起源を異にする各種澱粉粒の二, 三の性質について

杉本温美*・西原公恵*・井上まゆみ*・不破英次**

(昭和56年7月11日受理)

Some Properties of Starch Granules from Different Plant Species

Yoshimi SUGIMOTO,* Kimie NISHIHARA,* Mayumi INOUE* and Hidetsugu FUWA**

*Department of Home Science, Mukogawa Women's University
(6-46 Ikebiraki-cho, Nishinomiya 663, Japan)**Department of Food and Nutrition, Osaka City University
(3-3-138 Sugimoto, Sumiyoshi-ku, Osaka 558, Japan)

Relationships between susceptibility of starch-granule to pancreatin and X-ray diffractogram, photopastegram, absorptivity at 680 nm of iodine complex ("blue value"), or morphology by scanning electron microscopy (SEM) of various starch granules were examined. The results obtained were as follows.

1) In general, X-ray diffractograms of starch granules relatively susceptible to pancreatin were A type, those of starch granules insusceptible to pancreatin were B type and those of starch granules intermediately susceptible to pancreatin were C type.

2) Photopastegrams showed two-step increase of transmittance for starch granules relatively susceptible to pancreatin and one-step increase of transmittance for starch granules insusceptible to pancreatin. However, there was no statistically significant correlation between susceptibility of starch-granule to pancreatin and initial temperature for gelatinization as determined by photopastegraphy of various starch granules.

3) By SEM of various starch granules, we confirmed that starch granules susceptible to pancreatin showed polygonal shapes but starch granules insusceptible to pancreatin had smooth surfaces and round or oval shapes.

一般に地下(根茎などの)澱粉粒は, 地上(穀類種子などの)澱粉粒に比べて酵素により分解されにくいことが, *in vitro* および *in vivo* で知られている。われわれもすでに, 起源を異にする各種澱粉粒にパンクレアチンを作用させ, 酵素により分解を受けやすいといわれている地上澱粉粒のなかにも, ギンナン, 高アミロース(*amylose-extender*(ae) 株) トウモロコシおよびバナナの澱粉粒のように分解されにくい例外があり, また, 分解を受けにくいといわれている地下澱粉粒のなかにもサトイモ澱粉粒のように分解されやすい例外のあることを明

らかにした¹⁾。

檜作ら²⁾は, 各種澱粉粒をX線回折図に従って分類し, コメ, トウモロコシ, コムギなどの主として穀類の澱粉はA図形を示し, ジャガイモ(塊茎)やユリ(鱗茎)などの澱粉はB図形, またクズ(根茎), サツマイモ(塊根)ならびにマメ類の澱粉はC図形であることを示した。しかし, アミロトウモロコシやシワエンドウの澱粉のように穀類やマメ類でありながらB図形を示すもの, 逆にサトイモ澱粉のように球茎澱粉でありながらA図形を示すものがあつたりする。このように, われわれがすでに示した酵素分解性と同じように, 澱粉のX線図による分類と澱粉の貯蔵部位による分類は必ずしも一致しない。したがって, 檜作らの天然澱粉の結晶形の分類とわれわれがすでに示した起源を異にする各種澱粉粒のパンクレア

* 武庫川女子大学家政学部
(663 西宮市池開町 6-46)

** 大阪市立大学生活科学部
(558 大阪市住吉区杉本 3-3-138)

チンによる分解性の結果とを併せて考えると、酵素分解性のよいものはA図形を、酵素分解性の悪いものはB図形を示すのではないかということが考えられる。しかし、すでに檜作ら^{3,4)}が、各種澱粉粒の結晶構造ならびに消化性は、環境条件に左右されることを示していることから、各種澱粉粒の酵素による分解性とX線回折図との関連を考える場合、文献値との比較だけでは、はっきりしたことがいえない。

