

## クズ (*Pueraria lobata*) でんぷんの湿熱処理に伴う調理科学的特性の変化

村元由佳利<sup>1)</sup>, 大谷貴美子<sup>1)</sup>, 稲村真弥<sup>1)</sup>, 杉本温美<sup>2)</sup>,  
岩城啓子<sup>3)</sup>, 饗庭照美<sup>4)</sup>, 富田圭子<sup>1)</sup>, 松井元子<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>京都府立大学大学院生命環境科学研究科応用生命科学専攻\*, <sup>2)</sup>近畿大学農学部食品栄養学科\*\*

<sup>3)</sup>畿央大学健康科学部健康栄養学科\*\*\*, <sup>4)</sup>京都光華女子大学健康科学部健康栄養学科\*\*\*\*)

### Characterization of Cooking Properties of Heat/moisture-treated *Kuzu (Pueraria lobata)* Starch

Yukari MURAMOTO<sup>1)</sup>, Kimiko OHTANI<sup>1)</sup>, Maya INAMURA<sup>1)</sup>, Yoshimi SUGIMOTO<sup>2)</sup>,  
Keiko IWAKI<sup>3)</sup>, Terumi AIBA<sup>4)</sup>, Keiko TOMITA<sup>1)</sup> and Motoko MATSUI<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Graduate School of Kyoto Prefectural University, <sup>2)</sup>Kinki University,

<sup>3)</sup>Kio University, <sup>4)</sup>Kyoto Koka Women's University

#### Summary

*Kuzu (Pueraria lobata)* starch, an important ingredient of Japanese confectionery, is said to show superior cooking properties by storage at room temperature to new one. And heat/moisture-treatment (HMT) is well known to give starch granules different properties. In this study, the cooking properties of HMT *Kuzu* starch at 120°C for from 10 min to 120 min were investigated.

The longer starch was treated, the more color of starch changed to yellowish. X-ray diffraction patterns were changed from type C<sub>A</sub> to type A. In addition, the particle size distribution percentage of HMT *Kuzu* starch increased in larger one depending on the treated time. Although the hardness and adhesiveness of HMT *Kuzu* starch-sol were not so different just after preparation from those of untreated one, their hardness and adhesiveness increased rapidly under storage at 35°C depending on HMT time. Rapid Visco Analyzer (RVA) showed that HMT significantly ( $p < 0.005$ ) increased their gelatinization temperature and lower peak viscosity depending on HMT time.

クズはマメ科クズ属のつる性多年草植物で、秋の七草の一つである。クズの名は古代からのクズの産地である奈良県吉野の国栖〔くず〕が由来になったといわれている。夏には甘い芳香を放する紫紅色の可憐な花を咲かせ、秋から冬にかけて根にでんぷんを蓄える。良質な根は紡錘形で、でんぷん製造には中央部の肥大した部分が用いられる<sup>1)</sup>。クズには、解熱、解毒、下痢止めなどの薬効が知られており、クズの根を乾燥させたものは葛根(かっこん)と呼ばれ、古くより漢方薬として用いられてきた。

クズでんぷんは、奈良県吉野地方及びその周辺地域で『吉野晒』という製法によって作られた吉野葛が有名だが、吉野クズの歴史は古く、奈良時代に書かれた日本最古の歴史書である「古事記」にも登場する。また、江戸時代の日本山海名産絵図にも、「クズは吉野から出すものが上品」と記されている。

クズでんぷんは一般的なジャガイモでんぷんに比べて透明感があり、風味・食感が良く、古くから和菓子の材料として貴重で欠かせないものとされてきた。

ところで、クズでんぷんを利用する菓子職人や料理人の間では、クズでんぷんは、新しいものより数年間貯蔵したクズでんぷんの方がこしがあり、利用しやすいと言われてきた。そこでわれわれは先に貯蔵クズでんぷんと新クズでんぷんの調理科学的特性の違いについて報告を行った<sup>2)</sup>。でんぷんは湿熱処理することで、でんぷん分子鎖の移動や再配列が起こり、結晶化度が変化しその特性が大きく変化することが報告されている<sup>3-13)</sup>。そこで、本研究では、クズでんぷんの貯蔵による調理科学的特性の変化のメカニズムを明らかにすることを目的とし、湿熱処理したクズでんぷんの調理科学的特性の変化について報告する。

