

## ソフトスチーム技術を利用した高機能穀粉の製粉技術の開発(2)

－雑穀へのソフトスチーム技術の利用－

常見崇史\*<sup>1</sup> 仲島日出男\*<sup>1</sup> 樋口誠一\*<sup>1</sup> 和田健太郎\*<sup>2</sup> 関根正裕\*<sup>3</sup>

### Development of Milling Technology of High-function Flour by Soft Steaming (2)

－Application of soft steaming for millet－

TSUNEMI Takashi\*<sup>1</sup>, NAKAJIMA Hideo\*<sup>1</sup>, HIGUCHI Seiichi\*<sup>1</sup>,  
WADA Kentaro\*<sup>2</sup>, SEKINE Masahiro\*<sup>3</sup>

抄録

雑穀を原料とした高機能穀粉の製造へのソフトスチーム技術の適用について検討した。浸漬後の雑穀にソフトスチーム処理をすると、モチキビ、アマランサス、キヌアにおいて遊離糖の合計量が増加し、特にキヌアとモチキビについては、遊離糖の合計量の増加割合が大きかった。遊離糖の中ではグルコースの増加が顕著であった。また、GC/MSによる揮発性成分の分析結果から、モチキビにおいてソフトスチーム処理による特徴的な成分の変化がみられた。

キーワード：ソフトスチーム，高機能穀粉，雑穀，GC/MS

#### 1 はじめに

食生活の多様化と健康志向の高まりに伴い、米、小麦の主要穀類以外に、栄養価にすぐれ機能性成分が豊富に含まれている雑穀等が注目されている。雑穀は、米飯、パン等に雑穀自体を混ぜることにより用いられることが多い。この他に、雑穀原料を穀粉として処理し加工品に利用する報告が多く見られる。特に近年においては、雑穀の持つ機能性に着目して、高付加価値をもつ加工食品に利用が可能な高機能な雑穀粉の開発と、栄養機能に優れた食品やグルテンフリー食品への応用が望まれている<sup>1)</sup>。

雑穀の機能性としては、マウスにおけるキビたんぱく質含有餌を与えることによる血中コレス

テロールの是正作用の報告<sup>2)</sup>のほか、黒米では、抗酸化作用が報告されているアントシアニンを含むことから、各種疾患の予防が期待されている<sup>3)</sup>。また、アマランサスにおいては、含まれる不飽和脂肪酸のスクアレンによるコレステロール濃度低下作用<sup>4)</sup>が報告され、ビタミンEとして知られるトコフェロールも豊富に含まれる<sup>5)</sup>。キヌアにはβ-シトステロールやカンペステロールといった植物ステロールが含まれる<sup>6)</sup>が、このようなステロールには、抗酸化、抗炎症作用があることが知られている。このほか、キヌア投与によるラットの血圧低下作用<sup>7)</sup>等多くの報告がある。アマランサス、キヌアはグルテンフリー穀物とみなされ、食品アレルギーやグルテンに対する免疫反応により引き起こされるセリアック病等にも有効であるとされている<sup>5)</sup>。このように雑穀には様々な機能性があり、健康食ブームの昨今においてその利用が期待されている。アマランサス、キヌアについては現

\*<sup>1</sup> 北部研究所 食品・バイオ技術担当

\*<sup>2</sup> 現 北部研究所 食品・バイオ技術担当

\*<sup>3</sup> 技術支援室

表1 穀類の栄養成分

100gあたり	黒米	モチキビ	アマランサス	キヌア	精白米
エネルギー (kcal)	356	382	371	368	358
タンパク質 (g)	8.9	10.8	13.6	14.1	6.1
脂質 (g)	3.3	4.3	7	6.1	0.9
食物繊維 (g)	2.2	3.5	6.7	7	0.5
炭水化物 (g)	75.6	75.1	65.3	64.2	77.6

精白米は日本食品標準成分表(七訂)

精白米以外は USDA: National Nutrient Database for Standard Reference より引用

代人に不足しがちなカルシウム、鉄、マグネシウム、といったミネラルが小麦の数倍以上多く含まれる。特にアマランサスでは、カルシウム、マグネシウムの含有量が多く、キヌアにはカリウムが多く含まれる<sup>5)</sup>。ビタミンについても、チアミン、リボフラビン、ナイアシンといったビタミンB群がキヌアには豊富に含まれている<sup>5)</sup>。

