

令和2年度「仙台市放射光施設活用事例創出事業（トライアルユース事業）」 事例報告書詳細

1 課題名

手延べ製法の条件と手延べ素麺の美味しさ評価

2 測定にあたっての体制（社外委託先を含め記載）

兵庫県手延素麺協同組合

原信岳、藤井義貴: 試料調整、SPring-8での測定、解析結果の解釈

兵庫県立大学 大学院 理学研究科

高山裕貴: SPring-8での測定及び解析、力学特性の解析、解析結果の解釈

兵庫県立大学 環境人間学部

吉村美紀、中谷菜友: 力学特性の測定及び解析、SPring-8での測定、解析結果の解釈

高輝度光科学研究センター 八木直人氏には、SPring-8での予備測定の実施や測定に関するアドバイスを、ひょうご科学技術協会 桑本滋生氏には、 μ SWAXS測定条件の検討やpyFAIを用いたデータ処理、同 漆原良昌氏にはX線 μ CTの測定条件検討でご協力を頂いた。

3 背景と測定目的

3.1 背景

手延べ素麺の製法の特徴は、麺生地を一つの方向に引き延ばしながら複数本の麺帯を束ねる複合圧延工程を繰り返す、その過程で撚りもかかる結果、グルテンが緻密に纏った縄状に方向性をもって配列した立体的展開構造となることにある。これまでの走査型電子顕微鏡や放射光 X 線 μ CT による構造研究から、手延べ麺乾麺には、配向したグルテン束にデンプン粒が担持されると共に、グルテン束に沿って配向した空隙構造が生じることが明らかとなった[1]。この特有のマイクロ立体構造が端緒となり、茹でても湯伸びし難く、食感は口当たりが滑らかで軟らかいが、歯応えは硬く歯切れがよいという手延べ素麺特有の食感が得られると考えられる。

報告者らのグループはこれまでの研究を通じて、乾麺の空隙構造の有無によって茹で麺のデンプン状態に空間的な分布が生じ、それに伴う局所的な力学特性の分布が、「こし」などの独特な食感に寄与するという仮説構築に至った。デンプンはアミロース及びアミロペクチンと呼ばれる多糖高分子が複雑な階層構造を取った粒子である。原料状態では結晶相とアモルファス相が 10 nm 程度の周期で積層したラメラ構造を含むが、水存在化で加熱する(即ち茹でる)ことで分子配列が乱れ、粘性を有するアモルファス状態へ相転移し(糊化)、独特の食感を生む[2]。ここで、手延べ麺乾麺が有する配向した空隙は、茹で調理の際に乾麺内部へ湯(水と熱)を供給するチャンネルとして機能すると考えられ、水の過不足によって生じるデンプンの膨潤・糊化状態の空間分布が、マクロな力学特性の差異を生むものと考えた。

3.2 目的

本課題では、手延べ製法に特有の複合圧延工程と食感の相関をマイクロ(空隙)およびナノ(デンプン)構造レベルで理解することを目指し、放射光分析と機械学習を活用した、茹で麺内のデンプン膨潤・糊化状態分布の可視化方法を検討した。本評価法の有効性が確認できれば、複合圧延工程の見直しによる美味しさの向上や、効率化による生産性の向上へと繋げたいと考えた。

4 測定方法（測定手法、測定セットアップ、使用ビームラインなど）

4.1 試料調整

手延べ素麺試料には、兵庫県たつの市の同製造元で 2020 年の同時期に製造された混捏時間及び複合本数の異なる乾麺を用いた。空隙構造の異なる乾麺を調整する目的で、混捏時間を 20 分及び 30 分とし、それぞれ複合本数を 12、24 及び 36 本とした 6 条件の試料を評価した。また、同県で製造された機械製素麺試料を比較に用いた。

茹で麺試料には、乾麺 3 cm 長を 95 - 100 °C に保持した恒温水槽で茹でた後、冷水中で揺らしながら 30 秒間冷却したものを 4.3 及び 4.4 の測定に供した。茹で時間は、事前に茹で麺の水分量評価を行い、手延べ麺及び機械麺それぞれに吸水率が 68% となるよう決定した。

4.2 乾麺構造の観察

茹で麺デンプン状態の評価に先立ち、乾麺のマイクロ構造評価を放射光 X 線 μ CT により行った。実験は SPring-8 兵庫県 ID ビームライン BL24XU B ブランチで行った。X 線の光子エネルギーを 15 keV (波長 0.0827 nm) とし、実効画素サイズ 0.65 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ の間接型 X 線 CMOS カメラを用いて、露光時間 0.10 秒で 180° 範囲・1200 枚 (0.15° ステップ) の投影像を取得した。本データセットに対し、フィルター補正逆投影法を適用して CT 再構成を行った。CT 断層像の可視化には ImageJ [3] を用いた。