\*所在地：京都市左京区下鴨半木町1-5 (〒606-8522)

\*\*所在地：奈良市中町3327-204 (〒631-8505)

\*\*\*所在地：北葛城郡広陵町馬見中4-2-2 (〒635-0832)

\*\*\*\*所在地：京都市右京区西京極葛野町38 (〒615-0882)

## 実験方法

### 1. 試料の調製

クズでんぷんは(株)八十吉製(奈良県, 吉野)の, 平成19年産の本葛粉を使用し, これを未処理でんぷん(Untreated)として, 相対湿度100%, 120℃にて, それぞれ10, 30, 60, 120分間オートクレーブにて処理したものを, 湿熱処理でんぷん(HMT120℃ -10, -30, -60, -120 min)とした。

### 2. 一般的特性の測定

でんぷんの表面色を, 各試料を乳鉢で粉末状にすりつぶした後, シャーレに充填し, 色彩色差計(CR-300(株)ミノルタ)を用いて測色し, 白色度, 黄色度<sup>14)</sup>を求めた。値は5回の測定の平均値で示し, 群間の差の検定はt検定により行った。

水分含量はメカニカルオープン(KLO-45K 北洋サーモシステム(株))を用いて, 135℃常圧加熱乾燥法により測定した。値は3回の測定の平均値で示し, 群間の差の検定はt検定により行った。

でんぷんの水への溶解度を, 各試料に蒸留水を加え15分間膨潤させたのち, 3,000 rpmで15分間遠心分離し, 上清中に溶解した糖量をフェノール硫酸法<sup>15)</sup>にてグルコース当量として求めた。値は3回の測定の平均値で示し, 群間の差の検定はt検定により行った。

### 3. でんぷんゾルの物性

各試料を10%懸濁液となるように調製し, 15分間室温で膨潤させ, 200 rpmで攪拌(マゼラ EYELA ZN-1300 マリン翼(直径5 cm))しながら, ホットプレート(CORNING PC-420)を用い, 約90℃まで加熱(25分間)して完全に糊化させた。これを直径40 mm, 高さ15 mmの測定用シャーレに入れ, ラップをかぶせ35℃で保存し, 保存開始から経時的(15分ごとに3.5時間まで)に, でんぷんゾルの硬さと付着性, 凝集性を測定した。測定には, (株)山電製クリープメータ RE2-3305Bを用い, 厚生労働省「特別用途食品の表示許可等について」のえん下困難者用食品の試験方法<sup>16)</sup>に準じ, プランジャー No. 56(φ20 mm×8 mm 円板形)を用い, 格納ピッチ 0.01 sec, 測定歪率 66.7%, 測定速度 10 mm/secで測定を行った。

### 4. でんぷんの糊化特性

各試料の10%懸濁液を調製し, RVA(ラピッドビスコアナライザー NEWPORT SCIENTIFIC)を用いて測定した。温度プログラムは, セットポイント温度30℃, 最高温度95℃, セットバック温度50℃, 最高温度保持時間6分, セットバック保持時間10分, 昇温・降温速度ともに5℃/secである。値は3回の測定の平均値で示し, 群間の差の検定はt検定により行った。

また, 各試料の25%懸濁液を調製し, 示差走査熱量計

DSC-60(SHIMADZU製)を用いて, 30~90℃の温度範囲, 昇温速度5℃/minで, 糊化時の吸熱量を測定した。

### 5. でんぷんの酵素分解性

#### 1) α-アミラーゼ

各でんぷん試料50 mgに0.02 Mリン酸緩衝液(pH 7.2)を0.5 mL加え, 30分間緩衝液になじませた後, 3%パンクレアチン/0.03 M NaCl-酢酸カルシウム混液を1 mL加え, 37℃で24 hr反応させた。氷冷により反応停止後, 反応液を3,000 rpmで15分間遠心分離に供し, 上清に遊離された糖量をフェノール硫酸法<sup>15)</sup>で求めた。対照には酵素溶液の代わりに0.03 M NaCl-酢酸カルシウム混液1 mLを加えた。