そこで、本報告では、酵素分解性の研究に用いたものと同じ澱粉粒を用いてX線回折図を調べ、酵素分解性との関連を調べた。

また、フォトペーストグラムについては、すでに貝沼ら^{5,6)}が、種々の澱粉を一段の透光度変化を示す群、二段の透光度変化を示す群、そしていったん上がった透光度が75℃あるいは80℃くらいから下がる群の三つの群に分け、一段変化する群にはジャガイモやサツマイモなどのいわゆる地下澱粉粒、二段変化する群にはトウモロコシやコムギなどの穀類澱粉粒が属すると述べている。そこで、さらにフォトペーストグラムと酵素分解性との関連をみるため、酵素分解に用いたのと同じ澱粉粒を用いてフォトペーストグラムを調べた。また、併せて各種澱粉粒の酵素分解性とヨウ素呈色度ならびに走査電子顕微鏡(SEM)観察との関連についても検討を行い、いくつかの知見を得たので、以下に報告する。

実験方法

1. 実験材料

試料として既報¹⁾に示した17種類の各種澱粉粒ならびに13種類のマメ澱粉粒を用いた。すなわち、ジャガイモ、ナガイモ、バナナ(エチレンガス処理8日目)、バナナ(緑色)、ユリネ、高アミロース(ae)トウモロコシ、ギンナン、ハス、ヤマノイモ、クリ、クズ、サツマイモ、サトイモ、トウモロコシ、コムギ、コメ、ムラサキトウモロコシの各種澱粉粒およびソラマメ、実エンドウ、莢エンドウ、平英尺五寸菜豆、長鶏菜豆、衣笠菜豆、松ミドリ菜豆、ツルナン菜豆、サツキミドリ菜豆、小豆ササゲ、三尺ササゲ、小豆、赤花鵲豆の13種類のマメ澱粉粒を用いた。これらの澱粉の調製方法は、既報¹⁾に示したとおりである。

2. 実験方法

2-1. X線回折: 澱粉のX線回折図形は、一般に、水分含量の高いほうが鋭敏なため、水分を飽和させたデンケーター中にシャーレにひろげた澱粉を3~4日間放置し、十分吸湿させたものを試料とした。X線回折装置は

日本電子製のX線ディフラクトメーター(JEX-7E)を用い、鈴木ら⁷⁾の方法に従って、対陰極銅の管から発生したX線をニッケルフィルターを通して K_{β} 線を除去し、電圧35kV、電流12.5mAとし、時定数4秒で測定した。さらに、ゴニオメーターの走査速度は毎分1°、記録用紙の移動速度は毎分1cmとした。

2-2. フォトペーストグラム: フォトペーストグラフイーは、平間理化学研究所製の貝沼ら⁵⁾の改良した装置を用い、0.025~0.3%の澱粉の懸濁液を、澱粉粒が沈降しない程度に攪拌しながら、30~100℃まで2°/分の速度で昇温させ、372nmにおける透光度を自記記録させた。

2-3. ヨウ素呈色: 藤本ら⁸⁾の方法に準じ、アルカリ糊化した澱粉を中和したのち、澱粉の1mgに当る量を採り、1%ヨウ素(I_2)-10%ヨウ化カリウム(KI)溶液0.2mlを加え、25mlに定容した。測定は1cmセルを用いて、日立323型分光光度計で発色後、30分以内における500~700nmの間の吸収曲線を記録した。

2-4. SEMによる観察: 既報⁹⁾に示したとおりである。

結果および考察

Fig. 1は起源を異にする各種澱粉粒のX線回折図を、酵素による分解性の低いものから順に示している。その結果、ジャガイモ澱粉粒(a)はB図形を、またナガイモ澱粉粒(b)、エチレンガス処理後8日目のバナナ(c)および緑熟バナナの澱粉粒(d)はC図形を示すことがわかった。バナナ澱粉のX線図については、Katzら¹⁰⁾はC図形、Bearら¹¹⁾はB図形に近いと述べている。藤本ら¹²⁾もジャガイモ澱粉に近似しているが、完全なB図形とはいえないことを示している。これらの違いは檜作らが示したように、バナナの種類や生育した環境条件の違いによっておこったものと思われる。また、ユリネ澱粉粒(e)はB図形を、高アミロース(ae)トウモロコシ澱粉粒(f)も結晶化度は悪いがB図形、レンコン澱粉粒(h)はBよりのC図形を示した。しかし、ギンナン澱粉粒(g)は、酵素による分解があまりよくないにもかかわらず、A図形を示すことがわかった。ギンナン澱粉については、福場ら¹³⁾もその性質を調べ、X線回折図はA図形であることを示している。ヤマノイモ澱粉(i)およびクリ澱粉(j)はC図形を、クズ澱粉(k)およびサツマイモ澱粉(l)はAよりのC図形を示した。また、サトイモ(m)、トウモロコシ(n)、コムギ(o)、コメ(p)、ムラサキトウモロコシ(q)の分解性のよいグループの澱粉粒は、いずれも