4.3 茹で麺のデンプン状態空間分布の可視化

茹で麺のデンプン状態の空間分布を、X 線マイクロビームを用いた小角散乱 (SAXS) / 広角散乱 (WAXS) マッピング (μ SWAXS) 測定により評価した。乾燥による試料状態変化を防ぐために、茹で麺試料の調整は測定の前に行った。茹で麺試料を冷水から回収後、カミソリを用いて直ちに麺線に垂直方向、厚さ 1 mm 未満の切片化を行い、本切片を湿らせたキムワイプの中央に開けた 4 mm 程度の穴に置いて、PEEK フィルムで挟んで封じたものを試料とした。

実験は SPring-8 兵庫県 ID ビームライン BL24XU A ブランチで行った。X 線光子エネルギーを 10 keV (波長 0.124 nm) とし、屈折レンズを用いて形成された直径約 6 μm (強度半値全幅)、光子フラックス約 10^9 光子/s の X 線マイクロビームで茹で麺切片試料を走査した。試料走査は 1000H×50V μm 範囲を 10 μm ステップで行い、試料から 1159 mm 下流に設置した光子計数型ピクセルアレイ検出器 Pilatus 1M で SAXS パターンを、44 mm 下流に設置したフラットパネル検出器で WAXS パターンを同時に収集した。露光時間は SAXS を 10 s、WAXS を 5 s とした。

SAXS 及び WAXS パターンの解析は、Python3 ライブラリを用いた自作ソフトウェアで行った。まず、小角散乱データ処理ライブラリ pyFAI [4] により二次元の SAXS 及び WAXS パターンの円周平均を行い、一次元プロファイル化を行った。続いて、一次元化 SAXS プロファイルセットに、マニフォールド学習と呼ばれるデータ空間可視化手法を適用することで、デンプン状態毎の SAXS プロファイルの分類とデンプン状態空間分布の可視化を試みた。マニフォールド学習には、機械学習ライブラリ Scikit-learn [5] に組み込まれた修正局所線形埋め込み法 [6] を用いた。

4.4 破断特性の評価

茹で麺試料の破断特性を、クリープメーター (RE2-3305B, 山電) を用いて評価した。プランジャーは 1 mm×30 mm の楔形アクリル樹脂製を用い、茹で麺 1 本を最大荷重 2N、圧縮速度 0.1 mm/s で試料高さ 80% まで圧縮した。各手延べ条件及び機械製麺試料それぞれについて、50 検体の測定を行った。全破断プロファイルセットにマニフォールド学習を適用することで、プロファイル形状の分類評価を行った。

5 結果および考察 (代表的なグラフや図を用いて分かりやすく説明すること)

5.1 X線マイクロ CT による乾麺構造の比較

手延べ麺及び機械麺乾麺の麺線垂直及び平行方向の断層像を図 5.1 に示す。手延べ麺・機械麺共に小麦特有の数 μm サイズの小粒径と 10 – 30 μm の楕円体形状のデンプン粒子が密に詰まった様子が確認された。デンプン粒子の顕著な損傷は見られなかった。手延べ麺の麺線垂直断面には、直径 20 – 30 μm 程度の空隙が多数存在し、それらは麺線方向に 200 μm 程度伸びていた。また、同空隙では 1 – 2 μm 程度の繊維状の構造にデンプン粒が多数付着していた。一方で、機械麺の空隙は大きさ 5 μm 前後のものが多く、顕著な異方性は見られなかった。このことから、手延べ麺で確認された構造は、複合・圧延工程に起因して形成されたグルテン束とそれに担持されたデンプン粒の配向構造であると推察された。手延べ麺の配向した空隙構造は、混捏時間の差異に伴うグルテン束の形成量の違いや複合する麺帯本数に依存して変化すると予想したが、乾麺の CT 像からは顕著な差異は見出せなかった。手延べ麺乾麺の空隙構造形成については、例えば稲庭うどんでは麺生地に入れた耐塩性酵母の発酵によるガス放出に由来して直径 100 μm 程度の空隙が生じることが見出されている[7,8]。当組合の素麺乾麺の直径は約 1 mm としており、稲庭うどんと比べて著しく細く、例えば乾燥工程などの他の工程が空隙形成に関与している可能性も有る。空隙構造形成機構の理解には、引き続き検討が必要である。

