、詳細な調製方法については公表されていない。製造には専用の製造装置(ネピューレ株式会社が特許取得)[85]を用いて生産されており、2014 年 3 月に秋田県の農業法人「大潟村あきたこまち生産者協会」が工場を設置、同協会が生産を担い量産化されており[86], [87]パンやデザート、麺類などへの展開が検討されている。

以上、米ゲル以外の加工素材として、米粉、米ペースト、米ピューレの特性について、概要と既往研究を記した。それぞれ異なった特性を持ち、製造工法、加工特性などに長所、短所を持つ。米ゲルについても同様であるが、ダイレクトゲル転換という他の 3 品の製造工法に比べて比較的簡便な方法で作成でき、且つ弾性の強い硬いゲルからゆるいゼリーまで非常に広範囲の物性制御が可能である点は他の 3 品にはない特徴であり、今後産業化されていく上での大きなメリットになると考えられる。

4. 米ゲル形成の機構に関する考察

ここまで述べてきたように、米ゲルの物理的特性として、高アミロース米で作成されたゲルであるにもかかわらず、中アミロース米で作成したゲルよりも物性の経時的変化が小さいことが確認されており、炊飯米と比べた場合、食感、触感の経時的変化が少ないことも経験的に明らかになっている。また、材料となる米の品種、加水条件、攪拌時の炊飯米の温度、攪拌時間、攪拌刃の回転数などの製造条件によって幅広い粘弾性を持つことも報告されている。しかし、米ゲルについて現在までに公表されている研究は、基礎的研究も含めて産業への応用展開技術を念頭としたものが殆どであり、米ゲルが何故このような物理的特性を持つのかについて、ゲル形成の機構解明が農研機構を中心に進められているが、現時点では公開されていない[62]-[64], [70]。本項では、2-2 節で述べたでん粉の構造とその性質、および米ゲルの物理的特性に関する知見からゲル形成の機構について考察する。

3-2で述べたとおり、高アミロース米を使用して得られた米ゲルは、中アミロース米で作成したゲルよりも物性の経時的变化が小さいことが報告されており、アミロース含量が高い方が老化しやすいというでん粉の性質に反するように見える挙動を取る。この結果について、柴田らはアミロースの長い直鎖構造が機械的攪拌により切断され、それがお粥由来の水分を多く保持できるような形態で再結合することで高い弾力を保持したゲルが形成される可能性を挙げている。鈴木ら[55]は、アミロースに *Pseudomonas* イソアミラーゼを用いてマルトシル基を側鎖として導入した結果、未処理のアミロースと比較して明らかに老化しにくいことを報告している。米ゲル調製時に、これと類似した構造でアミロースが再形成されるかについては、機械攪拌によるアミロース、アミロペクチンの鎖長の分布の変化、アミロースの側鎖数の変化などを検討する必要がある。

上記以外の可能性として、アミロースによるアミロペクチンやでん粉粒子の包蔵が考えられる。でん粉の老化は、糊化でん粉系のゲル化および結晶化過程であり、糊化でん粉中の溶解アミロースは温度の低下により容易に二重らせんを形成し分子間架橋を生ずる。1分子当たり2個の架橋を持てばゲル化し、2重らせんがさらに側面凝集、結晶化することによりさらに架橋密度が上がると老化物の弾性率が上昇する。このゲル化や結晶化が起こる際、分散した膨潤でん粉粒子やアミロペクチンはその中に包蔵される。アミロペクチンの結晶化速度はアミロースに比べて遅く[88]、主に分子表面近傍の短鎖感で起こるとかんがえられている。このため、低でん粉濃度ではアミロースの網目の形成が老化において主な役割を担い、高濃度ではでん粉粒の膨潤が抑圧されアミロース溶出量が減るのでアミロペクチンのゲル化や結晶化が重要になる。いずれにせよ老化物では、膨潤粒子がアミロースに捕捉されていて、アミロースをマテリアル、でん粉粒子、またはアミロペクチンをフィラー(充填剤)とする複合体と見なすことができる[89]。

このことを米ゲルの調製過程に当てはめて考える。まず、水に浸漬し吸水した米を炊飯することにより米粒中のでん粉は糊化するが、このとき、でん粉粒は米のアミロプラスト内に存在するが、細胞組織が保たれていることに加えて、米でん粉が複粒であるため、でん粉溶解液のような自由な膨潤ができず、アミロースの溶出が抑制された状態になっている。また、穀物でん粉のアミロースは油分と複合体を形成しており、これによりミセルが強固になり水の浸入を阻害する一方、アミロースがでん粉粒から溶出し難いことが分かっている[45], [90]。このような特殊な糊化状態である炊飯米を機械的攪拌することによって、細胞組織が破壊され、でん粉粒が細胞組織による物理的抑制から開放されることでアミロースがある程度溶出されやすい条件になり、溶出されたアミロースは温度低下により上記のようにでん粉粒、あるいはアミロペクチンを包蔵した状態で老化、すなわちアミロース同士が2重らせんを形成しアミロースの網目の形成を始める。この時溶出される

アミロースの量は当然、アミロース含量に依存するため、アミロース含量が高いほど老化しやすいため、アミロース含量が高いほど弾性の高いゲルになると考えられる。

ところが、米ゲル自体が高でん粉濃度環境であるため、アミロースの溶出はかなり抑制された状態になり、ゲル全体の老化は上記のようにアミロペクチンの老化により主導される。つまり、米ゲルの特殊な環境が、保形する程度に老化しつつも保水、物性を維持させていると考えられる。この仮説の場合、炊飯米や不十分な攪拌を行ったペーストのほうが米ゲルの状態よりも老化が早いことは矛盾しているように感じるが、炊飯米の場合は、表面積が米ゲルに比べて非常に大きいこと、不十分に攪拌されたペーストの場合は、恐らく炊飯米内部において水分は組織中に不均一に分布しているであろうから、これが不十分な攪拌ではペースト内で均一化せず、このためアミロースが水を手放しやすい環境になっているか、あるいは十分な攪拌では攪拌の段階で、でん粉粒のミセル構造の一部がダメージを受けし、内部に水が浸入しやすくなるのに対して、不十分な攪拌では損傷が起こり難いため老化の程度に差異が生じるのではないかと考えられる。

この仮説を当てはめると、攪拌時間、攪拌時の回転数によるゲル物性の挙動は、攪拌時間が長いほど、または回転数が高いほど米ゲル中の水が微細化、均一化して分布する、でん粉粒のミセル構造がダメージを受ける度合いが大きくなることで説明できる。攪拌時の炊飯米の温度の違いによる米ゲルの物性の異なりは、これらとは異なり老化して粘弾性の低くなった状態をそのままゲルに反映していると考えられる。

しかし、いずれの仮説も、炊飯米、或いは米ゲル中の鎖長は測定できるものの、状態を検証する手段がないため現時点では想像の域を出ず、米ゲルの生成機構の解明は大きな課題であり、今後の研究の進展が期待される。

第3章 米ゲル添加によるすり身加熱ゲルの物性への影響

1. はじめに

本章では、米ゲルを魚肉すり身に添加・混合した場合の加熱ゲルの物性制御について検討した。新規な水産ねり製品を作成する技術の開発を目的として、高アミロース米であるモミロマンから調製した米ゲルをスケソウダラすり身に添加・混合して加熱ゲルを作成した。この加熱ゲルの物性制御の検討を動的粘弾性測定および貫入試験により行った結果、油脂を添加・乳化した米ゲル(以下、乳化米ゲルと記載する)をスケソウダラすり身に添加・混合することで、従来のカマボコゲルとは異なる独特の物性を持ったゲルを形成することが明らかになった。この検討内容について以下に述べる。

水産ねり製品は、第1章でも述べたとおり魚肉すり身に2~3%の食塩を加えて肉糊化し、調味したのち加熱してゲル化したものである。魚肉すり身中の筋原繊維タンパク質は0.3~1モル濃度の食塩に溶解し高粘性のペースト状になる。これは、筋原繊維タンパク質中のF-アクチンとミオシンが溶出、重合してアクトミオシンゾルを形成するためである。このアクトミオシンゾル(塩摺り身)は、30~50℃程度の加熱することによりアクトミオシンの高次構造が解けて分子内に架橋をつくり、網目状の骨格構造を形成し自由水をその構造内に包蔵すると考えられ、この処理を施したゾルを加熱すると、弾力に富んだゲルになる[91],[24]。この処理工程を「坐り」、得られる弾力を「足(あし)」と言う。「足」は水産ねり製品の特徴的な食感となっている。水産ねり製品の製造工程においては、製品に求められる食感に応じて、坐り工程の有無が分かれる。例えば、さつま揚げやつみれなど、ざっくりした食感を求められる製品では成型後、直ちに揚げる、茹でるなどの加熱処理がなされるが、蒸し蒲鉾や生竹輪など、より弾力を求められる製品では坐り処理を施した後、高温で加熱処理される。

本論文では、このように坐り処理を施さず成型後、直ちに加熱する加熱方法を直加熱、坐り処理として低温での予備加熱を施す加熱方法を2段階加熱と呼び、これらの加熱方法で作られたゲルをそれぞれ直加熱ゲル、2段階加熱ゲルと呼ぶことにする。本実験では、すべての試験区分について、直加熱ゲル、2段階加熱ゲルを作成し、魚肉と米ゲルの混合物における物性制御の検討を行った。

2. 試料の調製と測定方法

2-1 供試材料

冷凍すり身は、スケソウダラ冷凍すり身（A級, American Seafoods Company LLC Northern Jaeger 2014年8月30日製造）を用い、試料調製まで -20℃で保管した。米は高アミロース米であるモミロマン（平成20年埼玉県産）の精白米を用いた。アミロース含量は Juliano [92]の方法により測定し、28.8%であった。油脂は菜種油（日清キャノーラ油, 日清オイリオグループ株式会社）を用いた。

冷凍すり身のグレードは、すり身製造会社がそれぞれ自社の企画でグレードを決めており、また、グレードの表示の仕方も製造会社により異なる[93], [94]。本実験で使用した American Seafoods Company LLC の場合、冷凍すり身のグレードは上級すり身から順に SA, FA, A, KA, B, RA となっており、A級は上から3番目で、蒸し蒲鉾など坐りを伴う製品に使用することが可能な品質であると言える。

モミロマンは、超多収品種を育成することを目的に国際稲作研究所の育成系統「IR65598-112-2」を1回親とし、超多収系統「西海203号」を反復親として戻し交雑を行い育種された品種であり[95]、玄米の収量が極めて高く、屑米も含めた祖玄米収量では食用米として標準的な収量の「日本晴」よりも3~4割、多収米である「タカナリ」よりも1割多く、極めて多収で耐倒伏性に優れ、直播栽培でも多収なため、低コスト生産が可能であるが、心白、乳白などで玄米品質が非常に悪く、食味が著しく不良なことから加工用米、飼料用米として利用されている[96] (図3-1)。



(図 3-1) モミロマンの粳と玄米^[6] (左) モミロマン, (中) タカナリ, (右) 日本晴^[6]

2-2 乳化米ゲル、米ゲルの調製

精白米 200 g に水道水を加えてビーター(泡立て器)を用い 30 回攪拌後、換水する操作を 4 回繰り返して洗米したのち充分量の水に 2 時間浸漬した。浸漬後、米の吸水量を考慮して精白米に対し 4 倍量になるように水を添加し、炊飯器(NP-NC10 型, 象印マホービン株式会社)の[お粥モード]で炊飯した。この炊飯米の重量を計量し、炊飯中に蒸発した分の水を追添加するとともに、添加する油脂の半量である 166.7 g を加え、カッターミキサー(Blixer 5 Plus, 株式会社エフ・エム・アイ)(図 3-2)で 3000rpm, 30 秒間攪拌した。攪拌後、油脂の分離がないことを確認した後、さらに 3000rpm, 1 分 30 秒間攪拌し、これを容器ごと秤量し、添加した油脂重量を除いた攪拌前後での差分を攪拌中に蒸発した水分量として加水し、さらに 3000 rpm, 30 秒間攪拌して乳化ゲル(米:15%, 油:25%, 水:60%)を得た。このゲルをチャック付きビニール袋に入れて密封し、室温(25℃)で 1 時間放冷後、冷水でさらに 1 時間冷却し 4.5~6℃としたものを試料調製に用いた。また、乳化していない米ゲルについても同様の手順で、油脂の添加のみ工程から省略して調製した。



(図 3-2) カッターミキサー (Blixer 5 Plus)

2-3 各試験区分の摺り上がり身の調製

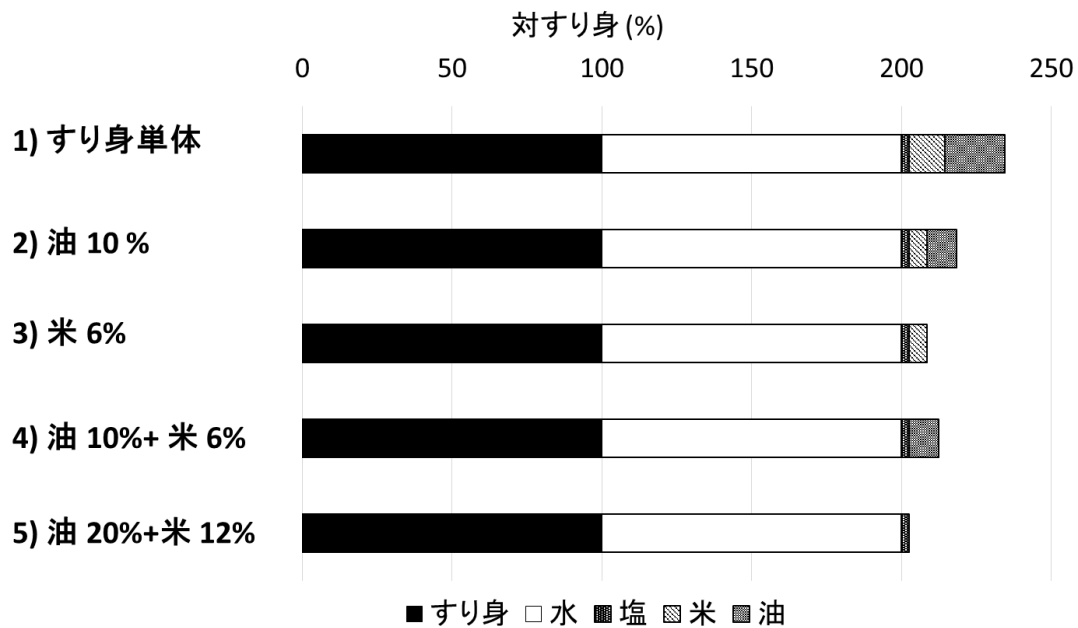
塩摺り時の攪拌条件を一定にするため、すべての試験区で、凍結状態のスケソウダラすり身を攪拌機（UM-12 型，Stephan Machinery GmbH）（図 3-3）を用いて細砕した。

以降、配合割合はすべてすり身を 100 %とした相対重量%で示す。すり身に対して 2.5 %の食塩と 52 %の水を加えて真空条件下で 3000 rpm、断続的に合計 8 分間塩摺りした。得られた塩摺り身に対して残り 48 %の添加水（すなわち、すり身と水は等量）と、油脂、米ゲル単体、乳化米ゲルをそれぞれ添加・攪拌混合して、各試験区の摺り上がり身とした。添加水は米ゲル、乳化米ゲル中の水分量を含めてすり身と水が等量になるように添加した。米ゲル・乳化米ゲルにおいては、米・油脂の添加割合も、対すり身重量%で示し、「乳化米ゲル（米 6 %，油 10 %）」のように記述する。



（図 3-3）Stephan UM-12 型攪拌機

各試験区の配合比は（図 3-4）に示すとおり、すべての試験区において、すり身 100 %、水 100 %、塩 2.5 %で統一し、1)無添加区、2)油 10 %添加区、3)米ゲル（米 6 %）添加区、4)乳化米ゲル添加区（米 6 %，油 10 %）、5)乳化米ゲル倍量添加区（米 12 %，油 20 %）を調製した。また、具体的な配合重量は（表 3-1）に示すとおり、各試験区分とも攪拌後の総重量が 3000 g になるように調製した。乳化米ゲルの混合・攪拌条件は、塩摺り身に添加後 3000 rpm で 30 秒間攪拌したのち、へらで壁面を掻き取り、さらに 3000 rpm，1 分間攪拌して乳化米ゲル添加すり身乳化物とした。また、比較対照区分についても同様の手順で、添加物を省略または変更し摺り上がり身を調製した。この操作中、カプセル内の温度は常に 0℃以下に設定し、乳化米ゲル添加したすり身乳化物の温度が常に 10℃以下になるようにした。



(図 3-4) 各試験区の配合組成

(表 3-1) 各試験区の配合重量

	すり身	水	塩	米	油	合計
1) すり身単体	1481.5g	1481.5g (100.0%)	37.0g (2.5%)			3000.0g
2) 油 10%	1411.8g	1411.8g (100.0%)	35.3g (2.5%)		141.1g (10.0%)	3000.0g
3) 米 6%	1438.8g	1438.8g (100.0%)	36.0g (2.5%)	86.4g (6.0%)		3000.0g
4) 油 10%+ 米 6%	1373.0g	1373.0g (100.0%)	34.3g (2.5%)	82.4g (6.0%)	137.3g (10.0%)	3000.0g
5) 油 20%+米 12%	1279.3g	1279.3g (10.0%)	32.0g (2.5%)	153.5g (12.0%)	255.9g (20.0%)	3000.0g

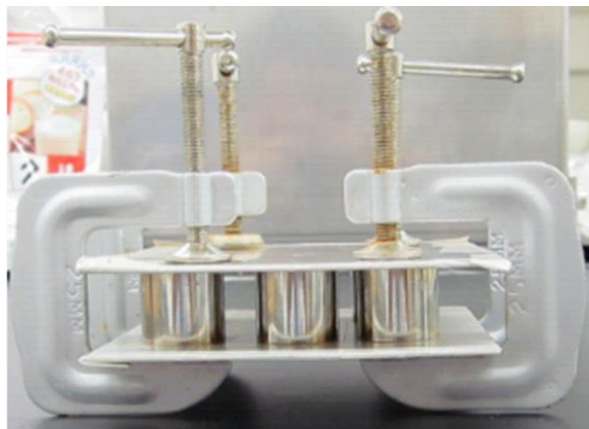
※ (数値) は対すり身%を示す。

2-4 乳化米ゲル添加すり身乳化物加熱ゲルの調製

上記試験区の摺り上がり身を加熱をすることでカマボコ状のゲル試料を調製した。加熱方法は、直加熱区分ではすり身のゲル形成能を測定する場合の一般的な条件である 90℃で 30 分間加熱処理した[94], [97], [98]。2 段階加熱区分では、後述する(予備試験 1)の結果、長時間坐り処理を行うことにより坐りによる物性上昇の影響で各試験区分の物性的特徴が不明瞭になることから、前述の標準的な条件を考慮しながら、顕著な差異が期待される下記の条件で加熱処理を実施した。試料は、以下に示すように、動的粘弾性測定用と貫入試験用の 2 種類の形状に成型した。

2-4-1 動的粘弾性測定試料

内径 18.4 mm、外径 21.7 mm、高さ 20.0 mm、肉厚 1.65 mm のステンレス製パイプ（離型しやすいように内側表面を処理）に上記摺り上がり身を充填してステンレス板（長さ 100 mm、幅 100 mm、厚さ 1.5 mm、同様に内面処理済）で両端を挟み込んだもの(図 3-5)を、直加熱区分では 90℃、28 分間、2 段階加熱区分では 30℃、27 分間の予備加熱後、90℃、27 分間恒温水槽で加熱処理した。得られた加熱ゲルを直ちに氷冷したのち 4℃で 24 時間静置保管後、試料として測定に供した。なお、加熱時間は、次の貫入試験用試料の中心部での積算温度と動的粘弾性測定用試料の中心部での積算温度が等しくなる加熱時間を(予備試験 2)により算出し決定した。

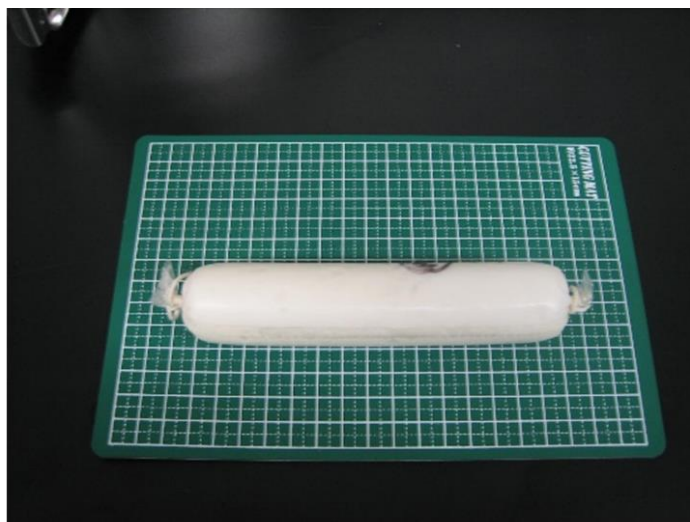


ステンレスパイプ6個の両端をステンレス板で挟み、c型クランプで固定する。

(図 3-5) 動的粘弾性測定試料の成型、加熱形状

2-4-2 貫入試験用試料

直径 30.6 mm の管状ポリ塩化ビニリデンフィルムに上記の乳化物または比較用摺り上がり身を各 100 g 充填し、直加熱区分では 90℃、30 分間、2 段階加熱区分では 30℃、30 分間の予備加熱後 90℃、30 分間恒温水槽で加熱処理した。得られた加熱ゲルを直ちに氷冷したのち 4℃で 24 時間静置保管後、試料として測定に供した。(図 3-6)



直径30.6mm管状塩化ビニリデンフィルムに摺り上がり身を100g充填し両端を結束する。

(図 3-6) 貫入試験用試料の成型、加熱形状

2-4-3 【予備試験 1】 予備加熱時間の検討

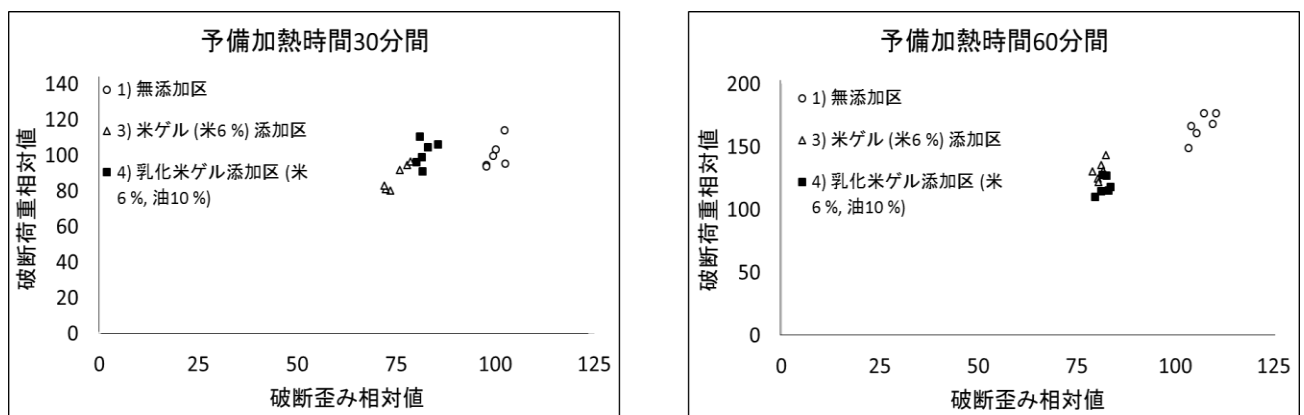
二段加熱については、坐り温度と時間が変わると、破断強度や破断凹みが大きく変化することが知られており、乳化米ゲルの添加効果についても、異なる結果が得られることが考えられるため、これについて確認するとともに標準的なゲル形成測定条件を考慮しながら、顕著な差異が期待される加熱条件を検討した。

1) 実験方法

上述の本実験と同条件で 1) 無添加区、3) 米ゲル (米 6 %) 添加区、4) 乳化米ゲル添加区 (米 6 %, 油 10 %) の摺り上がり身を調製し、直径 30.6 mm の管状ポリ塩化ビニリデンフィルムに各 100 g 充填した。これを 30℃で 30 分間または 60 分間予備加熱し、さらに 90℃で 30 分間加熱した試料について貫入試験を実施して予備加熱時間の影響を比較検討した。

2) 実験結果

結果を(図 3-7)に示す。グラフの縦軸、横軸はそれぞれ予備加熱時間 30 分間、1)すり身単体区分の破断荷重、破断歪みの平均値をそれぞれ 100 とした相対値を表わす。予備加熱時間が 30 分間の場合には各試験区分は明確な差を持って分布した。すなわち、破断歪みは各区分間ともに有意差 ($p < 0.05$) で、破断荷重は 1) すり身単体区分と 4) 乳化米ゲル添加区 (米 6 %, 油 10 %)間以外はすべて有意差 ($p < 0.05$) であった。これに対して、予備加熱時間が 60 分間の場合には 3) 米ゲル (米 6 %) 添加区、4) 乳化米ゲル添加区 (米 6 %, 油 10 %)の貫入試験結果に明確な差がなくなり、ほぼ同位置に分布した。有意差検定の結果、破断荷重、破断距離とも両区分間に有意差は認められなかった。 ($p > 0.05$) このことは、予備加熱による坐りの影響が大きくなり米ゲル、乳化ゲル添加の影響差が不明瞭になった結果と考えられる。この結果から乳化米ゲル添加による特徴的な物性のゲルを作成するために貫入試験の予備加熱時間を 30 分間に設定し、動的粘弾性用試料もこれに合わせて予備加熱時間を設定した。



※ グラフの縦軸、横軸は坐り処理 30 分、①すり身単体区分の破断荷重、破断歪みの平均値をそれぞれ 100 とした相対値で表記

(図 3-7) 坐り処理時間による貫入試験結果への影響

2-4-4 【予備試験2】動的粘弾性測定用試料の加熱時間検討

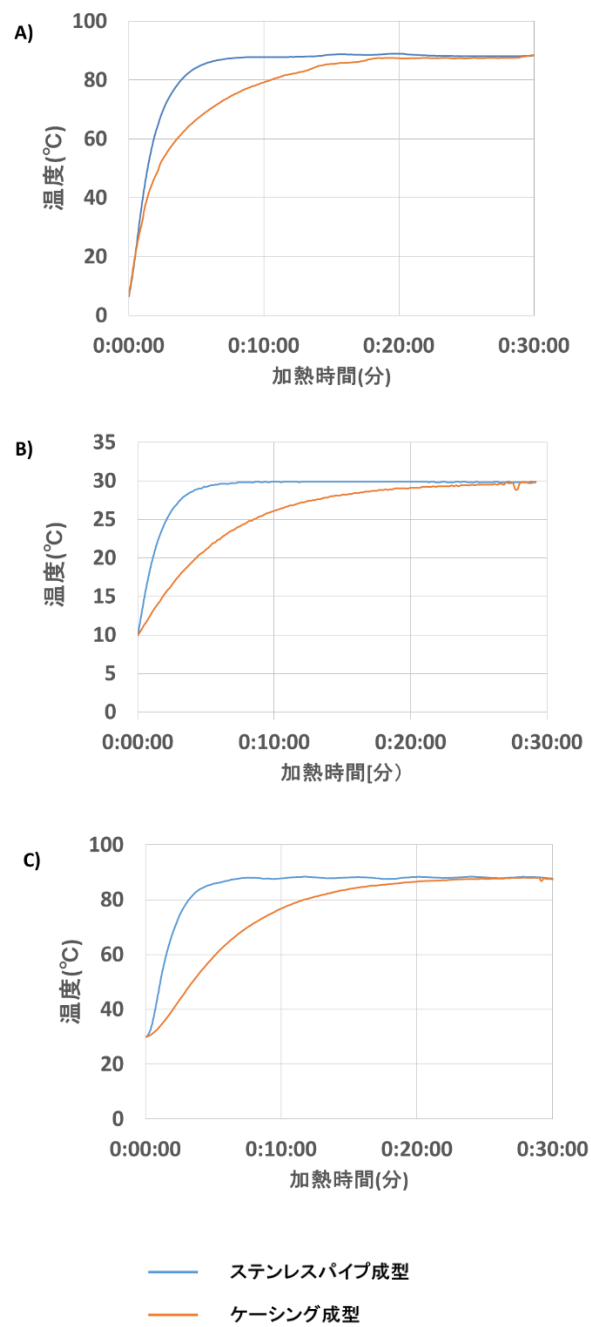
動的粘弾性測定用試料と貫入試験用試料とでは、成型形状および成型治具の材質が異なるため、加熱条件を決定する必要がある。このため、各形状に成型した試料中心部の経時的な温度上昇を測定、比較し加熱条件を検討した。

