

石川県立大学博士（生物資源環境学）学位論文

雑穀類の新たな利用法に関する研究

橋詰 奈々世

2018年

目次

| | |
|---|----|
| 序論 | 1 |
| 第1章. ソバ蒸しパンの性状および抗酸化能に及ぼす ルチン含量とグルテン添加量の影響 | |
| 1-1. 諸言 | 5 |
| 1-2. 実験方法 | 6 |
| 1-2-1. 実験材料 | 6 |
| 1-2-2. 試料調製 | 8 |
| 1-2-3. 測定方法 | 9 |
| 1-3. 結果および考察 | 11 |
| 1-3-1. ソバ粉バターの動的粘弾性 | 11 |
| 1-3-2. ソバ蒸しパンの膨化性とすだちの観察 | 14 |
| 1-3-3. ソバ蒸しパンのテクスチャー特性 | 17 |
| 1-3-4. 応力-ひずみ曲線の微分による ソバ蒸しパンの食感評価 | 19 |
| 1-3-5. ソバ粉バターの測色色差 | 21 |
| 1-3-6. ソバ蒸しパンの ペルオキシラジカル補足活性 | 24 |
| 要約 | 26 |
| 第2章. 雑穀糖化液の基礎特性および嗜好特性 | |
| 2-1. 諸言 | 28 |
| 2-2. 実験方法 | 29 |
| 2-2-1. 実験材料 | 29 |
| 2-2-2. 試料調製 | 30 |
| 2-2-3. 測定方法 | 30 |
| 2-3. 結果および考察 | 34 |
| 2-3-1. 成分組成および糖組成の分析 | 34 |
| 2-3-2. 色度測定結果 | 39 |
| 2-3-3. 糖化液の粘度測定結果 | 40 |
| 2-3-4. 香気成分分析結果 | 46 |
| 2-3-5. 官能評価結果 | 47 |
| 要約 | 53 |

| | |
|-----------------------------------|-----|
| 第 3 章. 雑穀糖化液添加がパンの品質および嗜好特性に及ぼす影響 | |
| 3-1. 諸言 | 55 |
| 3-2. 実験方法 | 56 |
| 3-2-1. 実験材料 | 56 |
| 3-2-2. 試料調製 | 57 |
| 3-2-3. 測定方法 | 60 |
| 3-3. 結果および考察 | 64 |
| 3-3-1. 各食パンの気孔率およびすだちの観察 | 64 |
| 3-3-2. 発酵試験 | 67 |
| 3-3-3. 色度測定 | 69 |
| 3-3-4. 破断特性 | 71 |
| 3-3-5. 官能評価結果 | 75 |
| 3-3-6. 示差走査熱量測定による食パンの老化測定 | 78 |
| 要約 | 80 |
| 総括 | 82 |
| 引用文献 | 91 |
| 専門用語 | 99 |
| 謝辞 | 100 |

序論

穀類の中でも生産量の多いコメ、コムギおよびトウモロコシは三大穀物と称され¹⁾、主食として用いられることが多いために主穀に分類される。日本では、これら主穀以外の穀類を雑穀と分類している。雑穀は痩せた土地でも栽培が可能なため、アワやキビ、ヒエ、ソバなどは米の代替として利用されていた。これら穀類は明治時代以降の食生活の大きな変遷に伴い、コメやコムギはそのまま主食として消費されてきたが、雑穀の摂取量は激減し、生産量も減少した²⁾。しかし、近年雑穀の栄養的価値などが見直され、数種の雑穀を混合した雑穀ご飯、シリアルおよび製菓などに加工され、消費量も増加傾向にある。しかし加工利用法は前述した程度しかなく、利用例が少ない。また、石川県小松市では稲の転作田を利用した大麦の栽培が盛んに行われており、生産量が増加している。大麦の利用例は麦茶や押し麦が主で、その他製菓にも利用されているが、加工利用例が少ない。さらに石川県白山市の山間部はソバの生産地として知られており³⁾、毎年11月頃の新そばの季節には新そばまつりが開催されている⁴⁾。また白山市では地産地消活動の一貫で農村漁村女性活動推進協議会考案レシピを作成しており、ソバを利用した新たなレシピとしてそばムースが掲載されている⁵⁾。しかし、多くはそば切りやそばがきなどとして提供あるいは販売されており、大麦やその他の雑穀と同様に加工利用例が少ないのが現状である。

そこで、本研究では雑穀類の利用用途の拡大を図るために、雑穀の新たな利用法を提案するために以下を検討した。

まずは雑穀を粉にして活用する手法を追究した。一般的にパンやスポンジケーキのような膨化食品に雑穀を利用する場合には、小麦粉の10～15%程度代替えすることが多く、代替率がこれ以上となると膨化が抑制され食感がもろくなることが知られている⁶⁾。しかし、著者は、雑穀粉を小麦粉と配合せずに膨化食品である蒸しパンを創製することに取り組んだ。この場合、雑穀にはグルテンが含まれないことから、膨化構造の基質となるグルテン構造が構築されないことが予測されたため、グルテン添加の有無による影響も併せて調べる必要があると考えた。そのため、検討に用いた雑穀粉は、雑穀粉へのグルテン添加の影響が既に報告されているソバ粉を選択した。

先述したように、ソバ以外の雑穀もグルテンを形成しないと予測されたことから、雑穀単体で膨化食品へ応用することは難しいことが示唆された。雑穀の利用用途を拡大するためには、粉状での利用ではなく、新たな利用法を考える必要があると考えた。また、利用法の条件として雑穀単体で加工が可能であり、かつ汎用性が高い加工品を検討する必要がある。そこで金沢の伝統食品であるじろ飴を参考にして、雑穀を用いた糖化液（一次加工品）の調製を試みた。各種雑穀の糖化液の性状を比較した研究報告は著者が知る限り見当たらない。これら糖化液が甘味料などの一次

加工品として有用であれば、粉自体の利用に比べて多くの食品への利用が期待でき、雑穀の利用用途の拡大、消費量の増加へと繋がると考えられる。

そこで、本論文は以下の通り構成した。

第 1 章では、雑穀類の加工利用例として多い、粉状の雑穀を用いた利用法を検討した。本実験では 5 種の雑穀のうち、最も消費量の多いソバを利用して蒸しパンを調製し、その性状と機能性について検討をした。その結果からソバ粉を膨化食品へ応用する利点と課題を見出した。

第 2 章では、雑穀類の新たな加工利用例として、雑穀の主成分である澱粉を酵素により液化および糖化させた雑穀糖化液の調製を試みた。調製した糖化液の成分や糖組成などの基礎特性と嗜好特性を調査し、この糖化液が一次加工品として利用することが可能であるかどうかについて検討した。

第 3 章では、前章で調製した雑穀糖化液の利用法として二次加工品製造の検討をした。糖化液の糖組成より、澱粉の老化を抑制する効果が期待できるマルトオリゴ糖が豊富に含まれていることが明らかとなった。この効果は製菓、製パンの品質維持に有用であると推察されたため、本研究では製パンへの利用を試みた。砂糖の代替として雑穀糖化液を添加し、5 種の食パンを焼成した。これらの食パンについて、外観評価、老化特性および嗜好特性などの評価を行ない、得られた結果から製パンへの雑穀糖化液の利用適

正を検討した。

最後に本研究の総括として、雑穀類の利用用途の拡大を図るための新たな利用法について、日常における家庭料理から食品産業界に向けた提案できる事項を整理し、これを踏まえて今後の本研究の将来的な展開を述べた。

第1章 ソバ蒸しパンの性状および抗酸化能に及ぼす

ルチン含量とグルテン添加量の影響

1-1. 緒言

わが国におけるソバの利用は「ソバ切り（麺）」が主であり、米、麦に次ぐ重要な主食として食されている。また、ソバは多くの地域の特産品としての重要な食材となり、ソバ切りの他にもまんじゅう、カステラ、ケーキ、ボウロ（クッキー）および、蒸しパンなどの製菓製品に利用されている。さらにソバには血管強化^{7), 8)}や酸化防止効果^{9) ~11)}などの機能性成分であるルチンが多く含まれるため、ソバ粉の利用は健康機能面での向上が大いに期待される。

製菓にソバ粉を利用する場合、薄力小麦粉（薄力粉）と混合されて用いられることが多いが、著者はソバの利用率を高めるためにソバ粉のみを利用した膨化食品を創製することに取り組んだ。中里ら^{12), 13)}はダッタンソバ粉をマフィンや蒸しパンに添加した場合の性状や食味に及ぼす影響を検討し、いずれもダッタンソバ粉の添加量が増すと、製品の凝集性が低く色の変化が大となることを報告している。これは、ダッタンソバ粉の添加量が増えることにより、グルテン含量が減少することも一つの要因であると述べられており、ソバ粉のみで膨化食品を調製する際には、グルテンの添加が有効である可能性がある。

しかし栗津原ら¹⁴⁾は、ソバ切りの調理加工におけるソバ中のルチンと小麦タンパク質(グルテン)との相互作用に着目した研究を行っ

ており、ソバ粉にグルテンを添加すると製品の抗酸化能を高める一方で、ルチン含量の高いソバ種で調製したソバ切りほどグルテン形成が粗くなり噛みごたえの劣る物性を示すことを明らかにしている。このことから、ソバ切りのみならず中里らが示すような上記膨化食品の性状変化においても、ルチンとグルテンの相互作用が影響するのではないかと推察した。

そこで本研究では、ルチン含量の異なる普通ソバ粉およびダッタンソバ粉にそれぞれグルテンを添加したソバ蒸しパンを膨化食品モデルとして調製し、製品のレオロジー特性ならびに外観評価を行った。さらにソバ粉の使用による食品の機能性向上の1例として抗酸化能をとりあげグルテン添加量を変えた場合の影響を検討した。これらの検討を踏まえて、ソバ粉の新たな利用法として、ソバ粉蒸しパンの調製条件とその利点を考察した。

1-2. 実験方法

1-2-1. 実験材料

1) ソバ粉の種類

試料としたソバ粉は日穀製粉(株)製の普通ソバ粉およびダッタンソバ粉とし、成分組成を **Table 1-1** に示した。ダッタンソバ粉は活性の強いルチン分解酵素を含有しており¹⁵⁾、加水した時点から酵素反応が進行しルチンがケルセチンへと分解し、強い苦味を生ずるようになる。そこで実験には、予めソバ種子を 100 °C の蒸気で 10 分間加熱後、水分 14 % まで乾燥後製粉することで、ルチン分解酵素を失活させた試料を使用した。

2) グルテン

食品添加物として使用されている活性グルテン A-グル GX（グリコ栄養食品（株），タンパク質 75 %）を用いた。

3) 膨化剤

小倉食品化工(株)製のベーキングパウダー（以下 BP と略記）を使用した。含有成分は、コーンスターチ 36.2 %、炭酸水素ナトリウム 29.0 %、焼ミョウバン 23.1 %、ピロリン酸ニ水素ニナトリウム 9.3 %、アルギン酸ナトリウム 1.2 %、ショ糖脂肪酸エステル 1.2 %であった。

Table 1-1 Composition of buckwheat flours * (Per 100g)

| | | Common buckwheat flour | Tartary buckwheat flour |
|-----------------|------|------------------------|-------------------------|
| Moisture | g | 13.1 | 11.9 |
| Protein | g | 10.0 | 10.1 |
| Fat | g | 2.6 | 2.8 |
| Ash | g | 1.3 | 1.4 |
| Carbohydrate | g | 70.4 | 71.1 |
| Dietary Fibre | g | 2.6 | 2.7 |
| Calories | kcal | 350 | 355 |
| Na | mg | 0.4 | 0.3 |
| P | mg | 256 | 280 |
| Fe | mg | 2.67 | 2.70 |
| Ca | mg | 15.6 | 11.6 |
| K | mg | 309 | 330 |
| Mg | mg | 149 | 156 |
| Cu | mg | 0.37 | 0.36 |
| Zn | mg | 1.26 | 1.92 |
| VB ₁ | mg | 0.46 | 0.62 |
| VB ₂ | mg | 0.09 | 0.10 |
| VE | mg | 0.2 | 0.2 |
| Niacin | mg | 4.72 | 5.87 |
| Rutin | mg | 23 | 1500 |

*The data furnished by Nikkoku Seihun Co.Ltd

1-2-2. 試料調製

1) ソバ粉バターの調製

Table 1-2 に試料の配合割合を示した。グルテン無添加 (0.0 wt%) を対照にして、グルテン添加率が 2.5 wt% (ソバ粉：薄力粉=5：5 に相当)、同 10.0 wt% (ソバ粉：薄力粉=3：7 に相当) となるようにソバ粉に活性グルテンを混合した後、その総和量に対して 3 wt% の BP を添加して篩にかけ、150 wt%加水をした。直ちに泡だて器で 10 回攪拌後、電動ミキサー (Sunbeam Co., Ltd, MIXMASTER H11) の低速モードで 20 秒間攪拌しグルテン添加ソバ粉バターを調製し、測色色差および動的粘弾性測定用試料とした。ダツタンソバ粉のバターは、予備実験において物性が経時的に著しく変動し一定応力における動的粘弾性測定が困難であったため、動的粘弾性測定のみダツタンソバ粉に普通ソバ粉を同量混合した配合バターを用いて普通ソバ粉のバターと比較することにした。

Table 1-2 Mixing ratio of buckwheat flour batter samples

| The ratio of gluten (wt%) | Buckwheat flour (g) | Activated gulten (g) | The ratio of baking powder (wt%) | The ratio of water (wt%) |
|---------------------------|---------------------|----------------------|----------------------------------|--------------------------|
| 0.0 | 100 | 0.0 | | |
| 2.5 | 100 | 3.0 | 3 * | 150 * |
| 10.0 | 100 | 13.0 | | |

* The ratio to total weight of buckwheat flour and activated gluten.

2) ソバ蒸しパンの調製

各ソバ粉バター40 g を 80 mL 容量のプリン型に入れ、電気蒸し器（クッキングスチーマー，エイコー(株)製）で 15 分間蒸し加熱したソバ蒸しパンを調製した。これを室温まで冷却し、テクスチャーおよび膨化体積を測定した。

3) ペルオキシラジカル捕捉活性測定用試料

上記ソバ蒸しパンを凍結乾燥後粉碎した。これを 2 g 採取してエタノール 20 mL を加え、80 °C1 時間の還流冷却抽出¹⁶⁾を行った。得られたエタノール抽出液を 0.45 μm メンブレンフィルターでろ過し、ペルオキシラジカル捕捉活性測定用試料とした。

1-2-3. 測定方法

1) 動的粘弾性測定

レオメーター（Haake, RS-75）ならびに温度制御装置（Haake, TC81）を用いた。測定条件は、測定周波数 0.681 Hz で、コーンプレートセンサー（直径 35 mm, 1°）を使用した。測定温度を定速で上昇させた場合ではバターの物性変化が著しく測定が困難であったため、グルテンおよびソバ粉タンパク質の変性温度以下の 50 °C を 30 分間保持してバターに対する加熱の影響を観測した。応力ひずみの線形範囲はグルテン添加量により異なるため、普通ソバ粉バターは 150~800 Pa、配合ソバ粉バターは 1,000~1,300 Pa の範囲において一定応力を負荷し測定した。

2) 膨化体積測定

各種ソバ粉バターから3~6個ずつのソバ蒸しパンを調製し、10分間放冷した後に、試料の膨化体積を菜種置換法により測定した。

3) すだちの観察

各種ソバ蒸しパンを縦半分に切断後、切断面をデジタルカメラ(OLYMPUS、FE-240)により撮影し、すだちの観察を行った。

4) テクスチャー測定

ソバ蒸しパンの中央部から一辺1.5 cmの立方体試料を切り出し、レオメーター(株山電、RE3305)を用いて、かたさ、凝集性および付着性を測定した。測定条件は、プランジャー径8 mmの円柱型

(No.6)、測定歪率85%、測定速度1 mm/sとした。測定試料は1試料につき10~15個としてその平均値を求めた。

5) 貫入試験

テクスチャー測定と同様にソバ蒸しパンの中央部から試料を切り出し、レオメーター(株山電、RE2-3305B)を用いて貫入試験を行った。圧縮時に描かれた各試料の応力-ひずみ曲線および微分波形から、蒸しパンの硬さ分布を調べた。測定条件は、プランジャー径3mmの円柱型(No.4)、測定歪率85%、測定速度0.5 mm/sとした。

6) 測色色差測定

測色色差計(日本電色工業株、ZE-2000)を用いて、グルテンおよびBPの無添加ソバ粉バターを基準試料として、明度L値、色度aおよびb値を測定した。次にBP添加ソバ粉バターについても同様に測定し、色差 ΔE 値を求めた。

7) ペルオキシラジカル捕捉活性の比較

ソバ蒸しパンの抗酸化能評価として、ラジカル発生基剤の 2,2'-アゾビス (2-アミノプロパン) 二塩酸塩 (AAPH) を用いた化学発光 (AAPH-CL 法) 法により、ペルオキシラジカル捕捉活性を求めた。本研究では、ソバ蒸しパンのエタノール抽出液を試料とし、既報¹⁷⁾に準じてルミテスター (キッコーマン(株)製, LUMITESTER C-100) によりペルオキシラジカルの発生に由来する発光値を測定した。コントロールである 0.1M リン酸緩衝液の発光ピーク値を 1/2 にするソバ蒸しパンのパーセント濃度を IC₅₀ 値と定義し、各試料の抗酸化能を評価した。つまり、IC₅₀ 値が小さいほどペルオキシラジカル捕捉活性 (抗酸化能) が強いことを示している。なお抽出に使用したエタノールにはペルオキシラジカル捕捉活性は認められなかった。

8) 統計処理

膨化体積およびテクスチャー測定、ペルオキシラジカル捕捉活性測定で得られた結果について、試料間の差の比較は統計ソフト JSTAT を用いて t 検定により行った。

1-3. 結果および考察

1-3-1. ソバ粉バターの動的粘弾性

蒸しパンのような膨化食品は、膨化剤添加によりドウ中に発生した CO₂ 量が加熱とともに増加し、また膨張する水蒸気圧により生地を押し延ばすことで膨化するものである。そのためバターの粘弾

性は膨化力に大いに影響すると考えられる。そこで、加熱時のソバ粉バターの粘弾性変化を追跡する方法として、応力制御下で測定した動的粘弾性の変化に着目した。使用したソバ粉のうち配合ソバ粉は、目視観察でも熱に対する物性変化が著しいため、50 °Cを保持して測定した。1-2-3. 1) に示した測定条件において、各試料の損失弾性率 (G'') は変動が小さかったため、結果のうち、変形に対して抵抗する性質を示す弾性に着目し、**Fig.1-1** に普通ソバ粉および配合ソバ粉バターの貯蔵弾性率 (G') を示した。 G' は固体的な要素である弾性成分としてとらえることができる。グルテン無添加(0.0 wt%)の普通ソバ粉およびダッタンソバ粉バターの G' は測定開始時には同程度の値を示したが、測定開始 950~1,000 秒後では配合ソバの G' 値が上昇し弾性に差が生じた。これは普通ソバ粉バターに比較して配合ソバ粉バターは加熱により弾性が強まることを示唆している。これらバターにグルテンを添加すると、添加量の増加とともに G' は高くなり、経時的変動が少なくなった。以上の結果から、10.0 wt%までのグルテン添加はソバ粉バターの弾性を強め、加熱してもその強度を維持することが考えられる。普通ソバ粉とダッタンソバ粉の含有成分量 (Table 1-1) はルチン以外同程度であり、ルチン含量の高い配合ソバ粉バターの G' が顕著に上昇したことは、ルチンがグルテンの弾性を増強させることを示唆するものである。

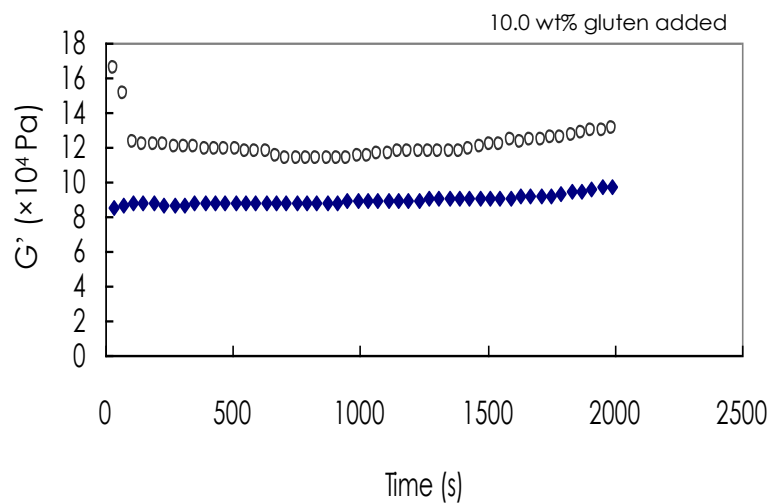
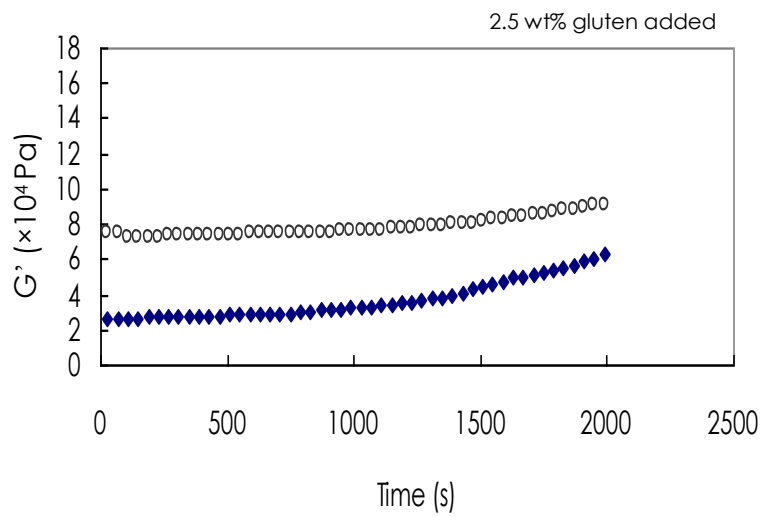
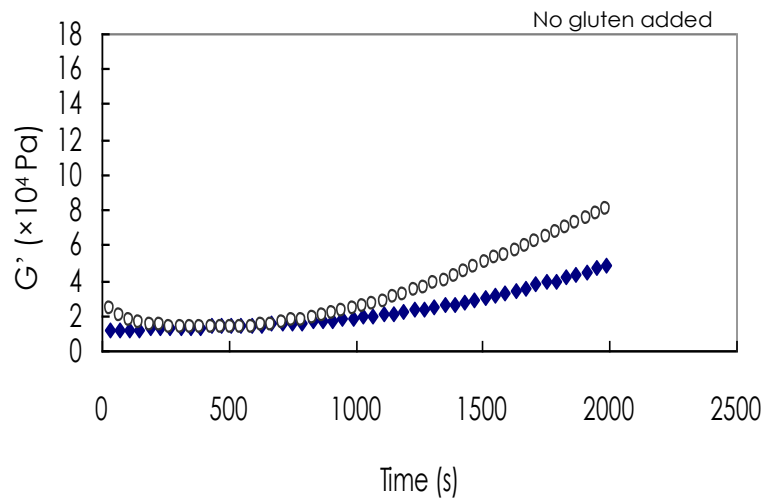


Fig. 1-1. Change in storage modulus of buckwheat batter samples containing various concentrations of gluten.