#### 2) β-アミラーゼ

測定法は中村, 貝沼らの方法<sup>17)</sup>に準じ, β-アミラーゼ(sweet potato E.C.3.2.1.2)を用い, 沸騰水浴中で10分間加熱して反応停止後, 反応液に3倍容のエタノール溶液を加え, 沈殿部分をβ-リミットデキストリンとして, Sephadex G-75(φ3 cm×100 cm)カラムに供した。溶媒には0.2% NaCl-0.02 N NaOHを用いた。また上清中に遊離されたマルトースの量をフェノール硫酸法<sup>15)</sup>にて, 還元末端の数をSomogyi-Nelson法<sup>18-20)</sup>により求め, 分解率を算出した。

### 6. でんぷん粒の観察

各試料をオスミウムコーターにて膜厚10 nmでオスミウムコーティングを行った後, 日立超高分解能電界放出型走査電子顕微鏡S-4800 FE-SEMを用いて, 加速電圧2.0 kV, 電流10 μAの条件下ででんぷん粒の観察を行った。

さらに, でんぷん粒の粒度分布を, レーザ回折式粒度分布測定装置(SALD-2200 SHIMADZU)を用いて測定した。

でんぷん粒の結晶構造を明らかにする目的で, 粉末X線回折装置(X-RAY DIFFRACTOMETER RINT2500 RIGAKU)を用いて, X線管球: Cu, 電圧: 30 kV, 電流: 26 mA, 走査速度: 1°/min, 走査範囲: 4~32°, スキャンスピード: 1°/minでX線回折図形を求めた。

## 結果と考察

### 1. 湿熱処理したでんぷんの一般的特性

湿熱処理した各試料の色, 水分含量, 水可溶性糖量の変化をTable 1に示した。未処理でんぷんの白色度, 黄色度は88.1, 4.9であったが, 湿熱処理120℃-120分では83.8, 7.7となり, 湿熱処理の時間が長くなるにつれて白色度は低下し, 黄色度が上昇した。クズでんぷんには0.2%のタンパク質が含まれており, 湿熱処理によりメイラード反応が生じたためと考えられる。また, 水分含量は未処理でんぷんでは約16%であり, 湿熱処理による一定の傾向は認められなかったが, 水可溶性糖量は湿熱処理により増加した。

**Table 1** General properties of *Kuzu* starches

	Untreated	HMT (120°C)			
		10 min	30 min	60 min	120 min
Whiteness	88.1	88.2	87.3**	86.1**	83.8**
Yellowness	4.9	5.0	5.6**	6.4**	7.7**
Water content (%)	16.1	14.4*	13.7**	13.4**	18.8*
Water soluble carbohydrate (%)	0.04	0.05	0.05	0.05	0.17

Significant difference from the untreated: \* $p < 0.005$ , \*\* $p < 0.001$ .

## 2. ゾルの物性

各でんぷんゾルの硬さの経時変化を Fig. 1 に示した。調製したゾルは 35°C に保存している間に老化しゲルへと変化したため、時間経過につれて硬さは上昇したが、100 分を経過するとほぼ一定となった。とくに湿熱処理でんぷんのゾルは、ゾル調製直後の硬さは未処理でんぷんと同程度であったものの、未処理でんぷんと比べて、急速に硬くなり、この変化は湿熱処理の時間が長くなるにつれて顕著であった。つまり、湿熱処理されたでんぷんの老化の早さが示唆された。このことは湿熱処理 120°C-120 分のでんぷんゾルでは測定時にゲルの崩壊が観察されたことから示唆された。