1) 実験方法

試料には、試験区のうち対照区である1) 無添加区の配合を用いた(図 3-4 参照)。攪拌は上記 2-3 と同様の条件で行い、摺り上がり温度が 9℃になるよう攪拌した。この摺り上がり身を上記(1),(2)それぞれの成型形状に成型し、各試料の中心部に熱電対 (LR9692K, 日置電機株式会社) を挿入して、温度ロガー (LR5021, 日置電機株式会社) で中心温度の経時変化を測定間隔 10 秒にセットして測定した。(1)動的粘弾性測定試料では、成型治具のうち、ステンレスパイプの上部を挟みこむステンレス板中心部に直径約 1mm 程度の小孔をあけ、そこから熱電対を試料中心部に挿入した。これらの試料を直加熱区分では 90℃温水槽中に 30 分間静置し同時に温度履歴を計測した。また、2 段加熱区分では、これらの試料を先ず 30℃温水槽中で 30 分間静置し同時に温度履歴を計測した後、90℃温水槽に移しさらに 30 分間静置して温度履歴を計測した。

2) 実験結果 (加熱時間の算出)

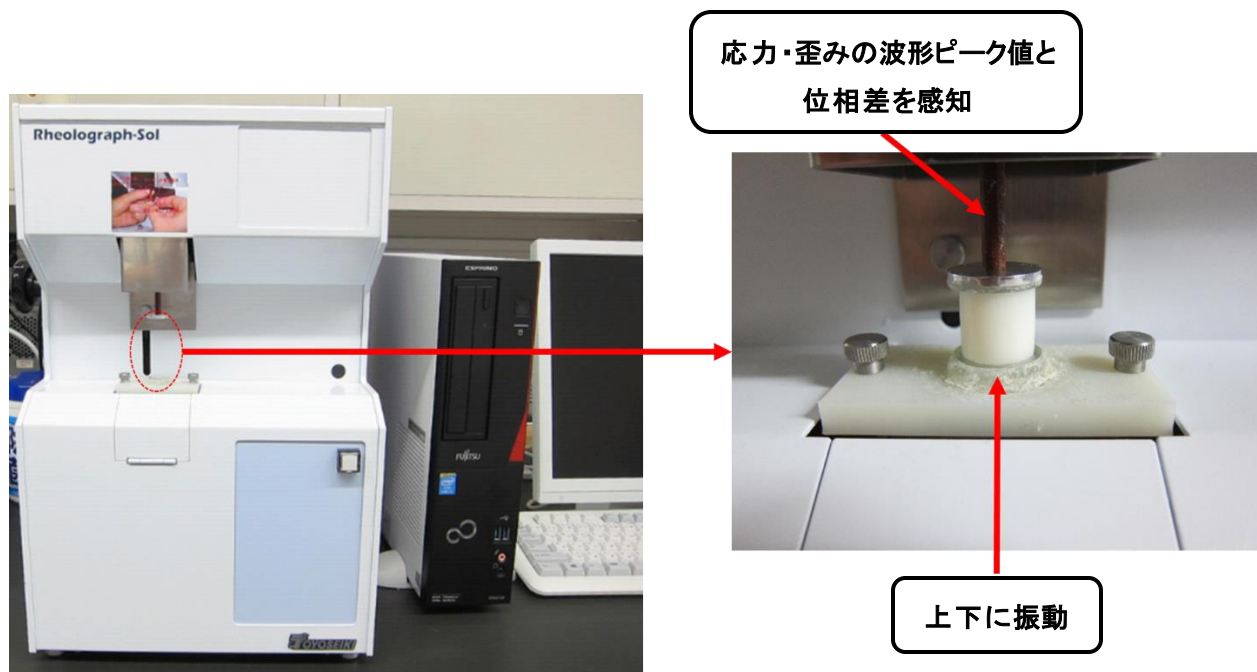
(図 3-8)に温度履歴の測定結果を示す。得られた温度履歴データのうち、ケーシング成型された試料の中心温度について、直加熱、2 段加熱の予備加熱、2 段加熱の本加熱 (90℃加熱)、それぞれ 30 分間の 10 秒毎に測定された温度を積算した。次にステンレスパイプ成型された試料の中心温度について直加熱、2 段加熱の予備加熱、本加熱それぞれの 10 秒毎の温度の積算値を計算し、ケーシングでの 30 分間の温度の積算値と最も近似する加熱時間を調べた。その結果、直加熱では約 28 分、2 段加熱の予備加熱、本加熱では約 27 分に相当することが算出できたため、これを動的粘弾性測定用試料の加熱時間とした。



(図 3-8) 成型方法による温度上昇の比較
(A)直加熱, B)2 段加熱, 坐り, C)2 段加熱, 本加熱

2-5 加熱ゲルの動的粘弾性測定

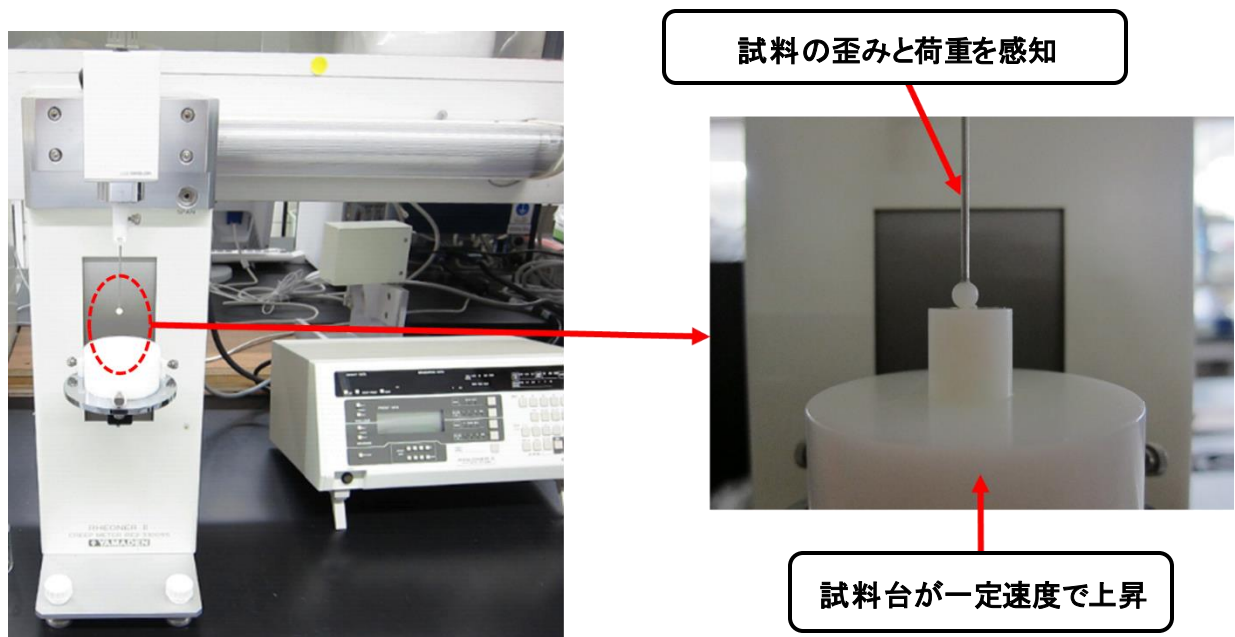
上記方法で調製した試料に動的粘弾性測定装置（レオログラフゾル 特型，株式会社 東洋精機製作所）（図 3-9）を用いて縦振動を与えることで動的粘弾性を測定した。動的粘弾性の測定条件は、試料直径 18.4 mm、高さ 20 mm、周波数 1 Hz、振幅 0.100 mm、プランジャーは直径 20 mm 円形平板型を用いた。測定は 1 試験区について 6 検体実施した。なお、動的粘弾性の測定理論[99]については後の第 3 項で述べる。



(図 3-9) 動的粘弾性測定装置 レオログラフゾル特型(縦振動方式)

2-6 加熱ゲルの貫入試験

上記で調製したケーシングゲルを高さ 25 mm の円柱状に切断し貫入試験を行った。測定装置はレオメーター（RE-33005C，株式会社 山電）（図 3-10）、プランジャーは直径 5 mm の球形プランジャーを用い、貫入速度 1 mm/s での破断荷重、破断歪みを測定した。測定は 1 試験区について 6 検体実施した。



(図 3-10) レオメーター RE-33005C

2-7 統計解析

実験データの検定は、統計解析プログラム MEPHAS[100]を用いて Turkey の方法により行った。

2-8 油滴の粒径分布測定

塩摺り身に対して油を添加し、攪拌混合した場合と乳化米ゲルの状態で添加し、攪拌混合した場合の摺り上がり身中での油滴の粒径分布を下記の方法で比較した。

菜種油（日清キャノーラ油，日清オイリオグループ株式会社）に対して Oil Red O (Sigma-Aldrich Co.) を 0.5% (w/w) になるように添加、攪拌し溶解した。この上清を用いて上記と同じ条件で、試験区 2) 油 10% 添加区と試験区 4) 乳化米ゲル添加区（米 6%，油 10%）の摺り上がり身を調製した。この染色された摺り上がり身を試料として蛍光顕微鏡 DZ-8000（株式会社 キーエンス）にて倍率 800 倍で油滴分布画像を取得し、粒径分布の画像解析を ImageJ（Wayne Rasband (NIH)）で行った。

3. 動的粘弾性の測定理論

本項では、測定に用いた動的粘弾性について、その測定理論を述べる。

動的粘弾性測定では、一般に試料の一端に周期的な歪み(または応力)を与えて他端で検出される応力応答(または歪み応答)から動的弾性率および動的損失を求める。伸縮振動を与えた場合には貯蔵弾性率 E' 、損失弾性率 E'' が、ズリ振動を与えた場合には貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' が求められる。

周期的に変化する振動として正弦波歪み $\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t$ を与えた場合、弾性体であれば歪み波と同位相の応力振動が現れ、粘性体では歪みより $\pi/2$ rad 進んだ応力振動が現れる。粘弾性体では中間の位相差 ($0 < \delta < \pi/2$) を持つ応力振動が現れる。

すなわち、

$$\text{弾性体} : \sigma = \sigma_0 \sin \omega t \quad (1)$$

$$\text{粘弾性体} : \sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (0 < \delta < \pi/2) \quad (2)$$

$$\text{粘性体} : \sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \pi/2) \quad (3)$$

従って、位相差 δ が 0 に近いのか、 $\pi/2$ に近いのかによって弾性的なのか、粘性的なのかがわかる。式(2)を書き直すと、

$$\sigma = \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \right) \varepsilon_0 \sin \omega t + \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \right) \varepsilon_0 \sin(\omega t + \pi/2) \quad (4)$$

(1), (3)式より(4)式の右辺第1項は弾性項、第2項は粘性項に対応しているので、それぞれの係数を E' , E'' と書き、

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad (5)$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \quad (6)$$

この E' で定義されるものを貯蔵弾性率と言い、弾性的性質を表わす粘弾性係数であり、 E'' で定義されるものを損失弾性率と言い、粘性的性質を表わす粘弾性係数である。損失正接 $\tan \delta$ はそれらの比で定義され、弾性的性質に対する粘性的性質の比を表わす。

$$\tan \delta = \frac{\sin \delta}{\cos \delta} = \frac{E''}{E'} \quad (7)$$

本実験では、(図 3-7) に示した動的粘弾性測定装置を用いて試料に伸縮振動を与え、その応力の最大値 σ_0 、歪みの最大値 ε_0 、入力と応答の位相差 δ から貯蔵弾性率 E' 、損失弾性率 E'' 、損失正接 $\tan \delta$ を算出した。

4. 実験結果

4-1 動的粘弾性試験, 貫入試験結果の概要と比較

本試験で実施した貫入試験と動的粘弾性試験の結果について、(表 3-2) として概要をまとめて示す。各試験区における貫入試験での破断荷重と動的粘弾性測定での動的複素弾性率 E^* は、例外はあるものの概ね大小関係が逆の結果になった。また、2 段加熱による効果も貫入試験での破断荷重が全ての試験区で上昇したのに対し、動的粘弾性測定での損失正接 $\tan \delta$ は全ての試験区で低下した。

表 3-2 動的粘弾性測定と貫入試験測定結果の概要と比較

	動的粘弾性測定		貫入試験	
直加熱ゲル	E'	5) > 3) > 4) > 1), 2)	破断荷重	4) > 1), 2), 3) > 5)
	E''	5) > 3) > 4) > 1), 2)	破断歪み	1), 2) > 4) > 3) > 5)
	E^*	5) > 3) > 4) > 1), 2)		
	$\tan \delta$	3), 4), 5) > 1), 2)		
2段加熱ゲル	E'	5) > 3) > 4) > 1), 2)	破断荷重	1), 2), 4) > 3) > 5)
	E''	5) > 3) > 4) > 1), 2)	破断歪み	1), 2) > 4) > 3) > 5)
	E^*	5) > 3) > 4) > 1), 2)		
	$\tan \delta$	5) > 3) > 4) > 1), 2)		
2段加熱の影響	E^*	1), 2) 低下 3), 4), 5) 上昇	破断荷重	全ての区分で上昇
	$\tan \delta$	全ての区分で低下	破断歪み	1), 2), 3), 4) 上昇
要素: 1) すり身単体, 2) 10 % 油, 3) 6 % 米, 4) 10 % 油+6 % 米, 5) 20 % 油+12 % 米				

4-2 直加熱ゲルの動的粘弾性

(図 3-11a)は、直加熱ゲルの動的粘弾性測定結果について、横軸に試料の弾性成分を表す貯蔵弾性率 E' を、縦軸に試料の粘性成分を表す損失弾性率 E'' を取りグラフに表したものである。4) 乳化米ゲル添加区 (米 6 %, 油 10 %) は、1) 無添加区と比較して E' , E'' ともに上昇した。

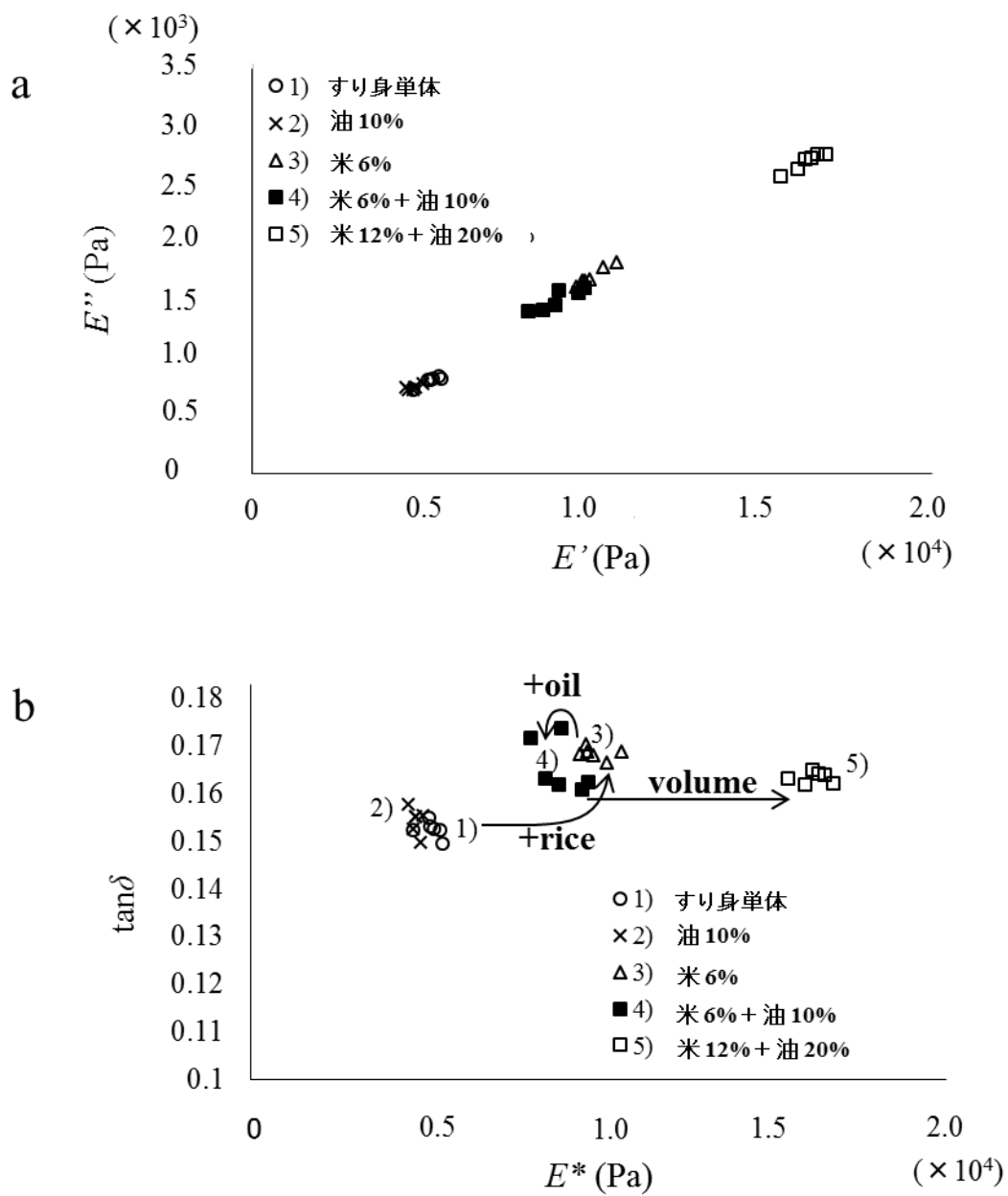
米ゲル添加の効果を確認するために、1) 無添加区と 3) 米ゲル添加区 (米 6 %) を比較すると、後者は E' , E'' のいずれも高くなっており、米ゲルの添加による影響と推察される。同時に、2) 油 10 % 添加区と 4) 乳化米ゲル添加区 (米 6 %, 油 10 %) の比較においても、同じ傾向が観察された。すなわち、米ゲル添加は、 E' , E'' のいずれも高める効果があるといえる。

次に、油脂添加の効果を確認するために、1) 無添加区と 2) 油 10 % 添加区を比較すると、 E' , E'' はともに有意差がなく ($p > 0.05$) ほぼ等しい値となり、10 % 程度の油脂添加では動的粘弾性への影響は少ないことが伺える。一方、米ゲル添加時における油脂の影響を確認するために、3) 米ゲル添加区 (米 6 %) と 4) 乳化米ゲル添加区 (米 6 %, 油 10 %) を比較すると、 E' , E'' はともに油脂添加により有意に低下し ($p \leq 0.05$)、米ゲル添加時には油脂添加によりゲルの弾性、粘性とも低下させる効果が生じていると考えられた。

また、5) 乳化米ゲル倍量添加区 (米 12 %, 油 20 %) においては、4) 乳化米ゲル添加区 (米 6 %, 油 10 %) と比較して E' , E'' ともに上昇することから、乳化米ゲルの添加量を増やすことにより微小変形において、より硬いゲルが形成できていることがわかる。

(図 3-11b)は、上記の結果をより詳細に分析するために、横軸に動的複素弾性率 E^* 、縦軸に損失正接 $\tan \delta$ を取りグラフに示したものである。 E^* は試料の弾性成分 (貯蔵弾性率 E') と粘性成分 (損失弾性率 E'') のベクトル和であり全体的な硬さを表わし[62]、 $\tan \delta$ は弾性成分と粘性成分の比 (E''/E') を表す。 $\tan \delta$ が低いほど流動性がなくなり相対的に弾性が高いゲルになる[62],[69]。このため $\tan \delta$ とゲルの質感は相関性を持つ[101],[102]。

米ゲル添加の影響として、1) 無添加区と 3) 米ゲル添加区 (米 6 %) の比較では、米ゲル添加により E^* , $\tan \delta$ のいずれも有意に上昇し ($p \leq 0.05$)、加熱ゲルが全体的に硬くなるが、その要因として米ゲルの弾性よりも粘性が大きく寄与していることが分かる。次に、米ゲル添加時における油脂添加の影響として 3) 米ゲル添加区 (米 6 %) と 4) 乳化米ゲル添加区 (米 6 %, 油 10 %) の比較では、 E^* は有意に低下し ($p \leq 0.05$)、 $\tan \delta$ に関しては差異が観られなかった ($p > 0.05$)。すなわち、米ゲル存在下での油脂の添加効果により、加熱ゲルの質感は変化せずに硬さのみを低下させる方向に働いている。



(図 3-11) 直加熱ゲルの動的粘弾性測定結果

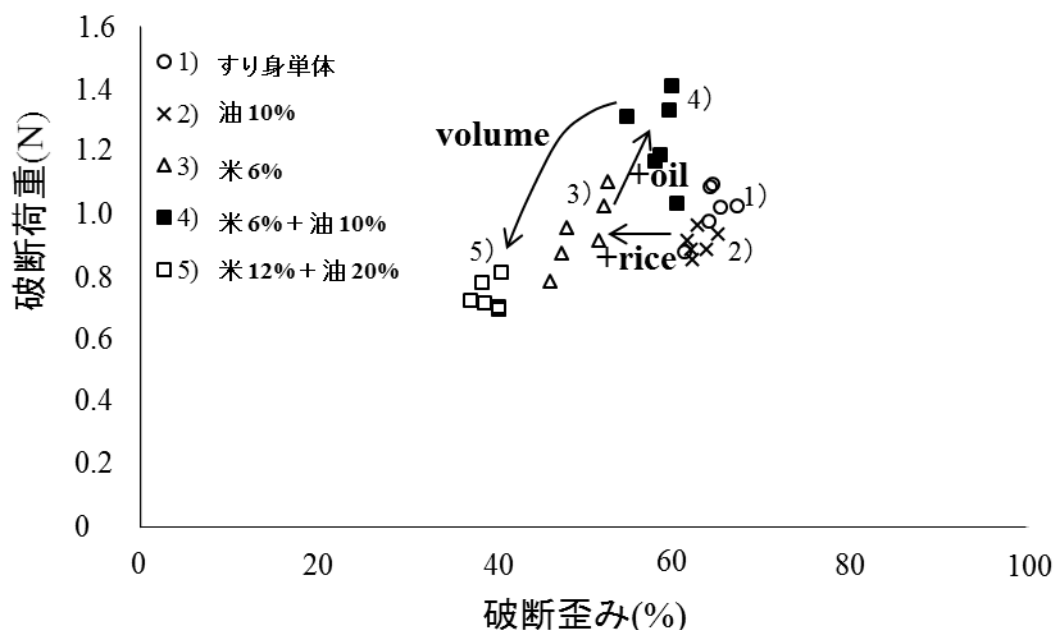
a: 貯蔵弾性率 (E') と 損失弾性率 (E''),

b: 複素弾性率 (E^*) と 損失正接 ($\tan \delta$)

また、乳化米ゲルの添加量の影響として 4) 乳化米ゲル添加区 (米 6 %, 油 10 %) と 5) 乳化米ゲル倍量添加区 (米 12 %, 油 20 %) の比較では、 E' は有意に上昇する ($p \leq 0.05$) のに対して $\tan \delta$ は変化せず、乳化米ゲルを過剰に添加した場合、脂添加と同様に質感は変わらないが、硬さに関しては逆方向の、より硬いゲルが形成されることが観察された。すなわち、米ゲル添加条件下において、質感を変えずに軟らかくするには油を添加し、逆に硬くするには乳化米ゲルの量を増やすことで物性を制御できる可能性が示された。

4-3 直加熱ゲルの貫入試験

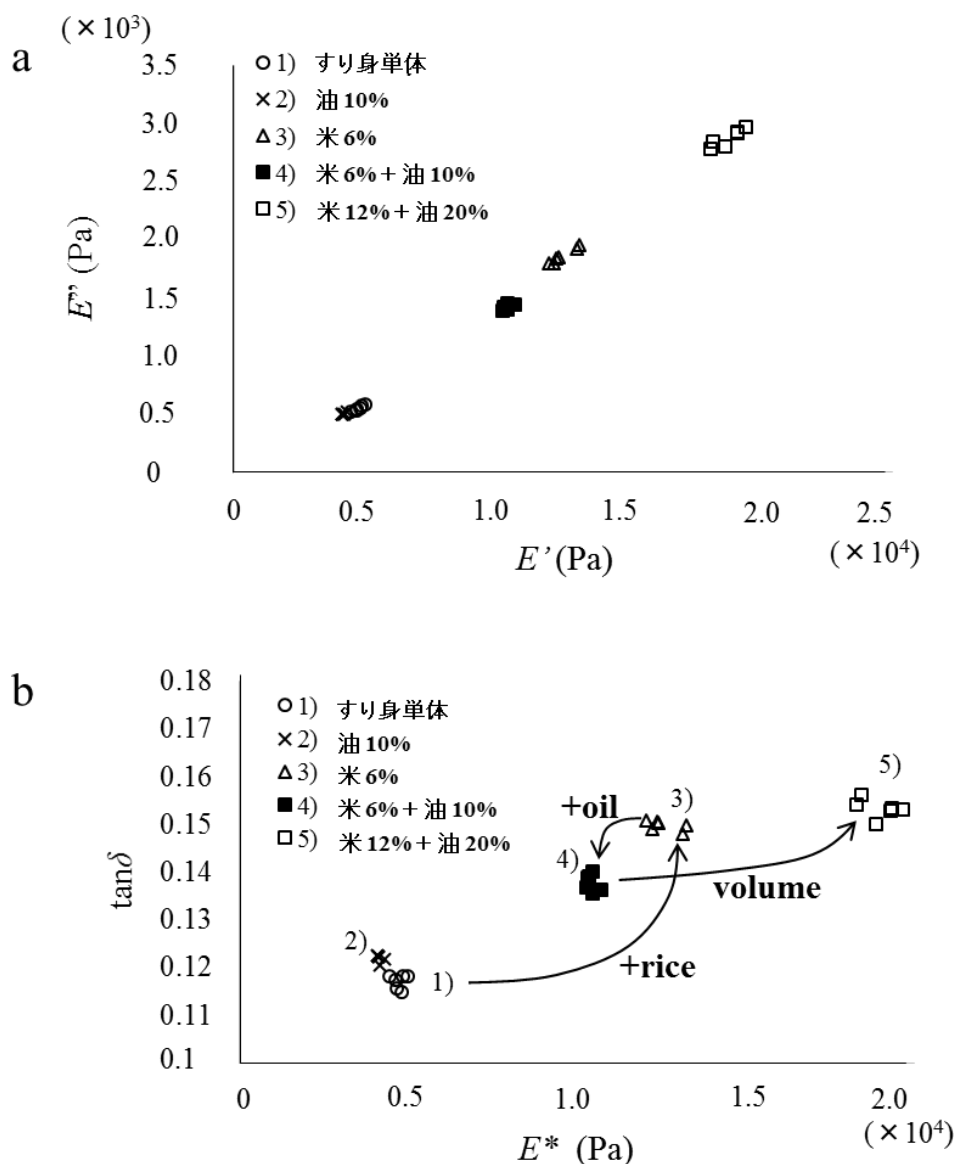
直加熱ゲルの各試験区分について、貫入試験を実施した結果を(図 3-12)に示す。1) 無添加区と 2) 油 10 % 添加区は、破断荷重、破断歪みともに有意差がなかった ($p > 0.05$)。3) 米ゲル添加区 (米 6 %) では破断歪みは低下した。しかしながら、4) 乳化米ゲル添加区 (米 6 %, 油 10 %) は、3) 米ゲル添加区 (米 6 %) と比較して破断荷重、破断歪みとも有意に高く、1) 無添加区と比べても破断歪みは低くなるものの破断荷重の値は有意に高くなった ($p \leq 0.05$)。5) 乳化米ゲル倍量添加区 (米 12 %, 油 20 %) では、破断荷重、破断歪みはともに低下し無添加区よりも有意に低い値になった ($p \leq 0.05$)。