● Common, ○ Blended

1-3-2. ソバ蒸しパンの膨化性とすだちの観察

保立¹⁸⁾らは小麦粉を用いた蒸しパンの調理条件と食味との関係を追究し、膨化率とおいしさに高い相関があること、おいしいと評価される蒸しパンは膨化率が150以上であることを報告している。本実験で各蒸しパンの膨化体積を測定した結果 (**Fig.1-2**)、ダッタンソバ蒸しパンは普通ソバ蒸しパンに比較して有意に膨化体積が小さくなり、普通ソバ蒸しパンの約65%にとどまった。また、グルテン無添加のソバ蒸しパンの膨化率は、普通ソバ蒸しパンで153、ダッタンソバ蒸しパンで103であり、普通ソバ蒸しパンはBP添加により保立らが示すおいしいと評価される膨化状態にあった。しかし、ダッタンソバ蒸しパンでは、加熱による外相部の弾性の有意な増加が、内相部で増加した二酸化炭素や空気および水蒸気による膨張力(応力)を抑制したものと考えられる。また、普通ソバ蒸しパンおよびダッタンソバ蒸しパンともにグルテン添加による膨化体積の有意な変化は認められなかった。ソバ蒸しパンの内相の写真 (**Fig. 1-3**)で観察すると、グルテン無添加の普通ソバ蒸しパン (A) は、約0.1 mmの細かく小さなすだちがみられた。グルテン10.0 wt%添加試料 (B) では約0.15 mmのすだちが多く観察されたものの、無添加と同様な構造であり大きな変化は認められなかった。一方、ダッタンソバ蒸しパンではグルテン無添加試料 (C) および10.0 wt%添加試料 (D) とともに0.15~0.3 mmの孔がみられるが、押しつぶされて楕円状を呈しており、全体としては緻密な生地となっていることがわかる。吉田¹⁹⁾は小麦粉で調製した蒸しパンのバターを均質になる

程度に攪拌すると、グルテンの網目構造が適度に形成され、BP 添加で発生した CO₂ が膨化に有効に利用されると述べている。本研究での試料バターも吉田¹⁹⁾ に準じた攪拌条件（電動ミキサー攪拌 30 秒）で調製したが、普通ソバ蒸しパンではグルテン添加により膨らみをおびたすだちを形成したが、ダツタンソバ蒸しパンの膨化にはグルテン添加の影響はみられなかった。上述の動的粘弾性特性の結果で示したように、ダツタンソバ蒸しパンは強い弾性により膨化しにくい生地になったと考えた。

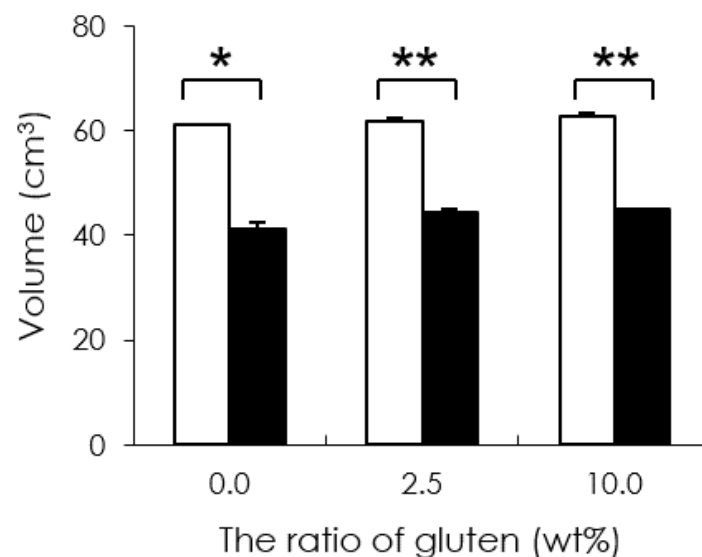


Fig. 1-2. Specific volume of buckwheat steamed bread containing various rates gluten.

Significant difference at $p < 0.01$ (*), $p < 0.001$ (**).

□ Common buckwheat flour ■ Tartary buckwheat flour

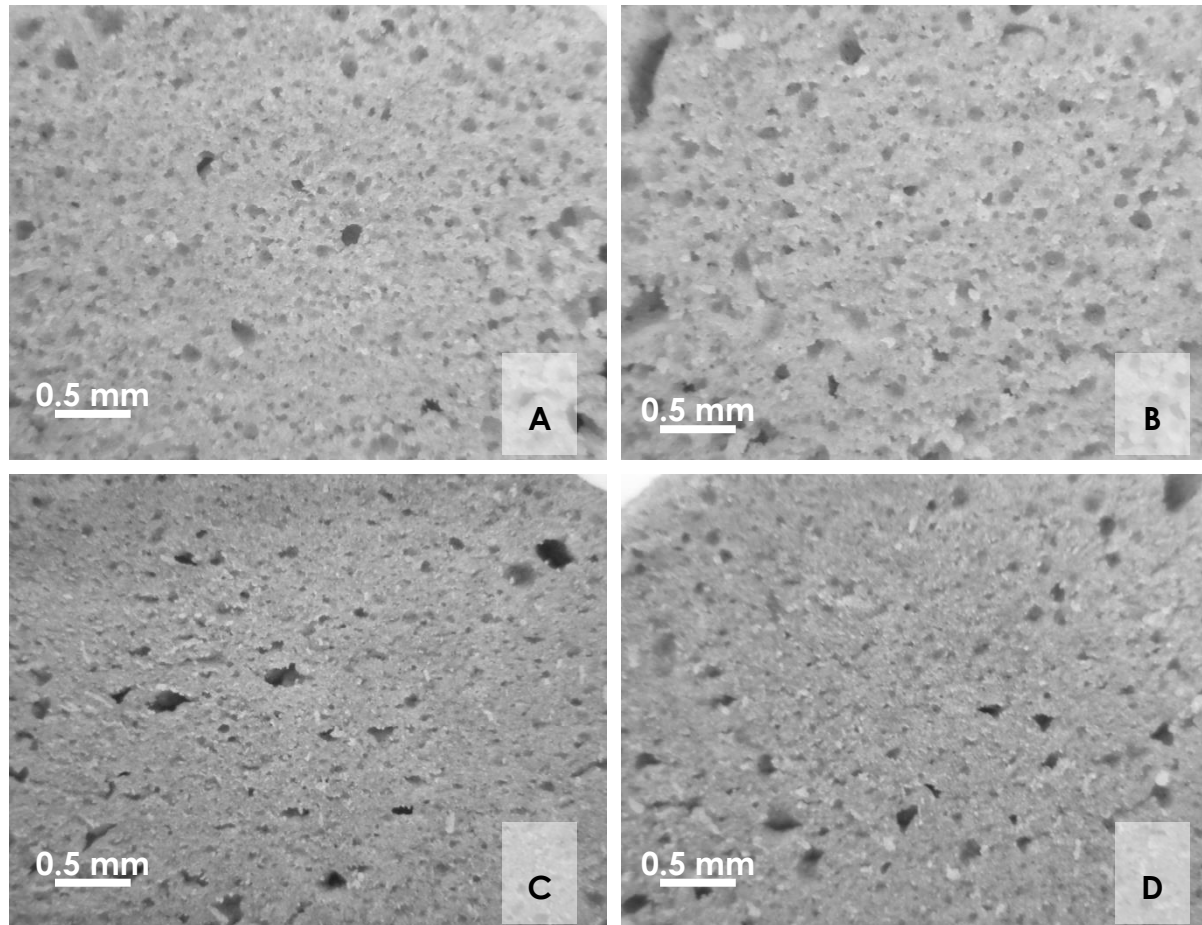


Fig. 1-3. Observation of Interior dimension of buckwheat steamed bread by photography.

A : Common buckwheat steamed bread with no gluten added

B : Common buckwheat steamed bread with 10.0 wt% gluten added

C : Tartary buckwheat steamed bread with no gluten added

D : Tartary buckwheat steamed bread with 10.0 wt% gluten added

1-3-3. ソバ蒸しパンのテクスチャー特性

ふっくらとしたしなやかな弾力性を持つ食感が膨化食品のおいしさであり¹⁸⁾、嗜好性の高いソバ蒸しパンには同様の性状を備える必要がある。グルテン添加ソバ蒸しパンのテクスチャー特性を測定すると (Fig.1-4)、硬さの項目ではダッタンソバ蒸しパンが普通ソバ蒸しパンに比べて有意に高い値を示した。空気を多量に包含する多孔性食品は力を加えると気孔が容易に変形するため、食品全体としての弾性が小さくなる²⁰⁾。しかし、膨化率の低いダッタンソバ蒸しパンは気孔が少なく、つぶれたような構造をしているため、圧縮応力が大で硬い製品となったと考えられる。凝集性はダッタンソバ蒸しパンは普通ソバ蒸しパンに比べ有意に値が低く、まとまりの悪い食感となることが推察される。実際に試料を噛んだ食感はダッタンソバ蒸しパンは噛んだ瞬間にホロホロと崩れ、物性測定とよい対応を示した。また、普通ソバ蒸しパンはダッタンソバ蒸しパンと比較して有意に高い付着性を示した。付着性は容器や手および歯などにべた付く性質であり、蒸しパンの物性として好ましくない。10.0 wt%のグルテンを添加すると、ダッタンソバ蒸しパンと同程度まで付着性が低下したことから、付着性抑制効果を期待する上でグルテン添加は有効であると思われる。

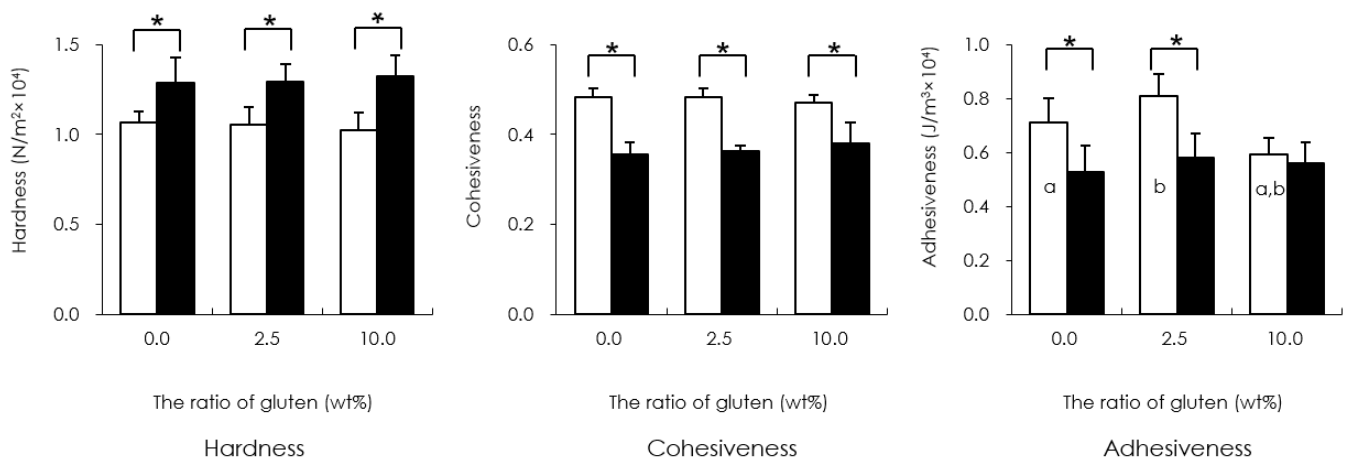


Fig. 1-4. Textural properties of buckwheat steamed bread containing various rates including gluten.

Significant difference at $p < 0.01$ (*).

There were significant differences at $p < 0.01$ between same alphabets.

□ Common buckwheat flour ■ Tartary buckwheat flour

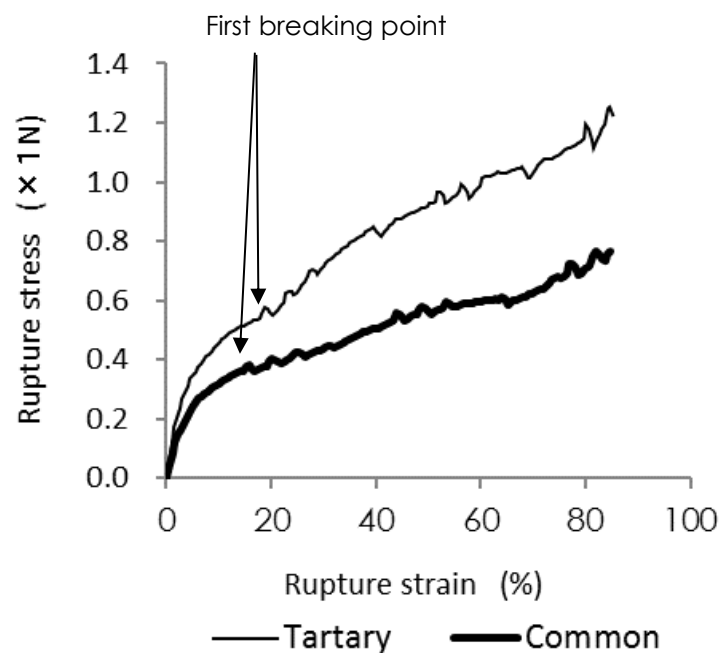


Fig. 1-5. Breaking curve of buckwheat steamed bread with no gluten added

1-3-4. 応力 - ひずみ曲線の微分によるソバ蒸しパンの食感評価

通常、蒸しパンのような膨化食品はすだちの微細構造を切りながら噛み込む。この時の食感を評価するため、各試料の貫入試験を行った。結果のうち、**Fig.1-5** にグルテン無添加普通ソバおよびダッタンソバ蒸しパンの応力-ひずみ曲線を示した。普通ソバ蒸しパンに比較してダッタンソバ蒸しパンは、破断点以降も波形が上昇し、噛み込むほどに蒸しパンが凝縮され強い弾力性を感じることを示唆された。この傾向はグルテンを添加した場合でも同様であった。そこで破断点以降の上昇波形部の微分値より蒸しパンを噛み込む間の物性変化を調べた。**Fig.1-6** に示すように、いずれの蒸しパン試料の微分値グラフにおいても、プラス領域からマイナス領域に下降傾斜して、再びプラス領域まで上昇傾斜する波形が数回描画された。マイナス領域に下降する谷となる変曲点は、蒸しパンの構造の崩壊を示している。この振幅はひずみ率が高くなるに従い大きくなり、噛み込む際にすだちの微細構造が圧縮されながら厚みをもち順次破断していることが分かる。ダッタンソバ蒸しパンは普通ソバ蒸しパンに比較して振幅が大でありマイナス領域に下降する波形の数も多いことから、破壊される構造自体が脆く硬いことが伺え、噛みしめ感があると判断された。また普通ソバ蒸しパンはダッタンソバ蒸しパンに比べ振幅が小さくマイナス領域に下降する波形が少ない。このことから、普通ソバ蒸しパンは圧縮されたすだちの微細構造がより軟らかく凝集しやすいことが推察され、これにはテクスチャー特性における高い付着性が影響していると考えられる。さらにグルテンを添加

することにより、すだちの数が増え且つすだちの膜がグルテンの網目構造により強くしなやかになったと思われる。以上の結果から、好ましい食感のソバ蒸しパンの調製には普通ソバ粉の利用が適していると考えられた。

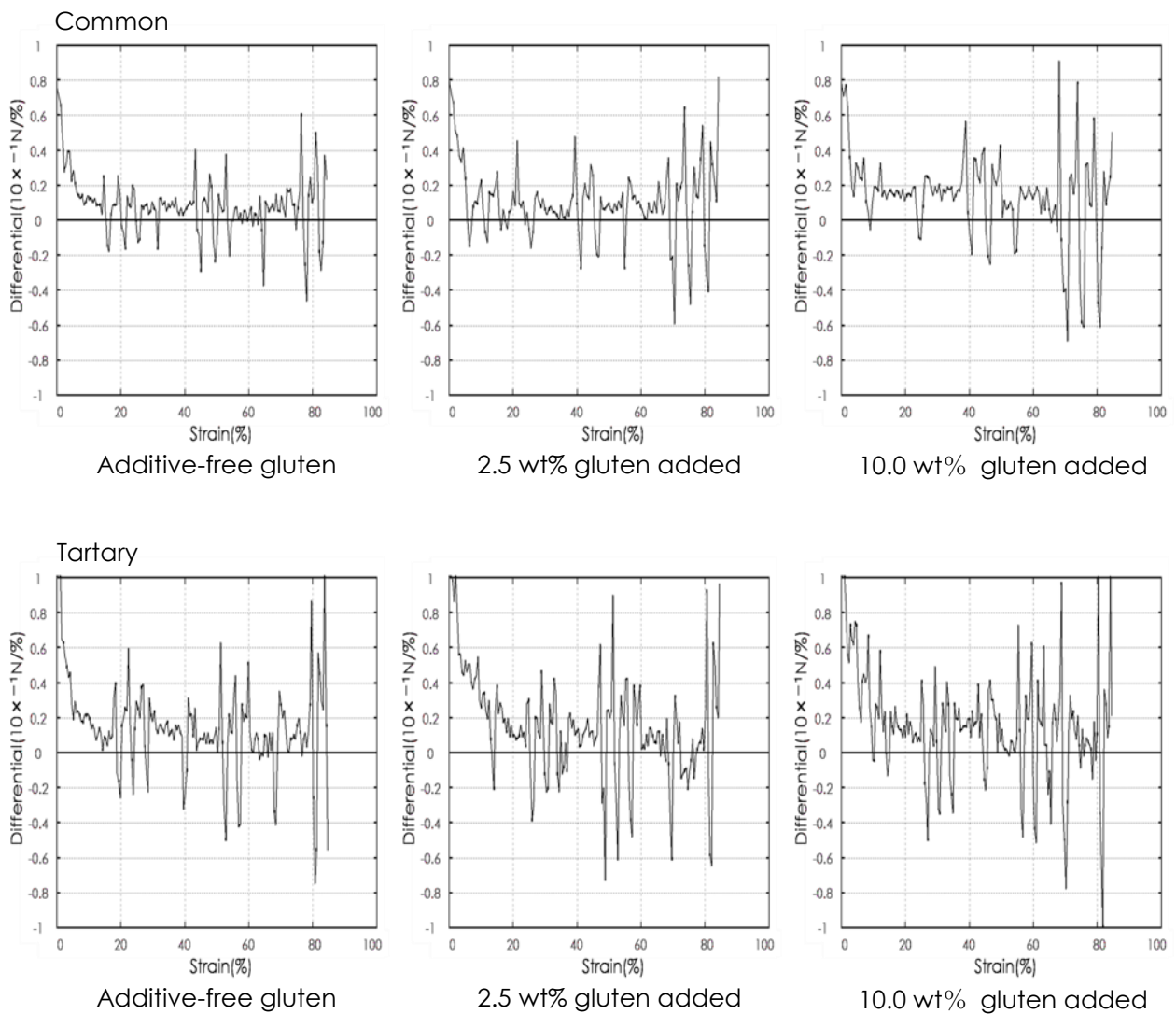


Fig. 6. Differentiation curve of breaking curve in various buckwheat steamed bread.

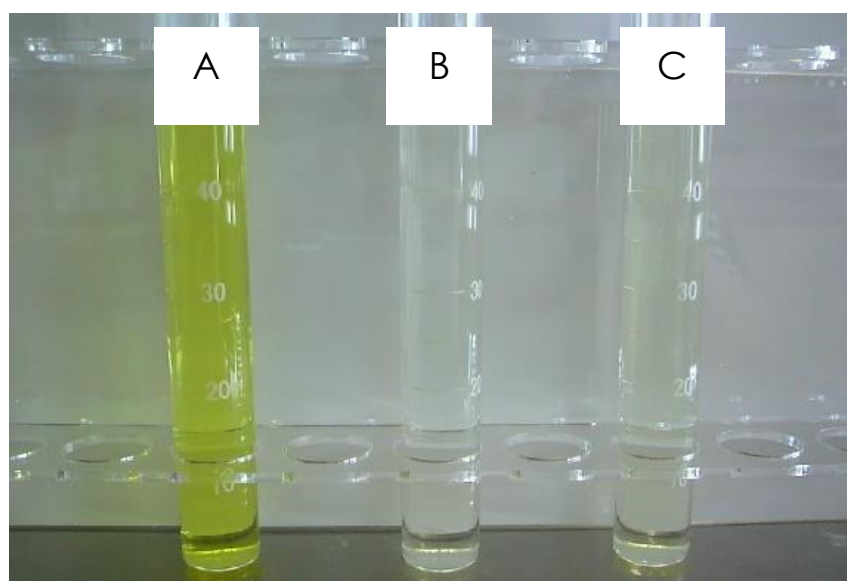
1-3-5. ソバ粉バターの測色色差

ソバに含まれるルチンは黄色を呈するフラボノイドであり、その含有量や呈色性の変化は外観の好ましさに影響する。そこで、普通ソバ粉バターおよびダッタンソバ粉バターの明度 L、色度 a、b および色差 ΔE を測定し、結果を **Table 1-3** に示した。ルチン含量の多いダッタンソバ粉バターは普通ソバ粉に比較して L 値が低く、黄度を示す b 値が高値を示し暗黄色のバターであった。このバターに BP を添加すると、普通ソバでは b 値（黄度）がわずかに高くなり、ダッタンソバ粉バターでは a 値がマイナス となり緑度を増した。BP 添加により普通ソバの ΔE 値は 1.21 で感覚的にはわずかに色が変わる程度であったが、ダッタンソバ粉バターの ΔE 値は 4.44 を示し目立つほどの色の変化となった。

Table 1-3 Effect of baking powder (BP) on color of buckwheat flour.

| | Common | | | |
|-----------------------|---------|-------|-------|------------|
| | L | a | b | ΔE |
| Additive-free | 66.39 | 2.54 | 11.89 | — |
| 3.0 (wt%) BP added | 65.33 | 2.48 | 12.47 | 1.21 |
| 0.7 (wt%) Alums added | 68.34 | 1.96 | 12.56 | 2.14 |
| | Tartary | | | |
| | L | a | b | ΔE |
| Additive-free | 51.24 | 0.32 | 15.84 | — |
| 3.0 (wt%) BP added | 48.73 | -0.01 | 19.48 | 4.44 |
| 0.7 (wt%) Alums added | 53.83 | -2.87 | 22.88 | 8.16 |

ルチンはアルカリ性環境で黄色が強くなる²¹⁾。しかしBPを添加した普通ソバ粉およびダツタンソバ粉バターのpHは6.4程度で、BP添加によってもほぼ変化せず、上述のような色の変化の要因とは考えにくい。BP中の配合成分を個々にソバ粉バターに添加して色の変化を調べると、膨化促進剤であるミョウバン（硫酸カリウムアルミニウム）添加の場合にBP添加と同様の色の変化が強くあらわれた。そこで100 ppmのルチン溶液を調製し色の変化を観察した。Fig.1-7の写真（C）に示すようにpH未調整のルチン溶液は淡黄色であるが、ミョウバンを蒸しパンに添加される濃度と同程度（0.7%）に添加したルチン溶液（A）では黄色が濃くなった。



| | |
|-------------------------|--------|
| A: 0.7(w/v%) Alum added | pH3.47 |
| B: pH Controlled | pH3.5 |
| C: Additive-free | pH6.13 |

Fig. 1-7. Change in color of 100 ppm rutin solution

この時の pH を測定すると 3.47 と酸性に傾いていたためルチン溶液を 3.5 に調整すると、写真 (B) に示すように無色となった。ルチンなどのフラボノイドは、アルミニウムと結合することにより、黄色を呈する。つまり、各蒸しパン試料の色の変化は pH の影響ではなく BP に含まれるミョウバンの影響が大であり、特にルチン含量の多いダッタンソバ粉を利用する場合は色の変化が著しくなることが予測できる。また、ソバ粉の膨化調理で色の変化を望まない場合は BP のミョウバン含有の有無を組成により確認する必要がある。

1-3-6. ソバ蒸しパンのペルオキシラジカル捕捉活性

ソバ粉やソバ葉についての機能性の一つである抗酸化能の研究については渡辺ら^{22), 23)}の報告がある。一方、ソバ粉の調理品に関して抗酸化能を検討した研究は見あたらない。そこで本研究では、AAPH-CL法によるペルオキシラジカルの捕捉活性測定を試みた。ペルオキシラジカルは、生体内における連鎖的脂質過酸化反応を起こす、毒性の高いラジカルとして知られている²⁴⁾。ペルオキシラジカルに対する抗酸化能はIC₅₀値として算出し**Fig.1-8**に示した。その結果、普通ソバ蒸しパン、ダツタンソバ蒸しパンともにグルテン添加率が高くなるに従いIC₅₀値は減少し、ペルオキシラジカル捕捉活性が高くなる傾向となった。蒸し調理においては蒸しパンに付着した蒸気の水分にルチンが溶出する。各ソバ蒸しパンのルチン含量を調べると、普通ソバ蒸しパンおよびダツタンソバ蒸しパンともにグルテン添加量が多いほどルチン含量が高かった。栗津原ら¹⁴⁾はソバ切りのゆで処理時において、グルテン添加によるルチン損失抑制効果を確認している。よって、ソバ蒸しパンの調製時においても、グルテン添加は蒸し加熱時のルチン損失を抑制し、IC₅₀値が低下したと考えられた。また、ルチン含量の高いダツタンソバ蒸しパンは普通ソバ蒸しパンに比べてIC₅₀値が低く、高い抗酸化能を有することが認められた。このことはダツタンソバの機能性が高いことを示唆するものであるが、一方で蒸しパンの膨化性は劣り、嗜好を満足させる性状ではなかった。普通ソバにも十分な抗酸化能が認められ、グルテン添加による抗酸化能の向上が確認された。以上より、物性

および嗜好性を加えて考察すると、普通ソバ粉に小麦粉を7割程度加えると、機能性が高く、好ましい食感の蒸しパンに調製することが可能であると考えた。しかし、それはソバ粉単体での膨化調理への応用が難しく、粉状での利用用途が限られることを示唆している。特にダツタンソバは膨化調理への応用が難しいことが明らかとなり、新たな利用方法の検討が必要であると考えられた。

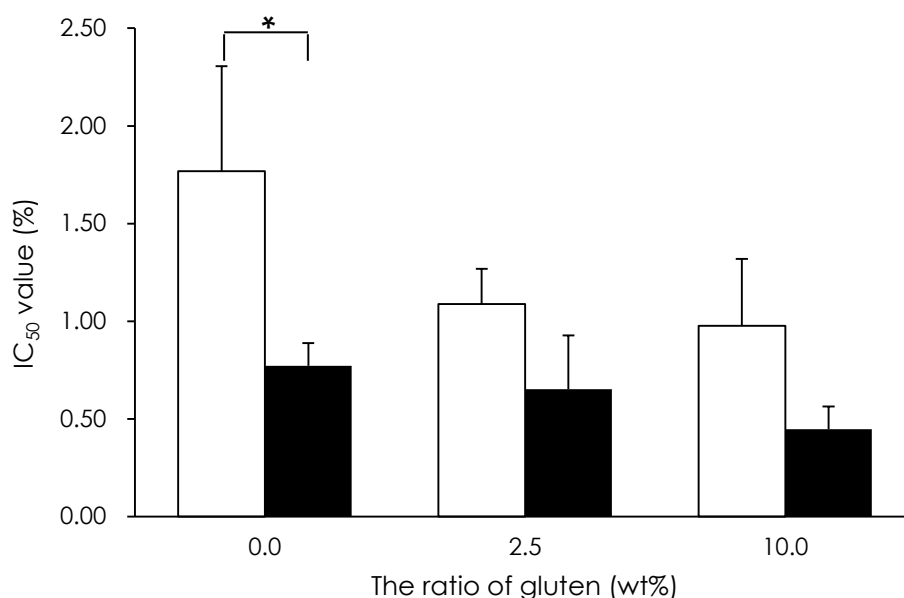


Fig. 1-8. IC₅₀ values (%) of the peroxy radical scavenging activities among common and tartary steamed bread samples measured by the chemiluminescence method.