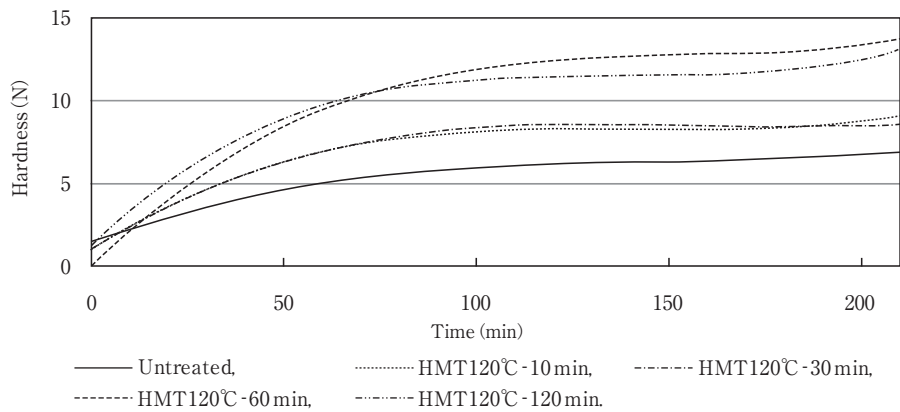
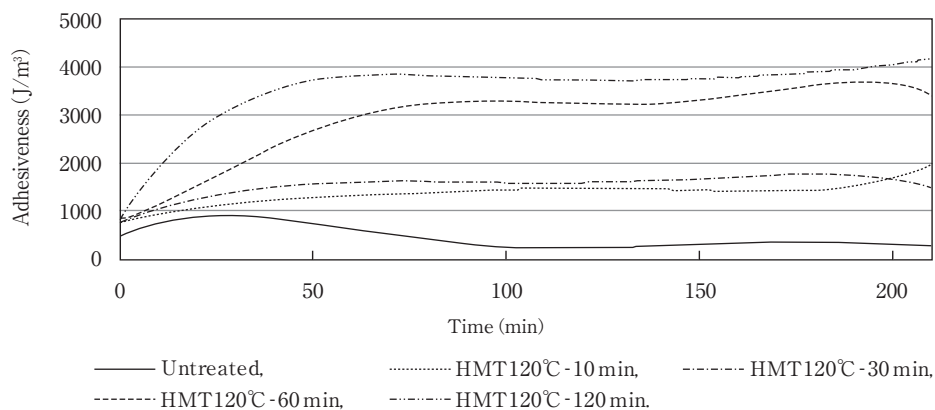
各でんぷんのゾルの付着性の経時変化を Fig. 2 に示した。硬さと同様に付着性もゾル調製直後は未処理でんぷんと湿熱処理でんぷんは類似した値を示していたが、未処理でんぷんのゾルの付着性は時間経過に伴い低下傾向を示したのに対し、湿熱処理でんぷんでは、逆に湿熱処理の時間が長

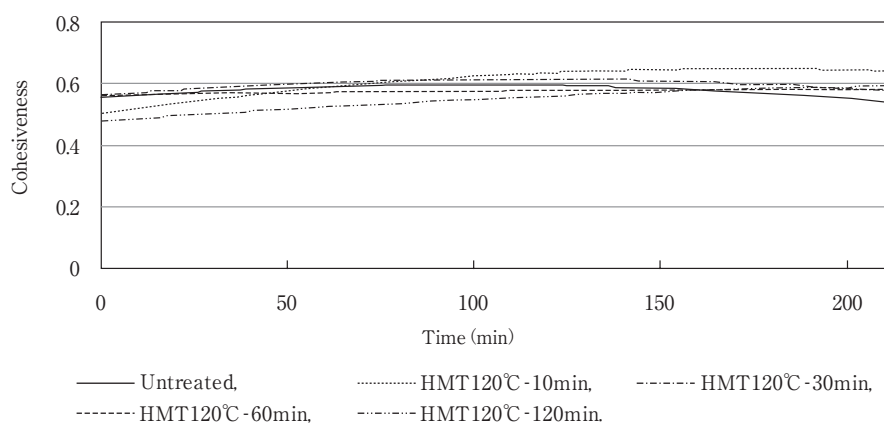
くなるにつれて付着性は増加傾向を示した。Table 1 に示すように、湿熱処理でんぷんの水可溶性糖量が増加していることから、このことはでんぷんの一部が湿熱処理によって分解され、ゲルが老化する際に、デキストリンが離漿水とともにゲルの表面を覆ったためではないかと考えられるが、この点については、今後、さらに検討する予定である。