(図 3-12) 直加熱ゲルの貫入試験結果

4-4 2 段加熱ゲルの動的粘弾性

(図 3-13a) は、2 段加熱ゲルの動的粘弾性測定結果を、横軸に試料の弾性成分を表す貯蔵弾性率 E' を、縦軸に試料の粘性成分を表す損失弾性率 E'' を取りグラフに表したものである。直加熱ゲルと同様、4) 乳化米ゲル添加区 (米 6 %, 油 10 %) は、1) 無添加区と比較して E' , E'' ともに上昇した。



(図 3-13) 2 段加熱ゲルの動的粘弾性測定結果

a: 貯蔵弾性率 (E') と 損失弾性率 (E''),

b: 複素弾性率 (E^*) と 損失正接 ($\tan\delta$)

米ゲル添加の影響として、1)無添加区と 3)米ゲル添加区 (米 6 %)、また、2)油 10%添加区と 4)乳化米ゲル添加区 (米 6 %, 油 10 %) をそれぞれ比較すると、 E' , E'' はともに上昇し、米ゲルを添加した場合には直加熱ゲルと同様の効果が認められ、その傾向は直加熱ゲルよりも顕著であった。油脂の影響として、1)無添加区、2)油 10%添加区を比較すると、 E' , E'' とも有意差は認められず直加熱ゲル同様、動的粘弾性への影響は小さかった。また、3)米ゲル添加区 (米 6 %) と 4)乳化米ゲル添加区 (米 6 %, 油 10 %) を比較すると、後者は E' , E'' ともに有意に低い値になり ($p \leq 0.05$)、米ゲル存在下での油脂添加についても直加熱ゲルの場合と同様に、ゲルの弾性、粘性とも低下させる効果を示した。

(図 3-13b)は、上記の結果をより詳細に分析するために、横軸に動的複素弾性率 E^* 、縦軸に損失正接 $\tan \delta$ を取りグラフに示したものである。全ての試験区分で、 $\tan \delta$ が直加熱ゲルの時と比較して低い値を示した。これは、2 段加熱によって、より弾性が高いゲルが得られたことを反映している。

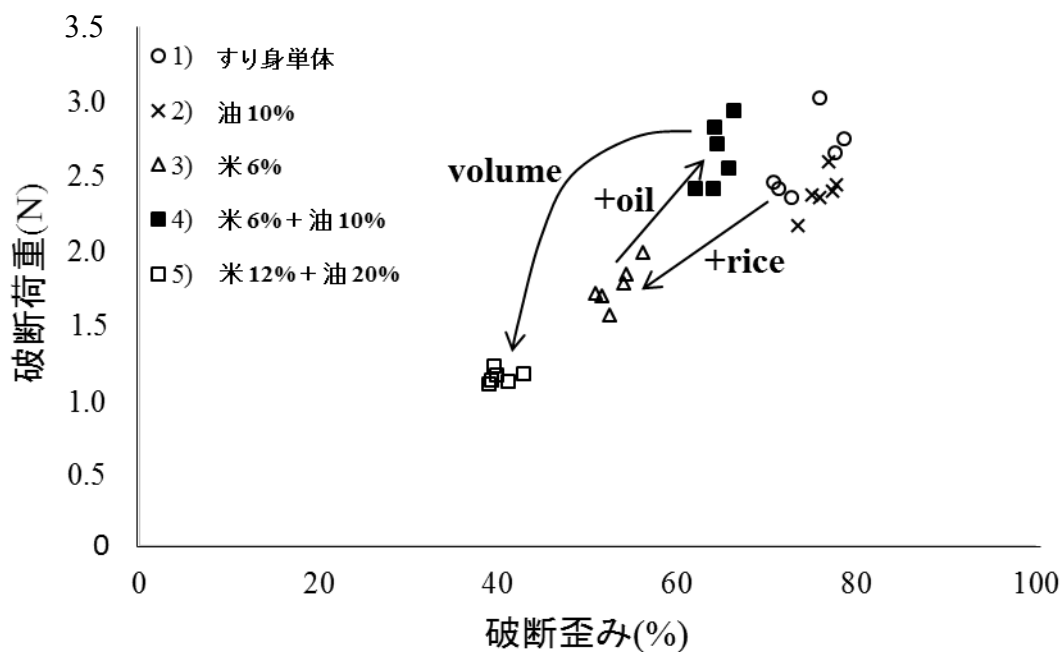
米ゲル添加の影響として 1)無添加区と 3)米ゲル添加区 (米 6 %) を比較すると、米ゲル添加により E^* , $\tan \delta$ は、ともに有意に上昇し ($p \leq 0.05$)、直加熱ゲルと同様の傾向を示す。しかし、米ゲル存在下での油脂添加として 3)米ゲル添加区 (米 6 %)と 4)乳化米ゲル添加区 (米 6 %, 油 10 %) を比較すると、油脂添加により後者の E^* , $\tan \delta$ はともに有意に低下し ($p \leq 0.05$)、軟らかで且つ弾性が高い物性を示し、他区分とは全く異なった硬さ、質感のゲルになった。乳化米ゲルの添加量の影響として 5)乳化米ゲル倍量添加区 (米 12 %, 油 20 %) では、4)乳化米ゲル添加区 (米 6 %, 油 10 %) と比較して E^* だけでなく $\tan \delta$ も有意に上昇し ($p \leq 0.05$)、直加熱ゲルの場合と異なり粘性が高くなる方向に変化することが明らかになった。

4 - 5 2 段加熱ゲルの貫入試験

2 段加熱ゲルについて貫入試験を実施した結果を(図 3-13)に示す。1)無添加区と 2)油 10 %添加区を比較した場合、油添加により破断荷重は低下する方向に、破断歪みは上昇する方向に変化した。有意差検定の結果、破断荷重、破断歪みとも二区分間の差は有意差とは言えなかった。 ($p > 0.05$)

3)米ゲル添加区 (米 6 %) と 4)乳化米ゲル添加区 (米 6 %, 油 10 %) を比較すると、4)は破断荷重、破断歪みとも有意に高くなった。4)と 1)無添加区と比較した場合、破断荷重は有意差が認められず、ほぼ同等で破断歪みのみ 4)の方が有意に低い値になり ($p \leq 0.05$)、直加熱ゲルとは異なった傾向がみられた。

また, 4) 乳化米ゲル添加区 (米 6 %, 油 10 %) と 5) 乳化米ゲル倍量添加区 (米 12 %, 油 20 %) を比較した場合, 5) は破断荷重, 破断歪みはともに大きく減少した。

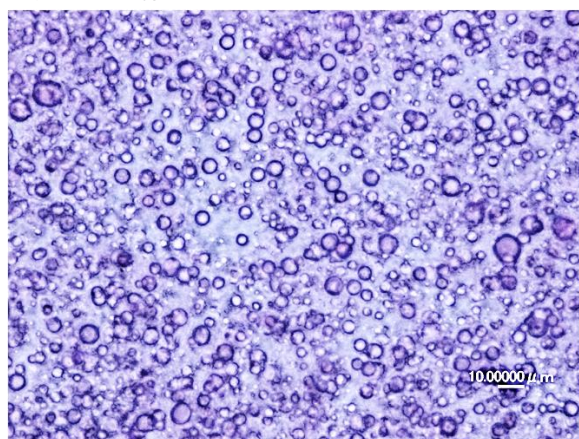


(図 3-14) 2 段加熱ゲルの貫入試験結果

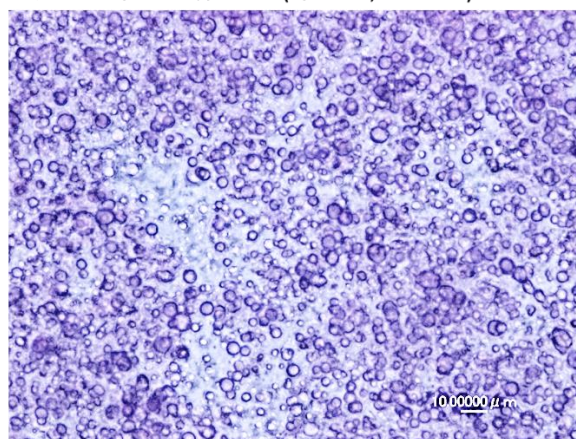
4-6 油滴の粒径分布測定

試験区 2) 油 10% 添加区と試験区 4) 乳化米ゲル添加区 (米 6 %, 油 10 %) の摺り上がり身中の油滴を、蛍光顕微鏡を用いて倍率 800 倍で観察した画像を(図 3-15)に示す。

2) 油10%添加区

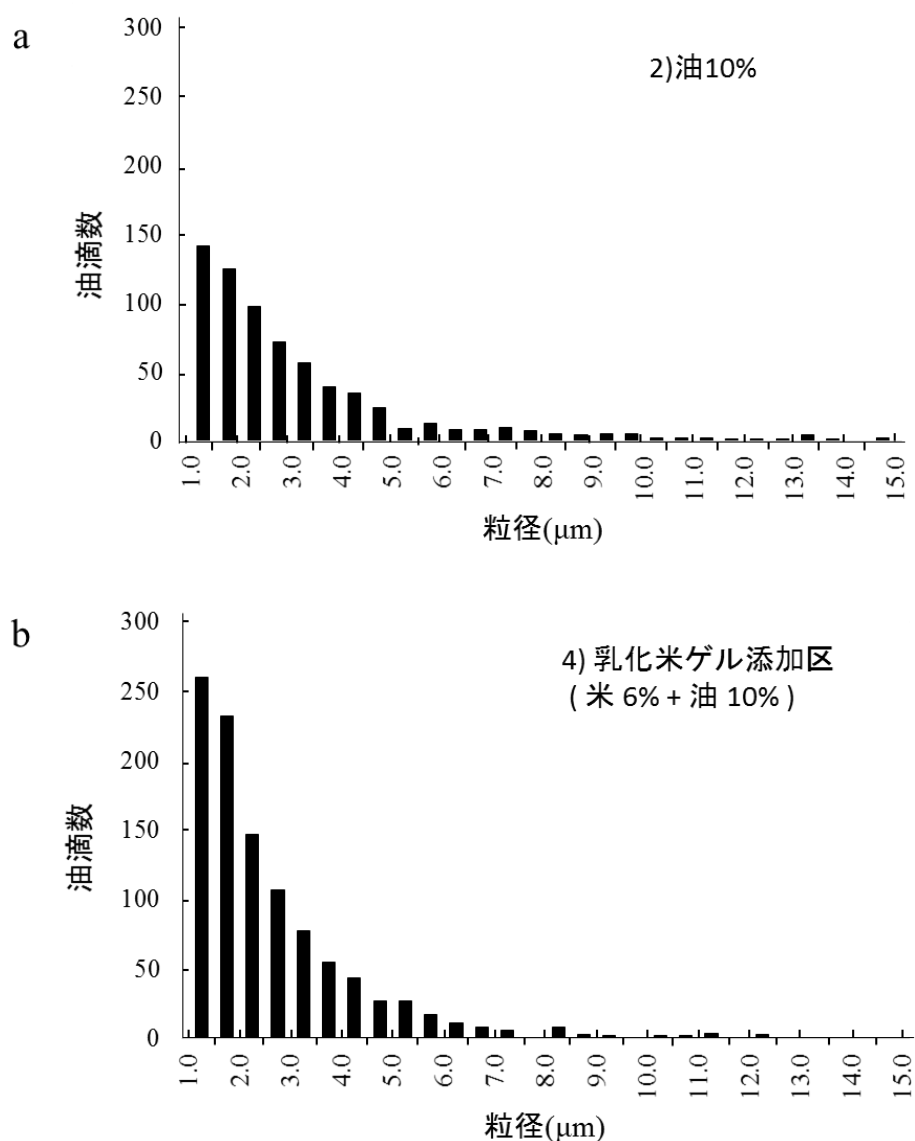


4) 乳化米ゲル添加区 (米 6%, 油 10%)



(図 3-15) 油滴の大きさ、分散状態の比較

2)油 10%添加区と比較して、試験区 4) 乳化米ゲル添加区（米 6 %，油 10 %）の摺り上がり身では粒径が小さい油滴が多数分布しているのが観察された。この画像を解析し油滴の粒径分布をグラフ化したものを(図 3-16)に示す。この結果、4) 乳化米ゲル添加区の方が、粒径が小さいものが多数分布しており、粒径 $2\mu\text{m}$ 以下の油滴数は、2) 油 10%添加区で 267 に対して 4) 乳化米ゲル添加区で 492 であった。また、画像中の油滴総数についても 2) 油 10%添加区で 682 に対して 4) 乳化米ゲル添加区で 1044 と 4) 乳化米ゲル添加区のほうが多く、このことから乳化米ゲルとして添加することで油の粒径がより小さくなり、油滴数が増加していると推察される。



(図 3-16) 油滴の粒径分布比較

5. 考察

本実験において乳化米ゲル添加量が増加した場合、動的粘弾性測定では直加熱ゲル、2 段加熱ゲルともに試料の全体的な硬さに相当する動的複素弾性率 E^* が増加したのに対して、貫入試験では破断荷重、破断歪みとも減少したことを始めとして、貫入試験における破断荷重と動的粘弾性における動的複素弾性率 E^* では概ね増減の傾向が逆の関係になった(表 3-2)。このことは、動的粘弾性測定と貫入試験は同じ物性計測でも異なった側面を捉えていることを示している。貫入試験での破断荷重が大変形によるゲルの破断点での荷重を表すのに対して動的粘弾性測定での動的複素弾性率 E^* は、先にも述べたように微小変形の範囲での応力と、それに対して生じた歪みの位相の遅れから算出された、試料の弾性成分と粘性成分のベクトル和を表わしたものである。このため、本実験で調製された乳化米ゲルを添加したすり身加熱ゲル 4), 5)のように従来のカマボコゲルとは異なった質感のゲルを比較するには、動的粘弾性測定と貫入試験の併用は非常に有効であると考えられる。以下に本実験での各添加物混合による物性の変化について比較、検討する。

まず、直加熱、2 段階加熱での動的粘弾性測定(図 3-11a), (図 3-13a)において、4)乳化米ゲル添加区(米 6%, 油 10%)の E' , E'' はともに 2)油 10%添加区より高く、3)米ゲル添加区(米 6%)より低い値になったが、その測定値は E' , E'' ともに 3)米ゲル添加区(米 6%)寄りに位置した。(図 3-16)より 4)乳化米ゲル添加区(米 6%, 油 10%)中では 2)油 10%添加区と比較して粒径が小さい油滴の割合がより多く観察されており、この多数の小粒径の油滴の存在が動的粘弾性に影響して E' , E'' を上昇させている可能性が推定される。この相互作用の可能性については、第 5 章 3-2-2 共焦点レーザー走査型顕微鏡(CLSM)によるタンパク質および油の局在性観察において詳細を述べる。

次に、動的粘弾性測定において、直加熱ゲルでは乳化米ゲルの添加割合が異なる 4), 5) 2 区分を比較すると、添加割合増加により E' , E'' がともに上昇するが(図 3-11a)、 $\tan \delta$ に有意差は認められず($p>0.05$)、ほぼ等しい値になった(図 3-11b)のに対して、2 段加熱ゲルでは、直加熱ゲルと同様に添加割合増加により E' , E'' がともに上昇するが(図 3-13a)、 $\tan \delta$ は 5)乳化米ゲル倍量添加区(米 12%, 油 20%)の方が有意に高く、相対的に粘性が高くなった(図 3-13b)。山下ら[35]、木尾ら[103]は、すり身への α 化デンプン(糊化ノーマルコーンスターチ、糊化ワキシーコーンスターチ、糊化ハイアミロースコーンスターチ)添加による直加熱ゲルのゲル形成抑制、および 2 段加熱ゲルの坐り効果低下を報告し、特に 2 段加熱ゲルについては α 化デンプン中の糊化アミロペクチンの分岐構造がミオシンの 3 次元網目構造形成を妨げている可能性を示唆している。米ゲルも炊飯した高アミロース米が原料であり、 α 化デンプンが主成分のため同様の現象が起きているものと推測される。すなわち、この直加熱ゲルと 2 段加熱ゲルでの $\tan \delta$ の挙動の違いは、2

段加熱ゲルではゲル形成抑制効果に加えて坐り効果低下の影響が働き、5)乳化米ゲル倍量添加区(米 12%, 油 20%)のゲルが4)乳化米ゲル添加区(米 6%, 油 10%)のゲルに比べて、より粘性が高くなり $\tan \delta$ が上昇したと考えられる。また、(図 3-13a)において、 $\tan \delta$ は原点と測定点を結ぶ直線の傾きにより表されるが、柴田ら[62]による米ゲル単体についての報告と同様に、各試験区の実際のゲルの触感、質感が(図 3-13b)で認められる試験区ごとの E^* , $\tan \delta$ の差異に反映されており、少なくとも本試験で用いた試料ゲルに対しては(図 3-11b)、(図 3-13b)で示した E^* , $\tan \delta$ を用いた解析はゲルの性状を判断するのに有効であろうと考えられる。

一方、貫入試験の結果について、まず、米ゲル単体を添加した場合の影響として、(図 3-12)の直加熱ゲルにおいて、1)無添加区と3)米ゲル添加区(米 6%)の貫入試験結果を比較したとき、破断荷重は両者ともほぼ同等の値となったが、破断歪みは3)米ゲル添加区(米 6%)で有意に低下した。また、2段加熱ゲルでは破断荷重、破断歪みともに1)無添加区と比較して3)米ゲル添加区(米 6%)は有意に低下した(図 3-13)。この結果は、すり身への米ゲル添加が α 化でん粉添加と同様に直加熱ゲルのゲル形成抑制、および2段加熱ゲルの坐り効果低下を及ぼすという上述の考察を支持するものである。

直加熱ゲルにおいて、1)無添加区と3)米ゲル添加区(米 6%)の破断荷重がほぼ同等の値になった(図 3-12)原因は不明であるが、上記の糊化コーンスターチと米ゲルのデンプン性状の差異のほか、アミロース含量が高い場合、 α 化デンプンでも添加により直加熱ゲルの破断荷重が高めになることが木尾ら[99]により報告されており、これも可能性の一つとして考えられる。いずれにしても、(図 3-12)と(図 3-14)を比較すると、直加熱区分と比べて2段加熱区分はすべての試験区分で破断荷重、破断歪みとも高い値になり、変化の幅も大きく広がることから米ゲル、または乳化米ゲルを添加した場合でも貫入試験における2段加熱の効果が改めて確認された。

また、直加熱ゲルの貫入試験結果(図 3-12)において、1)無添加区、2)油 10%添加区、3)米ゲル添加(米 6%)区の破断荷重は有意差なく、ほぼ同等であるにも係らず、4)乳化米ゲル添加区(米 6%, 油 10%)の破断荷重は1)無添加区より有意に高くなった。また、2段階加熱ゲルの貫入試験結果(図 3-14)において、2)油 10%添加区は1)無添加区と比較して破断荷重、破断歪みとも有意差は認められず、米ゲル添加(米 6%)区では破断荷重、破断歪みとも有意に低下した。直加熱、2段階加熱の場合とも、米ゲル、油脂それぞれの単独添加区の物性変化に破断荷重が上昇する要素が見当たらないことから、この破断荷重の上昇は、(図 3-15)、(図 3-16)に見られるように米ゲルにより油が細かく分散され乳化状態になることにより、魚肉タンパク質と乳化米ゲル、あるいは乳化米ゲル中の油滴が相互作用などを生じている可能性があり、今後さらなる物性制御手法の高度化が期待される。

乳化米ゲルの添加量の影響に関しては、4)乳化米ゲル添加区（米 6 %, 油 10 %）と 5)乳化米ゲル倍量添加区（米 12 %, 油 20 %）を比較した場合、貫入試験では 5)乳化米ゲル倍量添加区（米 12 %, 油 20 %）で直加熱ゲル、2 段加熱ゲルともに破断荷重、破断歪みが有意に低くなった(図 3-12)、(図 3-14)。このことから、直加熱ゲルでは乳化米ゲルの添加によって α 化デンプン添加によるゲル形成抑制と考えられる破断荷重を低下させる方向に働く影響と、上述した乳化米ゲル中の破断荷重を上昇させる方向に働く影響がそれぞれ存在し、この 2 つがゲルの物性に作用していると考えられる。また、2 段加熱ゲルでは、これに加えて α 化デンプン添加により糊化アミロペクチンの分岐構造がミオシンの 3 次元網目構造形成の反応そのものを添加割合依存的に制限していると考えられ[34]、このため、乳化米ゲルの添加割合が高くなるとゲル形成抑制、坐り効果低下の影響が上記の乳化米ゲル中で働く影響よりも優位となり、貫入試験では直加熱ゲル、2 段加熱ゲルともに破断荷重、破断歪みが低下したと考えられる。

さらに、1)無添加区と 4)乳化米ゲル添加区（米 6 %, 油 10 %）、5)乳化米ゲル倍量添加区（米 12 %, 油 20 %）を比較したとき、貫入試験において直加熱ゲルでは破断荷重は 4)乳化米ゲル添加区（米 6 %, 油 10 %）で有意に上昇し、乳化米ゲル倍量添加区（米 12 %, 油 20 %）で有意に減少している（ $p \leq 0.05$ ）ことから、1)無添加区と 4)乳化米ゲル添加区（米 6 %, 油 10 %）の間、または、4) 乳化米ゲル添加区（米 6 %, 油 10 %）と乳化米ゲル倍量添加区（米 12 %, 油 20 %）の間に破断荷重のピークが存在することが示唆された。このピークを上手く調整することで、これまでとは異なったテクスチャーの創出が期待される。

油脂添加の影響として、2)油単体 10 %添加区分では、直加熱ゲル、2 段加熱ゲルとも破断荷重、破断歪みは無添加区分とほぼ同等の値となり、池内ら[104]が報告しているような大幅な破断荷重、破断歪みの減少や岡崎ら[37],[105]-[108]が報告している破断荷重、破断歪みの増加は観られなかった。これは、本実験では 3000 rpm の高速攪拌で油脂混合しており攪拌時間も異なるため、ゲル内部での微小な油滴の分散状態が異なっていること、および本実験で用いた油脂は菜種油であり、前述の報告で用いられた落花生油、魚油とは油種が異なるため粘性など性状の差異が油脂の分散状態に影響していることが考えられる。

乳化米ゲルは、米ゲルの特徴を活かした中間素材であり、これを添加することにより、2 段加熱した魚肉すり身ゲルにおいて従来のカマボコゲルとは全く質感の異なるゲルを容易に作製することができる。今後この新規な性状を活かし、寄せ物風の製品や加水割合を高くすることにより茶碗蒸し風の製品など様々な製品への応用が考えられる。また、油脂と魚肉タンパク質を同時に摂取できること、破断歪みが小さいため噛み切り易く、食感も

柔らかいことから、タンパク質・エネルギー低栄養状態（PEM: Protein Energy Malnutrition）[109]対策を念頭に置いた高齢者向け食品への応用も考えられるため、この可能性の検討が期待される。

第4章 米ゲルの経時変化抑制

1. はじめに

第3章では、米ゲルを魚肉すり身に添加した場合の混合ゲルにおける物性制御について検討し、米ゲルが強い乳化性を持ち、また、乳化した米ゲル(以下、乳化米ゲル)を魚肉塩摺り身に添加・混合した場合、水産ねり製品に対する物性改質剤としての役割を果たすことを確認した。今後、産業的に中間素材として米ゲルおよび乳化米ゲルを利用するためには、その性状・特徴についてより詳しく把握することが必要である。そこで、本章では米ゲルの性状のうち、製造・流通上重要である物性面での経時変化を、米ゲルと、乳化米ゲルそれぞれを低加水条件(米に対して1.5倍加水)、高加水条件(米に対して4倍加水)で作成し、産業的に流通する上で有用である製造後1日から14日の期間、冷凍、冷蔵条件に保管して動的粘弾性測定をおこない、米ゲルに油添加・乳化による物性変化への影響を検討した。米[110]やその他のデンプン[111]に対する油の添加効果については、これまでに幾つかの検討がなされているが、ペースト状、ゲル状になった米に対しての報告は見当たらず、また、これらの物性への影響はそれぞれの形状に即してアミログラム[111],[112]やテクスチャー測定[110],[112]により検討されており、動的粘弾性で検討した報告は見当たらない。しかし、米ゲル、乳化米ゲルは動的粘弾性測定に必要な試料形状に容易に成型できること、動的粘弾性測定を用いた場合、実際に使用するゲルの状態で比較的高い精度で容易に測定できることから動的粘弾性測定はこれらの経時変化測定に有効である。

本研究の結果、乳化米ゲルに米ゲルと比較して経時的な物性変化の抑制効果が認められた。

2. 供試材料と実験方法

2-1 供試材料

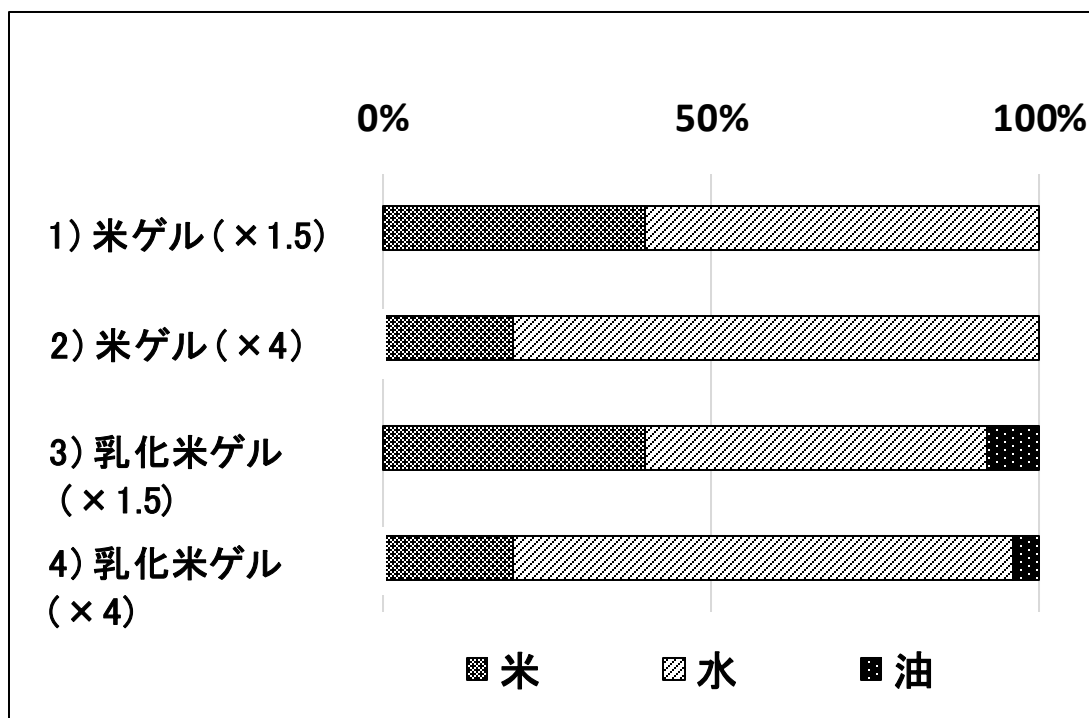
供試材料として高アミロース米はモミロマン(平成20年埼玉産)の精白米を用いた。試料米のアミロース含量はJuliano[92]の方法での定量値で28.8%であった。油脂は菜種油(日清キャノーラ油, 日清オイリオグループ株式会社)を用いた。

2-2 試料の調製

各試験区の配合比は(図4-1)に示すように、比較対照区分として、1)1.5倍加水区、2)

4 倍加水区、テスト区分として 3) 1.5 倍(油+水)添加区、4) 4 倍(油+水)添加区とした。テスト区分中の油添加量は米重量の 20%とした。この精白米に対して油無添加区分は 1.5 倍量または 4 倍量の水を、乳化米ゲル区分は添加する油の重量を差し引いた重量の水を加え、1 試験区分辺りの総重量を 1kg とした。2 時間浸漬した後、炊飯器 (NP-NC10 型, 象印マホービン株式会社) のお粥モードで炊飯した。炊飯終了後、直ちに炊飯米全量をカッターミキサー (B11xer 5 Plus, 株式会社エフ・エム・アイ) に移し、回転数 3000rpm で 30 秒, 2 分 30 秒, 1 分の 3 回に分けて攪拌して乳化米ゲル、米ゲルを調製した。油の添加は最初の 30 秒間攪拌の前後に半量ずつ添加した。調製した米ゲルを、予め洗剤 (VS-K, 上野製薬株式会社) 300 倍希釈液に浸漬して洗浄した内径 18.4mm、高さ 20mm のステンレス製サニタリーパイプと、同様の方法で洗浄したステンレス板で両端を挟み込んで成型した後、チャック付きビニール袋に密閉し、冷蔵区分は 4℃に、冷凍区分は-20℃にそれぞれ所定の期間保管後試料として測定に供した。