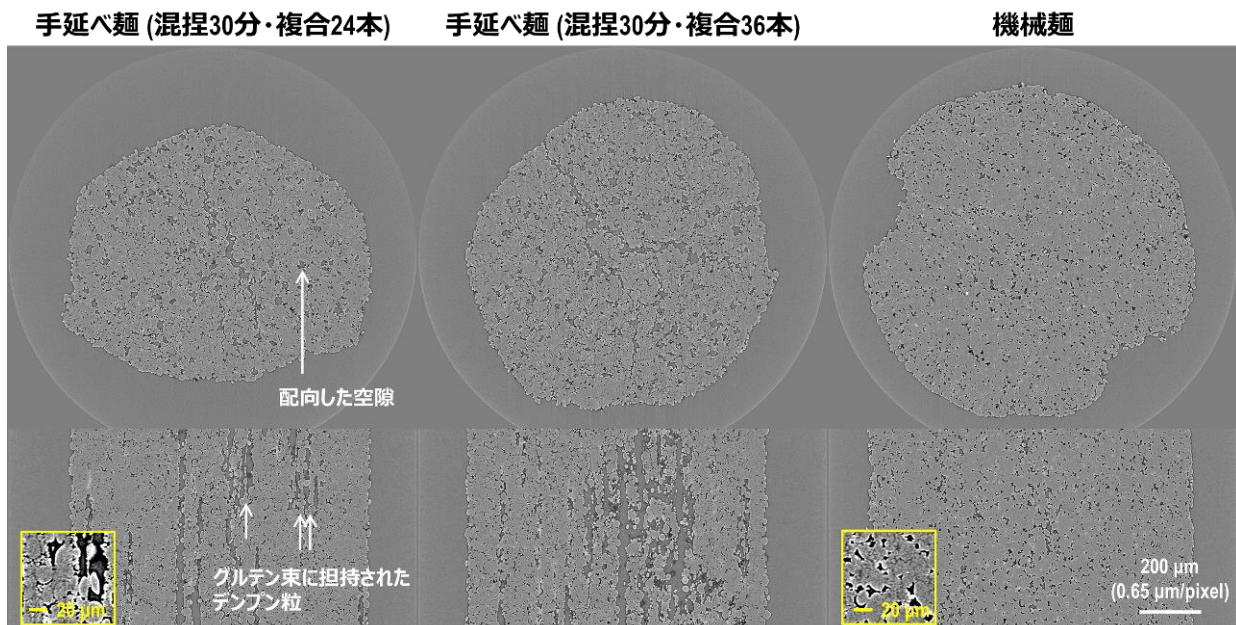


図 5.1 手延べ麺及び機械麺の放射光 X 線 μCT 断層像。(上)麺線垂直断面、(下)麺線平行断面。

5.2 マイクロビーム SWAXS による茹で麺のデンプン状態の空間分布の可視化

茹で麺の中央から周縁部にかけて μSWAXS マッピングを行い、茹で後のデンプン状態空間分布と乾麺ミクロ構造の相関を評価した。図 5.2 及び 5.3 に手延べ麺及び機械麺の典型的な局所 SAXS 及び WAXS プロファイルと特徴的な散乱角方向の強度マッピング像を示す。加熱前のデンプン粒子では、SAXS プロファイルの $Q = 0.6 \text{ nm}^{-1}$ (実空間スケール $d = 10.5 \text{ nm}$) 近傍にデンプンを構成するアミロース及びアミロペクチンの結晶相/アモルファス相ラメラ構造に由来するピークが生じ、WAXS プロファイルにはアミロペクチン結晶相の構造に由来する複数の回折ピークが生じることが知られる[9]。手延べ麺茹で麺の SAXS プロファイルでは、茹で麺断面上の位置に依らず $Q = 0.6 \text{ nm}^{-1}$ のピーク及び WAXS プロファイルのピークは消失しており、デンプンの糊化が強く示唆された。ただし、周縁部の SAXS パターンには茹で麺表面垂直方向に強いストリークが生じ、SAXS プロファイルの $Q = 0.5 \text{ nm}^{-1}$ ($d = 12.6 \text{ nm}$) に肩が生じていることから茹で麺表面は内部と異なるデ