凝集性の変化は Fig. 3 に示したが、時間経過による変化は認められず、また未処理でんぷんと湿熱処理でんぷんに差は認められなかった。

## 3. 糊化特性

RVA による糊化特性は Table 2 に示したとおりである。未処理でんぷんの糊化開始温度は 74.0°C、最高粘度は 511.8 RVU であったが、湿熱処理でんぷんでは、湿熱処理の時間が長くなるにつれて糊化開始温度が上昇し、最高粘度が低下した。さらに、湿熱処理でんぷんではセットパツ

**Fig. 1** Changes of the hardness under storage at 35°C**Fig. 2** Changes of the adhesiveness under storage at 35°C



**Fig. 3** Changes of the cohesiveness under storage at 35°C

**Table 2** Gelatinization properties of *Kuzu* starches (10%) by RVA

	Untreated	HMT (120°C)			
		10 min	30 min	60 min	120 min
Peak viscosity (RVU)	511.8	458.5**	332.6**	294.1**	233.6**
Minimum viscosity (RVU)	182.2	218.8*	226.2*	225.1**	192.1
Break down (RVU)	329.6	239.7**	106.4**	68.9**	41.4**
Final viscosity (RVU)	278.0	337.5	366.6**	362.4**	299.9
Setback (RVU)	95.8	118.7	140.4*	137.3*	107.7**
Gelatinization temperature (°C)	74.0	76.6*	78.3**	79.6**	81.1**
Peak temperature (°C)	87.1	88.3	91.4	95.0**	95.0**

Significant difference from the untreated: \* $p < 0.005$ , \*\* $p < 0.001$ .

**Table 3** Characteristics of differential scanning calorimetry of *Kuzu* starches

	Untreated	HMT (120°C)			
		10 min	30 min	60 min	120 min
$T_o$ (°C)	68.35	65.71	68.90	69.73	72.75
$T_p$ (°C)	75.83	77.04	77.59	78.71	81.28
$T_c$ (°C)	82.24	82.81	83.50	84.61	86.40
$\Delta H$ (mJ/mg)	12.15	9.43	8.31	8.57	9.94

$T_o$ : Onset temperature,  $T_p$ : Peak temperature,  $T_c$ : Conclusion temperature,  $\Delta H$ : Endothermic energy.

**Table 4** Characteristics of crystal structure of *Kuzu* starches

	Untreated	HMT (120°C)			
		10 min	30 min	60 min	120 min
$\alpha$ -amylase degradation (%)	66.5	88.0	88.8	86.2	91.6
$\beta$ -amylase degradation (%)	72.5	69.6	64.1	66.0	71.2
X-ray diffraction pattern	$C_A$	A	A	A	A
50%D granular size ( $\mu m$ )	16	14	17	19	22

ク値が上昇しており、このことから未処理でんぷんに比べ老化しやすいことが示された。

馬鈴薯でんぷんでは湿熱処理によって糊化開始温度が高温側に移り、最高粘度が低下することが報告されているが<sup>13)</sup>、クズでんぷんでも湿熱処理により同様の変化が起こっていることが示唆された。

各試料のDSC測定結果はTable 3に示したとおりであるが、RVAでの結果と同様に、湿熱処理の時間が長くなるにつれて糊化開始温度は上昇傾向を示した。また糊化エンタルピーは未処理でんぷんで12.15であったのに対し湿熱処理でんぷんでは、8.31~9.94に低下した。でんぷんは湿熱処理により糊化エンタルピーが低下すると言われ

ており<sup>21)</sup>、本研究においても同様の結果であった。

#### 4. 酵素分解性

各酵素による分解率をTable 4に示した。 $\alpha$ -アミラーゼ分解率は未処理でんぷんで66.5%、湿熱処理でんぷんで86.2~91.6%となり、湿熱処理の時間が長くなるにつれて上昇傾向が認められた。一般的に、クズでんぷんの $\beta$ -アミラーゼ分解限度はアミロース部分が約75%、アミロペクチン部分が約57%と報告<sup>21)</sup>されているが、本研究での $\beta$ -アミラーゼの分解率は未処理でんぷんで72.5%となり、湿熱処理によりわずかに低下傾向を示したが、ほとんど変化はなかった。