動的粘弾性測定は、上記で調製した試料に動的粘弾性測定装置 (レオグラフゾル 特型, 株式会社 東洋精機製作所) を用いて縦振動を与えることで動的粘弾性を測定した。動的粘弾性の測定条件は、試料直径 18.4 mm, 高さ 20 mm, 周波数 1 Hz, 振幅 0.101 mm, プランジャーは直径 20 mm 円形平板型を用いた。測定数は 1 試験区につき 4 検体実施した。



(図 4-1) 各試験区の配合組成

2-3 統計解析

動的粘弾性測定結果のうち実測値を示したグラフについては平均値±標準偏差で表記した。得られた平均値の差の検定は統計解析プログラム MEPHAS[100]を用いて Welch の t 検定により行った。また、相対値で示したグラフについては各試験区の D+1 での測定値を 100 として相対値を計算し表記した。

3. 結果と考察

3-1 保管後 1 日目での E^* 比較

(図 4-2) は、保管後 1 日目 (以下、保管後経過日数を D+(日数) で表記する) での米ゲルと乳化米ゲルの動的複素弾性率 E^* を示したものである。グラフ a, b の比較から、配合中の油の有無、保管温度に係らず加水割合の高いゲルの方が E^* は有意に低い値を示した ($p<0.01$)。この結果は、加水割合が低い方が米ゲルの貯蔵弾性率、損失弾性率、複素弾性率が高くなるという松山らの報告[70]と一致する。

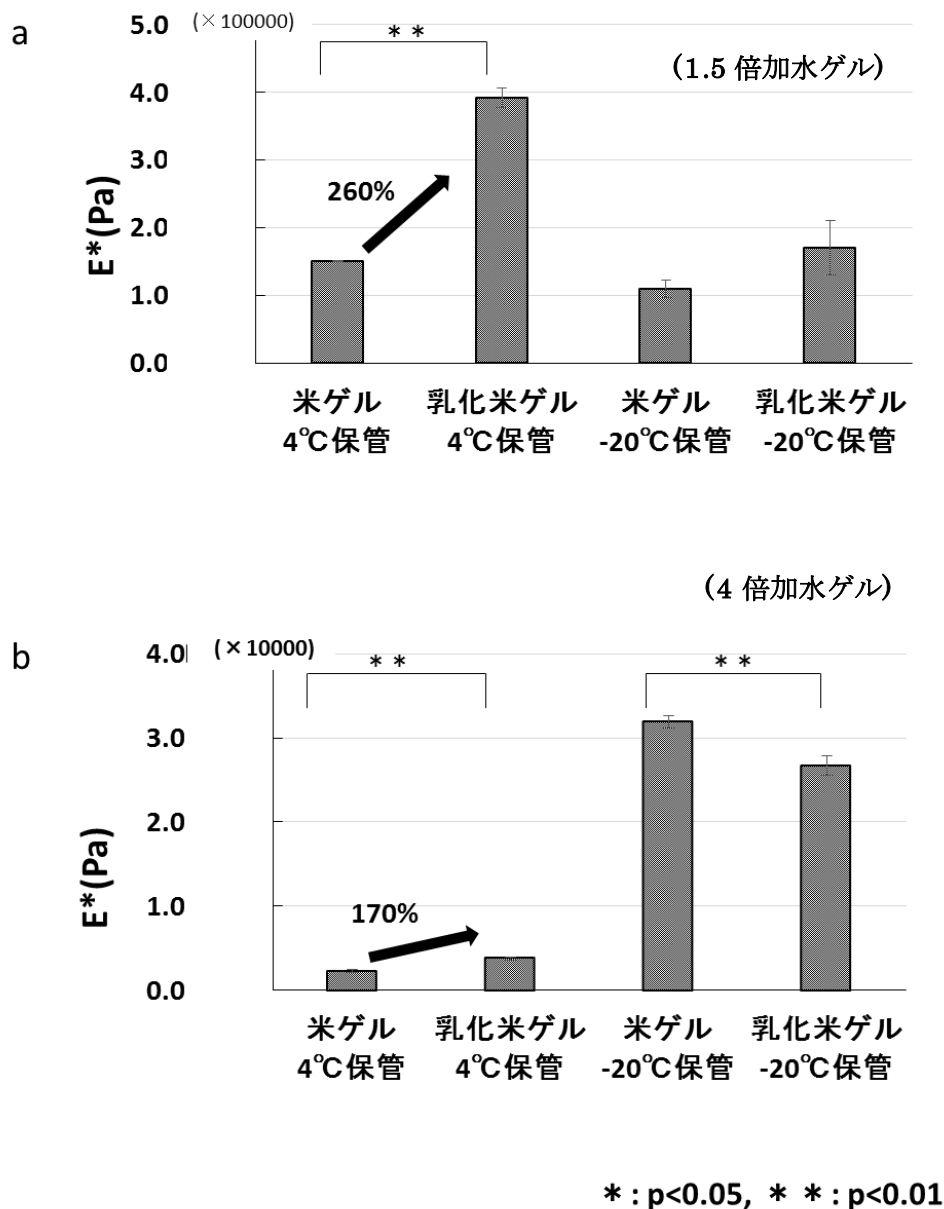
乳化米ゲルと米ゲルの E^* を比較した場合、4℃保管では低加水区分(1.5 倍加水、または 1.5 倍(油+水)配合)、高加水区分(4 倍加水配合、または 4 倍(油+水)配合)ともに乳化米ゲル区分の方が有意に高値になった ($p<0.01$)。

この原因として、第 1 に配合中における加水割合の違いが考えられる。(図 4-1)に示すように比較対照区分である米ゲルの区分では配合中での水の割合が、低加水区分で配合全体の 60%、高加水区分で 80%であるのに対して、テスト区分である乳化米ゲルの区分では米重量の 20%の油が水と置き換えて添加されるため、配合中での水の割合は低加水区分で配合全体の 52%、高加水区分で配合全体の 76%である。この加水割合の差が E^* に影響を与えていると考えられる。第 2 に油と水の粘性の違いが挙げられる。一般的に菜種油の粘度は 60~80 mPa・s と水よりも高粘度であるため[114]、乳化されたテスト区分の損失弾性率は同量の水を混合した比較対照区分の損失弾性率よりも高値となり、その結果、貯蔵弾性率と損失弾性率の二乗の和の平方根である複素弾性率 E^* も上昇したと考えられる。低加水区分における米ゲルの E^* に対する乳化米ゲルの E^* の増加率が約 260%であるのに対して、高加水区分における米ゲルの E^* に対する乳化米ゲルの E^* の増加率が約 170%と小さいことは上述した 2 つの推論を裏付けるものである。

-20℃保管では、低加水区分の乳化米ゲル、米ゲルの E^* の値は平均値では乳化米ゲルの方が高値になったものの値間に有意差は認められなかった。この結果は、-20℃での冷凍保管条件では、作成後 D+1 までの期間での初期変化が 4℃に比べて小さいことによると考えられる。

また、高加水区分(4 倍加水)では米ゲルの方が乳化米ゲルより E^* が有意に高い値になった。測定したゲルは米ゲル、乳化米ゲルともに強い凍結変性を受けておりスポンジ状を呈

しており氷結晶の増大によりゲルがスポンジ状に変質して物性が変化したものと考えられる。道口ら[115]は、でん粉中のアミロースと脂肪酸の複合体形成が凍結劣化を少しではあるが抑制することを報告しているが、乳化米ゲルが米ゲルよりも E^* が低値になったのは、恐らく同様の理由で乳化米ゲル中の水が乳化によって複合体を形成したためと考えられる。この結果から高加水条件の -20°C (冷凍)保管での産業的利用は困難であると考え、高加水条件での冷凍保管区分については、D+1 以降の検討を取りやめた。

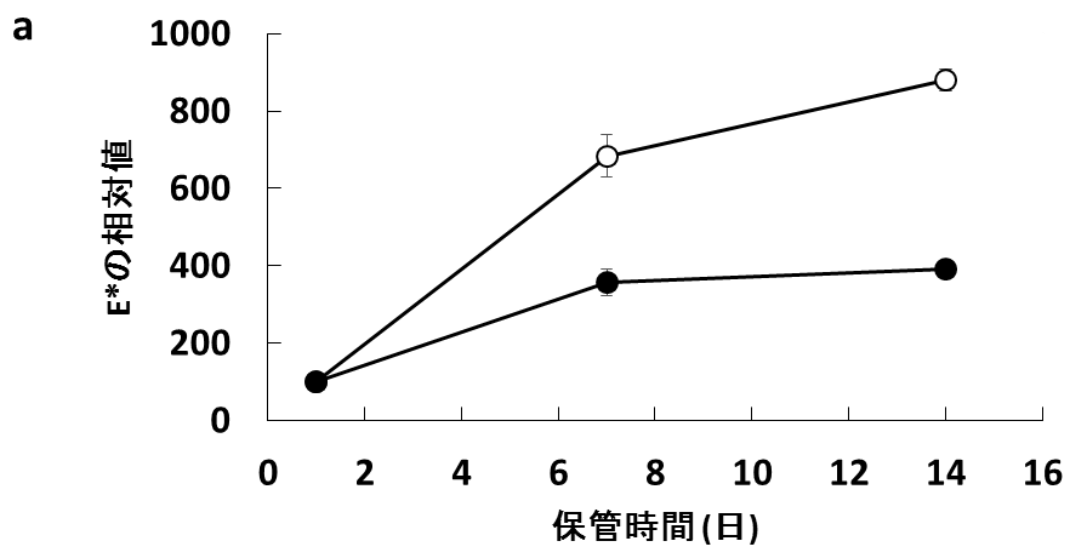


(図 4-2) D+1 での E^* の比較 (a : 1.5 倍加水ゲル, b : 4 倍加水ゲル)

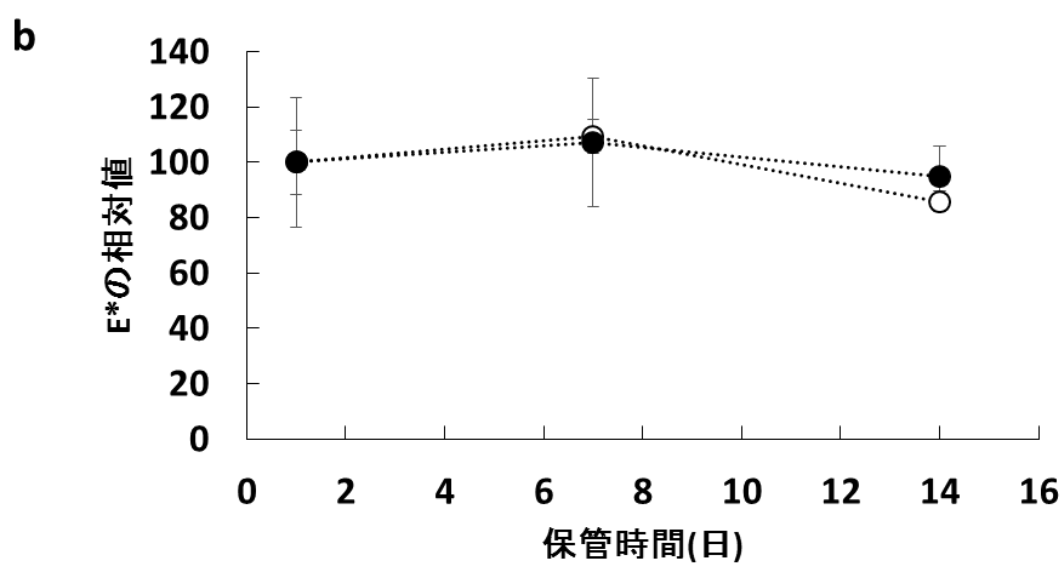
3-2 E*の経時変化比較

(図 4-3), (図 4-4)はそれぞれ低加水区分(1.5 倍加水, または 1.5 倍(油+水)配合)、高加水区分(4 倍加水配合, または 4 倍(油+水)配合)を所定の温度帯で D+14 まで保管した場合の E*の経時変化について、各試験区分の D+1 での E*の値を 100 とした相対値で表したものである。低加水区分の場合、4℃保管では米ゲルの E*は D+1, 7 間、D+7, 14 間とも経時的に有意に上昇した($p<0.05$)のに対して、乳化米ゲルの E*は D+1, 7 間では有意に上昇した($p<0.05$)が、D+7, 14 間では有意差は認められなかった($p>0.05$)。

-20℃保管の低加水区分では、米ゲルの E*は D+1, 7 間では有意差は認められなかった($p>0.05$)が D+7, 14 間では有意に低下した($p<0.05$)のに対して、乳化米ゲルの E*は D+1, 7 間、D+7, 14 間とも有意差は認められなかった($p>0.05$)。名倉ら[116]は米飯について、冷凍中における油脂添加条件下での組織化学的变化を検討し、油脂が冷凍中も小さな油滴となって表面から内部に浸透し、米飯の冷凍中の組織構造変化を遅延させることを報告している。米粒の形状を保っていない米ゲルでは、より油脂浸透の影響が強く現れやすい。このため、乳化米ゲルは米ゲルより凍結状態での E*の経時的な変化が少ないと考えられる。また、高加水区分(4 倍加水配合)の場合、4℃保管では米ゲル、乳化米ゲルとも E*は D+1, 7 間、D+7, 14 間とも経時的に有意に上昇した($p<0.05$)が、E*の相対値は D+7, D+14 とも乳化米ゲルの方が米ゲルよりも低い値になった。以上の結果は、低加水区分、高加水区分を問わず、乳化米ゲルの方が D+14 までの保管期間内での E*の変化が小さいことを示している。このことは、炊飯米に対する油脂添加した場合のテクスチャーへの影響について検討された丸山ら[113]、日比[110]の報告と同様に油脂添加が米ゲルの動的粘弾性において経時的変化を抑制することを示している。これらの結果から産業的に有用な D+1~14 の保存期間での米ゲルの硬さ(E*)の変化に対して油脂添加は有効な手段であると考えられる。

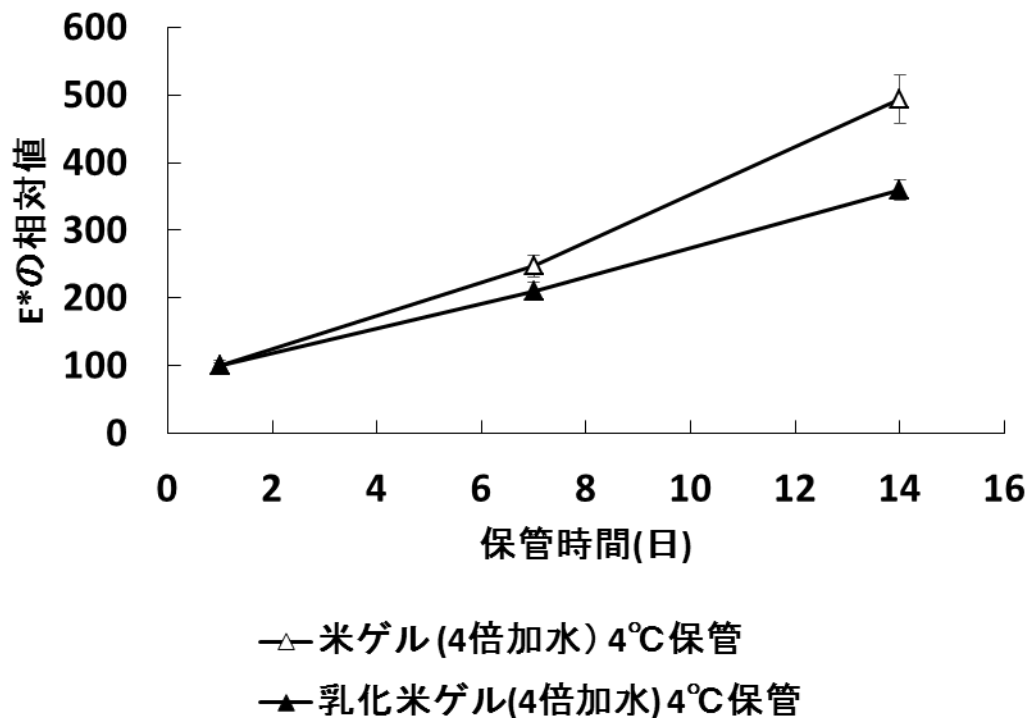


○ 米ゲル(1.5倍加水) 4°C保管
● 乳化米ゲル(1.5倍加水) 4°C保管



○ 米ゲル(1.5倍加水) -20°C保管
● 乳化米ゲル(1.5倍加水) -20°C保管

(図 4-3) 貯蔵期間に伴う E^* の経時変化 (1.5 倍加水ゲル)
(a: 4°C 保管, b: -20°C 保管)

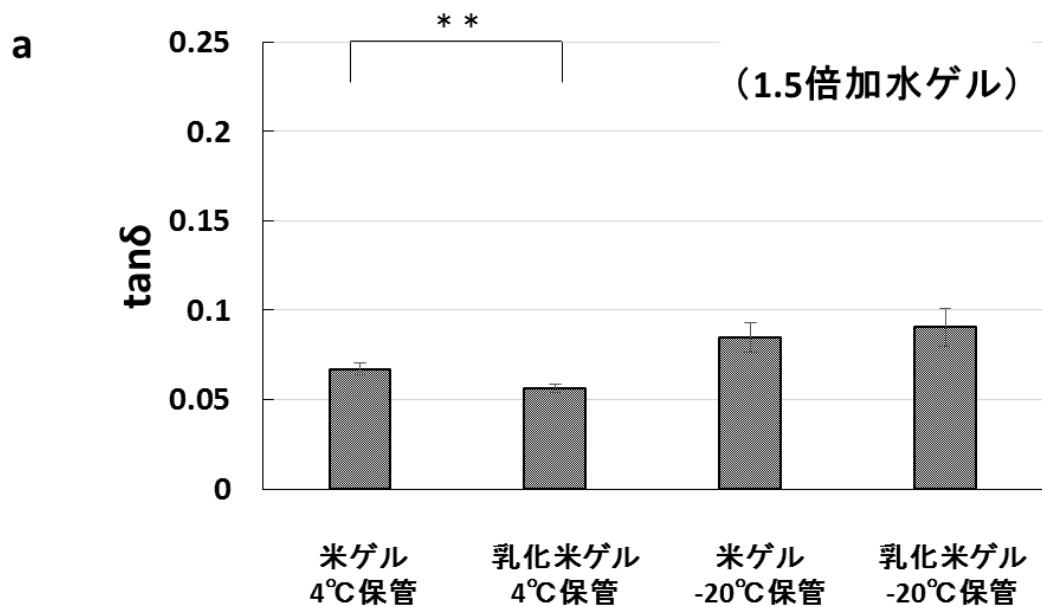


(図 4-4) 貯蔵期間に伴う E^* の経時変化 (4 倍加水ゲル) (4°C 保管)
 (※-20°C 保管は D+1 で凍結障害が発生したため測定せず)

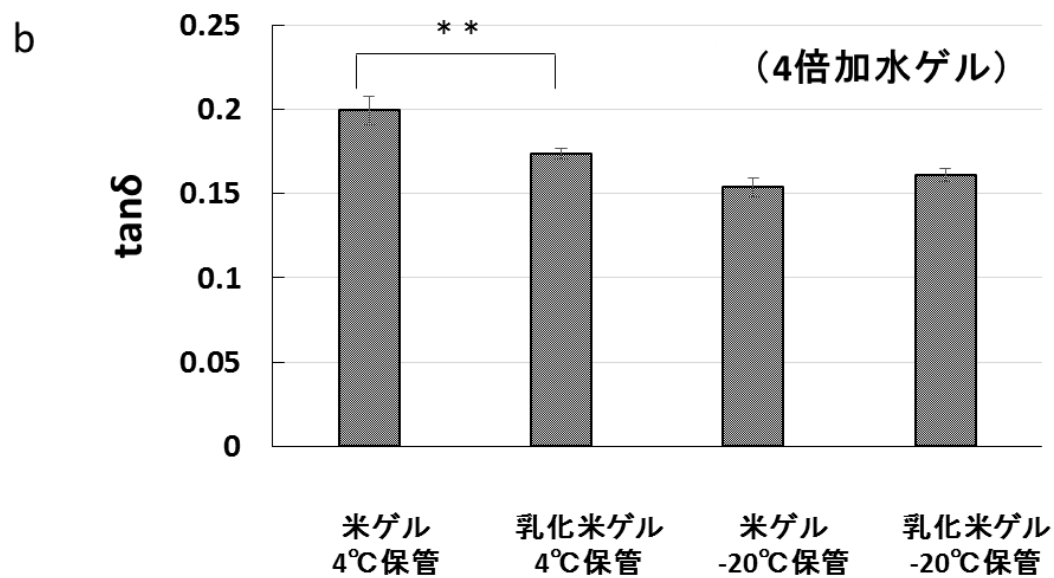
3-3 保管後 1 日目での $\tan \delta$ 比較

(図 4-5) は、D+1 での米ゲルと乳化米ゲルの損失正接 $\tan \delta$ を示したものである。グラフ a, b の比較から配合中の油の有無、保管温度に係らず加水割合の高いゲルの方が $\tan \delta$ は有意に高い値を示した($p < 0.01$)。この結果は、加水割合が低い、即ち固形成分濃度が高い方が固体的特性を示すためであり、松山ら[70]の結果とも一致する。乳化米ゲルと米ゲルの $\tan \delta$ を比較した場合、低加水区分、高加水区分ともに 4°C 保管では乳化米ゲル区分の方が有意に低値になった($p < 0.01$)。これは先に述べたとおり、米ゲルと乳化米ゲルでの配合中の加水割合の差による可能性が考えられる。また、乳化米ゲルに添加された油の方が水よりも粘性成分(損失弾性率)の値が大きいため、これがゲルの動的粘弾性に反映された場合、乳化米ゲル区分の方が米ゲル区分と比較して $\tan \delta$ は大きくなるはずである。にもかかわらず乳化米ゲルのほうが $\tan \delta$ の値が小さいのは加水割合の差による影響が油添加による影響よりも大きいためであると考えられる。-20°C 保管の低加水区分では乳化米ゲル、米ゲルの間に有意差は認められなかった($p > 0.05$)が、これは、 E^* の比較でも触れたように、-20°C での冷凍保管条件では、作成後 D+1 までの期間での初期変化が 4°C に比べて小さいためか、

凍結により乳化ゲル、米ゲル両者が影響を受けた結果、 $\tan \delta$ が変化したためであると考えられる。



* : $p < 0.05$, * * : $p < 0.01$



(図 4-5) D+1 での $\tan \delta$ の比較 (a: 1.5 倍加水ゲル, b: 4 倍加水ゲル)

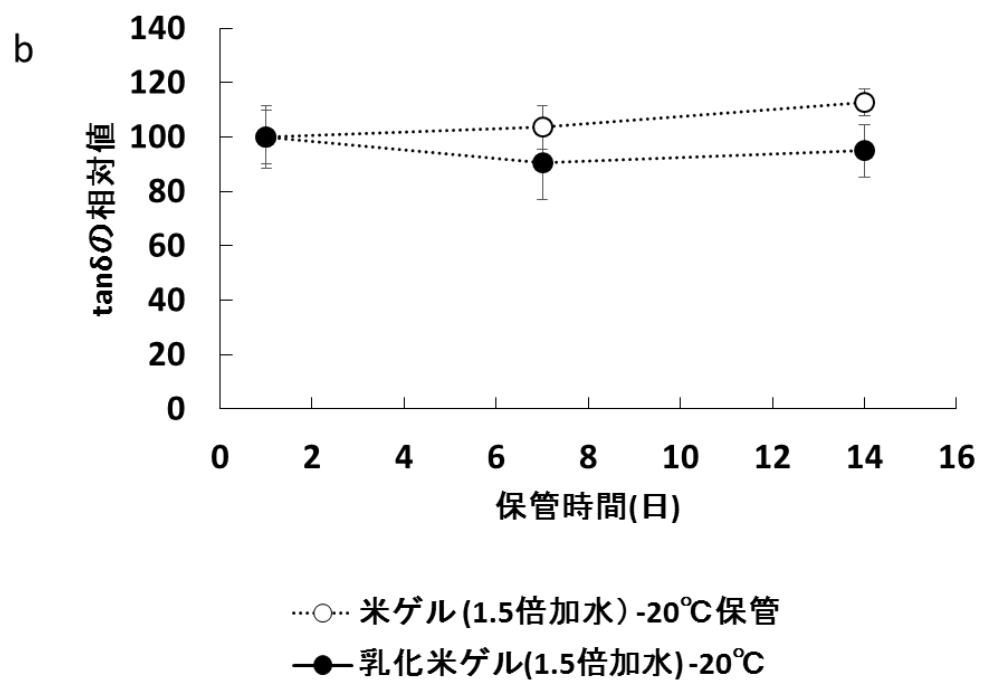
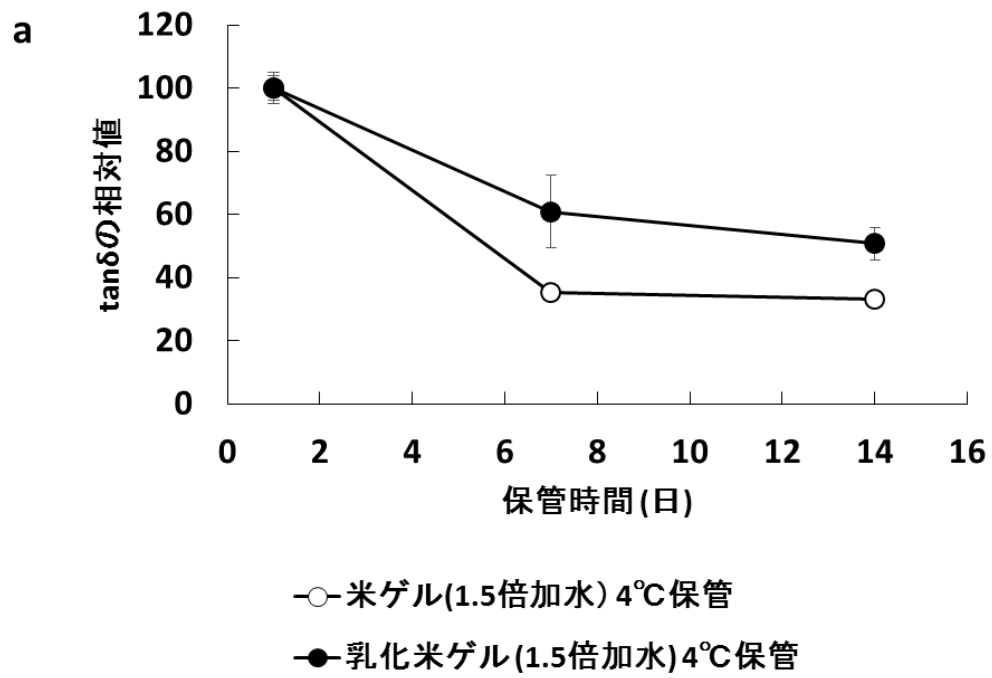
3-4 $\tan \delta$ の経時的変化比較

(図 4-6), (図 4-7)は、それぞれ低加水区分(1.5 倍加水,または 1.5 倍(油+水)配合)、高加水区分(4 倍加水配合、または 4 倍(油+水)配合)を所定の温度帯で D+14 まで保管した場合の $\tan \delta$ の経時変化を各区分の D+1 での $\tan \delta$ の値を 100 とした相対値で表したものである。