このように様々な有効成分を含有するほかに、基本となる栄養価も高いことが知られ、精白米と比べて2倍以上のタンパク質、6倍以上の脂質、10倍以上の食物繊維が含まれる(表1)ことから、栄養食としての利用について注目が集まっている。しかし、米、小麦、とうもろこしをはじめとする主穀と比較すると消費量が増えていない。この原因として旨み、香りの趣向等の観点があげられる。

我々はこれまでに、ソフトスチーム(SS)処理技術を活用した食品の高付加価値化について検討してきた。ソフトスチーム加工では、食材中の糖分量や機能性成分量などが上昇し、高品質・高機能な食材の調整が可能であることが確認されている

表2 GC/MS分析条件

DHS	バージガス	N2	CIS	トラップ温度	15°C
	トランスファーライン温度	150°C		ライナー充填剤	TENAX TA
	試料加熱 温度	60°C		平衡化時間	1分
	時間	5分		昇温速度	720°C/min
	試料抽出 試料温度	60°C		最終温度	240°C
	流速	10ml/min		保持時間	8分
	流量	40ml	GC	キャリアガス	He
	捕集管充填剤	TENAX TA		試料注入	スプリット(1:20)
	捕集管温度	25°C		カラム	DB-WAX
	試料乾燥 流速	50ml/min			(60m×0.25mm i.d., 膜厚 0.25µ m)
	流量	280ml		カラム流量	2ml/min
	捕集管温度	40°C		カラム温度	40°C 10分保持→4°C/min昇温 →200°C 10分保持
TDU	開始温度	30°C	MS	インターフェース温度	260°C
	昇温速度	720°C/min		イオン化方法	電子イオン化(EI)
	脱着温度	240°C		イオン源温度	230°C
	脱着時間	5分		質量範囲	m/z 40-300
	トランスファーライン温度	300°C		コリジョンガス	OFF

<sup>8)</sup>。また、前報では、主穀である米について、SS処理を用いた米粉の作成技術のほか、製造コスト低減のため、製粉時間の短縮に向けた新たな製粉技術についても報告した<sup>9)</sup>。雑穀の可能性が見直されている近年では、粒状の利用のみならずその利用拡大へ向け、食味に優れた雑穀粉の製造への要望が強くなっている。

このような背景から、本研究では、食味に劣る雑穀への付加価値を付与した穀粉を開発することを目的として、SS処理技術を応用し、黒米、モチキビ、アマランサス、キヌアについてのSS処理穀粉を製造し、その諸特性を検討した。また、原料粉および蒸し器による通常の蒸し処理をした雑穀についても粉碎処理を行い、遊離糖およびアミノ酸成分量の比較を行うとともに、GC/MS測定により、SS処理、蒸し処理に伴う揮発性成分の変化を検討した。

## 2 実験方法

### 2.1 供試試料

量販店より購入した黒米(国内産)、モチキビ(中国産)、アマランサス(ペルー産)、外皮が除かれたキヌア(ペルー産)を試料として用いた。原料粒を岩谷産業(株)製ミルサー720G-Wを用いて製粉し、原料粉とした。

## 2.2 ソフトスチーム処理

35°Cの蒸留水に3時間浸漬した黒米、モチキビ、アマランサス、キヌアに対してソフトスチーム加工装置(㈱TML製SSB-6)を用いてソフトスチーム処理(SS処理)を行った。SS処理温度条件は70°Cに設定した。庫内をあらかじめ設定温度に予熱した後、浸漬した穀粒を庫内に入れSS処理を2時間行った。また、浸漬後のそれぞれの穀粒について、市販蒸し鍋(㈱カインズ製)を用いて2時間蒸し処理を行った。SS処理、蒸し処理後のそれぞれの穀粒について、60°Cで1晩通風乾燥を行った。乾燥後の穀粒についてミルサーを用いて製粉し、それぞれSS粉、蒸し粉とした。