Significant difference at $p < 0.05$ (*).

□ Common buckwheat flour ■ Tartary buckwheat flour

要 約

膨化食品モデルのソバ蒸しパンを調製し、ルチンと小麦タンパク質(グルテン)の相互作用がソバ調理品の性状、外観および抗酸化能に及ぼす影響を検討した結果、以下の知見が得られた。

1. ダッタンソバ粉バターはグルテン添加において貯蔵弾性率 (G') が顕著に増加し、普通ソバ粉バターに比較して弾性要素が大となった。
2. ダッタンソバ蒸しパンはグルテン添加量を増しても膨化体積は変化せず、膨化力の劣るバターであった。一方普通ソバ蒸しパンは、グルテン添加量に関わらず、膨化体積が大であり膨らみの良い蒸し上がりであった。
3. 普通ソバ蒸しパンはグルテン添加量に関わらず、軟らかく凝集性と付着性の高いテクスチャー特性を示したが、グルテン 10.0 wt% 添加試料では有意に付着性が低下した。ダッタンソバ蒸しパンは硬く凝集性の低いテクスチャーとなり、グルテン添加量を増加してもその性状に変化はみられなかった。
4. 各ソバ粉蒸しパンの応力 - ひずみ曲線を微分解析すると、ダッタンソバ粉蒸しパンは普通ソバ粉蒸しパンに比較してすだちの微細構造を破断するとみられるマイナス領域に大きく下降する変曲点が多く、噛み込んだ時に硬く脆い食感となる傾向を示した。
5. BP を添加すると普通ソバ粉バターは b 値 (黄度) が増し、ダッタンソバ粉バターでは a および b 値 (緑黄度) を増し、明らかな色の変化が確認された。この色の変化には BP に含まれるミョウ

パンの影響が大であった。

6. 普通ソバ蒸しパン、ダツタンソバ蒸しパンともに、グルテン添加率が高くなるに従いペルオキシラジカル捕捉活性を示す IC_{50} 値が低下し、抗酸化能の向上が認められた。

7. 普通ソバ粉に小麦粉を7割程度配合すると、これまでに示したグルテンの効果により、嗜好性に優れ、高い抗酸化能を有するソバ蒸しパンの調製が可能になる。

8. ソバ粉単体での膨化調理への応用は困難であり、粉状での利用用途は限られる。

9. ダツタンソバ粉は普通ソバ粉に比較し膨化調理への応用が難しいことが明らかとなり、新たな利用方法の検討が必要である。

第2章 雑穀糖化液の基礎特性および嗜好特性

2-1. 緒言

日本では米、小麦および大麦を重視してきた経緯から、この3種を主穀と呼び、これに対峙するものを雑穀としている²⁵⁾。しかし、近年では「日本人が主食以外に利用する穀類の総称」と定義²⁶⁾されることもあり、大麦や古代米なども雑穀として分類される。また、川西らの調査²⁷⁾において、雑穀は健康食であるというイメージを持つものが多く、雑穀をぜひ、または時々食べたいと回答する割合が高いことが報告されている。このような報告にも見られるように、今後さらなる雑穀の消費量の増加が見込まれる。これら雑穀の利用法の一つとして、雑穀飯が挙げられる。雑穀米は簡単に白米と混合し炊飯することができ、高い頻度で食されている。そのほか、小麦の代替品として製粉され、第1章で調製したソバ蒸しパンなどの製菓・製パン・麺類²⁸⁾ およびシリアルなどの加工例²⁹⁾もあるが、粒及び粉以外の加工利用例が少ない。雑穀の利用用途の拡大を目指し、新たな利用法を提案するために、金沢に古くから伝統食品として利用されている(株)俵屋のじろ飴に着目した。じろ飴の原料は米と大麦(麦芽)のみで、麦芽に含まれるアミラーゼにより米デンプンの糖化が行われる。一定の糖化を得ると糖化液を分離し、これを炊きあげたものがじろ飴となる。砂糖が普及する以前より製造されており、甘味料としても利用されてきた経緯がある³⁰⁾。現在でも、味にコクが出る、つや良く仕上がるなどの理由で和菓子の餡や佃煮な

どに使用³¹⁾されるほか、一般家庭でも、煮物や大学芋など多くの料理に使用されている³²⁾。

そこで本研究では雑穀の新たな利用法としてじろ飴の製造法を参考に、5種の雑穀（アワ、キビ、ヒエ、ダツタンソバおよび大麦）を原料として、雑穀の主成分であるデンプンを酵素糖化し、糖化液の製造を試みた。試料に用いた雑穀のうち、ソバについては、第1章での結果からそのままでは膨化調理への応用が難しいダツタンソバを本実験では利用した。本章では、この糖化液の糖組成、色度、粘度および香气成分を調べ、さらに糖化液の官能評価を行った。また、糖化液の基礎特性および嗜好面を調べた結果から一次加工品として利用できる可能性を検討したので、その詳細を記述する。

2-2. 実験方法

2-2-1. 実験材料

1) 雑穀

試料の雑穀は日穀製粉(株)製のダツタンソバ粉（以後ソバと略記）、日穀製粉(株)にて試験製粉をおこなって得たアワ粉、キビ粉、ヒエ粉および JA 小松市製の大麦粉とした。ダツタンソバ粉は活性の強いルチン分解酵素を含有しており、加水した時点から酵素反応が進行しルチンがケルセチンへと分解することで、強い苦みを生ずるようになる。そこで実験には予めソバ種子を 100 °C の蒸気で 10 分間加熱後、水分 14 % まで乾燥後製粉することで、ルチン分解酵素を失活させた試料を使用した。また、アワ粉およびキビ粉は糯種を使用

した。

2) 酵素

糖化酵素は、食品添加物として使用される、液化酵素の α -アミラーゼ（クライスターゼ T10S：天野エンザイム（株））、糖化酵素である β -アミラーゼ（ビオザイム ML：天野エンザイム（株））およびプロテアーゼ（プロテアックス：天野エンザイム（株））を用いた。

2-2-2. 試料調製

既報³³⁾に準じ、雑穀由来糖化液（以後、糖化液と略記）の調製を行った。蒸留水 300 mL に雑穀粉 100 g を懸濁させ、ここに α -アミラーゼ 1.0 mL (1,700 U) を添加し、液温 95 °C で 1 時間酵素を反応させた。その後液温を 55 °C まで下げ、 β -アミラーゼ 0.5 mL (1,000 U)、プロテアーゼ 0.5 g (700 U) の順に添加した。これを 5 時間反応させた後、120 °C のオートクレーブ内に 30 分留置し、酵素を失活させた。その後 3,000 rpm で 10 分間遠心分離した上澄み液を採取し、それぞれの原液を糖化液 A とした。この時の糖度をポケット糖度計 APAL-J (AS-ONE (株)) を用い測定すると、それぞれの糖化液 A は、Brix 約 20 % であった。さらに砂糖の代替甘味料としての使用を検討するために、各糖化液 100 g をビーカーに入れ、セラミック板の上へのせ、Si センサーコンロ ((株) ハーマン) の中火で攪拌加熱しながら Brix40 % になるまで濃縮し、糖化液 B とした。

2-2-3. 測定方法

- 1) 雑穀粉および各糖化液の成分組成および総ポリフェノール量の測定

成分組成は総ポリフェノール量を（株）総合保険センターに測定依頼し、フォーリンデニス法により分析した。その他の一般成分に関しては（財）北陸保健衛生研究所へ測定依頼し、それぞれ日本食品標準成分表 2010 における一般成分の測定法³⁴⁾により測定を行った。すなわち、水分は常圧加熱乾燥法、タンパク質は改良ケルダール法、脂質はクロロホルム - メタノール改良抽出法、灰分は直接灰化法により測定し、炭水化物は差し引き法により算出した。

2) 糖組成の分析

2-2-2 で得られた各糖化液の糖組成はイオンクロマトグラフィー (DIONEX、ICS-3000) を用い、カラムは Carbo Pac PA1 (2×250 mm) を使用した。分析は A 溶液：超純水、B 溶液：250 mM 水酸化ナトリウム溶液、C 溶液：1 M 酢酸ナトリウム溶液を用い、A 溶液 40 % : B 溶液 60 % : C 溶液 0 % から A 溶液 0 % : B 溶液 60 % : C 溶液 40 % まで 30 分のリニアグラディエント溶出を行った。また流速は 0.25 mL/min とし、検出はパルスドアンペロメトリー検出器を用いた。分析項目は単糖類のグルコース、フルクトース、二糖類のスクロース、マルトース、オリゴ糖類のマルトトリオース、マルトテトラオース、マルトペンタオース、マルトヘキサオース、マルトヘプタオースの 9 種類の糖とし、それぞれの標準品をスタンダードとして測定に用いた。

3) 加熱濃縮時の温度変化測定

糖化液が Brix40 % に至るまでの温度変化を、4 点式データログ温度計 FUSO-309 ((株) FUSO) で測定した。

4) 色度測定

測色色差計（日本電色工業（株），ZE-2000）を用いた反射測定により各糖化液の明度 L^* 値、色度 a^* 、 b^* 値、および糖化液 A に対する糖化液 B の色差 Δa^* 、 Δb^* 、 ΔE^* 値を算出した。

5) 粘度測定

糖化液 A と B の粘度は、同様の方法では測定できなかった。そこで糖化液 A はオストワルド粘度計により相対粘度を測定し、糖化液 B については回転粘度計によりみかけの粘度を測定した。相対粘度は各糖化液と蒸留水をそれぞれオストワルド粘度計に 10 mL 注入し、一定距離を自然流下する時間を計測し、蒸留水の流下時間に対する各糖化液の流下時間の比を求めて算出した。みかけの粘度はコーンプレート型粘度計（東機産業（株）TVE30-L）を用いて算出した。測定条件は、コーンローター:R-U 1° 34'×R24、試料量:1.1 mL、回転速度 100~20 rpm とした。得られたデータは Tukey-Kramer 法による多重比較により群間の差の検定を行った。

6) タンパク質のみかけの分子量分布測定

各糖化液 A および B に含まれるタンパク質のみかけの分子量分布を、ゲル濾過クロマトグラフィーにより測定した。測定条件はポンプ（日立工業(株)製，L-6200）、カラムオーブン（日立工業(株)製，655A-52：50 °C）、ゲルろ過用分析カラム（Shodex Asahipak，GS-620）、溶離液 0.1 M リン酸緩衝液（pH 6.8）、流速 1 mL/min、試料注入量 20 μ L、検出 22 nm (UV 検出器(日立工業(株)製，L-4200)) とした。その際の各糖化液 A および B は 10 倍希釈して測定に供し

た。クロマトグラムの記録はデータ処理装置(日立工業(株)製, D-2500)を用い、分子量の標準物質としてはプルラン(Shodex Standard P-82)を用いた。試料のみかけの分子量は標準物質による校正曲線を用いて、得られたクロマトグラムから算出した。

7) 香気成分分析

各糖化液の香気成分はヘッドスペース吸着抽出(HSSE)法を用い、ツイスター吸着 80 °C/30min を行いガスクロマトグラフィー-マススペクトロメトリー(GC-MS)により分析した。質量分析にはGC-MSD(Agilent Technologies 社製, GC6890N, MSD5973inert)を使用した。MSは、イオン源温度 230 °C、四重極温度 150 °C、イオン化電圧 70.0 eV の条件で測定を行った。カラムはHP-INNOWAX(0.25 mm×30 m, 膜厚 0.25 μm)を用いた。カラム温度は40 から240 °Cまで 8 °C/min で昇温した。キャリアーガスはヘリウムを用い、流量 1.2 mL/min の条件で測定を行った。

8) 官能評価

2-2-2 に示した糖化液 B についての嗜好性を検討した。比較試料として、Brix40 %に調整したじろ飴を試料として追加し、6 試料の比較を行った。パネルは K 短期大学食物栄養学科 1 年生女子 31 名とし、各試料について評点法と順位法により嗜好型官能評価を行った。評点法および順位法ともに各糖化液の香り、色、味、舌触り、総合の 5 項目について評価を行った。評点法では各項目に、-2 (嫌い)、-1 (やや嫌い)、0 (普通)、1 (やや好き)、2 (好き) の 5 段階で点数をつけてもらった。官能評価については、ヘルシンキ宣言

の精神に則り、パネルに同意を得た後、実施をした。

得られた結果は二次元配置法により分散分析を行い、Tukey 法による多重比較により試料間の有意差検定を行った。順位法では好ましいものから順に順位をつけてもらい、Newell & MacFarlane の検定表を用いて検定し、評価を行った。

2-3. 結果および考察

2-3-1. 成分組成および糖組成の分析

各雑穀粉および糖化液 A の成分組成を **Table 2-1,2** に示す。粉の状態では一般成分値のうち脂質はキビおよびヒエの含量がやや多く、その他には雑穀間で大きな差はなかったが、ソバは他の雑穀より総ポリフェノール量が多かった。これを糖化处理した糖化液 A では、ソバおよび大麦糖化液は他の糖化液に比較し、タンパク質および総ポリフェノール量が多かった。加水をして調製する糖化液に含有するタンパク質は、主に各雑穀由来の水溶性タンパク質であると考えられる。アワ、キビおよびヒエは水不溶性のプロラミンが大部分³⁵⁾を占めているが、大麦はプロラミン、グルテリンの他、アルブミンを含んでいる³⁶⁾。また、ソバは水溶性のアルブミンおよび塩溶性のグロブリンが主体³⁷⁾であり、タンパク質の種類の違いにより、糖化液のタンパク質含量に差が生じたものと推察された。

ポリフェノール量は各雑穀粉由来の成分が溶出したと考えられる。ポリフェノール含量が多かった糖化液のうち大麦では熱水で溶出しやすいプロアントシアニジンなどが、糖化および酵素失活処理時に

糖化液中に溶出したと考えられる。また、ソバ糖化液の原材料であるダツタンソバには主要ポリフェノールのルチンが豊富に含まれていることが知られている³⁸⁾。ルチンも高温の水に溶出しやすいため、大麦と同様に糖化液中に溶出したことで他の糖化液に比較し、ポリフェノール含量が多かったと考えられる。しかし、糖化液調製時に一部のルチンが目視観察可能なほどの結晶を形成し³⁹⁾、遠心分離を行うことでこれらは除去されていると推察される

Table 2-1 Composition of cereal flours

(g/100g)

| | Foxtail millet | Common millet | Japanese barnyard millet | Tartary buckwheat | Barley |
|------------------|----------------|---------------|--------------------------|-------------------|--------|
| Moisture | 7.1 | 6.3 | 5.3 | 6.1 | 8.3 |
| Protein | 10.3 | 11.4 | 8.5 | 10.4 | 7.3 |
| Fat | 0.4 | 1.8 | 1.4 | 0.5 | 0.1 |
| Carbohydrate | 80.9 | 79.0 | 83.5 | 81.5 | 83.2 |
| Ash | 1.3 | 1.5 | 1.3 | 1.5 | 1.1 |
| Total polyphenol | 0.14 | 0.07 | 0.03 | 1.20 | 0.07 |

Table 2-2 Composition of saccharified cereal solution (sample : B)

(g/100g)

| | Foxtail millet | Common millet | Japanese barnyard millet | Tartary buckwheat | Barley |
|------------------|----------------|---------------|--------------------------|-------------------|--------|
| Moisture | 79.2 | 78.8 | 77.6 | 78.6 | 76.3 |
| Protein | 0.8 | 0.6 | 0.7 | 1.8 | 1.7 |
| Fat | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| Carbohydrate | 19.7 | 20.2 | 21.4 | 19.1 | 21.6 |
| Ash | 0.2 | 0.3 | 0.2 | 0.4 | 0.3 |
| Total polyphenol | 0.05 | 0.04 | 0.05 | 0.17 | 0.11 |

次に各糖化液の糖組成を **Table 2-3** に示した。各糖化液 A はいずれもマルトース主体の糖化液であり、さらにマルトオリゴ糖であるマルトトリオースが比較的多く含まれていた。各糖化液を加熱濃縮した糖化液 B も糖化液 A と同様に、マルトース、ついでマルトトリオースが多く含まれていた。また、糖化液 B は糖化液 A に比較しグルコース、フルクトース、マルトースの含有量が多かった。また、マルトトリオースはキビ以外で、マルトテトラオースではアワ以外で含有量が多かった。糖化液 B は加熱濃縮の際に主に水分の蒸発により全体量が減少するため、100 g 中に含まれる糖などの固形分が多くなると考えられる。糖化液 B は糖化液 A を約半量まで濃縮しているため、糖化液 B に含まれる固形量は糖化液 A の約 2 倍となると予測したが、含有量が減少した糖も存在し、増加した糖であっても増加率が異なっていた。特に、各糖化液 B のグルコースは糖化液 A の約 4.5~7.4 倍の量に増加していた。ソバ糖化液 A においては、グルコースが検出されなかったものの、糖化液 B では新たに検出された。糖の分解は酸性条件下で加熱を行うことで進行する。そこで加熱濃縮前の糖化液 A の pH を測定すると、いずれの糖化液も pH 5.4~5.6 の弱酸性であった。例えば、食酢やレモン汁の添加によるショ糖の加水分解（転化）では、pH はさらに低いために短時間で分解が進む⁴⁰⁾。本実験では、pH はそれよりも高いが、各糖化液 B への濃縮においては **Fig.2-1** に示すように 100 °C 付近の高温を 20~25 分維持する必要があり、長時間の加熱濃縮の際に二糖類およびオリゴ糖類の加水分解が緩やかに進行し単糖類が増加したと考えられた。また、

分析した糖化液 B の全糖量も糖化液の種類ごとに異なっており、その要因として、糖化液 A の全糖量の差、および分析した 9 種類の糖以外の糖類の存在などが推察された。さらに、タンパク質を有する糖化液においては、加熱濃縮過程における、アミノカルボニル反応への糖の利用⁴¹⁾により含有量が増加する可能性も考えられる。

加熱濃縮により増加したグルコースやフルクトースなどの単糖類はマルトースやマルトトリオースよりも甘味度が高い。よって加熱濃縮を行うことにより糖化液の甘味が増し、甘味料としての利用が期待できると考えた。しかし、各糖化液のグルコース、フルクトース、スクロース、マルトースの合計量は、分析した全糖量の 66~75 % と差があり、試料間で甘味度に差が生じていることが推察された。

Table 2-3 Saccharide composition of saccharified cereal solution.

(g/100g)

| | Foxtail millet | | Common millet | | Japanese barnyard millet | | Tartary buckwheat | | Barley | |
|---------------|----------------|-------|---------------|-------|--------------------------|-------|-------------------|-------|--------|-------|
| | A | B | A | B | A | B | A | B | A | B |
| glucose | 1.20 | 6.74 | 1.10 | 5.00 | 0.60 | 4.43 | ND | 3.77 | 0.60 | 3.21 |
| fructose | 0.10 | 0.49 | 0.00 | 0.22 | 0.10 | 0.15 | 0.00 | 0.30 | 0.00 | 0.21 |
| sucrose | 0.10 | ND | 0.20 | ND | ND | ND | ND | ND | 0.40 | 0.00 |
| maltose | 12.30 | 20.62 | 12.90 | 18.32 | 14.40 | 21.19 | 15.40 | 19.69 | 17.20 | 19.87 |
| maltotriose | 8.50 | 8.88 | 8.40 | 7.44 | 10.90 | 12.63 | 8.40 | 10.34 | 6.10 | 8.21 |
| maltotetraose | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.41 | 0.00 | 0.45 | 0.00 | 0.31 | 0.00 | 1.11 |
| maltopentaose | 0.20 | 0.11 | 0.10 | 0.12 | 0.50 | 0.33 | 0.10 | 0.16 | 0.30 | 0.28 |
| maltohexaose | ND | 0.33 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0.52 |
| maltoheptaose | 0.00 | ND | ND | ND | 0.00 | ND | 0.00 | ND | 0.00 | ND |

ND : not detected.

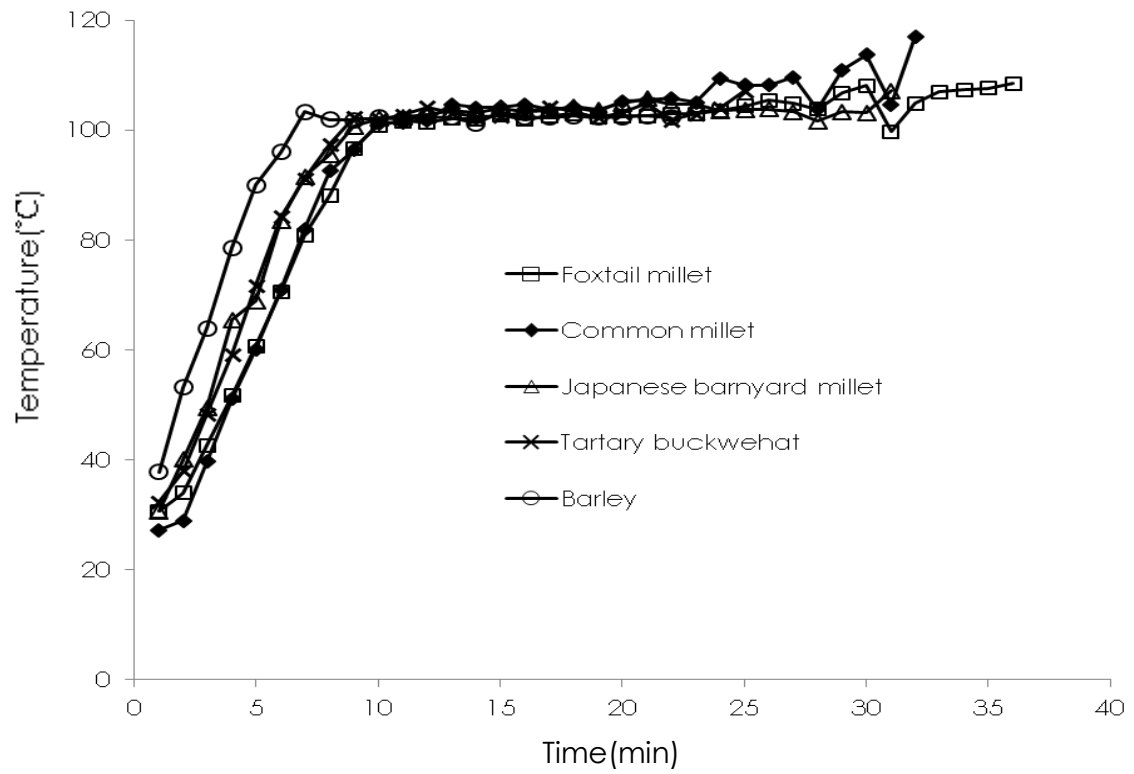


Fig.2-1 The temperature change of the heating concentrated process of saccharified solution.