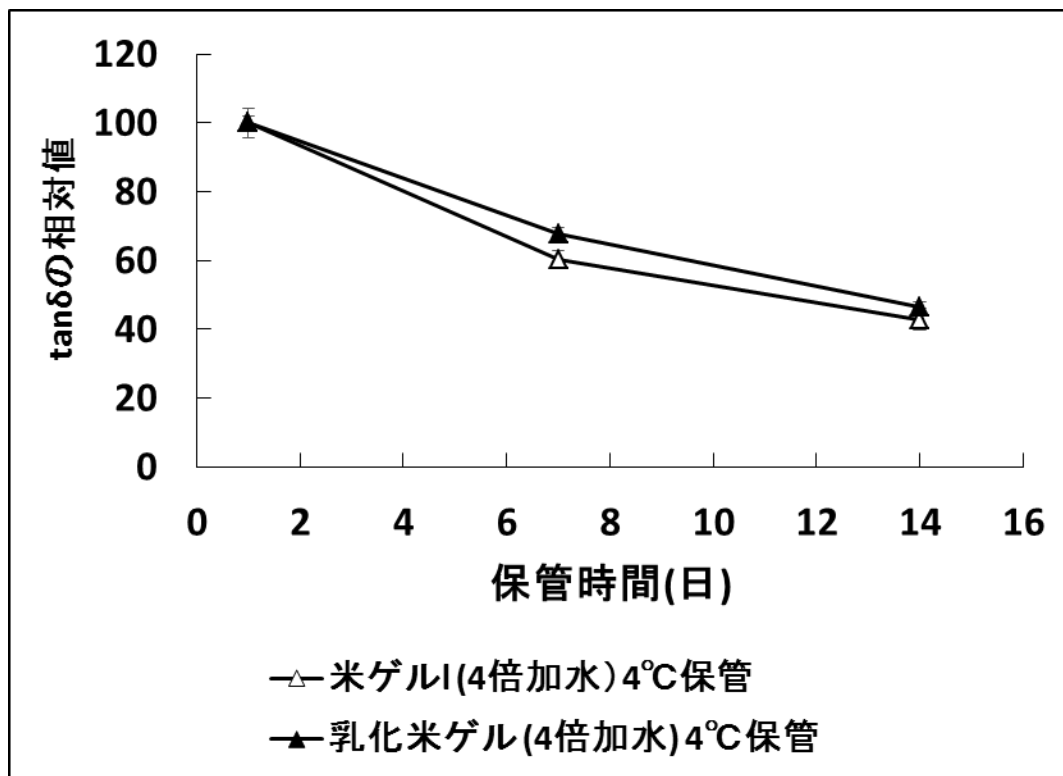
低加水区分の場合、4℃保管では米ゲル、乳化米ゲルは同じ変化の傾向を示し、 $\tan \delta$ は D+1,7 間で経時的に有意に低下した($p<0.05$)のち安定した。両区分とも D+7,14 の $\tan \delta$ の値に有意差は認められなかった($p>0.05$)が、D+1 から D+14 での $\tan \delta$ の相対値の減少幅は乳化米ゲルの方が米ゲルと比較して小さかった。-20℃保管では米ゲル、乳化ゲルともに D+1,7 間、D+7,14 間とも有意差は認められなかった($p>0.05$)。

また、高加水区分の場合、4℃保管では米ゲル、乳化米ゲルとも $\tan \delta$ は D+1,7 間、D+7,14 間とも有意に低下した($p<0.05$)が、この場合においても低加水区分の場合と同様に、乳化米ゲルの方が米ゲルと比較して $\tan \delta$ の相対値の減少幅は小さかった。これらの結果から、乳化米ゲルは米ゲルと比較して保管期間中の E^* (硬さ)の変化だけでなく $\tan \delta$ (ゲルの質感)の変化についても抑制することが分かる。

このように、米ゲルに油脂添加・乳化することにより、 E^* ならびに $\tan \delta$ の経時変化において相対値の変化の割合が小さくなるという本実験の動的粘弾性測定結果は、炊飯米 [110],[113]でこれまでにテクスチャー試験により報告された油添加による老化抑制作用が米ゲルにおいても同様に作用することを示唆している。この結果は、これまで行われてきた米ゲルの物理的特性の解明[62],[63]の一つとしてだけでなく、今後米ゲルが産業的に中間素材として流通・利用されるための手段として乳化米ゲルが有効であることを示すものであり、今後の米ゲル量産化に向けての選択肢の一つになるものと考ええる。



(図 4-6)貯蔵期間に伴う $\tan\delta$ の経時変化 (1.5 倍加水ゲル)
(a: 4°C 保管, b:-20°C 保管)



(図 4-7) 貯蔵期間に伴う E^* の経時変化 (4 倍加水ゲル) (4°C 保管)
 (※-20°C 保管は D+1 で凍結障害が発生したため測定せず)

第5章 米ゲル添加によるすり身ゲルの物性変化と微細構造

1. はじめに

第3章において述べたとおり、スケソウダラすり身に対して乳化米ゲルをスケソウダラすり身に添加・混合することで、従来のカマボコゲルとは異なる独特の物性を持ったゲルを形成することが明らかになった。本章では、この加熱ゲルについて、微細構造を観察し、物性変化の機構について考察した。

ゲル状食品の食感と食品構造の関係について、森口らはタンパク質や多糖類の2成分混合ゲルの構造形成の機構[117]について卵白・寒天の2成分ゲルで検討し、卵白連続相(C/P)、両連続相(C||P)、寒天連続相(P/C)という異なる3種類の連続相構造をとることを報告している。また、森口らは、タンパク質、多糖類と油の3成分ゲルでの機構[118]についても卵白、寒天、コーン油を用いた実験系で検討し、共焦点レーザ走査型顕微鏡(CLSM)と電界放射形走査型電子顕微鏡(SEM)での観察により卵白・寒天・油の3成分ゲルでは、相分離構造(o/w (C/P)、o/w (C||P)、o/w (P/C))のすべてのゲルにおいて、油相－水相界面には卵白の凝集ネットワークが存在すること、ホエイタンパク質と油での過去の報告[119]の報告と同様に、油は油滴として連続相中に分散相として存在することを確認し、上記観察結果と貫入試験結果の相関から各相分離構造での物性変化の機構についても明らかにした。すなわち、卵白連続相構造(o/w (C/P))では、油滴は卵白リッチ相に存在し、アクティブフィラーとして働いてゲルの力学的強度を増加させるのに対して、両連続相構造(o/w (C||P))では油添加により寒天リッチ相内に油滴を覆う卵白と寒天間にインアクティブな界面が新たに分散相として形成されゲルの力学的強度を低下させる。また、寒天連続相構造(o/w (P/C))では油滴は寒天リッチ相にインアクティブフィラーとして存在するがインアクティブフィラーである卵白分散相が多数存在するため、油滴の添加による破断荷重、破断歪みに変化が起こらない。

乳化米ゲル添加による魚肉すり身加熱ゲルの物性変化においても森口らが明らかにした上述の機構が働いている可能性が考えられるが、卵白の主成分は親水性の球状タンパク質であり、繊維状の塩溶性タンパク質を主成分とする魚肉すり身のタンパク質とは構造が大きく異なる。このため、魚肉すり身と米ゲルの2成分ゲル、魚肉すり身と乳化ゲルの3成分ゲルについても微細構造を観察し上記と同様の相分離構造、油相－水相界面の構造を明らかにする必要があることから以下の検討を試みた。

2. 試料の調製と測定方法

2-1 供試材料

冷凍すり身は、スケソウダラ冷凍すり身（FA 級, American Seafoods Company LLC Northern Jaeger）を用い、試料調製まで -20℃で保管した。米は高アミロース米であるモミロマン（平成 20 年埼玉県産）の精白米を用いた。アミロース含量は Juliano [88]の方法により測定し、28.8%であった。油脂は菜種油（日清キャノーラ油, 日清オイリオグループ株式会社）を用いた。また、タンパク質の蛍光染色試薬としてローダミン B（特級、和光純薬）を、油の蛍光染色試薬として BODIPY B3824 (Molecular Probes®)を用いた。

2-2 乳化米ゲル、米ゲルの調製

米ゲル、乳化米ゲルの調製は、第 3 章に記載した方法と同条件で行った。すなわち、精白米 200 g に水道水を加えてビーター(泡立て器)を用い 30 回攪拌後、換水する操作を 4 回繰り返して洗米したのち充分量の水に 2 時間浸漬後、米の吸水量を考慮して精白米に対し 4 倍量になるように水を添加し、炊飯器(NP-NC10 型, 象印マホービン株式会社)の[お粥モード]で炊飯した。この炊飯米の重量を計量し、炊飯中に蒸発した分の水を追添加するとともに、添加する油脂の半量である 166.7 g を加え、カッターミキサー (B11xer 5 Plus, 株式会社エフ・エム・アイ) (図 3-2)で 3000rpm, 30 秒間攪拌した。攪拌後、油脂の分離がないことを確認した後、さらに 3000rpm, 1 分 30 秒間攪拌し、これを容器ごと秤量し、添加した油脂重量を除いた攪拌前後での差分を攪拌中に蒸発した水分量として加水し、さらに 3000 rpm, 30 秒間攪拌して乳化ゲル(米 : 15%, 油 : 25%, 水 : 60%)を得た。このゲルをチャック付きビニール袋に入れて密封し、室温 (25℃) で 1 時間放冷後、冷水でさらに 1 時間冷却し 4.5~6℃としたものを試料調製に用いた。また、乳化していない米ゲルについても同様の手順で、油脂の添加のみ工程から省略して調製した。

2-3 各試験区分の摺り上がり身の調製

各試験区分の摺り上がり身の調製についても米ゲル、乳化米ゲルの調製と同様に、第 3 章に記載した方法と同条件で実施した。塩摺り時の攪拌条件を一定にするため、すべての試験区で、凍結状態のスケソウダラすり身を攪拌機 (UM-12 型, Stephan Machinery GmbH)(図 3-3) を用いて細碎した。

このすり身に対して 2.5 %の食塩と 52 %の水を加えて真空条件下で 3000 rpm、断続的に合計 8 分間塩摺りし、得られた塩摺り身に対して残り 48 %の添加水（すなわち、すり身と水は等量）と、油脂、米ゲル単体、乳化米ゲルをそれぞれ添加・攪拌混合して、各試験区の摺り上がり身とした。添加水は米ゲル、乳化米ゲル中の水分量を含めてすり身と水が等量になるように添加した。各試験区の配合比は(図 3-4)に示すとおり、すべての試験区において、すり身 100 %、水 100 %、塩 2.5 %で統一し、1)無添加区、2)油 10 %添加区、3)米ゲル（米 6 %）添加区、4)乳化米ゲル添加区（米 6 %、油 10 %）、5)乳化米ゲル倍量添加区（米 12 %、油 20 %）を調製した。また、具体的な配合重量は(表 3-1)に示すとおり、各試験区分とも攪拌後の総重量が 3000 g になるように調製した。乳化米ゲルの混合・攪拌条件は、塩摺り身に添加後 3000 rpm で 30 秒間攪拌したのち、へらで壁面を掻き取り、さらに 3000 rpm、1 分間攪拌して乳化米ゲル添加すり身乳化物とした。また、比較対照区分についても同様の手順で、添加物を省略または変更し摺り上がり身を調製した。この操作中、カプセル内の温度は常に 0℃以下に設定し、乳化米ゲル添加したすり身乳化物の温度が常に 10℃以下になるようにした。

2-4 乳化米ゲル添加すり身乳化物加熱ゲルの調製

上記試験区の摺り上がり身を加熱することでカマボコ状のゲル試料を調製した。加熱方法は、2 段加熱法のみ実施した。予備加熱条件は 30℃、60 分、本加熱条件は 90℃、30 分で実施した。試料は、第 3 章で実施した貫入試験用の形状に成型した。すなわち、直径 30.6 mm の管状ポリ塩化ビニリデンフィルムに上記の乳化物または比較用摺り上がり身を各 100 g 充填し予備加熱した後、加熱処理した。得られた加熱ゲルを直ちに氷冷したのち 4℃で 24 時間静置保管後、試料として測定に供した。(図 3-6)

2-5 加熱ゲルの貫入試験

加熱ゲルの貫入試験は、第 3 章で実施した試験条件と同条件で実施した。すなわち、上記で調製したケーシングゲルを高さ 25 mm の円柱状に切断し貫入試験を行った。測定装置はレオメーター（RE-33005C、株式会社 山電）(図 3-10)、プランジャーは直径 5 mm の球形プランジャーを用い、貫入速度 1 mm/s での破断荷重、破断歪みを測定した。測定は 1 試験区について 6 検体実施した。

2-6 加熱ゲルの構造観察

2-6-1 共焦点レーザ走査型顕微鏡 (CLSM) によるタンパク質及び油の局在構造観察

プラスチックシャーレに $20\ \mu\text{g/mL}$ ローダミン B 溶液、 $50\ \mu\text{g/mL}$ BODIPY 溶液をそれぞれ $6\ \mu\text{L}$ ずつ滴下・混合した。すり身加熱ゲルを $10\ \text{mm} \times 3\ \text{mm}$ 、厚さ $5\ \text{mm}$ に切断し試料を作製し、このゲルを染色液を垂らしたシャーレにのせて倒立共焦点レーザ走査顕微鏡 (CLSM) FV1000-D (オリンパス株式会社) を用いて画像 (512×512 画素) を取得した。10 倍の接眼レンズおよび 10, 20, 40, 100 倍の対物レンズを使用した。

2-6-2 SEM による微細構造観察

作製したゲルをかみそりで $2\ \text{mm}$ 角の立方体に成型し、これを 1% (w/v) グルタルアルデヒド溶液に約 15 時間浸漬させたのち 1% (w/v) に 90 分間浸漬した。これを 30%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 95% (v/w) のエタノールに各 15 分間浸漬した後、100%エタノールに 2 回浸漬して脱水した。さらに酢酸イソアミルに 20 分間 2 回浸漬させた後、臨界点乾燥機 JCPD-5 (日本電子株式会社) を用いて液体 CO_2 に置換後臨界点乾燥した。

乾燥した試料をピンセットで割り切断面を上にしてオスミウムプラズマコーター NL-OPC80N (フィルジェン株式会社) を用いて膜厚約 $10\ \text{nm}$ になるようオスミウム蒸着した。この試料を電界放射形走査型電子顕微鏡 (SEM) JSM-6700F (日本電子株式会社) を用いて観察した。

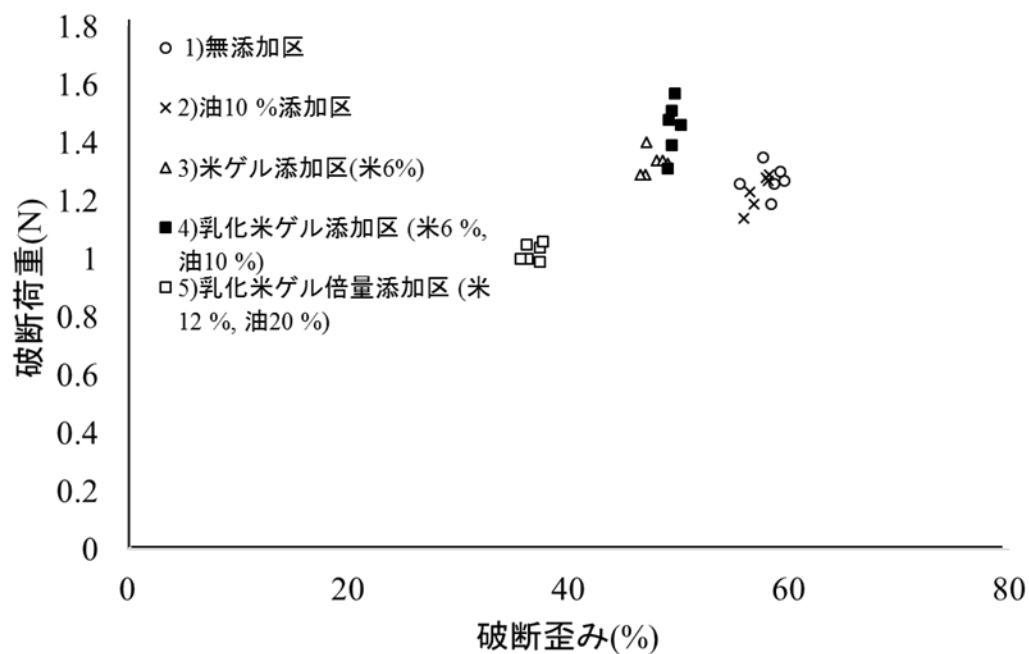
2-7 統計解析

貫入試験データの検定は、統計解析プログラム MEPHAS[100]を用いて Turkey の方法により行った。

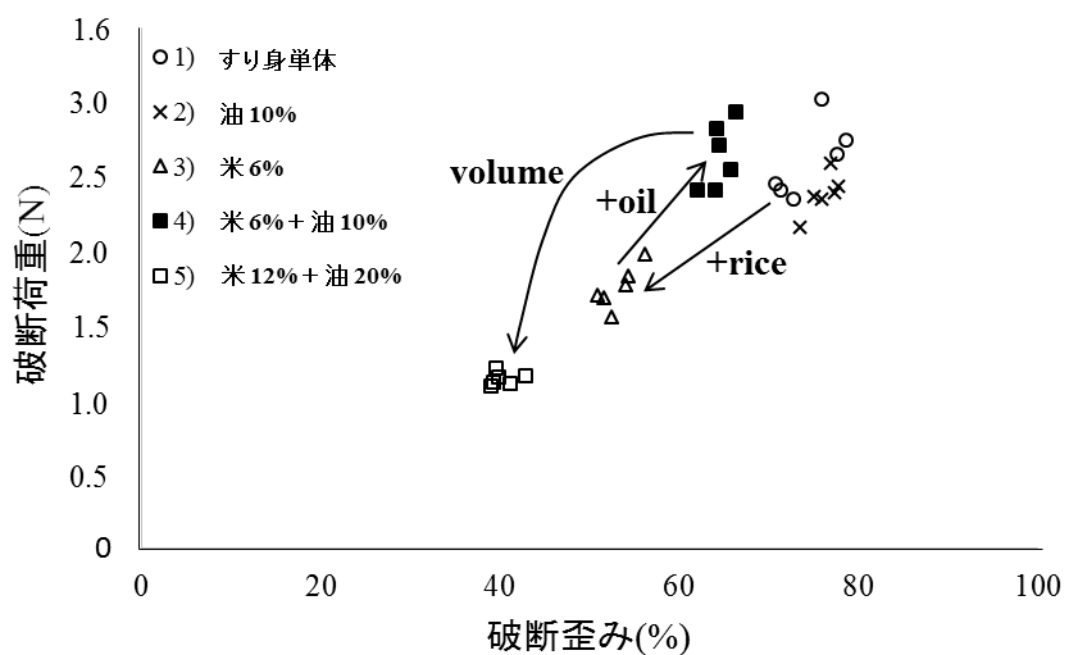
3. 実験結果と考察

3-1 貫入試験によるゲルの破断特性

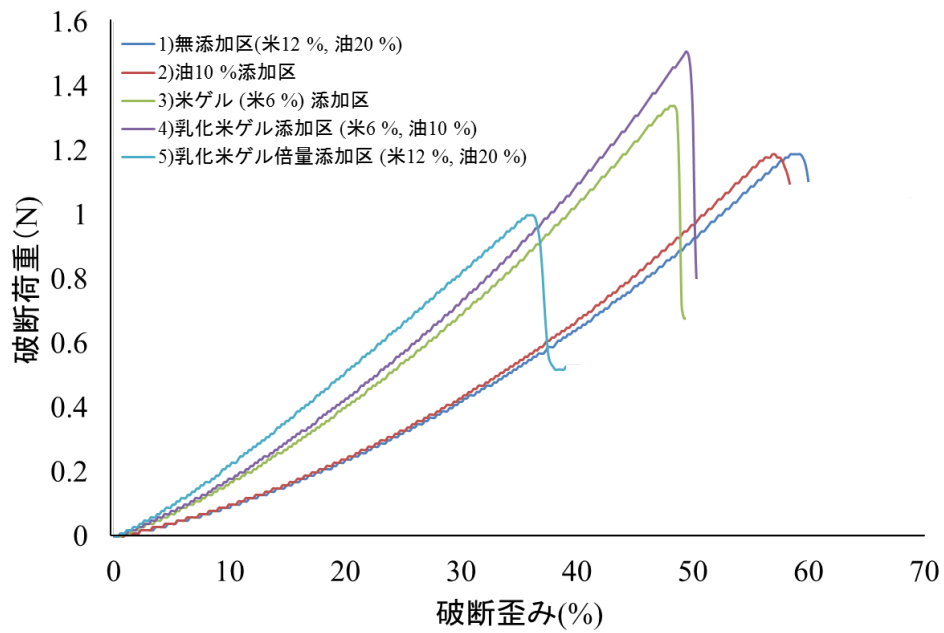
貫入試験による破断荷重、破断歪みの測定結果を(図 5-1)、測定波形を(図 5-2)に示す。
1) 無添加区、2) 油 10 % 添加区はほぼ等しい破断荷重、破断歪みを示し、3) 米ゲル (米 6 %) 添加区、4) 乳化米ゲル添加区 (米 6 %, 油 10 %) の破断歪みはそれよりも低い値になった。4) 乳化米ゲル添加区 (米 6 %, 油 10 %) は 3) 米ゲル (米 6 %) 添加区と比較して破断荷重、破断歪みとも有意に高値 ($p < 0.05$) であるのに対して、



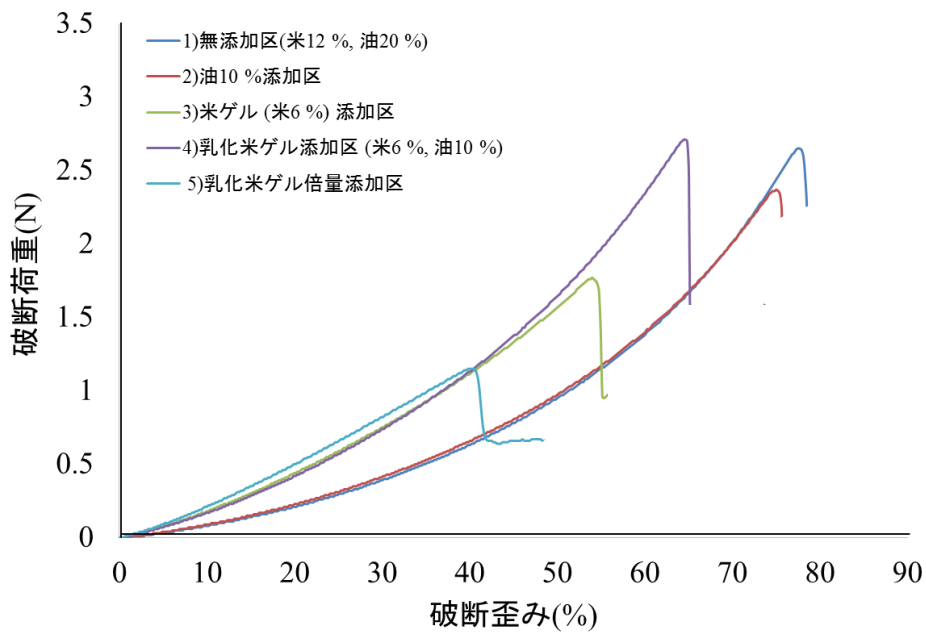
(図 5-1) 各試験区分の破断荷重、破断歪み値の分布



(参考) 図 3-14 2 段加熱ゲルの貫入試験結果



(図 5-2) 各試験区分の破断曲線



(図 5-3) 第 3 章 貫入試験 2 段階加熱ゲルでの
各試験区分の破断曲線

5) 乳化米ゲル倍量添加区 (米 12 %, 油 20 %) は 3) 米ゲル (米 6 %) 添加区は破断荷重、破断歪みとも有意に低くなるなど、(図 3-14)、(図 5-3) に示した第 3 章で行った同様の実験と同じ傾向が認められた。

しかしながら、本実験での各試験区分の破断荷重、破断歪みは、5) 乳化米ゲル倍量添加区 (米 12 %、油 20 %) を除き (図 3-14) に示した結果と比べて低い値となった。また、3) 米ゲル (米 6 %) 添加区の破断荷重、破断歪みは 4) 乳化米ゲル添加区 (米 6 %、油 10 %) と比較して有意に低い ($p < 0.05$) もの、1) 無添加区とほぼ同等の破断荷重となり、(図 3-14) と異なる結果となった。

本実験と(図 3-14)、(図 5-3) の実験の加熱条件を比較したとき、本実験での予備加熱時間が 60 分、(図 3-14)、(図 5-3) の実験での予備加熱時間が 30 分と、本実験条件の方が予備加熱時間が長いにもかかわらず 1) 無添加区における破断荷重、破断歪みとも本実験の方が低値であったことから、上記の結果は、供試した冷凍すり身由来の物性差が原因であると考えられる。

また、第 3 章で述べたように米ゲルの添加は、ミオシンの 3 次元網目構造の形成を抑制する可能性が考えられる。このため、米ゲル、乳化米ゲルが添加されている区分では、添加されていない区分よりも予備加熱による破断荷重、破断歪みへの影響は小さく、結果的に 3) 米ゲル (米 6 %) 添加区、4) 乳化米ゲル添加区 (米 6 %, 油 10 %) の破断荷重が 1) 無添加区、2) 油 10 % 添加区と同等、あるいは高値となったため(図 3-14) と異なる結果となったと考えられる。このことは、乳化米ゲルがより大きい割合で添加され、ミオシンの 3 次元網目構造の形成がより抑制されていると考えられる 5) 乳化米ゲル倍量添加区 (米 12 %、油 20 %) の破断荷重、破断歪みが他の区分と異なり(図 3-14) とほぼ等しい結果になったことから裏付けられる。

この結果から、乳化米ゲルを作成する場合、目的とする物性のゲルを得るためには通常の水産ねり製品同様、主原料であるすり身の物性が大きく関わっており、これを予め測定しておくことがハンドリングする上で重要であると考えられる。

(図 5-2) において、1) 無添加区、2) 油 10 % 添加区では、2) 油 10 % 添加区のほうが破断歪みがやや低いもののほぼ同様の破断曲線を描いた。3) 米ゲル (米 6 %) 添加区、は、1) 無添加区、2) 油 10 % 添加区に比べ、微小変形時の荷重が高くなり、また、破断点での歪みも低下して柔軟性に欠けるゲルになった。4) 乳化米ゲル添加区 (米 6 %, 油 10 %) も 3) 米ゲル (米 6 %) 添加区と同様に 1) 無添加区、2) 油 10 % 添加区に比べ、微小変形時の荷重が高くなったが、3) 米ゲル (米 6 %) 添加区と比べて破断荷重、破断歪みは有意に上昇し ($p < 0.05$)、3) 米ゲル (米 6 %) 添加区よりも柔軟性のある硬いゲルになった。また、乳化米ゲ

ルを過剰に添加した 5) 乳化米ゲル倍量添加区(米 12%、油 20%)では、微小変形時の破断荷重が 4) 乳化米ゲル添加区(米 6%、油 10%)よりも高くなるとともに 3) 米ゲル(米 6%)添加区よりも破断歪みが低下し、より柔軟性に欠け脆いゲルになった。これらの傾向は(図 5-3)に示した第 3 章で実施した貫入試験の波形でも認められ、再現性が確認された。

上記の結果から第 3 章でも述べたとおり、乳化米ゲルの添加により米ゲルとは異なる乳化した油に由来する現象が生じている可能性が示唆されたため、ゲルの構造にどのような相違が見られるかを確認するために顕微鏡による微細構造の観察を試みた。

3-2 構造観察

3-2-1 油滴の粒径分布観察結果と物性の相関性

第 3 章 4-6 油滴の粒径分布測定において、2) 油 10%添加区と比較して、試験区 4) 乳化米ゲル添加区(米 6%、油 10%)の摺り上がり身では粒径が小さい油滴が多数分布していることが顕微鏡画像(図 3-15)およびその画像解析結果(図 3-16)で確認された。このことから乳化米ゲルを作成し添加した場合には、油をそのまま添加する場合よりも、より粒径の小さな油滴の数量が増加し、油球の総数についても乳化米ゲル添加区の方が多くなることが明らかになった。これらの油滴について、どのような要素が乳化米ゲル添加区分の物性変化に影響しているのかを(図 5-4)の粒径分布のデータから総表面積と総体積を新たな Y 軸の指標として求め、再解析を行った。(図 5-5)は各粒径ごとの総表面積の分布を表わし、(図 5-6)は各粒径ごとの総体積の分布を表わす。総表面積、総体積ともに 2) 油 10%添加区(図 5-5a)、(図 5-6a)に比べて 4) 乳化米ゲル添加区(米 6%、油 10%(図 5-5b)、(図 5-6b))の方が比較的小さい粒径の油滴が多いことが分かる。一方、油滴の総表面積、総体積に関しては特に粒径との明確な傾向は認められなかった。