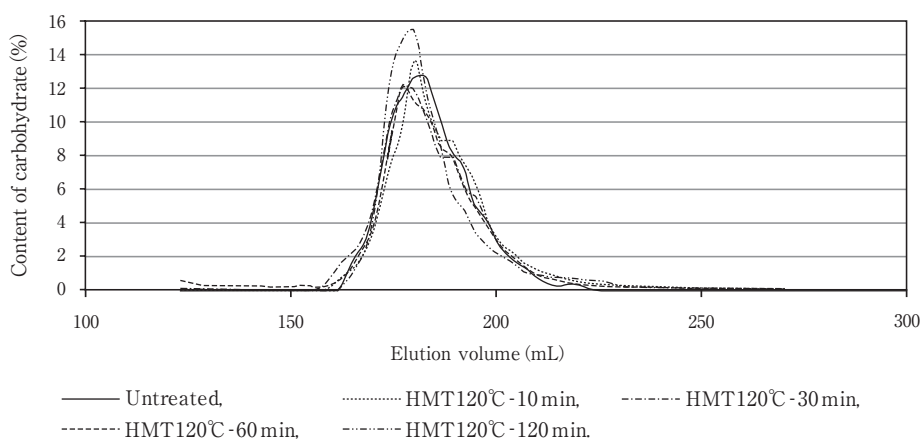


Fig. 4 Elution pattern on sephadex G-75 column ( $\phi 3 \text{ cm} \times 100 \text{ cm}$ ) of *Kuzu* starches

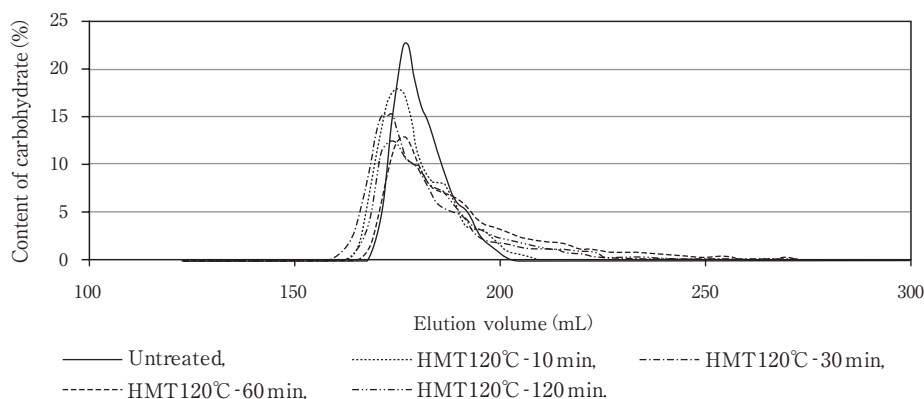


Fig. 5 Elution pattern on sephadex G-75 column ( $\phi 3 \text{ cm} \times 100 \text{ cm}$ ) of *Kuzu* starches debranched with  $\beta$ -amylase

### 5. 分子量分布

各でんぷんのゲルろ過による溶出パターンには差は認められなかった (Fig. 4) が、各  $\beta$ -リミットデキストリンは湿熱処理の時間が長くなるにつれて分布範囲が広がった (Fig. 5)。このことは、 $\beta$ -アミラーゼ分解率が湿熱処理によりわずかに低下傾向を示したことの関連が示唆されたが、この点については今後さらに検討する。

### 6. でんぷん粒としての特性

各試料の電子顕微鏡写真を Fig. 6 に、粒度分布の中央値を Table 4 に示した。未処理でんぷんと比較し、湿熱処理でんぷんは大きく膨潤したでんぷん粒が観察され、粒度分布からも湿熱処理によって大きなでんぷん粒が増えていることが示された。しかし小さい粒も残っており、でんぷん粒の分布範囲が広がり、不均一化が顕著になっていることが示された。このことから  $\alpha$ -アミラーゼの分解率が上昇したのは、湿熱処理によってでんぷん粒が膨潤したためではないかと考えられた。

### 7. 結晶構造

各試料の X 線回折図形の結果より未処理でんぷんは  $C_A$  図形 (A に近い C 図形) で、湿熱処理でんぷんは A 図形であることが示され、湿熱処理することで  $C_A$  図形から A