2-3-2. 色度測定

各糖化液の色度測定の結果を **Table 2-4** に示した。各糖化液では共通して b^* 値が高くなり、黄度が強くなった。アワおよびキビ糖化液は共に、糖化液 A および B の L^* 値が高い傾向を示し、 a^* 値は無彩色の範囲であり、 b^* 値がプラスの値であることから、明るく、赤色を帯びない黄色の糖化液であった。特にアワおよびキビ糖化液は他の糖化液に比較し、糖化液 A に対する糖化液 B の ΔE^* 値が小さく、加熱濃縮による色調変化の小さい糖化液であった。ヒエ糖化液は Δb^* 値が大で、加熱濃縮により黄度が強くなるとともに L^* 値がやや低下する傾向を示した。大麦糖化液 B では Δa^* 値および Δb^* 値が大であり、 L^* 値の低下が顕著であった。大麦糖化液 A は b^* 値が高く黄度の強い糖化液であったが、糖化液 B では加熱によりさらに黄度を増し、赤色を帯びた暗褐色の糖化液になることが明らかとなった。各糖化液のうち、ソバ糖化液では加熱濃縮による L^* 値の低下と Δa^* 値が最も大きく、ソバ糖化液 B は赤度が強く暗い色調になった。花田らはアミノカルボニル反応による褐変により L 値の低下、 b 値の増大および a 値がマイナスからプラスへ転じたと報告⁴²⁾している。各糖化液は加熱濃縮により $L^* a^* b^*$ 値がこれと同様に変化しており、糖化液 A に対する糖化液 B の色差 ΔE^* 値は大麦 > ソバ > ヒエ > アワ > キビとなった。特に色差が大であるソバおよび大麦糖化液はタンパク質含量、還元糖（グルコース、フルクトース、マルトース）含量およびポリフェノール含量が他の 3 種の糖化液に比較し多く（**Table 2-2**）、アミノカルボニル反応とともにポリフェノールの加熱による

褐変⁴³⁾ や酸化および重合による変色⁴⁴⁾ が同時に進行することで、 L^* 値の顕著な低下、 Δa^* 値が大という共通の色調変化を発現することが示唆された

Table 2-4 The color difference of saccharified cereal solution.

| | Foxtail millet | | Common millet | | Japanese barnyard millet | | Tartary buckwheat | | Barley | |
|--------------|----------------|-------|---------------|-------|--------------------------|-------|-------------------|-------|--------|-------|
| | A | B | A | B | A | B | A | B | A | B |
| L^* | 62.42 | 60.00 | 68.47 | 64.23 | 60.03 | 51.99 | 49.95 | 25.24 | 62.97 | 44.87 |
| a^* | -2.30 | -0.88 | -1.37 | -1.87 | -1.85 | 1.53 | 0.40 | 17.76 | -1.48 | 9.07 |
| Δa^* | — | 1.42 | — | -0.50 | — | 3.38 | — | 17.36 | — | 10.55 |
| b^* | 21.40 | 33.02 | 8.49 | 17.30 | 15.96 | 38.67 | 34.71 | 42.77 | 22.66 | 51.38 |
| Δb^* | — | 11.63 | — | 8.81 | — | 22.71 | — | 8.06 | — | 28.73 |
| ΔE^* | — | 12.28 | — | 9.79 | — | 24.33 | — | 31.25 | — | 35.55 |

2-3-3. 糖化液の粘度測定

糖化液 A の相対粘度はソバ糖化液の値が最も高く (2.71)、次いで大麦糖化液 (2.07) となった。これら 2 種の糖化液は、他の糖化液に比べて有意 ($p < 0.01$) に相対粘度が高かった。その他の糖化液の相対粘度は、ヒエ 1.80、キビ 1.78、アワ 1.73 であった。また、糖化液 B については各糖化液のみかけの粘度を測定し、**Fig.2-2** に示した。糖化液 A で粘度が高かったソバ糖化液は糖化液 B においてもみかけの粘度が他の試料に比べて極めて高く、次いでヒエ糖化液 > キビ糖化液、アワ糖化液 > 大麦糖化液の順となり、有意 ($p < 0.05$) に異なっていた。

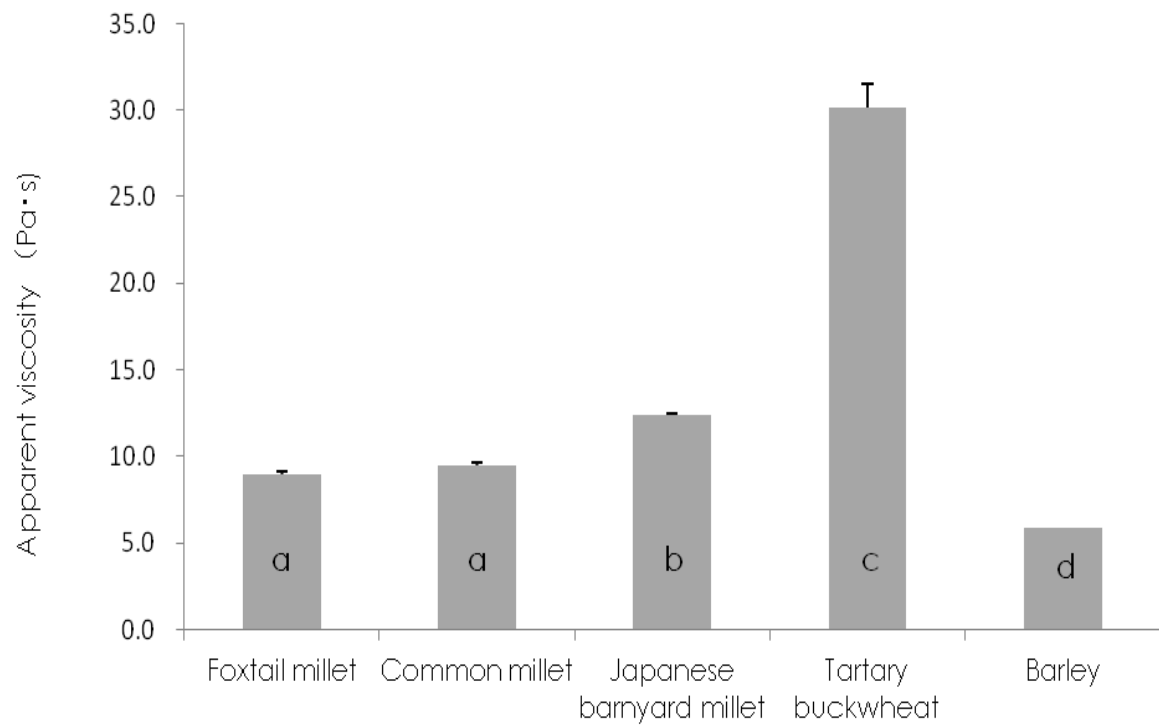


Fig.2-2 The apparent viscosity of saccharified.

There were significant differences at $p < 0.05$ between different alphabets.

1 にも述べたように、各雑穀にはタンパク質が含まれており、糖化液調製時において、水溶性のタンパク質が溶出していると考えられる。河村ら⁴⁵⁾は乳清タンパク質ゾルを高温加熱することでタンパク質が高分子化し、それに伴い粘度が上昇することを報告している。本研究においても、100 °C付近で 20~25 分間の加熱濃縮が必要であり (Fig.2-1)、タンパク質間の重合などによる高分子化も予測される。そこで各糖化液 A および B に含有する水溶性タンパク質の分子量分布と粘性との関連について検討するために、各糖化液 A および B に含まれる、タンパク質のみかけの分子量分布をゲル濾過クロマトグラフィーにより測定した。Table 2-5-1,2 には、各糖化液で同様に検出されたピークの総エリア値およびそれに対する各ピークエリア値の割合 (%) を示した。また、各ピークエリア値と相対粘度およびみかけの粘度との相関係数を回帰分析により求め、併せて表に示した。糖化液 A ではみかけの分子量が 50 kDa および 23 kDa のピークエリア値と相対粘度に有意な正の相関が認められた。しかし糖化液 A はいずれも 17 kDa のタンパク質画分が主体 (60~72 %) で、割合は若干異なるが 23 kDa と 20 kDa のタンパク質画分が 26~36 % 含まれており、高分子画分の含有割合は少なかった。糖化液 A は、各糖化液の差が目視では捉えにくいほど粘度が低く、タンパク質含量 (Table 2-2) も少ないことから、高分子画分と粘度に有意な相関は認められるものの、特定の分子量のタンパク質含量の影響は現れにくいと考えられた。糖化液 B では、検出されたピークの総エリア値が糖化液 A より増加しており、タンパク質含量が加熱濃縮により増

加したことが明らかとなった。また、各糖化液に含まれるタンパク質の主成分と思われる 17 kDa のタンパク質画分の割合が減少し、20 kDa および 23 kDa のタンパク質画分の割合はいずれも増加していた。みかけの粘度が最も高かったソバ糖化液 B は、タンパク質含量（総エリア値）および、20 kDa 以上のタンパク質画分の割合が最も多かった（約 48 %）。一方、10 kDa 以下のタンパク質画分の割合は減少しており、加熱濃縮によってタンパク質が高分子化し、これが高い粘度を発現する要因となったと考えられた。みかけの粘度が 8.7～12.4 Pa·s のアワ、キビおよびヒエ糖化液 B のタンパク質のみかけの分子量分布は類似していた。これら 3 種の糖化液は、20 kDa 以上のタンパク質画分が増加したが 10 kDa 以下のタンパク質画分も増加していた。みかけの粘度が最も低かった大麦糖化液 B ではタンパク質含量（総エリア値）は多いが 50 kDa のタンパク質画分は非常に少なかった。50 kDa のピークエリア値と粘度との相関は極めて高い ($r=0.97$) ことから、50 kDa のタンパク質画分含量は粘度が低くなる主要因と考えられた。さらに、20 kDa 以上のタンパク質の割合が各糖化液中で最も少なく（約 34 %）、10 kDa 以下のタンパク質画分の割合が最も多かった（約 15 %）ことも粘度が低くなった要因として考えられた。

Table 2-5-1 The molecular weight distribution of proteins in saccharified solution. (Sample A)

| | Total area value | 50kDa(%) | 23kDa(%) | 20kDa(%) | 17kDa(%) | 10kDa(%) | 5kDa(%) |
|--------------------------------|------------------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|
| Foxtail millet | 14679983 | 0.01 | 16.43 | 18.14 | 62.61 | 0.69 | 2.11 |
| Common millet | 6234846 | 0.06 | 20.69 | 14.01 | 60.90 | 2.58 | 1.76 |
| Japanese barnyard millet | 7211438 | 0.05 | 17.75 | 9.39 | 67.02 | 1.79 | 4.01 |
| Tartary buckwheat | 28466603 | 0.05 | 25.90 | 10.54 | 60.95 | 0.38 | 2.18 |
| Barley | 22484393 | 0.01 | 8.79 | 17.39 | 72.11 | 0.35 | 1.34 |
| correlation coefficients * (r) | | 0.92 | 0.94 | 0.50 | 0.80 | 0.34 | 0.88 |
| significant difference * (p) | | 0.03 | 0.02 | 0.39 | 0.11 | 0.58 | 0.05 |

The ratio of each peak area to total area.

*The value showed a correlation and significant difference between each peak area and apparent viscosity.

Table 2-5-2 The molecular weight distribution of protein in saccharified solution. (Sample B)

| | Total area value | 50kDa(%) | 23kDa(%) | 20kDa(%) | 17kDa(%) | 10kDa(%) | 5kDa(%) |
|---|------------------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|
| Foxtail millet | 25506625 | 0.02 | 18.75 | 18.77 | 51.49 | 1.32 | 9.66 |
| Common millet | 18007481 | 0.07 | 22.62 | 16.45 | 46.45 | 1.95 | 12.45 |
| Japanese barnyard millet | 15406222 | 0.10 | 20.95 | 18.82 | 47.40 | 0.24 | 12.48 |
| Tartary buckwheat | 54343666 | 0.07 | 30.81 | 16.74 | 50.30 | 0.08 | 1.99 |
| Barley | 36649857 | 0.00 | 15.63 | 18.41 | 50.99 | 0.49 | 14.47 |
| correlation coefficients * (<i>r</i>) | | 0.97 | 0.92 | 0.65 | 0.69 | 0.59 | 0.70 |
| significant difference * (<i>p</i>) | | 0.01 | 0.03 | 0.23 | 0.19 | 0.29 | 0.19 |

The ratio of each peak area to total area.

*The value showed a correlation and significant difference between each peak area and apparent viscosity.

2-3-4. 香気成分分析

糖化液を甘味料として利用する場合、これらが有する香りは調理品の嗜好性に影響する重要な因子となる。そこで各糖化液 A および B の香りの特性を比較するため香気成分の分析により、成分組成を比較した (Table 2-6)。全ての糖化液に共通して、アルデヒド類の香気成分が多く検出された。いずれの糖化液においても、麦芽臭やカラメル臭を放つ 2-メチルブタナールおよび 3-メチルブタナールが多く検出されており、焼き芋様の香りを感じた。また、ヘキサナール、オクタナールおよびノナナールは穀物由来の香気成分であり、ソバ粉の特有香としても知られている⁴⁶⁾。各成分で閾値が違うため、面積値では特定の香りが強いとは断定できないが、大麦糖化液では糖化液 A および B 共に、アルデヒド類の 3-メチルブタナール(麦芽臭)、フルフラール (焦げ臭)、ベンズアルデヒド(アーモンド臭)の他、アルコール類の 2-フランメタノール(甘い香り)が他の糖化液に比べて多く検出された。3-メチルブタナール、フルフラールは大麦の焙煎香としても知られており⁴⁷⁾、大麦糖化液の香りの特徴づけているものと考えられた。ベンズアルデヒドおよび 2-フランメタノールについては、ソバ糖化液 A および B でも比較的多く検出されていた。その他にオレンジピール様のデカナールはヒエ糖化液 B において多く検出された。また、各糖化液のうち、糖化液 A で検出した香気成分の種類が最も多いものはアワの 31 種であった。その他の糖化液もそれぞれに異なる香気成分を含む 20~26 種の成分により香りを構成していた。しかし加熱濃縮により、検出された香気成分の面積値が

増減するだけでなく、組成香気成分の種類が減少する傾向が見られ、糖化液 A と糖化液 B では香りの構成が変化することが示唆された。

2-3-5. 官能評価

各糖化液の官能評価のうち評点法の結果を **Fig.2-3** に、順位法の結果を **Fig.2-4** に示す。評点法の結果の香りの項目ではソバ、ヒエおよび大麦糖化液が負の評価となった。香気成分は、濃度が増すと不快な香りとして感じられる。ソバ糖化液は 2-フランメタノールが多く検出し、ヒエ糖化液ではデカナールが多く検出しており、一部の成分濃度の上昇が、香りの嗜好性を低下させる要因として推察される。また、金子ら⁴⁸⁾は、本研究でも大麦糖化液で多く検出されたアルデヒド類のヘキサナールが、炊飯大麦の好ましくない香気成分と推察していることから、これら 3 種の糖化液は好まれなかったと考えられる。一方、アワおよびキビ糖化液は、他の 3 種のような特徴が見られず、バランスのとれた香りとなり、正の評価となったと考えられた。色の項目ではキビ糖化液が正の評価となり、ソバおよび大麦糖化液の評価が低かった。**Table 2-4** に示す通り、キビ糖化液は明度が高く色の薄い糖化液であったが、ソバおよび大麦糖化液は暗い色調の赤褐色の糖化液であったことから、色の薄い糖化液が好まれ、色の濃い糖化液は好まれにくいと考えられる。味の項目では、各糖化液の評価は一様に低いものの、アワ、キビおよびヒエ糖化液は各糖化液の中では正の評価に近い値が得られた。

Table 2-6 Flavor component of saccharified cereal solution. ($\times 10^6$)

| | Foxtail millet | | Common millet | | Japanese barnyard millet | | Tartary buckwheat | | Barley | |
|-----------------------------------|----------------|------|---------------|------|--------------------------|------|-------------------|------|--------|-------|
| | A | B | A | B | A | B | A | B | A | B |
| Acids | | | | | | | | | | |
| Acetic acid | 0.35 | 0.27 | 0.21 | 0.36 | 0.24 | 0.59 | 0.27 | 0.33 | 0.26 | 0.21 |
| Formic acid | 0.09 | 0.19 | ND | 0.35 | ND | 0.11 | ND | 0.30 | ND | ND |
| Alcohols | | | | | | | | | | |
| Ethanol | 3.05 | 0.50 | 1.78 | 0.63 | 1.86 | 0.67 | 1.48 | 0.64 | 1.79 | 0.53 |
| 1-Pentanol | 0.17 | ND | 0.14 | ND | 0.17 | ND | 0.27 | ND | 0.18 | ND |
| 1-Hexanol | 1.37 | ND | 0.15 | ND | 0.53 | ND | 0.15 | ND | 0.13 | ND |
| 2-ethyl-1-Hexanol | 0.18 | 0.10 | 0.46 | 0.16 | 0.33 | 0.28 | 0.43 | 0.18 | 0.29 | 0.14 |
| 2-Furanmethanol | 0.29 | 0.32 | 0.20 | 0.46 | 0.19 | 0.37 | 0.94 | 1.21 | 0.51 | 0.59 |
| 3-methyl-1-Butanol | 0.46 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| 3-Heptadecanol | 0.19 | 0.12 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Trimethylsilanol | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0.27 | ND |
| Isotridecanol | 0.16 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Aldehydes | | | | | | | | | | |
| 2-methylpropanal | 1.11 | 1.32 | 0.69 | 1.23 | 1.69 | 0.63 | 1.65 | 1.35 | 2.09 | 1.44 |
| 2-methylButanal | 2.36 | 3.01 | 2.16 | 2.95 | 3.56 | 1.87 | 4.51 | 3.43 | 6.28 | 3.28 |
| 3-methylButanal | 6.77 | 8.19 | 5.04 | 8.79 | 8.49 | 5.07 | 6.56 | 8.56 | 18.68 | 12.69 |
| Hexanal | 2.03 | 0.58 | 1.25 | 0.32 | 2.02 | 0.52 | 0.72 | 0.39 | 3.05 | 1.59 |
| Heptanal | 0.57 | 0.19 | 0.15 | 0.15 | 0.31 | 0.18 | 0.17 | 0.15 | 0.37 | 0.15 |
| Octanal | 0.88 | ND | 0.15 | 0.25 | 0.18 | 0.64 | 0.19 | 0.24 | 0.27 | 0.23 |
| (E)-2-Heptenal | 0.34 | 0.24 | ND | ND | ND | 0.19 | 0.33 | 0.23 | 0.41 | 0.26 |
| Nonanal | 0.89 | 1.05 | 0.45 | 0.76 | 0.51 | 1.22 | 0.55 | 0.57 | 0.63 | 0.56 |
| 3-(methylthio)propanal | 0.18 | 0.16 | ND | 0.25 | ND | 0.19 | ND | 0.28 | 0.52 | 0.34 |
| Furfural | 0.43 | 0.24 | 0.41 | 0.57 | 0.34 | 0.34 | 0.35 | 0.44 | 12.59 | 6.50 |
| Decanal | 1.04 | 1.05 | 0.86 | 1.34 | 0.66 | 3.23 | 0.57 | 0.80 | 0.88 | 0.67 |
| Benzaldehyde | 0.27 | 0.24 | 0.74 | 0.17 | 0.39 | 0.25 | 0.56 | 0.41 | 1.39 | 0.63 |
| Benzeneacetaldehyde | 0.80 | 1.00 | ND | 0.86 | 0.17 | 0.79 | 0.38 | 1.09 | 0.57 | 2.01 |
| (E)-2-Octenal | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0.29 | 0.14 |
| 2-Nonenal | 0.09 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0.18 | 0.14 |
| Pyrazines | | | | | | | | | | |
| Pyrazine | ND | ND | ND | 0.32 | 0.08 | ND | 0.16 | ND | ND | ND |
| 1-methylethenylpyrazine | 0.49 | 0.46 | 0.26 | 0.48 | 0.37 | 0.40 | 0.27 | ND | 0.38 | ND |
| Ketones | | | | | | | | | | |
| 2-Heptanone | ND | ND | 0.47 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| 2-Octanone | 0.27 | 0.19 | 0.09 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| 2-Undecanone | ND | ND | ND | ND | 0.24 | 0.19 | ND | ND | ND | ND |
| Others | | | | | | | | | | |
| 2-pentyl Furan | 0.86 | 0.49 | ND | ND | 0.87 | 0.57 | 0.43 | 0.24 | 1.16 | 0.82 |
| 1,3-dichlorobenzene | 0.27 | ND | 0.28 | ND | 0.42 | 0.10 | 0.43 | 0.09 | 0.35 | ND |
| 3-ethyl-2-methyl-1,3-Hexadiene | 0.23 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| 1,4-bis(1,1-dimethylethyl-Benzene | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0.35 | 0.15 |
| 2-methyl-Hex-2-yn-4-one | 0.29 | 0.12 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| 4(3H)-Pyrimidinone | 0.18 | 0.45 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |

ND : not detected.

