

老化デンプンの性状について

青木みか・内島幸江・林部雅子

Studies on the Properties of Retrograded-starch

by

Mika AOKI, Yukie UCHIZIMA and Masako HAYASHIBE

はじめに

β デンプンを水とともに加熱すれば糊化して α 化し、これを放置すると一部の結晶構造が復元してデンプンは老化するといわれている。また私共日本人の摂取熱量の70%は糖質に依存しているためいくらかの老化デンプンを日常摂取しているものと推察される。しかし老化デンプンの性状や酵素による分解についての研究報告は少なく不明な点が多い現状である。

私共はこれまで豆類の蒸煮時における加熱条件とデンプンの α 化度との関係¹⁾²⁾ およびデンプン食品の老化防止³⁾ について報告を行ってきたが、今回は老化デンプンのX線回折による結晶構造とジャスターゼ作用との関連性および膨潤度、溶解度などを測定して老化デンプンの性状について検討した。

実験および結果

1) 試料の調製

デンプン試料およびデンプン食品の試料として下記の4種を使用し、おのおのより α 、 β および老化デンプンを調製した。

- i. 市販コーンスターチ (日食 K. K. 製品)
- ii. 市販カタクリコ (検鏡下バレイショデンプンとおもわれるもの)
- iii. モチ米 (昭和38年度三重県産, コトブキ種)
- iv. ウルチ米 (昭和38年度長野県産, コシヒカリ種)

α デンプンの調製:

コーンスターチまたはカタクリコに5倍重量の蒸留水を加えて100°C、10分以上加熱して完全に糊化させる。これをただちに無水エチルアルコールに入れて脱水し、真空デシケーター中で乾燥し、粉末化したものを α コーンスターチおよび α カタクリコとして実験に供した。モチ米は24時間水浸して蒸煮し、常法により餅につき厚さ1cmにうすくひろげて約5°Cの室温で3日間乾燥させる。こうしてできたのし餅に5倍重量の水を加えて加熱し、完全に糊化したものを無水エチルアルコールで脱水し、粉末化して α モチ米とした。ウルチ米はあらかじめ1時間、120%の水で水浸した米を電気炊飯器で炊きあげて後、10分間むらし、品温90°C以上の時、アルコールで脱水し、粉末化したものを α ウルチ米とした。

β デンプンの調製:

カタクリコ、コーンスターチは市販品をそのまま、モチ米、ウルチ米は洗滌し、乾燥後粉末化したものをおのおの β カタクリコ、 β コーンスターチ、 β モチ米、 β ウルチ米として供試した。

老化マッシュの調製

カタクリコ、コーンスターチ、ウルチ米はいつも上記の方法で一度完全に糊化したものを45℃の電気乾燥器に入れて1週間、ついで14-16℃の室温に1週間放置して粉末化したものをおのおの老化カタクリコ、老化コーンスターチ、老化ウルチ米とした。モチ米はのし餅をさらに0.5cm³の角に切って約8℃の室温に4週間放置したものを老化モチ米とした。

以上のように調製した試料をX線回折像測定の場合は、85%メタノールでソックスレー脂肪抽出器により15時間脱脂したのち、200メッシュのふるいを通して試料とした。酵素作用の測定に際しては予備実験において、80、100、150、200メッシュのふるいを通したおのおのの粉末において差異を認めなかったため、80メッシュの試料を使用した。