## 2.3 遊離糖の測定

四種類の試料の原料粉、SS粉、蒸し粉それぞれ(黒米、キヌア、モチキビは乾物重量1g、アマランサスは乾物重量0.5g相当する量)に対して、既報<sup>9)</sup>と同様に、エタノール終濃度75%となるように抽出操作を行い、50mLに定容した。その内5mLを秤量後に減圧乾固し、移動相を添加して再溶解し、メンブランろ過した試料溶液を高速液体クロマトグラフ(HPLC)にて測定した。カラムはAsahipakNH2P-40 3E(昭和電工(株)製)、移動相はアセトニトリル/水=75/25(v/v)、流速0.35mL/minとし、示差屈折計で検出した。

## 2.4 遊離アミノ酸の測定

遊離糖の測定で調製した試料溶液を遊離アミノ酸の測定に使用した。標準試料はアミノ酸混合標

準液(H型:和光純薬工業(株)製、各2.5μmol/mL)を0.1mol/Lの塩酸を用いて20、40、80倍に希釈した。試料溶液については20μL、アミノ酸標準溶液は20μLをそれぞれ減圧乾燥し、既報<sup>9)</sup>と同様に誘導化を行った後、再度減圧乾燥して余剰の誘導化試薬を除去し、HPLCで測定した。

## 2.5 GC/MS測定

試料原料粉、SS粉、蒸し粉の揮発性成分分析には、7200B GC/Q-TOF(アジレント・テクノロジー製)を用いた。ゲステル製のMPS2オートサンプラー、加熱脱着装置(TDU)およびクールドインジェクションシステム(CIS)を装備した7890Bガスクロマトグラフ(アジレント・テクノロジー製)をホスト側のGCとして使用した。20mlバイアル中に穀粉0.1gを測りとり、揮発性成分を、ダイナミックヘッドスペース(DHS)法により抽出した<sup>10)</sup>。分析方法の詳細を表2に示した。得られたクロマトグラムについて、MassHunter Quantitative Analysisソフトウェアパッケージ(アジレント・テクノロジー製)中のUnknown Analysisツールを用いてデコンボリューション処理を行った。その後、NIST14ライブラリと照合して化合物を推定するとともに、ピーク面積について統計解析ソフトを利用して主成分分析を行った<sup>11)</sup>。

