

称号及び氏名 博士（農学）宮崎 恵美

学位授与の日付 平成18年9月30日

論文名 「Study on Utilization of Modified Starches for Breadmaking (加工澱粉の製パンへの利用に関する研究)」

論文審査委員 主査 森田 尚文
副査 中野 長久
副査 宮武 和孝

論文要旨

第1章 序論

小麦粉はパン原料のおよそ 60%を占める主原料であり、その性質がパンの品質にあたえる影響は極めて大きい。小麦粉の主成分である澱粉は、イーストや小麦に含まれる酵素によって加水分解され、発酵に用いられるとともに、熱を加えると糊化し、パンの食感に影響を与えることが報告されている。

焼きたてのパンは芳醇な香りを放ち、クラスト（外側）はパリッとした食感である一方、クラム（内側）は柔らかでしっとりしている。ところが、時間が経つとクラストはガムの様な食感に、また、クラムは硬く、パサパサした食感に変化し、焼きたて特有の香りも失われる。これを「パンの老化」と呼ぶ。パン製造者にとって、パンの老化を抑制することは非常に重要である。パンの老化に関しては多くの研究がなされているが、加熱後の澱粉の構造変化がパン老化の主要因と考えられている。パンの老化を遅延する方法として、 α -アミラーゼ、各種糖類、乳化剤、油脂などの添加が実用化されている。

本研究では、パンの主原料である小麦粉の一部を加工澱粉と代替し、新たな視点からパンの老化を抑制する方法を検討した。パンの品質に小麦のグルテン蛋白質は極めて重要な役割を果たすため、澱粉代替によりグルテン相対量が減少し、パンの品質が低下することは想像に難くない。したがって、澱粉を使用した製パン研究については報告がほとんどなされていない。本研究では、現在多くの加工食品に実用化されている加工澱粉の中から、パンの老化抑制が期待される数種の澱粉を選択し、加工澱粉を使用したドウ（パン生地）の物性と、製パン性を明らかにすることを目的とした。以下の章において

は、澱粉を低分子化したデキストリン（酵素処理澱粉）、耐熱性を有する湿熱処理澱粉（物理処理澱粉）、官能基を付与した架橋澱粉、エステル化澱粉、エーテル化澱粉（化学処理澱粉）を扱い、それぞれの製パン性とパンの老化性を明らかにした。

第2章 デキストリン代替によるドウの物性と製パン性

パンの老化を抑制する素材として、 α -アミラーゼが工業的な製パンにおいて幅広く使用されている。 α -アミラーゼが小麦澱粉に作用し、澱粉の構造を変化させるとともに、低分子のデキストリンが生成することがパンの老化を抑制する要因と考えられている。本章では、ワキシートウモロコシ、タピオカ、トウモロコシ由来澱粉で、加水分解度の異なる6種類のデキストリン（DE 3、8、11、19、25、40）を小麦粉の一部（0-20%）と代替し、ドウの物性とパン老化に及ぼす影響を明らかにした。

ドウ吸水率はデキストリン代替量が増える程、またDEの小さなものほど減少した。7.5%以下の代替では、生地形成時間はいずれの試料も小麦粉100%（コントロール）と差はなく、製パン性に大きな影響を与えないことが示唆された。7.5%を超える代替ではDEの違いに関わらずパン比容積はコントロールに比べ有意に減少し、パンの品質は著しく低下した。7.5%以下の代替では、低分子のデキストリン（DE 25、40）を用いたパンの比容積はコントロールと差がなかった。焼成3日後までパンの硬さを測定したところ、7.5%代替では低分子のデキストリン（DE19、25、40）を使用したもので高分子のデキストリン（DE 3、11）を使用したものよりクラムが柔らかであった。しかしながら、いずれのDEのデキストリンにおいてもクラムの硬さはコントロールよりも抑制されず、デキストリンの使用によるパン老化抑制効果は認められなかった。本実験の結果より、 α -アミラーゼのパンの老化抑制効果は低分子の生成によるものではなく、澱粉の構造変化に起因していると考えられた。