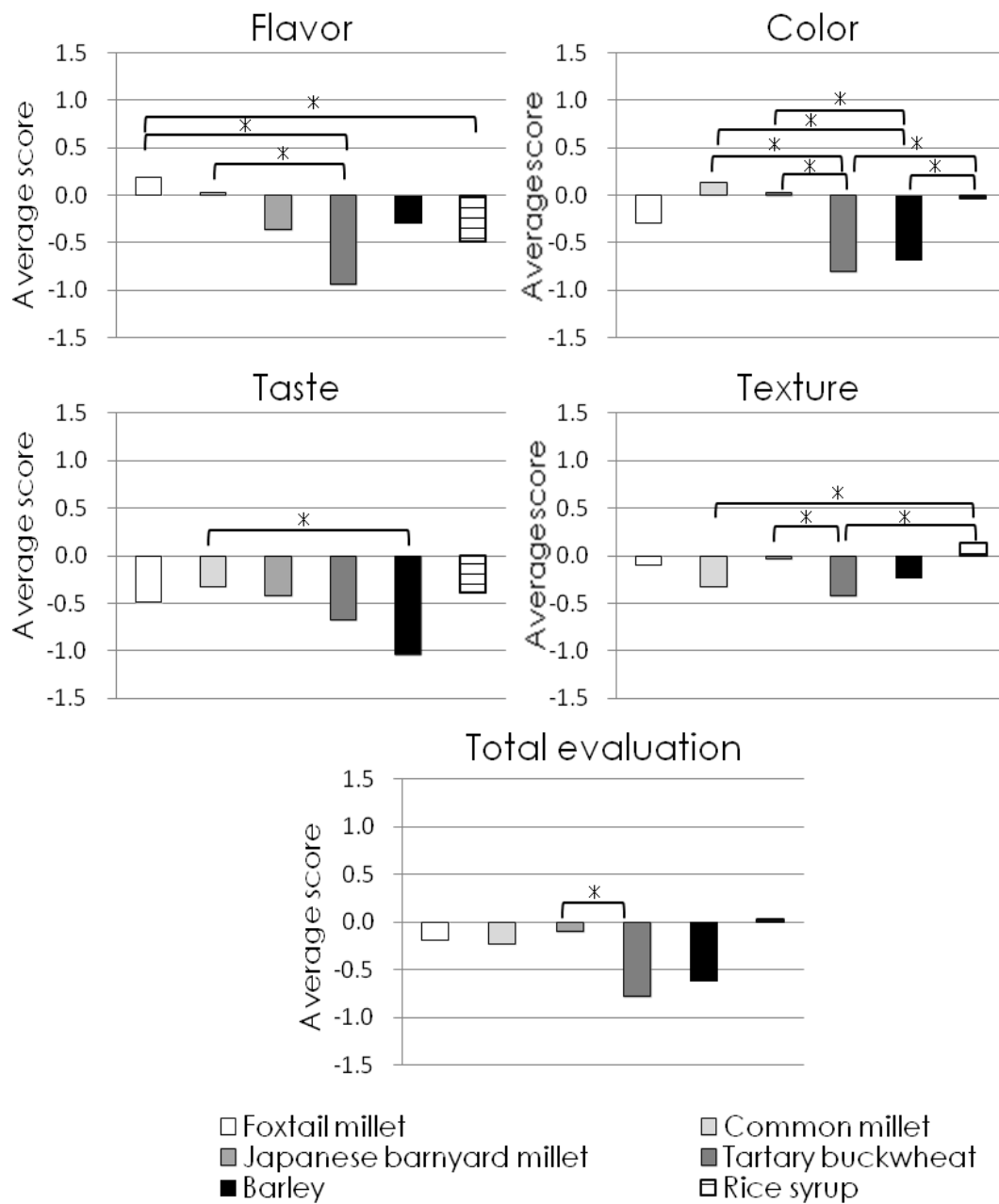


Fig.2-3 Sensory evaluation by scoring method.
 n = 31, Significant difference at $p < 0.05$ (*)

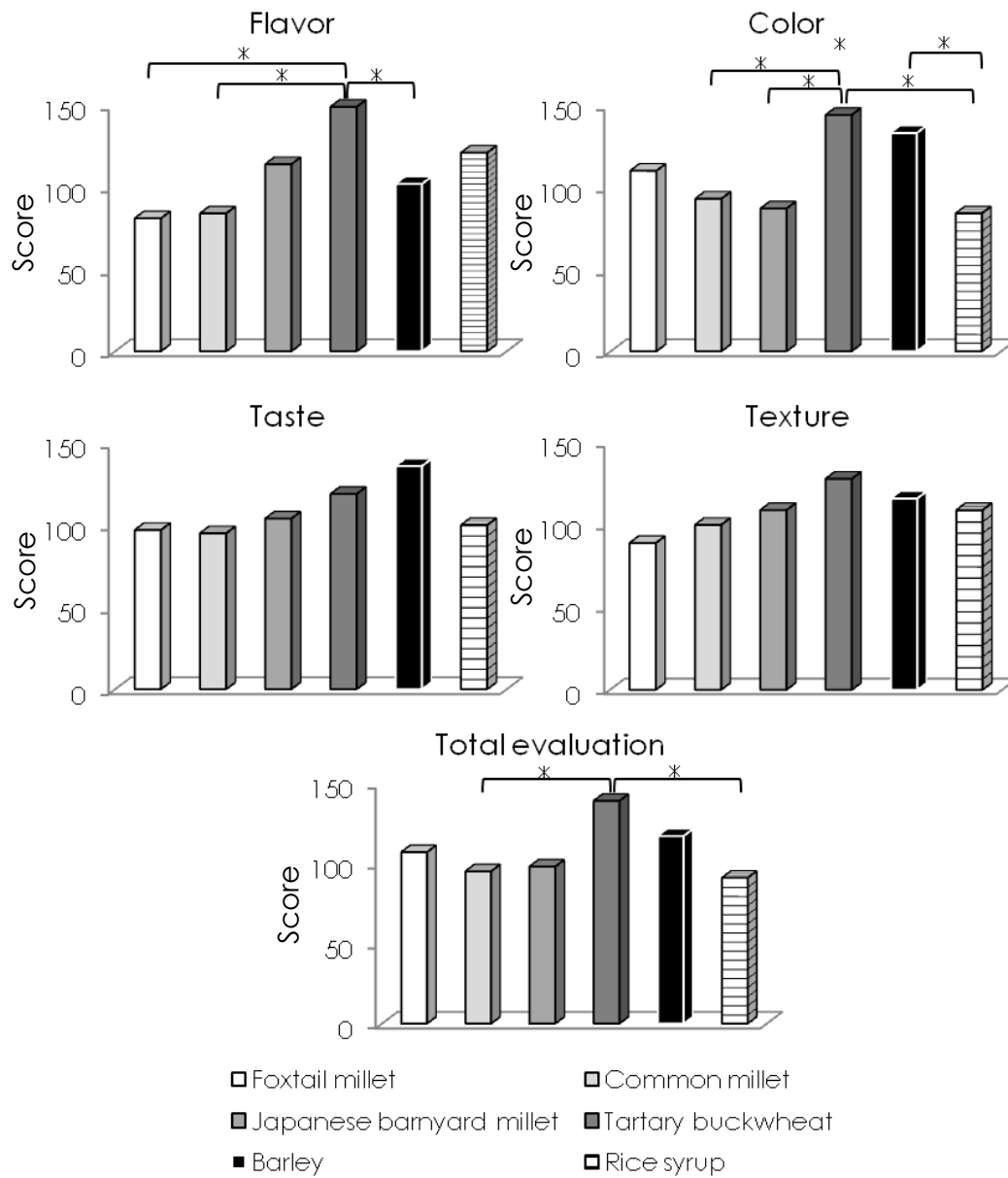


Fig.2-4 Sensory evaluation by ranking method.

n = 31, Significant difference at $p < 0.05$ (*)

ソバおよび大麦糖化液は他の糖化液に比較しポリフェノール含量が多く、このポリフェノール由来の苦味やえぐ味が低評価の要因となったと考えられる。舌触りでは市販品であるじろ飴糖化液の値が高かった。各糖化液は調製時に遠心分離を行い、その上澄み液を採取したものであり、濾過を行っていない。そのため各糖化液は口内でざらつきを感じることで舌触りの評価の低さにつながったと考えられた。特にソバ糖化液では調製時に結晶化したルチンのうち、一部の微細な結晶が遠心分離されずに残存していることが推察される。ルチンは時間の経過とともに結晶化が進行することが報告⁴⁹⁾されており、糖化液の保存中に大きくなった結晶がざらつきの一因となることが考えられる。ソバ糖化液は香り、色、舌触りの項目で評価が低いため、総合評価でも低い結果となったと推測される。

順位法の結果では、香り、色、味、舌触りおよび総合評価の全ての項目で評点法と同様の傾向を示していた。これら官能評価の結果より、アワ、キビおよびヒエ糖化液は各項目で相対的に評価が高い傾向であった。特に甘味料として調理に利用する際に必要な甘味成分としてグルコースやフルクトースが多いこと、さらに糖化液の色が薄く食材や料理の色彩に影響を与えないという点において、これら3種の糖化液は調理における利用が期待できると考えられる。ソバおよび大麦糖化液については色、味の項目での評価が低かったが、ソバおよび大麦糖化液には他の3種の糖化液に比較し抗酸化能などの機能性を有するポリフェノールが多く含まれている³⁸⁾ため、調理に利用することで食事の抗酸化能を高めるなどの期待ができると考えられる。よって、これらの糖化液は醤油などを添加し、色濃く仕

上げるような煮物や、茶まんじゅうなどの糖化液自体の色を活かすことのできる料理に利用することでネガティブな特徴を補い、有効利用することが出来ると考えられる。

これら糖化液はマルトースおよびマルトトリオースが多く含まれているという点で類似した糖組成ではあるが、色調、香りおよび粘度は一様ではなくそれぞれ異なる特徴があることが明らかとなった。また、加熱濃縮によりマルトースに比べ甘味度の高いグルコースおよびフルクトースが増加したことは、代替甘味料としての利用が期待できる結果であった。さらに、糖化液に多く含まれるマルトースやマルトトリオースは甘味度が低いものの保湿性に優れており、デンプンの老化の遅延効果が期待⁵⁰⁾できる。本実験では、官能評価のパネルを10代女性としたが、年代による嗜好性の差は、評価への影響が大である。今後は年代別に官能評価を行ない、糖化液の嗜好性を検討するとともに色、香りなどの基礎特性を考慮し、それぞれの糖化液に適した利用法を追求する必要がある。

要約

雑穀の新たな利用例として 5 種の雑穀を用いて糖化液を調製した。その糖化液の基礎特性として、糖組成、色度測定、粘度、香気成分の分析および官能評価を行った結果、以下の知見が得られた。

1. 調製した各糖化液の原液である糖化液 A および Brix 40%まで加熱濃縮をおこなった糖化液 B は、ともにマルトース主体の糖化液で、マルトオリゴ糖のマルトトリオースも多く含まれていた。また、各糖化液 B は A に比較し、グルコースおよびフルクトース含量が増加していた。

2. アワおよびキビ糖化液は、明るい色調の黄色の糖化液であった。大麦およびヒエ糖化液は、加熱濃縮により黄度が強くなる傾向を示し、大麦糖化液では、赤度も高くなることが明らかとなった。また大麦に加えてソバ糖化液 A、B の L^* 値の差が大きく加熱により暗褐色が強くなった。

3. 糖化液 A では相対粘度と分子量 50 kD および 23 kDa の高分子画分タンパク質との間に相関が認められた。しかし糖化液 A はタンパク質含量が少ないことに加え、その分子量分布は 17 kDa のタンパク質画分が主であり、高分子画分の含有割合は少なかったことから、特定の分子量のタンパク質含量は粘度に影響を与えにくいと推察された。

4. 各糖化液 B は加熱濃縮によりタンパク質が高分子化することが明らかとなった。また、各糖化液に含まれるタンパク質の主成分と思われる 17 kDa のタンパク質画分の割合が減少し、20 kDa および 23 kDa のタンパク質画分が増加した。

5. みかけの粘度が最も高かったソバ糖化液 B は、加熱濃縮によってタンパク質が高分子化し、これが高い粘度を発現する要因となったと考えられた。みかけの粘度が最も低かった大麦糖化液 B ではタンパク質含量(総エリア値)は多いが、粘度との相関が高い($r=0.97$) 50 kDa のタンパク質画分が非常に少なく、10 kDa 以下のタンパク質画分の割合が最も多かった(約 15%) ことなどが粘度が低くなった要因として考えられた。

6. 各糖化液 B の香気成分にはアルデヒド類の 2-メチルブタナールおよび 3-メチルブタノールが多く含まれ、ヘキサナール、オクタナールおよびノナナールなど穀物由来の香気成分も検出された。しかしいずれの糖化液も、加熱濃縮により香気成分の面積値の増減および種類の減少傾向がみられ、加熱により香りの構成が変化した。

7. 糖化液 B に関する官能評価の香りの項目では、特定の香気成分を他の糖化液より多く含むソバ、ヒエおよび大麦糖化液の評価が低かった。アワおよびキビ糖化液は他の 3 種の糖化液のような特徴がなかったことが正の評価の要因と考えられた。糖化液の色が薄いキビ糖化液では色の項目で正の評価となり、暗い色調を示したソバおよび大麦糖化液では評価が低かった。各糖化液は一様に味の評価が低く、特にポリフェノールを多く含むソバおよび大麦糖化液の評価が低くなった。

第3章 雑穀糖化液添加がパンの品質および嗜好特性に及ぼす影響

3-1. 緒言

わが国の雑穀栽培の歴史は縄文時代に始まり、その後、全国各地へと分布した。特に米の代替となり、栽培しやすいヒエ、アワ、キビなどの雑穀においては貴重な食糧であった⁵¹⁾と考えられている。近年の雑穀の国内生産量は1900年頃には約350,000ヘクタールであったが、それ以降は減少し、1995年には約200ヘクタール⁵²⁾となった。しかし、地産地消や伝統食を学ぶ食育の一環として雑穀を給食に取り入れる⁵³⁾地域が増加する他、健康食材としても注目が集まっている⁵⁴⁾。さらに雑穀は栽培にあたり優れた環境適応力があることから、水田の転作田を利用した生産も可能⁵⁵⁾である。その一例として、石川県では転作田での大麦の生産が行われており、大麦の生産量は増加傾向にある⁵⁶⁾。このように雑穀栽培は各地で低利用農地保全の役割も担っている。以上のような栄養学的および産業的背景もあり、石川県のみならず、日本における2002年の雑穀の栽培面積は355ヘクタール⁵³⁾となり、生産量増加の傾向を示している。

これに対して、雑穀の消費については、粒のまま白米と混合し雑穀米として食されるほか、小麦の代替品として粉状に製粉し、製菓・製パン・麺類などへ利用される以外の利用例が少ない。そこで我々は、利用用途の拡大を図るために5種類の雑穀（アワ、キビ、ヒエ、ダツタンソバ、大麦）の一次加工品として、これらの主成分であるデンプンを酵素糖化し、糖化液を製造することを試みた。既報ではこれらの雑穀糖化液は、製菓製造や酒類の醸造などの二次加工品製

造、および日常の調理においても砂糖の代替甘味料としての利用が期待できる基礎特性を有していることを報告した。特に、糖化液に豊富に含まれるマルトオリゴ糖は、デンプンの老化抑制効果が期待できることから、一定期間保存するような製菓・製パンへ利用することにより、品質が維持されると考えられる。そこで本実験では、これらを砂糖の代替として添加した食パンを調製し、その膨化性を含む外観評価とともに、レオロジー測定および老化測定により品質を評価した。さらに食パンの官能評価により嗜好性を調べた。その結果からパン製造への雑穀糖化液の利用適性を検討したので報告する。

3-2. 実験方法

3-2-1. 実験材料

1) 雑穀糖化液

試料の雑穀糖化液（以後、糖化液と略記）は既報⁵¹⁾に準じ調製した。すなわち、蒸留水 300 mL に雑穀粉（アワ、キビ、ヒエ、ダツタンソバ、大麦）100 g を分散させ、ここに α -アミラーゼ 1.0 mL (1,700 U) を添加し、液温 95 °C で 1 時間酵素を反応させた。その後液温を 55 °C まで下げ、 β -アミラーゼ 0.5 mL (1,000 U)、プロテアーゼ 0.5 g (700 U) の順に添加した。これを 5 時間反応させた後、120 °C のオートクレーブ内に 30 分留置し、酵素を失活させた。その後 3,000 rpm で 10 分間遠心分離した上澄み液を糖化液とした。調製後の各糖化液の重量は、アワ 251.8 g、キビ 253.3 g、ヒエ 305.2 g、ダツタンソバ 188.1 g、および大麦 292.1 g であるが、糖度 (Brix) はいずれも約 20 % であった。

2) 製パン用試料

小麦粉は日穀製粉（株）製のパン用強力粉（商品名：特つばさ）、ドライイースト（日清フーズ（株））、上白糖（日新製糖（株））、食塩、有塩バター（森永乳業（株））を用いた。

3) 米飴（市販米糖化液）

石川県金沢市には、主穀の米を原材料にして糖化させた伝統食品の米飴である、じろ飴（（株）俵屋；以後、米飴と略記）が市販されている。じろ飴は味にコクと深みができる、艶良く仕上がるなどの理由で、金沢では古くから煮物などに砂糖の代替甘味料として用いられている。本実験では、これを主穀の糖化液として雑穀糖化液と比較するために測定試料に加えた。なお、米飴の糖度は **Brix89.2 %** であった。

3-2-2. 試料調製

Table 3-1 に各食パンの材料配合を示した。基準試料は上白糖を添加した食パンとし、加水量については材料の換水値（換水値；上白糖：40%，バター：80%）を基に換水量を算出し、粉に対する加水率が約 86% となるように加水した。米飴および糖化液は基準食パン調製時に添加する砂糖溶液と同程度の **Brix12 %** となるよう水道水（pH 5.92）で希釈してから添加した。なお、この砂糖溶液の **Brix** 値は、添加する水に上白糖を溶解し、糖度計 APAL-J (AS-ONE (株)) により測定した。米飴および雑穀糖化液の糖組成および、それぞれの添加量あたりの各糖の含有量を **Table 3-2** に示す。各食パンの材料はすべてホームベーカリー（Panasonic, SD-BH104）に投入し、食パンコースで焼成した。

Table 3-1 Mixing ratio of bread with saccharified cereal solution*

| | | Control | Rice syrup | Foxtail millet | Common millet | Japanese barnyard millet | Tartary buckwheat | Barley |
|-----------------------|---|---------|------------|----------------|---------------|--------------------------|-------------------|--------|
| Sugar | g | 25 | — | — | — | — | — | — |
| Saccharified solution | g | — | 30 | 105 | 100 | 90 | 100 | 95 |
| Water | g | 188 | 170 | 95 | 100 | 110 | 100 | 105 |
| Strong wheat flour | g | | | | 250 | | | |
| Dry yeast | g | | | | 3 | | | |
| Salt | g | | Added each | | 2.5 | | | |
| Butter | g | | | | 20 | | | |

*Saccharified samples were added until it became equivalent to the Brix (%) of control.

Table 3-2 Saccharide composition of saccharified cereal solution.

| | Rice syrup | Foxtail millet | Common millet | Japanese barnyard millet | Tartary Buckwheat | Barley |
|---------------|------------|----------------|---------------|-----------------------------|----------------------|---------|
| addition | (g/30g) | (g/105g) | (g/100g) | (g/90g) | (g/100g) | (g/95g) |
| glucose | 0.00 | 1.26 | 1.10 | 0.54 | 0.00 | 0.57 |
| fructose | 0.00 | 0.11 | 0.00 | 0.09 | 0.00 | 0.00 |
| sucrose | 0.30 | 0.11 | 0.20 | 0.00 | 0.40 | 0.38 |
| maltose | 19.80 | 12.92 | 12.90 | 12.96 | 15.40 | 16.34 |
| maltotriose | 8.20 | 8.93 | 8.40 | 9.81 | 8.40 | 5.79 |
| maltotetraose | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| maltopentaose | 0.40 | 0.21 | 0.10 | 0.45 | 0.10 | 0.29 |
| maltohexaose | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| maltoheptaose | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Tortal | 28.70 | 23.54 | 22.70 | 23.85 | 24.30 | 23.37 |

*These date calculate it based on previous report.

3-2-3. 測定方法

1) クラムおよびクラストのすだちの観察

焼成後、室温で 1 時間放冷後の各食パンをデジタルカメラ (Panasonic DMC-FX37) により撮影し、切断面のすだちを観察した。

2) 気孔率の測定

各食パンの重量ならびに菜種置換法により体積を測定した。体積 (cm^3) は重量 (g) で除して比容積 (cm^3/g) を求めた。その比容積に 100 を乗じて気孔率を算出した。

3) 発酵試験

混ねつ後の生地をそれぞれ 30 g に分割し、225 mL 容量の試料ビンに投入した。本実験で使用したホームベーカリーの発酵温度と同様の 30 °C に設定した水槽内に試料ビンを留置し、これと接続したファーモグラフ (アトー (株) 製 AF-1100) により、300 分間のガス発生量を 5 分間隔で測定した。

4) 色度測定

色差計 (日本電色工業 (株), ZE-2000) により、各食パンのクラムおよびクラストの明度 L^* 値、色度 a^* 、 b^* 値、色差 ΔE^* 値を測定した。クラムおよびクラストの測定部位は全て同一箇所での測定を行った。すなわち、クラムについてはカットした食パンの中央部、クラストについては側面の中央部とした。クラムおよびクラストはそれぞれ 3 回ずつ測定し、その平均値を算出した。得られたデータについては Dunnet 法により基準食パンに対する各食パンの差を検定した。

5) 破断強度測定

レオメーター（(株)山電, RE2-3305B）を用いて、破断エネルギーを測定した。測定条件はプランジャー：くさび型（No.40）、測定歪率：100 %、測定速度：1 mm/s とした。測定試料の各食パンは室温で1時間放冷し、食パンカットガイドを用いてクラストとクラムをそれぞれ20 mmの厚さに切断後、30×30 mmの正方形に切り出した試料片（Fig. 3-1）を各測定に供した。なお、クラスト試料にはクラム部分も含まれる。7種類の食パンは3～6回焼成し、1斤の同一部位から4個の試料片を切り出した。すなわち、それぞれに12～24個の試料を測定してその平均値および標準偏差を求めた。さらに圧縮時に描かれた各試料の応力 - ひずみ曲線および微分波形から各食パンのかたさ分布を調べた。

6) 示差走査熱量測定（Differential Scanning Calorimetry,以下 DSC と称す）

2 に示した基準食パンおよび各糖化液添加食パンについて、焼成直後と3日間保存（室温22℃、湿度60%、72時間）した試料についてDSC測定を行い、食パンの老化特性を調べた。

焼成直後および72時間保存後の各食パンを薄く圧縮して6.8 mgの試料片となるよう切り出し、超純水6.8 mgとともにDSC用アルミニウムセルに充填後、アルミニウムシールで封入し、DSC測定用試料とした。リファレンスはアルミナ30 mgとし、DSC-60Plus（(株)島津製作所）を用い、上記測定用試料を10℃/minの温度上昇で100℃まで加熱した。この時に得られたDSC曲線より、糊化に伴う

吸熱量を算出した。得られた結果のうち、各試料の焼成直後と 72 時間保存後の比較については、t 検定、72 時間保存後試料における基準食パンと各糖化液添加食パンの比較には Dunnet 法を用いて差の検定を行った。

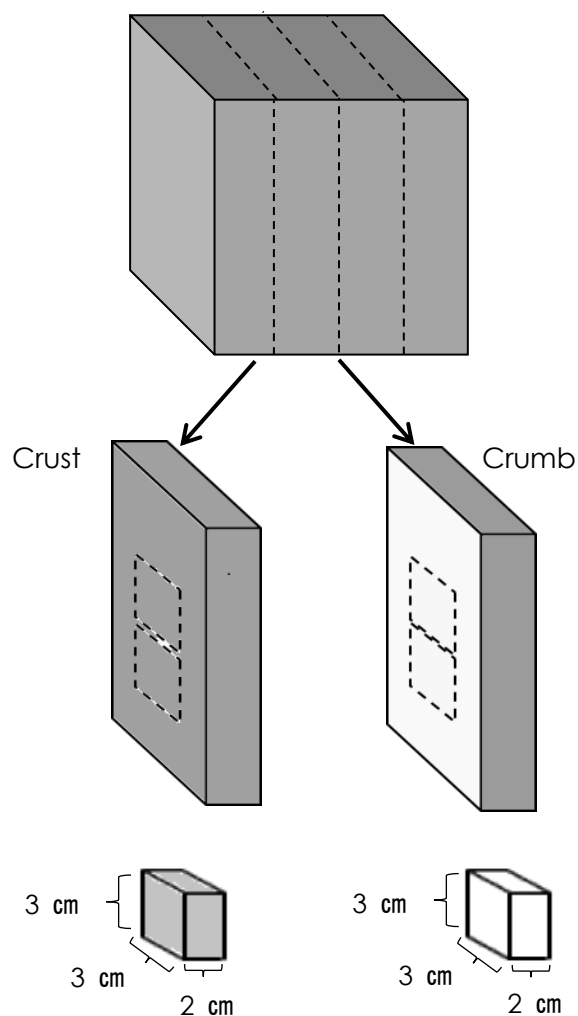


Fig.3-1. Picking method for test piece of rheology measurement.