ンブン状態であることが示唆された。一方、機械麺では茹で麺中央部の SAXS 及び WAXS プロファイルに糊化前の結晶性を示すピークが残っており、麺中央部ではデンプンの糊化が不十分であることが分かった。米及びジャガイモの単離デンプンを用いた基礎研究では、低含水量条件での加熱では $Q=0.6 \text{ nm}^{-1}$ のピークは消失せず糊化が起こらないと報告されている[10,11]。乾麺試料の水分量は 10%程度であり、デンプンの糊化に必要な水分は乾麺を湯に浸漬することで供給されると考えられる。このとき、手延べ麺乾麺には手延べ工程に由来する配向した空隙構造が存在するため、毛管現象により麺内に均一に湯が浸透するものと予想される。一方で、機械麺の空隙は手延べ麺に比べて微細かつ配向していないため、湯は主に麺表面からゆっくりと浸透し、麺表面から内部へと水分量の勾配を生じるものと考えられる。その結果、機械麺ではデンプンの糊化進度に分布が生じ、麺中央の糊化が不完全になったものと推察された。

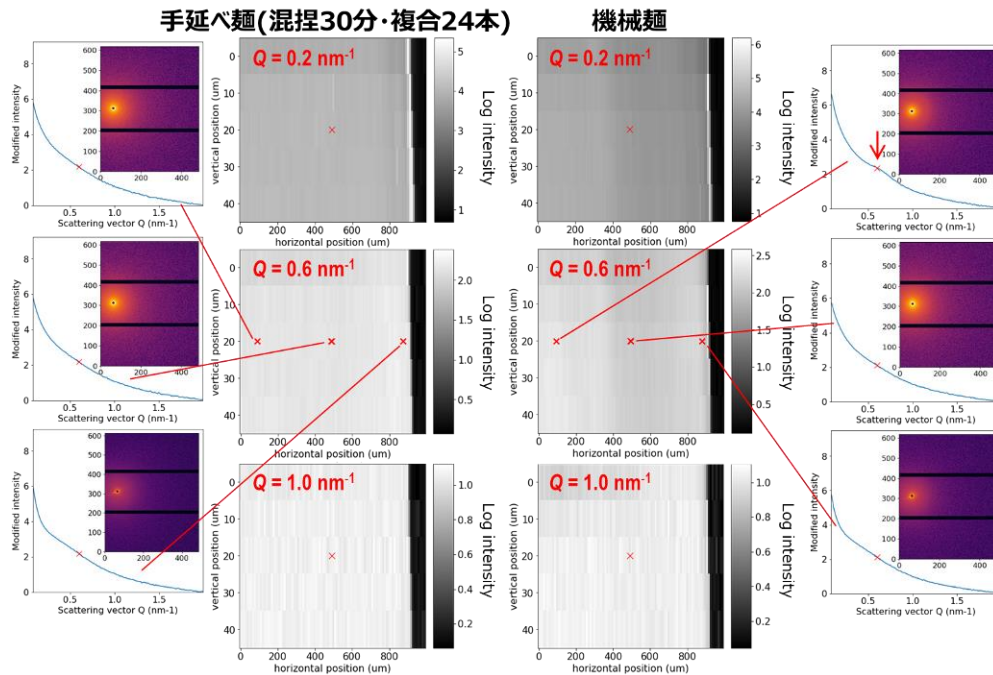


図 5.2 手延べ麺及び機械麺の局所 SAXS プロファイルと特徴的な散乱角方向の強度マッピング像。

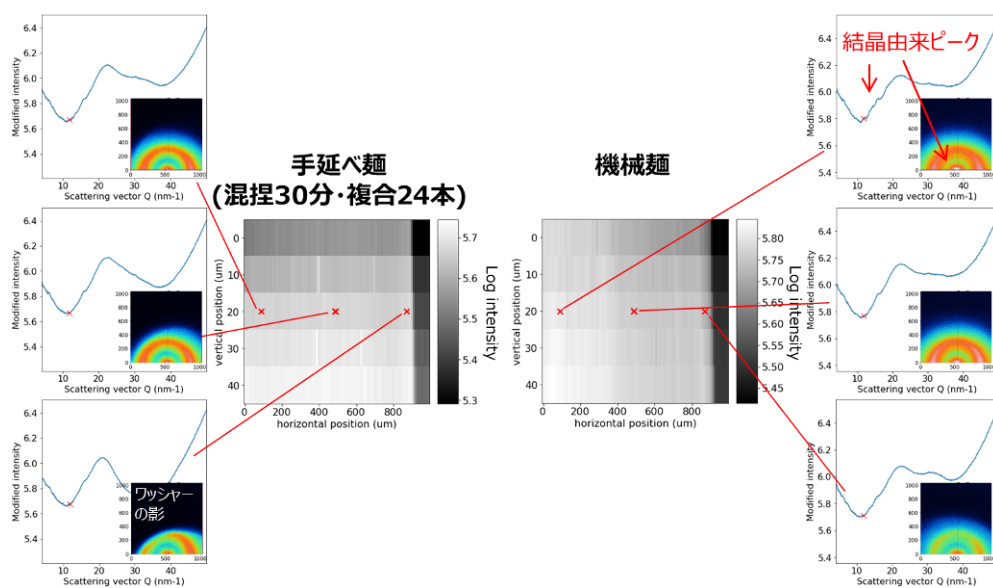


図 5.3 手延べ麺及び機械麺の局所 WAXS プロファイルと特徴的な散乱角方向の強度マッピング像。

デンプン状態の空間分布をより詳細に解釈するために、手延べ麺及び機械麺試料の全照射点の SAXS プロファイルにマニフォールド学習を適用し、データ空間上で SAXS プロファイルの比較を行った。各 SAXS プロファイルをデータ空間上の 1 点としてマッピングすると、類似したプロファイルはデータ空間上の近傍に配置される。SAXS プロファイルはデンプンのナノスケール構造を反映しているため、データ空間上の SAXS プロファイルはデンプン状態の変化系列の順に並ぶと期待される。一般にデータ空間は多次元空間であり、データ群は複雑に分布するが、マニフォールド学習を適用することで、データ群の分布を低次元空間に重なりなく展開して可視化することができる。