平均粒径 [120]は(図 5-4)においては個数平均径(1)式で、

$$d_{1.0} = \frac{\sum(n_i d_i)}{\sum(n_i)} \quad (1)$$

(図 5-5)においては面積平均径(2)式で、

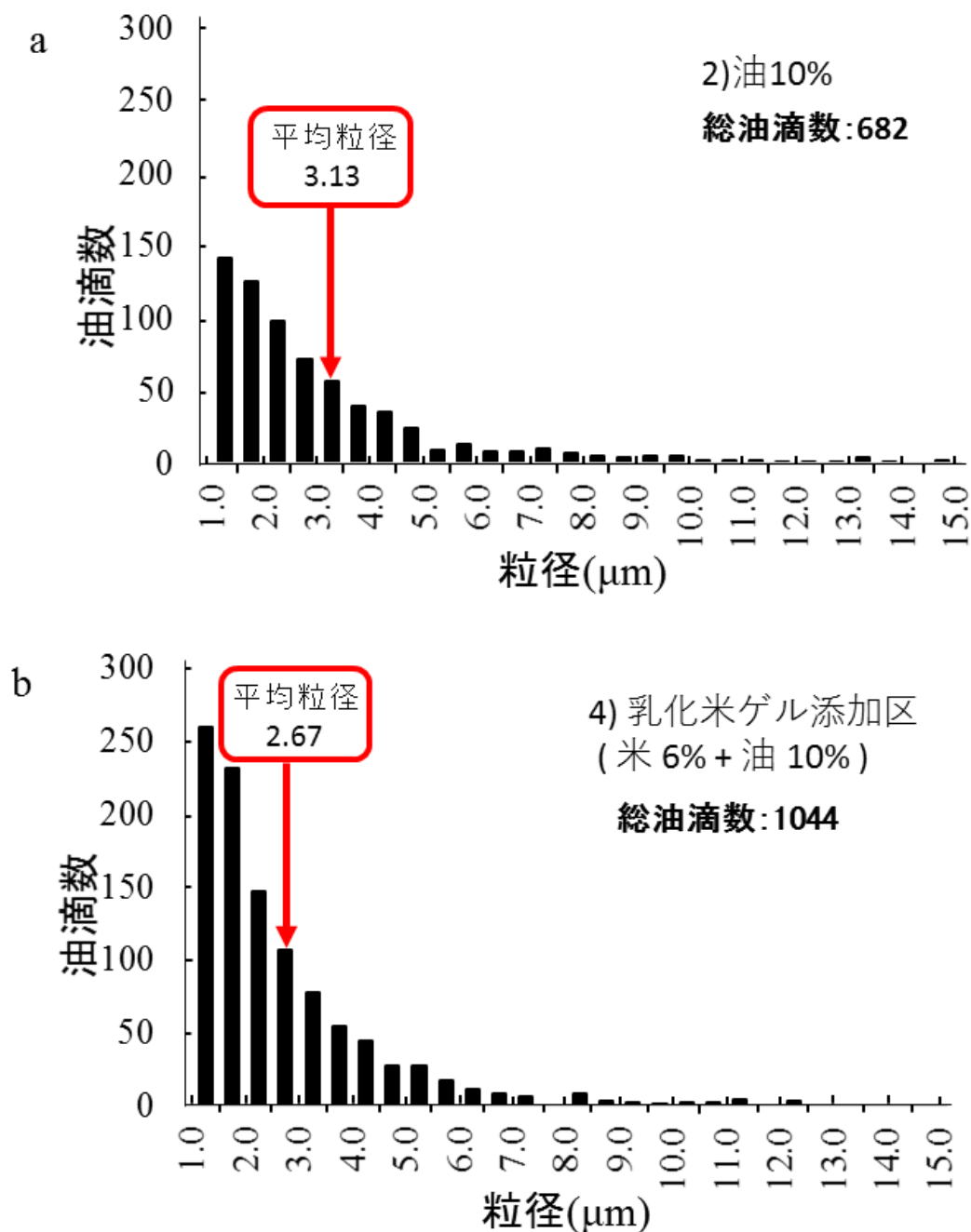
$$d_{3.2} = \frac{\sum(n_i d_i^3)}{\sum(n_i d_i^2)} \quad (2)$$

(図 5-6)では体積平均径(3)式で計算した。

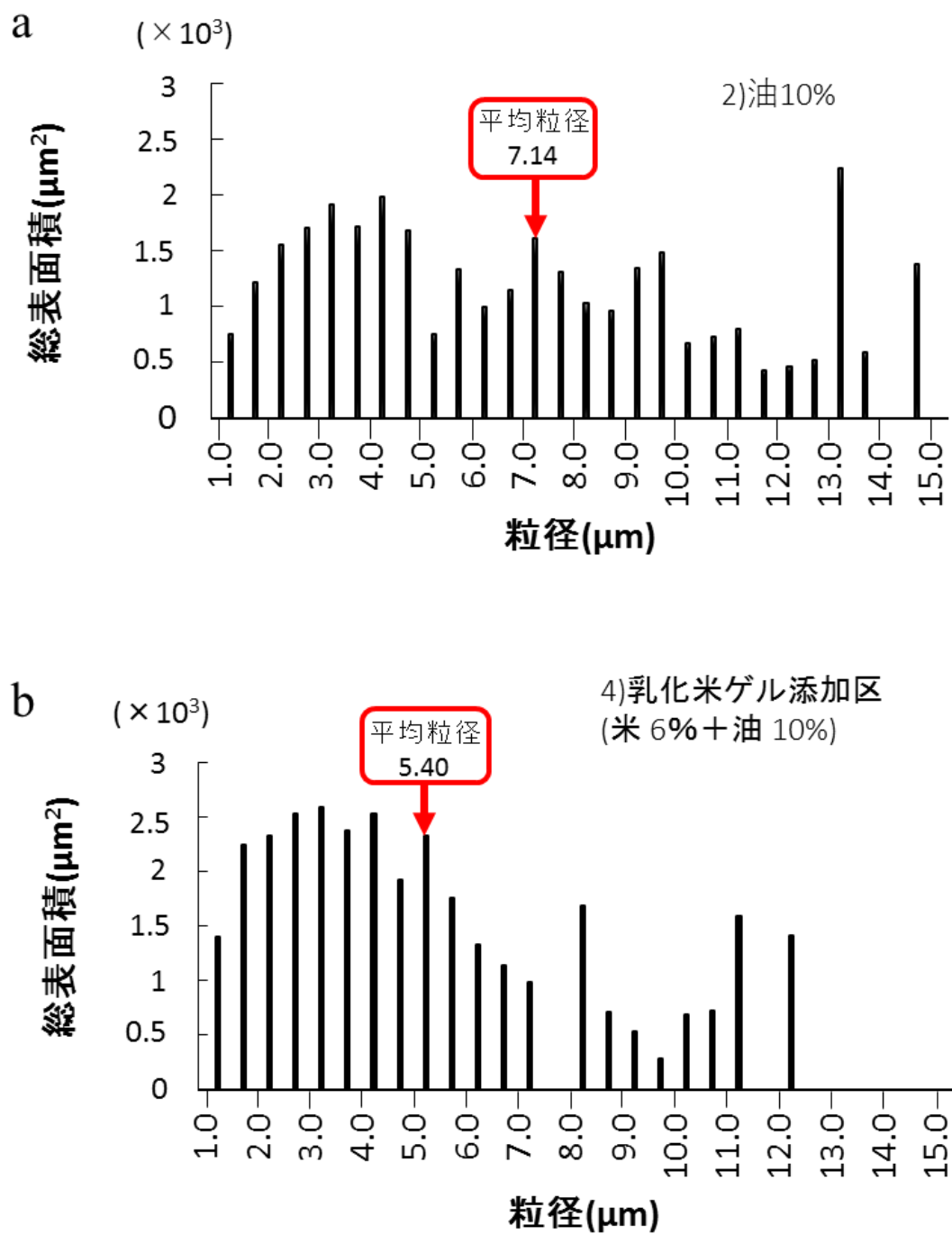
$$d_{4.3} = \frac{\sum(n_i d_i^4)}{\sum(n_i d_i^3)} \quad (3)$$

上式中の記号 n_i 、 d_i はそれぞれ粒子数と粒子径を表わす。

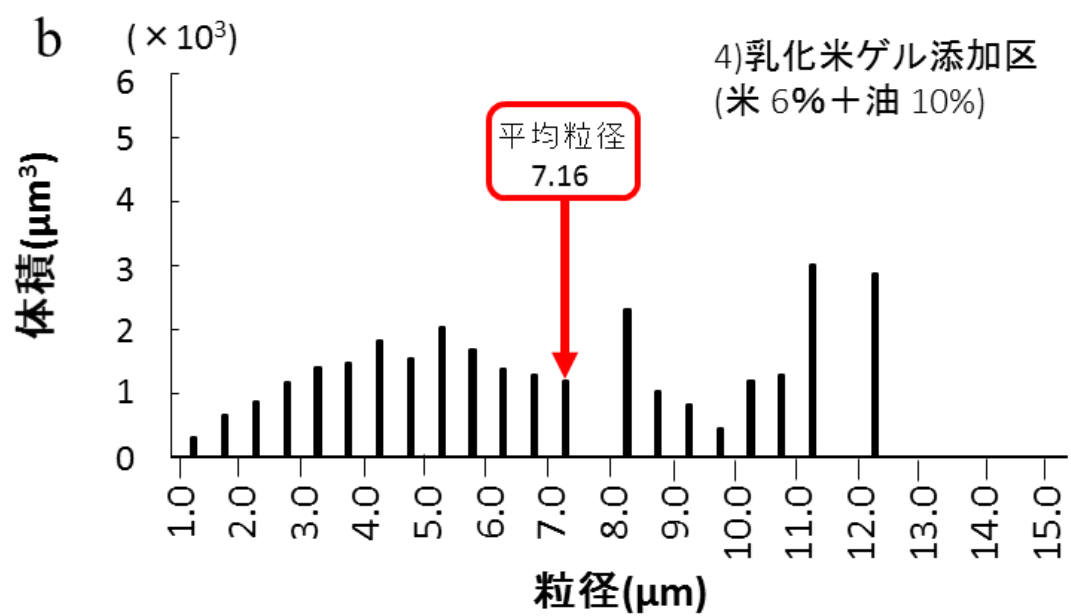
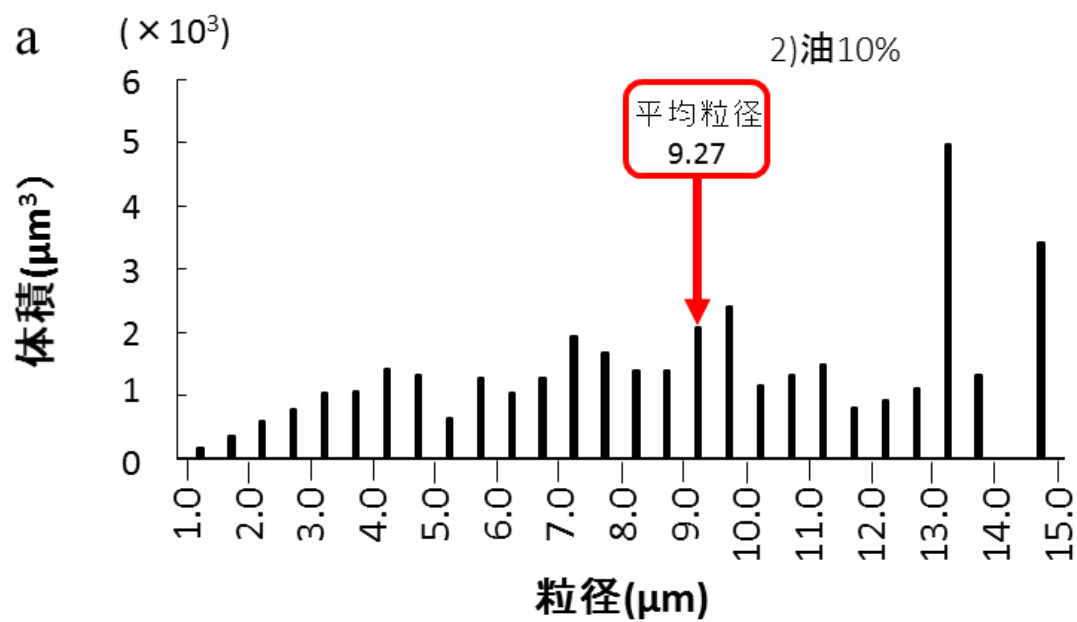
その結果、どの場合においても乳化米ゲル添加区分の方が油単体添加区分に比べて平均粒径は小さかった。すなわち、4) 乳化米ゲル添加区においては、2) 油 10% 添加区より粒径の小さな油滴の数が多く、その結果、最密充填になることで、動的粘弾性 E^* が高くなると推察された。



(図 5-4) 油滴の粒径分布比較



(図 5-5) 各粒径ごとの総表面積の分布



(図 5-6) 各粒径ごとの総体積の分布

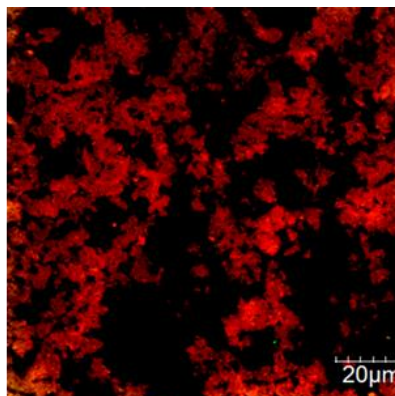
3-2-2 共焦点レーザ走査型顕微鏡(CLSM) によるタンパク質および油の局在性観察

(図 5-7) に 3)米ゲル (米 6 %) 添加区、4)乳化米ゲル添加区 (米 6 %, 油 10 %)および 5)乳化米ゲル倍量添加区(米 12%、油 20%) の CLSM によるタンパク質および油の局在性構造観察の結果を示す。観察倍率は 1000 倍である。両区分の赤く染色された部分はローダミン B で染色されたすり身リッチな相を示し、4)乳化米ゲル添加区 (米 6 %, 油 10 %), 5)乳化米ゲル倍量添加区(米 12%、油 20%)の観察画像中の緑色の小球部分は BODIPY B3824 で蛍光染色された油滴を示している。また、画像の黒い染色されていない部分は米ゲルリッチな相であると考えられる。3)米ゲル (米 6 %) 添加区、4)乳化米ゲル添加区 (米 6 %, 油 10 %), 5)乳化米ゲル倍量添加区(米 12%、油 20%)とも赤く染色された幅 5~20 μm 程度のすり身リッチな相が連続的に存在し、染色されていない米ゲルリッチな相も連続的に存在している様子が観察された。このことから、3)米ゲル (米 6 %) 添加区、4)乳化米ゲル添加区 (米 6 %, 油 10 %), 5)乳化米ゲル倍量添加区(米 12%、油 20%)はいずれも両連続相構造であることが確認された。また、4)乳化米ゲル添加区 (米 6 %, 油 10 %), 5)乳化米ゲル倍量添加区(米 12%、油 20%)の画像から、組織内での油滴の大きさは約 1~5 μm 程度であり、これらはすり身・米ゲル共存ゲルの連続相内に分散相として存在し、その殆どがすり身リッチ相に存在していること、それらのうち比較的多数がすり身-米ゲル界面付近に存在していることが確認された。以上の結果を(図 5-8)に模式的に表わす。本実験での観察像では、卵白-寒天での連続相構造について検討された上記の森口らの報告[118]で両連続相に見られた多糖類リッチ相側に存在する比較的大きな(10 μm 以上の)油滴が殆ど認められなかった。これは、第 3 章でも述べたとおり、本実験では乳化米ゲルを作成してから添加、混合・攪拌されているため、油滴の粒径が森口らの検討の場合より小さくなったためと考えられる。

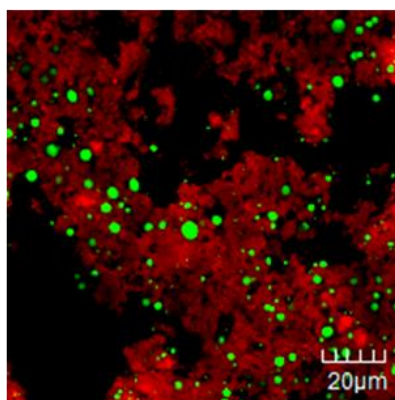
森口ら[118]は卵白-寒天共存油添加ゲルにおける油滴について、走査電子顕微鏡

(SEM) により観察し、卵白連続相内に存在する油滴跡の油相-水相界面に構成されているタンパク質 (卵白) の膜状構造が卵白の連続相と繋がっていることから、油滴が卵白リッチ相と一体化したアクティブフィラーとして存在し、これが連続相内で変形し緩衝材のような役割を果たしてゲルの境界面からの構造破壊を抑制するため、より高応力高歪みで破断するようになる事を報告しているが、CLSM での観察結果から本実験における 4)乳化米ゲル添加区 (米 6 %, 油 10 %) での 3)米ゲル (米 6 %) 添加区と比較した場合の破断荷重、破断歪みの有意な上昇も(図 5-8)に示すように恐らく同様の構造が構築された結果であろうと考えられる。5)乳化米ゲル倍量添加区(米 12%、油 20%)においては同様の構造が見られるにも拘らず破断荷重、破断歪みが大きく減少するが、これは CLSM 画像からも分かるように油滴の増加に伴う界面の極端な増加により構造破壊が促進されたと考えられる。

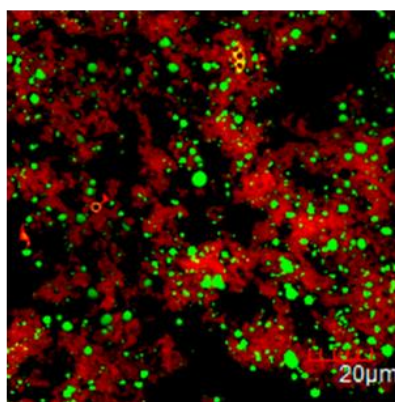
3)米ゲル (米6 %) 添加区



4)乳化米ゲル添加区
(米6 %, 油10 %)



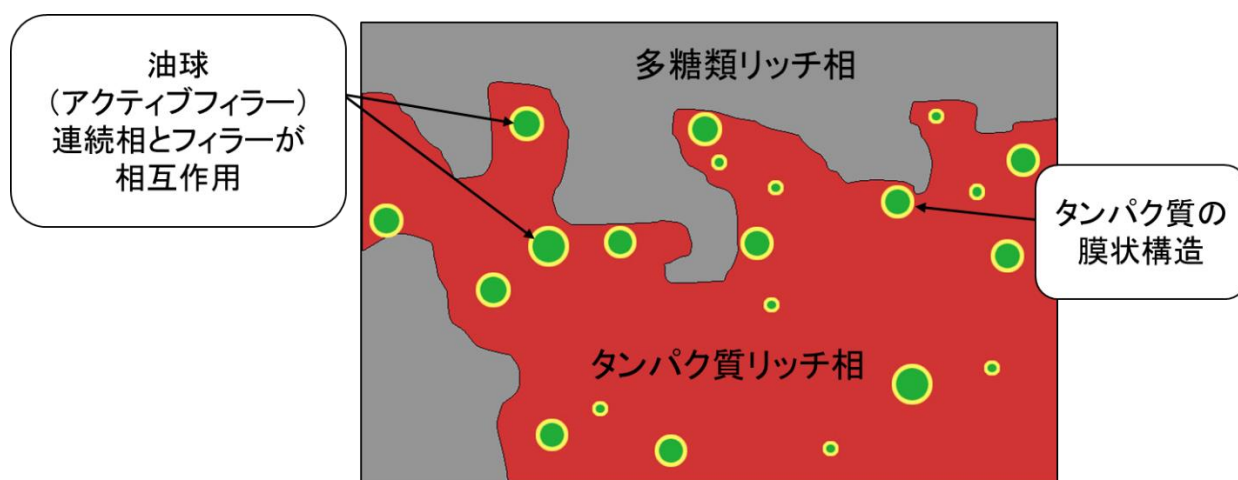
5)乳化米ゲル倍量添加区
(米12 %, 油20 %)



(図5-7) 米ゲル添加区、乳化米ゲル添加区、乳化米ゲル倍量添加区のCLSM観察画像(1000×)

また、上記報告 [118] では両連続相構造をとる場合、貫入試験において油の存在により破断荷重、破断歪みはともに低下しており、本実験とは逆の結果であった。この原因として、上述したとおり、森口らが検討した卵白-寒天共存ゲルでの両連続相構造においては比較的大きい直径 $10\mu\text{m}$ 以上の油滴が寒天リッチ相、直径 $10\mu\text{m}$ 未満の比較的

小さい油滴は卵白リッチ相にそれぞれ存在している様子が観察されているのに対し、本実験での観察像では直径約 $1\sim5\mu\text{m}$ 程度の油滴の殆どがタンパク質（すり身）リッチ相に存在しており直径 $10\mu\text{m}$ 以上の油滴は殆ど認められなかったことから、油滴の油相－水相界面に構成されているタンパク質（すり身）の膜状構造が連続相と結合せず相互作用しないインアクティブフィラーが殆ど存在しないため、界面からの構造破壊が促進される要素が殆ど存在しないことが考えられる。



(図5-8) タンパク質・多糖類両連続相構造と油球（アクティブフィラー）のイメージ図

3－2－3 SEM による微細構造観察

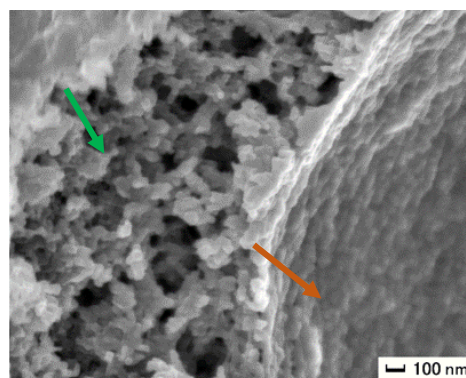
連続相中での油滴の状態について検証するため、油滴が存在すると考えられる試験区分、すなわち 2) 油 10 % 添加区、4) 乳化米ゲル添加区 (米 6 %, 油 10 %)、5) 乳化米ゲル倍量添加区 (米 12 %, 油 20 %) について SEM による微細構造観察を行い油滴とタンパク質（すり身）、米ゲルとの繋がりについて検証した。

(図 5-9) に各試験区分の SEM による微細構造観察画像を示す。各試験区分とも油球跡の油相－水相界面に膜状の構造（茶色矢印部分）が存在し、これがすり身タンパクの連続相構造（緑矢印部分）と繋がっていることが確認された。また、4) 乳化米ゲル添加区 (米 6 %, 油 10 %)、5) 乳化米ゲル倍量添加区 (米 12 %, 油 20 %) においては、米ゲル中のアミロペクチンと考えられる網状構造（図中紫矢印部分）も油滴跡表面の膜状構造に近接

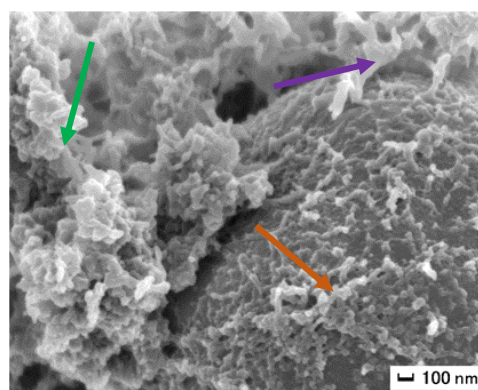
しているのが観察されたが、結合しているか画像からは判断できなかった。米ゲル(アミロペクチン)が油滴表面の膜構造と繋がった構造を取るか否かについては今後検討すべき課題である。しかし、いずれにしても森口らが卵白、寒天と油の系で報告した油滴跡表面の膜状構造と連続相中のタンパク質との結合が、すり身、米ゲルと油の系においても認められたことから、この結果は乳化米ゲル添加によるすり身加熱ゲルの特徴的な物性変化はすり身リッチな相と米ゲルリッチな相の連続相構造中での油滴のアクティブフィルターとしての働きによるものであるとの仮定を裏付けるものであると考えられる。

今後、米ゲル(アミロペクチン)と油滴表面の膜状構造との状態を検討するとともに、産業的には、この現象を踏まえて米ゲル、油の添加割合、品種などを変化させることで、すり身-乳化米ゲル共存ゲルの食感のデザインが可能となることが期待される。

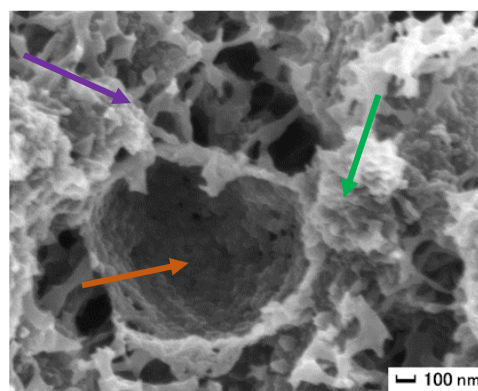
②油10%添加区
(× 50K)



④乳化米ゲル添加区
(米6 %, 油10 %) (× 40K)



⑤乳化米ゲル倍量添加区
(米12 %, 油20 %) (× 50k)



すり身タンパク質 → , 油球 → , 米ゲル(アミロペクチン) →

(図5-9) SEMによる微細構造観察
(() 内は拡大倍率)

第 6 章 総括

1. 本研究の概要

本研究の目的は、「米のダイレクトゲル転換技術」を用いて得られた米ゲルを魚肉塩摺り身に加えることによってすり身加熱ゲルの物性を改変し、新たな水産練り製品を作成する技術を開発することである。一般的にでん粉は水産練り製品の足(弾力)の補強に利用されており[29]、塩摺り身に添加した場合、しなやかさ(破断歪み)が減少するものの硬さ(破断荷重)は増加する。しかし、アルファ化でん粉を添加した場合には、破断歪み、破断荷重の両者とも低下することが知られている。主成分が α 化でん粉である米ゲルを、どのように添加すれば単なる硬さ、しなやかさの低下以外の効果が得られ、新規な水産練り製品の開発技術へと結びつけることができるかという技術的課題の解決策として、岡崎ら[105]により報告された「魚油乳化によるすり身の物性向上効果」に着目し、魚肉すり身に対する乳化米ゲル添加を検討した。

本研究では、大きく 2 つの事項について検討を実施した。第 1 に、米ゲルに油脂添加し高速せん断・攪拌により得られた乳化米ゲルを魚肉塩摺り身に添加することによる物性改変の検討、第 2 に、物理的特性の面から、乳化米ゲルを米ゲルと比較した場合における保管特性(経時的変化抑制)の検討である。これらの検討結果について纏めるとともに、本研究で開発した乳化米ゲルについて特許出願したため、この内容について触れながら今後の研究、開発の展望について述べる。

2. 米ゲル添加によるスケソウダラすり身の物性への影響

第 3 章では、高アミロース米を炊飯し、油脂存在下、或いは非存在下で機械的せん断、攪拌をして得られた米ゲルをスケソウダラすり身に添加、混合、加熱して作成したすり身加工試料について、1) すり身単体、2) すり身+油、3) すり身+米ゲル、4) すり身+米ゲル+油、5) すり身+2 倍量米ゲル+2 倍量油、の 5 つの試験区のすり身加工試料を調製し、動的粘弾性測定、および感入試件を実施して、物性の制御手法に関する検討を行った。結論を以下に示す。

- (1) 米ゲルの添加は、すり身加工試料の動的粘弾性において E^* および $\tan \delta$ を上昇させる影響を及ぼす。
- (2) 米ゲルの添加は、すり身加工試料の破断歪みを低下させる影響を及ぼす。2 段階加熱の場合は破断荷重も低下させる。

- (3) 乳化米ゲルの添加は、すり身加工試料の動的粘弾性において、米ゲルを添加した場合よりも E^* を有意に低下させる影響を及ぼす。
- (4) 乳化米ゲルの添加は、米ゲル添加したすり身加工試料よりも破断荷重、破断歪みとも上昇させる影響を及ぼす。
- (5) 2 段加熱では、直加熱と比べて (1) ~ (4) の傾向が強化される。
- (6) 乳化米ゲルは、すり身加工試料に軟らかで且つゲル性の強い物性を示す独特の質感を持たせることができる。