7) 官能評価

基準食パンとの比較から米飴を除く各糖化液添加食パンの嗜好性を検討した。パネルは20～60代までの男女30名とし、各試料について評点法と嗜好意欲尺度により嗜好型官能評価を行った。評点法では色、香り、やわらかさ、しっとり感、総合の5項目について評価を行った。評点法では各項目に、-2（嫌い）、-1（やや嫌い）、0（普通）、1（やや好き）、2（好き）の5段階で点数をつけてもらった。嗜好意欲尺度では各試料に当てはまる項目の番号をつけてもらった。各項目は、1：最も好きな食品に入る、2：いつも食べたい、3：機会があればいつでも食べたい、4：好きだから時々食べたい、5：時には好きだと思ふこともある、6：たまたま手に入れば食べたくなる、7：ほかに何も無いときに食べる、8：もし強制されれば食べる、9：おそらく食べる気にならない、以上9項目とした。さらに、自由記述項目を設けた。なお官能評価についてはヘルシンキ宣言の精神に則り、パネルに同意を得た後、実施をした。

8) 統計処理

測色色差測定およびDSC測定以外の結果についてはTukey-Kramer法による多重比較により差の検定を行った。

3-3. 結果および考察

3-3-1. 各食パンの気孔率およびすだちの観察

日本では出来上がったパンの良否について外観、内相、食味および香りの諸条件を総合して評価しており、食パンの品質評価の採点基準は外観と内相を各5項目により採点⁵⁷⁾する。そのうち外観の体積の項目において気孔率450~500の食パンが高い評価となることが示されている⁵⁸⁾。本実験で各食パンの気孔率について測定した結果 (**Fig. 3-2**)、基準(上白糖添加)食パンの気孔率の値は他と比べて高く、 480 ± 5 であった。アワ・キビ・ヒエおよび大麦糖化液添加食パンは、それぞれ 460 ± 7 、 453 ± 14 、 446 ± 10 、 460 ± 7 であり、比較的良い膨らみとなった。一方、米飴およびソバ糖化液添加食パンでは気孔率400以下となり、他の食パンと比べて有意に膨らみが悪いことが明らかとなった。次に内相評価の項目であるすだちを写真観察した (**Fig. 3-3**)。すだちは、スライス面に均一に分散し、円よりも楕円または縦長が良いとされている⁵⁹⁾。気孔率の値が高い基準食パン(A)は、クラスト側から中央部にかけて均一に楕円や円の大きなすだちが見られた。基準食パンに比べて気孔率が低いものの良好とされる気孔率の範囲にある、アワ(C)、キビ(D)、ヒエ(E)では比較的円いすだちが存在していた。しかし大麦(G)ではクラスト側に楕円の大きなすだちと、中央部に小さなすだちが存在する不均質な構造であることが観察された。また全試料中で気孔率が有意に低い米飴添加食パン(B)では、全体にすだちが細かく、ソバ糖化液添加食パン(F)ではクラスト側のすだちがつぶれていた。

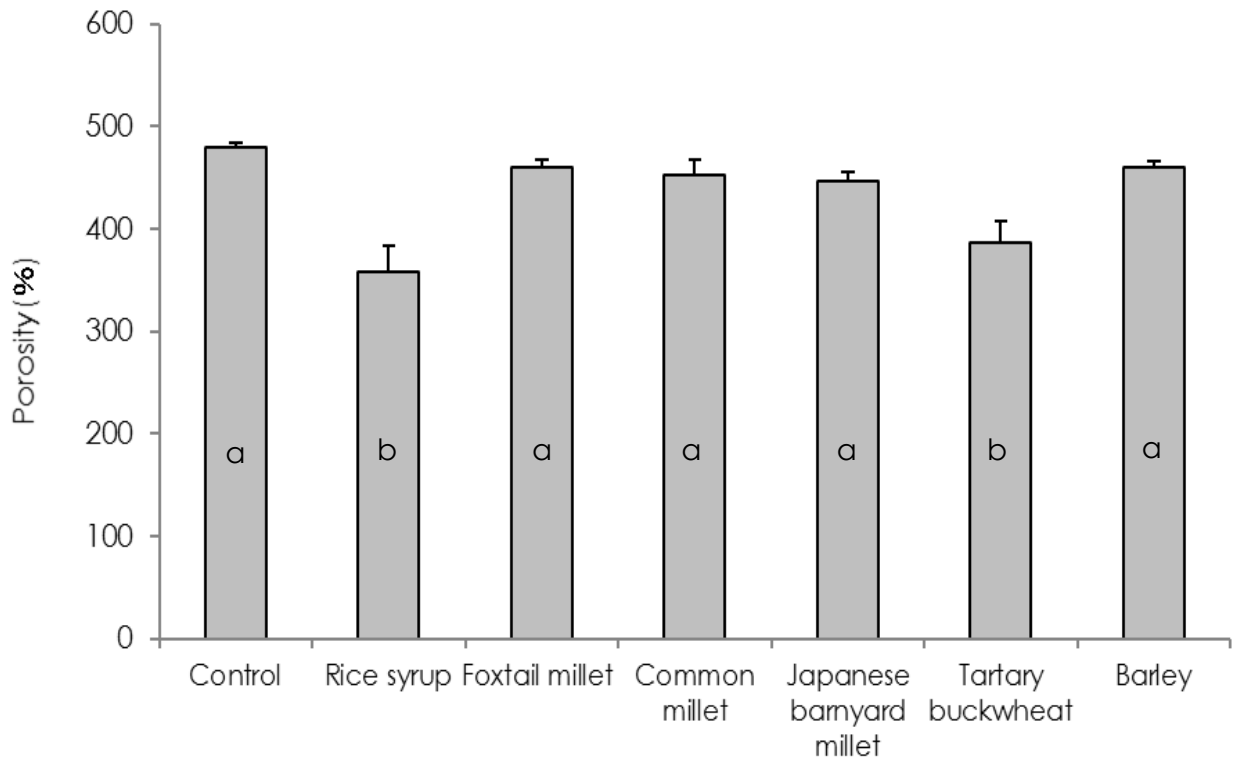


Fig.3-2. Porosity of the bread with saccharified cereal solution. There were significant differences at $p < 0.05$ between different alphabets. $n = 3\sim 6$.

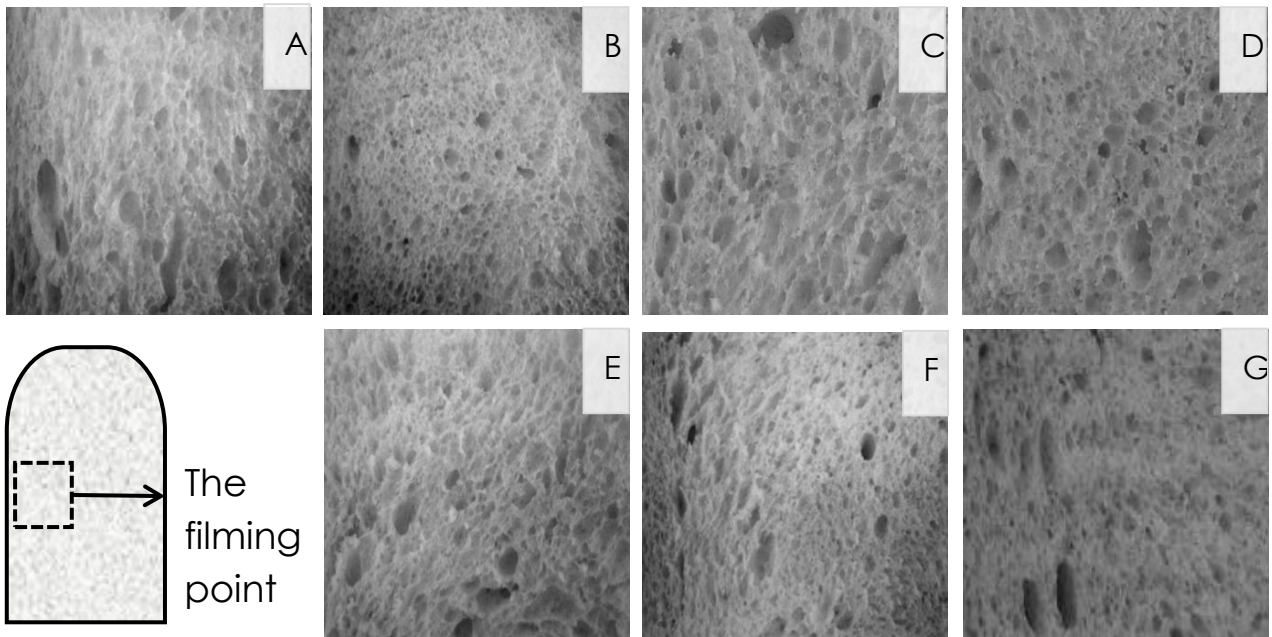


Fig.3-3. Interior dimension of bread with saccharified cereal solution.

A:Control

E:Japanese barnyard millet

B:Rice syrup

F:Tartary buckwheat

C:Foxtail millet

G:Barley

D:Common millet

3-3-2. 発酵試験

すだちはイースト発酵で発生した CO₂により生地が伸展し膨化する際に形成される。すなわち CO₂のガス発生量が多い程、大きなすだちが形成され、製品の膨化が良好であると予測し、各食パンのガス発生量をファーモグラフにより比較した (Table 3-3)。本実験で利用したホームベーカリーの発酵時間は 120 分である。そこで、各試料の発酵開始の 0~60 分と、60~120 分までのガス発生量を比較すると、60~120 分までのガス発生量において、基準試料とその他の試料において異なる傾向がみられた。基準試料は 60~120 分までのガス発生量が 0~60 分と比較して 20 cc 増加するが、米飴および糖化液添加試料の増加量は 6.9~9.9 cc の範囲内であった。

Table 3-3 Effect of addition of saccharified cereal solution on gas production.

| Time(min) | Control | Rice syrup | Foxtail millet | Common millet | (cc) | | |
|-----------|---------|---------------|-------------------|------------------|--------------------------------|----------------------|--------|
| | | | | | Japanese barnyard millet | Tartary buckwheat | Barley |
| 0-60 | 39.4 | 31.8 | 37.1 | 35.9 | 35.4 | 34.0 | 35.4 |
| 60-120 | 59.2 | 41.0 | 46.0 | 42.8 | 44.4 | 41.1 | 45.3 |
| 120-180 | 58.9 | 54.1 | 68.1 | 65.7 | 65.5 | 68.5 | 71.8 |
| 180-240 | 50.9 | 54.2 | 69.8 | 64.1 | 65.5 | 77.6 | 81.7 |
| 240-300 | 43.6 | 43.2 | 59.8 | 56.4 | 56.7 | 72.9 | 72.5 |
| Total | 251.9 | 224.1 | 280.7 | 264.8 | 267.4 | 294.0 | 306.6 |

These data showed average value.

イーストの発酵はグルコースやフルクトースなどの単糖を基質として促進するため、イーストに含まれる酵素および添加する糖の種類により発酵力に差が生じる。イースト中に含まれる酵素は主としてインベルターゼ、マルターゼである。本実験では加糖生地用のドライイーストを用いており、これに含まれる酵素はインベルターゼが主体⁶⁰⁾であるため、マルターゼ活性に比べインベルターゼ活性が強く、スクロースの分解が優位に進行する。よって、スクロースが主成分である上白糖を添加した基準試料は、インベルターゼによって分解された単糖を基質として利用することにより、0~120分までガス発生が安定し、膨化状態が良好となったと考えられた。一方、米飴および各糖化液には主にマルトースが含まれ、グルコース、フルクトース、スクロースも混在している (Table 3-2)。米飴およびソバ糖化液にはグルコース、フルクトースが含まれておらず、基質として利用出来る単糖は少量のスクロースから分解されるものしかない。分解され生成する単糖がスクロース量と同量と考えると、米飴およびソバ糖化液添加試料に含まれる単糖量は他の試料に比較し、少量であることが示唆される。アワ・キビ・ヒエおよび大麦糖化液には、グルコース、フルクトースが含まれており、さらにヒエ以外の糖化液にはスクロースも含まれるため、米飴およびソバ糖化液に比較し基質となる単糖が多い。これら4種は米飴およびソバ糖化液添加試料に比較しガス発生量および気孔率の値も高いことから、試料中の単糖量がガス発生量に差を生じさせた要因となると考えられた。しかし、米飴および各糖化液添加試料の単糖量は基準試料に比

較して少量であるため、60～120 分までのガス発生量が増加せず、基準試料との膨化状態に差が生じた要因と考えられる。さらに、120 分までのガス発生量と気孔率の相関関係では、強い正の相関 ($r = 0.756$, $p < 0.05$) が認められた。このことより、焼成開始までのガス発生量の違いが膨化の大小の相違を生じさせたと考えられた。またガスの発生はインベルターゼで分解されるスクロース、または基質となる単糖量により差が生じると推察された。

しかし、基準試料と同様に、米飴および各糖化液添加試料はいずれの試料も 125～300 分まで継続的にガスが発生していた。米飴および糖化液添加試料では 0～120 分までの間にインベルターゼ以外に、マルターゼによるマルトース分解によるグルコース生産も同時に進行していたと思われる。しかしマルターゼ活性が弱いため、発酵が緩慢に進行した結果、120 分以降のガス発生量が増加したと推察した。よって、300 分までのトータルガス発生量は、糖化液添加試料はいずれも基準試料に比べ多くなることから、発酵時間を長くする工夫により、体積を増加させることが期待できる。

3-3-3. 色度測定

各食パンの色度測定では (Table 3-4)、クラムでは基準食パンの L^* 値が有意に高く、目視でも差が認められるほど、色調が明るかった。色差 ΔE^* 値に示されるように各糖化液添加食パンでは、基準食パンに比べて、目立つ程の色の差異が認められた。そのうち、ソバおよび大麦糖化液添加食パンは、基準食パンに比べ b^* 値が高値であり黄度が強くなる傾向であった。これら 2 種の糖化液は前報で報告

したように、他の糖化液に比べ赤褐色で暗い色調の糖化液であった。このためソバおよび大麦糖化液を添加することによりクラムの色調に変化が生じたと考えられた。一方、基準食パンを除く各試料のクラストの a^* 、 b^* 値は有意に低く、目視でも焼き色が薄く、基準食パンとの色差 ΔE^* 値も大となった。各糖化液はマルトオリゴ糖が多く含まれている。これらはグルコースやショ糖などに比べ熱に安定であり、食パンの焼き色の要因であるメイラード反応を起こしにくく、着色しにくい性質がある⁶¹⁾。そのため、各糖化液添加食パンはクラストの焼き色が全体に薄くなったと考えられた。

Table 3-4 The color difference of bread crumb and crust

| | | Control | Rice syrup | Foxtail millet | Common millet | Japanese barnyard millet | Tartary buckwheat | Barley |
|-------|--------------|---------|------------|----------------|---------------|--------------------------|-------------------|--------|
| Crumb | L^* | 76.28 | 61.08* | 60.42* | 58.44* | 58.93* | 58.42* | 65.28* |
| | a^* | -2.98 | -2.07* | -2.16* | -1.94* | -2.37* | -3.18* | -1.34* |
| | b^* | 8.29 | 9.03* | 10.55* | 9.80* | 9.79* | 13.35* | 18.82* |
| | ΔE^* | 0.00 | 15.25 | 16.04 | 17.94 | 17.42 | 18.59 | 15.32 |
| Crust | L^* | 58.97 | 64.87* | 57.38 | 63.48* | 65.03* | 56.51 | 54.01* |
| | a^* | 11.97 | 3.92* | 5.18* | 4.14* | 4.24* | 5.34* | 5.21* |
| | b^* | 33.53 | 29.03* | 29.64* | 29.82* | 29.62* | 28.03* | 30.30* |
| | ΔE^* | 0.00 | 10.98 | 8.03 | 9.83 | 10.84 | 9.36 | 9.08 |

These data showed average value (n = 3).

There were significant differences at $p < 0.05$ (*) between control.

3-2-4. 破断特性

各食パンの破断エネルギーを **Fig. 3-4** に示す。クラムの破断エネルギーでは、米飴添加食パンの破断エネルギー値が有意に高く、その他の試料の値は同程度であった。米飴添加食パンは他の5種類の食パンに比べてすだちの目が密であり、生地がつまった状態となっているため、高い破断エネルギー値を示したと考えられ、実際に試食しても比較的歯応えを感じるパンであった。一方、クラストでは、基準食パンに比べて米飴、ソバおよび大麦糖化液添加食パンの値が有意に高かった。また、有意差はないが、アワ、キビおよびヒエ糖化液添加食パンの値も基準食パンより高い値となった。

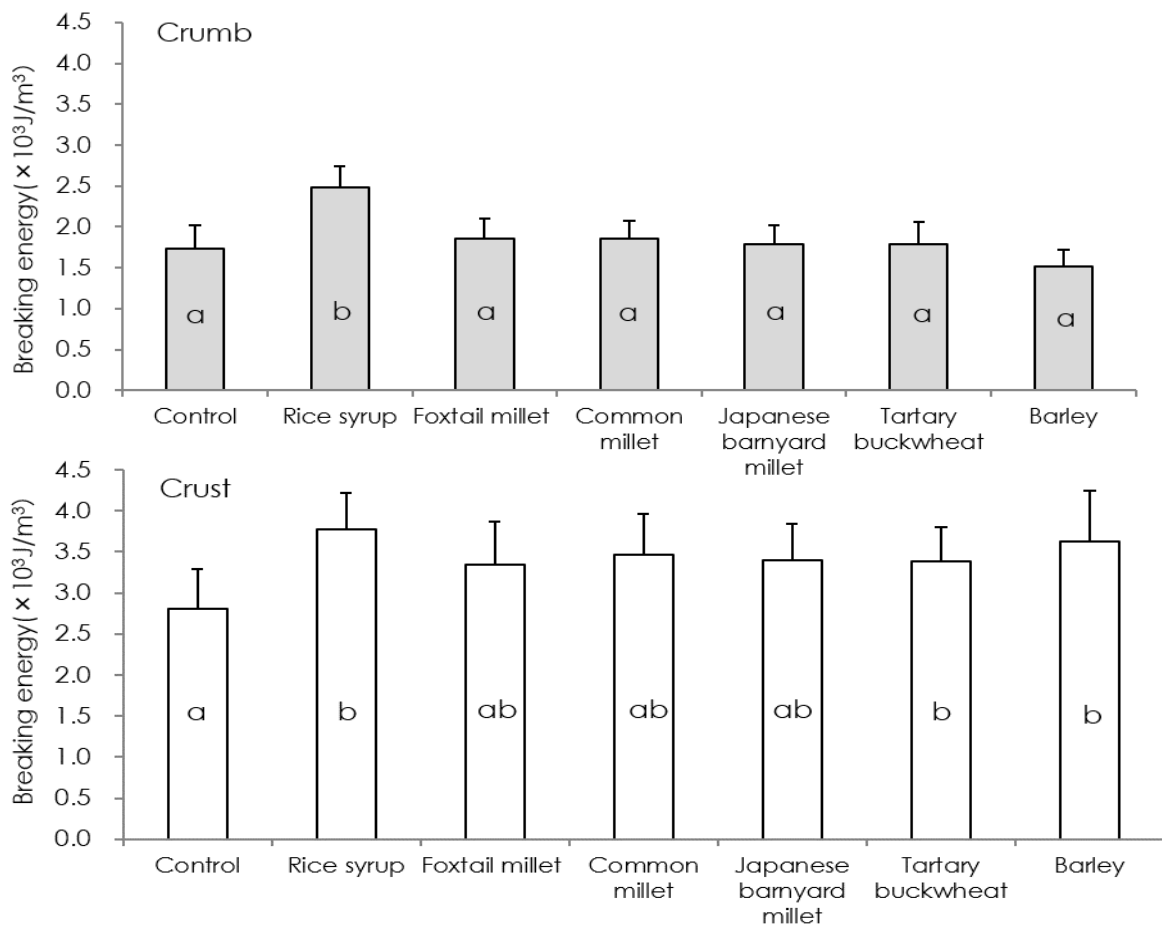


Fig.3-4. Breaking energy of bread with saccharified cereal solution. There were significant differences at $p < 0.05$ between different alphabets. $n = 12\sim 24$.

そこで、基準食パンと糖化液添加食パンのクラスト近傍の構造を写真撮影し、その像を観察した。**Fig.3-5**には基準食パンと糖化液添加食パンの一例として、アワ糖化液添加食パンの写真を示した。基準食パンは、クラムに比べて形状は小さいものの、表皮部分にもすだちが存在していた。一方、アワ糖化液添加食パンの写真像でも観察されるように、米飴および糖化液添加食パンでは、一様に表皮部分に基準パンのような明確なすだちが認められず、生地が凝集し厚いクラストを形成していることが観察された。先述したように米飴および糖化液添加食パンは基準食パンに比べ、ガス発生量および気孔率の値が小さく、膨化状態がやや劣ることが明らかとなった。このことから米飴および糖化液添加食パン生地の伸展が十分ではなく、クラストを形成する表皮が厚くなったことで、かたいクラストに焼き上がったと考えられる。以上のことから、気孔率の値の大小が、クラスト部分のレオロジー特性の差を生じさせる要因となることが示唆された。さらに試料を噛みこんで破断に至るまでの微分値の変化から、すだちの微細構造の変化を調べた(**Fig. 3-6, 7**)。

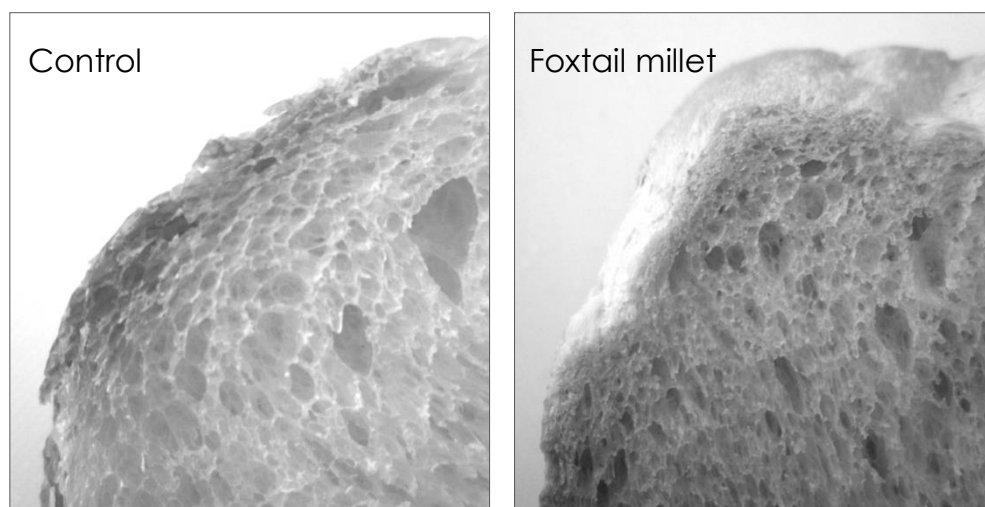


Fig.3-5. Crust quality of control and bread with saccharified cereal solution.

微分波形の結果のうち、クラムでは(Fig. 3-6) アワ・キビ・ヒエ・ソバおよび大麦糖化液添加食パンは、基準食パンと同様に歪率 60% 付近までは振幅の小さな波形を示した。米飴添加食パンは歪率 40% 付近から、振幅が大きくなり始めた。振幅が大となる場合は、すだちの微細構造が圧縮により厚みをもち、かたさを生じさせていることを示唆しており、米飴は他と比べて噛みこんだ際に早い段階でかたさを感じると考えられる。

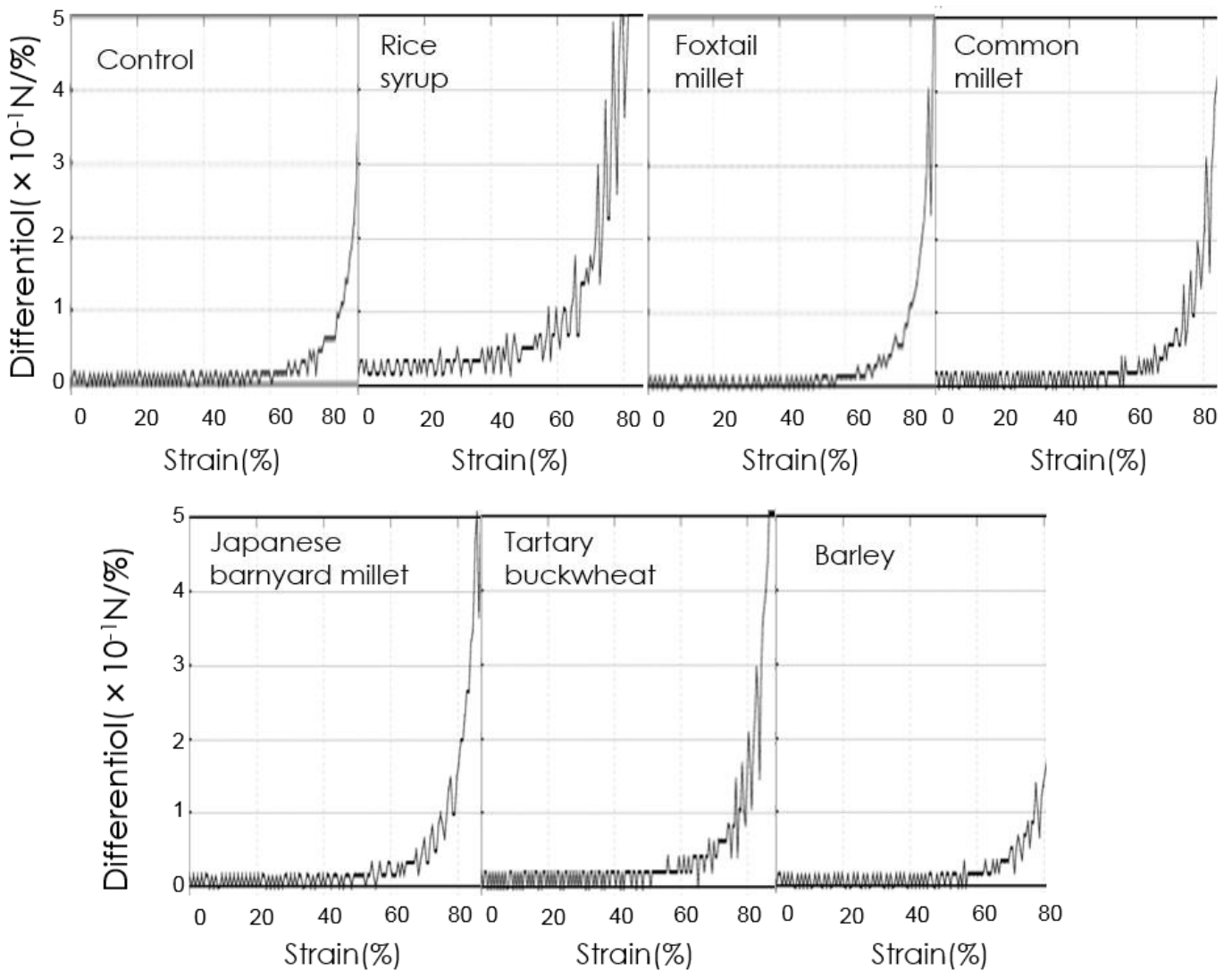


Fig.3-6. Differentiation of breaking curve in crumb of bread with saccharified cereal solution.