マニフォールド学習の結果を図 5.4 に示す。SAXS プロファイルは、第 1 象限を始点として、2 つの円弧状の系列として分布した。この分布に沿って SAXS プロファイルを解釈すると、第 1 象限の始点付近の SAXS プロファイルには $Q = 0.6 \text{ nm}^{-1}$ に結晶性デンプン特有のピークが見られ、糊化が不完全な状態であった。外側の円弧上では、始点付近の SAXS プロファイルには $Q = 0.5 - 0.6 \text{ nm}^{-1}$ に肩は見られず、終端側(第 2 基底ベクトルの負方向)に向けて同 Q 範囲の強度が徐々に増加した。外側の円弧上の SAXS プロファイルの多くは茹で麺切片の内側で測定されたものであること、 $Q = 0.5 - 0.6 \text{ nm}^{-1}$ の強度増大は単離デンプンの老化で見られる傾向[12]であることから、外側の円弧上の SAXS プロファイルは、デンプンが糊化した後、乾燥により老化していく系列であると解釈した。一方、内側の円弧上では、始点付近の SAXS プロファイルの $Q = 0.4 - 0.5 \text{ nm}^{-1}$ ($d = 15.7 - 12.6 \text{ nm}$) に肩が見られた。内側の円弧上の SAXS プロファイルは茹で麺切片の周縁部で測定されていて表面垂直方向に強いストリークパターンが観測されたこと、周縁部は光学顕微鏡像(図 5.4)でも粒状間が無いことから、麺表面のデンプンが膨潤・破裂したことで溶出したアミロースやアミロペクチンのゲルに対応するものと解釈した。アミロースやアミロペクチンの水溶液では、経時的に太さ 10 - 15 nm の繊維が形成されることが透過型電子顕微鏡による先行研究で報告されている[13]。

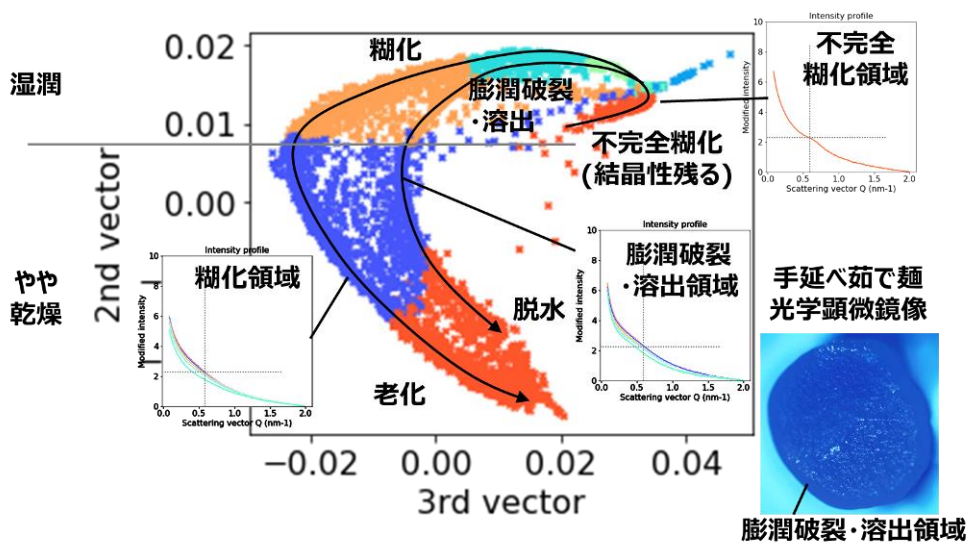


図 5.4 局所 SAXS プロファイルのマニフォールドマップ。

プロットされた×シンボルが個々の SAXS プロファイルに対応する。クラスタリングアルゴリズムによりマップを 8 領域に分類し、色分けを行った。図中のプロファイルの色は各領域の色に対応。(右下)手延べ麺茹で麺切片試料の光学顕微鏡像。