今後は、油添加と米ゲルのハイブリッド技術をさらに発展させ実用的な魚肉すり身加工技術として独特の食感を持った水産ねり製品の開発が期待される。

3. 米ゲルの経時変化抑制

第4章では、高アミロース米を炊飯し、油脂存在下で機械的せん断・攪拌して得られた乳化米ゲルについて、中間素材としての保管特性を物性の経時変化から検討するために、乳化米ゲルと油無添加の米ゲルを冷蔵(4℃)、冷凍(-20℃)それぞれの条件下で保管し、ゲル作成後1日目、7日目、14日目での物性の経時的変化を動的粘弾性で測定し比較・検討を行った。結論を以下に示す。

- (1) 配合中の油の有無、保管温度に関わらず加水割合が高いゲルのほうが E^* は有意に低くなる。
- (2) 配合中の加水割合、保管温度に関わらず(凍結障害を起こさない条件では)、乳化米ゲルは米ゲルと比較して E^* 、すなわちゲルの硬さの経時的変化を抑制する。
- (3) 配合中の油の有無、保管温度に関わらず加水割合の高いゲルの方が $\tan \delta$ は有意に高くなる。
- (4) E^* と同様に乳化米ゲルは米ゲルと比較して $\tan \delta$ 、すなわちゲルの質感の変化についても抑制する。

以上の結論から、今後米ゲルが産業的に中間素材として流通、利用されるための選択肢の一つとして乳化米ゲルが有効である。

4. 米ゲル添加によるスケソウダラすり身ゲルの物性変化と

微細構造

第5章では、第3章で検討したものと同一配合割合の米ゲル添加すり身加熱ゲル、乳化米ゲル添加すり身加熱ゲルについて、貫入試験を実施し破断荷重、破断歪みを実施するとともに、共焦点レーザ走査型顕微鏡（CLSM）、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて微細構造を検討し、貫入試験の傾向と微細構造の関係について検討を行なった。結論を以下に示す。

（1）乳化米ゲルを添加したすり身加熱ゲルは、米ゲル添加したすり身加熱ゲルと比較して破断荷重、破断歪みは有意に上昇し（ $p < 0.05$ ）、より柔軟性のある硬いゲルになる。

（2）米ゲル添加したすり身加熱ゲル、乳化米ゲル添加したすり身加熱ゲルでは、両方の加熱ゲルともすり身タンパク質リッチな相、米ゲルリッチな相の両方が連続的に存在し、両連続相構造をとる。

（3）乳化米ゲル添加したすり身加熱ゲルでは油の多くが直径約 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 程度の油滴として存在し、この油滴の多くがすり身リッチ相に存在し、比較的多数がすり身-米ゲル界面付近に存在している。

（4）観察結果と既報から、乳化米ゲル添加したすり身加熱ゲルでは、油滴がすり身リッチ相と一体化したアクティブフィラーとして存在し、米ゲル添加したすり身加熱ゲルよりも高応力高歪みで破断するゲルになると考えられる。

今後は、この現象を踏まえて検討することで、すり身-乳化米ゲル共存ゲルの食感のデザインが可能になることが期待される。

5. 乳化米ゲルの応用展開

本研究で開発された乳化米ゲルについて、これを用いたさまざまな製品への応用展開について検討した。その概要を以下に述べる。

5-1 畜肉加工品

近年、高齢者の割合が急速に増加するに伴い、エネルギーやタンパク質などが欠乏することによる低栄養状態（protein energy malnutrition: PEM）が問題視されている。PEMの高齢者では、体脂肪が消費され、次に筋肉などの体を構成するタンパク質の異化が起こ

り、加齢性筋肉減少症（sarcopenia）や窒素排泄不足による虚弱状態に陥る[9] だけでなく、免疫力が低下して罹患や合併症発生率が上昇し生命予後が悪化するが、この PEM の原因のひとつとして加齢に伴うタンパク質同化機能の低下、食事摂取量や消化吸収機能の低下が挙げられている[121]。このため高齢者でも容易に咀嚼できるソフトな食感の食肉製品の開発が求められており、これに考慮したソフトソーセージなど新規畜肉加工品の研究開発が進められている[122], [123]。一方、畜肉加工品の主製品の一つであるソーセージのうちエマルジョンタイプのソーセージでは、エマルジョン形成のため動物性油脂が用いられているが、近年、消費者の健康志向の高まりに合わせて脂肪酸組成の調整として、高度不飽和脂肪酸を多く含む植物油との一部置き換えが試みられている。しかし、通常、植物油を添加するとエマルジョンは不安定になり加熱時に脂肪分離が生じてしまう[124]。この課題に対応するとともに、上述した「ソフトな食感で良質な油脂、タンパク質を摂取できるソーセージ」の作成を目的として、結着剤の一部として乳化米ゲルを用いて検討した。検討対象には、離水や脂肪分離などが目視で観察しやすいよう人工ケーシングを使用したボロニアソーセージタイプを選択した。

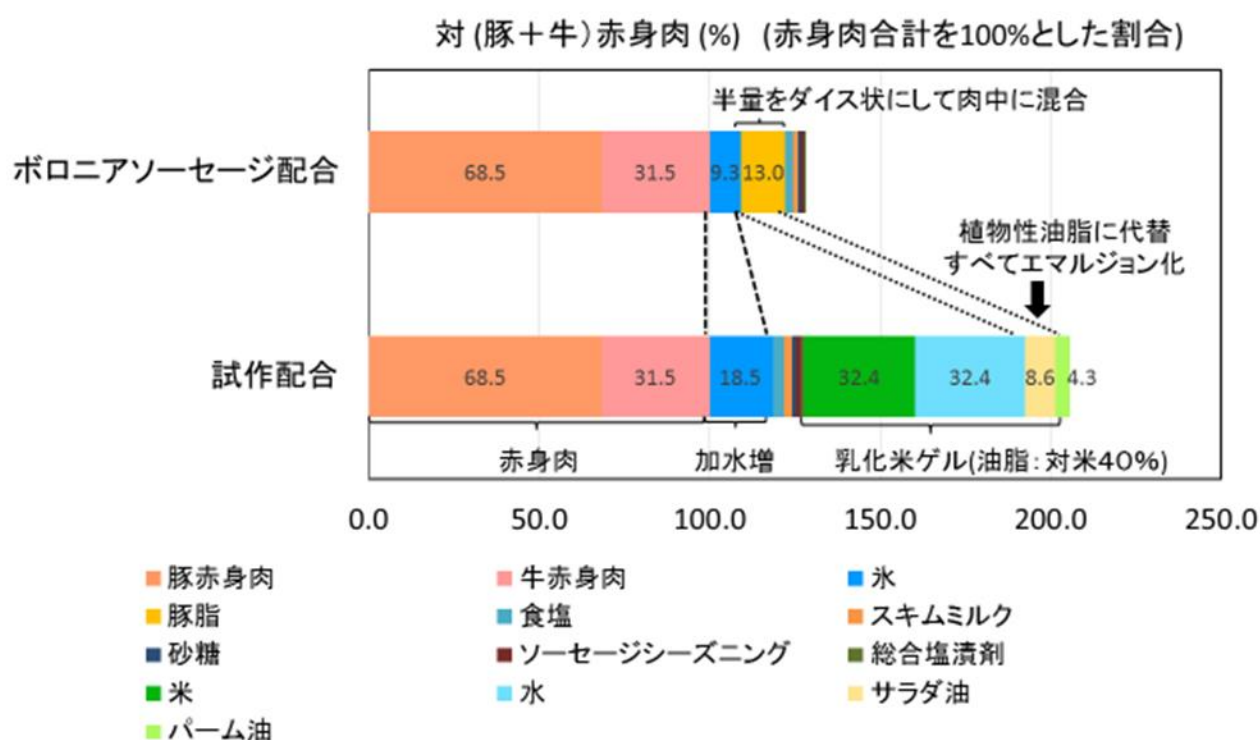
1) 材料と方法

高アミロース米の品種はモミロマン（平成 26 年度、栃木産）の精白米を用いた。油脂には豚脂（豚背油、国産）、菜種油（日清キャノーラ油、日清オイリオグループ株式会社）、パーム油（日清デリカプレミアム P, 日清オイリオグループ株式会社）を用いた。また、畜肉原料として豚赤身肉（モモ肉、カナダ産）、牛赤身肉（モモ肉、豪州産）を、調味料としてスキムミルク（雪印北海道スキムミルク、雪印メグミルク株式会社）、ソーセージシーズニング（ソーセージ用ミックス FW, カネカサンスパイス）、添加物として総合塩堰剤（ソーセージ MIX-SH, オルガノフードテック株式会社）を用いた。

一般的なボロニアソーセージと検討した試作品の配合割合を（図 6-1）に示す。乳化米ゲル添加区分の配合において、油脂は赤身肉の結着・保水に影響しているため、赤身肉と油脂の比は元々のボロニアソーセージ配合に準じた。乳化米ゲル添加量は、油脂（サラダ油+パーム油）添加量が対米 40% 重量になるように決定した。また、目的に沿った、より軟らかな食感にするため、乳化米ゲル由来以外の加水（配合表中で氷表記）について添加割合を増加するとともに、一般的なボロニアソーセージではエマルジョン化させずダイス状に肉中に加えられる配合中の豚脂の半量分に相当する配合割合の植物性油脂も赤身肉とともに攪拌しエマルジョン化させた。

乳化米ゲルは以下の条件、方法で作成した。精白米を洗米、吸水させて 2 時間静置した後、1 倍量の水を加えて炊飯器（NP-NC10 型、象印マホービン株式会社）のお粥モードで炊飯した。得られた炊飯米を常温まで冷却し、炊飯米に対し菜種油とパーム油をそれぞれ

添加量の半量ずつ添加してカッターミキサー（Bl1xer 5 Plus, 株式会社エフ・エム・アイ）で 3000rpm, 30 秒間攪拌処理した。さらに、各油のそれぞれ残りの半量を添加して 3000rpm, 2 分 30 秒間攪拌処理することにより乳化米ゲルを得た。得られた乳化米ゲルをチャック付きビニール袋に入れて冷水で冷却し、保型可能な硬さになるまで静置した。



一方、牛赤身肉と豚赤身肉は、約 2cm に細断して、それぞれミンチ機(電動ミンサー G50-A, 福農産業)で、目皿直径 3mm でミンチにした後、冷凍庫に 1 日間静置して凍結した。凍結したミンチ肉と塩、調味料、総合塩漬剤およびスパイスを、カッターミキサーを用いて温度を測定しながら 3000rpm, 30 秒間攪拌処理した。これに氷を半量入れて攪拌し氷を半量入れて 3000rpm, 30 秒間、続いて乳化米ゲルを加えて 3000rpm, 30 秒間、さらに残りの氷を加えて 3000rpm, 30 秒間、トータルで 2 分間攪拌し、摺り上がり温度を 10℃ 以内で抑えた。次に、攪拌処理で得られたエマルジョン状の肉をスタッフアーに移し、ぬるま湯に予め 30~40 分間漬けておいたフィブラスケーシング (直径 60mm) に注入して

両端をタコ糸で縛り成型した。これを 50℃の湯に入れ、湯温を 80℃まで加熱して達温後 60 分間加温処理を行い、その後、表面を流水で洗浄、1 時間放冷後、冷蔵庫（10℃）で冷却静置した。

2) 結果

乳化米ゲル添加区分と対照区分それぞれを 10℃で 2 日間保存し、保存後の外観および食感を調べた。その結果、試作区分の試料は一般的なボロニアソーセージ配合よりも加水割合を増加させたにもかかわらず離水がなく、またパーム油に由来するねっとり感がある均一で軟らかいペーストに近い食感で結着性も良好であった(図 6-2)。本試作品およびその製造方法は、咀嚼性が高く良質な油脂、タンパク質を摂取できるソーセージとして、物的にも栄養的にもこの目的を満たすことができる可能性がある。



(図6-2) 乳化米ゲルを用いた畜肉加工品
(左) 一般的なボロニアソーセージ、(右) 乳化米ゲル添加品
※ボロニアソーセージにはダイス状にカットした豚脂を肉中に添加

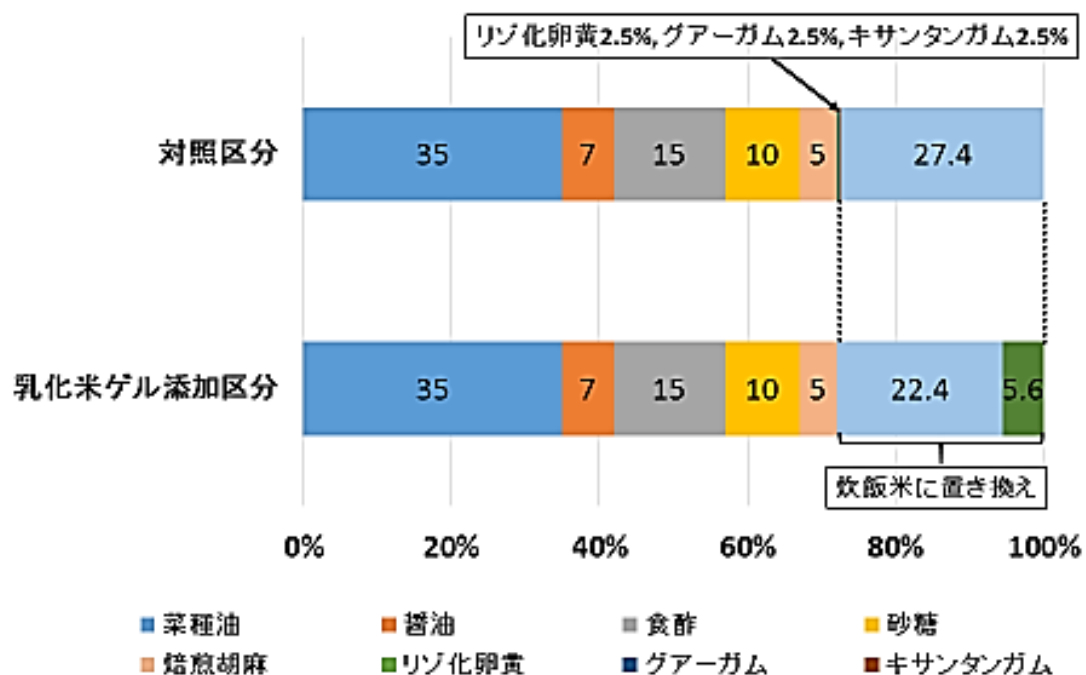
5-2 ドレッシング

本研究から、米ゲルは高速攪拌により油脂を微小な粒子として内部に留め保持できることが確認された。そのため、応用展開として乳化剤として用いることが可能であると考え、乳化タイプのドレッシングのうち、特に売り上げが高い（ID-POS データ分析サービスサービス ABCL 分析 2013 年 9~11 月, カスタマー・コミュニケーションズ）胡麻ドレッシングについて検討した。検討においては、市販品の配合は公開されていないため、対照区分はキューピー株式会社が特許出願している「ゴマ含有酸性液状調味料」の特許明細書中の実施例配合に基づき調製した。

1) 材料と方法

高アミロース米の品種はミズホチカラ（平成 26 年度, 茨城県産）の精白米を用いた。油脂には菜種油（日清キャノーラ油, 日清オイリオグループ株式会社）を用いた。また、副原料として焙煎胡麻（セブンプレミアム本鉢仕上げすりごま, カタギ食品株式会社）、調味料として醤油（セブンプレミアム 特選丸大豆醤油, ヒゲタ醤油株式会社）、食酢（ミツカン穀物酢, 株式会社ミツカン）、グラニュー糖（日新製糖株式会社）、対照区分にはキューピー株式会社の出願特許[125]の実施例配合を参考とし、添加物としてリゾ化卵黄（卵黄レシチン LPL-20S, キューピー株式会社）、グアーガム（オルノー・G1, オルガノフードテック株式会社）、キサンタンガム（オルノー・X2, オルガノフードテック株式会社）を用いた。

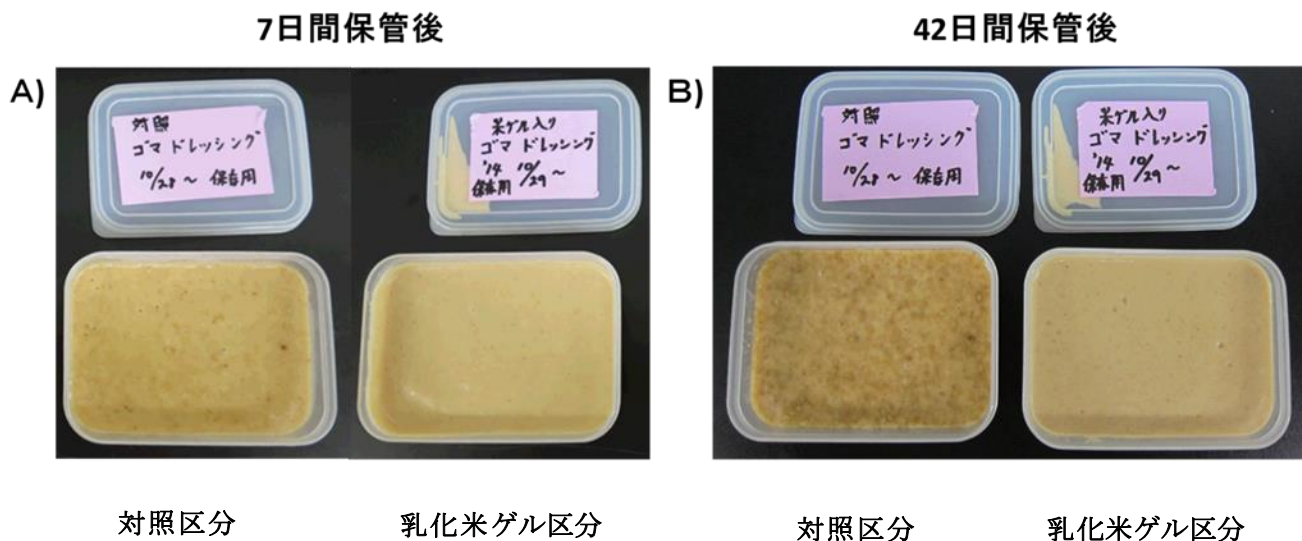
配合割合を(図 6-3)に示す。対照区分の配合のうち、増粘、乳化に関わる添加物と添加水に相当する分を 4 倍加水の米ゲルに置き換えて試作品を調製した。調製方法は以下の通りである。洗米、浸漬した精白米を米に対して 4 倍量の加水で炊飯し室温まで冷却した炊飯米を、焙煎胡麻を除く油脂、調味料とともにカッターミキサー（B11xer 5 Plus, 株式会社エフ・エム・アイ）で 3000rpm, 3 分間攪拌し、乳化米ゲルとした。これに焙煎胡麻を加えさらに 3000rpm, 1 分間攪拌して試作品を得た。対照区分では、卓上ミキサー（メランジューロボ DB2263, 貝印株式会社）を用いて添加水にグアーガム、キサンタンガムを溶解させたのち、この混合溶液とリゾ化卵黄を炊飯米の代わりにカッターミキサーに添加し、同様の手順で調製した。調製した両区分を 4℃で保管し、7 日目（比較対象区は調製後 8 日目）、42 日目（比較対象区は調製後 43 日目）に油分の分離の有無と流動性を目視で観察した。



(図6-3) 乳化米ゲル添加胡麻ドレッシング配合

2) 結果

対照区分と乳化米ゲル区分を4℃で7日間、42日間保管した結果を(図6-4)に示す。保管7日目では対照区分、乳化米ゲル区分ともに流動性は保たれていたが、対照区分では表面に油脂の分離が確認されたのに対して乳化米ゲル区分では調製直後と同様に油脂の分離が目視ではほとんど確認できなかった。さらに、保管42日目では対照区分で大きく油分離したのに対して乳化米ゲル区分では僅かに油分離が認められる程度であった。流動性は、対照区分でほぼ変化がなかったのに対して、乳化米ゲル区分では市販品のマヨネーズ程度の触感になり、流動性はやや低下した。以上の結果から、乳化タイプドレッシングについては流動性の変化が今後の課題である。しかし、この課題については製品として考えた場合、配合のほか、容器の形状でも対応が可能であること、また、ゲル化剤の溶解などの手間が不要であり、一斉添加による攪拌調製が可能であること、増粘多糖類を用いないため近年の増粘多糖類の価格高騰の影響を受けないことなど製造的利点が多いことからドレッシングへの展開は可能であると考ええる。



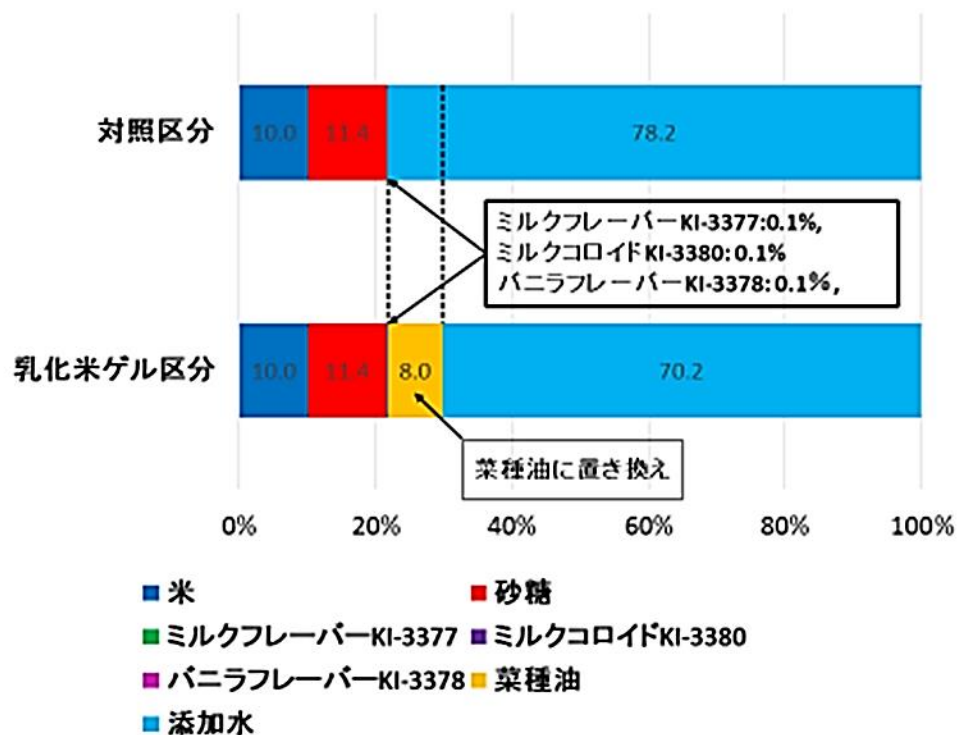
(図6-4) 胡麻ドレッシング調製品の離油比較
A), B)とも(左):対照区分, (右):乳化米ゲル区分

5-3 ジェラート(氷菓)

米ゲルは、氷菓の調製材料としても用いることができる。これは、炊飯米、牛乳、砂糖、生クリームなどから作成した米ゲルをアイスクリームベースとしてアイスクリームマシーで冷却攪拌することで作成できる。この米ゲルジェラートは添加する牛乳や水の量によってドンドゥルマ(トルコアイスクリーム)のような、もっちりとしたものからあっさりしたものまで増粘多糖類を使用せずに食感の調整が可能である。一方、牛乳は即時型食物アレルギーの3大原因物質のひとつであり、若年層に特に罹患者が多いことが知られている[126],[127]。このため、乳成分フリーのクリームタイプの氷菓には需要が存在することから、現在でも豆乳アイスや豆腐アイスなどが市販されている。この乳成分フリーのジェラートを、米ゲルを用いて検討した。

1) 材料と方法

高アミロース米の品種はモミロマン(平成26年度、栃木県産)の精白米を用いた。油脂には菜種油(日清キャノーラ油、日清オイリオグループ株式会社)を用いた。また、調味料としてグラニュー糖(日新製糖株式会社)、香料としてミルクフレーバーKI-3371(長谷川香料株式会社)、ミルクコロイドKI-3380(長谷川香料株式会社)、バニラフレーバーKI-3378(長谷川香料株式会社)を用いた。



(図6-5) 乳化米ゲル配合

配合割合を（図 6-5）に示す。3 倍加水で炊飯した炊飯米を氷水で 4℃に冷却し、これと、菜種油、砂糖、香料と添加水を一斉に添加し、カッターミキサー（Bllxer 5 Plus, 株式会社エフ・エム・アイ）で 3000rpm,3 分間せん断、攪拌した。この乳化米ゲルをジェラートマシン（ハイパートロンミニ, 株式会社エフ・エム・アイ）を用いて 22 分間攪拌しジェラートを得た。対照区分は、カッターミキサーでのせん断、攪拌時に菜種油の代わりに同量の水を添加したほかは乳化米ゲル区分と同様の手順で調製を行った。

2) 結果

乳化米ゲル区分、対照区分（油無添加）の調製品は（図 6-6）に示したように外観は両者の間に差異は認められない。しかし、対照区分がさっぱりとした口当たりであるが、ジェラートやアイスクリーム独特の乳由来のコク味が不足しており米ゲル自体に甘味および風味をつけて凍らせたような風味と口当たりであったのに対して、乳化米ゲル区分では乳脂肪無添加にもかかわらずアイスクリームに近い農耕さ、コク味が感じられ滑らかさとコク身を感じやすいという食味の差異が確認できた。この結果から、今後、油脂の種類を

変更することにより既存のジェラートアイスクリームの食味にさらに近づけることが可能であると考えられる。



対照区分

乳化米ゲル区分

(図6-6) 乳化米ゲルを用いたジェラート
(左)対照区分(油無添加), (右)乳化米ゲル区分
※両区分とも乳不使用

このほかにも現在、米ゲルにおいて検討されている食品の多くはその配合内に油脂を含んでおり、これらについても当然乳化米ゲルを使用することが可能である。また、パン、洋菓子類はなどに用いられるクリームやフィリングなどは種類も多く、その多くが油脂による乳化を利用していることから、今後、これらについても応用展開を考慮した検討が必要である。

6. 今後の展望

本研究では、米ゲルの乳化に特に焦点を当てて水産ねり製品の物性改善の検討を実施した。水産ねり製品には、これまで小田原かまぼこなどにみられるしなやかで弾力の強い食感のものや、さつま揚げや焼きちくわのようにざっくりとした食感のもの、はんぺんのように気泡を含みふんわりとした食感のものなど様々な種類が存在しているが、本研究で認められたような、つるんとしていながらさくっと簡単に噛み切れる、杏仁豆腐に近い食感の製品は恐らくこれまでにないものである。このゲルは既存の水産ねり製品に比べて弾力が小さく、また、ぐちゃ感のない粘着性の小さいゲルのため咀嚼しやすく誤嚥しにくいゲルであり、高齢者や乳幼児のタンパク摂取にも有効である可能性がある。また、その食感から、加水割合や調味を調整することにより茶碗蒸し状の惣菜、寒天寄せ風の惣菜、甘味などこれまでになかったゲル状食品の素材となりうる。

また、本実験の結果より、魚肉塩摺り身への米ゲルの単純添加はアルファ化でん粉添加と同様にゲル形成抑制・坐り効果低減することが明らかになったことから伊達巻のようにすり身の足が強すぎると適当な形状に焙焼できないため足を抑制する必要がある製品には米ゲルの添加が有効に働く可能性があり、今後検討する予定である。

米ゲルは加水割合、攪拌時間、攪拌刃の回転数などによりさまざまな物性制御が可能で、非常に多彩な物性を食品に付与することができ、物性改良剤としての機能を持つが、それ以外にも主原料（ジェラート）、結着剤（畜肉加工品）、乳化剤（ドレッシング）など様々な機能を有する。また、本研究のように油脂乳化することによりさらに新たな物性を創出することも可能である。この多彩な機能と製造の簡便性、米と水を原料とする安全性イメージ、小麦や乳アレルギーへの代替原料としての可能性、また、政府の米使利用促進の動きなどを背景に今後、米ゲルの需要は高まっていくことが予測される。この需要に応え、米ゲルを中間素材として広く流通させるためには、産業的に利用するのに十分な米ゲルの供給が必要不可欠であり、現在、地方自治体と地元の農業法人などが連携して加工会社を設立し、大量生産の実証実験を実施する準備が進められている（図 6-7）[128]・[130]。このようなゲルの大量生産、流通に伴い、生産から流通までの保管期間における物性変化が課題の1つになることは間違いなく、この対応策としても乳化米ゲルは有効であろうと考えられ、今後、産業的には米ゲルを安定した品質・生産量で供給する技術の構築と生産拠点の拡充が、また、基礎研究面では米ゲルの生成機構解明の進捗が期待される。



(図 6-7) 米ゲル大量生産実証実験予定地^[130]

(茨城県稲敷郡河内町 給食センター跡地)

参考文献

- [1] 平成 27 年度 水産白書, 水産庁編, (農林統計協会 東京), pp.18-30 (2014)
- [2] 石川武彦, 水産加工業の現状と課題 ― 水産加工資金法改正案をめぐる議論 ―, 立法と調査, 343, 47-68 (2013)
- [3] 全国かまぼこ連合会 HP <http://www.zenkama.com/deki/consumption/> (2016.12.26 確認)
- [4] 一般財団法人 杉山産業科学研究所 HP
<http://www.sugiyama-c-i-l.or.jp/koen.file/nakamura.pdf> (2016.10.17 確認)
- [5] 水産加工業復興に向けた課題と展望に関する調査研究~水産練製品製造業の先進経営事例調査結果からみる成功のポイント, 中小機構調査研究報告書, (独立法人 中小企業基盤整備機構 経営支援情報センター, 東京), 4, 1-7 (2012).
- [6] 平成 26 年度 水産白書, 水産庁編, (農林統計協会 東京), pp.105-118 (2013)
- [7] 松田朗. "高齢者の栄養管理サービスに関する研究報告書." (1999).
- [8] 大村健二, 消化器外科における栄養管理の現状と展望 4. 高齢者における栄養管理のポイント, 日本外科学会雑誌, 111, 353-357 (2010)

- [9] 大越ひろ, 渡邊愼二, 油脂を利用した嚥下困難者向け食品の開発, オレオサイエンス, 13, 25-31 (2013)
- [10] 東口高志, 新しい介護食品「スマイルケア食」の創案と将来展望, 日本静脈経腸栄養学雑誌, 30, 1091-1094 (2015)
- [11] 平成 27 年 3 月 米をめぐる状況について, 農林水産省 HP
http://www.maff.go.jp/j/seisan/keikaku/soukatu/kome_antei_torihiki/pdf/sankou1_150310.pdf (2016.10.17 確認)
- [12] 特集 1 食の未来を支える 食料自給率 (3) , 農林水産省 HP
http://www.maff.go.jp/j/pr/aff/1205/spe1_03.html (2016.10.17 確認)
- [13] 高橋誠, 本間紀之, 諸橋敬子, 中村幸一, 鈴木保宏, 米の品種特性が米粉パン品質に及ぼす影響, 日本食品科学工学会誌, 56, 394-402 (2009).
- [14] 高橋克嘉, 奥西智哉, 鈴木啓太郎, 柚木崎千鶴子, 米粉パンの加工適性評価と宮崎県産米粉間の比較, 日本食品科学工学会誌, 58, 55-61 (2011).
- [15] 長沼誠子, 米粉の調理への利用, 日本調理科学会誌, 42, 208-211 (2009).
- [16] 楠瀬千春, 米粉とデンプンの調理性, 日本調理学会誌, 42, 361-365 (2009).