第3章 湿熱処理澱粉代替によるドウの物性と製パン性

澱粉に物理的処理を施した湿熱処理澱粉は、外観は未処理澱粉と同様であるが、物理的特性、機能特性、結晶構造が大きく異なる。湿熱処理澱粉は耐老化性を有し、レトルト食品、フィリングなどの加工食品に有効であるという報告がなされているが、工業的に製造された湿熱処理澱粉の製パン性についての研究報告は無い。本章では、湿熱処理温度の異なるトウモロコシ澱粉（heat-moisture treated maize starch; HMTMS）を小麦粉の一部と置き換え、ドウの物性とパンの老化に及ぼす影響を明らかにした。

湿熱処理澱粉は減圧下120°C以下（HMTMS-L）、減圧下130°C以上（HMTMS-H）で湿熱処理されたもの、および未処理トウモロコシ澱粉（native maize starch; NMS）を使用した。澱粉を小麦粉重量の18%と置き換え、品質改良材として2%のグルテンを添加した粉を代替粉とした。

DSCによりHMTMSの糊化特性を測定した結果、湿熱処理温度が高いものほど糊化

温度は高くなり、糊化吸熱エンタルピーは減少した。一方、アミロース-脂質複合体の融解吸熱エンタルピーは湿熱処理温度が高いものほど増加した。この結果より、澱粉の湿熱処理により澱粉のアモロファス部分に新しい熱安定性をもった結晶部分が生成している、すなわちアミロース成分の増加が示唆された。一方、HMTMS 代替粉のアミログラフピーク粘度、ブレイクダウンは小麦粉 100% (コントロール) より低下し、HMTMS は澱粉粒の加熱安定性が高く、崩壊し難い性状であることが明らかとなった。ドウ弾力性は湿熱処理温度の高い澱粉を使用した代替粉ほど減少したことから、HMTMS はグルテンの生成を妨げることが示唆された。HMTMS 代替パンの硬さは焼成直後、保存後もコントロールに比べ硬く、老化抑制効果は認められなかった。HMTMS を使用したクラムの硬さは、焼成直後から 1 日後までに急速に硬化し、それ以後は緩やかな硬化を示したことから、アミロースのゲル化が湿熱処理澱粉代替パンの初期硬化に影響したと考えられた。DSC の結果より HMTMS にはアミロース成分が増加していることが示唆され、これがパンの初期硬化に影響したと考えられたが、アミログラフ測定では HMTMS は加熱安定性の高く、アミロースの溶出も少ないと示唆されたことから、HMTMS を用いたパンがコントロールよりも硬かった要因については十分に説明することができなかった。

第4章 化工澱粉代替によるドウの物性と製パン性

澱粉はエステル化、エーテル化、架橋化により化学的に加工することができ、これらの単独処理、あるいは併用処理の化工澱粉が、老化抑制、食感改良等を目的に加工食品に用いられているが、化工澱粉の製パン性に関する研究はほとんどなされていない。本章では、未処理タピオカ澱粉 (NTS) を対照に、ヒドロキシプロピル化タピオカ澱粉 (HTS)、アセチル化澱粉 (ATS)、燐酸架橋澱粉 (PTS) を小麦粉の一部 (18-20%) と置き換え、ドウの物性とパンの老化に及ぼす影響を明らかにした。

HTS、ATS 代替粉は NTS 代替粉、あるいは小麦粉 100% (コントロール) に比べて糊化開始時の粘度上昇が速く、HTS 代替粉で顕著であった。PTS 代替粉は糊化粘度、ブレイクダウンが小さく、膨潤、崩壊しにくい性質であることが明らかとなった。ドウ吸水率は全ての澱粉代替粉でコントロールよりも減少する傾向を示したが、HTS 代替粉はコントロールと同等であったことから、製パン性に優れた澱粉であることが示唆された。DSC によりドウ糊化特性を測定したところ、HTS 代替粉では、糊化ピーク温度が NTS、ATS、PTS 代替粉より有意に低下したが、コントロールと差がなく、糊化吸熱量はコントロールと同等であった。この結果より、小麦粉と HTS 代替粉の熱力学的糊化特性は類似していることが明らかとなった。パン焼成直後のクラムは PTS 代替パンが最も硬く、HTS 代替パンではコントロールよりも硬化が抑制された。DSC により焼成直後および 3 日後のパンクラムの吸熱エンタルピーを測定したところ、焼成直後ではいずれの試料も澱粉の糊化、老化に起因する吸熱ピークが認められなかった。このこ