以上より、図 5.4 のマニフォールドマップをデンプンの状態図として解釈することができた。特に、第 2 基底ベクトルはデンプンの湿潤・乾燥状態を、第 3 基底ベクトルはデンプンの糊化あるいは膨潤破裂状態を強く反映していると解釈された。そこで、マニフォールドマップの第 2 基底及び第 3 基底に沿った位置及び領域番号を、茹で麺切片上の X 線照射位置と対応付けることで、デンプン

ン状態の空間分布を可視化した(図 5.5)。第 3 基底座標と対応付けた図 5.5 中央より、手延べ麺・機械麺共に茹で麺表面の 200 μm 程度の範囲でデンプンから溶出した分子が平滑なゲルを形成していることが示唆された。これは素麺の「のど越し」と相関する可能性がある。また、手延べ麺の内側のデンプンはほぼ均一に糊化しているのに対し、機械麺では表面から 500 μm 程度より内側のデンプンは糊化が不完全であり、手延べ麺と機械麺を噛んだ際の食感に差異を生じる可能性がある。

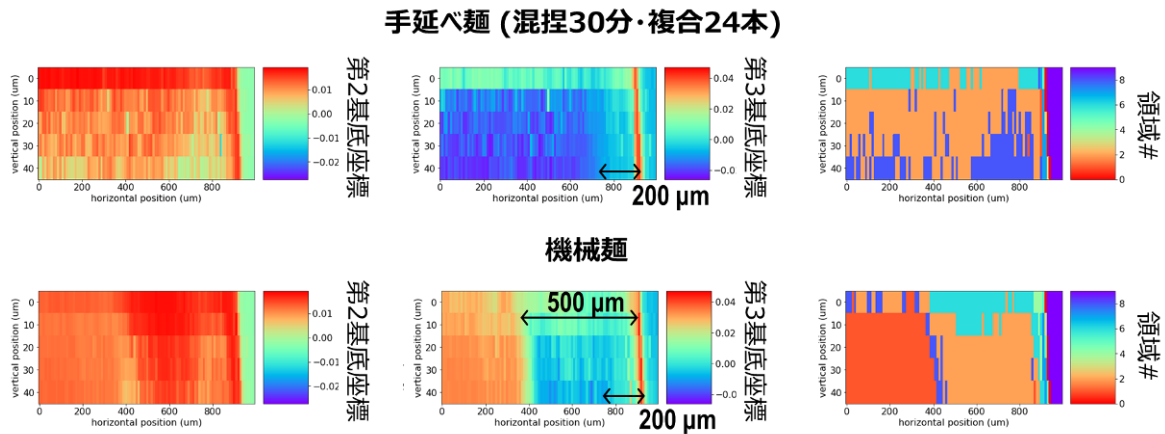


図 5.5 マニフォールドマップに基づくデンプン状態の空間分布。

5.3 破断特性の比較評価

手延べ麺と機械麺の茹で麺の破断歪み及び破断応力を図 5.6 に比較した。破断歪みは何れも 70–85%程度に分布したが、破断応力は機械麺ではほぼ一定であるのに対して、手延べ麺では大きく分布が生じ、手延べ麺乾麺のマイクロ構造の不均一性に起因しているものと推察された。破断プロファイル形状をマニフォールドマップ上で比較すると(図 5.7)、手延べ麺と機械麺の破断プロファイルは一つの系列に連続的に分布した。機械麺では、変形歪みの小さい段階から緩やかな応力の増大が見られた。一方で、手延べ麺では変形歪みが大きくなった段階で急激に応力が増大するプロファイルも確認された。手延べ麺では破断プロファイル形状と破断歪み及び破断応力に相関傾向が見られ、小さな変形歪みで応力が増大する検体では破断歪みは小さく破断応力は大きくなり、逆に変形歪みが大きくなってから応力が増大する検体では破断歪みも大きく破断応力は比較的小さかった。前者の破断プロファイルは茹で麺が全体的に硬く、後者の破断プロファイルの外側は比較的柔らかく、内側が硬いことを示唆しており、後者は噛み始めが柔らかく噛み切るときに強い力を要する「こし」のある麺に相当する可能性がある[14]。