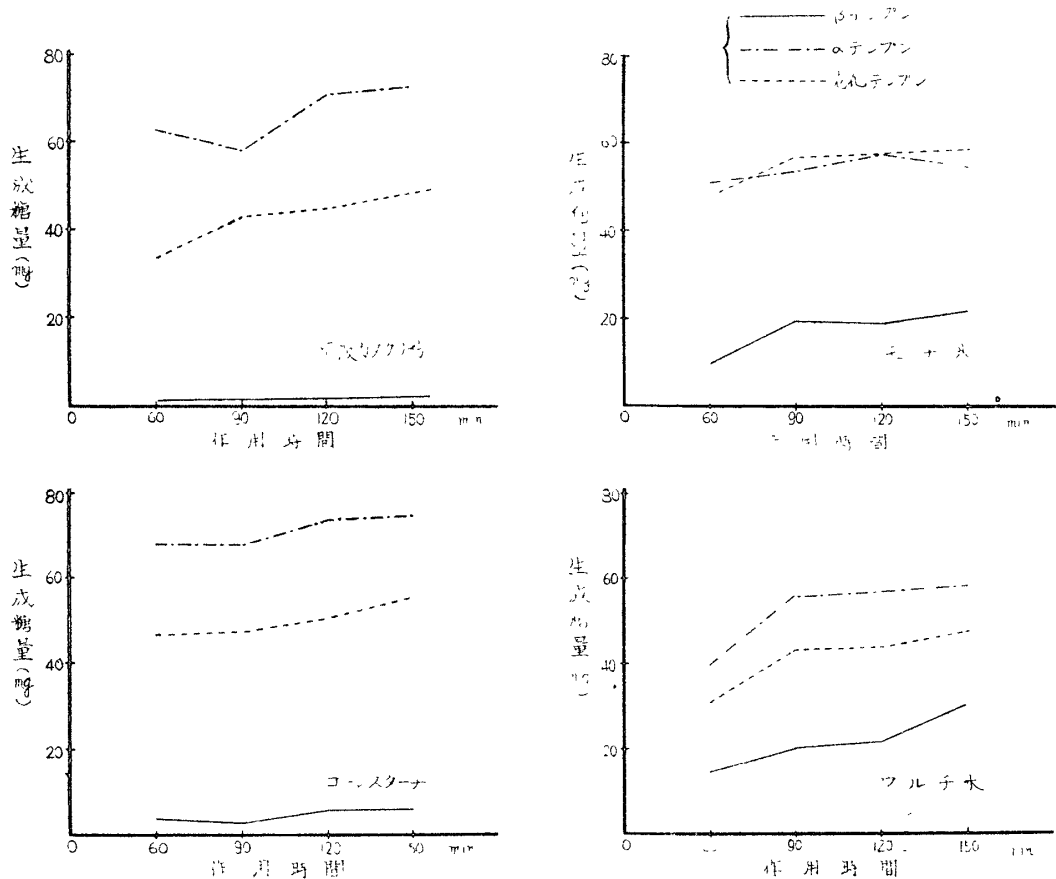
生の供試料の一般成分の分析値および α 、 β 、老化型試料の水分含有量は第1表に示すとおりである。

試料	成分	粗脂肪	粗蛋白	デンプン	灰分	α 水分	β 水分	老化試料
カタクリコ		0.20	0.18	84.47	0.21	9.3	16.3	10.7
コーンスターチ		0.18	0.18	86.06	0.08	6.5	11.3	8.1
モチ米		0.74	6.48	76.40	0.21	8.8	12.0	11.6
ウルチ米		1.23	6.66	76.60	0.33	9.7	12.6	10.7