とから、PTS 代替パンが焼成直後に硬かった要因は澱粉の結晶構造の変化によるものではないと考えられた。焼成 3 日後ではアミロペクチンの再結晶化に伴う吸熱ピークが検出され、この吸熱量と老化したクラムの硬さに高い正の相関性が認められた。この結果から、パンの保存による硬化はアミロペクチンの再結晶化と関係していることが明らかとなった。電子顕微鏡により、焼成直後のパンの微細構造を観察したところ、PTS 代替パンは、グルテンネットワーク中に、焼成後も崩壊しなかった澱粉粒の残存が認められ、これがパン組織を硬くしているものと考えられた。先の章で HMTMS を使用したパンが硬い、という結果が得られたが、これは HMTMS も PTS と同様、加熱安定性が高いため、その澱粉がクラムに残存し、パンを硬くしたと考えられた。

次いで、近年需要が高まっている冷凍パン生地を用い、置換度 (DS) の異なる HTS、ATS、PTS を用いて、製パン性とパンの老化抑制効果を検討した結果、DS 0.10 程度の HTS が最も製パン適正がよく、パンの老化抑制効果が高いことが明らかとなった。

以上の結果より、小麦粉に対して 20% 程度のヒドロキシプロピル化タピオカ澱粉の代替により、ドウの物性、製パン性を損なうことなく、老化の遅いパンが製造可能であることが明らかとなった。

第5章 総括

パンの老化に伴う食感の変化は各種加工澱粉を使用したパンにおいても、焼成直後のアミロースの再配列化、保存中のアミロペクチンの再結晶化が関係していることが明らかとなった。またこれまでの知見に加え、パンクラム中の澱粉の形状もパンの食感に影響を与えることが明らかとなった。澱粉はパンの品質を損なうものとして、パン製造においてほとんど応用されてこなかったが、本研究において、製パン適性が高く、老化抑制効果のある加工澱粉が存在することが明らかとなった。小麦澱粉と糊化温度が類似し、澱粉粒が崩壊しやすく、アミロペクチンの再結晶化速度の遅い DS 0.10 程度のヒドロキシプロピル化タピオカ澱粉がパンの老化を抑制する新規製パン素材として有効である。加工澱粉は小麦粉に比べ安価な素材であるため、価格的なメリットもある。従来の老化抑制各種製パン素材に加え、ヒドロキシプロピル化タピオカ澱粉の製パン改良材としての実用化が期待される。

審査結果の要旨

焼きたてのパンは芳醇な香りを放ち、クラスト（外側）はパリッとした食感があり、クラム（内側）は柔らかでしっとりしている。しかし、時間が経つとクラストはガムの様な食感に、また、クラムは硬くパサパサした食感に変化し、焼きたて特有の香りも失われる。

これを「パンの老化」と呼ぶが、パン製造者にとって、パンの老化を抑制することは非常に重要である。パンの老化に関しては多くの研究がなされているが、加熱後の澱粉の構造変化がパン老化の主要因と考えられている。現在、パンの老化を遅延する方法として、 α -アミラーゼ、各種糖類、乳化剤、油脂などの添加が実用化されている。近年、食品の品質改善、老化遅延を目的として、各種加工食品に加工澱粉が応用されている。パンの品質に小麦グルテン蛋白質は極めて重要な役割を果たすため、澱粉代替によりグルテン相対量が減少し、パンの品質が低下するため、加工澱粉を使用した製パン研究については報告がほとんどなされていない。そこで、本研究ではパンの老化を遅延する新たな方法として加工澱粉に着目し、現在各種加工食品に応用されている加工澱粉を製パンに利用したときのドウ（パン生地）の物性と製パン性について比較検討した。