[17] 喜多記子, 中津川かおり, 植草貴英, 田代直子, Tran thi HA, 長尾慶子, ジャポニカ種
米粉麵の力学的特性および官能評価, 日本食品科学工学会誌, 53, 261-267 (2006).

[18] 米粉用米の動向, 農林水産省 HP

http://www.maff.go.jp/tokai/shohi/seikatsu/heyu/27/pdf/komeko_doko.pdf (2016.10.17
確認)

[19] 貝沼やす子, 田中佑季, 米添加パンの調製にペースト状の米を利用する効果, 日本食
品科学工学会誌, 56, 620-627 (2009).

[20] 有坂将美, 中村幸一, 吉井洋一, 米粉の製造方法及びその利用食品, 特開 平 4-63555
(1992.2.28).

[21] 諸橋敬子, 鍋谷隆史, 吉井洋一, 小麦粉の代替品となる米粉の製造方法及び当該米粉
を使用した加工食品, 特許第 3076552 号 (2000.6.9).

[22] 米穀の新用途への利用の促進に関する法律 (平成 21 年法律第 25 号)

http://www.maff.go.jp/j/seisan/keikaku/komeko/k_houritu/pdf/horitu2.pdf (2016.10.17
確認)

[23] 米穀の新用途への利用の促進に関する基本方針の検討状況について 平成 26 年 11

月, 農林水産省 HP,

http://www.maff.go.jp/j/council/seisaku/syokuryo/141128/pdf/ref_data6-1_rev.pdf

(2016.12..26 確認)

[24] 岡田稔, 新版 魚肉ねり製品, 岡田稔, 衣巻豊輔, 横関源延編 (株式会社 恒星社厚生閣, 東京), pp189-190, 201-203 (1981)

[25] 丹羽栄二, 三宅正人, 魚肉タンパク質の性状に関する研究—II. 坐りにおけるたん白質側鎖の動向, 日本水産学会誌, 37, 884-890 (1971)

[26] 関伸夫, 宇野秀樹, 李南赫, 木村郁夫, 豊田恭平, 藤田孝夫, 新井健一, スケソウダラ筋肉およびすり身中のトランスグルタミナーゼ活性とミオシン B との反応, 日本水産学会誌, 56, 125-132 (1990)

[27] 岡田稔, かまぼこの科学, (株式会社 成山堂書店, 東京) pp.66 (2000)

[28] 丹羽栄二, 加納哲, 中山照雄, 坐りにおける塩の役割, 日本水産学会誌, 60, 279-285, (1986)

[29] 岡田稔, 山崎惇子, 練製品の足に対するでん粉の補強効果 I でん粉の糊化と足の補強, 日本水産学会誌, 22, 583-588 (1957)

[30] 岡田稔, 山崎惇子, 練製品の足に対するでん粉の補強効果IV でん粉の物理的性質と補強効果, 25, 440-447 (1959)

[31] 山澤正勝, かまぼこ中のでん粉粒の構造と弾力補強効果に及ぼす熱温度の影響, 日本水産学会誌, 56, 505-510 (1990)

[32] L. MA, A. Grove, and G. V. Barbosa-canovas, Viscoelastic characterization of surimi gel: Effect of setting and starch, J. Food. Sci. 61, 881-889 (1996)

[33] 山下民治, 谷本昌太, 関伸夫, スケソウダラ肉糊の坐りに及ぼすでん粉添加の影響, 日本水産学会誌, 65, 872-877 (1999)

[34] 岡田稔, 山崎惇子, 練製品の足に対するでん粉の補強効果 II アミロースおよびアミロペクチンの影響, 23, 476-482 (1957)

- [35] 山下民治, 関伸夫, スケソウダラ肉糊の坐りに及ぼす糊化でん粉添加の影響, 日本水産学会誌, 67, 881-886 (2001)
- [36] 池内常郎, 清水亘, かまぼこにおける蛋白・油・水系の研究-III 油の混入による足の変化と鮮度, 日本水産学会誌, 25, 144-146 (19
-)
- [37] 岡崎恵美子, 山下由美子, 大村裕治, 高速攪拌による魚肉すり身中の魚油の微粒化と加熱ゲル形成能の向上, 日本水産学会誌, 68, 547-553 (2002).
- [38] 中村道徳, でん粉雑記(Ⅰ), でん粉科学, 21, 81-108 (1974)
- [39] 農林水産省 HP, でん粉需給見通しについて 平成 28 年 2 月 ,
http://www.maff.go.jp/j/seisan/tokusan/kansho/pdf/den_2802.pdf (2016.9.16)
- [40] 水上浩之, 武田靖史, 新形質米米飯の咀嚼特性とでん粉の分子構造との関係,
 J.Appl.Glycosci, 47, 61-65 (2000)
- [41] 大家千恵子, 川端晶子, 品種の異なる米でん粉の構造と糊化特性, 日本食品工業学会誌, 4, 225-235 (1993)
- [42] 井ノ内直良, 米を中心とする穀物胚乳でん粉の構造と物性に関する研究,
 J.Appl.Glycosci, 57, 13-23 (2010)
- [43] 吉井洋一, 乙部和紀, 杉山純一, 有坂将美, 菊池佑二, 動的粘弾性測定による米飯の品種特性の解明, 日本食品工業学会誌, 40, 236-243 (1993)
- [44] 貝沼圭二, 八田珠郎, でん粉科学の事典, 不破英次, 小牧利章, 檜作進, 貝沼圭二編, (株式会社 朝倉書店, 東京), pp.68(2003)
- [45] 高橋禮治, でん粉製品の知識, (株式会社 幸書房, 東京) , pp.36 (1996)
- [46] 中村道徳, でん粉雑記(Ⅱ), でん粉科学, 21, 230-254 (1974)
- [47] キリヤ化学 HP <http://www.kiriya-chem.co.jp/q&a/q50.html> (2016.12.26 確認)
- [48] Matsushima, R., Maekawa, M., Fujita, N. and Sakamoto, W., A rapid direct observation method to isolate mutants with defect in starch grain morphology in rice. Plant Cell Physiol. 54, 728-741 (2010)
- [49] 檜作進, でん粉科学の事典, 不破英次, 小牧利章, 檜作進, 貝沼圭二編, (株式会社 朝倉書店, 東京), pp.13, 21 (2003)

- [50] Hizukuri, M., Polymodal distribution of the chain length of amylopectins, and its significance. *Carbohydrate Research*, 147, 342-347 (1986)
- [51] 檜作進, 米でん粉—やさしい科学, でん粉科学, 40, 183-190 (1993)
- [52] Takeda, Y., Maruta, N. and Hizukuri, M., Examination of the structure of amylose by tritium labeling of the reducing terminal. *Carbohydrate Research*, 227, 113-120 (1992)
- [53] Takeda, Y., Tomooka, S. and Hizukuri, M., Structures of branched and linear molecules of rice amylose. *Carbohydrate Research*, 246, 267-272 (1993)
- [54] 武田靖史, でん粉の分子構造と食品のおいしさ, 日本調理学会誌, 40, 357-364 (2007)
- [55] 鈴木綾子, 花城勲, 檜作進, アミロースの性質に対する短い側鎖の影響, 応用糖質科学, 44, 336-36 (1997)
- [56] Hanashiro, I., Tagawa, M., Shibata, S., Iwata, K. and Takeda, Y., Examination of molar-based distribution of A,B and C chains of amylopectin by fluorescent labeling with 2-aminopyridine. *Carbohydrate research*, 337, 1211-1215 (2002)
- [57] 三浦芳助, 熱分析によるでん粉の糊化・老化特性の解析, 広島女学院大学論集, 53, 79-87 (2003)
- [58] 岡田実, でん粉科学の事典, 不破英次, 小牧利章, 檜作進, 貝沼圭二編, (株式会社 朝倉書店, 東京), pp.195, 199 (2003)
- [59] 五十嵐俊成, 木下雅文, 神田英毅, 中森朋子, 楠目俊三, アミロペクチン単位鎖長分布による水稻糯品種の餅硬化性評価, *J.Appl.Glycosci*, 55, 13-19 (2008)
- [60] 杉山純一, 蔦瑞樹, 柴田真理朗, 富田かおり, 米加工素材の製造方法, 特許第 5840904 号 (2015.11.20)
- [61] 農研機構食品研究部門成果情報 高アミロース米による新規食品素材「米ゲル」
https://www.naro.affrc.go.jp/publicity_report/publication/files/h25_seika_p12-13.pdf
 (2017.1.16)
- [62] 柴田真理朗, 杉山純一, 藤田かおり, 蔦瑞樹, 吉村正俊, 粉川美踏, 荒木徹也, 攪拌処理による高アミロース米のゲル物性の変化, 日本食品科学工学会誌, 59, 220-224 (2012).

- [63] 柴田真理朗, 杉山純一, 藤田かおり, 粉川美踏, 平野由香里, 松山信悟, Trivittayasil Vipavee, 蔦瑞樹, 荒木徹也, 高速せん断加工条件が高アミロース米ゲルの動的粘弾性に及ぼす影響, 日本食品科学工学会第 61 回大会講演要旨集 (2014)
- [64] 柴田真理朗, 杉山純一, 藤田かおり, 平野由香里, 蔦瑞樹, 粉川美踏, 吉村正俊, 荒木徹也, 高速せん断による高アミロース米ゲルのパン物性へ及ぼす影響, 日本食品科学工学会誌, 62, 212-218 (2015)
- [65] 奥西智哉, 炊飯米を生地に添加したパンの官能評価, 日本食品科学工学会誌, 56, 424-428 (2009)
- [66] Iwashita, K., Suzuki, K., Miyashita, K. and Okunishi, T., Effect of rice properties on bread made from cooked rice and wheat flour blend. Food Sci. Technol. Res., 17, 121-128 (2011)
- [67] 柴田真理朗, 杉山純一, 蔡佳瓴, 蔦瑞樹, 藤田かおり, 粉川美踏, 荒木徹也, 粥状に糊化処理した米を添加したパンの粘弾性および気泡構造, 日本食品科学工学会誌, 58, 196-201 (2011)
- [68] Tsai, C., Sugiyama, J., Shibata, M., Kokawa, M., Fujita, K., Tsuta, M., Nabetani, H. and Araki, T., Changes in the texture and viscoelastic properties of bread containing rice porridge during storage. Biosci. Biotechnol. Biochem., 76, 331-335 (2012)
- [69] 柴田真理朗, 杉山純一, 藤田かおり, 蔦瑞樹, 吉村正俊, 粉川美踏, 荒木徹也, アミロース含量の異なる米粥のパンの物性へ及ぼす影響, 日本食品科学工学会誌, 59, 503-508 (2012)
- [70] 松山信悟, 柴田真理朗, 杉山純一, 藤田かおり, 蔦瑞樹, 吉村正俊, 粉川美踏, 平野由香里, 荒木徹也, 鍋谷浩志, 高アミロース米の機械的攪拌ゲル化処理を利用した米麺加工法の開発, 日本食品科学工学会誌, 61, 127-133 (2014)
- [71] 與座宏一, 岡部繭子, 島純, 米粉利用の現状と課題—米粉パンについて—, 日本食品科学工学会誌, 55, 444-454 (2008)
- [72] 吉井洋一, 本間紀之, 赤石隆一郎, 新潟県における米粉・米粉麺への取り組み, 日本食品科学工学会誌, 58, 187-195 (2011)
- [73] 新井映子, 米の消費拡大に向けた米・米粉の新たな加工技術の動向, 日本食生活学会誌, 22, 207-212 (2011)

- [74] 有坂将美, 中村幸一, 吉井洋一, 製粉方法を異にした米粉の性質, でん粉科学, 39, 155-163 (1992)
- [75] He, G. and Suzuki, H., A method to remove the outer layer of rice endosperm without damaging granules, Cereal Chem., 65, 307-312 (1988)
- [76] Saio, K. and Noguchi, A., The Microstructure of polished, milled and air-classified rice and rice bran., Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 30, 331-338 (1983)
- [77] 市川和昭, 油脂および乳化材による米粉パンの物性改善, 日本食品科学工学会誌, 57, 420-426 (2010)
- [78] 青木法明, 梅本貴之, 鈴木保宏, グルテン添加米粉パンにおける多収性稲品種の製パン特性, 日本食品科学工学会誌, 57, 107-113 (2010)
- [79] 藤井恵子, 東野真由美, 高橋辰宏, 小山清人, 米粉を主原料として架橋ネットワーク構造体を形成する方法と、米粉を主原料とするパン用生地とパン, 特許 第 4190180 号 (2008.9.26)
- [80] 大崎聡子, 市川朝子, グルテンフリー米粉パンの物性と食味に及ぼす絹フィブロインおよびキサンタンガムの影響, 日本調理科学会誌, 45, 9-18 (2012)
- [81] 貝沼やす子, 米をペースト状にして利用する新たな試み, 応用糖質科学, 2, 18-22 (2012)
- [82] 貝沼やす子, 米ペーストを用いたパン, 日本調理科学会誌, 44, 254-256 (2011)
- [83] 新井映子, 帯川文香, 鈴木啓太郎, 貝沼やす子, 米ペースト乾燥粉末の性状と米粉部分置換食パンへの利用, 日本食品科学工学会誌, 60, 425-433 (2013)
- [84] 貝沼やす子, 米を原料とする食材を用いた加工食品並びにその製造方法, 特許 第 5428003 号 (2013.12.13)
- [85] ネピュレ株式会社, 自動裏漉し装置, 特許 第 5780486 号 (2015.7.24)
- [86] 並木 厚憲, コメからつくる新食材は奇跡を起こせるか, 東洋経済 online HP <http://toyokeizai.net/articles/-/51698> (2016.9.19 確認)
- [87] 新潟県とネピュレなど、米粉需要拡大で連携協定, 日本経済新聞 HP http://www.nikkei.com/article/DGXNZO72478890Z00C14A6L21000/?n_cid=DSPRM501 (2016.9.19 確認)

- [88] Miles, M., Morris, M., Orford, P. and Ring, S. The role of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch. *Carbohydrate research*, 135, 271-281 (1985)
- [89] 高橋彰, でん粉科学の事典, 不破英次, 小牧利章, 檜作進, 貝沼圭二編, (株式会社 朝倉書店, 東京), pp.202(2003)
- [90] 藤本滋生, 永浜伴紀, 蟹江松雄, 甘藷でん粉の内部油分に関する研究 (第1報) 脂肪酸組成について, *日本農芸化学会誌*, 45, 62-67 (1971)
- [91] 志水寛, 新版 魚肉ねり製品 岡田稔, 衣巻豊輔, 横関源延編, (株式会社 恒星社厚生閣, 東京), pp.42-43 (1981)
- [92] Juliano, B.O., A Simplified assay for milled-rice amylose. *Cereal Science Today*, 16, 334-340 (1971).
- [93] 岡田稔, かまぼこの科学, (株式会社 成山堂書店, 東京) pp.190-191 (2000)
- [94] 加藤登, 阿部洋一, 安永廣作, 中川則和, 佐藤繁雄, 國本弥衣, 新井健一, 加熱ゲル形成能からみたスケソウダラ冷凍すり身の品質に関する研究の展開, *東海大学紀要海洋学部「海—自然と文化」*, 9, 1-11 (2011)
- [95] 平林秀介, 根本 博, 安東郁男, 加藤 浩, 太田久稔, 佐藤宏之, 竹内善信, 石井卓朗, 前田英郎, 井邊時雄, 出田 収, 平山正賢, 岡本正弘, 西村 実, 八木忠之, 梶 亮太, 飼料用水稲品種「モミロマン」の育成, *作物研報*, 11, 31-47 (2010)
- [96] 飼料米・稲発酵粗飼料向け水稻新品種「モミロマン」を育成, 農研機構 HP
http://www.naro.affrc.go.jp/publicity_report/press/laboratory/nics/012932.html
- [97] 志水寛, 吉本晴樹, 志水亘, かまぼこの足について—XII. “もどり”の現象, *日本水産学会誌*, 28, 610-615, (1962)
- [98] 北上誠一, 村上由里子, 安永廣作, 加藤登, 新井健一, スケソウダラ冷凍すり身タンパク質のゲル形成能とその濃度依存性, *日本水産学会誌*, 71, 957-964 (2005)
- [99] 関根正裕, 粒状デンプンの新しい粘弾性評価法と食品加工への応用, *東京大学 博士論文 乙第 15416 号* (2002)
- [100] 医薬学データ用統計解析プログラム MEPHAS
<http://www.gen-info.osaka-u.ac.jp/testdocs/tomocom/> (2016.9.28)

- [101] 李永玉, 鈴木啓太郎, 神山かおる, 胡耀華, 大坪研一, 院多本華夫, 佐竹隆顕, 品種の異なる米を素材とする米麺の品質評価, 日本食品工学会誌, 3, 147-154 (2007).
- [102] 田端義明, 酵母タンパク質を混和したかまぼこの性質について, 長崎大学水産学部研究報告, 37, 39-44 (1974).
- [103] 木尾茂樹, 小川廣男, 磯直道, 冷凍すり身の加熱ゲルの破断強度に対するアミロース, アミロペクチン添加の影響, 日本水産学会誌, 64, 69-75 (1998).
- [104] 池内常郎, 清水亘, かまぼこにおける蛋白・油・水一系の研究—I 油の混入による足の変化, 日本水産学会誌, 20, 814-815 (1955).
- [105] 岡崎恵美子, 野田誠司, 福島英登, 福田裕, 魚油乳化による魚肉すり身加熱ゲルの物性向上効果, 日本水産学会誌, 72, 1093-1098 (2006).
- [106] 岡崎恵美子, 福田裕, 山澤正勝, 魚肉水溶性タンパク質により油脂を高濃度に含有させた魚肉乳化すり身及びその製造法, 特許第 3118556 号 (2000.10.13).
- [107] 岡崎恵美子, 魚肉を基材とする中間素材の開発, 平成 9 年度水産物機能栄養マニュアル化基礎調査事業報告書, (水産庁研究部研究課, 東京), 166-175 (1997).
- [108] 岡崎恵美子, 高濃度に魚油を含む乳化すり身の開発と利用に関する研究, 日本水産学会誌, 78, 859-862 (2012).
- [109] 佐野淳也, 中根綾子, 高島真穂, 戸原玄, 武藤徳男, 小野武也, 栢下淳, 油脂の添加が嚥下調整食の摂取しやすさに及ぼす影響, 老年歯学, 31, 58-65 (2016)
- [110] 日比喜子, 食用油添加による米飯の老化防止効果, 日本家政学会誌, 44, 471-476 (1993)
- [111] 小島隆寿, 山浦勲, 熊谷哲男, 大豆蛋白および油脂含量の比較的高いでん粉ゲルのゲル強度, でん粉科学, 33, 183-190 (1986)
- [112] 小島隆寿, でん粉ゲルの強度に及ぼす油脂の影響, でん粉科学, 33, 177-182 (1986)
- [113] 丸山悦子, 樋口裕子, 寺田佳子, 梶田武俊, 炊飯に関する研究 III 米飯の老化に及ぼす調味料の影響, 家政学雑誌, 31, 568-573 (1980)
- [114] 黄鐘倩, 鈴木景子, 池本敦, 中国産及び日本産菜種油の安全性と品質の評価, *Memoirs of the Faculty of Education and Human Studies Akita (Natural Science)*, 70, 99-110 (2015)

- [115] 道口靖央, 松宮健太郎, 高橋康明, 行田和樹, 芦田泰三, 松村康生, 乳化剤の添加方法がホワイトソースの冷凍劣化に及ぼす影響, 日本食品科学工学会誌, 62, 328-334 (2015)
- [116] 名倉育子, 丸山悦子, 梶田武俊, 炊飯に関する研究 (第 6 報) —冷凍中における組織化学的变化に及ぼす油脂の影響—, 調理科学, 14, 192-197 (1981)
- [117] 森口奈津美, 中村卓, 卵白・寒天の共存ゲルにおける両連続相構造の形成と破断特性, 日本食品科学工学会誌, 60, 225-232 (2013)
- [118] 森口奈津美, 中村卓, 連続相の異なる卵白・寒天共存ゲルへの油添加の影響, 日本食品科学工学会誌, 60, 471-479 (2013)
- [119] Reiffers-Magnani, C.K., Cuq, J.L. and Watzke, H.J., Composite structure formation in whey protein stabilized O/W emulsions. I. Influence of the dispersed phase on viscoelastic properties. Food Hydrocolloids, 13, 303-316 (1999)
- [120] 中嶋光敏, 食品工学, 日本食品工学会編, (朝倉書店)pp79-87 (2012)
- [121] 佐野淳也, 中根綾子, 高島真穂, 戸原玄, 武藤徳男, 小野武也, 栢下淳, 油脂の添加が嚥下調整食の摂取しやすさに及ぼす影響, 老年歯学, 31, 58-65 (2016)
- [122] 若松純一, 沼田正寛, 中村豊郎, はんぺん風ソーセージの製造とその物性および官能評価, 日本食品科学工学会誌, 44, 516-521 (1997)
- [123] 坂田亮一, 岡谷友三アレシヤンドレ, 高齢者向けソーセージ開発に関する研究, 麻布大学雑誌 17.18, 125-128 (2008)
- [124] 沼田正寛, 食肉製品の加工技術に関する最近の研究動向, 調理科学, 25, 349-358 (1993)
- [125] キューピー株式会社, ゴマ含有酸性乳化液状調味料, 国際公開 WO2011/065364 (2011.6.3)
- [126] 田辺創一, 食物アレルギー, 日本調理科学会誌, 34, 418-423 (2001)
- [127] 海老澤元宏, 厚生労働科学研究班による食物アレルギー診療の手引き 2014, <http://www.foodallergy.jp/manual2014.pdf> (2016.9.30)
- [128] 平成 28 年第 1 回 美浦村議会定例会会議録 第 1 号, 平成 28 年美浦村告示第 6 号, pp.23. (2016)

http://www.vill.miho.lg.jp/data/doc/1466071025_doc_41_0.pdf

[129] 河内町総合戦略, pp.27 (2016)

<http://www.town.ibaraki->

[kawachi.lg.jp/machidukuri/tihousousei/sougousennryaku/pdf/akusyonnnpurann.pdf](http://www.town.ibaraki-kawachi.lg.jp/machidukuri/tihousousei/sougousennryaku/pdf/akusyonnnpurann.pdf)

(2016.9.30)

[130] 米ゲル 大量生産実証 加工会社に拠点提供 河内町、年内にも, 茨城新聞,
(2016.3.24)

http://ibarakinews.jp/mobile/news.php?f_jun=14587447266906

<http://www.tsukubamon.jp/news/2016/03/24/39636>

(2016.9.30)

謝辞

本研究を実施、論文を纏めるに当たって研究のみならず、精神面、そして人生観についても暖かく、そして熱意あるご指導を賜りました、国立行政法人 農業・食品産業技術総合研究機構 食品研究部門上席研究員、筑波大学連携大学院 **杉山純一教授**に心から御礼申し上げます。

筑波大学院 生命環境系 **中嶋光敏教授**、**北村豊教授**、国立行政法人 農業・食品産業技術総合研究機構 食品研究部門食品安全領域長、筑波大学連携大学院 **等々力節子教授**には数々のご指導、ご鞭撻を賜り、感謝の念に堪えません。まことに有難うございました。

国立行政法人 農業・食品産業技術総合研究機構 食品研究部門上級研究員、**蔦瑞樹博士**、筑波大学院 生命環境系 **粉川未踏博士**、国立研究開発法人 国際農林水産研究センター 生物資源利用領域 **藤田かおり博士**、東京海洋大学 食品生産部門 **柴田真理朗博士**、株式会社 サイバーエージェント **Vipavee Trivittayasil 博士**には、入学以来、研究内容、学会発表、論文に至るまで暖かなご指導と的確なアドバイス、フォローを戴きました。本当に有難うございました。

国立行政法人 農業・食品産業技術総合研究機構 食品研究部門 **松木順子博士**には本論文作成に当たり多くのご助言を賜りました。深く感謝申し上げます。

国立行政法人 農業・食品産業技術総合研究機構 食品研究部門 **鍋谷部門長様**はじめ職員の皆様には3年間の共同研究をさせて頂くなかで多くのご助言、フォローを戴きました。厚く御礼申し上げます。

また、明治大学農学部 **中村卓教授**、**山下智史様**には、本論文の微細構造の検討におきまして多大なるお力添えを戴きました。まことに有難うございました。

職場におきましては、米ゲルという研究テーマを御与え戴き、筑波大学院への入学、食品研究部門での研究をご許可下さいました**弓削渉 研究開発室長**、様々なフォローを戴きました**野崎理悦 商品・技術開発室 副室長**、そして研究活動中、常に励ましのお言葉を掛けて頂き、また、助言、アドバイス戴きました**伊藤寿美 商品・技術開発室 製品技術開発部長**に心から御礼申し上げます。そして、食品研究部門に常駐することで様々なご迷惑をお掛けしたにも拘らず、ご助言、フォロー、励ましのお言葉を戴きました研究開発室の**佐藤繁雄博士**、**佐藤清栄様**、**名古屋和彰様**、**増田浩二様**、**高橋洋平様**、**國本美弥博士**、そして**前田ゆかり様**に心から感謝致します。有難うございました。

さらに、鈴木洋子様、板倉真由実様、相山怜子様、**Dheni Mita Mala** 様、大林栄様には研究生生活の中で暖かいご助言や励ましを戴いたほか、実験や論文作成のサポートを戴くなど、大変お世話になりました。厚く御礼申し上げます。

最後に、この3年間の研究生生活、論文作成を私生活の面から支えて戴きました父母、弟そして家内に改めて感謝致します。有難うございました。