第1表 試料の一般成分

2) ジュスターゼ作用の測定

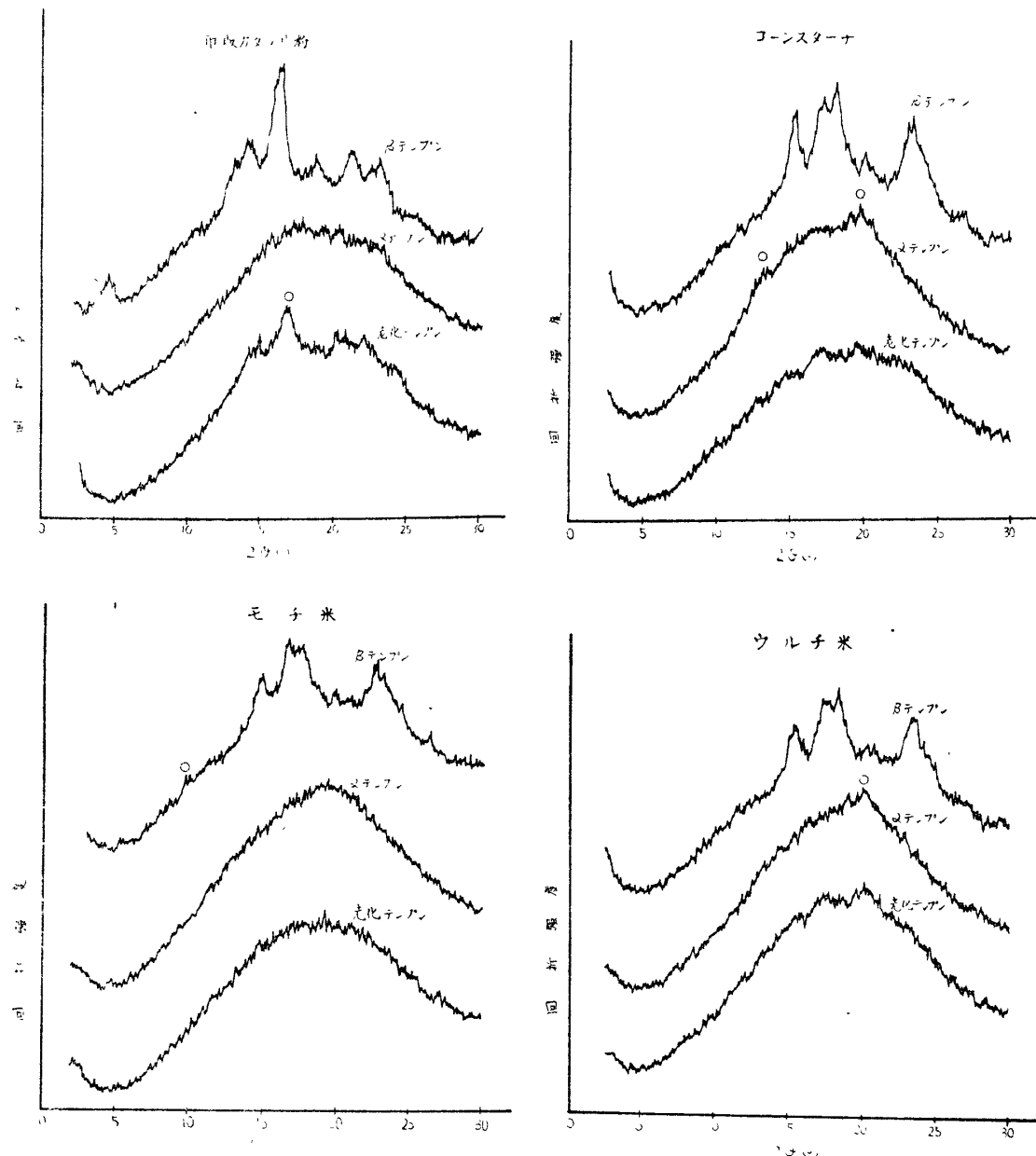
第1図 ジュスターゼによる生成糖量(麦芽糖%)



試料 1g に蒸留水 50ml 加え同方シスターゼ 5% 溶液 5ml 添加して、37°C の恒温器に所要時間 (60~150分) 保持する。その後 1N HCl 2ml 加えて酵素作用を止めた後反応液を 100ml に稀釈し、遠心分離後、上澄液 10ml 中の糖量をウイリステッターの方法によって定量した。空試験を用い試料中の糖量を差し引き、おのこの試料 (乾燥物) 1g から生成した麦芽糖重量を求めた。(第1図)

実験結果より、カタクリコ、コーンスターチ、モチ米、ウルチ米のいずれにおいても α デンブンは酵素による分解を最も受け易く、 β デンブンは非常に分解され難いこと、とくに市販カタクリコは 150 分酵素を作用させた場合もほとんど分解されないことを認めた。また老化デンブンの生成麦芽糖量は α デンブンの 60~70% にすぎないがモチ米の場合のみ老化モチ米と α モチ米との間にいちじるしい差異が認められない。老化モチ米が老化ウルチ米および老化カタクリコなどより酵素作用を受け易いという結果はモチ米デンプンを構成するアミロペクテンが老化し難い性状を有していることも推定され得る。

3) X線回折の測定



第2図 X線回折図

X線回折の測定には理学電機製自記式X線回折装置を使用した。測定条件は電圧30kv, 電流15mA, 発生X線はCu・k α 線 (Filter, Ni), Count Full Scale 1000 C. P. S., Time Constant 2秒, 走査速度 2°/min, 紙速度 20mm/min., 受光スリット 0.4mm, 発散スリット I とした。第2図はおのおの試料 α , β , 老化テンフンのX線回折図を示し, チャートの縦軸に回折強度をとり, 横軸にX線反射角 (2θ) を3から30まで記録した。