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of various starch granules.

a, potato; b, chinese yam (long-type); c, banana (8 days); d, banana (green); e, lily; f, high-amylose corn; g, ginkgo; h, lotus; i, chinese yam (round-type); j, chestnuts; k, kuzu; l, sweet potato; m, taro; n, normal corn; o, wheat; p, rice; q, red corn.

A図形を示すことがわかった。

Fig. 2 は、マメ澱粉粒のX線回折図である。平莢尺五寸菜豆(b), 小豆ササゲ(g), 松ミドリ菜豆(h), 三尺ササゲ(i)およびサツキミドリ菜豆(n)の各澱粉粒はA図形を、また、ツルナン菜豆(c), 赤花鵲豆(d), 衣笠菜豆(e), 長鶉菜豆(f), 小豆(j), 莢エンドウ(l)およびソラマメ(m)の各澱粉粒はAよりのC図形、そして実エンドウ(k)の澱粉粒はC図形を示すことがわかった。

これらの結果、一般に酵素により分解を受けにくいといわれている澱粉粒は、ギンナン澱粉粒を除いてB図形もしくはC図形を、また酵素分解を受けやすい澱粉粒はA図形を示すことがわかった。いいかえれば、1環にピ

ークのみられる澱粉粒は酵素により分解を受けにくい、ピークのみられないものは酵素により分解されやすいといえる。しかし、マメ澱粉粒のX線回折図については、上記のような結果が、必ずしもあてはまらないことがわかった。次に、各種澱粉粒のフォトペーストグラムをFig. 3に示す。それぞれの澱粉の粒径によって測定に用いる最適濃度が異なることを、貝沼ら⁶⁾が明らかにしているため、個々の澱粉粒によって測定濃度を変えた。用いた澱粉粒の濃度をFig. 3の括弧内に示す。この結果、ジャガイモ(a), ナガイモ(b), パナナ(8日目)(c), 緑熟パナナ(d), ユリネ(e), ギンナン(g), レンコン(h), ヤマノイモ(i), クリ(j)およびサツマイモ(l)

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of starch granules of several starchy legumes.

a, potato; b, hirazaya-shakugosun-saito; c, tsurunashi-saito; d, akabana-kasasagimame; e, kinugasa-saito; f, nagauzura-saito; g, azuki-sasage; h, matsumidori-saito; i, sanzyaku-sasage; j, azuki-bean; k, mi-endo (pea); l, saya-endo (pea); m, broad-bean; n, satsukimidori-saito; o, normal maize.

の澱粉粒は、澱粉の透光度変化が一段でおこなることがわかった。また、クズ(k)澱粉は二段の透光度増加を示した。高アミロース(ae)トウモロコシ澱粉(b)は、糊化開始温度も透光度増加もはっきりとみられなかった。トウモロコシ(n)、コムギ(o)、コメ(p)およびムラサキトウモロコシ(q)の酵素により分解されやすい澱粉粒は、透光度の増加が二段の変化を示すことがわかった。Fig. 4 は、マメ澱粉粒のフォトペーストグラムである。マメ澱粉粒については、いずれも 0.2% の濃度で測定した。その結果、マメ澱粉粒は、いずれも透光度の変化が一段で行われることがわかった。

以上の結果ならびに 680nm におけるヨウ素呈色度

(“青価”)の結果を、各種澱粉粒については Table 1 に、またマメ澱粉粒については Table 2 に示した。これらの Table で、フォトペーストグラムのパターン 1 とは透光度の増加が一段の変化でおきたもの、パターン 2 というのは透光度の増加が二段の変化でおきたものを表わす。その結果、Table 1 より、ムラサキトウモロコシ、コメ、コムギ、トウモロコシ、サトイモの分解性のよい澱粉粒の青価はだいたい 0.35 以下であり、分解の悪いものは青価がそれより高いことがわかった。青価を 0.35 で区切って、分解の高い低いを区別することには問題があるかと思うが、いずれにしても、分解の高いグループの澱粉粒は青価が低く、分解性の低いグループの澱粉粒は

Fig. 3. Photopastagrams of various starch granules.