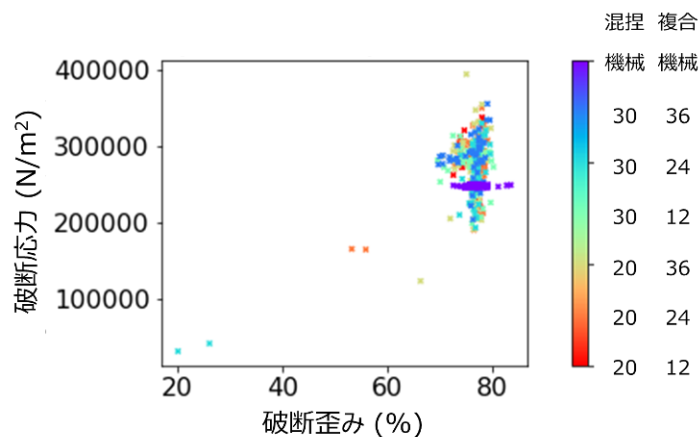


図 5.6 破断歪みと破断応力の関係。

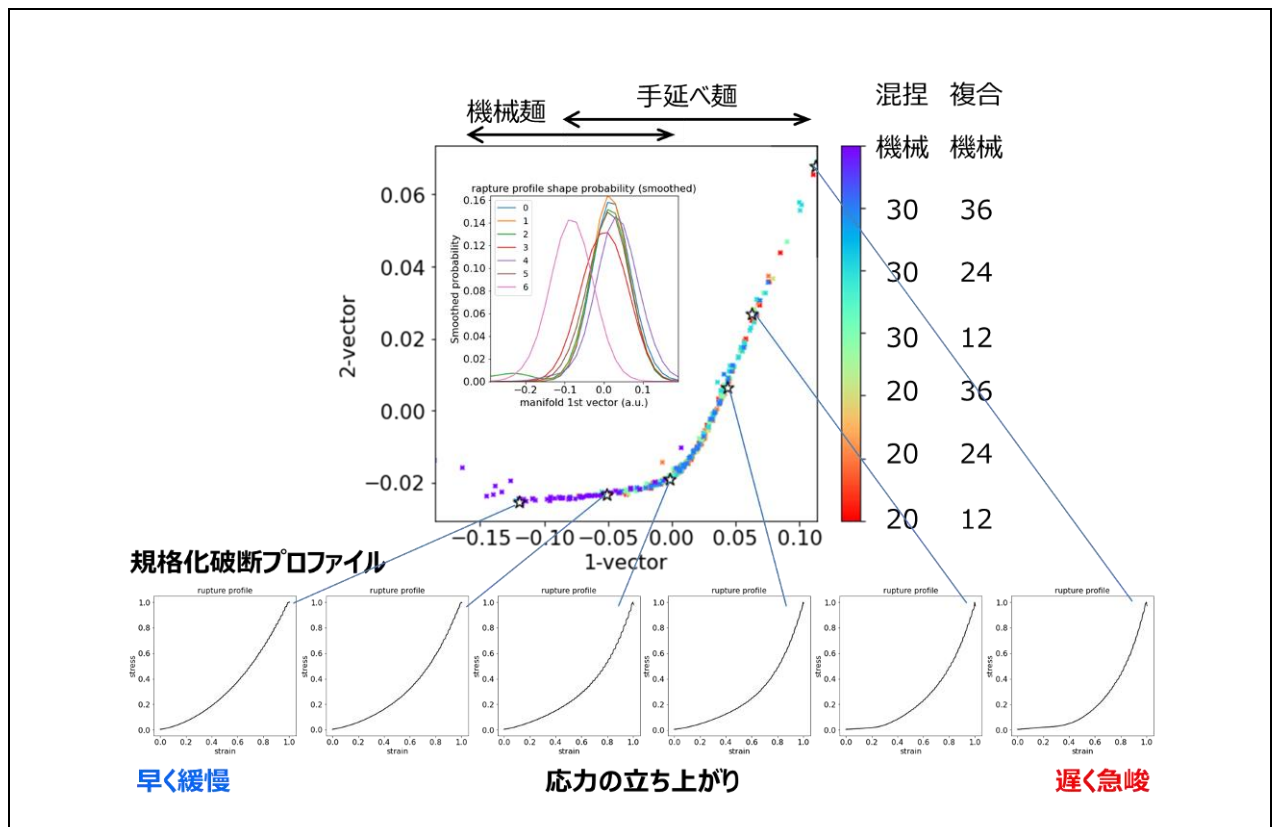


図 5.7 破断プロファイルのマニフォールドマップ。挿入図は破断プロファイルの頻度分布。

今後、官能評価と上記の構造及び力学特性評価の結果を比較することで、手延べ素麺特有の「こし」や「のど越し」といった「美味しさ」のメカニズムの理解を進めることができると期待される。