クラストの微分波形では(Fig. 3-7)、基準食パンの波形の振幅が小さく、クラムとの波形の差が小さいことから、クラストもやわらかく焼きあがると推察される。また、米飴および各糖化液添加食パンではクラムに比べ波形の振幅が大きくなり、破断エネルギーの結果および写真像 (Fig.3-5) にも示されるように、クラムに比べクラストは強い噛み応えを感じると考えられる。

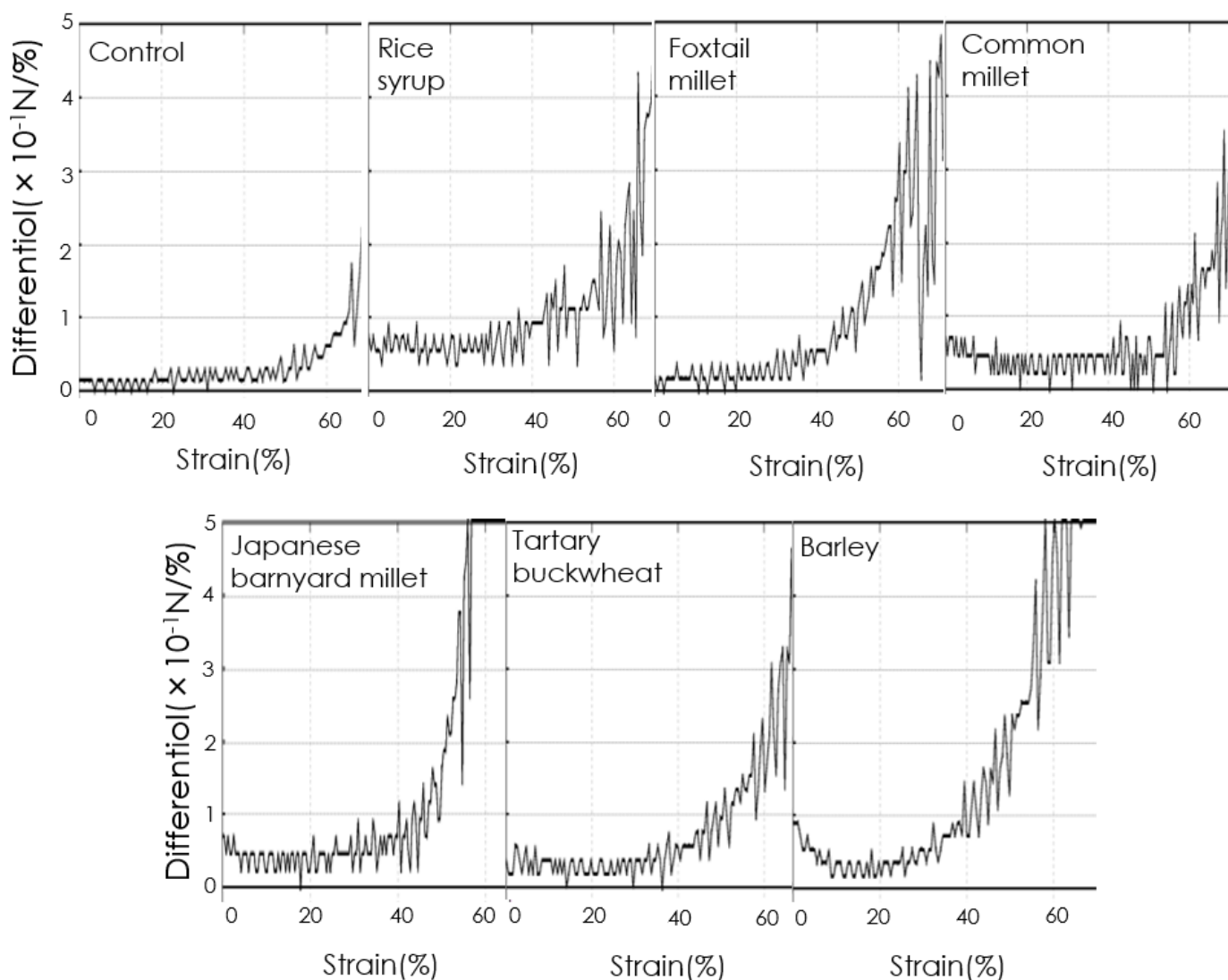


Fig.3-7. Differentiation of breaking curve in crust of bread with saccharified cereal solution.

3-2-5. 官能評価

1～4の結果より、米飴添加食パンは糖化液添加食パンに比較し膨化性が悪く、クラムも硬くパンの品質が劣っている⁵⁷⁾と判断し、官能評価用試料から除外した。ソバ糖化液添加食パンも膨化性は劣っていたものの、クラムの硬さなどは他の糖化液添加食パンと同等であったことから、官能評価の結果より利用適性を判断するために試料とした。これらの官能評価のうち評点法の結果を **Fig. 3-8** に嗜好意欲尺度の結果を **Fig. 3-9** に示す。評点法の結果のうち、色の項目ではソバ糖化液添加食パンの評価が最も低い結果であった。有意差はないものの、大麦糖化液添加食パンもマイナスの評価となった。これら2種は色度測定においてクラムの b^* 値が高く、黄度が強い傾向を示しており、基準食パンと色調が大きく異なっていた。この色調が評価を低くする要因となったと考えられた。また、香りの項目でもソバ糖化液添加食パンの評価が低い結果となった。ソバ糖化液は、前報で報告した糖化液自体の官能評価においても香りの評価が低く、好まれにくい傾向であった。そのソバ糖化液の特有の香りが食パンに加工しても残留しており、評価が低くなったと推察された。やわらかさ、しっとり感の項目に有意な差はなかったものの総合評価ではソバ糖化液添加食パンの評価が低い結果となった。

これらの食パンの嗜好意欲尺度では、基準食パンに対してソバ糖化液添加食パンは有意に尺度点が低かった。しかしその他の糖化液添加食パンには有意差はなく、基準食パンと同等に好まれる品質であると考えられる。自由記述項目にも、各食パンの差があまり分か

らなかった、味に違和感はない、糖化液添加食パンのクラストが香ばしい、ソバや大麦は香りにクセがあるが、独特の風味として好まれそうなどと記載されており、比較的良い印象の意見が多く見られた。

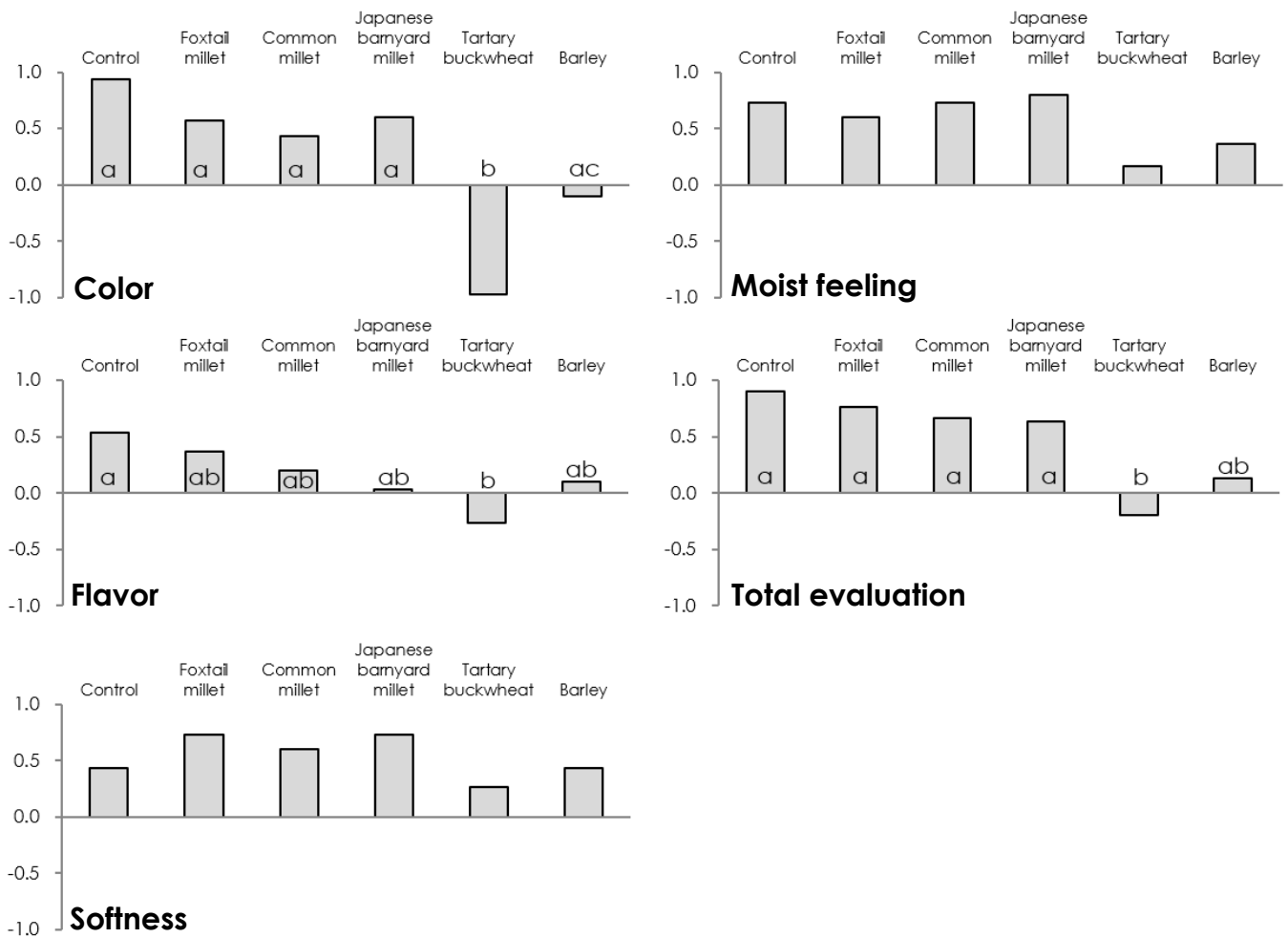


Fig.3-8. Sensory evaluation by scoring method.

There were significant differences at $p < 0.05$ between different alphabets. $n = 30$.

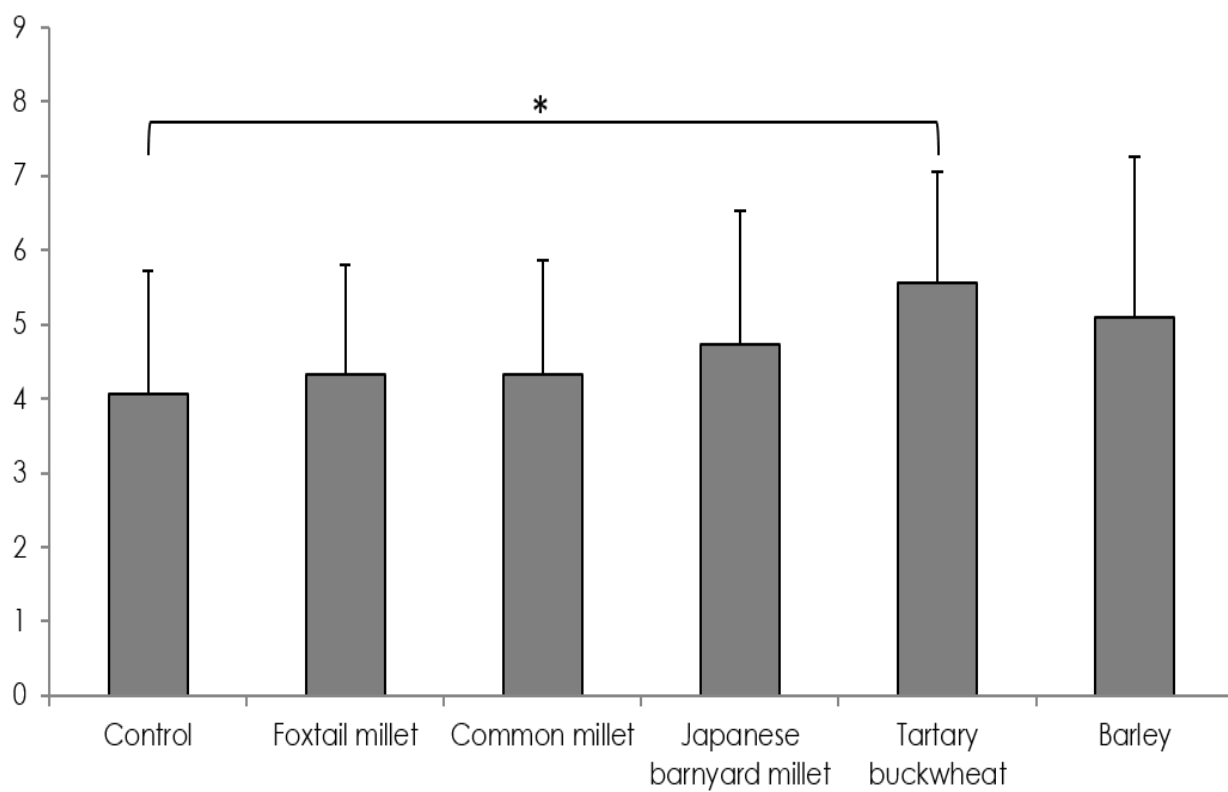


Fig.3-9. Sensory evaluation by food action rating scale method.
 Significant difference at $p < 0.05$ (*). $n = 30$.

3-2-6. DSC による食パンの老化測定

パンは、製品中に含まれる澱粉が老化することにより硬化などの品質低下を引き起こる。そのため、澱粉の老化を抑制することはパンの品質低下を防ぐことにつながる。澱粉の老化抑制効果をもつ成分としては糖が有効である。マルトース、マルトオリゴ糖が小麦澱粉の老化抑制作用があると報告⁶²⁾されており、本研究で調製した各糖化液にはこれらが豊富に含まれている。(Table 3-2) そこで、焼成直後と 72 時間保存後の各食パンの DSC 測定を行い、澱粉の老化状態を比較した。Fig. 3-10 に示すように、各食パンはいずれも焼成直後に比べ、72 時間保存後では吸熱量が多かった。この吸熱は小麦澱粉の糊化反応に伴うものと考えられ、食パン焼成直後では小麦でんぷんは十分に糊化していることから吸熱量がきわめて小さいものの、保存に伴い吸熱量が増加するのは、澱粉の老化が起こっていることを示唆している。そこで、72 時間保存後の各食パンの吸熱量を比較すると、糖化液添加食パンは基準食パンに比較し、有意に値が小さかった。よって、各糖化液添加食パンは上白糖に比べ、澱粉の老化を抑制していることが明らかとなった。

以上より、糖化液添加食パンのクラムは基準食パンと同様にやわらかいものの、クラストはフランスパンの様にかたく焼きあがり、従来の食パンとは異なる品質であった。しかし官能評価ではソバ糖化液以外の糖化液添加食パンでは基準食パンと同等の評価となった。また、糖化液を添加することで食パンの老化を抑制することが可能であったため、上白糖の代替として食パン製造に糖化液を利用する

ことは有用であると考える。

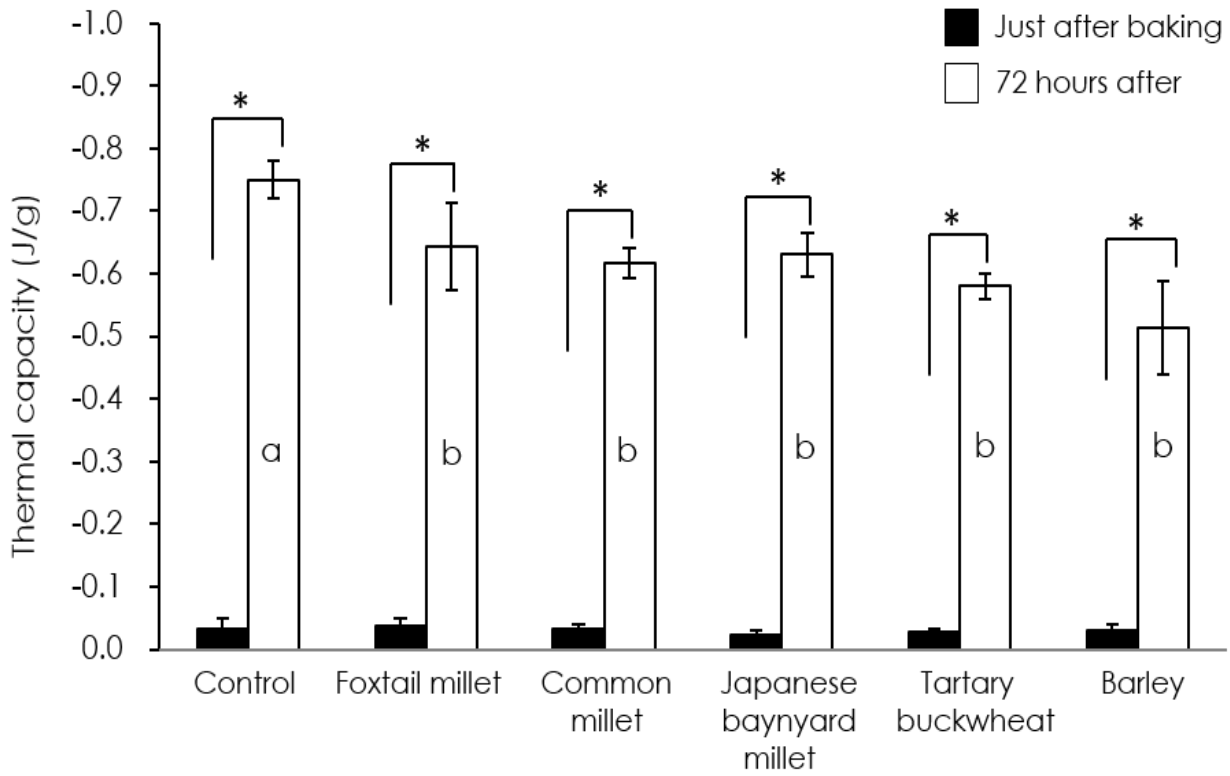


Fig.3-10. Differential scanning calorimetry of just after baking breads and 72 hours after breads.

There were significant differences at $p < 0.05$ between different alphabets. Significant difference at $p < 0.05$ (*). $n = 3$.

要約

雑穀の新たな利用例として調製した糖化液の利用方法を検討した。その糖化液を食パンへ添加することにより、食パンの品質および嗜好特性に及ぼす影響を検討した結果以下の知見が得られた。

1. 米飴およびソバ糖化液添加食パンは他の食パンに比べ気孔率の値が有意に小さかったが、アワ、キビ、ヒエ、大麦糖化液添加食パンは基準食パンに比べ値は小さいものの比較的良い膨化状態であった。

2. ファーモグラフにより 120 分までのガス発生量を比較すると、米飴および各糖化液添加試料は基準試料に比べガス発生量が少なく、ガス発生量の違いが気孔率に差を生じさせた。

3. 米飴および各糖化液添加食パンはクラム、クラストともに色差 ΔE^* 値が大きく、基準食パンと色が異なることが明らかとなった。そのうちソバおよび大麦糖化液添加食パンのクラムでは糖化液自体の色が影響し、 b^* 値が高値となり、黄度が強くなった。

4. 各食パンの破断エネルギーを比較すると、クラムでは各糖化液添加食パンは基準食パンと有意な差は認められなかったが、クラストでは米飴および各糖化液添加食パンの値が高い値を示し、かたく焼き上がる傾向を示した。

5. クラスト部分の写真像による観察では、基準食パンでは表皮部分にまですだちの薄い膜が何層にも重なった構造が存在し、糖化液添加食パンには生地が凝集した厚いクラストが形成されていた。

6. 応力 - ひずみ曲線を微分解析すると、クラムでは糖化液添加食

パンのうち、米飴添加食パンの波形の振幅が大きく、その他の糖化液添加食パンは基準食パンと同程度の波形であった。しかし、クラストでは全ての糖化液添加食パンの波形の振幅が基準食パンに比べ大きかった。

7. 各食パンは焼成直後に比べ、72時間保存後では老化が進行していた。しかし、72時間保存後の各食パンを比較すると、基準食パンより糖化液添加食パンの吸熱量が有意に小さく、老化を抑制していた。

8. ソバ糖化液添加食パンは香り、色、総合の項目で評価が低かった。その他の糖化液添加食パンは基準食パンとの間に有意差はなく、基準食パンと同等に好まれる品質であり、上白糖の代替として食パン製造に糖化液を利用することは有用であると考ええる。

総括

本論文は、日本古来より各地で栽培されてきた雑穀の利用用途の拡大、消費量の増加を目的に、雑穀の新たな利用法として雑穀から一次加工品の調製を試み、その一次加工品の利用法として二次加工品への利用の検討を行った。これらを検討するため、粉状の雑穀を膨化食品に応用した際の利点や問題点をレオロジー特性や外観評価などから追求した。その結果を踏まえ、雑穀の新たな利用法として雑穀粉を酵素で糖化させた雑穀糖化液を一次加工品として調製し、その基礎特性や嗜好特性について調査した。さらに二次加工品へ応用した際の一例として製パンへの利用を検討し、雑穀糖化液の一次加工品としての利用適正を検討した。以上の検討により得られた結果をまとめ、結論として本研究を以下の通り総括する。

第1章 ソバ蒸しパンの性状および抗酸化能に及ぼすルチン含量とグルテン添加量の影響

雑穀類の利用法として多い、粉状の雑穀を膨化食品へ加工する一例として、ソバ粉を用いた蒸しパンを調製し、レオロジー特性や外観評価、機能性評価を行った。その結果より雑穀粉を膨化食品へ加工利用する際の利点および問題点をそれぞれ検討した。

まず、各ソバ粉バターの粘弾性について比較した。ダットンソバ粉バターは普通ソバ粉バターに比較し、弾性要素が大であることが明らかとなった。膨化食品は、加熱によりに発生した CO_2 が生地を押し伸ばすことにより、膨化するものであり、生地の粘弾性

は膨化力に大いに影響すると考えられる。ダツタンソバ粉の強い弾性要素は生地膨化を妨げる要因として考えられたため、加熱調製後の蒸しパンの膨化体積およびすだちを観察した。その結果、ダツタンソバ蒸しパンは、普通ソバ蒸しパンに比べ、膨化体積が小さく、すだちは押しつぶれた楕円状となっていた。これはグルテンを添加しても改善されず、膨化食品としての品質が低いことが示唆された。

次に各ソバ粉蒸しパンのテクスチャー特性を評価した。蒸しパンのおいしさとして、ふっくらとしたしなやかな弾力性をもつ食感が重要となる。ダツタンソバ蒸しパンは硬く、凝集性が低い、もろく崩れやすい食感であり、普通ソバ蒸しパンは付着性が高い結果となった。しかし、普通ソバ蒸しパンの付着性は、グルテン添加により値が低下したことから、グルテン添加は付着性抑制効果を期待する上で、有効であると思われる。

さらに、食品の機能性評価のために、各ソバ蒸しパンのペルオキシラジカル捕捉活性を評価した。ソバには高い抗酸化性を保有するルチンが豊富に含まれている。ソバ蒸しパンに加工した際の抗酸化能は、グルテン添加量が多いほど高くなる傾向となった。また、ダツタンソバ蒸しパンは普通ソバ蒸しパンに比べルチン含量が多く、抗酸化能が高い結果となった。

以上の結果より、ソバ粉を用いて蒸しパンを調製する場合、小麦粉との併用によりテクスチャー特性や抗酸化能が高くなると考えられる。しかし、ダツタンソバ粉では機能性は高いものの、嗜好を満足させる性状ではなかったため、膨化食品への応用が難しいことが

明らかとなり、粉状での利用用途が限られることが推察された。ソバに限らず、その他の雑穀もグルテンを形成せず、雑穀単体では膨化食品への応用は難しいと示唆される。そこで、雑穀類の利用用途の拡大のためには粉状での利用ではなく、新たな利用法を考える必要があると考えた。

第2章 雑穀糖化液の基礎特性および嗜好特性

雑穀の新たな利用方法として、石川県金沢市の伝統食品である「じろ飴」を参考に穀類の主成分である澱粉を酵素により糖化させ、糖化液の調製を試みた。じろ飴は、砂糖が普及する前から甘味料として利用されてきた経緯があり、現在でも和菓子や佃煮などに使用されるほか、一般家庭でも様々な料理に利用されている。