図形に変化することが明らかとなった (Table 4)。馬鈴薯でんぷんを湿熱処理すると、X 線回折図形が B 図形から A 図形に変化するとされているが<sup>21)</sup>、クズでんぷんでも同様の変化が起きていることが示された。

また、先にも述べたように湿熱処理によりでんぷんの溶解度が上昇していることから (Table 1)、湿熱処理によってでんぷん分子鎖が切れている可能性が示唆された。

貯蔵クズでんぷんでは付着性や糊化開始温度に大きな変化は認められず、老化の指標であるセットバック値が低下を示す<sup>2)</sup> など、湿熱処理によるクズでんぷんの変化は貯蔵によるクズでんぷんの変化とは異なることが示唆された。しかし、湿熱処理と貯蔵によるクズでんぷんの変化のメカニズムを明らかにするにはいまだ不十分であり、現在、貯蔵によるクズでんぷんの調理科学的特性の変化についてさらなる検討を行っている。

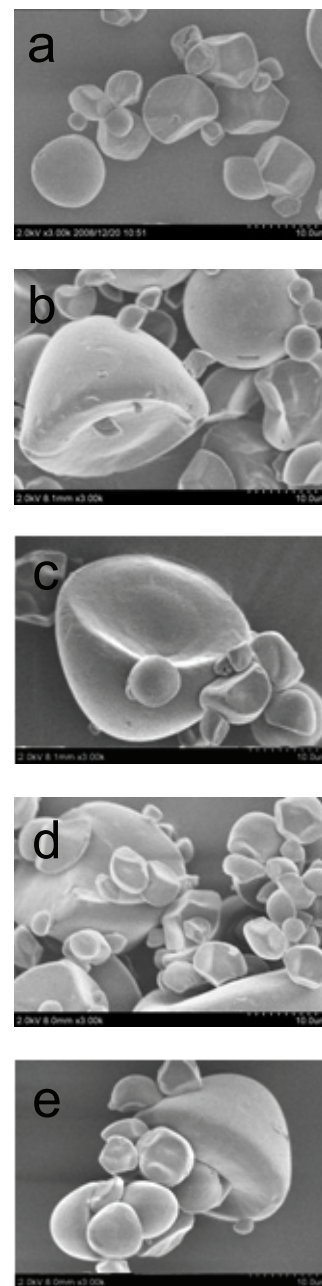


Fig. 6 Electron microphotographs of *Kuzu* starch granules ( $\times 3,000$ )

a: Untreated, b: HMT120°C-10 min, c: HMT120°C-30 min, d: HMT120°C-60 min, e: HMT120°C-120 min.

## まとめ

菓子職人や料理人が経験的に感じているクズでんぶんの貯蔵による調理科学的特性の変化のメカニズムを明らかにすることを目的とし、湿熱処理したクズでんぶんの調理科学的特性の変化を検討した。

クズでんぶんの一般的特性として、湿熱処理により水分含量の増減と褐変が認められた。また、湿熱処理によるクズでんぶんの調理特性の変化を確認する目的ででんぶんゾルの物性を測定した結果、湿熱処理したでんぶんは老化が早く、時間経過とともに早く硬いゲルになることが示されたが、ゲル表面の付着性が高いことが明らかとなった。またRVAの結果より湿熱処理でんぶんは湿熱処理時間が長くなるにつれて糊化開始温度が高く、最高粘度が低くなり、セットバック値が上昇し、このことから湿熱処理でんぶんは未処理でんぶん 비해、老化しやすいことが示された。また、糊化開始温度が高いにもかかわらず糊化エンタルピーが低下したことから、湿熱処理により一部のでんぶんがすでに糊化している可能性が考えられた。以上のように湿熱処理することでクズでんぶんの糊化特性すなわち調理特性は変化することが明らかとなった。このことは $\alpha$ -アミラーゼ分解率が湿熱処理により上昇したこと、電子顕微鏡によるでんぶん粒の観察から、でんぶん粒が一部大きく膨潤していることとも一致する。