- (I) a, potato (0.3%); b, chinese yam (long-type, 0.2%); c, banana (8 days, 0.2%); d, banana (green, 0.2%); e, lily (0.2%); f, high-amylose corn (0.1%).
 (II) g, ginkgo (0.2%); h, lotus (0.2%); i, chinese yam (round-type, 0.2%); j, chestnuts (0.2%); k, kuzu (0.2%); l, sweet potato (0.2%).
 (III) m, taro (0.2%); n, normal corn (0.1%); o, wheat (0.1%); p, rice (0.1%); q, red-corn (0.1%).

Fig. 4. Photopastagrams of starch granules of several starchy legumes.

- (I) c, tsurunashi-saito (0.2%); d, akabana-kasagimame (0.2%); e, kinugasa-saito (0.2%); f, nagauzura-saito (0.2%); g, azuki-sasage (0.2%); h, matsumidori-saito (0.2%).
 (II) i, sanzayaku-sasage (0.2%); j, azuki-bean (0.2%); j', azuki-bean (0.3%); k, mi-endo (pea) (0.2%); l, saya-endo (pea) (0.2%); m, broad-bean (0.2%); n, satsukimidori-saito (0.2%).

Table 1. Some properties of various starch granules.

	$\lambda_{\max}$ of starch-iodine complex (nm)	Blue value 680 nm	Relative susceptibility of starch granules to pancreatin		X-ray diffraction diagram	Photopastegrams	
			Duration of reaction			Initial pasting temperature (°C)	Patterns
			(5 hr)	(24 hr)			
Red corn	590	0.330	109	105	A	55	2
Rice	570	0.224	106	100	A	64	2
Wheat	600	0.334	106	100	A	52	2
Normal corn	592	0.308	100	100	A	60	2
Taro	595	0.257	109	96	A	65	1
Sweet potato	612	0.517	85	92	C _A	60	1
Kuzu	600	0.356	60	78	C _A	65	2
Chestnuts	605	0.422	47	74	C	60	1
Chinese yam (round type)	614	0.488	36	55	C	62	1
Lotus	595	0.378	36	51	C _B	57	1
Gingko	606	0.434	29	50	A	68	1
High-amylose corn	600	0.719	36	43	B		
Lily	606	0.526	26	42	B	58	1
Banana (green)	596	0.497	14	31	C	68	1
Banana (8 days)	590	0.404	12	30	C	70	1
Chinese yam (long type)	600	0.390	10	28	C	64	1
Potato	600	0.489	3	7	B	64	1

Table 2. Some properties of starch granules of starchy legumes.

	$\lambda_{\max}$ of starch-iodine complex (nm)	Blue value 680 nm	Relative susceptibility of starch granules to pancreatin		X-ray diffraction diagram	Photopastegrams	
			Duration of reaction			Initial pasting temperature (°C)	Patterns
			(3 hr)	(24 hr)			
Normal corn	592	0.308	100	100	A	60	2
Satsukimidori-saito	620	0.627	78	91	A	51	1
Broad-bean	620	0.516	68	75	C _A	56	1
Saya-endo (pea)	620	0.577	50	73	C _A	60	1
Mi-endo (pea)	620	0.506	48	72	C	57	1
Azuki-bean	610	0.528	40	67	C _A	63	1
Sanzyaku-sasage	615	0.457	53	67	A	70	1
Matsumidori-saito	622	0.600	58	67	A	62	1
Azuki-sasage	616	0.568	46	57	A	70	1
Nagauzura-saito	620	0.514	50	57	C _A	73	1
Kinugasa-saito	620	0.558	34	51	C _A	70	1
Akabana-kasasagimame	615	0.491	36	50	C _A	62	1
Tsurunashi-saito	622	0.513	39	50	C _A	64	1
Hirazaya-shakugosun-saito	—	—	38	49	A	—	—

Fig. 5. Correlation between starch-granule susceptibility value and blue value of various (a) or legume (b) starches.