第2図により, β コーンスターチ, β ウルチ米, β モチ米は katz¹⁾ の分類によるA図形を示し, 市販カタクリコはB図形に属することかわかる。

α , β , 老化テンフンのX線回折像の関連性について, 一般に β テンフンを糊化すると無定形の回折像をもった非晶性のV図形を示すか, アミロース分子を含んだウルチ種のテンフンは疎水性基が共存する場合これと複合体をつくりクルコース基6ヶの螺旋状となるため $2\theta=8, 13, 20$ に回折線を示す。しかしこれを放置しデンフンが老化するにつれてこれらの回折線は不明瞭になる。一方 $2\theta=17$ の回折線はB型図形の最大の回折線であるため, 老化図形はB型図形の崩れたものであるともいわれている。また平井²⁾らの実験にもとづき, 河津, 高岡³⁾はデンフンは老化することによって6螺旋構造か7螺旋構造に転移するのではないかとのべている。

第2図において, α テンフンの場合, ウルチ米は $2\theta=20$, コンスターチは $2\theta=20, 13$ に回折線かみとめられたか, α モチ米, α 市販カタクリコはおおむね非晶性のV図形を示した。

老化テンフンの場合, 市販カタクリコにおいて $2\theta=17$ に明瞭な回折強度が現れるか, コンスターチ, ウルチ米においては17付近にわづかな回折線かみられ, モチ米ではV図形とほとんど変わらない回折像が得られた。

すなわち今回の老化条件によっては市販カタクリコ以外のデンフンにおいては結晶構造上, 顕著な老化が生起していないことが推定された。

4) 膨潤度および溶解度の測定

膨潤度および溶解度は木原, 有本の方法⁷⁾に準じて測定した。すなわち試料 1.0g, 蒸留水 20ml を目盛り遠心分離沈殿管に入れ, 湯浴中で所要温度 (50~90°C) にかく拌しなから 30分保持する。その後急冷し, 3500 r. p. m., 10分間, 遠心分離を行いこの時生じた沈降ゲルの容積をもって膨潤度を示した。第2表は試料 (乾燥物) 1g 当りの沈降ゲル容積を示す。

試料	加熱温度°C	50	60	70	80	90
	市販カタクリコ	β	0.8	11.3	20.0	—
α		8.4	14.0	20.0	—	—
老化		3.3	3.7	4.2	4.6	4.8
コーンスターチ	β	1.6	3.6	6.9	9.3	16.7
	α	6.1	6.2	6.7	7.1	8.7
	老化	4.8	5.6	5.6	6.5	7.2
モチ米	β	4.0	6.0	7.8	10.0	12.4
	α	4.2	3.9	3.6	3.4	3.1
	老化	10.6	11.8	7.3	3.9	3.3
ウルチ米	β	2.7	5.3	6.5	8.1	12.3
	α	5.3	5.3	5.6	6.1	6.5
	老化	4.7	4.9	5.5	5.7	6.7

第2表 テンフンの膨潤度

実験結果より、コーンスターチ、カタクリコ、モチ米、ウルチ米のいずれの試料においても β デンプンは加熱温度の上昇について膨潤度はいちじるしく増加し、カタクリコは70°C以上、コーンスターチ、モチ米、ウルチ米は90°Cで膨潤度は最大になることを認めた。老化デンプン、 α デンプンにおいても加熱温度の上昇につれて膨潤度は多少増加するが、老化デンプンは α デンプンより膨潤し難い。しかしモチ米においてのみ老化、 α 型とも加熱温度の上昇につれて膨潤度はわずかに減少した。

溶解度測定においては、膨潤度測定時の遠心分離による上澄液を一定量採取し、真空下50°C以下で水分を蒸発乾固させ、残存する固形物の重量を秤量した。第3表は上清10ml中に溶解した固形物重量(mg)を示す。