さらに結晶構造に関しては、X線回折図形を測定したところ、未処理でんぶんでは $C_A$ 図形であったものが、湿熱処理によってA図形に変化することが明らかとなった。湿熱処理によりでんぶん粒が一部膨潤したことで、でんぶん粒の不均一化が顕著となった。また、溶解度や分子量分布の結果より、湿熱処理によってでんぶん分子鎖が切れている可能性が示唆された。

これらの湿熱処理によるクズでんぶんの調理科学的特性の変化は、すでに報告した貯蔵によるクズでんぶんの調理科学的特性の変化とは異なることが示唆され、このことについては現在さらに検討中である。

## 参考文献

- 1) 農文協 (2009) 食品加工総覧 加工品編, 第4巻, 農山漁村文化協会.
- 2) 日本家政学会関西支部 (2009) 第30回研究発表会 講演要旨集 : pp. 15.
- 3) Sair L (1967) Heat-moisture treatment of starch. *Cereal Chem* 44: 8-26.
- 4) Abraham TE (1993) Stabilization of paste viscosity of cassava starch by heat moisture treatment. *Starch/stärke* 45: 131-135.

- 5) Kawabata A, Takase N, Miyoshi E, Sawayama S, Kimura T, Kudo K (1994) Microscopic observation and X-Ray diffractometry of heat/moisture-treated starch granules. *Starch/stärke* 46: 463-469.
- 6) 川端晶子, 阿久澤さゆり, 矢崎利昭, 大坪泰文 (1996) 湿熱処理澱粉のゾル-ゲル転移と弾性. *応用糖質科学* 43: 479-485.
- 7) 相川りゑ子, 阿久澤さゆり, 澤山 茂, 川端晶子 (1999) 湿熱処理カタクリ澱粉の糊化特性とゾル-ゲル転移点近傍の弾性挙動. *応用糖質科学* 46: 151-157.
- 8) 萩原滋子, 江崎君子, 北村進一, 久下 喬 (1992) 湿熱処理澱粉粒の物性および被酵素消化性. *澱粉科学* 39: 175-182.
- 9) 小林恒夫 (1993) 湿熱処理澱粉の隣臓 $\alpha$ -アミラーゼによる分解性と湿熱処理による抵抗性澱粉の生成. *澱粉科学* 40: 285-290.
- 10) Kulp K, Lorenz K (1981) Heat-moisture treatment of starches 1, physicochemical properties. *Cereal Chem* 58: 46-48.
- 11) Donovan JW, Lorenz K, Kulp K (1983) Differential scanning calorimetry of heat-moisture treated wheat and potato starches. *Cereal Chem* 60: 381-387.
- 12) 川端晶子, 高瀬直明, 阿久澤さゆり, 澤山 茂 (1996) 湿熱処理馬鈴薯およびトウモロコシ澱粉の糊化特性. *応用糖質科学* 43: 471-477.
- 13) 久下 喬, 北村進一 (1985) 澱粉粒のアニーリング-温水処理と湿熱処理. *澱粉科学* 32: 65-83.
- 14) 日本色彩学会編 (1998) 新編色彩科学ハンドブック 第2版, 東京大学出版会, 東京.
- 15) Dubois M, Gilles KA, Hamilton JK, Rebers PA, Smith F (1956) Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Anal Chem* 28: 350-356.
- 16) 厚生労働省 (2009) 特別用途食品の表示許可等について. pp. 20, (<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/iyaku/syoku-anzen/hokenkinou/dl/28.pdf> よりダウンロード)
- 17) 中村道徳・貝沼圭二編 (1986) 生物化学実験法 19 澱粉・関連糖質実験法, 学会出版センター, 東京.
- 18) Nelson N (1944) A photometric adaptation of the somogyi method for the determination of glucose. *J Biol Chem* 153: 375-380.
- 19) Somogyi M (1945) A new reagent for the determination of sugars. *J Biol Chem* 160: 61-68.
- 20) Somogyi M (1952) Notes on sugar determination. *J Biol Chem* 195: 19-23.
- 21) 不破英次, 小巻利章, 檜作 進, 貝沼圭二編集 (2003) 澱粉科学の事典, 朝倉書店, 東京.