青価が高いといえる。

X線回折図は、一部の例外はあるが分解性の高いものはA図形、分解性の低いグループはB図形、中間のものはC図形を示すことがわかった。また、糊化開始温度と酵素分解性との間には、関連はみられなかった。フォトペーストグラムのパターンは、分解性のよい群は透光度の増加が二段の変化でおこる2の群、分解の低い群は一段の変化でおこる1の群に属する傾向が強い。

マメ澱粉粒 (Table 2) は、ヨード澱粉複合体の最大吸収波長 (λ_{max}) がだいたい 610~622 nm と高く、また青価は 0.4~0.6 を示した。X線回折図は、ほとんどのものがC図形を示した。フォトペーストグラムのパターンは、いずれも1の群に属することがわかった。マメ澱粉粒も、どちらかという酵素による分解性が低いから、これらの結果は酵素分解性と関連づけて考える場合、妥当であろう。

さらに Fig. 5 は各種澱粉粒 (a) およびマメ澱粉粒 (b) の酵素による分解性と青価との関係をみたものである。この結果、各種澱粉粒の酵素分解性と青価には負の相関 ($r = -0.597$) がみられ、この図から、酵素によって分解されやすい群の澱粉粒は青価が低く、分解されにくい群の澱粉粒は青価が高いということが、さらにはっきりした。しかし、マメ澱粉粒 (Fig. 5b) の場合、酵素による分解性と青価の間には相関がみられなかったことから、必ずしもすべての澱粉について、酵素分解を受けやすい

ものは青価が低く、また酵素分解を受けにくいものは青価が高いとはいえない。このことは、不破ら¹⁴⁾が遺伝子の異なる種々のトウモロコシ澱粉粒について調べた結果とも一致する。すなわち、*wx*, *ae* ならびに *acwx* の遺伝子をもつトウモロコシ澱粉粒については、酵素による分解のされやすさと青価の間には負の相関がみられたが、*su2* ならびに *du* の遺伝子をもつトウモロコシ澱粉粒は、逆に正の相関を示し、必ずしも酵素によって分解の受けやすいものが青価が低いとはいえない。したがってこれらの結果から酵素による分解性と青価との関係を論ずるには、いまだ不十分といえる。

つぎに、既報¹⁾に示した各種澱粉粒の走査電子顕微鏡 (SEM) による観察結果から、澱粉粒の形と酵素分解性との関連を一部考察してみた。すなわち、トウモロコシ澱粉粒、コム澱粉粒およびサトイモ澱粉粒などの分解性のよい澱粉粒は、いずれも粒が角ばっていて、多面形のものが多く、また、ジャガイモ、ユリネ、ハス、緑熟バナナ、松ミドリ菜豆、小豆などの分解の低い群の澱粉粒は、いずれも粒がなめらかで卵形だとか球形を示していることがわかった。したがって、分解性の高いグループの澱粉粒は粒が角ばっていて、多面形をしているため、酵素が吸着しやすいということがいえるかもしれない。

中村¹⁵⁾は、澱粉雑記のなかで、地下澱粉は成熟の全期間を通じてまわりに十分水があり、かつ温度変化の少ない状態で澱粉粒が生長するため、表面も円満で傷がないが、地上澱粉は気温の変化の影響を直接に受け、かつ成熟の後期に種子が乾燥してくるため、澱粉粒の成長も不均一になり、部分的に強固なミセルを生じたり、また粒の表面にヒビ割れがはいったりするため、そのようなところから酵素が侵入しやすいためであろうと述べているが、これらのことは本論文の SEM 観察からもうなずける面がある。しかし、サツマイモやサトイモ澱粉粒のように、必ずしもそうとはいえない場合もある。サトイモにはぬめりがあるから、それが澱粉の性質に影響を及ぼすのではないかとも思われるが、同じぬめりをもつヤマノイモやナガイモの澱粉粒がサトイモ澱粉粒と全く異なった性質を示すから、ぬめりの影響とも考えられない。