本実験では、雑穀は日本各地で栽培されてきた、アワ、キビ、ヒエと、前章で膨化食品への応用がむずかしいことが明らかとなったダツタンソバ、さらに近年石川県小松市での栽培が盛んな大麦の5種類とした。既報に準じて糖化液を調製し、原液を糖化液 A (Brix20%)、さらに Brix40%まで加熱濃縮したものを糖化液 B とし、各糖化液の基礎特性と嗜好特性について評価を行い、一次加工品としての利用の可能性を検討した。

まず、各糖化液の基礎特性のうち、糖化液 A の成分組成とポリフェノール量の測定を行った。ダツタンソバ（以下ソバと略記）および大麦糖化液は他の糖化液に比べ、タンパク質とポリフェノール量が多かった。各雑穀粉に含まれるタンパク質の違いにより、差が生

じたものと考えられる。ポリフェノール量は、大麦およびソバのポリフェノールは熱水で溶出しやすい性質であるため、糖化液に移行したと考えられた。また、糖化液 A および B の糖組成を分析した。それぞれの糖化液ともにマルトース主体であり、ついでマルトオリゴ糖であるマルトトリオースが多く含まれていた。しかし、糖化液 B では糖化液 A に比較し、グルコース、フルクトース、マルトースの含有量が多かった。糖化液 B の調製は 100 °C 付近の高温で 20～25 分の加熱を行うため、二糖類およびオリゴ糖類の加水分解が進行し、単糖類が増加したと考えられた。増加したグルコースやフルクトースなどの単糖類はマルトースやマルトトリオースよりも甘味度が高い。よって、加熱濃縮により糖化液の甘味度が増し、甘味料としての利用が期待できると考えた。しかし、各糖化液のグルコース、フルクトース、スクロース、マルトースの合計量は差があり、試料間で甘味度に差が生じていることが推察された。

次に各糖化液の色を測定すると、アワおよびキビ糖化液は糖化液 A、B とともに明るく赤色の帯びない黄色の糖化液であった。また、これらの糖化液は加熱濃縮による色調の変化が小さかった。ヒエ、ソバおよび大麦糖化液は加熱濃縮により L* 値の低下が起こり、明度が低くなることが明らかとなった。特にソバおよび大麦糖化液は糖化液 A と B との色差 ΔE^* 値が大で、加熱濃縮により色の変化が大きいことが明らかとなった。ソバおよび大麦糖化液はタンパク質含量、還元等含量、ポリフェノール含量が他の 3 種に比べ多く、アミノカルボニル反応とともにポリフェノールの加熱による褐変や酸化・重

合による変色が同時に進行することが色調の変化を発現させたと示唆された。

さらに糖化液 A および B の粘度測定、香気分析を行った。糖化液の粘度を生じさせる要因として、糖化液に含まれるタンパク質が考えられるため、糖化液 A および B に含まれる水溶性タンパク質のみかけの分子量分布を調べた。糖化液 B のすべての試料で、検出されたピークの総エリア値および高分子画分の割合が糖化液 A より増加し、タンパク質含量が加熱濃縮により増加し、さらにタンパク質が高分子化することが明らかとなった。最も粘度が高いソバ糖化液は、糖化液 A、B とともに総エリア値、高分子画分の割合が高かった。一方、糖化液 B で粘度が低かった大麦糖化液の総エリア値は高いものの、粘度との相関が高い 50 kDa のタンパク質画分が非常に少なかった。香気成分分析では、すべての試料で麦芽臭やカラメル臭を放つ成分が多く検出され、焼き芋様の香りを感じた。その他各糖化液で特有の成分が検出され、20~31 種の香気成分により香りが構成されていたが、各成分で閾値が違うため、特定の香りが強いとは断定できなかった。しかし加熱濃縮により香気成分の種類や面積値の増減が見られ、糖化液 A と B では香りが変化することが示唆された。

これらの糖化液の官能評価を行うと、アワ、キビおよびヒエ糖化液は各項目で相対的に評価が高い傾向であり、ソバおよび大麦糖化液は評価が低かった。各糖化液はマルトース、マルトトリオースが多く含まれる点で類似していたが、その他の特性では異なる特徴があることが明らかとなった。しかしアワ、キビおよびヒエ糖化液は

グルコースやフルクトースなどの甘味を感じやすい糖が多く、糖化液自体の色が薄いため、調理における利用が期待できると考えられる。また、ソバおよび大麦糖化液は機能性を有するポリフェノールが多く含まれているため、調理に利用することで、食事の抗酸化能を高めるなどの期待が出来る。さらに、すべての糖化液に共通して多く含まれているマルトースやマルトトリオースは保湿性に優れ、澱粉の老化遅延効果が期待でき、菓子や製パンなどの品質保持に有効であると考えられる。以上のことから、各糖化液の基礎特性を考慮し、それぞれの糖化液に適した利用法を追求する必要があると考える。

3章 雑穀糖化液添加がパンの品質および嗜好特性に及ぼす影響

一次加工品として調製した雑穀糖化液の利用法として、二次加工品製造の検討を行った。各糖化液に澱粉の老化抑制効果が期待できるマルトオリゴ糖が豊富に含まれていたことから、一定期間保存する製菓・製パンへ利用することで品質が維持されることが考えられた。そこで本実験では、糖化液と、糖化液の比較対象として市販の米飴を砂糖の代替として添加した食パンを調製し、その膨化性と外観評価、レオロジー測定および澱粉の老化測定により品質を評価した。さらに官能評価により嗜好性を調べ、パン製造への雑穀糖化液の利用適性を検討した。

調製した各食パンの膨化性を気孔率、すだちの観察および発酵試験の結果より評価を行った。気孔率は、アワ、キビ、ヒエおよび大

麦糖化液添加食パンは、446～460 と基準（上白糖添加）食パンの気孔率（480）には劣るものの、比較的良い膨らみとなった。しかし、ソバ糖化液および米飴添加食パンでは 400 以下となり、有意に膨らみが悪いことが明らかになった。すだちの観察でも気孔率の高いアワ、キビおよびヒエ糖化液添加食パンは全体的に円いすだちが存在していた。大麦糖化液添加食パンは、楕円の大きなすだちと小さなすだちが混在する不均質な構造で、ソバ糖化液添加食パンは、すだちがつぶれていた。すだちを形成するガスの発生量を発酵試験により確認すると、気孔率およびすだちの状態が比較的良いアワ、キビ、ヒエおよび大麦糖化液添加試料は、ソバ糖化液および米飴添加試料に比べガスの発生量が多かった。これら 4 種の糖化液にはソバ糖化液および米飴に比較し、イースト発酵の気質となるグルコース、フルクトース、スクロースが多く含まれる。これらの糖の含有量の差が膨化状態の大小の相違を生じさせたと考えられた。

次に各食パンの色度測定を行った。クラムでは基準食パンに比べ、糖化液添加食パンでは目立つ程の色の差異が認められた。特にソバおよび大麦糖化液添加食パンは糖化液が暗い赤褐色の色調を呈しており、糖化液の色調がクラムの色調の変化を生じさせたと考えられた。しかし、クラストでは各糖化液添加食パンの a^* 、 b^* 値は基準食パンに比べ有意に低く、目視でも焼き色が薄かった。各糖化液に豊富に含まれるマルトオリゴ糖はグルコースなどに比べ、熱に安定であり、食パンの焼き色の要因であるメイラード反応を起こしにくく、着色しにくい性質がある。そのため各糖化液添加食パンはクラスト

の焼き色が全体的に薄くなったと考えられた。

さらに食パンのレオロジー特性を破断測定により評価した。クラムでは、米飴添加食パンの破断エネルギー値が有意に高く、雑穀糖化液添加食パンは基準食パンと同程度であった。一方クラストでは米飴と雑穀糖化液添加食パンの破断エネルギー値は基準食パンより高かった。基準食パンと糖化液添加食パンのクラスト近傍の構造を観察したところ、糖化液添加食パンは表皮部分の生地が凝集し厚いクラストを形成していた。この厚いクラストが基準食パンとのレオロジー特性の差を生じさせる要因となることが示唆された。

これら各糖化液添加食パンの嗜好性を調べるため、官能評価を行った。ソバ糖化液添加食パンは香り、色、総合の項目で評価が低かった。その他糖化液添加食パンは基準食パンとの間に有意な差はなく、基準食パンと同等に好まれる品質であると考えられる。また、自由回答には評価の低いソバ糖化液添加食パンも香りにクセはあるが、独特の風味として好まれそうなどの記載があり、比較的良い印象の意見が多かった。

最後に食パンの老化測定を行い、糖化液に含まれるマルトオリゴ糖のデンプンの老化抑制効果について評価した。測定は焼成直後と72時間保存後の試料を用いた。すべての試料で72時間後の吸熱量が増加し、デンプンが老化していることが推察された。しかし72時間後の基準試料と各糖化液添加試料を比較すると、糖化液添加試料は吸熱量が有意に小さく、老化を抑制していることが明らかとなった。

以上のことから、雑穀糖化液を製パンへ利用した場合、クラムは上白糖添加食パンと同等のやわらかさに焼きあがるものの、クラストはフランスパンのようにかたくなり、従来の食パンとは異なる品質となることが明らかとなった。しかし、官能評価では比較的良い意見が多く記載されており、嗜好性は基準食パンと同等の評価のものが多かった。さらに糖化液を添加することで老化を抑制することが可能であり、これは製パンの品質維持に有用な特性であると考えられる。よって、上白糖の代替として糖化液は利用適正があると推察される。

今後の検討課題

本研究は、雑穀の新たな利用法を見出すため、雑穀粉から一次加工品として雑穀糖化液を調製し、その基礎特性などを調べた。二次加工品への利用適正の検討を行うために、糖化液自体の色を考慮した、煮物や茶まんじゅうなどを考えたが、糖化液中のマルトオリゴ糖の老化抑制効果に着目し、食パンを調製した。糖化液の応用としてはこの一例しか検討が行えておらず、先に述べた煮物や茶まんじゅうなど、基礎特性を活かした利用法をさらに検討する必要がある。また、糖化液にはポリフェノールが含まれていることが明らかとなったため、機能性についてのさらなる評価を行う必要がある。これらを追求することで、糖化液が一般家庭や和菓子製造などで活用できるようになれば、雑穀の消費量拡大へとつながるため、休耕田を利用した雑穀栽培も増加することが期待できる。現在、国内で消費

されている雑穀は、9割以上が輸入だが、雑穀栽培が盛んになれば、自給率の向上にも繋がると考えている。

引用文献

- 1) 井上直人 (2014), おいしい雑穀の科学, 講談社, 東京, p.56
- 2) 井上直人 (2014), おいしい雑穀の科学, 講談社, 東京, p.99
- 3) 石川県ホームページ, 主要農産物の生産状況,
<http://www.pref.ishikawa.lg.jp/ishikawanourin/nourinngyoudata/hinmoku.html> (アクセス日 : 2018/1/22)
- 4) うらら白山人, <http://www.urara-hakusanbito.com/festival/view/19> (アクセス日 : 2018/1/22)
- 5) 白山市ホームページ, 食育と地産地消,
<http://www.city.hakusan.ishikawa.jp/sangyoubu/chisanchisyoubu/aziresipi/nosongyosonkouanresipi.html> (アクセス日 : 2018/1/22)
- 6) 長尾慶子編著 (2015), [改訂版] 調理を学ぶ, 八千代出版, 東京, p44
- 7) Matsubara, Y., Kumamoto, H., Iizuka, Y., Murakami, T., Okamoto, K., Miyake, H. and Yokoi, K. (1985), Structure and hypotensive effect of flavonoid glycosides in Citrusunshiu peelings, *Agric. Biol. Chem.* , 49, 909-914.
- 8) Yildizogle-Ari, N., Alton, V.M., Altinkurt, O. and Qzturk, Y. (1991), Pharmacological effects of rutin, *Phytother. Res.*, 5, 19-23.
- 9) Afanas'ev, I. B., Dorozhko, A. I., Brodskii, A.V., Kostyuk, V.A. and Potapovitch, A. I. (1989). Chelating and free radical scavenging

mechanisms of inhibitory action of rutin and quercetin in lipid

Peroxidation, *Biochem. Pharmacol*, 38, 1763-1769.

- 10) van Acker, S.A., Tromp, M.N., Haenen, G.R., van der Vijgh, W. J. and Bast, A. (1995), Flavonoids as scavengers of nitric oxide radical, *Biochem. Biophys. Res. Commun*, 214, 755-759.
- 11) Mazzi, E. A., Harris, N. and Soliman, K. F. (1998), Food constituents attenuate monoamine oxidase activity and peroxide levels in C6 astrocyte cells, *Planta Med.*, 64, 603-606
- 12) 中里トシ子, 松本憲一, 長谷川千佳子, 尾田文芽, 川瀬真貴子 (2002), ダツタンそば粉がマフィンの性状や食味に及ぼす影響, *日本食生活学会誌*, 13, 35-40
- 13) 中里トシ子, 松本憲一, 川瀬真貴子, 尾田文芽 (2003) ダツタンそば粉およびコーン油の添加が蒸しパンの性状と食味に及ぼす影響, *日本食生活学会誌*, 13, 279-285
- 14) 栗津原理恵, 樋口二美子, 土田幸一, 長尾慶子 (2008) ソバ切りの物性に及ぼすルチン含量とグルテン添加量の影響, *日本調理科学会誌*, 41, 319-326
- 15) 安田俊隆, 正木和好, 柏木隆史 (1992), ダツタンそば種子に含まれるルチン分解酵素について, *日本食品工業学会誌*, 39, 994 - 1000
- 16) 小原忠彦, 大日方洋, 村松信之, 松橋鉄治郎 (1989) 高速液体クロマトグラフィーによるそばルチンの定量, *日本食品工業学会誌*, 36, 114-120

- 17) Awatsuhara,R., Harada,K., Nomura,T., Nikaido,O. and Nagao,K.
(2008), Alteration of antioxidative activity of rutin treated with food protein, J. Clin. Biochem. Nutr., 43 Suppl. 1, 512-515
- 18) 保立純子, 田辺洋子 (1984), 小麦粉の膨化調理の成績に及ぼす調理条件の影響, 日本調理科学会誌, 17, 179-184
- 19) 吉田レイ (1969), 小麦粉の膨化調理に関する研究—Baking Powder と膨化調理—, 日本調理科学会誌, 2, 27-41
- 20) 西成勝好 (2005), 食感創造ハンドブック, サイエンスフォーラム, 東京, p.159,
- 21) 有田俊幸, 沼田邦夫, 齋尾恭子, (1999), ダツタンソバ粉の色素の黄変を利用した中華めんの製造について, 東京都立食品技術センター研究報告, 8, pp.35 - 40
- 22) 渡辺満, 佐藤暁子, 大澤良, 寺尾純二 (1995), ソバ種子の抗酸化性と育種素材評価のためのその迅速推定法, 日本食品科学工学会誌, 42, 649-655
- 23) 渡辺満, 伊藤美雪 (2002), ソバ地上部の生育ステージによる抗酸化能とフラボノイド組成の変動, 日本食品科学工学会誌, 49, 119-125
- 24) 吉川敏一, 河野雅弘, 野原一子 (2003), 活性酸素・フリーラジカルのすべて—健康から環境汚染まで—, 丸善, 東京, p.26, 2章
- 25) 真鍋久 (2005), 雑穀ブームの背景を探る, 日本調理科学会誌, 38, 440-445

- 26) 日本雑穀協会, 雑穀の定義,
http://www.zakkoku.jp/index.php?pg=about_millet (アクセス日 :
2014/6/23)
- 27) 川西正子, 王化田, 小西洋太郎 (2006), 雑穀に対するイメージ
と消費実態に関する調査～大阪および上海に在住する青少年層、
壮年層を対象として～, 生活科学研究誌, 5, 1-8
- 28) 笹島正彦, 武山進一, 荒川善行, 小浜恵子, 大澤純也 (1999),
雑穀を利用したパン、麺、菓子の試作, 岩手県工業技術センタ
ー研究報告, 6, 153-155
- 29) 武山進一, 笹島正彦, 小浜恵子, 大澤純也, 荒川善行 (1999),
雑穀を利用したシリアル食品の開発, 岩手県工業技術センタ
ー研究報告, 6, 157-160
- 30) 飴の俵屋, 俵屋の歴史, <http://www.ame-tawaraya.co.jp>, (2014/9/28)
- 31) 金沢市公式ホームページ, いいね金沢, 金沢食文化 100 物語
<http://www4.city.kanazawa.lg.jp/17051/syokubunka100monogatari/syokubunka100monogatari.html> (2014/9/28)
- 32) 飴の俵屋, あめの上手な使い方, <http://www.ame-tawaraya.co.jp>,
(2014/9/28)
- 33) サクマ製菓株式会社 (2009/9/14) , そばエキスの製造方法,
特許第 3110711 号
- 34) 香川芳子 (2014), 食品成分表 2014 本表編, 女子栄養大学, 東
京, p255 - 256
- 35) 小浜恵子, 大澤純也, 西澤直行 (2001), 雑穀種子タンパク質の

性質と乳酸菌飲料への利用, 岩手県工業技術センター研究報告,
第 8 号

- 36) 安藤ひとみ, 飯塚久子, 清水まゆみ, 吉田豊和, 稲葉和功, 光永敏郎 (1996), オオムギ穀粒のタンパク質とアミノ酸の分布, 日本栄養・食糧学会誌, 49, 113-118
- 37) 土居純子, 地上博子, 草野毅徳 (1995), ダツタンソバ (*Fagopyrum tataricum*) グロブリンに関する研究, 日本栄養・食糧学会誌, 48, 61-65
- 38) 氏原暉男, 北林広巳, 南峰夫 (1997), 世界のソバにおけるルチン含量の品種間差, *New Food Industry*, 39, 63-68
- 39) 化学大辞典編集委員会 (1962), 「化学大辞典 9」, 化学大辞典編集委員会, 共立出版, 東京, pp.839-840
- 40) 山崎清子, 島田キミエ, 渋谷祥子, 下村道子, 市川朝子, 杉山久仁子 (2011), *NEW 調理と理論*, 同文書院, 東京, 180-181
- 41) 本間清一 (2005), メラノイジンに関する食品化学的研究, 日本栄養・食糧学会誌, 58, 85-98
- 42) 花田朋美, 中村アツコ (2004), アミノカルボニル反応による着色度の評価に対する測色計と色差計の利用と比較, 東京家政学院大学紀要, 44
- 43) 三谷璋子 (1983), ポリフェノール化合物の加熱による褐変反応について (第 1 報), 家政学雑誌, 34, 188-192
- 44) 木村進, 中林敏郎, 加藤博通 (1995), 食品の変色の化学, 光琳, 東京, p241

- 45) 河村フジ子, 黛明美, 中村道子, 小泉詔一, 木村 利昭, 西谷紹明 (1993), ホエータンパク質酸性ゲルの調製および性質, 日本食品工業学会誌, 40, 776-782
- 46) 青木雅子, 小泉典夫 (1986), ソバ粉の揮発性成分の官能的特性とその製粉後の消長, 日本食品工業学会誌, 33, 769-772
- 47) 清水康夫, 松任茂樹, 伊東保之, 岡田郁之助(1969)麦茶の香気に関する研究 (第3報), 農芸化学会誌, 43, 217-223
- 48) 金子成延, 児玉偉丈, 神山紀子, 渡辺寛人, 早瀬 文孝(2013), 大麦の炊飯香気の特徴に寄与する成分, 日本食品科学工学会誌, 60, 439-442
- 49) 栗津原理恵, 野村孝弘, 二階堂修, 長尾慶子 (1995), ルチン添加ゼラチンのゲル化におよぼす pH の影響とルチン結晶の変化, 日本調理科学会誌, 40, 166-172
- 50) 財団法人 食品産業センター (平成 19 年 3 月), オリゴ糖及びアミノ酸の機能性とその利用及び機能性食品市場の最近の動向について, 平成 18 年度農林水産省補助事業「農水産物機能性活用推進事業」報告書, 32-34, 3 章
- 51) 日本雑穀協会, 雑穀の定義,
http://www.zakkoku.jp/index.php?pg=about_millet (アクセス日 : 2014/6/23)
- 52) 及川和也 (2003), 雑穀—11種の栽培・加工・利用—, 農文協, 東京, p.42-43
- 53) JA 岩手中央会, (2008), おいしい雑穀給食で地域の伝統を学

- ぶ, 元気給食 <http://www.ja-iwate.or.jp/shokuiku/genki/index.html>
- 54) 大迫早苗 (2013), 雑穀の利用と今後の課題, 日本調理科学会誌, 46, 142-143
- 55) 及川和也 (2003), 雑穀—11種の栽培・加工・利用—, 農文協, 東京, p.37-42
- 56) 農水省統計部, 「耕地及び作付面積統計」, 「作物統計」六条大麦の生産動向 (昭和39年度産～平成23年度産)
- 57) 内田迪夫, 岡田早苗, 瀬口正晴, 高野克己, 高野博幸, 田中康夫, 団野源一, 中江利昭, 松本博, 吉田巖 (1991), 製パンの科学< I >製パンプロセスの科学, 田中康夫, 松本博, 光琳, 東京, p234
- 58) 内田迪夫, 岡田早苗, 瀬口正晴, 高野克己, 高野博幸, 田中康夫, 団野源一, 中江利昭, 松本博, 吉田巖 (1991), 製パンの科学< I >製パンプロセスの科学, 田中康夫, 松本博, 光琳, 東京, p238
- 59) 内田迪夫, 岡田早苗, 瀬口正晴, 高野克己, 高野博幸, 田中康夫, 団野源一, 中江利昭, 松本博, 吉田巖 (1991), 製パンの科学< I > 製パンプロセスの科学, 田中康夫, 松本博, 光琳, 東京, p241
- 60) 吉野精一(1993), パン「こつ」の科学 パン作りの疑問に答える, 柴田書店, 東京, p17-20
- 61) 財団法人 食品産業センター (平成19年3月), オリゴ糖及びアミノ酸の機能性とその利用及び機能性食品市場の最近の動向

について，平成 18 年度農林水産省補助事業「農水産物機能性活用推進事業」報告書②， p32-34

- 62) 天野武雄，高田悟，三浦靖，石田欽一，大島克己（1997），小麦澱粉ゲルの硬化に対する糖の抑制作用，日本食品科学工学会誌，44， 93-101

専門用語

wt%

重量パーセント濃度

ドウ

小麦粉などに 50～60%の水分を加え混ぜ、生地が手でまとめられる程度のもの

バター

小麦粉などに 100～150%の水分を加え混ぜ、流れる程度のもの

動的粘弾性

周期的な応力や変形を与えたときに起こる変形または応力の変化から得られる粘弾性現象

静的粘弾性

一定の応力または変形を与えた後に起こる変形または応力の変化から得られる粘弾性現象

テクスチャー特性

目および口中の皮膚または筋肉感覚で知覚される食品の性質

応力-ひずみ曲線

圧縮試験において得られる応力とひずみの関係曲線

測色色差

色相、明度、彩度から色を数値化したもの

ユニット (U)

一分間に 1 μ M の基質の反応に関与する酵素の活力を 1 単位 (U) としたもの

謝 辞

本研究を進めるにあたり、研究に取り組む姿勢と実験の進め方、更に論文作成に至るまで、懇切丁寧にご指導くださいました石川県立大学 食品科学科 食品化学研究室 榎本 俊樹 教授に深く感謝の意を表します。

本論文の審査過程において、数々のご助言とご指導を賜りました石川県立大学 食品科学科 生体分子機能学研究室 小椋 賢治 教授、食品素材科学研究室 本多 裕司 准教授、東京家政大学 小林 理恵 准教授に深く感謝申し上げます。

また、本研究における議論、検討にあたりご教示ならびにご激励を賜りました金沢学院短期大学 野村 孝弘 元教授、日穀製粉株式会社 土田 幸一様、独立行政法人 水産大学校 原田 和樹 教授 株式会社山電 渡邊 洋一様に深く感謝し、御礼申し上げます。

本実験遂行の折々に、適切にご指導とご教示をいただきました金沢学院大学 岩田 恵美子 講師に感謝申し上げます。

本研究の雑穀粉試料をご提供いただき研究助成金のご支援を賜りました日穀製粉株式会社ならびに平成 18 年度学術研究助成を授与いただきました飯島記念食品科学振興財団、平成 24 年度研究助成を授与いただきました公益財団法人エリザベスアーノルド富士財団に御礼申し上げます。

学位取得という貴重な機会を与えてくださいました金沢大学 二階堂 修 名誉教授、金沢学院短期大学の皆様に感謝いたします。