試料	加熱温度°C	50	60	70	80	90
	市販カタクリコ	β	16.3	47.1	—	—
α		37.5	191.3	—	—	—
老化		217.7	253.7	309.3	335.4	420.4
コーンスターチ	β	0.7	10.7	35.6	70.1	297.7
	α	40.0	60.3	73.1	74.6	204.3
	老化	64.2	70.7	87.3	94.5	182.3
モチ米	β	87.6	404.1	367.8	315.8	259.3
	α	385.2	405.0	387.3	448.5	498.1
	老化	173.0	241.6	447.5	414.7	460.9
ウルチ米	β	41.0	35.6	46.8	54.3	237.6
	α	42.3	68.5	85.6	107.1	187.8
	老化	72.6	67.3	210.3	126.6	225.6

第3表 デンプンの溶解度

いずれの試料においても加熱温度の上昇とともに溶解度はいちじるしく増加する。またいずれの温度においても $\beta < \alpha < \text{老化デンプン}$ の順に溶解度は増加するがモチ米のみ $\beta < \text{老化} < \alpha$ の順に増加する傾向がある。 α および β カタクリコは70°Cで糊化するため遠心分離によって上清は得られず溶解した固形物を測定することはできない。

考 察

膨潤度およびジャスターセによる分解作用は $\beta < \text{老化} < \alpha$ デンプンの順に増加するが溶解度は α よりむしろ老化デンプンの方が大であり、またX線回折図は α と老化デンプンの間にいちじるしい差異を認めない。すなわちX線回折によって認められる結晶構造の復元の度合と、ジャスターセ作用の難易さ、膨潤度および溶解度などの物理的性状とは一定の比例的な相関性はみられない。

最近、吉田、森本⁸⁾らはラットの飼育試験によって生デンプンの栄養価をしらべた結果、一般にA図形の穀類デンプンは消化率よく、B図形の根茎デンプンは消化され難いことよりデンプン粒子内の結晶構造が消化に影響し、非結晶部分は消化され易く、結晶部分は消化され難いのではないかと推定している。一方、二国、福井⁹⁾は穀類および芋類デンプンにバクテリアの α アミラーゼを作用させた場合、酵素作用の前後におけるX線回折像が変化しない事実より消化率は結晶構造に関係のないことを報告している。

デンプン食品の老化について、尾崎¹⁰⁾はウルチ米飯を2Cに24時間、貯蔵して $2\theta=17$ の部分に4a環の結晶構造の復元を認め、また河津、高岡⁶⁾らは食パンを1日ないし7日間貯蔵して $2\theta=8, 18, 20$ の回折線の消失と17の出現を報告している。

今回の実験において、 α デンプンの崩壊した結晶構造は室温に放置した場合、比較的復元し難いこと、また結晶構造の復元性とは無関係に老化デンプンはシ-スターセ作用を受け難くなる場合があることを認め、上記の諸氏の報告と考え合せ興味深くおもわれる。

ま と め

コーンスターチ、市販カタクリコ、モチ米およびウルチ米より α, β , 老化デンプンを調製しおのおのの試料について、溶解度、膨潤度、シ-スターセ作用およびX線回折像を測定し検討を加えた。

実験のニ指導を頂いた岐阜大学名誉教授、高橋悌藏先生ならびにX線回折の測定に御便宜を賜った三重大学前田巖先生に深く感謝する次第である。

この論文の要旨は第16回日本家政学会総会において発表したものである。

参 考 文 献

- 1) 青木, 後藤 : 名女院紀要, **5**, 15 (1958)
- 2) 青木, 江里 : 名女院紀要, **9**, 38 (1963)
- 3) 青木, 小野 : 名女院紀要, **10**, 19 (1964)
- 4) J. R. katz : Z. Physik. Chem., **150**, 90 (1930)
- 5) 平井, 山下他 : 高分子討論会発表 (1963)
- 6) 河津, 高岡 : 大谷女子短大紀要, **8**, 8 (1965)
- 7) 木原, 有本 : 食工, **11**, 141 (1964)
- 8) 吉田, 森本 : 農化, **37**, 337 (1963)
- 9) 二国, 福井, 藤井 : 農化, **38**, 262 (1964)
- 10) 尾崎 : 農化, **34**, 1056 (1960)