## 3 結果及び考察

### 3.1 ソフトスチーム処理による遊離糖量の変化

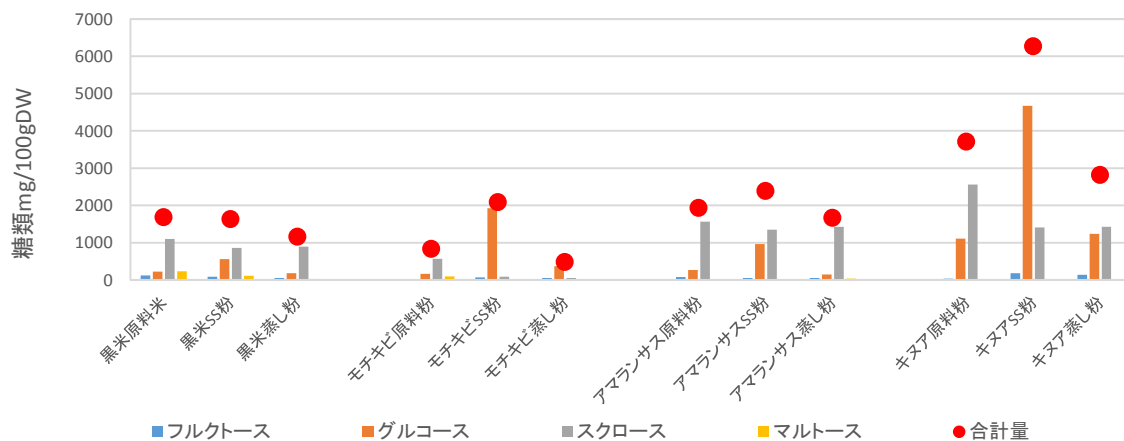


図1 原料粉、SS粉、蒸し粉の遊離糖量

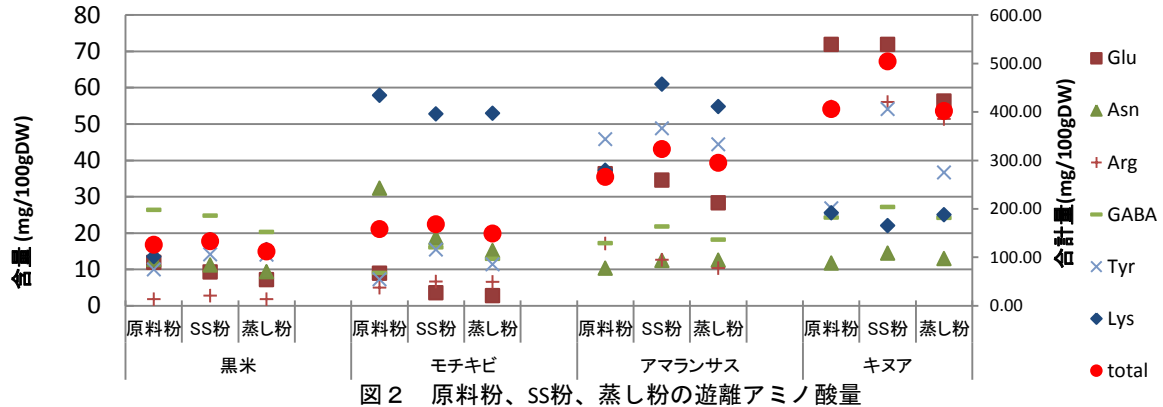


図2 原料粉、SS粉、蒸し粉の遊離アミノ酸量

黒米、モチキビ、アマランサス、キヌアの原料粉、SS粉、蒸し粉それぞれについて、遊離糖及びその合計量を図1に示した。

SS処理をすることにより、モチキビ、アマランサス、キヌアの遊離糖の合計量は原料粉よりも増加した。また、黒米においてSS処理を行った粉の遊離糖の合計量は原料粉とほぼ同等量であった。これに対し、蒸し粉においては、四種類全ての穀類において、遊離糖の合計量は原料粉よりも低下した。黒米原料米に多く含まれていたスクロースはSS処理、蒸し処理後に減少した。これは、原料米中のスクロースの外在率が60%以上と高いため<sup>12)</sup>、浸漬処理中に流出したものと考えられた。また、モチキビ、アマランサス、キヌアにおいてもスクロースはSS処理、蒸し処理後に減少した。これらについても浸漬処理中に流出したことが考えられる。また、全ての穀粉について、SS粉におけるグルコースの増加が確認された。黒米においてソフトスチーム処理により、グルコースが増加した原因としては、黒米内在性酵素である $\alpha$ -グルコシダーゼ及び $\alpha$ -アミラーゼ<sup>13)</sup>によるデンプンの分解反応が進んだことによるものと考えられ、他の穀粉についても $\alpha$ -アミラーゼをはじめとする酵素の影響によりグルコース量が増加したものと考えられる。

遊離糖の合計量については、SS粉においてキヌアでは原料粉の合計糖分量の1.7倍、モチキビについては原料粉の合計糖分量の2.5倍となった。特にキヌアでは、SS処理により100gあたり遊離糖の合計量が6gを超え、SS粉を食してみると粉