6 今後の課題

本トライアルユース事業により、(1) 放射光 μ SWAXS マッピング分析と機械学習解析を組み合わせることで、茹で麺のデンプン状態空間分布の可視化が可能となったこと、(2) 手延べ素麺特有の配向した空隙構造がデンプン粒子の均一な糊化に寄与することを示すことができた。また、(3) 茹で麺表面層はデンプンを構成する多糖高分子が溶出し、平滑なゲルを構成していることが明らかとなった。

手延べ麺乾麺には直径 20 – 30 μm 程度の配向した空隙が多数存在しており、その内壁のデンプンも茹で調理により膨潤破裂して茹で麺表面と同様に力学特性の異なるゲルを生じている可能性もある。しかし、本研究の μ SWAXS マッピング分析では、空間分解能の不足や試料切片が厚いことから空隙近傍のデンプン状態を適切に評価することができなかった。

また、茹で麺の力学特性を解釈する上で、配向したグルテン束の寄与を無視することはできないが、デンプンに埋もれたグルテン束のシグナルを μ SWAXS や X 線 μ CT で捉えることはできなかった。例えば、軽元素構造の感度がより高い位相コントラストでの X 線顕微 CT を行うことで、乾麺や茹で麺内でのグルテン束三次元構造を評価できないか検討したい。

今後、デンプン状態のみでなくグルテン束の麺内立体構造評価も実現すれば、力学特性評価や官能評価と組み合わせることで、手延べ素麺特有の食感のメカニズム解明に寄与すると期待される。

更に手延べ麺乾麺の空隙構造の形成メカニズムを別途明らかにすることで、将来的に空隙構造やグルテン立体構造を制御した製品設計へと繋げ、伝統的な手延べ製法をブラッシュアップし、既存製品の品質向上や新商品の開発および作業の効率化を図り、手延べ製法の維持と地場産業の発展に努めたい。

7 参考文献

- [1] 細田ら、「貯蔵期間の異なる手延素麺の性状と構造観察」*日本調理科学会誌* **52**, 386-394 (2019).
- [2] Huang *et al.*, “Correlated changes in structure and viscosity during gelatinization and gelation of tapioca starch granules” *IUCrJ* **1**, 418-428 (2014).
- [3] Schneider *et al.*, “NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis” *Nat. Methods* **9**, 671-675 (2012).
- [4] Kieffer *et al.*, “New tools for calibrating diffraction setups” *J. Synchrotron Rad.* **27**, 558-566 (2020).
- [5] Pedregosa *et al.*, “Scikit-learn: Machine Learning in Python” *J. Mach. Learn. Res.* **12**, 2825-2830 (2011).
- [6] Zhang & Wang “MLLE: modified locally linear embedding using multiple weights” *Adv. in Neural Info. Proc. Systems.* **19**, 1593-1600 (2006).
- [7] 大久ら, 「手延べ乾麺の空隙形成に関与する耐塩性酵母」*日本食品科学工学会誌* **59**, 442-446 (2012).
- [8] 大久, 「伝統食品‘稲庭うどん’に内在する空隙と亀裂の役割について」*日本醸造協会誌* **1124**, 208-213 (2017).
- [9] Zhang *et al.*, “Supramolecular structure of A- and B-type granules of wheat starch” *Food Hydrocolloids* **31**, 68-73 (2013).
- [10] Vermeulen *et al.*, “Structural Transformations during Gelatinization of Starches in Limited Water: Combined Wide- and Small-Angle X-ray Scattering Study” *Biomacromolecules* **7**, 1231-1238 (2006).
- [11] Vermeulen *et al.*, “Gelatinization of Starch in Excess Water: Beyond the Melting of Lamellar Crystallites. A Combined Wide- and Small-Angle X-ray Scattering Study” *Biomacromolecules* **7**, 2624-2630 (2006).
- [12] Zhang *et al.*, “Further insights into the evolution of starch assembly during retrogradation using SAXS” *Int. J. Biol. Macromol.* **154**, 521-527 (2020).
- [13] Putaux *et al.*, “Network Formation in Dilute Amylose and Amylopectin Studied by TEM” *Macromolecules* **33**, 6416-6422 (2000).
- [14] 合谷, 「さぬきうどんの歴史とテクスチャーとコシ」*成形加工* **32**, 163-166 (2020).