さらに、澱粉粒の被消化性の特徴を表わす因子の一つとして、檜作ら¹⁶⁾は、澱粉粒中におけるリンの含量や分布をあげている。すなわち、ジャガイモ澱粉では結合リンを含む部位がアミラーゼ作用を受けやすく、またコムギ澱粉ではリン脂質を含む部位が作用を受けがたいことを認め、各種の澱粉粒は多少ともグルコース基に直接結合したリン酸とリン脂質態のリンを含有し、その含量に

特徴がある点に注目している。しかし、われわれが既報¹⁾で示したジャガイモ澱粉はパンクレアチンによって分解されにくく、またコムギ澱粉はパンクレアチンによって分解を受けやすいということから考えると、澱粉粒のリンの含量や分布が被消化性に及ぼす影響というのは、同一種類の澱粉粒の部分についていえることであって、種々の澱粉粒のアミラーゼによる分解性について考える場合、さらに検討を要すると考える。

以上、各種澱粉粒の酵素による分解性と、i) X線回折図、ii) フォトペーストグラム、iii) ヨード呈色度および iv) 走査電子顕微鏡で観察した形と表面の性状との関係について考察したが、これらの因子がそれぞれ独立したものか、あるいはお互いに関連しているものかなど、今後、さらに検討するとともに、アミラーゼが澱粉粒のどの構造の部位を容易に分解し、また分解しがたいかなど、さらに明らかにしてゆきたいと思う。

要 約

各種澱粉粒の酵素分解性とX線回折図、フォトペーストグラム、ヨード呈色度(“青価”)あるいはSEM観察による形態との関連について検討し、以下の知見を得た。

i) 一部の例外はあるが、分解性の高い澱粉粒のX線回折図はA図形、分解性の低いものはB図形もしくはC図形を示すことがわかった。

ii) フォトペーストグラフィーによる糊化開始温度と酵素分解性との間には相関はみられなかったが、フォトペーストグラムは、一部の例外を除き、分解性の高い澱粉粒は透光度の増加が二段の変化でおこり、分解の低いものは一段の変化でおこることがわかった。

iii) 各種澱粉粒のSEM観察の結果、分解性の高い群に属する澱粉粒は、いずれも粒が角ばっていて、多面形のものが多いが、分解性の低い群に属する澱粉粒は、い

ずれも粒がなめらかで、卵形だとか、球形を示していることがわかった。

なお、X線回折に関してご便宜をはかってくださいました武庫川女子大学家政学部教授滝山一善先生に深謝いたします。

文 献

- 1) 杉本温美, 大西恵子, 高谷友久, 不破英次: 澱粉科学, **26**, 182 (1979).
- 2) 檜作 進: 「デンプンハンドブック」, 二國二郎編, 朝倉書店, p. 58 (1961).
- 3) S. HIZUKURI, M. FUJII and Z. NIKUNI: *Stärke*, **17**, 40 (1965).
- 4) S. HIZUKURI, M. FUJII and Z. NIKUNI: *Nature*, **192**, 239 (1961).
- 5) 貝沼圭二, 小田恒郎, 鈴木繁男: 澱粉工誌, **16**, 51 (1968).
- 6) 貝沼圭二, 小田恒郎, 吹野弘武, 谷田光平, 鈴木繁男: 澱粉工誌, **16**, 53 (1968).
- 7) 鈴木綾子, 檜作 進, 二國二郎: 農化, **43**, 177 (1969).
- 8) 藤本滋生, 永浜伴紀, 蟹江松雄: 農化, **46**, 577 (1972).
- 9) 遠藤慶子, 杉本温美, 高谷友久, 不破英次: 澱粉科学, **25**, 24 (1978).
- 10) J. R. KATZ and Th. B. van ITALLIE: *Z. Phys. Chem.*, **A150**, 90 (1930).
- 11) R. S. BEAR and D. FRENCH: *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2298 (1941).
- 12) 藤本滋生, 下大蘭浩二, 永浜伴紀, 蟹江松雄: 澱粉科学, **24**, 36 (1977).
- 13) 福場博保, 島田保子, 鶴飼光子: 家政誌, **31**, 417 (1980).
- 14) 不破英次他: 未発表データ.
- 15) 中村道德: 澱粉科学, **21**, 251 (1974).
- 16) 檜作 進, 竹田靖史, 松林卓哉: 澱粉科学, **26**, 112 (1979).