自体の甘みを感じることができ、甘みの強い穀粉の作成が可能となった。

### 3.2 ソフトスチーム処理による遊離アミノ酸量の変化

四種類の穀物の原料粉、SS粉、蒸し粉の遊離アミノ酸量について図2に示した。遊離アミノ酸の合計量はキヌアが最も多かった。また、モチキビ、

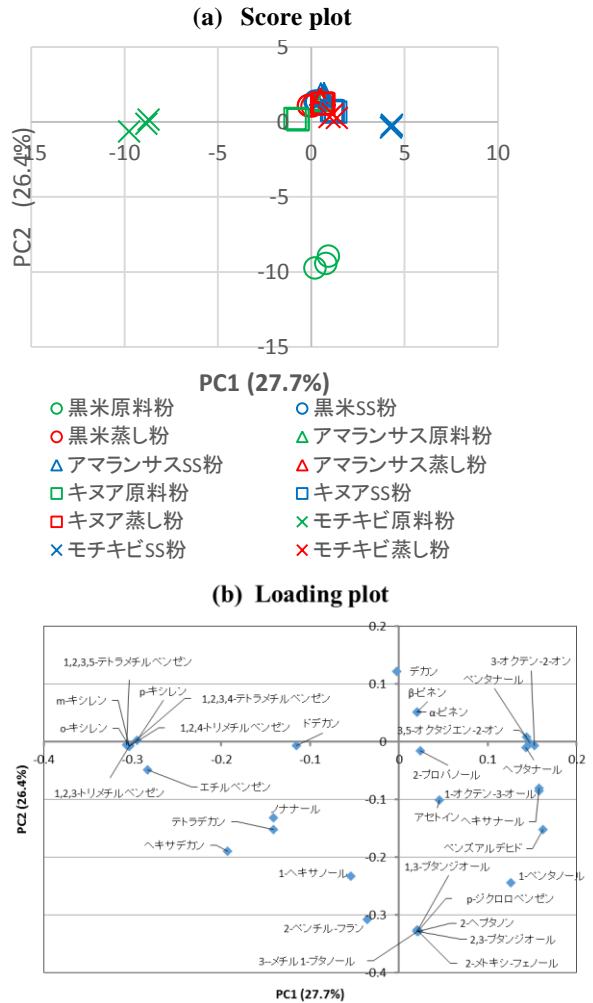


図3 穀粉のGC/MS測定結果による主成分分析

アマランサスにはリシンが多くまれ、キヌアにはグルタミン酸とアルギニンが多く含まれていた。SS 処理および蒸し処理をすることにより、黒米とモチキビにおいては遊離アミノ酸の量の変化はあまり見られなかったが、アマランサスにおいてはリシン、キヌアにおいてはチロシンが SS 処理を行うことにより増加した。

遊離アミノ酸量が SS 処理により増加するのは、穀粉中のアミノ酸やペプチド生成に寄与するプロテアーゼの影響と考えられる。プロテアーゼには多種の種類があり、酵素が失活する前にアミノ酸を生成することにより、SS 処理によるアミノ酸量が増加したと考えられた。しかし、遊離糖の増加と比べるとアミノ酸の増加量は少なかった。

### 3.3 GC/MS による揮発性成分分析

それぞれの穀粉の GC/MS による揮発性成分測定についての主成分分析結果を図3に示した。スコアプロット(a)では、黒米原料粉、モチキビ原料粉、モチキビ SS 粉が他と異なる揮発性成分の特徴を持つことが示された。スコアプロット及びローディングプロットの位置関係は対応しているため、(b)のローディングプロットから、黒米原料粉の揮発性成分は、1,3-butanediol、2,3-butanediol などのアルコール類と 2-heptanon といったケトン類を含むことが特徴であることがわかった。2-heptanon は果実香やゴルゴンゾーラチーズの匂いの成分といわれ、黒米に対して、SS 処理や蒸し処理などの加熱を行うことによりこのような香りが低減することが示唆された。モチキビ原料粉においては trimethylbenzen や xylen などのメチル基を有する芳香族化合物の寄与が大きいことがわかった。また、モチキビ SS 粉では、pentanal や heptanal をはじめとする直鎖状脂肪族アルデヒドのほかに 3-octen-2-one や 3,5-octadiene-2-one などのケトン類が揮発性成分として確認された。全穀粉から 2-pentyl-furan が検出されたが、これは、こげ臭や油の酸化臭として認知されているものである。黒米原料粉に多かったほか、SS 粉、蒸し粉全般からも検出された。

本研究における四種類の穀粉において、黒米、

アマランサスおよびキヌアに関しては、SS 処理及び蒸し処理を施してもその揮発性成分は原料粉と大きな違いが見られなかった。しかし、モチキビ粉は他の三種類と異なり、SS 処理、蒸し処理後に新たな揮発性成分の生成がみられるなど、特徴的な傾向を示した。

### 3.4 SS 処理穀粉の利用

遊離糖の含有量が多かった SS 処理キヌア粉を小麦薄力粉に 25% 混合した粉を用いて、焼き菓子の試作を行ったところ、キヌア特有の風味と甘みが感じられた (図4)。栄養、機能性に優れる穀類素材に関して、SS 処理によって、風味・甘みの向上した菓子類の製造が可能な付加価値の高い穀粉が得られることが期待できた。