その内容は以下のように要約される。

パンの老化を抑制する素材として、 α -アミラーゼが工業的な製パンにおいて幅広く使用されているが α -アミラーゼが小麦澱粉に作用し、澱粉の構造を変化させるとともに、低分子のデキストリンが生成することが老化抑制要因と考えられている。低分子のデキストリンの添加によってもパンの老化抑制が期待されたため、澱粉に対する加水分解度の異なる6種類のデキストリン（デキストロス当量 (DE) 3、8、11、19、25、40）を小麦粉の一部（0-20%）と代替し、ドウの物性とパン老化に及ぼす影響を検討した。その結果、デキストリンと α -アミラーゼはパン老化抑制に対して異なる作用機構を示すことが明らかとなった。すなわち、 α -アミラーゼのパン老化抑制効果は、パン生地の発酵、焼成過程における澱粉の構造変化によるものであるが、デキストリンは、パン中に残存することにより、澱粉と蛋白質の水素結合の形成を妨げ、澱粉の老化を抑制することにあることを明らかとした。また、デキストリンのパン老化抑制効果は α -アミラーゼに比べて顕著なものではないが、小麦粉に対して2.5%の代替において、DE40の低分子のデキストリンの方がDE3の高分子のデキストリンよりも有意であることが明らかとなった。

次いで、加熱安定性が高く、老化抑制効果を有する湿熱処理澱粉トウモロコシ澱粉（heat-moisture treated maize starch; HMS）を用い、ドウの物性と製パン性に及ぼす影響を検討したところ、HMSはグルテンの生成を妨げるため生地弾力性を低下させ、またパンの老化抑制効果も無いことが明らかとなった。

次いで、耐老化性を有する誘導化澱粉を用いた製パン性について検討した。未処理タピオカ澱粉 (NTS) を対照に、ヒドロキシプロピル化タピオカ澱粉 (HTS)、アセチル化澱粉 (ATS)、燐酸架橋澱粉 (PTS) を小麦粉の一部（18-20%）と置き換え、ドウの物性とパンの老化に及ぼす影響を明らかにした。小麦粉に対して18%の澱粉と2%のグルテンを代替したドウ

吸水率は全ての代替粉で小麦粉ドウよりも減少する傾向を示したが、HTS 代替粉は小麦粉ドウと同等の吸水率であり、またその熱力学的糊化特性も同等であったことから、製パンに適した澱粉であることが明らかとなった。PTS 代替パンは焼成直後から最も硬く、保存中の老化も促進され、ATS 代替粉においても老化抑制効果は認められなかったが、HTS 代替パンでは小麦粉のみのパンより老化が抑制されることを認めた。HTS 代替パンの老化抑制効果は HTS のアミロペクチン再結晶化が小麦澱粉よりも遅いことに起因していることを明らかとした。一方、PTS 代替パンは、グルテンネットワーク中に、焼成後も崩壊しなかった澱粉粒の残存が認められ、これが焼成直後からパン組織を硬くしている一要因であることを明らかとした。

更に、近年需要が高まっている冷凍パン生地を用い、置換度 (DS) の異なる HTS、ATS、PTS を用いてパンの老化抑制効果を検討した結果、DS 0.10 程度の HTS が最も製パン適性がよく、パンの老化抑制効果が高いことが明らかとなった。

以上、本研究では各種加工澱粉を用い、通常製法と冷凍パン生地製法におけるドウの物性とパンの品質に及ぼす影響を明らかした。各種加工澱粉の中では、DS 0.10 程度のヒドロキシプロピル化タピオカ澱粉が製パン適性に優れ、小麦粉に対して 18%程度の代替と 2%のグルテンの併用により、ドウの物性、製パン性を損なうことなく、老化の遅いパンが製造可能であることが明らかとなった。この結果は加工澱粉の製パンへの新たな利用を示唆するものである。

以上の成果は、食品化学、食品製造学、食品物理学、食品加工学の分野に大きく貢献するものであり、本論文の審査並びに、最終試験の結果と併せて、博士（農学）の学位を授与することを適当と認める。