図4 キヌア粉含有クッキーの試作品

## 4 まとめ

- (1) 穀粉に含まれるグルコース量は通常の蒸し処理ではあまり増加しないが、SS 処理を行うことによる大幅な増加が見られた。モチキビ、アマランサス、キヌアにおいて原料粉と比べて SS 処理により遊離糖の合計量が増加した。特にモチキビとキヌアにおいて、SS 処理による遊離糖の合計量の増加が大きく、遊離糖含有量の多い雑穀粉の製造が可能となった。
- (2) SS 処理、蒸し処理による穀粉のアミノ酸量の変化は、SS 処理により増加する成分も見られたが、遊離糖の増加と比べるとその量は少なかった。
- (3) それぞれの穀粉の揮発性成分の GC/MS 測定結果から、黒米原料粉、モチキビ原料粉、モチキビ SS 粉に揮発性成分の特徴的な傾向が現れ、モチキビにおいては、SS 処理を行うことにより、原料粉と異なる揮発性成分が検出されることがわかった。
- (4) 栄養価に富む様々な雑穀等に関して、SS 処理

を行うことによって、遊離糖をはじめとする成分の量が増加することから、付加価値の向上した穀粉の製造が可能になることが期待でき、焼き菓子に使用することにより、良好な風味を有する試作品が作成できた。

参考文献

- 1) Laura Alvarez-Jubete, Mark Auty, Elke K. Arendt, and Eimear Gallagher: Baking properties and microstructure of pseudocereal flours in gluten-free bread formulation, *European Food Research and Technology* **230** (2010), 437
- 2) Naoyuki Nishizawa and Yoshiharu Fudamoto: The Elevation of Plasma Concentration of High-density Lipoprotein Cholesterol in Mice Fed with Protein from Proso Millet, *Biosci. Biotech. Biochem* **59** (1995), 333
- 3) 猪谷富雄, 建本秀樹, 岡本実剛, 藤井一範, 武藤徳男: 有色米の抗酸化活性とポリフェノール成分の品種間差異, *日本食品科学工業学会誌*, **49**, (2002) 540
- 4) D.H. Shin, H.J. Heo, Y.J. Lee and H.K. Kim: Amaranth squalene reduces serum and liver lipid levels in rats fed a cholesterol diet, *British Journal of Biomedical Science*. **611** (2004)
- 5) Bsatriz Valcarcel-Yamani and Suzana Caetano de Silva Lannes: Applications of Quinoa (*Chenopodium Quinoa* Wild.) and Amaranth (*Amaranthus* Spp.) and Their Influence in the Nutritional Value of Cereal Based Foods, *Food and Public Health* **2**(6) (2012), 265
- 6) E. Ryan, K. Galvin, T. P. O'Connor, A. R. Maguire, N. M. O'Brien: Phytosterol, Squalene, Tocopherol Content and Fatty Acid Profile of Selected Seeds, Grains, and Legumes, *Plant Foods Hum Nutr* **62** (2007), 85
- 7) 小川博, 渡辺克美, 光永俊郎, 目黒忠道: キノア投与が食餌性高脂血症誘導高血圧自然発症ラット(SHR)の血圧, 脂質代謝に及ぼす影響, *日本栄養・食料学会誌*, **54**, (2001) 221
- 8) 関根正裕, 常見崇史, 樋口誠一, 高橋学, 山川裕夫: 低温スチーム技術を利用した高品位食品加工技術, *埼玉県産業技術総合センター研究報告*, **6**, (2008) 78
- 9) 常見崇史, 樋口誠一, 和田健太郎, 関根正裕: ソフトスチーム技術を利用した高機能穀粉の製粉技術の開発, *埼玉県産業技術総合センター研究報告*, **14**, (2016) 78
- 10) 成澤朋之, 仲島日出男, 樋口誠一, 横堀正敏, 高橋広子, 小島登貴子, 山田昌治: フレーバー評価技術の確立による製品の高付加価値化と品質管理への応用, *埼玉県産業技術総合センター研究報告*, **14**, (2016) 86
- 11) 樋口誠一, 横堀正敏, 仲島日出男: 県産食品の網羅的成分分析と品質管理への利用, *埼玉県産業技術総合センター研究報告*, **14**, (2016)
- 12) 杉山智美, 小西雅子, 寺崎大二郎, 畑江敬子, 島田淳子: 米粒中の微量成分とその偏在, *日本食品科学工業学会誌*, **42**, (1995) 339
- 13) 綾部園子, 和田尚子, 大石恭子, 香西みどり: 黒米の炊飯による理化学的变化, *日本調理科学会誌*, **47**, (2014) 76